

0614.12 含 2-羟基-1-萘甲醛半碳酰脲配位体的
铜(II)配合物的合成与结构

张文兴· 李健^{*} 司书峰 李建军 马长勤 蒋德华

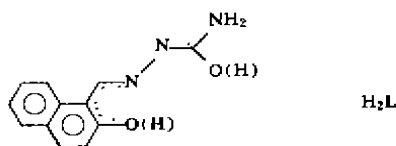
(山东大学化学院, 济南 250100)

标题配位体 H_2L 和它的铜(II)配合物 $[Cu(HL)(py)_2](OAc)(H_2O)$ ($HL: C_{17}H_{10}N_3O_2$ 单负离子) 已被合成与表征。配合物结构测定的结果表明晶体学不对称单元由结构相似的两套分子构成。在每个分子内, 铜(II)的四角锥形的配位多面体中 HL 和一吡啶分子配位于它的底面。结合红外谱图讨论了 H_2L 在配位中的去质子化作用。从而确定了文献所推测的该类配合物的结构。

关键词: 铜(II)配合物 萘酚基 半碳酰脲 晶体结构
分类号: O614.12

铜配合物

半碳酰(卡巴)脲(即缩氨基脲)类配位体的过渡金属配合物已引起人们的兴趣, 并被综述评论^[1]。随着工作的深入, 成脲的羰基试剂水杨醛已为电子离域性(即 Lewis 酸性)和亲脂性均更高的 2-羟基-1-萘甲醛(hna)替代, 缩合得到配位体 H_2L (见结构式)和它的铜(II)配合物^[2]。有趣的是, 配合物在三种不同 pH 值(介质)的条件下各有不同的组成, 并可相互转化。其中弱碱性(pH=3~4)时, 给出了 $[CuX(HL)] \cdot 2H_2O$ ($X=Cl, Br$ 或 NO_3)。但这些配合物均未从结构上得到证实, 甚至 H_2L 的合成亦未见报道。我们验证了该配体的制备, 再以醋酸盐为原料合成相应的配合物, 并在弱碱吡啶中完成它的单晶培养。结构分析的结果表明, 它与上述化学式有共同的组成通式: $[Cu(HL)_2]X(H_2O)_n$ [T : 溶剂分子, X : 酸根单负离子, $n=0$ (文献)或 1 (本文)], 这里并得到红外光谱的支持。于是文献^[2]所感兴趣的配位体的部分去质子化作用已被证实, 并且各酸根均应处于配合分子的外界(一般认为, 本文中的醋酸根有比文献酸根更强的配位能力)。



1 实验

1.1 试剂与测试

收稿日期: 1998-09-04。 收修改稿日期: 1998-10-19。
山东省自然科学基金资助项目(Na. Y96B11030)。

* 通讯联系人。

* * 现在北京大学物理系攻读博士学位。

第一作者: 张文兴, 男, 53 岁, 教师, 研究方向: 功能配合物的合成、结构和电化学。

所用试剂均为化学纯或分析纯。hna 按文献^[3]的方法制备。IR 和 ¹H NMR 测试分别在 FT5-DX 光谱仪(KBr 压片)和 FX-90 Q 波谱仪(CDCl₃ 溶剂)上进行。

1.2 配位体的制备

将 1.72 g(10 mmol) hna 和 1.12 g(10 mmol)氨基脲(半碳酰肼)盐酸盐分别溶解于无水乙醇 60 mL 和 75% 的乙醇 15 mL 之中。在加热和搅拌下将前一溶液混匀滴加于前一溶液中,继续回流 6 h。随着混合溶液的自然冷却,有 H₂L 黄色针晶析出。依次用冷乙醇和石油醚洗涤,空气干燥。dec 223 °C。ν_{max}: 3450(m, sh, OH), 3347(m, sh, NH), 1670(vs, sh, C=O), 1624, 1602(s, sh, C=N) cm⁻¹。δ_H: 9.67(1H, s, OH), 8.20(1H, s, CH=N), 8.10(2H, s, NH), 7.84(6H, m, Naph)。

1.3 配合物的合成与单晶培养

向含 150 mg(~2 mmol)H₂L 的乙醇悬浮液(30 mL)中加入 400 mg(2 mmol)的一水合醋酸铜,经约 2 h 回流固体全部溶解。继续回流 2 h,自然冷却至室温。抽滤出产生的棕黑色沉淀,依次用冷乙醇和石油醚洗涤,真空干燥。

将所得物重溶于尽量少的吡啶中,必要时滴加 5% 的冰醋酸乙醇溶液数滴。经一周左右的溶剂自然蒸发,有蓝黑色长方柱形单晶析出。[Cu(HL)(py)₂](OAc)(H₂O), m. p. 294~296 °C, ν_{max}: 3441(s, sh, OH), 3279(m, sh, NH), 3094(s, sh, CH), 1643(s, sh, C=O), 1616(s, sh, C=N), 1546, 1520, 1494(vs, sh, COO) cm⁻¹。

1.4 X-射线结构测定

C₂₄H₂₅N₅O₅Cu, M_r = 527.04, 三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a = 1.2923(3)$, $b = 1.3053(3)$, $c = 1.4881(3)$ nm, $\alpha = 95.70(3)^\circ$, $\beta = 90.48(3)^\circ$, $\gamma = 102.04(3)^\circ$, $V = 2.442(1)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1.434$ Mg · cm⁻³, $F(000) = 1092$, $\mu = 0.9374$ mm⁻¹。

选取尺寸为 0.2 × 0.3 × 0.4 mm 的单晶,固定于 CAD 4 型四圆衍射仪上。在 299 ± 1 K,使用经石墨单色化的 MoK α ($\lambda = 71.073$ pm)射线,以 ω -2 θ 方式扫描。在 $2^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ 范围内,共收集到 5891 个独立衍射点,其中 3894 个可观测点 [$I \geq 3\sigma(I)$] 用于结构的测定和精修。全部强度数据均经 L_p 因子和经验吸收校正。

结构由直接法解得(Multan 82)。所有非氢原子的位置从 E -图找到,并经连续数轮的差值 Fourier 合成而被确定。氢原子的位置由理论模型计算方法导出,但未被精修。对全部非氢原子的坐标和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修,最终的一致性因子 $R = 0.0670$, $R_w = 0.0720$ (权重方式 $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$),并且 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.132$, $S = 1.11$ 。在最终的 ΔF 图上,残峰峰高分别为 $\Delta\rho_{\max} = 0.69 \times 10^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\min} = -0.65 \times 10^{-3}$ e · nm⁻³。以上全部计算用 SPD-PLUS 程序包完成。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配位体 H₂L(HL)自身存在酮式和烯醇式两种相互平衡的异构体。配位体的配位会对平衡的移动产生影响,这应反映于光谱中。

配体谱图最强的羰基伸缩模式吸收峰在谱图中红移 27 cm⁻¹,这归因于酮式异构体的存在和配位^[4]。结构结果表明,HL 的端位氨基并未参与配位和形成氢键。那么,N-H 伸缩模式的达