

对称三唑 Schiff 碱和氯化铜配合物的研究

王长凤* 杨光明 徐静颖 纪平 赵维君

(南开大学化学学院, 天津 300071)

刘秋田 黄小荣 陈昌能

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

本文介绍水杨配合与 4-氨基-3, 5-二乙基-1, 2, 4-三唑缩合而成对称三唑 Schiff 碱(SAETZ)与氯化铜(CuCl_2)形成一种新的配合物 $\text{Cu}(\text{SAETZ})_2$ (SAETZ= 4-(邻羟苯基亚甲基)-亚胺-3, 5-二乙基-1, 2, 4-三唑)。配合物的晶体结构表明, 分子中两个偶氮甲碱的 N 原子及两个酚氧原子与中心 Cu 原子形成规则的平面配位结构。晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a = 8.688(2) \text{ \AA}$, $b = 9.314(1) \text{ \AA}$, $c = 16.515(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.34(2)^\circ$, $V = 1332.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ 。

关键词: 对三唑 Schiff 碱配合物 晶体结构

三唑 Schiff 碱的金属配合物及其生物活性已有文献报道^[1~3], 其中, 三唑 Schiff 碱中有机胺部分多为脂肪胺、芳香胺, 而氨基三唑类的三唑 Schiff 碱, 又多为 3-氨基-1, 2, 4-三唑或 4-氨基-1, 2, 4-三唑, 而唑环上带有对称取代基的 Schiff 碱报道不多。为了探索对称三唑 Schiff 碱配合物的结构特点和生物活性, 本文介绍了水杨醛与 4-氨基-3, 5-二乙基-1, 2, 4-三唑 Schiff 碱与 $\text{Cu}(\quad)$ 形成新的配合物 $\text{Cu}(\text{SAETZ})_2$ 的合成方法和晶体结构。

实 验 部 分

1 配体(SAETZ)合成

将自制的 4-氨基-3, 5-二乙基-1, 2, 4-三唑 1.40 g (0.01 mol) 溶于 20 ml 乙醇中, 加入几滴醋酸, 搅拌下加入 1.40 g (0.011 mol) 水杨醛, 搅拌回流 4-5 小时, 蒸去部分乙醇, 冷却, 重结晶后得到白色晶体, 产率 82%, m. p. 197-199。

2 配合物 $\text{Cu}(\text{SAETZ})_2$ 合成和晶体培养

将配体 SAETZ 0.24 g (1 mmol) 溶于乙醇中, 搅拌下慢慢滴加 0.17 g (1 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 滴毕, 加热 10 分钟, 析出沉淀, 回流搅拌 1 小时, 冷却过滤, 得到棕绿色粉末。将其加热溶于水-乙醇(2:1, V) 混合溶剂中, 趁热过滤, 静置数日, 析出墨绿色晶体。

3 结构测定

选择大小为 $0.22 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm} \times 0.13 \text{ mm}$ 的晶体, 在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上, 使用经石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) 射线, 在 296 K θ 角为 $1^\circ \leq \theta < 25^\circ$ 范围内用 $\omega/2\theta$ 扫描技术, 扫描宽度为 $0.65 + 0.35 \tan\theta$, 收集 2577 个独立衍射点, 其数据进行经验吸收校正和

收稿日期: 1995-11-20。

* 通讯联系人: 南开大学高分子化学研究所。

第一作者: 王长凤, 女, 56 岁, 副教授。研究方向: 有机合成。

LP 校正, 其中 1512 个是可观察衍射点($I > 3\sigma(I)$)。晶体结构由直接法(MITHDIL 程序)解出。氢原子全部从差电子云图找到, 但不参与修正, 只参与结构因子计算, 以全矩阵最小二乘法修正结果。配合物晶体学数据列于表 1。

表 1 晶体学数据
Table 1 Crystal Data

formula	C ₂₆ H ₃₀ N ₈ O ₂ Cu	D _x (g · cm ⁻³)	1.37
formula weight	550.12	μ(cm ⁻¹)	8.57
crystal system	monoclinic	F(000)	574
space group	P2 ₁ /n	r	0.053
a(Å)	8.688(2)	R _w	0.061
b(Å)	9.314(1)	S	1.36
c(Å)	16.575(4)	/σ	0.002
V(Å ³)	1332.5(7)	the largest peak in final	
Z	2	F map(e · Å ⁻³)	0.43
β(°)	94.34(2)		

结 果 与 讨 论

1 红外与紫外光谱

IR: 配体 SAETZ, 在 2500 ~ 3200 cm⁻¹处的多峰, 被指派为分子间酚羟基缔合的特征峰, 而在形成配合物后, 在 2000 cm⁻¹以上没有任何吸收峰, 这说明, 该配体的酚羟基参与配位时是去质子化的^[4], 且没有结晶水, 配体中的酚的碳氧键(C-O)伸缩振动为 1259 cm⁻¹, 而开成配合物后, 该峰移向高频, 为 1338 cm⁻¹, 这是由于酚羟基失去质子与 Cu()配位的结果。另外, 配体中 C= N 伸缩振动吸收峰为 1606 cm⁻¹, 而与 Cu()形成配合物后, 该峰分裂为 1612 cm⁻¹和 1577 cm⁻¹两个峰, 这是由于配体中 C= N 中的 N 原子与 Cu()配位后, C= N 伸缩振动频率发生改变所致。在远红外区, 460 cm⁻¹处出现 Cu-O 伸缩振动, 这也证明了酚羟基中氧参与了配位。三唑环特征峰在 1400 ~ 1610 cm⁻¹, 该峰在配位前后无变化, 说明唑环中 N 原子没有参加配位。

UV: 配体 SAETZ 的 π-π 跃迁为 300.1 nm(强峰), 而配合物 Cu(SAETZ)₂ 的 π-π 跃迁 274.3 nm, n-π 跃迁则消失了, 而在 392.9 nm 处增加了 M-L 跃迁峰。从以上红外和紫外分析结果可看出, Cu()原子与配体中的偶氮早碱的 N 原子及酚羟基中 O 原子发生配位。这一结论, 也被晶体结构分析所证实。

2 晶体结构

配合物 Cu(SAETZ)₂ 原子坐标、键长、键角数据列于表 2、表 3、表 4, 分子结构及晶体单胞见图 1。

结构分析表明, Cu 原子位于结晶学的对称中心, 配体是通过偶氮甲碱的 N 原子与酚氧原子与 Cu()配位, 两个配体中的两个 N 原子与酚羟基中两个 O 原子以 Cu()为中心, 形成一个规则的配位平面(Cu, O(1), N(), O(a), N(a)), 键角 O(a)-Cu-O(1) = 180.0°;

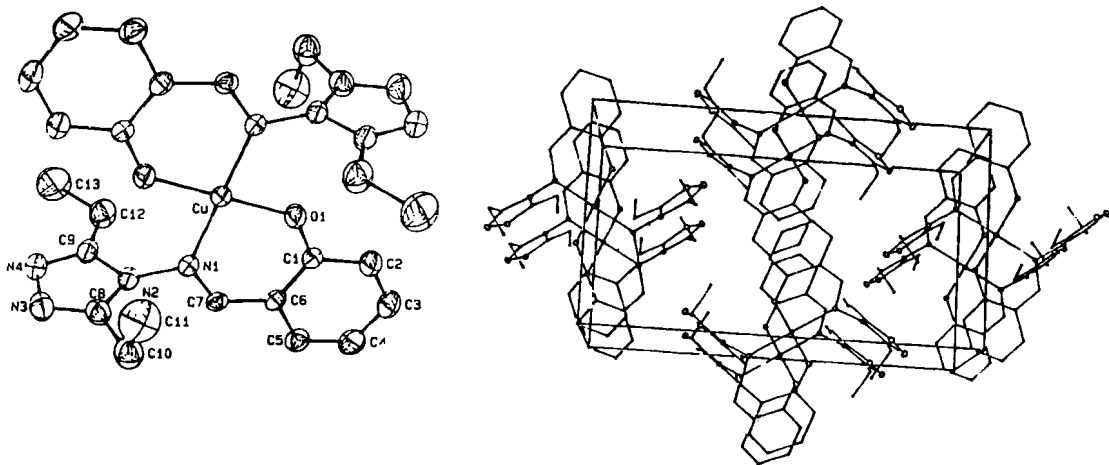


图 1 配合物的结构和晶胞

Fig. 1 Structure of the complex and packing of cell units

表 2 部分原子坐标和热参数

Table 2 Positional Parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
Cu	1.0000	1/2	1.0000	3.62(4)
O(1)	1.1276(4)	0.6471(4)	1.0408(2)	5.1(2)
N(1)	0.9465(5)	0.6109(5)	0.8999(2)	3.6(2)
N(2)	0.8500(5)	0.5486(4)	0.8362(2)	3.7(2)
N(3)	0.7747(7)	0.4112(6)	0.7353(3)	6.0(3)
N(4)	0.6453(6)	0.4537(5)	0.7752(3)	5.4(3)
C(1)	1.1584(6)	0.7723(6)	1.0117(3)	3.7(2)
C(2)	1.2631(7)	0.8626(7)	1.0555(3)	5.3(3)
C(3)	1.2999(7)	0.9931(7)	1.0275(4)	5.8(3)
C(4)	1.2357(8)	1.0432(6)	0.9531(4)	5.8(3)
C(5)	1.1347(7)	0.9594(6)	0.9082(3)	4.8(3)
C(6)	1.0939(5)	0.8233(5)	0.9355(3)	3.5(2)
C(7)	0.9924(5)	0.7395(5)	0.8837(3)	3.5(2)
C(8)	0.8937(7)	0.4682(6)	0.7739(3)	4.8(3)
C(9)	0.6938(6)	0.5354(5)	0.8352(3)	4.1(3)
C(10)	1.0602(8)	0.4516(8)	0.7527(4)	6.4(4)
C(11)	1.129(1)	0.329(1)	0.7963(6)	10.4(6)
C(12)	0.6013(7)	0.6089(8)	0.8937(4)	6.5(4)
C(13)	0.437(1)	0.558(1)	0.8895(5)	10.8(6)

$\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{N}(1) = 90.8(2)^\circ$, $\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{N}(1) = 89.2(2)^\circ$, $\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{N}(1) = 89.2(2)^\circ$, $\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{N}(1) = 90.8(2)^\circ$, $\text{N}(1)-\text{Cu}-\text{N}(1) = 180(3)^\circ$ 。中心原子 Cu 与该平面相距为 0.0035 Å。C(7), O(1) 与苯环上的 C 原子共面性良好, 与最小二乘平面的平均偏差为 0.028 Å, 最大偏差为 0.044 Å。由三唑环上的 N(2), N(3), N(4), C(8), C(9) 及环外的 C(10) 和 C(12) 组成平面与 Cu() 的配位平面的二面角为 83.29°。另外, Cu-O 键比 Cu-N 键短 0.12 Å, 说明酚氧中的氧较 C=N 中 N 与 Cu() 配位能力略强。

表 3 部分键长(Å)
Table 3 Selected Bond Lengths(Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Cu	O(1)	1. 856(4)	C(1)	C(2)	1. 399(7)
Cu	O(1a)	1. 856(4)	C(1)	C(6)	1. 420(6)
Cu	N(1)	1. 976(4)	C(2)	C(3)	1. 348(8)
Cu	N(1a)	1. 976(4)	C(3)	C(4)	1. 391(8)
O(1)	C(1)	1. 297(6)	C(4)	C(5)	1. 353(7)
N(1)	C(7)	1. 297(6)	C(5)	C(6)	1. 400(7)
N(1)	N(2)	1. 418(5)	C(6)	C(7)	1. 415(6)
N(2)	C(8)	1. 349(7)	C(8)	C(10)	1. 521(9)
N(2)	C(9)	1. 362(7)	C(9)	C(12)	1. 471(8)
N(3)	C(8)	1. 287(7)	C(10)	C(11)	1. 45(1)
N(3)	N(4)	1. 402(7)	C(12)	C(13)	1. 50(1)
N(4)	C(9)	1. 294(7)			

表 4 部分键角(°)
Table 4 Selected Bond Angles(°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O(1a)	Cu	O(1)	180. 00	C(2)	C(1)	C(6)	117. 0(5)
O(1)	Cu	N(1)	90. 8(2)	C(3)	C(2)	C(1)	121. 7(5)
O(1a)	Cu	N(1)	89. 2(2)	C(2)	C(3)	C(4)	121. 1(5)
O(1)	Cu	N(1a)	89. 2(2)	C(5)	C(4)	C(3)	119. 4(5)
O(1a)	Cu	N(1a)	90. 8(2)	C(4)	C(5)	C(6)	120. 9(5)
N(1a)	Cu	N(1)	180(3)	C(5)	C(6)	C(7)	117. 7(5)
C(1)	O(1)	Cu	131. 5(3)	C(5)	C(6)	C(7)	119. 8(5)
C(7)	N(1)	N(2)	113. 5(4)	C(7)	C(6)	C(1)	122. 5(5)
C(7)	N(1)	Cu	126. 8(3)	N(1)	C(7)	C(6)	124. 9(4)
N(2)	N(1)	Cu	119. 7(3)	N(3)	C(8)	N(2)	110. 1(5)
C(8)	N(2)	C(9)	106. 2(4)	N(3)	C(8)	N(10)	125. 9(5)
C(8)	N(2)	N(1)	127. 4(4)	N(2)	C(8)	C(10)	124. 0(5)
C(9)	N(2)	N(1)	125. 3(4)	N(4)	C(9)	N(2)	109. 1(5)
C(8)	N(3)	N(4)	107. 1(5)	N(4)	C(9)	C(12)	127. 9(5)
C(9)	N(4)	N(3)	107. 4(5)	N(2)	C(9)	C(12)	123. 0(5)
O(1)	C(1)	C(2)	119. 5(4)	C(11)	C(10)	C(8)	109. 2(7)
O(1)	C(1)	C(6)	123. 5(4)	C(9)	C(12)	C(13)	112. 9(6)

参 考 文 献

- [1] Gilyanovskii, P. V. ET AL, *Koord. Khim.*, 11(7), 889(1985).
[2] Ahmed, A.K.S. et al, *J. Bangladesh Chem. Soc.*, 5(1), 758(1992).
[3] Bharanagoudar, T. D. et al, *Curr. Sci.*, 56(1), 889(1987).
[4] Dubey, S. N. et al, *Indian J. Chem. Sect. A: Inorg., Bio-Inorg., Phys., Theor. And. Chem.*, 31A(3), 199(1992).

STUDY ON SCHIFF BASES OF SYMMETRIC TRIAZOLE AND ITS COMPLEX OF COPPER CHLORIDE

Wang Changfeng Yang Guangming Xu Jingying Ji Ping Zhao Weijun

(*College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 30071*)

Liu Qitai Huang Xiaoxing Chen Changneng

(*Fujian Institute of Research on the Structure of matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002*)

A new complex $\text{Cu}(\text{SAETZ})_2$ has been synthesized by reaction of Schiff bases of symmetric triazole with copper chloride (SAETZ = salicylamino-3, 5-diethyl-1, 2, 4-triazole). The crystal structure of the complex shows that copper ion was coordinated by two nitrogen atom of the azomethine and two oxygen atom in phenoxy group to form a regular plane. The crystal belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$, cell parameters: $a = 8.6889(2) \text{ \AA}$, $b = 9.314(1) \text{ \AA}$, $c = 16.515(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.34(2)^\circ$, $V = 1332.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$.

Keywords: symmetric triazole Schiff base complex crystal structure