

2,4-二羟基苯乙酮缩异烟酰肼的实验和 DFT 理论研究： 合成、晶体结构和性质及量化计算

魏赞斌^a 王金池^b 江霞^c 李颖茜^b 陈广慧^c 解庆范^{b*}

(^a厦门大学化学与化工学院 福建 厦门 361005; ^b泉州师范学院化学与生命科学学院 福建 泉州 362000;

^c汕头大学理学院化学系 广东 汕头 515063)

摘 要 合成了一种酰肼类 Schiff 碱 2,4-二羟基苯乙酮缩异烟酰肼($C_{14}H_{13}N_3O_3$, H_2L), 经元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱和热重分析等技术手段进行了表征。用 X 射线单晶衍射测定了它的晶体结构, 该晶体属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数 $a = 2.0102(2)$ nm, $b = 0.75891(8)$ nm, $c = 1.9530(2)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 111.481(12)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2.7725(5)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.4292$ g/cm³, $R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.1113$, $F(000) = 1256$ 。同时进行了量子化学计算研究。使用 Gaussian09 量子化学程序包, 在密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-31G(d) 水平, 对化合物的分子结构进行全参数优化计算, 获得了热力学参数和几何结构参数, 对分子的总能量及前线分子轨道、Mulliken 电荷分布进行了分析讨论; 同时, 用 TD-DEF 方法计算了化合物的电子吸收光谱和荧光发射光谱。

关键词 异烟酰肼; 晶体结构; 量子化学计算; 光谱性质; 热稳定性

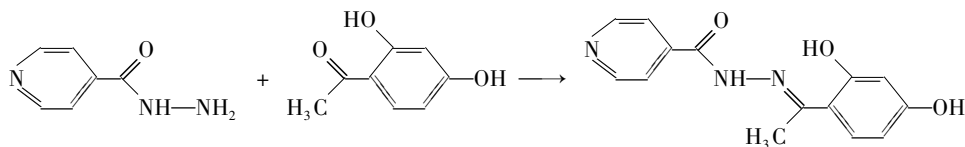
中图分类号: O625; O641

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2015)09-1014-08

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2015.09.150014

长期以来, Schiff 碱由于容易合成、具有丰富的结构和广泛的应用前景而备受研究者关注, 新型 Schiff 碱及其配合物层出不穷^[1-10]。酰肼类化合物是由酰肼与醛或酮缩合而成的一类 Schiff 碱类化合物, 以 N、O 原子与金属离子配位与生物环境相似, 因而表现出良好的生物活性; 有较强的配位能力和多样的配位方式; 由于次胺基氮原子的孤对电子与酰基和亚胺基双键形成了 $p-\pi$ 共轭体系所以比普通的 Schiff 碱化合物更稳定; 某些酰肼类化合物的金属配合物具有良好的发光和催化活性, 在材料科学领域有着潜在的应用价值。2,4-二羟基苯甲醛缩异烟酰肼 Schiff 碱(H_2L) (Scheme 1) 是一种多齿配体, VaramY 等^[11]曾经研究了它与稀土离子的配位作用, 但 H_2L 的晶体结构未见报道。本文培养了 2,4-二羟基苯甲醛缩异烟酰肼单晶, 经 X 射线单晶衍射仪测定了它的晶体结构, 分析了其光谱性质和热稳定性。目前, 密度泛函理论(DFT)已发展成为一种重要的量子化学计算方法, 它能提供非常准确的电子分布和分子几何构型等信息, 对于研究化合物分子的构效关系具有重要的意义^[12-16]。因此, 本文根据晶体数据, 采用密度泛函理论优化了化合物的几何结构并计算了重要的键级、分子轨道和电荷布局等参数以及电子吸收光谱和荧光发射光谱, 以便为其进一步的应用提供理论参考。



Scheme 1 Reaction scheme for the H_2L

2015-01-14 收稿, 2015-03-10 修回, 2015-04-17 接受

福建省教育厅 A 类重点项目(JA14261)和国家级大学生创新创业训练计划项目(201410399017)

通讯联系人: 解庆范, 教授; Tel: 0595-22892360; Fax: 0595-22919563; E-mail: xqf360@163.com; 研究方向: 材料化学和配位化学

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Vario EL 型元素分析仪(德国 Elementar 公司);STA 409 PC 型综合热分析仪(德国 Netzsch 公司);is10 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计(上海美谱达公司);CARY/Eclipse 型荧光分光光度计(美国 Varian 公司);Xcalibur Sapphire3 Gemini ultra 型单晶衍射仪(英国 Agilent 公司)。所用试剂均为分析纯。

1.2 化合物 H₂L·1.5H₂O 的合成

化合物 H₂L·1.5H₂O 的合成参考文献[11]。将 1.3714 g(10 mmol)异烟酰胺溶于 20 mL 热的无水乙醇中,滴入 10 mL 含 1.5215 g(10 mmol) 2,4-二羟基苯乙酮的乙醇溶液,加入 0.5 mL 冰醋酸,65 ℃下加热回流 3 h,冷却,放置 1 d 后,析出大量浅黄色片状晶体,抽滤,并用无水乙醇洗涤,然后置于干燥器中用浓硫酸干燥备用。产率约 63%。C₁₄H₁₃N₃O₃·1.5H₂O 元素分析实测值(计算值)/%:C 56.33(56.37),H 5.46(5.41),N 14.02(14.09)。红外光谱数据(KBr),σ/cm⁻¹:3520,3430,3276,1670,1617,1578,1507,1472,1327,1270,842,677。

1.3 晶体结构的测试

取 0.28 mm×0.20 mm×0.10 mm 的化合物 H₂L·1.5H₂O 的单晶置于 Agilent Xcalibur Sapphire3 Gemini ultra 单晶衍射仪样品架上,以石墨单色器单色化的 MoKα 射线(λ=0.071073 nm),极限指数为 -21≤h≤23, -9≤k≤6, -23≤l≤21,在 293(292) K 温度下,以 ω 扫描方式在 3.41°<θ<25.00°范围内收集到 5558 个衍射点,其中 2430 个独立衍射点(R_{int}=0.0172),2136 个 I>2σ(I)的可观察点。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出,并采用 SHELXL-97 程序^[17]通过全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标和各向异性热参数进行精修,以理论加氢法确定氢原子的位置,晶体学数据见表 1,部分键长和键角列于表 2 和表 3。CCDC 994067

表 1 H₂L·1.5H₂O 的晶体学数据及精修参数表
Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for compound H₂L·1.5H₂O

Empirical formula	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ ·1.5H ₂ O	μ/mm ⁻¹	0.109
Formula mass	298.30	F(000)	1 256
Crystal system	monoclinic	θ _{min} , θ _{max} /(°)	3.41 ~ 25.00
Space group	C 2/c	Reflections collected	5 558
a/nm	2.010 2(2)	Data/restraints/parameters	2 430/0/216
b/nm	0.758 91(8)	GOF	1.065
c/nm	1.953 0(2)	Final R indices	R ₁ =0.042 2
β/(°)	111.481(12)	[I>2σ(I)]	wR ₂ =0.106 7
V/nm ³	2.772 5(5)	R indices	R ₁ =0.048 5,
Z	4	(all data)	wR ₂ =0.111 3
D _c /(g·cm ⁻³)	1.429	Largest diff. peak and hole/(e·nm ⁻³)	229, -348

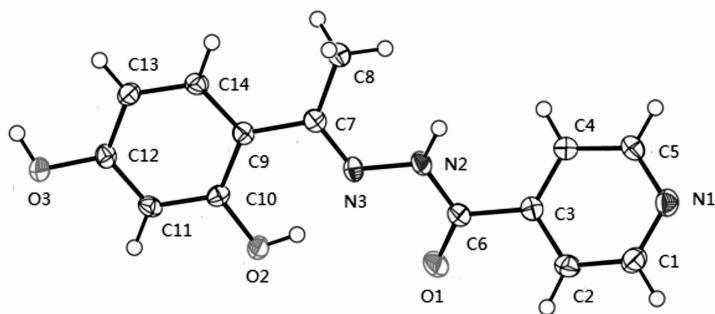
1.4 理论计算模型和方法

根据实测化合物的晶体结构,选取晶体结构中的 1 个分子作为初始模型,运用 Gaussian09 量子化学程序包^[18],采用密度泛函理论(DFT) B3LYP 方法,在 6-31G(d)水平上对分子进行全优化计算。计算采用的原子坐标来自晶体结构数据,计算中收敛精度取程序默认值。计算结果表明,所得的优化几何构型均对应于势能面上的能量极小点(振动无虚频)。

2 结果与讨论

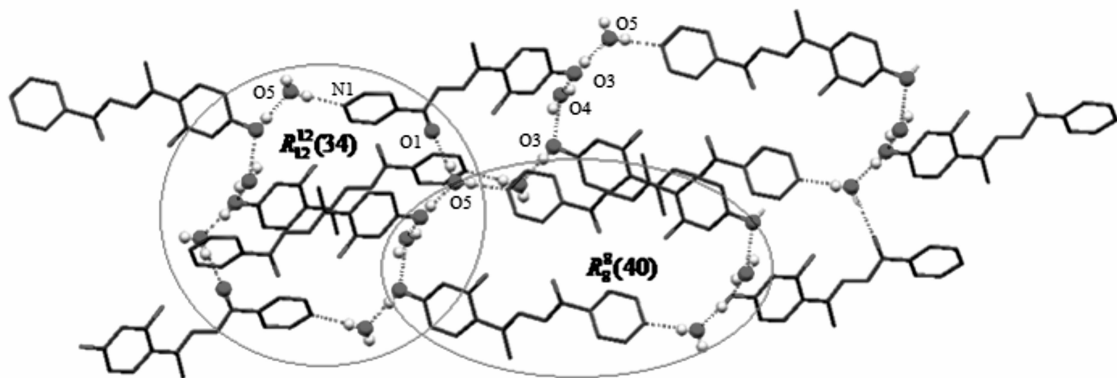
2.1 晶体结构描述

晶体结构分析表明,标题化合物晶体属单斜晶系,C 2/c 空间群,H₂L 的分子结构如图 1 所示。O(1)—C(6)键长为 0.12286(19) nm,属典型 C=O 双键,说明该酰胺化合物为酮式结构;但是

图 1 H_2L 的分子结构(椭球率 30%)Fig. 1 Molecular structure of H_2L with 30% probability displacement

O1—C6—C3—C2 扭转角为 -33.77° , 说明 C=O 与吡啶环未发生共轭作用, 所以 C3—C6 仍保持典型单键特征, 键长 $0.1500(2) \text{ nm}$, 与乙基的 C7—C8 ($0.1495(2) \text{ nm}$) 键长相近, 而 C7—C9 键长 $0.1471(2) \text{ nm}$, 比前二者则小得多, 这是因为 O2 与 N3 之间的分子内氢键 (0.25411 nm) 导致亚胺基 C=N 与苯环共平面而存在较强的共轭作用。 N3 、 C7 、 C9 、 C10 和 C14 基本共平面, 扭转角 N3—C7—C8—C10 为 2.52° 、 N3—C7—C8—C14 为 178.51° 。 N3—C7 键长 $0.1294(2) \text{ nm}$, 属典型 C=N 双键; 次胺基与羰基和亚胺基存在 $\text{p-}\pi$ 共轭, C6—N2—N3 键角为 $117.24(13)^\circ$ 扭转角 O1—C6—N2—N3 为 3.89° , N2—N3—C7—C9 为 -177.34° , 导致 N2—C6 键长 ($0.1353(2) \text{ nm}$) 与吡啶环内 C—N 键长 ($0.1334(2) \sim 0.1342(2) \text{ nm}$) 相近。 O2—C10 和 O3—C12 键长分别为 $0.13583(19)$ 和 $0.13659(19) \text{ nm}$, 介于 C—O 单键和 C=O 双键之间, 说明羟基氧与苯环存在共轭作用。

晶体中存在丰富的分子间氢键(图 2)。晶格水 O4 与羟基 O3 之间 (0.2841 nm)、羟基氧 O3 与晶格水 O5 之间 (0.2614 nm) 和晶格水 O5 与另一分子的吡啶环 N1 原子之间 (0.2806 nm) 的氢键构成 $R_8^s(40)$ 环状氢键, 酰基 O1 与另外邻近超分子链中的晶格水 O5 间的氢键 (0.2843 nm) 与前述 3 种氢键又构成另一种 $R_{12}^{12}(34)$ 环状氢键, 从而将整个化合物连接成三维超分子体系。

图 2 $\text{H}_2\text{L} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的氢键Fig. 2 Hydrogen bonds in the crystal of $\text{H}_2\text{L} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

2.2 量化计算结果

2.2.1 结构优化、热力学参数和 CN 键级 优化结构的部分几何参数列于表 2, 计算值与实验值比较接近, 表明计算方法是可靠的。 C=N 的 Wiberg 键级 ($\text{BO}_{\text{C=N}}$): C7—N3 : 1.652 ; C5—N1 : 1.430 ; C1—N1 : 1.417 。 C7—N3 的键级大于 1.500 , 属典型 C=N 双键, 该计算值和实验值一致。 C5—N1 和 C1—N1 键级小于 1.500 , 是因为吡啶环内原子共轭的结果。分子的最高占据轨道能量 $E_{\text{HOMO}} = -5.660 \text{ eV}$, 最低空轨道能量 $E_{\text{LUMO}} = -1.878 \text{ eV}$ 。标准焓 $H^\theta = -25332.488 \text{ eV}$, 标准自由能 $G^\theta = -25334.291 \text{ eV}$, 恒容热熔 $C_v^\theta = 281.587 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 标准熵 $S^\theta = 583.467 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 密立根电负性值 $\chi_m = 3.562$ 。分子中杂原子的 NBO 净电荷之和 ($\Sigma Q(X)$) 为 $-3.161e$, 分子中杂原子的 Mulliken 净电荷之和 ($\Sigma Q(X)$) 为 $-3.057e$ 。

分子偶极矩(μ)为 6.644 Debye,说明该化合物是强极性分子。

表 2 标题化合物的主要键长(nm)、键角(°)和二面角(°)

Table 2 Selected bond lengths(nm) , angles(°) and torsion angle(°) of title compound

Bond	Exp.	Calc.	Bond	Exp.	Calc.	Bond	Exp.	Calc.
O2—C10	0.135 83(19)	0.134 0	C9—C14	0.140 5(2)	0.141 0	C5—C4	0.138 3(2)	0.139 6
O3—C12	0.136 59(19)	0.136 3	C9—C10	0.141 5(2)	0.143 5	C3—C2	0.138 7(2)	0.139 8
O1—C6	0.122 86(19)	0.121 9	C9—C7	0.147 1(2)	0.146 8	C3—C4	0.138 8(2)	0.140 0
N3—C7	0.129 4(2)	0.129 9	N1—C5	0.134 2(2)	0.133 1	C13—C14	0.138 2(2)	0.138 5
N3—N2	0.138 14(18)	0.136 5	C11—C12	0.138 7(2)	0.139 0	C13—C12	0.139 2(2)	0.140 5
N2—C6	0.135 3(2)	0.138 6	C11—C10	0.139 4(2)	0.140 0	C2—C1	0.138 1(2)	1.393
N1—C1	0.133 4(2)	0.134 1	C6—C3	0.150 0(2)	0.150 4	C7—C8	0.149 5(2)	0.151 5
C7—N3—N2	120.18(13)	120.6	C11—C10—C9	120.83(14)	120.2	C4—C3—C6	123.35(14)	124.4
C6—N2—N3	117.24(13)	118.3	C13—C14—C9	122.80(15)	122.8	C14—C13—C12	119.10(14)	119.0
C1—N1—C5	116.75(14)	117.0	N3—C7—C9	115.80(14)	116.7	C5—C4—C3	118.90(15)	118.7
O1—C6—N2	123.02(15)	123.0	C9—C7—C8	120.07(14)	121.3	C1—C2—C3	119.00(16)	118.8
O1—C6—C3	121.65(14)	122.4	C10—C9—C7	122.16(14)	121.7	O2—C10—C9	122.47(14)	123.6
N2—C6—C3	115.31(13)	114.5	N1—C5—C4	123.56(15)	123.8	O2—C10—C11	116.70(14)	116.2
C12—C11—C10	120.40(14)	120.7	N1—C1—C2	123.78(16)	123.8	O3—C12—C11	117.85(14)	117.5
C14—C9—C10	116.71(14)	116.9	C2—C3—C6	118.74(14)	117.8	O3—C12—C13	122.00(14)	122.3
C14—C9—C7	121.12(14)	121.7	C2—C3—C4	117.91(15)	117.8	C11—C12—C13	120.15(14)	120.3
N3—C7—C8	124.13(15)	121.9	N3—C7—C9	115.80(14)	116.7	N3—C7—C8	124.13(15)	121.9
C7—C9—C10—O2	-1.0(2)	359.9	C10—C9—C7—N3	2.6(2)	5.0	C14—C9—C7—N3	-178.51(15)	185.8
N2—N3—C7—C9	-177.36(12)	178.5	N3—N2—C6—C3	-174.76(12)	175.3	N3—N2—C6—O1	3.9(2)	356.2
N2—C6—C3—C4	-35.0(2)	24.4	C7—N3—N2—C6	-177.36(14)	180.4	O1—C6—C3—C2	-33.8(2)	23.2
O1—C6—C3—C4	146.29(16)	204.5	N2—C6—C3—C2	144.88(15)	203.1	N2—N3—C7—C8	2.6(2)	358.7

2.2.2 前线分子轨道及组成 标题化合物前线分子轨道如图 3 所示。最高占据轨道能量 $E_{\text{HOMO}} = -5.660\text{ eV}$,最低空轨道能量 $E_{\text{LUMO}} = -1.878\text{ eV}$, $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HUMO}} = 3.782\text{ eV}$,差值较小,说明化合物

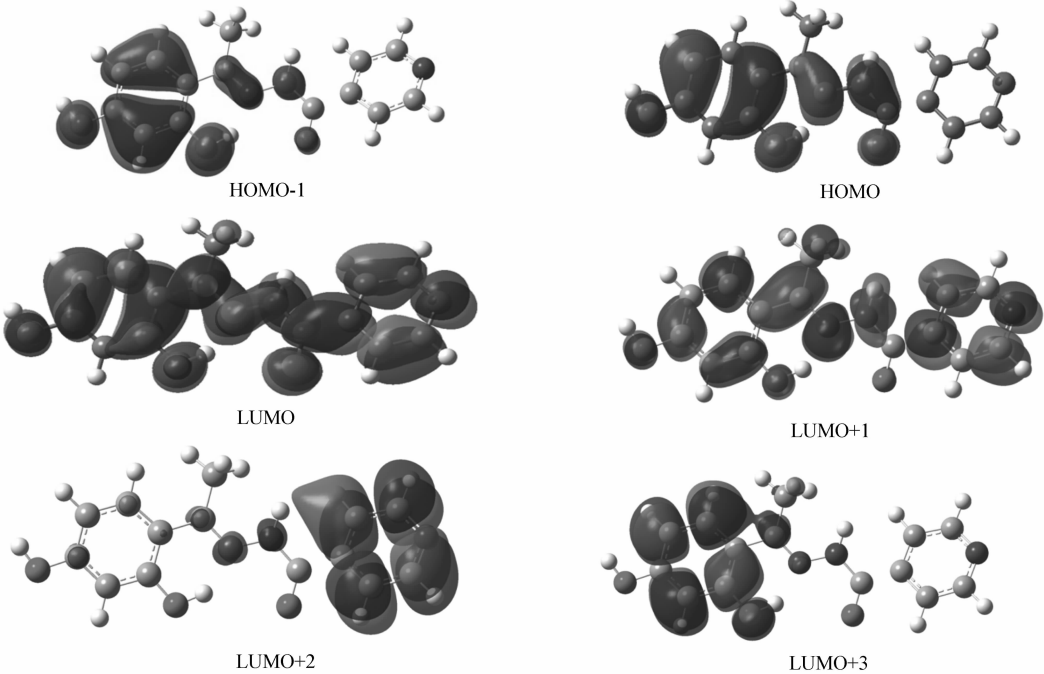


图 3 标题化合物的前线分子轨道

Fig. 3 The schematic diagram of frontier MO for title compound

具有较高的活性。将分子分为 3 部分,分别为二羟基苯 C₆O₂、酰肼基 C₃N₂O 和吡啶基 C₅N,运用自然键轨道处理方法得到了分子轨道中各个碎片原子所占的比例(表 3)。最高占据轨道 HOMO 电子云主要集中在二羟基苯(70.7%)和酰肼基团(26.0%),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^[19],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,说明这些原子的空轨道可作为电子的受体,成为化合物反应的活性中心。对 LUMO 的贡献二羟基苯降至 8.1%,而吡啶环增至 51.3%,说明电子由 HOMO 向 LUMO 跃迁时,主要发生的是电子由二羟基苯向吡啶环的转移。

表 3 化合物的前线分子轨道能量(eV)和分子碎片对该分子轨道贡献(%)

Table 3 Calculated energy levels(eV) of some frontier MO and contribution of molecular fragments(%)				
MO	Energy/eV	C ₆ O ₂ /%	C ₃ N ₂ O/%	C ₅ N/%
LUMO + 3	0.190	95.7	2.3	0.0
LUMO + 2	-0.675	1.1	2.5	94.5
LUMO + 1	-0.952	30.4	40.5	27.0
LUMO	-1.878	8.1	36.8	51.3
HOMO	-5.660	70.7	26.0	0.0
HOMO-1	-6.204	93.8	5.0	0.0

表 4 标题化合物的吸收峰(nm)和发射峰(nm)

Table 4 Absorption and emission peaks(nm) of title compound

Absorption peak	<i>f</i>	Transition coefficient	Exp.	Calc.	Emission peak	<i>f</i>	Transition coefficient	Exp.	Calc.
HOMO→LUMO	0.312	0.701	330	366	HOMO-1→LUMO + 2	0.531	0.174	371	309
HOMO-1→LUMO	0.231	0.143	272	288	HOMO→LUMO + 2	0.531	0.650	371	309
HOMO-1→LUMO + 1	0.231	0.184	272	288	HOMO→LUMO + 3	0.531	-0.160	371	309
HOMO→LUMO + 1	0.231	0.649	272	288	HOMO→LUMO	0.209	0.704	384	406

2.2.3 Mulliken 电荷分布 化合物的电荷分布见图 4。高负电荷密度区域往往就是分子的活性区域。分子中所有杂原子都带有较高的负电荷,Mulliken 净电荷之和($\sum Q(X)$)为-3.057e,其中 O1、O2 和 O3 分别为-0.478e、-0.646e 和-0.637e;N1、N2 和 N3 分别为-0.398e、-0.498e 和-0.400e。说明这 6 个位点是亲核反应中心,可与金属离子的空轨道形成配位键或与生物大分子作用。N1 尽管带有负电荷,然而它对 HOMO 的贡献非常小,所以与金属离子的配位能力较弱。而羟基和酰肼基团对 HOMO 的贡献很大,所以它们构成的负电荷空腔将成为金属离子优先进攻的位点而形成配位键。而高负电性的羟基氧(O2 和 O3)将成为抗氧化性的活性中心并能与生物分子形成氢键而具有一定的生物活性。

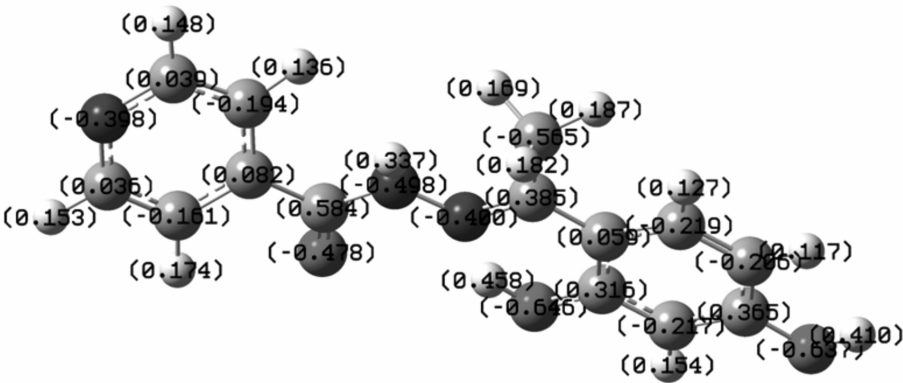


图 4 化合物的 Mulliken 电荷分布
Fig. 4 The Mulliken charge population of title compound

2.3 标题化合物的光谱性质

化合物的 IR 光谱中, 3520 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰是羟基的伸缩振动, 3430 cm^{-1} 属结晶水的伸缩振动, 3276 cm^{-1} 吸收峰则由酰肼片段的 ν_{NH} 产生。 1670 和 1617 cm^{-1} 强吸收峰分别归属酰胺基的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 和亚胺基的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 1327 和 1270 cm^{-1} 可指认为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 和酚羟基 $\nu_{\text{Ar}-\text{O}}$ 。

在结构最优化数据基础上选择含时密度泛函的方法进行能量再次优化, 计算了电子吸收光谱和荧光发射光谱各跃迁的理论值和跃迁系数, 与实验值一同列入表 4。理论计算值与实验值基本一致, 不是很接近的原因是计算时没有采用溶剂化作用, 但数值在可接受范围。

化合物的 DMF 溶液 ($1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$) 的 UV 光谱图 (图 5) 中, 在 272 和 330 nm 处出现两个吸收带, 前者属于共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁亦即 K 带, 后者属于 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁亦即 R 带。这些吸收峰分别对应于前线分子轨道的 HOMO 到 LUMO + 1 的电子跃迁和 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁。

在室温下, 化合物的 DMF 溶液在 $300 \sim 400\text{ nm}$ 范围可产生紫色荧光 (图 6), 属于分子的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁。在 274 nm 波长的光激发下, 发射峰的最大发射波长为 371 和 384 nm , 分别对应于 LUMO + 2 到 HOMO 和 LUMO 到 HOMO 的电子跃迁。

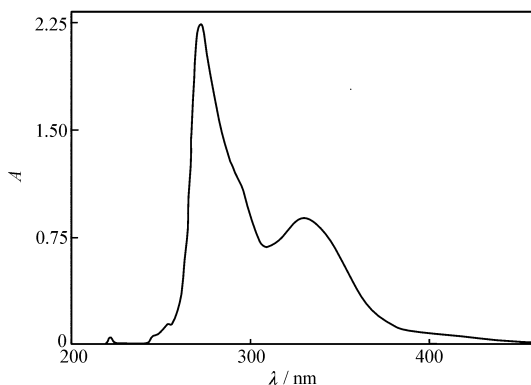


图 5 化合物的紫外光谱图

Fig. 5 UV spectrum of title compound

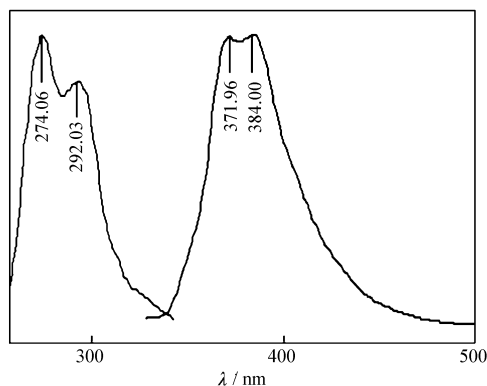


图 6 H_2L 的荧光光谱

Fig. 6 FL spectra of H_2L

$\lambda_{\text{ex}} = 274\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 371$ and 384 nm

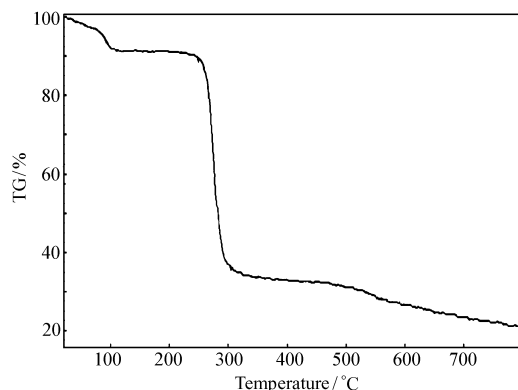


图 7 标题化合物的热重分析图

Fig. 7 TGA of title compound

2.4 化合物的稳定性

分子的总能量为 -25339.941 eV , 最高占据轨道能量 $E_{\text{HOMO}} = -5.660\text{ eV}$, 标准焓和标准自由能也均为负值, 说明化合物在基态稳定。热重分析 (图 7) 表明, 该化合物在 $254\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下是稳定的。室温至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失去 1.5 个结晶水, 失重 8.88% (理论失重 9.06%), $254\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解并快速失重, $254 \sim 302\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重 52.03% , 至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 残重 21.01% 。

3 结 论

测定了 2,4-二羟基苯乙酮缩异烟酰胺 Schiff 碱的晶体结构, 晶体属单斜晶系, C2/c 空间群, 化合物借助分子间氢键形成三维超分子体系。该化合物有很好的热稳定性和较高的反应活性; 在 274 nm 波长的光激发下, 可发射紫色荧光, 可用于开发新的发光材料。化合物的酰肼基团和酚羟基具有很强的给电子能力, 是金属离子进攻的位点和发生氧化过程的活性中心。

参 考 文 献

- [1] Amer S, El-Wakiel N, El-Ghamry H. Synthesis, Spectral, Antitumor and Antimicrobial Studies on Cu(II) Complexes of Purine and Triazole Schiff Base Derivatives[J]. *J Mol Struct*, 2013, **1049**(8):326-335.
- [2] Qin X T, Ding S, Xu X B, *et al.* Synthesis, Structure And magnetic Properties of a Series of Cubane-like Clusters Derived from Schiff Base Ligands[J]. *Polyhedron*, 2014, **83**(24):36-43.
- [3] Naya L, Vázquez-García D, Fernández A, *et al.* Novel Palladacycle *N*-Heterocyclic Carbene Complexes with Bidentate [C, N] and Tridentate [C, N, N] and [C, N, O] Schiff Bases. Synthesis, Characterization and Crystal Structure Analysis[J]. *J Organomet Chem*, 2014, **772/773**:192-201.
- [4] Jana S, Chattopadhyay S. Design and Construction of Copper(I) Complexes Based on Flexi-dentate Cyclic N₂-Donor Schiff Bases via in situ Reduction of Copper(II) Precursors[J]. *Polyhedron*, 2014, **81**:298-307.
- [5] Alaşalvar C, Soylu M S, Güder A, *et al.* Molecular Structure, Quantum Mechanical Calculation and Radical Scavenging Activities of (*E*)-4,6-Dibromo-2-[(3,5-dimethylphenylimino) methyl]-3-methoxyphenol and (*E*)-4,6-Dibromo-2-[(2,6-dimethylphenylimino) methyl]-3-methoxyphenol Compounds[J]. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2014, **130**:357-366.
- [6] Jeevadason A W, Murugavel K K, Neelakantan M A. Review on Schiff Bases and Their Metal Complexes as Organic Photovoltaic Materials[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, **36**:220-227.
- [7] Fukumoto K, Le N H-T, Komiya T, *et al.* Synthesis, Structure and Solid-state Emission Properties of a Vaulted Trans-bis (salicylaldiminato) platinum(II) Complex Bearing a Long Poly (oxyethylene) spacer[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, **50**:88-91.
- [8] Chen C H, Hung P J, Wan C F, *et al.* A Turn-on Schiff-Base Fluorescence Sensor for Fe³⁺ Ion[J]. *Inorg Chem Commun*, 2013, **38**:74-77.
- [9] XIE Qingfan, GAO Pingzhang, CHEN Yanmin. Synthesis, Crystal Structure and Anti-tumor Activity *in vitro* of a Hydrazone Schiff Base and Its Cd(II) Complex[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2014, **30**(10):2382-2388 (in Chinese).
解庆范, 高平章, 陈延民. 一种酰肼 Schiff 碱及其镉配合物的合成、晶体结构及体外抗癌活性的研究[J]. *无机化学学报*, 2014, **30**(10):2382-2388.
- [10] CHEN Yanmin, XIE Qingfan, WEI Zanbin, *et al.* Synthesis and Crystal Structure of Porous Zinc(II) Coordination Polymer { [Zn(L)₂(H₂O)₂] · 4H₂O }_n Constructed by Isonicotinoylhydrazone Ligand[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2014, **30**(6):1243-1249 (in Chinese).
陈延民, 解庆范, 魏赞斌, 等. 由异烟酰肼构建的多孔状 Zn(II) 配位聚合物 { [Zn(μ₂-L)₂(H₂O)₂] · 4H₂O }_n 的合成及其晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2014, **30**(6):1243-1249.
- [11] Varam Y, Rajkumari L. Complexation of *N'*-(1-(2,4-dihydroxyphenyl) ethylidene) isonicotinohydrazide with Lanthanide Ions[J]. *J Chem Eng Data*, 2011, **56**:3552-3560.
- [12] Esmailzadeh S, Azimian L, Shekoohi K, *et al.* Nickel(II) Complexes of the Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base of Methyl-2-(*N*-2'-aminoethane), (1-methyl-2'-aminoethane), (3-aminopropylamino) Cyclopentenedithio-carboxylate: Synthesis, Characterization, Thermodynamic and Computational Studies[J]. *Inorg Chim Acta*, 2013, **405**(24):155-162.
- [13] Esmailzadeh S, Azimian L, Shekoohi K, *et al.* Coordination Chemistry, Thermodynamics and DFT Calculations of Copper(II) NNOS Schiff Base Complexes[J]. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2014, **133**:579-590.
- [14] Tanak H, Köysal Y, Ünver Y, *et al.* Experimental and DFT Studies of Ethyl *N'*-3-(1*H*-imidazol-1-yl) Propylcarbamoyl Benzohydrate Monohydrate[J]. *Struct Chem*, 2009, **20**:409-416.
- [15] CHEN Shiliang, LIU Zheng, LIU Jie. Synthesis, Structure and Quantum Chemical Calculation of the 4-((2-Thiophenecarboxylic acid hydrazide) methylene) benzoic Acid[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(1):54-60 (in Chinese).
陈世亮, 刘峥, 刘洁. 对羧基苯甲醛缩-2-噻吩甲酰肼的合成、结构及量子化学计算[J]. *应用化学*, 2013, **30**(1):54-60.
- [16] QIAN Baohua, MA Weixing, LU Lude, *et al.* Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Quantum Chemistry Calculation of an Arenedisulfonate Bridged Zn(II) Coordination Polymer[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, **26**(3):610-616 (in Chinese).
钱保华, 马卫兴, 陆路德, 等. 芳香二磺酸根桥联的锌配位聚合物的合成、表征、晶体结构及量子化学计算[J]. *物理化学学报*, 2010, **26**(3):610-616.
- [17] Sheldrick G M. SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for the Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [19] Foresman J B, Firsch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2nd Ed. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1996.

Experimental and DFT Studies of Pyridine-4-carboxylic Acid (2,4-dihydroxy-phenylethylidene)-hydrazide Schiff Base: Synthesis, Crystal Structure, Properties and Quantum Chemistry Calculation

WEI Zanbin^a, WANG Jinchi^b, JIANG Xia^c, LI Yingqian^b, CHEN Guanghui^c, XIE Qingfan^{b*}

(^aCollege of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

^bCollege of Chemistry & Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China;

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Shantou University, Shantou, Guangdong 515063, China)

Abstract A hydrazone-type Schiff base pyridine-4-carboxylic acid (2,4-dihydroxy-phenylethylidene)-hydrazide(H₂L) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, FL spectra, TGA and X-ray diffraction single crystal analysis which result showed that the crystal of HL·1.5H₂O belongs to the monoclinic system, space group C2/c with cell parameters $a = 2.0102(2)$ nm, $b = 0.75891(8)$ nm, $c = 1.9530(2)$ nm, $\beta = 111.481(12)^\circ$, $V = 2.7725(5)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.4292$ g/cm³, $R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.1113$, $F(000) = 1256$. The compound formed 3-D supermolecule via intermolecular hydrogen bondings. The quantum chemical calculation was performed by means of Gaussian 09 program at B3LYP/6-31G(d) basis set. After optimization of molecular geometry, some important thermodynamic parameters and structural parameters were obtained. The molecular dipole moment, C=N Wiberg bond order, Mulliken charge population and frontier molecular orbital energy have been analyzed and discussed. TD-DFT method is used to calculate the absorption and fluorescence spectra of the compound. CCDC 994067.

Keywords isonicotinoyl hydrazone; crystal structure; quantum chemistry calculation; spectra properties; thermostability

Received 2015-01-14; Revised 2015-03-10; Accepted 2015-04-17

Supported by the Key Project of Fujian Provincial Department of Education(No. JA14261), the National Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates(No. 201410399017)

Corresponding author: XIE Qingfan, professor; Tel: 0595-22892360; Fax: 0595-22919563; E-mail: xqf360@163.com; Research interests: materials chemistry and coordination chemistry