

文章编号: 1000 5013(2010)05-0534-05

苯甲酰丙酮缩水杨酰脲络镍铜配合物的合成与表征

杜慷慨

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 合成苯甲酰丙酮缩水杨酰脲配体, 以及其镍配合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)]$ 和铜配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. X射线衍射仪研究表明, 镍配合物属单斜晶系, $a=1.7197(7)\text{ nm}$, $b=1.6147(4)\text{ nm}$, $c=1.5039(4)\text{ nm}$, $\beta=115.830(11)^\circ$, 空间群是 $p2_1/c$, $Z=8$; 而铜配合物属正交晶系, $a=6.564\text{ nm}$, $b=10.158\text{ nm}$, $c=24.031\text{ nm}$, 空间群属 $p2_12_12_1$, $Z=4$. 最后, 用荧光分析和热分析对两种配合物的性质进行表征.

关键词: 配合物; 苯甲酰丙酮; 水杨酰脲; 铜; 镍

中图分类号: O 641.4

文献标识码: A

席夫碱化合物大多具有抗肿瘤、抗菌等生物活性, 在生化反应中起到转氨基作用, 碳氮双键是该类化合物具有抗菌活性的效应基团. 脲类化合物本身因具有特殊的生物活性和强配位能力, 在农药、医药和分析试剂等方面一直是人们广泛研究的对象^[1-7]. 铜与有机配体形成的配合物, 对生命体系有着特殊的生物活性和催化作用^[8-9]. 水杨酰脲具有多齿特性, 能产生多种多样的配合物, 其配合物具有催化、光电、磁学、抗菌等性质^[10-13]. 本文合成了苯甲酰丙酮缩水杨酰脲配体, 以及该配体的镍、铜配合物.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Weissenger IP 衍射仪(18 kW, 日本 Rigaku 公司); Perkin-Elmer Spectryum 2000 型傅里叶变换红外光谱仪; EA-1112 型 CHNS 元素分析仪; Perkin-Elmer 型傅里叶红外光谱仪(KBr 压片). 所用试剂均为市售分析纯.

1.2 配体的合成

取 1.62 g(0.01 mol) 的苯甲酰丙酮溶于 30 mL 的三氯甲烷中, 搅拌滴加含有 1.52 g(0.01 mol) 的水杨酰脲的 30 mL 的三氯甲烷溶液. 滴加完毕后加热回流 1 h, 蒸出溶剂三氯甲烷, 得到淡黄色粉末; 然后, 用乙醇重结晶, 可得到苯甲酰丙酮缩水杨酰脲. 检验可知, 其质量为 2.38 g, 产率为 76%, 相对分子质量为 296, 熔点为 179~181 °C, 熔融分解.

1.3 配合物的合成

(1) 镍配合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)]$. 取 30 mg(0.01 mmol) 的苯甲酰丙酮缩水杨酰脲, 溶于 30 mL 的乙醇中; 另取 25 mg(0.01 mmol) 的四水醋酸镍溶于乙醇中. 混合以上两种溶液, 搅拌 30 min, 再往溶液中加入 7 mg 的咪唑, 继续搅拌 30 min, 得到橙色溶液. 过滤后静置, 在空气中蒸发一周, 得到可供测量的橙色片状晶体, 产率为 82.45%. 经元素分析(计算)可知, C 的含量为 57.58(57.05)%, H 的含量为 4.26(4.31)%, N 的含量为 13.53(13.31)%.

收稿日期: 2009 11 12

通信作者: 杜慷慨(1963-), 男, 副教授, 主要从事高分子材料的研究. E-mail: dukang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50673031); 福建省自然科学基金资助项目(2007J0223); 华侨大学科研基金资助项目(07BS509)

(2) 镍配合物([Cu(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (H₂ O)]). 取 30 mg(0. 01 mmol) 的苯甲酰丙酮缩水杨酰脲, 溶于 30 mL 的乙醇中, 加入 20 mg(0. 01 mmol) 的水合醋酸铜, 搅拌 30 min, 可得到棕色溶液. 过滤后静置, 在空气中蒸发一周, 得到可供 X-射线测量的黑色晶体, 其产率为 78. 6%. 经元素分析(计算) 可知, C 的含量为 54. 58(54. 33) % , H 的含量为 4. 13(4. 29) % , N 的含量为 7. 15(7. 45) % .

1. 4 晶体结构的测定

配合物晶体结构数据是在 X-射线衍射仪(Mo 靶, K α 射线, λ = 71. 073 pm) 上完成的. 挑选合适大小的单晶, 置于单晶衍射仪上, 在 (273 \pm 2) K, 3. 01 $^{\circ}$ \leq θ \leq 27. 48 $^{\circ}$ 范围内, 收集 35 198(1), 15 147(2) 个衍射点. 其中, 可观察独立衍射点有 6 574(1) 和 2 675(2) 个.

全部衍射数据经洛仑兹因子及经验吸收因子校正. 晶体结构由直接法解出, 非氢原子坐标在以后的逐次差值 Fourier 合成中逐步确定. 对全部 O, N 原子上的氢和非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘方法修正, C 原子上的氢原子根据理论添加法得到. 计算均用 SHELXL-97 程序完成. 配合物的结构参数, 如表 1 所示.

表 1 配合物的结构参数
Tab. 1 Structural parameters of complexes

参数	镍配合物	铜配合物	参数	镍配合物	铜配合物
晶系	单斜	正交	特征数	8 583	3 677
空间群	p2 ₁ /c	p2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	观察数	6 574	2 675
a/ nm	1. 719 7(7)	0. 656 4(2)	R _{int}	0. 055 7	0. 100 0
b/ nm	1. 614 7(4)	1. 015 8(4)	R ₁ ^①	0. 050 4(0. 065 8)	0. 058 4(0. 075 5)
c/ nm	1. 503 9(4)	2. 403 1(10)	R ₂ ^①	0. 141 3(0. 152 2)	0. 138 5(0. 148 1)
α / ($^{\circ}$)	90	90	Z	8	4
β / ($^{\circ}$)	115. 830(11)	90	$\Delta\rho_{\max}$ / e \cdot nm ^{- 3}	539	769
γ / ($^{\circ}$)	90	90	$\Delta\rho_{\min}$ / e \cdot nm ^{- 3}	718	- 821
h	- 22 \leq h \leq 22	- 8 \leq h \leq 7	V/ nm ³	3. 759 2	1. 602 3(6)
k	- 20 \leq k \leq 19	- 13 \leq k \leq 13	θ / ($^{\circ}$)	3. 01~ 27. 48	3. 22~ 27. 48
l	- 19 \leq l \leq 18	- 31 \leq l \leq 31	F(000)	1744	772

① 括号外是 I > 2s(I) 的数据, 括号内位所有数据.

2 晶体结构描述

2. 1 镍配合物

镍配合物([Ni(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (C₃ N₂ H₄)]) 属单斜晶系, 空间群是 p2₁/c, Z= 8. 晶胞不对称单元中含有 2 个晶体学独立的 Ni(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (C₃ N₂ H₄) 分子. 这 2 个分子的结构参数相近, 但是 2 个配合物分子的相对取向不同, 如图 1 所示.

配合物分子中含有 1 个苯甲酰丙酮缩水杨酰脲、1 个咪唑分子和 1 个镍原子. 苯甲酰丙酮缩水杨酰脲以 O2, N2, O3 与镍原子配位, Ni- O 或 Ni- N 的键长在 0. 182~ 0. 190 nm 之间, 键角在 84 $^{\circ}$ ~ 95 $^{\circ}$ 之间, 镍原子属平面正方形配位环境, 如表 2, 3 所示. 配体中, N1- C7- O2 和 C10- C11- O3 发生烯醇化, 并失去 2 个烯醇化羟基质子呈负二价阴离子. 配合物中水杨酰肼基平面与咪唑环的二面角为 21 $^{\circ}$, 与苯甲酰丙酮苯环的二面角为 11 $^{\circ}$. 配合物中存在 2 个分子内氢键 O1- H1A ...N1 和 O4- H4A ...N5.

2. 2 铜配合物

铜配合物([Cu(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (H₂ O)]) 属正交晶系, 空间群属 p2₁2₁2₁, Z= 4. 该配合物分子由 1 个 Cu 原子, 1 个苯甲酰丙酮缩水杨酰脲, 1 个配位水分

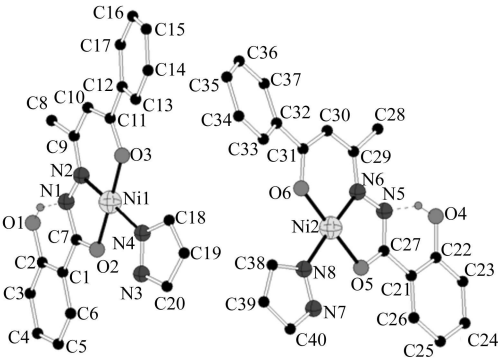


图 1 配合物[Ni(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (C₃ N₂ H₄)] 的晶体结构
Fig. 1 Crystal structure of complex
[Ni(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (C₃ N₂ H₄)]

子组成,如图 2 所示.

配体的 O2- C7- N1 和 O3- C10- C11 发生烯醇化,失去 2 个烯醇化羟基质子而成为负二价的阴离子.铜原子分别与水杨酰脲分子的 O2, N2, O3 及水分子的 O 进行配位,其键长在 0.188~ 0.192 nm 之间,键角在 82°~ 95°之间.铜原子属平面正方形配位环境,如表 2,3 所示.

配体中的水杨酰基平面通过烯醇化的双键 C7= N1, N2= C9, C10= C11 的共轭,形成一个离域共轭大平面.由于空间位阻,苯甲酰丙酮的苯环与前述的共轭平面有 26.3°的二面角,而水分子氧原子、水杨酰基及双键 C7= N1, N2= C9, C10= C11 等发生共轭,平面性较好.这一部分原子的共面偏差仅为 0.003 3 nm.

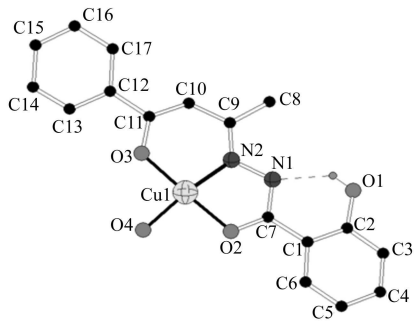


图 2 配合物[Cu(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (H₂ O)] 的晶体结构
Fig. 2 Crystal structure of complex
[Cu(C₁₇ H₁₄ N₂ O₃) (H₂ O)]

表 2 配合物的部分键长

Tab.2 Part of the bond length of the complexes				nm	
Ni(1)- N(2)	0.182 6(3)	Ni(1)- O(3)	0.182 6(2)	Ni(1)- O(2)	0.185 8(2)
Ni(1)- N(4)	0.189 8(3)	Ni(2)- N(6)	0.182 4(3)	Ni(2)- O(6)	0.182 4(2)
Ni(2)- O(5)	0.186 0(2)	Ni(2)- N(8)	0.190 6(3)	Cu(1)- N(2)	0.188 2(4)
Cu(1)- O(3)	0.188 3(3)	Cu(1)- O(4)	0.191 8(4)	Cu(1)- O(2)	0.192 0(3)

表 3 配合物的部分键角

Tab.3 Part of the bond angle of the complexes						(°)	
N(2)- Ni(1)- O(3)	95.13(10)	N(2)- Ni(1)- O(2)	84.51(10)	O(3)- Ni(1)- N(4)	89.40(10)		
O(2)- Ni(1)- N(4)	91.02(10)	N(6)- Ni(2)- O(6)	94.91(10)	N(6)- Ni(2)- O(5)	84.48(10)		
O(6)- Ni(2)- N(8)	89.64(10)	O(5)- Ni(2)- N(8)	90.99(10)	N(2)- Cu(1)- O(3)	96.51(18)		
N(2)- Cu(1)- O(2)	81.85(17)	O(3)- Cu(1)- O(4)	89.85(18)	O(4)- Cu(1)- O(2)	91.79(17)		

3 铜配合物的扩展一维链结构

水分子的 2 个氢原子与另 2 个配合物中的水杨酰基氧原子和苯甲酰基氧原子作用,形成分子间氢键.通过分子间氢键的联接,配合物呈扩展一维链结构,如图 3 所示.配合物中存在着 3 个氢键:1 个是分子内氢键 O1- H1A ...N1;2 个是分子间氢键, O4- H1W ...O2A [x-1/2, - y+ 1/2, - z] 和 O4- H2W ...O3B [x+ 1/2, - y+ 1/2, - z] .水杨酰基苯环与 N2- C9- C10- C11- O3- Cu 组成的共轭环平面,其平面间距为 0.36 nm. 因此,配合物分子间还存在着弱的 p p 电子的相互作用.

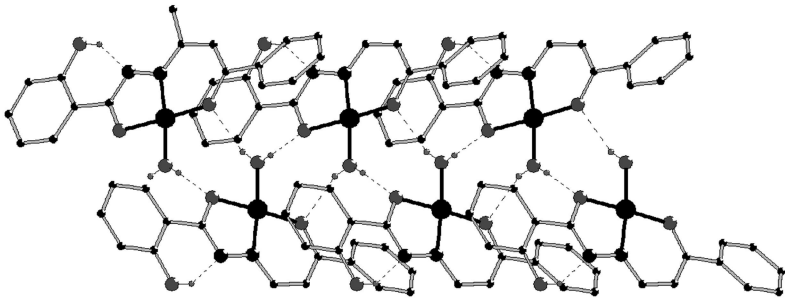


图 3 铜配合物的扩展一维链结构
Fig.3 Copper complexes extended one dimensional chain structure

4 荧光光谱分析

配体苯甲酰丙酮缩水杨酰脲和镍、铜配合物的荧光光谱,分别如图 4,5 所示.从图 4 可知,配体苯

甲酰丙酮缩水杨酰腙的发射光波长为 481 nm, 而激发谱波长为 548 nm, 波形变宽.

从图 5 可知, 从配体变为镍、铜配合物, 荧光发射光的波长均从 481 nm 变为 413 nm. 但是, 前者发射光的波峰变宽了, 激发谱波长从 548 nm 变为 380 nm; 而后者的激发谱波长从 548 nm 变为 359 nm.

苯甲酰丙酮缩水杨酰腙是因为共轭, 才使得整个分子基本处于同一个平面, 而 π 电子的离域导致其发射波长较长. 当它与镍或铜配位后, 金属原子处于配合物中心, π 电子流向金属原子, 减少了电子的流动性.

于是, 所需的能量增加, 发射波长变短(从 481 nm 变为 413 nm), 激发波长也从 548 nm 变为 350 nm, 镍和铜配合物的发射和激发强度减弱.

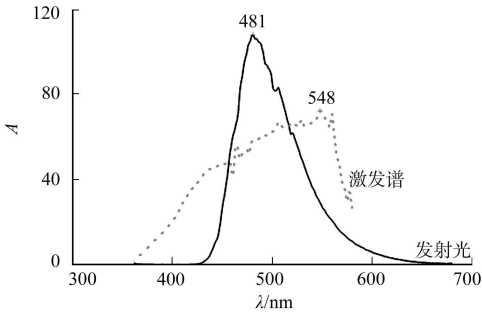
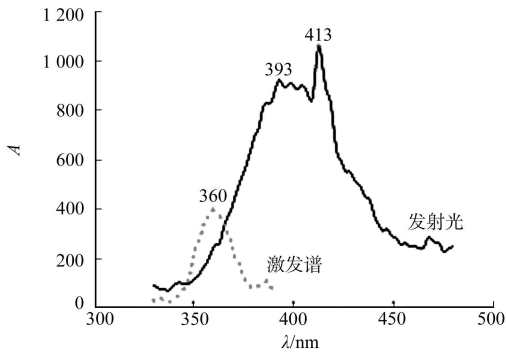
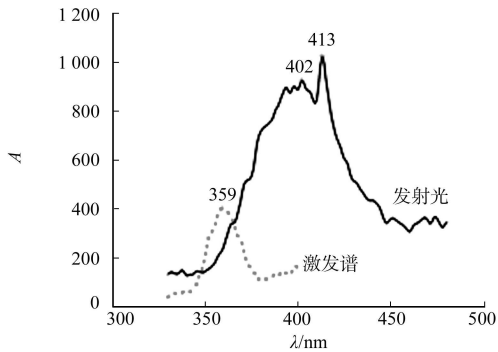


图 4 苯甲酰丙酮缩水杨酰腙的荧光光谱
Fig. 4 Fluorescence of benzoylacetone salicyl hydrazine



(a) $[Ni(C_{17}H_{14}N_2O_3)(C_3N_2H_4)]$



(b) $[Cu(C_{17}H_{14}N_2O_3)(H_2O)]$

图 5 配合物的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence of Complexes

5 镍配合物的差示扫描量热分析

镍配合物的差示扫描量热分析(DSC-TG)图, 如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 在 57 °C 有一个吸热峰, 是晶体吸附空气中水的释放峰. 配合物在 254 °C 有一个大的吸热峰, 是配合物的分解吸热峰; 在 351 °C 还有一个小的吸热峰, 是分解产物再分解的吸热峰; 温度达到 500 °C 时, 分解并没有结束.

6 结论

镍、铜配合物含有苯甲酰丙酮缩水杨酰腙配体. 苯甲酰丙酮缩水杨酰腙分子中含腙键和烯醇化的双键, 是含五唑的配体, 含有 5 个可配位的氮或氧原子、3 个可离去质子. 但是, 在 2 个配合物中, 酚氧原子都不参与配位, 配体显负二价, 只得到单核配合物.

从配体变为配合物后, 由于 π 电子流向金属原子, 导致电子的流动性减小, 其配合物的发射和激发波长均变小, 荧光强度减弱.

参考文献:

[1] RUIZ-PÉREZ C, GONZÁLEZ-PLZTAS J, LOTTER H, et al. Structure and properties of Cu(II) (*o*-hydroxypropionophenone-salicylhydrazide) (2, 2'-bipyridyl) [Cu(OHP-SHZ) (bipy)] and Cu(II) (*o*-hydroxypropionophenone-salicylhydrazide) (2, 2'-bipyridylamine) monohydrate [Cu(OHP-SHZ) (bipyam)] · H₂O[J]. Inorg Chim Acta, 1997, 255

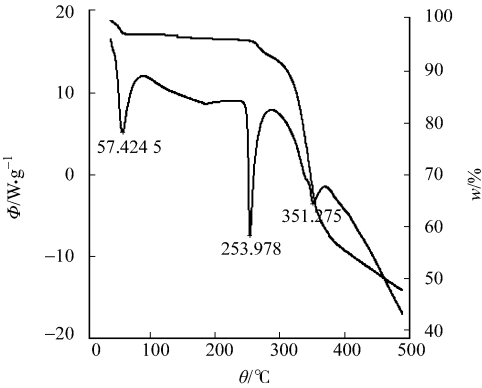


图 6 配合物的 DSG-TG 曲线
Fig. 6 DSC-TG curves of the complexes

- (1): 139-148.
- [2] RAO K P, RAO C N R. Coordination polymers and hybrid networks of different dimensionalities formed by metal sulfites[J]. J Inorg Chem, 2007, 46(7): 2511-2518.
- [3] 叶玲. 配位化合物改性蒙脱石的结构及吸附性能[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(1): 51-53.
- [4] 杨健国, 潘富友, 李钧敏. Cu(II)-2-(2-噻吩亚甲基)水杨酰肼 Schiff 碱配合物的合成、表征、晶体结构及抑菌活性研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(10): 1593-1596.
- [5] 王明明, 谢阿贵, 王慧, 等. 肉桂醛水杨酰肼 Ni(II)配合物的合成、晶体结构、抑菌活性及电化学性质[J]. 无机化学学报, 2009, 25(5): 942-945.
- [6] LIN Shen, LIU Shi-xiong, CHEN Zhong, et al. Synthesis, structure, and magnetism of a ferric 24-azametallacrown-8 complex[J]. J Inorg Chem, 2004, 43(7): 2222-2224.
- [7] DING B, YI L, SHEN W Z, et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of N1, N2-bridged polynuclear Ni(II) complexes[J]. Journal of Molecular Structure, 2006, 784(1/2/3): 138-143.
- [8] 高子伟, 韩丽, 高玲香, 等. 苯甲酰丙酮存在下二氯二茂钛与取代水杨酸反应研究[J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2004, 32(3): 66-68.
- [9] 杨锐, 何水祥, 武望婷, 等. [Eu(C₁₀H₉N₂O₄)(C₁₀H₈N₂O₄)(H₂O)₃]₂·phen·4H₂O 超分子化合物的晶体结构、荧光性质及热稳定性[J]. 高等化学学报, 2005, 10(3): 401-406.
- [10] 张淑萍, 刘昭第, 陈水生, 等. 对氟苯甲醛水杨酰肼镍(II)配合物的合成、表征及其晶体结构[J]. 无机化学学报, 2007, 23(6): 1069-1071.
- [11] SHU Tian-pin, FENG Hai-mei, WEN Jun-long, et al. Novel 18-membered hexanuclear manganese metalladiazamacrocyclic[J]. Journal of Molecular Structure, 2009, 936(1/2/3): 19-22.
- [12] 李卫鹏, 刘世雄. 具有扩展的双链结构的 Mn(III)酰肼配合物的合成和晶体结构[J]. 结构化学, 2004, 23(12): 1432-1435.
- [13] 尹华, 林韵, 黄清明. 糠醛水杨酰肼镍配合物的合成、表征与晶体结构[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2004, 32(3): 358-361.

Synthesis and Characterization of Complexes of Nickel and Copper by Benzoylacetone Salicylyl Hydrazone

DU Kang-kai

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Benzoylacetone salicylyl hydrazone was synthesized and used as a ligand to prepared nickel and copper based complexes. The crystal structures of the complexes were determined by single-crystal X-ray diffraction. Nickel complex [Ni(C₁₇H₁₄N₂O₃)(C₃N₂H₄)] belongs to monoclinic system, and its group is $P2_1/c$, with the crystal cell parameters: $a = 1.719\ 7(7)$ nm, $b = 1.614\ 7(4)$ nm, $c = 1.503\ 9(4)$ nm, $\beta = 115.830(11)^\circ$, $Z = 8$. Copper complex [Cu(C₁₇H₁₄N₂O₃)(H₂O)] belongs to orthorhombic system, and its space group is $P2_12_12_1$, with the crystal cell parameters: $a = 6.564$ nm, $b = 10.158$ nm, $c = 24.031$ nm, $Z = 4$. The behavior of two complexes were further characterized with fluorometry and thermal analyzing.

Keywords: complex; benzoylacetone; salicylyl hydrazone; copper; nickel

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)