

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

李东平 陈志敏 匡云飞 邝代治*

(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; *N*-苯基代邻氨基苯甲酸; 晶体结构; π - π 堆积; 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)05-0892-05

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of $[\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

LI Dong-Ping CHEN Zhi-Min KUNG Yun-Fei KUANG Dai-Zhi*

(Department of Chemistry, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: A novel copper(II) complex $[\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized (NPA=*N*-phenylanthranilic acid and Im=imidazole) and characterized by IR, elemental analysis and X-ray single crystal diffraction methods. It Crystallizes in Triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a=0.987\ 9(2)$ nm, $b=1.075\ 7(3)$ nm, $c=1.559\ 7(5)$ nm, $\alpha=104.18(10)^\circ$, $\beta=108.14(10)^\circ$, $\gamma=92.69(10)^\circ$, $V=1.513\ 39(7)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.447$ g·cm⁻³, $F(000)=684$, $R_1=0.028\ 0$, $wR=0.083\ 1$. The Cu(II) ion in the title complex is coordinated with two oxygen atoms from two *N*-phenylanthranilic acid in monodenate mode, two nitrogen atoms form two imidazole, and one oxygen atom from water, forming a distorted square-pyramid coordination geometry. CCDC: 638653.

Key words: copper(II) complex; *N*-phenylanthranilic acid; crystal structure; π - π aromatic interactions; electrochemical properties

铜是生物体内必需的微量元素, 是一些重要酶的活性中心, 其配合物在生命体系有着特殊的生物活性和催化作用^[1,2]。铜的配合物由于具有特殊的磁学、电学、光学等性质而在材料、催化等许多领域中表现出潜在应用价值, 一直是人们关注的热点课题之一^[3-6]。其中, 芳香羧酸铜构筑的配合物由于具有丰富的配位模式, 可以得到具有新颖的拓扑结构和优异应用性能的材料, 因而备受国内外研究人员的重视^[7-10]。

笔者利用咪唑、*N*-苯基代邻氨基苯甲酸和五水硫酸铜合成了一个新颖的五配位的混配物 $[\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, 测定了该配合物的晶体结构, 探讨了*N*-苯基代邻氨基苯甲酸的配位模式, 并对其光谱和电化学性质进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

红外光谱使用日本岛津 FTIR8700 红外光谱仪 (KBr 压片); 元素分析使用 PE2004 元素分析仪; 晶体结构测定使用 Rigaku RAXIS-RAPID 单晶衍射仪。天津市兰力科化学电子高科技有限公司 LK98 微机电化学分析系统。*N*-苯基代邻氨基苯甲酸、五水硫酸铜、咪唑等试剂皆为市售、分析纯。

1.2 配合物的合成

称取 0.5 mmol (0.1066 g) *N*-苯基代邻氨基苯甲酸和 1 mmol (0.0681 g) 咪唑溶于 20 mL 甲醇中, 在搅拌下缓慢加入 10 mL 含 0.5 mmol (0.1248 g) $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$), 调节 pH 值为 6~

收稿日期: 2006-12-11。收修改稿日期: 2007-02-06。

衡阳师范学院科研启动基金资助项目 (No.2004D18)。

*通讯联系人。E-mail: hnkd@yahoo.com.cn

第一作者: 李东平, 男, 30 岁, 硕士, 讲师, 研究方向: 配位化学和发光材料。

7。在 60 ℃下搅拌 4.0 h 后过滤,旋转蒸发溶剂至适当体积。室温放置 1 周后析出蓝色晶体。配合物 C₃₂H₃₁CuN₆O₆ 的元素分析计算值 (%):C 58.30,H 4.74,N 12.75;测定值:(%)C 58.35,H 4.80,N,12.78。红外光谱主要吸收峰(cm⁻¹):3 436.9,3 145.7,1 612.4,1 595.0,1 577.7,1 506.3,1 392.5,1 282.6,1 070.4,746.4,698.2,653.8,524.6。

1.3 晶体结构的测定

选一颗大小为 0.70 mm × 0.19 mm × 0.18 mm 的晶体在 Rigaku RAXIS-RAPID 单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),于 153(2) K,以 ω -2 θ 扫描方式收集数据。在

2.99° $\leq\theta\leq$ 27.48°范围内,共收集 14 918 个衍射点,其中独立衍射点为 6 881 个(R_{int} =0.015 1),可观察点 6 316 [$I>2\sigma(I)$]用于结构分析和精修。全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出,经多轮差值 Fourier 合成后得到全部非氢原子坐标参数。理论加氢法获得所有氢原子位置。对所有非氢原子坐标及各向异性热参数经全矩阵最小二乘法优化。最终结构偏离因子 R_1 =0.028 0, wR_2 =0.083 1。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC:638653。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the title complex

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₁ CuN ₆ O ₆	<i>Z</i>	2
Formula weight	659.17	Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.777
Temperature / K	153(2)	<i>F</i> (000)	684
Crystal system	Triclinic	Crystal size / mm	0.48 × 0.23 × 0.12
Space group	$P\bar{1}$	θ / (°)	2.99 to 27.48
<i>a</i> / nm	0.987 9(2)	Limiting indices	-12 $\leq h \leq$ 11, -13 $\leq k \leq$ 13, -20 $\leq l \leq$ 20
<i>b</i> / nm	1.075 7(3)	Reflections collected / unique	1 4918 / 6881 (R_{int} =0.015 1)
<i>c</i> / nm	1.559 7(5)	Data / restraints / parameters	6 881 / 5 / 431
α / (°)	104.18(10)	Goodness-of-fit on F^2	1.029
β / (°)	108.14(10)	Final <i>R</i> indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 =0.028 0, wR_2 =0.083 1
γ / (°)	92.69(10)	Largest diff. peak and hole / (e $\cdot$ nm ⁻³)	311, -423
<i>D_c</i> / (g $\cdot$ cm ⁻³)	1.447		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱和紫外光谱

配合物在 3 436.9 cm⁻¹ 附近有一强而宽的吸收峰,它是 H₂O 中 OH 的特征吸收峰。在 1 612.4 cm⁻¹ 和 1 392.5 cm⁻¹ 处出现的吸收峰,可归属于配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 伸缩振动吸收峰。与游离的 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸 ν_{as} =1 654.8 cm⁻¹, ν_{s} =1 408.7cm⁻¹ 相比,二者都出现红移。配合物的 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 为 219.9 cm⁻¹ 大于 200 cm⁻¹,说明羧基以单齿与铜离子发生配位。配合物在 3 037.7~2 634.6 cm⁻¹ 范围内出现了 5 个 $\delta_{\text{N-H}}$ 振动峰,在 1 541.0 cm⁻¹ 出现很强的咪唑特征峰 ν_{ring} ,且在 1 282.6 cm⁻¹ 和 524.6 cm⁻¹ 处出现了 $\delta_{\text{咪唑骨架}}$ 振动,说明咪唑参与了配位^[11],这些与所得晶体结构一致。

在 200~400 nm 范围内测定了配合物在乙醇溶液中的 UV 光谱。配体咪唑在 220 nm 处有一吸收峰,NPA 在 289.5 nm 和 343.8 nm 处分别有一吸收

峰。在配合物中,咪唑的吸收峰在可见紫外区消失,NPA 的吸收峰分别发生红移(292.2 nm)、紫移(339.4 nm),表明配体与铜离子成键^[12]。

2.2 晶体结构描述

图 1 是配合物[Cu(NPA)₂(Im)₂(H₂O)]·H₂O 的分子结构图,图 2 是配合物在晶胞中的堆积图。表 2 分别列出主要键长和键角值。表 3 为配合物分子的氢键参数。

由图 1 可见,标题配合物中 Cu(II)离子分别与 2 个配体 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸根羧基氧原子(O(1)、O(3))以单齿形式配位,且与 2 个咪唑的氮原子(N(3)、N(5))和 1 个水分子的羟基氧原子(O(5))分别配位形成变形四方锥构型。O(1)-Cu(1)-N(3),O(1)-Cu(1)-N(5),O(3)-Cu(1)-N(3),O(3)-Cu(1)-N(5)的键角分别为:90.64°,89.09°,90.09°,89.35°,总键角为 359.17°(接近 360°);O(1)-Cu(1)-O(3)和 N(3)-Cu(1)-N(5)的键角分别为 173.78°、172.24°,两者比较接近;O(1)-O(3)-N(3)

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

Cu(1)-O(1)	0.197 6	Cu(1)-O(3)	0.199 2	Cu(1)-O(5)	0.240 9
Cu(1)-N(3)	0.196 7	Cu(1)-N(5)	0.198 2	C(1)-O(1)	0.127 3
C(1)-O(2)	0.126 5	C(14)-O(3)	0.128 1	C(14)-O(4)	0.125 1
O(1)-Cu(1)-N(3)	90.64	O(3)-Cu(1)-N(5)	89.35	O(5)-Cu(1)-N(3)	91.98
O(1)-Cu(1)-O(5)	88.95	O(3)-Cu(1)-N(3)	90.09	N(3)-Cu(1)-N(5)	172.24
O(1)-Cu(1)-N(5)	89.09	O(3)-Cu(1)-O(5)	97.20	O(5)-Cu(1)-N(5)	95.77
O(1)-Cu(1)-O(3)	173.78				

表 3 氢键参数

Table 3 Hydrogen bonds

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H-A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
O(6)-H(6B)...O(2)	0.082 0	0.216 3	0.293 9	157.99
O(6)-H(6A)...O(2)'	0.082 3	0.217 8	0.295 3	157.12
N(4)-H(4N)...O(5)'	0.088 0	0.204 6	0.280 7	144.17
N(1)-H(1N)...O(2)	0.084 5	0.200 1	0.265 7	133.95
N(2)-H(2N)...O(3)	0.081 0	0.204 6	0.267 0	133.59
N(6)-H(6N)...O(2)'	0.088 0	0.191 9	0.279 3	171.80
O(5)-H(5B)...O(4)'	0.083 1	0.197 3	0.276 7	159.72
O(5)-H(5A)...O(4)	0.082 3	0.184 7	0.266 0	169.11

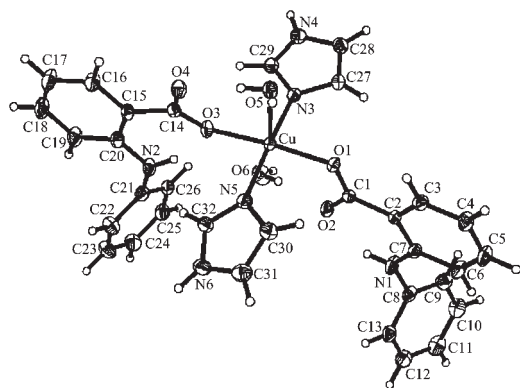


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex

-N(5)这 4 个原子形成的二面角为 -1.13° ,这都表明 Cu(1)、O(1)、O(3)、N(3)、N(5)五原子的共面性好。其中配体 NPA 的羧基氧 O(1)、O(3)和咪唑氮原子 N(3)、N(5)位于四方锥的底部,且相同配体分别处于对角位置;配位水的氧原子(O(5))位于该平面上方,即处于四方锥的顶部位置。处于顶部位置的 O(5)与处于底部位置的 O(1)、O(3)、N(3)、N(5)的键角 O(1)-Cu(1)-O(5)、O(3)-Cu(1)-O(5)、N(3)-Cu(1)-O(5)、N(5)-Cu(1)-O(5) 分别为: 88.95° 、 97.20° 、 91.98° 、 95.77° , 都接近

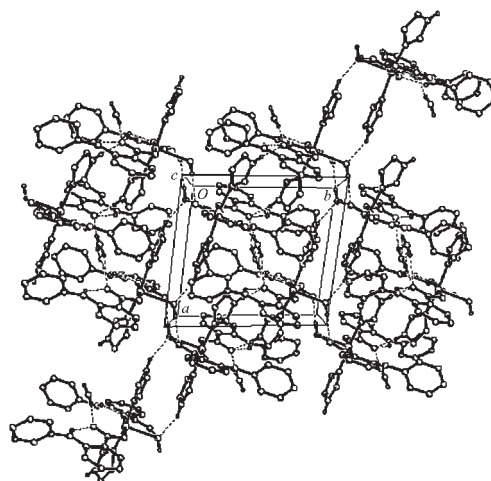


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Projection the unit of complex

90° 。咪唑氮与 Cu(II)离子之间的距离 Cu(1)-N(3)、Cu(1)-N(5)分别为 0.196 7 nm 和 0.198 2 nm,其平均距离为 0.197 45 nm,稍短于羧基氧与 Cu(II)离子的平均距离 0.198 4 nm(Cu(1)-O(1)和 Cu(1)-O(3)分别为 0.197 6 nm, 0.199 2 nm), 说明在标题配合物中配体 NPA 的羧基氧与咪唑中氮的配位能力相近。轴向配位水的键长(Cu(1)-O(5)=0.240 9 nm)长于配位平面的 Cu-N、Cu-O 键的平均键长, 这是因为配位水分子的氧原子的配位能力相对弱些。有趣的是 NPA 利用

了羧酸根中不同的氧原子参与配位,一个是靠近氮原子的 O(3)原子,另一个是远离氮原子的 O(1)原子,由于利用 O(3)配位空间位阻更大,所以 Cu(1)-O(3)键长于 Cu(1)-O(1)键长。此外受空间位阻的影响, C(14)-O(3)键长(0.128 1 nm)也长于 C(1)-O(1)的键长(0.127 3 nm)。从咪唑中 N 原子与 Cu(II)离子之间的距离(N(3)-Cu(1)、Cu(1)-N(5)键长分别为 0.196 7 nm、0.198 2 nm),可知 N(3)和 N(5)的配位能力也有一定的差别。从 C(29)-O(3)-O(1)-C(27)的二面角为 0.73° 可以得知,含 N(3)的咪唑环面与 O(1),O(3),N(3),N(5)形成的四方锥平面几乎在同一个平面内。

由晶胞堆积图 2 可看出,在 1 个晶胞中存在的 2 个配合物分子,彼此交错叠成 1 个空腔,空腔中间的游离水分子与未配位的羧基氧以氢键连接。配合单元之间通过丰富的氢键和咪唑环之间的 π - π 堆积作用形成三维网络结构。晶体中既有分子间氢键又有分子内氢键。羧基氧 O(2)与两个结晶水分子的氢原子(H(6A)和 H(6B))形成分子间氢键:O(6)-H(6B) $\cdots$ O(2),键长为 0.216 3 nm,键角为 157.99° ;O(6)'-H(6B) $\cdots$ O(2),键长为 0.217 8 nm,键角为 157.12° 。配合物中的咪唑 H(N6)与相邻羧基氧 O(2)'形成分子间氢键,N(6)-H(N6) $\cdots$ O(2)',键长为 0.191 9 nm,键角为 171.80° ,另一端的咪唑 H(N4)与相邻分子中配位水 O(5)'形成分子间氢键,N(4)-H(N4) $\cdots$ O(5)',键长为 0.204 6 nm,键角为 144.17° 。羧基氧 O(4)与配位水 H(5A)形成分子内氢键,O(5)-H(5A) $\cdots$ O(4),键长为 0.184 7 nm,键角为 169.11° ,同时配位水 H(5B)与相邻分子中的羧酸根 O(4)'形成分子间氢键,O(5)-H(5B) $\cdots$ O(4)',键长为 0.197 3 nm,键角为 159.72° 。有趣的是由于在分子中 2 个羧酸根靠近自身 N 原子的 O(2)未参与配位而 O(3)参与了配位,导致相应的分子内氢键 N(1)-H(1N) $\cdots$ O(2)和 N(2)-H(2N) $\cdots$ O(3)发生变化,前者的键长为 0.200 1 nm,键角为 133.95° ,后者的键长为 0.204 6 nm,键角为 133.59° ,同时由于 O(3)参与了配位导致由 N(2)原子所联的苯环[C(21)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25)-C(26)]平面发生了一定程度的偏转,这可由相应的二面角 C(7)-N(1)-C(8)-C(9)为 -65.45° 而 C(20)-N(2)-C(21)-C(22)为 -58.78° 可知。配合物分子中的 2 个咪唑环和相邻分子中的咪唑环之间都存在着 π - π 堆积作用,咪唑环面间距分别为 0.321 0 nm 和 0.333 2 nm。有趣的是 N(3)-Cu(1)键长(0.196 7 nm)比 N(5)-Cu(1)键长(0.198 2 nm)短,但前者 π - π 堆积作用较弱(咪唑环面间距 0.333 2 nm),

而后的 π - π 堆积作用较强(咪唑环面间距 0.321 0 nm)。

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,玻碳为电极工作电极、铂电极辅助电极、SCE 为参比电极,以乙醇和水为溶剂、混合磷酸盐(pH=6.86)为缓冲溶液,配合物的浓度为 $4.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度从 $-0.60 \sim 1.00 \text{ V}$ 范围内进行循环伏安扫描。从循环图形来看,该配合物有一对氧化还原峰,连续二次扫描,峰电位和峰电流均未发生变化,且其峰电位分别为 -0.289 V 和 $+0.136 \text{ V}$,峰电流分别为 $178.9 \mu\text{A}$ 和 $107.8 \mu\text{A}$ 。因 $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \neq 1$,由此说明该配合物的电解过程为一不可逆过程。

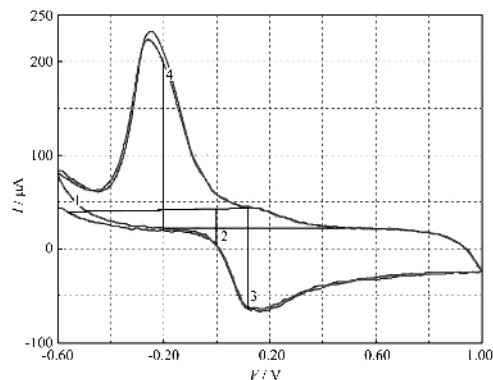


图3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] An C H, Tang K B, Jin Yi, et al. *Cryst Growth*, **2003**,**253**: 467~471
- [2] YIN Fu-Ling(尹富铃), SHEN Jia(申佳), ZOU Jia-Jia(邹佳嘉), et al. *Huaxue Xuebao(Chinese J. Chem.)*, **2003**,**61**(4): 556~561
- [3] Fu JitaM, Tominaga M, Ockwig N W, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**:369~380
- [4] Kou H Z, Zhou B C, Gao S, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:5604~5611
- [5] Min D, Yoon S S, Jung F Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, **324**:293~299
- [6] ZHANG Jie-Peng(张杰鹏), HAN Zheng-Bo(韩正波), CHEN Xiao-Ming(陈小明), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(10):1213~1216
- [7] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), CHEN Zhi-Min(陈志敏), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(6):1103~1107
- [8] ZHAO Jian-She(张建社), ZHANG Rong-Lan(张荣兰), HE

- Shui-Yang(何水样), et al. *Jiegou Huaxue Xuebao*(Chinese J. Struct. Chem.), **2003**,**22**(4):477~480
- [9] XIA Jun(夏 军), ZHANG Ming(张 明), ZHAO Bin(赵 斌), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2006**,**22**(8):1406~1410
- [10] SONG Li-Hua(宋丽华), LIANG Fu-Pei(梁福沛), HU Rui-Xiang(胡瑞祥), et al. *Jiegou Huaxue Xuebao*(Chinese J. Struct. Chem.), **2004**,**23**(9):1069~1072
- [11] NIU Shu-Yun(牛淑云), FAN Hong-Tao(范洪涛), JIN Jing(金 晶), et al. *Kexue Tongbao*(Chinese Science Bulletin), **2004**,**49**(15):1499~1502
- [12] GAO Feng-Qin(高丰琴), WANG Bo(王 博), MA Hong-Zhu(马红竹), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2005**,**21**(10):1460~1464