

草酸根桥联的双核铜(II)配合物 [Cu₂(phen)₂(H₂O)₂(μ₂-C₂O₄)](NO₃)₂ 的合成及晶体结构

卢文贯^{*,1} 潘育方² 彭翠红¹

(¹ 韶关学院化学系, 韶关 512005)

(² 广东药学院药理学系, 广州 510224)

关键词: 草酸; 双核铜(II)配合物; 晶体结构; 氢键; 芳环堆积

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0709-04

Synthesis and Crystal Structure of Oxalato-bridged Binuclear Copper(II) Complex [Cu₂(phen)₂(H₂O)₂(μ₂-C₂O₄)](NO₃)₂

LU Wen-Guan^{*,1} PAN Yu-Fang² PENG Cui-Hong¹

(¹Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan 512005)

(²Guangdong of College Pharmacy, Guangzhou 510224)

Abstract: A new binuclear copper(II) complex, [Cu₂(phen)₂(H₂O)₂(μ₂-C₂O₄)](NO₃)₂, has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis spectrum. Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction techniques. Crystal data: monoclinic, space group *P*₂₁/*c*, *a*=0.712 21(8) nm, *b*=1.170 93(14) nm, *c*=1.783 7(2) nm, β=111.828(2)°, and *V*=1.380 8(3) nm³, *D*_c=1.769 Mg·m⁻³, *Z*=2, *F*(000)=744, *R*₁=0.025 4, *wR*₂=0.069 5, *Gof*=1.077, Δρ=328~-455 e·nm⁻³. The complex is packed by one centrosymmetry binuclear copper(II) unit, oxalate dianion and NO₃⁻ anion. In the molecule structure of the title complex, two Cu(II) ions are bridged by oxalate dianion and each Cu(II) ions coordinates with two nitrogen atoms from 1,10-phenanthroline ligand and one oxygen atom from water to form a five-coordinate distorted square-pyramidal configuration. The hydrogen bonds are observed between coordinated water molecules and NO₃⁻ anions. The analysis of the crystal structure indicates that the complex has a two-dimensional stacking network structure, which is formed by intramolecular hydrogen bonds, intermolecular hydrogen bonds and stacking effect of aromatic ring. CCDC: 255345.

Key words: oxalic acid; binuclear copper(II) complex; crystal structure; hydrogen bond; stacking effect of aromatic ring

铜在生命体系中起着重要的作用。已发现许多金属酶和金属蛋白的活性部位均含有双核铜(II)结构单元,如血蓝蛋白(Hemocyanin)、酪氨酸酶、细胞色素C氧化酶(Cytochrome C Oxidase)等^[1]。它们由于电子传递而产生的磁相互作用对生物体的生理和催化作

用有着至关重要的影响,因而双核铜(II)配合物的设计、合成及酶的模拟研究引起了人们的极大兴趣^[2-4]。由于草酸根的特殊结构和配位的多样性,可以作为四齿、三齿、双齿和单齿配体与金属离子配位,所以草酸根桥联的多核配合物的设计、合成及性

收稿日期:2004-08-20。收修改稿日期:2005-03-03。

*通讯联系人。E-mail:lwg@sgu.edu.cn

第一作者:卢文贯,男,39岁,副教授;研究方向:配位化学。

质的研究对新型磁性材料的合成及生物体系中模型化合物的研究都有着重要的意义^[5-16]。本文以 1,10-邻菲啰啉为端基配体,以草酸根为桥联配体,合成了一个新的双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$,通过元素分析、红外光谱、电子光谱和 X-射线单晶结构分析确定了它的分子结构和晶体结构。该配合物的晶体结构尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

草酸、1,10-邻菲啰啉、硝酸铜及乙醇等均为市售分析纯试剂,直接使用。Vario EL CHNS-O 元素分析仪,Bruker EQUINOX-55 FTIR 红外光谱仪(4 000~370 cm^{-1} ,KBr 压片法),GBC-916 紫外-可见分光光度计(甲醇为溶剂),Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪。

1.2 标题配合物的合成

称取 0.396 g (2 mmol) 1,10-邻菲啰啉和 0.484 g (2 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,用 20 mL 乙醇/水(V/V, 1/1) 混合溶剂溶解。称取 0.126 g (1 mmol) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ 用 10 mL 蒸馏水溶解后,于搅拌下缓慢滴入上述溶液中,用 NaOH 溶液调节混合溶液的 pH=4。室温下继续搅拌 4 h,过滤,滤液静置 2 周后析出可供测试用的柱状蓝色单晶,即标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 的单晶。元素分析结果(括号内为计算值)%:C 42.35 (42.39),H 2.83 (2.72),N 11.46 (11.41)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.50 mm × 0.38 mm × 0.35 mm 的配合物单晶,于 293(2) K 下在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用 Mo K α 射线(0.071 073 nm),以 φ - ω 扫描方式在 $2.13^\circ < \theta < 27.10^\circ$ 范围内收集到 8 414 个衍射强度数据,其中 3 008 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.0155$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 2 663 个。对衍射数据进行了半经验吸收校正。晶体结构用 SHELXS-97 程序以直接法解出,用 SHELXL-97 程序以全矩阵最小二乘法修正结构,氢原子坐标由理论计算加入。表 1 给出了配合物的晶体学数据。

CCDC:255345。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the complex

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Cu}_2$	Absorption coefficient $\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.619
Formula weight	735.56	Crystal size / mm	0.50 × 0.38 × 0.35
Temperature / K	293(2)	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.13 to 27.10
Wavelength / nm	0.071 073	Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 10, -22 \leq l \leq 22$
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected / unique	8 414 / 3 008 [$R_{\text{int}}=0.0155$]
Space group	$P2_1/c$	Completeness to $\theta=27.10$	98.9 %
a / nm	0.712 21(8)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
b / nm	1.170 93(14)	Max. and min. transmission	0.601 1 and 0.498 2
c / nm	1.783 7(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
β / ($^\circ$)	111.828(2)	Data / restraints / parameters	3008 / 0 / 218
Volume / nm^3	1.380 8(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.077
Z	2	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0254, wR_2=0.0695$
Density (calculated) / ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.769	R indices (all data)	$R_1=0.0301, wR_2=0.0730$
$F(000)$	744	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	328 and -455

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和紫外-可见光谱

配合物于 1 646 cm^{-1} 处的强吸收峰、1 384 cm^{-1} 处的弱吸收峰及 851 cm^{-1} 处的弱吸收峰是桥联草酸根的特征吸收峰^[7,8,12,15],分别归属于 O-C-O 的反对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{as,COO}}$ 、对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{s,COO}}$ 和弯曲振动吸收峰 δ_{COO} ; 在 3 408 cm^{-1} 处出现宽吸收

峰,则表明配合物中存在较强的氢键。配合物中 1,10-邻菲啰啉芳环上峰向低波数方向移动 ($\delta_{\text{C-H}}$ 分别为 721,793 cm^{-1}),表明 1,10-邻菲啰啉芳环上的两个氮参与配位。

在配合物的紫外-可见光谱图中,于 220 nm 和 272 nm 处有两个强而尖锐的吸收带,于 693 nm 处有弱的宽吸收带。其中 220 nm 和 272 nm 处的吸收带可归属于荷移跃迁及 1,10-邻菲啰啉配体本身的

$\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。与游离态的 1,10-邻菲啰啉(229 nm、264 nm)相比,配合物中相应的吸收峰位置有一定的移动,且吸收强度减弱,这归因于 1,10-邻菲啰啉上的两个氮原子配位后芳环上的 p 电子云向 Cu^{2+} 方向移动,1,10-邻菲啰啉环的共轭性降低所致。在 693 nm 出现的弱的宽峰可归属为 D_{4h} 对称性下 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的自旋允许跃迁(${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$)^[17],文献^[8]报道的配合物 $[\text{Cu}(\text{tacn})]_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{ClO}_4)_2$ 具有对称的结构,两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子皆为变形四方锥构型,其电子光谱的吸收峰在 616 nm。本文合成的草酸根桥联配合物与上述草酸根桥联配合物结构相似,因而吸收光谱也应相近,根据文献^[8,15]报道,其 $d-d$ 跃迁应在 600 nm 附近。

2.2 晶体结构

标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 中配离子 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ 的结构图、配合物的二维堆积网络结构图分别示于图 1 和图 2,部分键长及主要键角列于表 2。

该晶体由中心对称的双核 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子单元、草酸根离子、硝酸根离子及 1,10-邻菲啰啉堆积而成。在双核 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子单元中,两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子通过草酸根离子桥联,形成中心对称构型,对称中心位于草酸根离子 C13-C13#1 键的中点处,铜(II)离子之间的距离

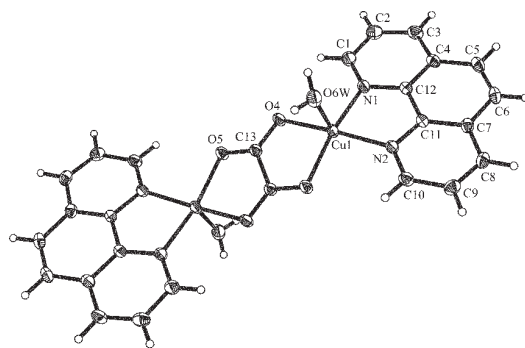


图 1 配离子 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ 的结构图

Fig.1 Structure of the $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ cation

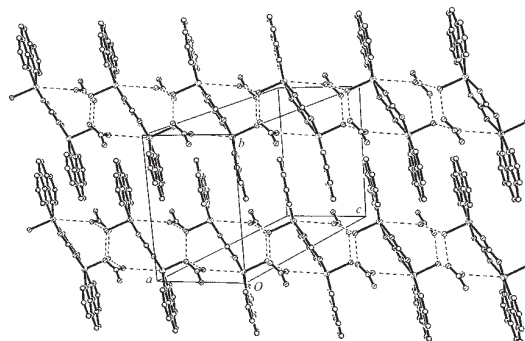


图 2 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 的二维堆积网络

Fig.2 Two-dimensional stacking network of the complex $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$

表 2 配合物中的部分键长及主要键角

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

Cu(1)-O(4)	0.197 36(12)	Cu(1)-O(5)#1	0.198 06(12)	Cu(1)-N(2)	0.199 39(15)
Cu(1)-N(1)	0.199 97(14)	Cu(1)-O(6W)	0.220 51(15)	C(1)-N(1)	0.132 8(2)
C(10)-N(2)	0.132 7(2)	C(11)-N(2)	0.136 0(2)	C(12)-N(1)	0.135 8(2)
C(13)-O(4)	0.125 0(2)	C(13)-O(5)	0.125 0(2)	C(13)-C(13)#1	0.154 2(3)
N(3)-O(3)	0.123 3(3)	N(3)-O(1)	0.124 5(3)	N(3)-O(2)	0.125 0(2)
O(5)-Cu(1)#1	0.198 06(12)	O(6W)···O(1)#2	0.281 3(2)	O(6W)···O(2)	0.280 8(2)
O(4)-Cu(1)-O(5)#1	85.10(5)	O(4)-Cu(1)-N(2)	170.17(6)	O(5)#1-Cu(1)-N(2)	94.95(6)
O(4)-Cu(1)-N(1)	94.27(5)	O(5)#1-Cu(1)-N(1)	162.26(6)	N(2)-Cu(1)-N(1)	82.68(6)
O(4)-Cu(1)-O(6W)	95.43(6)	O(5)#1-Cu(1)-O(6W)	93.63(6)	N(2)-Cu(1)-O(6W)	94.38(6)
N(1)-Cu(1)-O(6W)	104.07(6)	N(1)-C(1)-C(2)	121.69(19)	N(2)-C(10)-C(9)	122.51(17)
N(2)-C(11)-C(7)	123.33(15)	N(2)-C(11)-C(12)	116.34(15)	N(1)-C(12)-C(4)	123.30(16)
N(1)-C(12)-C(11)	116.40(14)	O(4)-C(13)-O(5)	126.18(15)	O(4)-C(13)-C(13)#1	116.83(18)
O(5)-C(13)-C(13)#1	116.99(17)	C(1)-N(1)-C(12)	118.47(15)	C(1)-N(1)-Cu(1)	129.32(13)
C(12)-N(1)-Cu(1)	112.20(11)	C(10)-N(2)-C(11)	117.98(15)	C(10)-N(2)-Cu(1)	129.63(12)
C(11)-N(2)-Cu(1)	112.37(11)	O(3)-N(3)-O(1)	120.64(19)	O(3)-N(3)-O(2)	119.7(2)
O(1)-N(3)-O(2)	119.63(19)	C(13)-O(4)-Cu(1)	110.62(10)	C(13)-O(5)-Cu(1)#1	110.30(10)
O(6W)-H(6B)···O(1)#2	171.2	O(6W)-H(6C)···O(2)	156.9		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+2, -y+1, -z+2$; #2: $-x+1, -y+1, -z+2$.

为 0.5140 nm。每个 Cu(II) 离子处于一个变形四方锥的配位环境中, 5 个配位原子分别来自于 1, 10-邻菲罗啉的 2 个氮原子(N1 和 N2)、草酸根桥上的 2 个氧原子(O4 和 O5#1) 和一个配位水分子上的氧原子(O6W), 其中配位水分子上的氧原子(O6W) 位于变形四方锥的顶点, 其余四个配位原子则构成了变形四方锥的底面, 轴向键长 Cu1-O6W 为 0.220 51(15) nm, 明显大于 Cu 与其它四个配位原子的距离[Cu1-O4 为 0.197 36(12) nm, Cu1-O5#1 为 0.198 06(12) nm, Cu1-N1 为 0.199 97(14) nm 及 Cu1-N2 为 0.199 39(15) nm], 底面对应的两对配位原子分别与 Cu(II) 离子基本共线 [键角 N1-Cu1-O5#1 和 N2-Cu1-O4 分别为 162.26(6)°、170.17(6)°, 都比较接近 180°], 四方锥的变形性还体现在 Cu(II) 离子周围的键角上, 由于 1, 10-邻菲罗啉的刚性及草酸根桥较短的配位齿距, 使得 Cu(II) 离子与 1, 10-邻菲罗啉大环上的 2 个氮原子(N1 和 N2) 和草酸根桥上两个氧原子(O4 和 O5#1) 的成键彼此之间的键角明显偏离 90°, 分别为 N1-Cu1-N2 的键角 82.68 (6)°、O4-Cu1-O5#1 的键角 85.10(5)°。

从图 2 可以看出, 在标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 的分子结构中, 每个硝酸根离子上的 2 个氧原子分别与相邻的 2 个配离子上的 1 个配位水分子的氢原子形成了 1 个分子内氢键(O6W-H6C...O2, 0.280 8(2) nm) 和 1 个分子间氢键(O6W-H6B...O1#2, 0.281 3(2) nm)。硝酸根离子上的 1 个氧原子 O2 与另一相邻配合物分子上一个 Cu(II) 离子的距离为 0.334 6 nm, 表明硝酸根离子与 Cu(II) 离子之间的 Cu...O 间相互作用极弱^[47,15]。这也许就是标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 的晶体结构与 $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)\}]$ 的晶体结构^[7] 的最大不同之处: 在 $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)\}]$ 的晶体结构^[7] 中, 硝酸根离子上的 1 个氧原子与 Cu(II) 离子的距离为 0.275 5(4) nm, 硝酸根离子与 Cu(II) 离子之间存在着 Cu...O 间的弱相互作用。而标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 的晶体结构与 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ 的晶体结构^[9] 相比, 不同之处在于硝酸根离子取代了配位的水分子, 硝酸根离子上的 1 个氧原子直接与一个 Cu(II) 离子生成了一般的配位键, 它的 Cu-O 键长为 0.221 6(2) nm。

此外, 在标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 的晶体结构中, 由于分子内和分子间氢键的存在, 使配合物分子沿 *a* 轴构成了一维无限延伸的

链状超分子结构。相邻的一维无限延伸超分子链上的 1, 10-邻菲罗啉配体间相互穿插叠合, 堆积形成了二维网络结构(如图 2 所示), 其喹啉环平面之间的二面角均为 2.4°, 质心间的距离交替为 0.359 5 nm 和 0.360 4 nm。显然, 在标题配合物的链状超分子的喹啉环之间均存在着较强的芳环堆积作用^[7,10,17-19]。无疑, 分子内和分子间氢键的存在以及芳环堆积作用增加了配合物的稳定性。

参考文献:

- [1] Holm R H. *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, **67**:217~224
- [2] Jung H K. *Chem. Lett.*, **2000**:156~157
- [3] Tamas G, Yvonne D, Ibolya T, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:4918~4927
- [4] BIAN He-Dong(边贺东), XU Jing-Yuan(徐靖源), GU Wen(顾文), et al. *Nankai Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban) (Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis)*, **2003**, **36**(1):80~83
- [5] Bencini A, Fabretti A C, et al. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**:1445~1449
- [6] SUN Xian-Ru(孙献茹), CHENG Peng(程鹏), LIAO Dai-Zheng(廖代正), et al. *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1997**, **4**:44~47
- [7] Castillo O, Muga I, Luque A, et al. *Polyhedron*, **1999**, **18**:1235~1245
- [8] Zhang L, Bu W M, Yan S P, et al. *Polyhedron*, **2000**, **19**:1105~1110
- [9] Fan J, Sun W Y, Okamura T A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **319**:240~246
- [10] Chen X F, Cheng P, Liu X, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:2652~2659
- [11] Chiozzzone R, Gonzalez R, Kremer C, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:4242~4249
- [12] Bag B, Mondal N, Mitra S, et al. *Polyhedron*, **2001**, **20**:2113~2116
- [13] Zdenek S, Jiri K, Petra K, et al. *Polyhedron*, **2002**, **21**:1203~1209
- [14] Lescouzec R, Marinescu G, Vaissermann J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, **350**:131~142.
- [15] Youngme S, Albada G A V, Chaichit N, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, **353**:119~128
- [16] Pointillart F, Train C, Gruselle M, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:832~841
- [17] Subramanian P S, Suresh E, Dastidar P, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:4291~4301
- [18] Aoki K, Yamazaki H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**:2017~2021
- [19] Sugimori T, Masuda H, Ohata N, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**:576~583