

# 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡啶啉酮-5 (HPMBP)的金属离子配合物的结构研究

## I. HPMBP 及其配合物 $\text{Cu(PMBP)}_2$ 的晶体结构

缪方明                      刘小兰                      李永强

(天津师范大学化学系, 天津 300074)

本文研究了  $\text{Cu(PMBP)}_2$  和 HPMBP 的单晶体结构, 晶体学参数为: (1) HPMBP,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $M=278.31$ , 单斜晶系, 空间群  $P2_1/a$ ,  $a=11.406(5)$ ,  $b=9.087(1)$ ,  $c=13.467(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=90.76(3)^\circ$ ,  $V=1395.7\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.324\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.95\text{cm}^{-1}$ . (2)  $\text{Cu(PMBP)}_2$ ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$ ,  $M=618.16$ , 单斜晶系, 空间群  $P2_1/c$ ,  $a=6.809(3)$ ,  $b=23.722(8)$ ,  $c=9.102(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=108.94(4)^\circ$ ,  $V=1390.7\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_c=1.476\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu=8.67\text{cm}^{-1}$ . 结果表明, HPMBP 具有烯醇式结构, 其中两个给体氧原子处于有利于形成六元螯合环的几何位置; 在配合物  $\text{Cu(PMBP)}_2$  中, Cu 原子为对称中心, 两个配体中的四个氧原子形成以 Cu 为中心的近似平面正方形的配位结构, Cu-O 距离分别为 1.906 和 1.896 \text{\AA}.

关键词: 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡啶啉酮-5      铜      晶体结构

### 前 言

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡啶啉酮-5 首次合成于 1908 年<sup>(1)</sup>. 1959 年 Jensen<sup>(2,3)</sup> 以新法合成了该化合物并初步研究了它对金属离子的螯合性能, 至今已有几十种 HPMBP 的金属离子配合物被合成、研究和表征<sup>(4)</sup>, 但迄今为止对 HPMBP 及其金属离子螯合物的系统结构与性能关系的研究尚未见报道, 本项工作对进一步阐明 HPMBP 及其金属离子螯合物的结构与性能的关系及推广其应用和寻求新的螯合剂都是非常重要的.

### 化学实验

(1). 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡啶啉酮-5: HPBMP, 天津化学试剂厂出品, 分析纯, 黄色粉末, 衍射用单晶由其饱和乙醇溶液于室温缓慢蒸发培养, 呈无色透明针状, 熔点 117-118℃.

(2). 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡啶啉酮-5 合铜(II):  $\text{Cu(PMBP)}_2$ , 参照文献[5], 改用乙醇为溶剂合成, 淡黄绿色粉末. 衍射用单晶体由其三氯甲烷/四氢呋喃溶液缓慢蒸发获得, 晶体为淡黄绿色透明斜六面体.

### 衍射实验

HPMBP 单晶体大小为  $0.4 \times 0.2 \times 0.2\text{mm}$ , 使用 Enraf-Nonius 四圆衍射仪收集强度数据,  $\text{MoK}\alpha$  射线, 石墨单色器, 采用  $\omega/2\theta$  扫描方式, 收集范围  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ . 共收集独立衍射点 2763 个, 其中  $I > 2\sigma(I)$  者共 638 个, 经 LP 因子及经验吸收因子校正<sup>(6)</sup> 用于结构解析和修正; 配合物  $\text{Cu(PMBP)}_2$  单晶大小为  $0.4 \times 0.2 \times 0.2\text{mm}$ . 强度收集的其他条件均同于 HPMBP. 测得 2653 个独立衍射点, 其中  $I > 2\sigma(I)$  者 1217 个, 经 LP 因子校正用于结构的解析与修正.

## 晶体结构测定与修正

(1).HPMBP 晶体结构由直接法解出。部分氢原子(包括羟基氢)位于差值电子密度图上发现,其余氢原子位置由几何方法确定,结构经全矩阵最小二乘法修正,氢原子采用各向同性热参数,非氢原子采用各向异性热参数,最终偏离因子  $R=0.056$ ,  $R\omega=0.059$ 。最终差值电子密度图上最高峰为  $0.187e/\text{\AA}^3$ 。

(2). $\text{Cu}(\text{PMBP})_2$  晶体结构由重原子法解出。由空间群、晶胞体积及配合物分子式推断得知 Cu 原子应处于晶体学对称中心上,取其坐标为  $(0.5, 0.5, 0.5)$ 。其余非氢原子由福里叶合成法确定。部分氢原子位于差值电子密度图上发现,其余由几何方法确定。修正方法同 HPMBP,至收敛时偏离因子  $R=0.071$ ,  $R\omega=0.070$ ,最后差值电子密度图上最高峰为  $0.575e/\text{\AA}^3$ 。

## 结构描述与讨论

(1).HPMBP 的研究结果表明,晶体由孤立的烯醇式分子组成,分子中非氢原子坐标及热参数列于表 1,图 1 为分子结构透视图。

表 1 HPMBP 分子的原子分数坐标和  
等价各向同性热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Equivalent  
Isotropic Parameters of HPMBP

atoms	x	y	z	B(eq.)
O(1)	0.6516(5)	0.332(1)	0.805(1)	5.1(2)
O(2)	0.5681(6)	0.144(1)	0.629(1)	4.6(2)
N(1)	0.8454(6)	0.259(1)	0.832(1)	4.4(2)
N(2)	0.9209(5)	0.166(1)	0.7740(9)	3.9(2)
C(1)	0.7411(8)	0.264(2)	0.765(1)	4.1(3)
C(2)	0.7581(6)	0.177(2)	0.6834(7)	2.1(1)
C(3)	0.8732(8)	0.129(2)	0.691(1)	3.4(2)
C(4)	0.6694(5)	0.160(2)	0.600(1)	4.7(3)
C(5)	0.9394(9)	0.035(2)	0.6173(9)	3.1(2)
C(11)	0.7057(6)	0.170(2)	0.506(1)	4.0(2)
C(12)	0.8017(7)	0.251(2)	0.472(1)	4.2(2)
C(13)	0.827(1)	0.259(2)	0.372(1)	5.1(3)
C(14)	0.759(1)	0.185(2)	0.2979(7)	3.8(2)
C(15)	0.664(1)	0.105(2)	0.328(2)	5.9(5)
C(16)	0.6355(8)	0.102(2)	0.4266(9)	3.2(2)
C(21)	0.8712(7)	0.299(2)	0.927(1)	4.2(2)
C(22)	0.9485(9)	0.225(2)	0.994(3)	7.4(7)
C(23)	0.973(2)	0.280(3)	1.080(1)	6.4(5)
C(24)	0.915(1)	0.401(3)	1.119(2)	7.8(4)
C(25)	0.840(2)	0.478(3)	1.051(2)	6.5(5)
C(26)	0.816(1)	0.425(3)	0.960(2)	6.9(5)

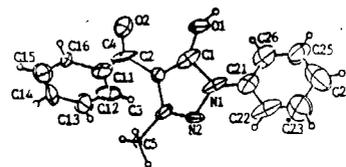


图 1 HPMBP 分子的结构透视图

Fig.1 Perspective drawing of molecule  
HPMBP

在分子的五元吡唑环中,除  $\text{C}(1)\text{--}\text{N}(1)$  接近单键值外,其余均处于对应单、双键之间<sup>(7)</sup>;环内键角除  $\text{C}(1)\text{--}\text{N}(1)\text{--}\text{N}(2)$  为  $99.7^\circ$  外,其余均与正五元环内键角  $108^\circ$  相差不超过  $4^\circ$ ;五元环平均平面计算表明原子具有良好共面性,原子最大偏离为  $0.034\text{\AA}$ 。以上分析表

明,五元环的共轭结构在 C(1)-N(1)处被阻断,这一现象可认为是由于与 C(1)和 N(1)结合的 O(1)和苯环间的空间位阻效应阻碍 C(1)和 N(1)进一步接近所致,位阻效应的存在从有关 N(1)的环外键角[O(1)一侧的]C(1)-N(1)-C(21)(136.6°)大于 N(2)-N(1)-C(21)(122.8°)也可看出。

五元环中 C(3)上甲基结构正常, C(1)上羟基氧 O(1)偏离五元环平均平面 0.095Å, C(1)-O(1)为 1.318Å,表明 O(1)参与共轭。由于位阻效应, N(1)上取代苯基平面与五元环平面夹角为 28.3°,二者不能较好共轭。C(2)上的苯甲酰基为共轭结构,但苯甲酰基平均平面与五元环平面夹角为 59.9°, C(2)-C(4)为 1.507Å已接近单键值,表明二平面间无明显共轭作用,这是由于 O(2)和 C(5)的位阻效应所致,以上结果表明,这一烯醇式结构并非一个完整的共轭大分子,与其晶体无色透明相一致,而 O(1)和 O(2)处于形成螯合物有利的几何位置。

表2 配合物 Cu(PMBP)<sub>2</sub> 分子的原子分数坐标  
和等价各向同性热参数

Table 2 Atomic Coordinates and Equivalent

Isotropic Parameters of Cu(PMBP)<sub>2</sub>

atoms	x	y	z	B(eq.)
Cu(1)	0.500	0.500	0.500	2.89(2)
O(11)	0.520(1)	0.5584(4)	0.3617(8)	3.1(1)
O(12)	0.680(1)	0.4511(4)	0.440(1)	3.7(1)
N(1)	0.953(1)	0.4428(5)	0.344(1)	2.8(2)
N(2)	1.057(1)	0.4748(6)	0.259(1)	3.4(2)
C(1)	0.796(1)	0.4725(6)	0.3620(8)	1.8(2)
C(2)	0.780(2)	0.5216(5)	0.286(1)	2.0(2)
C(3)	0.617(1)	0.5593(5)	0.2656(8)	2.2(2)
C(4)	0.950(1)	0.5209(5)	0.2161(8)	1.8(2)
C(5)	1.023(2)	0.5660(6)	0.134(1)	3.6(3)
C(21)	0.557(2)	0.6049(6)	0.152(1)	2.5(2)
C(22)	0.539(1)	0.5940(6)	-0.007(1)	2.2(2)
C(23)	0.451(2)	0.6344(8)	-0.116(2)	4.8(3)
C(24)	0.381(3)	0.6860(7)	-0.073(2)	4.2(3)
C(25)	0.393(2)	0.6970(7)	0.076(2)	5.2(3)
C(26)	0.482(2)	0.6561(5)	0.190(1)	2.4(2)
C(31)	1.016(2)	0.3872(8)	0.391(2)	3.4(3)
C(32)	0.968(2)	0.3585(6)	0.506(1)	3.5(3)
C(33)	1.023(2)	0.3030(5)	0.535(1)	4.8(2)
C(34)	1.142(3)	0.2754(7)	0.460(2)	4.5(4)
C(35)	1.205(2)	0.3050(7)	0.354(2)	4.0(3)
C(36)	1.154(2)	0.3623(7)	0.316(1)	4.3(2)

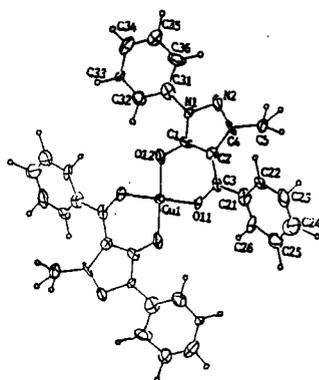


图2 配合物 Cu(PMBP)<sub>2</sub> 分子结构透视图

Fig.2 Perspective drawing of molecule  
Cu(PMBP)<sub>2</sub>

(2).配合物 Cu(PMBP)<sub>2</sub> 研究表明,分子具有以 Cu 为对称中心的平面结构,每一不对称单位含半个分子。表2列出非氢原子坐标及热参数,图2为分子结构透视图。

分子由两个配体各以其两个氧原子与 Cu<sup>2+</sup>离子形成两个六元螯合环所组成, Cu 原子与四个氧原子形成近似正方形结构。Cu-O(11)与 Cu-O(12)键长分别为 1.906 与 1.896Å,符合 Cu-O 典型配键键长<sup>[8]</sup>。有关 Cu 原子的键角均接近 90° 与 180°, Cu 与四个配位氧原子严格共面。在六元螯合环中,各键长均处于对应单双键长之间<sup>[7]</sup>,且六个原子偏离其平均平面的最大距离为 0.14Å,五元吡唑环平面中的有关键长 N(1)-C(31), C(3)-C(21)以及两苯环中各有关键长值均处于对应单双键长之间;且五元吡唑环平面与六元螯合环平面夹角为 8.3°,

几乎共面, 因此二环形成了较好的共轭体系。连于 N(1) 上的苯环平面和连于 C(3) 上的苯环平面与五元环平面夹角分别为  $18.5^\circ$  与  $51.6^\circ$ , 均小于自由配体分子中的相应值  $28.8^\circ$  与  $59.9^\circ$ , 可看出配体分子与 Cu 离子形成螯合物后, 由于 Cu 原子的成键作用使得 O(11) 与 O(12) 均向 Cu 原子靠近 [O(11)·····O(12) 2.77 Å, 小于自由配体分子中的 3.06 Å], 因而减弱了 O(11) 与 O(12) 对 N(1) 和 C(3) 上取代苯环的空间位阻效应, 在空间上改善了两苯环与五元吡唑环的共面性, 因而使配体分子的整体共轭性有所提高, 这也是 PMBP<sup>-</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 形成稳定螯合物的原因之一。

## 参 考 文 献

- [1] Michaelis, A., Engelhardt, F., Ber, 41, 2668(1908).
- [2] Jensen, B.S., Acta Chem. Scand., 13, 1668(1959).
- [3] Jensen, B. S., Acta Chem. Scand., 13, 1890(1959).
- [4] 李永强, 天津师范大学化学系硕士论文, 1986.
- [5] Mirza, M.Y., Talant, 25, 685(1978).
- [6] North, A. C. T., Phillips, D. C., Methews, F. S., Acta Cryst., A, 24, 351(1968).
- [7] 唐有祺, 结晶化学, 高等教育出版社 (1957) .
- [8] Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Forth Edition p892-906(1975).

**CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF  
1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYL-PYRAZOLONE-5  
(HPMBP) AND ITS COMPLEX WITH Cu(II) [Cu(PMBP)<sub>2</sub>]**

Miao Fangming\*      Liu xiaolan      Li Yongqiang

(Department of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

The single crystals of HPMBP suitable for X-ray analysis were obtained from its ethanol solution, and Cu(PMBP)<sub>2</sub> from trichloromethane/tetrahydrofuran solution. The three dimensional data were collected with Enraf-Nonius CAD4 diffractometer, using MoK $\alpha$  radiation. The crystallographic parameters are as follows: (1) HPMBP, monoclinic, space group  $P2_1/a$ ,  $a=11.406(5)$ ,  $b=9.087(1)$ ,  $c=13.467(3)$  Å,  $\beta=90.76(3)^\circ$ ,  $V=1395.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ; (2) Cu(PMBP)<sub>2</sub>, monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a=6.809(3)$ ,  $b=23.722(8)$ ,  $c=9.102(3)$  Å,  $\beta=108.94(4)^\circ$ ,  $V=1390.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ . The final discrepancy factors for HPMBP are  $R=0.056$ ,  $R_w=0.059$ , and  $R=0.071$ ,  $R_w=0.070$  for Cu(PMBP)<sub>2</sub>.

The structure of HPMBP shows that the two phenyl groups are all twisted to the pyrazol ring in the molecule, and the two O atoms located with each other in geometrically favourable position for chelating reaction. In Cu(PMBP)<sub>2</sub> molecule, Cu atom is located at the symmetry center, and coordinated by four O atoms with a squareplanar configuration. The distance Cu(1)-O(11) is 1.906, Cu(1)-O(12) 1.896 Å. The coplanarity of the atoms in the ligands within the complex is much better than those in the free ligand.

Keywords: 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 copper crystal structure