



一个双双核铜配合物的合成、结构及表征

孙艳华¹ 伊玉娟² 高洪苓² 崔建中^{*2}

(¹ 天津医科大学基础医学院, 天津 300070)

(² 天津大学化学系, 天津 300072)

关键词: 甲酸配合物; 双双核铜配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0161-04

Synthesis, Structure and Characterization of a Two-dinuclear Copper Complex

SUN Yan-Hua¹ YI Yu-Juan² GAO Hong-Ling² CUI Jian-Zhong^{*2}

(¹ School of Basic Medical Science, Tianjin Medical University, Tianjin 300070)

(² Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: Studies on the complexes containing formate have never been stopped for a half century. In this paper, a new copper(II) complex, $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{HCOO})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{HCOO})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (phen=1,10-phenanthroline), has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, and X-ray diffraction single crystal structure analysis. It belongs to triclinic system, with space group $P\bar{1}$, $a=1.151\ 7(3)$ nm, $b=1.162\ 6(3)$ nm, $c=1.216\ 0(3)$ nm, $\alpha=74.672(4)^\circ$, $\beta=67.291(4)^\circ$, $\gamma=79.029(4)^\circ$, $V=1.441\ 4(6)$ nm³. The four copper(II) ions in the complex are all 5-coordinated and exhibit a distorted square pyramidal coordination environment. The molecule are connected by intermolecular hydrogen bonds (C-H $\cdots$ O) interactions and π - π stacking, resulting in a three-dimensional network. CCDC: 648152.

Key words: formate complex; two-dinuclear copper complex; crystal structure

甲酸是为数不多的三原子配体之一,其配位能力较强,能与绝大多数过渡及镧系金属离子形成稳定的配合物,而且配位方式灵活多变,易与其他配体共同参与配位,可形成簇状化合物,它的配合物因为具有特殊的光、电、磁、催化、吸附等性质和广泛的应用前景而倍受关注^[1-5]。

在已有的文献报道中,关于铜的甲酸配合物较多,大多都是单核配合物,所用共配体包括 2,2'-联吡啶^[6]、4-氨基吡啶^[7]、三苯基膦^[8]和其他含氮杂环配体^[9]等。而以邻菲咯啉与甲酸作为共配体的研究还很少,1990 年, Saga 大学的 Tadashi Tokh 等人报道了铜与甲酸、邻菲咯啉形成的双核桥联配合物^[10],这

是目前唯一一篇以甲酸、邻菲咯啉作为混配体的双核铜配合物的报道。由于邻菲咯啉极易与金属离子单独配位,因此合成邻菲咯啉的甲酸配合物是有一定难度的,本文设计合成了一个双双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{HCOO})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{HCOO})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**),测定了其单晶结构,并进行了红外光谱和元素分析等性质的表征,该配合物分子中同时出现了两种不同的双核铜结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯。元素分析: C、H、N 的含

收稿日期: 2007-09-03。收修改稿日期: 2007-12-06。

天津大学青年教师基金资助项目(No.5110124)。

*通讯联系人。E-mail: cuijianzhong@tju.edu.cn

第一作者: 孙艳华, 女, 35 岁, 博士; 研究方向: 功能配合物。

量分析使用 Perkin-Elementer 240 型元素分析仪; 晶体结构测定: Bruker Smart 1000 型 X-射线单晶衍射仪; 红外光谱: 由 Magna-560 FTIR 型红外光谱仪用 KBr 压片法在 400~4 000 cm^{-1} 范围内测定。

1.2 配合物 1 的合成

称取 0.120 8 g (0.5 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 用 5 mL 水溶解。称取邻菲咯啉 0.099 g (0.5 mmol) 用 10 mL 乙醇溶解。将以上两种溶液混合后放入 50 mL 的圆底烧瓶中, 然后加入 0.272 1 g (4 mmol) 甲酸钠, 加热回流约 2 h。将溶液过滤后静置, 2 个月后长出蓝色透明晶体。配合物产量为 0.072 1 g, 基于金属 Cu 计算得到的产率为 50%。元素分析结果, 实验值(%): C 43.91, H 4.49, N 7.81; 按照 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ 计算的理论值(%): C 43.36, H 4.45, N 7.78。

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex 1

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$	V / nm^3	1.441 4(6)
Formula weight	719.64	Z	2
Crystal size / mm	$0.22 \times 0.20 \times 0.12$	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.658
Temperature / K	293(2)	μ / mm^{-1}	1.547
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	740
Space group	$P\bar{1}$	θ range / ($^\circ$)	1.83 ~ 25.02
a / nm	1.151 7(3)	Reflections collected / unique (R_{int})	7 492 / 5 060 (0.021 7)
b / nm	1.162 6(3)	Goodness of fit on F^2	1.023
c / nm	1.216 0(3)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.034$ 7, $wR_2 = 0.091$ 8
$\alpha / (^\circ)$	74.672(4)	Restraints / parameters	12 / 411
$\beta / (^\circ)$	67.291(4)	Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	3 136
$\gamma / (^\circ)$	79.029(4)	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	676, -516

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配合物 1 的 IR 谱在 3 398 cm^{-1} 处有一个中等强度的宽吸收峰, 其宽度达 500 cm^{-1} 以上, 归因于分子中的配位水和结晶水的振动吸收, 由于氢键的缔合作用使峰变宽。1 585 cm^{-1} 处的强吸收峰为甲酸根离子的特征吸收, 1 432, 1 524 cm^{-1} 处的中强吸收峰为邻菲咯啉的骨架伸缩振动, 855, 727 cm^{-1} 附近的峰为邻菲咯啉的 C-H 面外弯曲振动, 1 389 和 1 344 cm^{-1} 处显示的较强吸收为羟基上 O-H 键的面内弯曲振动。配合物 1 的红外光谱分析与其晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

配合物 1 的晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 主

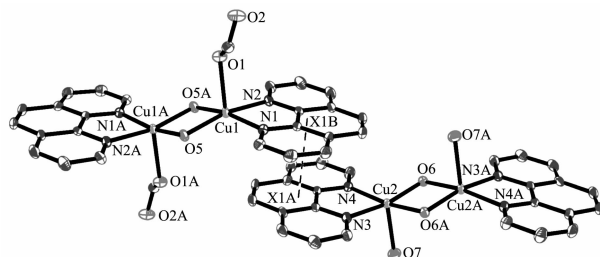
1.3 配合物的结构测定

选取大小为 0.22 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.12 mm 的单晶用 BRUKER SMART 1000 X-射线单晶衍射仪, 采用石墨单色器的 Mo $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.071\ 073$ nm) 作光源, 在 293(2) K 温度下, 以 ω - φ 扫描方式, 在 $1.83^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ ($-12 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 11$, $-14 \leq l \leq 14$) 范围内, 共收集 7 492 个衍射, 其中 5 060 个独立衍射 ($R_{\text{int}} = 0.021$ 7), 3 136 个可观测衍射 [$I > 2\sigma(I)$]。晶体结构由直接法并经差值 Fourier 合成得到。确定氢原子的方法是理论加氢。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对结构进行全矩阵最小二乘法修正。全部计算用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包完成。配合物的主要晶体学数据列于表 1。

CCDC: 648152。

要键长和键角列于表 2, 其晶体结构如图 1~2 所示。由图 1 可见, 每个配合物分子中出现了 2 个不同的双核铜结构, 每个双核铜结构中的 2 个 Cu(II) 的化学配位环境相同: Cu1 和 Cu1A 分别与来自邻菲咯啉的 2 个氮原子, 甲酸的 1 个氧原子, 参与桥联的 2 个羟基的氧原子形成五配位构型; Cu2 和 Cu2A 分别与来自邻菲咯啉的 2 个氮原子, 水分子的 1 个氧原子, 以及参与桥联的 2 个羟基氧原子形成五配位构型。4 个铜离子配位所形成的空间构型均为四方锥型。Cu(II) 离子与氮原子的配位键长范围是 0.201 3(3)~0.231 3(3) nm, Cu(II) 离子与氧原子的配位键长范围是 0.193 6(2)~0.223 4(2) nm, 这些均符合文献报道的键长范围^[11], Cu1 和 Cu1A 之间的距离为 0.290 8(9) nm, Cu2 和 Cu2A 之间的距离为 0.290 1(9) nm, 可见 2 个双核铜离子之间的距离基本相等。此外分子周

围还有 2 个以游离状态存在的甲酸根离子和 10 个未配位的水分子,为了清楚起见,在图中我们对此予以省略。分子中 4 个 phen 分子所形成的平面互相平行,但分处在 4 个不同的平面内,其中 2 个双核铜结构的重叠处的 2 个 phen 分子所成二面角为 179.3° , X1B 和 X1A 分别为二者的几何中心,其的距离为 $0.340\ 2\ \text{nm}$,表明 phen 分子之间存在着强烈的 π - π 堆积作用。配合物中的配位水、配位的甲酸



A: $-x+1, -y, -z$; B: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 1 配合物 1 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex 1

分子、结晶水和游离的甲酸分子互相形成了丰富的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键,配合物中的主要氢键键长和键角列于表 3。正是由于这些氢键的作用和 π - π 堆积作用,使得配合物的空间构型呈现出稳定的三维网状结构,如图 2 所示。

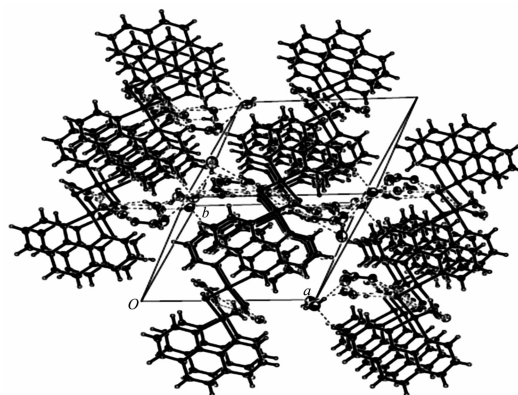


图 2 通过氢键和 π - π 堆积作用形成的配合物的三维结构

Fig.2 3D structure formed by hydrogen bonds and π - π stacking

表 2 配合物 1 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex 1

Cu(1)-O(5)	0.193 4(2)	Cu(2)-O(6)#2	0.195 0(2)	O(6)-Cu(2)#2	0.195 0(2)
Cu(2)-O(6)	0.193 8(2)	O(5)-Cu(1)#1	0.195 8(2)	Cu(1)-Cu(1)#1	0.290 8(9)
Cu(2)-O(7)	0.223 4(2)	Cu(1)-O(1)	0.227 7(2)	Cu(2)-N(4)	0.202 4(3)
Cu(1)-N(1)	0.202 9(3)	Cu(2)-N(3)	0.202 2(3)	Cu(1)-N(2)	0.201 3(3)
Cu(1)-O(5)#1	0.195 8(2)				
O(5)-Cu(1)-O(5)#1	83.33(9)	O(6)-Cu(2)-O(6)#2	83.55(9)	O(5)-Cu(1)-N(2)	166.55(10)
O(6)-Cu(2)-N(3)	167.51(10)	O(5)#1-Cu(1)-N(2)	95.18(10)	O(6)#2-Cu(2)-N(3)	95.51(10)
O(5)-Cu(1)-N(1)	96.86(10)	O(6)-Cu(2)-N(4)	96.99(10)	O(5)#1-Cu(1)-N(1)	166.47(10)
O(6)#2-Cu(2)-N(4)	168.29(10)	N(2)-Cu(1)-N(1)	81.48(11)	N(3)-Cu(2)-N(4)	81.42(11)
O(5)-Cu(1)-O(1)	98.61(9)	O(6)-Cu(2)-O(7)	94.73(9)	O(5)#1-Cu(1)-O(1)	99.29(9)
O(6)#2-Cu(2)-O(7)	93.89(9)	N(2)-Cu(1)-O(1)	94.82(10)	N(3)-Cu(2)-O(7)	97.76(10)
N(1)-Cu(1)-O(1)	94.06(10)	N(4)-Cu(2)-O(7)	97.72(10)		

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

表 3 氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

Donor-H $\cdots$ acceptor	D-H / nm	H $\cdots$ A / nm	D $\cdots$ A / nm	D-H $\cdots$ A / ($^\circ$)
O5-H5A $\cdots$ O3i	0.085 0	0.232 6	0.288 9	124.05
O5-H5A $\cdots$ O1ii	0.085 0	0.263 7	0.323 4	128.36
O6-H6A $\cdots$ O2iii	0.088 6	0.211 1	0.279 5	133.36
O6-H6A $\cdots$ O7iv	0.088 6	0.245 5	0.306 3	126.30
O7-H7A $\cdots$ O3	0.085 0	0.192 1	0.273 5	159.84
O7-H7B $\cdots$ O1v	0.085 0	0.214 3	0.276 1	129.29
O8-H8A $\cdots$ O12	0.090 1	0.237 4	0.318 8	150.22

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: i: $-x+1, -y, -z+1$; ii: $-x+1, -y, -z$; iii: $-x+1, -y+1, -z$; iv: $-x+1, -y+1, -z+1$; v: $x, y, z+1$.

参考文献:

- [1] Wang X Y, Wei H Y, Wang Z M, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:572~583
- [2] Wang Z M, Zhang B, Fujiwara H, et al. *Chem. Commun.*, **2004**: 416~417
- [3] Karambelkar V V, Xiao C Y, Zhang Y K, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:1409~1411
- [4] Zhang Z H, Song Y, Okamura T, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:2896~2902
- [5] Liu T, Zhang Y J, Wang Z M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 2782~2784
- [6] Fitzgerald W, Hathaway B J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**:567~574
- [7] van Albada G A, Komaei S A, Kooijman H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**,**287**:226~231
- [8] Bowmaker G A, Effendy, Hanna J V, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:753~761
- [9] Bukowska S M, Tosik A. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1983**,**39**: 203~206
- [10] Tokh T, Watanabe N, Nakashima M, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**,**63**:364~369
- [11] GAO Hong-Ling(高洪苓), CUI Jian-Zhong (崔建中). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(6):1072~1074