

[Cu(HDPC)₂]₃ · (HOx)₂ · 6.5H₂O 的合成及晶体结构*

Synthesis and Crystal Structure of [Cu(HDPC)₂]₃ · (HOx)₂ · 6.5H₂O

银秀菊¹, 蒋毅民², 刘旭辉¹

YIN Xiu-ju¹, JIANG Yi-min², LIU Xu-hui¹

(1. 广西河池学院化生系, 广西宜州 546300; 2. 广西师范大学化学化工学院, 广西桂林 541004)

(1. Department of Chemistry & Biology, Hechi College, Yizhou, Guangxi, 546300, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 在水溶液中首次合成配合物[Cu(HDPC)₂]₃ · (HOx)₂ · 6.5H₂O(化学式为 C₆₀H₅₁Cu₃N₈O_{32.50}), 并对其结构用 X-射线衍射和元素分析表征。配合物属三斜晶系, P-1 空间群, 晶胞参数 $a=14.702(3)$, $b=16.056(2)$ Å, $c=16.137(3)$ Å; $\alpha=113.951(9)^\circ$, $\beta=107.996(13)^\circ$, $\gamma=97.154(11)^\circ$, $v=3171.0(9)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.670$ Mg/m³, $\mu=1.102$ mm⁻¹。铜在晶体结构中均为压扁的八面体构型。

关键词: 配合物 铜 吡啶-2,6-二甲酸根 晶体结构

中图分类号: O623.664; O723.6 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2007)03-0270-04

Abstract: The complex formulated [Cu(HDPC)₂]₃ · (HOx)₂ · 6.5H₂O (HDPC⁻ is pyridine-2,6-dicarboxylate, HOx is 8-Hydroxyquinidine) has been synthesized in the solution. Its chemical formula is C₆₀H₅₁Cu₃N₈O_{32.50}. The crystal structure was determined by X-ray diffraction. The crystal structure of the complex belongs to triclinic system with space group P-1, $a=14.702(3)$ Å, $b=16.056(2)$ Å, $c=16.137(3)$ Å; $\alpha=113.951(9)^\circ$, $\beta=107.996(13)^\circ$, $\gamma=97.154(11)^\circ$, $v=3171.0(9)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.670$ Mg/m³, $\mu=1.102$ mm⁻¹. In the crystal, Cu(II) ion is a distorted octahedron with six-coordinated.

Key words: complex, copper, pyridine-2,6-dicarboxylate, crystal structure

铜是生命必需的微量元素, 在生命过程中起重要作用, 是各种氧化酶活性的核心元素, 它与铁一样能起到输送氧气和电子载体的作用^[1]。把铜的配合物作为生物体内金属离子/酶/底物间相互作用的模拟研究一直十分活跃^[2~10]。我们选取 Cu(II) 与吡啶-2,6-二甲酸(H₂DPC)和 8-羟基喹啉(HOx), 首次合成了配合物[Cu(HDPC)₂]₃ · (HOx)₂ · 6.5H₂O, 并获得其单晶, 测定了其晶体结构, 讨论了存在于体系中的氢键作用。

1 实验部分

收稿日期: 2007-04-18

作者简介: 银秀菊(1976-), 女, 讲师, 主要从事配位化学研究工作。

* 广西自然科学基金项目(No. 0339034), 广西高校重点建设实验室(桂西北特色资源研究与开发实验室)资助。

1.1 配合物的合成

1mmol H₂DPC 溶于 15ml 热水, 用 NaOH(1mmol · L⁻¹) 溶液调 pH = 7.0, 然后滴加 10ml 溶有 1mmol HOx 的 95% 乙醇溶液, 在搅拌下, 把混合液慢慢滴加到含有 1mmol Cu(Ac)₂ · H₂O 的 10ml 水溶液中, 整个溶液由蓝色变为翠绿色, 60℃ 下搅拌反应 24h, 冷却放置, 3 个月左右得到翠绿色六边形片状单晶体。

1.2 配合物的化学组成测定

配合物的碳、氢、氮用德国 Elementar Vario EL 元素分析仪测定, 金属离子的含量用 EDTA 滴定。

1.3 晶体结构测定及结构解析

选取尺寸大小为 0.44mm × 0.44mm × 0.26mm 的晶体安置于 Siemens P4 型衍射仪上, 用石墨单色化的 MoK α 射线($\lambda=0.71073$ Å) 在 $1.5^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内以 ω 扫描方式收集数据, 于 295(2)K 下共收

集到 11125 个强度数据,独立衍射点 10326 个,其中 $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 的可观测点为 6484 个,26 个 $2.80^\circ < \theta < 14.96^\circ$ 反射定晶胞,全部数据经经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,并进行了全矩阵最小二乘法修正。差值 Fourier 图中残余最高电子密度峰 $\rho_{\max} = 0.693e. \text{\AA}^{-3}$,最低峰 $\rho_{\min} = -0.551e. \text{\AA}^{-3}$, $S = 0.891, (\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ 。所有计算均在 P II 350 微机上用 Siemens SHELXTL97 程序包来完成。

2 结果与分析

2.1 配合物的化学组成测定结果

配合物的实验值为:C, 45.16%;H, 3.28%;N, 7.07%;Cu, 11.92%。如果按分子式 $C_{60}H_{51}Cu_3N_8O_{32.50}$ 计算为:C, 45.19%;H, 3.23%;N, 7.03%;Cu, 11.95%。

2.2 晶体结构的描述与分析

结构解析结果表明:标题化合物属三斜晶系,P-1 空间群,晶胞参数 $a = 14.702(3)\text{\AA}, b = 16.056(2)\text{\AA}, c = 16.137(3)\text{\AA}; \alpha = 113.951(9)^\circ, \beta = 107.996(13)^\circ, \gamma = 97.154(11)^\circ, v = 3171.0(9)\text{\AA}^3, Z = 2, D_c = 1.670\text{Mg}/\text{m}^3, \mu = 1.102\text{mm}^{-1}$ 。最终偏差因子 $R[I > 2\sigma(I)]; R_1 = 0.0419, wR_2 = 0.0820; R(\text{全部数据}) R_1 = 0.0785, wR_2 = 0.0905, W = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0381P)^2 + 0.0000P], P = [F_0^2 + 2F_c^2]/3$ 。

配合物的非氢原子的原子坐标和热参数列于表 1,主要键长和键角分别列于表 2 和表 3,晶体结构和晶胞堆积见图 1 和图 2。从图 1 可以看出,3 个铜离子周围的配位环境都是两个吡啶-2,6-二甲酸三齿配体均以单阴离子(HDPC⁻)各提供 2 个 O 原子和 1 个氮原子与中心 Cu(II) 离子配位,配位数均为 6。Cu(1) 周围的配位原子为 O(1)、O(3)、O(5)、O(7)、N(1)、N(2),其中 O(1)、O(3)、O(5)、O(7) 占据八面体的赤道平面,N(1)和 N(2)占据轴向位置;Cu(2)周围的配位原子为(9)、O(11)、O(13)、O(15)、N(3)、N(4),其中(9)、O(11)、O(13)、O(15)位于八面体的赤道面,N(3)和 N(4)位于轴向位置;Cu(3)周围的配位原子为 O(17)、O(19)、O(21)、O(23)、N(5)、N(6);其中 O(17)、O(19)、O(21)、O(23)处于赤道平面,N(5)和 N(6)处于轴向位置。从表 2 和表 3 可以看出,N(1)-Cu(1)-N(2)键角为 176.92° ,Cu(1)-O(1),Cu(1)-O(3),Cu(1)-O(5),Cu(1)-O(7)键的平均键长为 2.207\AA ,Cu(1)-N(1),Cu(1)-N(2)的平均键长为 1.956\AA ,所以 Cu(1)周围的配位几何构型为压扁的八面体构型;相类似 Cu(2)和 Cu(3)周围的配位几何构型也为压扁的八面体构型。每个 HDPC⁻ 三齿

配体与中心金属离子形成两个共边五元环,且整个配体基本上处于同一平面,两个配体平面近乎垂直。每个 $Cu(HDPC)_2$ 部分具有近似 D_{2d} 对称性。

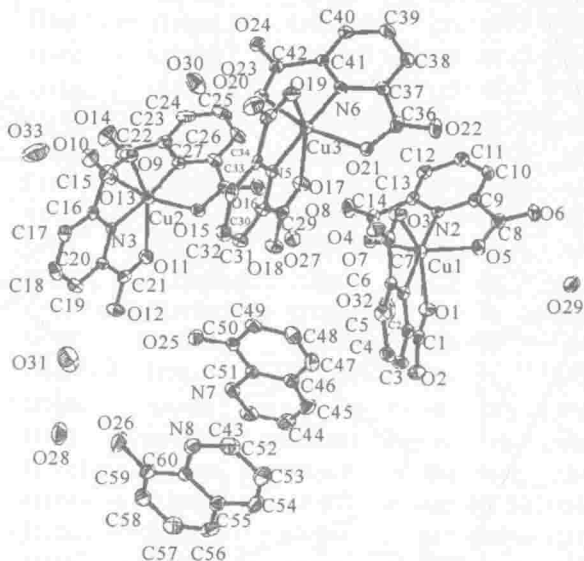


图 1 配合物的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of the complex

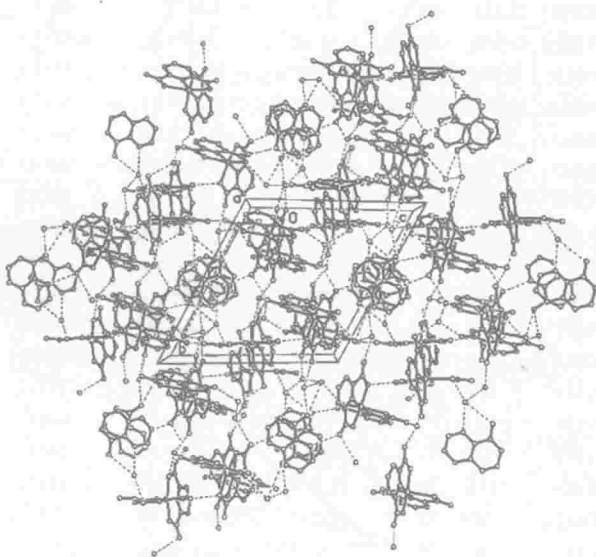


图 2 配合物晶胞堆积

Fig. 2 Packing drawing of the complex

从图 2 可以看出,结晶水和 8-羟基喹啉的羟基以及吡啶-2,6-二甲酸根中的配位或未配位的氧和氮都是靠氢键相结合,整个体系就是一个由多个氢键相连而成的三维网络结构。氢键中 $O18-H180 \cdots O27$ 距离为 $2.500(4)\text{\AA}$,夹角为 $171(5)^\circ$, $O10-H100 \cdots O29$, $2.528(5)\text{\AA}$, $168(7)^\circ$, $O25-H250 \cdots O20$, $2.561(4)\text{\AA}$, $176(5)^\circ$, $O26-H260 \cdots O28$, $2.588(5)\text{\AA}$, $166(5)^\circ$, $O4-H40 \cdots O21$, $2.592(4)\text{\AA}$, $166(4)^\circ$ 。配合物中的氢键因其连接的原子的差异使其键长范围从 $2.500(4)\text{\AA}$ 到 $2.830(5)\text{\AA}$ 。

表 1 非氢原子的原子坐标($\times 10^4$)和热参数($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 1 Nonhydrogen fractional atomic coordinates($\times 10^4$)and equivalent isotropic temperature factors($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

原子 Atom	x	y	z	U (eq)	原子 Atom	x	y	z	U (eq)
Cu(1)	7246(1)	9036(1)	4610(1)	33(1)	C(16)	6721(3)	1350(3)	2201(3)	32(1)
Cu(2)	4979(1)	2022(1)	2209(1)	36(1)	C(17)	7364(3)	937(3)	1826(3)	41(1)
Cu(3)	9791(1)	7085(1)	7206(1)	31(1)	C(18)	7165(3)	626(3)	837(4)	49(1)
O(1)	6541(2)	9051(2)	3104(2)	41(1)	C(19)	6344(3)	762(3)	263(3)	45(1)
O(2)	6972(2)	8896(2)	1841(2)	51(1)	C(20)	5736(3)	1189(3)	686(3)	31(1)
O(3)	8567(2)	8792(2)	5747(2)	44(1)	C(21)	4816(3)	1372(3)	129(3)	35(1)
O(4)	10102(2)	8646(2)	5919(2)	44(1)	C(22)	3420(4)	911(4)	2300(4)	51(1)
O(5)	7788(2)	10462(2)	5456(2)	40(1)	C(23)	3521(3)	1955(3)	2962(3)	39(1)
O(6)	7517(2)	11678(2)	6572(2)	55(1)	C(24)	2989(3)	2323(4)	3534(3)	50(1)
O(7)	6367(2)	7669(2)	3987(2)	40(1)	C(25)	3212(3)	3292(4)	4057(3)	56(1)
O(8)	4951(2)	6844(2)	3877(2)	60(1)	C(26)	3934(3)	3885(4)	4010(3)	52(1)
O(9)	6259(2)	2045(2)	3550(2)	46(1)	C(27)	4443(3)	3483(3)	3442(3)	36(1)
O(10)	7693(2)	1666(3)	3809(3)	58(1)	C(28)	5292(3)	3969(3)	3305(3)	38(1)
O(11)	4291(2)	1730(2)	528(2)	44(1)	C(29)	9122(3)	6379(3)	5031(3)	32(1)
O(12)	4671(2)	1091(2)	-794(2)	51(1)	C(30)	10158(3)	6275(3)	5401(3)	28(1)
O(13)	4040(2)	808(2)	1892(2)	51(1)	C(31)	10682(3)	5914(3)	4827(3)	38(1)
O(14)	2780(3)	278(3)	2216(3)	75(1)	C(32)	11614(3)	5852(3)	5278(3)	42(1)
O(15)	5598(2)	3418(2)	2696(2)	39(1)	C(33)	11990(3)	6131(3)	6277(3)	39(1)
O(16)	5625(2)	4849(2)	3769(2)	55(1)	C(34)	11430(3)	6490(3)	6813(3)	29(1)
O(17)	8729(2)	6698(2)	5599(2)	42(1)	C(35)	11775(3)	6831(3)	7918(3)	36(1)
O(18)	8726(2)	6092(2)	4085(2)	46(1)	C(36)	9978(3)	9077(3)	8123(3)	39(1)
O(19)	11197(2)	7150(2)	8307(2)	43(1)	C(37)	9304(3)	8621(3)	8455(3)	32(1)
O(20)	12612(2)	6769(2)	8329(2)	53(1)	C(38)	8846(3)	9055(3)	9071(3)	42(1)
O(21)	10237(2)	8488(2)	7486(2)	35(1)	C(39)	8210(3)	8497(3)	9247(3)	47(1)
O(22)	10229(2)	9946(2)	8461(2)	60(1)	C(40)	8038(3)	7526(3)	8808(3)	42(1)
O(23)	8921(2)	5889(2)	7103(2)	40(1)	C(41)	8528(3)	7129(3)	8209(3)	31(1)
O(24)	7858(2)	5502(2)	7714(2)	44(1)	C(42)	8427(3)	6082(3)	7635(3)	33(1)
O(25)	6463(2)	3608(2)	298(2)	51(1)	C(43)	5104(4)	4454(4)	-1651(3)	61(1)
O(26)	10872(3)	3356(3)	-96(3)	62(1)	C(44)	5208(4)	5383(4)	-1417(4)	68(2)
N(1)	8293(2)	8868(2)	4052(2)	29(1)	C(45)	5868(4)	6070(4)	-508(4)	59(1)
N(2)	6304(2)	9246(2)	5206(2)	32(1)	C(46)	6410(3)	5827(3)	203(3)	45(1)
N(3)	5913(2)	1472(2)	1633(2)	30(1)	C(47)	7095(4)	6488(3)	1159(4)	56(1)
N(4)	4212(2)	2538(3)	2932(2)	34(1)	C(48)	7551(4)	6185(4)	1803(4)	60(1)
N(5)	10528(2)	6554(2)	6376(2)	27(1)	C(49)	7358(3)	5218(3)	1549(3)	46(1)
N(6)	9137(2)	7675(2)	8050(2)	30(1)	C(50)	6701(3)	4546(3)	621(3)	37(1)
N(7)	5589(3)	4192(3)	-1000(3)	46(1)	C(51)	6229(3)	4853(3)	-61(3)	36(1)
N(8)	11804(3)	5217(3)	981(3)	44(1)	C(52)	12281(4)	6137(4)	1562(4)	58(1)
C(1)	7130(3)	8972(3)	2692(3)	37(1)	C(53)	12176(4)	6765(3)	1186(4)	61(1)
C(2)	8159(3)	8932(3)	3224(3)	30(1)	C(54)	11592(4)	6453(3)	227(4)	55(1)
C(3)	8909(3)	8923(3)	2872(3)	40(1)	C(55)	11064(3)	5488(3)	-400(3)	40(1)
C(4)	9802(3)	8836(3)	3373(3)	42(1)	C(56)	10419(3)	5121(4)	-1389(4)	52(1)
C(5)	9933(3)	8749(3)	4221(3)	38(1)	C(57)	9930(3)	4174(4)	-1931(4)	56(1)
C(6)	9170(3)	8775(3)	4542(3)	30(1)	C(58)	10053(3)	3559(3)	-1526(3)	50(1)
C(7)	9241(3)	8736(3)	5471(3)	34(1)	C(59)	10688(3)	3884(3)	-573(3)	42(1)
C(8)	7319(3)	10831(3)	5991(3)	41(1)	C(60)	11196(3)	4857(3)	7(3)	36(1)
C(9)	6420(3)	10136(3)	5859(3)	34(1)	O(27)	6915(2)	6010(3)	3561(2)	45(1)
C(10)	5746(3)	10323(3)	6293(3)	45(1)	O(28)	9706(4)	1630(3)	-1142(4)	81(1)
C(11)	4963(3)	9575(3)	6043(3)	45(1)	O(29)	8017(3)	12613(3)	5614(2)	56(1)
C(12)	4857(3)	8656(3)	5363(3)	39(1)	O(30)	6830(3)	3797(3)	5949(3)	79(1)
C(13)	5556(3)	8517(3)	4959(3)	33(1)	O(31)	8458(3)	1377(3)	-235(4)	119(2)
C(14)	5602(3)	7587(3)	4207(3)	38(1)	O(32)	4676(3)	7719(3)	1874(3)	77(1)
C(15)	6859(3)	1719(3)	3255(3)	39(1)	O(33)	3378(12)	-1279(7)	1390(7)	208(7)

U (eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

表2 配合物的主要键长

Table 2 Select bond distance

键 Bond	键长 Distances(Å)	键 Bond	键长 Distances(Å)	键 Bond	键长 Distances(Å)
Cu(1)—N(2)	1.907(3)	Cu(2)—N(4)	1.893(3)	Cu(3)—N(6)	1.913(3)
Cu(1)—N(1)	2.004(3)	Cu(2)—N(3)	1.988(3)	Cu(3)—N(5)	1.975(3)
Cu(1)—O(5)	2.019(3)	Cu(2)—O(13)	2.013(3)	Cu(3)—O(21)	2.082(3)
Cu(1)—O(7)	2.049(3)	Cu(2)—O(15)	2.023(3)	Cu(3)—O(23)	2.084(3)
Cu(1)—O(1)	2.339(3)	Cu(2)—O(9)	2.373(3)	Cu(3)—O(19)	2.229(3)
Cu(1)—O(3)	2.422(3)	Cu(2)—O(11)	2.398(3)	Cu(3)—O(17)	2.345(3)

表3 配合物的主要键角

Table 3 Select bond angle

键角 Bond angle	键角值 Degree of angle(°)	键角 Bond angle	键角值 Degree of angle(°)	键角 Bond angle	键角值 Degree of angle(°)
N(2)—Cu(1)—N(1)	176.92(14)	N(4)—Cu(2)—N(3)	171.22(13)	N(6)—Cu(3)—N(5)	176.38(13)
N(2)—Cu(1)—O(5)	80.87(13)	N(4)—Cu(2)—O(13)	80.48(14)	N(6)—Cu(3)—O(21)	79.12(12)
N(1)—Cu(1)—O(5)	96.72(12)	N(3)—Cu(2)—O(13)	98.89(12)	N(5)—Cu(3)—O(21)	97.63(11)
N(2)—Cu(1)—O(7)	79.58(13)	N(4)—Cu(2)—O(15)	81.14(13)	N(6)—Cu(3)—O(23)	79.68(12)
N(1)—Cu(1)—O(7)	102.79(11)	N(3)—Cu(2)—O(15)	99.84(11)	N(5)—Cu(3)—O(23)	103.75(11)
O(5)—Cu(1)—O(7)	160.43(11)	O(13)—Cu(2)—O(15)	161.25(12)	O(21)—Cu(3)—O(23)	157.46(11)
N(2)—Cu(1)—O(1)	106.36(11)	N(4)—Cu(2)—O(9)	95.37(12)	N(6)—Cu(3)—O(19)	100.60(12)
N(1)—Cu(1)—O(1)	75.74(11)	N(3)—Cu(2)—O(9)	75.91(12)	N(5)—Cu(3)—O(19)	78.07(11)
O(5)—Cu(1)—O(1)	96.26(11)	O(13)—Cu(2)—O(9)	94.44(11)	O(21)—Cu(3)—O(19)	96.03(10)
O(7)—Cu(1)—O(1)	89.99(11)	O(15)—Cu(2)—O(9)	90.97(11)	O(23)—Cu(3)—O(19)	95.30(10)
N(2)—Cu(1)—O(3)	103.69(11)	N(4)—Cu(2)—O(11)	113.64(12)	N(6)—Cu(3)—O(17)	106.62(11)
N(1)—Cu(1)—O(3)	74.36(11)	N(3)—Cu(2)—O(11)	75.11(11)	N(5)—Cu(3)—O(17)	74.72(11)
O(5)—Cu(1)—O(3)	91.39(11)	O(13)—Cu(2)—O(11)	92.26(11)	O(21)—Cu(3)—O(17)	88.55(10)
O(7)—Cu(1)—O(3)	92.46(10)	O(15)—Cu(2)—O(11)	91.67(10)	O(23)—Cu(3)—O(17)	90.23(10)
O(1)—Cu(1)—O(3)	149.79(10)	O(9)—Cu(2)—O(11)	150.93(10)	O(19)—Cu(3)—O(17)	152.77(10)

3 结论

(1)配合物属三斜晶系, P-1 空间群, 3 个中心铜离子周围的配位环境均为压扁的八面体构型。(2)整个配合物体系是靠多个氢键相结合形成一个三维网络结构, 从而增加了晶体的稳定性。(3)本实验研究是我们课题研究的阶段成果, 更深一步的研究有待后续的工作来完成, 它对吡啶-2, 6-二甲酸及其配合物的研究与探索具有一定的参考价值和依据。

参考文献:

- [1] 廖自基. 微量化学元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 227.
- [2] 肖瑜, 张淑华, 郁开北. 铜配合物[Cu(Phen)₃]·2ClO₄·C₂H₅OH·0.86H₂O的合成与晶体结构[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(4): 354-359.
- [3] SIMMONS C J, LUNDEEN M, SEFF K. Crystal and molecular structure of (2, 9-dimethyl-1', 10'-phenanthroline, glycyglycinato) Copper(II) pentahydrate[J]. Inorg Chem, 1978, 17: 1429-1435.

- [4] 罗勤慧, 沈孟长, 彭庆芸, 等. 二十员大环双核铜(II)配合物的合成和对 SOD 的模拟[J]. 化学学报, 1990, 48(12): 1164.
- [5] 罗勤慧. 铜锌超氧化物歧化酶的模拟化学研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(7): 1012-1018.
- [6] 李慎新, 李建章, 谢家庆, 等. Schiff 碱铜配合物模拟过氧化物酶的研究[J]. 化学学报, 2004, 62(6): 567-572.
- [7] 唐波, 刘阳, 梁芳珍, 等. β-CD-Schiff 碱铜(II)配合物模拟酶催化光度法的研究[J]. 化学学报, 2000, 58(8): 1031-1036.
- [8] 梁利芳, 陈超球, 邓洪. 稀土与 2, 4-D 及邻菲罗啉配合物的研究[J]. 广西科学, 2001, 8(2): 105-107.
- [9] 陈灵, 陈超球, 蒋才武. 微波辐射下苯氧乙酸锌、甘氨酸锌的固相合成及表征[J]. 广西科学, 1999, 6(3): 193-196.
- [10] 程爱玲, 任萌, 王霞, 等. Cu-Schiff 碱配合物模拟氧化酶的研究进展[J]. 上海应用技术学院学报: 自然科学版, 2004, 4(2): 137-141.

(责任编辑: 邓大玉)