

[Zn(py)₂SHSH]的合成、晶体结构及理论研究

胡宗球^{*1} 丁 瑜¹ 祝心德¹ 陈彦国² 王成刚¹

(¹ 华中师范大学化学学院, 武汉 430079)

(² 湖北师范学院化学系, 黄石 435002)

关键词: 水杨醛缩水杨酰肼席夫碱; [Zn(py)₂SHSH]; 晶体结构; B3LYP

中图分类号: O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0078-05

Synthesis, Crystal Structure and Theoretical Study of [Zn(py)₂SHSH]

HU Zong-Qiu^{*1} DING Yu¹ ZHU Xin-De¹ CHEN Yan-Guo² WANG Cheng-Gang¹

(¹ College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

(² Department of Chemistry, Hubei Normal University, Huangshi 435002)

Abstract: The crystal of zinc complex with salicylaldehyde salicylhydrazone (SHSH) was obtained in DMF and pyridine. It has been characterized by IR, UV, element analysis and X-ray diffraction analysis. The crystallographic data were as follows: monoclinic system, space group Pn , $a=1.0946$ nm, $b=0.8840$ nm, $c=1.1610$ nm, $\beta=101.350^\circ$, $Z=2$, $V=1.1010$ nm³, $D_c=1.441$ g·cm⁻³, $\mu=1.148$ mm⁻¹, $F(000)=492$ and the final $R=0.0295$ and $wR=0.0685$ for 2642 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$. The X-ray crystal structure analysis revealed that the center zinc(II) is bonded to two oxygen atoms and one nitrogen atoms from a tridentate ligand (SHSH) and two nitrogen atoms from two solvent pyridine molecules to form a five-coordinate distorted trigonal bipyramid. The full-optimized molecular geometries of title complex was calculated at B3LYP/6-31G and HF/6-31G levels with Gaussian 98W program. CCDC: 252832.

Key words: salicylaldehyde salicylhydrazone; [Zn(py)₂SHSH]; crystal structure; B3LYP

0 引 言

席夫碱类化合物及其金属配合物的合成与研究是生物学和化学研究的前沿领域,在药学、催化等领域有广泛的应用^[1]。水杨醛缩水杨酰肼席夫碱(SHSH)可用作金属失活剂^[2]、聚合胶料^[3,4]、 γ -射线的防护^[5],在光致变色方面可用于测定金属的含量^[6],其金属配合物在抗炎症方面有广泛的研究与应用^[7]。

SHSH 及金属配合物的性质研究报道虽较多,但迄今未见锌/SHSH/吡啶三元体系晶体结构的报道。我们在原有工作^[8-10]的基础上,以吡啶和 DMF 为溶剂培养出了一种该席夫碱的锌的晶体。IR、UV、元素分析及单晶测定结果表明,金属锌与 Schiff 碱及二个吡啶形成五配位的变形三角双锥型的配合物。为了进一步研究其配位特点,我们在 HF/6-31G/(3-21G),B3LYP/6-31G/(3-21G) 水平上进行了理论计算分析。

收稿日期:2004-06-08。收修改稿日期:2004-10-08。

湖北省教委重点资助项目(No.00A046)。

*通讯联系人。E-mail: zqhu@mail.ccnu.edu.cn

第一作者: 胡宗球,男,49岁,教授;研究方向:配位化学及量子化学。

1 实验部分

1.1 标题配合物的合成及单晶培养

水杨酰肼按文献^[11]合成。配体的合成是将 0.02 mol 水杨酰肼溶于 30 mL 95%乙醇中,加热使其完全溶解,在沸腾的条件下,缓慢加入含新蒸 0.02 mol 水杨醛的 15 mL 95%乙醇溶液中,回流 3 h,冷却至室温,抽滤,乙醇重结晶 2~3 次,有浅黄色晶体生成。M.P.:265~270 °C,产率:87.3%。

将等物质的量的醋酸锌和席夫碱配体溶于一定量的吡啶和 DMF 溶液,适温搅拌,静置数天,有规则的黄色晶体析出,用 DMF 洗涤后,重结晶。配合物微溶于甲醇、乙醇和氯仿,能溶于 DMF、DMSO,难溶于水。熔点大于 300 °C。

1.2 晶体结构测定

选取 0.27 mm × 0.22 mm × 0.08 mm 大小的单晶,用 Bruker Smart CCD 衍射仪,在 293(2) K 下采用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)作衍射光源,以 $\omega/2\theta$ 方式扫描,在 $2.30^\circ \leq \theta \leq 27.00^\circ$ 范围内共收集 4 322 个衍射点,其中独立衍射点 2 853 个,可观测点 2 642 个。非氢原子坐标由直接法解出,氢原子坐标由差值合成,对非氢原子坐标使用全矩阵最小二乘法进行各向异性温度因子修正。最终偏差因子 $R=0.029\ 5$, $wR=0.068\ 6$, 其中 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.014\ 5P)^2+0.000\ 0P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=0.987$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.003$, $(\Delta\rho)_{\max}=387\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\min}=-196\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 结构用 SHELXS-97 程序解析。晶体学参数见表 1。

表 1 晶体学参数

Table 1 Crystallographic data

Formula	ZnC ₂₄ N ₄ O ₃ H ₂₀	$F(000)$	492
Formula weight	477.81	$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.148
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	0.27 × 0.22 × 0.08
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	$-12 < h < 13$, $-11 < k < 7$, $-14 < l < 13$
Space group	Pn	Reflections collected	4 322
a / nm	1.094 60(15)	Independent reflections	2 853 ($R_{\text{int}}=0.025\ 1$)
b / nm	0.883 98(12)	Observed reflections	2 642
c / nm	1.161 09(15)	Goodness of fit on F^2	0.980
$\beta / (^\circ)$	101.350(2)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.029 5, 0.068 6
V / nm^3	1.101 5(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.031 4, 0.069 3
Z	2		
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.441		

CCDC:252832。

1.3 表征方法

C, H, N 含量用 PE2400 元素分析仪测定,以二甲酚橙作指示剂用 EDTA 滴定测定金属锌的含量。用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪采用 KBr 压片法,在 400~4 000 cm^{-1} 范围内测定。用 Shimadzu UV/vis-265 型紫外光谱仪对标题化合物的 DMF 溶液,从 190~500 nm 范围内连续扫描得电子光谱。

2 理论计算

应用 Gaussian98W 程序,在 B3LYP/6-31G(3-21G)和 HF/6-31G(3-21G)水平上,对标题配合物进行计算,所有计算均以测定值为初始几何构型,进行构型全优化。由于标题化合物体系较大,且对称性为 C_1 ,计算所耗机时太多,故未进行更大基组的优化计算。按作者先前提出的计算键能 E_{AB} 的方法^[12],用

G98W 的输出结果,对标题配合物的键能进行了计算。

3 结果与讨论

3.1 配合物组成的表征

配合物[Zn(py)₂SHSH]的元素分析(括号内为理论值)为(%):C:59.99(60.78),H:4.26(4.22),N:11.69(11.73),Zn:13.70(13.68),二者吻合。在 IR 中,配体在 3 470~3 380 cm^{-1} 有 -OH 吸收峰,在配合物中, -OH 的分子内氢键仍存在,强度减弱,表明 -OH 的氧部分参与了配位,配体的 -Ar-O 由 1 272 cm^{-1} 移至 1 330 cm^{-1} ,也证明羟基氧参与了金属配位^[13],配合物中 1 610 cm^{-1} 附近的强峰归属于 -C=N 吸收,与配体的 1 620 cm^{-1} 比较向低波数移动,说明亚胺 N 参与了配位,1 670 cm^{-1} 左右为 -C=O 吸收峰,在配合物中向低波数移动,说明羰基氧参与了配位,同时配合物在

529 cm^{-1} 和 451 cm^{-1} 处有强吸收峰,分别为-M-N 和-M-O 的吸收^[4],在 UV 中,210 nm 和 280 nm 附近的吸收带为苯环的内跃迁吸收,在配合物中因吡啶氮参与配位而使强度增强。380 nm 左右的吸收为配体的-C=N 的电子跃迁吸收,在配合物中移至 370 nm,这是亚胺 N 参与配位的结果。

3.2 配合物的晶体结构

3.2.1 配合物的结构参数

标题配合物的晶体结构如图 1,主要键长、键角的测定值和计算值列于表 2。从键长数据看,除 O2-H2A 外,理论与实测值基本一致。对氢原子而言,由于晶体衍射不能准确测定其位置,所以理论计算之结果似乎更合理一些。而键角 N1-Zn-N4 及 N2-Zn-N4 的理论值和实测值则有较大误差,从总体上看,B3LYP/6-31G 之计算结果最接近实测值。

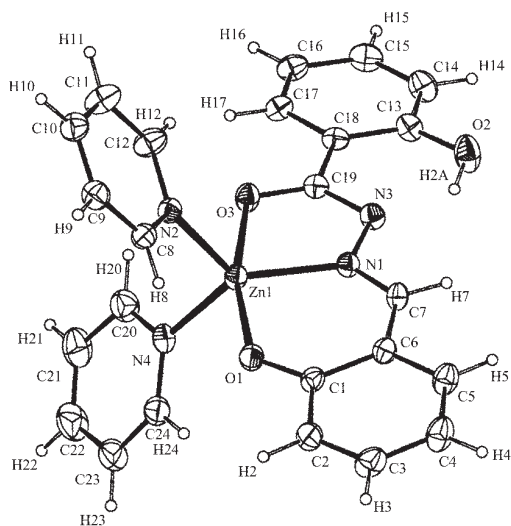


图 1 标题配合物的晶体结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

表 2 主要键长、键角的实测和计算值

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$)

Bond	Exp.	HF/3-21G	B3LYP/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/6-31G
Zn-N1	0.204 4(3)	0.201 06	0.193 75	0.209 22	0.203 45
Zn-N2	0.207 0(3)	0.204 37	0.197 40	0.212 84	0.207 95
Zn-N4	0.208 6(4)	0.204 37	0.197 39	0.212 84	0.207 95
Zn-O1	0.198 2(3)	0.196 05	0.198 62	0.209 01	0.201 92
Zn-O3	0.209 8(2)	0.204 36	0.210 16	0.198 98	0.213 15
O1-C1	0.130 4(4)	0.131 34	0.132 71	0.132 21	0.133 56
N1-N3	0.139 0(4)	0.142 34	0.142 43	0.139 40	0.139 84
O3-C19	0.127 7(4)	0.129 64	0.131 04	0.130 21	0.131 68
N1-C7	0.128 6(5)	0.127 01	0.130 51	0.127 50	0.130 82
C1-C6	0.142 8(5)	0.141 16	0.143 46	0.141 63	0.143 94
O2-C13	0.132 7(5)	0.135 16	0.135 47	0.135 65	0.136 60
O2-H2A	0.082 0(0)	0.098 81	0.105 37	0.096 74	0.102 07
N1-Zn-N2	123.13(13)	122.03	121.60	124.09	123.42
N1-Zn-N4	129.68(11)	122.06	121.60	124.11	123.46
N2-Zn-N4	106.24(13)	115.50	116.32	111.16	112.44
N1-Zn-O1	89.27(11)	87.40	89.44	87.43	89.67
N1-Zn-O3	76.80(11)	78.49	80.84	75.93	78.08
C13-O2-H2A	109.5	109.97	106.35	111.66	107.78
Zn-N1-N3	115.7(2)	113.96	114.78	114.67	115.28
Zn-N1-C7	126.6(3)	129.78	129.96	127.71	127.54
Zn-O1-C1	129.6(2)	132.11	129.85	131.92	129.21

3.2.2 结构特征

配合物中 Zn 与 Schiff 碱中两个氧原子、一个氮原子及两个吡啶氮原子形成五配位的结构,配位原子与中心离子 Zn(II)呈略为变形的三角双锥构型。三

个氮原子位于平面上,从 N1-Zn-N2,N1-Zn-N4,N2-Zn-N4 的夹角之和(实测值:359.05 $^{\circ}$,计算值分别为:359.59 $^{\circ}$,359.52 $^{\circ}$,359.35 $^{\circ}$,359.32 $^{\circ}$)及 N1-N2-N4-Zn 的二面角(5.30 $^{\circ}$)可知,Zn 与三个 N 原子基本位于同

一平面上。两个氧原子位于轴向且略偏向 Schiff 碱的 N 原子一边, O1-Zn-O3 夹角为 165.34° 。因 Schiff 碱的水杨醛部分与 Zn 构成的是六员环, 故 O1-Zn-N1 的夹角为 89.27° , 而另一部分与 Zn 构成的是五员环, 故 O3-Zn-N1 夹角只有 76.80° 。Schiff 碱的水杨醛部分与水杨酰肼部分分别近似共平面, 两平面的夹角约为 177.8° 。两个吡啶环平面分别位于 Schiff 碱平面的两边。从测定的原子间距离 $R_{N2-N4}(0.332\text{ nm})$, $R_{C8-C24}(0.462\text{ nm}) \approx R_{C12-C20}(0.424\text{ nm})$, $R_{C9-C23}(0.682\text{ nm}) \approx R_{C11-C21}(0.642\text{ nm})$ 等可看出, 两个吡啶环平面呈八字型, 两平面间的夹角约为 106° 。O2-H2A $\cdots$ N3 形成分子内氢键 (H2A 与 N3 距离为 $0.189\ 36\text{ nm}$, O2 与 N3 距离为 $0.256\ 1\text{ nm}$, 键角为 137.85°), 没有分子间氢键。

3.2.3 键能与配位特性

按文献^[12]的方法, B3LYP/6-31G 水平计算的键能的主要结果列于表 3。不同计算水平得到的原子净电荷列于表 4, 比较表 2 和表 3 可见, R_{N1-Zn} 短于 R_{N2-Zn} 和 R_{N4-Zn} , 但 E_{N1-Zn} 却小于 E_{N2-Zn} 和 E_{N4-Zn} , 这类似于我们先前对三角双锥构型分子成键特性的分析^[15]。O1-C1 间为一共价单键, 而 C1-C6 间还有离域大 π 键存在, 故 $E_{C1-C6} > E_{O1-C1}$ 。O2-H2A 间的键长计算值为 0.1 nm 左右, 但键能并不大, 同时 H2A 与 N3 形成了弱的键, $E_{H2A\cdots N3}=0.574\ 8\text{ eV}$ 。从配位原子与 Zn 原子的键能来看, 在同一计算水平下, 其值均大于 Zn 与一般 Schiff 碱的 N、O 原子间的键能^[16], 说明形成了较强的配位键。

表 3 计算的键能 E_{AB}

Table 3 Calculated bond energy E_{AB} (eV)

Bond (A-B)	E_{AB}
Zn-N1	0.998 2
Zn-N2	1.029 5
Zn-N4	1.027 5
Zn-O3	0.989 0
Zn-O1	1.234 5
N1-C7	3.627 1
N1-N3	3.022 9
O3-C19	3.520 8
O1-C1	2.986 1
C1-C6	3.323 9
C6-C7	3.124 9
O2-H2A	2.122 9
N3 $\cdots$ H2A	0.574 8

表 4 原子的净电荷 q

Table 4 Atomic net charge (q)

Atom	HF/3-21G	B3LYP/3-21G	HF/6-31G	B3LYP/6-31G
Zn	1.184 6	0.878 6	1.425 7	1.009 8
N1	-0.644 3	-0.527 5	-0.592 3	-0.440 6
N2	-0.891 1	-0.719 0	-0.852 5	-0.607 2
N4	-0.891 1	-0.719 0	-0.852 5	-0.607 2
O3	-0.814 3	-0.605 2	-0.907 0	-0.655 0
O1	-0.881 2	-0.672 4	-0.998 5	-0.736 4
C1	0.529 3	0.368 2	0.527 9	0.325 1
C6	-0.279 5	-0.101 0	-0.148 8	0.083 6
C7	0.352 8	0.221 0	0.228 7	0.085 0
N3	-0.627 9	-0.500 1	-0.566 3	-0.430 1
C19	0.943 9	0.673 0	0.801 0	0.469 8
O2	-0.801 0	-0.641 4	-0.816 8	-0.633 2
H2A	0.448 9	0.377 9	0.478 8	0.396 6

3.2.3 稳定性分析

有文献^[17]报道, 含两个吡啶的 Cu 配合物晶体稳定性很差, 而标题配合物晶体则较稳定。我们的研究^[18]表明, 键能很小的键是不稳定的, 易断裂分解。虽然标题配合物中配位原子与 Zn 间的键能较大, 配位较强, 且 N2、N4 与 Zn 间的键能略大于 N1、O3 与 Zn 间的键能, 但 N1、O1、O3 与 Zn 形成的是三齿螯合, 而 N2 和 N4 与 Zn 是单齿配位。事实上配合物的稳定性除了与配位键强弱有关外, 还与配位原子和中心离子的静电作用有关。计算表明, 标题物中 Zn 和配位原子均带有很高的静电荷 (见表 4), 且两个吡啶 N 的负电荷比 Schiff 碱的 N 原子的负电荷要高得多, 这也是该晶体还比较稳定的原因之一。

参考文献:

- [1] Desai S B, Desai P B, Desai K R, et al. *Heterocycle Commun.*, **2001**, *7*(1):83~90
- [2] Cowell, George K, Cherry David J, et al. *U. S., Appl.*, **1973**.17
- [3] Cowell George K, Cherry David J, et al. *Appl.*, **1973**.93
- [4] Glander Fritz, Eilhardt Bernd, et al. *U. S., Appl.*, **1971**.28
- [5] Arapov O V, Alferova O F, Lecotheskays E I, et al. *Radioprotective Efficiency of Acylhydrazones*, **1987**, *27*:843~846
- [6] Sivak N S, Palnikova T L, Shishkina V L, et al. *Otkrytiya, Izobret., Prom. Onraztsy, Tovarnye Znaki.*, **1983**, *35*:186
- [7] Shigh Inder P, Avail Unic Ashok, Sinhaa Jagdish, et al. *Arch. Pharm.*, **1984**, *317*:609~614
- [8] CHEN Yan-Guo(陈彦国), LIAO Zhan-Ru(廖展如), HU

- Zong-Qiu (胡宗球). *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **2002**,**21**(3):317~320
- [9] Zhu X D, Wang C G, Dang Y L, et al. *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **2002**,**30**(4):625~636
- [10] Zhu X D, Li H M, Lu H B, et al. *Transition Metal Chemistry*, **2003**,**28**(5):563~567
- [11] LIU Shi-Xiong, LIN Shen, LIN Bi-Zhou, LIN Chi-Chang. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**,**40**(6):1084~1087
- [12](a) HU Zong-Qiu (胡宗球). *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1998**,**56**(4):353~358
- (b) HU Zong-Qiu (胡宗球), GONG Chu-Ru (龚楚儒), JIN Chuan-Min (金传明). *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1999**,**57**(4):353~357
- [13] WANG Ji-Tao (王积涛), GAO Sheng-Hua (高生华), LIAO Xiang-Min (廖湘民), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1993**,**14**(5):646~650
- [14] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**,**7**(1):81~102
- [15] HU Zong-Qiu (胡宗球), QIN Zi-Bin (秦子斌), YANG Shui-Jin (杨水金). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Org. Chem.)*, **1999**,**15**(3):405~408
- [16] HU Zong-Qiu (胡宗球), ZHU Xin-De (祝心德), WANG Cheng-Gang (王成刚), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(8):891~895
- [17] ZHU Long-Guan (朱龙观), CAI Guo-Qiang (蔡国强), Susumu Kitagawa, et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Org. Chem.)*, **2002**,**18**(9):911~913
- [18] HU Zong-Qiu (胡宗球). *Youji Huaxue Xuebao (Chinese J. Org. Chem.)*, **1999**,**19**(6):610~615