

基于 *L*-*O*-磷酸丝氨酸配合物[Cu(OPSer)(phen)(H₂O)]·3H₂O 的合成、结构和性质

何 蓉^{1,2} 朱小燕¹ 宋会花^{*,1} 于海涛¹

(¹ 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050024)

(² 湖南科技职业学院, 长沙 410118)

摘要: 合成了铜(II)的手性单核配合物[Cu(OPSer)(phen)(H₂O)]·3H₂O(**1**)(H₂OPSer=*L*-*O*-磷酸丝氨酸; phen=1,10-邻菲罗啉)。通过元素分析、红外光谱、热重分析和磁性对配合物进行表征, 并利用单晶 X-射线衍射法测定其结构。铜(II)具有变形四方锥的配位环境, 分别与 1 个 *L*-*O*-磷酸丝氨酸离子的 1 个氮原子和氧原子、1 个 1,10-邻菲罗啉分子的 2 个氮原子以及 1 个配位水分子的氧原子配位。配合物每个分子单元通过氢键连接成三维超分子结构, 分子间存在 π - π 堆积作用。在 1.8~300 K 范围内磁性测定表明: 配合物 **1** 中存在铁磁耦合相互作用, 经理论拟合: $g=2.07$, $zJ'=0.044$ 。

关键词: 手性铜(II)配合物; *L*-*O*-磷酸丝氨酸; 1,10-邻菲罗啉; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2085-06

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.298

Synthesis, Structural Characterization, and Properties of Complex [Cu(OPSer)(phen)(H₂O)]·3H₂O Based on *L*-*O*-Phosphoserine Ligand

HE Rong^{1,2} ZHU Xiao-Yan¹ SONG Hui-Hua^{*,1} YU Hai-Tao¹

(¹College of Chemistry and Material Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

(²Hunan Vocational College of Technology, Changsha 410118, China)

Abstract: Reaction of *L*-*O*-Phosphoserine (H₂OPSer) and 1,10-phenanthroline (phen) and Cu(CH₃COO)₂·H₂O in water-ethanol at ambient temperature afforded the remarkably copper complex [Cu(OPSer)(phen)(H₂O)]·3H₂O(**1**). The structure has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and further characterized by infrared spectra (IR), elemental analysis, thermal analysis and magnetic measurements. The chiral copper(II) mononuclear complex self-assembled via intermolecular hydrogen bonding interactions into 3D supramolecular network and was further consolidated by the π - π stacking interactions. The magnetic susceptibilities (1.8~300 K) indicated that the mononuclear(II) cores were ferromagnetic coupling ($g=2.07$, $zJ'=0.044$). CCDC: 760116.

Key words: chiral copper(II) complex; *L*-*O*-Phosphoserine; 1,10-phenanthroline; crystal structure; magnetism

手性配位聚合物因其在催化不对称合成、分子识别、非线性光学材料和磁性材料^[1-7]等方面的广泛应用而备受人们关注。至今为止,合成手性配合物的方法很多^[8-13],我们则选择最直接的方法——由单一手性的配体来构筑手性配合物。手性氨基酸衍生物

含有氮、氧等多个可参与配位的原子,也可与多种金属发生配位反应,是构筑手性配合物的良好配体。本课题组采用这类配体已合成了许多结构新颖的配合物^[14-19],本文以手性氨基酸衍生物 *L*-*O*-磷酸丝氨酸(H₂OPSer)为主配体,在含氮的螯合配体邻菲罗啉

收稿日期:2012-07-19。收修改稿日期:2013-05-08。

国家自然科学基金(No.20601007, 21141002, 20772022 和 20971035)、河北省教育厅自然科学基金(ZH2006002)、河北省自然科学基金(B2012205040)河北师范大学博士基金(No.130374)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: songhuihua@mail.hebtu.edu.cn

(phen)的辅助下与铜盐反应,得到一种手性单核铜配合物[Cu(OPSer)(phen)(H₂O)]·3H₂O(**1**),测定了晶体结构,并对其红外光谱、热重和变温磁化率进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯品,使用前未进一步纯化。配合物的元素分析用 Vario El III 元素分析仪测定;红外光谱用 FTIR-8900 红外光谱仪(KBr 压片法)测定,热分析采用 TGA-7 型热重分析仪;变温磁化率用 MPMS-XL7 SQUID 超导量子干涉仪;晶体结构在 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上测定。

1.2 配合物(**1**)的合成

Cu(CH₃COO)₂·H₂O(0.0200 g, 0.1 mmol), H₂OPSer (0.018 5 g, 0.1 mmol), phen (0.019 8 g, 0.1 mmol)以及水-乙醇(2:1, 15.0 mL),搅拌均匀,过滤,滤液室温静置,15 d 后得到蓝色棒状晶体,产率为 77%(基于金属 Cu)。IR (KBr, cm⁻¹): 3 348 b, 3 250 s, 1 641 vs,

1 587 s, 1 520 m, 1 463 w, 1 428 s, 1 401 s, 1 374 m, 1 039 s, 1 004 s, 952 m, 924 s, 770 m, 723 s。元素分析按 C₁₅H₂₂CuN₃O₁₀P 计算,理论值(%):N8.42, C36.11, H4.45;实验值(%):N8.14, C35.86, H4.29。

1.3 晶体结构测定

所选晶体尺寸为 0.49 mm×0.23 mm×0.20 mm,测试温度为 298 (2) K。将晶体置于 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 ω - φ 方式扫描,在 $1.73^\circ \leq \theta \leq 25.50^\circ$ 范围内收集到 10114 个衍射点,其中 3586 个($R_{\text{int}}=0.031$ 2)为独立衍射数据,可观察衍射点 3329 个($I > 2\sigma(I)$)。数据还原用 SAINT 程序进行,并用 SADABS 程序进行吸收校正。配合物的结构是用直接法解出,对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修^[20],几何加氢。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成。其它相关晶体学数据列于表 1。

CCDC:760116。

表 1 配合物**1**的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex **1**

Empirical formula	C ₁₅ H ₂₂ CuN ₃ O ₁₀ P	μ / mm ⁻¹	1.273
Formula weight	498.87	$F(000)$	1 028
Temperature	298(2) K	Crystal size / mm	0.4×0.23×0.20
Wavelength / nm	0.071 073	θ range / (°)	1.73 to 25.50
Crystal system	Orthorhombic	Reflections collected/unique	10 114/3 586 ($R_{\text{int}}=0.0312$)
Space group	$P2_12_12_1$	Completeness to $\theta=25.50^\circ$	100.0%
a / nm	0.666 97(12)	Data/restraints/parameters	3 586/0/271
b / nm	1.455 4(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.043
c / nm	1.994 7(3)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.029$ 5, $wR_2=0.066$ 0
V / nm ³	1.936 3(6)	R indices (all data)	$R_1=0.032$ 0, $wR_2=0.066$ 9
Z	4	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	292 and -329
D_c / (g·cm ⁻³)	1.711		

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

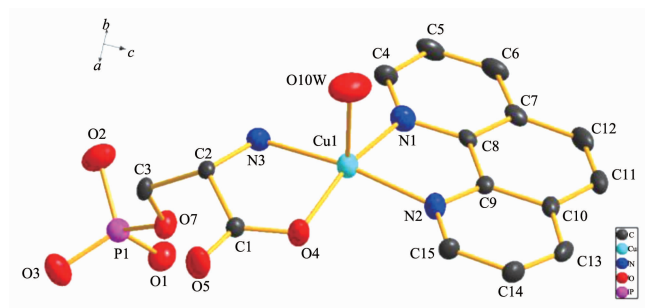
配合物**1**的部分键长和键角列于表 2。晶体结构测定表明,配合物(**1**)属于手性单核配合物,其不对称单元包括 1 个铜(II)离子、1 个 *L*-O-磷酸丝氨酸离子(OPSer²⁻)、1 个 1,10-邻菲罗啉分子(phen)分子、1 个配位水分子和 3 个晶格水分子。铜(II)离子采用五配位模式,分别与来自 OPSer²⁻螯合配体的羧基的 1 个氧原子(O4)及氨基的 1 个氮原子(N3)、phen 螯合

配体的 2 个氮原子(N1、N2)以及配位水分子的 1 个氧原子(O10)配位,构成变形的四方锥构型,如图 1 所示。其中 3 个氮原子以及 1 个羧基氧原子位于赤道位置,而配位水的氧原子则位于轴向位置。Cu-O 的键长范围是 0.1942 2(17)~0.221 4(2) nm, Cu-N 的键长范围是 0.198 5 (2)~0.201 9 (2) nm, O-Cu-O、O-Cu-N、N-Cu-N 的键角范围是 82.30(8)~169.65(11)。其中,铜(II)离子与轴向配位水的 Cu-O 键长为 0.221 4 (2) nm,明显长于赤道平面上相应 Cu-O 的键长 0.194 22 (17) nm,这归于 d^9 构型的 Jahn-Teller 效

表 2 配合物 1 的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Cu(1)-O(4)	0.19422(17)	Cu(1)-N(3)	0.1985(2)	Cu(1)-N(2)	0.1998(2)
Cu(1)-N(1)	0.2019(2)	Cu(1)-O(10)	0.2214(2)		
O(4)-Cu(1)-N(3)	84.55(7)	O(4)-Cu(1)-N(2)	92.27(8)	N(3)-Cu(1)-N(2)	169.65(11)
O(4)-Cu(1)-N(1)	163.13(10)	N(3)-Cu(1)-N(1)	97.95(8)	N(2)-Cu(1)-N(1)	82.30(8)



Hydrogen atoms were omitted for clarity

图 1 配合物 1 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex with the ellipsoids drawn at the 30% probability level

应^[21]。

值得注意的是配合物分子之间存在着广泛的氢键作用力(表 3):(1)晶格水与配位的羧基氧之间的氢键作用(O(8)-H(8B)···O(4)#4);(2)晶格水与晶格水之间的氢键作用(O(8)-H(8A)···O(9)#5);(3)晶格水与磷酸基团的氧之间的氢键作用(O(9)-H(9A)···O(1)#6, O(11)-H(11A)···O(1)#1);(4)晶格水与未配位的羧基氧之间的氢键作用(O(11)-H(11B)···O(5)#5);(5)配位水与晶格水之间的氢键作用(O(10)-H(10A)···O(11), O

(10)-H(10B)···O(8)#8);(6)氨基氮与晶格水之间的氢键作用(N(3)-H(3B)···O(11)#2);(7)磷酸基团的氧与相邻的另一分子的磷酸基团的氧之间的氢键作用(O(2)-H(2A)···O(3)#3, O(9)-H(9B)···O(3)#7)(图 2)。这些氢键作用将配合物由单核分子连接成三维超分子结构。虽然配体 OPSer²⁻磷酸基团的氧原子没有参与配位,但是参与形成的氢键,对维持配合物的超分子结构起到重要作用。

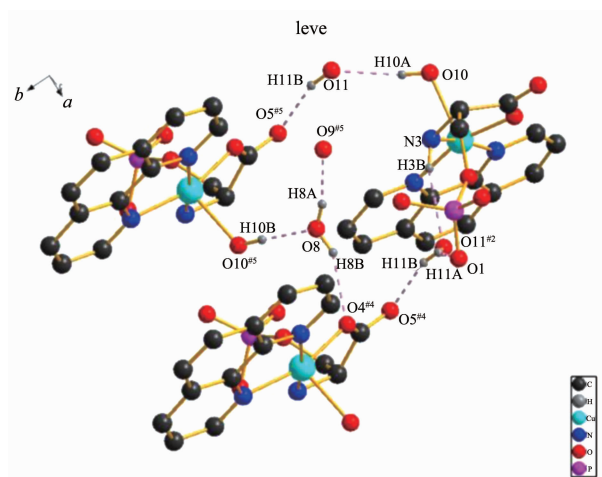
由图 1 可以看到,铜(II)离子通过与二齿配体

表 3 配合物 1 的氢键键长与键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles of the complex

D-H···A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H···A) / nm	<i>d</i> (D···A) / nm	∠(DHA) / (°)
N(3)-H(3B)···O(11)#2	0.090	0.233	0.3152(3)	151.5
O(2)-H(2A)···O(3)#3	0.085	0.176	0.2577(3)	159.5
O(8)-H(8B)···O(4)#4	0.085	0.212	0.2901(4)	152.9
O(8)-H(8A)···O(9)#5	0.085	0.189	0.2720(3)	169.1
O(9)-H(9A)···O(1)#6	0.085	0.189	0.2741(3)	175.3
O(11)-H(11A)···O(1)#1	0.086	0.207	0.2857(3)	153.4
O(11)-H(11B)···O(5)#5	0.086	0.196	0.2799(3)	163.9
O(10)-H(10A)···O(11)	0.083	0.205	0.2852(3)	162.8
O(9)-H(9B)···O(3)#7	0.085	0.206	0.2903(3)	177.5
O(10)-H(10B)···O(8)#8	0.085	0.186	0.2710(3)	176.0

Symmetry codes~: #1: $x-1, y, z$; #2: $x+1, y, z$; #3: $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; #4: $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; #5: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$;#6: $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; #7: $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; #8: $-x+1, y-1/2, -z+3/2$



Symmetry codes: #2: $x+1, y, z$; #3: $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; #4: $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; #5: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$

图 2 配合物 1 的氢键

Fig.2 Hydrogen bonding interactions (dash lines) in complex 1

OPSer²⁻和 phen 配位,构成了 2 个五元环:一个是铜离子与 OPSer²⁻构成的在氨基酸配合物中常见到的五元环^[12,22-24];另一个是铜与螯合配体 phen 构成的且与 phen 分子在同一平面上五元环。配合物中,phen 的分子展现出理想的共面性且平行于 bc 面,沿 a 轴方向相邻的 phen 分子的喹啉环部分叠合且喹啉环质心之间的距离是 0.371 8 nm。经二面角计算相邻

π 平面的二面角大小为 3.51°;表明 phen 分子之间有强的面对面的 π - π 堆积作用(图 3)。

在室温下,利用手性 L -O-磷酸丝氨酸为主配体,1, 10-邻菲罗啉为辅助配体自组装获得的配合物[Cu(OPSer)(phen)(H₂O)]·3H₂O(1)结晶在手性空间群;而水热条件下,相同的反应原料并没有得到产物。

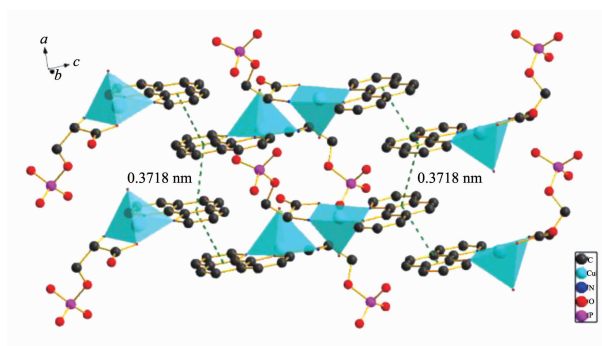


图 3 配合物 1 的 π - π 堆积作用

Fig.3 π - π stacking interaction of the complex (dash lines)

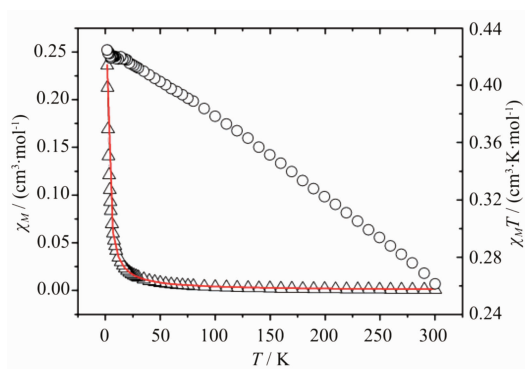
2.2 配合物热分析

在 25~870 °C 范围内测定了配合物 1 的热重-微分热重曲线(TG-DTG)(氮气保护,升温速度 20 °C·min⁻¹)。化合物 1 在 25~60 °C 范围基本上是稳定的,从 60 °C 开始失重到 152 °C 共失去 14.18% 的重量,对应于脱去 1 个配位水和 3 个晶格水(理论值为 14.44%)。在 152~860 °C 温度区间,配合物分两步缓慢失重,失重率为 55.72%,对应于脱去所有的配体(理论值 69.61%)。最终残留量为 30.10%,远大于推

测的残留物 CuO(理论值 15.95%),一方面可能由于在 870 °C 的测量范围内仍有未分解的有机配体,所以未达到热分解平台;另一方面可能是由于发生了积碳现象从而含有其它的固体残留物。

2.3 配合物磁性质

配合物 1 的变温磁化率数据在温度范围 1.8~300 K,磁场 2 kG 下测定。图 4 是 χ_M 和 $\chi_M T$ vs. T 的磁化率曲线。从 $\chi_M T$ vs. T 磁化率曲线上可以看出,室温下 $\chi_M T$ 值接近 0.41 cm³·K·mol⁻¹,该值与纯自旋

图 4 配合物 1 的 $\chi_M \sim T$ 和 $\chi_M T \sim T$ Fig.4 Temperature dependence of $\chi_M \sim T$ and $\chi_M T \sim T$ of complex 1

(Cu^{II}, $S=1/2$) 的 $\chi_M T$ 值 $0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 比较接近 (计算值设 $g=2.0$)。随着温度的降低, $\chi_M T$ 逐渐增大, 表现出明显的铁磁性耦合相互作用, 在 1.8 K 时 $\chi_M T$ 值达到最大值为 $0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。然而, 根据晶体结构测定结果, 2 个 Cu^{II} 之间仅仅由芳环的 π - π 堆积作用相连, 不能存在直接的磁性耦合相互作用。经参考文献^[25-26], 深入考察和分析可以得出: 从磁性角度看, 该配合物是单核化合物, 与晶体测试数据一致。为进一步解释单核铜配合物中金属离子的品质和大小, 对所测数据进行了拟合。磁化率公式为:

$$\chi_M = \frac{g^2 N \beta^2}{3kT} S(S+1)$$

$$\chi'_M = \frac{\chi_M}{1 - \left(\frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2} \right) \chi_M}$$

其中 N 为阿佛加得罗常数; k 为波兹曼常数; β 为波尔磁子; g 为 g 因子; s 为自旋量子数; T 为绝对温度; zJ' 为磁交换作用参数。使用最小二乘法技术使实验值与理论值达到最佳拟合, 得到最佳拟合参数为: $g=2.07$, $zJ'=0.044$ 。从 zJ' 数据显示, 该配合物表现出铁磁性耦合相互作用。

3 结 论

以 Cu(CH₃COO)₂·H₂O, H₂OPSer 及 phen 为原料, 在室温条件下, 合成了标题配合物[Cu(OPSer)(phen)(H₂O)]·3H₂O。对其进行了元素分析、红外光谱等表征, 并测定了其单晶结构。结果表明配合物为结晶在手性空间群的单核配合物, 并通过氢键作用形成三维超分子结构, 分子间存在的较强 π - π 堆积对结构稳定起到重要作用。该配合物的磁性研究表明其具有铁磁耦合相互作用, 经理论拟合: $g=2.07$, $zJ'=$

0.044。

参考文献:

- [1] Ma L, Abney C, Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1248-1256
- [2] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**, *404*:982-986
- [3] Zhang Y, Saha M K, Bernal I. *CrystEngComm*, **2003**, *5*:34-37
- [4] Xiong R G, You X Z, Abrahams B F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*:4422-4425
- [5] Huang Q, Yu J, Gao J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*:5291-5296
- [6] Valente C, Choi E, Belowich M E, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*:4911-4913
- [7] Ryoo J J, Shin J W, Dho H S, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*:7232-7234
- [8] Dybtsev D N, Yutkin M P, Peresypkina E V, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*:6843-6845
- [9] An H Y, Wang E B, Xiao D R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*:904-908
- [10] Liu Q Y, Wang Y L, Zhang N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*:3717-3720
- [11] Gao E Q, Yue Y F, Bai S Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:1419-1429
- [12] Dong L, Chu W, Zhu Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*:93-99
- [13] Su Z, Chen M S, Fan J, et al. *CrystEngComm*, **2010**, *12*:2040-2043
- [14] He R, Song H H, Wei Z. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*(11):2631-2636
- [15] He R, Song H H, Wei Z, et al. *J. Solid State Chem.*, **2010**, *183*(9):2021-2026
- [16] HE Rong(何蓉), SONG Hui-Hua(宋会花), WEI Zhen(魏珍). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*:1715-1718
- [17] HE Rong(何蓉), SONG Hui-Hua(宋会花), WEI Zhen(魏珍). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *29*:898-904
- [18] Wu L L, He R, Song H H, et al. *Chem. Res. Chinese U.*, **2011**, *27*(5):724-729
- [19] ZHU Xiao-Yan(朱小燕), SONG Hui-Hua(宋会花), HE Rong(何蓉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, *28*(9):2011-2016
- [20] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-Ray Crystal Structure Solution, and SHELXL-97, Program for X-ray*

- Structure Refinement*. University of Göttingen, Germany. **1997**.
- [21]Noro S I, Horike S, Nakamura T. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(13): 9290-9300
- [22]Subramanian P S, Suresh E, Casella L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**:1654-1660
- [23]Biswas C, Drew M G B, Estrader M, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:5015-5022
- [24]QU Zhi-Bin(区志斌), HUANG Shan-Hua(黄山华), LE Xue-Yi(乐学义). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**:1580-1586
- [25]Kruszynski R, Machura B, Wolff M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**:1369-1373
- [26]Ginsberg A P, Lines M E. *Inorg. Chem.*, **1972**,**11**:2289-2290