

PMBP缩 1-萘胺合钴(II)配合物的合成和晶体结构

张姝明^{1,2} 李培凡³ 郝 铭⁴ 王瑾玲^{*1}

(¹天津师范大学化学与生命科学院,天津 300074)

(²河北工业大学化工学院,天津 300130)

(³天津高等医学专科学校,天津 300052)

(⁴天津科技大学,天津 300122)

关键词: PMBP 缩 1-萘胺 Co(II)配合物 合成 晶体结构
分类号: O614.81+2

4-酰基吡唑啉酮是一种优良的 β -二酮类螯合剂,在稀土金属离子的分析和分离方面具有广阔的应用前景^[1,2]。由于 β -二酮形成的席夫碱具有较强的配位能力和多样的配位模式,以其为配体合成的配合物具有独特的抗病毒、抑制细菌生长和仿酶催化活性而倍受科学家的关注^[3-5]。为探讨配合物结构对性能的影响,我们利用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(PMBP)与多种胺类合成了多个席夫碱配体及其金属配合物^[6-10]。报道了 PMBP 缩 1-萘胺合 Co(II)配合物的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

2400 型元素分析仪 (美国 Perkin-Elmer 公司), AVATAR 360 型红外分光光度计 (美国 Nicolet 公

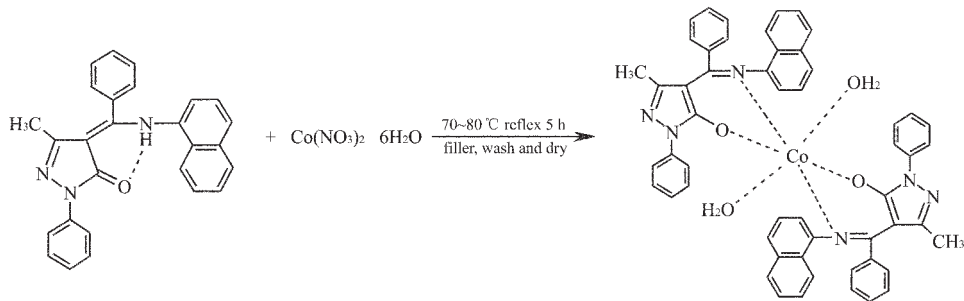
司),2401PC 紫外分光光度计 (日本 Shimadzu 公司),Smart 1000CCD X-射线衍射仪 (德国 Bruker 公司)。

PMBP、1-氨基萘及其它试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

PMBP 缩 1-萘胺配体的合成参见文献^[11],配合物合成的反应路线见图式 1。

将 6 mmol 的 PMBP 缩 1-萘胺配体溶解在 20 mL 的热乙醇中,滴加 3 mmol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液 10 mL,用氨水适当调节 $\text{pH}=7\sim 8$,水浴加热、搅拌约 4 h 后,有沉淀析出,继续回流 1 h 使之充分反应后,抽滤。依次用苯、乙醇、水洗涤。于 CaCl_2 干燥器中干燥后,得到粉红色的 Co(II)配合物。分子式为 $\text{Co}(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$,元素分析数据(括号内为理



图式 1 反应路线

Scheme 1 Reaction route

收稿日期:2003-09-26。收修改稿日期:2003-12-25。

天津市自然科学基金资助项目(No.003601711)。

* 通讯联系人。E-mail:wangjinling43@eyou.com

第一作者:张姝明,女,26岁,助教(理学硕士);研究方向:功能化合物的合成、结构与功能研究。

论值):C,71.96(72.08);H,4.81(4.89);N,9.29(9.34)。

1.3 结构表征

由红外光谱可见,当配体与金属离子配位后吡啶环上的 $\nu_{C=O}$ 、 ν_{N-H} 及 δ_{N-H} 消失,在 $1\,554.5\text{ cm}^{-1}$ 出现新的 $\nu_{C=N}$ 吸收峰,表明当配体与金属配位时,通过质子转移使吡啶环上的羰基由酮式转化为烯醇式,相应的分子中链上的C-N单键转化为C=N双键,与PMBP缩对氨基苯乙酮合Cu(II)的情况完全相似^[12]。配合物在 $3\,395.6\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的吸收峰,表明水分子参与了配位。配合物在 597.9 cm^{-1} 和 516.9 cm^{-1} 处出现新的吸收峰归属于 ν_{M-N} 和 ν_{M-O} 。

配合物的紫外光谱数据与配体相比, $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带向短波方向移动至 216.0 nm 和 296.5 nm ,表明形成配合物后,由于O和N原子参与配位产生空间效应的影响使共轭作用减弱,导致吸收带蓝移。

1.4 X-射线衍射分析

取少量的Co(II)配合物溶于DMF溶剂中,于室温下自然蒸发,10 d后析出适用于X-ray衍射测定的桔红色柱形片状单晶体。选取 $0.30\times0.27\times0.24\text{ mm}^3$ 大小的单晶体在常温下收集衍射强度数据,采用石墨单色器单色化了的MoK α 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),用 ω - ϕ 扫描方式,在 $3.44^\circ\leq 2\theta\leq 50.06^\circ$ 范围内

收集衍射数据。收得独立衍射点 $9\,540$ 个,其中 $I\geq 2\sigma(I)$ 的衍射点 $4\,068$ 个。使用SHELX-97^[13]软件包进行结构解析和最小二乘修正,非氢原子由差值Fourier图中找到,部分氢原子的位置由差值傅立叶得到,其余氢原子的位置由理论加氢得到;修正时非氢原子采用各向异性热参数,氢原子采用各向同性热参数,氢原子不参加修正只参加结构因子的计算。晶体学参数: $a=0.998\,6(6)\text{ nm}$, $b=1.215\,9(7)\text{ nm}$, $c=2.304\,6(13)\text{ nm}$, $\alpha=97.264(11)^\circ$, $\beta=85.441(11)^\circ$, $\gamma=101.041(12)^\circ$, $V=2.720(3)\text{ nm}^3$; $D_c=1.233\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $Z=2$; $F(000)=1\,058$; $\mu=0.369\text{ mm}^{-1}$; 三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$; 分子式 $\text{CoC}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4$,分子量 $M=1\,010.14$;最终偏离因子 $R_1=0.077\,6$, $\omega R_2=0.142\,3$,其中 $\omega=[\sigma^2(F_o^2)+(0.064\,8P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$,品质因子 $S=0.973$ 。在最终差值Fourier图上,最大和最小残余电子密度峰分别是 $372\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $-319\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$;全部工作在WINGX界面上进行^[14]。

CCDC:225419。

2 晶体结构描述与讨论

配合物的结构透视图示于图1;表1列出了配合物分子中的部分键长(nm)和键角($^\circ$);平面方程和二面角见表2。

表 1 PMBP 缩 1-萘胺合 Co(II)配合物的部分键长和键角
Table 1 Selected Bond Lengths (nm) and Angles ($^\circ$) of the Complex

bond	length / nm	bond	length / nm	bond	Length(nm)	bond	length / nm
Co(1)-O(1)	0.206 6(4)	O(1)-C(1)	0.129 1(6)	N(4)-C(6)	0.137 6(6)	C(2)-C(3)	0.144 6(7)
Co(1)-O(2)	0.207 9(4)	O(2)-C(6)	0.130 9(6)	N(4)-N(5)	0.141 6(6)	C(2)-C(5)	0.147 0(7)
Co(1)-O(4)	0.214 4(4)	N(1)-C(1)	0.140 8(6)	N(5)-C(8)	0.132 8(7)	C(6)-C(7)	0.143 1(7)
Co(1)-N(3)	0.217 8(4)	N(1)-N(2)	0.141 6(6)	N(6)-C(10)	0.133 8(6)	C(7)-C(8)	0.144 5(7)
Co(1)-O(3)	0.219 1(4)	N(2)-C(3)	0.133 8(6)	C(1)-C(2)	0.142 2(7)	C(7)-C(10)	0.145 1(7)
Co(1)-N(6)	0.219 5(4)	N(3)-C(5)	0.132 8(6)				
angle	($^\circ$)	angle	($^\circ$)	angle	($^\circ$)	angle	($^\circ$)
O(1)-Co(1)-O(2)	92.44(15)	O(1)-Co(1)-N(6)	89.18(16)	O(1)-C(1)-C(2)	134.0(5)	O(2)-C(6)-C(7)	131.1(5)
O(1)-Co(1)-O(4)	94.39(15)	O(2)-Co(1)-N(6)	88.29(16)	N(1)-C(1)-C(2)	105.2(5)	N(4)-C(6)-C(7)	106.5(5)
O(2)-Co(1)-O(4)	171.76(15)	O(4)-Co(1)-N(6)	96.39(15)	C(1)-C(2)-C(3)	106.0(5)	C(6)-C(7)-C(8)	104.2(5)
O(1)-Co(1)-N(3)	89.66(15)	N(3)-Co(1)-N(6)	174.94(18)	C(1)-C(2)-C(5)	124.1(5)	C(6)-C(7)-C(10)	124.7(5)
O(2)-Co(1)-N(3)	86.83(16)	O(3)-Co(1)-N(6)	87.29(16)	C(3)-C(2)-C(5)	129.9(5)	C(8)-C(7)-C(10)	131.1(5)
O(4)-Co(1)-N(3)	88.61(15)	C(3)-N(2)-N(1)	105.3(5)	N(2)-C(3)-C(4)	111.8(5)	N(5)-C(8)-C(7)	112.5(5)
O(1)-Co(1)-O(3)	176.09(14)	C(6)-N(4)-N(5)	111.7(4)	N(2)-C(3)-C(4)	117.8(6)	N(5)-C(8)-C(9)	117.4(6)
O(2)-Co(1)-O(3)	89.12(15)	C(8)-N(5)-N(4)	105.1(5)	C(2)-C(3)-C(4)	130.3(6)	C(7)-C(8)-C(9)	130.1(6)
O(4)-Co(1)-O(3)	84.35(16)	C(1)-N(1)-N(2)	111.8(4)	N(3)-C(5)-C(2)	120.5(5)	N(6)-C(10)-C(7)	121.3(5)
N(3)-Co(1)-O(3)	94.00(15)	O(1)-C(1)-N(1)	120.8(5)	O(2)-C(6)-N(4)	122.3(5)		

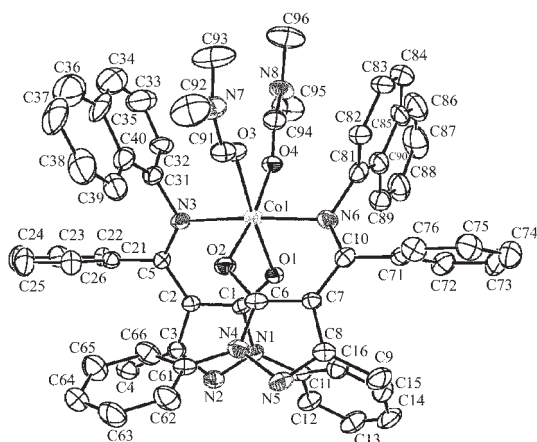


图 1 PMBP 缩 1-萘胺合 Co(II)配合物结构透视图

Fig.1 Perspective drawing of the Co(II) complex

标题化合物的化学式为 $\text{Co}(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$, 配合物分子为电中性。由图 1 可见中心原子 Co(II)与两个 PMBP 缩 1-萘胺配体中吡啶酮上的氧和亚胺上的氮原子以及两个 DMF 溶剂分子中的氧原子配位。配位键长 $\text{Co}(1)-\text{O}(1)$, $\text{Co}(1)-\text{O}(2)$, $\text{Co}(1)-\text{O}(3)$, $\text{Co}(1)-\text{O}(4)$, $\text{Co}(1)-\text{N}(3)$ 和 $\text{Co}(1)-\text{N}(6)$ 分别为 0.206 6(4) nm, 0.207 9(4) nm, 0.219 1(4) nm, 0.214 4(4) nm, 0.217 8(4) nm 和 0.219 5(4) nm, 键角 $\text{O}(1)-\text{Co}(1)-\text{O}(3)$, $\text{O}(2)-\text{Co}(1)-\text{O}(4)$ 和 $\text{N}(3)-\text{Co}(1)-\text{N}(6)$ 分别为 $176.09(14)^\circ$, $171.76(15)^\circ$ 和 $174.94(18)^\circ$, 均接近 180° ; 键角 $\text{O}(1)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)$, $\text{O}(2)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)$, $\text{O}(3)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)$, $\text{O}(4)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)$, $\text{O}(3)-\text{Co}(1)-\text{N}(6)$, $\text{O}(1)-\text{Co}(1)-\text{N}(6)$, $\text{O}(2)-\text{Co}(1)-\text{N}(6)$ 和 $\text{O}(4)-\text{Co}(1)-\text{N}(6)$ 分别为 $89.66(15)^\circ$, $86.83(16)^\circ$, $94.00(15)^\circ$, $88.61(15)^\circ$,

表 2 PMBP 缩 1-萘胺合 Co(II)配合物的平面方程和二面角

Table 2 Plane Equations and Dihedral Angles ($^\circ$) of the Complex

plane No.	plane Equation $Ax+By+Cz=D$				atoms in the plane		atoms out of the plane	
	A	B	C	D	atoms	deviation / nm	atoms	deviation / nm
1	8.197 1(0.015 2)	-5.656 8(0.026 0)	13.215 3(0.047 9)	3.854 9(0.010 9)	C1	0.000 89 (29)	O1	0.000 27 (76)
					C2	-0.000 86 (31)	C4	0.007 50(127)
					C3	0.000 54 (32)	C5	-0.005 81 (86)
					N2	0.000 03 (30)	C11	-0.006 16 (86)
					N1	-0.000 60 (29)		
2	7.294 0(0.018 5)	2.697 3(0.029 9)	13.500 8(0.048 1)	6.438 0(0.012 9)	C6	-0.000 38 (30)	O2	0.004 18 (80)
					C7	0.000 71 (31)	C10	0.007 46 (88)
					C8	-0.000 83 (34)	C9	-0.010 88(127)
					N5	0.000 58 (32)	C61	0.014 11 (85)
					N4	-0.000 09 (31)		
3	7.990 4(0.0135)	-6.268 5(0.0255)	13.220 3(0.0289)	3.857 8(0.0068)	O1	-0.004 02 (23)	Co1	0.065 70 (56)
					C1	0.003 12 (35)	N1	0.009 01 (70)
					C2	0.003 19 (32)	C3	0.013 14 (88)
					C5	-0.007 72 (35)	C21	-0.034 61 (77)
					N3	0.005 41 (23)	C31	-0.027 06(103)
4	7.041 2(0.0172)	3.434 1(0.0291)	13.131 1(0.0300)	6.249 6(0.0080)	O2	0.005 78 (24)	Co1	-0.067 84 (59)
					C6	-0.004 92 (35)	C6	-0.004 92 (35)
					C7	-0.003 81 (32)	C7	-0.003 81 (32)
					C10	0.010 41 (36)	C10	0.010 41 (36)
					N6	-0.007 47 (24)	C81	0.034 80 (99)
5	-7.690 5(0.008 5)	0.410 5(0.013 5)	13.209 5(0.022 7)	1.146 7(0.007 2)	O1	-0.007 58 (17)	C1	0.088 23 (61)
					O2	0.007 82 (17)	C6	-0.086 17 (66)
					O3	-0.008 03 (17)	C91	-0.029 97 (72)
					O4	0.007 80 (17)	C94	-0.005 51 (74)

Dihedral angles ($^\circ$): 1-2: 40.70, 1-3: 3.52, 1-4: 44.44, 1-5: 72.50; 2-3: 44.18, 2-4: 3.89, 2-5: 75.62; 3-4: 47.93, 3-5: 73.21; 4-5: 75.25.

87.29(16)°, 89.18(16)°, 88.29(16)° 和 96.39(15)°。由于键长 Co(1)-O(1) 和 Co(1)-O(2) 明显小于键长 Co(1)-O(3), Co(1)-O(4), Co(1)-N(3) 和 Co(1)-N(6), 说明 O(1) 和 O(2) 处于八面体的轴向位置, 配合物呈现压扁的 Jahn-Teller 效应, 中心钴离子为六配位扭曲的八面体构型, 这与 PMBP 缩间氯苯胺合钴(II)配合物的四面体构型有所不同^[15]。

配合物中 C(1)-O(1) 和 C(6)-O(2) 的键长分别为 0.129 1(6) nm 和 0.130 9(6) nm 与配体[11]中相应的 C(1)-O(1) 的 0.124 7(3) nm 键长相比明显拉长, 同时配合物中 C(2)-C(5) 和 C(7)-C(10) 键长分别为 0.147 0(7) nm 和 0.145 1(7) nm, 比配体中相应的 C(2)-C(5) 0.138 30(3) nm 也明显加长; 此外, 配合物中的 N(3)-C(5) 和 N(6)-C(10) 键长为 0.132 8(6) nm 和 0.133 8(6) nm, 接近 C=N 双键键长, 说明配体参与配位时发生了质子转移, 吡唑啉酮环上原来的羰基双键异构化为烯醇式的 C-O 单键。由此相应的配体链上的 C-N 单键在配合物中参与质子转移后变为席夫碱的 C=N 双键。因此 PMBP 缩 1-萘胺配体以烯醇式的羟基质子化后的氧和亚胺氮与 Co(II) 配位。

由表 2 可见, 吡唑啉环平面(1 和 2)与两个螯合环平面 3 (O1, C1, C2, C5 和 N3) 和平面 4(O2, C6, C7, C10 和 N6) 间的二面角分别为 3.52° 和 3.89°, 且各自的共面性较好。两个螯合环平面与萘环平面间的二面角分别为 80.40° 和 86.88°。由 O1, O2, O3 和 O4 组成的配位氧平面 5 与苯环平面 C21-C26, C61-C66 和 C71-C76 间的二面角分别为 90.97°、89.05° 和 89.03°, 说明各组两个平面间有一定的 π - π 相互作用。苯环平面 C21-C26 和 C71-C76 之间的二面角为 12.76°, 表明此二平面间有一定的芳环堆积作用, 有利于体系能量的降低和晶体的堆积。晶胞中无分子内和分子外氢键, 靠静电作用和范德华力来维系。

3 结 论

单晶衍射分析结果表明中心钴(II)离子与 PMBP 缩 1-萘胺配体中吡唑啉酮上的氧和亚胺上的氮原子以及溶剂 DMF 中的氧原子形成六配位的扭曲八面体构型, 配位时发生了质子转移, 从配体原来的烯

胺酮式异构化为配合物的亚胺烯醇式; 从螯合环平面与萘环平面间的二面角, 配位氧原子平面与苯环平面间的二面角以及苯环平面间的二面角可以看出平面间有一定的 π - π 相互作用和芳环堆积作用, 晶胞内无分子内和分子间氢键, 靠静电作用和范德华力维系。

参 考 文 献

- [1] LI Qing(李 琴), ZHOU De-Jian(周德建), HUANG Chun-Hui(黄春辉) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1998**, 52.
- [2] PENG Chun-Lin(彭春霖) *Fenxi Huaxue(Chin. J. Anal. Chem.)*, **1975**, 3, 240.
- [3] Dhar D. N., Taploo C. L. *J. Sci. Ind. Res.*, **1982**, 41, 501.
- [4] WANG Jian-Hua(王建华), LEI Wen(雷 文), WANG Yuan-Liang(王远亮) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2002**, 65, w035.
- [5] SUN Hong-Jian(孙宏建), LI Xiao-Yan(李晓燕), CUI Xue-Gui(崔学桂) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(J. Chem. J. Chin. Univ.)*, **1992**, 13, 1168.
- [6] WANG Jin-Ling(王瑾玲), YU Ming(郁 铭), YANG Yun(杨 云), MIAO Fang-Ming(缪方明) *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Physico-Chimica Sinica)*, **2002**, 18, 389.
- [7] Wang J. L., Zhang Sh. M., Miao F. M. *Acta Cryst.*, **2002**, E58, o1365.
- [8] Wang J. L., Yang Y., Zhang X., Miao F. M. *Acta Cryst.*, **2003**, E59, o430.
- [9] Yu M., Wang J. L., Miao F. M. *Acta Cryst.*, **2002**, E58, o1182.
- [10] WANG Jin-Ling(王瑾玲), ZHANG Shu-Ming(张姝明), ZHANG Xin(张 欣), MIAO Fang-Ming(缪方明) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**, 61, 107.
- [11] Wang J. L., Zhang Sh. M., Li A. X. *Polish J. Chem.*, **2003**, 77, 1053.
- [12] Wang J. L., Ding F., Miao F. M. *Acta Cryst.*, **2003**, E59, m128-130.
- [13] Sheldrick G. M. *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Analysis*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] Farrugia L. J. *Win GX - A Windows Program for Crystal Structure Analysis*, University of Glasgow, Scotland, **1998**.
- [15] LI Ai-Xiu(李爱秀), YANG Yun(杨 云), WANG Jin-Ling(王瑾玲) *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2004**, 21(1), 49.

Synthesis and Crystal Structure of Co(II) Complex Derived from PMBP and 1-Naphthylamine

ZHANG Shu-Ming^{1,2} LI Pei-Fan³ YU Ming⁴ WANG Jin-Ling^{*,1}

(¹College of Chemistry and Life, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

(²School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(³Tianjin Higher Medical School, Tianjin 300052)

(⁴University of Tianjin Scientific Technology, Tianjin 300122)

Using 4-[(1-naphthylamino)phenylmethylene]-5-methyl-2-phenyl-2H-pyrazol-3(4H) one (L), its Co(II) complex was synthesized and characterized by IR and UV in which the ligand as a -1 valence bidentate with Co(II) form 2:1 complex. X-ray structure analysis indicates that the Co(II) ion is coordinated with oxygen atoms of pyrazolinon, nitrogen atoms of imine and oxygen atoms of DMF molecules to form a distorted six-coordination octahedron. π - π reciprocity and aromatic stack interaction are observed. There are no intra- and inter- hydrogen bond in the crystal and the complexes are held together by electronic and Van der Waals forces.

Keywords: bis[4-[(1-naphthylamino)phenylmethylene]-5-methyl-2-phenyl-2H-pyrazol-3(4H) one
Co(II) complex synthesis crystal structure