

## 配合物 $[\text{Cu}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})]$ 的合成、晶体结构及量子化学研究

石智强<sup>\*,1</sup> 季宁宁<sup>2</sup> 赵 雪<sup>2</sup> 郑泽宝<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 泰山学院材料与化学工程系, 泰安 271021)

(<sup>2</sup> 泰山学院化学与环境科学系, 泰安 271021)

**摘要:** 以醋酸铜、对甲氧基苯甲酸( $p\text{-MBA}$ )和邻菲咯啉(phen)为原料在甲醇中反应, 合成了一个新的单核铜(II)配合物  $\text{Cu}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})$ , 用元素分析和 IR 等方法对化合物的结构进行了表征。X-射线单晶衍射表明, 配合物属单斜晶系, 空间群  $P2_1/c$ , 晶胞参数:  $a=1.265\ 03(14)\ \text{nm}$ ,  $b=0.955\ 88(10)\ \text{nm}$ ,  $c=1.024\ 88(12)\ \text{nm}$ ,  $\beta=105.723(2)^\circ$ ,  $V=1.192\ 9(2)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_c=1.520\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $R_1[I>2\sigma(I)]=0.035\ 6$ ,  $wR_2[I>2\sigma(I)]=0.078\ 6$ 。该化合物的晶体是由孤立的分子所组成, 四配位的铜(II)呈畸变的四面体结构, 配合物通过分子间弱的  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  氢键和  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用形成了二维网状结构。对其结构进行量子化学从头计算, 探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

**关键词:** 对甲氧基苯甲酸; 邻菲咯啉; 铜(II)配合物; 晶体结构; 从头计算

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0251-06

## Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Complex $[\text{Cu}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})]$

SHI Zhi-Qiang<sup>\*,1</sup> JI Ning-Ning<sup>2</sup> ZHAO Xue<sup>2</sup> ZHENG Ze-Bao<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Materials Science and Chemical Engineering, Taishan University, Taian, Shandong 271021)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry and Environment Science, Taishan University, Taian, Shandong 271021)

**Abstract:** A novel mononuclear complex  $\text{Cu}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})$  ( $p\text{-MBA}=p\text{-methoxybenzoic acid}$ , phen=1,10-phenanthroline) was synthesized by the reaction of cupric acetate monohydrate with  $p\text{-MBA}$  and phen in methanol medium. The title complex was characterized by elemental analysis and IR spectra. Its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction study. The crystal belongs to monoclinic with space group  $P2_1/c$ ,  $a=1.265\ 03(14)\ \text{nm}$ ,  $b=0.955\ 88(10)\ \text{nm}$ ,  $c=1.024\ 88(12)\ \text{nm}$ ,  $\beta=105.723(2)^\circ$ ,  $V=1.192\ 9(2)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_c=1.520\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.964\ \text{nm}^{-1}$ ,  $F(000)=562$ ,  $R_1[I>2\sigma(I)]=0.035\ 6$ ,  $wR_2[I>2\sigma(I)]=0.078\ 6$ . In the crystal, the structure consists of discrete molecule containing four-coordinate copper (II) in a distorted tetrahedral configuration. Weak intermolecular  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds and  $\pi\text{-}\pi$  stacking link the molecules into two-dimensional network. The study on the title complex has been performed with quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking Lanl2dz basis set. The stabilities of the complex, the orbital energies and composition characters of some frontier molecular orbital have been investigated. CCDC: 684969.

**Key words:**  $p\text{-methoxybenzoic acid}$ ; 1,10-phenanthroline; copper(II) complex; crystal structure; ab initio method

铜是生物体中必须的微量元素, 在生命过程中起着传递电子、输送氧、以及清除超氧负离子等重要

作用<sup>[1]</sup>。芳香羧酸与金属离子构筑的配合物多数具有丰富的结构类型和特殊的性能, 在材料、药物、分

收稿日期: 2009-09-07。收修改稿日期: 2009-11-30。

泰山学院人才引进项目(No.Y04-2-08)资助。

\*通讯联系人。E-mail: kobeecho@163.com

第一作者: 石智强, 男, 30 岁, 讲师; 研究方向: 功能配合物。

子电化学、生物化学、生物制药等许多领域中表现出了潜在的应用价值<sup>[2-10]</sup>。芳香羧酸类配体苯甲酸及其衍生物在结构上具有一定的刚性和稳定性,在芳环上引入不同的取代基会对配合物的结构和性能会产生不同程度的影响<sup>[11]</sup>,因此为了进一步探索芳香羧酸类配体与相应配合物结构和性能之间的关系,我们以对甲氧基苯甲酸为配体,邻菲咯啉为第二配体,室温下合成了与 Cu(II)的三元配合物,同时报道了它的晶体结构、IR 和元素分析,并对其结构进行了量子化学从头计算,探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

元素分析用 PE-2400 II 型元素分析仪测定;红外光谱用 Nicolet 6700 型红外光谱仪 (KBr 压片)测定;熔点用 X4 型显微熔点仪 (温度计未经校正)测定;晶体结构用 Bruker Smart APEX II CCD 型单晶测试仪测定。

所用试剂均为分析纯试剂。

### 1.2 配合物的合成

将 2.0 mmol 对甲氧基苯甲酸和 1.0 mmol 邻菲咯啉溶于 10 mL 甲醇中,在搅拌下缓慢加入 15 mL 含 1.0 mmol Cu (OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 的甲醇水溶液中 ( $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:1$ ),并用稀 NaOH 调节溶液至 pH=5.0~6.0,室温

下搅拌此混合溶液 5 h 后,过滤,所得蓝色滤液室温放置自然挥发,2 周后得到适合于 X 射线单晶衍射分析的蓝色晶体。产率 65%(以元素 Cu 计)。元素分析按 C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 计算值 (%):C 61.59,H 4.06,N 5.13;实测值 (%):C 61.42,H 4.21,N 5.23。m.p.为 243~245 °C。IR 主要吸收峰(cm<sup>-1</sup>)为:1 610,1 503,1 426,1 386,851,785,496,433。

### 1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.15 mm×0.12 mm×0.10 mm 的晶体置于 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上,以石墨单色化的 Mo K $\alpha$ ( $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ )辐射为光源,在室温(295±2) K 下,以  $\varphi\sim\omega$  扫描方式扫描,在  $2.13^\circ\leq\theta\leq25.05^\circ$  范围内共收集 6 086 个强衍射点,其中独立衍射点 2 117 个( $R_{\text{int}}=0.035\ 2$ ), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 1 699 个。晶体结构由直接法解出,非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的。基于  $F^2$  数据用 SHELX-97<sup>[12]</sup>程序以最小二乘法对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行精修。碳上的氢原子根据理论加氢获得。最终偏离因子  $R_1=0.035\ 6$ , $wR_2=0.078\ 6$ ; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.034\ 3P)^2+0.462\ 2P]$ ,其中  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ ; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=261\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ , $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-292\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:684969。

表 1 配合物的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of the title complex

|                                          |                                                                 |                                                                                        |                  |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Empirical formula                        | C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | Z                                                                                      | 2                |
| Formula weight                           | 546.02                                                          | $\mu / \text{mm}^{-1}$                                                                 | 0.964            |
| Size / mm                                | 0.15×0.12×0.10                                                  | $D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$                                                    | 1.520            |
| $\theta$ range for data collection / (°) | 2.13~25.05                                                      | $F(000)$                                                                               | 562              |
| Crystal system                           | Monoclinic                                                      | Reflections collected                                                                  | 6086             |
| Space group                              | $P2_1/c$                                                        | Independent reflections ( $R_{\text{int}}$ )                                           | 2 117 (0.035 2)  |
| $a / \text{nm}$                          | 1.265 03(14)                                                    | Goodness of fit on $F^2$                                                               | 1.037            |
| $b / \text{nm}$                          | 0.955 88(10)                                                    | $R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$                                                             | 0.035 6, 0.078 6 |
| $c / \text{nm}$                          | 1.024 88(12)                                                    | $R_1, wR_2$ (all data)                                                                 | 0.049 1, 0.085 0 |
| $V / \text{nm}^3$                        | 1.192 9(2)                                                      | $(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$ | 261, -292        |

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的红外光谱

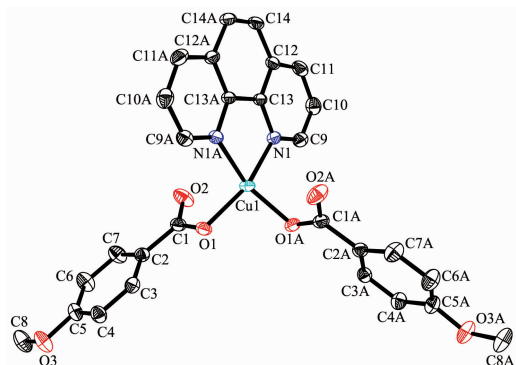
以 KBr 压片,在 4 000~400 cm<sup>-1</sup> 范围内测定了配合物的 IR 谱。配合物中羧基的不对称伸缩  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 及对称伸缩  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动的特征吸收峰分

别出现在 1 610 和 1 386 cm<sup>-1</sup> 处,其差  $\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]=225\ \text{cm}^{-1}$ ,表明配合物中对甲氧基苯甲酸根的 2 个羧基都以单齿形式与 Cu(II)配位<sup>[13]</sup>。配合物中邻菲咯啉的特征吸收峰也发生了移动:从 1 421、853 和 739 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别移动到了 1 426、851 和 785 cm<sup>-1</sup> 处,说明邻菲咯啉的氮原子与

Cu(II)发生了配位。红外分析结果与晶体结构分析结果一致。

## 2.2 晶体结构描述

配合物的分子结构见图 1, 二维层状结构见图 2, 氢键以及  $\pi$ - $\pi$  作用见图 3, 主要键长和键角列于表 2, 主要氢键列于表 3。



Symmetry code: A:  $-x+2, y, -z+1/2$

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

由图 1 和表 2 可知, 该配合物分子是由 1 个铜(II)离子、1 个邻菲咯啉分子和 2 个对甲氧基苯甲酸根组成。配合物中 Cu(II)分别与 2 个配体对甲氧基苯甲酸根的 2 个羧基氧原子以单齿形式和 1 个配体邻菲咯啉的 2 个氮原子以双齿螯合形式分别配位形成四配位的畸变四面体结构。配体中的羰基氧并没有参与配位, 配位羧基的 C(1)-O(1)键长[0.128 1(3) nm]与 C(1A)-O(1A)键长[0.128 1(3) nm]明显不同于 C(1)-O(2)键长[0.123 5(3) nm]与 C(1A)-O(2A)键长[0.123 5(3) nm], 差异显著(其差  $\Delta=0.004\ 6$  nm), 说明配体对甲氧基苯甲酸中羧基脱去羧基氢后以单齿形

式与 Cu(II)配位<sup>[14-15]</sup>。Cu(1)-O(1)、Cu(1)-O(1A)、Cu(1)-N(1)和 Cu(1)-N(1A)的键长分别为 0.193 35(17)、0.193 35(17)、0.200 6(2)和 0.200 6(2) nm, 这些都在常

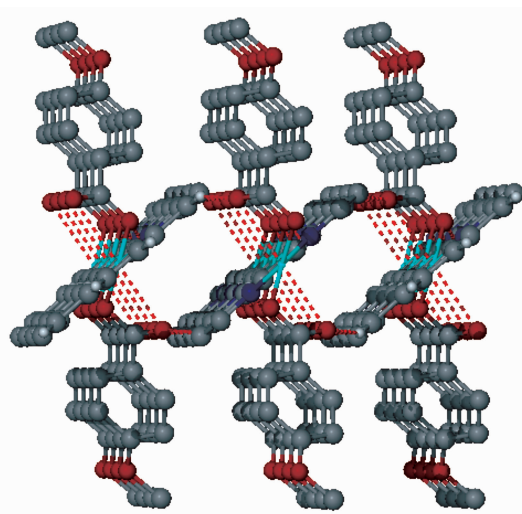
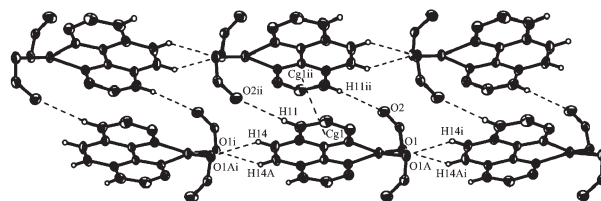


图 2 标题配合物的二维结构图

Fig.2 2D network structure of the title complex viewed along the *bc* plane



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

Aromatic rings and methoxy groups of the acid are omitted for clarity

图 3 配合物中的氢键以及  $\pi$ - $\pi$  作用图

Fig.3 Hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$  stacking reactions of the title complex

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ( $^{\circ}$ ) for the title complex

|                   |              |                   |            |                  |              |
|-------------------|--------------|-------------------|------------|------------------|--------------|
| Cu(1)-O(1)        | 0.193 35(17) | Cu(1)-N(1)#1      | 0.200 6(2) | Cu(1)-O(1)#1     | 0.193 35(17) |
| O(1)-C(1)         | 0.128 1(3)   | Cu(1)-N(1)        | 0.200 6(2) | O(2)-C(1)        | 0.123 5(3)   |
| O(1)-Cu(1)-O(1)#1 | 96.67(11)    | O(1)-Cu(1)-N(1A)  | 94.63(8)   | O(1)-Cu(1)-N(1)  | 157.37(8)    |
| O(1A)-Cu(1)-N(1A) | 157.37(8)    | O(1)#1-Cu(1)-N(1) | 94.63(8)   | N(1)-Cu(1)-N(1A) | 81.97(12)    |

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

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for the title complex

| D-H $\cdots$ A                          | $d(\text{D-H}) / \text{nm}$ | $d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$ | $d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$ | $\angle \text{DHA} / (^{\circ})$ |
|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| C(14)-H(14) $\cdots$ O(1) <sup>i</sup>  | 0.093                       | 0.245                                   | 0.325 9(3)                              | 145.1                            |
| C(11)-H(11) $\cdots$ O(2) <sup>ii</sup> | 0.093                       | 0.254                                   | 0.341 6(3)                              | 158.0                            |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (i)  $-x+2, y+1, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z$ .

见的 Cu-O、Cu-N 键键长范围之内,它们均属于正常配位键。并且邻菲咯啉与 Cu(II)之间的距离 Cu(1)-N(1)、Cu(1)-N(1A)均为 0.200 6(2) nm,长于对甲氧基苯甲酸与 Cu(II)之间的距离[Cu(1)-O(1)、Cu(1)-O(1A)均为 0.193 35 (17) nm],说明邻菲咯啉中的氮的配位能力弱于对甲氧基苯甲酸中氧的配位能力;但 Cu-O 的键长却短于同类配合物的键长:Cu(1)-O(1) 0.195 1(3) nm<sup>[16]</sup>、Cu(1)-O(1) 0.194 5 nm<sup>[17]</sup>和 Cu(1)-O(1)(3) 0.194 78(12) nm<sup>[18]</sup>,说明对甲氧基苯甲酸与 Cu(II)形成的配合物稳定性非常好。O(1)-Cu(1)-O(1A)、O(1A)-Cu(1)-N(1)、N(1)-Cu(1)-N(1A)、O(1)-Cu(1)-N(1A)、O(1)-Cu(1)-N(1)和 O(1A)-Cu(1)-N(1A)键角分别为:96.67(11)°、94.63(8)°、81.97(12)°、94.63(8)°、157.37(8)°和 157.37(8)°,均偏离正常的正四面体键角 109.5°,说明配合物的空间几何构型是畸变四面体结构。

由图 3 可知,配合物分子通过分子间弱的 C-H...O 氢键:C(14)-H(14)...O(1)(0.325 9(3) nm,145.1°, symmetry code:-x+2,y+1,-z+1/2)和 C(11)-H(11)...O(2) (0.341 6(3) nm,158.0°, symmetry code:-x+2,-y+1,-z)作用形成了二维网状结构。此外,配合物中相邻分子的邻菲咯啉环平面垂直间距为 0.314 6 nm,最短质心间距为 0.364 29(16) nm,该值小于 0.370 0 nm,呈现面-面间的  $\pi$ - $\pi$  作用<sup>[19]</sup>,通过这一作用使分子自身的稳定性进一步加强;在配合物中还观察到了存在于未配位的羧基氧和中心离子 Cu(II)的 Cu...O 弱相互作用,Cu...O(Cu1...O2 0.256 9(2) nm,Cu1...O2A 0.256 9(2) nm)键长比配位 Cu-O(Cu1-O1 0.193 35(17) nm,Cu1-O1A 0.193 35(17) nm)键长要长,但比两原子范德华半径之和 (0.292 nm) 短的多<sup>[20]</sup>,因此可看作是弱作用,这种弱相互作用将中心

离子 Cu(II)的四配位构型进一步扩展成了由弱相互作用形成的立体六配位的八面体构型。

### 2.3 配合物的能量和分子轨道组成研究

根据配合物晶体结构的各原子坐标位置,取其中一个配合物结构单元,在 B3LYP/lanl2dz 基组水平上,进行了量子化学单点计算。计算涉及 59 个原子,390 个原子基函,933 个初始高斯函数,其中有 136 个占据轨道。所有计算均运用 Gaussian98W<sup>[21]</sup>程序包完成。

计算得到配合物体系总能量为-1 836.894 42 a.u.,占据轨道的能量 HOMO 为-0.203 79 a.u.,LUMO 的能量为-0.098 78 a.u.。由于体系能量与占据前沿轨道的能量均较低,表明该配合物基态较为稳定,这与实验结果是一致的。从氧化还原或电荷转移分析,由于两前沿轨道间的能量间隙仅为 0.105 01 a.u.,该配合物基态容易失去电子而被氧化,因此氧化还原稳定性较差。

为探索该配合物的电子结构与成键特征,对配合物分子轨道进行了系统分析<sup>[22]</sup>,用参与组合的各类原子轨道系数的平方和表示其在分子轨道中的贡献,并经归一化。把配合物原子分为七部分:(a) Cu 原子;(b) N 原子;(c) 羧基氧 O(I)原子;(d) 甲氧基氧 O(II)原子;(e) 邻菲咯啉环 C(I)原子;(f) 对甲氧基苯甲酸环 C(II)原子;(g) 氢原子 H。分别讨论了 5 个前沿占据轨道和 5 个前沿非占轨道,计算结果如表 4 和图 4 所示。

由表 4 和图 4 可知,配合物各原子轨道对分子轨道的贡献,在较深的占有分子轨道变化比较复杂,较深的非占分子轨道变化较小,在前沿轨道及其附近有较明显变化,限于篇幅,仅重点讨论前沿分子轨

表 4 配合物的分子轨道组成

Table 4 Some calculated frontier molecular orbital composition of the title complex

| MO      | $\varepsilon$ / Hartree | Cu      | N        | O(I)     | O(II)    | C(I)     | C(II)    | H       |
|---------|-------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 132     | -0.233 00               | 1.539 7 | 0.173 1  | 32.720 1 | 0.002 5  | 1.060 6  | 64.260 6 | 0.243 4 |
| 133     | -0.226 45               | 0.889 8 | 0.146 2  | 75.266 0 | 0.124 6  | 3.946 5  | 18.824 4 | 0.802 5 |
| 134     | -0.221 56               | 0.778 5 | 0.352 1  | 75.442 0 | 0.131 0  | 4.278 0  | 18.157 0 | 0.861 4 |
| 135     | -0.206 57               | 0.208 6 | 0.037 8  | 7.197 7  | 27.287 2 | 0.440 1  | 59.737 7 | 5.090 9 |
| 136HOMO | -0.203 79               | 0.176 9 | 0.051 6  | 2.318 0  | 32.426 8 | 0.421 9  | 59.461 8 | 5.143 0 |
| 137LUMO | -0.098 78               | 1.552 3 | 28.284 7 | 0.398 5  | 0.000 4  | 69.554 8 | 0.205 6  | 0.003 4 |
| 138     | -0.092 11               | 0.089 9 | 9.754 2  | 0.024 2  | 0.000 8  | 90.072 5 | 0.0629 1 | 0.000 1 |
| 139     | -0.044 87               | 1.023 2 | 5.309 5  | 0.119 2  | 0.000 8  | 93.235 6 | 0.303 6  | 0.000 1 |
| 140     | -0.019 15               | 0.172 9 | 10.143 1 | 0.070 4  | 0.013 2  | 89.129 6 | 0.484 6  | 0.019 6 |
| 141     | -0.00919                | 1.531 0 | 0.134 1  | 15.813 3 | 3.671 1  | 2.491 4  | 73.161 1 | 2.167 2 |

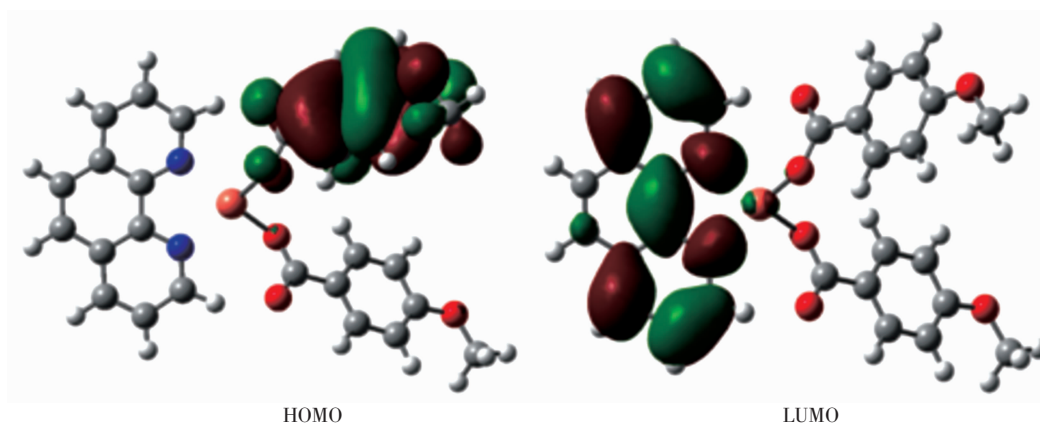


图 4 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.4 Schematic diagram of the frontier MO for the title complex

道的情况。

配合物的 HOMO 组成, O(II) 原子 32.43%, C(II) 原子达 59.46%, 其它原子对 HOMO 的贡献均较少, Cu 原子为 0.18%, N 原子为 0.05%, O(I) 原子为 2.32%, C(I) 原子为 0.42%, H 原子为 5.14%; 而在最低未占轨道, 各原子对 LUMO 的贡献变化比较明显, N 原子占 28.28%, C(I) 原子贡献最大, 达 69.55%, Cu 原子为 1.55%, 其它原子则贡献较小, O(I) 原子为 0.40%, O(II) 原子贡献为 0, C(II) 原子为 0.21%, H 原子贡献为 0。比较 HOMO 与 LUMO 的轨道成分, 发现配合物从基态向激发态电子转移时, 主要是对甲氧基苯甲酸环上的电子向邻菲咯啉环的原子轨道转

移, 形成电荷转移激发态配合物。

## 2.4 电子结构布居分析

表 5 所示为配合物各原子净电荷的 Mulliken 布局分析。结果表明: 铜原子、氢原子以及不连氢的碳原子均带正电荷, 中心铜原子失去较多电子而荷 0.726 7 的正电; 与氢相连的碳原子、氮原子和氧原子均带负电荷。特别应该指出的是负电荷主要集中在与铜原子直接键连的周围原子上, 分别达到 N(1): -0.623 7, N(1A): -0.623 4, O(1): -0.608 0, O(1A): -0.610 3, 这表明电荷通过 Cu-N 和 Cu-O 键传递给了 C 原子与 O 原子, 因此这些键极性较强而不稳定。

表 5 配合物的原子电荷分析(B3LYP/Lanl2Dz)

Table 5 Atomic charge populations at Lanl2Dz level

|       |          |       |          |       |          |        |          |       |         |        |         |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|--------|----------|-------|---------|--------|---------|
| Cu(1) | 0.726 7  | C(2)  | 0.056 8  | C(12) | 0.140 2  | C(8A)  | -0.168 5 | H(7)  | 0.155 1 | H(6A)  | 0.134 8 |
| O(1)  | -0.608 0 | C(3)  | -0.134 4 | C(13) | 0.217 0  | C(9A)  | 0.087 6  | H(8A) | 0.147 4 | H(7A)  | 0.155 1 |
| O(2)  | -0.519 5 | C(4)  | -0.136 8 | C(14) | -0.142 6 | C(10A) | -0.134 1 | H(8B) | 0.149 0 | H(8AA) | 0.165 7 |
| O(3)  | -0.561 3 | C(5)  | 0.289 6  | C(1A) | 0.513 6  | C(11A) | -0.137 4 | H(8C) | 0.166 6 | H(8BA) | 0.150 9 |
| O(1A) | -0.610 3 | C(6)  | -0.146 4 | C(2A) | 0.056 6  | C(12A) | 0.140 6  | H(9)  | 0.267 0 | H(8CA) | 0.147 9 |
| O(2A) | -0.516 6 | C(7)  | -0.153 3 | C(3A) | -0.145 4 | C(13A) | 0.216 6  | H(10) | 0.165 9 | H(9A)  | 0.264 9 |
| O(3A) | -0.562 2 | C(8)  | -0.168 0 | C(4A) | -0.146 8 | C(14A) | -0.142 8 | H(11) | 0.160 2 | H(10A) | 0.165 0 |
| N(1)  | -0.623 7 | C(9)  | 0.087 2  | C(5A) | 0.289 7  | H(3)   | 0.173 3  | H(14) | 0.151 7 | H(14A) | 0.151 6 |
| N(1A) | -0.623 4 | C(10) | -0.134 3 | C(6A) | -0.135 9 | H(4)   | 0.137 63 | H(3A) | 0.174 3 | H(11A) | 0.160 1 |
| C(1)  | 0.513 2  | C(11) | -0.137 2 | C(7A) | -0.141 5 | H(6)   | 0.123 9  | H(4A) | 0.126 4 |        |         |

## 3 结 论

在室温下合成了新的单核 Cu(*p*-MBA)<sub>2</sub>(phen) 配合物, 通过元素分析、IR 和 X-射线单晶衍射等进行了分析测试, 结果表明四配位的中心铜(II)呈畸变的四面体结构, 配合物通过分子间弱的 C-H…

O 氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆积作用形成了二维网状结构。利用量子化学方法计算了配合物的单点能、分子轨道组成和原子净电荷的 Mulliken 布局, 较好地阐明了配合物的稳定性与成键特征, 与实验结果取得了很好的一致, 为配合物的设计提供了理论参考。

## 参考文献:

- [1] SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry*(配位化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [2] GAO Shan(高山), GU Chang-Sheng(谷长生), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(12):1437-1440
- [3] Kim J C, Lough A J, Hyejeong J. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, **5**(8):616-620
- [4] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(4):510-514
- [5] LI Rong(历荣), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(4):657-660
- [6] LI Dong-Ping(李东平), CHEN Zhi-Min(陈志敏), KUANG Yun-Fei(匡云飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):892-896
- [7] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1264-1268
- [8] Simon M E, Valderrama M, Arancibia V, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**(8):1650-1654
- [9] ZHANG Jing(张静), ZHANG Li-Ping(张丽萍), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1):27-31
- [10] KUANG Yun-Fei(匡云飞), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(3):537-540
- [11] CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZHANG Fu-xing(张复兴), ZENG Rong-Ying(曾荣英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(3):548-551
- [12] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [13] Nakamota K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrand and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd Ed.*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 3版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [14] Chui S S Y, Shek L Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(26):6293-6294
- [15] TIAN Chun-Liang(田春良). *Chem. Reag. (Huaxue Shiji)*, **2008**, **30**(8):591-593
- [16] Ranford J D, Sadler P J, Tocher D A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**:3393-3399
- [17] Kaizer J, Csay T, Speier G, et al. *Inorg. Chem., Commun.*, **2006**, **9**(10):1037-1039
- [18] LI Chang-Hong(李昶红), HE Xiao-Mei(何晓梅), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(8):1449-1452
- [19] CHEN Xiao-Ming(陈小明), CAI Ji-Wen(蔡继文). *Single Crystal Structure Analysis Principles and Practices. 2nd Ed.*(单晶结构分析原理与实践). Beijing: Science Press, **2007**.
- [20] Bondi A. *J. Phys. Chem.*, **1964**, **68**(3):441-451
- [21] Aeelen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA
- [22] KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯咏兰), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Comput. Appl. Chem. (Jisuanji Yu Yingyong Huaxue Xuebao)*, **2006**, **23**(12):1188-1192