

研究简报

双核 Cu(II)-2, 4-二羟基苯甲醛缩邻氨基苯甲酸
Schiff 碱配合物的合成、表征和晶体结构卢文贯^{*1} 彭翠红¹ 刘宏文¹ 冯小龙²⁽¹⁾ 韶关学院化学系, 韶关 512005)⁽²⁾ 中山大学分析测试中心, 广州 510275)关键词: Schiff 碱配体 双核铜(II)配合物 合成 晶体结构
分类号: O614. 121

氨基酸型 Schiff 碱配体具有氮和氧等多个配位原子, 与生物环境较接近, 是一类很有意义的生物配体, 其配合物有着广泛的生物和药物活性, 近年来已得到了人们的普遍重视^[1-6]。铜是人体必需的微量元素, 它与氨基酸形成的配合物广泛存在于生命体系中, 对生命体系有着特殊的生物活性和催化作用, 而且具有丰富多彩的配位立体结构^[7]。因此, 模拟合成生命体系中铜(II)与氨基酸型 Schiff 碱配体形成的配合物并对其结构和性能进行研究, 对揭示金属酶的结构和认识生命现象具有重要的意义^[8]。有关铜(II)与 α -氨基酸型 Schiff 碱配体和 β -氨基酸型 Schiff 碱配体形成的配合物已有许多报道^[3, 9, 10]。本文报道了铜(II)与 2, 4-二羟基苯甲醛缩邻氨基苯甲酸 Schiff 碱配体形成的双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的合成及其结构表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2, 4-二羟基苯甲醛、邻氨基苯甲酸、醋酸铜以及其它有机溶剂均为市售分析纯试剂, 直接使用。使用仪器为 Vario EL CHNS-O 元素分析仪, Bruker EQUINOX-55 FT-IR 红外光谱仪 (4000 ~ 370 cm^{-1} , KBr 压片法), GBC-916 紫外-可见分光光度计 (N, N'-二甲基甲酰胺为溶剂), Netzsch TG-209 热重分

析仪 (样品重量 2.66mg, 空气氛, 升温速度 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪。

1.2 配合物的合成及单晶培养

将 1.37g (10mmol) 邻氨基苯甲酸溶于 10mL 无水乙醇中, 在不断搅拌下慢慢加入 10mL 含有 1.38g (10mmol) 2, 4-二羟基苯甲醛的无水乙醇溶液, 得橙红色沉淀。再加入 20mL 蒸馏水后于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌回流 1h, 得到橙红色悬浮液。再将 20mL 溶解有 2.00g (10mmol) 醋酸铜的水溶液, 在不断搅拌下慢慢加入到上述体系中, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下继续搅拌回流 2h, 有紫黑色沉淀生成。冷却, 过滤, 将所得紫黑色沉淀依次用蒸馏水和无水乙醇充分洗涤数次, 放置于硅胶干燥器中保存。将少量固体溶解在无水乙醇和 N, N'-二甲基甲酰胺的混合溶剂 (V/V, 1/1) 中, 室温下静置, 两个月后可以得到可供测试用的针状紫黑色单晶, 即配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。元素分析结果 (括号内为计算值) / %: C 49.72 (49.85), H 3.13 (3.26), N 4.25 (4.15)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.35mm \times 0.13mm \times 0.08mm 的配合物单晶, 于 273(2) K 下在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用 MoK α 射线 (0.071073nm), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式在 1.80 $^{\circ}$ < θ < 27.03 $^{\circ}$ 范围内收集到 7380 个衍射

收稿日期: 2003-05-10。收修改稿日期: 2003-08-15。

* 通讯联系人。E-mail: lwg@sgu.edu.cn

第一作者: 卢文贯, 男, 38 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal Structure Parameters of the Complex

empirical formula	$C_{24}H_{22}Cu_2N_2O_{10}$	$F(000)$	684
formula weight	673.56	crystal size/mm ³	0.35 × 0.13 × 0.08
temperature/K	273(2)	θ range for data collection	1.80° to 27.03°
wavelength/nm	0.071073	limiting indices	$-10 \leq h \leq 10, -8 \leq k \leq 8, -19 \leq l \leq 29$
crystal system	monoclinic	reflections collected/unique	7380/2813 ($R_{int} = 0.0184$)
space group	$P2_1/c$	completeness to $\theta = 27.03^\circ$	99.8%
a /nm	0.82510(11)	absorption correction	none
b /nm	0.68870(9)	max. and min. transmission	0.8745 and 0.5839
c /nm	2.3007(3)	refinement method	full-matrix least-squares on F^2
β (°)	100.847(2)	data/restraints/parameters	2813/0/234
volume/nm ³	1.2840(3)	goodness-of-fit on F^2	1.081
Z	2	final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0267, wR_2 = 0.0735$
density (calculated)/(Mg · m ⁻³)	1.742	R indices (all data)	$R_1 = 0.0312, wR_2 = 0.0760$
absorption coefficient $\mu(MoK\alpha)/mm^{-1}$	1.723	largest diff. peak and hole/(e · nm ⁻³)	474 and -237

强度数据, 2813 个独立衍射点 ($R_{int} = 0.0184$), 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点为 2506 个。晶体结构用 SHELXS-97 程序以直接法解出, 用 SHELXL-97 程序以全矩阵最小二乘法修正结构, 氢原子坐标由理论计算加入。表 1 给出了配合物的晶体学数据。

CCDC: 212695。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和紫外-可见光谱

2,4-二羟基苯甲醛缩邻氨基苯甲酸 Schiff 碱配体在 $3100 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 间出现分子内氢键 $O-H \cdots N$ 的 $\nu_{O-H \cdots N}$ 吸收峰^[1], 在配合物 $[Cu(C_{14}H_9NO_4)]_2 \cdot 2H_2O$ 中此峰消失。配合物于 3484cm^{-1} 处出现中等强度而宽的吸收峰归属于结晶水及配体苯环上酚羟基的 ν_{O-H} 吸收峰。配体中于 1613cm^{-1} 处的 $\nu_{C=N}$ 吸收峰在生成配合物后向低波数方向移动了 12cm^{-1} , 出现在 1601cm^{-1} 处, 表明配体中亚氨基上的氮原子参与了与铜(II)的配位^[1,3,5]。配体中于 1587cm^{-1} 处的 $\nu_{as, COO}$ 吸收峰和 1368cm^{-1} 处的 ν_s, COO 吸收峰在形成配合物后分别移至 1561cm^{-1} 处和在 1370cm^{-1} 处, 表明了羧基与铜(II)的成键, 其 $\Delta\nu_{COO}$ 值为 191cm^{-1} , 因此在配合物中羧基是以单齿配位的模式与铜(II)成键的^[11]。此外, 配合物中 ν_{Cu-N} 和 ν_{Cu-O} 吸收峰分别出现在 535cm^{-1} 和 461cm^{-1} 附近^[9,10,12]。

在配合物的紫外-可见光谱图中, 于 268nm、315nm 和 391nm 处有强吸收带, 其中 268nm 和 315nm 为配合物中苯环的 E_2 和 B 吸收带, 391nm 为

Schiff 碱配体中 $C=N$ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[11]。

2.2 晶体结构

配合物的分子结构和在晶胞中的堆积方式分别示于图 1 和图 2, 部分键长及主要键角列于表 2。

在配合物 $[Cu(C_{14}H_9NO_4)]_2 \cdot 2H_2O$ 的分子结构中, 2,4-二羟基苯甲醛缩邻氨基苯甲酸 Schiff 碱配

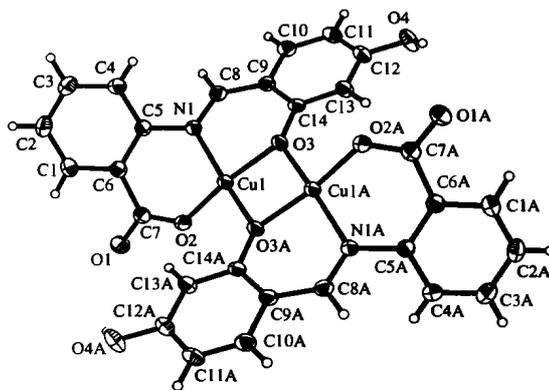


图 1 配合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of the complex

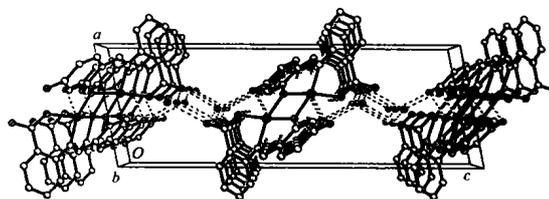


图 2 配合物分子在晶胞中的堆积图

Fig. 2 Packing diagram of the complex molecules in a unit cell

表 2 配合物中的部分键长及主要键角

Table 2 Selected Bond Distances (nm) and Bond Angles (°) of the Complex

Cu(1)-O(2)	0.18909(14)	C(5)-N(1)	0.1421(2)	C(12)-O(4)	0.1355(3)
Cu(1)-N(1)	0.19386(16)	O(4)···O(1W)	0.2576(3)	C(14)-O(3)	0.1341(2)
Cu(1)-O(3)	0.19427(13)	C(7)-O(1)	0.1240(2)	O(3)-Cu(1)#1	0.19934(13)
Cu(1)-O(3)#1	0.19934(13)	C(7)-O(2)	0.1274(2)	O(1W)···O(1)#2	0.2760(3)
Cu(1)-Cu(1)#1	0.30280(6)	C(8)-N(1)	0.1299(3)		
O(2)-Cu(1)-N(1)	91.36(6)	O(1)-C(7)-C(6)	118.25(18)	C(8)-N(1)-Cu(1)	121.23(14)
O(2)-Cu(1)-O(3)	169.68(6)	O(2)-C(7)-C(6)	120.03(17)	C(5)-N(1)-Cu(1)	119.60(12)
N(1)-Cu(1)-O(3)	92.51(6)	N(1)-C(8)-C(9)	126.16(18)	C(7)-O(2)-Cu(1)	129.85(13)
O(2)-Cu(1)-O(3) ^{#1}	99.36(6)	O(4)-H(9)···O(1W)	173(3)	C(14)-O(3)-Cu(1)	123.01(12)
N(1)-Cu(1)-O(3) ^{#1}	162.12(7)	O(4)-C(12)-C(13)	121.9(2)	C(14)-O(3)-Cu(1) ^{#1}	132.75(12)
O(3)-Cu(1)-O(3) ^{#1}	79.43(6)	O(4)-C(12)-C(11)	117.40(18)	Cu(1)-O(3)-Cu(1) ^{#1}	100.57(6)
C(4)-C(5)-N(1)	119.60(18)	O(3)-C(14)-C(13)	120.53(17)	O(1W)-H(10)···O(1) ^{#2}	174(3)
C(6)-C(5)-N(1)	120.91(17)	O(3)-C(14)-C(9)	120.89(17)		
O(1)-C(7)-O(2)	121.66(19)	C(8)-N(1)-C(5)	119.17(16)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, -y, -z+1$; #2: $x, -y+1/2, z+1/2$

体的负二价离子提供一个羧基氧配位原子、一个酚羟基氧配位原子和一个亚氨基氮配位原子与铜(II)离子配位, 酚羟基氧配位原子作氧桥原子同时又连接另一个铜(II)离子, 形成了具有中心对称的 μ -氧桥联的双核铜(II)二聚体结构, 对称中心位于两个铜(II)离子连线的中心点上。在分子结构中存在一个 Cu_2O_2 平面四边形中心内环平面, 两个 Cu(II)离子之间的距离为 0.30280(6) nm。铜(II)离子与 Schiff 碱配体所形成的 Cu1-O2、Cu1-O3 和 Cu1-N1 键长值分别为 0.18909(14) nm、0.19427(13) nm 和 0.19386(16) nm, Cu1 与另一个酚羟基氧原子 O3A 之间的 Cu1-O3A 键长值为 0.19934(13) nm, 与类似四配位结构的配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[9]、 $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$ ^[10] 和 $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ^[12] 中相应的键长值相近。配合物中相应的四个键角 O2-Cu1-N1、O2-Cu1-O3A、O3-Cu1-N1 和 O3-Cu1-O3A 分别为 91.36(6)°、99.36(6)°、92.51(6)° 和 79.43(6)°。Cu1 偏离了由 O2、O3、N1 和 O3A 四个配位原子构成的配位平面 0.00455 nm。可见, 在 μ -氧桥联的双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中, Cu(II)离子是处于扭曲的平面正方形的配位环境之中, 与同为四配位的单核铜(II)配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[9]、 $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$ ^[10] 和 $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ^[12] 的配位结构极其相似, 而已报道的

μ -氧桥联双核铜(II)配合物则多数为具有五配位的四角锥结构^[13-15]。

在配合物中, 每个配体的配位原子与铜(II)离子配位形成了两个六元螯合环, 两螯合平面间的夹角为 31.2°。配位平面与两螯合平面及两个苯环平面间的二面角分别为 24.2°、20.2°、43.0° 和 31.0°。可见, 整个配合物分子的共面性较差, 两个螯合平面间存在较大程度的扭曲, 这种扭曲显然是有利于 C9 所在苯环平面上的酚羟基氧 O3 进一步成桥而参与相邻的铜(II)(Cu1A)的配位。

由图 2 可以看出, 在相邻的配合物分子间存在着 $\text{Cu} \cdots \text{O}$ 间的弱相互作用, 它是由 Schiff 碱配体中未参与配位的酚羟基氧原子与另一相邻的配合物分子中的一个 Cu(II)离子所形成的, $\text{Cu} \cdots \text{O}$ 之间距离为 0.2613 nm。正是相邻配合物分子间这种 $\text{Cu} \cdots \text{O}$ 的弱相互作用的存在而使配合物分子沿 *b* 轴构成了无限延伸的层状结构。另外, 配合物分子中的结晶水分子分别与 Schiff 碱配体中的 1 个未参与配位的羧基氧原子、1 个未参与配位的酚羟基氧原子, 以及还与另一相邻层状结构中的 1 个配合物分子中 1 个未参与配位的羧基氧原子共形成了 3 个氢键。由于氢键的存在使配合物分子间又通过 H_2O 分子连接构成了沿 *c* 轴的一维无限延伸的链状结构。

2.3 热分析

在 0~600°C 的范围内, 用差示扫描量热法

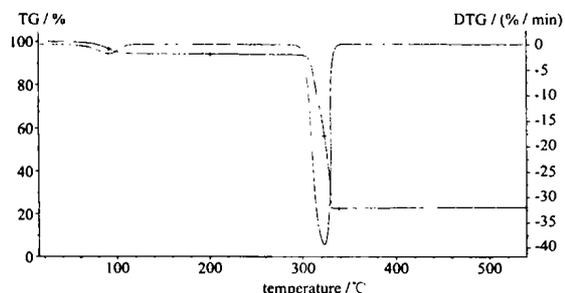


图 3 配合物的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of the complex

(DSC)测定了配合物的热重曲线(TG-DTG曲线)(图3)。配合物的热分解过程分为两个阶段,其起始分解温度为38.00℃,终止分解温度为338.10℃。由失重百分率推测,配合物第一阶段(38.00~138.11℃)失去的是两个结晶水,失重率5.80%,理论值5.34%。第二阶段(292.04~338.10℃)失去的是Schiff碱负二价离子部分($C_{14}H_9NO_3$),变成CuO,失重率77.30%,理论值77.45%。残余CuO的含量,实测值23.18%,理论值23.75%。从以上数据可以看出,配合物失重率的实测值与理论计算值基本符合。配合物开始失水的温度较低(38.00℃),也表明标题配合物的所含的水为结晶水。

参 考 文 献

[1] YAO Ke-Min(姚克敏), LI Dong-Cheng(李冬成), SHEN Lian-Fang(沈联芳) *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1993**, **51**(6), 677.
 [2] Chandra S. K., Basu P., Ray D. et al *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**, 2423.
 [3] BI Si-Wei(毕思纬), LIU Shu-Xiang(刘树祥) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1996**, **12**(4), 423.

[4] WEI Dan-YI(魏丹毅), LI Dong-Cheng(李冬成), YAO Ke-Min(姚克敏) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(2), 209.
 [5] Ferrari M. B., Capacchi S., Pelosi G. et al *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **286**, 134.
 [6] KONG De-Yuan(孔德源), QING Chen(卿晨), XIE Yu-Yuan(谢毓元) et al *Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi(Chinese J. Med. Chem.)*, **2000**, **10**(1), 13.
 [7] Khan M. F., Ismail N., Ahmad P. M. et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(1), 29.
 [8] Mathrubootham V., Rsthinam V., Mallayan P. et al *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 6418.
 [9] WANG Hong(王红), LI Shu-Lan(李淑兰), LIU De-Xin(刘德信) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **1994**, **15**(4), 485.
 [10] GAO Shan(高山), SHI Zhan(施展), HUA Jia(华佳) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2000**, **21**(2), 177.
 [11] Nakamoto K., Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机和配合物的红外和拉曼光谱)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1991**, p257.
 [12] LU Wen-Guan(卢文贯), FENG Xiao-Long(冯小龙), LIU Hong-Wen(刘宏文) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(2), 206.
 [13] Samantha M. C., John C. J., Peter T. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1163.
 [14] SHEN Hao-Yu(沈昊宇), LIAO Dai-Zheng(廖代正), JIANG Zong-Hui(姜宗慧) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **1999**, **20**(7), 1017.
 [15] NIU De-Zhong(牛德仲), MU Lai-Long(沐来龙), LU Zai-Sheng(路再生) et al *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2002**, **21**(1), 55.

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Dinuclear Copper (II) Complex with N-(2, 4-Dihydroxybenzalidene)-*o*-aminobenzoic Acid

LU Wen-Guan^{*·1} PENG Cui-Hong¹ LIU Hong-Wen¹ FENG Xiao-Long²

(¹ Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan 512005)

(² Center of Analysis and Measurement, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

The novel dinuclear copper (II) complex with with N-(2, 4-dihydroxybenzalidene)-*o*-aminobenzoic acid ligand, $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis and thermal analysis. Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction techniques. The crystal belongs to monoclinic with space group $P2_1/c$. The cell parameters are: $a = 0.82510(11)$ nm, $b = 0.68870(9)$ nm, $c = 2.3007(3)$ nm, $\beta = 100.847(2)^\circ$, $V = 1.2840(3)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.742$ Mg · m⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.723$ mm⁻¹, $F(000) = 684$. The structure was refined to final $R_1 = 0.0267$, $wR_2 = 0.0735$. The complex molecule structure has dinuclear centrosymmetric dimeric structure in which a planar Cu_2O_2 core features. The ligand N-(2, 4-dihydroxybenzalidene)-*o*-aminobenzoic acid dianion is μ_2 -tridentate, chelating one copper (II) ion via one nitrogen, one hydroxy oxygen atom and one carboxylate oxygen atom, and the hydroxy oxygen atom simultaneously coordinates to the other copper (II) ion of the dimer. In the structure the copper (II) ion rendered four-coordination in a distorted square-planar geometry structure. CCDC: 212695.

Keywords: Schiff base dinuclear copper (II) complex synthesis crystal structure