

[研究简报]

含有氨基酸基 Schiff 碱配体的锌、镍配合物的合成、结构及热分解动力学研究

韩晶¹, 邢永恒¹, 张兴晶², 周光华², 安悦², 葛茂发²

(1. 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词 水杨醛氨基乙酸配体; 锌配合物; 镍配合物; 晶体结构; 非等温热分解动力学

中图分类号 O614; O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)08-1431-03

近年来, 含有一CH=N—特殊结构的从链状到环状, 从单齿到多齿的各种 Schiff 碱的合成一直是研究的热点^[1-3]. 其与过渡金属形成的配合物具有良好的抗癌、抗病毒和抑制细菌生长等生物活性^[4]. 迄今, 有关水杨醛氨基酸配体的配合物结构报道很少^[5], 本文合成了2种含有水杨醛氨基乙酸类(Schiff 碱)配体的配合物: $(C_9H_7NO_3)Zn(C_3H_4N_2)_2$ (**1**) 和 $(C_9H_7NO_3)Ni(C_3H_4N_2)_2(C_4H_5N_2O) \cdot CH_3OH \cdot 0.5H_2O$ (**2**), 其中配合物(**1**)能够在激发波长为260 nm的条件下发出很强的蓝光.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 试剂均为分析纯. 水杨醛氨基乙酸钾(KHL)和3-甲基-5-吡唑酮($C_4H_6N_2O$)按文献[6,7]方法制备. P.E 240C型元素分析仪; JASCO-480型FTIR光谱仪(KBr压片, 200~4000 cm^{-1}); JASCO V-570 UV光谱仪(200~1100 nm, CH_3OH 溶剂); JASCO FP-6500荧光光谱仪(CH_3OH 溶剂); Perkin Elmer Diamond TG/DTA型热分析仪; Bruker AXS SMART APEX II CCD型X射线单晶衍射仪.

1.2 $(C_9H_7NO_3)Zn(C_3H_4N_2)_2$ (**1**)的合成 将 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, KHL(L: Salicylidene-glyciny)和咪唑($C_3H_4N_2$)按摩尔比1:1:2溶于15 mL甲醇中, 搅拌3~4 h, 过滤, 得浅黄色溶液, 放置20 d左右, 得到黄色晶体0.29 g, 产率为76.80% [以 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 为基准]. 配合物的分子式为 $C_{15}H_{14}N_5O_3Zn$, 元素分析实测值(% , 计算值): C 47.61(47.66); H 3.65(3.71); N 18.50(18.53); UV-Vis, $\lambda_{max}/nm[\epsilon_{max}/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})]$: 240(1.86×10^5), 270(1.45×10^5), 362(1.09×10^5).

1.3 $(C_9H_7NO_3)Ni(C_3H_4N_2)_2(C_4H_5N_2O) \cdot CH_3OH \cdot 0.5H_2O$ (**2**)的合成 与配合物**1**的合成方法类似, 将 KHL(0.5 mmol, 0.11 g)、3-甲基-5-吡唑酮($C_4H_6N_2O$)(0.5 mmol, 0.05 g)和 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.5 mmol, 0.12 g)溶于15 mL甲醇中并搅拌1~2 h后, 得到黄绿色溶液, 然后加入咪唑($C_3H_4N_2$)(1.0 mmol, 0.06 g)继续搅拌3 h, 得绿色透明溶液, 放置数天, 得绿色晶体0.19 g, 产率为73.48% [以 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 为基准]. 配合物的分子式为 $C_{20}H_{24}N_7O_{5.5}Ni$, 元素分析实测值(% , 计算值): C 46.45(46.41); H 4.69(4.64); N 18.86(18.95); UV-Vis, $\lambda_{max}/nm[\epsilon_{max}/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})]$: 238(1.21×10^4), 336(3.97×10^3), 410(4.52×10^3).

1.4 配合物的晶体结构分析 对于配合物**1**和**2**, 分别选用大小为0.10 mm × 0.17 mm × 0.24 mm 和 0.20 mm × 0.12 mm × 0.12 mm 的晶体, 在X射线单晶衍射仪上, 于室温下采用 Mo $K\alpha$ 射线收集衍射数据. 晶体学参数: 配合物**1**: $a = 0.8608(4)$ nm, $b = 0.9683(4)$ nm, $c = 1.0836(5)$ nm; $\alpha = 88.964(6)^\circ$, $\beta = 66.644(6)^\circ$, $\gamma = 85.468(5)^\circ$; $V = 2.6419(6)$ nm³, $Z = 2$; $\Delta\rho_{max} = 424$ e · nm⁻³, $\Delta\rho_{min} = -368$ e · nm⁻³, $S = 1.027$. 配合物**2**: $a = 0.9955(8)$ nm, $b = 1.3922(11)$ nm, $c = 1.7300(14)$ nm;

收稿日期: 2007-01-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20571036)和辽宁省教育基金(批准号: 05L212)资助.

联系人简介: 邢永恒(1964年出生), 男, 博士, 教授, 从事生物无机及无机药物配位化学的研究.

E-mail: xingyongheng@lnnu.edu.cn

$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.402^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 2.383(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$; $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.974 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -613 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $S = 0.974$. 精修后最终收敛偏差因子: 配合物 **1** 为 $R_1 = 0.0423$, $wR_2 = 0.0933$; 配合物 **2** 为 $R_1 = 0.0612$, $wR_2 = 0.1413$. CCDC: 616658(**1**); CCDC: 616655(**2**).

2 结果与讨论

2.1 光谱分析 由配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱可知, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 振动峰分别出现在 1638 和 1650 cm^{-1} 处; 振动峰 1593 , 1395 和 1597 , 1386 cm^{-1} 可分别归属为配合物 **1** 和 **2** 中羰基官能团 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动; 对于配合物 **1** 和 **2**, 酚基氧与金属配位的 $\text{M}-\text{O}_{\text{羟基}}$ 振动峰分别出现在 471 和 464 cm^{-1} , 而 $\text{M}-\text{O}_{\text{羧基}}$ 振动峰分别出现在 458 和 417 cm^{-1} ; 529 和 528 cm^{-1} 分别归属为配合物 **1** 和 **2** 的 $\text{M}-\text{N}$ 的伸缩振动峰^[6]. 在激发波长为 260 nm 的条件下得到了配合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱, 其发射峰分别在 446 和 470 nm 处; 由对应的游离配体 KHL 的紫外吸收光谱(378 nm)可知, 它们应源于配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁或配体到金属的荷迁移(LMCT), 其中配合物 **2** 的荧光非常微弱. 值得注意的是, 配合物 **1** 在激发波长为 260 nm 的条件下能够发出很强的蓝光. 此外, 与配体 KHL 的荧光光谱(475 nm)相比, 配合物 **1** 在相应的峰位发生了非常明显的蓝移, 并且峰强度也发生了很大变化(变强). 由此可以看出, 配合物的荧光性质不仅与其配位构型有关, 也与中心金属原子自身的性质有关.

2.2 配合物的结构描述 配合物 **1** 的分子结构如图 1(A) 所示, 中心原子 Zn 与 O1, O2, N1(均来自

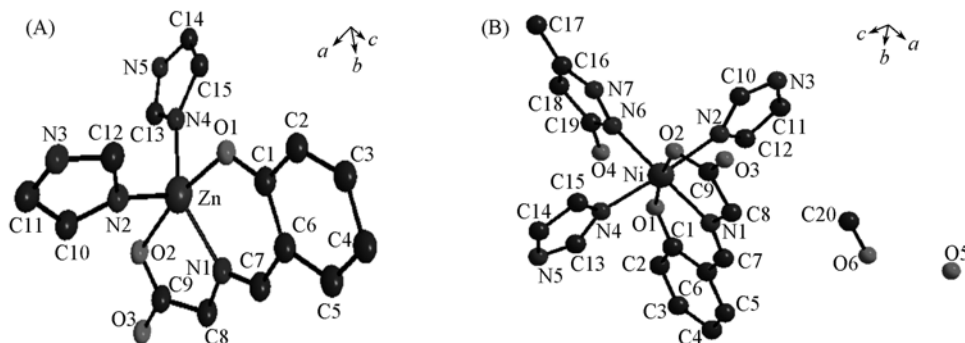


Fig. 1 Structures of complex **1**(A) and complex **2**(B)

配体 KHL), N2 和 N4(均来自咪唑) 构成五配位模式, 形成一个扭曲的四方锥结构. 中心原子 Zn 偏离 N1—O1—N2—O2 配位平面 $0.0426(5) \text{ nm}$. 其中 Zn—N1(KHL) 键长为 $0.2034(14) \text{ nm}$, Zn—N(咪唑) 键长为 $0.1981(15) \text{ nm}$ 和 $0.1975(14) \text{ nm}$, 表明 Zn—N1(Schiff) 键长大于 Zn—N(咪唑) 键长; 中心原子锌与配位原子间的键角: N1—Zn—O1, N1—Zn—O2, N2—Zn—O1 和 N2—Zn—O2 分别为 $91.1(5)^\circ$, $78.0(5)^\circ$, $92.9(5)^\circ$ 和 $91.4(5)^\circ$. 配合物 **2** 的分子结构如图 1(B) 所示, Ni 与 2 个氧原子和 4 个氮原子构成六配位模式, 形成一个扭曲的八面体结构. 其中 Ni 偏离 N1—O1—N6—O2 配位平面 $0.0015(2) \text{ nm}$, Ni—N1(KHL), Ni—N(两个咪唑), Ni—N6(3-甲基-5-吡唑酮) 键长分别为 $0.2040(5)$, $0.2101(5)$, $0.2124(5)$, $0.2098(5) \text{ nm}$, 表明 Zn—N1(Schiff) 键长接近于 Zn—N(咪唑) 键长, 没有明显的变化; Ni 与其周围配位原子形成的键角: N1—Ni—O2, O1—Ni—N1, O1—Ni—N6 和 O2—Ni—N6 分别为 $81.66(19)^\circ$, $89.1(2)^\circ$, $88.4(2)^\circ$ 和 $100.92(19)^\circ$. 结果表明, 配合物 **1** 和 **2** 中, M—N(KHL) 键长接近, 键角 N1—Zn—O1(KHL) 大于 O1—Ni—N1(KHL), 而键角 N1—Zn—O2(KHL) 小于 N1—Ni—O2(KHL), 比较相关文献, 我们得到的配合物 **1** 和 **2** 的晶体结构与文献[8]推测的配位模式一致.

2.3 配合物的热分解过程 从 TG-DTG-DTA 曲线可知, 配合物 **1** 在 $100 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重只有一个阶段, 此阶段失重的温度范围是 $159 \sim 291 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 29.54% , 与失去 1 个咪唑分子和 1 个二氧化碳分子的理论失重值 29.65% 相吻合. 在 DTA 曲线上 $238 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个吸热峰, 表明在此阶段配合物 **1** 产生了热效应. 配合物 **2** 在 $50 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重分两个阶段, 第一阶段失重的温度范围是 $192 \sim 357 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 29.05% , 与失去游离的一分子水、一分子甲醇以及 3-甲基-5-吡唑酮的理论失重值 28.87% 基本吻合, 在 DTA 曲线上的 $232 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个吸热峰, 表明配合物 **2** 在此阶段的热分解是一个

吸热的过程;第二阶段失重的温度范围是 357~462 °C,失重率为 17.43%,与失去 1.5 个咪唑分子的理论失重值 16.50% 相吻合;在 DTA 曲线上 402 °C 处有一很弱的吸热峰,表明在此阶段吸收热量。

2.4 配合物的非等温热分解动力学研究 通过计算,对比微分法和积分法所得动力学参数^[9]可知,配合物 **1** 只有一个阶段,即当机理函数为 $f(\alpha) = (1 - a)^2$, $g(\alpha) = (1 - a)^{-1} - 1$ 时,微分法和积分法所得的 E 和 $\ln A$ 值最接近,且相关系数(r)较好(表 1),热分解反应的可能机理为化学反应,其非等温动力学方程可表示为 $d\alpha/dT = A/\beta e^{-E/RT} (1 - a)^2$ 。配合物 **2** 有两个阶段:(1) 当机理函数为 $f(\alpha) = (1 - a) [-\ln(1 - a)]^{-3/4}$, $g(\alpha) = [-\ln(1 - a)]^4$ 时,微分法和积分法所得的 E 和 $\ln A$ 值最为接近,且相关系数(r)较好(表 1),此阶段热分解反应可能的机理为成核与生长, $n = 4$,其非等温动力学方程可表示为 $d\alpha/dT = (A/\beta e^{-E/RT})(1 - a) [-\ln(1 - a)]^{-3/4}$ 。(2) 对比微分法和积分法所得动力学参数,当机理函数为 $f(\alpha) = (1 - a)^2$, $g(\alpha) = (1 - a)^{-1} - 1$ 时,微分法和积分法所得的 E 和 $\ln A$ 值最为接近,且相关系数(r)也较好(表 1),热分解反应可能的机理为化学反应,其非等温动力学方程可表示为 $d\alpha/dT = (A/\beta e^{-E/RT})(1 - a)^2$ 。配合物 **1** 热分解反应的表观活化能为 181.59 kJ/mol;指前因子 $\ln(A/s^{-1})$ 是 43.00;配合物 **2** 热分解反应第一步的表观活化能为 133.767 kJ/mol;第二步的表观活化能为 253.89 kJ/mol;指前因子 $\ln(A/s^{-1})$ 分别为 29.49 和 44.63。

Table 1 Kinetic parameters of complexes **1** and **2**

Method	Complex 1			Complex 2					
	r	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/s^{-1})$	First step			Second step		
	r	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/s^{-1})$	r	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/s^{-1})$	r	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/s^{-1})$
Achar	0.98687	189.66	44.81	0.99141	126.954	28.02	0.99585	256.50	44.85
Coats	0.99123	173.53	41.20	0.99888	140.569	30.97	0.99948	251.28	44.42
Average	0.98900	181.59	43.00	0.99510	133.760	29.49	0.99770	253.89	44.63

参 考 文 献

- [1] Refat M. S., El-Deen I. M., Ibrahim H. K., *et al.*. Spectrochimica Acta Part A[J], 2006, **65**: 1208—1220
- [2] WANG Ming-Zhao(王明召), MENG Zhao-Xing(孟昭兴), PENG An(彭安), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(5): 816—818
- [3] Tamburini S., Tomasin P., Vigato P. A., *et al.*. Inorg. Chim. Acta[J], 2004, **357**: 1374—1380
- [4] Chen H., Rhodes J. J. Mol. Med. [J], 1996, **74**: 497—504
- [5] LIN Qiu-Yue(林秋月), FENG Xu-Wen(冯旭文), HU Rui-Ding(胡瑞定), *et al.*. Chemical Research and Application(化学研究与应用)[J], 2004, **16**: 547—548
- [6] Panchal P. K., Patel M. N.. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. [J], 2004, **34**(7): 1277—1289
- [7] Ruiter J. De, Cater D. A., Arledge W. S., *et al.*. J. Heteroeyol. Chem. [J], 1987, **24**: 149—153
- [8] Abdel-Latif S. A., Hassib H. B., Issa Y. M.. Spectrochimica Acta Part A[J], 2007, **67**(3/4): 950—957
- [9] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启祯). Thermal Analysis Kinetics(热分析动力学)[M], Beijing: Science Press, 2001: 56—58

Syntheses, Crystal Structures and Decomposition Kinetics of Complexes of Zinc and Nickel with Amido-Schiff-base as the Ligand

HAN Jing¹, XING Yong-Heng^{1*}, ZHANG Xing-Jing², ZHOU Guang-Hua², AN Yue², GE Mao-Fa²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China;

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Two new complexes, $(C_9H_7NO_3)_2Zn(C_3H_4N_2)_2$ (**1**) and $(C_9H_7NO_3)_2Ni(C_3H_4N_2)_2(C_4H_5N_2O) \cdot CH_3OH \cdot 0.5H_2O$ (**2**), with salicylidene-glycinyll as the ligands, were synthesized successfully at room temperature in methanol solution, and characterized *via* elemental analyses, IR spectra, UV-Vis and fluorescence spectra, and X-ray diffraction and thermogravimetric analyses were also carried out.

Keywords Salicylidene-glycinyll ligand; Zn complex; Ni complex; Crystal structure; Non-thermal decomposition kinetics (Ed.: V, I)