

一种新颖酰基硫脲三维网状超分子配合物的合成与晶体结构

胡京汉^{*1} 庞海霞² 魏太保²

(¹ 兰州交通大学化学与生物工程学院, 兰州 730070)

(² 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要:报道了一种由氢键及 π - π 堆积作用构筑的三维网状超分子配合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_3]\text{Cl}$ ($\text{H}_2\text{L}=\text{N}$ -4-乙氧基苯甲酰基- N' -2-甲氧基苯基硫脲)的合成,并通过元素分析、红外光谱、核磁共振谱和单晶 X 衍射结构分析表征了其组成与结构。标题化合物中每个铜离子与 3 个硫脲分子中的硫原子及 1 个氯离子形成四面体型配位,整个分子就如同一个以 Cu-Cl 键为轴以 3 个硫脲分子为叶片的旋转着的风车。而每个配合物分子间又通过 π - π 堆积作用及分子间氢键组装成一个三维网状超分子结构。该化合物晶体属于三方晶系, $R\bar{3}$ 空间群。

关键词: 氢键; π - π 堆积作用; 超分子; 硫脲配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1243-05

Synthesis and Crystal Structure of A Novel 3D Supramolecular Acylthiourea Complex

HU Jing-Han^{*1} PANG Hai-Xia² WEI Tai-Bao²

(¹College of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: A three-dimensional supramolecular network $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_3]\text{Cl}$ based on hydrogen bonds and π - π stacking has been synthesized, and characterized by elemental analysis, IR, ^1H NMR and X-ray diffraction single crystal structure analysis. the central copper atom is in a tetrahedral geometry contributed by three S and one Cl ion, the overall molecular structure seems like a revolving windmill. The complex molecule is assembled into a three-dimensional netlike supramolecule by hydrogen bonds and π - π stacking. The complex crystallizes in trigonal system, space group $R\bar{3}$ with cell dimensions $a=1.382\ 43(7)$ nm, $b=1.382\ 43(7)$ nm, $c=4.772\ 6(4)$ nm, $V=7.899\ 0(8)$ nm³, $Z=3$, $D_c=1.375$ Mg·m⁻³. CCDC: 734877.

Key words: hydrogen bonds; π - π stacking; supramolecule; thiourea complex; crystal structure

酰基硫脲衍生物因其广泛的生物活性和特殊的配位能力而引起人们极大关注,它已被广泛应用于农业^[1]、医药^[2]及贵金属的分离分析等领域^[3,4]。酰基硫脲类化合物中的羰基和硫羰基与过渡金属离子配位形成的配合物除具有显著的抗菌性之外,还表现出明显的抗肿瘤作用^[5],同时在金属酶催化生

化反应中有重要意义^[6]。近年来,随着超分子化学的迅猛发展,硫脲类化合物因其在阴离子识别^[7-9]、超分子自组装材料^[10]等领域的重要应用价值而成为人们研究的热点。由于酰基硫脲类化合物中同时存在亚氨基这种氢键供体和羰基及硫羰基这些氢键受体,此类化合物很容易与一些含有较强电负性基团

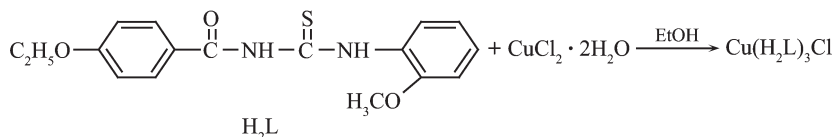
收稿日期:2009-01-12。收修改稿日期:2009-05-08。

国家自然科学基金(No. 20671077)、甘肃省科技厅攻关项目(No.2GS057-A52-001-04)、甘肃省高等学校研究生导师科研项目(No.0804-11)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hujinghan62@163.com

第一作者: 胡京汉, 女, 47 岁, 副教授, 硕士导师; 研究方向: 功能配合物化学与超分子化学。

的化合物或含有质子供体的物质形成分子间的氢键,从而对这些物质产生识别作用^[8]。关于新颖酰基硫脲类配合物的研究不断有文献报道^[11,12],但是关于此类化合物自组装成超分子结构的研究目前报道较少。然而从晶体结构方面研究超分子化合物的方法已是一种重要的研究手段^[13-15],为此我们在前面工作的基础上^[16,17]通过 *N*-4-乙氧基苯甲酰基-*N'*-2-甲氧基苯基硫脲与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应,合成了相应



Scheme 1

1 实验部分

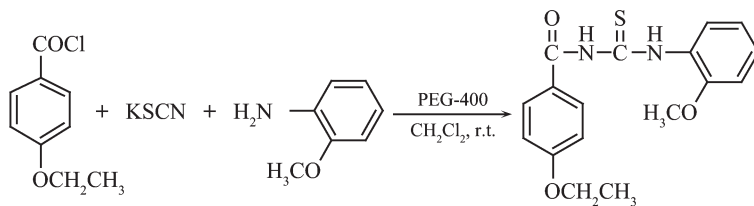
1.1 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯。熔点用 X-4 型显微熔点仪测定,温度计未校正。化合物的元素分析使用 PE-2400 CHN 元素分析仪;红外用 Digilab FTS-3000 型红外光谱仪(KBr 压片);核磁共振使用 Avance 500 型核磁共振仪(TMS 作内标),溶剂为 CDCl_3 。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配体 *N*-4-乙氧基苯甲酰基-*N'*-2-甲氧基苯基硫脲(H_2L)的制备

将硫氰酸钾(7.5 mmol)置于干燥的反应瓶中,加入 20 mL 二氯甲烷,0.24 g PEG-400 以及对乙氧基苯甲酰氯(5 mmol),室温下电磁搅拌反应 1 h,然后



Scheme 2

1.2.2 配合物 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_3\text{Cl}$ 的合成

将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) 的无水乙醇溶液缓慢滴加到 H_2L (5 mmol) 的 20 mL 无水乙醇溶液中,边滴加边搅拌,立刻有黄色沉淀生成,混合物快速搅拌 2 h 后过滤,沉淀用无水乙醇洗 3 次。在此反应中,同时发生了氧化还原反应, $\text{Cu}(\text{II})$ 离子被还原成 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子,部分硫脲配体充当了还原剂,因此我们得到的是 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子的配合物。这种情况已有文献报道^[11]。目标产物溶于乙腈中于室温下缓慢挥发,数日后得到适合 X 射线结构分析的黄色晶体, m.p.

配合物,并用元素分析、红外光谱、核磁共振、X 射线衍射晶体结构分析进行了表征,确定了配合物的组成和晶体结构。结果表明,标题化合物中每个铜离子与 3 个硫脲分子中的硫原子及 1 个氯离子配位,整个分子就如同一个以 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 键为轴以硫脲分子为叶片的旋转着的风车。配合物分子又通过 $\pi-\pi$ 作用及分子间氢键组装成一个空间网状超分子结构。其合成路线见 Scheme 1。

加入邻甲氧基苯胺(5 mmol),继续于室温下搅拌反应 0.5 h。过滤,收集固体产品,用水洗涤沉淀,除去无机盐,用 DMF-EtOH- H_2O 混合溶剂重结晶,即得到目标化合物。(其合成路线见 Scheme 2)。产率 80%, m.p. 137~140 °C。 ^1H NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 13.11 (s, 1H, NH), 11.36 (s, H, NH), 6.99~8.61 (m, 8H, ArH), 4.11 (dd 2H, CH_2), 3.89 (s, 3H, CH_3), 1.37 (t, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 14.51, 56.02, 63.64, 111.27, 114.13(2C), 119.77, 123.32, 123.52, 126.61, 126.95, 131.07(2C), 150.68, 162.58, 167.62, 178.14; IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3 222, 3 174(NH), 1 602, 1 536, 1 501(Ar), 1 668($\text{C}=\text{O}$), 1 340($\text{C}=\text{S}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_3$ (%): C 61.80, H 5.49, N 8.48; found (%): C 62.01, H 5.42, N 8.71。

182~184 °C。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 13.10 (s, 1H, NH), 11.02 (s, H, NH), 6.94~8.21 (m, 8H, ArH), 4.10 (dd 2H, CH_2), 3.88 (s, 3H, CH_3), 1.49 (t, 3H, CH_3), ^{13}C NMR δ 14.65, 55.92, 63.78, 111.05, 114.31 (2C), 120.18, 122.99, 125.68, 125.79, 128.17, 131.65(2C), 152.04, 163.52, 168.46, 177.71; IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3 219, 3 132(NH), 1 601~1 506(Ar), 1 671.01($\text{C}=\text{O}$), 1 352($\text{C}=\text{S}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{ClCuN}_6\text{O}_9\text{S}_3$ (%): C 56.19, H 4.99, N 7.71; found(%): C 56.10, H 4.88, N 7.85。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.34 mm×0.30 mm×0.30 mm 的晶体,使用 Bruker SMART APEX II 衍射仪,在 294(2) K 温度下,用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 射线,收集衍射总数 13 111 个,其中独立衍射数 3 156 个, $R_{\text{int}} = 0.038\ 7$, 2 352 个 $I \geq 2\sigma(I)$

的可观察点。结构由直接法解出(SHELXS-97),并用全矩阵最小二乘法(SHELXL-97)进行修正。非氢原子用各向异性温度因子修正,氢原子坐标由理论计算确定。晶体学数据列于表 1,主要键长和键角数据列于表 2,氢键数据列于表 3。

CCDC:734877。

表 1 配合物的晶体数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_3\text{Cl}$

Empirical formula	$\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{ClCuN}_6\text{O}_9\text{S}_3$	$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.375
Formula weight	1 090.201	$F(000)$	3 408
Crystal system	Trigonal	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.644
Space group	$R\bar{3}$	Reflections collected	13 111
a / nm	1.382 43(7)	Independent reflections (R_{int})	3 156 (0.039)
b / nm	1.382 43(7)	Data / parameters	3 156 / 217
c / nm	4.772 6(4)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.045\ 1$, $wR_2 = 0.107\ 7$
Volume / nm^3	7.899 0(8)	R indices (all data)	$R_1 = 0.064\ 9$, $wR_2 = 0.120\ 4$
Z	3	Goodness of fit on F^2	1.042

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) for the complex

Cl(1)-Cu(1)	0.238 55(15)	C(10)-S(3)	0.167 8(3)	C(11)-N(2)	0.142 2(4)
Cu(1)-S(3)	0.229 84(8)	C(10)-N(2)	0.132 7(4)	C(16)-O(3)	0.134 8(4)
C(9)-O(2)	0.122 3(4)	C(10)-N(1)	0.138 2(4)	C(17)-O(3)	0.143 5(4)
C(9)-N(1)	0.139 0(3)				
S(3)-Cu(1)-S(3A)	109.01(3)	N(1)-C(10)-S(3)	119.3(2)	N(2)-C(10)-S(3)	124.9(2)
S(3)-Cu(1)-Cl(1)	109.93(3)	O(2)-C(9)-N(1)	121.4(3)	C(10)-N(1)-C(9)	127.8(2)
C(10)-S(3)-Cu(1)	109.68(10)	N(2)-C(10)-N(1)	115.7(3)		

表 3 配合物的氢键数据

Table 3 Data of hydrogen bond distances and bond angles for the complex

D-H...A	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	D-H...A / ($^\circ$)
N(2)-H...O(2)	0.086	0.188	0.259 9	140.4
N(1)-H...Cl(1)	0.086	0.270	0.352 7	162.5
C(4AA)-H...O(1BB)	0.093 0	0.253 7	0.345 9	171.3
C(4AB)-H...O(1BA)	0.093 0	0.253 7	0.345 9	171.3

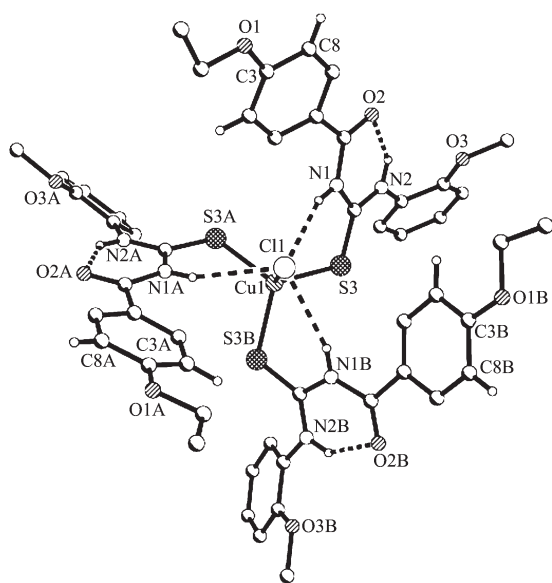
2 结果与讨论

2.1 晶体结构

由图 1 可以看出,在标题化合物分子中,每个铜离子都与来自 3 个不同硫脲分子中的硫原子及 1 个氯离子配位,且从表 2 中可以看出,Cu-S 键长(0.229 84 nm)稍短于 Cu-Cl 键长(0.238 52 nm),S-Cu-S 夹角均为 109.01° ,S-Cu-Cl 夹角均为 109.93° ,由此说明铜离子与 3 个硫原子和 1 个氯离子形成了

稍为畸变的四面体型配位。每个硫脲分子中 2 个苯环不在同一平面内,存在 22.7° 二面角。整个分子就如同一个以 Cu-Cl 键为轴,分别以 3 个硫脲分子为叶片的旋转着的风车,而分子内氢键 N(2)-H...O(2) 及 N(1)-H...Cl(1) 的形成又在配合物分子中增加了 3 个稳定的六元环 C9-N1-C10-N2-H2-O2 及 3 个畸变的六元环 N1-H1-Cl-Cu-S-C10,这无疑又进一步增加了整个分子构型的稳定性。

在配合物晶体中,分子间又通过 $\pi-\pi$ 堆积作用

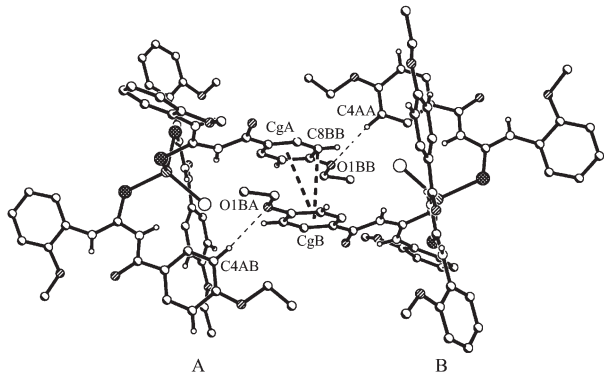


Symmetry code: A: $1-y, -1+x-y, z$; B: $2-x+y, 1-x, z$

图 1 配合物的分子结构及分子内氢键

Fig.1 Molecular structure of the complex and intramolecular hydrogen bonds

及分子间氢键进行了自组装,如图 2 所示,配合物分子 B 中一个与乙氧基相连的苯环中心 Cg(B)与另一分子 A 中相应苯环上的碳原子 C(8BB)之间距离为 0.345 5 nm,且 Cg(A)-Cg(B)-C(8BB)之间夹角为 25.4°,说明这 2 个与乙氧基相连的苯环间存在 π - π 堆积作用,另外,伴随着这个 π - π 堆积作用在 A、B 分子间还存在 2 个分子间氢键 C(4AA)-H $\cdots$ O(1BB)和 C(4AB)-H $\cdots$ O(1BA),氢键数据见表 3。这样,配合物分子间就通过相伴出现的 1 个 π - π 堆积作用和 2 个分子间氢键在一个方向上自组装成链状超分子。但是,如图 1 中所示每个配合物分子中都有 3 个跟乙氧基相连的苯环,且这 3 个苯环两两接近垂



Symmetry code: AA: $2-y, x-y, z$; AB: $1-y, -1+x-y, z$; BA: $2/3+x-y, -2/3+x, 1/3-z$

图 2 配合物分子间氢键及 π - π 作用

Fig.2 Intermolecular hydrogen bonds and π - π stacking

直,其二面角分别为 88.4°、91.6°和 88.4°,而每个跟乙氧基相连的苯环都会与相邻分子产生如图 2 所示作用,这样配合物分子就会沿 3 个接近垂直的方向不断延伸,从而将化合物组装成一个具有三维网状的超分子结构,如图 3 所示。

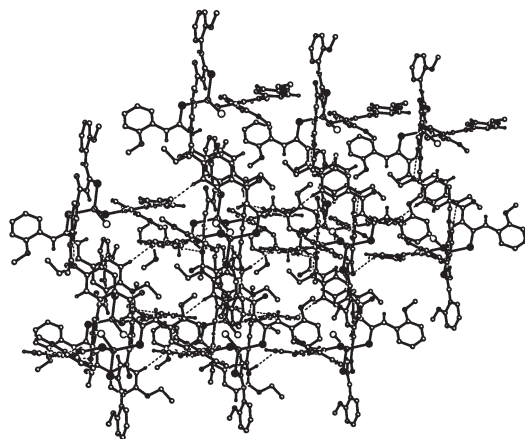


图 3 通过分子间氢键及 π - π 作用组装的三维网状超分子

Fig.3 Three-dimensional netlike supramolecule by hydrogen bonds and π - π stacking

2.2 红外光谱分析

IR 光谱表明,配合物与苯基相连的 N-H 伸缩振动峰 $\nu=3219\text{ cm}^{-1}$,与配体($\nu=3222\text{ cm}^{-1}$)相比变化不大,而与羰基相连的 N-H 伸缩振动峰 $\nu=3132\text{ cm}^{-1}$ 相对于配体($\nu=3174\text{ cm}^{-1}$)则产生明显移动,可能是配合物中该 N-H 质子与 Cl 形成分子内氢键的缘故。在配合物中,C=O 伸缩振动峰为 1671.01 cm^{-1} ,与配体($\nu=1669\text{ cm}^{-1}$)相比变化不大,而 C=S 伸缩振动峰则出现在 1352 cm^{-1} ,比配体红移了 12 cm^{-1} ,说明该配体是通过 S 原子与 Cu(I)配位的,而氧原子没有参与配位,这与晶体结构一致。

2.3 热重分析

图 4 为配合物在 N_2 气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度测定的热重曲线(TG-DTG),结果表明:化合物的分解主要分为 3 个阶段,第一阶段在 $183\sim 246\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,质量损失为 44.04%,在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重速率最大,相当于失去 1.5 个 HL 分子(理论值为 45.41%)。第二阶段的失重温度范围为 $246\sim 292\text{ }^\circ\text{C}$,失重率为 29.53%,与失去 1 个 HL 分子的理论失重值 30.31%相吻合。从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 后失重速率缓慢,直到配体分子完全燃烧,到 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 配合物还没有完全分解,剩余 8.20%,根据理论推测残余物可能是铜的氧化物或硫化物,但具体成分还需要进一步测定。

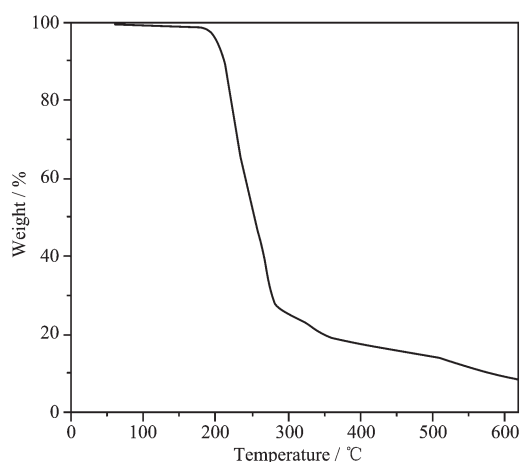


图 4 配合物的热重曲线

Fig.4 TG-DTG curve of the complex

参考文献:

- [1] WEI Tai-Bao(魏太保), CHENG Ji-Chou(陈继畴), WANG Xiu-Chun(王秀春). *Chinese Chemical Journal of Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1992**,**13**(9): 1217~1221
- [2] Missbach M. WO 9514685, **1995**. [Chem. Abstr. 1995,123, 169640]
- [3] Dominguez M, Antico E, Beyer L, et al. *Polyhedron*, **2002**, **21**:1429~1427
- [4] Koch K R. *Coordination Chemistry Reviews*, **2001**,**216**~**217**: 473~488
- [5] Criado J J, Fernandez E R, Garcia E. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1998**,**69**:113~119
- [6] Freedmann T B, Loehr J S, Loehr T M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**,**98**:2809~2811
- [7] ZHANG You-Ming(张有明), CAO Cheng(曹成), WEI Wei(魏薇), et al. *Chinese Journal of Chemistry(Zhongguo Huaxue)*, **2007**,**25**:709~713
- [8] WU Fang-Ying(吴芳英), WEN Zhen-Chang(温珍昌), JANG Yun-Bao(江云宝). *Progress in Chemistry(Huaxue Jinzhan)*, **2004**,**16**:776~784
- [9] ZHANG You-Ming(张有明), XU Wei-Xia(徐维霞), LI Man-Lin(李满林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(12):1815~1820
- [10] LI Qi(李奇), SHI Mei(石梅), MAI Song-Wei(麦松威). *Progress in Natural Science(Ziran Kexue Jinzhan)*, **2002**,**12**(3):225~231
- [11] Xian L, Wei T B, Zhang Y M. *J. Coord. Chem.*, **2004**,**57**(6): 453~456
- [12] Bourne S A, Hallale O, Koch K R. *Crystal Growth & Design*, **2005**,**5**(1):307~312
- [13] WANG Jun(王军), BEI Feng-Li(卑凤利), LI Ren-Yu(李人宇), et al. *Chinese Journal of Organic Chemistry(Youji Huaxue)*, **2004**,**24**(5):550~553
- [14] Gale P A, Light M E, Quesada R. *Polyhedron*, **2006**,**25**:901~909
- [15] LIN Qi(林奇), WEI Tai-Bao(魏太保), YAO Hong(姚虹). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(2):159~164
- [16] HU Jin-Han(胡京汉), XU Wei-Xia(徐维霞), WEI Tai-Bao(魏太保). *Spectroscopy and Spectral Analysis(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2007**,**27**(6):1172~1175
- [17] Hu J H, Li D S, Cao C, et al. *Acta Cryst.*, **2006**,**E62**:3418~3419