

镍(II)和铜(II)Schiff 碱配合物的合成及其晶体结构

张奇龙 戴美碧 朱必学*

(贵州大学理学院化学系, 贵阳 550025)

摘要: 合成了 2 个 Schiff 碱配体: 双(溴代乙酰丙酮)缩乙二胺[表示为 $H_2(3-Br-acacen)$]和二(溴代乙酰丙酮)缩-1,2-丙二胺[表示为 $H_2(3-Br-acapen)$], Schiff 碱配体与醋酸镍或醋酸铜作用分别得到相应的 4 个 Schiff 碱金属配合物: $Ni^{II}(3-Br-acacen)$ (**1**)、 $Cu^{II}(3-Br-acacen)$ (**2**)、 $Ni^{II}(3-Br-acapen)$ (**3**)和 $Cu^{II}(3-Br-acapen)$ (**4**)。用 FTIR 和元素分析对配合物进行表征,并用 X-射线单晶衍射测定了 4 个配合物的晶体结构。配合物 **1** 和 **2** 的分子基本为一平面结构, **3** 和 **4** 则是非平面分子结构。

关键词: 溴代乙酰丙酮; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.8³; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2018-05

Synthesis and Crystal Structure of Ni(II) and Cu(II) Schiff Base Complexes

ZHANG Qi-Long DAI Mei-Bi ZHU Bi-Xue*

(Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: Two Schiff base ligands $H_2(3-Br-acacen)$ [$H_2(3-Br-acacen)$ =bis(3-bromo-acetylacetone)-ethylenediimine] and $H_2(3-Br-acapen)$ [$H_2(3-Br-acapen)$ =bis(3-bromo-acetylacetone)-1,2-propane diimine] were synthesized. Four complexes were prepared by reaction of the Schiff base ligands with copper acetate and nickelous acetate, and characterized by elemental analysis, FTIR and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The structures of the complexes **1** [$Ni^{II}(3-Br-acacen)$] and **2** [$Cu^{II}(3-Br-acacen)$] are nearly a plane, and **3** [$Ni^{II}(3-Br-acapen)$] and **4** [$Cu^{II}(3-Br-acapen)$] are non-coplanar structures. CCDC: 645454, **1**; 645455, **2**; 645457, **3**; 650901, **4**.

Key words: bromo-acetylacetone; complex; crystal structure

乙酰丙酮和不同二胺缩合得到 Schiff 碱化合物具有较强的亲核性^[1],容易与不同的过渡金属离子进行配作用,因此广泛地用于对金属离子分析测定中^[2-8]。

在这类 Schiff 碱配体中,乙酰丙酮部分羰基邻位的次甲基氢具有较强的酸性,在这个位置上引入某些基团对所形成的 Schiff 碱配合物的稳定性会产生较大影响。本文用乙二胺或 1,2-丙二胺将 2 个溴代乙酰丙酮进行桥连得到双乙酰丙酮缩二胺的 Schiff 碱配体,再分别与醋酸镍或醋酸铜作用得到相应的 Schiff 碱金属配合物,并用 X-射线单晶衍射

测定了 4 个配合物的晶体结构。

1 试验部分

1.1 试剂

乙酰丙酮, *N*-溴代丁二酰亚胺 (NBS), 乙二胺, 1,2-丙二胺以及其它所用试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪(TMS, DMSO- d_6); Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4000~400 cm^{-1}); Vario EL III 型元素分析仪(德国); Ry-2 型熔点仪(温度计未校正); 晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex

收稿日期: 2007-06-05。收修改稿日期: 2007-10-09。

贵州省自然科学基金资助项目(No.20052011), 贵州省国际合作重点资助项目(No.20066026)。

*通讯联系人。E-mail: sci.bxzh@gzu.edu.cn

第一作者: 张奇龙, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 催化动力学。

衍射仪。

1.3 配合物合成

1.3.1 配体的合成

称取乙二胺缩乙酰丙酮 0.448 g (2 mmol) 溶于 50 mL 乙腈中, 缓慢滴加 0.712 g (4 mmol) 的 NBS, 反应 1 h 有大量沉淀生成。过滤后用 $\text{CHCl}_3\text{:EtOH}$ 为 1:1 的混合溶液重结晶, 得 Schiff 碱配体 $\text{H}_2(3\text{-Br-acacpen})$ 0.497 g, 产率 65%, m.p. 116~148 °C。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 11.69(s, 2H, enol-OH), 3.49~3.50(t, 4H, $J=6$ Hz, CH_2), 2.22, 2.37(s, s, 12H, CH_3)。

称取 1,2-丙二胺缩乙酰丙酮 2.38 g (10 mmol) 溶于 100 mL CCl_4 中, 缓慢滴加 3.56 g (20 mmol) 的 NBS, 反应 24 h。过滤、旋去溶剂, 用 CH_2Cl_2 :石油醚的混合溶液重结晶, 得 Schiff 碱配体 $\text{H}_2(3\text{-Br-acacpen})$ 的白色针状固体 2.178 g, 产率 55%, m.p. 84~86 °C。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 11.68, 11.73(s, s, 2H, enol-OH), 3.75~3.77 (m, 1H, =N-CH), 2.74~3.37 (m, 2H, =N- CH_2), 2.32~2.34(m, 12H, CH_3)。

1.3.2 配合物合成

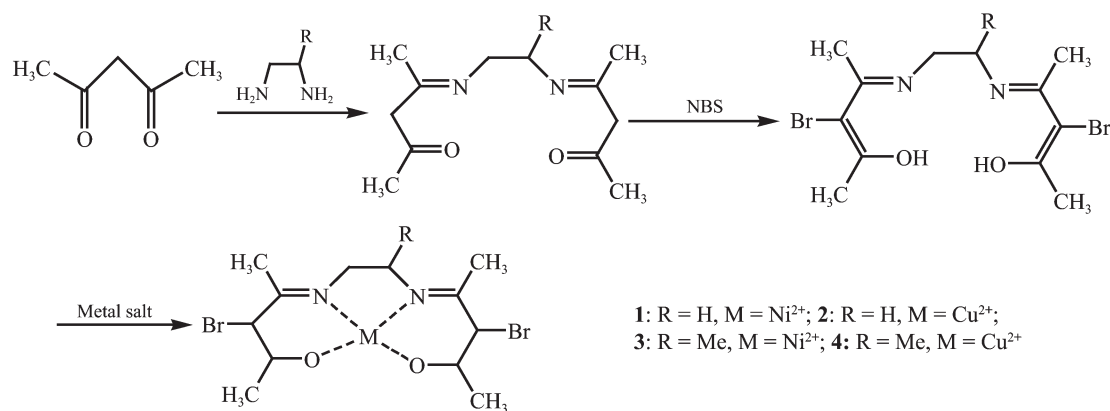
称取 $\text{H}_2(3\text{-Br-acacpen})$ 1.91 g (5 mmol) 溶于 20 mL 三氯甲烷中, 缓慢滴加 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.25 g (5 mmol) 的乙醇溶液, 反应 3 h 有大量绿色沉淀生成。

过滤后用乙醇、水分别洗 3 次, 得 1.45 g 配合物 **1**, 产率 66%, m.p. >300 °C。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 2 941(w), 1 551(s), 1 399(s), 1 289(m), 635(m), 490(s); 元素分析(% , 按 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{Ni}$ 计算, 括号内为计算值): C 32.85(32.8), H 3.59(3.64), N 6.39(6.38)。

称取 $\text{H}_2(3\text{-Br-acacpen})$ 1.91 g (5 mmol) 溶于 20 mL 三氯甲烷中, 缓慢滴加 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.0 g (5 mmol) 的乙醇溶液, 反应 3 h 有大量沉淀生成。过滤后用乙醇、水分别洗 3 次, 得 1.6 g 配合物 **2**。收率 72%, m.p. >300 °C。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 2 929(w), 1 617(s), 1 349(w), 1 226(w), 626(m), 418(s); 元素分析(% , 按 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{Cu}$ 计算, 括号内为计算值): C 32.41(32.47), H 3.63(3.61), N 6.28(6.31)。

按上述类似的方法合成配合物 **3** 和 **4**。配合物 **3** 为浅绿色固体, 收率 60%。元素分析(% , 按 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2\text{Ni}$ 计算, 括号内为计算值): C 34.45(34.46), H 3.95(3.98), N 6.20(6.19); 配合物 **4** 为棕色固体, 收率 70%, 元素分析(% , 按 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{Cu}$ 计算, 括号内为计算值): C 34.14(34.09), H 3.89(3.93), N 6.11(6.12)。

合成路线如下:



1.4 晶体结构测定

选取大小合适的配合物晶体, 用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073$ nm), 以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内, 收集配合物衍射数据。强度进行了经

验吸收校正、 L_p 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标极其各项异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序包完成^[9](有关晶体学数据详见表 1)。

CCDC: 645454, **1**; 645455, **2**; 645457, **3**; 650901, **4**。

表 1 配合物 **1~4** 的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for **1~4**

Complex	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$

续表 1

Formula weight	438.80	443.63	452.82	457.65
Temperature / K	293(2)	273(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pbca$	$P2_1/n$
a / nm	0.780 1(5)	0.790 95(6)	1.093 3(6)	0.788 8(3)
b / nm	0.880 3(6)	0.875 22(7)	1.338 9(7)	1.886 8(8)
c / nm	1.200(8)	1.204 5(9)	2.179 2(11)	1.056 6(4)
α / (°)	69.780	69.874(3)	90.00	90.00
β / (°)	73.32(2)	71.323(3)	90.00	100.505(14)
γ / (°)	73.09(2)	73.465(3)	90.00	90.00
Volume / nm ³	0.723 7(8)	0.727 3(10)	3.189 7(3)	1.546 0(11)
Z	2	2	8	4
D_{calc} / (Mg·m ⁻³)	2.014	2.026	1.886	1.966
θ range / (°)	$0.96 \leq \theta \leq 26.00$	$0.97 \leq \theta \leq 26.00$	$0.993 \leq \theta \leq 26.00$	$0.993 \leq \theta \leq 26.00$
Absorption coefficient / mm ⁻¹	6.860	6.994	6.229	6.583
$F(000)$	432.00	434.00	1792	900
Crystal size / mm	$0.23 \times 0.18 \times 0.15$	$0.26 \times 0.14 \times 0.08$	$0.21 \times 0.18 \times 0.13$	$0.22 \times 0.17 \times 0.14$
Reflections collected	7 594	8 185	33 645	16 208
Independent reflections	2 728	2 764	3 588	3 022
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	1 914	2 256	3 127	2 036
Refinement method	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Number of parameters	172	177	181	181
Goodness-of-fit on F^2	1.006	1.034	1.060	0.993
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.036$, $wR_2=0.100$	$R_1=0.033$, $wR_2=0.079$	$R_1=0.037$, $wR_2=0.059$	$R_1=0.033$, $wR_2=0.078$
R indices (all data)	$R_1=0.081$, $wR_2=0.124$	$R_1=0.043$, $wR_2=0.083$	$R_1=0.086$, $wR_2=0.094$	$R_1=0.078$, $wR_2=0.096$
Final weighting scheme	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.073\ 1P)^2+0.000\ 0P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.041\ 4P)^2+0.437\ 5P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.037\ 2P)^2+5.867\ 7P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.044\ 9P)^2+0.000\ 0P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ / (e·nm ⁻³)	696	614	981	832
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$ / (e·nm ⁻³)	-880	-559	-757	-973

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

在镍配合物 **1** 和铜配合物 **2** 中, C-H 伸缩振动分别在 2941 和 2929 cm⁻¹, C=N 键伸缩振动分别在 1551 和 1617 cm⁻¹, C=O 键伸缩振动分别在 1399 和 1349 cm⁻¹。Ni-N 和 Cu-N 分别在 635 和 625 cm⁻¹, Ni-O 和 Cu-O 分别在 490 和 418 cm⁻¹, 这进一步说明了 Schiff 碱配体中羟基 O 和亚胺 N 与金属离子之间形成了配位键。配合物 **3** 红外表征结果与 **1** 类似, 配合物 **4** 的与 **2** 类似。

2.2 配合物的晶体结构

配合物 **1**、**2** 和 **3**、**4** 的主要键长和键角分别列在表 2 和 3 中。配合物 **1** 和 **2** 的分子结构相似 (图

1), 配合物 **3** 和 **4** 的分子结构相似(图 2)。这里我们主要对配合物 **1** 和 **3** 的结构进行描述。

在配合物 **1** 中, 中心镍原子具有四方平面构型, 分别与 2 个乙酰丙酮单元中的 2 个 N 原子和 2

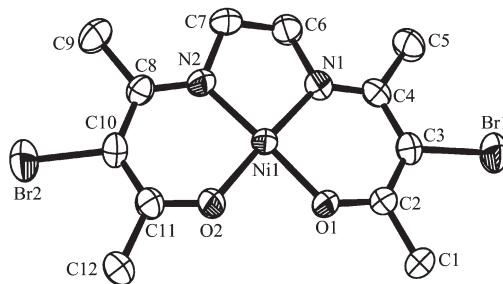


图 1 配合物 **1** 的分子结构(椭球几率为 50%)

Fig.1 Molecular structure of the complex **1** (probability of ellipsoid is 50%)

表 2 配合物 1、2 的部分键长和键角

Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

1					
Ni-O2	0.183 4(3)	Ni-N1	0.185 0(4)	Ni-N2	0.185 2(4)
Ni-O1	0.184 0(3)				
O2-Ni-O1	83.75(15)	O1-Ni-N2	177.37(15)	C4-N1-Ni	128.2(3)
O2-Ni-N1	177.04(15)	N1-Ni-N2	89.07(18)	C6-N1-Ni	112.0(3)
O1-Ni-N1	93.35(16)	C8-N2-Ni	127.6(3)	C2-O1-Ni	128.9(3)
O2-Ni-N2	93.82(17)	C7-N2-Ni	111.8(3)	C11-O2-Ni	128.1(3)
2					
Cu-O1	0.189 9(2)	Cu-N2	0.192 2(3)	Cu-N1	0.193 0(3)
Cu-O2	0.190 0(2)				
O1-Cu-O2	86.68(10)	O2-Cu-N1	178.92(12)	C4-N1-Cu	127.3(2)
O1-Cu-N2	178.99(11)	N2-Cu-N1	87.90(12)	C6-N1-Cu	111.0(2)
O2-Cu-N2	92.65(11)	C11-O2-Cu	128.4(2)	C8-N2-Cu	128.0(2)
O1-Cu-N1	92.76(11)	C2-O1-Cu	127.6(2)	C7-N2-Cu	111.6(2)

表 3 配合物 3 和 4 的部分键长键角

Table 3 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complexes 3 and 4

3					
N1-Ni	0.185 2(3)	O1-Ni	0.184 3(2)	O2-Ni	0.183 3(3)
N2-Ni	0.185 2(3)				
C4-N1-Ni	127.4(3)	C2-O1-Ni	127.4(2)	O1-Ni-N1	93.89(12)
C12-N1-Ni	110.9(3)	C7-O2-Ni	129.1(3)	O2-Ni-N2	93.76(13)
C9-N2-Ni	128.1(3)	O2-Ni-O1	84.27(11)	O1-Ni-N2	177.82(14)
C11-N2-Ni	111.9(3)	O2-Ni-N1	178.08(13)	N1-Ni-N2	88.08(14)
4					
N1-Cu	0.194 0(4)	O1-Cu	0.191 7(3)	O2-Cu	0.190 7(3)
N2-Cu	0.193 4(3)				
C4-N1-Cu	128.8(3)	C2-O1-Cu	125.6(3)	O1-Cu-N2	178.50(13)
C12-N1-Cu	109.0(3)	C7-O2-Cu	126.4(3)	O2-Cu-N1	175.44(13)
C9-N2-Cu	128.2(3)	O2-Cu-O1	88.90(12)	O1-Cu-N1	91.76(13)
C11-N2-Cu	110.8(3)	O2-Cu-N2	92.60(14)	N2-Cu-N1	86.75(16)

个 O 原子配位,形成 2 个稳定的六员环结构,同时与桥联乙二胺形成一非平面的五员环结构。Ni(II)周围四个键角在 $83.75(15)^{\circ}$ ~ $93.82(17)^{\circ}$ 范围,4 个键长在 0.183 4(3)~0.185 2(4) nm 之间。由 Ni、O1、C2、C3、C4、N1 所组成的六员环平面与中心金属离子的四方平面共面,由 Ni、O2、C11、C10、C8、N2 所组成的六员环中 C10 和 C11 偏离四方平面的距离为 0.002 8 和 0.002 1 nm。在五员环结构中 C6 和 C7 分

别位于四方平面的上方和下方,偏离四方平面的距离分别为 0.012 3 和 0.022 7 nm,整个配合物分子基本是共平面的。配合物 2 的中心 Cu(II)具有四方平面构型,Cu(II)周围的 4 个键角在 $86.68(10)^{\circ}$ ~ $92.76(11)^{\circ}$ 范围,4 个键长在 0.19(2)~0.193(3) nm 之间。在同一配合物中,中心金属离子与 N 形成的配位键比同 O 形成的配位键要长。配合物 1 和 2 相比,在配合物 2 中中心金属铜离子与 N、O 形成的配

位键比在配合物 **1** 中相应的键要长。这与文献报道的类似结构中所观察到的结果是一致的^[10-12]。

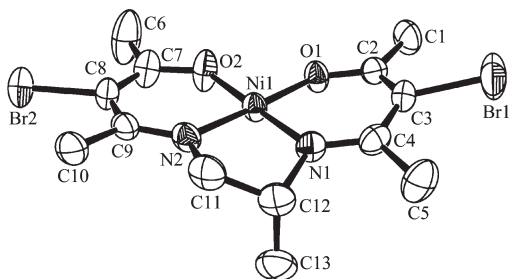


图 2 配合物 **3** 的分子结构(椭球几率为 50%)

Fig.2 Molecular structure of the complex **3** (probability of ellipsoid is 50%)

在配合物 **3** 的分子结构中,中心金属镍离子具有四方平面构型,分别与 2 个乙酰丙酮单元中的 2 个 N 原子和 2 个 O 原子配位,形成 2 个六员环结构,同时与桥联 1,2-丙二亚胺部分形成一非平面的五员环结构。Ni(II)与 N、O 原子配位形成的 4 个键角在 84.27(11)~93.89(12) 范围,键长在 0.183 3(3)~0.185 2(4) nm 之间。由 Ni、O2、C7、C8、C9、N2 所组成的六员环平面与中心离子的四方平面共面,由 Ni、O1、C2、C3、C4、N1 所组成的非平面六员环中 C2 和 C3 偏离四方平面的距离分别为 0.029 7 和 0.044 7 nm,在非平面五员环中 C12 偏离四方平面的距离为 0.044 3 nm,因碳原子(C12)是 sp^3 杂化的,使得 C13 偏离四方平面的距离为 0.194 9 nm, $\angle(\text{C13C12C11})=113(4)^\circ$, $\angle(\text{C13C12N1})=110.7(3)^\circ$ 。在配合物 **4** 中,中心金属铜离子具有四方平面构型,Cu(II)周围的 4 个键角在 86.74 (16)°~92.60 (14)°范围,键长在 0.190 7(3)~0.194 0(4) nm 之间,桥连 1,2-丙二亚胺部分的甲基碳原子离中心 Cu(II)形成的四方平面的距

离为 0.186 8 nm。与配合物 **1** 和 **2** 的对比变化的情形类似,在同一配合物中,中心金属离子与 N 形成的配位键比同 O 形成的配位键要长。配合物 **3** 和 **4** 相比,在配合物 **4** 的中心金属铜离子与 N、O 形成的配位键比在配合物 **3** 中金属镍所形成的相应键要长。

参考文献:

- [1] Xiu B R, Jackson C R, Derveer D V, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**:2991~1995
- [2] Ozkar S, Ulku D, Yildirim L T, Biricik N, et al. *J. Mol. Structure*, **2004**, **688**:207~211
- [3] Na H G, Lee J W, Choi J H, et al. *Polyhedron*, **2002**, **21**:917~920
- [4] Bottcher A, Takeuchi T, Hardcastle K I, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**:2498~2504
- [5] Tacke R, Bertermann R, Penka M, et al. *Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, **629**:2415~2420
- [6] McCann M, Townsend S, Devereux M, et al. *Polyhedron*, **2001**, **20**:2799~2806
- [7] Chimpalee N, Chimpalee D, Keawpasert P, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2000**, **408**:123~125
- [8] Zhang Y L, Ruan W J, Li Y, et al. *Acta Chim. Sinica.*, **2003**, **61**:186~191
- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [10] He X, Lu C Z, Wu C D, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2005**, **24**(2):174~178
- [11] Nishtda Y, Takeuchi M, Takahashi K, et al. *Chem. Soc. Jpn.*, **1983**:1815~1818
- [12] Halper S R, Cohen M. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:4139~4141