

氢键构筑具有三维结构的配合物 $[\text{Cu}(\text{N-phthgly})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的合成及晶体结构

代永成 周丽丽 吴界强 张园园 金琼花*

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

关键词: 铜(II); 邻苯二甲甘氨酸; 晶体结构; 氢键

中图分类号: O611.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2202-05

Synthesis and Crystal Structure of a New 3D Complex [Cu(N-phthgly) $_2$ (H $_2$ O) $_2$] · C $_2$ H $_5$ OH Constructed by Hydrogen Bonds

DAI Yong-Cheng ZHOU Li-Li WU Jie-Qiang ZHANG Yuan-Yuan JIN Qiong-Hua*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: A copper(II) complex [Cu(N-phthgly) $_2$ (H $_2$ O) $_2$] · C $_2$ H $_5$ OH (N-phthgly = N-phthaloylglycine) has been synthesized and characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and X-ray crystallography. The complex crystallizes in triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=0.472\ 90(7)$ nm, $b=1.080\ 01(13)$ nm, $c=1.154\ 02(15)$ nm, $\alpha=74.360\ 0(10)^\circ$, $\beta=79.151\ 0(10)^\circ$, $\gamma=87.918(2)^\circ$, $V=0.557\ 37(13)$ nm 3 , $Z=1$. The central copper atom allows the formation coordination environment with two O(5) atoms of two water ligands and two O(1) atoms of two N-phthgly ligands. The complex forms a step-like 3D structure through the three types of O—H $\cdots$ O hydrogen bonds and the Cu $\cdots$ O weak interaction. CCDC: 712945.

Key words: copper(II); N-phthgly; crystal structure; hydrogen bond

基于金属-有机配合物设计与合成具有特定结构和性质的新型配位聚合物及超分子化合物是晶体工程学的重要目标^[1-5]。金属-有机材料的结构和性能在很大程度上取决于各组分间通过配位键、氢键和 π - π 堆积等弱作用力的相互识别和组装方式。氢键、 π - π 堆积等弱作用力不仅可以起加固配位结构的作用,而且在低维配合物(零维分子或一维、二维聚合物)的高维组装中起导向作用,所形成的超分子高级结构不仅取决于配体中所存储的分子间识别信息(作用位点的类型、数目和分布),还取决于配

位键将这些作用位点聚集和排布在金属离子周围的方式^[4,5]。羧酸类化合物是构筑金属-有机配合物最常用的一类有机配体,其羧基团或参与配位、或形成氢键,可以形成千变万化的配位聚合结构和超分子结构。

Cu(II)的羧酸配合物已经在各个方面得到广泛而深入的研究^[6-8]。Cu(II)的羧酸配合物以 6 配位数常见^[9],并通过分之间或分子内氢键形成超分子结构。关于邻苯二甲甘氨酸与 Cu(II)的超分子配合物研究却很少,例如:[Cu(terpy)(N-phthgly) $_2$] · H $_2$ O^[10]、

收稿日期:2009-04-29。收修改稿日期:2009-10-14。

国家自然科学基金(No.20871085);北京市自然科学基金(No.2092009)国家教育部留学回国人员科研启动基金;北京市教委项目(No.KM200610028006)和北京市留学人员科技活动择优资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jinqh@mail.cnu.edu.cn

第一作者: 代永成, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学。

[Cu(OH₂)₂(phen)(N-phthgly)](NO₃)·H₂O^[10]。

H₂biim 配体在超分子配合物中能形成多种形式,如 H₂biim, Hbiim⁻和 biim²⁻,与第二配体参与配位形成混配的配合物^[11-13]。最近,我们发现 H₂biim 在酸或醇体系中, H₂biim 不参与配位而是质子化的形式存在于化合物(H₃biim)NO₃, (H₄biim)(N-phthgly)₂ 中或作为催化剂合成难以得到的双核无限链状配合物[[Cd(μ-η²-C₇H₄NS₂)₂][Cd(μ-η²-C₇H₄NS₂)(μ³-η²-C₇H₄NS₂)]]_n。

基于上述思想,本文首先选用邻苯二甲甘氨酸为配体,以双咪唑为催化剂,与 Cu(NO₃)₂·6H₂O 反应,得到了氢键构筑的阶梯式的三维超分子配合物[Cu(N-phthgly)₂(H₂O)₂]·C₂H₅OH。该配合物中 Cu 为四配位,在这类配合物中未见报道。本文测定了标题化合物的晶体结构并对配合物的合成反应机理进行了讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯。C, H, N 元素分析用 Flash EA 1112 型元素分析仪测定;红外光谱用 Nicolet magna 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片,范围 4 000~400 cm⁻¹)测定。单晶 X-ray 衍射在 Bruker SMART CCD 型四圆衍射仪上进行测试。

1.2 邻苯二甲甘氨酸的制备

将邻苯二甲酸酐(1.48 g, 10 mmol)加入到圆底烧瓶的冰醋酸(50 mL)中,加热至 50 ℃,然后加入甘氨酸(0.75 g, 10 mmol)回流 6 h,转移到烧杯中加热浓缩至 25 mL 冷却静置,次日后生成白色微晶。过滤用蒸馏水洗涤 3 次,烘干得到所需产物。IR(KBr 压片, ν/cm⁻¹): 3 225m, 1 773s, 1 747s, 1 712vs, 1 614w,

1 468m, 1 430s, 1 418s, 1 393s, 1 319m, 1 249m, 1 193s, 1 120m, 1 117s, 1 087w, 961s, 909w, 856w, 738s, 716s, 621m, 561w, 532m。

1.3 配合物[Cu(N-phthgly)₂(H₂O)₂]·C₂H₅OH 的合成

Cu(NO₃)₂·6H₂O (0.241 6 g, 1 mmol)溶于 C₂H₅OH (10 mL)中,加入 H₂biim (0.2680 g, 2 mmol)搅拌 30 min。然后向混合溶液中加入 N-Hphthgly (0.205 0 g, 0.1 mmol)的 C₂H₅OH (10 mL)溶液。继续搅拌 4 h 后过滤,室温下挥发溶剂。2 周后得到适合做 X-ray 单晶衍射的蓝色晶体。元素分析[C₂₂H₂₂N₂O₁₁Cu]计算值(%): C, 47.65; H, 3.61; N, 5.05。测定值(%): C, 47.56; H, 3.71; N, 4.87。IR(KBr 压片, ν/cm⁻¹): 3 422s, 1 774s, 1 703vs, 1 573s, 1 469m, 1 423s, 1 383s, 1 321s, 1 194m, 1 177w, 1 117s, 1 090w, 962s, 911w, 857w, 752s, 718s, 641s, 559w, 533m, 378w。

1.4 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.39 mm×0.14 mm×0.10 mm 的单晶。用 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 298(2) K 下用 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 φ~ω 扫描方式在 1.86°≤θ≤25.01°范围内共收集 2 815 个衍射点。其中独立衍射点 1 912(*R*_{int}=0.042 6), *I*>2σ(*I*)的可观测点 1 343 个。全部数据经 *L*_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[14]。使用 SHELXL-97 程序^[15],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子对结构进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的晶体学和结构精修数据列于表 1。相关键长键角数据列于表 2,氢键数据列于表 3。

CCDC:712945。

表 1 配合物的晶体学和结构精修数据

Table 1 Crystallographic data and structure refinement summary for the title complex

Formula	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₁₁ Cu	β / (°)	79.151 0(10)
Formula weight	553.96	γ / (°)	87.918(2)
Temperature / K	298(2)	<i>V</i> / nm ³	0.557 37(13)
Crystal system	Triclinic	<i>Z</i>	1
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>D</i> _c / (g·cm ⁻³)	1.65
Crystal size / mm	0.39×0.14×0.10	θ ranges for data collection / (°)	1.86~25.01
<i>a</i> / nm	0.472 90(7)	<i>F</i> (000)	285
<i>b</i> / nm	1.080 01(13)	μ / cm ⁻¹	10.48
<i>c</i> / nm	1.154 02(15)	Data / restraint / parameters	1 912 / 0 / 178
α / (°)	74.360 0(10)	Reflections collected	2 815

续表 1

Independent reflections	1 912	$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.278 4
Goodness-of-fit on F^2	1.133	R_1 (all data)	0.127
R_{int}	0.0426	wR_2 (all data)	0.300 7
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0996	Residuals / (e $\cdot$ nm $^{-3}$)	1 527, -677

表 2 主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$)

Cu(1)-O(5) ⁱ	0.192 0(6)	Cu(1)-O(5)	0.192 0(6)	Cu(1)-O(1)	0.192 4(6)
Cu(1)-O(1) ⁱ	0.192 4(6)				
O(5) ⁱ -Cu(1)-O(5)	180.000(2)	O(5)-Cu(1)-O(1)	93.1(3)	O(1)-Cu(1)-O(1) ⁱ	180.0(3)
O(5) ⁱ -Cu(1)-O(1)	86.9(3)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ-x, -y+1, -z+1.

表 3 配合物的氢键数据

Table 3 Hydrogen bonding interactions and angles for complex

D-H	d(D-H) / nm	d(H $\cdots$ A) / nm	$\angle$ DHA / ($^\circ$)	d(D $\cdots$ A) / nm	A	Symmetry
O6-H6	0.085 0	0.185 8	144.68	0.259 8	O2	
O5-H5C	0.085 0	0.190 3	159.25	0.271 5	O3	-x+1, -y+1, -z+1
O5-H5B	0.082 0	0.226 3	172.65	0.307 8	O2	-x+2, -y+2, -z+1

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱分析

IR 光谱表明:在 3 422 cm $^{-1}$ 处的宽吸收峰是配位水中 OH 的特征吸收峰;在 1 774 cm $^{-1}$ 处的强吸收峰可归属为羧基中未配位的 C=O 和 *N*-phthgly $^-$ 离子中与苯环相邻的 2 个 C=O 的伸缩振动峰。在和 1 703 cm $^{-1}$ 处的吸收峰是 *N*-phthgly $^-$ 离子的反对称伸缩振动吸收峰,1 423 cm $^{-1}$ 处的吸收峰是 *N*-phthgly $^-$ 离子的对称伸缩振动吸收峰,与自由配体 (*N*-Hphthgly) 的 ν_{as} =1 712 cm $^{-1}$ 和 ν_s =1 430 cm $^{-1}$ 比较已发生移动,这说明羧酸已参与配位。配合物的 $\Delta\nu(\text{COO}^-)=\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-)=280$ cm $^{-1}$ 大于 200 cm $^{-1}$,表明 *N*-phthgly $^-$ 离子羧基的端基 O 原子以单齿的形式与 Cu(II) 配位^[16]。

2.2 配合物[Cu(*N*-phthgly) $_2$ (H $_2$ O) $_2$] $\cdot$ C $_2$ H $_5$ OH 的晶体结构描述

配合物[Cu(*N*-phthgly) $_2$ (H $_2$ O) $_2$] $\cdot$ C $_2$ H $_5$ OH 是由 Cu $^{2+}$ 离子,3 个 *N*-phthgly $^-$ 离子,3 个水分子和 2 个 C $_2$ H $_5$ OH 溶剂分子组成(如图 1 所示)。Cu $^{2+}$ 离子分别与 3 个 *N*-phthgly $^-$ 离子的羧基端基 O(1)和 O(1)ⁱ 原子(C(1)-O(1)=0.126 6(10) nm, C(1)-O(2)=0.122 8(10) nm),2 个水分子中的 O(5)和 O(5)ⁱ 原子配位形成变形的平面四方型结构。Cu-O(1)键长[Cu(1)-O(1)=

Cu(1)-O(1)ⁱ=0.192 4(6) nm]比配合物[Cu(OH $_2$) $_2$ (phen)(*N*-phthgly)](NO $_3$) $\cdot$ H $_2$ O^[10][Cu1-O701=0.192 6(3) nm]的键长稍短。Cu-O(5)的距离[Cu(1)-O(5)=Cu(1)-O(5)ⁱ=0.192 0(6) nm]与配合物 [Cu(terpy)(*N*-phthgly) $_2$] $\cdot$ H $_2$ O^[10][Cu1-O1W=1.967(3) nm, Cu1-O2W=0.219 3(4) nm]的数值相似。在配合物中 Cu-O(5)和 Cu-O(1)的键长相似。配合物的键角为 O(5)ⁱ-Cu(1)-O(1)=86.9(3) $^\circ$, O(5)-Cu(1)-O(1)=93.1(3) $^\circ$ 和 O(1)-Cu(1)-O(1)ⁱ=180.0(3) $^\circ$,通过键长和键角可知配合物为非对称结构。

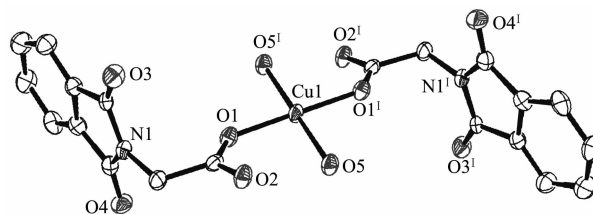


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

配位水分子中的 O(5)原子与 *N*-phthgly $^-$ 离子的羧基 O(3)原子形成 O-H $\cdots$ O 氢键(O(5)-H5C $\cdots$ O(3)=0.271 5 nm, O5-H5C $\cdots$ O3=159.25 $^\circ$), *N*-phthgly $^-$ 离子的 O(2)原子与 Cu $^{2+}$ 离子形成弱作用(Cu $\cdots$ O(2)=0.265 4 nm),沿 *b* 轴形成了具有一维链型无限链状的结构。如图 2 所示,通过 *N*-phthgly $^-$ 离子的羧基

O(2)原子与配位水分子中的 O(5)原子和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子中的 O(6)原子形成 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 的氢键($\text{O5}-\text{H5B} \cdots \text{O2} = 0.3078 \text{ nm}$, $\text{O5}-\text{H5B} = 172.65^\circ$; $\text{O6}-\text{H6} \cdots \text{O2} = 0.2598 \text{ nm}$, $\text{O6}-\text{H6} \cdots \text{O2} = 144.68^\circ$), 上述一维链沿 b 轴形成了一种阶梯式的三维结构。图 3 为配合物通

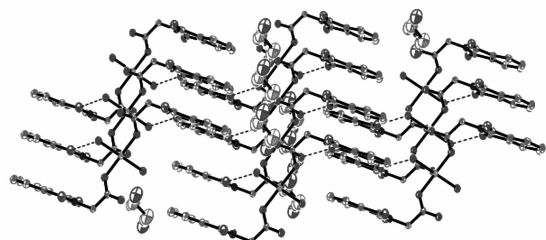
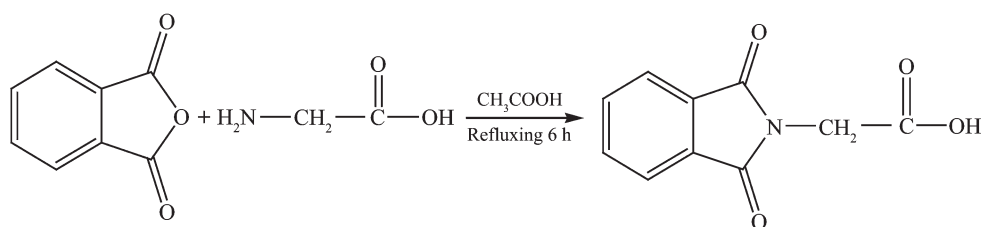


图 2 配合物沿 b 轴的阶梯式堆积图

Fig.2 Crystal packing of step-like diagram along b -axis



Cu^{2+} 离子的配位数位为 4~6, 以 5 和 6 的配位数常见, 与羧酸类配体反应时 6 配位数存在较多^[9]。而在本文中 Cu^{2+} 离子与邻苯二甲甘氨酸反应生成 4 配位的配合物。主要是由于在反应中, 首先加入的 H_2biim 配体作为诱导和催化剂, 以常见的双齿螯合配位方式与 Cu^{2+} 离子形成松散配位的不稳定配合物中间体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]^{2+}$ ^[17]。当加入

过氢键作用所形成的三维结构图。

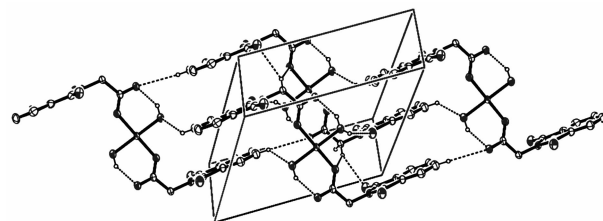


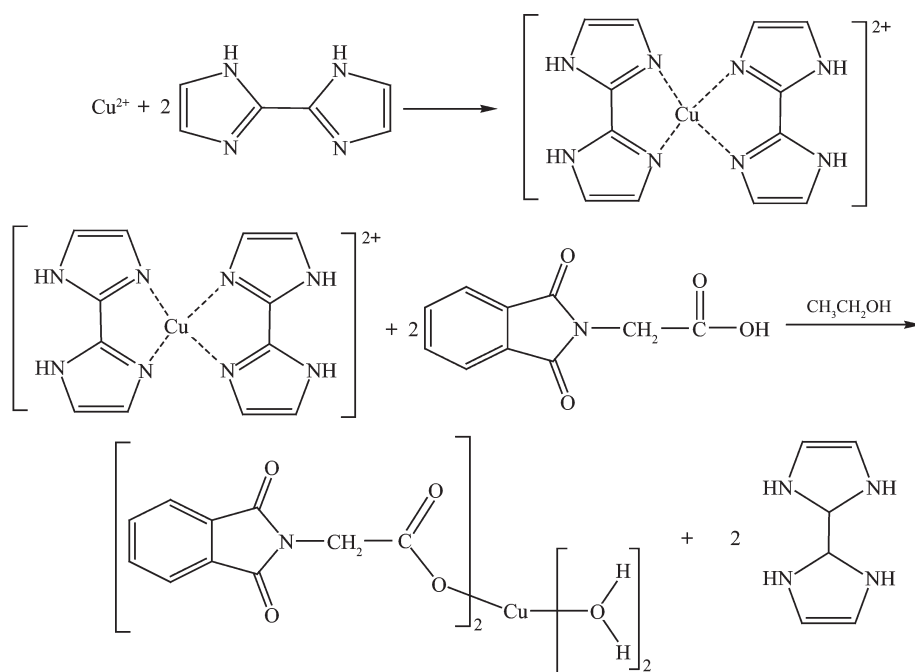
图 3 配合物通过氢键形成的三维堆积图

Fig.3 Crystal packing of 3D diagram by hydrogen bonds

2.3 配合物的合成与讨论

本文中邻苯二甲甘氨酸有机配体是用邻苯二甲酸酐与甘氨酸在冰醋酸溶剂中回流 6 h 所得到的, 反应过程如下:

N-Hphthgly 时, H_2biim 配体的 N 原子夺去 N-Hphthgly 的 H 离子形成质子化的 $\text{H}_4\text{biim}^{2+}$ 阳离子^[18], $\text{H}_4\text{biim}^{2+}$ 阳离子不能与金属配位, 所以去质子化的 N-phthgly^- 离子会取代 H_2biim 配体, 和水分子与 $\text{Cu}(\text{II})$ 形成稳定的具有四配位模式的配合物 $[\text{Cu}(\text{N-phthgly})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。我们推测配合物的合成反应机理如下:



通过配合物的合成反应机理可知, H_2biim 配体在反应中起到了诱导和催化的作用, 使邻苯二甲甘氨酸配体与 Cu^{2+} 离子以少有的四配位模式存在, 同时反应中也与溶液的 pH 相关, 在反应过程中未对调节溶液的酸碱度, 所以质子化后的 H_2biim 配体不能参与配位, 而在其他 Cu^{2+} 离子与 H_2biim 配体和羧酸类配合物反应中若调节溶液的 pH 值, 则会生成混合配体的配合物^[19]。

参考文献:

- [1] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, **37**(11): 1460~1587
- [2] Moulton B, Zaworotko M J. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**(6):1629~1658
- [3] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**(18):2334~2375
- [4] Uemura K, Saito K, Kitagawa S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(50):16122~16130
- [5] Katsuki I, Motoda Y, Sunatsuki Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(4):629~640
- [6] Kahn O. *Molecular Magnetism*. Weinheim: VCH, **1993**. 4~58
- [7] Gatteschi D, Kahn O, Miller J S, et al. *Magnetic Molecular Materials*, Dordrecht: Kluwer, **1991**. 32~98
- [8] Mroziński J. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:2534~2548
- [9] Kaustavmoni D, Nilotpal B, Rupam J S, et al. *Journal of Material Structure*, **2007**, **827**:44~49
- [10] Laila H, Adel R, Bocelli G. *J. Coord. Chem.*, **2006**, **59**(12): 1385~1394
- [11] Sang R L, Xu L. *Polyhedron.*, **2006**, **25**:2167~2174
- [12] JIN Qiong-Hua(金琼花), XU Li-Jun(徐立军), SUN Jing-Jing(孙静静), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuabo)*, **2009**, **67**(19):2193~2198
- [13] Mayboroda A, Comba P, Pritzkow H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:1703~1710
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Software for Crystal Structure Analysis, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.*, Wisconsin, Madison, USA, **1997**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXTL NT Version 5.1. Program for Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.
- [17] YANG Li-Ning(杨莉宁), LI Jun(李 珺), LIU Jing-Jing(刘晶晶). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**:133~136
- [18] Belanger S, Beauchamp A L. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1996**, **52**(10):2588~2590
- [19] Ghosh A K, Ghishal D, Zangrando E, et al. *Polyhedron.*, **2007**, **26**:4195~4200