



5-溴水杨醛缩乙醇胺 Schiff 碱 Cu(II)配合物的合成和晶体结构

梁芳珍* 马建平 朱建华

(山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

关键词: 5-溴水杨醛缩乙醇胺; 铜(II)配合物; 晶体结构; 合成

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0115-04

Synthesis and Crystal Structure of Copper(II) Complex with *N*-(5-bromosalicylidene)-2-aminoethanol

LIANG Fang-Zhen* MA Jian-Ping ZHU Jian-Hua

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract: The title complex $\text{Cu}(\text{L})_2$ [$\text{HL} = N$ -(5-bromosalicylidene)-2-aminoethanol] was synthesized by the reaction of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with *N*-(5-bromosalicylidene)-2-aminoethanol in the ethanol. It was characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal diffraction analysis. The crystal of the title complex $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{BrNO}_2)_2]$ belongs to monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a=1.319\ 1(5)$ nm, $b=0.444\ 58(16)$ nm, $c=1.656\ 7(6)$ nm, $\beta=91.226(5)^\circ$, $V=0.971\ 46(6)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.879$ Mg·m⁻³, $\mu=5.264$ mm⁻¹, $F(000)=542$, and final $R_1=0.045\ 6$, $wR_2=0.097\ 0$. The complex comprises a four-coordinated copper(II) center, with an N_2O_2 planar coordination environment. The molecules are connected by hydrogen bonds to form two-dimensional layered structure. CCDC: 274180.

Key words: *N*-(5-bromosalicylidene)-2-aminoethanol; copper(II) complex; crystal structure; synthesis

Schiff碱金属配合物, 以其良好的抑菌、抗癌和抗病毒等广泛的生物和药物活性^[1,2]及仿酶催化活性^[3-5]而倍受人们的关注。铜是人体必需的微量元素, 它存在于生物体内金属蛋白和金属酶的活性部位, 在体内有特殊的生物活性和催化作用。研究铜的配合物有助于了解生物体内金属离子的生物功能, 对揭示生命现象有重要意义。吴自慎等^[6]用水杨醛与乙醇胺缩合, 合成了 Cu(II)、Ni(II)、Zn(II)的单核配合物, 并测试了其抗癌活性。但未报道晶体结构。本文报道 Cu(II)与 5-溴水杨醛缩乙醇胺的配合物 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{BrNO}_2)_2$ 的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

5-溴水杨醛(按文献^[7]合成, m.p. 105~106 °C), 乙醇胺、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及其它有机溶剂均为分析纯试剂, 直接使用。使用仪器为 Bruker IR 光谱仪(400~4 000 cm⁻¹, KBr 压片), Bruker Smart-APEX CCD X-射线单晶衍射仪, Perkin-Elmer 240 型元素分析仪。

1.2 配体及配合物的合成

配体的合成: 将 0.2 g (3.2 mmol) 乙醇胺, 在搅拌下滴加到 15 mL 含有 0.5 g (2.5 mmol) 5-溴水杨醛的甲醇中, 水浴中搅拌回流 2 h。先蒸出甲醇, 再减

收稿日期: 2005-05-15。收修改稿日期: 2005-09-15。

*通讯联系人。E-mail: Liangfz@126.com

第一作者: 梁芳珍, 女, 55 岁, 教授; 研究方向: Schiff 碱金属配合物的合成与应用。

压蒸出未反应的乙醇胺,将剩余物倒入 100 mL 水中,得黄色固体。抽滤、干燥后用甲醇与水($V/V=1:4$)的混合溶剂重结晶,得黄色针状晶体。产率 83.3%, m.p. 92~93 °C。IR(KBr, cm^{-1}), 3 225($\nu_{\text{O-H}}$), 2 900、2 825($\nu_{-\text{CH}_2-}$), 1 650($\nu_{\text{C=N}}$), 1 220($\nu_{\text{Ph-O}}$), 1 160($\nu_{\text{R-O}}$)。

配合物的合成:将 0.31 g (1.25 mmol)配体溶于 10 mL 无水乙醇中,在搅拌下将 10 mL 溶有 0.13 g (0.63 mmol)醋酸铜的水溶液慢慢滴加到上述醇溶液中,在 80 °C 的水浴中搅拌 1.5 h,冷却,抽滤,依次用水和乙醇洗涤两次,得暗绿色固体。用无水乙醇重结晶,室温下让其慢慢结晶,2 d 后得到暗绿色块状晶体,即配合物 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{BrNO}_2)_2$ 。产率 76.5%。元素分析结果(括号内为计算值)(%):C 39.42(39.33), H 3.35(3.30), N 5.36 (5.10)。IR (KBr, cm^{-1}), 3 425 ($\nu_{\text{R-O-H}}$)、

2 900、2 850($\nu_{-\text{CH}_2-}$), 1 630($\nu_{\text{C=N}}$), 1 185($\nu_{\text{Ph-O}}$), 1 035($\nu_{\text{R-O}}$)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.24 mm $\times$ 0.07 mm $\times$ 0.06 mm 的单晶,在 293(2) K 下,在 Bruker SMART APEX CCD X-射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ (0.071 73 nm) 辐射为光源,以 ω -2 θ 扫描方式,在 $1.95^\circ \leq \theta \leq 25.50^\circ$ 范围内收集 4 636 个强反射数据,其中 1 799 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.047 5$)用于结构分析和修正。晶体结构用 SHELXS-97 程序由直接法解出,非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的,对全部非氢原子的坐标及各向异性参数用 SHELXL-97 程序,以最小二乘法对结构进行精修。表 1 给出标题配合物的晶体学数据。

CCDC:274180。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{CuN}_2\text{O}_4$	$F(000)$	542
Formula weight	549.70	Crystal size mm	0.24 $\times$ 0.07 $\times$ 0.06
Crystal system	Monoclinic	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.95 to 25.50
Space group	$P2_1/n$	Limiting indices	$-15 \leq h \leq 7, -12 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 17$
a / nm	1.319 1(5)	Reflections collected / unique	4 636 / 1 799 [$R_{\text{int}}=0.047 5$]
b / nm	4.4458(16)	Completeness to $\theta=25.50^\circ$	99.3%
c / nm	1.656 7(6)	Data / restraints / parameters	1 799 / 0 / 12 5
β / ($^\circ$)	91.226(5)	Goodness-of-fit on F^2	0.982
V / nm^3	0.971 4(6)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.045 6, wR_2=0.097 0$
Z	2	R indices (all data)	$R_1=0.069 2, wR_2=0.104 6$
Calculated density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.879	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	417 and -465
Absorption coefficient / mm^{-1}	5.262 4		

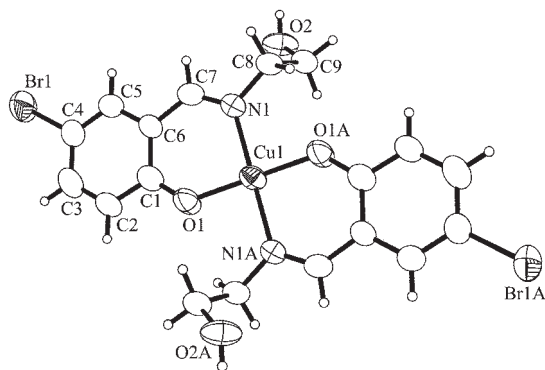
2 结果与讨论

2.1 红外光谱

5-溴水杨醛缩乙醇胺 Schiff 碱配体在 3 225 cm^{-1} 处出现的中强宽峰,为分子内酚基氧与亚胺基氮形成的氢键($\text{O-H} \cdots \text{N}$)的伸缩振动,在配合物中消失,说明酚基氧配位。配合物于 3 425 cm^{-1} 出现的吸收峰是醇羟基所为,表明醇羟基氧未参与配位。配体中在 1 650 cm^{-1} 和 1 220 cm^{-1} 的 C=N 和 Ar-O 伸缩振动,在配合物中分别移至 1 630 cm^{-1} 和 1 185 cm^{-1} ,表明亚胺基氮和酚基氧原子都与 Cu(II) 配位^[8,9]。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

配合物的分子结构示于图 1,部分键长及主要键角列于表 2。



(Relevant symmetrical operation of the atoms is $-x+2, -y+2, -z$)

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

在配合物 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{BrNO}_2)_2$ 的分子结构中,中心

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of the title complex

Cu(1)-O(1)#1	0.188 6(3)	Cu(1)-O(1)	0.188 6(3)	Cu(1)-N(1)	0.200 8(3)
Cu(1)-N(1)#1	0.20 08(3)	N(1)-C(7)	0.127 3(5)	N(1)-C(8)	0.145 6(5)
C(1)-O(1)	0.129 5(5)	C(1)-C(2)	0.139 5(6)	C(1)-C(6)	0.142 1(6)
C(2)-C(3)	0.137 0(6)	C(3)-C(4)	0.139 4(7)	(4)-C(5)	0.135 5(6)
C(4)-Br(1)	0.189 6(5)	C(5)-C(6)	0.140 1(6)	C(6)-C(7)	0.143 2(6)
C(8)-C(9)	0.150 1(6)	C(9)-O(2)	0.141 9(5)		
O(1)#1-Cu(1)-O(1)	180.0	O(1)#1-Cu(1)-N(1)	88.24(14)	O(1)-Cu(1)-N(1)	91.76(14)
O(1)#1-Cu(1)-N(1)#1	91.76(14)	O(1)-Cu(1)-N(1)#1	88.24(14)	N(1)-Cu(1)-N(1)#1	180.00(18)
C(7)-N(1)-C(8)	116.9(4)	C(7)-N(1)-Cu(1)	123.3(3)	C(8)-N(1)-Cu(1)	119.8(3)
O(1)-C(1)-C(2)	119.8(4)	O(1)-C(1)-C(6)	123.1(4)	C(2)-C(1)-C(6)	117.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.4(4)	C(2)-C(3)-C(4)	119.4(5)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(5)
C(5)-C(4)-Br(1)	121.0(4)	C(3)-C(4)-Br(1)	118.6(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.8(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.8(4)	C(5)-C(6)-C(7)	118.3(4)	C(1)-C(6)-C(7)	121.8(4)
N(1)-C(7)-C(6)	128.5(4)	N(1)-C(8)-C(9)	111.6(3)	O(2)-C(9)-C(8)	112.0(4)
C(1)-O(1)-Cu(1)	130.7(3)				

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

离子 Cu(II)具有四配位的几何结构,其中每个 Schiff 碱配体提供 1 个亚胺基 N 和 1 个酚基 O 配位原子,形成 N_2O_2 斜方形的配位平面。配体与 Cu(II)所形成的 Cu-N、Cu-O 键长值分别为 0.200 8(3) nm、0.188 6(3) nm,与类似四配位结构的配合物^[10,11]中的 Cu-N 键长 0.200 1 nm、0.199 2 nm 及 Cu-O 键长 0.188 1 nm、0.189 2 nm 很相近。有关键角是 O(1)-Cu(1)-N(1) 91.76(14)°、O(1)-Cu(1)-N(1A) 88.24(14)°、O(1)-Cu(1)-O(1A) 180.0° 和 N(1)-Cu(1)-N(1A) 180.00(18)°

配合物中,Cu(II)离子与 2 个配体的配位原子形成的 2 个六元螯合环与 2 个苯环基本上共平面,整个分子除羟甲基外,其余原子都具有较好的共平面性。2 个羟甲基位于平面的两侧,成对角反式结构。

从图 2 可看出,1 个分子的醇羟基与相邻 2 个分子的醇羟基形成 2 个相同的分子间氢键,氢键[O(2)-H(3)⋯O(2)#2]键长为 0.270 5(4) nm,键角是 163.9°(见表 3)。由于分子间氢键的存在,使配合物分子形成二维层状结构。

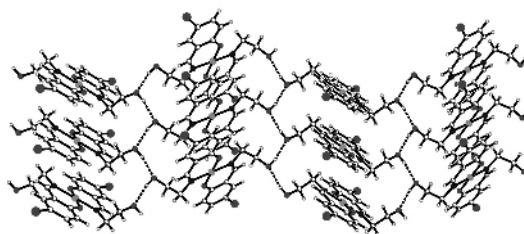


图 2 配合物分子的二维层状结构

Fig.2 Molecular two-dimensional layered structure of the complex

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds bond lengths (nm) and angles (°) of the title complex

D-H⋯A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H⋯A)	<i>d</i> (D⋯A)	∠(DHA)
O(2)-H(3)⋯O(2)#2	0.082	0.191	0.270 5(4)	163.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+2, -y+2, -z$; #2: $-x+3/2, y+1/2, -z-1/2$.

参考文献:

- [1] Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**267**:27~38
- [2] Liu S X, Gao S. *Polyhedron*., **1998**,**17**:81~84
- [3] LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), DU Ming(杜 鸣), REN Jian-Cheng(任建成), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**(3):393~396
- [4] DU Ming(杜 鸣), LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), TANG Bo(唐 波), et al. *Chinese Chem. Letter*, **2000**,**11**(1):23~26
- [5] TANG Bo(唐 波), LIU Yang(刘 阳), LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2000**,

- 58**(8):1031~1036
- [6] WU Zi-Shen(吴自慎), YAN Zhen-Huan(严振寰), LIU Jin(刘瑾), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **1986**,**2**(1):108~112
- [7] LIANG Fang-Zhen(梁芳珍). *Yingyong Huaxue*(Chin. J. Appl. Chem.), **2003**,**20**(7):693~695.
- [8] LU Wen-Guan (卢文贯), PENG Cui-Hong (彭翠红), LIU Hong-Wen (刘宏文), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2003**,**19**(11):1222~1226
- [9] GAO Shan(高山), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chin. Univ.), **2000**,**21**: 671~674
- [10] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民), LIU Zheng(刘征), et al. *Jiegou Huaxue*(Chinese J. Struct. Chem.), **2004**,**23**:882~885
- [11] YI Long(易龙), DING Bin(丁斌), CHENG Peng(程鹏). *Jiegou Huaxue*(Chinese J. Struct. Chem.), **2004**,**23**:25~28