

具有 N $\cdots$ Cu 作用的一维链状配合物 Cu(C₈H₉N₂O₂)₂ 的合成和晶体结构

梁芳珍* 马建平 李秋艳 赵建霞

(山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

关键词: 邻香草醛肼; N $\cdots$ Cu 作用; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0509-04

Synthesis and Crystal Structure of the N $\cdots$ Cu Interaction One-dimensional Chain Complex Cu(C₈H₉N₂O₂)₂

LIANG Fang-Zhen* MA Jian-Ping LI Qiu-Yan ZHAO Jian-Xia

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

Abstract: The title complex Cu(L)₂ (HL=*o*-vanillin hydrazone) was synthesized by the reaction of Cu(CH₃COO)₂·H₂O with *o*-vanillin hydrazone in the ethanol. It was characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal structure analysis. The crystal of the title complex [Cu (C₈H₉N₂O₂)₂] belongs to triclinic, space group *P* $\bar{1}$ with *a*=0.457 57(8) nm, *b*=1.333 2(2) nm, *c*=1.386 0(3) nm, α =108.955(2)°, β =90.868(2)°, γ =95.859(2)°, *V*=0.794 4(2) nm³, *Z*=2, *D*_c=1.647 Mg·m⁻³, μ =1.406 mm⁻¹, *F*(000)=406, and final *R*₁=0.035 1, *wR*₂=0.096 3. The complex comprises a four-coordinated copper(II) center, with an N₂O₂ planar coordination environment. The molecules are packed in one-dimensional chain polymer though the N $\cdots$ Cu interaction from adjacent molecules, respectively. CCDC: 634854.

Key words: *o*-vanillin hydrazone; N $\cdots$ Cu interaction; crystal structure

0 引言

含有氮和氧配位原子的 Schiff 碱及其金属配合物, 因其具有较强的生物活性以及作为良好的催化作用而倍受人们的关注^[1-3]。脞是一种特殊的 Schiff 碱, 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, 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^[4]。酰脞的金属配合物已有较多的文献报道^[5,6], 而脞的铜配合物则报道的较少。本文报道邻香草醛缩水合肼的脞与铜生成的配合物 Cu(C₈H₉N₂O₂)₂ 的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

邻香草醛, 85%水合肼, Cu(CH₃COO)₂·H₂O 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

1.2.1 配体的合成

将 0.38 g (2.5 mmol) 邻香草醛和 0.15 g (2.5 mmol) 85%的水合肼溶于 15 mL 水中, 置于 40 ℃水

收稿日期: 2006-08-02。收修改稿日期: 2006-12-31。

*通讯联系人。E-mail: Liangfz@126.com

第一作者: 梁芳珍, 女, 57 岁, 教授; 研究方向: 有机配体及配合物的合成与应用。

浴中搅拌反应 2 h, 得浅黄色溶液, 冷却后有浅黄色沉淀生成。抽滤、干燥后用 THF 重结晶, 得黄色针状晶体 0.38 g, 产率 76%, m.p. 181~182 °C。IR(KBr 压片, cm^{-1}), 3 415、3 450 双峰 (ν_{NH_2}), 3 234 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2 964、2 839($\nu_{\text{-CH}_3}$), 1 624($\nu_{\text{C=N}}$), 1 259($\nu_{\text{Ph-O}}$), 1 079($\nu_{\text{R-O}}$)。

1.2.2 配合物的合成及单晶的培养

将 0.33 g(2 mmol)配体溶于 10 mL 95%乙醇中, 在搅拌下将 15 mL 溶有 0.20 g (1 mmol) $\text{Cu}(\text{AC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 95%乙醇溶液滴加到上述醇溶液中, 在 60~65 °C 的水浴中搅拌 2 h, 得棕色沉淀, 趁热抽滤。滤饼依次用水和 95%乙醇洗涤, 干燥, 得棕色粉末状固体 0.29 g, 产率 73.5%。将棕色粉末用 DMF 溶解, 过滤得澄清滤液于一大试管中, 上铺无水乙醇, 将试管口封闭好, 置于暗处。10 d 后长出可供测试的棕红色针状单晶, 即配合物 $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 。元素分析结果 (括号内为计算值)(%): C 48.62 (48.78), H 4.35

(4.57), N 14.23(14.02)。IR(KBr, cm^{-1}), 3 415、3 450 双峰 (ν_{NH_2}), 3 234($\nu_{\text{O-H}}$), 2 964、2 839 ($\nu_{\text{-CH}_3}$), 1 619 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1 242($\nu_{\text{Ph-O}}$), 1 078($\nu_{\text{R-O}}$)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.43 mm $\times$ 0.15 mm $\times$ 0.10 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, 以扫 φ - ω 描方式, 在 $1.56^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$ 范围内收集 3 358 个强反射数据, 其中 2 771 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.015 8$) 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热参数用 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: 634854。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_4$	Absorption coefficient / mm^{-1}	1.406
Formula weight	393.88	$F(000)$	406
Crystal system	Triclinic	Crystal size / mm	0.43 $\times$ 0.15 $\times$ 0.10
Space group	$P\bar{1}$	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.56 to 25.03
a / nm	0.457 57(8)	Limiting indices	$-5 \leq h \leq 5, -12 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 15$
b / nm	1.333 2(2)	Reflections collected / unique	3 358 / 2 771 ($R_{\text{int}}=0.015 8$)
c / nm	1.386 0(3)	Completeness to $\theta=25.03^\circ$ / %	98.2
α / ($^\circ$)	108.95(1)	Data / restraints / parameters	2 771 / 0 / 231
β / ($^\circ$)	90.86(1)	Goodness-of-fit on F^2	1.033
γ / ($^\circ$)	95.85(1)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0351, wR_2=0.0963$
V / nm^3	0.794 4(2)	R indices (all data)	$R_1=0.039 8, wR_2=0.099 5$
Z	2	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	447 and -325
Calculated density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.647		

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配体在 3 415、3 450 cm^{-1} 的双峰为游离的氨基 ($-\text{NH}_2$) 所为, 在配合物中基本不变, 说明 $-\text{NH}_2$ 没有参与配位。3 234 cm^{-1} 出现的吸收峰是酚羟基所为, 在配合物中消失, 说明酚羟基氧配位。配体中在 1 624 cm^{-1} 和 1 259 cm^{-1} 的 C=N 和 Ar-O 伸缩振动, 在配合物中分别移至 1 619 cm^{-1} 和 1 242 cm^{-1} , 表明亚胺基氮和酚基氧原子都与 Cu(II) 配位^[7,8]。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

配合物的分子结构和在晶胞中的堆积图示于图 1 和图 2, 部分键长及主要键角列于表 2。

在该配合物的每个不对称单元中存在 2 个 $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 化合物分子, 它们结构相似但键角和键长不完全相同。我们着重讨论 Cu1 化合物的结构。从图 1 和结构数据可知, 中心离子 Cu1 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 Cu1 所形成的 Cu-N 、 Cu-O 键长值分别为 0.200 7(2) nm、0.1896 7(17) nm, 与类似

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of the title complex

Cu(1)-O(4)#1	0.189 67(17)	Cu(1)-O(4)	0.189 67(17)	Cu(1)-N(1)#1	0.200 7(2)
Cu(1)-N(1)	0.200 7(2)	N(1)-C(1)	0.127 9(3)	N(1)-N(2)	0.140 8(3)
O(4)#1-Cu(1)-O(4)	180.000(1)	O(4)#1-Cu(1)-N(1)#1	91.60(8)	O(4)-Cu(1)-N(1)#1	88.40(8)
O(4)#1-Cu(1)-N(1)	88.40(8)	O(4)-Cu(1)-N(1)	91.60(8)	N(1)#1-Cu(1)-N(1)	180.00(10)
C(1)-N(1)-N(2)	116.9(2)	C(1)-N(1)-Cu(1)	124.36(18)	N(2)-N(1)-Cu(1)	118.59(17)
C(7)-O(4)-Cu(1)	128.65(16)				

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

四配位结构的配合物^[9,10]中的 Cu-N 键长 0.200 1 nm、0.200 8 nm 及 Cu-O 键长 0.188 1 nm、0.188 6 nm 很相近。有关键角是 O(4)-Cu(1)-N(1) 91.60(8) $^\circ$ 、O(4)-Cu(1)-N(1A) 88.40(8) $^\circ$ 、O(4)-Cu(1)-O(4A) 180.00(1) $^\circ$ 和 N(1)-Cu(1)-N(1A) 180.00(10) $^\circ$ 。

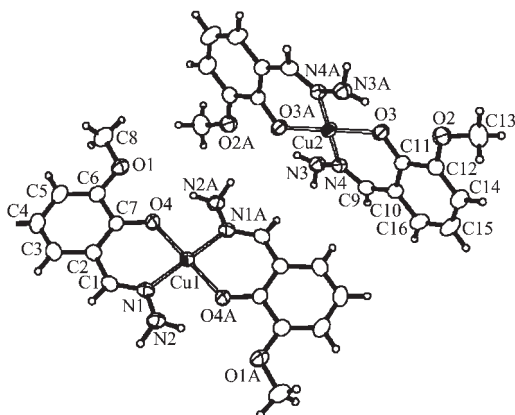


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

配合物分子中,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,整个分子除甲基和氨基外,其余原子都具有较好的共平面性。2 个氨基位于平面的上、下两侧,而 2 个甲基位于平面的下、上两侧,成对角反式结构。

由图 3 可见,在标题化合物的晶体结构中,相邻分子间存在 N...Cu 弱相互作用,它是由配体中未参与配位的氨基 N 原子和另一相邻配合物中的 Cu(II)离子所形成的,N(3)...Cu(2)[0.273 5(4) nm],与类似配

位结构的化合物中 N...Cu 距离 0.293 7 nm^[11]很相近。这种弱相互作用有助于晶体的稳定性并使该化合物在晶体中呈双一维链状结构(图 2 示)。

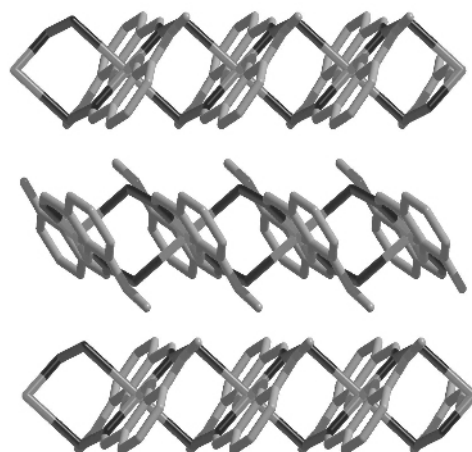


图 2 配合物沿 c 轴的晶胞图

Fig.2 Unit cell of the complex down c axis

另外,在每个单元的 2 个 $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 化合物分子中存在着 3 种氢键,每个分子中,各有未配位氨基的一个 N-H 与邻近的酚基氧形成分子内氢键[N(2)-H(2A)...O(4)#1、N(3)-H(3B)...O(3)#2],Cu1 化合物中未配位氨基的另一个 N-H 则与相邻分子甲氧基的氧原子基形成了分子间氢键[N(2)-H(2B)...O(2)#3](各种氢键键长和键角见表 3)。由于分子间氢键的存在,使 2 个配合物分子以较弱的二聚体结构形式结合在一起。

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds bond lengths and angles of the title complex

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
N(2)-H(2B)...O(2)#3	0.094	0.234	0.3106(3)	138.1
N(2)-H(2A)...O(4)#1	0.090	0.208	0.2741(3)	129.7
N(3)-H(3B)...O(3)#2	0.088	0.210	0.2783(3)	134.4

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

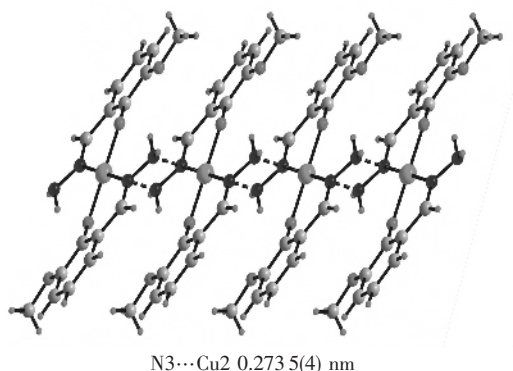


图 3 配合物分子的一维链状结构

Fig.3 Molecular one-dimensional chain structure of the complex

参考文献:

- [1] Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**267**:27~38
- [2] Kaes C, Katz A, Hosseini M. *Chem. Rev.*, **2000**,**100**:3553~3590
- [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] Kinman J P. *Chem. Rev.*, **1996**,**96**:2541~2580
- [5] Kwak B, Rhee H, Park S, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:3599~3602
- [6] WU Wen-Shi(吴文士), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**(1):105~111
- [7] GAO Shan(高山), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2000**,**21**:671~674
- [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] ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(姜义民), LIU Zheng(刘 征), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**:882~885
- [10] LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), MA Jian-Ping(马建平), ZHU Jian-Hua(朱建华). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**:115~118
- [11] 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):206~210