

Shiff 碱茛(1,2-b)喹喔啉-11-酮缩氨基硫脲合钴(II) 配合物的合成、表征与晶体结构

车喜全* 王立斌

(通化师范学院化学系, 通化 134002)

关键词: Schiff 碱; 喹喔啉; 钴(II)配合物; 单晶结构

中图分类号: O614.8*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1857-04

Synthesis and Crystal Structure of the Indene[1,2-b]Quinoxalin-11-Alkone Thiosemicarbazone Cobalt(II) Schiff Complex

CHE Xi-Quan* WANG Li-Bin

(Department of Chemistry, Tonghua Teachers College, Tonghua, Jilin 134002)

Abstract: The title complex $[\text{CoL}_2](\text{OH})\text{Cl} \cdot 1.1\text{DMF}$ (**1**) was synthesized (where L is Indene[1,2-b]Quinoxalin-11-Alkone Thiosemicarbazone) and characterized by elemental analysis, MS and X-ray single crystal structural analysis. The crystal structure **1** belongs to monoclinic system with space group $C2/c$, $a=2.2365(2)$ nm, $b=1.9904(2)$ nm, $c=1.8500(1)$ nm, $\beta=116.576(2)^\circ$, $V=7.3652(9)$ nm³, $Z=8$. Each Co(II) atom lies at the centre of a distorted coordination octahedron, formed by two L tridentate chelating ligands. The structure of the ligand L is nearly a plane. CCDC: 297352.

Key words: Schiff base; quinoxalin; cobalt(II) complex; crystal structure

0 引 言

脞类 Schiff 碱及其配合物, 由于具有光、电、磁性质和一定的抗菌、抗癌等生理活性作用一直是人们关注的热点^[1-3]。其中缩氨基硫脲 Schiff 碱及其配合物由于其不仅是性能优良的有机显色剂, 而且还具有抗菌、抗病毒等生物活性, 同时也是研究生物催化作用的模版, 因而被广泛研究^[4]。茛(1,2-b)喹喔啉-11-酮衍生物是一类重要的含 N 杂环, 最近的研究显示其具有一些相当有趣的性质^[5], 然而有关其合成 Schiff 碱的研究很少, 迄今为止, 相关文献只有 3 例^[6-8], 并且未见任何单体或配合物的单晶结构报

道。此外, 目前的 Schiff 碱结构中, 大多是从芳环外羰基合成^[9-11], 直接从芳环上的羰基合成 Schiff 碱是十分少见的^[6]。本文合成了标题化合物茛(1,2-b)喹喔啉-11-酮缩氨基硫脲 Schiff 碱钴(II)配合物 $[\text{CoL}_2](\text{OH})\text{Cl} \cdot 1.1\text{DMF}$ (**1**)(L 为茛(1,2-b)喹喔啉-11-酮缩氨基硫脲), 并测定了配合物晶体结构。考虑到缩氨基硫脲 Schiff 碱的配位方式十分多样^[12-14], 并且配体 L 中的多个 N 原子、1 个 S 原子可能参与配位, 因此, 对这类化合物进行单晶结构表征, 从而得到这类配合物的配位结构信息、配位方式及特点, 对今后进一步的深入研究, 是一件很有意义的工作。

收稿日期: 2006-02-27。收修改稿日期: 2006-07-31。

*通讯联系人。E-mail: chexiquan@163.com

第一作者: 车喜全, 男, 52 岁, 副教授; 研究方向: 有机合成。

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

WRS-1 数字熔点仪 (上海物理光学仪器厂), VarioEL V4.01 元素分析仪, Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪。水合茚三酮、邻苯二胺、硫代氨基脲、二甲亚砜、四氢呋喃、氯化钴均为分析纯。

1.2 实验

1.2.1 茚(1,2-b)喹啉-11-酮的制备

取 3.56 g(0.02 mol)水合茚三酮,加入 50 mL 无水乙醇溶解,再加入 2.16 g(0.02 mol)邻苯二胺,搅拌、加热回流 2 h,得黄色晶体。抽滤、乙醇洗、干燥,得产物 4.30 g,收率 92.7%。m.p. 219~220 °C; MS(*m/z*) 232(母离子峰), 204(去掉 C=O 的碎片峰); 元素分析 [实验值(计算值)%]: C 77.43 (77.59), N 12.12 (12.07), H 3.47(3.45)。

1.2.2 茚(1,2-b)喹啉-11-酮缩氨基硫脲

Schiff 碱(L)的制备

取 3.48 g(0.015 mol)茚(1,2-b)喹啉-11-酮,加入 50 mL 四氢呋喃溶解,再加入用 30 mL 二甲亚砜溶解的硫代氨基脲 1.37 g(0.015 mol),搅拌,加热回流 12 h,然后蒸出大部分四氢呋喃,将剩余液体转移到烧杯中放置、冷却,析出黄色片状晶体,抽滤、乙醇洗、干燥,得产物 4.40 g,收率 96%。m.p. 253~254 °C; MS(*m/z*) 305.8(母离子峰), 288.9, 231.2; 元素分析 [实验值(计算值)%]: C 62.58(62.95), N 22.86(22.95), H 3.62(3.60), S 10.81(10.49)。

1.2.3 茚(1,2-b)喹啉-11-酮缩氨基硫脲合

钴(II)配合物的制备

取配体 L 0.610 g(0.002 mol),加入 20 mL DMF 溶解,再加入 0.237 g (0.001 mol) 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),加热、搅拌反应 20 min,冷却后静置数日,析出黑红色块状晶体 0.50 g,产率 61%。干燥此晶体 3~4 h。m.p. 257~258.9 °C。元素分析[实验值(计算值)%]: C 52.98(52.83), N 19.50(19.37), H 3.84(3.86), S 7.81(7.99)。

1.2.4 配合物晶体结构测定

选取大小为 0.30 mm × 0.26 mm × 0.22 mm 黑红色块状单晶,采用 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪,使用经过石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在 $1.44^\circ \leq \theta \leq 28.43^\circ$ 的范围内,以 ω 扫描方式于 293 (2) K 下共收集到 22 401 个衍射点,其中独立衍射点 8 699 个, $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点

为 4 739 个。全部数据经经验吸收校正。用直接法解出初始结构模型,继而用差值 Fourier 合成得到其余所有非氢原子坐标。对所有非氢原子的坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。全部氢原子坐标由理论加氢方法得出。晶体属单斜晶系, $C2/c$ 空间群。晶胞参数: $a=2.236\,5(2)\text{ nm}$, $b=1.990\,4(2)\text{ nm}$, $c=1.850\,0(1)\text{ nm}$, $\beta=116.576(2)^\circ$, 并且 $V=7.365\,2(9)\text{ nm}^3$, $Z=8$, $D_c=1.447\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=3\,304$ 。最终偏差因子 $R_1=0.063\,1$, $wR_2=0.173\,9$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.103\,9P)^2+2.094\,4P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.037$ 。差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\min}=-485\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\max}=623\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算用 SHELXTL-PC 程序包完成^[15]。

CCDC: 297352。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 结构

配合物 1 的分子结构基元是由 1 个 Co(II)离子、2 个配体 L、1 个 Cl^- 、1 个 OH^- 和 1.1 个 DMF 组成,其中 Cl^- 和 OH^- 为抗衡离子,DMF 为溶剂分子。配合物 1 的主要的键长和键角在表 1 中列出。其结构如图 1 所示,其中 Co(II)分别与来自 2 个配体 Schiff 碱 L 上的 4 个 N 原子和 2 个 S 原子配位形成六配位结构。每个配体 L 均提供喹啉环上的 1 个 N 原子和氨基硫脲中的 1 个 N 原子及 1 个 S 原子参与配位,成为 1 个三齿螯合配体。Co(II)与配体 L 形成的 Co-N 键键长值介于 0.191 1 (3)~0.208 0 (3) nm 之间,Co-S

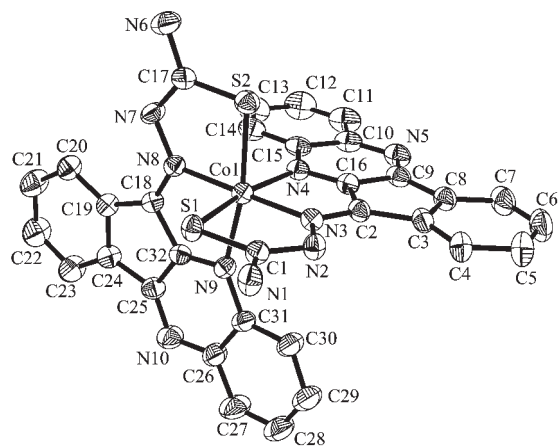


图 1 配合物 1 的分子结构(略去抗衡离子 Cl^- 、 OH^- 和溶剂分子 DMF)

Fig.1 Molecular structure of the complex 1 (The counter-ions Cl^- , OH^- and solvent DMF molecules have been omitted for clarity)

表 1 主要键长和主要键角
Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the title compound

Co(1)-N(8)	0.191 1(3)	Co(1)-N(4)	0.207 6(3)	Co(1)-S(1)	0.221 3(1)
Co(1)-N(3)	0.192 2(3)	Co(1)-N(9)	0.208 0(3)	Co(1)-S(2)	0.222 4(1)
N(8)-Co(1)-N(3)	176.0(1)	N(4)-Co(1)-N(9)	90.5(1)	N(8)-Co(1)-S(2)	84.10(1)
N(8)-Co(1)-N(4)	97.90(1)	N(8)-Co(1)-S(1)	92.8(1)	N(3)-Co(1)-S(2)	93.1(1)
N(3)-Co(1)-N(4)	85.0(1)	N(3)-Co(1)-S(1)	84.4(1)	N(4)-Co(1)-S(2)	90.0(1)
N(8)-Co(1)-N(9)	84.8(1)	N(4)-Co(1)-S(1)	169.3(1)	N(9)-Co(1)-S(2)	168.8(1)
N(3)-Co(1)-N(9)	98.0(1)	N(9)-Co(1)-S(1)	89.9(1)	S(1)-Co(1)-S(2)	91.56(4)

键键长值分别为 0.221 3(1)和 0.222 4(1) nm,配合物中 N-Co(1)-N(S)的键角介于 84.8(1)°~176.0(1)°之间,这样,中心 Co(II)离子形成了典型的略微变形的八面体配位结构。

配体 L 的结构有明显的特点。相关文献研究表明,缩氨基硫脲 Schiff 碱配体的配位方式十分多样。这类 Schiff 碱往往是从芳环外羰基合成,存在反式和顺式结构。在单体状态时常为顺式结构,形成配合物以后转化反式^[12]。在单体中存在硫酮和硫醇两种互变异构,形成配合物时常以硫醇形式配位^[13]。而在配体 L 中,Schiff 碱是直接从芳环上的羰基合成,不存在简单的反式和顺式结构。以其中一个配体为例。C(2)-N(3)键长为 0.130 3(5) nm,表明 C(2)-N(3)为双键,化合物以亚胺形式存在。N(2)原子处于喹啉环上的 N(4)的反位而不是顺位,这与文献^[12]类似。C(1)-S(1)为 0.173 6(4) nm,比一般的 C-S 单键 0.184 nm 缩短了 0.010 nm,表明在化合物中 C=S 键具有双键性质,C(1)-N(2)(0.133 8(5) nm)比 C(2)-N(3)(0.130 3(5) nm)长约 0.004 nm,表明 C(1)-N(2)键为单键性质,故配体 L 以硫酮而不是硫醇方式参与配位,为中性配体,这与多数文献^[13]不同,与文献^[14]类似。每个配体 L 通过 C=S 双键的 S、C=N 上 N 及喹啉环上 N 原子与 Co(II)螯合配位。配体 L 的各非氢原子[C(1)~C(16), N(1)~N(5), S(1)]共面(各原子与其最小二乘平面距离的平均偏差值 $R_{ms}=0.001\ 9\text{ nm}$),Co(II)也在这个平面上[Co(II)与最小二乘平面的距离为 0.000 4(1) nm];在配合物中 2 个配体 L 相互垂直,最小二乘平面夹角约为 89.92(2)°。喹啉环上的另外 1 个对位上的 N 原子 N(5)不参与配位,从而形成的是简单配合物而不是配位聚合物,这可能是由于 Co(II)的配位数已经饱和和所至。以上这些信息为今后进一步的深入研究这类配体提供了结构上的依据。

配合物 1 在晶胞堆积如图 2 所示。分子之间的

作用主要靠 N(1)-H(1A)⋯Cl(1)、N(1)-H(1B)⋯Cl(1)和 N6-H(6A)⋯O(3)之间的氢键连接(见表 2),从而形成超分子二聚体。此外,Cl(1)⋯O(3)之间的距离(0.304 1(2) nm)处于氢键成键范围而可能成氢键,若如此,则配合物 1 为二维层状超分子结构。但由于 O(3)上的氢的位置处于氢键成键角度范围之外,其作用尚难以确定。

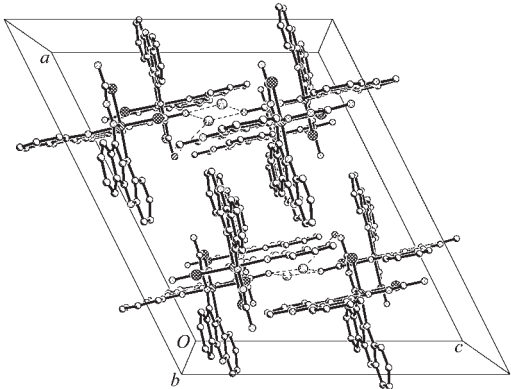


图 2 配合物 1 沿 b 轴方向的晶胞堆积图(略去溶剂分子 DMF)

Fig.2 Packing drawing of the complex 1 (Solvent DMF molecules have been omitted for clarity)

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds bond lengths (nm) and angles (°)

N(6)-H(6A)⋯O(3)	0.086 0	0.201 8	0.288(1)	175.36
N(1)-H(1A)⋯Cl(1) ⁱ	0.086 0	0.241 6	0.323(1)	158.90
N(1)-H(1B)⋯Cl(1) ⁱⁱ	0.086 0	0.226 9	0.313(1)	175.92

Symmetry code: ⁱ -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; ⁱⁱ x, -y+1, z+1/2.

需要补充说明的是:配合物 1 存在 2 个 DMF 分子,其中 1 个由于处于晶体中的特殊位置而有序,另外 1 个的占有率为 0.8。Cl-在 2 个位置上轻微无序,占有率分别为 0.9 和 0.1。抗衡离子 HO⁻中 O(3)-H(39)键为 0.120 6(5) nm,略高于正常范围,这可能

是由于晶体中存在的无序导致氢原子定位困难所至。抗衡离子为 1 个 Cl^- 、1 个 OH^- 而不是 2 个 Cl^- , 这可能是由于空间位阻所至。

参考文献:

- [1] Reiter J, Somorai T, Dvortsak P. *Heterocyclic Chem.*, **1985**, **22**(2):385~394
- [2] Kovala-Demertzi D, Miller J R, Kourkouvelis N, et al. *Polyhedron*, **1999**, **18**(7):1005~1013
- [3] Matthews C J, Thompson L K, Parsons S R, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**(17):4448~4454
- [4] Singh R B, Garg B S, Singh R P. *Talanta*, **1978**, **25**(11~12): 619~626
- [5] Azizian J, Karimi A R, Kazemizdeh Z, et al. *J. Org. Chem.*, **2005**, **70**(4):1471~1473
- [6] Rao V R, Kumar R A, Rao T V P. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, **1984**, **23B**(6):563~564
- [7] Rao V R, Rao T V P, Girisham S. *India Current Science*, **1984**, **53**(15):799~800
- [8] Westphal G, Proksch G, Schleinitz K D, et al. *Pharmazie*, **1980**, **35**(11):684~685
- [9] HU Zong-Qiu(胡宗球), DING Yu(丁瑜), ZHU Xin-De(祝心德), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(1):78~82
- [10] YANG Jian-Guo(杨健国), PAN Fu-You(潘富友), LI Jun-Min(李钧敏). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(10):1593~1596
- [11] CHEN Xiao-Hua(陈小华), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(1):15~20
- [12] LIU Bin(刘斌), HU Rui-Xiang(胡瑞祥), LIANG Hong(梁宏), et al. *Jiegou Huaxue(Chin. J. Struct. Chem.)*, **1999**, **18**(6):414~417
- [13] LU Qin(陆勤), WANG Guo-Xiong(王国雄), ZANG Yan(臧焰), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1989**, **47**(11):1065~1070
- [14] WU Wen-Shi(吴文士), DAI Jin-Cao(戴劲草). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**, **62**(18):1801~1806
- [15] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.