

邻氯苯甲酰肼缩水杨醛 Schiff 碱及其配合物的合成与表征^①

晁淑军^② 于洁 李琴^a

(新乡医学院化学教研室 河南省新乡市金穗大道东段 453003)
a(新乡医学院分析测试实验室 河南省新乡市金穗大道东段 453003)

摘要 合成了邻氯苯甲酰肼缩水杨醛及 Zn(II)、Co(II)、Ni(II) 配合物, 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱对化合物进行了表征, 用 X 射线单晶衍射测定邻氯苯甲酰肼缩水杨醛的晶体结构。

关键词 邻氯苯甲酰肼缩水杨醛; Schiff 碱; 配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O657.61 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2010)05-1710-05

1 引言

Schiff 碱具有多个氮、氧配位原子, 是一类重要的生物配体^[1], 某些 Schiff 碱具有抗菌、抗癌^[2-5]等生物活性。水杨醛形成的 Schiff 碱因易于制备和具有良好的生理活性, 丰富多样的配位方式, 多年来一直是研究的重点^[6]。作为细胞毒类药物, 酰肼类化合物与现在很多抗癌药物相比具有一定的优势: 一是其反位效应比较强, 与 DNA 的反应速率快; 二是酰肼类化合物的分子量大, 跨膜运转所需脂溶性比较好^[7]。所以, 邻氯苯甲酰肼缩水杨醛 Schiff 碱及配合物有望在抗肿瘤方面得到应用。

为此, 我们设计合成了新化合物——邻氯苯甲酰肼缩水杨醛(H₂L), 用元素分析和波谱方法对其进行表征, 用 X 射线单晶衍射测定其晶体结构; 合成了 H₂L 的 Zn(II)、Co(II)、Ni(II) 配合物, 用元素分析和波谱方法确定其组成。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Kofler X4 型显微熔点仪(未校正, 上海精密科学仪器有限公司); UV-2550 型紫外光谱仪(日本岛津公司); AV-400MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, TMS 为内标, CDCl₃、d₆-DMSO 为溶剂); Nicolet 170SX 傅里叶红外光谱仪(KBr 压片, 美国 Nicolet 公司); Elementar Vario EL 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); SMART APEX II 四圆单晶 X 衍射仪(瑞士 Bruker 公司)。

邻氯苯甲酰肼的合成见文献[8]; 其他所用试剂及药品均为分析纯。

2.2 配体(H₂L)的合成

将 0.02mol 的邻氯苯甲酰肼溶于 40mL 无水乙醇中, 加热至回流。逐滴加入含有 0.02mol 水杨

① 河南省教育厅自然科学研究计划资助项目(编号: 2008A 610007)

② 联系人, 电话: (0373) 3029128; 手机: (0) 13937357028; E-mail: chaoshujun1979@sina.com

作者简介: 晁淑军(1979—), 女, 河南省内黄县人, 硕士, 讲师, 研究方向为有机合成。

收稿日期: 2009-12-04; 接受日期: 2010-01-16

醛的10mL 无水乙醇溶液,回流搅拌1h。冷至室温,有白色固体析出,抽滤,乙醇重结晶,得白色晶体4.41g,产率80.2%。取少量晶体在无水乙醇中培养出单晶。

2.3 配合物的合成

将0.002mol H_2L 溶于40mL 无水甲醇中,加热至回流。缓慢滴加含0.002mol 醋酸锌(醋酸钴、醋酸镍)的10mL 甲醇溶液,回流搅拌1.5h。冷却,离心分离沉淀,依次用少量无水乙醇、无水乙醚洗涤沉淀3次,真空干燥2天,分别得淡黄色粉末配合物、橙色粉末配合物和深黄色粉末配合物,产率依次为69.5%、53.0%和90.2%。

3 结果与讨论

3.1 邻氯苯甲酰肼缩水杨醛的单晶解析

化合物的晶体结构如图1所示。化合物主要的键长和键角的数据见表1。化合物的相对分子质量274.70,选用0.35mm×0.32mm×0.28mm 单晶,在296(2)K 下于SMART APEX II X 射线四圆衍射仪上,用 $Mo K\alpha$ ($\lambda = 0.71073nm$) 辐射,以 Ψ/ω 扫描方式($\theta_{max} = 25.50^\circ$) 收集到2453个衍射数据,其中 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射数据1762个 [$R(int) = 0.0215$] 用于结构修正。结构由直接法解出,用全矩阵最小二乘法修正。全部计算用SHELXL-97 程序进行。晶体属单斜晶系, $P2(1)/n$ 空间群。晶胞参数: $a = 9.8751(7) nm$, $b = 13.3552(10) nm$, $c = 10.0672(7) nm$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 93.067(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1325.80(16) nm^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.376g/m^3$, $F(000) = 568.00$, $2.07^\circ \leq \theta \leq 25.50^\circ$, $\mu = 0.287mm$, $S = 1.023$, $R = 0.0381$, $wR = 0.0893 [I > 2\sigma(I)]$ 。

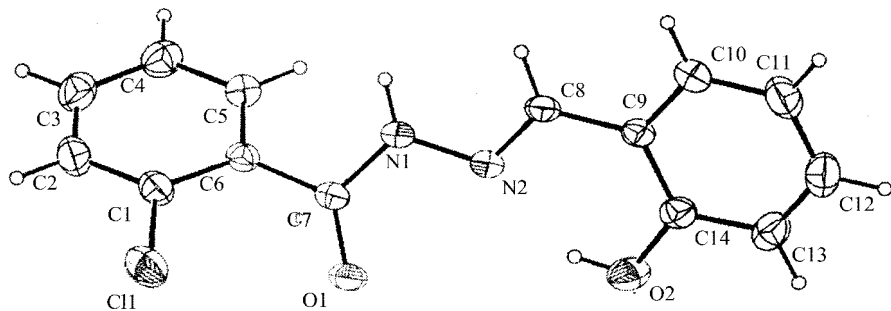


图1 配体 H_2L 的晶体结构

从表1可知, $C(8)-N(2)$ 的键长为 $1.271(2) nm$, 与水杨醛的Schiff 碱的 $C=N$ 双键的键长 [$1.272(3) nm$] 十分接近^[9], 但比同一分子的 $C(7)-N(1)$ [$1.347(2) nm$] 短, 这说明 $C(8)-N(2)$ 为双键, 化合物以亚胺形式存在。 $C(8)-C(9)$ 的键长为 $1.443(3) nm$, 比一般的 $C-C$ 键长长, 这是因为 $C(8)=N(2)$ 和苯环共轭, 形成了一个大的离域体系使键长趋向平均化^[9]。 $C(7)-O(1)$ 的键长为 $1.2255(19) nm$ 和酮类 $C=O$ 双键的键长 ($1.22 nm$) 基本相同, 证明化合物在固态时以酮式存在, 而且, 如图1所示, 化合物为反式构型。水杨醛的苯环部分和 $O(2)$ 及 $C(8)-N(2)$ 共平面性较高, $C(14)-C(9)-C(8)$ 、 $C(9)-C(8)-N(2)$ 、 $O(2)-C(14)-C(9)$ 的键角分别为 $122.31(17)^\circ$ 、 $121.15(17)^\circ$ 、 $122.21(18)^\circ$, 这3个角大小与平面六边形内角 120° 很接近。这是因为 $O(2)$ 上的 H 与 $N(2)$ (键长为 $0.82 nm$, 键角为 109.5°) 形成了分子内氢键。 H 、 $O(2)$ 、 $C(14)$ 、 $C(8)$ 、 $C(9)$ 、 $N(2)$ 近似地形成一平面六边形。

表 1 配体的部分键长和键角

化学键	键长(nm)	化学键	键角(°)
C(8)—N(2)	1.271(2)	C(14)—C(9)—C(8)	122.31(17)
C(7)—N(1)	1.347(2)	C(9)—C(8)—N(2)	121.15(17)
C(8)—C(9)	1.443(3)	O(2)—C(14)—C(9)	122.21(18)
C(7)—O(1)	1.2255(19)	C(7)—N(1)—N(2)	118.77(15)
C(14)—O(2)	1.353(2)	C(8)—N(2)—N(1)	117.34(15)
N(1)—N(2)	1.378(2)	O(1)—C(7)—N(1)	121.73(17)
C(1)—Cl	1.726(2)		
C(6)—C(7)	1.488(2)		

3.2 元素分析及溶解性

H₂L 及 Zn(II)、Co(II)、Ni(II) 配合物的元素分析结果见表 2。

元素分析结果表明, H₂L 与 Zn(II)、Co(II) 和 Ni(II) 的醋酸盐形成了稳定的配合物, 其组成可以表示为 ZnL(H₂O)₂、CoL(H₂O) 和 NiL(H₂O)。

配体 H₂L 不溶于水、石油醚和环己烷, 可溶于甲醇、乙醇和丙酮, 易溶于二氯甲烷、三氯甲烷、DMF 和 DMSO; 3 种过渡金属醋酸盐的溶解性彼此相似, 均不溶于水、石油醚和环己烷, 难溶于甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、乙醚等, 可溶于三氯甲烷, 易溶于 DMF 和 DMSO。

表 2 配体与配合物的元素分析 (%)

化合物	实测值(理论值)		
	C	H	N
H ₂ L	61.27(61.21)	3.99(4.04)	10.50(10.20)
ZnL(H ₂ O) ₂	44.92(44.95)	2.95(3.50)	7.68(7.49)
CoL(H ₂ O)	47.93(48.09)	3.40(3.17)	8.07(8.01)
NiL(H ₂ O)	47.94(48.13)	3.42(3.17)	8.16(8.02)

3.3 紫外光谱分析

将配体及配合物分别溶于 DMSO 中, 配成浓度约为 1×10^{-4} mol/L 的溶液, 在波长为 200—500nm 测定了配体及配合物的紫外-可见吸收光谱, 数据见表 3。

表 3 配体与配合物的紫外光谱数据 (nm)

化合物	$\lambda(\pi \rightarrow \pi^*)$	$\lambda(n \rightarrow \pi^*)$
H ₂ L	253	284 326
Zn 配合物	257	300 353
Co 配合物	257	308 388
Ni 配合物	259	329 366 405

配体在 253nm 处为 $\text{—C} \equiv \text{N}$ 键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰, 在 284nm 处有一酚羟基苯环的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰, 326nm 处可归属为与苯环共轭的 $\text{—C} \equiv \text{N}$ 键 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰。

与配体比较, 配合物在 253nm 处的 $\text{—C} \equiv \text{N}$ 键由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收峰变化不大。而在配合物中酚羟基苯环及与苯环共轭的 $\text{—C} \equiv \text{N}$ 键的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰均发生红移, 这说明了配体中苯环上酚羟基的氧及 $\text{—C} \equiv \text{N}$ 键中的氮都参与了配位。Zn 配合物和 Co 配合物无新的吸收峰出现, 说明他们主要呈现配体的吸收; 而 Ni 配合物在 405nm 处出现一新的吸收峰可解释为金属与配体之间的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。

3.4 红外光谱分析

表4 配体及配合物的IR数据

(cm⁻¹)

化合物	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{Ar-O}}$
H ₂ L	-	1656.8	1608.5	1271.0
Zn 配合物	3423.5		1616.3	1282.6
Co 配合物	3427.3		1604.7	1203.5
Ni 配合物	3433.1		1610.5	1294.2

从Zn、Ni配合物的IR数据可以看出,由于结晶水的存在,Zn、Ni配合物分别在3423.5cm⁻¹、3433.1cm⁻¹附近有宽的羟基吸收峰。在配合物中, $\nu_{\text{C=N}}$ 和 $\nu_{\text{Ar-O}}$ 的吸收峰发生蓝移,说明配体中亚胺基的N原子和酚羟基的O原子均参与配位。

在Co配合物的IR光谱中,3427.3cm⁻¹附近有宽的羟基吸收峰。与配体相比, $\nu_{\text{C=N}}$ 和 $\nu_{\text{Ar-O}}$ 的吸收峰分别红移了2cm⁻¹和67.5cm⁻¹,说明配体中亚胺基N和酚羟基O均参与配位。

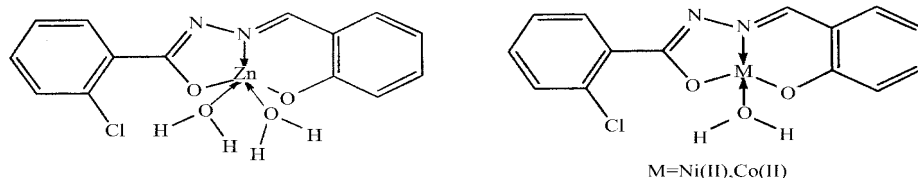
3.5 配体及Zn配合物¹H NMR分析

配体¹H NMR(CDCl₃, δ , ppm): 11.33(s, 1H, ArO—H), 11.01(s, 1H, N—H), 8.14(s, 1H, —N=CH), 7.56—6.84(m, 8H, ArH); Zn配合物¹H NMR(d₆-DMSO, δ , ppm): 8.60(s, 1H, —N=CH), 7.69—6.43(m, 8H, ArH), 3.33(s, H₂O);

Schiff碱中酚羟基上的氢和氮原子上的氢分别出现在低场,这是由于分子内氢键(O—H \cdots N)的形成,使得氢核周围电子云密度降低,共振信号明显移向低场。Zn配合物中ArO—H和N—H中氢信号的消失,表明Schiff碱是以烯醇式结构参与配位的,并且酚羟基的O原子参与了配位。水峰的出现说明配合物中有结晶水的存在。

4 结论

合成了水杨醛缩邻氯苯甲酰肼 Schiff 碱配体(H₂L)及其Zn、Co、Ni配合物,并通过元素分析、紫外、红外、核磁共振氢谱、X射线单晶衍射进行了表征,证明了配体为三齿配体,配合物ZnL(H₂O)₂是五配位结构,配合物CoL(H₂O)和配合物NiL(H₂O)是四配位结构,它们的结构形式如下:



参考文献

- [1] Abdul R. *Synthesis and Biological Studies of Some Schiff Base Compounds and Their Transition Metal Complexes* [D]. Pakistan: Bahauddin Zakariya University Multan, 2005.
- [2] 郭应臣, 陈欣, 卓立宏. 水杨酰肼 Schiff 碱的合成、表征及抑菌活性[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(4): 580—582.
- [3] 沈阳, 何冰晶, 李碧君等. 微波辐射下水杨醛缩氨基硫脲及其配合物的合成与生物活性[J]. 化学工程师, 2008, 22(7): 68—70.
- [4] 李建平, 刘锐杰, 侯瑛等. 水杨醛氨基脲席夫碱类 α -氨基膦酸酯的合成及生物活性[J]. 应用化学, 2008, 25(10): 1243—1245.
- [5] Ren S J, Wang R B, Komatsu K *et al.* Synthesis, Biological Evaluation, and Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis of New Schiff Bases of Hydroxysemicarbazide as Potential Antitumor Agents[J]. *J. Med. Chem.*, 2002, 45(2): 410—419.
- [6] Soliman A A, Linert W. Structural Features of ONS-Donor Salicylidene Schiff Base Complexes[J]. *Monatshfte für Chemie Chemical Monthly*, 2007, 138(3): 175—189.
- [7] 李根容, 李志良, 张巧霞等. 抗肿瘤潜在药物酰肼类铂配合物的合成[J]. 广东化工, 2005, 32(1): 67—69.

- [8] 刘方明, 陈耀祖. 2, 5-二取代-1, 3, 4-噁二唑及噁二唑啉类化合物的合成[J]. 有机化学, 1999, **19**(3): 316—320.
- [9] 刘冰, 胡瑞祥, 陈振锋等. Schiff 碱水杨醛缩异烟肼和水杨醛缩 4-氨基安替吡啉的合成和晶体结构[J]. 结构化学, 2002, **21**(4): 414—419.

Synthesis and Characterization of Salicylaldehyde *o*-Clorobenzoylhydrazone Schiff Base and Its Metal Complexes

CHAO Shu-Jun YU Jie LI Qin^a

(Department of Chemistry, Xinxiang Medical University, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

^a(Analysis and Test Laboratory, Xinxiang Medical University, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract Salicylaldehyde *o*-clorobenzoylhydrazone (H₂L) and its complexes with zinc(II), cobalt(II) and nickel(II) have been synthesized and characterized by elemental analyses, IR, UV-Vis and ¹H NMR spectra. The crystal structure of salicylaldehyde *o*-clorobenzoylhydrazone has been determined by X-ray single crystal diffraction.

Key words Salicylaldehyde *o*-Clorobenzoylhydrazone; Schiff Base; Complex; Synthesis; Crystal Structure

欢迎您投稿 “高效、保质”的中文核心期刊
《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50% - 75%)为5—9个月,

少数(20% - 45%)为1—5个月,极少数(0-7%)为15—30天

及时发表科技论文,是尽早实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的可靠保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作中有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”,而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全;“清”即文字图片打印(书写)清楚,不得有模糊不清的文字、图片和数字,段落要分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整、简洁,在编辑过程中无须增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsys@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在3日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后7日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的不良后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是学术交流,而不是应付“评职称”、“拿文凭”等。

《光谱实验室》编辑部