



配合物 $[\text{Cu}(\text{PTA})(\text{phen})_2] \cdot (\text{PTA}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 的合成、 晶体结构及电化学性质

李 薇^{1,2} 李昶红³ 杨颖群^{1,2} 邝代治^{*,1} 陈志敏¹ 徐伟箭² 陈满生¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

(³ 湖南工学院化工系, 衡阳 421008)

关键词: 铜(II)配合物; 晶体结构; 电化学性质

中国分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0101-05

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Copper(II) Complex $[\text{Cu}(\text{PTA})(\text{phen})_2] \cdot (\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_4$

LI Wei^{1,2} LI Chang-Hong³ YANG Ying-Qun^{1,2} KUANG Dai-Zhi^{*,1}

CHEN Zhi-Ming¹ XU Wei-Jian² CHEN Man-Sheng¹

(¹Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

(³Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The title complex has been synthesized by using terephthalic acid (PTA), 1,10-phenanthroline (phen) and copper monohydrate. It crystallizes in monoclinic space group $C2/c$ with $a=2.959\ 0(2)$ nm, $b=1.466\ 4(10)$ nm, $c=1.764\ 3(12)$ nm, $\beta=105.593(11)^\circ$, $V=7.372(9)$ nm³, $D_c=1.489$ g·cm⁻³, $Z=8$, $F(000)=3\ 416$, $R_1=0.043\ 6$, $wR_2=0.151\ 9$. The crystal structure shows that the copper atom is coordinated with four nitrogen atoms from two phens and one oxygen atom from one terephthalic acid, forming a distorted square-pyramid coordination geometry. The cyclic voltametric behavior of the complex is also reported. CCDC: 277047.

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

由有机芳香羧酸与金属离子构筑成的一维链状、层状或网状结构的配合聚合物是超分子化学和晶体工程等领域的研究热点, 这类配位聚合物已在催化、光学、信息存储等材料领域显示出了广泛潜在的应用前景^[1,2]。对苯二甲酸, 1,2,4,5-苯四甲酸, 邻苯二甲酸, 3(或4)-羧基苯氧乙酸, 均苯三酸等多齿

芳香羧酸属刚性配体体系, 对于这些以芳香羧酸为配体与金属离子配位形成的化合物文献报道大多为一维或二维聚合物^[3-9], 而本文以邻菲罗啉及对苯二甲酸为配体合成了新配合物 $[\text{Cu}(\text{PTA})(\text{phen})_2] \cdot (\text{PTA}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, 测定了其晶体结构, 并对其光谱和电化学性质进行了研究。

收稿日期: 2005-04-25。收修改稿日期: 2005-09-22。

湖南省基础研究(No.03JZY3036)资助项目, 湖南省教育厅一般项目(No.03c092), 衡阳师范学院青年项目(No.2003C16)。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 李 薇, 女, 31岁, 讲师; 研究方向: 有机合成及配位化学。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

高氯酸,碱式碳酸铜,邻菲罗啉,对苯二甲酸均为分析纯试剂,日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}),Bruker SMART 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(温度计未经校正),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 自制的高氯酸铜和 4 mmol 对苯二甲酸溶于甲醇水(体积比 1:2)溶液中,加热搅拌反应 1.0 h 后,加入 4 mmol 邻菲罗啉,继续搅拌 4.0 h。调节 pH 为 6~7,旋转蒸发部分溶剂。室温放置数周后析出蓝色晶体。元素分析($\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$)计算值(%):C,58.15;H,2.93;N,6.78。实测值(%):C,57.52;H,3.03;N,6.71。m.p.为 262.0~263.5 $^{\circ}\text{C}$;IR 主要吸收峰为:3 392.6(s),2 358.8(s),1 697.2(vs),1 635.5(vs),1

558.4(vs),1 519.8(vs),1 506.3(s),1 396.4(s),852.5(m),744.5(s),723.3(vs),669.3(m),484.1(w),472.5(w),457.1(w),443.6(w),418.5(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.26 mm $\times$ 0.22 mm $\times$ 0.20 mm 的单晶,置于 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验,在 293(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式在 $1.43^{\circ}\leq\theta\leq 26.52^{\circ}$ 范围内共收集 21 343 个衍射点,其中 7 606 个 [$R_{\text{int}}=0.037\,4$]独立衍射点,13 737 个 [$I>2\sigma(I)$]可观察衍射点用于结构分析和结构修正。全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正,晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数,用全矩阵最小二乘法进行结构修正。精修采用 SHELXL-97 程序完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:277047。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$	V / nm^3	7.372(9)
Formula weigh	826.25	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.489
Color / habit	Blue / square	Z	8
Size / mm	$0.26 \times 0.22 \times 0.20$	$F(000)$	3 416
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.43 to 26.52	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.665
Crystal system	Monoclinic	Reflections collections	21 343
Space group	$C2/c$	Independent reflections	7 606 ($R_{\text{int}}=0.038\,3$)
a / nm	2.959 0(2)	$R_1, wR_2 (I>2\sigma(I))$	0.043 6, 0.118 1
b / nm	1.466 4(10)	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.081 3, 0.151 9
c / nm	1.764 3(12)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	710, -402
$\beta / ^{\circ}$	105.593(11)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱和紫外光谱

IR 光谱表明,配合物在 3 392.6 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰。在 1 635.5 cm^{-1} 和 1 396.4 cm^{-1} 有吸收峰,可归属于配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 的伸缩振动,与配体 $\nu_{\text{as}}=1\,697.2\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}}=1\,423.4\text{ cm}^{-1}$ 比较已明显红移;配合物的 $\Delta\nu_{\text{CO}_2}=249.1\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{CO}_2}=\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)-\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$) 大于 200 cm^{-1} ,表明配合物为单齿配位^[10]。在 1 697.2 cm^{-1} 出现了振动峰,与配体对苯二甲酸羧基的 C=O 伸缩振动峰相比几乎没变,说明配合物中有未配位的羧

酸根;配合物中 phen 芳环上的 $\delta_{\text{C-C}}$ (854 cm^{-1})和 $\delta_{\text{C-H}}$ (740 cm^{-1}) 均向低波方向分别移动至 852.5 cm^{-1} 和 723.3 cm^{-1} 处,这种变化可认为是 phen 的氮原子与铜(II)配位引起的^[10]。在 484.1 cm^{-1} 和 457.1 cm^{-1} 分别出现了 Cu-O 吸收峰和 Cu-N 吸收峰^[11,12]。这与晶体测试结果是一致的。在 200~400 nm 范围内测定了配合物水溶液中的 UV 光谱。在 269.00 nm 和 224.60 nm 处有强而尖的吸收峰,属于配体的 π - π^* 跃迁吸收峰^[12]。

2.2 晶体结构描述

配合物晶体结构见图 1、图 2,配合物的主要键长和键角列于表 2,主要氢键参数见表 3。

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex

Cu(1)-O(1)	0.199 1(2)	Cu(1)-N(2)	0.199 2(3)	Cu(1)-N(4)	0.200 5(3)
Cu(1)-N(1)	0.206 2(3)	Cu(1)-N(3)	0.216 8(3)	O(1)-C(25)	0.126 3(4)
O(2)-C(25)	0.123 4(4)				
N(1)-Cu(1)-N(3)	120.86(10)	N(4)-Cu(1)-N(3)	80.09(10)	O(1)-Cu(1)-N(2)	89.69(11)
O(1)-Cu(1)-N(4)	93.20(11)	N(2)-Cu(1)-N(4)	177.00(10)	O(1)-Cu(1)-N(1)	148.51(10)
N(2)-Cu(1)-N(1)	81.15(11)	N(4)-Cu(1)-N(1)	96.77(11)	O(1)-Cu(1)-N(3)	90.33(10)
N(2)-Cu(1)-N(3)	99.03(11)	N(4)-Cu(1)-N(3)	80.14(11)	N(1)-Cu(1)-N(3)	120.77(11)

表 3 氢键参数

Table 3 Hydrogen bonds

D-H...A	D-H	d(H-A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
O(4)-H(4)...O(6)	0.819 8	0.1739 1	0.257 7(4)	175.04
O(8)-H(8)...O(5)	0.820 5	0.173 65	0.254 6(4)	168.89
O(9)-H(9A)...O(6)	0.796 6	0.200 24	0.275 8(5)	158.20
O(9)-H(9B)...O(10)	0.582 6	0.212 39	0.283 8(6)	141.11
O(10)-H(10A)...O(9)	0.858 1	0.188 41	0.274 2(5)	179.10
O(10)-H(10A)...O(3)	1.065 3	0.176 06	0.274 9(6)	152.36
O(11)-H(11B)...O(10)	0.103 91	0.167 12	0.267 0(7)	159.56
O(12)-H(12A)...O(11)	0.912 7	0.187 65	0.268 4(7)	146.26
O(12)-H(12B)...O(2)	0.872 1	0.188 51	0.274 5(6)	168.46

Symmetry codes: a: 1-x, 1-y, -z; b: x, 1-y, 1/2+z; c: 1/2-x, 3/2-y, -z; d: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; e: x, 1-y, 1/2-z; f: 1-x, y, 1/2-z; g: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; h: x, 1+y, z.

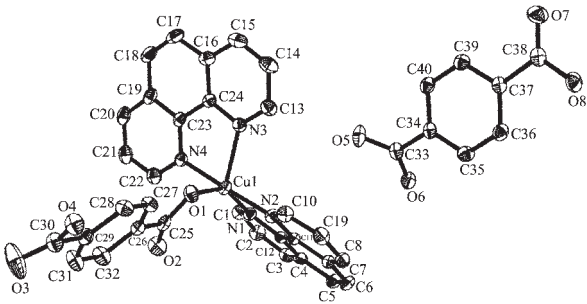


图 1 配合物 Cu(phen)₂(PTA)₂(H₂O)₄ 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of the complex
Cu(phen)₂(PTA)₂(H₂O)₄

由图 1 可见, 该配合物中邻菲啰啉提供 4 个氮原子 N(1),N(2),N(3),N(4))与铜形成 2 个五元环, Cu(II)还与对苯二甲酸根上的氧(O(1))形成 1 个配键, 这 5 个配位原子与中心离子 Cu(II)形成 1 个变形四方锥结构。其中 N(1),N(2),N(4),O(1)处于四方锥的锥底,N(2)-Cu(1)-N(1),N(4)-Cu(1)-N(1),O(1)-Cu(1)-N(2),

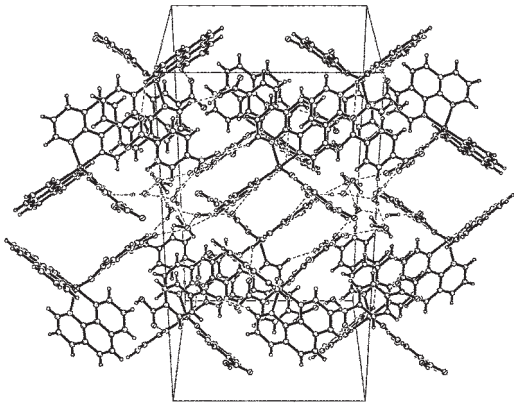


图 2 配合物 Cu(phen)₂(PTA)₂(H₂O)₄ 的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the complex
Cu(phen)₂(PTA)₂(H₂O)₄

O(1)-Cu(1)-N(4)其键角分别为:81.15(11)°,96.77(11)°,89.69(10)°,93.20(10)°,总键角为 360.81°(接近 360°),表明 N(1),N(2),N(4),O(1)共面性较好,同时也说明 Cu(1)在 N(1),N(2),N(4),O(1)平面上,N(3)则处于轴向位置。邻菲啰啉与 Cu(II)之间的距离 Cu(1)-N(1),Cu(1)-N(2),Cu(1)-N(3),Cu(1)-N(4)分别为:0.206 2(3)

nm, 0.199 2(3) nm, 0.216 8(3) nm, 0.200 5(3) nm, 其平均距离为: 0.205 7 nm, 长于对苯二甲酸与 Cu(II) 之间的距离 [Cu(1)-O(1)=0.199 1(2) nm], 这说明邻菲罗啉中氮的配位能力弱于对苯二甲酸中氧的配位能力; 却短于同类配合物的平均键长 [Cu(1)-O(3)=0.201 2(4) nm, Cu(1)-O(4)=0.253 9(5) nm 平均键长为 0.227 6 nm]^[13], 说明对苯二甲酸与铜所形成的配合物的稳定性非常好。

此外 2 个邻菲罗啉中 4 个氮的配位能力也有一定的差别, 其键长 Cu(1)-N(1), Cu(1)-N(2), Cu(1)-N(4), Cu(1)-N(3) 分别为: 0.206 2(3) nm, 0.199 2(3) nm, 0.200 5(3) nm, 0.216 8(3) nm, 前三者键长比较接近, 而后者相差较大, 可能是由于 N(3) 处于四方锥的锥顶之故。处于轴向位置的 N(3) 与处于赤道位置的 N(1), N(2), N(4), O(1) 的键角 O(1)-Cu(1)-N(3), N(2)-Cu(1)-N(3), N(4)-Cu(1)-N(3), N(1)-Cu(1)-N(3) 分别为: 90.33(10)°, 99.03(11)°, 80.14(11)°, 120.77(11)°, 前 3 个接近 90°, 而后 1 个偏离 90°。两对处于对角位置的原子键角数据 N(2)-Cu(1)-N(4), O(1)-Cu(1)-N(1) 分别为: 177.00(10)°, 148.51(10)°, 前者接近 180°, 而后者偏离 180°, 说明 N(2), Cu(1), N(4) 几乎在同一直线上。此外配位羧基的 O(1)-C(25) 键长 [0.126 3(4) nm] 与 O(2)-C(25) 键长 [0.123 4(4) nm] 明显不同 ($\Delta=0.0029$ nm), 表明配体羧基脱去 H 后以单齿方式与铜配位^[14], 这是由于邻菲罗啉配合作用的结果。

由晶胞堆积图 2 可看出, 分子之间通过氢键形成三维网状结构, 在配合物分子中形成丰富的氢键, 既有分子内氢键又有分子间氢键。已配位的对苯二甲酸羧酸根 O(2) 与结晶水 H(12B) 形成分子间氢键, O(12)-H(12B)⋯O(2), 键长为 0.274 5 nm, 键角为 168.46°, 未配位的对苯二甲酸羧酸根 O(6) 与结晶水 H(9A) 形成氢键, O(9)-H(9A)⋯O(6) 键长为 0.275 8 nm, 键角为 158.20°, 未配位的对苯二甲酸根之间形成氢键, O(8)-H(8)⋯O(5) 其键长为 0.254 6 nm, 键角为 168.89°, 未配位的对苯二甲酸根和已配位的对苯二甲酸中未配的羧酸根之间及羧酸根与晶体中游离的水分子形成复杂的氢键(表 3), 氢键在配合物分子之间广泛存在, 使得配合物在空间进一步形成复杂的三维网状结构。此外邻菲罗啉与未配位的对苯二甲酸中的芳环呈现 π - π 重叠, 起到稳定配合物的作用。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

采用三电极体系, 玻碳为工作电极、铂电极辅助

电极、SCE 为参比电极, 以甲醇和水为溶剂, 配合物的浓度为 $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在氮气气氛中进行测定, 从 0.000~1.000 V 进行扫描, 扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看, 仅有一对氧化还原峰对应于电对 Cu(II)/Cu(I) 的电子转移, 阴极峰和阳极峰的电位分别是 $E_{\text{pc}}=0.224 \text{ V}$ 和 $E_{\text{pa}}=0.604 \text{ V}$, $E_{1/2}=0.414 \text{ V}$, 从 $\Delta E=0.380 \text{ V}$ 和 $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}=1.46$ 可判别电解中电子转移是准可逆的。

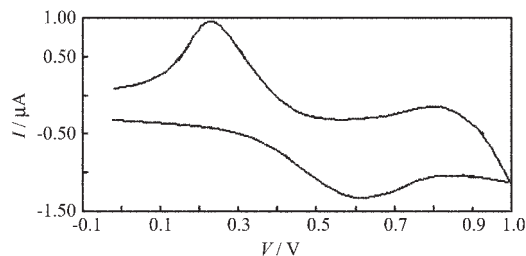


图3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] LIU Xiao-Ping(刘小平), YANG Chi(杨 迟), LE Xue-Yi(乐学义), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(10):1085~1089
- [2] Daiguebonne C, Cuillon O, Geraule Y, et al. *Inorg. Chim Acta*, **1999**, **284**:139~
- [3] YUAN Ji-Xin(袁继新), HU Mao-Lin(胡茂林), WANG Shun(王 舜), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(5):741~744
- [4] GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), ZHAO Hui(赵 辉), et al. *Heilongjiang Daxue Ziran Kexue Xuebao (Journal of Natural Science of Heilongjiang University)*, **2005**, **22**(1):38~41
- [5] FANG Nai-Ying(范乃英), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Heilongjiang Daxue Ziran Kexue Xuebao (Journal of Natural Science of Heilongjiang University)*, **2004**, **21**(2):131~134.
- [6] TIAN Li, CHEN Lin, YI Lan-Hua, et al. *Chemical Research*, **2003**, **16**(1):9~11
- [7] Lo S M F, Chui S S Y, Shek L Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(26):6293~6294
- [8] Deakin L, Arif A M, Miller J S. *Inorg Chem.*, **1999**, **38**(22): 5072~5077
- [9] BIAN He-Dong, XU Jing-Yuan, GU Wen, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, **2003**, **6**(5):573~576
- [10] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.

- [11] 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.
- [12] JIN Dou-Man(金斗满), YANG Rui-Na(杨瑞娜), WANG Dong-Mei(王冬梅), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2):335~340
- [13] LI Li-Cun, LIAO Dai-Zheng, JIANG Zong-Hui, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, **357**:405~410
- [14] CHANG Seop-Hong, YOUNG Sin-You. *Polyhedron*, **2004**, **23**: 3043~3050

中国化学会第 25 届学术年会 第一轮通知(略)

中国化学会第 25 届学术年会定于 2006 年 7 月 11~15 日,在吉林省长春市举行。会议由中国化学会主办,吉林大学承办。

会议主题

◆大会主题:化学与社会——化学在社会可持续发展中的地位与责任

◆会议内容包括:大会邀请报告、分组邀请报告、专题报告与讨论、论文墙报展讲,同时设置专题学术论坛。会议期间还将组织成果及产品展示。欢迎广大科技工作者积极参加,踊跃投稿。热烈欢迎相关企业、高校、科研院所利用此次契机,扩大影响,参与会展。

应征论文格式要求

1. 论文格式要求:需提供论文详细摘要 A4 纸 1 页及全文,可同时用电子邮件发给分会联系人,以便备查。

2. 文题包括:(a) 题目(三号黑体居中加黑);(b) 作者,2 个以上作者用逗号(全角)隔开(四号仿宋加黑居中,2 个字的姓名需中间空 2 个字符),报告人姓名下面加横线,通讯联系人姓名后面加*(上角);(c) 作者单位(五号宋体居中,含城市名称,邮政编码和通讯联系人的 E-mail 地址并用逗号分开)。

3. 正文部分(五号宋体字,单倍行距),可以安排主要论据的图、表和照片。图、表尽量精简,图号和简短确切的图名置于图的下方,曲线图的纵横坐标需标注量、符号、单位,照片图须清晰、符合制版要求。图注字号不能小于小五号字,图表题目和图注需用英文标注。

4. 关键词(自版芯左起顶格),主要参考文献(自版芯左起顶格),文献序号为方括号,在文中引用文献处用上角标明序号。

5. 简短英文提要:文题四号 Arial 字体加黑居中,作者姓名及单位用小四号 Times New Roman 字体加黑;正文为五号字,字体为 Times New Roman。

6. 摘要需按上述顺序撰写,上下各空 3 cm,左右空 2.5 cm,段前段后设置均为零。请用中文 Word 软件录入。

7. 论文样板参见会议网页: <http://www.ccs.ac.cn/sample.pdf>。

8. 论文征集截稿日期:2006 年 4 月 30 日,论文是否录用将另行通知。

◆中国化学会联系人:刘 钧;地址:北京 2709 信箱;邮编:100080

电话/传真:010-62568157;电子信箱:ccslj@iccas.ac.cn

中国化学会
2005 年 12 月