

文章编号: 1673-3851 (2013) 04-0595-05

杂三核配合物 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CuL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成和晶体结构

周晓俊, 邹 洋

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 金属配体 $[\text{CuL}]^-$ (H_2L =水杨醛缩甘二肽席夫碱) 和 MgSO_4 在水-甲醇混合溶液中合成了一个 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Mg}(\text{II})$ 杂核配合物 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CuL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。用元素分析、红外光谱等手段对标题配合物的组成和结构进行了表征。该配合物属于三斜晶系, 空间群是 $P-1$, 晶胞参数: $a=7.537(1)\text{\AA}$, $b=9.127(2)\text{\AA}$, $c=11.728(2)\text{\AA}$, $\alpha=73.55(1)^\circ$, $\beta=72.43(1)^\circ$, $\gamma=84.29(1)^\circ$ 。

关键词: 金属配体; 水杨醛缩甘二肽席夫碱; 氢键; 杂三核

中图分类号: O614.22 文献标志码: A

0 引言

在过去的 20 年, 杂核金属配合物受到广泛的关注。一般来说, 杂核金属配合物是由不同的金属离子和提供不同配位原子的有机配体(例如吡啶羧酸^[1]、氨基酸^[2]、CN 基团^[3]等)通过自组装形成的。由于这类配合物在催化^[4], 氮气储存^[5], 光致发光^[5], 磁性^[6-7], 半导体^[8]方面的潜在应用, 以及拥有新颖的拓扑结构和结构多样性^[9-12], 目前已成为功能材料研究热点之一。

另一方面, 水杨醛氨基酸席夫碱类金属配合物无论是作为抗癌药物^[13]还是作为抗菌药物^[14]或是 O_2 载体^[15]等都具有很重要的研究意义。已经报道了许多由水杨醛及其衍生物和氨基酸(例如 L-丝氨酸^[16]、L-丙氨酸^[17]、甘氨酸^[18]、L-缬氨酸^[18]、L-苯丙氨酸^[18])形成的 Schiff 碱配合物。而水杨醛及其衍生物与二肽合成的席夫碱配合物报道的比较少^[19-20]。

作为构筑基团的金属配体 $[\text{CuL}]^-$ (H_2L =水杨醛缩甘二肽席夫碱) 具有以下特点(图 1):(a) $[\text{CuL}]^-$ 中含有两个螯合五元环和一个螯合六元环,

形成了刚性平面结构, 有利于构筑稳定的配合物;(b)金属配体中存在两种路易斯碱配位基团: 羧基(A)和羰基(B)。基团 A 不仅仅可以和 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子配位形成金属配体, 而且还可以和其他金属离子配位, 易于构筑杂核金属的自组装体系; 基团 B 有利于 $[\text{CuL}]^-$ 和其他金属离子的连接(c)金属配体中的肽键, 酚和羧基基团具有较强的形成氢键的能力, 这个在超分子化合物的自组装中起着重要的作用^[21];(d)金属配体易于构筑杂核金属自组装系统: L 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 以 ONNO 模式配位, 未配位的羧基和羰基氧原子可以作为潜在的配位原子和其他的金属离子配位, 从而促使杂核金属配合物的形成。

例如已经报道的(a)以 3-羧基水杨醛与甘二肽形成的 Schiff 碱配体 H_4L (H_4L =3-羧基水杨醛缩甘二肽) 把过渡金属离子 Cu^{2+} 和碱土金属离子 Ca^{2+} 通过酚氧和羧氧原子桥联在一起形成了桥连四核配合物^[19](b)以 5-溴水杨醛与甘二肽形成的合成的二肽 Schiff 碱配体 H_3L (H_3L =5-溴水杨醛缩甘二肽), 把过渡金属离子 Cu^{2+} 和碱土金属离子 Sr^{2+} 通过氧和碳、氮原子连接形成梯状的杂核配合物^[20]。

收稿日期: 2012-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20901067); 浙江省自然科学基金资助项目(Y4080342)

作者简介: 周晓俊(1985—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 研究方向为金属有机框架的设计合成和吸附性能研究。

通信作者: 邹 洋, 电子邮箱: zouyang@zstu.edu.cn

这里主要报道 Cu(II)-Mg(II) 杂核化合物 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CuL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成和晶体结构。

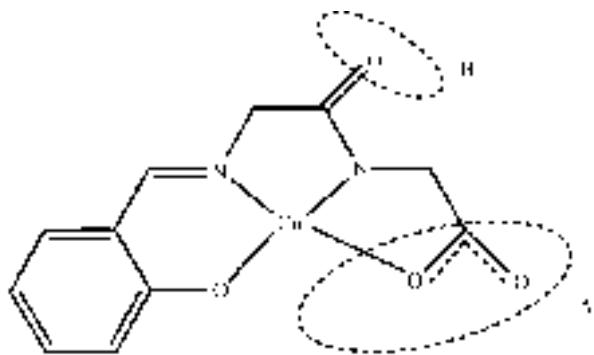


图 1 金属配体 $[\text{CuL}]^-$ 的示意图

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:Nicolet 400 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片, $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$);元素分析仪 Perkin-Elmer CHN-2 400;PXRD Bruker D8。

试剂:水杨醛,甲醇,LiOH· H_2O ,双甘氨二肽,氢氧化钠,Cu(NO_3)₂·3H₂O,硫酸镁,所用试剂均为商品购买,分析纯;所用水为蒸馏水。

1.2 配体的合成

水杨醛 10 mmol(1.221 g), 双甘氨二肽 10 mmol(1.324 g), 溶于 $V_{\text{甲醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$ 的 40 mL 混合溶液中, 加入 LiOH· H_2O 20 mmol(0.420 g), 溶液呈黄色, 在室温搅拌 1.5 h 后, 旋转蒸干得到配体 H₂LLi, 称重, 产量 1.99 g, 产率 82%。

1.3 配合物的合成

取上述配体放入烧杯中, 加入 Cu(NO_3)₂·3H₂O 10 mmol(2.416 g), $V_{\text{甲醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$ 的混合溶液 40 mL, 继续搅拌 10 min, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 9~11, 此时溶液变成紫色, 得到金属配体 $[\text{CuL}]^-$ 。然后加入 $V_{\text{甲醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$ 的混合溶液至 100 mL, 取 10 mL 溶液与 MgSO₄ 10 mmol(1.204 g) 反应, 室温下搅拌 3 h。再将混合溶液过滤, 将滤液放至于室温下采用缓慢挥发法生长晶体。大约一周, 得到紫色晶体, 过滤干燥, 称重, 产量 0.58 g, 产率为 76%。元素分析理论值(%): C, 34.65; H, 4.46; N, 7.35; 实验值(%): C, 34.2; H, 4.27; N, 7.15。

1.4 晶体结构分析方法

选择适合于单晶测试的 0.10 mm×0.15 mm×0.20 mm 的单晶粘在毛细玻璃丝上, 置于带有石墨单色器的 Bruker Smart CCD 衍射仪上, 采用 Mo-

K α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)和 ω 扫描方式在 293 K 收集衍射数据, 结构由直接法解出, 以差值傅立叶法定出非氢原子的坐标, 并以各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正, 氢原子坐标只参与结构因子计算, 不参与修正。最终的偏离因子为 $R=0.0356$, $wR=0.0896$, ($w=1/\sigma^2(F_o)^2+(0.1239P)^2$), $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.03$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.000$ 。最终差值电子云度的最高峰为 $0.42e/\text{\AA}^3$, 最低峰为 $-0.52e/\text{\AA}^3$ 。所有计算均采用 SHELX-97 程序包完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

标题配合物属于三斜晶系, 空间群为 P-1。所获得单晶的 CCDC(Cambridge Crystallographic Date Centre) 编号为 903429。其晶体学数据见表 1, 部分键长和键角见表 2。晶体结构如图 2 所示。Cu(II) 配位环境近似于平面四边形, 去质子的配体和 Cu 1 通过和一个酚氧原子 O1, 一个去质子的酰胺氮原子 N2, 一个亚氨基的氮原子 N1, 一个羧基氧原子 O4 配位。C7-N1 的键长是 $1.281(3) \text{ \AA}$, 比通常的 C-N 双键要短; C8-N1 的键长是 $1.465(3) \text{ \AA}$, 这个与席夫碱 II 型的值吻合较好^[22]。Cu1 和平面四

表 1 标题配合物的晶体学数据

分子式	$C_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{Cu}_2\text{Mg}$
Formula weight	761.92
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a(Å)	7.537(1)
b(Å)	9.127(2)
c(Å)	11.728(2)
$\alpha(\text{Å})$	73.55(1)
$\beta(\text{Å})$	72.43(1)
$\gamma(\text{Å})$	84.29(1)
V[\AA^3]	737.6(2)
Z	1
$D_{\text{calc}}/(\text{g}/\text{cm}^{-3})$	1.715
θ range for data collection/(°)	1.9~29.5
$\mu_{\text{MoK}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	1.545
F(000)	392
Crystal size/mm ³	0.10×0.15×0.20
Index ranges	$-10 \leqslant h \leqslant 10$; $-12 \leqslant k \leqslant 12$; $-16 \leqslant l \leqslant 16$
Reflections collected	10 038
Independent reflections	3 984 ($R_{\text{int}}=0.026$)
Observed reflections	3 235
Goodness-of-fit on F^2	1.03
$R_1, wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0356, 0.0896

边形端点上的四个配位原子 N1,N2,O3,O1 几乎是共平面的。O1-Cu1-N2 的键角是 175.38(9) $^{\circ}$, 近似于直线

(见表 2)。苯环[C1-C6]和 C1,C6,C7,N1,O1,Cu1 组成的螯合环几乎是共平面的, 二面角为 4.05(8) $^{\circ}$ 。

表 2 标题配合物的部分键长(Å)和键角(°)

键长 (Å)	键长 (Å)
Cu(1)-O(1)	1.878(2)
Cu(1)-O(3)	1.981(2)
Mg(1)-O(4)	2.091(2)
Mg(1)-O(1s)	2.069(2)
N(1)-C(8)	1.465(3)
键角 (°)	键角 (°)
O(1)-Cu(1)-O(3)	96.94(7)
O(1)-Cu(1)-N(1)	96.02(8)
O(1)-Cu(1)-N(2)	175.38(9)
O(4)-Mg(1)-O(4) ^{#a}	180.00
O(1s)-Mg(1)-O(2s)	89.20(8)
O(1s)-Mg(1)-O(2s) ^{#a}	90.80(8)
O(2s)-Mg(1)-O(4)	88.53(8)
O(2s)-Mg(1)-O(2s) ^{#a}	180.00
O(1s) ^{#a} -Mg(1)-O(4)	89.90(7)
O(4)-Mg(1)-O(4) ^{#a}	180.00

symmetry codes: #a: 1-x, 1-y, 1-z

表 3 标题配合物的氢键键长(Å)和键角(°)

D-H…A	d(D…H)	d(H…A)	d(D…A)	$\angle DHA$
O(1s)-H(1sc)…O(2) ^{#a}	0.850	2.06	2.788(3)	144
O(1s)-H(1sa)…O(3) ^{#b}	0.850	1.91	2.702(3)	154
O(2s)-H(2sc)…O(2w)	0.850	1.91	2.747(3)	167
O(2s)-H(2sb)…O(1w) ^{#c}	0.850	2.17	2.755(3)	126
O(1w)-H(1wd)…O(2) ^{#a}	0.850	2.19	2.788(3)	128
O(1w)-H(1wb)…O(1) ^{#b}	0.850	2.02	2.817(3)	157
O(2w)-H(2wb)…O(2s) ^{#d}	0.850	2.37	3.055(3)	138
O(2w)-H(2wa)…O(2) ^{#e}	0.850	1.96	2.791(3)	166

symmetry codes: #a: -x+1, 2-y, -z+1; #b: 1-x, 1-y, 1-z; #c: -1+x, y, z; #d: -x, -y+1, -z+1; #e: x, y-1, z

Mg(II)的配位数是 6, 与来自水分子的 4 个氧原子(O4、O4ⁱ、O2sⁱ、O2s), 羰基的两个氧原子(O1sⁱ、O1s)配位形成八面体构型, 其中, Mg(II)处于八面体的中心, O4、O4ⁱ、O2sⁱ、O2s 构成赤道平面, O1sⁱ、O1s 位于轴向位置。Mg-O 键长位于 2.069(2) 到 2.101(2) Å 的范围。配位水分子(O1s)和酰胺氧(O2)以及羰基氧原子(O3)之间存在氢键, 形成了沿着 a 轴方向的一维链(图 3)。链与链之间通过未配位水分子(O1w, O2w)和配体中的氧原子(O1, O2)以及配位水分子(O2s)之间的氢键形成二维网状结构(如图 4, 表 3)。

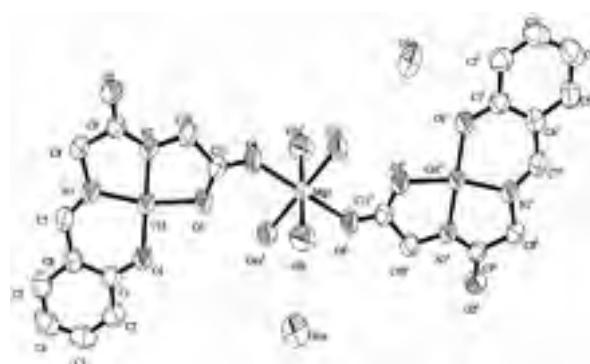


图 2 标题配合物的 ORTEP 图(几率 50%)

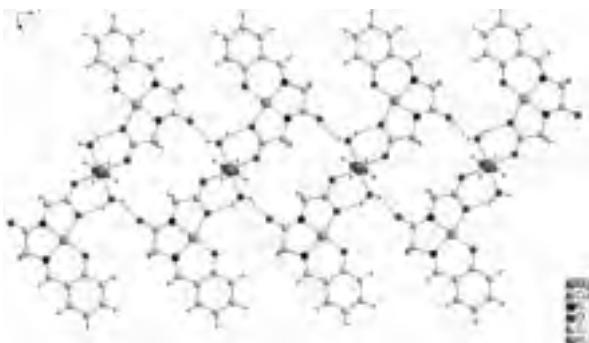


图3 标题配合物的氢键连接的沿着a轴的一维链(虚线代表氢键)

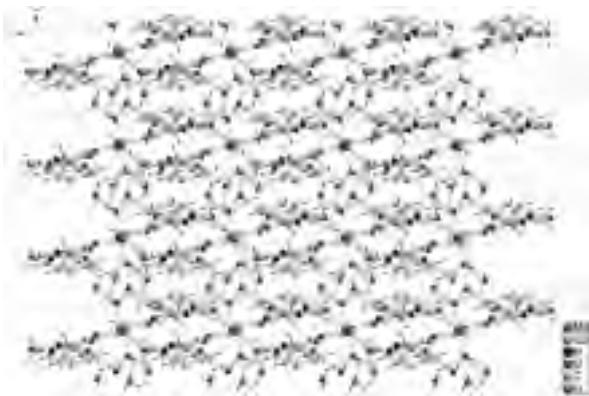


图4 一维链和未配位的水分子通过氢键连接成二维结构(虚线代表氢键)

2.2 红外光谱分析

标题配合物的红外光谱数据如表4所示。吸收峰 3411 cm^{-1} 归属于O-H的伸缩振动峰。在席夫碱中,C=N的伸缩振动发生在 1650 cm^{-1} ,当与铜离子发生反应之后,相应的伸缩振动移动到 1642 cm^{-1} ,表明了亚胺的氮原子与铜离子的配位;吸收峰 1525 cm^{-1} 归属于环外的C=C的振动,当与铜离子发生反应之后,相应的振动移动到 1534 cm^{-1} 。在 $\text{Na}[\text{CuL}^1]$ 中,羧基的对称伸缩振动峰从 1422 cm^{-1} 移动到 1404 cm^{-1} ,而标题配合物的相应振动峰移动到 1386 cm^{-1} ,这个表明了羧基基团与镁发生了配位。

表4 $\text{H}_2\text{L}^1\text{Li}, \text{Na}[\text{CuL}^1], [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CuL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱

化合物	$\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$	$\text{V}_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\text{V}_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\text{C}=\text{C}$ (conj)
$\text{H}_2\text{L}^1\text{Li}$	1 655	1 596	1 423	1 526
$\text{Na}[\text{CuL}^1]$	1 645	1 613	1 403	1 534
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CuL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1 643	1 595	1 386	1 539

3 结 论

由包含甘二肽的席夫碱配体合成了一种杂核化

合物 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CuL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。配体先和 Cu^{2+} 配位形成刚性平面结构 $[\text{CuL}]^-$,然后通过羧基氧原子和 Mg^{2+} 自组装构筑一个三核分子单元 $[\text{Mg}(\text{CuL})_2]$,三核分子单元之间通过氢键形成二维网状结构;该配合物属于三斜晶系,空间群是P-1。

参 考 文 献:

- [1] Robson R. A net-based approach to coordination polymers[J]. Dalton Trans, 2000, 21: 3735-3744.
- [2] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. Science, 2005, 309 (5743): 2040-2042.
- [3] Liu Y L, Kravtsov V C, Larsen R, et al. Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities[J]. Chem Commun, 2006, 14: 1488-1490.
- [4] Xu Y J, Lin L Q, Kanai M, et al. Catalytic asymmetric ring-opening of meso-aziridines with malonates under heterodinuclear rare earth metal schiff base catalysis[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(15): 5791-5793.
- [5] Wei Z Q, Yue S T, Wang N, et al. Construction of a porous Na-Cd mixed metal-organic framework based on biphenyl-4, 4'-dicarboxylate and benzotriazole [J]. Monatsh Chem, 2012, 143(3): 421-425.
- [6] Wang G L, Yang X L, Zhang J, et al. The syntheses of 3d-3d mixed heterometallic coordination polymers with magnetic properties[J]. Inorg Chem Commun, 2008, 11 (12): 1430-1432.
- [7] Martínez-Lillo J, Delgado F S, Ruiz-Pérez C, et al. Heterotrimetallic oxalato-bridged $\text{Re}^{\text{IV}}2\text{M}^{\text{II}}$ complexes($\text{M}=\text{Mn, Co, Ni, Cu}$): synthesis, crystal structure, and magnetic properties[J]. Inorg Chem, 2007, 46 (9): 3523-3530.
- [8] Singh N H, Prasad A, Sinha R K. Synthesis, characterization and conducting properties of complex salts and heterobimetallic coordination polymers of the cyanodithiocarbonato ligand[J]. Inorg Chem Commun, 2006, 9(10): 1058-1062.
- [9] Wang G L, Yang X L, Liu Y, et al. A 3d-3d heterometallic organic framework consisting of two cross-linked coordination polymers[J]. Inorg Chem Commun, 2008, 11(7): 814-817.
- [10] Ren P, Shi W, Cheng P. Synthesis and characterization of three-Dimensional 3d-3d and 3d-4f heterometallic coordination polymers with high thermal stability [J]. Cryst Growth Des, 2008, 8(4): 1097-1099.
- [11] Kitaura R, Onoyama G, Sakamoto H, et al. Immobi-

- lization of a metallo schiff base into a microporous coordination polymer[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(20): 2684-2687.
- [12] Huang Y G, Wu M Y, Lian F Y, et al. Two fold interpenetration corrugated brick wall frameworks of 3d-4f heterometallic coordination polymers [J]. Inorg Chem Commun, 2008, 11(8): 840-842.
- [13] 陈春华, 陆茜. L-半胱氨酸席夫碱及其铜、锌配合物的合成及表征[J]. 湖北化工, 1998(5): 18-19.
- [14] 冯小珍, 夏金虹, 刘峰. 双核铜(II)-β-丙氨酸缩水杨醛席夫碱配合物的合成及其性质[J]. 桂林工学院学报, 2007, 27(4): 562-564.
- [15] Casella L, Gullotti M. Synthesis, stereochemistry and oxy-genation of cobalt(II)-pyridoxal model complexes: a new family of chiral dioxygen carriers [J]. Inorg Chem, 1986, 25(9): 1293-1303.
- [16] Gruning C, Schmidt H, Rehder D. A water-soluble, neutral {aqua-V^V}₂ complex with a biomimetic ONO ligand set[J]. Inorg Chem Commun, 1999, 2(2): 57-59.
- [17] Garcia-Raso A, Fiol J J, Lopez-Zafra A, et al. Synthesis of Zn N-salicylidene-L-aminoacidatos: X-ray structure of [(N-salicylidene-L-alaninato) aqua zinc(II)].
- 0.25H₂O and [(N-salicylidene-L-valinato) aqua] zinc(II)[J]. Polyhedron, 2000, 19(6): 673-680.
- [18] Mondal S, Rath S P, Rajak K K, et al. A family of (N-Salicylidene-α-amino acidato)vanadate esters incorporating chelated propane-1, 3-diol and glycerol: synthesis, structure, and reaction[J]. Inorg Chem, 1998, 37(8): 1713-1719.
- [19] 苏扬, 瞿双全, 倪春林, 等. 过渡金属碱土金属铜钙四核配合物 Cu₂Ca₂L₂(H₂O)₆ · 2H₂O 的合成和晶体结构[J]. 无机化学学报, 2004, 20(7): 846-848.
- [20] Zou Y, Jiang Y Z. A ladder-like coordination polymer [Sr(H₂O)₄(CuL)₂] · (CuL) · 2.25H₂O constructed from metallo-ligand Na[CuL] and Sr(NO₃)₂: crystal structure and ESR study [J]. J Inorg Organomet Polym, 2011, 21(1): 165-170.
- [21] Zou Y, Liu W L, Gao S, et al. A novel molecular ladder structure of Cu(II)-Ba(II) coordination polymer exhibiting ferromagnetic coupling[J]. Chem Commun, 2003(23): 2946-2947.
- [22] Ueki T, Ashida T, Sasada V, et al. Crystal structure of N-salieylideneglycinatoaqueoopper(II) tetrahydrate [J]. Acta Crystallogr Sect B: Struct Sci, 1969, 25(2): 328-335.

Synthesis and Crystal Structure of Heterotrinuclear Complex



ZHOU Xiao-jun, ZOU Yang

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Metal ligand $[\text{CuL}]^-$ (H_2L =salicylaldehyde dipeptide Schiff base) and MgSO_4 synthesize a Cu(II)-Mg(II) heteronuclear complex $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CuL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in water-methanol mixed solution. This paper characterizes the composition and structure of the title complex with elemental analysis and infrared spectroscopy. This complex belongs to triclinic system. Space group is P-1. Cell parameters are $a=7.537(1)\text{\AA}$, $b=9.127(2)\text{\AA}$, $c=11.728(2)\text{\AA}$, $\alpha=73.55(1)^\circ$, $\beta=72.43(1)^\circ$ and $\gamma=84.29(1)^\circ$.

Key words: metal ligand; salicylaldehyde dipeptide Schiff base; hydrogen bond; heterotrinuclear

(责任编辑:许惠儿)