

一种含噻吩环酰肼及其 Cu(II)配合物的合成、 晶体结构和抗氧化活性及量化计算

陈延民¹ 江 霞² 陈广慧² 解庆范^{*,1}

(¹ 泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

(² 汕头大学理学院化学系, 汕头 515063)

摘要: 合成了一种酰肼类含硫 Schiff 碱 4-(二乙氨基)水杨醛缩 2-噻吩甲酰肼一水合物($H_2L \cdot H_2O$, **1**), 采用扩散法制备了它的铜配合物 $[Cu(phen)L](2)$ (phen=菲咯啉), 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和 X 射线单晶衍射对它们进行了表征。**1** 的晶体属正交晶系, $P2_12_12$ 空间群; **2** 的晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。在 **2** 中 H_2L 以烯醇式脱除羟基质子与铜配位, 中心离子的配位环境为畸变的四方锥构型。应用 Gaussian 09 程序, 采用密度泛函方法(DFT), 分别在 B3LYP/6-31G(d)和 UB3LYP/6-31G(d)水平对 **1** 和 **2** 进行了量化计算, 对分子的前线分子轨道的能量和组成以及电子光谱进行了分析讨论。测试、分析了化合物的抗氧化活性。

关键词: Schiff 碱; 铜配合物; 晶体结构; 抗氧化活性; 量化计算

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)11-2159-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.285

Syntheses, Crystal Structures, Antioxidant Activity and Quantum Chemistry Calculation of an Acylhydrazone Ligand Containing Thiophene Moiety and Its Cu(II) Complex

CHEN Yan-Min¹ JIANG Xia² CHEN Guang-Hui² XIE Qing-Fan^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

(² Department of Chemistry, Faculty of Science, Shantou University, Shantou, Guangdong 515063, China)

Abstract: An acylhydrazone-type Schiff base containing sulfur, 2-thiophenecarboxylic acid (2-hydroxyl- 4-diethylamino-benzylidene)-hydrazide monohydrate ($H_2L \cdot H_2O$, **1**), was synthesized in the ethanol, and a complex $[Cu(phen)L]$ (**2**) constructed from the H_2L and phenanthroline was prepared by using diffusion method. The compounds **1** and **2** were characterized by elemental analyses, IR, UV spectra and X-ray diffraction analysis. The results reveal that the ligand **1** belongs to orthorhombic $P2_12_12$ space group, while the complex **2** belongs to monoclinic $P2_1/c$ space group. The Cu(II) atom locate in a distorted square-pyramidal coordination, in which ligand H_2L is deprotonated and coordinates to the Cu(II) ion via carbonyl oxygen, phenolate oxygen and imine nitrogen atoms. The quantum chemical calculation for **1** and **2** was performed by means of Gaussian 09 program at B3LYP/6-31G(d) and UB3LYP/6-31G(d) basis set, respectively. After optimization of molecular geometry of **1** and **2**, molecular stability, energy and composition of frontier molecular orbitals and electronic spectra have been analyzed and discussed. The antioxidative activity of the compounds has been studied. CCDC: 1041074, **1**; 1043426, **2**.

Key words: Schiff base; copper complex; crystal structure; antioxidative activity; quantum chemical calculation

收稿日期: 2015-05-08。收修改稿日期: 2015-09-17。

福建省教育厅 A 类重点项目(No.JA14261)和泉州师范学院学科建设资金资助。

*通讯联系人。E-mail: xqf360@163.com; 会员登记号: S06N5449M1311(解庆范), S06N2113M1304(陈延民)。

Schiff 碱及其配合物具有独特的光、电、磁等物理材料性能和良好的抑菌、杀菌、抗肿瘤、抗病毒、抗氧化等生物活性,因而具有广泛的应用前景^[1-10]。在 Schiff 碱的结构中引入含硫的基团可使 Schiff 碱具有更加广泛和显著的生物活性,实现其生物活性的叠加和抗菌谱的拓展,从而吸引了众多研究者对含硫 Schiff 碱的关注^[11-15]。酰肼类 Schiff 碱具有易于调制的空间构型和多齿的配位能力,能与金属形成高热稳定性的配合物;而酰肼的酮式结构与烯醇式结构间的转化,有利于形成稳定的自由基中间体,从而呈现良好的抗氧化活性;在共轭体系中引入给电子基团,可以降低最低空轨道(LOMO)和最高占有轨道(HOMO)之间的能量差,有利于电子的跃迁,这不仅可以增强化合物的荧光性质,还可以降低化合物的电离能而使其抗氧化性得以提高。铜是生命必需的微量元素之一,在生命体系中广泛存在着铜的配合物,由于铜具有可变价态,在生命活动中可以参与电子的传递、氧化还原等一系列过程,具有特殊的生物活性^[16-17],因此研究铜配合物具有重要的意义。本文利用噻吩-2-甲酰肼与 4-(二乙氨基)水杨醛缩合,合成了一种新的酰肼类含硫 Schiff 碱,并制备了其铜配合物,分析了它们的晶体结构和光谱特征,测定了它们的抗氧化活性,同时应用量化方法计算了化合物的能量和分子轨道组成。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Elementar Vario EL 元素分析仪;美国 Nicolet is10 型 FT-IR 红外光谱仪;上海美普达 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计;德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪;美国 Varian CARY/Eclipse 型荧光分光光度计;德国 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪。

噻吩-2-甲酰肼、4-(二乙氨基)水杨醛、乙酸铜、菲咯啉(phen)、甲醇和 *N,N'*-二甲基甲酰胺等均为市售分析纯试剂。

1.2 H₂L 的合成

5 mmol 噻吩-2-甲酰肼和 5 mmol 4-(二乙氨基)水杨醛溶解于 20 mL 无水乙醇中,加入 0.5 mL 冰醋酸,于 75 °C 下加热回流 2 h,然后冷却至室温,抽滤,用乙醇洗涤,室温真空干燥,得到 H₂L 的黄色粉末,产率约 85%。黄色粉末用甲醇/水(体积比 1:1)重结晶,得到适于 X 射线单晶衍射分析的 H₂L 的一水

合物 **1** 的黄色棒状单晶。对 C₁₆H₁₉N₃O₂S·H₂O 元素分析的实测值(理论值,%):C 57.27 (57.29);H 6.33 (6.31);N 12.46(12.53)。IR(KBr 压片,ν/cm⁻¹):3 542(w),3 333(w),3 204(m),2 975(w),2 933(w),1 636(vs),1 589(s),1 523(s),1 415(m),1 352(s),1 293(s),1 246(s),1 138(s),1 080(m),1 063(m),974(s),844(s),717(s)。

1.3 配合物[Cu(phen)L] (**2**)的合成

5 mL 乙酸铜 (0.1 mmol) 的水溶液置于试管底层,用 5 mL 乙醇作中间层,将 10 mL 含 0.1 mmol H₂L 和 0.1 mmol phen 的甲醇溶液移入上层,试管用保鲜膜密封,3 d 后即析出 **2** 的黄绿色片状单晶。对 C₂₈H₂₅CuN₅O₂S 元素分析的实测值(理论值,%):C 60.10(60.15);H 4.57(4.51);N 12.51(12.52)。IR(KBr 压片,ν/cm⁻¹):2 959(w),2 928(w),1 603(vs),1 515(s),1 502(vs),1 438(w),1 426(s),1 384(s),1 330(s),1 244(s),1 137(s),1 089(s),1 071(s),848(m),728(s),717(m)。

1.4 晶体结构的测试

分别选取 0.15 mm×0.10 mm×0.08 mm (**1**)和 0.22 mm×0.24 mm×0.26 mm (**2**)的单晶置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm)分别在 1.9°<θ<28.61° (**1**)和 1.1°<θ<26.00° (**2**)范围内以 φ~ω 扫描方式于 298(2) K (**1**)和 291(2) K (**2**)下收集单晶衍射数据。全部强度数据均经 Lp 因子校正,并进行了经验吸收校正,晶体结构由直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,氢原子由理论加氢法得到,结构精修采用 SHELXTL 程序包^[18]完成。化合物 **1** 未作手性分离处理,是外消旋体系。晶体学数据详见表 1。

CCDC:1041074, **1**;1043426, **2**。

1.5 抗氧化性测试

将 0.2 mL 不同浓度的样品溶液分别与 3.8 mL DPPH(6.35×10⁻⁵ mol·L⁻¹)的 DMSO 溶液混合,放置在暗处反应 30 min 后,在 517 nm 处测其吸光度并计算其对 DPPH 的清除率。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 化合物 **1** 的晶体结构

化合物 **1** 的分子结构见图 1。主要键长和键角列于表 2。亚胺基 N2-C6 键长 0.128 1(4) nm,属典型双键;O1-C5 键长 0.122 1(4) nm,说明酰肼为酮式构型。整个分子呈现线型结构,且存在较强共轭作用;

表 1 化合物 1 和 2 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for the compounds 1 and 2

Compound	1	2
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₃ S	C ₂₈ H ₂₅ CuN ₅ O ₂ S
Formula weight	335.42	559.13
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.287 2(3)	1.916 19(19)
<i>b</i> / nm	1.922 3(4)	1.071 88(18)
<i>c</i> / nm	0.675 49(16)	1.168 92(12)
β / (°)		94.083(3)
<i>V</i> / nm ³	1.671 3(7)	2.394 8(5)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.333	1.551
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.212	1.038
<i>F</i> (000)	712	1 156
Crystal size / mm	0.15×0.10×0.08	0.26×0.24×0.22
Range of θ / (°)	1.9~28.61	1.1~26.0
Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-16~-16, -25~25, -9~8	-23~-23, -13~13, -14~14
Reflections collected	14 522	17 392
Independent reflections	3 988	4 708
Observed reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	2 730	3 482
Data / restraints / parameters	3 988 / 6 / 221	4 708 / 0 / 336
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.067	1.02
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.061 7, 0.144 6	0.055 3, 0.127 0
<i>R</i> indices (all data)	0.089 6, 0.157 8	0.070 6, 0.131 2
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	380, -220	410, -400
Flack	0.62(5)	

噻吩环与苯环二面角约为 14.5°。噻吩环与酰胺基完全共平面, 扭转角 C3-C4-C5-O1 和 C3-C4-C5-N1 分别为 179.6(4)°和-0.9(5)°, 水杨基与亚胺基同样几乎完全共平面, 扭转角 N2-C6-C7-C8 和 N2-C6-C7-C12 分别为 176.0(3)°和-5.2(4)°, 致使 C4-C5 和 C6-C7 键长小于 C13-C14 和 C15-C16 单键。N1-C5、N1-N2 和 N3-C10 键长为 0.1339(4)~0.138 5(3) nm, 呈现双键特征, 说明 N1 与羰基和亚胺基、N3 与苯环存

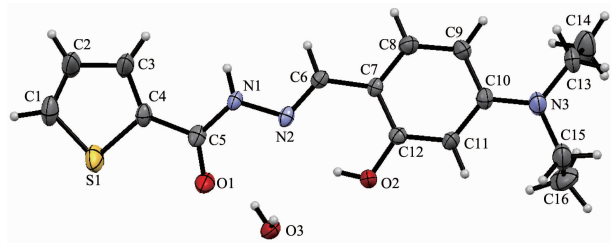
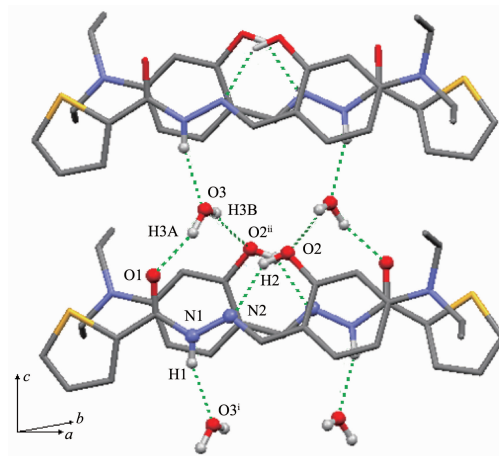


图 1 化合物 1 的分子结构(椭球率 30%)

Fig.1 Molecular structure of 1 with 30% probability ellipsoids

在 *p*- π 共轭作用。化合物通过水分子与次氨基和水分子与羰基之间 N-H $\cdots$ O 和 O-H $\cdots$ O 氢键(表 3)形成一维超分子(图 2)。



Symmetry codes: ⁱ *x*, *y*, *z*-1; ⁱⁱ -*x*+2, -*y*+1, *z*

图 2 化合物 1 中沿 *c* 轴方向伸展的氢键双链

Fig.2 Hydrogen bonds double chain along *c* axis in 1

表 2 化合物 1 的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the ligand 1

S1-C1	0.167 9(4)	N3-C13	0.144 6(4)	C7-C12	0.139 6(4)
S1-C4	0.170 6(3)	N3-C16	0.150 6(6)	C8-C9	0.138 2(4)
O1-C5	0.122 1(4)	C1-C2	0.131 0(6)	C9-C10	0.139 7(5)
O2-C12	0.135 1(3)	C2-C3	0.140 1(5)	C10-C11	0.139 3(4)
N1-C5	0.133 9(4)	C3-C4	0.136 2(5)	C11-C12	0.136 8(4)
N1-N2	0.138 5(3)	C4-C5	0.147 1(4)	C13-C14	0.149 2(6)
N2-C6	0.128 1(4)	C6-C7	0.144 1(4)	C15-C16	0.148 2(10)
N3-C10	0.136 7(4)	C7-C8	0.137 7(4)		
C1-S1-C4	91.87(19)	C3-C4-S1	111.0(3)	C8-C9-C10	120.4(3)
C5-N1-N2	120.3(2)	C5-C4-S1	117.5(2)	N3-C10-C11	122.4(3)
C6-N2-N1	114.7(2)	O1-C5-N1	123.7(3)	N3-C10-C9	121.0(3)
C10-N3-C13	122.1(3)	O1-C5-C4	120.4(3)	C11-C10-C9	116.5(3)
C10-N3-C16	120.0(3)	N1-C5-C4	115.9(3)	C12-C11-C10	122.6(3)
C13-N3-C16	116.3(3)	N2-C6-C7	123.7(3)	O2-C12-C11	118.0(3)
C2-C1-S1	111.7(3)	C8-C7-C12	116.7(2)	O2-C12-C7	121.1(2)
C1-C2-C3	114.8(4)	C8-C7-C6	119.9(3)	C11-C12-C7	120.9(3)
C4-C3-C2	110.6(4)	C12-C7-C6	123.4(2)	N3-C13-C14	112.6(4)
C3-C4-C5	131.6(3)	C7-C8-C9	122.9(3)	C15-C16-N3	113.9(5)
C3-C4-C5-O1	179.6(4)	C3-C4-C5-N1	-0.9(5)	N2-N1-C5-O1	0.2(4)
N1-N2-C6-C7	179.2(2)	N2-C6-C7-C8	176.0(3)	N2-C6-C7-C12	-5.2(4)
C5-N1-N2-C6	170.3(3)	C13-N3-C10-C9	-0.7(5)	C16-N3-C10-C9	14.2(5)

表 3 1 中的氢键键长(nm)和键角(°)

Table 3 Hydrogen bonds lengths (nm) and angles (°) in the crystal of the ligand 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠DHA
O2-H2...N2	0.082	0.197	0.268 9(3)	146.5
N1-H1...O3 ⁱ	0.086	0.211	0.294 3(3)	161.5
O3-H3A...O1	0.085	0.186	0.268 3(3)	164.0
O3-H3B...O2 ⁱⁱ	0.085	0.218	0.297 0(4)	154.0

Symmetry codes: ⁱ *x*, *y*, *z*-1; ⁱⁱ -*x*+2, -*y*+1, *z*

2.1.2 2 的晶体结构

化合物 2 的分子结构见图 3, 主要键长和键角列于表 4。该配合物由 1 个 Cu(II)离子、1 个菲咯啉(phen)和 1 个负二价的酰肼配阴离子 L²⁻组成, 其中, 酰肼以烯醇式配位, 并脱除羟基质子, 以羰基氧、酚羟基氧和亚胺基氮与铜离子配位。中心离子 Cu(II)的配位数为 5, 处于畸变的四方锥配位环境。O1、O2、N2 和 N4 位于锥底, Cu-O 和 Cu-N 键长在 0.189 3(3)~0.200 0(3) nm 范围; N1 位于锥顶, Cu1-N1 键长 0.219 9 (3) nm; O-Cu-O、N-Cu-O 和 N-Cu-N 键角为 78.11(13)°~172.96(15)°。由于酰肼以烯醇式配位, 与游离配体相比 C=O 键略有拉长, O1-C17 为 0.128 7(5) nm; 而酰胺的 N3-C17 键长则缩短至

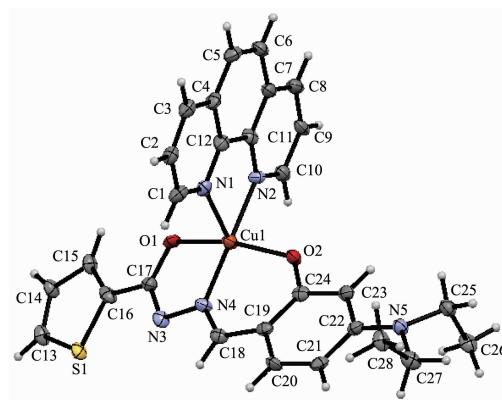


图 3 化合物 2 的分子结构图(椭球率 30%)

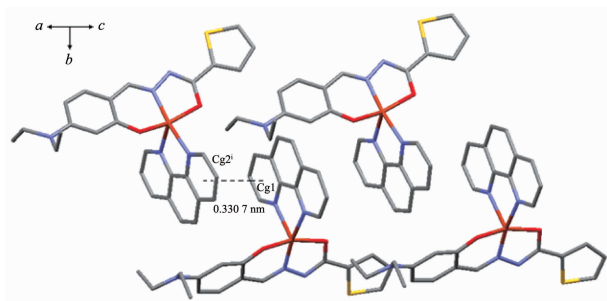
Fig.3 Molecular structure of 2 with 30% probability ellipsoids

表 4 2 的主要键长及键角

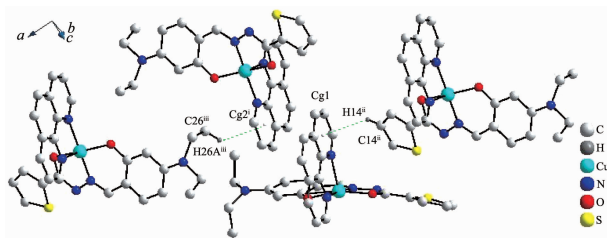
Table 4 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for the complex 2

Cu1-O1	0.198 2(3)	Cu1-O2	0.192 6(3)	Cu1-N1	0.219 9(3)
Cu1-N2	0.200 0(3)	Cu1-N4	0.189 3(3)	N3-C17	0.130 0(5)
N4-C18	0.126 2(5)	O1-C17	0.128 7(5)	N3-N4	0.139 3(5)
O1-Cu1-O2	162.15(10)	O1-Cu1-N4	81.63(12)	O2-Cu1-N4	92.50(12)
O1-Cu1-N1	100.05(11)	O2-Cu1-N1	97.79(11)	N1-Cu1-N2	78.11(13)
O1-Cu1-N2	93.39(11)	O2-Cu1-N2	90.80(11)	N1-Cu1-N4	107.57(14)
N2-Cu1-N4	172.96(15)				

0.130 0(5) nm。phen 配体的所有原子完全共平面,相邻配合物分子的 phen 之间存在较强的 π - π 相互作用(图 4),质心 Cg1 $\cdots$ Cg2ⁱ 间距 0.355 0(3) nm(Cg1: C1/C2/C3/C4/C12/N1; Cg2: C7/C8/C9/C10/N2/C11),二面角 1.9 $^{\circ}$ 。配合物通过 π - π 相互作用自组装成一维链状超分子,而噻吩杂环的 C14-H14 和乙基的 C26-H26A 分别与相邻超分子链的 phen 间存在着的 C-H $\cdots$ π 弱的相互作用 (C14ⁱⁱ-H14ⁱⁱ $\cdots$ Cg1: 0.276 0(3) nm; C26ⁱⁱⁱ-C26Aⁱⁱⁱ $\cdots$ Cg2ⁱ: 0.296 8(3) nm)(图 5),从而将超分子扩展为三维体系。



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ x , $-0.5-y$, $-0.5+z$

图 4 化合物 2 通过 π - π 相互作用形成的一维结构Fig.4 1D structure via π - π stacking interaction of the 2

Symmetry codes: ⁱ x , $-0.5-y$, $-0.5+z$; ⁱⁱ $1-x$, $-0.5+y$, $1.5-z$; ⁱⁱⁱ $2-x$, $-0.5+y$, $0.5-z$

图 5 晶体 2 中的 C-H $\cdots$ π 作用Fig.5 C-H $\cdots$ π interaction in crystal of 2

2.2 红外光谱特征

化合物 1 中 3 542 和 3 333 cm^{-1} 归属结晶水和

羟基的伸缩振动; 3 204 cm^{-1} 归属酰胺的 N-H 伸缩振动, 形成化合物 2 后此峰消失, 说明配体以烯醇式配位; 2 975 和 2 933 是甲基和乙基的特征吸收峰。1 中 1 636 和 1 589 cm^{-1} 处极强的吸收峰归属酰胺基团的 C=O 和 C=N 的伸缩振动, 而在 2 中仅于 1 603 cm^{-1} 出现 C=N 的伸缩振动, 进一步证明配体以烯醇式配位; 1 293 和 1 246 cm^{-1} 分别来自 C-N 和 C-O, 形成配合物后位移至 1 330 和 1 244 cm^{-1} ; 717 cm^{-1} 归属 C-S 伸缩振动, 可指认为噻吩杂环的特征峰, 由于噻吩未参与配位, 在 2 中未发生变化 (717 cm^{-1})。1 426、848 和 728 cm^{-1} 是 phen 的特征峰。

2.3 量子化学计算

用 Gaussian 09 程序包, 采用密度泛函理论 (DFT), 应用晶体学参数在 B3LYP 水平, 对 C, H, O, N, S 原子用 6-31G(d), Cu 原子用 lan12dz 基组, 对化合物 1 和 2 进行几何优化。在此基础上获得热力学参数(表 5)、前线分子轨道(图 6 和 7)的能量和组成(表 6 和 7) 以及光谱性质, 发现几何结构与实验接近, 证明当前的理论计算可靠。

表 5 化合物 1 和 2 的热力学参数

Table 5 Thermodynamics parameters of compound 1 and 2

Thermodynamic parameter	1	2
I_A / eV	6.441	5.432
E_A / eV	-0.064	-0.668
X_m	3.189	2.382
μ / Debye	5.84	9.22
$\Delta E(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}})$ / eV	-3.516	-2.026
S / eV	2.064	2.792
C_v / eV	1.052	1.639

2.3.1 前线分子轨道及组成

化合物 1 和 2 的前线分子轨道分别如图 7 和 8 所示。

表 6 化合物 1 的前线分子轨道能量和分子碎片对该分子轨道贡献

Table 6 Frontier molecular orbital energy and molecular fragment contribution to the molecular orbitals of compound 1

Orbital	Energy / eV	Contribution / %			
		C ₄ N	C ₆ O	C ₂ N ₂ O	C ₄ S
LUMO+1	-0.626	3.1	28.3	37.8	26.5
LUMO	-1.497	1.4	8.8	37.3	48.5
HOMO	-5.007	28.0	45.6	21.9	1.5
HOMO-1	-6.575	9.9	12.4	22.0	52.0

表 7 计算的化合物 2 的前线分子轨道能量以及分子碎片对该分子轨道贡献

Table 7 Frontier molecular orbital energy and Molecular fragment contribution to the molecular orbitals of compound 2

Orbital	Energy / eV	Contribution / %			
		C ₁₂ N ₂	C ₈ N ₂ CuO ₂	C ₄ S	C ₄ N
144 α	-0.715	8.6	56.3	27.9	2.5
140 α (SOMO)	-4.207	0.0	74.7	7.3	13.7
140 β	-2.158	98.3	0.0	0.0	0.0
136 β	-5.882	1.2	34.3	56.5	2.2

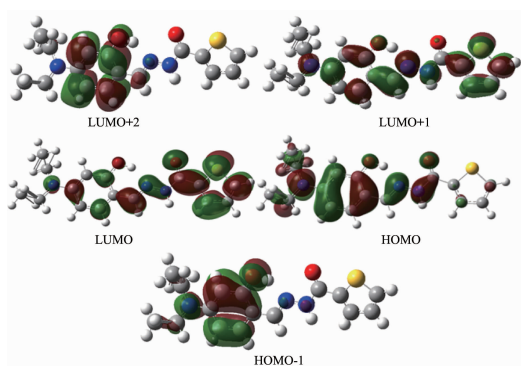


图 6 化合物 1 的前线分子轨道

Fig.6 Frontier molecular orbital of compound 1

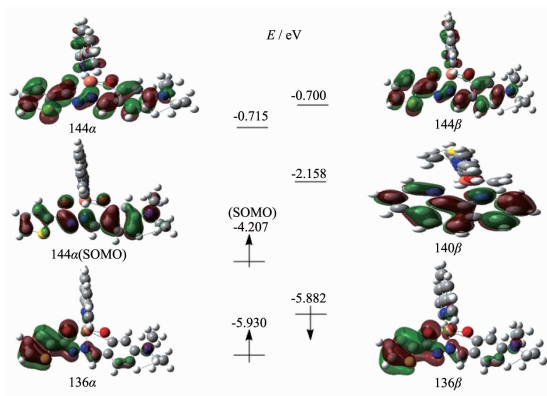


图 7 在 DFT(UB3LYP/6-31G(d)(C, H, O, N, S), lanl2dz (Cu))水平下计算化合物 2 的前线分子轨道

Fig.7 Calculated molecular orbitals of compound 2 at the DFT(UB3LYP/6-31G(d) for C, H, O, N and S, Lanl2dz for Cu)level

化合物 1 的 $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = -3.516$ eV, 差值较小, 说明化合物具有较高的活性。将分子分为 4 部分, 分别为二乙胺基 C₄N、羟基苯 C₆O、酰肼基 C₂N₂O、噻吩基 C₄S, 通过计算分子碎片对分子轨道贡献(表 6)。最高占据轨道 HOMO 电子云主要集中在 C₆O(45.6%)、C₂N₂O(21.9%)和 C₄N(28.0%)上, 根据分子轨道理论, 最高及其附近的占有分子轨道具有优先提供电子的作用, 说明此部分优先提供电子与金属离子形成配位键, 也是发生氧化过程的中心。LUMO 的主要成份几乎遍布于除氢原子外的整个化合物, 说明该片段的空间轨道可作为电子的受体, 成为化合物反应的活性中心。对 LUMO 的贡献 C₄N 降至 1.4%, 而 C₄S 增至 48.5%, 说明电子由 HOMO 向 LUMO 跃迁时, 主要发生的是电子由二乙胺基向噻吩基的转移。

化合物 2 的 $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = -2.026$ eV, 差值也较小, 说明化合物具有较高的活性。将分子分为 4 部分, 分别为菲咯啉 C₁₂N₂、C₈N₂CuO₂、噻吩基 C₄S、二乙胺基 C₄N, 通过计算分子碎片对分子轨道贡献(表 7)。最高单电子占据轨道(SOMO)电子云主要集中在 C₈N₂CuO₂(74.7%)、二乙胺基(13.7%)和噻吩基(7.3%), 根据分子轨道理论, 最高及其附近的占有分子轨道具有优先提供电子的作用, 说明此部分优先提供电子与金属离子形成配位键, 也是发生氧化过程的中心。144 的电子云主要集中在 C₈N₂CuO₂(56.3%)上,

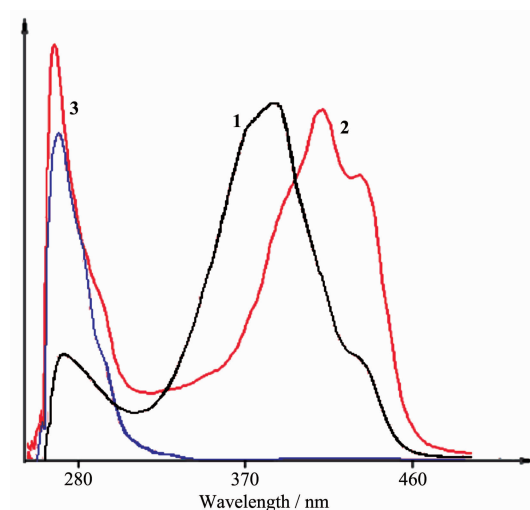
说明该片段的空轨道可作为电子的受体,成为化合物反应的活性中心,说明电子由 SOMO 向 144 跃迁时,主要发生的是电子由 $C_8N_2CuO_2$ 、噻吩基 C_4S 和二乙胺基 C_4N 向 $C_8N_2CuO_2$ 的转移。

2.3.2 化合物的电子光谱

实验测得的紫外光谱见图 8, 计算的紫外光谱见图 9, 主要数据列于表 8。

化合物 **1** 的 DMF 溶液的 UV 光谱图(图 8)中, 270 nm 附近的吸收带属配体的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁; 配体 H_2L 在 385 nm 处极强的宽吸收带和 429 nm 处弱的吸收峰都归属分子内的荷移跃迁(ILCT)。这些吸收峰分别主要对应于前线分子轨道的 HOMO-1 到 LUMO+2 的电子跃迁(209.3 nm, $f=0.215$ 8, 58%) 和 HOMO 到 LUMO+1 的电子跃迁 (300.9 nm, $f=0.568$ 5, 68%) 及 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁(387.5 nm, $f=0.598$ 5, 70%); 发射峰的最大发射波长为 321.3($f=0.703$ 4, 51%)和 419.6 nm($f=0.507$ 6, 70%) (图 10), 分别对应于 HOMO 到 LUMO+1 和 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁。

形成配合物 **2** 后配体转变为烯醇式结构, 共轭程度增大, 电子的流动性增强, ILCT 跃迁红移至 412 nm。而 **2** 中 433 nm 处的强吸收可能还包含配



1: H_2L (272, 385, 429 nm); 2: $[Cu(phen)L]$ (270, 412, 432 nm); 3: phen (267 nm)

图 8 实验获得的配体和配合物的紫外可见吸收光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of the ligands and complex

体与金属之间的荷移跃迁(LMCT 或 MLCT)成份。这些吸收峰分别主要对应于前线分子轨道的 136β 到 140β 的电子跃迁(388.9 nm, $f=0.018$ 7, 77%)和 140α (即 SOMO)到 144α 的电子跃迁(399.5 nm, $f=0.522$ 3, 60%)。

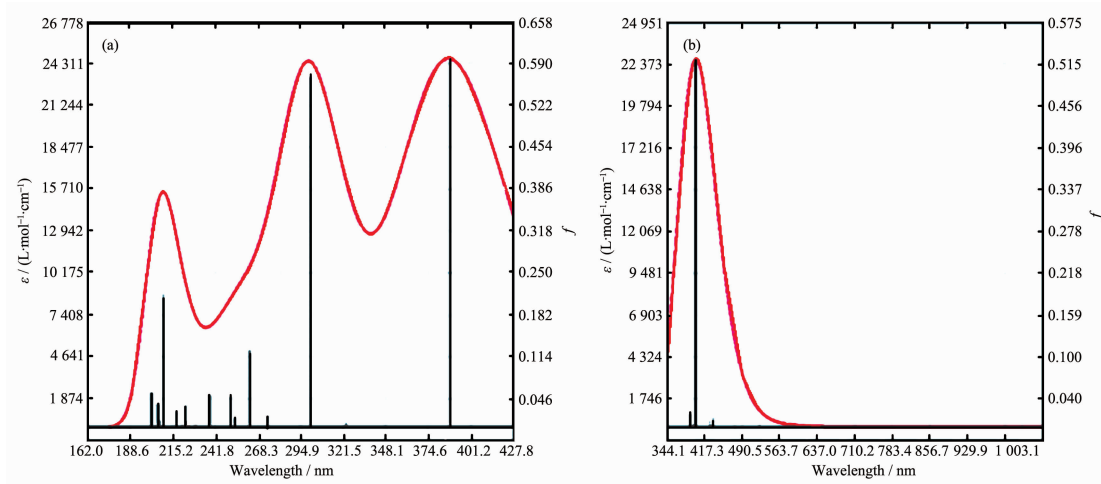


图 9 在 TDDFT 水平下计算的化合物 **1** (a) 和 **2** (b) 的紫外吸收光谱图

Fig.9 Calculated electron absorption spectra of compound **1** (a) and compound **2** (b) at the TDDFT level

表 8 化合物 **1** 和 **2** 的实验及计算紫外吸收

Table 8 Experimental and calculated UV absorption spectra of compound **1** and **2**

UV absorption of 1 (λ / nm)			UV absorption of 2 (λ / nm)		
Exp.	Calcd.	Relative percentage / %	Exp.	Calcd.	Relative percentage / %
270	209	22.59	412	389	5.58
385	300	22.08	433	400	7.62
429	388	9.56			

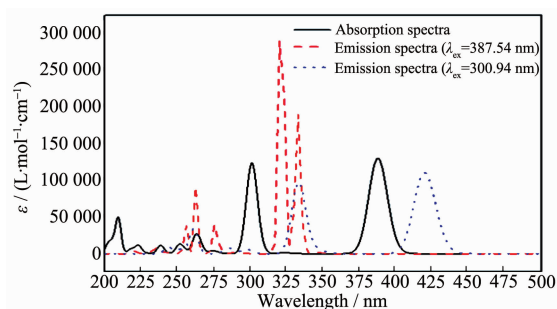


图 10 在 TDDFT(B3LYP / 6-31G(d))水平下计算的化合物 **1** 的紫外吸收和发射光谱图

Fig.10 Calculated absorption spectra and corrected emission spectra of compound **1** at the TDDFT (B3LYP / 6-31G(d))level

2.4 抗氧化活性

DPPH·在有机溶剂中是一种稳定的自由基,其在波长 517 nm 处有强的吸收,因此 DPPH·广泛用于抗氧化活性的研究.配体和配合物清除 DPPH·自由基的结果见图 11.由图可见,配体和配合物均具有清除 DPPH·自由基的活性,且均呈一定的剂量依赖关系,随着浓度的增大活性逐渐增大.配合物的抗氧化活性高于游离配体,说明配合物的抗氧化性是铜离子与配体的协同作用的结果.通过量子化学计算得到化合物 **1**、**2** 的电离能分别为 6.441 和 5.432 eV(表 5),说明配合物比配体更易被氧化,具有更高的抗氧化活性.

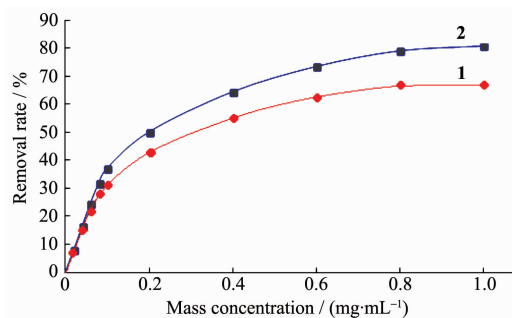


图 11 配体 **1** 和配合物 **2** 对 DPPH·自由基的清除作用

Fig.11 Scavenging effect against DPPH radical of **1** and **2**

3 结论

4-(二乙氨基)水杨醛缩 2-噻吩甲酰肼(H_2L)以烯醇式协同菲咯啉与 Cu(II)形成五配位的三元配合物 $[Cu(phen)L]$,分子间的 π - π 相互作用和 C-H $\cdots\pi$ 作用将配合物扩展为三维超分子体系;实验和理论研究一致证明,铜离子的协同作用使酰肼配体的抗氧化性能进一步增强.通过量子化学计算确定了酰肼

配体和配合物电子跃迁的归属。

参考文献:

- [1] Amer S, EI-Wakiel N, EI-Ghamry H. *J. Mol. Struct.*, **2013**, **1049**(8):326-335
- [2] Qin X T, Ding S, Xu X B, et al. *Polyhedron*, **2014**,**83**(24):36-43
- [3] Naya L, Vázquez-García D, Fernández A, et al. *J. Organometal. Chem.*, **2014**,**772-773**:192-201
- [4] Jana S, Chattopadhyay S. *Polyhedron*, **2014**,**81**:298-307
- [5] Sedaghat T, Yousefi M, Bruno G, et al. *Polyhedron*, **2014**,**79**(5):88-96
- [6] Fukumoto K, Le N H T, Komiya T, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**,**50**:88-91
- [7] WANG Shi(王石), CUI Lin-Fang(崔林芳), LI Ren-Ao(李人鳌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(8):1733-1737
- [8] XIE Qing-Fan(解庆范), HUANG Miao-Ling(黄妙龄), CHEN Yan-Min(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(9):1539-1544
- [9] XIE Qing-Fan(解庆范), GAO Ping-Zhang(高平章), CHEN Yan-Min(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(10):2382-2388
- [10] CHEN Yan-Min(陈延民), XIE Qing-Fan(解庆范), WEI Zan-Bin(魏赞斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(6):1243-1249
- [11] BIAN He-Dong(边贺东), LI Chun-Ying(李春英), LIANG Yu-Ning(梁宇宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(4):527-533
- [12] Shee N K, Drew M G B, Datta D. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, **426**:1-5
- [13] Pattanayak P, Pratihari J L, Patra D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2014**,**418**:171-179
- [14] Ali M A, Mirza A H, Hamid M H S A, et al. *Polyhedron*, **2012**,**47**:79-86
- [15] LIAO Qian(缪谦), HU Mao-Lin(胡茂林), CHENG Ya-Qian(程亚倩), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2004**,**21**(5):527-529
- [16] WANG Hui(王慧), GAN Guo-Qing(甘国庆), QU Yang(瞿阳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(6):1217-1221
- [17] HUANG Juan(黄娟), CUI Zi-Ning(崔紫宁), LI Ying(李映), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2008**,**28**(4):598-604
- [18] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.