

喹啉端基开链冠醚配位铜 (II) 化合物的晶体结构^{*}

王立格¹⁾ 苏成勇²⁾ 康北笙²⁾ 张 帧²⁾

(1) 广西师范大学化学系, 桂林 541004; 2) 中山大学化学与化学工程学院)

关键词 铜配合物, 开链冠醚配体, 晶体结构, 喹啉

分类号 O 614. 8

自 1978 年利用 X 射线单晶衍射方法, 确定铜蓝蛋白的活性中心是铜离子, 它与 2 个组氨酸残基的氮原子、1 个蛋氨酸残基的醚硫原子和 1 个半胱氨酸残基的巯基硫原子形成畸变的四面体^[1]以来, 人们合成了许多带杂环配位端基的配体, 例如带咪唑、苯并咪唑、吡啶、吡唑等配位端基的开链冠醚类化合物^[2], 并与铜离子反应, 进行模拟研究. 本文合成了带喹啉配位端基的 S N O 杂开链化合物 L^[3], 探讨它与铜 (II) 的配位性质, 并报道配合物的

晶体结构. 配体 L 的结构式为



将等摩尔量的配体 L 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于乙腈和无水乙醇中, 混合均匀, 并于室温静置数天后, 析出绿色晶状配合物, 产率为 45%. 元素分析 (w % , 括号中的数据为理论值, $\text{CuC}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): C 44. 42 (44. 18), H 3. 81 (3. 71), N 9. 31 (9. 37), 确定其组成为

X 射线单晶结构分析表明, 配合物的晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数: $a = 0. 819 8(3) \text{ nm}$, $b = 1. 888 1(4) \text{ nm}$, $c = 1. 571 9(3) \text{ nm}$, $U = 93. 34(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2. 428 9(10) \text{ nm}^3$, $d_c = 1. 635 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 11. 28 \text{ cm}^{-1}$, 可观察衍射点为 2 246 个, $R = 0. 045$, $R_w = 0. 047$.

配合物由阳离子 $[\text{CuL}(\text{NO}_3)]^+$ 、阴离子 NO_3^- 和 1 个 H_2O 分子组成, 其分子结构如图 1 所示, Cu(II) 呈畸变的四方锥构型, 配体的 2 个 S 和 2 个 N 在赤道平面上分别取对位位置

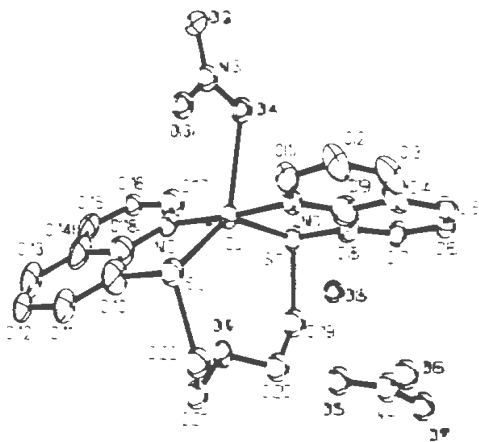


图 1 $[\text{CuL}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图
Fig. 1 Molecular structure of $[\text{CuL}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

^{*} 国家自然科学基金 (29671035) 和广东省自然科学基金 (970155) 资助项目

收稿日期: 1998-07-21 王立格, 男, 54 岁, 副教授, 现为中山大学客座教授

与 Cu(II) 配位, Cu—S 键长分别为 0.240 8(2) 和 0.236 6(2) nm, Cu—N 键长分别为 0.198 2(5) 和 0.197 8(5) nm. 在轴向位置上, 顶点由 1 个 NO₃⁻ 中的 O(4) 原子所占据, Cu—O(4) 距离为 0.236 0 nm. 键角 S(1)—Cu—S(2) 为 142.0(8)°, N(1)—Cu—N(2) 为 175.7(2)°. 这表明配合物中 Cu(II) 的配位环境类似于铜蓝蛋白中铜的配位环境, 结合红外数据, 证明分子中 1 个 NO₃⁻ 为单齿配位, 另 1 个为独立负离子.

另外, Cu(II) 的另 1 轴向方向与醚氧 O(1) 存在着弱的相互作用, Cu—O(1) 的距离为 0.288 6(2) nm, 因此 Cu(II) 的配位多面体又可看作畸变的八面体. 构型上的畸变是由于发生 Jahn-Teller 效应的结果. 配合物的电子结构性质和电化学特性研究正在进行中.

参 考 文 献

- 1 Colman P M, Freeman H C, Guss J M, et al. X-ray crystal structure analysis of plastocyanin at 2.7 resolution. *Nat*, 1978, 272: 319
- 2 Bouwman E, Driessen W L, Reedijk J. Model systems for type I copper proteins: structures of copper coordination compounds with thioether and azole-containing ligand. *Coordination Chem Rev*, 1990, 104: 143
- 3 苏成勇, 李代柯, 曾望珍, 等. 杂环端基开链化合物的合成及其与 Cu(II) 的作用. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1998, 37 (3): 122

Crystal Structure of a Copper (II) Complex with an Acyclic Ligand Bearing Quinoline as Terminal Groups

Wang Lige^{*} Su Chengyong Kang Beisheng Zhang Cheng

Abstract Complex [CuL(NO₃)]NO₃·H₂O with acyclic ligand L bearing quinoline as terminal groups has been synthesized. Structure analysis showed that the copper (II) ion is in a distorted square-pyramidal geometry with two quinoline nitrogen atoms and two thioether sulfur atoms in the equatorial sites and one of the nitrate oxygen atoms in the axial site. The vacant axial site has weak interaction with the ethereal oxygen atom.

Keywords copper complex, open-chain crown ether ligand, crystal structure, quinoline

^{*} Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China