

文章编号:1008-1542(2012)05-0411-05

氢键和 π - π 堆积构筑的二维超分子配合物 [Cu₂(phon)₂(μ_2 -Cl)₂Cl₂] · DMF 的合成和结构表征

赵海燕¹, 杨芙丽²

(1. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北化工医药职业技术学院化学与环境工程系, 河北石家庄 050026)

摘要: 利用 1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮(phon)与二水合氯化铜反应得到了超分子配合物[Cu₂(phon)₂(μ_2 -Cl)₂Cl₂] · DMF(1), 并通过 X 射线单晶衍射、元素分析、红外光谱和紫外-可见光谱对它进行了表征。结果表明, 配合物 1 中铜离子处于畸变的四方锥配位构型中, 分子间通过 C—H…Cl and C—H…O 氢键和 π - π 堆积作用形成二维网络超分子结构。

关键词: 1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮; 双核铜(II)配合物; 晶体结构; 氢键; π - π 堆积

中图分类号: O635 文献标志码: A

Synthesis and crystal structure of a novel 2D supramolecular complex [Cu₂(phon)₂(μ_2 -Cl)₂Cl₂] · DMF via hydrogen bonding and π - π stacking interactions

ZHAO Hai-yan¹, YANG Fu-li²

(1. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Department of Chemical and Environmental Engineering, Hebei Chemical and Pharmaceutical College, Shijiazhuang Hebei 050026, China)

Abstract: A novel supramolecular complex [Cu₂(phon)₂(μ_2 -Cl)₂Cl₂] · DMF was synthesized by situ reaction of 1,10-phenanthroline-5,6-dione with Cu(II) salt. The complex is characterized by X-ray diffraction analysis, elemental analysis, IR and UV-visible spectra. In the dinuclear Cu(II) complex, the Cu(II) ion is in a distorted square pyramidal geometry ($\tau = 0.12$) with four donor atoms (N₂Cl₂) in the basal plane and one chlorine atom occupying the apical position. In addition, hydrogen bonds (C—H…Cl and C—H…O) and π - π intermolecular interactions link these dinuclear molecules into two-dimensional layers.

Key words: 1,10-phenanthroline-5,6-dione; dinuclear copper(II) complex; crystal structure; hydrogen bonds; π - π stacking

近年来, 利用分子间超分子作用力构建配位化合物已引起了人们极大的兴趣, 配位化合物中的氢键和 π - π 堆积等分子间弱作用力是构筑超分子配合物的重要因素^[1-2]。超分子配合物体系中的分子间弱作用力还表现出协同作用的特性。通过协同作用, 分子之间能克服弱相互作用的不足, 形成有一定方向性和选择性的

收稿日期: 2012-05-16; 修回日期: 2012-09-08; 责任编辑: 冯 民

基金项目: 河北省教育厅青年基金资助项目(2011129); 河北科技大学校立科研基金资助项目(XL201044)

作者简介: 赵海燕(1977-), 女, 河北保定人, 副教授, 博士研究生, 主要从事功能化合物方面的研究。

通讯作者: 杨芙丽讲师。E-mail: fuliyangliu@126.com

强作用力。对超分子配合物体系结构的研究,可以揭示超分子配合物体系中分子间作用力的本质,这对超分子配合物体系的预定结构设计和新型具有吸附、光学和催化性能的配合物的合成都是非常重要的^[3-5]。

1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮(phon)作为配体配位模式非常丰富,可与多种金属离子形成稳定的配合物,它既可以以氮原子或氧原子配位,也可以以氮原子和氧原子同时配位,而且其固有氢键给/受体易于形成分子内和分子间氢键;同时 phon 存在分子内共轭大 π 键,具有潜在的芳环堆积作用,易于构筑各类超分子体系^[6-10]。此外,过渡金属元素(Cu,Co,Ru等)与邻菲罗啉等多吡啶配体形成的配合物能够与核酸作用,有望成为核酸二级结构探针、高效低毒药物以及对 DNA 或 RNA 具有切割活性的化学核酸酶等^[11]。笔者利用 phon 与二水合氯化铜反应,合成了一个新型的超分子配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phon})_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{DMF}$ (1),分析了配合物 1 的超分子体系结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

元素分析用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪;红外光谱用 Bruker Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片);紫外-可见光谱用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计。

实验所用的邻菲罗啉、二水合氯化铜、二氯甲烷、乙醚、DMF 均为分析纯。

1.2 配合物 1 的合成

配体 phon 参照文献^[12]合成。将 phon(21.0 mg,0.1 mmol)溶于 5 mL 二氯甲烷中,室温搅拌下滴加 5 mL 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17.0 mg,0.1 mmol)乙腈溶液,继续反应 2 h。将得到的绿色沉淀过滤,用少量水和乙腈洗涤,空气中干燥后溶于 7.5 mL DMF,在乙醚中扩散,几天后得到适合 X 射线衍射分析的翠绿色块状晶体,产率为 30%。 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{C}_2\text{CuN}_3\text{O}_3$ 元素分析结果为 C:42.61%(43.13%);H:3.49%(3.14%);N:10.09%(10.06%)(括号内为理论值)。

1.3 X 射线衍射实验与晶体结构分析

该晶体的结构在 Bruker APEX II 型四园衍射仪上测定。将 0.28 mm×0.26 mm×0.14 mm 翠绿色块状单晶置于四园衍射仪上,在室温下采用经石墨单色器单色化的 MoK_α ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为入射光源,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射数据。非氢原子坐标用直接法解出,并对它们的坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子的位置由理论加氢得到,并使用骑式换型位置参数和固定的各向异性热参数加入结构精修。所有的计算使用 SHELXS-97^[13]和 SHELXL-97^[14]程序包进行。具体晶体结构数据见表 1。重要的键长和键角值在表 2 中列出。配合物 1 的晶体结构图如图 1 所示。

表 1 配合物 1 的晶体结构数据

Tab.1 Crystal data and structure refinement summary of complex 1

分子式	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{C}_2\text{CuN}_3\text{O}_3$	分子量	417.72
衍射实验温度/K	293(2)	衍射线波长/ \AA	0.710 73
晶系名称	Triclinic	空间群名称	P-1
晶胞参数	$a=8.204\ 4(10)\text{\AA}$, $a=85.887(2)$ $b=8.533\ 5(10)\text{\AA}$, $\beta=88.556(2)$ $c=12.309\ 1(15)\text{\AA}$, $\gamma=74.410(10)$	晶胞体积/ \AA^3	827.93(17)
Z	2	晶体密度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.676
晶体的线性吸收系数	$1.660\ \text{mm}^{-1}$	单胞中电子的数目	422
晶体尺寸	0.28 mm×0.26 mm×0.14 mm	衍射点范围/(°)	2.48~25.03
最小与最大衍射指标	$-8 \leq h \leq 9$, $-10 \leq k \leq 10$, $-10 \leq l \leq 14$	独立衍射点	4 801
独立可观测衍射点	2 881 [$R(\text{int}) = 0.014\ 8$]	最大和最小透射率	1.000 0 和 0.704 7
结构精修方法	基于 F^2 全矩阵最小二乘法	最终偏差因子[$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0.032\ 3$, $R2=0.099\ 3$

表 2 重要键长值和键角值
Tab. 2 Selected bond lengths and angles

项目	指标	项目	指标
Cu(1)-N(1)	2.044(2)	Cu(1)-Cl(1) Cu(1)-Cl(1) ⁱ	2.702 9(9)
Cu(1)-N(2)	2.041(2)		2.265 8(8)
Cu(1)-Cl(2)	2.228 3(9)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	106.15(3)
N(2)-Cu(1)-N(1)	80.25(9)	Cl(1) ⁱ -Cu(1)-Cl(1)	91.77(3)
N(2)-Cu(1)-Cl(2)	165.04(7)	N(2)-Cu(1)-Cl(1) ⁱ	93.42(7)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	92.67(7)	N(1)-Cu(1)-Cl(1) ⁱ	172.25(6)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1) ⁱ	92.43(3)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	92.40(6)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	87.42(7)		

对称代码: $i-x; -y+2; -z+1$ 。

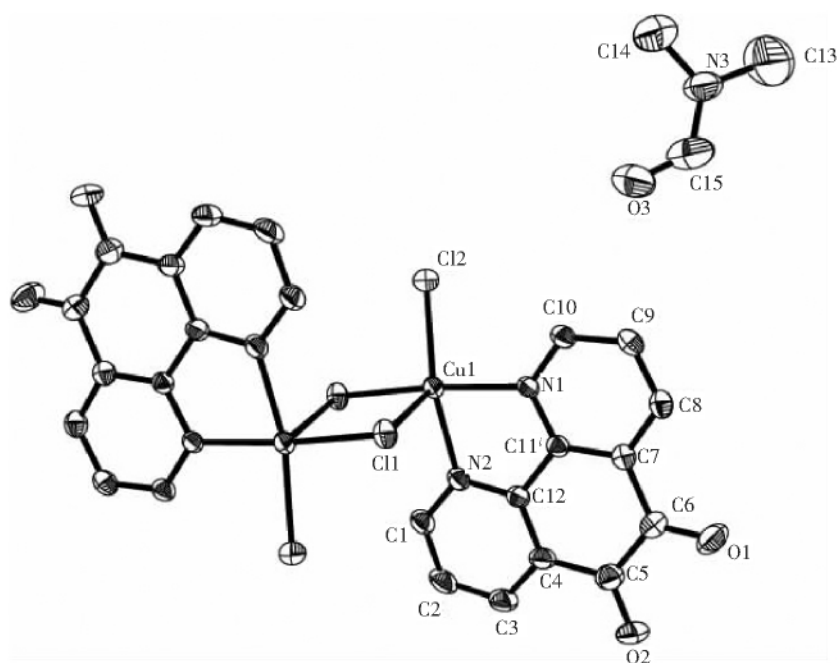


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig. 1 ORTEP view of the complex (1)

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 由配位中性双核分子 $[\text{Cu}_2(\text{phon})_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ 和一个 DMF 分子组成。在中性双核分子 $[\text{Cu}_2(\text{phon})_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ 中, 2 个 Cu(II) 被 2 个氯离子桥联, 因此每个 Cu(II) 和 phon 的 2 个氮原子、2 个桥联氯离子和 1 个端基氯离子配位, 形成五配位的配位环境, 计算得到的 τ 值^[15] 为 0.12, 表明配合物 1 中 Cu(II) 处于畸变的四方锥环境中。其中 N1, N2, C11ⁱ 和 Cl2 构成四方锥的底面, 轴向位置被 C11 占据。Cu(II) 偏离基平面 N1—N2—C11ⁱ—Cl2 朝向顶点 C11 的距离为 0.17 Å。赤道面上 Cu—N 的键长分别为 2.041(2) Å 和 2.044(2) Å, Cu—Cl 的键长分别为 2.228 3(9) Å 和 2.265 8(8) Å。轴向上 Cu1—Cl1 的距离为 2.702 9(9) Å, 比赤道方向的 Cu—Cl 键长。这是由于当 Cu(II) 处于四方锥或拉长的八面体配位环境中, Cu(II) 的 dx^2-y^2 轨道是半满的, 因而位于赤道上的键长要比相同的位于轴向上的键长要短^[16]。赤道面上的键角偏离理想角度 90°, 最大偏离为 9.75°。在配位双核分子内, Cu...Cu 的距离为 3.473 Å。在配位双核分子内, Cu...Cu 的距离为 3.473 Å。KOU Y Y 等也报道了类似的结构 $[\text{Cu}_2(\text{phon})_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{DMF}(2)$, 配合物 1 和配合物 2 只在外界相差 1 个 DMF 溶剂分子, 键长和键角都相近, 晶系和空间群都相同, 但晶胞参数不同, 且配合物 2 中 Cu...Cu 的距离为 3.445 Å, 要小于配合物 1 中的 Cu...Cu 间距^[17]。

配合物 1 另外一个重要特征就是其晶胞内存在的氢键和邻菲啰啉环之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用。首先,每个配位双核分子 $[\text{Cu}_2(\text{phon})_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ 中的一个桥联氯离子作为氢键的受体,连接相邻的配位双核分子,形成 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^{ii}$ ($ii: -x+1, -y+1, -z+1$) 氢键。 $\text{C}\cdots\text{Cl}$ 和 $\text{H}\cdots\text{Cl}$ 的距离分别为 3.441 \AA 和 2.764 \AA , $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 的键角为 130° 。其次,这两个 phon 环之间存在部分重叠,中心到中心和面对面的距离分别为 3.708 \AA 和 3.3160 \AA ,这表明相邻平行的 phon 配体之间存在明显的 $\pi-\pi$ 堆积作用。每个配位双核分子中的一个氧原子作为氢键受体,和相邻的配位双核分子间形成 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}^{iii}$ ($iii: -x, -y+1, -z+2$) 氢键, $\text{C}\cdots\text{O}$ 和 $\text{H}\cdots\text{O}$ 的距离分别为 3.227 \AA 和 2.395 \AA , $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的键角为 149° 。此外,氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用共同键配合物 1 沿 bc 面连成二维超分子结构,如图 2 所示。

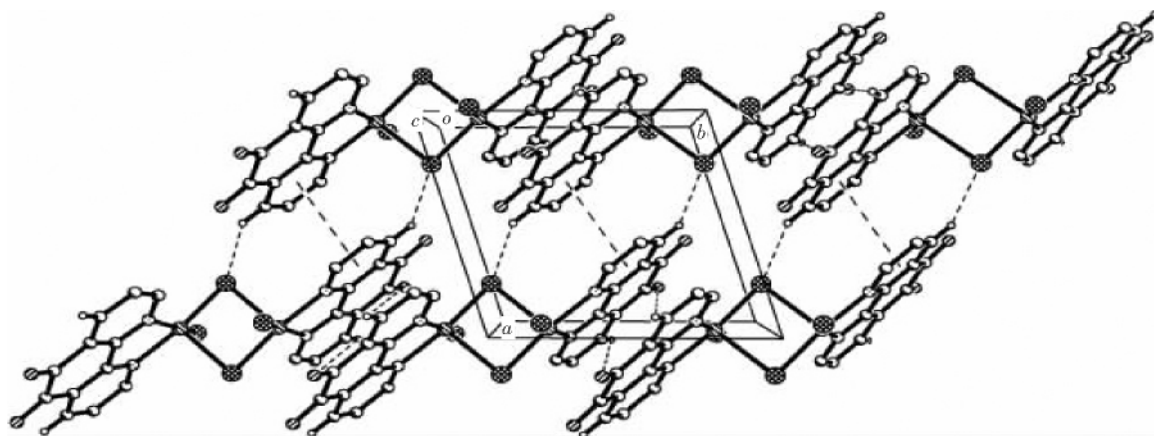


图 2 配合物 1 的 2D 网络结构图

Fig. 2 2-D structure of complex 1

2.2 IR 光谱

配合物 1 在 1705 cm^{-1} 处的强吸收峰为 phon 配体上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征峰,这和游离配体 phon 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征峰相差不多,表明 $\text{C}=\text{O}$ 没有和 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位^[7],这和配合物 1 的晶体结构是一致的。在 1659 cm^{-1} 和 1428 cm^{-1} 处的强吸收峰分别为 DMF 上的酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动特征峰。

2.3 UV-vis 光谱

配合物 1 在 $200\sim 260 \text{ nm}$ 范围内的强吸收峰可归属为配体 phon 内的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的电子跃迁^[7]。

配合物 1 的 DMF 溶液的 UV-vis 光谱在 900 nm 处弱的吸收带可归属为 $\text{Cu}(\text{II})(3d^9)$ 组态在 D_{3h} 对称配位场自旋允许的 $d-d$ 跃迁带 ($d_{z^2}\rightarrow d_{xz}, d_{yz}$)^[18]。这表明配合物 1 在溶液中由配位环境是五配位四方锥型双核配合物分解为配位环境为四配位的四面体型单核配合物,可推测分解后的单核配合物中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 与配体 phon 的 2 个氮原子和 2 个氯离子配位,形成四面体型配合物。

3 结 语

近年来,利用氢键、 $\pi-\pi$ 堆积等弱相互作用构筑超分子配合物已成为化学、材料和无机生物化学等领域的前沿主流和热点课题。利用 1,10-邻菲啰啉-5,6-二酮与二水合氯化铜反应得到了一个新型配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phon})_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{DMF}(1)$,并通过 X 射线单晶衍射进行了表征,研究了配合物 1 中超分子体系结构,讨论了氢键和 $\pi-\pi$ 堆积等非共价作用对配合物超分子结构的影响,为合成目标超分子提供了有效的理论依据。

参考文献:

- [1] 路璐,王军,谢斌. 氢键和 π 氢键和 $\pi-\pi$ 堆积构筑的二维超分子配合物 $[\text{Cd}(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{abtc})\cdot 0.5(\text{H}_4\text{abtc})\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的结构与荧光光谱[J]. 四川理工学院学报(自然科学版)(Journal of Sichuan University of Science & Engineering(Natural Science Edition)), 2011, 24(5): 505-508.
- [2] CUI G H, LI J R, HU T L, et al. Synthesis, characterization and crystal structures of two discrete $\text{Cu}(\text{II})$ complexes with mixed-ligands: $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{Phmal})(\text{L})_2]$ (mal=malonate dianion, phmal=phenylmalonate dianion and $\text{L}=5,5'$ -dime-

- thyl-2,2'-bipyridine) [J]. *J Mol Stru*, 2005, 738: 183-187.
- [3] GHOSHAL D, GHOSH A K, MOSTAFA G, et al. Succinato-bridged copper(II) supramolecular 3D framework: Synthesis, crystal structure and magnetic property[J]. *Inorg Chim Acta*, 2007, 360: 1 771-1 775.
- [4] LU X L, WU H, MA J F, et al. A series of silver coordination polymers constructed from flexible bis(benzimidazole) ligands and different carboxylates[J]. *Polyhedron*, 2011, 30: 1 579-1 586.
- [5] GUO C Y, WANG Y Y, XU K Z, et al. Crystal structures, bioactivities and fluorescent properties of four diverse complexes with a new symmetric benzimidazolic ligand[J]. *Polyhedron*, 2008, 27: 3 529-3 536.
- [6] HADADZADEH H, OLMSTED M M, REZVANI A R, et al. Synthesis, structure, spectroscopic, magnetic and electrochemical studies of Ni^{II} phen-dione complex[J]. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359: 2 154-2 158.
- [7] GOSS C A, ABRUNA H D. Spectral, electrochemical, and electrocatalytic properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione complexes of transition metals[J]. *Inorg Chem*, 1985, 24: 4 263-4 267.
- [8] CALDERAZZO F, PAMPALONI G, PASSARELLI V. 1,10-Phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes[J]. *Inorg Chim Acta*, 2002, 330: 136-142.
- [9] FUJIHARA T, OKAMUKA R, WADA T, et al. Coordination ability of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Syntheses and redox behavior of a $\text{Ru}(\text{II})$ complex with an *o*-quinoid moiety and of bridged $\text{Ru}(\text{II}) - \text{M}(\text{II})$ complexes ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2003, 49: 3 221-3 226.
- [10] 韩 华, 陈志民, 王淑萍, 等. 苯二甲酸铜与 1,10-邻菲罗啉三元配合物的合成及性质[J]. 河北师范大学学报(自然科学版)(Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)), 2010, 34(1): 64-68.
- [11] 古 琴, 任祥祥, 乐学义. 咪唑并[5,6-f][1,10]邻菲咯啉-铜(II)-L-亮氨酸(L-酪氨酸)配合物与 DNA 的作用[J]. 化学通报(Chemistry), 2009, 72(9): 809-814.
- [12] YAMADA M, TANAKA Y, YOSHIMOTO Y, et al. Synthesis and properties of diamino σ substituted dipyrido [3, 2-a : 2', 3'] phenazine[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1992, 65: 1 006-1 011.
- [13] SHELDRIK G M. SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution[D]. Germany: Gottingen University, 1997.
- [14] SHELDRIK G M. SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement[D]. Germany: Gottingen University, 1997.
- [15] ADDISON A W, RAO T N, REEDIJK J, et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands: The crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazole-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper(II) perchlorate[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1984, 50: 1 349-1 356.
- [16] BIRKER P J, HELDER J, HENKE G, et al. Synthesis and spectroscopic characterization of copper(I) and copper(II) complexes with 1,6-bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexane(BBDH). X-ray structure of trigonal-bipyramidal $[\text{Cu}(\text{BBDH})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [J]. *Inorg Chem*, 1982, 21: 357-362.
- [17] KOU Y Y, TIAN J L, LI D D, et al. Oxidative DNA cleavage by $\text{Cu}(\text{II})$ complexes of 1,10-phenanthroline-5,6-dione[J]. *J Coord Chem*, 2009, 62(13): 2 182-2 192.
- [18] RIGGIO I, VAN ALBADA G A, ELLIS D D, et al. X-ray crystal structures, spectroscopic and magnetic measurements of copper(II) and cobalt(II) halide compounds with bis(2-benzimidazolyl)alkane ligands[J]. *Polyhedron*, 2001, 20: 2 659-2 666.

(上接第 410 页)

- [14] NI Y, WU G, ZHANG X, et al. Hydrothermal preparation, characterization and property research of flowerlike ZnO nanocrystals built up by nanoflakes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(11): 2 919-2 928.
- [15] ZHANG J, SUN L D, YIN J, et al. Control of ZnO morphology via a simple solution route [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 4 172-4 177.
- [16] SUGIMOTO T, DIRIGE G E, MURAMATSU A. Formation mechanism of monodisperse CdS particles from concentrated solutions of Cd-EDTA complexes [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 182(2): 444-456.
- [17] SUGIMOTO T. Formation of monodispersed nano- and micro-particles controlled in size, shape, and internal structure [J]. *Chem Eng Technol*, 2003, 26(3): 313-321.
- [18] 庞雪蕾, 赵北征. 水热条件下由纳米颗粒自组装成的亚微米级 CdS 的制备[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology), 2012, 29(1): 1-3.
- [19] 李跃军, 曹铁平. 二氧化钛纳米纤维的制备及光催化性质研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版)(Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)), 2010, 34(2): 199-202.