

## 2-(1*H*-1,2,4-三氮唑)乙酸 Cu(II)配合物的水热合成、晶体结构及性质

刘家成\* 曹 靖 邓文婷

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室,  
西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

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(2010)02-0343-04

### Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Cu(II) Complex with 2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)acetic Acid

LIU Jia-Cheng\* CAO Jing DENG Wen-Ting

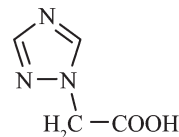
(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education, Key Laboratory of Polymer Materials of  
Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

**Abstract:** A copper(II) complex [CuL<sub>2</sub>] [L=2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)acetic acid] has been synthesized by means of hydrothermal method, and characterized by elemental analysis, IR spectra and X-ray diffraction. Crystal data for this complex: monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a*=0.481 3(2) nm, *b*=1.151 1(6) nm, *c*=0.993 9(5) nm,  $\beta$ =100.528(8)°, *V*=0.541 4(5) nm<sup>3</sup>, *Z*=2, *F*(000)=318, *D*<sub>c</sub>=1.937 g·cm<sup>-3</sup>, Final *GooF*=1.109, *R*<sub>1</sub>=0.027 6, *wR*<sub>2</sub>=0.075 6. The crystal structure shows the copper(II) atom is six-coordinated by two triazole nitrogen atom and four carboxylate group oxygen atom from four distinct L<sup>-</sup> ligand, thereby forming a 2D network structure. The cyclic voltammetric behavior of the complex was described. CCDC: 713676.

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

近年来,对在催化、光学材料以及电学材料等方面具有新型功能的金属配合物的研究受到人们的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。利用 N、O 等原子的强配位能力,设计合成含有 N、O 等原子的配体,让它们与各种不同的过渡金属进行配位,从而可以构筑具有不同结构和功能的金属配合物。已有报道利用氮唑类分子中的氮原子的不同配位能力可以构筑层状、链状、方格形等各种不同结构的金属配合物,并发现这些配合物具有一些特殊的性质<sup>[5-8]</sup>。三氮唑类衍生物在抗菌及调节植物生长等方面也有着广泛的应用<sup>[9]</sup>。尤其是,铜的配合物在电学、磁学、光学等方面具有特

殊的性质,在材料、催化性能研究等诸多领域中表现出其潜在的应用价值和很好的发展前景<sup>[10-13]</sup>。我们以前报道了一些三氮唑衍生物与铜(II)配合物的合成、结构及磁性研究<sup>[14-16]</sup>。本文以 2-(1*H*-1,2,4-三氮唑)基乙酸作为配体,与 CuO 通过水热反应合成



配体 HL 的分子结构

Structure of the ligand (HL)

收稿日期:2009-08-12。收修改稿日期:2009-11-26。

国家自然科学基金(No.20871099);甘肃省自然科学基金(No.0710RJZA113)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: jcliu8@nwnu.edu.cn

第一作者:刘家成,男,46岁,教授、硕士生导师;研究方向:能配合物、太阳能光电转移。

了一种新型的铜(II)配合物,通过 X-单晶衍射测定了它的结构并对其电化学性质进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

所使用试剂均为分析纯试剂。

样品测定:FTS-3000 型红外光谱仪(KBr 压片),Bruker 公司 APEX CCD II 型 X-单晶衍射仪,电化学实验采用三电极体系:玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、Ag/AgCl 为参比电极。

### 1.2 配合物的合成

向 25 mL 水热反应釜中分别加入 0.0127 g (1.0 mmol) HL、0.040 g (0.5 mmol) CuO、5.0 mL 乙醇以及 1.0 mL 蒸馏水,搅拌 0.5 h 后,控温 160 °C 反应 3 d,冷却至室温后得蓝色晶体,干燥。产量 0.015 g,产率 9.8%。元素分析按  $C_8H_8CuN_6O_4$ , 计算值(%):C 28.79,

N 25.18, H 3.02; 实验值 (%):C 29.02, N 25.42, H 2.81。IR(KBr):3 473(s), 3 122(s), 1 633(vs), 1 587(s), 1 394(s), 1 298(s), 1 126(s), 935(w), 711(s)。

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.21 mm×0.23 mm×0.18 mm 的标题配合物单晶样品,在 APEX CCD II 型 X-单晶衍射仪上于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 Mo  $K\alpha$  射线( $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ ),以  $\omega$  扫描方式在  $2.73^\circ \leq \theta \leq 25.49^\circ$  范围内共收集 2 409 个衍射数据,其中独立衍射数据 997 个( $R_{\text{int}}=0.041\ 1$ ), $I>2\sigma(I)$  的可观测衍射数据 879 个。晶体结构采用 SHELX-97 程<sup>[17]</sup>由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序<sup>[17]</sup>,用全矩阵最小二乘法对结构加以精修,以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。晶体学数据详见表 1。

CCDC:713676。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

|                    |                  |                                              |                                                           |
|--------------------|------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Empirical formula  | $C_8H_8CuN_6O_4$ | Z                                            | 2                                                         |
| Formula weight     | 315.74           | $D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$        | 1.937                                                     |
| Temperature / K    | 296(2)           | $F(000)$                                     | 318                                                       |
| Wavelength / nm    | 0.071 073        | Crystal size / mm                            | 0.21×0.23×0.18                                            |
| Crystal system     | Monoclinic       | Limiting indices                             | $-5 \leq h \leq 5, -12 \leq k \leq 13, -8 \leq l \leq 12$ |
| Space group        | $P2_1/n$         | Reflections collected                        | 2 409                                                     |
| $a / \text{nm}$    | 0.481 3(2)       | Independent reflections ( $R_{\text{int}}$ ) | 997 (0.041 1)                                             |
| $b / \text{nm}$    | 1.151 1(6)       | Final GooF                                   | 1.109                                                     |
| $c / \text{nm}$    | 0.993 9(5)       | $R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$                   | 0.027 6, 0.075 6                                          |
| $\beta / (^\circ)$ | 100.528(8)       | $R_1, wR_2 (\text{all data})$                | 0.031 1, 0.077 7                                          |
| $V / \text{nm}^3$  | 0.541 4(5)       |                                              |                                                           |

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

在 HL、 $ZnL_2$ <sup>[18]</sup>、 $CuL_2$  的红外光谱图中:1 714 与 1 627  $\text{cm}^{-1}$  分别为 HL 的  $\text{COO}^-$  的不对称吸收峰  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和对称吸收峰  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  [ $\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=87\ \text{cm}^{-1}$ ], 1 633 与 1 587  $\text{cm}^{-1}$  分别为  $CuL_2$  的  $\text{COO}^-$  的不对称吸收峰  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和对称吸收峰  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  [ $\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=46\ \text{cm}^{-1}$ ], 1 660 与 1 537  $\text{cm}^{-1}$  分别为  $ZnL_2$  的  $\text{COO}^-$  的不对称吸收峰  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和对称吸收峰  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  [ $\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=123\ \text{cm}^{-1}$ ]。根据  $\text{COO}^-$  的不对称吸收峰  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和对称吸收峰  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  的差值大小  $\Delta\nu$  可推测配合物  $ZnL_2$ 、 $CuL_2$  分别为单齿配位、双齿配位<sup>[19]</sup>。

类似羧酸根的配位方式在其他的含有羧基的配合物中也有报道<sup>[20-22]</sup>。

### 2.2 晶体结构

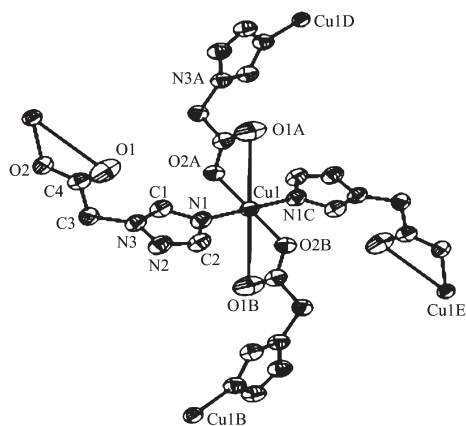
标题配合物分子的有关键长、键角见表 2,标题配合物分子结构见图 1。由图 1 可知:中心铜原子采用六配位,分别与来自 2 个不同的 L-配体的三氮唑环上的 N 原子(N1 和 N1C)以及另外 2 个不同 L-配体的羧基的双氧(O1A、O2A 和 O1B、O2B)进行配位,从而形成了一个以铜为对称中心的变形八面体。其中,O1A、O1B 处于轴向位置 [ $\text{Cu1-O1A}=0.285\ 9(2)\ \text{nm}$ ], O2A、O2B、N1 和 N1C 处于赤道位置 [ $\text{Cu1-N1}=0.197\ 6(2)\ \text{nm}$ ,  $\text{Cu1-O2A}=0.195\ 4(2)\ \text{nm}$ ]。键角  $\text{O2A-Cu1-N1}=99.12(7)^\circ$ ,  $\text{O2A-Cu1-N1C}=80.88(7)^\circ$ 。Cu1 原子与位于赤道上的配位原子 O2A、O2B、N1 和 N1C

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

|                   |            |             |            |                   |            |
|-------------------|------------|-------------|------------|-------------------|------------|
| Cu1-O1A           | 0.285 9(2) | Cu1-O2A     | 0.195 4(2) | Cu1-N1            | 0.197 6(2) |
| Cu1...Cu1B        | 0.824 5(3) | Cu1...Cu1E  | 0.824 5(3) |                   |            |
| O1A-Cu1-O2A       | 50.68(6)   | O1A-Cu1-N1  | 89.64(8)   | O1A-Cu1-N1C       | 90.36(8)   |
| O2A-Cu1-N1        | 99.12 (7)  | O2A-Cu1-N1C | 80.88(7)   | Cu1B...Cu1...Cu1E | 91.460(2)  |
| Cu1D...Cu1...Cu1E | 88.540(3)  |             |            |                   |            |

原子形成一个理想平面,平面方程为: $3.189\ 2x+6.055\ 7y+3.005\ 9z=4.622\ 4$ ,Cu1 到该平面的距离为: $0.068\ 6(2)\ \text{nm}$ 。三氮唑环几乎都是平面的,含 N3 的三氮唑环与含 N3A 的三氮唑之间存在  $83.12\ (9)^{\circ}$  的二面角,且分别与赤道平面形成  $9.83\ (6)^{\circ}$  和  $47.84\ (6)^{\circ}$  的二面角。在同一个配体中,三氮唑平面与羧基所在的平面形成  $81.2(2)^{\circ}$  的二面角。2 个相邻铜原子之间的距离是  $0.824\ 5(3)\ \text{nm}$ 。有趣的是,在该晶体结构中羧基与 Cu(II) 是双齿配位,即:Cu(II) 同时与羧基中的双氧进行配位。而每一个 L 配体又通过三氮



A:  $-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$ ; B:  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; C:  $-x, 3/2-y, 1/2+z$ ; D:  $-1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; E:  $-1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

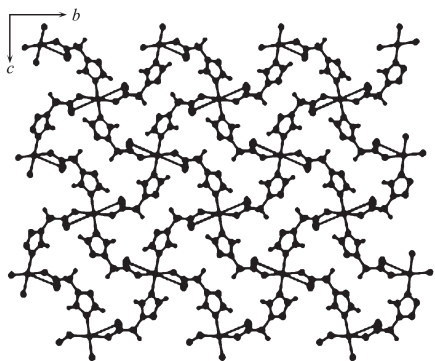


图 2 标题配合物在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing of the title complex in a cell

唑环上的 N 原子和羧基双氧连接 2 个铜,进而形成了一种 2D 网状空间结构(见图 2)。不同于孙为银教授所报道过的羧基与 Cu(II) 是单齿配位的配合物  $[\text{CuL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n^{[23]}$ 。

### 2.3 电化学性质研究

图 3 为标题配合物的循环伏安图。本实验采用三电极体系:玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、Ag/AgCl 为参比电极,以水为溶剂,KCl 为支持电解质,配合物的浓度为  $1.0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,于室温下进行测定,从  $-0.2 \sim 0.5\ \text{V}$  进行扫描,扫描速度为  $80\ \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看,一对氧化还原峰对应于该配合物在电解过程中电对  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  的电子转移,其阳极峰和阴极峰的电位分别是  $E_{\text{pa}}=0.207\ \text{V}$  和  $E_{\text{pc}}=0.083\ \text{V}$ ,  $E_{1/2}=0.145\ \text{V}$ ,峰电流分别为  $11.6$  和  $10.8\ \mu\text{A}$ 。从  $\Delta E=0.124\ \text{V}$  和  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}=1.07$  可判别该配合物的电解过程为准可逆过程。

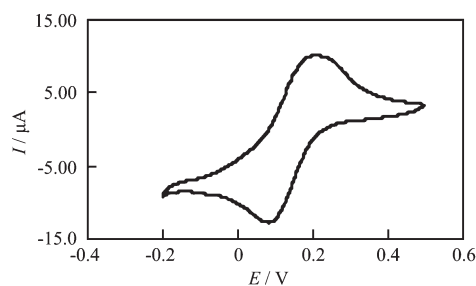


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

### 参考文献:

- [1] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T. *Science*, **2001**,**291**:1021-1023
- [2] Li X P, Liu Y, Su C Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(11): 4617-4625
- [3] Fu J M, Tominaga M, Ockwig N W, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**:369-380
- [4] Russell R A K, Alessia M, Richard J K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**:9426-9452

- [5] Zhai Q G, Wu X Y, Lu C Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46** (12):5046-5058
- [6] Hu T L, Bu X H, Cao R, et al. *CrystEngComm*, **2008**, **10**:1037-1043
- [7] Meng Z S, Yun L, Tong M L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2009**:10284-10295
- [8] Lida F, Rahim H, Vahideh R, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, **49**:6628-6630
- [9] Omar A, Mohsen M E, Aboulwafa O M. *J. Heterocycl Chem.*, **1984**, **21**(5):1415-1418
- [10] Zhang L, Ling Y, Du M. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:3182-3188
- [11] Xu J Y, Tian J L, Liao D Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**(11):69-72
- [12] Yuji M, Shoko F, Yuka N, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:10305-10310
- [13] Michael V, Jozsef K, Rein U K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, **694**:3262-3269
- [14] Liu J C, Guo G C, You X Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:235-243
- [15] Liu J C, Fu D G, You X Z, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:2337-2342
- [16] Liu J C, Zhuang J Z, You X Z, et al. *Chem. Lett.*, **1999**:651-652
- [17] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] CAO Jing(曹靖), ZHANG Fu-Li(张福利), LIU Jia-Cheng(刘家成), et al. *J. Northwest Normal Univ.: Nat. Sci. (Xibei Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2008**, **44**:484
- [19] Nakmoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.237
- [20] Wörl S, Hellwinkel D, Krämer R et al. *Dalton Trans.*, **2004**:2750-2757
- [21] Wörl S, Fritsky I O, Hellwinkel D, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:759-765
- [22] WANG Yu-Hong(王玉红), ZHAO Kai-Yuan(赵凯元), DU Juan(杜鹃). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(4):511-514
- [23] Zhou X Y, Huang Y Q, Sun W Y. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**:1399-1404