

配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的水热合成与结构表征

高洪苓 崔建中*

(天津大学化学系, 天津 300072)

关键词: 4-羟基吡啶-2,6-二甲酸; 铜配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)06-1072-03

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structures of Complex [Cu(CAM)(H₂O)₂]

GAO Hong-Ling CUI Jian-Zhong*

(Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: A copper(II) complex [Cu(CAM)(H₂O)₂], (CAM=4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid), has been hydrothermally synthesized and characterized by elemental analysis, IR, and X-ray diffraction single crystal structure analysis. It belongs to triclinic system, with space group $P\bar{1}$, $a=0.783\ 3(3)$ nm, $b=0.796\ 5(3)$ nm, $c=0.798\ 6(3)$ nm, $\alpha=100.340(6)^\circ$, $\beta=93.768(6)^\circ$, $\gamma=109.348(5)^\circ$, $V=0.458\ 3(3)$ nm³, $Z=2$. The copper(II) ion is 5-coordinated and exhibits a distorted square pyramidal coordination environment. The two coordinated aqueous molecules and the oxygen atoms from the ligand generate the intermolecular hydrogen bonds, which result in the 2D supramolecular network. CCDC: 227156.

Key words: 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid; copper(II) complex; crystal structure

吡啶-2,6-二甲酸是一个非常有趣、灵活多变的刚性配体,曾有“万能配体”之美誉。它能与过渡、非过渡、内过渡和铜系金属离子形成稳定配合物,而且配位方式不拘一格。吡啶-2,6-二甲酸的另一重要意义在于它是生物体内具有生物活性的物质,它的衍生物、配合物在诸如立体化学、结构、磁性、光谱动力学和反应机理,以及配体的反应、生物化学模拟系统及分析化学等学科领域内都得到广泛的研究和应用。尽管目前在吡啶-2,6-二甲酸的配合物研究方面已做了较多的工作^[1-5],但是对它的衍生物 4-羟基-2,6-吡啶二酸(CAM)的配合物的报道却很少。4-羟基-2,6-吡啶二酸与吡啶-2,6-二甲酸有着相同的螯合位置,同时,4位上有一个羟基,这个基团可以参与配位,也可以形成分子内或分子间氢键,影响和控

制配合物的超分子结构。

因此,CAM的配合物与吡啶-2,6-二甲酸的配合物相比无论是在结构还是性质上都会有较大的不同。最近我们开展了一些这方面的研究工作^[6,7],本文选择 CAM 为配体与 CuSO₄·5H₂O 反应,合成了新配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂],解析了其单晶结构,讨论了配合物结构特点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

元素分析由 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪完成;单晶结构由 BRUKER SMART 1000 X-射线单晶衍射仪测定;红外光谱由 Magna-560 FTIR 型红外光谱仪用 KBr 压片法测定,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围

收稿日期:2006-12-14。收修改稿日期:2007-04-05。

天津大学青年教师基金资助项目(No.5110124)。

*通讯联系人。E-mail:cuijianzhong@tju.edu.cn

第一作者:高洪苓,女,31岁,讲师;研究方向:功能配合物。

内取值。所有试剂均为分析纯。

1.2 配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的合成

把 0.5 mmol (0.100 5 g) CAM、0.5 mmol (0.124 8 g) CuSO₄·5H₂O 和 12 mL H₂O 的混合物,在室温下搅拌 0.5 h。把混合物转移到 25 mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中,在 170 °C 的高温下恒温 72 h 后,进行程序降温到室温。所得产物用 6 mL 水和 6 mL 乙醚洗 2 次,最后选出适合单晶衍射的长方体状晶体。配合物产量为 0.0729 g,基于金属 Cu 计算得到的产率为 52%。元素分析结果,实验值(%):C,29.71;H,2.59;N,4.91;按照 C₇H₇CuNO₇ 计算的理论值(%):C,29.95;H,2.51;N,4.99。

1.3 配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的结构测定

选取大小为 0.20 mm × 0.14 mm × 0.10 mm 的单晶用 BRUKER SMART 1000 X-射线单晶衍射仪,采用石墨单色器的 Mo K α 辐射 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为衍射光源,在 293(2) K 温度下,以 ω - ψ 扫描方式,在 $2.62^\circ \leq \theta \leq 26.45^\circ$ ($-8 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -7 \leq l \leq 9$) 范围内,收集衍射数据。配合物由直接法和差值 Fourier 合成解出(SHELXS-97)。以理论方法加氢。使用 SHELXL-97 程序对结构进行全矩阵最小二乘法修正。主要晶体学数据列于表 1。

CCDC:227156。

表 1 配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for [Cu(CAM)(H₂O)₂]

Empirical formula	C ₇ H ₇ CuNO ₇	<i>V</i> / nm ³	0.458 3(3)
Formula weight	280.68	<i>Z</i>	2
Crystal size/ mm	0.20 × 0.14 × 0.10	<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.034
Temperature / K	293(2)	μ / mm ⁻¹	2.405
Crystal system	Triclinic	<i>F</i> (000)	282
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	θ range / (°)	2.62~26.45
<i>a</i> / nm	0.783 3(3)	Reflections collected / unique	2 604 / 1 851
<i>b</i> / nm	0.796 5(3)	Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.082
<i>c</i> / nm	0.798 6(3)	<i>R</i>	0.036 6
α / (°)	100.340(6)	<i>wR</i>	0.091 7
β / (°)	93.768(6)	Parameters	146
γ / (°)	109.348(5)	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / (e·nm ⁻³)	739, -514

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的 IR 谱在 3 598~3 078 cm⁻¹ 处有一个中等强度吸收峰,其宽度达 500 cm⁻¹ 以上,归因于分子中的配位水的振动吸收,而且由于氢键的缔合作用使峰变宽。化合物的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰在 1 708 cm⁻¹ 处, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰在 1 463 cm⁻¹ 处。在含羧酸根的配合物中,C=O 的反对称伸缩的峰位 ν_{as} 与对称伸缩振动的峰位 ν_{s} 的差值 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 可作为判断羧酸的配位类型的标准。当 $\Delta\nu_{\text{as-s}} > 200\ \text{cm}^{-1}$ 时,认为羧酸根以单齿配位; $\Delta\nu_{\text{as-s}} < 200\ \text{cm}^{-1}$ 时,则可认为羧酸根以双齿配位^[8]。配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 为 245 cm⁻¹,大于 200 cm⁻¹,因此可以判断羧酸根以单齿形式配位^[8,9]。在 1 450 cm⁻¹ 和 1 470 cm⁻¹ 处的吸收峰可指派为吡啶环上的 C=C 和 C=N 的伸缩振动。在 700 cm⁻¹ 左右的吸收峰指派为吡啶环上的振

动。配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的红外光谱分析与其晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的主要键长和键角列于表 2,其晶体结构如图 1~2 所示。由图 1 可见,配合物分子 Cu(CAM)(H₂O)₂ 为单核,中心原子 Cu(II)以五配位的方式分别与 1 个 CAM 分子的 2 个氧原子、1 个氮原子及 2 个水分子配位,配位原子 N(1),O(1),O(3),O(6)基本共面,这 4 个原子偏离其最小二乘平面的距离在 -0.004 1~0.002 9 nm 之间,Cu(1)距离最小二乘平面 N(1),O(1),O(3),O(6)的距离为 0.012 6 nm。除此之外,另一个水分子在轴向位置参与了和 Cu(II)离子的配位(Cu1-O7 0.224 3(3) nm);这样,Cu(II)离子的配位构型为近似四方锥构型。由 N(1),O(1),O(3),O(6)这 4 个原子所构成的平面与吡啶分子平面也几乎共面,两者间的二面角为 174.2°。在配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]中,CuO 键键长介于 0.191 0(2)~

表 2 配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]的部分键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for [Cu(CAM)(H₂O)₂]

Cu(1)-N(1)	0.189 4(3)	N(1)-C(6)	0.134 0(4)	C(1)-C(2)	0.152 1(4)
Cu(1)-O(6)	0.191 0(2)	O(1)-C(1)	0.129 0(4)	C(2)-C(3)	0.137 2(4)
Cu(1)-O(1)	0.203 3(2)	O(2)-C(1)	0.122 0(4)	C(3)-C(4)	0.140 0(4)
Cu(1)-O(3)	0.204 1(2)	O(3)-C(7)	0.126 6(4)	C(4)-C(5)	0.140 1(4)
Cu(1)-O(7)	0.224 3(3)	O(4)-C(7)	0.123 8(4)	C(5)-C(6)	0.137 0(4)
N(1)-C(2)	0.132 5(4)	O(5)-C(4)	0.133 9(4)	C(6)-C(7)	0.152 3(4)
N(1)-Cu(1)-O(6)	171.07(12)	O(1)-Cu(1)-O(3)	158.63(10)	C(2)-N(1)-Cu(1)	119.1(2)
N(1)-Cu(1)-O(1)	80.56(10)	O(6)-Cu(1)-O(1)	98.49(10)	C(6)-N(1)-Cu(1)	119.6(2)
N(1)-Cu(1)-O(7)	98.76(12)	O(6)-Cu(1)-O(7)	90.13(12)	C(1)-O(1)-Cu(1)	114.3(2)
N(1)-Cu(1)-O(3)	79.65(10)	O(1)-Cu(1)-O(7)	102.38(14)	C(7)-O(3)-Cu(1)	114.4(2)
O(6)-Cu(1)-O(3)	99.80(10)	O(3)-Cu(1)-O(7)	88.56(14)		

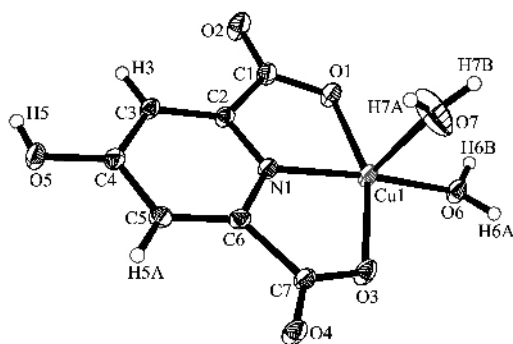


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex

0.224 3(3) nm 之间,平均键长为 0.205 7 nm,而 Cu-N 键键长为 0.189 4(3) nm,所以该配合物中的 Cu-O 键键长大于 Cu-N 键键长,说明 CAM 中吡啶环上 N 的配位能力强于羧基氧的配位能力,这与以往的文献报道一致^[9]。

在配合物[Cu(CAM)(H₂O)₂]中,每个 CAM 分子同时失去 2 个羧基上的氢原子,以-2 价阴离子形式存在,如图 2 所示,CAM 分子 4 位羟基上的氧原子没有参与配位,而是与相邻的水分氧和羧基氧形成了氢键:O5AE-H5AI...O4AB ($x-1, y, z$) 氢键键长为 0.261 5 nm,夹角为 160.02°;O7AA-H7BA...O5AE($x+1, y+1, z$)氢键键长为 0.282 7 nm,夹角为 152.23°。另外,该配合物的分子与分子之间还存在着丰富的氢键作用:O6AB-H6AB...O2AE($x+1, y, z$)氢键键长为 0.273 0 nm,夹角为 176.16°。这些均符合文献报道的氢键键长和键角范围^[9],正是由于这些氢键的作用,使得配合物的空间构型呈现出稳定的二维层状结构。

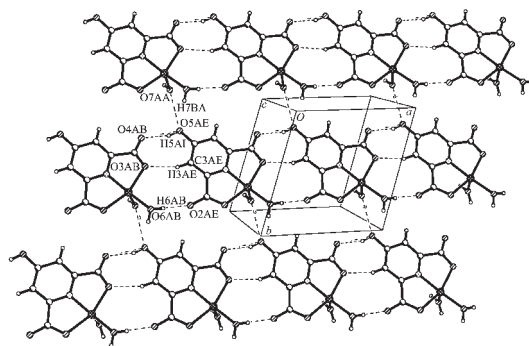


图 2 通过氢键作用连接的配合物的二维结构

Fig.2 2D structure of the complex connected by hydrogen bonds

参考文献:

- [1] Ghosh S K, Bharadwaj P K. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:8250~8254
- [2] Liang Y C, Hong M C, Su W P, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:4574~4582
- [3] Zhao B, Cheng P, Dai Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:934~936
- [4] Zhao B, Chen X Y, Cheng P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:15394~15395
- [5] Zhao B, Cheng P, Chen X Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:3012~3013
- [6] Gao H L, Yi L, Zhao B, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:5980~5988
- [7] Zhao B, Gao H L, Chen X Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**:149~158
- [8] GAO Hong-Ling (高洪苓), CHENG Peng (程鹏). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(10):1145~1149
- [9] JIANG Yi-Min(蒋毅民), YIN Xiu-Jiu(银秀菊). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(7):589~592