

N, N'-双水杨醛缩二氨基乙醚的合成和晶体结构*

Synthesis and the Crystal Structure Determination of N, N'-Salicylaldehyde bis (2-Aminoethyl) Ether

方岳平 李舒婷 莫蔚明
Fang Yueping Li Shuting Mo Weiming

张绍辉 湛了容
Zhang Shaohui Chen Liaorong

(广西师范大学化学系 桂林市三里店 541004)
(Dept. of Chemistry, Guangxi Normal Univ.,
Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

(武汉大学化学系 湖北武汉 430072)
(Dept. of Chemistry, Wuhan
Univ., Wuhan, Hubei, 430072)

摘要 合成了一种新的西佛碱配体-N, N'-双水杨醛缩二氨基乙醚, 并采用 x 射线单晶衍射法测定了它的晶体结构。该晶体属正交晶系空间群 P_{bcn} , $a = 5.667(2) \text{ \AA}$, $b = 9.192(3) \text{ \AA}$, $c = 31.829(11) \text{ \AA}$, $v = 1658.2(7) \text{ \AA}^3$, 分子式为 $C_{18}H_{20}N_2O_3$, $Mr = 312.36$, $Z = 4$, $D_c = 1.251 \text{ g cm}^{-3}$, 晶体结构测定和 UV, IR 谱均表明分子内形成氢键。在甲醇溶液中有一个荧光发射带, $\lambda_{max} = 443 \text{ nm}$

关键词 西佛碱合成 晶体结构 分子内氢键

Abstract The title compound was synthesised and the crystal structure was determined by single crystal x-ray diffraction, showing that the crystal was orthorhombic with space group P_{bcn} , $a = 5.667(2) \text{ \AA}$, $b = 9.192(3) \text{ \AA}$, $c = 31.829(11) \text{ \AA}$, $v = 1658.2(7) \text{ \AA}^3$, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, $Mr = 312.36$, $Z = 4$, $D_c = 1.251 \text{ g cm}^{-3}$. The UV-VIS spectra of the title compound in methanol with various concentration were studied and the influence by adding NaOH was observed. The results showed that there existed intra-molecular hydrogen-bonding in the title compound. The fluorescence spectra were observed with $\lambda_{max} = 443 \text{ nm}$

Key words synthesis of schiff base, crystal structure, intra-molecular hydrogen-bonding
中图分类号 0623.423

本文报道了一种新的西佛碱配体的合成和晶体结构测定及其红外光谱、紫外可见光谱、荧光光谱的实验结果, 发现这种化合物存在分子内氢键, 讨论了化合物的红外光谱和紫外可见光谱

1 实验和结果

1.1 仪器和试剂

PE-240型元素分析仪; 岛津 UV-240型分光光度计; Nicolet 170SX型 FT-IR红外光谱仪; CAD型四圆单晶衍射仪。二氨基乙醚, 乙醇 A. R. 试剂; 水杨醛 C. P. 试剂。

1.2 西佛碱配体的合成

2, 2'-二氨基乙醚按文献 [1] 的方法制备。

称取 1.3 g 2, 2'-二氨基乙醚, 加 5 mL 乙醇 (A. R.) 将 3.05 g 水杨醛和 50 mL 乙醇置于三颈反应瓶中, 搅拌, 氮气保护下, 水浴回流, 缓缓滴加上述二氨基乙醚的乙醇溶液, 回流 4 h, 冷却, 加入 20 mL 蒸馏水, 冰冻, 得黄色片状晶体, 用乙醚重结晶, 真空干燥, 熔点 $69^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 。元素分析结果 (%): C 69.52 (69.23), H 6.32 (6.41), N 8.92 (8.97), 括号内为理论值, 分子式 $C_{18}H_{20}N_2O_3$, 命名为, N, N'-双水杨醛缩二氨基乙醚 (以下简称标题化合物)。

1.3 晶体结构测定

在无水乙醇中培养单晶, 选取一颗 $0.4 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 的晶体, 采用 CAD型四圆单晶衍射仪, Mo K α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $\theta / 2\theta$ 扫描方式, 在 $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围内收集了 1759 个独立的衍射点。结构解析采用直接法。酚羟基上的氢原子 (H) 的初步坐标

从差值电子密度图上找到,并参与最小二乘修正;采用 $\geq 1 \sigma(I)$ 的 1411 个衍射点进行结构修正,最终偏差因子 $R = 0.067, R_w = 0.069$ (W 为单位权) 正交晶系空间群 $P_{bcn}, a = 5.667(2) \text{ \AA}, b = 9.192(3) \text{ \AA}, c = 31.829(11) \text{ \AA}; v = 1658.2(7) \text{ \AA}^3$; 分子式 $C_{18}H_0N_2O_3, Mr = 312.36, D_c = 1.251 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$ 分子的空间结构如图 1 所示,晶胞见图 2 在晶体中的分子具有 2 重轴对称, $O(1)$ 原子坐标落在晶体学 2 重轴上,因此,只有半个分子的坐标是独立的。主要原子的坐标和等效温度因子列于表 1; 主要键长和键角分别列于表 2 和表 3

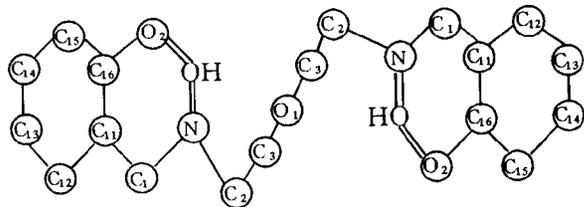


图 1 $C_{18}H_0N_2O_3$ 分子的结构

Fig. 1 Perspective drawing of the molecule $C_{18}H_0N_2O_3$

表 1 原子分数坐标及等价各向同性热参数

Table 1 Atomic Coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

原子 Atom	$x (\text{Å})$	$y (\text{Å})$	$z (\text{Å})$	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
O(1)	1.0000	0.0187(6)	0.2500	5.7(2)
O(2)	1.2143(9)	-0.2244(5)	0.1581(2)	6.0(1)
N	0.844(1)	-0.0822(5)	0.1706(2)	4.7(1)
C(1)	0.774(1)	-0.1091(6)	0.1330(2)	4.5(1)
C(2)	0.692(1)	0.0048(7)	0.1988(2)	5.4(2)
C(3)	0.849(1)	0.1055(6)	0.2246(2)	5.1(2)
C(11)	0.915(1)	-0.1966(6)	0.1058(2)	4.2(1)
C(12)	0.836(1)	-0.2305(8)	0.0651(2)	5.6(2)
C(13)	0.965(1)	-0.3215(8)	0.0388(2)	6.6(2)
C(14)	1.174(2)	-0.3803(8)	0.0532(2)	6.7(2)
C(15)	1.258(2)	-0.3484(7)	0.0928(2)	5.9(2)
C(16)	1.131(1)	-0.2566(7)	0.1196(2)	4.6(1)
H	1.10(1)	-0.134(7)	0.184(2)	8(2)

表 2 主要键长 (Å)

Table 2 Selected chemical bond lengths (Å)

化学键 Chemical bond	键长 Length	化学键 Chemical bond	键长 Length
O(1) - C(3)	1.423(7)	O(2) - C(16)	1.344(8)
N - C(1)	1.286(8)	N - C(2)	1.477(9)
C(1) - C(11)	1.429(9)	C(2) - C(3)	1.52(1)
O(2) - H	1.34(7)	N - H	1.59(7)

表 3 主要键角

Table 3 Selected chemical bond angles

化学键 Chemical bond	键角 Angle	化学键 Chemical bond	键角 Angle
C(1) - N - C(2)	119.3(6) $^\circ$	N - C(1) - C(11)	120.0(6) $^\circ$
N - C(2) - C(3)	108.4(6) $^\circ$	O(1) - C(3) - C(2)	108.5(5) $^\circ$
O(2) - H - N	118(4) $^\circ$	C(3) - O(1) - C(3')	111.5(6) $^\circ$

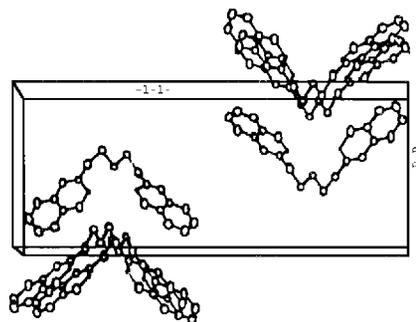


图 2 单胞中分子的排布

Fig. 2 Molecular arrangement in the unit cell

1.4 光谱

标题化合物的红外光谱主要特征吸收峰 (cm^{-1} , KBr 压片) 如下: 2916 w, 2856 w (C-H 伸缩振动); 1637 s (C=N); 1608 m, 1579 s, 1496 s (苯环骨架振动); 1361 m, 1197 m (C-O 酚氧); 1322 m (O-H 面内变形振动); 1122 s (C-O 伸缩振动, 醚氧)。在 $3600 \text{ cm}^{-1} \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 区域内设有出现明显的吸收峰, 可以说明酚羟基参与形成氢键后, 使 O-H 伸缩振动峰向低频方向移动

测定紫外-可见光谱所采用的溶剂甲醇 (A. R.) 使用前按文献 [2] 进一步纯化。配制浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 的标题化合物甲醇溶液, 测定其吸收光谱在 220 nm ~ 500 nm 范围内有 5 个吸收谱带, 各个谱带的 λ_{max} 和 ϵ_{max} 如下: (1) 400 nm, $3.2 \times 10^3 \text{ nm}$; (2) 313 nm, $7.5 \times 10^3 \text{ nm}$; (3) 276 nm, $7.7 \times 10^3 \text{ nm}$; (4) 254 nm, $2.24 \times 10^4 \text{ nm}$; (5) 225 nm, $3.04 \times 10^4 \text{ nm}$ 。由于谱带 (3) 是肩峰, 其 λ_{max} 和 ϵ_{max} 是估计值。在上述溶液中加入 NaOH 甲醇溶液后, 吸收光谱发生了明显的变化。当标题化合物浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, NaOH 浓度为 $8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 时, 出现 4 个吸收谱带, 其 λ_{max} 和 ϵ_{max} 为: (1) 416 nm, $2.1 \times 10^3 \text{ nm}$; (2) 352 nm, $1.25 \times 10^4 \text{ nm}$; (3) 260 nm, $1.82 \times 10^4 \text{ nm}$; (4) 227 nm, $4.23 \times 10^4 \text{ nm}$ 。当不加 NaOH 时, 改变标题化合物在甲醇中的浓度, 其光谱性质未发现明显的变化。

标题化合物在甲醇中 (浓度 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L/dm}^3$) 的荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$) 只有 1 个谱带, $\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$; 其激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ nm}$) 有 3 个谱带, 其 λ_{max} nm 分别为 352, 268, 235

2 讨论

根据晶体结构测定的结果, 晶体中 C (16) -O (2) 键长 $1.344 (8) \text{ \AA}$, 接近于苯酚中的 C-O 键长; C (1) -N 1.286 (8) \AA , 属于双键类型, O (2) -H 1.34 (7) \AA , N-H 1.59 (7) \AA , 说明形成了分子内氢键, H 质子介于 O (2) 和 N 之间, 偏向于 O (2)。

根据吸收光谱的测定结果, 改变标题化合物在甲醇中的浓度 (在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L/dm}^3 \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L/dm}^3$ 范围) 吸收光谱的峰形和峰位设有明显变化, 可以说明, 在上述浓度范围内, 西佛碱在

甲醇溶液中没有发生通过分子间氢键的缔合作用, 但在溶液中加入 NaOH 之后, 吸收光谱发生了较大的变化, 可以认为, 由于在溶液中加入过量的 NaOH 后, 破坏了分子内氢键, 酚羟基上的 H 质子可能发生了转移, 使分子体系的电荷分布发生了较大的变化, 从而使吸收光谱发生变化, 与文献 [3] 报导的水杨醛缩苯胺的情况相类似。

参考文献

- 1 鲁天保. 2-2'-二氨基乙醚的合成. 南京: 南京大学化学系 [博士学位论文], 1988.
- 2 李述文, 范如霖编译. 实用有机化学手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- 3 王凤奇, 樊美公. 有机化合物的光物理研究. 中国科学 (B), 1990, 11: 1139.

(责任编辑: 莫鼎新 邓大玉)

科学家证实我国大陆向东移动

以中科院院士叶叔华为首席科学家的我国科研人员, 经研究证实, 中国大陆在印度等板块的作用下正向东移动。

在“八五”国家重大关键基础性项目——“现代地壳运动和地球动力学研究”中, 他们利用卫星激光测距、全球定位系统等现代空间技术, 首次测定以上海为代表的我国东部地壳, 相对于欧亚板块稳定部分存在水平移动, 速率为每年 $7 \text{ mm} \sim 8 \text{ mm}$, 方向朝东略微偏南。

根据实际测量资料, 科学家们验证了这样的推断: 处于欧亚板块形变地区的上海地区, 是在印度板块对青藏高原的挤压作用下, 发生向东偏南水平运动的。

综合全球资料, 这些科学家进一步发现, 从总体上来说, 美洲和亚洲正在缩短距离。

我国科技人员的监测结果还表明, 上海地区存在每年约下沉 1 mm 的运动趋势, 专家认为, 这将为我国东部地区海平面变化研究提供重要依据。