



含有氮杂环的酰肼配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 的合成和晶体结构

梁芳珍* 任建成 李坤彩 马建平

(山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

关键词: *N*-杂环; 2,4-二羟基苯乙酮; 5-溴水杨酰肼

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1155-04

Synthesis and Crystal Structure of Complex with *N*-heterocycle and Acylhydrazone $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$

LIANG Fang-Zhen* REN Jian-Cheng LI Kun-Cai MA Jian-Ping

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

Abstract: A new copper(II) complex $\text{CuL}(\text{py})(\text{HL}=2,4\text{-Dihydroxyacetophenone-5-bromo-salicylacylhydrazone})$ was synthesized by the reaction of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with 2,4-dihydroxyacetophenone-5-bromo-salicylacylhydrazone in the ethanol. It was characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal structure analysis. The crystal belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=0.5693\ 7(11)$ nm, $b=3.991\ 4(7)$ nm, $c=0.881\ 17(17)$ nm, $\beta=107.149\ (3)^\circ$, $V=1.913\ 5(6)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.756$ Mg·m⁻³, $\mu=3.263$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 012$, and final $R_1=0.048\ 3$, $wR_2=0.106\ 3$. The crystal structure indicates that the copper(II) lies in a distorted square-planar environment composed of two oxygen atoms, one nitrogen atom from the tridentate acylhydrazone ligand and one nitrogen atom from the pyridine ligand. The molecules are packed in two-dimensional network structure though intermolecular hydrogen bonds formed adjacent molecules. CCDC: 684932.

Key words: *N*-heterocycle; 2,4-dihydroxyacetophenone; 5-bromo-salicylacylhydrazide

0 引 言

Schiff碱及其金属配合物,因其具有较强的生物活性以及良好的催化作用而倍受人们的关注^[1,2]。芳酰肼是一种特殊的 Schiff 碱,与金属离子形成的配合物具有抗炎、抗病毒、杀菌抑霉等活性^[3,4],有些还是较好的荧光分析试剂等。酰肼的配合物已广泛应用于不对称催化、分析测定等众多领域。最近 Ravoof 等^[5,6]合成了 6 个含有氮杂环吡啶的酰肼铜配合物,试验证明它们均对白血病细胞株 HL-60 具

有显著的抑制活性。因此,研究含有氮杂环的酰肼配合物不仅有助于了解生物体内金属离子的生物功能,而且对揭示生命现象和研制、开发治疗疑难病症的药物有重要的理论意义和潜在的应用意义。我们以前相继报道了含氮杂环的 Schiff 碱金属配合物的仿酶催化活性^[7-9],现在我们以 2,4-二羟基苯乙酮缩 5-溴水杨酰肼和吡啶为配体,合成了一个新的氮杂环配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$,并用单晶 X-射线衍射法测定了其晶体结构,以期获得具有一定催化活性和荧光活性的功能配合物。

收稿日期:2008-01-07。收修改稿日期:2008-03-18。

国家自然科学基金(No.20572064)资助课题。

*通讯联系人。E-mail: Liangfz@126.com

第一作者:梁芳珍,女,58岁,教授;研究方向:有机配体及配合物的合成与应用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,4-二羟基苯乙酮(自制),5-溴水杨酰肼(自制), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及其他有机溶剂均为分析纯试剂,直接使用。使用仪器为 Bruker Tensor27 型红外光谱仪 ($400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$, 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 0.62 g (4 mmol) 2,4-二羟基苯乙酮溶于 10 mL 95%乙醇中,加入 2~3 滴 25%稀盐酸,在电磁搅拌下将 10 mL 溶有 0.95 g (4 mmol) 5-溴水杨酰肼的 95%乙醇溶液滴加到上述溶液中。将混合液置于 80 °C 水浴中搅拌反应 1.5 h, 冷却、抽滤,用 95%的乙醇洗涤,红外干燥,得 0.89 g 黄色粉末状物质,产率 61%,熔点 263~266 °C。IR(KBr 压片, cm^{-1}), 3 338.48($\nu_{\text{O-H}}$), 3 259.19($\nu_{\text{N-H}}$), 2 924.25($\nu_{\text{C-H}}$), 1 645.00($\nu_{\text{C=O}}$), 1 620.61($\nu_{\text{C=N}}$), 1 484.84($\delta_{\text{N-H}}$), 1 230.98($\nu_{\text{Ph-O}}$)。

配合物的合成及单晶的培养:将 0.73 g (2 mmol)配体溶于 5 mL 甲醇中,在搅拌下将 5 mL 溶有 0.40 g (2 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的吡啶溶液滴

加到上述甲醇溶液中,在约 40 °C 的水浴中搅拌 2 h,冷却,抽滤。滤饼依次用水和 95%乙醇洗涤,红外干燥,得暗绿色粉末状固体 0.83 g,产率 93.9%。将暗绿色粉末用甲醇配制饱和溶液,静置待溶剂慢慢挥发,7 d 后长出可供测试的棕褐色针状单晶,即标题配合物 $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 。元素分析结果(括号内为计算值)(%):C 47.49 (47.68), H 3.19(3.38), N 8.30(8.22)。IR(KBr, cm^{-1}), 3 234.37(br, $w\nu_{\text{O-H}}$), 2 923.76($\nu_{\text{C-H}}$), 1 606.34($\nu_{\text{C=N-C=N}}$), 1 224.01($\nu_{\text{Ph-O}}$), 543.50($\nu_{\text{Cu-N}}$) 和 461.42($\nu_{\text{Cu-O}}$)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.40 mm × 0.08 mm × 0.07 mm 的单晶,在 298(2) K 下,在 Bruker SMART APEX CCD X-射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射 (0.071 73 nm)为光源,以 φ - ω 扫描方式,在 $2.04^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内收集 7 814 个强反射数据,其中 3 235 个独立衍射 ($R_{\text{int}}=0.032\,0$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射 2 289 个。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:684932。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrCuN}_3\text{O}_4$	F(000)	1 012
Formula weight	505.81	Crystal size/mm	0.40 × 0.08 × 0.07
Crystal system	Monoclinic	θ range for data collection / (°)	2.04 to 25.01
Space group	$P2_1/c$	Limiting indices	$-6 \leq h \leq 6, -47 \leq k \leq 18, -10 \leq l \leq 10$
a / nm	0.569 37(11)	Reflections collected / unique	7 814 / 3 235 ($R_{\text{int}}=0.032\,0$)
b / nm	3.991 4(7)	Completeness to $\theta=25.03^\circ$ / %	95.8
c / nm	0.881 17(17)	Data / restraints / parameters	3 235 / 0 / 265
β / (°)	107.149(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.017
V / nm ³	1.913 5(6)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.048\,3, wR_2=0.106\,3$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.076\,3, wR_2=0.118\,6$
Calculated density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.756	Largest diff. peak and hole/ ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	1 170 and -835
Absorption coefficient / mm^{-1}	3.263		

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

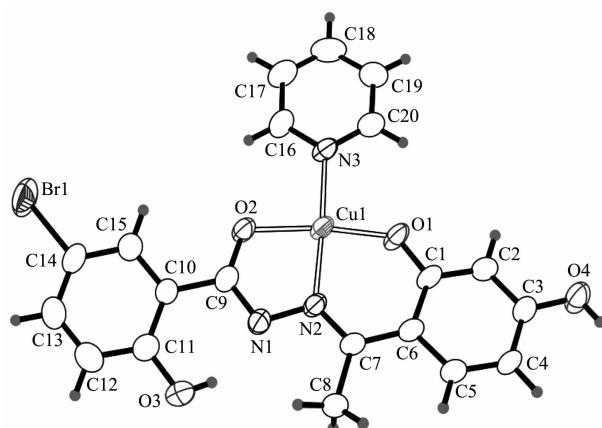
配体中在 1 645.00 cm^{-1} 处的 C=O 羰基峰、3 259.19 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动和 1 484.84 cm^{-1} 处的 N-H 弯曲振动峰在配合物中均消失,而在

1 606.34 cm^{-1} 附近出现 C=N-C=N 基团的特征吸收,说明配体是以烯醇方式参与配位的^[10,11]。配体在 1 230.98 cm^{-1} 处的 Ar-O 伸缩振动,在配合物中移至 1 224.01 cm^{-1} ,表明酚基氧原子与 Cu(II)配位。与配体相比,配合物中新增的 3 个吸收峰 1 523.94、543.50 和 461.42 cm^{-1} ,应分别归属于吡啶环中的 $\nu_{\text{C=N}}$ 、 $\nu_{\text{Cu-N}}$

和 $\nu_{\text{Cu-O}}$ 的吸收峰^[12],进一步说明了配体中的 N 和 O 参与了配位。另外,配体在 $3\,338.48\text{ cm}^{-1}$ 的羟基峰在配合物中变成宽而弱的 $3\,234.37\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,证明未参与配位的 O-H 形成氢键。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。



Displacement ellipsoids drawn at 50% probability level

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

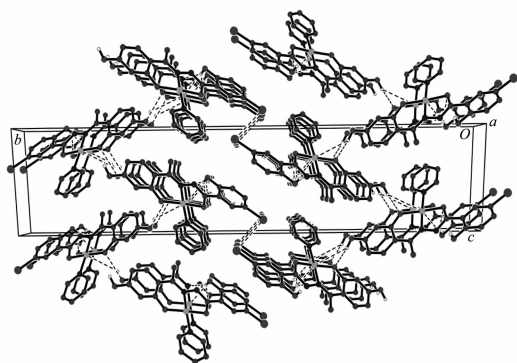


图 2 配合物的晶胞图(沿 a 轴观察)

Fig.2 Unit cell of the complex viewed down a axis

从图 1 和结构数据可知,中心离子 Cu(II) 具有四

配位的几何结构,其中 2,4-二羟基苯乙酮缩 5-溴水杨酰脲三齿配体提供酚氧 O(1)、肼氮 N(2)和酰氧 O(2)配位原子,吡啶分子提供 1 个氮 N(3)原子配位。配体与 Cu1 所形成的 Cu(1)-O(1)、Cu(1)-O(2)、Cu(1)-N(2)键长值分别为 $0.187\,7(3)$ 、 $0.193\,0(3)$ 和 $0.192\,7(4)$ nm,与类似四配位结构的配合物^[13]中的 Cu(1)-O(1)(酚氧)键长 $0.190\,7(2)$ nm、Cu(1)-O(2)(酰氧)键长 $0.192\,7(2)$ nm 和 Cu(1)-N(1)(肼氮)键长 $0.192\,1(2)$ nm 相一致;Cu(1)-N(3)键长为 $0.201\,7(4)$ nm,与配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ ^[10]中 Cu(1)-N(3)(吡啶)键长 $0.201\,3(2)$ nm 及配合物 $\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{BrCuN}_4\text{O}_2$ ^[14]中 Cu(1)-N(3) $0.200\,7(8)$ nm(吡啶)键长接近。文献^[14]中的吡啶邻位上有 1 个供电子的氨基(-NH₂),这使吡啶环 N 原子的配位能力加强,故该 Cu(1)-N(3)键长稍短。有关键角是 O(1)-Cu(1)-N(2) $91.76(15)^\circ$ 、O(1)-Cu(1)-N(3) $91.24(15)^\circ$ 、N(2)-Cu(1)-O(2) $83.01(15)^\circ$ 和 O(2)-Cu(1)-N(3) $94.01(15)^\circ$ 。O1、O2、N2、N3 4 个配位原子基本上共平面,Cu1 原子偏离该平面 $0.007\,4(2)$ nm。由以上键长和键角数据可知 Cu1 原子具有扭曲的平面正方形配位结构,与同为四配位的 Cu(II)配合物^[14]结构及其相似。

分子中,每个配体与 Cu(II)原子配位形成 1 个六员螯合环平面(由 Cu1、O1、C1、C6、C7 和 N2 组成)和 1 个五员螯合环平面(由 Cu1、N2、N1、C9、和 O2 组成),2 个螯合环平面形成的二面角是 $5.23\,(23)^\circ$,配体中 2 个苯环平面的夹角为 $17.00(30)^\circ$,由此可见,整个酰脲配体发生了一定的扭曲。

另外,由表 3 可看出,在配合物分子结构存在着两种氢键,每个溴原子对位的酚羟基氢原子与相邻的氮原子形成了一个分子内氢键 $[\text{O}(3)-\text{H}(3)\cdots\text{N}(1)]$;C=N 键对位的酚羟基氢原子与相邻分子 C=N 键邻位的氧原子形成了分子间氢键 $[\text{O}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(1)\#1]$ (各种氢键键长和键角见表 3)。由于分子间氢键的存在,增加了晶体结构的稳定性并使该配合物

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(1)	$0.187\,7(3)$	Cu(1)-O(2)	$0.193\,0(3)$	Cu(1)-N(2)	$0.192\,7(4)$
Cu(1)-N(3)	$0.201\,7(4)$	N(1)-C(9)	$0.132\,1(6)$	N(1)-N(2)	$0.139\,4(5)$
O(1)-Cu(1)-N(2)	$91.76(15)$	O(1)-Cu(1)-O(2)	$169.52(17)$	N(2)-Cu(1)-O(2)	$83.01(15)$
O(1)-Cu(1)-N(3)	$91.24(15)$	N(2)-Cu(1)-N(3)	$177.00(16)$	O(2)-Cu(1)-N(3)	$94.01(15)$
C(9)-N(1)-N(2)	$111.2(4)$	C(7)-N(2)-N(1)	$117.3(4)$	C(7)-N(2)-Cu(1)	$130.8(3)$
N(1)-N(2)-Cu(1)	$112.0(3)$				

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds lengths and angles of the title complex

D—H $\cdots$ A	<i>d</i> (D—H) / nm	<i>d</i> (H $\cdots$ A) / nm	<i>d</i> (D $\cdots$ A) / nm	$\angle$ (DHA) / (°)
O(4)—H(4) $\cdots$ O(1)#1	0.082	0.191	0.271 9(5)	168.1
O(3)—H(3) $\cdots$ N(1)	0.082	0.180	0.251 9(6)	145.5

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

在晶体中呈二维网状结构(见图 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] Kaes C, Katz A, Hosseini M. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**:3553~3590
- [3] Satyanarayan P, Samudranil P. *J. Chem. Crystal*, **2000**, **30**(5): 329~333
- [4] Satyanarayan P, Samudranil P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**:2102~2108
- [5] Ravoof T B S A, Crouse K A, Tahir M I M, et al. *Polyhedron*, **2004**, (23):2491~2498
- [6] Ravoof T B S A, Crouse K A, Tahir M I M, et al. *Polyhedron*, **2007**, (26):1159~1165
- [7] LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), DU Ming(杜 鸣), REN Jian-Cheng(任建成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1999**, **15**(3):393~396
- [8] TANG Bo(唐 波), LIU Yang(刘 阳), LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2000**, **58**(8):1031~1036
- [9] DU Ming(杜 鸣), LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), TANG Bo(唐 波), et al. *Chinese Chem. Letter*, **2000**, **11**(1):23~26
- [10] LU Wen-Guan(卢文贯), FENG Xiao-Long(冯小龙), LIU Hong-Wen(刘宏文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(2):206~210
- [11] LU Wen-Guan(卢文贯), LIU Hong-Wen(刘宏文). *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2005**, **24**(9):1078~1082
- [12] LU Wen-Guan(卢文贯), LIU Hong-Wen(刘宏文), FENG Xiao-Long(冯小龙). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(3):313~316
- [13] CHEN Xiao-Hua(陈小华), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(6):668~670
- [14] LIU Hui-Yan(刘会艳), WANG Hai-Ying(王海营), NIU De-Zhong(牛德仲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):611~614