

文章编号:1674-2869(2009)05-0011-03

一个新的环型三核铜配合物的晶体结构研究

吴华东,明娟,张海燕,侯波涛,吴起峰,胡学雷*,潘志权

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北武汉430074)

摘要:用2-羟基-1,3-丙二胺(L)与高氯酸铜反应得到了一个三核铜金属杂环配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$,用X-射线晶体结构分析方法表征了其结构,该晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数 $a=1.0491(2)$ nm, $b=1.0808(2)$ nm, $c=1.2467(2)$ nm, $\alpha=74.451(3)^\circ$, $\beta=70.635(3)^\circ$, $\gamma=63.661(3)^\circ$, $V=1.1829(3)$ nm³, $Z=4$, $R=0.0587$, $wR=0.1363$.在配合物的阳离子中,三个铜离子均与相邻配体上的两个氮原子和两个桥联氧原子配位形成四配位平面正方形构型,且通过与三个配体2-羟基-1,3-丙二胺上的桥联氧原子连接形成一个由 Cu^{2+} 和氧原子交错联接的六元杂环结构.

关键词:三核铜配合物;金属杂环配合物;晶体结构
中图分类号:O613 **文献标识码:**A

0 引言

多核配合物因多变的配位结构而产生许多特殊性质,使其在催化、新型磁性材料、金属酶模拟等方面具有潜在应用价值而引起越来越多的研究兴趣^[1-3].文献报道了大量的三核和多核铜配合物,但大多数为开链结构^[4-5].本研究用2-羟基-1,3-丙二胺与高氯酸铜直接反应得到了一个环型三核铜配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$ 并对其晶体结构进行了表征.

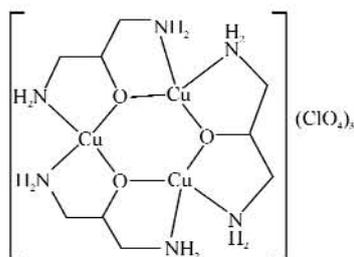


图1 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$ 化学结构图

Fig. 1 The chemical formula of the complex
 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪

上测定; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用CuO与质量分数为70%的 HClO_4 反应制得,其它试剂均为市售分析纯试剂.

1.2 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$ 的合成

在搅拌下将含135 mg(1.5 mmol)的2-羟基-1,3-丙二胺的50 mL无水乙醇溶液,慢慢滴加到含370 mg(1 mmol)的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的50 mL无水乙醇溶液中,滴完后回流2 h,过滤后,母液经浓缩得到绿色微晶468 mg,收率62%.元素分析 $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_{15}$ (Mr 756.34)计算值(%):C,14.29;H,3.60;N,11.11.实验值(%):C,14.61;H,3.55;N,10.93.采用乙醚向其甲醇溶液扩散法,一周后获得适于X-射线衍射结构分析的绿色块状单晶.

1.3 单晶结构测定

取0.30 mm×0.20 mm×0.20 mm的晶体包胶置于Bruker APEX 面探测器衍射仪(德国布鲁克公司)上,在298(2) K下以石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071073$ nm)为衍射源,在 $2.12^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$ 范围内共收集了4532个衍射数据,对数据进行吸收校正后,以可观测的独立衍射点进行结构计算.采用SMART和SAIN^[6]程序进行数据还原和晶胞参数修正,用直接法求解结构,对所有非氢原子采用全矩阵最小二乘法对 F^2 进行各

收稿日期:2008-11-21

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2005ABA021),武汉工程大学大学生校长基金资助项目,武汉工程大学湖北省化学基础课实验教学示范中心大学生研究创新型实验项目

作者简介:吴华东(1986-),男,湖北荆州人,大学本科.研究方向:药物合成.

指导教师:胡学雷,副教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:配位化学和药物合成. *通信联系人

向异性处理,理论加氢方式找出所有氢原子.晶体属三斜晶系, $P-1$ 空间群,晶胞参数 $a=1.049 1(2)$ nm, $b=1.080 8(2)$ nm, $c=1.246 7(2)$ nm, $\alpha=74.451(3)^\circ$, $\beta=70.635(3)^\circ$, $\gamma=63.661(3)^\circ$, $V=1.1829(3)$ nm³, $Z=4$, $R=0.058 7$, $wR=0.136 3$.配合物的主要晶体结构收集与修正参数列于表 1.

表 1 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$ 的晶体结构收集与修正参数

Table 1 The crystal data of collection and refinement for $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$

Empirical formula	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_{15}$
Formula weight	756.34
Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1$
a/nm	1.049 1(2)
b/nm	1.080 8(2)
c/nm	1.246 7(2)
$\alpha/^\circ$	74.451(3)
$\beta/^\circ$	70.635(3)
$\gamma/^\circ$	63.661(3)
Volume/nm ³	1.182 9(3)
Z	2
$D_c/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.104
μ/mm^{-1}	3.093
$F(000)$	748
$\theta/^\circ$	2.12~26.0
Mo $K\alpha$ radiation/nm	0.071 073
Independent reflections	4 532($R_{\text{int}}=0.054 6$)
Data/restraints/params	4 532/4/325
Observed data $ I >2\sigma(I)$	2 770
Final $R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.061 2, 0.136 8
S on F^2	0.104 3
Largest diff. peak and hole/($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	810, -677

2 结果与讨论

配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$ 的晶体结构示于图 1,与中心离子有关的键长及键角数据列于表 2.配合物由三个的 Cu^{2+} 、三个配体阴离子 L^- 和三个 ClO_4^- 组成,每个 Cu^{2+} 分别与来自相邻的两个配体阴离子 L^- 上的两个桥羟基氧原子和两个氮原子配位形成四配位的近似的平面正方形构型,其中 $\text{Cu}(1)$ 到平面 $\text{O}(2)-\text{O}(3)-\text{N}(5)-\text{N}(4)$ (平均偏差 0.009 84 nm) 的距离为 0.003 34 nm; $\text{Cu}(2)$ 到平面 $\text{O}(1)-\text{O}(3)-\text{N}(6)-\text{N}(1)$ (平均偏差 0.001 14 nm) 的距离为 0.015 22 nm; $\text{Cu}(3)$ 到平面 $\text{O}(1)-\text{O}(2)-\text{N}(3)-\text{N}(2)$ (平均偏差 0.019 25 nm) 的距离为 0.010 86 nm. $\text{Cu}-\text{O}$ 键长在 0.191 8(5)~0.194 2(5) nm 之间, $\text{Cu}-\text{N}$ 键长比 $\text{Cu}-\text{O}$ 稍长在 0.196 3(6)~0.199 9(6) nm 之间,两种键长均在经典的 $\text{Cu}-\text{O}$ 和 $\text{Cu}-\text{N}$ 键长范

围之内.三个 Cu^{2+} 离子通过三个配体上羟基氧原子桥联形成 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ 交替的六元杂环结构,同时三个配体通过与 Cu^{2+} 离子配位使配合物阳离子形成—金属—配体—金属—交替组成的轮状结构.一个 ClO_4^- 上的 $\text{O}(12)$ 和 $\text{O}(13)$ 分别与 $\text{Cu}(2)$ 和 $\text{Cu}(3)$ 存在弱作用 [$\text{Cu}(2)-\text{O}(12)$ 距离为 0.025 31(7) nm; $\text{Cu}(3)-\text{O}(13)$ 距离为 0.026 05(12) nm],这种弱作用的存在是晶体更加紧凑而稳定,而另两个 ClO_4^- 游离在晶格之中.

表 2 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$ 的主要键长 (nm) 和键角 ($^\circ$)

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) of complex $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$

Bonds	Length/nm	Bonds	Length/nm
$\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$	0.1933(5)	$\text{Cu}(2)-\text{N}(1)$	0.198 0(6)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$	0.1918(5)	$\text{Cu}(2)-\text{N}(6)$	0.197 0(6)
$\text{Cu}(1)-\text{N}(4)$	0.1999(6)	$\text{Cu}(3)-\text{O}(1)$	0.193 9(4)
$\text{Cu}(1)-\text{N}(5)$	0.1983(6)	$\text{Cu}(3)-\text{O}(2)$	0.194 2(5)
$\text{Cu}(2)-\text{O}(1)$	0.1931(4)	$\text{Cu}(3)-\text{N}(3)$	0.196 3(6)
$\text{Cu}(2)-\text{O}(3)$	0.1923(5)	$\text{Cu}(3)-\text{N}(2)$	0.198 6(6)
$\text{Cu}(2)\cdots\text{O}(12)$	0.2531(7)	$\text{Cu}(3)\cdots\text{O}(13)$	0.260 5(12)
Bond angles	Values($^\circ$)	Bond angles	Values($^\circ$)
$\text{O}(2)-\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$	97.2(2)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(2)-\text{O}(3)$	91.8(2)
$\text{N}(5)-\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$	84.5(2)	$\text{N}(6)-\text{Cu}(2)-\text{O}(3)$	85.3(3)
$\text{N}(5)-\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$	175.9(2)	$\text{N}(6)-\text{Cu}(2)-\text{O}(1)$	171.4(3)
$\text{N}(4)-\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$	171.7(3)	$\text{N}(1)-\text{Cu}(2)-\text{O}(3)$	170.3(2)
$\text{N}(4)-\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$	86.0(2)	$\text{N}(1)-\text{Cu}(2)-\text{O}(1)$	86.3(2)
$\text{N}(4)-\text{Cu}(1)-\text{N}(5)$	92.8(3)	$\text{N}(1)-\text{Cu}(2)-\text{N}(6)$	95.2(3)
$\text{O}(3)-\text{Cu}(2)-\text{O}(12)$	89.7(2)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(2)-\text{O}(12)$	101.2(3)
$\text{N}(6)-\text{Cu}(2)-\text{O}(12)$	86.8(3)	$\text{N}(1)-\text{Cu}(2)-\text{O}(12)$	100.0(3)
$\text{O}(2)-\text{Cu}(3)-\text{O}(1)$	94.84(19)	$\text{N}(3)-\text{Cu}(3)-\text{O}(2)$	86.7(3)
$\text{N}(3)-\text{Cu}(3)-\text{O}(1)$	175.0(3)	$\text{N}(2)-\text{Cu}(3)-\text{O}(2)$	162.3(2)
$\text{N}(2)-\text{Cu}(3)-\text{O}(1)$	85.4(2)	$\text{N}(2)-\text{Cu}(3)-\text{N}(3)$	94.6(3)
$\text{O}(1)-\text{Cu}(3)-\text{O}(13)$	92.5(3)	$\text{O}(2)-\text{Cu}(3)-\text{O}(13)$	103.0(3)
$\text{N}(3)-\text{Cu}(3)-\text{O}(13)$	82.5(4)	$\text{N}(2)-\text{Cu}(3)-\text{O}(13)$	94.6(3)

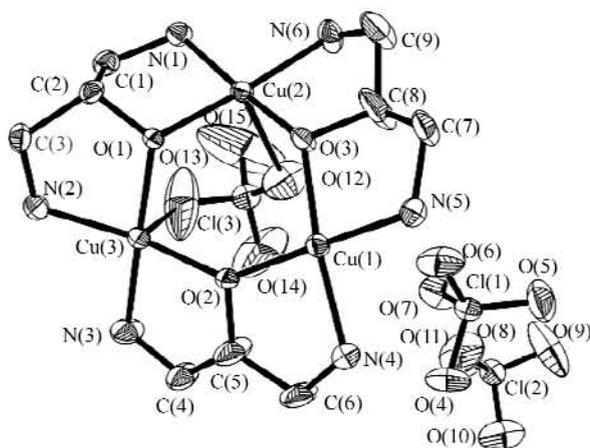


图 2 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$ 的晶体结构
Fig. 2 The crystal structure of the complex $[\text{Cu}_3(\text{L}^-)_3](\text{ClO}_4^-)_3$

参考文献:

- [1] Liu Huan, Zhou Hong, Pan Zhi Quan, et al. A self-assembled pentanuclear single-stranded helicate based on the square-planar coordination geometrics [J]. *Inorg Chem Commun*, 2007, 10: 805-807.
- [2] Zhou Hong, Peng Zheng He, Pan Zhi Quan, et al. Synthesis, crystal structure, electrochemical, EPR and magnetic properties of dinuclear complexes with an Okawa-style unsymmetrical diphenolato Schiff base macrocyclic ligand [J]. *Polyhedron*, 2007, 26: 3233-3241.
- [3] 张阳玲, 邱立, 曾慧玲, 等. 不对称大环配体硝酸钆(Ⅲ)三元配合物的合成与表征 [J]. *武汉工程大学学报*, 2008, 30(4): 39-41.
- [4] Liu Bo, Zhou Hong, Pan Zhi Quan, et al. Synthesis, crystal structure and properties of two macrocyclic dinuclear complexes [J]. *Trans Met Chem*, 2005, 30: 1020-1026.
- [5] Zhou Hong, Pan Zhi Quan, Zhang Han Ping, et al. Synthesis, crystal structure and properties of polyamine copper (II) complexes [J]. *Trans Met Chem*, 2006, 31: 163-168.
- [6] Bruker. SMART, SAINT, SADABS and SHELXTL (version 6. 10). Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2000.

Study on crystal structure of a new cyclic trinuclear copper complex

WU Hua-dong, MING Juan, ZHANG Hai-yan, HOU Bo-tao, WU Qi-feng, HU Xue-lei, PAN Zhi-quan

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074)

Abstract: A trinuclear copper substituted heterocyclic complex $[Cu_3(L)_3](ClO_4)_3$ ($L=2$ hydroxy 1, 3-propyldiamine) was prepared by the reaction of 2-hydroxy-1,3-propyldiamine with $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and characterized by X-ray crystal structural analysis. The crystal crystallizes in the triclinic system, space group $P-1$ with unit cell parameters $a=1.0491(2)$ nm, $b=1.0808(2)$ nm, $c=1.2467(2)$ nm, $\alpha=74.451(3)^\circ$, $\beta=70.635(3)^\circ$, $\gamma=63.661(3)^\circ$, $V=1.1829(3)$ nm³, $Z=4$, $R=0.0587$, $wR=0.1363$. In the complex cation, every one of the three copper ions adopted a square coordination configuration with two nitrogen atoms and two bridging oxygen atoms from two neighboring ligand, a six-membered heterocyclic structure was formed by the three copper ions and the three bridging oxygen atoms respectively from the three ligands.

Key words: trinuclear copper complex; metal heterocyclic complex; crystal structure

本文编辑:张 瑞