

配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的合成和晶体结构

陈小华 刘世雄*

(福州大学中心实验室, 福州 350002)

关键词: 铜配合物 酞腈 *N*-取代水杨基 Schiff 碱 晶体结构
分类号: O614.121

含有氮和氧配位原子的含 *N*-取代水杨基 Schiff 碱配体, 与生物环境较接近, 因此在生物、药物、催化、化工和分析等方面有着广泛的应用。而 Schiff 碱配合物的生物活性比自由配体要显著增加, 因此它们的研究一直受到人们的关注。例如, 水杨醛苯甲酰腈与铜的配合物具有良好的抑菌活性^[1]; 与 *N*-苯基甘氨酸肼、吡啶甲酰肼缩合的腈配合物, 由于它们的热稳定性, 被广泛地应用于颜料、乙酸纤维素和树脂等方面^[2]; 水杨醛水杨酞腈配体可以作为 Al 的荧光分析试剂^[3]等。本文报道了含 *N*-取代水杨基 Schiff 碱配体的铜配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (1) 的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 对甲氧基苯甲酰肼的合成

搅拌下, 将过量的水合肼(30 mL, 0.6 mol)加入对甲氧基苯甲酸乙酯(20 mL, 0.2 mol)的乙醇(30 mL)溶液中, 加热回流 3 h 后, 冷却, 过滤, 洗涤, 然后用乙醇重结晶, 得到白色的对甲氧基苯甲酰肼固体粉末, 在真空干燥器中干燥。产率 86%。 M_r : 160.21 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, m.p.: 152~154 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 水杨醛缩对甲氧基苯甲酰腈的合成

搅拌下, 将水杨醛(0.1 mol)的乙醇溶液滴加到对甲氧基苯甲酰肼(0.1 mol)的乙醇溶液中, 回流 3 h, 得到大量白色沉淀。过滤后, 先后用 95% 乙醇和乙醚冲洗、干燥, 得水杨醛缩对甲氧基苯甲酰腈固体粉末, 在真空干燥器中干燥。产率 63%。 M_r : 270.29

$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, m.p.: 195~198 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的合成

将 0.0373 g(0.138 mmol)的水杨醛缩对甲氧基苯甲酰腈溶于 5 mL DMF 和 5 mL 吡啶的混合溶剂中, 搅拌几分钟后, 加入 0.0248 g(0.142 mmol)的固体 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在室温下继续搅拌 5 h, 溶液的颜色变为深蓝色, 过滤。滤液室温下放置 10 d 后从中析出蓝色柱状的标题配合物晶体。

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 0.12 mm $\times$ 0.16 mm $\times$ 0.72 mm 的标题配合物晶体, 在带有石墨单色器的 Rigaku R-AXIS RAPID Weissenberg IP 衍射仪上进行衍射实验。化合物晶体属正交晶系, 空间群为 *Pbca*, 晶胞参数为: $a=2.037\ 62(7)$ nm, $b=0.698\ 45(2)$ nm, $c=2.508\ 76(9)$ nm。此外, $V=3.570\ 4(2)$ nm³, $Z=8$, $M_r=410.91$, $D_c=1.529$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu=1.250$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 688$ 。用 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)和 ω 扫描方式, 在 $3.82^{\circ} \leq 2\theta \leq 54.96^{\circ}$ 范围内收集 4 081 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.045\ 8$), 其中 2 679 个 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测点用于结构修正; 衍射数据用 TEXSAN 程序进行还原处理^[4], 衍射强度经 L_p 因子校正。晶体结构分析工作在 Pentium III PC 计算机上用 SHELXL 97 程序^[5]进行, 晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出。对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。所有氢原子的位置由差 Fourier 分析找出或由理论计算得到, 它们的坐标和各向同性温度因子参加最小二乘法修正。最终偏离

收稿日期: 2003-10-10。收修改稿日期: 2004-04-28。

福建省自然科学基金资助项目(No.E0110010)。

* 通讯联系人。E-mail: shixiongliu@yahoo.com

第一作者: 陈小华, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配合物结构化学。

表 1 化合物 1 的主要键长和主要键角

Table 1 Selected Bond Lengths (nm) and Angles ($^\circ$) for Complex 1

Cu(1)-O(1)	0.188 8(2)	Cu(1)-N(1)	0.192 1(2)	Cu(1)-O(2)	0.192 7(2)
Cu(1)-N(3)	0.200 7(2)	O(1)-C(1)	0.131 1(3)	O(2)-C(8)	0.129 1(2)
O(3)-C(12)	0.135 9(3)	O(3)-C(15)	0.141 4(3)	N(1)-C(7)	0.128 3(3)
N(1)-N(2)	0.139 6(2)	N(2)-C(8)	0.131 5(3)	C(2)-C(7)	0.144 6(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	94.12(7)	O(1)-Cu(1)-O(2)	171.01(7)	N(1)-Cu(1)-O(2)	81.23(7)
O(1)-Cu(1)-N(3)	92.92(7)	N(1)-Cu(1)-N(3)	165.48(8)	O(2)-Cu(1)-N(3)	93.35(7)
C(1)-O(1)-Cu(1)	126.4(1)	C(8)-O(2)-Cu(1)	110.7(1)	C(12)-O(3)-C(15)	118.1(2)
C(7)-N(1)-N(2)	118.2(2)	C(7)-N(1)-Cu(1)	126.9(2)	N(2)-N(1)-Cu(1)	114.9(1)
C(8)-N(2)-N(1)	108.7(2)	O(1)-C(1)-C(6)	118.5(2)	O(1)-C(1)-C(2)	124.7(2)
N(1)-C(7)-C(2)	124.2(2)	O(2)-C(8)-N(2)	124.4(2)	O(2)-C(8)-C(9)	117.5(2)
N(2)-C(8)-C(9)	118.0(2)	O(3)-C(12)-C(13)	115.9(2)	O(3)-C(12)-C(11)	125.2(2)
C(16)-N(3)-C(20)	118.0(2)	C(16)-N(3)-Cu(1)	122.7(2)	C(20)-N(3)-Cu(1)	119.3(2)
N(3)-C(16)-C(17)	122.6(2)	N(3)-C(20)-C(19)	122.1(2)		

因子 $R = 0.031\ 3$, $wR = 0.077\ 0$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $A = 0.046\ 5$, $S = 0.896$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ 。差值 Fourier 图上的最大残余峰为 $352\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 及 $-380\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$, 已不具有化学意义。标题化合物的主要键长和键角列于表 1。

CCDC:218182。

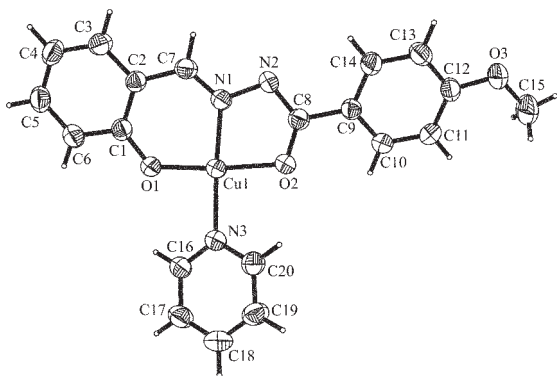
2 结果与讨论

如图 1 所示, 在标题化合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 中, $\text{Cu}(\text{II})$ 原子与 1 个负二价的水杨醛缩对甲氧基苯甲酰脲配体(spmbh^{2-})中的 3 个电子给予体(酚氧 O(1)、胍氮 N(1)、酰氧 O(2))和 1 个配位吡啶分子的氮原子(N(3))配位, 形成严重扭曲的 $\text{Cu}(\text{ONO})(\text{N})$ 正方形配位构型, $\text{Cu}(\text{II})$ 原子偏离 O(1)、N(1)、O(2) 和 N(3) 组成的最小二乘平面 $0.005\ 28\ \text{nm}$ 。Cu-O(1) 键长为 $0.188\ 8(2)\ \text{nm}$, 与配合物 $[\text{Cu}(\text{Hsa})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[1]}$ 中

Cu-O(酚氧)键长($0.190\ 7(2)\ \text{nm}$)相似; Cu-O(2) 键长为 $0.192\ 7(2)\ \text{nm}$, 与配合物 $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\mu\text{-N}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{ClO}_4)]^{[6]}$ 中 Cu-O(酰氧)键长($0.191\ 8(6)\ \text{nm}$)相一致; Cu-N(1) 键长为 $0.192\ 1(2)\ \text{nm}$, 与配合物 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{L}_2'] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[7]}$ 中 Cu-N(胍氮)键长($0.193\ 1(5)\ \text{nm}$)相一致; Cu-N(3) 键长为 $0.200\ 7(2)\ \text{nm}$, 与配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{[8]}$ 中 Cu-N(吡啶)键长($0.201\ 3(2)\ \text{nm}$)相一致。

分子中, 每个配体与 $\text{Cu}(\text{II})$ 原子配位形成 1 个五员螯合环平面(由 Cu(1)、O(2)、C(8)、N(2) 和 N(1) 组成)和 1 个六员螯合环平面(由 Cu(1)、O(1)、C(1)、C(2)、C(7) 和 N(1) 组成), 其最小二乘平面的平均偏差分别为 $0.003\ 88\ \text{nm}$ 和 $0.000\ 73\ \text{nm}$, 2 个螯合环平面的夹角为 $34.38(5)^\circ$ 。整个 spmbh^{2-} 配体不共面, 配体中的两个苯环平面的夹角为 $15.4(1)^\circ$ 。在化合物 $[\text{cis-MoO}_2(\text{L})(\text{soln})]^{[9]}$ 中, 水杨醛缩水杨酰脲配体基本共面, 其二个苯环平面的夹角为 6° ; 而在化合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[10]}$ 中, 2,4-二羟基苯甲醛缩邻氨基苯甲酸配体也发生了较大的扭曲, 二个螯合环平面的夹角为 31.2° 。

螯合环内 N(1)-N(2) 键键长为 $0.139\ 6(2)\ \text{nm}$, 属于 N-N 单键键长范围^[11-14]。C(1)-O(1)(酚氧)键键长为 $0.131\ 1(3)\ \text{nm}$, C(8)-O(2)(酰氧)键键长为 $0.129\ 1(2)\ \text{nm}$, C(8)-N(2) 和 C(7)-N(1) 键键长分别为 $0.131\ 5(3)\ \text{nm}$ 、 $0.128\ 3(3)\ \text{nm}$, 与化合物 $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3)]^{[12]}$ 中相对应的 C-O 和 C-N 键长基本一致(分别为 $0.129\ 0(4)\ \text{nm}$ 、 $0.131\ 6(4)\ \text{nm}$ 和 $0.129\ 7(4)\ \text{nm}$)。这些

图 1 化合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的分子结构Fig.1 Molecular structure of complex $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$

数据表明了,水杨醛缩对甲氧基苯甲酰胺配体是用烯醇化脱氢方式与 Cu(II)原子配位。

参 考 文 献

- [1] Ainscough E. W., Brodie A. M., Dobbs A. J. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**267**,27.
- [2] Singh G. *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1992**,**22**, 1605.
- [3] Jiang C. Q., Tang B., Wang C., Zhang X. G. *Analyst*, **1996**, **121**,317.
- [4] Rigaku Molecular Structure Corporation, 1999, *TEXAN*, Version 1.10. MSC, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX 77381-5209, U.S.A.
- [5] Sheldrick G. M. *SHELX-97 Program for Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [6] Craig Fariati C. C., Phillips D. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **248**,135.
- [7] Sangeetha N. R., Pal S., Pal S. *Polyhedron*, **2000**,**19**,2713.
- [8] LU Wen-Guan(卢文贯), FENG Xiao-Long(冯小龙), LIU Hong-Wen(刘宏文), WANG Shao-Ling(王少玲) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**,206.
- [9] LU Wen-Guan(卢文贯), PENG Cui-Hong(彭翠红), LIU Hong-Wen(刘宏文), FENG Xiao-Long(冯小龙) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**,1222.
- [10] Rao S. N., Munshi K. N., Rao N. N., Bhadbhade M. M., Suresh E. *Polyhedron*, **2000**,**19**,2491.
- [11] YIN Hua(尹 华), LIU Shi-Xiong(刘世雄) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**,269.
- [12] Gabel J., Hasemann V., Henriksen H., Larsen E., Larsen S. *Inorg. Chem.*, **1979**,**18**,1088.
- [13] Arion V., Wieghardt K., Weyhermueller T. et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**,661.
- [14] LIU Hong-Wen(刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯), TAO Jia-Xun(陶家洵), WANG Ru-Ji(王如骥) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**,1351.

Synthesis and Crystal Structure of Complex Cu(C₁₅H₁₂N₂O₃)(C₅H₅N)

CHEN Xiao-Hua LIU Shi-Xiong*

(Central Laboratory, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

The title coordination compound with *N*-substituted-salicyl Schiff ligand, Cu (C₁₅H₁₂N₂O₃)(C₅H₅N), has been synthesized. The coordination compound crystallizes in orthorhombic system, space group *Pbca* with *a*=2.037 62(7) nm, *b*=0.698 45(2)nm, *c*=2.508 76(9)nm, *V*=3.570 4(2) nm³, *Z*=8, *F*(000)=1 688, *D*_c=1.529 g·cm⁻³, *M*_r=410.91, *μ*=1.250 mm⁻¹, *R*=0.031 3 and *wR*=0.077 0. In the coordination compound, one phenolate oxygen, one carbonyl oxygen and one hydrazine nitrogen atom from the dianionic ligand *N*-salicylaldehyde-*N'*-(4-methoxybenzoyl) hydrazine and one pyridine nitrogen atom coordinate to Cu(II) ion, forming a distorted square plane. CCDC: 218182.

Keywords: copper complex hydrazone *N*-substituted-salicyl Schiff ligand crystal structure