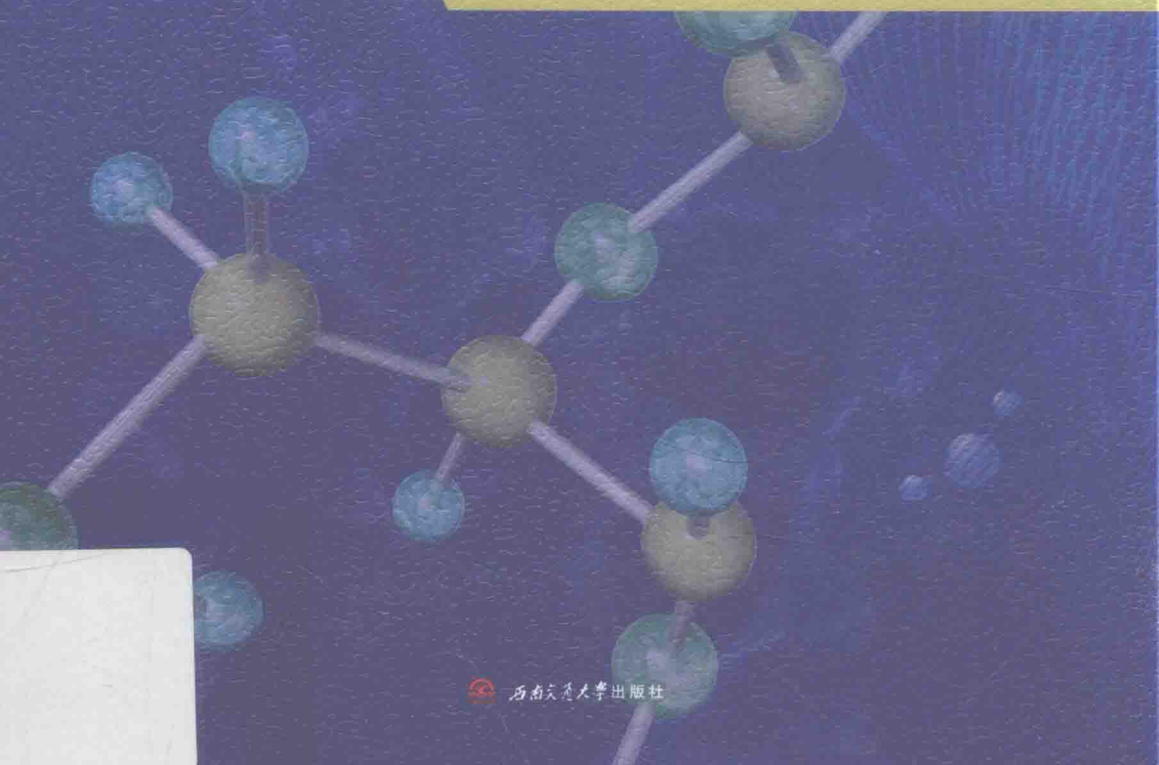


# 物理化学研究与教学

WULI HUAXUE YANJIU YU JIAOXUE

郑璇◎著



# 物理化学研究与教学

WULI HUAXUE YANJIU YU JIAOXUE

郑璇◎著

西南交通大学出版社  
• 成都 •

图书在版编目 (C I P) 数据

物理化学研究与教学 / 郑璇著. —成都: 西南交通大学出版社, 2016.6

ISBN 978-7-5643-4742-0

I. ①物… II. ①郑… III. ①物理化学—教学研究  
IV. ①O64-6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 133321 号

物理化学研究与教学

郑璇 著

责任编辑 牛 君  
特邀编辑 孙祥全  
封面设计 严春艳

出版发行 西南交通大学出版社  
(四川省成都市二环路北一段 111 号  
西南交通大学创新大厦 21 楼)  
发行部电话 028-87600564 028-87600533  
邮政编码 610031  
网 址 <http://www.xnjdcbs.com>

印刷 四川煤田地质制图印刷厂  
成品尺寸 170 mm × 230 mm  
印 张 6.25  
字 数 108 千  
版 次 2016 年 6 月第 1 版  
印 次 2016 年 6 月第 1 次  
书 号 ISBN 978-7-5643-4742-0  
定 价 35.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换  
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

# 前 言

从 2011 年研究生毕业到现在工作已四年有余,四年来我一直希望把自己发表的一些研究成果还有对教学工作的一些想法汇集成册。

本书内容多为我近年来发表的一些研究论文、学习心得以及教改的成果,记录了在研究生阶段所做的研究和自凯里学院任教以来根据自己的教学经验所做的“物理化学”教学改革。全书共分两篇三章。第一篇是实验部分,包括第一、二章,主要研究以席夫碱和 $\beta$ -二酮为配体,与金属离子进行配位反应,得到配体、配合物的晶体结构,通过紫外光谱预测配体与金属离子的配位比;第二篇是教改部分,包括第三章,主要是在四年的“物理化学”教学过程中,根据自己的教学体会,对“物理化学”课程进行的一些思考和改革。

研究生阶段在导师朱必学教授和学长们的帮助下,我在席夫碱与金属离子配位方面,特别是在通过紫外光谱预测金属配合物的配位比方面,做了较多的实验研究,不少成果都以论文的形式公开发表。现在将这些成果归纳起来,以便为将来从事紫外光谱预测金属配合物的配位比方向研究的师弟师妹,特别是研究生提供参考。通过阅读本书,更有效、迅速地进入该研究领域。

毕业后进入学校任教,由于我的专业是物理化学,一进学校就被安排上“物理化学”课程,“物理化学”因其理论性强、内容抽象、公式多、计算多,且公式使用条件苛刻,被认为是化学专业最难学的基础课程之一,成为教师难教、学生难学的“臭馍馍”。在四年的教学一线,我始终在思考,如何消除学生对“物理化学”的恐惧心理,如何对“物理化学”的课堂教学内容进行改革,为将来从事“物理化学”教学的教师提供一个教学的理论参考。

书中有部分内容参考了有关课题组和个人的研究成果，均已在参考文献中列出，在此一并致谢。

由于作者水平有限，虽几经改稿，但书中错误和缺点在所难免，欢迎广大读者不吝赐教。

作 者

2015 年 11 月

# 目 录

## 第 1 篇 实验部分

|     |                                                                             |    |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | 席夫碱配合物的晶体结构和性质研究 .....                                                      | 3  |
| 1.1 | 含 $\beta$ -酮亚胺单元的新型席夫碱及含 $\beta$ -二酮双核 Cd(II)配合物的<br>合成、晶体结构 .....          | 3  |
| 1.2 | 席夫碱配体与金属反应的紫外光谱研究 .....                                                     | 18 |
| 2   | 席夫碱配体与金属反应的紫外光谱研究 .....                                                     | 26 |
| 2.1 | 由柔性链连接 2 个 $\beta$ -酮亚胺单元的新型席夫碱 $L_2$ 与 Cu(II)、Fe(III)<br>在溶液中的配位化学研究 ..... | 26 |
| 2.2 | 具有弯折结构的 Schiff 碱 $L_3$ 与 Ni(II) 和 Cu(II) 在溶液中的配位研究<br>.....                 | 37 |
| 2.3 | 不同溶剂对 Schiff 碱配合物影响的谱学性质研究 .....                                            | 48 |
| 2.4 | $\beta$ -二酮与铜(II)、镍(II)、铬(II)在溶液中的配位反应研究 .....                              | 62 |

## 第 2 篇 教改部分

|     |                              |    |
|-----|------------------------------|----|
| 3   | 物理化学教育实习教改 .....             | 77 |
| 3.1 | 探索地方本科院校“物理化学”课程教学效果改革 ..... | 77 |
| 3.2 | 物理化学教学方法改革初探 .....           | 82 |
|     | 参考文献 .....                   | 88 |

## 第 1 篇

# 实验部分

Schiff 碱是一类重要的有机配体，其合成相对容易。Schiff 碱化合物能与周期表中大部分过渡金属离子形成稳定的配合物。Schiff 碱化合物在催化、生物模拟、光学材料、磁性材料、分子识别与分子组装等诸多领域均具有重要的应用与研究价值。

Schiff 碱与金属配位均是在溶液中进行的，理解与把握 Schiff 碱与金属在溶液中的配位行为与固态条件下所得到的晶体结构之间的内在关系，对获得所需要的功能性固体配合物结构十分重要。通过对溶液中配位反应条件的调控，可以实现晶体生长过程的控制，实现具有特定结构的固体目标物的合成。

本篇以 Schiff 碱为配体，与金属离子进行配位反应，得到配体、配合物的晶体结构，通过紫外光谱预测配体与金属离子的配位比，为将来得到 Schiff 碱配合物的晶体结构奠定基础。



# 1 席夫碱配合物的 晶体结构和性质研究

## 1.1 含 $\beta$ -酮亚胺单元的新型席夫碱及含 $\beta$ -二酮双核 Cd(II)配合物的合成、晶体结构

含 $\beta$ -酮亚胺的席夫碱具有与金属配位的氮、氧供体原子,所形成的配合物具有稳定的发光特性,是一类优良的螯合萃取剂<sup>[1]</sup>,广泛用于金属的分离和分析中<sup>[2-5]</sup>。同时,基于其 $\beta$ -酮亚胺结构单元中的氮、氧原子具有较强的亲核性<sup>[6]</sup>,易于与金属离子进行配合作用,使得类似配体被广泛地用于与金属离子的配位和自组装研究<sup>[7-10]</sup>。本章采用 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮( $L_1$ )和 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇反应,得到了一新型含 $\beta$ -酮亚胺的席夫碱化合物( $L_2$ )及 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮( $L_1$ )与  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  进行配位反应,得到一双核 Cd(II)配合物 **1**,用 X-射线单晶衍射技术测定其晶体结构。

### 1.1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1.1 仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪(TMS, DMSO- $d_6$ ); Bio-Rad 型傅里叶红外光谱仪( $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ ); Ultrospec 5300 pro 紫外-可见分光光度计; Vario ELIII 型元素分析仪(德国);晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex 衍射仪。

#### 1.1.1.2 试剂

本章所用主要试剂列于表 1.1 中。

表 1.1 化学试剂目录

| 中文名称                | 英文名称                           | 分子式                                                            | 规格 产地 |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------|
| 三氯甲烷                | Chloroform                     | $\text{CHCl}_3$                                                | AR 重庆 |
| 无水甲醇                | Methanol                       | $\text{CH}_3\text{OH}$                                         | AR 成都 |
| 无水乙醇                | Ethanol                        | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$                              | AR 成都 |
| 水合肼 80%             | Hydrazine hydrate 80%          | $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                | AR 广州 |
| 2,6-吡啶二甲酸           | 2,6-Pyridine dicarboxylic acid | $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$                       | AR 美国 |
| 二氯亚砷                | Thionyl chloride               | $\text{SOCl}_2$                                                | AR 重庆 |
| 邻硝基苯胺               | <i>o</i> -Nitroaniline         | $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$                     | AR 成都 |
| <i>N</i> -甲基-2-吡咯烷酮 | <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone | $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$                                | AR 成都 |
| <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺  | <i>N,N</i> -dimethyl formamide | $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$                                   | AR 重庆 |
| 三氯化铁                | Ferric chloride                | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                      | AR 重庆 |
| 活性炭                 | Activated carbon               | C                                                              | CP 上海 |
| 乙酰丙酮                | Acetylacetone                  | $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$                               | AR 成都 |
| 无水碳酸钾               | Potassium carbonate            | $\text{K}_2\text{CO}_3$                                        | AR 天津 |
| 甲苯                  | Toluene                        | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$                              | AR 重庆 |
| 硫酸                  | Sulfuric acid                  | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                        | AR 重庆 |
| 烟酸                  | Nicotinic acid                 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$                              | AR 天津 |
| 醋酸                  | Acetic acid                    | $\text{CH}_3\text{COOH}$                                       | AR 成都 |
| 无水硫酸镁               | Magnesium sulfate anhydrous    | $\text{MgSO}_4$                                                | AR 天津 |
| 丙酮                  | Acetone                        | $\text{CH}_3\text{COCH}_3$                                     | AR 重庆 |
| 金属钠                 | Sodium                         | Na                                                             | CP 成都 |
| 无水碳酸钠               | Sodium carbonate anhydrous     | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                                       | AR 天津 |
| 乙醚                  | Ethyl ether                    | $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$                           | AR 天津 |
| 硝酸铁                 | Nitric acid iron               | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                     | AR 成都 |
| 醋酸铜                 | Copper acetate                 | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | AR 北京 |
| 水杨醛                 | Salicylaldehyde                | $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$                               | AR 天津 |
| 醋酸镍                 | Nickel acetate                 | $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | AR 上海 |
| 硝酸镉                 | Cadmium nitrate                | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$           | AR 成都 |

本章中试剂的处理均按照试剂手册进行。

### 1.1.2 含 $\beta$ -酮亚胺单元的 Schiff 碱 $L_1$ 、 $L_2$ 及 $L_1$ 的双核 $Cd(II)$ 配合物 **1** 的合成

#### 1.1.2.1 含 $\beta$ -二酮 Schiff 碱 $L_1$ 及其双核 $Cd(II)$ 配合物的合成

##### 1. 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮 ( $L_1$ ) 的合成

1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮 ( $L_1$ ) 按文献[11]方法合成。在冰水浴冷却条件下,将烟酸 10 g (81.30 mmol) 溶解在乙醇和  $H_2SO_4$  的混合溶液 (80 mL) 中,加热回流 10 h。冷却,用  $K_2CO_3$  溶液调节 pH 至 7。抽滤,滤液用乙醚提取,无水  $MgSO_4$  干燥,旋转蒸发得淡黄色液体烟酸乙酯 9.56 g,产率 77.9%。

将烟酸乙酯 (8 g, 49.08 mmol) 溶解在 20 mL 甲苯中,加入适量乙醇钠搅拌溶解后,升温至 45~60  $^{\circ}C$ ,滴加 12.2 g (210.05 mmol) 丙酮,维持温度 45~60  $^{\circ}C$ ,溶液中有黄色沉淀逐渐生成。反应完成后,冷却并加入约 30 mL 冰水,沉淀溶解,分层,水层加醋酸酸化至 pH = 6,产生淡黄色沉淀。进一步用饱和  $Na_2CO_3$  溶液调至 pH = 8。用乙醚提取,无水  $MgSO_4$  干燥,旋转蒸发得粗产品,再经硅胶柱层析分离得淡黄色粉末状 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮固体产物 ( $L_1$ ) 3.8 g,产率 44.2%。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.15 ~ 7.40 (m, 4H, Py—H), 2.21 ~ 2.52 (m, 5H,  $-C_2H_5$ )。

##### 2. 双核 $Cd(II)$ 配合物 **1** 的合成

称取  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  1.543 g (5 mmol) 溶于乙醇中,缓慢滴加 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮 0.815 g (5 mmol) 的三氯甲烷溶液,放置 3~4 d 后有淡黄色晶体析出,产率 35%。IR (KBr, pellet,  $cm^{-1}$ ): 1619 ( $C=O$ ), 1384 ( $C=N$ )。晶体的晶体学数据已经存于英国剑桥数据中心 (CCDC: 804040)。

#### 1.1.2.2 二元 Schiff 碱 ( $L_2$ ) 的合成

从环氧氯丙烷与邻硝基苯酚制备得到二胺化合物,再与 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮缩合作用即得到化合物 ( $L_2$ )。

##### 1. 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇 (**A**) 的合成

1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇 (**A**) 按文献[12]方法合成。首先合成得

到中间产物 1,3-二(2-硝基苯氧基)-2-丙醇, 产率 42%, m.p. 122 ~ 123 °C。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm): 7.09 ~ 7.13 (m, 2H, Ar—H), 7.38 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H, Ar—H), 7.62 ~ 7.68 (m, 2H, Ar—H), 7.84 ~ 7.87 (m, 2H, Ar—H), 5.55 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 1H, OH), 4.23 ~ 4.27 (m, 1H, CHOH), 4.17 ~ 4.203 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>)。

以 1,3-二(2-硝基苯氧基)-2-丙醇为反应物, 合成得到淡黄色固体产品 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇 (A), 产率 58%. m.p. 92 ~ 93 °C。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm): 6.45 ~ 6.51 (m, 2H, Ar—H), 6.59 ~ 6.68 (m, 4H, Ar—H), 6.77 (d, 2H,  $J$  = 8 Hz, 2H, Ar—H), 5.41 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 1H, OH), 4.79 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 4.16 ~ 4.18 (m, 1H, CHOH), 3.97 ~ 4.06 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>)。

## 2. 席夫碱 (L<sub>2</sub>) 的合成

向 100 mL 的圆底烧瓶中加入 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮 0.324 g (1.98 mmol), 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇 (A) 0.269 g (0.99 mmol), 再加入 50 mL 乙醇, 搅拌并回流, 反应 3 h, 旋去溶剂得到油状液体, 硅胶柱分离[用  $V$ (乙酸乙酯):  $V$ (石油醚)为 3:1 混合液洗脱], 旋去溶剂得淡黄色固体 0.3 g, 产率 46%。元素分析(% , 按 C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> 计算, 括号内为计算值): C 70.35 (70.32), H 5.52 (5.54), N 9.91 (9.94)。

将少量席夫碱 (L<sub>2</sub>) 溶解在乙醇和三氯甲烷混合溶液中, 室温放置 3 ~ 4 d, 得到适合 X 衍射的单晶。晶体的晶体学数据已经存于英国剑桥数据中心 (CCDC: 797351)。

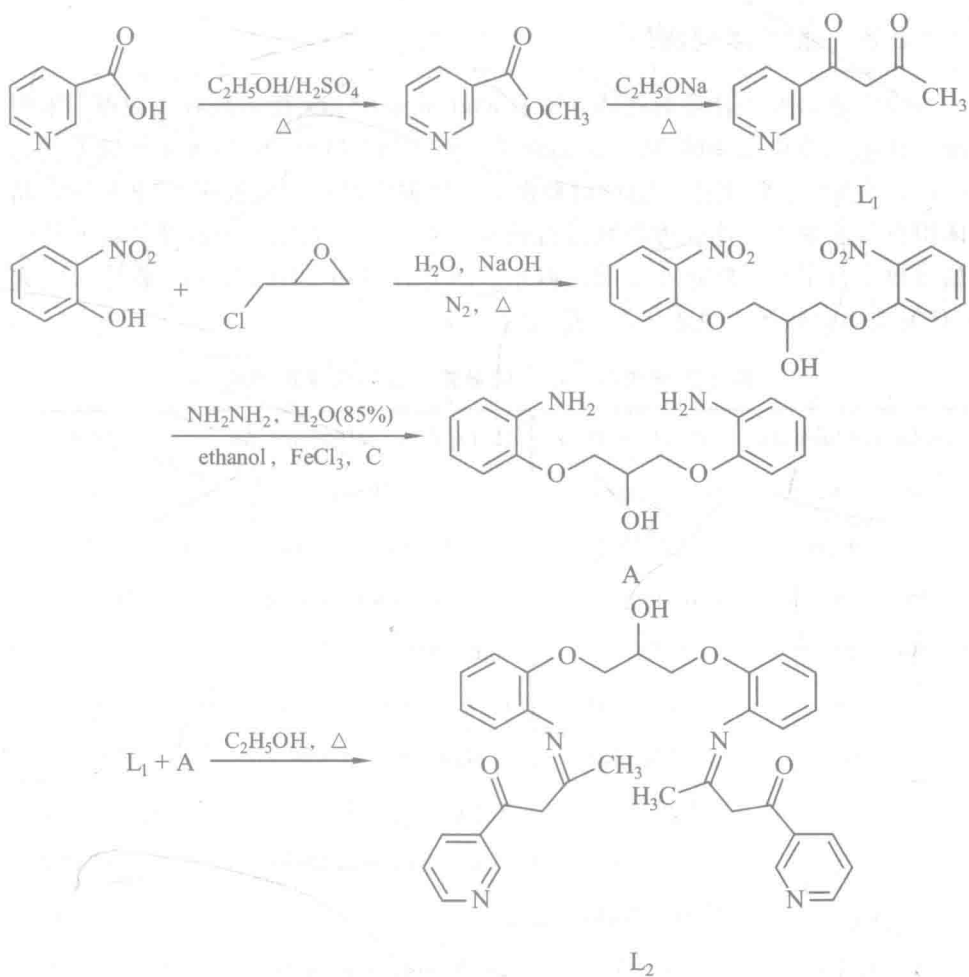
## 3. 席夫碱 (L<sub>2</sub>) 与 Cu(II)配合物的合成

称取 Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0.998 g (5 mmol) 溶于乙醇中, 缓慢滴加席夫碱 (L<sub>2</sub>) 2.815 g (5 mmol) 的乙醇溶液, 放置 3 ~ 4 d 后有黑绿色固体析出, 产率 38%。IR (KBr, pellet, cm<sup>-1</sup>): 1590 (C=O), 1446 (C=N)。

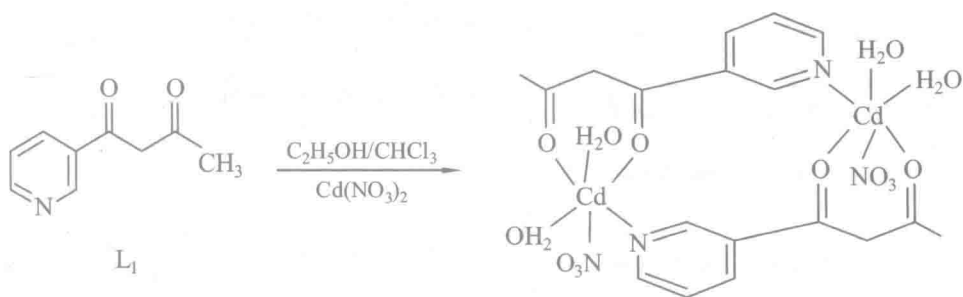
## 4. 席夫碱 (L<sub>2</sub>) 与 Fe(III)配合物的合成

称取 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 2.020 g (5 mmol) 溶于乙醇中, 缓慢滴加席夫碱 (L<sub>2</sub>) 2.815 g (5 mmol) 的乙醇溶液, 放置 3 ~ 4 d 后有橙黄色固体析出, 产率 41%。IR (KBr, pellet, cm<sup>-1</sup>): 1601 (C=O), 1408 (C=N)。

含  $\beta$ -酮亚胺单元的席元碱 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 的合成路线如下:



双核 Cd(II) 配合物 1 的合成路线如下:



Dinuclear complex 1

### 1.1.2.3 晶体结构测定

分别选取大小合适的晶体,用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 Mo  $K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ ),以  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式在一定  $\theta$  范围内,收集化合物衍射数据。衍射强度经过吸收校正、LP 校正。晶体用直接法解得,用强度系数进行检验,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELXL-97 程序包完成(有关晶体学数据详见表 1.2、表 1.3)。

表 1.2 席夫碱 ( $L_2$ ) 的晶体学及结构修正数据

|                                                   |                                                                                       |                                                                  |                                   |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Empirical formula                                 | $C_{33}H_{31}N_4O_5$                                                                  | Absorption coefficient/ $\text{mm}^{-1}$                         | 0.0975                            |
| Formula weight                                    | 563.62                                                                                | $F(000)$                                                         | 1188                              |
| Temperature/K                                     | 273K                                                                                  | Crystal size/mm                                                  | $0.21 \times 0.21 \times 0.22$    |
| Crystal system                                    | Monoclinic                                                                            | Reflections collected                                            | 19304                             |
| Space group                                       | $P2_1/c$                                                                              | Independent reflections                                          | 5111                              |
| $a/\text{nm}$                                     | 1.132 9(4)                                                                            | Observed reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]                        | 3147                              |
| $b/\text{nm}$                                     | 1.372 9(5)                                                                            | Number of parameters                                             | 389                               |
| $c/\text{nm}$                                     | 1.916 9(6)                                                                            | Goodness-of-fit on $F^2$                                         | 1.065                             |
| $\alpha/^\circ$                                   | 90.00                                                                                 | Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                           | $R_1 = 0.062\ 2$                  |
| $\beta/^\circ$                                    | 101.620(4)                                                                            |                                                                  | $\omega R_1 = 0.173\ 3$           |
| $\gamma/^\circ$                                   | 90.00                                                                                 | $R$ indices (all data)                                           | $R_2 = 0.101\ 0$                  |
| Volume/ $10^{-3} \times \text{nm}^3$              | 2.920 4(17)                                                                           |                                                                  | $\omega R_2 = 0.192\ 5$           |
| $Z$                                               | 4                                                                                     | Residual diffraction max<br>/( $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ) | 353                               |
| $D_{\text{calc}}/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$ | 1.282                                                                                 | Residual diffraction min<br>/( $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ) | -320                              |
| $\theta$ range/ $^\circ$                          | $1.84^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$                                             |                                                                  |                                   |
| Final weighting scheme                            | $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2)] + (0.0917 P)^2 + 1.031\ 2P$ , $P = [F_o^2 + 2 F_c^2]/3$ | Refinement method                                                | Full-matrix least square on $F^2$ |

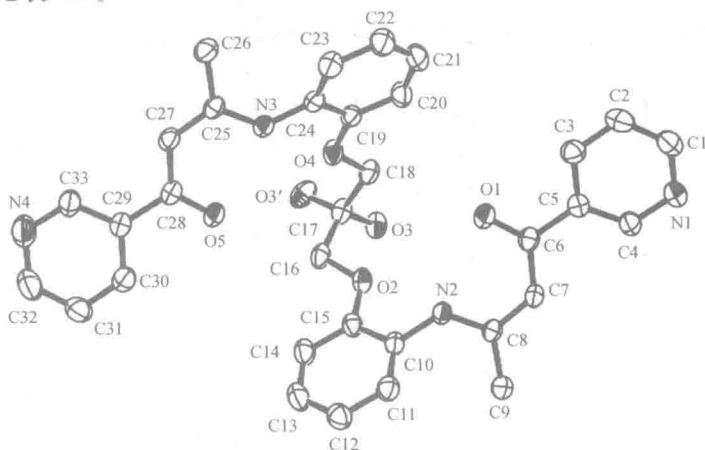
表 1.3 双核配合物 1 的晶体学及结构修正数据

|                                                   |                                |                                                                 |                                |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Empirical formula                                 | $C_{20}H_{20}Cd_5N_{10}O_{10}$ | Absorption coefficient/ $\text{mm}^{-1}$                        | 1.718                          |
| Formula weight                                    | 737.15                         | $F(000)$                                                        | 1 440                          |
| Temperature/K                                     | 293 (2)                        | Crystal size/mm                                                 | $0.21 \times 0.20 \times 0.22$ |
| Crystal system                                    | Monoclinic                     | Reflections collected                                           | 8 599                          |
| Space group                                       | Cc                             | Independent reflections                                         | 4 312                          |
| $a/\text{nm}$                                     | 15.666(5)                      | Observed reflections<br>[ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | 4 142                          |
| $b/\text{nm}$                                     | 7.701(2)                       | Number of parameters                                            | 343                            |
| $c/\text{nm}$                                     | 22.526(7)                      | Goodness-of-fit on $F^2$                                        | 1.095                          |
| $\alpha/^\circ$                                   | 90.00                          | Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                          | $R_1 = 0.028\ 6$               |
| $\beta/^\circ$                                    | 107.830(3)                     |                                                                 | $\omega R_1 = 0.074\ 3$        |
| $\gamma/^\circ$                                   | 90.00                          | $R$ indices (all data)                                          | $R_2 = 0.030\ 2$               |
| Volume/ $10^{-3} \times \text{nm}^3$              | 2587.1(13)                     |                                                                 | $\omega R_2 = 0.075\ 1$        |
| $Z$                                               | 4                              | Residual diffraction<br>max/( $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ) | 0.695                          |
| $D_{\text{calc}}/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$ | 1.893                          | Residual diffraction<br>min/( $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ) | -0.442                         |
| $\theta$ range/ $^\circ$                          | $0.995 \leq \theta \leq 25.99$ |                                                                 |                                |

## 1.1.3 结果与讨论

### 1.1.3.1 席夫碱 ( $L_2$ ) 的晶体结构

席夫碱 ( $L_2$ ) 的分子结构如图 1.1 所示, 部分键长、键角参数列于表 1.4, 氢键参数见表 1.5。

图 1.1 席夫碱 ( $L_2$ ) 的分子结构 (椭球几率为 30%)

在席夫碱 ( $L_2$ ) 分子中位于桥连醚氧链两端, 连接在苯环和吡啶环之间的两个  $\beta$ -酮亚胺单元中, 因烯醇氧上的氢向相近的亚胺氮原子上转移, 使得氧原子一端带上一单位负电荷, 亚胺氮原子则带上一单位正电荷, 形成了 2 个  $N^+-H\cdots O^-$  离子型氢键 (氢键的结构参数见表 1.5)。该离子型氢键的形成导致分子中两个  $\beta$ -酮亚胺单元分别形成两个六元环平面结构。两六元环与处于分子末端的两个吡啶环之间的二面角分别为  $167^\circ$  和  $169^\circ$ , 即位于桥连醚氧链两臂的  $\beta$ -酮亚胺共轭部分与相邻的吡啶环几乎处于同共平面。而与相邻苯环间形成的二面角分别为  $130^\circ$  和  $142^\circ$ 。与醚氧链两端直接连接的 2 个苯环间的二面角为  $102^\circ$ , 整个分子呈一非平面结构。单元晶胞中的分子堆积图如图 1.2 所示。

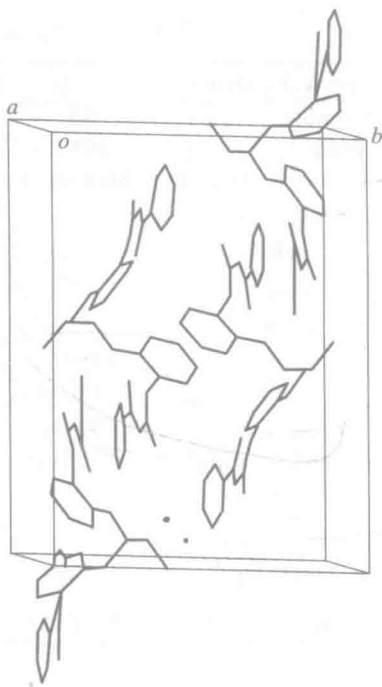


图 1.2 席夫碱 ( $L_2$ ) 的分子堆积图

表 1.4 席夫碱  $L_2$  的部分键长和键角参数

| band         | length/nm  | band         | length/nm  |
|--------------|------------|--------------|------------|
| C(1)—N(1)    | 0.1353 (5) | C(8)—N(2)    | 0.1336 (4) |
| C(1)—H(1)    | 0.09300    | C(9)—H(9A)   | 0.09600    |
| C(2)—H(2)    | 0.09300    | C(9)—H(9B)   | 0.09600    |
| C(3)—H(3)    | 0.09300    | C(9)—H(9C)   | 0.09600    |
| C(4)—N(1)    | 0.1347 (5) | C(10)—N(2)   | 0.1406 (4) |
| C(4)—H(4)    | 0.09300    | C(11)—H(11)  | 0.09300    |
| C(6)—O(1)    | 0.1261 (3) | C(12)—H(12)  | 0.09300    |
| C(7)—H(7)    | 0.09300    | C(13)—H(13)  | 0.09300    |
| C(14)—H(14)  | 0.09300    | C(15)—O(2)   | 0.1365 (3) |
| C(16)—O(2)   | 0.1418 (3) | C(16)—H(16A) | 0.09700    |
| C(16)—H(16B) | 0.09700    | C(17)—O(3')  | 0.1292 (9) |
| C(17)—O(3)   | 0.1390 (4) | C(18)—O(4)   | 0.1428 (3) |

续表

| band              | length/nm  | band              | length/nm  |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(18)—H(18A)      | 0.09700    | C(18)—H(18B)      | 0.09700    |
| C(19)—O(4)        | 0.1367 (4) | C(20)—H(20)       | 0.09300    |
| C(21)—H(21)       | 0.09300    | C(22)—H(22)       | 0.09300    |
| C(23)—H(23)       | 0.09300    | C(24)—N(3)        | 0.1406 (4) |
| C(25)—N(3)        | 0.1337 (4) | C(26)—H(26A)      | 0.09600    |
| C(26)—H(26B)      | 0.09600    | C(26)—H(26C)      | 0.09600    |
| C(27)—H(27)       | 0.09300    | C(28)—O(5)        | 0.1244 (4) |
| C(30)—H(30)       | 0.09300    | C(31)—H(31)       | 0.09300    |
| C(32)—N(4)        | 0.1314 (4) | C(32)—H(32)       | 0.09300    |
| C(33)—N(4)        | 0.1341 (4) | C(33)—H(33)       | 0.09300    |
| N(2)—H(2A)        | 0.08600    | N(3)—H(3A)        | 0.08600    |
| O(3)—H(3B)        | 0.08200    | O(3')—H(3')       | 0.08200    |
| band              | angle/(°)  | band              | angle/(°)  |
| C(2)—C(1)—N(1)    | 123.9 (4)  | C(2)—C(1)—H(1)    | 118.0      |
| N(1)—C(7)—H(1)    | 118.0      | C(1)—C(2)—H(2)    | 120.7      |
| C(3)—C(2)—H(2)    | 120.7      | C(2)—C(3)—H(3)    | 119.7      |
| C(5)—C(3)—H(3)    | 119.7      | N(1)—C(4)—C(5)    | 124.0 (4)  |
| N(1)—C(4)—H(4)    | 118.0      | C(5)—C(4)—H(4)    | 118.0      |
| O(1)—C(6)—C(7)    | 122.8 (3)  | O(1)—C(6)—C(5)    | 117.1 (3)  |
| C(8)—C(7)—H(7)    | 117.5      | C(6)—C(7)—H(7)    | 117.5      |
| N(2)—C(8)—C(7)    | 120.1 (3)  | N(2)—C(8)—C(9)    | 120.5 (3)  |
| C(8)—C(9)—H(9A)   | 109.5      | C(8)—C(9)—H(9B)   | 109.5      |
| H(9A)—C(9)—H(9B)  | 109.5      | C(8)—C(9)—H(9C)   | 109.5      |
| H(9A)—C(9)—H(9C)  | 109.5      | H(9B)—C(9)—H(9C)  | 109.5      |
| C(11)—C(10)—N(2)  | 124.3 (3)  | C(15)—C(10)—N(2)  | 117.4. (3) |
| C(12)—C(11)—H(11) | 119.6      | C(10)—C(11)—H(11) | 119.6      |
| C(13)—C(12)—H(12) | 120.0      | C(11)—C(12)—H(12) | 120.0      |
| C(12)—C(13)—H(13) | 119.7      | C(14)—C(13)—H(13) | 119.7      |
| C(13)—C(14)—H(14) | 120.1      | C(15)—C(14)—H(14) | 120.1      |
| O(2)—C(15)—C(14)  | 124.7 (3)  | O(2)—C(15)—C(10)  | 114.7 (3)  |
| O(2)—C(16)—C(17)  | 108.5(2)   | O(2)—C(16)—H(16A) | 110.0      |