

配合物 $[\text{Cu}_2(m\text{-MBA})_4(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成、晶体结构及电化学分析

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 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

关键词: 铜(II)配合物; 水热合成; 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)07-1264-05

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Complex $[\text{Cu}_2(m\text{-MBA})_4(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

LI Wei^{*1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ 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 421002)

Abstract: A copper(II) complex $[\text{Cu}_2(m\text{-MBA})_4(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ with *m*-methylbenzoic acid (*m*-MBA), 2,2'-bipyridine (2,2'-bipy) and water molecule has been synthesized by means of hydrothermal way and characterized. Crystal data for this complex: monoclinic, space group *C2/c*, *a*=2.591 8(5) nm, *b*=1.414 2(3) nm, *c*=1.790 8(4) nm, β =131.80(3)°, *V*=4.893 3(17) nm³, *D_c*=1.379 g·cm⁻³, *Z*=4, *F*(000)=2 104, Final *GooF*=1.034, *R*₁=0.065 6, *wR*₂=0.197 6. The crystal structure shows that two neighboring copper(II) ions are linked together by two bridging-chelating *m*-methylbenzoic acid groups, one bridging water molecule, forming a cage structure and the Cu(II)-Cu(II) bond distance is 0.366 7 nm. Each copper(II) ion is coordinated with two nitrogen atoms of one 2,2'-bipyridine molecule and four oxygen atoms from three *m*-methylbenzoic acid molecules and one water molecule, respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The cyclic voltammetric behavior of the Complex was also investigated. CCDC: 648619.

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

铜是重要的生命元素,它与有机酸形成的配合物广泛存在于生命体系中,对生命体系有着特殊的生物活性和催化作用,而且在某些生物化学过程中,过氧化氢酶、过氧化物歧化酶和放氧复合物等活性部位都存在着双核或多核铜的配合物,其催化作用均涉及铜离子^[1,2]。模拟合成生命体系中铜(II)与

有机酸形成的配合物并对其结构和性能进行研究,将为人们认识生命体系中与铜(II)配合物有关的生命现象提供重要的信息^[3-5],对于以不饱和酸与铜形成的笼状结构已有许多报道^[6-8],但以芳香羧酸为配体形成的双核笼状结构报道较少。本文以间甲基苯甲酸和 2,2'-联吡啶为配体合成了一个新型的双核

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);湖南省高校“十一五”重点建设学科资助项目。

*通讯联系人。E-mail:liweid444600@126.com

第一作者:李 薇,女,33岁,硕士研究生,讲师;研究方向:有机合成及功能材料性能研究。

笼状结构的铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2(m\text{-MBA})_4(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, 并对其进行了元素分析、红外光谱分析、晶体结构测定和电化学性质分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:2,2'-联吡啶和间甲基苯甲酸为分析纯;氯化铜、氢氧化钾为化学纯。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$),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 1.0 mmol 氯化铜、1.0 mmol 2,2'-联吡啶和 2.0 mmol 间甲基苯甲酸溶解在甲醇水混合溶剂中,用稀氢氧化钾调节溶液至 pH 接近 7.0。搅拌后,转移到 25 mL 水热釜内,填充度为 60%。于 180 °C 恒温反应 48 h,然后降至室温,开釜后得到蓝色固体。将所得的固体产品用甲醇溶解,溶液静置数周后得到适合于 X 射线单晶结构分析的蓝色晶体。元素分析按 $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$, 计算值(%):C 61.47, H 4.76, N

5.51; 实测值 (%):C 61.41, H 4.75, N 5.49。m.p.为 293.0~294.0 °C。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 418(w), 1 616(vs), 1 587(vs), 1 541(s), 1 456(s), 1 389(s), 1 362(s), 1 319(m), 1 221(m), 789(m), 769(s), 727(m), 682(w), 592(w), 457(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 $0.32\text{ mm} \times 0.30\text{ mm} \times 0.26\text{ mm}$ 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验。在 293(2) K 下,用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描方式在 $2.11^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内共收集 14 277 个衍射点,其中 4 259 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.032\,0$),3 666 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 程序由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[9],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 $R_1=0.065\,6$, $wR_2=0.197\,6$; $w=1/[S^2(F_o^2) + (0.146\,0P)^2 + 1.980\,0P]$, 其中 $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.003$; $S=1.113$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=604\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-537\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:648619。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$	V / nm^3	4.893 3(17)
Formula weight	1 016.02	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.379
Mnlor	Blue	Z	4
Size / mm	$0.32 \times 0.30 \times 0.26$	$F(000)$	2 104
θ range for data mlllection / ($^\circ$)	2.11 to 25.02	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.931
Crystal system	Monoclinic	Reflections mlllected	14 277
Space group	$C2/c$	Independent reflections	4 259 ($R_{\text{int}}=0.032\,0$)
a / nm	2.591 8(5)	Final GooF	1.034
b / nm	1.414 2(3)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.065 6, 0.197 6
c / nm	1.790 8(4)	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.072 3, 0.209 0
$\beta / (^\circ)$	131.80(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	604, -537

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 $3\,418\text{ cm}^{-1}$ 附近有吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰。配合物在 $1\,616$ 、 $1\,362\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,587$ 、 $1\,389\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了两组吸收峰,它们是归属于间甲基苯甲酸羧基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,与自由配体间甲

基苯甲酸的羧基特征吸收峰 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1\,682\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=1\,417\text{ cm}^{-1}$ 相比发生了明显的移动,其 $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ 分别为 254 cm^{-1} 和 198 cm^{-1} ,说明间甲基苯甲酸以两种形式与 Cu(II)配位:前者大于 200 cm^{-1} 说明间甲基苯甲酸以单齿桥联形式与 Cu(II)配位,后者大于 100 cm^{-1} 而小于 200 cm^{-1} 说明间甲基苯甲酸同时以双齿桥联形式与 Cu(II)配位^[10]。配合物中 2,2'-联吡啶的特征吸收峰也发生了移

动,分别从 1557、1469 和 760 cm^{-1} 附近移动到了 1541、1456 和 769 cm^{-1} ,说明 2,2'-联吡啶的氮原子与 Cu(II)也发生了配位^[11]。以上分析与晶体测试结果是一致的。

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,主要键长

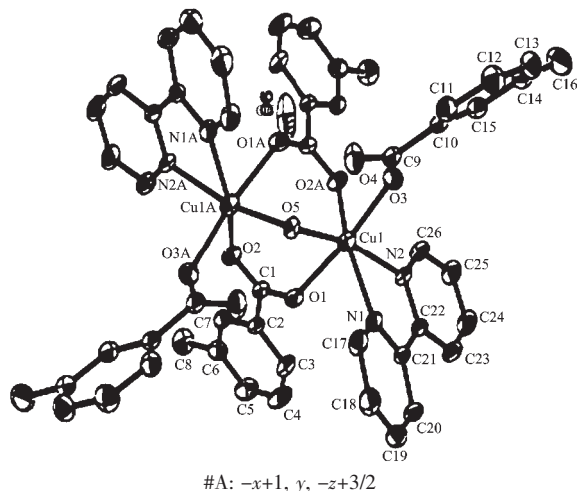
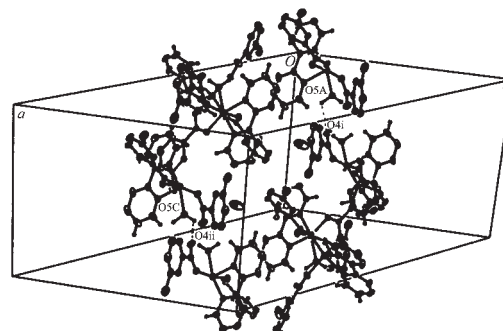


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex



i: 1-x, y, 1/2-z; ii: x, y, z

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

从晶体结构图 1 可知,该配合物分子由 4 个间甲基苯甲酸根、2 个水分子、2 个 2,2'-联吡啶分子和 2 个 Cu(II)离子组成,其中 1 个水分子和 2 个间甲基苯甲酸根分别与 2 个 Cu(II)桥联配位,它们围绕 2 个 Cu(II)形成 1 个双核笼状结构;Cu(1)-Cu(1A)的间距为 0.3667 nm;每个 Cu(II)离子还与 1 个间甲基苯甲酸根的 1 个氧原子、2,2'-联吡啶分子的 2 个氮原子配位,Cu(II)离子处于六配位的变形八面体环境

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(2)#1	0.207 8(2)	Cu(1)-N(2)	0.227 8(3)	O(2)-Cu(1)#1	0.207 8(2)
Cu(1)-O(3)	0.219 3(2)	Cu(1)-O(5)	0.231 7(2)	O(3)-C(9)	0.124 6(4)
Cu(1)-N(1)	0.220 0(3)	O(1)-C(1)	0.130 9(4)	O(4)-C(9)	0.131 2(5)
Cu(1)-O(1)	0.222 5(3)	O(2)-C(1)	0.120 1(4)	O(5)-Cu(1)#1	0.231 7(2)
C(9)-C(10)	0.157 1(5)				
O(2)#1-Cu(1)-O(3)	94.29(11)	O(2)#1-Cu(1)-N(2)	85.48(10)	N(1)-Cu(1)-O(5)	89.69(10)
O(2)#1-Cu(1)-N(1)	159.71(11)	O(3)-Cu(1)-N(2)	89.37(11)	O(1)-Cu(1)-O(5)	79.68(10)
O(3)-Cu(1)-N(1)	88.69(11)	N(1)-Cu(1)-N(2)	74.46(11)	N(2)-Cu(1)-O(5)	164.11(9)
O(2)#1-Cu(1)-O(1)	88.05(10)	O(1)-Cu(1)-N(2)	99.76(11)	O(3)-C(9)-O(4)	122.4(3)
O(3)-Cu(1)-O(1)	170.74(11)	O(2)#1-Cu(1)-O(5)	110.29(9)	O(2)-C(1)-O(1)	126.0(3)
N(1)-Cu(1)-O(1)	92.26(10)	O(3)-Cu(1)-O(5)	91.12(9)	Cu(1)#1-O(5)-Cu(1)	104.63(13)

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of the title complex

D-H...A	Symmetry operation	d(D-H) / nm	d(H-A) / nm	d(D...A) / nm	$\angle$ DHA / ($^{\circ}$)
O(5)-H(5A)...O(4)	1-x, y, 1/2-z	0.097	0.189	0.266 6(4)	135
O(5)-H(5B)...O(4)	x, y, z	0.097	0.189	0.266 6(4)	135
C(3)-H(3)...O(1)	x, y, z	0.093	0.237	0.2696(6)	100
C(17)-H(17)...O(5)	x, y, z	0.093	0.257	0.316 9(4)	122
C(19)-H(19)...O(1)	1-x, -y, -z	0.093	0.245	0.325 5(9)	145
C(26)-H(26)...O(2)	1-x, y, 1/2-z	0.093	0.257	0.311 8(5)	118

中。其中 O(5)、N(1)、N(2) 和 O(2A) 位于赤道平面, O(1) 和 O(3) 处于轴向位置。O(5)-Cu(1)-N(1)、N(1)-Cu(1)-N(2) 和 O(2A)-Cu(1)-N(2)、O(2A)-Cu(1)-O(5) 键角分别为 $89.69(10)^\circ$ 、 $74.46(11)^\circ$ 、 $85.48(10)^\circ$ 和 $110.29(5)^\circ$, 总键角 359.92° (接近 360°), 表明 O(5)、N(1)、N(2)、O(2A) 和 Cu(1) 几乎在同一个平面上, 平面方程为: $13.8615x - 6.8725y + 3.4559z = -2.1933$, 其中 O(5)、N(1)、N(2) 和 Cu(1) 到平面的距离分别为: -0.00144 、 0.00193 、 -0.00202 和 -0.00434 nm。处于轴向位置的 O(1) 和 O(3) 到平面的距离分别为: 0.21455 、 -0.22330 nm。O(1) 与处于赤道位置的 O(5)、N(1)、N(2) 和 O(2A) 的键角分别为: O(1)-Cu(1)-O(5) $79.68(10)^\circ$ 、O(1)-Cu(1)-N(1) $92.26(10)^\circ$ 、O(1)-Cu(1)-N(2) $99.76(11)^\circ$ 、O(1)-Cu(1)-O(2A) $88.05(10)^\circ$, 前者偏离 90° , 而后三者接近 90° 。赤道平面上的处于对角位置的两对原子键角数据为: N(1)-Cu(1)-O(2A) $159.71(11)^\circ$ 、O(5)-Cu(1)-N(2) $164.11(9)^\circ$ 二者均偏离 180° , 说明 Cu(1) 不处于 O(5)、N(1)、N(2) 和 O(2A) 构成的平面中心位置, 又 O(1)-Cu(1)-O(3) $170.74(11)^\circ$ 偏离 180° , 说明 O(1)、Cu(1)、O(3) 不在一条直线上。配合物中 Cu-O 键长有差异: Cu(1)-O(5) $0.2317(2)$ nm、Cu(1)-O(3) $0.2193(2)$ nm、Cu(1)-O(1) $0.2225(3)$ nm、Cu(1)-O(2A) $0.2078(2)$ nm, 前 1 个的键长大于后 3 个的键长, 说明水中氧原子配位能力较弱于羧酸中氧原子的配位能力。在配合物中铜与 2,2'-联吡啶的氮原子的平均键长为: Cu(1)-N(1) $0.2200(3)$ nm、Cu(1)-N(2) $0.2278(3)$ nm, 其平均键长为 0.2239 nm。以上分析说明标题配合物中每一个 Cu(II) 与 6 个配位原子形成了六配位的变形八面体结构。此外, 配合物羧基中 O-C-O 键角也有一定的差异: O(2)-C(1)-O(1) $126.0(3)^\circ$ 、O(3)-C(9)-O(4) $122.4(3)^\circ$, 前者大于后者, 这可能是两者与 Cu(1) 配位方式不同之故, 前者以双齿桥联形式与 Cu(II) 配位, 而后者以单齿桥联形式与 Cu(II) 配位; Cu(1A)-O(5)-Cu(1) 键角为 $104.63(13)^\circ$, 说明此 3 个原子不在同一条直线上; 此外在配位羧酸中 C(9)-C(10) 之间的键长为 $0.1571(5)$ nm 长于同类其他配合物 $[\text{Cu}(o\text{-MethylbenzoIcAcid})_2(2,2'\text{-bipy})\cdot(\text{H}_2\text{O})]$ 其 C(9)-C(10) $=0.1510(5)$ nm; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2(2,2'\text{-bipy})\cdot(\text{H}_2\text{O})]$ 其 C(11)-C(12) $=0.1510(7)$ nm^[12,11], 这可能是因为双核铜中存在两种羧酸配位形成, 再加上联吡啶空间位阻的影响。

由晶胞堆积图 2 和表 3 可看出, 配合物中存在强氢键作用: 间甲基苯甲酸根中未配位的羧基氧原

子与其相邻分子中的配位水通过氢键连接起来, O(5)-H(5A) $\cdots$ O(4), 键长为 $0.2666(4)$ nm, 键角为 $135(4)^\circ$; O(5)-H(5B) $\cdots$ O(4), 键长为 $0.2666(4)$ nm, 键角为 $135(4)^\circ$ 。配合物中还存在弱氢键作用: C(3)-H(3) $\cdots$ O(1) $0.2696(6)$ nm, 100° 、C(17)-H(17) $\cdots$ O(5) $0.3169(4)$ nm, 122° 、C(19)-H(19) $\cdots$ O(1) $0.3255(9)$ nm, 145° 、C(26)-H(26) $\cdots$ O(2) $0.3118(5)$ nm, 118° 。氢键作用有利于配合物的稳定。

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, 玻碳电极为辅助电极、铂电极为工作电极、SCE 为参比电极, 以甲醇和水为溶剂, KCl 为支持电解质, 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 $1.200 \sim -1.200$ 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 $E_{\text{pa}}=0.049$ V 和 $E_{\text{pc}}=-0.375$ V, 从 $\Delta E=0.424$ V 可判别电解中电子转移是准可逆。 $E_{1/2}=-0.163$ V 与同类配合物 $\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ₂ [$E_{\text{pc}}=-0.044$ V、 $E_{\text{pa}}=-0.015$ V、 $E_{1/2}=-0.0245$ V]^[13], $\text{Cu}_2(\alpha\text{-furoic acid})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, $E_{\text{pc}}=-0.420$ V 和 $E_{\text{pa}}=0.138$ V, $E_{1/2}=-0.141$ V]^[14]相比可以看出标题配合物的氧化还原更加困难, 配合物稳定性增大。

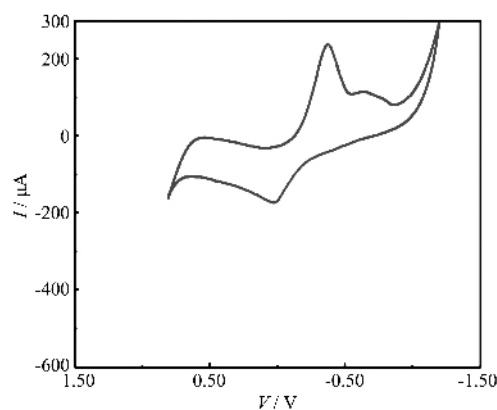


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] Sumitra M, Sanjay K M, Sumit B, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:3981~3984
- [2] REN Y-W, LI J, WU A-Z, et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2005**, **63**:919~923
- [3] King R B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, **1994**.
- [4] Klinman J P. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**:2541~2545

- [5] Mathrubootham V, Rathinam V, Mallayan P, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:6418~6421
- [6] WANG Yao-Yu(王尧宇), SHI Qian(时茜), GAOYi-Ci(高忆慈), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1999**, **57**(6):557~562
- [7] WANG Rao-Yu(王尧宇), SHI Qian(时茜), SHI Qi-Zhen(史启祯). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2000**,**58**(6):675~682
- [8] WANG Yao-Yu(王尧宇), SHI Chun-Cheng(石春成), SHI Qian(时茜), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(3):321~328
- [9] Sheldrick G M. *SHELXTL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [10] 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
- [11] LI We, LI Chang-Hong, YANG Ying-Qun, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2006**,**25**(5):616~620
- [12] HE Xiao-Mei, LI Chang-Hong, YANG Ying-Qun, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2007**,**26**(2):206~210
- [13] 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
- [14] LI Wei(李薇), CHENG Zhi-Ming(陈志敏), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Hengyang Shifan Xueyuan Xuebao(Hengyang Normal University Xuebao)*, **2006**,**27**(3):49~52