

铜(II)与 N(2-羟基乙基)水杨醛亚胺 配合物的合成、结构和热分解

崔学桂 刘德信 李晓燕 孙宏建 李凤玲

(山东大学应用化学系, 济南 250100)

许义斌 林秀云 林政炯

(中国科学院生物物理研究所, 北京 100080)

关键词: 铜 配合物 结构 热分解

人们在探索新的有效抗癌药物时, 发现了一些 Schiff 碱及其和某些金属生成的配合物具有抗癌作用^[1,2]。为研究此类配合物的抗癌作用和结构的关系, 我们合成了一系列 Schiff 碱类配合物^[3,4]。

本文合成了 Cu(II) 与 N(2-羟基乙基)水杨醛亚胺配合物, 培养出了单晶, 通过 X 射线单晶衍射确定了配合物的晶体和分子结构, 并对其热分解过程进行了初步探讨。

实 验 部 分

配体 N(2-羟基乙基)水杨醛亚胺参照文献[5]的方法合成, 得到的产物为淡黄色油状液体, 其红外谱图与标准谱图一致, 测得折光率 $n_D^{25} = 1.6071$ (文献值 1.6052)。化学式为 $C_9H_{11}NO_2$, 与元素分析结果相符。参考文献[6,7]的方法合成铜(II)与 N(2-羟基乙基)水杨醛亚胺配合物, 产物为草绿色固体, 收率 80%。将草绿色固体溶于无水乙醇中, 在室温下, 用溶剂蒸发法得到了棕色单晶。其化学式为 $C_{18}H_{20}N_2O_4Cu$, 与元素分析结果相符。

选取 $0.20 \times 0.20 \times 2.0 \text{ mm}^3$ 棕色单晶, 在 CAD4 四圆衍射仪上。利用 $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $3^\circ < \theta < 68^\circ$ 范围内收集 3046 个衍射数据, 取其中 $I > 3\sigma(I)$ 的 2933 个可观察数据作结构修正。晶体属单斜晶系, 晶胞参数为: $a = 18.302$, $b = 4.806$, $c = 19.781 \text{ \AA}$, $\beta = 98.87^\circ$, $V = 1718 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $M_r = 391.9$, $D_c = 1.52 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 820$ 。强度数据经 LP 校正。在 oko 型反射中 $k = 2n+1$ 有系统消光现象, 而在 hol 型反射中 $l = 2n+1$ 有不严格的系统消光现象, 这表明晶体的空间群是 $P2_1$, 但有 $P2_1/c$ 的赝对称性。按 $P2_1$ 空间群进行计算, 先用 Patterson 法得铜原子的坐标, 再用 Fourier 合成计算导出其余全部非氢原子, 得到晶体的初始结构数据和模型。经块矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子 $R = 0.076$ 。配合物中非氢原子坐标和热参数, 主要键长和键角数据列于表 1, 2 中。

用 LCT-2 型差热天平对配合物进行了差热和热重测定。其 DTA-TG 曲线示于图 2。

结果和讨论

铜(II)与 N(2-羟基乙基)水杨醛亚胺所形成的配合物分子结构如图 1 所示。结构测定表明, 晶胞中含有四个分子,, 每个不对称单位中含两个分子, 这两个分子的结构基本一样。这是一个中心对称的分子, 一个铜离子与两个配体阴离子中的氧原子, 氮原子通过配位键形成平面四边形结构, 其中 Cu(2)-O(3)和 Cu(2)-O(8)的键长分别为 1.873 Å 和 1.901 Å, 而 Cu(2)-N(4)和 Cu(2)-N(3)的键长分别为 1.963 Å 和 2.021 Å。中心铜离子通过配位键分别与配体阴离子形成两个稳定的六员环。除-CH₂CH₂OH 基团以外, 两个配体阴离子的其他非氢原子与铜原子共平面, 配体阴离子中苯环平均键长为 1.4 Å 与标准键长 1.39 Å 仅差 0.01 Å。

表 1 原子坐标和热参数

atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(2)	0.4999(1)	0.1270(1)	0.7498(1)	0.046(1)
O(2)	0.2681(5)	-0.0874(32)	0.6571(5)	0.049(6)
O(3)	0.5011(4)	0.0107(20)	0.6596(4)	0.054(5)
N(3)	0.5873(6)	0.3776(41)	0.7436(6)	0.048(8)
O(5)	0.7314(5)	0.3634(35)	0.8449(5)	0.054(8)
N(4)	0.4106(6)	-0.0936(36)	0.7550(6)	0.044(6)
C(3)	0.6188(6)	0.1610(30)	0.6391(6)	0.049(7)
C(7)	0.3809(7)	0.1021(33)	0.8617(6)	0.055(7)
C(9)	0.6297(7)	0.3644(53)	0.6950(7)	0.056(10)
C(11)	0.6132(8)	0.5866(47)	0.7982(8)	0.052(9)
C(14)	0.3708(7)	-0.0779(50)	0.8028(7)	0.049(9)
O(8)	0.4944(5)	0.3177(23)	0.8332(5)	0.066(6)
C(15)	0.3857(8)	-0.3042(37)	0.7017(8)	0.052(9)
C(18)	0.3277(7)	0.1170(61)	0.9048(8)	0.062(9)
C(19)	0.6742(9)	0.1740(65)	0.5962(8)	0.071(12)
C(20)	0.5491(7)	-0.1782(33)	0.5660(6)	0.064(8)
C(23)	0.5565(8)	0.0060(42)	0.6246(8)	0.057(8)
C(25)	0.3405(7)	-0.1687(51)	0.6414(7)	0.051(9)
C(27)	0.4429(7)	0.2949(48)	0.8739(8)	0.050(9)
C(29)	0.6601(8)	0.4386(50)	0.8619(8)	0.058(10)
C(30)	0.4519(8)	0.4599(38)	0.9331(7)	0.076(10)
C(31)	0.3348(9)	0.2857(65)	0.9617(8)	0.073(12)
C(32)	0.6678(10)	0.0034(69)	0.5405(9)	0.077(13)
C(33)	0.6069(10)	-0.1646(63)	0.5255(8)	0.080(13)
C(34)	0.3976(10)	0.4615(61)	0.9747(9)	0.071(13)

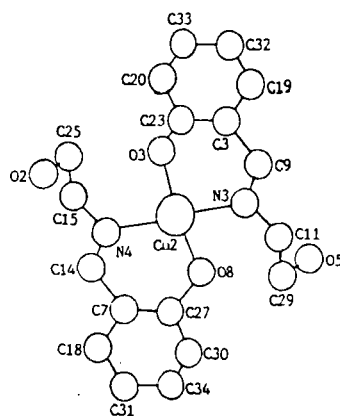


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

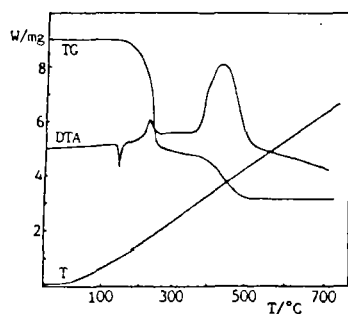


图 2 差热-热重曲线

Fig.2 TG-DTA curves

表 2 主要键长和键角

Table 2 Major Bond Lengths and Bond Angles

bond	bond lengths(Å)	bond	bond lengths(Å)
N(4)—Cu(2)	1.963(13)	O(8)—Cu(2)	1.901(10)
O(3)—Cu(2)	1.873(9)	N(3)—Cu(2)	2.021(15)
C(23)—C(20)	1.447(22)	C(23)—O(3)	1.313(18)
C(9)—N(3)	1.327(19)	C(11)—N(3)	1.497(24)
C(29)—O(5)	1.443(19)	C(29)—C(11)	1.580(23)
C(19)—C(3)	1.421(21)	C(9)—C(3)	1.466(24)
C(33)—C(32)	1.371(33)	C(23)—C(3)	1.354(20)
C(32)—C(19)	1.363(33)		
bond angle	degree	bond angle	degree
N(3)—Cu(2)—O(3)	89.7(5)	N(4)—Cu(2)—O(3)	91.2(5)
N(4)—Cu(2)—N(3)	176.0(7)	O(8)—Cu(2)—O(3)	168.3(5)
O(8)—Cu(2)—N(3)	85.1(5)	O(8)—Cu(2)—N(4)	93.4(5)
C(23)—O(3)—Cu(2)	129.1(8)	C(11)—N(3)—Cu(2)	121.5(10)
C(11)—N(3)—C(9)	113.4(14)	C(23)—C(3)—C(9)	122.6(13)
C(19)—C(3)—C(9)	113.2(14)	C(29)—C(11)—N(3)	110.2(17)
C(23)—C(3)—C(19)	123.5(15)	C(33)—C(20)—C(23)	115.9(15)
C(3)—C(9)—N(3)	123.4(17)	C(3)—C(23)—O(3)	124.9(15)
C(33)—C(32)—C(19)	119.7(18)	C(20)—C(23)—C(3)	118.5(14)
C(20)—C(23)—O(3)	116.6(13)	C(32)—C(33)—C(20)	123.6(19)
C(32)—C(19)—C(3)	118.4(19)		

由图 2 可知, DTA 曲线在 163–174℃ 间有一尖锐的吸热峰, 相对应的 TG 曲线上无失重现象, 且观察到试样熔化, 证明此峰为熔融吸热峰, 该配合物的熔点为 163℃ (外推起始温度)。TG 曲线在 222–283℃ 和 396–529℃ 间的两个失重阶段, 对应于 DTA 曲线上的两个放热峰。在空气气氛中升温到 530℃ 以后, 生成铜的氧化物。

参 考 文 献

- [1] Ernest, M., Hodnett, et al., *J. Med. Chem.*, **13**, 786(1970).
- [2] Ernest, M., Hodnett, et al., *J. Med. Chem.*, **15**, 339(1972).
- [3] 刘德信等, 高等学校化学学报, **8**, 787(1989).
- [4] 刘德信等, 无机化学学报, **6**(3), 324(1990).
- [5] Goodson, L.H. et al., *J.A.C.S.*, **71**(1), 1117(1949).
- [6] 吴自慎等, 华中师范学院学报, **1**, 55(1983).
- [7] 吴自慎等, 无机化学, **2**(1), 108(1986).

SYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL DECOMPOSITION OF THE COMPLEX OF Cu(II) WITH N(2-HYDROXYETHYL) SALICYLALDIMINO

Cui Xuegui Liu Dexin Li Xiaoyan Sun Hongjian Li Fengling

(Department of Applied Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Xu Yibin Lin Xiuyun Lin Zheangjiong

(Institute of Biophysics, Academic Sinica, Beijing 100080)

The complex of Cu(II) with N(2-hydroxyethyl) salicyldimino $\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHNCH}_2\text{-CH}_2\text{OH})_2$ was prepared. Its structure was determined by means of four-cycle diffractometer. It was found that the crystal belongs to the monoclinic system with group $P2_1$, and the unit cell parameters are: $a=18.302\text{Å}$, $b=4.806\text{Å}$, $c=19.781\text{Å}$, $\beta=98.87^\circ$, $V=1718\text{Å}^3$, $Z=4$, $M_r=391.9$, $D_c=1.52\text{g/cm}^3$, $F(000)=820$. The structure was solved by direct method and the final $R=0.076$. The process of its thermal decomposition was investigated by means of DTA and TG techniques.

Keywords: copper complex structure thermal decomposition

e: