

金刚乙胺水杨醛 Schiff 碱锌(II)配合物的合成、 表征、晶体结构和热分解动力学研究

赵国良* 冯云龙 刘幸海

(浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

关键词: 金刚乙胺; 水杨醛; Schiff 碱; Zn(II)配合物; 晶体结构; 热分解动力学

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)04-0598-05

Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Kinetics of Thermal Decomposition of Zn(II) Complex

ZHAO Guo-Liang* FENG Yun-Long LIU Xing-Hai

(College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract: A Zinc(II) complex $[\text{ZnCl}_2(\text{HL})_2]$ with Schiff base HL derived from rimantadine and salicylaldehyde was synthesized and characterized by elemental analysis, infrared spectra, ^1H NMR spectra, molar conductance, ultra-violet and visible spectra, thermal analysis. Its structure was determined by single crystal X-ray diffraction method. The complex, $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$, crystallizes in the orthorhombic system, space group $Aba2$ with $a=1.381\,7(3)$, $b=2.275\,0(5)$, $c=1.145\,0(2)$ nm, $V=3.599(1)$ nm³, $Z=4$, $M_r=653.79$, $F(000)=1\,496$, $D_c=1.301$ kg·m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.866$ mm⁻¹. The kinetic parameters were obtained from the analysis of TG curve by integral methods. The functions of thermal decomposition reaction mechanism are: $F(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$, and kinetic compensation effect equation $\ln A=0.019\,1E-0.142\,7$. CCDC: 253297.

Key words: rimantadine; salicylaldehyde; Schiff base; Zn(II) complex; crystal structure; thermal decomposition kinetics

锌是重要的生命元素,是一些重要酶的活性中心^[1,2],不少生物配体含有芳环 N 和 O 配位原子,且与锌配位的原子大多也是 N 和 O 原子。金刚乙胺盐酸盐是一种具有广泛开发潜力的抗病毒和镇静药物。主要用于预防和治疗 A 型流感病毒感染^[3],在临床上,也用于治疗突然的剧痛和麻疹^[4],特点是吸收快、毒副作用小。水杨醛具有止痛、抗炎、抗菌及灭菌、抗病毒活性,是一种有效的除草剂、杀虫剂、杀菌剂^[5-7]。

近年来国内外学者对 Schiff 碱及其配合物在生物活性及药物抗菌方面做了许多工作,发现这些化

合物具有止痛、抗炎、抗菌、抗病毒活性、抗肿瘤、抗白血病等作用^[8,9]。目前文献中所涉及的 Schiff 碱范围较广,有各种单 Schiff 碱、双 Schiff 碱、不对称 Schiff 碱以及大环 Schiff 碱等,但有关金刚乙胺与水杨醛 Schiff 碱及其相应的配合物的相关研究尚未见报道。我们用金刚乙胺和水杨醛为原料,在非水体系中合成了 Schiff 碱及其相应的 Zn(II)配合物晶体,用元素分析、摩尔电导、红外光谱、熔点、紫外光谱、 ^1H NMR 谱、热分析以及单晶衍射等手段进行表征,确定了它的晶体结构和热分解动力学机理。

收稿日期:2004-08-18。收修改稿日期:2004-12-02。

浙江省教育厅基金资助项目(No.20030711)。

*通讯联系人。E-mail:sky53@zjnu.cn

第一作者:赵国良,男,41岁,理学硕士,副教授;研究方向:功能配位化学和热分析。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

金刚烷乙胺盐酸盐(金华迪耳化学合成公司, 99%, 用前在无水乙醇中进行重结晶提纯), 水杨醛(化学纯)在使用前重新蒸馏。其它试剂都是分析纯。

德国 Elementar 公司 Vario. EL III 型 C、H、N 自动元素分析仪, 美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Bruker-400 型核磁共振仪, 上海精密科学仪器有限公司 WRS-1B 数字熔点仪, 瑞士 METTLER-TOLEDO 仪器有限公司 TGA/SDTA851^e 型热分析仪, 上海雷磁仪器厂的 DDS-11A 型电导率仪, 岛津苏州公司生产的 UV-2501pc 型紫外可见分光光度计, 日本 Rigaku R-AXIS RAPID Weissenberg IP 单晶衍射仪。

1.2 配体的制备

将金刚烷乙胺盐酸盐、KOH 和水杨醛在无水乙醇中 1:1:1 混合, 然后在不断搅拌下, 回流 1 h, 放置 5 d 后, 有大量的亮黄色晶体产生。经过滤, 无水乙醇洗涤 2~3 次, 干燥, 产率约为 80%, m.p. 86.0 °C。

1.3 配合物的合成

将 1 mmol ZnCl₂ 先溶于 10 mL 无水乙醇至澄清溶液, 再加入到含有 2 mmol 配体的 15 mL 无水乙醇溶液中, 加热回流 1 h, 放置 5 d 后有黄色晶体生成。经过滤, 用无水乙醇洗涤 5~6 次和干燥。产率约为 60%, m.p. 276.4 °C。

1.4 热分析

测试温度为 25~900 °C, 氮气流量为 20 mL·min⁻¹, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。

1.5 晶体结构测定及结构解析

选用大小为 0.21 mm × 0.20 mm × 0.10 mm 的单晶, 在带有石墨单色器的 Rigaku R-AXIS RAPID Weissenberg IP 单晶衍射仪上进行衍射实验。用辐射 Mo K α (λ =0.071 073 nm), 在 1.79° ≤ θ ≤ 27.24° 范围内收集到 3 871 个独立衍射点, 其中 1 289 个 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测点用于结构修正。衍射数据经 Lp 因子校正。

晶体结构由直接法及随后的差 Fourier 合成方法解出。所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。除了酚羟基上的氢原子外, 其它氢原子的坐标由理论加氢方法给出, 这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构因子计算, 但不参加修正。最终偏差因子 $R=0.049\ 0$, $wR=$

0.092 9, 其中 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.036\ 3P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。在最终的差 Fourier 图上最高峰和最低峰分别为 276 和 -397 e·nm⁻³, $S=1.001$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.055$ 。晶体结构分析工作在 PC 计算机上用 SHELXL 97 程序^[10]进行。

CCDC: 253297。

2 结果与讨论

2.1 配体和配合物的化学组成测定及红外光谱和 ¹H NMR 谱

配合物的 C、H、N 含量用德国 Elementar 公司 Vario. EL III 型元素分析仪测定, 锌(II)离子用 EDTA 滴定。实验值为: C 64.80, H 7.14, N 3.79, Zn 9.19, 按分子式 C₃₈H₃₀Cl₂N₂O₂Zn, 其理论计算值为: C 64.91, H 7.17, N 3.98, Zn 9.28。配体的实验值为: C 80.67, H 8.81, N 4.91, 按分子式 C₁₉H₂₅NO, 其理论计算值为: C 80.52, H 8.89, N 4.94。25 °C 时, 1×10⁻³ mol·L⁻¹ 无水乙醇溶液的摩尔电导为 1.9 S·cm²·mol⁻¹, 故可知其在无水乙醇中为非电解质且为分子型配合物^[11]。

配合物的红外光谱图中, Schiff 碱配体的特征吸收峰($\nu_{C=N}$)由配位前的 1 630 cm⁻¹ 蓝移至 1 645 cm⁻¹; 酚羟基的吸收峰由配位前的 3 420 cm⁻¹ 蓝移至 3 461 cm⁻¹; 酚氧的 ν_{C-O} 键由 1 278 cm⁻¹ 红移至 1 239 cm⁻¹, 红移程度大, 表明酚氧原子参与了配位。苯环上的 C-H 伸缩振动在 768 cm⁻¹ 处配位前后无变化, 金刚烷环上 CH、CH₂ 的伸缩振动由配位前的 2 913 cm⁻¹、2 847 cm⁻¹ 分别位移至 2 903 cm⁻¹、2 849 cm⁻¹。Zn-O 的伸缩振动峰为 482 cm⁻¹ ^[12]。用 d₆-DMSO 为溶剂测定了配体及配合物的 ¹H NMR 谱, 结果如下: HL, δ 13.89(s, 1H, -OH), 8.50(s, 1H, -CH=N-), 6.89~7.44(m, 4H, Ph-H), 2.92(q, 1H, $J=6.6$ Hz, CH), 1.52~1.97(m, 15H, adamantane ring), 1.12(d, 3H, $J=6.6$ Hz, -CH₃); [ZnCl₂(HL)₂], δ 13.90(s, 1H, -OH), 8.50(s, 1H, -CH=N-), 6.89~7.44(m, 4H, Ph-H), 2.93(q, 1H, $J=6.6$ Hz, CH), 1.52~1.98(m, 15H, adamantane ring), 1.12(d, 3H, $J=6.6$ Hz, -CH₃), 由此可见, 配体苯环上酚羟基的质子在相应的配合物中仍然保留, 这与单晶结构的测定结果相符。

2.2 配合物的紫外可见光谱分析

配体及配合物的紫外可见光谱数据列于表 1。配合物的峰形与配体基本相似。游离配体在紫外光区(200~400 nm)产生强烈的吸收, 其最大吸收峰为 399.5 nm, 314.0 nm, 254.0 nm。在 ~400 nm 处产生的

表 1 配体及配合物的紫外可见数据

Table 1 Data of UV spectra for complex and ligand (solvent: Ethanol)

Compound	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\varepsilon_1 / (\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lambda_{2\text{max}} / \text{nm}$	$\varepsilon_2 / (\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lambda_{3\text{max}} / \text{nm}$	$\varepsilon_3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
Ligand HL	399.5	2 720	314.0	11 660	254.0	44 770
$[\text{ZnCl}_2(\text{HL})_2]$	393.0	8 210	305.5	20 900	254.5	57 390

吸收峰是 C=N 基团中氮原子的 p 轨道上的孤对电子与苯环大 π 键的 p - π 共轭的 n - π^* 吸收带,其特点是跃迁几率相对较小,吸收强度相对较弱;游离配体在 314.0 nm、254.0 nm 处的吸收带是苯环邻位的羟基和-C=N 的特征吸收峰,在 314.0 nm 处的吸收峰在相应的配合物中蓝移 9 nm,这可能是提供非键电子与 Zn^{2+} 离子形成 $\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ 配位键,使得 n - π^* 跃迁变得不易;在 254.0 nm 处的吸收峰在配合物中基本没有发生位移,这说明 Schiff 碱配体与过渡金属离子作用后体系的共轭环境变化不大。

2.3 晶体结构

标题化合物由两个中性水杨醛缩金刚烷乙胺 Schiff 碱配体 HL、两个 Cl^- 离子和一个 Zn^{2+} 离子组成。分子结构如图 1 所示,标有‘A’的原子与相应的原子存在对称相关(symmetry code: $-x, -y+1, z$)。HL 的酚羟基的两个 O 原子和两个 Cl^- 离子与 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位,锌与氯原子形成共价配键,这一配位构型与配合物 $\text{ZnCl}_2(\text{salaad})_2$ [13]、 $\text{ZnCl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2$ [14] 和 $\text{ZnCl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2$ [15] 相似。 $\text{Zn}(1)$ -O(1) 的键长为 0.195 8(2) nm,这一键长与配合物 $\text{ZnCl}_2(\text{salaad})_2$ 中对应的键长 [0.195 7(2) nm] 相同,与 $\text{ZnCl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2$ [14] 中对应的键长 [0.197 7(2) nm] 相近,比配合物 $\text{ZnCl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2$ [15] 中对应的键长 [0.189 8(2) 和 0.190 1(2) nm] 长。 $\text{Zn}(1)$ -Cl(1) 为 0.224 3(1) nm,这一键长与配合物 $\text{ZnCl}_2(\text{salaad})_2$ [13] [0.225 5(1), 0.225 8(1) nm] 和配合物 ZnCl_2

$(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2$ [14] [0.224 01(7) nm] 中对应的键长相近。

在锌原子的配位多面体中,键角偏离正四面体的 109.5° ,最小的键角 O(2)-Zn(1)-Cl(2) 为 $93.0(3)^\circ$,而最大的键角 Cl(1)-Zn(1)-Cl(1A) 为 $116.5(1)^\circ$,因此 Zn 形成畸变 $\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Zn}$ 四面体构型。

2.4 热分析

2.4.1 实验原理

目前多采用 Flynn 和 Wall 的微分法、积分法、差减微商法、最大速度法及初始速度法等 [16]。本文采用非等温积分法来确定它们的反应机理,由此可求得反应速率方程,活化能等动力学参数。原来的等温法耗时长,误差大,而此法具有耗时少,误差小的优点 [16,17]。

2.4.2 数据处理

根据分解百分数 $a = (M_0 - M) / (M_0 - M_t)$ (1)

式中 M_0 : 分解前的样品量

M_t : 分解完毕的样品量

M : 分解过程中的样品量

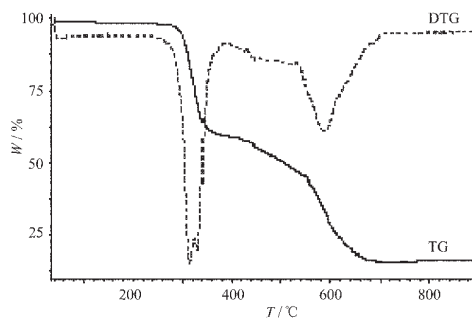


图 2 Zn 配合物的 TG-DTG 曲线

Fig.2 TG-DTG curve of Zn complex

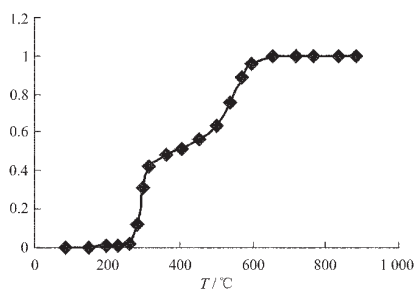
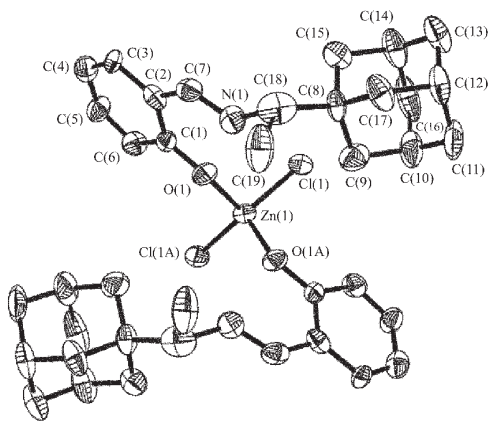


图 3 Zn 配合物的分解率和温度的关系曲线

Fig.3 Relationship curve of decomposition and temperature of Zn complex

图 1 $[\text{ZnCl}_2(\text{HL})_2]$ 的分子结构Fig.1 Molecular structure (30% probability) of $[\text{ZnCl}_2(\text{HL})_2]$

将图中 $M-T$ 关系按 $\alpha-T$ 的关系列出如图 3 所示。

2.4.3 机理确定

为了确定最概然反应机理, 利用 Sestak 和 Sata-va 提出的许多种不同的分解机理函数 $F(\alpha)$ (见表 4) 进行选择^[16,17]。如果所选择的 $F(\alpha)$ 合适, 那么他应该是一系列的标准曲线。这些标准曲线既与动力学参数无关, 又与升温速率无关, 只与反应机理有关。但当有数条直线时, 还要对它们进行选择。本文从图 3 中选取一组数据点, 见表 3。

将配合物的 TG 曲线求得的热分解非等温动力学基础数据 α_i, T_i , 代入公式, 以表 4 中函数分别对 $1/T$ 用最小二乘法进行线性回归分析, 得动力学参数及相关系数 r (表 4)。

表 3 配合物的热分解非等温动力学数据

Table 3 Non-isothermal kinetic data of the thermal decomposition of the complex

Data No.	α_i	T_i
1	0.003 1	420.46
2	0.128 5	553.07
3	0.310 3	570.67
4	0.479 6	632.87
5	0.511 0	675.66
6	0.567 4	723.21
7	0.636 4	786.21
8	0.755 5	810.55
9	0.884 0	839.94
10	0.962 4	852.24

表 4 动力学机理函数 $F(\alpha)$

Table 4 Function of dynamics mechanism $F(\alpha)$

No.	Integral function of dynamics mechanism $F(\alpha)$	Related coefficient r	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\text{Ln}A / \text{s}^{-1}$
1	α^2	0.961 3	128.8	1.87
2	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	0.974 8	58.1	0.864 6
3	$1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	0.981 7	122.9	1.0873
4	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.982 4	127.2	1.279 2
5	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	0.970 0	42.6	0.528 2
6	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	0.982 2	31.0	0.372 8
7	$[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2$	0.936 1	115.2	0.684 3
8	$[1/(1-\alpha)^{1/3} - 1]^{1/2}$	0.965 6	35.5	0.483 7
9	$-\ln(1-\alpha)$	0.978 1	67.1	1.271 2
10	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	0.978 1	44.1	0.847 6
11	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0.978 1	33.5	0.635 6
12	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0.978 1	22.4	0.423 8
13	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	0.978 1	270.5	5.061 2
14	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	0.978 1	16.8	0.317 8
15	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	0.979 8	156.7	2.978 5
16	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	0.979 7	201.8	3.839 2
17	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	0.982 2	615.6	0.745 4
18	$1 - (1-\alpha)^3$	0.882 6	67.0	1.235 7
19	$1 - (1-\alpha)^2$	0.929 2	47.9	0.850 9
20	$1 - (1-\alpha)^4$	0.951 4	52.1	0.881 9
21	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	0.934 3	42.1	0.224 4
22	$1 - (1-\alpha)^{1/4}$	0.982	64.4	0.551 4
23	α	0.974 8	58.1	0.864 6
24	$\alpha^{3/2}$	0.958 5	2.9	1.291 3
25	$\alpha^{1/2}$	0.975 2	29.0	0.430 8
26	$\alpha^{-1/3}$	0.899 4	-20.3	-0.347 3
27	$(1-\alpha)$	0.416 2	-22.1	-0.984 5
28	$(1-\alpha)^{-1}$	0.410 4	22.0	0.978
29	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	0.917 4	0.8	1.836 7
30	$(1-\alpha)^{-1/2}$	0.418 5	11.1	0.4932

热分解反应机理函数为 $F(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$, 对应非等温动力学方程式为 $d\alpha/dt=A \cdot e^{-E/RT} \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 。利用补偿效应表达式^[18] $\ln A=aE+b$ (a, b 为补偿参数) 和表 4 中的动力学参数, 以 $\ln A-E$ 关系用最小二乘法进行线性拟合得: $a=0.0191, b=-0.1427, r=0.9743$ 。因此得到动力学补偿效应数学表达式: $\ln A=0.0191E-0.1427$ 。

参考文献:

- [1] Naumann C F, Prijs B. *Eur. J. Biochem.*, **1974**, **41**:209~216
- [2] Burley S K, David P R, Sweet R M, et al. *J. Mol. Biol.*, **1992**, **124**:133~140
- [3] CAI Xiao-Hua(蔡小华), HU Wei(胡 薇), YAO Zu-Feng(姚祖凤), et al. *Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi(Chinese Journal of Medicinal Chemistry)*, **2002**, **12**(3):161~163
- [4] Du Pont, De Nemours E I. 12(12Aminoethyl) Adamantane on Antiviral Drugg[P], Fr M: 5758, **1968**-05-23 (CA **1968**, **70**:114710g)
- [5] Hodnett E M, Dunn W J. *J. Med. Chem.*, **1970**, **13**(4):768~770; **1972**, **15**(3):339~339
- [6] LIU Cui-Ying(柳翠英), LIU Pei-Man(刘培漫), LI Zhong(李忠), et al. *Shandong Yikedaxue Xuebao(Acta Academiae Medicinae Shangdong)*, **1994**, **32**(2):171~173
- [7] LIU Cui-Ying(柳翠英), LIU Pei-Man(刘培漫), LI Zhong(李忠), et al. *Shandong Yikedaxue Xuebao(Acta Academiae Medicinae Shangdong)*, **1995**, **33**(1):81~85
- [8] WU Zi-Shen(吴自慎). *Huazhong Shifan Daxue Xuebao (Zhiyan Kexueban)(Journal of Central China Normal University(Nat. Sci. Ed.))*, **1983**, **17**(1):61~68
- [9] YU Bao-Yuan(余宝源), CHEN Han-Wen(陈汉文), DAI Huan(戴 寰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1988**, **4**(4):97~103
- [10] Sheldrick G M. *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structure*. University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [11] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**:81~122
- [12] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition. New York: Wiley & Sons, **1986**.173
- [13] ZHAO Guo-Liang(赵国良), FENG Yun-Long(冯云龙), HU Xiao-Chun(胡晓春), et al. *Yingyong Huaxue(Chin. J. of Appl. Chem.)*, **2003**, **20**(8):806~808
- [14] Ulku D, Arici C, Tahir N, et al. *Acta Cryst*, **2000**, **C56**:1298~1299
- [15] Tatar L, Ulku D, Atakol O. *Acta Cryst*, **1999**, **C55**:508~510
- [16] CHEN Jing-Hong(陈镜泓), LI Chuan-Ru(李传儒). *Thermal Analysis and Application(热分析及其应用)*. Beijing: Science Press, **1985**.128~134
- [17] LI Yu-Zeng(李余增). *Thermal Analysis(热分析)*. Beijing: Tsinghua University Press, **1987**.91~107
- [18] Hu R Z, Yang Z Q, Liang Y J. *Thermochim. Acta*, **1988**, **123**:135~151