

研究简报

一维链状酰基吡唑啉酮配合物 $\text{Zn}(\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})_2$ 的合成、晶体结构及热稳定性

张恒强 李锦州* 张 永 张 丹
(哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150025)

关键词: 酰基吡唑啉酮配合物; 晶体结构; 热稳定性; 超分子

中图分类号: O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0990-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of a One-dimensional Chain Acylpyrazolone Complex $\text{Zn}(\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})_2$

ZHANG Heng-Qiang LI Jin-Zhou* ZHANG Yong ZHANG Dan
(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150025)

Abstract: A one-dimensional chain complex bis {4-[(Z)-(4-chlorophenylamino) (2-furyl)methylene]-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-onato}zinc(II) $\text{Zn}(\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})_2$ has been synthesized. Its structure was characterized by elemental analysis, IR, UV, thermal analysis and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The title complex crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a=0.903\ 58(18)$ nm, $b=1.359\ 8(3)$ nm, $c=1.757\ 0(4)$ nm; $\alpha=102.42(3)^\circ$, $\beta=101.24(3)^\circ$, $\gamma=109.2(4)^\circ$, $V=1.906\ 3(10)$ nm³. The final R factors are $R=0.051\ 3$ and $wR=0.133\ 9$. The zinc atom is four-coordinate involving two oxygen atoms and two nitrogen atoms forming a distorted tetrahedral geometry. The intermolecular hydrogen bonds $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$, together with intramolecular $\pi\cdots\pi$ stacking in the large conjugate system, leading to the formation of a one-dimensional supramolecular chain. The results of TG-DTA analysis show that the title complex was stable under 323 °C. CCDC: 299690.

Key words: acylpyrazolone complex; crystal structure; thermal stability; supramolecular

酰基吡唑啉酮是一类 β 双酮化合物, 可作为痕量金属离子的检测试剂、激光工作物质和核磁位移试剂而引起人们的广泛关注^[1-3]。其缩有机胺是新型席夫碱试剂, 对金属离子具有较好的萃取性能, 并表现出一定的抗菌、抗病毒生物活性^[4]。由于这类试剂含有活性的羟基和亚胺基官能团, 适于同各种金属离子配位^[5,6]。我们曾研究该类试剂的金属配合物, 发现它们具有一定的传递电子作用、光致发光作用和较强的抗菌生物活性^[7-9]。但鲜见

杂环酰基吡唑啉酮席夫碱及其配合物的晶体结构研究。为了进一步拓宽酰基吡唑啉酮配合物的研究领域, 加深对此类化合物分子结构、分子间相互作用及其相关性质的了解, 本文报道以氢键相连的新型一维链状 1-苯基-3-甲基-4-(2-呋喃甲酰基)-吡唑啉酮-5(HPMFP) 缩对氯苯胺合锌(II) 的配合物的合成, 并通过元素分析、红外、紫外、差热-热重分析和 X 射线衍射单晶结构分析对其进行了结构表征和性质研究。

收稿日期: 2008-01-02。收修改稿日期: 2008-03-17。

黑龙江省教育厅科研基金(No.11521061)和哈尔滨市科技创新人才研究基金(No.2006RFXXG019)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lijinzhou20@163.com

第一作者: 张恒强, 男, 28 岁, 硕士; 研究方向: 配位化学。

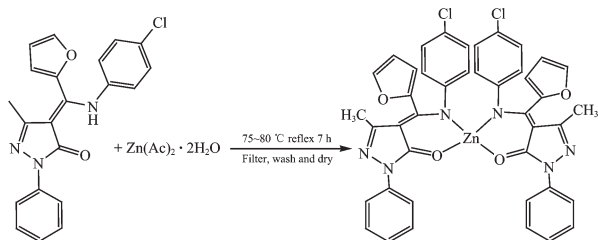
1 实验部分

1.1 仪器和试剂

C、H、N 元素分析采用意大利 Carlor Erba EA1112 元素分析仪测定; 红外光谱是在美国 Pekin-Elmer1730 型红外光谱仪上测定; 紫外光谱使用日本岛津 UV-265 型紫外-可见分光光度计测定; 晶体结构通过日本 Rigaku Raxis-Rapid 型 X 射线衍射仪测定; 热分析是在美国 Pekin-Elmer Diamond TG-DTA 型综合热分析仪上测定, 实验条件为静态空气, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。HPMFP 按文献^[10]合成, 熔点 $101\sim 102\text{ }^\circ\text{C}$, HPMFP 缩对氯苯胺参照文献^[11]合成, 熔点 $174.9\sim 175\text{ }^\circ\text{C}$ 。其他所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

配合物的合成路线见 Scheme 1。将 2 mmol HPMFP 缩对氯苯胺配体溶解在 10 mL 热无水乙醇中, 滴加 1 mmol $\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热无水乙醇 5 mL, 同时滴加 2 滴冰醋酸作为催化剂, 水浴加热、搅拌 4 h 有沉淀析出, 继续回流 3 h 后, 常压过滤得浅黄色粉末状 Zn 配合物。分子式为 $\text{Zn}(\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})_2$, 元素分析理论值(%)为: C 61.59; H 3.69; N 10.26。实验值(%): C 61.79, H 3.58, N 10.11。



Scheme 1 Reaction route

取适量该配合物粉末溶解于无水乙醇, 缓慢挥发数天, 析出浅黄色具规则外形的单晶。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.42\text{ mm}\times 0.29\text{ mm}\times 0.23\text{ mm}$ 的单晶样品, 采用 Rigaku Raxis-Rapid 型单晶 X 射线衍射仪, 使用经石墨单色化了的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$), 于室温下收集衍射数据。以 ω 扫描方式在 $3.09^\circ\leq\theta\leq 27.48^\circ$ 范围内收集 18 096 个衍射数据, 其中独立衍射数据 8 428 个 ($R_{\text{int}}=0.037\,4$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 5 151 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正。采用直接法, 并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。全部氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各项异性温

度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX-97 程序完成^[12]。

配合物晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$ 。晶胞参数 $a=0.903\,58(18)\text{ nm}$, $b=1.359\,8(3)\text{ nm}$, $c=1.757\,0(4)\text{ nm}$, $\alpha=102.42(3)^\circ$, $\beta=101.24(3)^\circ$, $\gamma=109.2(4)^\circ$ 。 $Z=2$, $M_r=819.01$, $D_c=1.427\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.836\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=840$, 偏离因子 $R=0.051\,3$, $wR=0.133\,9$, $\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.059\,0P)^2+0.468\,8P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.035$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$ 。差值 Fourier 图上最高和最低残峰分别为 $(\Delta\rho)_{\text{max}}=417\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-416\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 299690。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和紫外光谱

配合物的红外光谱是采用 KBr 压片法测定 ($400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$) 的。配体的烯醇式羟基与亚胺基氮原子形成的分子内氢键 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰 $3\,116\text{ cm}^{-1}$ 在配合物中消失, 说明烯醇羟基已去质子化发生配位。吡唑啉酮环的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 伸缩振动由 $1\,385\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,363\text{ cm}^{-1}$, 而相应的吡唑酮整合环 $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ 则由 $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 。其余各特征峰的归属: $1\,618\text{ cm}^{-1}$ 是该席夫碱配合物的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 峰, $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 为苯环的骨架伸缩振动峰, $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 为吡唑环上 3 位甲基的吸收峰, $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,021\text{ cm}^{-1}$ 分别是 $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 的对称和不对称伸缩振动峰, 804 cm^{-1} 处的强吸收峰为双取代苯的特征吸收峰, 属苯环的面外弯曲振动吸收峰。同时配合物在 474 cm^{-1} 出现新峰可指认为 $\nu(\text{Zn}-\text{O})$ ^[13], 上述情况表明吡唑啉酮的羰基氧参与了对金属离子的配位。配合物的紫外光谱数据和配体相比, $\pi\rightarrow\pi^*$ 和 $n\rightarrow\pi$ 的吸收带向短波方向移动至 210.0 和 296.0 nm , 表明由于形成配合物后 O 和 N 原子参与配位产生的空间效应的影响使得共轭作用减弱, 导致吸收带蓝移^[14]。

2.2 晶体结构描述与讨论

配合物的主要键长和键角数据列于表 1, 分子结构如图 1。配合物通过分子间氢键沿 a 轴的伸展如图 2 所示。配合物为电中性。从图 1 可以看出, 配合物为四面体构型, 中心原子 Zn 与 2 个 HPMFP 缩对氯苯胺席夫碱配体通过吡唑啉酮环上的羰基氧和席夫碱亚胺上的氮原子双齿形式同锌离子螯合配位, 配位键长 $\text{Zn}(1)-\text{O}(1)$, $\text{Zn}(1)-\text{N}(1)$, $\text{Zn}(1)-\text{O}(3)$, $\text{Zn}(1)-\text{N}(4)$ 分别为 $0.194\,0(2)$, $0.198\,8(2)$, $0.195\,0(2)$ 和

表 1 配合物的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the complex

Zn(1)-O(1)	0.194 0(2)	Zn(1)-N(1)	0.198 8(2)	N(1)-C(5)	0.131 9(4)
Cl(1)-C(19)	0.172 5(4)	O(1)-C(6)	0.128 2(3)	N(2)-C(6)	0.136 0(4)
Zn(1)-O(3)	0.195 0(2)	Zn(1)-N(4)	0.199 7(3)	Cl(2)-C(40)	0.173 5(4)
O(1)-Zn(1)-O(3)	112.93(10)	O(1)-Zn(1)-N(4)	117.23(10)	O(3)-Zn(1)-N(4)	95.58(9)
O(1)-Zn(1)-N(1)	97.35(10)	O(3)-Zn(1)-N(1)	118.65(10)	N(1)-Zn(1)-N(4)	116.50(11)
C(6)-O(1)-Zn(1)	118.6(2)	C(1)-O(2)-C(4)	105.4(4)	C(27)-O(3)-Zn(1)	115.59(18)
C(26)-O(4)-C(23)	105.9(3)	C(5)-N(1)-C(16)	120.0(3)	C(5)-N(1)-Zn(1)	122.9(2)
C(16)-N(1)-Zn(1)	116.59(18)	C(6)-N(2)-N(3)	110.9(3)	C(6)-N(2)-C(10)	130.5(3)

0.1997(3) nm。由于 O1-Zn1-N1, O1-Zn1-O3, O1-Zn1-N4 和 N4-Zn1-N1 的夹角分别为 $97.35(10)^{\circ}$ 、 $112.93(10)^{\circ}$ 、 $117.23(10)^{\circ}$ 和 $116.50(11)^{\circ}$ 与正四面体的 109.5° 相差较远, 因此是一个扭转很大的四面体。

平面 O1-C6-C7-C5-N1 中 C5 是偏离平面距离最大的原子, 距平面为 0.052 6 nm, 说明配位后 O1-C6-C7-C5-N1 组成的平面的共轭性依然很好。2 个配体分子中的对氯苯胺中的苯环平面 C16-C21 与 C37-C42 的二面角为 $13.76(23)^{\circ}$, 2 个平面的中心之间的距离为 0.370 8(3) nm, 面 C16-C21 的中心到平面 C37-C42 的垂直距离为 0.360 6(3) nm, 表明此 2 个平面之间有芳环间的 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用, 有利于体系能量的降低和晶体的堆积。由于空间阻力的存在, 螯合环 Zn1-N1-C5-C7-C6-O1 组成的平面与咪唑环平面 C1-C2-C3-C4-O2 及对氯苯胺中的苯环平面 C16-C17-C18-C19-C20-C21 的二面角分别为 $55.65(17)^{\circ}$ 和 $58.72(12)^{\circ}$ 。组成的晶胞中无分子内氢键。图 2 是标题配合物通过分子间氢键 C-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ Cl 连接沿 a 轴方向的拓展图。由图 2 可以看出标题配合物的分子之间通过咪唑环 C3 上的 H3 原子与另一个分子配合物吡唑环上的 N3 原子以分子间氢键相连, 氢键给体 C3 与受体 N3 之间的距离为 0.334 0(6) nm, C3-H3 $\cdots$ N3 之间的键角为 150° 。同时标题

配合物分子之间还通过对氯苯胺上的 Cl2 原子与另一分子配合物对氯苯胺 C18 上的 H18 原子通过氢键相连, 氢键给体 C18 与受体 Cl2 之间的距离为 0.358 2(6) nm, C18-H18 $\cdots$ Cl2 之间的键角为 130.2° 。配合物分子之间通过分子间氢键 C-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ Cl 形成了无限延伸的一维链状超分子结构。C-H

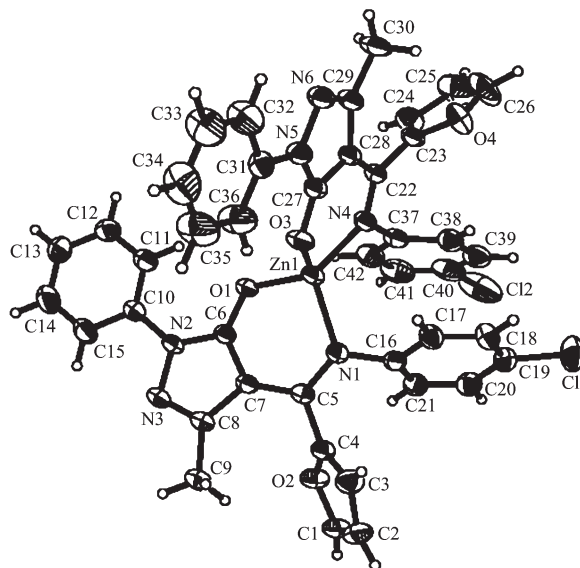


图 1 配合物的分子结构(热椭球率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex with 30% probability ellipsoid

表 2 标题配合物的 C-H $\cdots$ π 氢键键长和键角(PLATON^[17]计算得)Table 2 Intermolecular C-H $\cdots$ π interaction and angles of the title complex

C-H $\cdots$ Cg(I) ^a	H $\cdots$ Cg(I) ^b / nm	HPrep ^c / nm	X-H $\cdots$ Cg(I) ^d / ($^{\circ}$)	X $\cdots$ Cg(I) ^e / nm	Symmetry code
C3-H3 $\cdots$ Cg(1)	0.283	0.246 9	125	0.334 7(5)	1-x, 1-y, 1-z
C24-H24 $\cdots$ Cg(2)	0.293	0.287 3	141	0.370 1(5)	1+x, y, z
C25-H25 $\cdots$ Cg(3)	0.300	0.288 4	161	0.388 8(5)	2-x, 1-y, -z
C30-H30(C) $\cdots$ Cg(4)	0.275	0.240 2	126	0.340 1(5)	x, y, z

Cg(I)^a: ring number I ($I=1\sim 4$); Cg(1):N2-C6; Cg(2):C31-C36; Cg(3):C37-C42; Cg(4): O4-C26; H $\cdots$ Cg(I)^b: distance between H and the centroid of ring (I); HPrep^c: perpendicular distance of H to the ring (I); X-H $\cdots$ Cg(I)^d: angle of vector X $\rightarrow$ H and vector H $\rightarrow$ Cg(I); X $\cdots$ Cg(I)^e: distance between X and the centroid of ring (I).

$\cdots\text{N}\cdots\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 均属于经典的 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 分子间氢键^[15,16]。此外标题配合物分子之间还通过弱的分子间 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 氢键连接, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 氢键键长、键角及相关参数列于表 2。

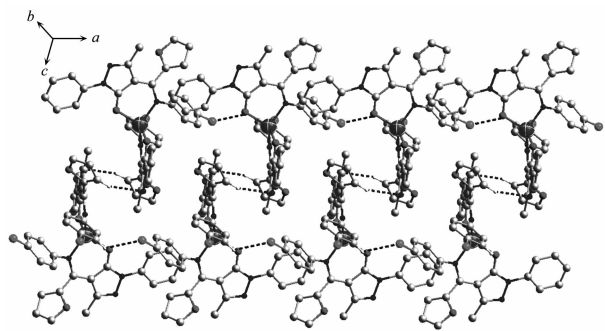


图2 标题配合物沿 a 轴方向一维链状结构图

Fig.2 1D chain of the title complex along a axis

2.3 热稳定性分析

配合物的 TG/DTA 曲线如图 3, DTA 曲线上 306 $^{\circ}\text{C}$ 时出现 1 个小的吸热峰, 这应属于配合物的熔点峰。由配合物的 TG 曲线的失重百分率推测, 配合物在 323 $^{\circ}\text{C}$ 前没有失重, 323 $^{\circ}\text{C}$ 开始放热分解, 至 557 $^{\circ}\text{C}$ 时, 失重率 50.2%, 这与配合物中吡唑环- $\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ 键断裂的理论失重率 51.3% 相符。DTA 曲线显示配合物在 407 $^{\circ}\text{C}$ 出现 1 个小的放热峰, 572 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个大的放热峰, 这都是配合物的氧化燃烧放热峰。配合物的 TG 曲线在 557 $^{\circ}\text{C}$ 到 626 $^{\circ}\text{C}$ 之间继续氧化分解失重 79.7%, 经计算与配合物分解后仅剩 ZnO 时的理论失重率 79.6% 吻合, 此时体系达到恒重。

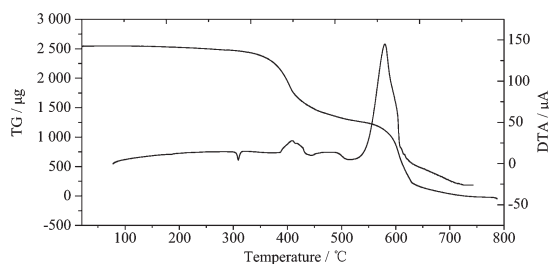


图3 配合物的热失重曲线

Fig.3 TG-DTA curve of the complex

参考文献:

- [1] Pettinari C, Marchetti F, Drozdov A. *Diketones and Related Ligands Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol.1, Elsevier, **2003**, 97
- [2] Marchetti F, Pettinari C, Pettinari R. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:2909~2945
- [3] Zolotov Y A, Kuzmin N M. *Extraction of Metals by Acylprazolones*, Nauka, Moscow, Russia, **1997**.
- [4] LI Jin-Zhou(李锦州), AN Yu-Mei(安郁美), WANG Tian-Chi(王天赤), et al. *Spectrosc. Spect. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2002**, **22**(6):938~940
- [5] Cingolani A, Marchetti F, Pettinari C, et al. *Polyhedron*, **2006**, **25**(1):124~133
- [6] Cingolani A, Effendy, Marchetti F, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2002**, **329**:100~112
- [7] LI Jinzhou, LI Gang, YU Wenjin. *J. Rare Earths.*, **2000**, **18**(3):233~236
- [8] LI Jin-Zhou(李锦州), YU Wen-Jin(于文锦), JIANG Li(蒋礼). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**(6):888~892
- [9] LI Jin-Zhou(李锦州), AN Yu-Mei(安郁美), WANG Tian-Chi(王天赤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(8):983~986
- [10] DONG Xue-Chang(董学畅), LIU Fu-Chu(刘复初), ZHAO Yan-Lai(赵雁来). *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **1983**, **41**(9):848~852
- [11] DU Hua(杜华), LI Jin-Zhou(李锦州), CHI Yu-Juan(迟玉娟). *J. Natural Science of Heilongjiang University (Heilongjiang Daxue Ziranhexue Xuebao)*, **2006**, **23**(3):387~390
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [13] Okafo E C. *Spectrochim Acta, Part A*, **1981**, **37**(11):945~950
- [14] ZHANG Shu-Ming(张姝明), LI Pei-Fan(李培凡), YU Ming(郁铭), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(4):439~443
- [15] Thomas S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:48~76
- [16] Robin T, Olga K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**:5063~5070
- [17] Spek A L. *J. Appl. Cryst.*, **2003**, **36**:7~13