

研究简报

配合物 $[\text{Cu}(\text{o-ABA})_2(2,2'\text{-bipy})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ 的水热合成、晶体结构及电化学性质

李 薇^{*,1} 李昶红² 杨颖群¹ 匡云飞¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化工系, 衡阳 421008)

关键词: 铜(II)配合物; 水热合成; 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)04-0721-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of the Complex $[\text{Cu}(\text{o-ABA})_2(2,2'\text{-bipy})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$

LI Wei^{*,1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun^{1,2} KUANG Yun-Fei¹

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

(²Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The title complex has been synthesized by *o*-acetamidobenzoic acid and 2,2'-bipyridine (bipy) in the mixture solvent of water and methanol. It crystallizes ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_7$, $M_r=594.07$) in Triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=0.805\ 3(4)$ nm, $b=0.845\ 5(4)$ nm, $c=2.001\ 8(9)$ nm; $\alpha=100.797(8)^\circ$, $\beta=93.054(7)^\circ$, $\gamma=97.297(7)^\circ$, $V=1.323\ 9(10)$ nm³, $D_c=1.490$ g·cm⁻³, $Z=2$, $F(000)=614$. $R_1=0.035\ 9$, $wR_2=0.080\ 5$. The crystal structure shows that the copper atom is coordinated with four oxygen atoms from two *o*-acetamidobenzoic acid and two nitrogen atoms from the 2,2'-bipyridine, forming a distorted octahedral coordination geometry. The cyclic voltametric behavior of the complex is also reported. CCDC: 619084.

Key words: copper(II) complex; hydrothermal synthesis; electrochemical property

铜是生物体内重要的微量元素,广泛地存在于动物、植物和微生物体内,并且通常与生物配体形成稳定的混配配合物,在生命过程中(酶的催化、物质的储存和运送以及铜离子的转运等)起着极其重要的作用,因此研究铜生物配体配合物对探索铜在生物体内的作用机制有重要意义^[1-3]。邻乙酰氨基苯甲酸是一种非常有用的有机化工原料,主要应用于农药、医药、染料及有机化工原料的合成,目前是生产除草剂稻无草的主要原料^[4,5],因此有关邻乙酰氨基

基苯甲酸铜配合物的合成、结构及其性质的研究日益为人们所关注^[6]。在以前的工作中^[7-9],我们合成和研究了一系列1,10-邻菲罗啉(bipy)芳香羧酸铜配合物,揭示了配合物结构与芳香羧酸结构有关。为了进一步研究芳香羧酸对配合物的影响,本文以2,2'-联吡啶及邻乙酰氨基苯甲酸为配体通过水热方法合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{o-ABA})_2(2,2'\text{-bipy})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$,测定了其晶体结构,并进行了光谱和电化学性质研究。

收稿日期:2006-11-06。收修改稿日期:2007-01-09。

湖南省教育厅基金(No.06C195),衡阳市科技局基金(No.2005Cg10-23),衡阳师范学院青年骨干基金(2006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:liwei4444600@126.com

第一作者:李 薇,女,33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

邻乙酰氨基苯甲酸,高氯酸铜(自制),2,2'-联吡啶均为分析纯试剂。使用下述仪器: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 的高氯酸铜,4 mmol 邻乙酰氨基苯甲酸和 2 mmol 的 2,2'-联吡啶分别加入 15 mL 甲醇水(体积比为 2:1)溶液中,搅拌后转移到 25 mL 水热釜内,于 180 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 90 h 反应,然后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温。开釜后得蓝色溶液,经过滤。用膜覆盖瓶口,让滤液在室温下自然挥发。十几天后,析出适合于 X 射线单晶结构分析的蓝紫色晶体。元素分析结果 ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_7$): 计算值(%):C,56.61;H,4.41;N,9.43;实测值(%):C,56.38;H,4.39;N,9.40。m.p.为

220.5~222.0 $^{\circ}\text{C}$;IR 主要吸收峰为:3 440.5(s),2 360.7(s),1 676.0(vs),1 596.9(vs),1 508.2(vs),1 446.5(vs),1 386.7(s),1 363.6(vs),1 298.0(vs),1 1253.6(m),1 161.1(m),1 031.8(vs),761.8(s),526.5(w),457.1(w) cm^{-1} 。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.26 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.14 mm 的单晶,使用 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪进行衍射实验。在 293(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.04^{\circ}\leq\theta\leq 25.01^{\circ}$ 范围内共收集 6 741 个衍射点,其中 4 625 个($R_{\text{int}}=0.021\ 5$)独立衍射点。3 735 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^[10]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^[10]完成。 $R_1=0.035\ 9$ 和 $wR_2=0.080\ 5$ ($w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.037\ 2P)^2 + 0.480\ 0P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$), $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$, $S=1.043$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=327\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-319\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:619084。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_7$	$\gamma / (^{\circ})$	97.297(7)
Formula weight	594.07	V / nm^3	1.323 9(10)
Color	Blue purple	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.49
Size / mm	0.26 $\times$ 0.20 $\times$ 0.14	Z	2
θ range for data collection / $(^{\circ})$	1.04 to 25.01	$F(000)$	614
Crystal system	Triclinic	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.88
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	6 741
a / nm	0.805 3(4)	Independent reflections	4 625 ($R_{\text{int}}=0.021\ 5$)
b / nm	0.845 5(4)	Final GooF	1.043
c / nm	2.001 8(9)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.035 9, 0.080 5
$\alpha / (^{\circ})$	100.797(8)	R_1, wR_2 (all data)	0.050 6, 0.088 5
$\beta / (^{\circ})$	93.054(7)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	327, -319

2 结果与讨论

IR 光谱表明,配合物在 3 440.5 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 1 676.0 cm^{-1} 和 1 596.9 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,与自由配体($o\text{-CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$)的 $\nu_{\text{as}}=1\ 695.3\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}}=1\ 452.3\ \text{cm}^{-1}$ 比较已明显发生移动,说明羧酸已参与配位,又配合物的 $\Delta\nu(\text{COO}^-)=79.1\ \text{cm}^{-1}$ [$\Delta\nu(\text{COO}^-)=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$

$-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$] 小于 100 cm^{-1} ,表明配合物为双齿配位^[11]。配合物中 2,2-bipy 上的 1 580 cm^{-1} , 1 463 cm^{-1} (δ_{bipy}), 1 041 cm^{-1} , 760 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) 均向低波方向分别移动至 1 576.2, 1 446.5, 1 038.1, 761.8 cm^{-1} 处,这种变化可认为是 bipy 的氮原子与铜(II)配位引起的^[11]。在 526.5 cm^{-1} 和 457.1 cm^{-1} 处出现了 Cu-O 和 Cu-N 特征吸收峰^[12]。这与晶体测试结果是一致的。

2.1 晶体结构描述

配合物的晶体结构及其在晶胞中的堆积分别

为图 1 和图 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。

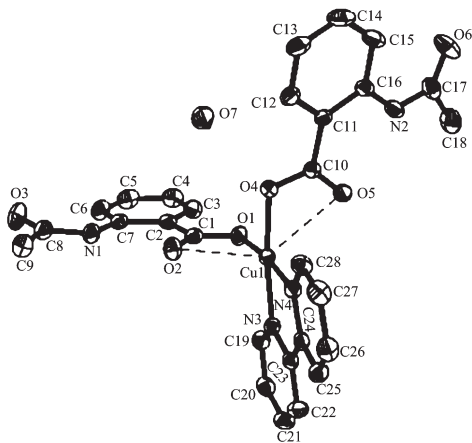


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

由图 1 可见,整个分子由 1 个 2,2'-联吡啶和 2 个邻乙酰氨基苯甲酸所组成,以铜为中心的配位原子来自 1 个 1,10-邻菲啰啉的 2 个氮原子及 2 个邻乙酰氨基苯甲酸的 4 个羧基氧原子,构成 1 个六配

位的变形八面体。其中 O(1),O(4),N(3),N(4)处于赤道平面,O(2)和 O(5)处于轴向位置。处于赤道平面的原子(O(1),O(4),N(3),N(4))与铜(Cu(1))原子之间的键角 N(3)-Cu(1)-N(4),N(4)-Cu(1)-O(4),O(4)-Cu(1)-O(1)和 O(1)-Cu(1)-N(3)分别为 80.90(8)°,93.43(8)°,92.64(8)°和 93.33(8)°,总键角为 360.30°(几乎接近 360.0°),说明 Cu(1)、O(1)、O(4)、N(3)、N(4)几乎处于同

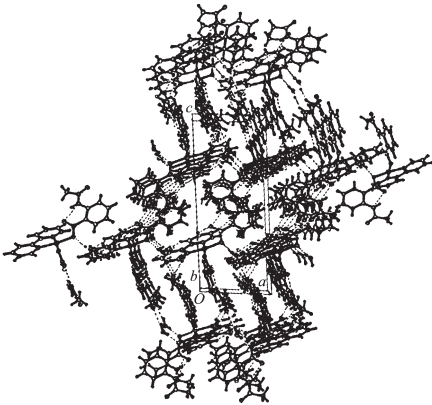


图 2 标题配合物在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex in a cell

表 2 配合物的主要键长与键角

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

Cu(1)-O(4)	0.194 26(19)	Cu(1)-O(1)	0.194 57(18)	Cu(1)-N(3)	0.200 0(2)
Cu(1)-N(4)	0.200 3(2)	Cu(1)-O(2)	0.262 3(18)	Cu(1)-O(5)	0.269 5(19)
O(1)-C(1)	0.127 1(3)	O(2)-C(1)	0.124 7(3)	O(3)-C(8)	0.121 5(4)
O(4)-C(10)	0.128 3(3)				
O(4)-Cu(1)-O(1)	92.64(8)	O(4)-Cu(1)-N(3)	172.94(8)	O(1)-Cu(1)-N(3)	93.33(8)
O(4)-Cu(1)-N(4)	93.43(8)	O(1)-Cu(1)-N(4)	172.67(8)	N(3)-Cu(1)-N(4)	80.90(8)
O(2)-Cu(1)-N(3)	95.72(8)	O(2)-Cu(1)-N(4)	120.48(8)	O(2)-Cu(1)-O(1)	46.54(8)
O(2)-Cu(1)-O(4)	90.78(8)	O(5)-Cu(1)-N(4)	94.60(8)	O(5)-Cu(1)-N(3)	122.13(8)
O(5)-Cu(1)-O(1)	92.30(8)	O(5)-Cu(1)-O(4)	53.81(8)		

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	Symmetry code	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	∠DHA / (°)
N(1)-H(1)···O(2)		0.086	0.192	0.263 5(3)	140
N(2)-H(2)···O(5)	1-x, 1-y, -z	0.086	0.196	0.267 5(3)	140
O(7)-H(7A)···O(3)		0.085	0.207	0.290 5(4)	165
O(7)-H(7B)···O(4)		0.085	0.224	0.308 2(3)	172
C(19)-H(19)···O(3)	-x, 1-y, 1-z	0.093	0.251	0.315 4(4)	127
C(22)-H(22)···O(7)	-1+x, -1+y, z	0.093	0.235	0.319 2(4)	151
C(25)-H(25)···O(7)	-1+x, -1+y, z	0.093	0.258	0.345 8(4)	158
C(26)-H(26)···O(5)	-x, 1-y, -z	0.093	0.254	0.329 5(4)	138
C(27)-H(27)···O(6)	1-x, 1-y, 1-z	0.093	0.256	0.310 08(4)	118

Symmetry codes: a: x, -1+y, z; b: -x, 1-y, -z; c: 1-x, 1-y, 1-z; d: 1-x, 1/-y, -z; e: -1+x, -1+y, z.

一个平面,其平面方程为: $6.439x + -5.882y + 2.373z = 3.6746$, 它们到平面的距离为: 0.000 42、0.122 64、-0.114 99、0.112 86 和 -0.120 03 nm, 所有原子到平面的平均距离为 0.050 56 nm。从配位原子与中心原子键长也可看出, O(1)-Cu(1)=0.194 57(18), O(4)-Cu(1)=0.194 26(19), N(3)-Cu(1)=0.200 0(2), N(4)-Cu(1)=0.200 3(2), O(2)-Cu(1)=0.262 34(15) 和 O(5)-Cu(1)=0.256 60(15), 前四者的键长较短, 而后二者的键长较长, 说明 O(2) 和 O(5) 处于轴向位置, 处于轴向位置的 O(2) 与处于赤道位置的 O(1), O(4), N(3), 和 N(4) 的键角分别为 O(2)-Cu(1)-O(1) 46.54(8)°, O(2)-Cu(1)-O(4) 90.78(8)°, O(2)-Cu(1)-N(3) 95.72(8)°, O(2)-Cu(1)-N(4) 94.60(8)°, 前 1 个远偏离 90°, 而后 3 个接近 90°。两对处于对角位置的原子键角数据为: N(4)-Cu(1)-O(3) 172.67(8)° 和 N(3)-Cu(1)-O(4) 172.94(8)°, 两者均偏离 180°。以上分析说明标题配合物中的配阳离子 $\text{Cu}(o\text{-ABA})_2(2,2'\text{-bipy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 中形成了 1 个 Cu 的六配位的变形八面体。此外配位羧酸的氧原子与铜原子的配位能力有一定的差别, O(1)-Cu(1) 和 O(4)-Cu(1) 之间的键长分别为 0.194 57(18) nm 和 0.194 26(19) nm 小于 0.240 00 nm, 而 O(2)-Cu(1) 和 O(5)-Cu(1) 之间的键长分别为 0.262 34(15) nm, 和 O(5)-Cu(1)=0.256 60(15) nm 大于 0.240 00 nm, 说明前二者与铜的配位能力大于后二者与铜的配位能力, 同时也说明后二者与铜形成了弱配位^[13]。

由晶胞堆积图 2 及表 3 可看出, 分子之间存在大量的氢键, 参与氢键的原子水分子中的氧原子, 邻乙酰氨基苯甲酸根中羧酸根氧原子、乙酰氨基氧原子及氮原子。通过氢键水分子中的氧原子 O(7)[O(7)-H(7A)⋯O(3) 和 O(7)-H(7A)⋯O(4), 其键长分别为 0.290 5(4) nm 和 0.308 2(3) nm, 键角分别为 165° 和 172°] 与配位的邻乙酰氨基苯甲酸根中羧酸根氧原子及其乙酰氨基中的氧原子连接起来。乙酰氨基中的氮原子[N(1)-H(1)⋯O(2) 和 N(2)-H(2)⋯O(5), 其键长分别为 0.263 5(3) nm 和 0.267 5(3) nm, 键角分别为 140° 和 140°] 与邻乙酰氨基苯甲酸中的弱配位氧原子通过氢键相连。总之, 通过强氢键(O-H⋯O)、弱氢键(C-H⋯O), 配合物形成了复杂的三维网状结构, 从而使配合物更加稳定。

2.3 配合物的循环伏安(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 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在氮气气氛中进行测定,

从 -0.500~0.500 V 进行扫描, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看, 经过 2 次循环, 只有 1 个氧化峰, 其峰电位为 -0.362 V, 反扫描时没有还原峰出现, 由此说明该配合物的电解过程为不可逆过程。

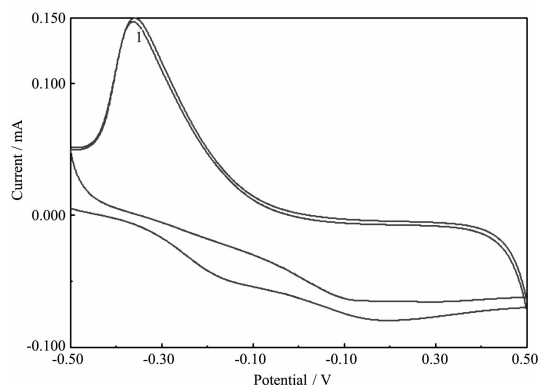


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] Müller A, Das S K, Talismanov S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**:5039~5044
- [2] Rao C N R, Natarajan S, Vaidhyanathan R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:1466~1496
- [3] Lo S M F, Chui S S Y, Shek L Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:6293~6294
- [4] Kong Z, Weng L, Tan Z. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:5676~5680
- [5] Subramanian P S, Suresh E, Dastidar P, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**(17):4291~4301
- [6] Unamuno I, Gutierrez-Zorrilla J M, Luque A, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(25):6452~6460
- [7] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(1):101~105
- [8] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2006**, **25**(5):616~620
- [9] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), CHEN Zhi-Ming(陈志敏), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(6):1103~1107
- [10] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*. University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [11] Nakamoto 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 3 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] Proter I M, Hathaway V J. *J. Chem. Soc. A*, **1968**:1678~1682