

Schiff 碱配体及其双核铜(II)配合物的合成和晶体结构

戴美碧 张奇龙 朱兴城 张云黔 朱必学*

(贵州大学大环及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 合成了 Schiff 碱配体 $C_{29}H_{29}N_5O_4$ 及其铜(II)的双核配合物 $C_{29}H_{27}N_5O_5Cu_2$ 。用元素分析和 FTIR 对配合物进行表征,并用 X-射线单晶衍射测定了配体和配合物的晶体结构。配体和配合物的晶体结构中分别包含着两种化学结构相同而几何结构相似的配体和配合物分子。在双核配合物的晶体结构中这两种结构相似的分子经分子间 C-H...O 氢键作用连接成二聚体,这些二聚体再通过其与乙醇分子之间形成的桥连氢键扩展为一维链状结构。

关键词: 2,6-吡啶二酰氯; 邻硝基苯胺; 乙酰丙酮; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1381-06

Synthesis and Crystal Structure of Schiff Base Ligand and Dinuclear Cu(II) Complex

DAI Mei-Bi ZHANG Qi-Long ZHU Xing-Cheng ZHANG Yun-Qian ZHU Bi-Xue*

(Key laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: Schiff base ligand $C_{29}H_{29}N_5O_4$ and a dinuclear complex $C_{29}H_{27}N_5O_5Cu_2$ were synthesized, and characterized by elemental analysis, FTIR and single crystal X-ray diffraction. The crystal structures of the ligand and complex contain the two molecules possessing the same chemical structure with similar geometry, respectively. The two dinuclear molecules possessing similar structure were linked with intermolecular C-H...O hydrogen-bonds forming the dimer, and the dimer units are extended by the bridging hydrogen-bonds doubly between the ethanol and the dimer units forming one-dimensional chain. CCDC: 671402, ligand; 671401, complex.

Key words: pyridine-2,6-dicarbonyl dichloride; *o*-nitrophenylamine; acetylacetone; complex; crystal structure

近年来,在吡啶环侧臂上引入不同的取代基团,再与金属离子进行配位作用而得到具有各种功能多核配合物方面的研究,受到了研究者的重视^[1-5]。基于乙酰丙酮与胺缩合得到席夫碱化合物中亚胺氮原子具有较强的亲核能力,更易于与过渡金属离子配位形成单中心或多中心的配合物^[6-9]。最近,我们用乙二胺或 1,2-丙二胺与乙酰丙酮缩合作用,得到了相应镍(II)或铜(II)的配合物^[10]。本文以 2,6-吡啶二酰氯,邻硝基苯胺和乙酰丙酮为原料,合成得到了一新型的含吡啶环的二元 Schiff 碱配体及其金属铜(II)的双核配合物,并测定了配体和配合

物的晶体结构。

1 试验部分

1.1 试剂

2,6-吡啶二酰氯,邻硝基苯胺,乙酰丙酮及其它所用试剂及溶剂均为分析纯。

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(4 000~400 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: 2008-01-02。收修改稿日期: 2008-06-03。

教育部“春晖计划”项目(No.Z2006-1-52005), 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: 戴美碧, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 催化动力学。

X-射线单晶衍射仪。

1.3 化合物合成

1.3.1 *N,N'*-(2-硝基苯基)-2,6-二甲酰亚胺吡啶的合成

称取邻硝基苯胺 2.46 g (20 mmol) 溶于 40 mL NMP(*N*-甲基吡咯烷酮)中,在冰浴冷却并不断搅拌条件下,向其中缓慢加入 2.04 g (10 mmol) 2,6-吡啶二酰氯的 NMP 溶液(10 mL),反应 0.5 h。将反应混合液倾入 200 mL 的水中,析出沉淀。抽滤、用 DMF/H₂O(体积比为 1:1)的混合溶液重结晶,真空干燥得黄色固体 3.00 g,产率 80%,m.p. 102~104 °C。

1.3.2 *N,N'*-(2-胺基苯基)-2,6-二甲酰亚胺吡啶的合成

向含有 *N,N'*-邻硝基苯基-2,6-二甲酰亚胺吡啶 1.89 g(5 mmol)的 DMF 溶液(120 mL)中,加入 0.2 g FeCl₃·H₂O 和 0.5 g 活性碳,升温至 75 °C后,缓慢滴加 80%的水合肼 0.94 g,恒温反应 5 h。冷却后过滤除去残渣,滤液浓缩至 5 mL,再加入适量水,析出沉淀。抽滤后真空干燥得黄色固体 1.2 g,产率 75%。m.p. 203~205 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 10.68 (s, 2H, -NH-), 8.29~8.31(m, 3H, Pyridine ring-H), 6.60~7.15(m, 8H, Ar-H), 5.10(s, 4H, -NH₂)。

1.3.3 Schiff 碱配体的合成

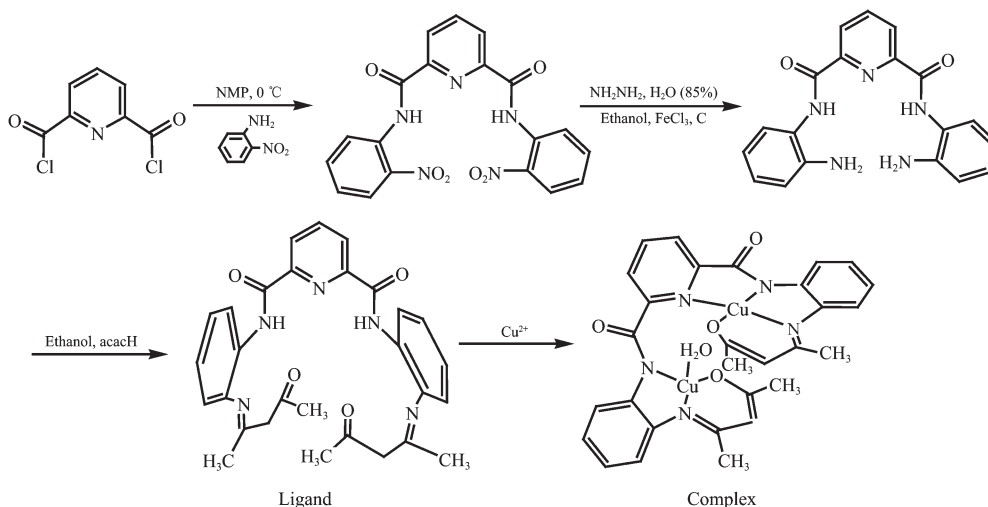
称取 0.32 g(1 mmol) *N,N'*-(2-胺基苯基)-2,6-二甲酰亚胺吡啶,将其溶解在 50 mL 乙醇溶液中,加

入含 0.21 g (2 mmol)乙酰丙酮的乙醇溶液 10 mL,回流 5 h。冷却后析出沉淀。抽滤后真空干燥得黄色固体 0.31 g,产率 65%。m.p. 197~199 °C。将少量该化合物溶解于甲醇溶液中,约 1 周后长出适合于进行 X-射线衍射实验的黄色块状晶体。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 12.94(s, 2H, enol-OH), 10.26(s, 2H, -NH-), 8.11~8.18(m, 3H, Pyridine ring-H), 7.21~7.36(m, Ar-H, 8H), 5.05 (s, 2H, =CH-), 1.359, 1.596, 1.811 (s, s, s, 12H, -CH₃); FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 433(m, CON-H), 3 193(s, O-H), 1 681(s, C=O), 1 630(m, C=N), 1 509(s, C=C); 元素分析(% ,按 C₂₉H₂₉N₅O₄ 计算,括号内为计算值): C 68.15(68.10), H 5.63(5.68), N 13.68(13.70)。

1.3.4 Schiff 碱双核 Cu(II)配合物的合成

称取上述 Schiff 碱配体 0.24 g (5 mmol) 溶解在 30 mL 乙醇中,加入 0.32 g (1 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O, 室温搅拌 4 h,有沉淀生成。过滤后用乙醇洗 3 次,经真空干燥得褐色固体 0.25 g,产率 81%。m.p. > 300 °C。将少量该化合物溶解于乙醇-CHCl₃ 的混合溶液中,3 d 后长出适合于进行 X-射线衍射实验的褐色块状晶体。FTIR (KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 132 (m, O-H), 1 622 (w, C=N), 1 508 (m, C=C), 697(w, Cu-N), 524(w, Cu-O); 元素分析(% ,按 C₂₉H₂₇N₅O₅Cu₂·H₂O 计算,括号内为计算值): C 51.96 (51.93), H 5.37 (4.33), N 10.46(10.45)。

合成路线:



Scheme 1

1.4 晶体结构测定

选取大小合适的配体和配合物晶体,用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单

色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内,收集配合物衍射数据。强度数据进行了经验吸收校正、Lp 校正。晶体结构由直接

法解得。对全部非氢原子坐标及其各项异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序包完成^[11]。有关晶体学数据详见表 1。CCDC:671402,ligand;671401,complex。

表 1 配体和配合物的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for ligand and dinuclear complex

	Ligand	Complex
Empirical formula	C ₅₈ H ₅₈ N ₁₀ O ₈	C ₆₂ H ₆₆ Cl ₆ Cu ₄ N ₁₀ O ₁₃
Formula weight	1 023.14	1 626.11
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.943 4(8)	1.233 67(16)
<i>b</i> / nm	0.885 1(3)	1.531 2(2)
<i>c</i> / nm	1.639 9(7)	2.047 3(3)
α / (°)	90	88.112(8)
β / (°)	113.09(16)	83.022(7)
γ / (°)	90	66.471(7)
Volume / nm ³	2.595(18)	3.519(8)
<i>Z</i>	4	2
<i>D</i> _{calc} / (Mg·m ⁻³)	1.309	1.535
θ range / (°)	0.988–25.00	0.996–26.00
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.089	1.487
<i>F</i> (000)	1 080	1 660
Crystal size / mm	0.21 × 0.23 × 0.19	0.23 × 0.17 × 0.16
Reflections collected	16 264	53 579
Independent reflections	4 531	13 758
Observed reflections [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	3 347	8 761
Number of parameters	345	860
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046	1.082
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.053, <i>wR</i> ₂ =0.138	<i>R</i> ₁ =0.058, <i>wR</i> ₂ =0.174
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.074, <i>wR</i> ₂ =0.151	<i>R</i> ₁ =0.094, <i>wR</i> ₂ =0.194
($\Delta\rho$) _{max} / (e·nm ⁻³)	389	970
($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	-306	-824

Final weighting scheme $\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)]+(0.067\ 7P)^2+1.006\ 5$, $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$ for ligand;
 $\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)]+(0.106\ 2P)^2+0.735\ 3P$, $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$ for complex.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

在配体中酰亚胺的 N-H 和 C=N 伸缩振动分别在 3 433 和 1 630 cm⁻¹ 两处, 形成配合物后 C=N 出现在 1 622 cm⁻¹ 处, 这是由于氮原子与 Cu(II) 配位所致。在双核配合物中, Cu-N 和 Cu-O 分别在 697 和 524 cm⁻¹ 两处, 这进一步说明了 Schiff 碱配体中烯醇 O 和亚胺 N 与金属铜离子之间形成了配位键。

2.2 化合物的晶体结构描述

配体和双核配合物的主要键长、键角和氢键参数分别列在表 2 和表 3 中。分子结构如图 1 和图 2。

2.2.1 配体的晶体结构

晶胞中包含着 2 种结构相似的配体分子 I 和 II, 这里我们主要对 I 的结构进行描述。

对分子结构 I, 吡啶环上的氮原子与其两臂酰亚胺氮原子之间, 同一臂上的酰亚胺氮原子和乙酰丙酮单元中的亚胺氮之间分别形成了两组桥连 N-

表 2 配体和双核配合物的部分键长和键角

Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles(°) for ligand and dinuclear complex

Ligand	I		II	Complex	III		IV
C2-O1	0.125 5(3)	C17-O3	0.125 2(3)	Cu1-N3	0.207 1(3)	Cu2-N8	0.207 5(3)
C2-C3	0.142 9(3)	C17-C18	0.141 6(4)	Cu1-N4	0.190 1(3)	Cu2-N9	0.190 1(3)
C3-C4	0.137 3(3)	C18-C19	0.137 9(4)	Cu1-N5	0.195 3(3)	Cu2-N10	0.195 3(4)
C4-N1	0.135 8(3)	C19-N4	0.135 7(3)	Cu1-O4	0.189 1(3)	Cu2-O6	0.186 6(3)
N1-C6	0.140 7(3)	N4-C21	0.141 1(3)	Cu4-N1	0.194 1(4)	Cu3-N6	0.194 0(4)
N2-C11	0.142 6(3)	N5-C26	0.143 3(3)	Cu4-N2	0.194 5(3)	Cu3-N7	0.194 6(3)
N2-C12	0.134 3(3)	N5-C27	0.135 1(3)	Cu4-O1	0.189 1(3)	Cu3-O9	0.189 6(3)
C12-O2	0.122 8(3)	C27-O4	0.122 1(3)	Cu4-O5	0.198 5(3)	Cu3-O10	0.197 6(3)
C12-C13	0.150 0(3)	C27-C28	0.150 8(3)				
N3-C13-C12	117.7(2)	N5-C26-C21	119.7(2)	N3-Cu1-N4	82.15(14)	N8-Cu2-N9	81.70(14)
N2-C12-C13	115.08(19)	C21-N4-C19	132.5(2)	N4-Cu1-N5	84.37(15)	N9-Cu2-N10	84.78(15)
C11-N2-C12	123.72(19)	C19-C18-C17	125.8(2)	N5-Cu1-O4	98.94(14)	N10-Cu2-O6	98.83(14)
C6-N1-C4	132.9(2)	C28-C27-N5	114.3(2)	O4-Cu1-N3	95.28(13)	O6-Cu2-N8	95.76(13)
C14-C15-C14A ⁱ	119.1(3)	C29-C30-C29A ⁱⁱ	118.6(3)	N2-Cu4-N1	83.41(14)	N7-Cu3-N6	84.38(14)
C13-N3-C13A ⁱ	117.6(3)	C28-N6-C28A ⁱⁱ	117.7(3)	N1-Cu4-O1	96.16(14)	N6-Cu3-O9	96.27(13)

Symmetry code: ⁱ $x+1, y, z+3/2$; ⁱⁱ $x+2, y, z+3/2$.

表 3 配体和双核配合物的氢键参数

Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for ligand and dinuclear complex

	D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
Ligand	N1-H1...O1	0.086	0.193 1	0.265 2(3)	140.61
	N1-H1...N2	0.086	0.236 0	0.275 6(3)	108.44
	N2-H2...N3	0.086	0.231 8	0.270 8(3)	107.84
	N2-H2...O1 ⁱⁱⁱ	0.086	0.214 1	0.290 2(3)	147.37
	N4-H4...O3	0.086	0.195 9	0.266 3(3)	138.17
	N4-H4...N5	0.086	0.241 4	0.275 6(3)	104.33
	N5-H5...N6	0.086	0.231 4	0.270 1(3)	107.53
	N5-H5...O3 ^{iv}	0.086	0.212 8	0.292 2(3)	153.19
	C18-H18...O4 ^v	0.093	0.253 8	0.344 8(4)	165.91
	C1-H1...Cg1 ^{vi}	0.096	0.325 3	0.406 4(4)	143.19
Complex	C9-H9...Cg2	0.093	0.318 5	0.405 0	155.58
	O5H5W...O7	0.081	0.192	0.269 2(4)	158.5
	O10-H10...O3	0.094	0.183	0.258 6(5)	135.5
	O10-H10...O11	0.093	0.172	0.264 6(5)	175.1
	O11-H11...O2 ^{vii}	0.091	0.178	0.266 7(5)	163.0

Cg1: (C6/C7/C8/C9/C10/C11); Cg2: (N6/C28/C29/C30/C29A/C28A).

H...N 氢键。在两臂末端的乙酰丙酮单元中,氢原子从具有烯醇式结构的氧原子上向亚胺氮原子上转移^[2],氧原子一端带上一单位负电荷,亚胺氮原子则带上一单位正电荷,在这 2 个乙酰丙酮单元内分别形成包含离子型氢键 $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}$ 的 2 个六员环平面 A(O1、C2、C3、C4、N1、H1)和 B(O1A、C2A、C3A、C4A、

N1A、H1A)。在吡啶环的两臂中,一臂上的酰亚胺氮原子和另一臂的乙酰丙酮单元中的烯醇氧之间交互形成了 2 个 $\text{N2}-\text{H2}\cdots\text{O1}$ 氢键,导致分子形成一螺旋式结构,其中吡啶环与两臂中的苯环之间的二面角均是 141.2° ,与两臂中的六员环平面(A 或 B)之间的二面角均是 129.2° 。同时,在一臂末端乙酰丙

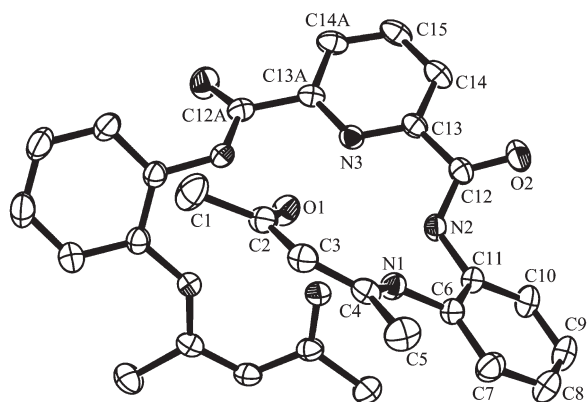


图 1 配体 I 分子的椭球图(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the ligand (probability of ellipsoid is 30%)

酮单元中的甲基氢(H1A)与另一臂中的苯环 Cg1(C6、C7、C8、C9、C10、C11) 之间存在 C-H $\cdots\pi$ 相互作用。在单元晶胞中这 2 种结构相似的配体分子 **I** 和 **II** 通过分子 **I** 中苯环 C9 上的氢(H9)与分子 **II** 中吡啶环 Cg2(N6、C28、C29、C30、C29A、C28A)之间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用连接在一起(图 3)。这些二聚单元由分子间氢键 C18-H18 $\cdots$ O4 作用向空间扩展。

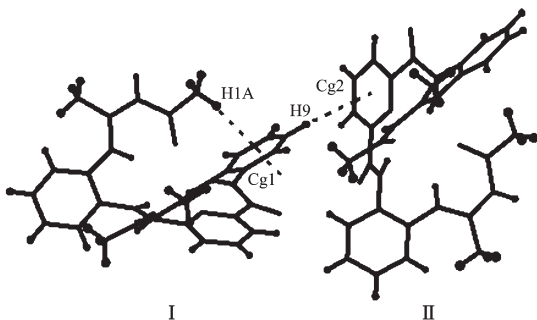
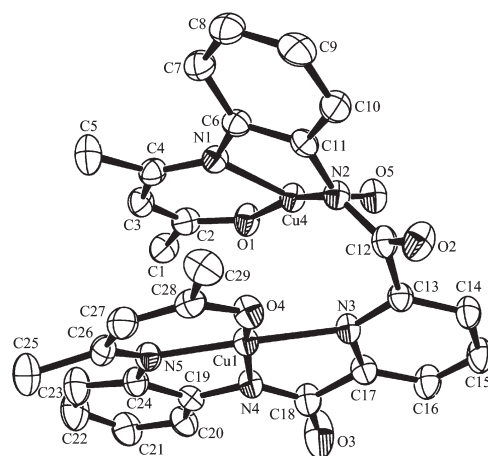
图 3 配体中 I 和 II 的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用

Fig.3 C-H $\cdots\pi$ interactions between **I** and **II** in the ligands

2.2.2 双核配合物的晶体结构

配合物单元晶胞中包含着两种结构相似的双核配合物分子Ⅲ和Ⅳ。这里我们主要Ⅲ的结构进行描述。

在配合物分子结构 **III** 中, 2 个中心铜原子[Cu^I(1)和 Cu^{II}(4)]均为四配位的。Cu^I(1)具有近于四方平面构型, 分别与 1 个吡啶环的氮原子、2 个与苯环相连的亚胺氮原子和 1 个乙酰丙酮单元的烯醇氧原子



Symmetry codes: A: $x+2, y, z+3/2$

图 2 双核配合物 **III** 的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.2 Molecular structure of the dinuclear complex
(probability of ellipsoid is 30%)

配位,形成 2 个五员环结构和 1 个稳定六员环平面结构。 Cu^{II} (1)周围 4 个键角在 $82.15(14)^\circ\sim 95.28(13)^\circ$ 范围,4 个键长在 $0.186\,3(3)\sim 0.207\,1(3)\text{ nm}$ 之间,由 Cu^{II} (1)的 4 个配位供体原子(N3、N4、N5、O4)所形成的平均平面与围绕 Cu^{II} (1)的苯环和吡啶环平面之间的二面角分别是 168.5° 和 159.8° 。 Cu^{II} (4)具有非平面的四方配位构型,与 Cu^{II} (4)配位的四个供体原子,分别来自于 2 个与苯环相连的亚胺氮原子,1 个乙酰丙酮单元的烯醇氧原子和 1 个配位水的氧原子,分别形成非平面的 1 个五员环结构和 1 个非平面的六员环结构。 Cu^{II} (4)周围 4 个键角在 $83.41(14)^\circ\sim 96.78(13)^\circ$ 范围,4 个键长在 $0.189\,1(3)\sim 0.198\,5(3)\text{ nm}$ 之间。由中心配位原子 Cu^{II} (1)和 Cu^{II} (4)所形成 2 个四配位单元经羰基碳原子连接形成一个结构扭曲的双核配合物,N2-C12-C13-N3 的扭曲角为 $-46.4(6)^\circ$ 。2 个配位单元的中心 Cu^{II} (1)和 Cu^{II} (4)间距是 $0.314\,7\text{ nm}$,中心 Cu^{II} 间不存在共价键相互作用(Cu^{II} 的范德华半径约为 0.14 nm)。IV 的结构与 III 类似, Cu^{II} (2)周围 4 个键角在 $81.70(14)^\circ\sim 98.83(14)^\circ$ 范围,4 个键长在 $0.186\,6(3)\sim 0.207\,5(4)\text{ nm}$ 之间。 Cu^{II} (3)周围 4 个键角在 $84.38(14)^\circ\sim 96.27(14)^\circ$ 范围,4 个键长在 $0.189\,6(3)\sim 0.197\,6(3)\text{ nm}$ 之间。N7-C41-C42-N8 的扭曲角为 $46.2(6)^\circ$ 。

在单元晶胞中这两种结构相似的配合物分子 **III** 和 **IV** 通过分子间 O-H...O 氢键连接在一起(如图 4), 该二聚体单元经过乙醇分子的桥连氢键连接形成 1D 链状结构(如图 5)。

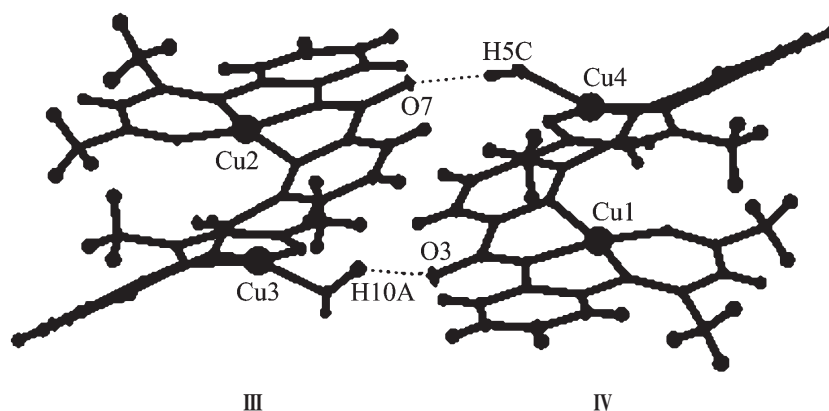


图 4 双核配合物 III 和 IV 形成的二聚体间的 O-H...O 氢键作用

Fig.4 Dimer-forming O-H...O hydrogen bonds between dinuclear complexes III and IV

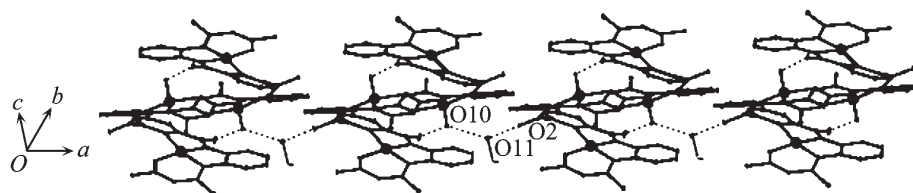


图 5 配合物二聚体单元间通过与乙醇分子 O-H...O 桥连氢键作用形成的一维结构

Fig.5 One-dimensional structure of the dimers units with the O-H...O bridging hydrogen-bonds doubly between the ethanol and the dimer units

参考文献:

- [1] Zhang H Y, Ye K Q, Zhang J Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:1745~1753
- [2] Bassetti M, Calenne A, Mastrofrancesco L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:914~925
- [3] Keypour H, Khanmohammadi H. *Transition Metal Chemistry*, **2004**, **29**:523~527
- [4] Yang T L, Qin W W, Xiao Z F, et al. *Chem. Pap.*, **2005**, **59** (1):17~20
- [5] Banerjee S, Lassahn P G, Janiak C, et al. *Polyhedron*, **2005**, **24**:2963~2971
- [6] Bu X R, Jackson C R, Derveer D V, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**(17):2991~2994
- [7] Das S, Pal S. *Journal of Molecular Structure*, **2005**, **741**:183~192
- [8] Nathan L C, Traina C A. *Polyhedron*, **2003**, **22**:3213~3221
- [9] Patra S, Mondal B, Sarkar B, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:1322~1327
- [10] ZHANG Qi-Long(张奇龙), DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHU Bi-Xue(朱必学). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(12):2018~2022
- [11] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [12] Ozkar S, Ulku D, Yildirim L T, Biricik N, et al. *J. Mol. Structure*, **2004**, **688**:207~211