

Cu(II)与 *N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸、4,4'-联吡啶三元配合物的合成与晶体结构

胡久荣^{*1} 梁福沛² 陈自卢²

¹ 上饶师范学院化学系, 上饶 334001)

² 广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

关键词: *N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸; 4,4'-联吡啶; 晶体结构; 包合现象

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)07-1291-04

Synthesis and Crystal Structure of Ternary Copper(II) Complex Containing *N*-(2-hydroxybenzyl)-*DL*-alanine and 4,4'-bipyridine

HU Jiu-Rong^{*1} LIANG Fu-Pei² CHEN Zi-Lu²

¹Department of Chemistry, Shangrao Normal College, Shangrao, Jiangxi 334001)

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004)

Abstract: A supramolecular compound [Cu(sala)(4,4'-bipy)₂]·0.5(4,4'-bipy)·2H₂O (sala=*N*-(2-hydroxybenzyl)-*DL*-alaninate, 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, and the crystal structure was determined by X-ray diffraction technique. It crystallizes in orthorhombic system with space group *Pbca*. The crystal data are: *a*=1.877 7(3) nm, *b*=1.636 7(2) nm, *c*=2.149 8(2) nm, and *V*=6.606 9(10) nm³, *Z*=8, *D_c*=1.374 g·cm⁻³, *μ*=0.713 mm⁻¹, *F*(000)=2 848, *R*₁=0.044 6, *wR*₂=0.105 7. In the title complex, Cu(II) ion is five coordinated with distorted square pyramid configuration. The complex formed three-dimensional porous supermolecular structure through π - π stacking and hydrogen bonds. There exist uncoordinated 4,4'-bipy molecules in the compound, exhibiting a certain inclusion phenomenon. CCDC: 648620.

Key words: *N*-(2-hydroxybenzyl)-*DL*-alanine; 4,4'-bipyridine; crystal structure; inclusion phenomenon

近年来,基于金属和有机配体间的配位键合作用来设计和构筑具有多孔结构的超分子体系已成为现代化学、材料科学领域内非常活跃和充满前景的研究主题之一^[1]。为实现这目标,探求决定配合物配位几何构型的因素及通过配体的设计来控制配合物的结构已引起化学家们广泛的兴趣。*N*-(2-羟苄基)-氨基酸是由水杨醛和氨基酸缩合,然后还原 C=N 双键而形成,含有多个强电负性的配位原子(N,

O),具有较强的配位能力和多样的配位方式,同时席夫碱中的 C=N 双键被还原,消除了其结构的刚性。它与金属离子在自组装过程中能形成各种单核^[2,3]、多核^[4]、链状^[5]和网状^[6-8]空间结构的配合物。我们在 *N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸合 Cu(II)体系中引入 4,4'-联吡啶配体,4,4'-联吡啶配体间潜在的芳环堆积作用与 *N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸的柔性有机的结合,通过超分子自组装作用得到具有三维孔洞结构

收稿日期:2007-03-19。收修改稿日期:2007-05-15。

上饶师范学院科研基金资助项目(No.0709)。

*通讯联系人。E-mail:jiuronghu@163.com

第一作者:胡久荣,男,35岁,讲师;研究方向:配位化学。

的配合物[Cu(sala)(4,4'-bipy)₂·0.5(4,4'-bipy)·2H₂O (sala=*N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸阴离子,4,4'-bipy=4,4'-联吡啶)。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

DL-丙氨酸(生化纯),水杨醛、硼氢化钠、氢氧化钠、4,4'-联吡啶、无水乙醇、醋酸铜均为分析纯试剂。

晶体结构用 SMART CCD Area Detector 衍射仪测定。IR 谱使用美国 Nicolet 360 FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪测定 (KBr 压片)。元素分析在德国 ELEMENTAR 公司 Vario-EL 元素分析仪上测定。熔点用北京泰光仪器公司 XT-4 型显微熔点仪测定。

1.2 配合物的合成

N-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸按文献^[2]合成。产率 86%。熔点:242~243 °C(文献值 241~243 °C)^[2]。IR (KBr, cm⁻¹): ν (N-H) 3 110(m), ν_{as} (COOH) 1 608(vs), ν (C-O)(苯酚) 1 289(m)。

将 0.195 g (1 mmol) *N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸和 0.08 g (2 mmol) NaOH 的混合物溶于 10 mL 蒸馏水中,然后加入 0.20 g (1 mmol) Cu(CH₃COO)₂·H₂O,室

温搅拌 0.5 h 后滴加含 0.468 g (3 mmol) 4,4'-联吡啶的 10 mL 乙醇溶液。反应 6 h 后,过滤。滤液在室温下静置 20 d,得深蓝色块状单晶。产率 65%(以元素 Cu 计)。化合物 C₃₅H₃₅CuN₆O₅ 的元素分析结果为(% ,括号内为计算值):C 62.01(61.47),H 5.04(5.12),N 12.58(12.30)。IR (KBr, cm⁻¹): ν (N-H) 3 101(m), ν_{as} (COO⁻) 1 630(vs), ν_s (COO⁻) 1 391(s), ν (C-O)(苯酚) 1 249(m), ν (C=N) 1 585(vs)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm × 0.20 mm × 0.10 mm 的晶体,使用 SMART CCD Area Detector 单晶衍射仪,用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)为光源,在 294(2) K 温度下,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式在 $1.89^\circ \leq \theta \leq 26.44^\circ$ 范围内收集到衍射点 35 769 个。其中独立衍射点为 6 784 个($R_{int}=0.067\ 7$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 3 848 个。数据还原用 SAINT 程序进行,吸收校正用 SADABS 程序进行。配合物的结构用直接法解出。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。几何加氢。结构解析采用 SHELXS-97^[9]程序包,结构精修采用 SHELXL-97^[10]程序包。主要晶体学数据列于表 1。

CCDC:648620。

表 1 配合物的晶体学数据和结构修正参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for the title complex

Empirical formula	C ₃₅ H ₃₅ CuN ₆ O ₅	Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.713
Formula weight	683.23	$F(000)$	2 848
Temperature / K	294(2)	Crystal size / mm	0.22 × 0.16 × 0.12
Crystal system	Orthorhombic	θ range / (°)	1.89 to 26.44
Space group	<i>Pbca</i>	Limiting indices	$-23 \leq h \leq 22, -20 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 26$
a / nm	1.877 7(3)	Reflections collected / unique	35 769 / 6 784 ($R_{int}=0.067\ 7$)
b / nm	1.636 7(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	2.149 8(2)	Data / restraints / parameters	6 784 / 0 / 447
V / nm ³	6.606 9(10)	Goodness of fit on F^2	1.024
D_c / (g·cm ⁻³)	1.374	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.044\ 6, wR_2=0.105\ 7$
Z	8	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	994 and -349

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

以 KBr 压片,在 4 000~450 cm⁻¹ 范围内测定了配合物和配体的红外光谱。结果表明,自由配体 H₂sala 形成配合物后 COOH 的不对称伸缩振动吸收峰(1 608 cm⁻¹)消失;而在 1 630、1 391 cm⁻¹ 处出现 2 个强吸收峰,可归属为 COO⁻ 的不对称伸缩振

动和对称伸缩振动,这表明配体的羧基是脱去质子后参与配位的。1 249 cm⁻¹ 和 3 101 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为配合物酚氧伸缩振动吸收和 NH 基团伸缩振动吸收峰,与自由配体酚氧伸缩振动吸收峰(1 289 cm⁻¹)和-NH 基团伸缩振动吸收峰(3 110 cm⁻¹)相比,均向低波数方向移动,这说明配合物中酚氧原子和 NH 基团氮原子均参与了配位。配合物在 1 585、1 417、1 195、819 cm⁻¹ 处有吸收峰,分别归属

于 4,4'-bipy 吡啶环骨架伸缩振动峰、C-C 伸缩振动峰、C-H 面内弯曲和 C-H 面外弯曲振动峰^[1]。

2.2 晶体结构

标题配合物的分子结构图、2D 层状结构图和晶胞堆积图分别示于图 1、图 2 和图 3。部分键长和主要键角列于表 2。

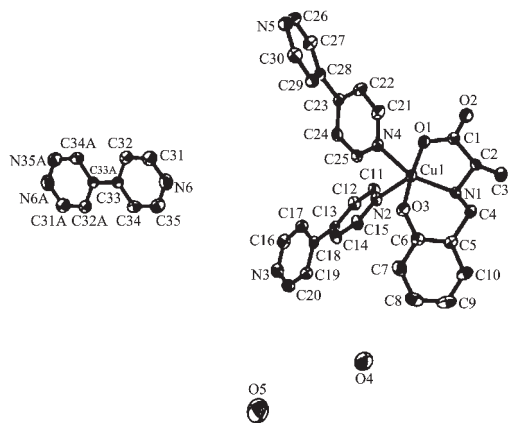


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex

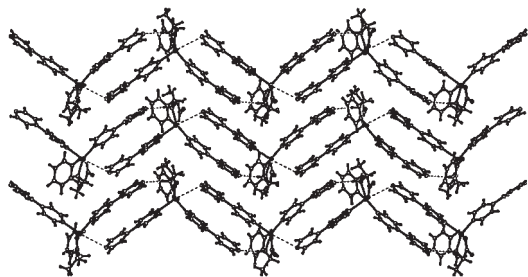


图 2 配合物的 2D 层状结构图

Fig.2 2D layer structure of the complex

由图 1 可见,配合物中 Cu(II)配位数为 5,配位原子为 1 个 sala^{2-} 提供 1 个羧基氧 (O1)、1 个酚羟基氧(O3)和 1 个胺基氮(N1),2 个单基配位的 4,4'-bipy 各提供 1 个氮原子 (N2,N4)。这 5 个配位原子在

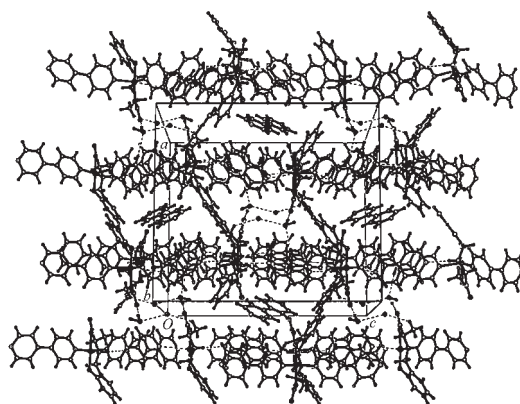


图 3 配合物的晶胞堆积图

Fig.3 Packing of the complex in a cell

Cu(II)离子周围形成了一个扭曲的四方锥构型,N2 处于锥顶位。键角 O(1)-Cu(1)-N(4) $91.98(11)^\circ$ 、O(1)-Cu(1)-N(1) $82.12(11)^\circ$ 、O(3)-Cu(1)-N(1) $93.67(11)^\circ$ 、O(3)-Cu(1)-N(4) $89.73(11)^\circ$,总键角为 357.5° ,说明 O(2),N(2),N(3),N(1)与 Cu(II)的平面性较差。Cu-N 的键长变化范围是 $0.2009(3)\sim 0.2315(3)$ nm,平均值为 0.2129 nm,均属正常配位键。Cu-O 的距离分别为 $0.1963(2)$ nm (Cu(1)-O(1))和 $0.1927(2)$ nm (Cu(1)-O(3)),它与 $[[\text{Cu}(\text{sala})_2(\text{H}_2\text{O})]_n]^{17}$ 对应的键长一致。N(1)-C 的距离分别是 $0.1477(4)$ nm (N(1)-C(2))和 $0.1485(4)$ nm (N(1)-C(4)),而相关的氨基酸席夫碱配合物中 N(C=N)原子以 sp^2 杂化轨道与相邻原子成键,C=N 双键的平均距离为 $0.127\sim 0.130$ nm。C(4)-C(5)的键长为 $0.1494(5)$ nm,是典型的单键的键长。键角 C(2)-N(1)-C(4) $112.4(3)^\circ$,C(2)-N(1)-Cu(1) $108.6(2)^\circ$,C(4)-N(1)-Cu(1) $112.4(3)^\circ$,这说明 sp^2 -中的氮原子是以 sp^3 杂化轨道与相邻原子成键。由相应的键长、键角数据可知,氨基酸席夫碱中的 C=N 双键已被还原为 C-N 单键。

表 2 配合物主要键长和键角

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

Cu(1)-O(3)	0.192 7(2)	Cu(1)-O(1)	0.196 3(2)	Cu(1)-N(1)	0.200 9(3)
Cu(1)-N(4)	0.206 1(3)	Cu(1)-N(2)	0.231 5(3)	N(1)-C(2)	0.147 7(4)
N(1)-C(4)	0.148 5(4)	C(4)-C(5)	0.149 4(5)		
O(3)-Cu(1)-O(1)	173.32(11)	O(3)-Cu(1)-N(1)	93.67(11)	O(1)-Cu(1)-N(1)	82.12(11)
O(3)-Cu(1)-N(4)	89.73(11)	O(1)-Cu(1)-N(4)	91.98(11)	N(1)-Cu(1)-N(4)	155.33(12)
O(3)-Cu(1)-N(2)	93.87(11)	O(1)-Cu(1)-N(2)	92.37(11)	N(1)-Cu(1)-N(2)	108.13(11)
N(4)-Cu(1)-N(2)	95.99(11)	C(2)-N(1)-C(4)	112.4(3)	C(2)-N(1)-Cu(1)	108.6(2)
C(4)-N(1)-Cu(1)	112.4(3)				

配合物分子之间存在配体 4,4'-bipy 之间的芳环堆砌作用,这种堆砌作用是有序的。与 Cu 配位的 4,4'-bipy 分子中未配位吡啶环(C(16)-C(20))和相邻的另一分子中 4,4'-bipy 的已配位吡啶环(C(21)-C(25)) 形成 π - π 堆积 (质心距离 0.346 8 nm, 二面角 10.3°), 同时这 2 个 4,4'-bipy 分子中已配位吡啶环(C(11)-C(15))与未配位吡啶环(C(26)-C(30))亦形成弱的 π - π 堆积 (质心距离 0.356 6 nm, 二面角 17.3°)。这种 π - π 堆积作用一方面制约着吡啶环的旋转,另一方面因 2 个吡啶环的协同作用,起到近似双齿桥联的效果。配合物中胺基氮上氢原子与相邻分子中 4,4'-bipy 的未配位吡啶环上氮原子形成分子间氢键(N(1)-H(1)⋯N(5)=0.306 2 nm),由于这种弱的 π - π 堆积作用及氢键的存在,使得配合物分子在空间形成一维链,链与链之间又通过 4,4'-bipy 分子中未配位吡啶环(C(16)-C(20))与 C(26)-C(30)之间的 π - π 堆积(质心距离 0.357 5 nm, 二面角 26.5°)形成二维层状结构(图 2)。层与层之间通过结晶水与未配位羧基氧之间形成的氢键(O(4)-H(4C)⋯O(2)=0.279 4 nm)作用组装成三维孔洞结构,未配位的 4,4'-bipy 分子被包合在空穴之中,展示出一定的包合现象(图 3)。

文献^[9]报道以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、*N*-(2-羟苄基)-*L*-丙氨酸、4,4'-联吡啶为原料,物质的量比为 1:1:1 合成得到三维配位聚合物 $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{sala})_2]_n \cdot 4.5n\text{H}_2\text{O}$, 2 个 Cu(II)具有不同的配位单元,*N*-(2-羟苄基)-*L*-丙氨酸的酚羟基氧未参与配位,羧基氧双齿桥联配位。而我们以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、*N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸、4,4'-联吡啶为原料,物质的量比为 1:1:3 合成得到的配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{sala})(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot$

$0.5(4,4'\text{-bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中,*N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸以酚羟基氧、胺基氮、羧基氧与 Cu(II)三齿螯合配位。由此可见,4,4'-联吡啶能够改变 *N*-(2-羟苄基)-*DL*-丙氨酸根与 Cu(II)形成的配合物的组成和结构。此结果体现了共存刚性配体对配合物的组成、结构的调控作用。

参考文献:

- [1] Coronado E, Galan-Mascaros J R, Gomez-Garcia C J, et al. *Nature*, **2000**,**408**:447~449
- [2] Koh L L, Ranford J D, Robinson W T, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**:6466~6472
- [3] HU Jiu-Rong(胡久荣), LIANG Fu-Pei(梁福沛), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(11):1989~1995
- [4] Yang C T, Moubaraki B, Vittal J J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**:113~121
- [5] Yang C T, Moubaraki B, Murray K S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**:880~889
- [6] Ranford J D, Vittal J J, Wu D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**(8):1114~1116
- [7] Ranford J D, Vittal J J, Wu D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**(23):3498~3501
- [8] Lou B Y, Yuan D Q, Gao S Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**, **707**:231~234
- [9] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [10] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] LI Ming-Xing(李明星), XU Zheng(徐正), YOU Xiao-Zeng(游效曾), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1995**, **53**:847~854