



三元混合配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的合成和晶体结构

卢文贯^{*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 酰肼 铜(II)配合物 晶体结构 一维链状结构
分类号: O614.121

酰肼类配体是众多 Schiff 碱配体中的一种, 它是以氮和氧原子为配位原子, 与生物环境较接近, 形成配合物后的生物活性比配位前明显增加, 其配合物有着广泛的生物和药物活性^[1-7]。人们对芳酰肼及其金属配合物进行了较深入的研究, 有关的结构和性质已有大量的文献报道^[1-9], 但对羧酸类芳酰肼的研究报道则相对较少^[7,9]。用羧酸类芳酰肼作配体不但增加了配位基团, 丰富了配位方式, 同时也改善了在极性溶剂水中的溶解度, 更有利于其应用。本文报道了新的羧酸类芳酰肼配体 2-羧基丙酸苯甲酰肼 Schiff 碱配体 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与铜(II)离子形成的三元混合配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的合成及其结构表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2-羧基丙酸(生化试剂)为中国医药(集团)上海化学试剂公司产品, 苯甲酰肼、硫酸铜及吡啶均为市售分析纯试剂, 直接使用。2-羧基丙酸苯甲酰肼 Schiff 碱配体 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是在乙醇溶剂中由等物质的量的 2-羧基丙酸和苯甲酰肼反应制得。Vario EL CHNS-O 元素分析仪, Bruker EQUINOX-55 FT-IR 红外光谱仪 (4 000~370 cm^{-1} , KBr 压片法)。Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪。

1.2 标题配合物的合成及单晶培养

称取 0.19 g (0.84 mmol) 2-羧基丙酸苯甲酰肼 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 用 20 mL 蒸馏水溶解。称取 0.21 g

(0.84 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用 10 mL 蒸馏水溶解后, 在搅拌下缓慢滴加到 2-羧基丙酸苯甲酰肼的水溶液中, 此时溶液的 $\text{pH}=4\sim5$ 。搅拌 2 h 后出现草绿色沉淀, 过滤得草绿色粉末, 用蒸馏水洗涤数次, 放入硅胶干燥器中干燥保存。取少量草绿色粉末, 将其溶于 20 mL 甲醇中得深绿色溶液, 再加入 3 mL 吡啶, 搅拌均匀。溶液于室温下静置 2 周后析出可供测试用的块状墨绿色单晶, 即标题配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 单晶。元素分析结果(括号内为计算值)/%: C 49.32(49.27), H 4.11(4.02), N 11.51(11.55)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.50 mm × 0.45 mm × 0.27 mm 的单晶, 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 $\text{MoK}\alpha$ 射线 (0.071 073 nm), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式在 $1.93^\circ \leq \theta \leq 27.02^\circ$ 范围内收集到 4 682 个衍射强度数据, 其中 3 357 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.012\ 0$), $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点 2 992 个。对衍射数据进行了半经验吸收校正。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 给出标题配合物的晶体学数据。

CCDC: 222656。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在标题配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的

收稿日期: 2003-08-20。收修改稿日期: 2003-11-27。

* 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 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal Structure Parameters of the Title Complex

empirical formula	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₄ Cu	absorption coefficient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm ⁻¹	1.417
formula weight	364.84	$F(000)$	374
temperature / K	273(2)	crystal size / mm ³	0.50 × 0.45 × 0.27
wavelength / nm	0.071 073	θ range for data collection / (°)	1.93 to 27.02
crystal system	triclinic	limiting indices	$-9 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$
space group	$P\bar{1}$	reflections collected / unique	4 682 / 3 357 [$R_{\text{int}} = 0.012$]
a / nm	0.729 08(10)	completeness to $\theta = 27.02^\circ$	97.7%
b / nm	1.020 01(14)	absorption correction	semi-empirical from equivalents
c / nm	1.126 28(15)	max. and min. transmission	0.700 8 and 0.537 6
α / (°)	71.644(2)	refinement method	full-matrix least-squares on F^2
β / (°)	80.437(2)	data / restraints / parameters	3 357 / 0 / 209
γ / (°)	89.160(2)	goodness-of-fit on F^2	1.057
volume / nm ³	0.783 28(18)	final R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.030$ 6, $wR_2 = 0.084$ 2
Z	2	R indices (all data)	$R_1 = 0.034$ 4, $wR_2 = 0.087$ 3
density (calculated) / (Mg·m ⁻³)	1.547	largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	426 and -233

红外光谱中,羧基的反对称伸缩振动吸收峰在 1 637 cm^{-1} 处,而对称伸缩振动吸收峰在 1 379 cm^{-1} 处,反对称伸缩振动频率和对称伸缩振动频率之差为 258 cm^{-1} ,表明配合物中的羧酸根是以单齿形式与 Cu(II) 配位的^[7,9]。配合物在 3 452 cm^{-1} 附近出现了较强的水分子伸缩振动吸收峰,表明存在水分子,同时在 844 cm^{-1} 和 584 cm^{-1} 处出现水分子的面内摇摆振动和面外摇摆振动吸收峰,表明有水分子参与了配位^[10]。Schiff 碱配体中 N-H 在 3 284 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰和在 1 527 cm^{-1} 处的弯曲振动吸收峰在配合物中均消失,同时在 1 600 cm^{-1} 处出现 $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$ 的伸缩振动吸收峰^[1,8],这些都证明了 Schiff 碱配体中的 CONH 是通过失去活泼氢变为烯醇式结构后与铜(II)配位的^[7-9]。可见,2-羧基丙酸苯甲酰脘 Schiff 碱配体是失去两个质子后以负二价离子与铜(II)配位的。此外,游离吡啶的 C-N 环伸缩振动吸收峰出现在 1 430 cm^{-1} 处,配位后则紫移至 1 487 cm^{-1} 处。配合物中 Cu-N 和 Cu-O 的伸缩振动吸收峰则分别出现在 550 cm^{-1} 和 498 cm^{-1} 附近^[8]。红外光谱分析与配合物的晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

标题配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的分子结构图和在晶胞中的堆积图分别示于图 1 和图 2,部分键长及主要键角列于表 2。

由图 1 可见,标题配合物分子中的 Cu(II)离子是处于 5 配位的四方锥环境中,Cu1 与来自于三齿

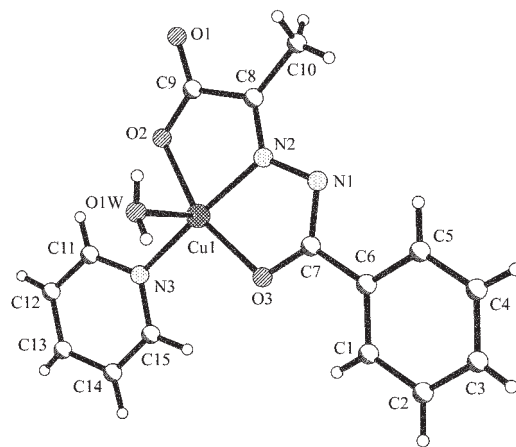


图 1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

Schiff 碱配体 2-羧基丙酸苯甲酰脘负二价离子中的 1 个羧基氧原子 O2、1 个烯醇氧原子 O3、1 个亚氨基氮原子 N2、配体吡啶中的氮原子 N3 和配位水分子中的氧原子 O1W 配位。其中,来自配位水分子的 O1W 原子处于四方锥的锥顶;锥底的配位原子 O2、O3、N2 和 N3 处于同一平面上(配位平面 1),其最小二乘平面的平均偏差仅为 0.000 06 nm;Cu1 距底面 0.012 16 nm。O2、O3、N2 和 N3 与 Cu1 之间的 Cu1-O2、Cu1-O3、Cu1-N2、Cu1-N3 键长值分别为 0.200 14(14)、0.198 47(13)、0.190 85(16)和 0.196 63(17) nm, O1W 与 Cu1 之间的 Cu1-O1W 键长值为 0.226 48(16) nm,这些键长与配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ^[7]中对应的键长相近。O1W 通过 Cu1 与 O(2)、

表 2 部分键长及主要键角

Table 2 Selected Bond Distances (nm) and Bond Angles ($^\circ$) of the Title Complex

Cu(1)-N(2)	0.190 85(16)	C(7)-O(3)	0.127 8(2)	N(1)-N(2)	0.136 7(2)
Cu(1)-N(3)	0.196 63(17)	C(7)-N(1)	0.133 3(2)	O(1W)···O(1)#1	0.276 8(2)
Cu(1)-O(3)	0.198 47(13)	C(8)-N(2)	0.128 6(2)	O(1W)···O(1)#2	0.281 7(2)
Cu(1)-O(2)	0.200 14(14)	C(9)-O(1)	0.123 5(2)	Cu(1)-O(1W)	0.226 48(16)
C(9)-O(2)	0.127 0(2)				
N(2)-Cu(1)-N(3)	172.78(7)	O(2)-Cu(1)-O(1W)	93.96(6)	C(8)-N(2)-Cu(1)	118.06(13)
N(2)-Cu(1)-O(3)	79.63(6)	O(3)-C(7)-N(1)	125.45(16)	N(1)-N(2)-Cu(1)	118.04(11)
N(3)-Cu(1)-O(3)	99.72(6)	O(3)-C(7)-C(6)	118.65(16)	C(9)-O(2)-Cu(1)	112.55(12)
N(2)-Cu(1)-O(2)	81.36(6)	O(1W)-H(1C)···O(1)#2	162.4	C(7)-O(3)-Cu(1)	109.29(11)
N(3)-Cu(1)-O(2)	98.41(6)	O(1)-C(9)-O(2)	124.81(18)	C(15)-N(3)-C(11)	117.12(19)
O(3)-Cu(1)-O(2)	160.12(6)	O(1)-C(9)-C(8)	118.89(18)	C(15)-N(3)-Cu(1)	121.88(14)
N(2)-Cu(1)-O(1W)	96.60(6)	O(2)-C(9)-C(8)	116.30(16)	C(11)-N(3)-Cu(1)	121.82(14)
N(3)-Cu(1)-O(1W)	90.62(7)	C(7)-N(1)-N(2)	107.24(14)	O(1W)-H(1B)···O(1)#1	177.3
O(3)-Cu(1)-O(1W)	93.92(6)	C(8)-N(2)-N(1)	123.68(16)		

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

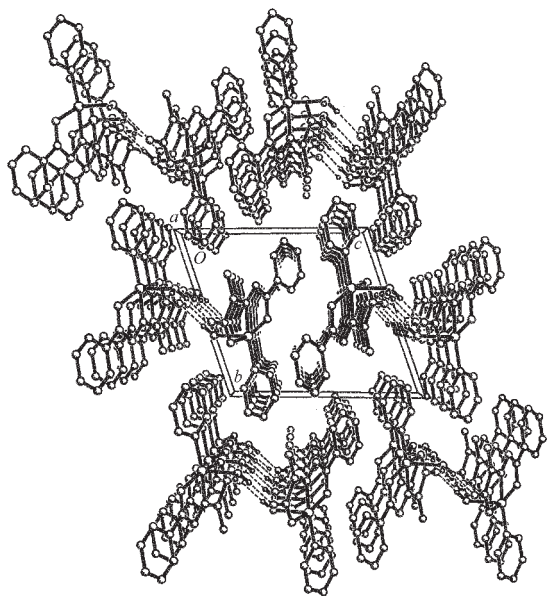


图 2 标题配合物分子在晶胞中的堆积图

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

O(3)、N2 和 N3 之间的键角分别为 N2-Cu1-O1W $96.60(6)^\circ$ 、N3-Cu1-O1W $90.62(7)^\circ$ 、O3-Cu1-O1W $93.92(6)^\circ$ 、O2-Cu1-O1W $93.96(6)^\circ$, 可见, Cu1-O1W 键基本上垂直于锥底面。由 Schiff 碱配体提供的 O3、C7、N1 和 N2 等配位原子和 Cu1 所形成的 5 元环处在一个平面上(整合平面 2), 其最小二乘平面的平均偏差为 $0.002\ 75\ \text{nm}$; 由 O2、C9、C8 和 N2 等配位原

子和 Cu1 所形成的 5 元环平面(整合平面 3)共面性也较好, 其最小二乘平面的平均偏差为 $0.003\ 10\ \text{nm}$ 。两整合平面间的二面角为 2.5° 。两整合平面与配位平面 1 的二面角分别是 2.2° 和 1.9° 。C1 所在的苯环平面与配位平面 1、整合平面 2 和整合平面 3 的二面角分别是 9.8° 、 11.4° 和 11.5° 。N3 所在的吡啶环平面与配位平面 1、整合平面 2、整合平面 3 和 C1 所在的苯环平面的二面角分别是 9.9° 、 9.8° 、 11.7° 和 8.8° 。可见, 整个配合物分子中除配位水分子外, 其余原子都基本上处在同一平面上。

在标题配合物中, C(7)-O(3) 的键长为 $0.127\ 8(2)\ \text{nm}$, 介于正常的碳氧单键键长($0.143\ 0\ \text{nm}$)和双键键长($0.122\ 4\ \text{nm}$)之间。C(7)-N(1) 键长为 $0.133\ 3(2)\ \text{nm}$, 与 C-N 单键键长($0.147\ \text{nm}$)和 C=N 双键键长($0.127\ \text{nm}$)比较发现, C(7)-N(1) 键更接近于 C=N 双键, C(7)-N(1) 键长与 C(8)-N(2) 键长 [$0.128\ 6(2)\ \text{nm}$] 相接近, N(1)-N(2) 键键长 $0.136\ 7(2)\ \text{nm}$, 属于 N-N 单键键长范围^[1,3,7-9]。这些数据进一步表明在标题配合物中 2-羧基丙酸苯甲酰脒 Schiff 碱配体是经过烯醇化脱氢方式与 Cu1 形成了 2 个共轭螯合环, 在 Schiff 碱配体中形成了 $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ -与苯环及羧基的大共轭体系, 它进一步说明了在整个分子中除配位水分子外, 其余原子都具有很好的共面性。

从图 2 可以看出, 标题配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 分子中, 每个配位水分子上的 2 个氢

原子分别与相邻的 2 个配合物分子中的 1 个未参与配位的羧基氧原子形成了 2 个分子间的氢键。由于分子间氢键的存在, 使配合物分子形成了具有一维无限延伸的链状超分子结构。在该一维无限延伸的链状超分子结构中, 相邻分子间的苯环平面相互平行, 苯环间的距离是 0.412 75 nm; 相邻分子间的吡啶环平面也相互平行, 其平面间的距离是 0.469 34 nm, 它与配合物 $\text{Cu(PDA)} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 分子中吡啶环间的距离(0.472 4 nm)相近。显然, 在标题配合物的苯环之间、吡啶环之间均存在着极弱的芳环堆积作用。

参 考 文 献

- [1] Wang J. T., Liu F. Q., Zhang Y. W. et al *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **375**, 173.
- [2] Ainscough E. W., Brodie A. M., Dobbs A. J. et al *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **267**, 27.
- [3] Liu S. X., Gao S. *Polyhedron*, **1998**, **17**(1), 81.
- [4] Ranford J. D., Vittal J. J., Wang Y. M. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 1 226.
- [5] XIAO Wen(肖文), ZHANG Hua-Xin(张华新), LU Zhong-Lin(卢忠林) et al *Zhongshan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban) (Acta Scientiarum Naturalium University Sunyatseni)*, **2001**, **40**(1), 39.
- [6] Thompson L. K., Matthews C. J., Zhao L. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2258.
- [7] HE Shui-Yang(何水样), YANG Rui(杨锐), CAO Wen-Kai(曹文凯) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **2003**, **61**(5), 715.
- [8] 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.
- [9] YANG Zheng-Yin(杨正银), YANG Ru-Dong(杨汝栋), YU Kai-Bei(郁开北) *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **1999**, **57**(3), 236.
- [10] 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.
- [11] Wang W. Z., Liu X., Meng Y. et al *Chem. Res. Chinese Univ.*, **2003**, **19**(1), 6.

Synthesis and Crystal Structure of Ternary Complex $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$

LU Wen-Guan^{*1} LIU Hong-Wen¹ FENG Xiao-Long²

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

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

The novel copper (II) complex with 2-oxo-propionic acid benzoyl hydrazone and pyridine ligands, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$ is the dinegative ion of 2-oxo-propionic acid benzoyl hydrazone), has been synthesized and characterized by elemental analysis and IR. The crystal structure of the title complex was determined by single crystal X-ray diffraction technique. Complex crystallized in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 0.729\ 08(10)$ nm, $b = 1.020\ 01(14)$ nm, $c = 1.126\ 28(15)$ nm, $\alpha = 71.644(2)^\circ$, $\beta = 80.437(2)^\circ$, $\gamma = 89.160(2)^\circ$, $V = 0.783\ 28(18)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.547$ Mg · m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.417$ mm⁻¹, $F(000) = 374$. The final $R_1 = 0.030\ 6$, $wR_2 = 0.084\ 2$ for 2 992 observed reflections [$I \geq 2\sigma(I)$] out of 3 357 unique reflections. In this complex, copper (II) ion is square-pyramidally coordinated by two oxygen atoms and one nitrogen atom of tridentate $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$ ligand, one nitrogen atom of the pyridine ligand, and one oxygen atom of water molecule with the oxygen atom of water molecule locating at the apical position. The analysis of the crystal structure indicates that the complex has a one-dimensional chain structure, which is formed by intermolecular hydrogen bonds. CCDC: 222656.

Keywords: Schiff base acyhydrazone copper(II) complex crystal structure
one-dimensional chain structure