

## 含羧基双席夫碱及其铜(II)配合物的合成、晶体结构及其性质

梁楚欣<sup>1</sup> 刘 峥<sup>\*,1</sup> 梁秋群<sup>1</sup> 唐 群<sup>\*,1</sup> 李海莹<sup>1</sup> 黄何香<sup>1</sup> 张淑芬<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>桂林理工大学化学与生物工程学院,电磁化学功能物质广西区重点实验室,桂林 541004)

(<sup>2</sup>大连理工大学精细化工重点实验室,大连 116024)

**摘要:**利用邻羧基苯甲醛分别与1,3-丙二胺和乙二胺进行缩合得到邻羧基苯甲醛缩1,3-丙二胺双席夫碱(L1)和邻羧基苯甲醛缩乙二胺双席夫碱(L2)。以L1和L2为配体,分别与一水合乙酸铜在无水甲醇中通过溶剂热反应得到2个铜(II)配合物[Cu(L1)(CH<sub>3</sub>OH)](1)和[Cu<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>·</sub>2H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH(2),其中邻苯二甲酸单甲酯缩乙二胺双席夫碱(L)为配体L2与甲醇发生加成反应形成的新配体。通过X射线单晶衍射法、红外光谱、元素分析、紫外光谱、荧光光谱、热重分析等测试手段对其进行结构表征与性质研究。单晶结构分析表明:L2为邻羧基苯甲醛缩乙二胺双席夫碱配体,属单斜晶系,I2/a空间群。配合物1属正交晶系,Pbca空间群,Cu(II)与一个双席夫碱L1配体和一个甲醇分子配位,形成五配位的四方锥[CuO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]构型。配合物2属三斜晶系,P1空间群,Cu(II)与配体L的2个氮原子和3个氧原子配位,形成五配位的扭曲三角双锥[CuO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]构型,并通过羧基氧原子桥连形成双核铜结构。

**关键词:** 双席夫碱; 铜配合物; 晶体结构; 荧光性质; 热稳定性

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)07-1130-09

DOI:10.11862/CJIC.2019.154

## Syntheses, Crystal Structures and Properties of Bis-Schiff Bases Containing Carboxyl and Their Copper(II) Complexes

LIANG Chu-Xin<sup>1</sup> LIU Zheng<sup>\*,1</sup> LIANG Qiu-Qun<sup>1</sup> TANG Qun<sup>\*,1</sup>

LI Hai-Ying<sup>1</sup> HUANG He-Xiang<sup>1</sup> ZHANG Shu-Fen<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, Guilin, Guangxi 541004, China)

(<sup>2</sup>Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

**Abstract:** Based on *o*-carboxybenzaldehyde-1,3-diaminopropane bis-Schiff base (L1) and *o*-carboxybenzaldehyde-ethylenediamine bis-Schiff base (L2), two copper(II) complexes, namely [Cu(L1)(CH<sub>3</sub>OH)] (1) and [Cu<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>·</sub>2H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH (2), have been prepared by solvothermal synthesis method, where methyl phthalate ethylenediamine bis-Schiff base (L) was formed by the addition reaction of ligand L2 with methanol. The crystal structure of ligand L2 and complex 1, 2 was characterized by X-ray single crystal diffraction. The structural analysis indicates that L2 is *o*-carboxybenzaldehyde ethylenediamine bis-Schiff base ligand, which belongs to monoclinic system, I2/a space group. Complex 1 belongs to the orthorhombic system, Pbca space group, and Cu(II) is coordinated with the bis-Schiff base ligand L1 and a methanol molecule to form a penta-coordinated tetragonal [CuO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>] configuration. Complex 2 belongs to the triclinic system, P1 space group, and Cu(II) is coordinated with two nitrogen atoms and three oxygen atoms of the ligand L to form a penta-coordinated twisted triangular bipyramidal [CuO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>] configuration, and the di-nuclear copper structure is formed by bridging a carboxyl oxygen atom. Complexes 1, 2 both have a 3D structure construed by highly stable hydrogen bonds. The structure characterization and properties of ligands L1, L2 and

收稿日期:2018-10-08。收修改稿日期:2019-04-24。

广西自然科学基金(No.2016GXNSFAA380109)、国家自然科学基金(No.21501033)和‘广西特聘专家’专项经费(No.2401007012)资助项目。

\*通信联系人。E-mail:lisa4.6@163.com,tangq@glut.edu.cn

complexes **1**, **2** were studied by IR, elemental analyses, UV, fluorescence and thermogravimetry. The results indicate that bis-Schiff base L1, L2 and complexes **1**, **2** have good fluorescence properties and thermal stability. Moreover, complexes **1** and **2** showed strong fluorescence emission at 327 and 323 nm, respectively. CCDC: 1817370, L2; 1817376, **1**; 1817317, **2**.

**Keywords:** Schiff base; copper complex; crystal structure; fluorescence property; thermal stability

1864年,Schiff Hugo首次合成了具有亚甲胺基(-CR=N-)的物质,并提出了席夫碱的概念<sup>[1]</sup>。席夫碱相对于其它有机化合物来说,较易合成。只要选择各种含有氨基和羧基的化合物,改变连接的取代基,便可开拓出许多结构多变、性能不一的席夫碱。席夫碱易于过渡金属离子、碱土金属离子等发生反应,形成结构多样的配合物。席夫碱及其配合物因具有多样的结构和良好的抗菌、抗氧化、抗病毒等活性,在化学催化<sup>[2-3]</sup>,生物医药<sup>[4-5]</sup>,功能材料<sup>[6-7]</sup>和分析化学<sup>[8-9]</sup>等多个领域具有广泛的应用前景。双席夫碱中含有共轭大π键,电子云分布均匀和离域程度较高,因此其分子结构稳定。由于双席夫碱结构中配位原子较多且配位的骨架可旋转,因此是一种优良的有机配体。通过调控双席夫碱结构中的O、S、N等活性位点,能与过渡金属离子形成不同的配位结构模式,从而得到新颖的具有稳定配位模式的配合物。因此,不断合成结构新颖的双席夫碱及其配合物并开发其新的应用领域具有重要的意义。近年来,双席夫碱铜配合物因其具有可变的化合价,可参与电子传递和氧化还原过程,在生物标记、电化学传感和电化学分析等方面具有良好的潜在应用而广受科研工作者关注<sup>[10-11]</sup>。

我们将邻羟基苯甲醛分别与1,3-丙二胺和乙二胺缩合,合成了邻羧基苯甲醛缩1,3-丙二胺双席夫碱(L1)和邻羧基苯甲醛缩乙二胺双席夫碱(L2),并利用这2个双席夫碱作为配体合成了一个单核铜(II)配合物[Cu(L1)(CH<sub>3</sub>OH)] (**1**)和一个双核铜(II)配合物[Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH (**2**)。对配体L2、配合物**1**和**2**的晶体结构进行了表征,并对合成的双席夫碱配体及其铜(II)配合物的光谱特征和热稳定性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

邻羧基苯甲醛、1,3-丙二胺、乙二胺、冰醋酸、无水甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、一水合乙酸铜、苯甲酸、过氯酸四丁基铵、氯化钾、铁氰化钾、磷酸氢

二钠、十二水磷酸二氢钠、氢氧化钠、硫酸、溴化钾等均为分析纯试剂,购于上海阿拉丁试剂有限公司,使用时未经纯化。

采用Agilent Technologies G8910A单晶衍射仪测定晶体结构,Perkin-Elmer 240Q元素分析仪测定元素含量(C,N,H),Shimadzu FTIR-8400型傅立叶红外光谱仪(采用KBr压片)测定席夫碱及其配合物的红外光谱,TU-1901型双光束紫外-可见分光光度计测定席夫碱及其配合物的紫外-可见光谱,F-4600型荧光光谱仪测定荧光性质,SDT-Q600型同步TGA/DSC分析仪进行热重分析。

### 1.2 配体的合成

邻羧基苯甲醛缩1,3-丙二胺双席夫碱(L1):将邻羟基苯甲醛(1.500 0 g,10.0 mmol)和无水甲醇(10 mL)加入到100 mL三口烧瓶中,磁力搅拌一段时间得到无色透明清液;再将1,3-丙二胺(0.370 0 g,5.0 mmol)溶入无水甲醇(5 mL)中,快速滴加到上述清液中,再向三口烧瓶中加入冰醋酸(0.15 mL)作为催化剂,反应全程氮气保护。继续加热至50 °C,水浴回流均匀搅拌4 h后,生成大量白色沉淀,趁热过滤并用无水甲醇(10 mL×3)洗涤,真空干燥,即得到L1白色粉末,产率为75%。m.p. 122.0~124.0 °C。元素分析理论值按C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计算(%):C,65.03;N,7.58;H,5.73。实测值(%):C,65.10;N,7.23;H,5.78。L1的晶体结构见图S1(Supporting Information),晶体学数据见表S1,部分键长和键角见表S2。

邻羧基苯甲醛缩乙二胺双席夫碱(L2):合成方法与配体L1类似,将1,3-丙二胺(0.370 0 g,5.0 mmol)换成乙二胺(0.300 0 g,5.0 mmol),合成得到L2白色粉末,产率为92%,m.p. 131.0~135.0 °C。取产物(0.1 g,0.1 mmol)溶于DMF(5 mL)中,全部溶解后转移至试管,再将乙腈(5 mL)沿试管壁慢慢滴加到溶液中,封好试管,在阴暗处静置3 d,得到白色块状晶体。元素分析理论值按C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>计算(%):C,66.65;N,8.63;H,4.98。实测值(%):C,66.53;N,8.72;H,4.86。

### 1.3 配合物的合成

配合物[Cu(L1)(CH<sub>3</sub>OH)] (**1**)：将配体L1(0.067 6 g, 0.2 mmol)溶于无水甲醇(5 mL), 室温磁力搅拌下, 缓慢滴加一水合乙酸铜(0.039 9 g, 0.2 mmol)的无水甲醇(5 mL)溶液, 搅拌1 h后, 转入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在100 ℃下加热2 h, 缓慢冷却至室温, 将反应釜内的物质过滤、洗涤、真空干燥24 h, 得到0.006 5 g蓝色片状晶体。产率为7.49%(基于Cu计算)。元素分析理论值按C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计算(%): C, 55.61; N, 6.48; H, 4.68。实测值(%): C, 55.57; N, 6.53; H, 4.61。配合物**1**易溶于DMF, 不溶于丙酮、乙醇和水。

配合物[Cu<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH] (**2**)：合成方法与配合物**1**类似, 将L1(0.067 6 g, 0.2 mmol)换成L2(0.064 8 g, 0.2 mmol), 合成得到0.055 8 g蓝色片状晶体。产率为28.53%(基于L2计算)。元素分析理论值按C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>15</sub>计算(%): C, 50.87; N, 5.79; H,

5.42。实测值(%): C, 50.62; N, 5.74; H, 5.37。配合物**2**可溶于DMF, 不溶于乙醇和水。

### 1.4 晶体结构的测试

选取直径大约为0.1~0.4 mm的晶体, 利用Agilent Technologies G8910A单晶衍射仪, 在温度为293(2) K下采用Mo K $\alpha$ 辐射( $\lambda=0.071\text{073 nm}$ ),  $\varphi$ - $\omega$ 扫描的方式来收集晶体的衍射点数据。使用CryAlis pro程序还原原始数据, 全部数据均进行Lp因子校正和经验吸收校正<sup>[12]</sup>。先用SHLEXS中的直接法解出粗结构, 再用SHLEXL程序对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修。所有氢原子坐标均由理论加氢而得<sup>[13-14]</sup>。由于配合物**2**的溶剂分子高度无序, 故采用SQUEEZE程序将它们滤去<sup>[15]</sup>。有关晶体学数据列于表1中, 主要键长和键角列于表2中。

CCDC: 1817370, L2; 1817376, **1**; 1817317, **2**。

表1 双席夫碱L2、铜配合物**1**和**2**的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for bis-Schiff base L2, copper complexes **1** and **2**

	L2	<b>1</b>	<b>2</b>
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>15</sub>
Formula weight	324.33	431.92	967.97
Crystal size / mm	0.35×0.22×0.18	0.35×0.21×0.11	0.37×0.24×0.20
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	I2/a	Pbca	P $\bar{1}$
a / nm	1.368 99(8)	1.021 87(15)	1.258 01(13)
b / nm	0.702 49(5)	1.351 74(10)	1.263 46(17)
c / nm	1.602 03(10)	2.665 6(7)	1.641 49(12)
$\alpha$ / (°)			94.794(8)
$\beta$ / (°)	101.264(5)		97.180(7)
$\gamma$ / (°)			118.175(12)
V / nm <sup>3</sup>	1.510 99(16)	3.682 0(12)	2.251 3(5)
F(000)	680	1 784	932
Z	4	8	2
$D_c$ / (g·cm <sup>-3</sup> )	1.426	1.558	1.327
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.102	1.222	1.005
$\theta$ range / (°)	4.0~27.1	3.4~25.0	2.4~27.4
Reflection, independent reflection	4 292, 1 348	20 426, 3 233	14 526, 7 856
Observed reflection [ $I>2\sigma(I)$ ]	942	2 764	4 642
$R_{\text{int}}$	0.041	0.030	0.081
$R_1$ [ $I>2\sigma(I)$ ]	0.060	0.076	0.110
wR <sub>2</sub> (all data)	0.178	0.137	0.295
GOF	1.10	0.93	1.06
( $\Delta\rho$ ) <sub>max</sub> , ( $\Delta\rho$ ) <sub>min</sub> / (e·nm <sup>-3</sup> )	500, -570	640, -450	940, -880

表 2 双席夫碱 L2、铜配合物 1 和 2 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for bis-Schiff base L2, copper complexes 1 and 2

L2					
O1-C1	0.122 1(3)	C3-C4	0.137 4(4)	C2-C1	0.146 8(4)
O2-C1	0.134 4(3)	C5-C4	0.139 5(4)	C2-C3	0.138 9(4)
O2-C8	0.151 9(3)	C6-C5	0.138 5(4)	C7-C8	0.150 6(4)
N1-C8	0.140 0(4)	C7-C2	0.137 8(4)	C9-C9A	0.151 9(6)
N1-C9	0.146 1(4)	C7-C6	0.138 8(4)		
O1-C1-O2	121.8(3)	C3-C2-C1	129.9(3)	C6-C5-C4	121.1(3)
O1-C1-C2	129.1(3)	C3-C4-C5	121.2(3)	C7-C2-C1	108.4(3)
O2-C1-C2	109.1(2)	C4-C3-C2	117.4(3)	C7-C8-O2	101.5(2)
N1-C8-O2	113.2(2)	C5-C6-C7	117.5(3)	C1-O2-C8	110.9(2)
N1-C8-C7	114.3(2)	C6-C7-C8	128.9(3)	C2-C7-C6	121.0(3)
N1-C9-C9A	114.4(3)	C8-N1-C9	118.5(3)	C7-C2-C3	121.7(3)
C2-C7-C8	110.1(2)				
1					
Cu1-O4	0.194 9(4)	Cu1-O5	0.229 7(5)	C7-C1	0.149 7(9)
Cu1-O2	0.192 6(4)	C6-C1	0.142 0(8)	N1-C19	0.149 7(8)
Cu1-N1	0.197 1(5)	O1-C7	0.123 2(7)	N1-C8	0.126 9(8)
Cu1-N2	0.200 2(5)	N2-C17	0.147 6(8)	N2-C16	0.124 5(8)
O4-Cu1-N1	173.2(2)	O2-Cu1-N1	90.81(18)	N1-Cu1-N2	83.5(2)
O4-Cu1-N2	91.57(19)	O2-Cu1-N2	168.1(2)	N1-Cu1-O5	96.5(2)
O4-Cu1-O5	88.63(18)	O2-Cu1-O5	96.37(18)	N2-Cu1-O5	94.7(2)
O2-Cu1-O4	93.10(18)				
2					
Cu1-O1	0.197 4(6)	Cu1-N1	0.199 6(8)	Cu1-N2	0.200 3(7)
Cu1-O3	0.194 0(7)	Cu1-O1A	0.222 6(6)	O1-Cu1A	0.222 6(6)
Cu2-O7	0.195 1(7)	Cu2-O7B	0.226 4(6)	Cu2-N3	0.203 5(7)
Cu2-N4	0.200 8(7)	Cu2-O9	0.197 1(6)	O7-Cu2B	0.226 4(6)
O7-Cu2-O7B	79.2(3)	N3-Cu2-O7B	110.4(3)	O9-Cu2-N3	158.7(3)
O7-Cu2-N3	92.4(3)	N4-Cu2-O7B	94.4(3)	O9-Cu2-N4	93.5(3)
O7-Cu2-N4	172.3(3)	N4-Cu2-N3	85.8(3)	Cu2-O7-Cu2B	100.8(3)
O7-Cu2-O9	91.0(3)	O9-Cu2-O7B	91.0(3)	O1-Cu1-O1A	78.1(2)
O1-Cu1-N1	94.0(3)	O1-Cu1-N2	173.5(3)	N1-Cu1-O1A	111.7(3)
N1-Cu1-N2	85.0(3)	O3-Cu1-O1A	90.5(3)	O3-Cu1-O1	89.8(3)
O3-Cu1-N1	157.8(3)	O3-Cu1-N2	93.5(3)	N2-Cu1-O1A	96.4(3)
Cu1-O1-Cu1A	102.0(2)				

Symmetry codes: A:  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$  for L2; A:  $-x+2, -y+1, -z$ ; B:  $-x+2, -y+2, -z+1$  for 2

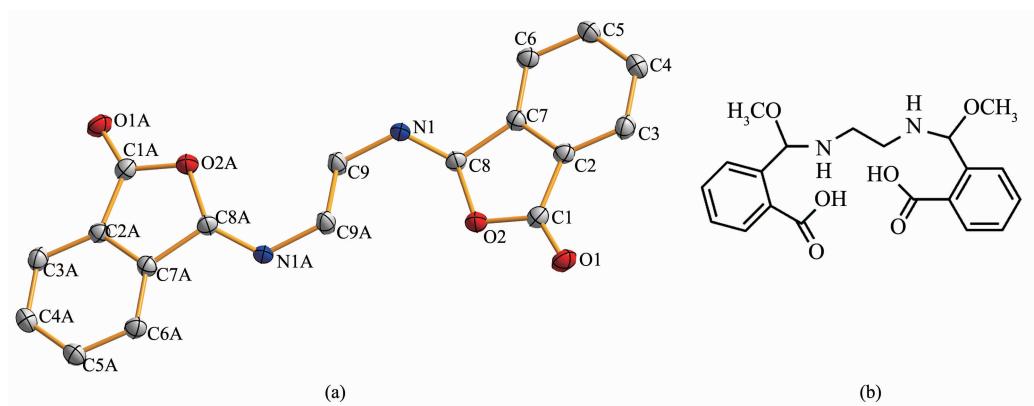
## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

#### 2.1.1 配体 L2 的结构

配体 L2 的晶体结构属于单斜晶系,  $I2/a$  空间

群。双席夫碱配体 L2 是由 1 个乙二胺分子和 2 个邻羧基苯甲醛分子缩合脱去 2 个水分子得到(图 1a)。由于反应条件的特异性, 邻羧基苯甲醛缩乙二胺双席夫碱中的 C=N 双键与邻位-COOH 反应成环, 形成了一个新型对称四环化合物<sup>[16]</sup>。C-O 键长处



Ellipsoid probability: 30%; H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: A:  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$

图 1 (a) 配体 L2 的分子结构椭球图; (b) 配体 L 的结构

Fig.1 (a) Molecular structure ellipsoid of L2; (b) Structure of L

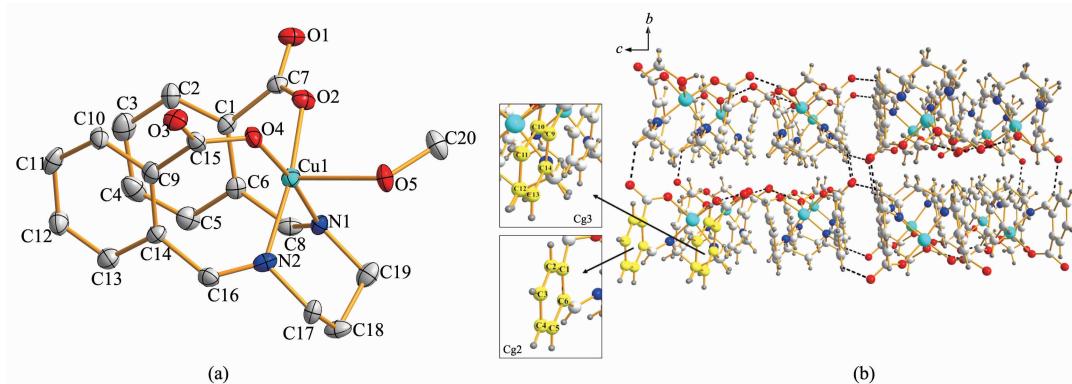
于 0.151 9(3) nm, 属于正常键长范围<sup>[17]</sup>。在配体 L2 的结构中, 相邻分子之间通过 C-H…O 氢键(苯环上的氢与相邻分子羰基上的氧原子)作用和  $\sigma \cdots \pi$  超共轭作用, 堆垛成三维结构<sup>[18]</sup>。当配体 L2 溶于无水甲醇溶液, 在 100 ℃加热, 反应釜自身压力的条件下, 1 个 L2 分子可与 2 个甲醇分子发生加成反应, L2 中的 C-O 键断裂开环, 甲氧基进攻 C 原子后形成配体邻苯二甲酸单甲酯缩乙二胺双席夫碱 L (图 1b)。

### 2.1.2 配合物 1 的结构

配合物 1 属于正交晶系, *Pbca* 空间群。每个不对称单元由 1 个独立中心离子 Cu(II), 1 个(L1)<sup>2-</sup>配体和 1 个配位甲醇分子构成(图 2a)。每个 Cu(II) 离子是五配位的, 它与配体 L1 的 2 个羧酸基团的 2 个氧原子(O2, O4)和 2 个氮原子(N1, N2), 以及 1 个配位甲醇分子的氧原子(O5)配位, 形成了一个[CuO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]四方锥几何构型。配位原子 N1、N2、O2、O4 与中心

Cu(II) 离子形成的键角之和为 358.98°, 接近理想的 360°, 说明这 4 个配位原子处于四方锥的赤道平面, 且共面性好<sup>[19]</sup>。配位键 Cu-O 键长处于 0.192 6~0.229 7 nm 之间, Cu-N 键长处于 0.197 1~0.200 2 nm 之间, 与已报道配合物的 Cu-X(X=O,N) 键长(0.194 3~0.262 9 nm)范围一致<sup>[20]</sup>。键角 O-Cu-X(X=O,N) 处于 88.63(18)°~173.2(2)°, 都在正常的范围内<sup>[21~23]</sup>。由图 2a 可知, 配体 L1 以典型的席夫碱结构与中心 Cu(II) 离子配位, 而不是以四环化合物结构形式参与配位, 这可能与在金属 Cu(II) 离子存在条件下, 四环化合物结构发生开环反应有关。

从三维堆积图(图 2b)可以看出, 相邻分子之间通过 C-H…O 分子间氢键, 层与层之间通过  $\pi \cdots \pi$  作用和分子间作用力共同作用下, 有序堆积形成了三维结构<sup>[24]</sup>。通过 Platon 软件计算得到,  $\pi \cdots \pi$  共轭作用是 Cg(2) 环(由 C1-C2-C3-C4-C5-C6 组成的苯环)与 Cg(3) 环(由 C9-C10-C11-C12-C12-C14 组成的苯



Ellipsoid probability: 30%; H atoms are omitted for clarity

图 2 配合物 1 的晶体结构: (a) 分子结构椭球图; (b) 沿 *a* 轴的三维堆积图

Fig.2 Crystal structure of complex 1: (a) Molecular structure ellipsoid; (b) 3D packing diagram along *a* axis

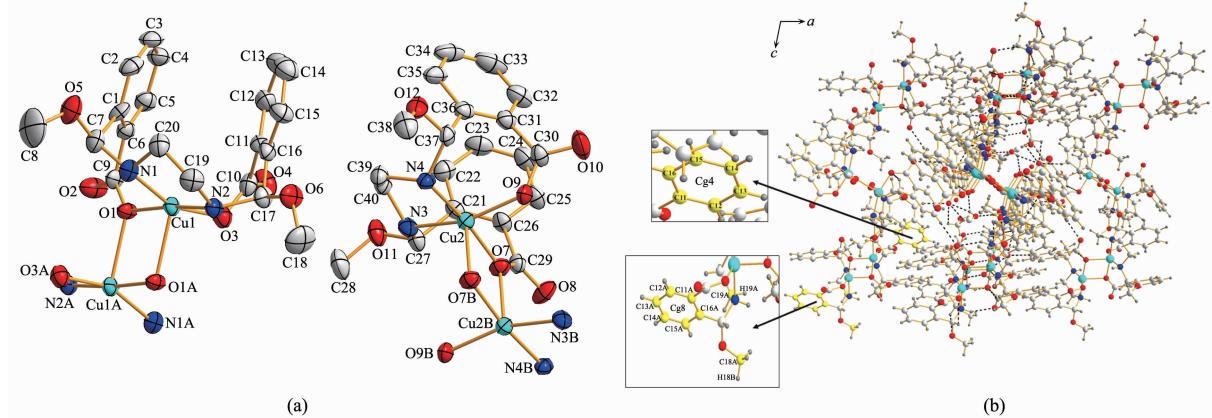
环)之间的作用,其中,Cg(2)环的质心坐标为:10.019,3.847,14.646,Cg(3)环的质心坐标为:10.329,3.972,18.527,环中心之间的距离为0.389 5 nm,Cg(2)环与Cg(3)环之间的二面角为7.3°。

### 2.1.3 配合物2的结构

配合物2为双核铜(II)配合物结构,属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物2中一个不对称单元由2个独立的金属离子Cu(II)和2个L配体、及2个客体水分子和1个客体甲醇分子构成(图3a)。如图3a所示,每个Cu(II)离子均展示了相同的五配位环境,呈中心对称,Cu1离子分别与来自同一个配体(L)的2个氮原子(N1,N2),羧基上2个氧原子(O1,O3)和来自另一个配体(L)羧基上的氧原子(O1A)配位。配位原子N2,O1,O1A(Symmetry codes:A:-x+2,-y+1,-z)与中心Cu1离子形成的键角之和为348.0°,表明3个配位原子位于一个近似的平面内,O3原子和N1原子位于三角双锥的2个顶点,形成了一个扭曲的 $[\text{CuO}_3\text{N}_2]$ 三角双锥几何构型<sup>[25]</sup>。配位键Cu-O(0.194 0~0.226 4 nm),Cu-N(0.199 6~0.203 5 nm)均在正常的

键长范围,O1-Cu1-O1A,Cu1-O1-Cu1A(Symmetry codes:A:-x+2,-y+1,-z)键角分别为78.1(2)°、102.0(2)°,其余键角O-Cu-O处于78.1(2)°~91.0(3)°,N-Cu-N处于85.0(3)°~85.8(3)°,均在正常范围内<sup>[21-22]</sup>。

从三维堆积图(图3b)可以看出,同一个分子上羧基的2个氧原子与相邻游离的甲醇分子以C-H···O分子间氢键相连,相邻分子之间也在C-H···O分子间氢键、 $\sigma\cdots\pi$ 超共轭作用和范德华力共同作用下,有序地堆积排列,形成了三维结构。通过Platon软件计算得到 $\sigma\cdots\pi$ 超共轭作用是C18A-H18B与Cg(8)环(由C11A-C12A-C13A-C14A-C15A-C16A组成的苯环)之间的作用,C19A-H19A与Cg(4)环(由C11-C12-C13-C14-C15-C16组成的苯环)之间的作用。其中,Cg(4)环的质心坐标为:5.241 96,3.782 37,3.007 13,Cg(8)环的质心坐标为:3.442 69,1.499 48,9.506 77,H18B到Cg(8)环中心的距离为0.296 0 nm(Symmetry codes:1-x,1-y,1-z),H19A到Cg(4)环中心的距离为0.300 0 nm(Symmetry codes:1-x,1-y,1-z)。



Ellipsoid probability: 30%; H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: A: -x+2, -y+1, -z; B: -x+2, -y+2, -z+1

图3 配合物2的晶体结构: (a) 分子结构椭球图; (b) 沿b轴的三维堆积图

Fig.3 Crystal structure of complex 2: (a) molecular structure ellipsoid; (b) 3D packing diagram along b axis

### 2.2 红外光谱分析

利用日本岛津Shimadzu FTIR-8400型红外谱仪,以KBr压片,在4 000~400 cm<sup>-1</sup>范围内测定了配体L1、L2和配合物1、2的红外光谱(图4)。如图4(a)、4(b)所示,1 629和1 607 cm<sup>-1</sup>分别是配体L1、L2结构中N-H的弯曲振动吸收峰,871和849 cm<sup>-1</sup>分别是L1、L2中N-H的摇摆振动吸收峰,3 457和3 336 cm<sup>-1</sup>分别是L1、L2中N-H伸缩振动吸收峰,742和758 cm<sup>-1</sup>分别是L1、L2中苯环的C-H键面外弯曲振动特征吸收峰,1 759和1 721 cm<sup>-1</sup>分别为羧

基和酯的C=O伸缩振动吸收峰,而图4(a)中,1 204 cm<sup>-1</sup>是羧基C-O的伸缩振动吸收峰,证明了L1中存在羧基。1 159和1 098 cm<sup>-1</sup>分别是L1、L2中酯的C-O伸缩振动吸收峰,证明了L1、L2中存在酯基。2 934 cm<sup>-1</sup>是烷烃sp<sup>3</sup>C-H键的伸缩振动吸收峰,1 463 cm<sup>-1</sup>是亚甲基-CH<sub>2</sub>的弯曲振动吸收峰。

如图4(c)所示,1 607 cm<sup>-1</sup>是C=N的伸缩振动吸收峰,可能是因为在铜离子存在的情况下,配体L1发生开环反应,重新生成C=N和COOH,配体以C=N双键中的氮原子与铜离子配位。1 643 cm<sup>-1</sup>归

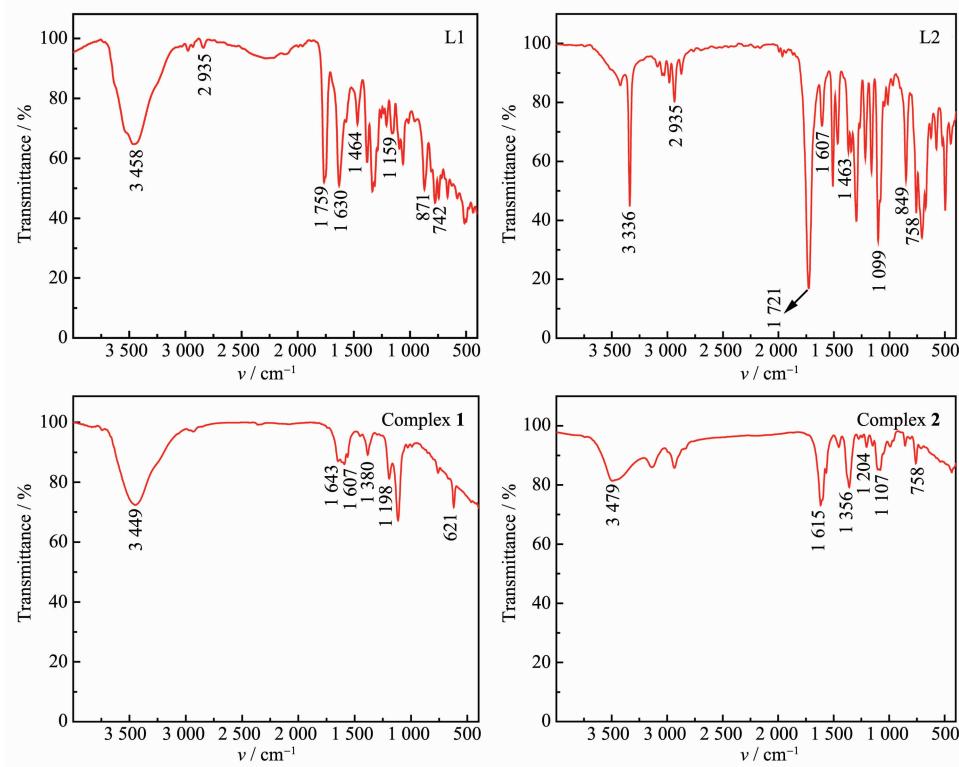


图4 双席夫碱及其铜配合物的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of bis-Schiff bases and their copper complexes

属为羧基 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1 198 cm<sup>-1</sup> 归属为羧基 C-O 的伸缩振动吸收峰, 与配体 L1 相比, 均发生了一定的红移, 这可能是因为配体中的 COOH 与金属离子发生了配位, 使配体分子周边的电子云密度发生了改变而造成的。如图 4(d)所示, 1 615 cm<sup>-1</sup> 是 N-H 的弯曲振动吸收峰, 与配体 L2 相比, 发生了蓝移, 这表明 N-H 中氮原子与金属铜离子发生了配位。1 204 cm<sup>-1</sup> 是羧基 C-O 的伸缩振动吸收峰, 1 106 cm<sup>-1</sup> 是伯烷基醚  $sp^3$  C-O 键的伸缩振动吸收峰。

### 2.3 紫外-可见光谱分析和荧光分析

在室温条件下测试了配体 L1、L2 和配合物 1、2 (以稀释法配制, 被测样品溶液浓度为 10 μmol·L<sup>-1</sup>) 以 DMF 为参比液的紫外-可见光谱。如图 5 所示, 配体 L1、L2 及其铜配合物 1、2 均在 270 nm 左右出现一个吸收峰, 根据分子结构分析, 可归属为苯环上发生  $\pi-\pi^*$  跃迁的 B 带<sup>[26]</sup>。

在室温下测试了配体 L1、L2 和配合物 1、2 (以稀释法配制, 被测样品溶液浓度为 10 μmol·L<sup>-1</sup>) 以 DMF 为参比液的荧光发射光谱。如图 6 所示, 配体 L1、L2 及其铜配合物 1、2 结构中均含有苯环共轭  $\pi$  键, 容易发射荧光, 其中配体 L1、L2 的最大发射波长分别为 333 和 327 nm, 其激发波长分别为 299 和

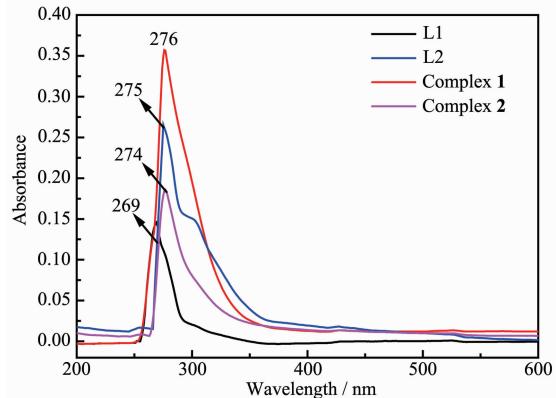


图5 双席夫碱及其铜配合物的紫外-可见光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of bis-Schiff bases and their copper complexes

305 nm, 而配合物 1、2 的最大发射波长分别为 327 和 323 nm, 其激发波长分别为 310 和 324 nm。

配体 L1、L2 的发射荧光可归因于配体  $\pi-\pi^*$  电子转移跃迁, 而配合物 1、2 发射荧光可归因于配体与金属离子之间发生 LMCT 或 MLCT 的电子转移跃迁或配体  $\pi-\pi^*$  电子转移跃迁<sup>[27-28]</sup>。配合物和配体相比, 其发射波长均发生不同程度的蓝移, 可能是因为配体与金属离子配位后, 导致 HOMO-LUMO 能级差增大<sup>[29]</sup>。配合物 1 的荧光强度较其对应的配体变化

不明显,可能是因为金属离子配位后并没有对配体的共轭程度产生较大的影响<sup>[30]</sup>。配合物 **2** 的荧光强度较 L2 有明显的降低,荧光强度减弱的原因,一方面可能是形成双核铜配合物后,增加了-COOR 吸电子基团,使荧光强度明显降低<sup>[31]</sup>,另一方面可能是由于开环作用,配体 L 的共轭程度减低,使荧光强度减弱。

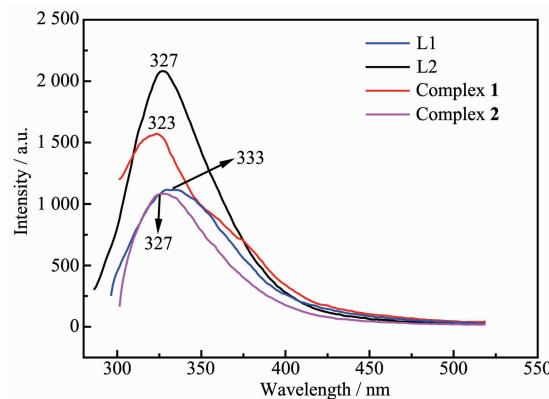


图 6 双席夫碱及其铜配合物的荧光发射光谱  
Fig.6 Fluorescence emission spectra of bis-Schiff bases and their copper complexes

#### 2.4 热重分析

在氮气保护下,以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率,在  $25\sim900\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度范围内对配体 L1, L2 和配合物 **1**, **2** 进行了热分析测试。如图 7(a)所示,配体 L1 第一次明显失重出现在  $100\sim150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 失重率约为 12.20%, 对应失去 1 个羧基基团 (理论值为 12.18%)。其在  $225\sim400\text{ }^{\circ}\text{C}$  迅速失重,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  后分解完全。如图 7(b)所示,配体 L2 在  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前没有发生失重,说明 L2 在  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  以前是稳定的,没有发生分解。L2 在  $250\sim400\text{ }^{\circ}\text{C}$  迅速失重,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  后分解完全。

如图 7(c)所示,配合物 **1** 在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前未发生分解。当超过  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 配合物 **1** 发生热分解,  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  之后仍有一个缓慢分解的过程,并在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  仍有残留,残留率约为 18.51%,残留物可能为 CuO(理论值为 18.42%)。如图 7(d)所示,配合物 **2** 在  $60\sim100\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内,出现了微小的失重,失重率为 3.85%,对应失去 1 个游离的甲醇分子 (理论值为 3.31%),  $100\sim195\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内有一个缓慢的分解过程,失重率为 3.03%,对应失去 2 个游离的水分子 (理论值为 3.72%),当温度超过  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  后开始急剧分解,且失重率越来越

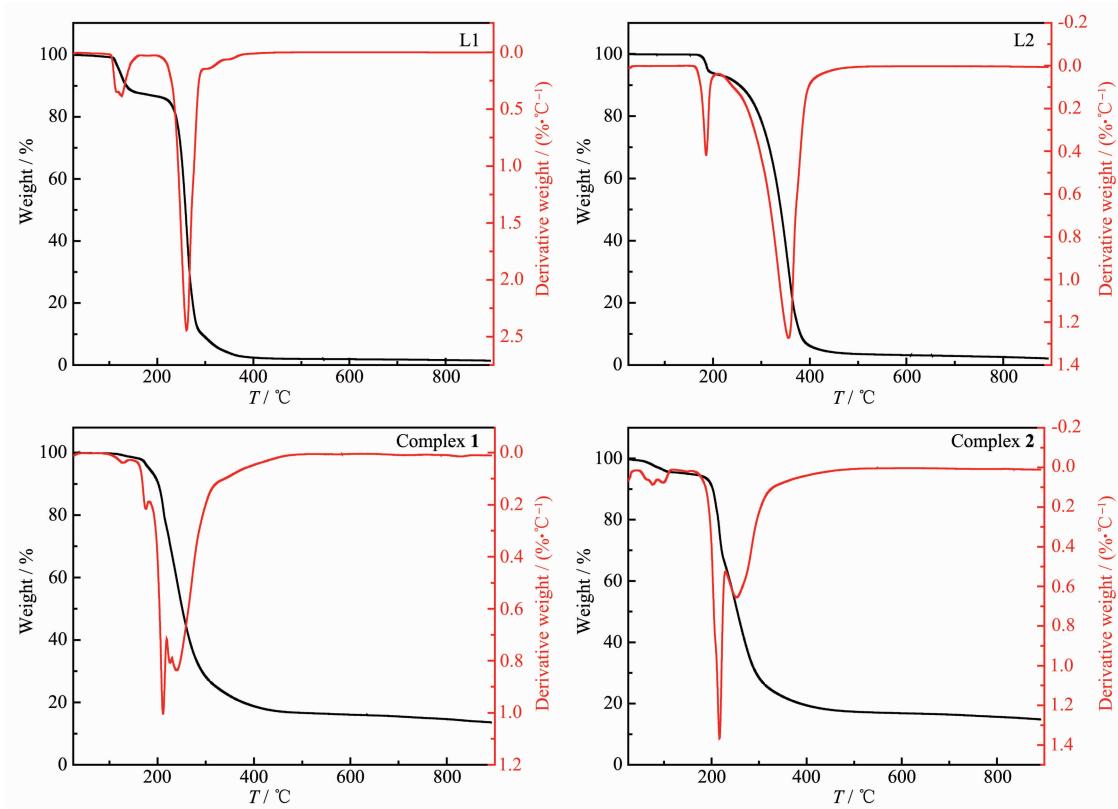


图 7 双席夫碱及其铜配合物的热重曲线图  
Fig.7 Thermogravimetric curves of bis-Schiff bases and their copper complexes

大,到760 °C左右时仍有残留,残留率约为16.84%,残留物可能为CuO(理论值为16.43%)。综上所述,4种化合物都具有一定的热稳定性,其热稳定性大小为L2>L1,配合物2>配合物1。

### 3 结 论

以邻羟基苯甲醛、1,3-丙二胺和乙二胺为原料合成了邻羧基苯甲醛缩1,3-丙二胺双席夫碱(L1)和邻羧基苯甲醛缩乙二胺席夫碱(L2),采用溶剂热法分别以L1、L2为配体成功合成了2个铜配合物[Cu(L1)(CH<sub>3</sub>OH)](1)和[Cu<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH](2),并表征了晶体结构。晶体结构分析表明配合物1为单核结构,配合物2为双核结构。对合成的双席夫碱及其配合物进行荧光性质和热稳定性研究,结果表明合成的4种化合物均具有一定的荧光性且有较好的热稳定性。

Supporting information is available at <http://www.wjhxbb.cn>

### 参考文献:

- [1] Sabolová D, Kožurková M, Plichta T, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2011**,*48*(2):319-325
- [2] Beyazit N,atkka B, Bayraktar S, et al. *J. Mol. Struct.*, **2016**,*1119*:124-132
- [3] Sedighipoor M, Kianfar A H, Wan A K M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**,*457*:116-121
- [4] Mandal S, Sadhukhan R, Ghosh U, et al. *J. Coord. Chem.*, **2016**,*69*(10):1-36
- [5] El-Halim H F A, Omar M M, Anwar M N. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2017**,*130*(2):1069-1083
- [6] Dhanakodi P, Jayandran M, Balasubramanian V. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2018**,*29*(9):7526-7530
- [7] Sennappan M, Krishna P M, Hosamani A A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,*1164*:271-279
- [8] Saini A K, Saraf M, Kumari P, et al. *New J. Chem.*, **2018**,*42*(5):3509-3518
- [9] Ourari A, Ketfi B, Malha S I R, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2018**,*797*:31-36
- [10] XIA Yong(夏勇), ZENG Xue-Hua(曾雪花), LUO Yan-Sheng(罗燕生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2016**,*32*(11):2012-2016
- [11] CHEN Yan-Min(陈延民), JIANG Xia(江霞), CHEN Guang-Hui(陈广慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2015**,*31*(11):2159-2166
- [12] Blessing R H. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1995**,*A51*(1):33-38
- [13] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,*A64*(1):112-122
- [14] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2015**,*A71*(1):3-8
- [15] ZHAO Ya-Chen(赵雅晨), LI Ji(李季), HU Jiong-Sheng(胡炯圣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2018**,*34*(10):1833-1840
- [16] NI Meng(倪萌), LI Jia-Xing(李家星), FAN Chao-Yi(范超逸), et al. *Chemical Reagents(化学试剂)*, **2016**,*38*(11):1051-1054
- [17] Kia R, Kargar H. *J. Coord. Chem.*, **2015**,*68*(8):1441-1451
- [18] Keypour H, Mahmoudabadi M, Shooshtari A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**,*478*:176-186
- [19] LIU Chao(刘超), LI Sha-Sha(李沙沙), Yang Min(杨敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2017**,*33*(10):1861-1868
- [20] Wang J, Feng C, Ge C M, et al. *J. Clust. Sci.*, **2016**,*27*(06):1-11
- [21] Inci D, Aydin R, Vatan O, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2017**,*22*(1):61-85
- [22] Patel R N, Singh Y P, Singh Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2017**,*1136*:157-172
- [23] Lavanya M, Jagadeesh M, Haribabu J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**,*469*:76-86
- [24] Ghomi L S, Behzad M, Tarahhom A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2017**,*1150*:214-226
- [25] DONG Xiu-Yan(董秀延), GAO Lei(高垒), WANG Fei(王飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2018**,*34*(4):739-749
- [26] GUO Zheng-Nan(郭征楠), LIU Zheng(刘峥), WEI Xi(魏席), et al. *Journal of Molecular Science(分子科学学报)*, **2016**,*32*(3):235-241
- [27] Zhang H, Dong W K, Zhang Y, et al. *Polyhedron*, **2017**,*133*:279-293
- [28] Li S Y. *J. Mol. Struct.*, **2016**,*1125*:296-301
- [29] Hupp B, Schiller C, Lenczyk C, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**,*56*(15):8996-9008
- [30] Vlad A, Avadanei M, Shova S, et al. *Polyhedron*, **2018**,*146*:129-135
- [31] Dong Y J, Ma J C, Zhu L C, et al. *J. Coord. Chem.*, **2017**,*70*(1):103-115