

配合物 $\text{Cu}(3,5\text{-DMBA})_2(\text{phen})$ 的合成、晶体结构及电化学性质

李昶红^{*1} 何晓梅¹ 杨颖群² 李 薇²

¹湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

²衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 铜(II)配合物; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)08-1449-04

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Complex $\text{Cu}(3,5\text{-DMBA})_2(\text{phen})$

LI Chang-Hong^{*1} HE Xiao-Mei¹ YANG Ying-Qun² LI Wei²

¹Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

²Department of Chemistry and materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: A copper(II) complex $\text{Cu}(3,5\text{-DMBA})_2(\text{phen})$ has been synthesized by self-assembly of 3,5-dimethylbenzoic acid, 1,10-phenanthroline and copper perchlorate. Crystal data for this complex: Monoclinic, space group $C2/c$ with $a=2.348\ 3(5)$ nm, $b=0.984\ 4(2)$ nm, $c=1.138\ 4(2)$ nm, $\beta=103.02(3)^\circ$, $V=2.563\ 9(9)$ nm³, $D_c=1.404$ g·cm⁻³, $Z=4$, $F(000)=1\ 124$, final GooF=1.051, $R_1=0.035\ 0$, $wR_2=0.099\ 8$. The crystal structure shows that the copper atom is coordinated with two oxygen atoms from two 3,5-dimethylbenzoic acids and two nitrogen atoms from the 1,10-phenanthroline, forming a square-planar structure. The result of the cyclic voltametric behavior analysis shows that the electron transfer in electrode reaction is quasi-reversible. CCDC: 650387.

Key words: copper(II) complex; crystal structure; electrochemical property

羧基有单齿、螯合、桥联等多种配位形式, 羧酸配合物具有丰富的拓扑结构, 在磁学、分子印迹、生物、光学、催化等诸多领域有广泛的应用前景^[1,2]。迄今为止, 人们合成一系列羧酸配合物, 并对其性能进行了研究。沈良等人合成了苯甲酰苯丙氨酸配合物, 并测定和计算了配合物的磁矩^[3]; 王俊等人以邻苯二甲酸与乙酸铜的配合物为模板, 制备了印迹聚合物, 并对其色谱保留行为及结构类似物的识别性能进行了研究, 通过加入铜离子, 达到了间接识别邻苯二甲酸的目的^[4]; 尹富玲等人合成了去甲基斑蝥酸根桥联的双核铜配合物, 同时进行了抗肿瘤生

物活性研究^[5]。近年来, 我们用刚性芳香羧酸作为配体也合成了一些新颖结构的羧酸配合物, 如: 四核配合物 $[\text{Cu}_4\text{O}_4(\text{phen})_4(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、链状聚合物 $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2]_n$ 、 $[\text{Co}(\text{phen})(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 和 $[\text{Tb}(\text{PTA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (4,4'\text{-bipy})_2]_n$ 等, 并对它们进行了部分性能分析^[6-9]。为了进一步获得有关芳香羧酸配体构建金属有机配合物结构方面的信息, 我们在以前研究的基础上适当改变反应条件, 利用 3,5-二甲基苯甲酸作为配体与过渡金属铜离子反应, 合成了一个新配合物 $\text{Cu}(3,5\text{-DMBA})_2(\text{phen})$, 本文报道它的合成、晶体结

收稿日期: 2007-02-26。收修改稿日期: 2007-05-22。

湖南省教育厅基金资助(No.06C195); 衡阳师范学院青年骨干基金项目(No.2006)。

*通讯联系人。E-mail: lichanghong4444@126.com

第一作者: 李昶红, 男, 34 岁, 讲师, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学及功能材料性能研究。

构及其电化学性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:3,5-二甲基苯甲酸、邻菲咯啉、氢氧化钾均为分析纯,高氯酸铜(自制)^[10]。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4000~400 cm^{-1}),Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪, PE-2400(II)型元素分析仪,北京产 XT4 双目显微熔点测定仪,天津市兰力科化学电子技术有限公司 LK98 微机电化学分析系统。

1.2 配合物的合成

将 2 mmol 3,5-二甲基苯甲酸和 1 mmol 高氯酸铜混合在一起,溶于甲醇水混合溶剂中,用稀氢氧化钾调节溶液至 pH 接近中性。水浴加热回流反应 4 h,然后往混合溶液中加入 1 mmol 邻菲咯啉,继续反应 1 h。蒸干溶剂,得浅蓝色固体。固体用无水甲醇重结晶,十几天后析出适合于 X 射线单晶结构分析的蓝色晶体。元素分析按 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{CuN}_2\text{O}_4$, 计算值(%):C 66.47, H 4.83, N 5.17; 实测值(%):C 66.40, H 4.82, N 5.15。m.p.为 124~126.0 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰为

(cm^{-1}): 1 720(vs), 1 626(vs), 1 593(s), 1 530(s), 1 425(vs), 1 400(s), 1 271(m), 1 145(m), 928(m), 851(s), 762(m), 723(s), 677(m), 430(w), 415(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm \times 0.18 mm \times 0.16 mm 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。在 293(2) K 下用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071073$ nm),以 ω 扫描方式在 $2.25^{\circ}\leq\theta\leq 27.90^{\circ}$ 范围内共收集 9 548 个衍射点,其中 3 030 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.0318$),2 667 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[11]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[11],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.0350$, $wR_2=0.0954$; $w=1/[S^2(F_o^2) + (0.0644P)^2 + 0.1803P]$, 其中 $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$; $S=1.051$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=285 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-490 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:650387。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{CuN}_2\text{O}_4$	V / nm^3	2.563 9(9)
Formula weight	542.07	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.404
Color	Blue	Z	4
Size / mm	0.22 \times 0.18 \times 0.16	$F(000)$	1 124
θ range for data collection / ($^{\circ}$)	2.25~27.90	μ ($\text{Mo K}\alpha$) / mm^{-1}	0.891
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	9 548
Space group	$C2/c$	Independent reflections	3 030 ($R_{\text{int}}=0.0318$)
a / nm	2.348 3(5)	Final GooF	1.051
b / nm	0.984 4(2)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.035 0, 0.095 4
c / nm	1.1384(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.040 6, 0.099 8
β / ($^{\circ}$)	103.02(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	285, -490

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:配合物在 1 626 cm^{-1} 、1 400 cm^{-1} 处出现了羧基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,与自由配体 3,5-二甲基苯甲酸的 $\nu_{\text{as}}=1 672 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{s}}=1 418 \text{ cm}^{-1}$ 相比发生了明显的移动,说明配体中的羧基氧原子与铜(II)发生了配位。配合物中邻菲咯啉的特征吸收峰也发生了移动,分别从

1 421、853 和 739 cm^{-1} 附近移动到了 1 425、851 和 723 cm^{-1} ,说明邻菲咯啉的氮原子与 Cu(II)也发生了配位^[12]。以上分析与晶体测定结果是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1,晶胞见图 2,配合物的主要键长和键角列于表 2。

由图 1 可见,整个分子由 1 个铜离子,1 个 1,10-邻菲咯啉分子和 2 个 3,5-二甲基苯甲酸根所组成,结构分析表明分子存在对称中心,铜离子恰

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex

Cu(1)-O(1)#1	0.194 78(12)	O(1)-C(1)	0.127 9(2)	C(1)-C(2)	0.150 4(2)
Cu(1)-O(1)	0.194 79(12)	O(2)-C(1)	0.123 3(2)	C(2)-C(7)	0.138 5(3)
Cu(1)-N(1)#1	0.201 55(13)	N(1)-C(10)	0.132 9(2)	C(2)-C(3)	0.138 7(3)
Cu(1)-N(1)	0.201 55(13)	N(1)-C(14)	0.135 6(2)	C(3)-C(4)	0.138 8(3)
O(1)#1-Cu(1)-O(1)	95.95(8)	N(1)#1-Cu(1)-N(1)	81.73(8)	O(2)-C(1)-O(1)	123.14(17)
O(1)#1-Cu(1)-N(1)#1	91.68(6)	C(1)-O(1)-Cu(1)	104.20(11)	O(2)-C(1)-C(2)	120.81(17)
O(1)-Cu(1)-N(1)#1	169.48(5)	C(10)-N(1)-C(14)	118.24(14)	O(1)-C(1)-C(2)	116.05(16)
O(1)#1-Cu(1)-N(1)	169.48(5)	C(10)-N(1)-Cu(1)	129.04(12)	C(7)-C(2)-C(3)	119.45(16)
O(1)-Cu(1)-N(1)	91.68(6)	C(14)-N(1)-Cu(1)	112.68(10)	C(7)-C(2)-C(1)	120.51(17)

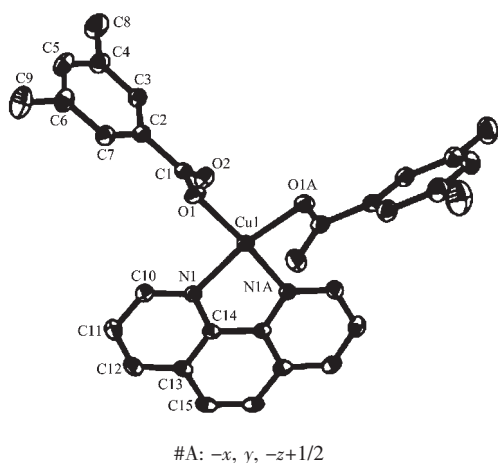


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

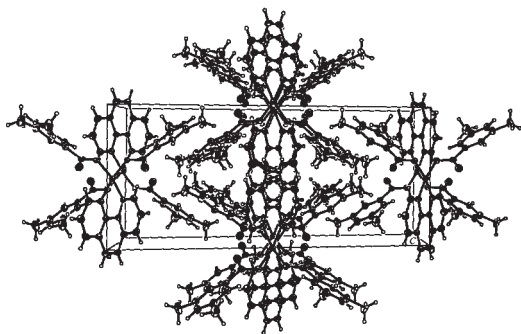


图 2 标题配合物在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing of the title complex in a cell

好处在结晶学的对称中心上。以铜离子为中心的配位原子来自 1 个 1,10-邻菲咯啉的 2 个氮原子及 2 个 3,5-二甲基苯甲酸根的 2 个羧基氧原子,构成了 1 个四配位的平面四边形结构。配体中的羰基氧并没有参与配位,这与配合物红外光谱在 1720 cm^{-1} 处存在羰基吸收峰相符。配合物键长 $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)=0.19479(12)\text{ nm}$, $\text{Cu}(1)\text{-O}(1\text{A})=0.19478(12)\text{ nm}$, $\text{Cu}(1)\text{-N}(1)=0.20155(12)\text{ nm}$ 和 $\text{Cu}(1)\text{-N}(1\text{A})=0.20155(12)\text{ nm}$, 说明 O(1)与 O(1A), N(1)与 N(1A)分别位于通过铜的对称轴的两边。又 $\text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(1\text{A})$, $\text{N}(1\text{A})\text{-Cu}(1)\text{-O}(1)$ 均为 $169.48(5)^\circ$, 说明 O(1)、O(1A)、N(1)和 N(1A)原子组成了以 Cu 原子为中心的平面四边形。分子具有 C_2 对称性,二次轴通过 Cu 原子,并将 phen 分子划分成左右对称的两部分。与铜配位的原子之间的键角为: $\text{O}(1)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1)$ $91.68(6)^\circ$ 、 $\text{N}(1\text{A})\text{-Cu}(1)\text{-O}(1\text{A})$ $91.68(6)^\circ$ 、 $\text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1\text{A})$ $81.73(8)^\circ$ 和 $\text{O}(1\text{A})\text{-Cu}(1)\text{-O}(1)$ $95.95(8)^\circ$, 总键角为 361.04° (接近 360°), 表明: O(1)、N(1)、N(1A)、O(1A)和 Cu(1)几乎在同一个平面上,其平面方程为: $18.5497x + 0.0000y + 10.9532z = 1.6660$, 它们到平面的距离分别为: 12.71 、 -13.97 、 13.97 和 -12.71 pm 。从配位原子与中心原子形成的键角还可以看出:前 2 个接近于 90° , 而后 2 个偏离 90° , 使得平面四边形结构发生变形。此外配位原子与中心原子键长分别为: O(1)-Cu(1) $0.19479(12)\text{ nm}$ 、O(1A)-Cu(1) $0.19478(12)\text{ nm}$ 、N(1A)-Cu(1) $0.20155(13)\text{ nm}$ 和 N(1)-Cu(1) $0.20155(13)\text{ nm}$ 前 2 个的键长较短, 而后 2 个的键长较长, 这可能是由于 2,2'-联吡啶的氮原子空间位阻影响的结果。通过以上分析可以看出 O(1)、O(1A)、N(1)和 N(1A)原子组成了以 Cu 离子为中心的近似平面平行四边形。

配合物中存在弱氢键作用,参与弱氢键的原子有:邻菲咯啉的碳原子及质子、3,5-二甲基苯甲酸的配位氧原子,其氢键参数分别为: $\text{C}(10)\text{-H}(10)\cdots\text{O}(1)$ $0.3054(2)\text{ nm}$, 112° 、 $\text{C}(15)\text{-H}(15)\cdots\text{O}(1)$ $0.3464(2)\text{ nm}$, 157° 。弱氢键作用有利于配合物的稳定。

2.3 配合物的循环伏安分析(CV)

图 3 为标题配合物的循环伏安图。采用三电极

体系, 玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、SCE 为参比电极, 以甲醇和水为溶剂, 配合物的浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 于室温下进行测定, 从 1.500~-1.200 V 进行扫描, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看, 仅有一对氧化还原峰, 其阳极峰和阴极峰的电位分别是 $E_{pa} = -0.248 \text{ V}$ 和 $E_{pc} = -0.433 \text{ V}$, 从 $\Delta E = 0.185 \text{ V}$ 可判别该配合物的电解过程为准可逆过程。

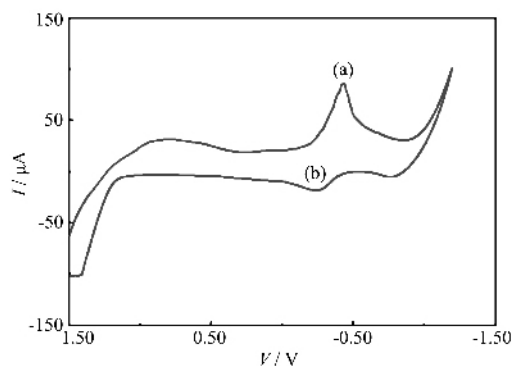


图3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T. *Science*, **2001**,**291**:1021~1023
- [2] Franck M, Christian S, Gerard F. *Chem. Commun.*, **2002**,**5**: 822~823
- [3] SHEN Liang(沈良), WANG Guo-Ping(王国平). *Chemical Research and Application*, **1998**,**10**(1):49~53
- [4] WANG Jun(王俊), LU Tian(吕恬), ZHAO Mei-Ping(赵美萍), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2006**, **27**(8):1566~1569
- [5] YIN Fu-Ling(尹富玲), SHEN Jia(申佳), ZOU Jia-Jia(邹佳嘉), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61** (4): 556~561
- [6] LI Wei, LI Chang-Hong, YANG Ying-Qun, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2006**,**25**(11):1331~1336
- [7] LI Wei, LI Chang-Hong, YANG Ying-Qun, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2006**,**25**(7):878~882
- [8] YANG Ying-Qun, LI Chang-Hong, LI Wei, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2006**,**25**(6):752~756
- [9] LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(11):2085~2089
- [10] Le X Y, Wu F H, Song F Y. *Chemical Reagents*, **1995**,**17**: 247~250
- [11] Sheldrick G M. *SHELXTL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany. **1997**.
- [12] Nakamota K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如). WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn.(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.