

三种酰肼类 Schiff 碱的锌配合物的合成、晶体结构与表征

解庆范 陈延民*

(泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000)

摘要: 采用不同的方法合成了 3 种酰肼的锌配合物 $[\text{Zn}(\text{Lss})(\text{phen})(\text{DMF})]$ (**1**)、 $[\{\text{Zn}(\text{HLdis})\}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**2**) 和 $[\text{Zn}(\text{Baf})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**), 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和热重分析进行了表征, 并经 X 射线单晶衍射分析它们晶体结构。**1** 和 **3** 的晶体属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, Zn(II) 的配位数为 6; **2** 属于单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群, Zn(II) 的配位数为 5。**3** 的前驱体是一种吡唑啉类化合物 ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$, Pzl), 它的晶体属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群; Pzl 与锌离子配位时发生分子重排, 开环产物 HBaf 以酰肼结构与 Zn(II) 配位形成 **3**。

关键词: Schiff 碱; 锌配合物; 晶体结构; 光谱性质

中图分类号: O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2209-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.267

Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Three Zinc Complexes with Different Acylhydrazone-Type Schiff Base Ligands

XIE Qing-Fan CHEN Yan-Min*

(College of Chemical Engineering and Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: Three zinc complexes, namely $[\text{Zn}(\text{Lss})(\text{phen})(\text{DMF})]$ (**1**), $[\{\text{Zn}(\text{HLdis})\}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**2**) and $[\text{Zn}(\text{Baf})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**), formed from different acylhydrazone-type Schiff base ligands were synthesized by using different methods, and the compounds were characterized by IR, UV-Vis spectra and TGA. The X-ray diffraction analyses reveal that **1** and **3** crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ while **2** in monoclinic system space group $P2_1/n$. In **1** and **3**, coordination number of the Zn(II) is six, and the centric atom locate in a distorted octahedron geometry, while in **2** Zn(II) is five-coordination in a distorted square-pyramidal geometry. The precursor of **3** is pyrazoline derivative with the formula $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (Pzl) crystallizing in monoclinic system space group $P2_1/c$. Due to the coordination of Zn(II) causing the intramolecular rearrangement of Pzl, the ring open product HBaf in the form of an acylhydrazone structure coordinates with Zn(II) to form complex **3**. CCDC: 1465235, **1**; 1404501, **2**; 1516696, **3**; 1516192, Pzl.

Keywords: Schiff base; zinc complex; crystal structure; spectral properties

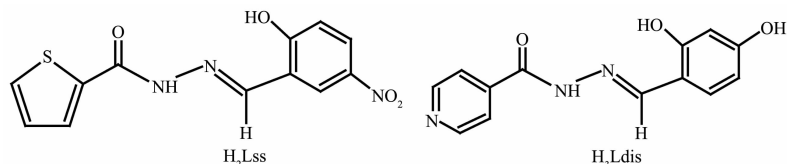
锌普遍存在于动植物体内, 是多种酶的活性中心, 在生理活动中起着重要的作用; 许多锌配合物具有抑菌、抗肿瘤等活性。因此, 锌配合物的设计与合成一直是生物无机化学备受关注的研究领域^[1-4]。酰肼类 Schiff 碱热稳定性高, 它的配位环境与生物

体相似, 与金属有很强的配位能力, 形成的配合物往往呈现比配体更强的生物活性^[5-6]; 其配位方式具有多样性, 既能以烯醇式配位, 也可以酮式配位, 通过对结构的修饰, 可以获得结构和性质各异的配合物^[7-8]。酰肼 Schiff 碱的配位方式与金属离子的特征、

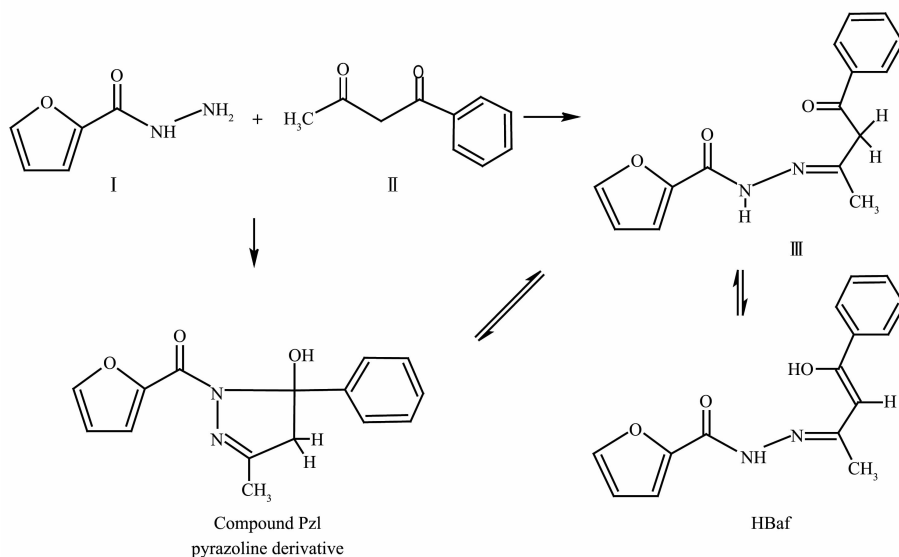
收稿日期: 2019-04-01。收修改稿日期: 2019-10-29。

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

辅助配体和反应介质等因素有关,尤其是酰肼自身的结构起着关键的作用。酰肼的合成方法简单,可以由酰肼与醛或酮的衍生物直接通过亲核加成反应获得。为了进一步探讨酰肼的配位方式,我们制备了 3 种酰肼的锌配合物 $[\text{Zn}(\text{Lss})(\text{phen})(\text{DMF})]$ (**1**)、 $[\text{Zn}(\text{HLdis})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**2**)和 $[\text{Zn}(\text{Baf})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ (**3**)。酰肼配体 H_3Ldis 和 H_2Lss 的结构如 Scheme 1 所示。然而,我们试图按 Scheme 2 所示的路线用 **I** 和 **II**



Scheme 1



Scheme 2

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器有德国 Elmentar 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,日本理学 Rigaku Saturn724 CCD 单晶衍射仪。

所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 **1** 的合成

将 0.2 mmol 乙酸锌、0.2 mmol 菲咯啉和 0.2 mmol 自制的 H_2Lss ^[6]溶解于 20 mL 甲醇和 5 mL DMF 中,于 80 °C 下加热回流 2 h,析出黄色粉末产

合成酰肼化合物 **III** 时,得到的却是吡唑啉类的化合物 Pzl,也就是说化合物 **III** 中的次氨基进一步与分子内的苯甲酰基的羰基发生亲核加成反应,从而发生成环化作用。有趣的是,Pzl 在与锌离子作用时,五元环重新打开,转变成中间体 **III**,进而分子发生重排以单烯醇式(HBaf)与锌离子配位。这种“开-合”转换的现象较为少见。本文主要报导 3 种配合物和化合物 Pzl 的晶体结构,其性质有待进一步研究。

物;产物用 DMF 重结晶,滤液于室温下静置 3 d 后析出淡黄色块状单晶。对 $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_5\text{SZn}$ 元素分析的实测值(括号内为理论值,%):C 53.30(53.34);H 3.61(3.65);N 13.71(13.82)。IR(KBr 压片, cm^{-1}):2 930w, 2 849w,1 655vs,1 614s,1 588m,1 544w,1 505s,1 424s, 1 329m,1 291vs,1 218m,1 100m,1 036w,946w,854w, 730m,705w。

1.2.2 配合物 **2** 的合成

将 0.1 mmol 自制的 H_3Ldis ^[9]溶解于 5 mL DMF 并置于试管底层,5 mL DMF 和甲醇混合溶剂(1:1, V/V)置于试管的中间层,5 mL 含 0.1 mmol 乙酸的甲醇溶液置于上层,静置 1 周后获得黄色块状晶体。对 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{Zn}$ 元素分析的实测值(括号内为理论值,%):C 47.60 (47.68);H 3.67 (3.72);N 11.81

(11.92)。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 411(w), 1 604(vs), 1 547(s), 1 516(s), 1 445(m), 1 342(m), 1 319(m), 1 295(w), 1 217(s), 1 128(m), 1 027(m), 987(m), 856(m), 758(s), 715(s)。

1.2.3 配合物 3 的合成

(1) 化合物 Pzl 的制备: 10 mmol 呋喃甲酰肼与 10 mmol 苯甲酰丙酮在 50 mL 无水乙醇中回流反应 3 h 后, 自然冷却缓慢挥发, 析出无色透明棒状晶体, 产率 79%。对 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ 元素分析的实测值(括号内为理论值, %): C 66.51 (66.66); H 5.37(5.22); N 10.44 (10.36)。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 409s, 3 099s, 2 917w, 2 844w, 1 634s, 1 610vs, 1 514s, 1 445vs, 1 413s, 1 377s, 1 313s, 1 210m, 1 103s, 1 077s, 1 033m, 952w, 820s, 750vs, 703m。

(2) 配合物 3 的合成: 1 mmol Pzl 和 1 mmol 乙酸锌溶于 10 mL 甲醇, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴加热搅拌回流 1.5 h, 冷却, 过滤。滤液密封静置 1 周后析出亮黄色针状晶体。对 $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_7\text{Zn}$ 元素分析的实测值(括号内为理论值, %): C 58.63 (58.55); H 4.68(4.76); N 8.89 (8.81)。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 403s, 3 133vs,

1 628s, 1 593s, 1 526s, 1 457s, 1 401vs, 1 180m, 1 122w, 1 072w, 1 033w, 931w, 766w, 712w。

1.3 晶体结构的测试

选取尺寸分别为 0.50 mm×0.33 mm×0.29 mm、0.22 mm×0.20 mm×0.18 mm 和 0.45 mm×0.28 mm×0.15 mm 的配合物 1~3 和 0.44 mm×0.32 mm×0.29 mm 的化合物 Pzl 的单晶, 置于 Rigaku Saturn724 CCD 单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为 X 射线源, 以 ω 扫描方式在一定的 θ 范围内收集单晶衍射数据, 其中 $I>2\sigma(I)$ 的可观察点用于结构修正。全部衍射强度数据均经 L_p 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, 氢原子坐标由理论计算确定, 结构采用 SHELXS-97 解析, 精修采用 SHELXL-97 程序包^[10]完成。晶体学数据详见表 1。主要键长和键角列于表 2。

CCDC: 1465235, 1; 1404501, 2; 1516696, 3; 1516192, Pzl。

表 1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data and structure refinement parameters for the compounds

Compound	1	2	3	Pzl
Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_5\text{SZn}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_7\text{Zn}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
Formula weight	607.94	352.64	635.96	270.28
Temperature / K	293(2)	296(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a / nm	1.066 06(5)	1.137 26(10)	1.141 24(16)	1.068 96(17)
b / nm	1.092 86(5)	1.369 02(11)	1.190 19(16)	0.84862(13)
c / nm	1.345 63(6)	1.367 56(11)	1.243 09(17)	1.533 9(3)
$\alpha / (^{\circ})$	111.567 0(10)		108.229(4)	
$\beta / (^{\circ})$	104.498 0(10)	94.184(3)	108.840(4)	95.327(5)
$\gamma / (^{\circ})$	101.022 0(10)		94.978(4)	
V / nm^3	1.339 90(11)	2.123 5(3)	1.484 3(4)	1.385 4(4)
Z	2	4	2	4
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.507	1.103	1.423	1.296
μ / mm^{-1}	1.044	1.171	0.881	0.092
Range of $\theta / (^{\circ})$	3.12~25.01	3.0~27.6	2.98~25.01	3.07~25.01
h, k, l	-12~-12, -12~-12, -16~16	-14~-14, -17~-17, -17~-17	-13~-13, -14~-14, -14, 14	-12~-12, -10~-10, -18~-18
Reflection collected	23 441	32 070	25 488	17 509
Independent reflection	4 715	4 891	5 182	2 437
GOF on F^2	1.042	1.05	1.019	1.057
$R_1 [I>2\sigma(I)]$	0.060 8	0.036 9	0.098 9	0.046 2
$wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.163 9	0.123 2	0.260 2	0.114 6

表 2 配合物 1~3 和化合物 PzI 的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for 1~3 and compound PzI

1					
Zn1-O3	0.204 3(3)	Zn1-N2	0.207 2(3)	Zn1-O5	0.212 2(3)
Zn1-O4	0.213 8(3)	Zn1-N5	0.214 7(3)	Zn1-N4	0.216 2(3)
O4-C20	0.127 4(5)	N3-C20	0.131 9(5)	N2-C19	0.129 0(5)
O3-Zn1-N2	88.15(12)	O3-Zn1-O5	95.36(13)	N2-Zn1-O5	96.43(13)
O3-Zn1-O4	163.70(12)	N2-Zn1-O4	75.73(12)	O5-Zn1-O4	88.94(13)
O3-Zn1-N5	96.11(12)	N2-Zn1-N5	173.99(12)	O5-Zn1-N5	87.42(12)
O4-Zn1-N5	99.80(11)	O3-Zn1-N4	94.76(12)	N2-Zn1-N4	98.33(13)
O5-Zn1-N4	162.34(13)	O4-Zn1-N4	85.36(12)	N5-Zn1-N4	77.13(12)
2					
Zn1-N1	0.204 43(18)	Zn1-O2	0.210 21(16)	Zn1-N3 ⁱⁱ	0.209 1(2)
Zn1-O3	0.204 80(18)	Zn1-O2 ⁱ	0.197 99(15)	O3-C9	0.126 6(3)
N1-C7	0.128 6(3)	N2-C9	0.132 0(3)	N1-N2	0.139 2(3)
O2 ⁱ -Zn1-N1	153.17(7)	O2 ⁱ -Zn1-O3	109.40(7)	N1-Zn1-O3	77.60(7)
O2 ⁱ -Zn1-N3 ⁱⁱ	101.63(8)	N1-Zn1-N3 ⁱⁱ	102.62(8)	O3-Zn1-N3 ⁱⁱ	99.58(7)
O2 ⁱ -Zn1-O2	78.64(6)	N1-Zn1-O2	86.11(7)	O3-Zn1-O2	157.0(2)
O2-Zn1-N3 ⁱⁱ	99.73(7)				
3					
Zn1-O1	0.201 8(5)	Zn1-N3	0.205 0(6)	Zn1-N1	0.206 7(5)
Zn1-O4	0.211 1(6)	Zn1-O5	0.220 6(7)	Zn1-O2	0.224 4(5)
O1-C7	0.127 9(8)	O4-C22	0.123 4(9)	C7-C8	0.136 4(10)
O2-C11	0.122 8(9)	O5-C26	0.125 5(10)	C22-C23	0.136 6(11)
N1-C9	0.130 6(8)	N2-C11	0.133 7(9)	N3-C24	0.126 2(11)
N1-N2	0.138 5(7)	N4-C26	0.129 7(12)		
O1-Zn1-N3	102.6(3)	O1-Zn1-N1	89.77(19)	N3-Zn1-N1	161.3(3)
O1-Zn1-O4	96.2(2)	N3-Zn1-O4	92.9(3)	N1-Zn1-O4	99.8(2)
O1-Zn1-O5	91.6(3)	N3-Zn1-O5	71.2(3)	N1-Zn1-O5	94.7(2)
O4-Zn1-O5	163.5(3)	O1-Zn1-O2	163.4(2)	N3-Zn1-O2	92.9(3)
N1-Zn1-O2	73.8(2)	O4-Zn1-O2	88.8(3)	O5-Zn1-O2	87.7(3)
PzI					
O2-C5	0.122 74(18)	N1-C5	0.135 6(2)	N(2)-C(6)	0.127 9(2)
N1-N2	0.139 71(18)	N1-C8	0.149 8(2)	O(3)-C(8)	0.139 24(19)
O2-C5-N1	119.38(14)	N1-C5-C4	120.20(14)	C5-N1-N2	123.64(13)
O3-C8-N1	110.43(13)	O3-C8-C9	114.16(13)	N1-C8-C9	110.19(13)
O3-C8-C7	107.05(13)	N1-C8-C7	99.87(12)	C9-C8-C7	114.20(14)

Symmetry codes: ⁱ -x+1, -y, -z; ⁱⁱ -x+1/2, y+1/2, -z-1/2 for 2.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 为六配位的

单核配合物, 分子结构见图 1。配合物 1 由 1 个中心离子 Zn(II)、1 个酰肼配体阴离子 Lss²⁻、1 个菲咯啉 phen 和 1 个 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)组成, Lss²⁻的酚盐氧原子 O3、亚胺基的氮原子 N2 和羰基氧原子 O4、phen 的 N4 和 N5 以及 DMF 的羰基 O5 形成略

有畸变的八面体配位环境。键角为 $75.73(12)^\circ \sim 99.80(11)^\circ$ 和 $162.34(13)^\circ \sim 173.99(12)^\circ$, Zn-N 和 Zn-O 键长为 $0.204\ 3(3) \sim 0.214\ 7(3)$ nm。N2 和 N5 位于轴向; O3、O4、N4 和 O5 位于赤道, 扭转角为 21.84° 。在 **2** 中酰肼配体以烯醇式去质子化形式与 Zn(II) 配位, Lss^{2-} 的酰肼片段与水杨基之间呈现较强的共平面性; 由于共轭作用 N-N 呈现出双键的特征, N-N 键长为 $0.138\ 7(5)$ nm。

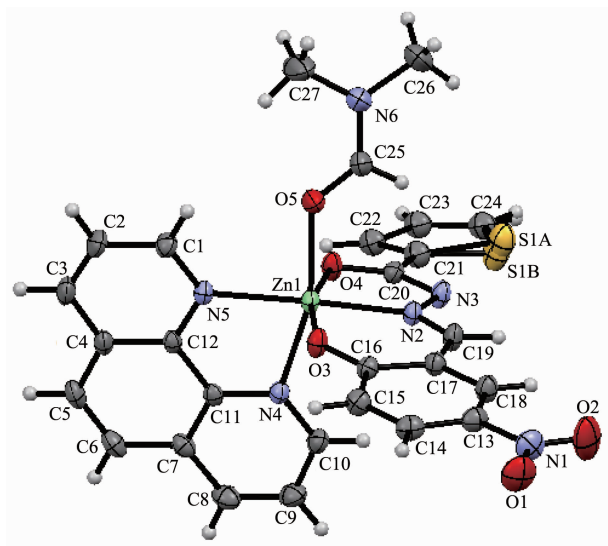
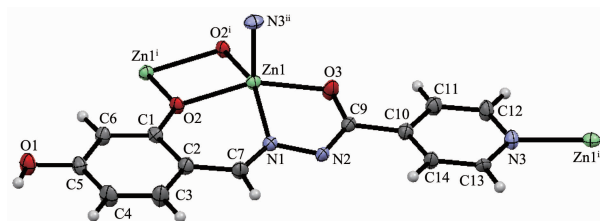


图 1 配合物 **1** 的 30% 椭球概率的分子结构图
Fig.1 Molecular structure of complex **1** with 30% probability ellipsoids

2.1.2 配合物 **2** 的晶体结构

配合物 **2** 晶体属单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群, 是一种网箱状的配位聚合物, 不对称结构单元见图 2。Zn(II) 处于四方锥配位环境, 锥底的 4 个配原子来自

HLdis^{2-} 的亚胺基的氮原子 N1、酚盐氧原子 O2、酰基(烯醇式去质子化)的氧原子 O3 和相邻配体 HLdis^{2-} 的 O2ⁱ, 键角为 $77.65(12)^\circ \sim 156.97(12)^\circ$, Zn1-N1 键长为 $0.204\ 0(3)$ nm, Zn-O 的键长为 $0.198\ 5(3) \sim 0.210\ 6(3)$ nm; 4 个配原子几乎在同一平面内, O3-N1-O2-O2ⁱ 的扭转角为 3.78° 。锥顶的配原子来自另一相邻配体的吡啶环的氮原子 N3ⁱⁱ, Zn1-N3ⁱⁱ 键长为 $0.208\ 7(3)$ nm, N3ⁱⁱ 与锥底形成的键角在 $99.12(15)^\circ \sim 102.69(14)^\circ$ 范围。

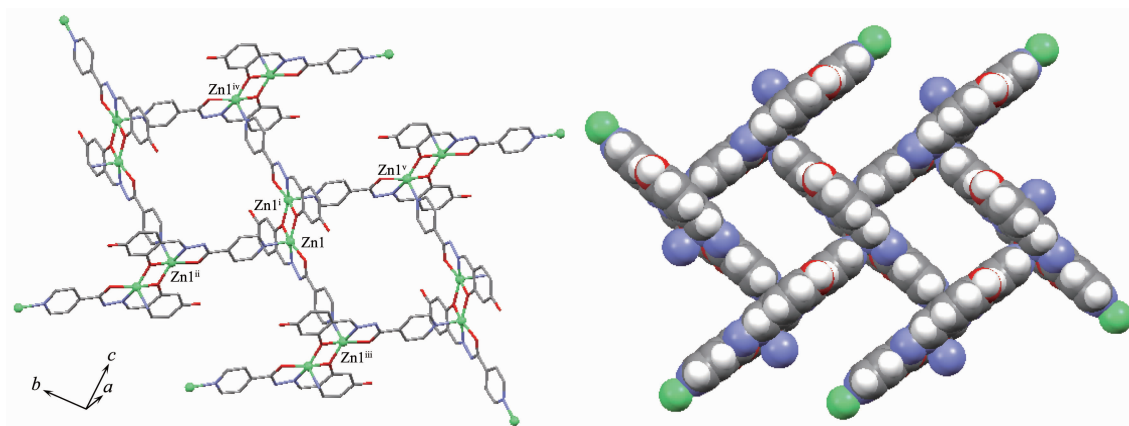


Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y, -z$; ⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$;
ⁱⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$

图 2 配合物 **2** 的椭球率 30% 不对称结构单元图

Fig.2 Asymmetric structure unit of complex **2** with 30% probability ellipsoids

水杨醛类 Schiff 碱有一重要特点, 其酚羟基氧原子既能单齿配位, 也能单齿桥联配位, 这种灵活的配位方式为构建多核配合物或配位聚合物提供了条件。2 中酚羟基氧原子 O2 以 μ 桥联方式同时与 2 个 Zn(II) 配位, 从而形成一种具有 $\{\text{Zn}_2\text{O}_2\}$ 簇的中心对称的双核结构基元 (图 3), Zn(II) $\cdots$ Zn(II)ⁱ 间距 $0.315\ 9$ nm, 除 Zn(II) 外双核基元的所有非氢原子几乎完全共平面。由于异烟酰肼吡啶基的存在, 使得双核结构基元成为二级建筑块, 通过吡啶基 N3 的



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y, -z$; ⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$;
^{iv} $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; ^v $x+1/2, -y-1/2, z+1/2$

图 3 配合物 **2** 的二维网箱结构

Fig.3 Two-dimensional net cage caption structure of complex **2**

桥联作用“砌成”了一种 $1.074\ 3\ \text{nm} \times 0.843\ 3\ \text{nm}$ 的网箱状的二维多孔配位聚合物。这种结构与我们曾报导的镉的配合物 $[\text{Cd}_2(\mu_3\text{-HLdis})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ ^[9] 的结构很相似,不同的是在镉的配合物中甲醇分子参加配位,而锌的配合物中甲醇未与 Zn(II) 配位,而是以游离态形式存在于网箱中。

2.1.3 配合物 3 的晶体结构

呋喃甲酰肼与苯甲酰丙酮反应并未直接得到预期的酰肼,而是吡唑啉类的衍生物 Pzl(图 4a)。C6-N2 键长 $0.127\ 9(2)\ \text{nm}$, C5-O2 键长 $0.122\ 74(18)\ \text{nm}$, 属典型双键; N1 与亚胺基和羰基 $p\text{-}\pi$ 共轭的结果使得 N1-C5、N1-N2 比单键键长短得多,键长分别为 $0.135\ 6(2)$ 和 $0.139\ 71(18)\ \text{nm}$ 。N1-C8、C6-C7 和 C7-C8 则为典型的单键,键长分别为 $0.149\ 8(2)$ 、 $0.148\ 7(3)$ 和 $1.537(2)\ \text{nm}$ 。呋喃环、羰基和吡唑啉的所有原子共平面,与苯环平面呈 88° 的夹角。2 个分子通过羟基与羰基之间的氢键 ($\text{O3}\cdots\text{H3}\cdots\text{O2}^i$) 形成氢键二聚体, $\text{O3}\cdots\text{O2}^i$ 和 $\text{H3}\cdots\text{O2}^i$ (Symmetry codes: $i\ 1-x, 1-y, 1-z$) 间距分别为 $0.278\ 6$ 和 $0.202\ 6\ \text{nm}$, $\angle\text{O3-H3}\cdots\text{O2}^i$ 为 153.95° 。作为配合物 3 的前驱体, Pzl 在与 Zn

(II) 作用时 N1-C8 键断开发生分子重排,以苯甲酰基丙酮缩呋喃甲酰肼(HBaf)的结构与 Zn(II) 配位。

配合物 3 由 2 个非对称性的 Baf⁻ 和 1 个 Zn(II) 组成, 4 个羰基氧原子 O1、O2、O4 和 O5 与 2 个亚胺基氮原子 N1 和 N3 构成畸变八面体配位环境,键角在 $71.2(3)^\circ\sim 102.6(3)^\circ$ 和 $161.3(3)^\circ\sim 163.5(3)^\circ$ 之间; Zn-O 键长在 $0.201\ 8(5)\sim 0.224\ 4(5)\ \text{nm}$ 之间, Zn-N 键长为 $0.205\ 0(6)\sim 0.206\ 7(5)\ \text{nm}$ 。在配合物 1~3 中噻吩甲酰肼的羰基均发生了烯醇化重排。而从图 4b 可见,在 3 中 Baf⁻ 的呋喃甲酰肼片段依然保持着酰胺的结构,发生烯醇化转变的是苯甲酰基片段的羰基。这种情况与杜慷慨^[11]报导的苯甲酰基丙酮缩水杨酰肼镍配合物中 2 个羰基都发生烯醇化的情况又不同。由于羰基烯醇化并去质子化,与 Zn(II) 金属离子的静电引力增强,所以 Zn1-O1 和 Zn1-O4 的键长要比 Zn1-O2 和 Zn1-O5 短很多。酰肼配体烯醇化的双键 C7=C8 与亚胺基 C9=N1 以及次氨基 N2 与 C9=N1 和呋喃甲酰基的 $p\text{-}\pi$ 共轭,形成一个离域共轭大平面,在大平面与苯环的二面角为 44.5° ; 另一非对称配体也存在类似情况,二面角为 28.5° 。

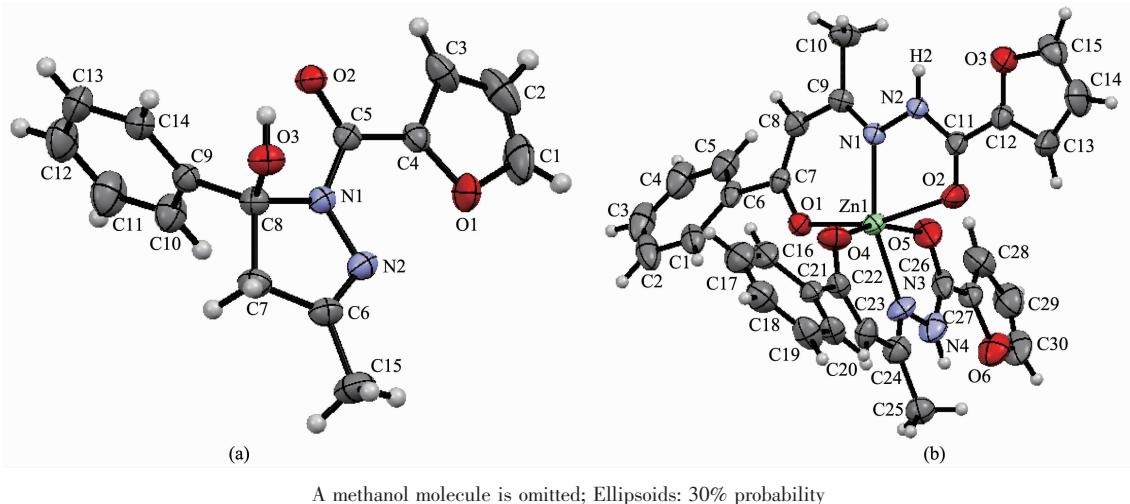


图 4 (a) 配合物 3 前驱体 Pzl 的分子结构; (b) 配合物 3 的分子结构

Fig.4 (a) Molecular structure of precursor Pzl of 3; (b) Molecular structure of 3

2.2 红外光谱特征

配合物 1~3 的 IR 中在 $1\ 593\sim 1\ 614\ \text{cm}^{-1}$ 都出现了一个归属 $\nu_{\text{C=N}}$ 的强吸收峰,同时在 $931\sim 987\ \text{cm}^{-1}$ 可以观察到 $\nu_{\text{N-N}}$ 的吸收峰;由于酰胺的羰基烯醇化,所以 1~2 中未出现来自次氨基-NH-的 ν_{NH} ,而在 3 中可以看到 $3\ 133\ \text{cm}^{-1}$ 处 ν_{NH} 的尖锐的强吸收峰,其前驱体 Pzl 则未出现 ν_{NH} ,而是在 $3\ 409\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个来自羟基伸缩振动的强吸收峰。1 中 $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$

处的强吸收来自 DMF 的羰基伸缩振动, $1\ 291\ \text{cm}^{-1}$ 处极强的吸收归属于硝基- NO_2 的对称伸缩振动; $1\ 424$ 、 854 和 $730\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰则是 phen 的特征。3 中同样出现了羰基的伸缩振动($1\ 628\ \text{cm}^{-1}$),它来自呋喃酰基的片段,因为与金属离子配位,所以与前驱体 Pzl($1\ 634\ \text{cm}^{-1}$)相比向低波数方向位移。

2.3 紫外光谱特征

化合物 DMF 溶液的电子光谱见图 5。图 5a 中

表 3 化合物红外光谱的主要特征

Table 3 Main characteristic peaks of infrared spectrum of the compounds

Compound	ν_{OH}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	ν_{ONO}	$\nu_{\text{N-N}}$
H ₂ Lss	3 457(m)	3 293(s)	1 626(s)	1 601(s)	1 293(vs)	959(m)
1	—	—	1 655(s)	1 614(m)	1 291(vs)	946(w)
H ₃ Ldis	3 446, 3 305	3 226(s)	1 647(vs)	1 632(vs)	—	973(m)
2	3 411(m)	—	—	1 604(vs)	—	987(m)
Pzl	3 409(s)	—	1 634(s)	1 610(vs)	—	952(w)
3	3 403(s)	3 133(vs)	1 628(s)	1 593(s)	—	931(w)

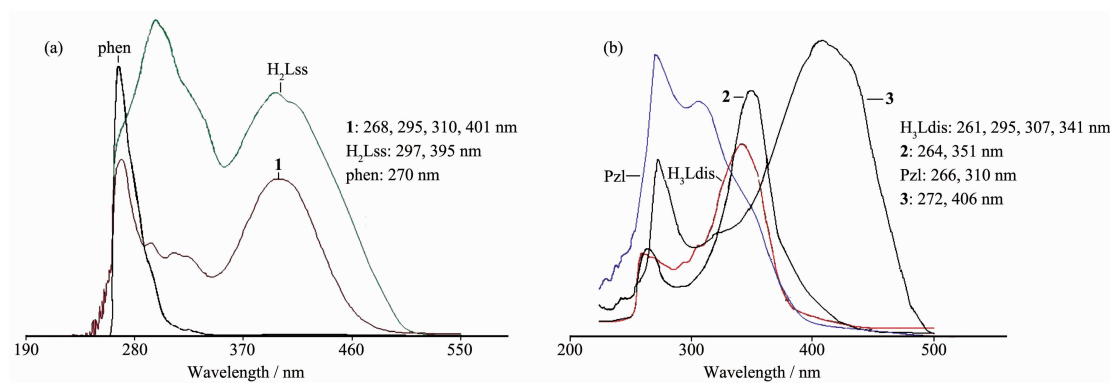


图 5 化合物的紫外可见光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of the compounds

配体 H₂Lss 和配合物 **1** 中 297、395 nm 和 295、401 nm 的 2 对宽吸收带, 对应于酰肼与芳环形成共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁和分子内的电荷转移跃迁 (ILCT)。1 中 268 nm 吸收带来自 phen 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 310 nm 可能与 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁有关。配合物 **2** (图 5b) 在 264 和 351 nm 处的吸收带归属芳环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁和配体分子内的荷移跃迁, 与配体 H₃Ldis (261、341 nm) 相比略有红移。由图 5b 可见, 配合物 **3** 与其前驱体相比电子跃迁行为有明显不同。Pzl 在 266 和 310 nm 处的吸收可指认为苯环的

$\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁和 C=N 与 C=O 的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。与金属配位后 Pzl 开环转变为 Baf, Baf 的苯甲酰基烯醇化的双键与亚胺基以及次氨基与亚胺基和呋喃甲酰基的 $p-\pi$ 共轭, 因为形成了巨大的离域共轭体系, 从而在 406 nm 出现了很强的分子内荷移跃迁吸收带, 使 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁强度减弱并红移。

2.4 配合物的热稳定性

在 N₂ 气氛的保护下, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 配合物的热重分析见图 6。3 种配合物第一阶段的失重是因为失去溶剂分子 DMF 和甲醇所致, 配合物 **1**

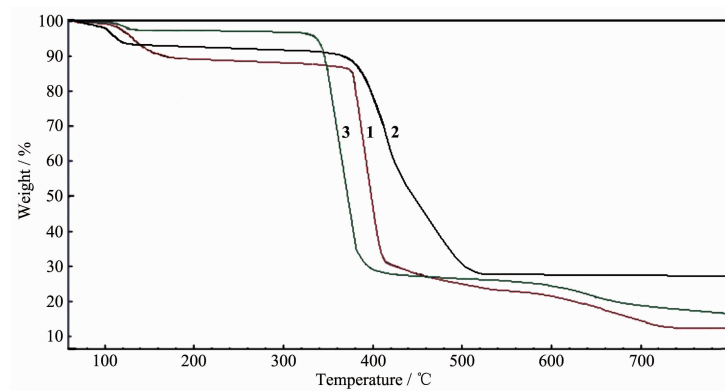


图 6 配合物的热重分析图

Fig.6 TG curves of the complexes

于 85~176 °C 失重 11.8%(理论值为 12.02%), 配合物 **2** 于室温至 110 °C 失重 8.8%(理论值为 9.09%), 配合物 **3** 于室温至 112 °C 失重 3.9%(理论值为 5.04%)。第二阶段配合物骨架分解并快速挥发, 分解温度分别为 375 °C (**1**), 364 °C (**2**) 和 336 °C (**3**), 可见三者的热稳定性都较好。不同的是 **1** 和 **3** 在 420 °C 之后仍在失重, 至 800 °C 时残重 13% 和 17.5%; 而 **2** 在 522 °C 之后基本恒重, 残重 27.9%。

参考文献:

- [1] Chellaian J D, Johnson J. *Spectrochim. Acta Part A*, **2014**, **127**:396-404
- [2] Chooset S, Kantacha A, Chainok K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, **471**:493-501
- [3] Azam M, Wabaidur S M, Alam M J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, **487**:97-106
- [4] Asadizadeh S, Amirnasr M, Tirani F F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, **483**:310-320
- [5] Jungwirth U, Kowol C R, Keppler B K, et al. *Antioxid. Redox Signaling*, **2011**, **15**(4):1085-1127
- [6] GAO Ping-Zhang(高平章), CHEN Ya-Xin(陈雅心), ZHENG Min-Min(郑敏敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(3):1572-1578
- [7] Wang J F, Liu B, Liu X M, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**:14142-14146
- [8] CHEN Yan-Min(陈延民), FENG Ying-Jian(冯英健), CAI Ming-Yu(蔡明瑜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(1):123~128
- [9] CHEN Yan-Min(陈延民), ZENG Qian-Ru(曾倩茹), LI Ying(李颖), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(8):1398-1404
- [10] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, Germany: University of Gottingen, **1997**.
- [11] DU Kang-Kai(杜慷慨). *Journal of Huaqiao University: Natural Science*(华侨大学学报:自然科学版), **2010**, **31**(5):534-538