

## 含吡唑啉酮酰肼类衍生物的合成与结构

刘 浪 贾殿赠<sup>\*</sup> 乔永民

(新疆大学应用化学研究所 乌鲁木齐 830046)

郁开北

(中国科学院成都分院分析测试中心 成都 610041)

**摘要** 报道了 PMBP-NTH (NTH 为烟酰肼) 与 PMBP-PAH (PAH 为对甲氧基苯甲酰肼) 的合成、表征和晶体结构分析。PMBP-NTH 晶体属三斜晶系, 具有  $P\bar{1}$  空间群,  $a = 0.9024(2)$  nm,  $b = 1.0953(2)$  nm,  $c = 1.1635(2)$  nm,  $\alpha = 67.070(10)^\circ$ ,  $\beta = 68.220(10)^\circ$ ,  $\gamma = 84.770(10)^\circ$ ,  $V = 0.9816(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.345$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.090$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 416$ ,  $R = 0.0363$ ,  $wR = 0.0870$ 。PMBP-PAH 属单斜晶系, 具有  $P2_1/c$  空间群,  $a = 1.2715(4)$  nm,  $b = 0.91710(10)$  nm,  $c = 1.8979(3)$  nm,  $\beta = 106.890(10)^\circ$ ,  $V = 2.1177(8)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.338$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.090$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 896$ ,  $R = 0.0414$ ,  $wR = 0.0972$ 。这两个化合物在分子内都形成了大的共轭体系, 由于分子间氢键力的作用, 又使它们在晶体中以二聚体的形式存在。

**关键词** 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5, 烟酰肼, 对甲氧基苯甲酰肼, 晶体结构

## Synthesis and Crystal Structure of the Derivants of Hydrazide Containing Pyrazolone

LIU Lang JIA Dian-Zeng<sup>\*</sup> QIAO Yong-Min

(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi, 830046)

YU Kai-Bei

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041)

**Abstract** The synthesis and crystal structure of PMBP-NTH and PMBP-PAH are presented in this paper. The crystal structures were determined by X-ray single crystal diffraction. Crystal structure of PMBP-NTH belongs to triclinic system with space group  $P\bar{1}$ . The unit cell parameters are  $a = 0.9024(2)$  nm,  $b = 1.0953(2)$  nm,  $c = 1.1635(2)$  nm,  $\alpha = 67.070(10)^\circ$ ,  $\beta = 68.220(10)^\circ$ ,  $\gamma = 84.770(10)^\circ$ ,  $V = 0.9816(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.345$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.090$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 416$ . The crystal structure of PMBP-PAH belongs to monoclinic system with space group  $P2_1/c$ . The unit cell parameters are  $a = 1.2715(4)$  nm,  $b = 0.91710(10)$  nm,  $c = 1.8979(3)$  nm,  $\beta = 106.890(10)^\circ$ ,  $V = 2.1177(8)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.338$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.090$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 896$ ,  $R = 0.0414$ ,  $wR = 0.0972$ .

**Keywords** HPMBP, meotincylhydrazine, crystal structure, *p*-anisic hydrazide

\* E-mail: yhs@xju.edu.cn

收稿日期: 2001-02-08, 修回日期: 2001-04-06, 定稿日期: 2001-06-02, 国家自然科学基金(29861002)资助

(Received February 8, 2001; Revised April 6, 2001; Accepted June 2, 2001)

4-酰基吡唑啉酮是一类含有氮杂环的 $\beta$ -二酮型螯合剂,近几十年来,国内外就这类化合物,尤其对HPMBP类螯合剂的配位性能及对金属离子的萃取能力、机理和配合物的组成、性质等进行了广泛的研究<sup>[1-5]</sup>,但这类化合物的衍生物,特别是与烟酰胺和对甲氧基苯甲酰肼发生缩合反应,形成不具有Schiff碱结构的化合物,至今尚未见报道。

近年来,我们曾合成了1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮缩氨基硫脲(PMBP-TSC)、1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮缩硫甲基氨基硫脲(PMBP-MTSC)两种具有光致变色特性的化合物,并对PMBP-TSC的单晶结构进行研究,提出了分子间质子转移机理<sup>[6]</sup>,为了更好地解释和确证上述变色机理,我们合成了一系列结构与上述化合物相类似的含吡唑啉酮类的衍生物<sup>[7]</sup>,本文报道了 $N$ -(1-苯基-3-甲基-4-苯亚甲基吡唑啉酮-5)-烟酰胺(PMBP-NTH)和 $N$ -(1-苯基-3-甲基-4-苯亚甲基吡唑啉酮-5)-对甲氧基苯甲酰肼(PMBP-PAH)两种化合物的合成和晶体结构,并讨论了结构与光致变色性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

PE-1700型元素分析仪;北京泰克TX-5型熔

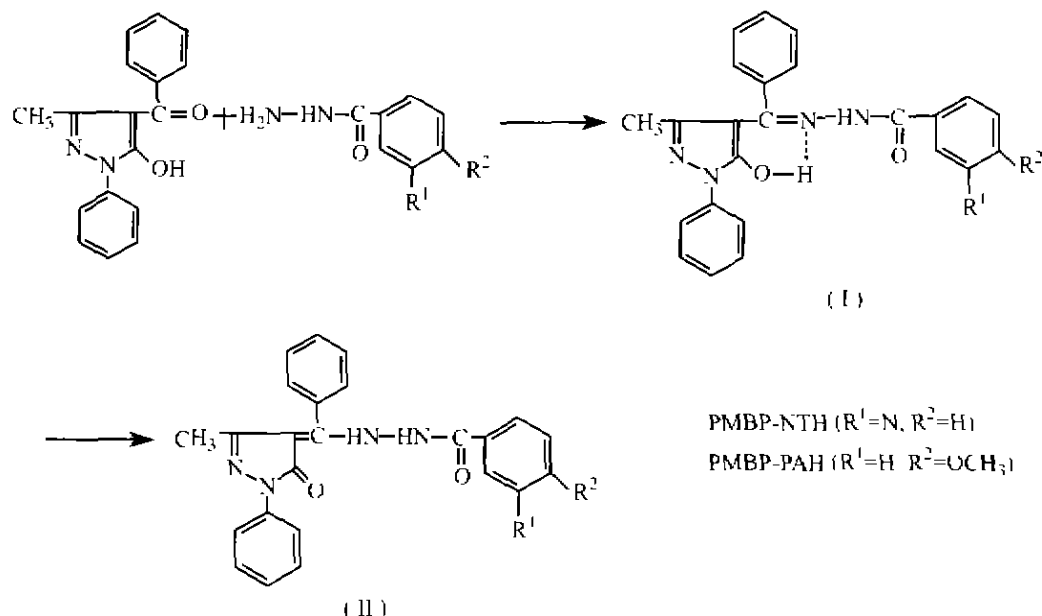
点仪(温度未经校正);Bio-RAN FPS-40红外光谱仪;AC-80核磁共振仪( $\text{CDCl}_3$ 作溶剂,四甲基硅烷为内标);Siemens P4型X四圆衍射仪;HP-5988GC/MS色质连用仪;1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5(HPMBP)(上海化学试剂一厂,化学纯),烟酸(北京芳草医药化工研制公司,化学纯),其它试剂均为国产分析纯。

### 1.2 烟酰胺(NTH)的合成

称取10 g烟酸于圆底烧瓶中,并向其中加入40 mL乙醇、40 mL苯、8 mL浓硫酸,在水分离管上装一回流管,于回流温度下回流5 h,蒸出苯、乙醇,残液倒入200 mL冷水中,用 $\text{NaHCO}_3$ 溶液中和至中性,用30~60 mL乙醚萃取反应液3遍,蒸出乙醚,得到黄色的烟酸乙酯液体,将此液体倒入另一圆底烧瓶,加入60 mL乙醇和20 mL水合肼,回流4 h,冷却,析出白色针状晶体,过滤,干燥,得产物8.5 g,收率76%。元素分析结果:实测值(理论值%);C 52.35(52.54);H 4.97(5.14);N 30.48(30.65)。

### 1.3 对甲氧基苯甲酰肼(PAH)的合成

称取7.6 g对甲氧基苯甲酸于圆底烧瓶中,并向其中加入35 mL乙醇和2 mL浓硫酸,加热回流6 h,冷却后加入80 mL水,分出油层,用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液及水各洗三次至中性,将此液体倒入另一圆底烧瓶,加入30 mL乙醇和20 mL水合肼,回流6 h,冷却,析出白色固体,过滤,干燥,得产物,收率70%。 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ 元素分析结果:实测值(理论值%);C 58.07(57.82);H 6.02(6.07);N 16.92(16.86)。



## 1.4 标题化合物的合成

**1.4.1 PMBP-NTH 的合成** 称取 2.78 g HPMBP 和 1.37 g NTH 于圆底烧瓶中,加入 150 ml 左右的甲醇,在 80℃ 油浴中搅拌回流 5 h,蒸出大部分溶剂,析出黄色沉淀,冷却,过滤,干燥,得产品 3.31 g,收率 83.4%, m. p. 196 ~ 198℃.  $C_{23}H_{19}N_5O_2$  元素分析结果:实测值(理论值%):C 69.26(69.50) H 4.67(4.82) N 17.83(17.63).  $m/z$ : 397. 用甲醇作溶剂,配制适量 PMBP-NTH 的饱和溶液,并在室温下缓慢挥发,一周后析出黄色块状晶体用于单晶测试.

**1.4.2 PMBP-PAH 的合成** 此化合物的合成方法与上述相似,只是改以 PAH 作为起始反应物,收率 80%,  $C_{25}H_{22}N_4O_3$  元素分析结果:实测值(理论值%):C 70.24(70.40); H 5.08(5.20); N 13.11(13.14). 将滤液于室温下缓慢挥发,一周后析出黄色块状晶体,选一粒用于单晶测试.

## 1.5 晶体结构测定

**1.5.1 PMBP-NTH 的结构测定** 选取大小为 0.48 mm × 0.46 mm × 0.46 mm 的单晶,在室温下用 P4 型 X 射线四圆衍射仪进行衍射实验,晶体属三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群,所得晶胞参数为  $a = 0.9024(2)$  nm,  $b = 1.0953(2)$  nm,  $c = 1.1635(2)$  nm,  $\alpha = 67.070(10)^\circ$ ,  $\beta = 68.220(10)^\circ$ ,  $\gamma = 84.770(10)^\circ$ ,  $V = 0.9816(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.345$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.090$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 416$ . 采用 Mo K $\alpha$  射线,石墨单色器,  $\lambda = 0.071073$  nm,以  $\omega/2\theta$  方式扫描,在  $2.02^\circ < \theta < 24.99^\circ$  扫描范围收集衍射点 3715 个,其中独立衍射点 3364 个,2366 个  $F_0 > 4\sigma(F_0)$  可观察点用于结构

测定和修正,参与精修的参数为 281 个,全部强度数据经  $LP$  因子校正和经验吸收校正,结构由直接法解出,用最小二乘法对结构参数进行校正,最终偏离因子  $R = 0.0363$ ,  $wR = 0.0870$ ,  $S = 0.941$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ ,剩余的差值电子密度的最大正负值分别为 143 e/nm<sup>3</sup> 和 -131 e/nm<sup>3</sup>,全部计算均用 SHELXS 86 及 SHELXL 93 程序完成,所得原子的坐标及等效各向同性温度因子,键长和键角分别列于表 1 和表 2.

**1.5.2 PMBP-PAH 的结构测定** 选取一粒 0.52 mm × 0.48 mm × 0.36 mm 大小的单晶,在室温下用 P4 型 X 射线四圆衍射仪测定晶胞参数,并收集衍射数据,采用 Mo K $\alpha$  射线、石墨单色器,  $\lambda = 0.071073$  nm,晶体属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群,所得晶胞参数为  $a = 1.2715(4)$  nm,  $b = 0.91710(10)$  nm,  $c = 1.8979(3)$  nm,  $\beta = 106.890(10)^\circ$ ,  $V = 2.1177(8)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.338$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.090$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 896$ . 在  $2.49^\circ < \theta < 12.47^\circ$  的范围内用 25 个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数,以  $\omega/2\theta$  方式扫描,在  $1.67^\circ < \theta < 25.00^\circ$  扫描范围内共收集衍射点 4315 个,其中独立衍射点 3730 个,2284 个  $F_0 > 4\sigma(F_0)$  的可观察点用于结构测定和修正,参与精修的参数为 296 个,全部强度数据经  $LP$  因子校正和经验吸收校正,结构由直接法解出,用最小二乘法对结构参数进行校正,最终偏离因子  $R = 0.0414$ ,  $wR = 0.0972$ ,  $S = 0.918$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ ,剩余的差值电子密度的最大正负值分别为 207 e/nm<sup>3</sup> 和 -152 e/nm<sup>3</sup>,全部计算均用 SHELXS 86 及 SHELXL 93 程序完成,所得原子的坐标及等效各向同性温度因子,键长和键角分别列于表 3 和表 4.

表 1 PMBP-NTH 的原子坐标( $\times 10^4$ )和各向同性热参数( $\text{nm}^2 \times 10^3$ )

Table 1 Atomic coordinates and thermal parameter of PMBP-NTH

Atom	x	y	z	$U_{eq}$	Atom	x	y	z	$U_{eq}$
O(1)	596(1)	309(1)	5986(1)	51(1)	C(9)	-5657(2)	1559(2)	6418(2)	51(1)
O(2)	-4349(1)	2271(1)	7377(1)	51(1)	C(10)	-5969(2)	2563(2)	6121(2)	62(1)
N(1)	-184(2)	4366(2)	6691(2)	82(1)	C(11)	-5018(2)	3649(2)	6223(2)	69(1)
N(2)	-1889(2)	1053(1)	6546(1)	49(1)	C(12)	-3737(2)	3686(2)	6595(2)	67(1)
N(3)	-2522(2)	64(1)	6371(1)	47(1)	C(13)	-3392(2)	2650(2)	6871(2)	53(1)
N(4)	-7309(2)	160(1)	9909(1)	53(1)	C(14)	-5206(2)	1210(2)	8161(2)	43(1)
N(5)	-6519(2)	1098(1)	9284(1)	47(1)	C(15)	-5146(2)	65(2)	8063(2)	41(1)
C(1)	1193(2)	4264(2)	6892(2)	66(1)	C(16)	-6518(2)	831(2)	9187(2)	47(1)
C(2)	2141(2)	3235(2)	6880(2)	60(1)	C(17)	-7070(2)	2251(2)	9661(2)	63(1)
C(3)	1634(2)	2200(2)	6705(2)	56(1)	C(18)	-7196(2)	2092(2)	9785(2)	45(1)
C(4)	212(2)	2239(2)	6519(2)	41(1)	C(19)	-6360(2)	3279(2)	9348(2)	59(1)
C(5)	-632(2)	3360(2)	6502(2)	63(1)	C(20)	-7074(3)	4241(2)	9828(2)	72(1)
C(6)	-328(2)	1118(2)	6319(2)	42(1)	C(21)	-8594(3)	4033(2)	10751(2)	73(1)
C(7)	-3998(2)	474(2)	7098(2)	41(1)	C(22)	-9409(2)	2841(2)	11203(2)	75(1)
C(8)	-4361(2)	1586(2)	6799(2)	42(1)	C(23)	-8737(2)	1867(2)	10729(2)	61(1)

表 2 PMBP-NTH 的主要键长 (nm) 和键角 (°)

Table 2 Selected bond lengths and bond angles of PMBP-NTH

O(1)—C(6)	0.12336(2)	O(2)—C(14)	0.12637(2)	N(2)—C(6)	0.13368(2)
N(1)—C(5)	0.1328(2)	N(1)—C(1)	0.1335(2)	C(4)—C(5)	0.1381(2)
N(2)—N(3)	0.13826(2)	C(4)—C(6)	0.1489(2)	C(2)—C(3)	0.1370(2)
N(3)—C(7)	0.13241(2)	N(4)—C(16)	0.1302(2)	C(3)—C(4)	0.1372(2)
N(4)—N(5)	0.13963(2)	N(5)—C(14)	0.13702(2)	C(14)—C(15)	0.1439(2)
N(5)—C(18)	0.14178(2)	C(1)—C(2)	0.1353(2)	C(16)—C(17)	0.1497(2)
C(7)—C(15)	0.1406(2)	C(7)—C(8)	0.1484(2)	C(15)—C(16)	0.1442(2)
C(18)—C(19)	0.1377(2)	C(7)—C(15)—C(14)	127.73(1)	C(14)—C(15)—C(16)	104.21(1)
C(5)—N(1)—C(1)	116.09(2)	C(6)—N(2)—N(3)	119.71(1)	N(4)—C(16)—C(17)	117.82(2)
C(7)—N(3)—N(2)	123.06(1)	C(16)—N(4)—N(5)	106.22(1)	C(23)—C(18)—N(5)	119.19(2)
C(14)—N(5)—N(4)	112.10(12)	C(14)—N(5)—C(18)	128.75(1)	O(2)—C(14)—N(5)	124.22(1)
N(4)—N(5)—C(18)	118.94(1)	N(1)—C(1)—C(2)	124.15(2)	N(5)—C(14)—C(15)	105.30(1)
C(1)—C(2)—C(3)	118.41(2)	C(2)—C(3)—C(4)	119.96(2)	C(17)—C(15)—C(16)	127.95(1)
C(3)—C(4)—C(5)	116.77(2)	C(3)—C(4)—C(6)	119.78(1)	N(4)—C(16)—C(15)	112.05(1)
C(5)—C(4)—C(6)	123.43(2)	N(1)—C(5)—C(4)	124.56(2)	C(15)—C(16)—C(17)	130.01(2)
O(1)—C(6)—N(2)	123.14(1)	O(1)—C(6)—N(4)	122.28(1)	C(19)—C(18)—N(5)	121.44(1)
N(2)—C(6)—C(4)	114.58(1)	N(3)—C(7)—C(15)	125.37(1)	O(2)—C(14)—C(15)	130.32(1)
N(3)—C(7)—C(8)	113.12(1)	C(15)—C(7)—C(8)	121.51(1)		

表 3 PMBP-PAH 的原子坐标 ( $\times 10^4$ ) 和各向同性热参数 ( $\text{nm}^2 \cdot 10$ )

Table 3 Atomic coordinates and thermal parameter of PMBP-PAH

Atom	x	y	z	$U_{eq}$	Atom	x	y	z	$U_{eq}$
O(1)	5488(1)	551(2)	1062(1)	61(1)	C(10)	7714(2)	-315(2)	6545(1)	43(1)
O(2)	5199(1)	945(2)	4344(1)	55(1)	C(11)	7379(2)	1011(3)	6750(1)	72(1)
O(3)	8269(1)	-2213(2)	4482(1)	51(1)	C(12)	7398(2)	1250(3)	7470(1)	93(1)
N(1)	6746(1)	-366(2)	4527(1)	43(1)	C(13)	7712(2)	166(3)	7980(1)	80(1)
N(2)	6835(1)	-418(2)	5270(1)	45(1)	C(14)	8008(2)	-1177(3)	7779(1)	57(1)
N(3)	10616(1)	-1337(2)	5918(1)	54(1)	C(15)	8027(2)	-1406(2)	7069(1)	47(1)
N(4)	10059(1)	-2001(2)	5252(1)	48(1)	C(16)	8781(2)	-939(2)	5669(1)	41(1)
C(1)	4712(2)	1479(3)	586(1)	67(1)	C(17)	9868(2)	-732(2)	6165(1)	48(1)
C(2)	5549(2)	547(2)	1791(1)	44(1)	C(18)	8948(2)	-1754(2)	5062(1)	42(1)
C(3)	6403(2)	-194(3)	2252(1)	75(1)	C(19)	10235(2)	145(3)	6859(1)	73(1)
C(4)	6542(2)	-257(3)	2991(1)	67(1)	C(20)	10680(2)	-2891(2)	4909(1)	48(1)
C(5)	5812(1)	407(2)	3298(1)	38(1)	C(21)	10180(2)	-3896(3)	4373(1)	64(1)
C(6)	4979(2)	1178(3)	2832(1)	78(1)	C(22)	10813(2)	-4776(3)	4063(1)	77(1)
C(7)	4845(2)	1257(3)	2088(1)	75(1)	C(23)	11940(2)	-4663(3)	4294(2)	80(1)
C(8)	5883(2)	357(2)	4089(1)	39(1)	C(24)	12341(2)	-3686(3)	4830(2)	83(1)
C(9)	7782(2)	-559(2)	5790(1)	41(1)	C(25)	11816(2)	-2797(3)	5145(1)	66(1)

表 4 PMBP-PAH 的部分键长(nm)和键角( $^{\circ}$ )

Table 4 Selected bond lengths and bond angles of PMBP-PAH

O(1)—C(2)	0.1363(2)	O(2)—C(8)	0.1236(2)	O(1)—C(1)	0.1412(2)
O(3)—C(18)	0.1258(2)	N(1)—C(8)	0.1344(2)	N(1)—N(2)	0.1382(2)
N(2)—C(9)	0.1323(2)	N(3)—C(17)	0.1300(2)	N(3)—N(4)	0.1398(2)
N(4)—C(18)	0.1372(2)	N(4)—C(20)	0.1418(3)	C(5)—C(8)	0.1478(2)
C(9)—C(16)	0.1399	C(9)—C(10)	0.1477(2)	C(16)—C(18)	0.1440(3)
C(16)—C(17)	0.1441(3)	C(17)—C(19)	0.1498(3)		
C(2)—O(1)—C(1)	118.29(16)	C(8)—N(1)—N(2)	117.27(16)	C(9)—N(2)—N(1)	123.46(16)
C(17)—N(3)—N(4)	106.33(16)	C(18)—N(4)—N(3)	112.18(16)	C(18)—N(4)—C(20)	130.04(17)
N(3)—N(4)—C(20)	117.58(16)	C(7)—C(2)—C(3)	118.14(19)	C(7)—C(2)—O(1)	124.84(19)
O(2)—C(8)—N(1)	120.90(17)	O(2)—C(8)—C(5)	122.88(17)	N(1)—C(8)—C(5)	116.22(16)
N(2)—C(9)—C(16)	125.13(17)	N(2)—C(9)—C(10)	114.33(16)	C(16)—C(9)—C(10)	120.52(16)
C(9)—C(16)—C(18)	127.73(17)	C(9)—C(16)—C(17)	127.24(17)	C(18)—C(16)—C(17)	104.74(17)
N(3)—C(17)—C(16)	111.84(17)	N(3)—C(17)—C(19)	118.21(18)	C(16)—C(17)—C(19)	129.8(2)
O(3)—C(18)—N(4)	124.54(18)	O(3)—C(18)—C(16)	130.60(18)	N(4)—C(18)—C(16)	104.74(17)

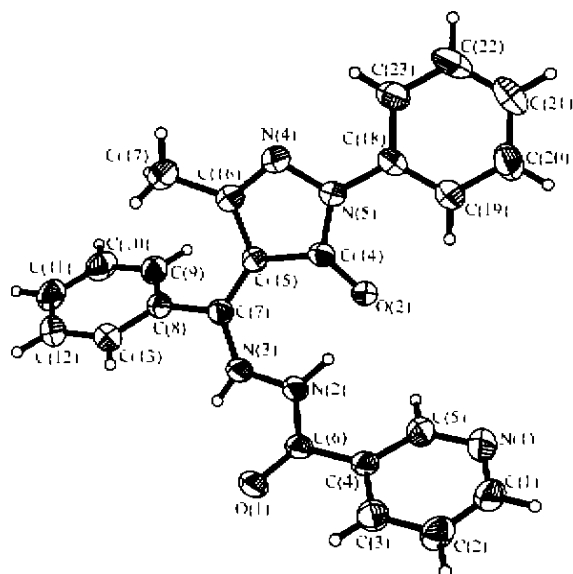


图 1 PMBP-NTH 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of PMBP-NTH

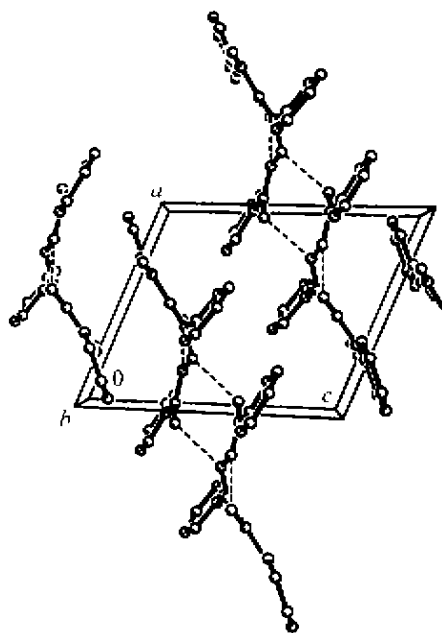


图 2 PMBP-NTH 的晶胞堆积图

Fig.2 Crystal packing of PMBP-NTH

## 2 结果与讨论

### 2.1 PMBP-NTH 的红外光谱和 $^1\text{H}$ NMR

$3133\text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰为 $\nu(\text{NH})$ 的振动,因在 $3000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 没有强的吸收峰,说明标题化合物中无OH基存在,然而在 $1649\text{ cm}^{-1}$ 有一强的吸收峰,可归为吡啶酮环上的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 的吸收,证明此化合物为酮式,这一结果与晶体结构分析相符。 $2980\text{ cm}^{-1}$ 和 $1368\text{ cm}^{-1}$ 分别为甲基的 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 和

$\delta(\text{CH}_3)$ ,  $1593\text{ cm}^{-1}$ ,  $1537\text{ cm}^{-1}$ 则为吡啶环上的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ;  $751\text{ cm}^{-1}$ ,  $694\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰,可归为苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 及环骨架的面外弯曲振动。

在 $\delta = 1.5438$ 处是甲基上3个H原子的单强峰, $\delta = 7.2115\sim 7.599$ 是两个苯环的10个H原子的多重峰,其中 $\delta = 7.2571$ 是溶剂峰; $\delta = 7.9492\sim 8.044$ 是吡啶环上4个H原子的峰;而在 $\delta = 8.2266\sim 8.7959$ 有多重峰应归属为N(3)上的1个H原子, $\delta = 16.5697$ 的单峰可归为N(2)上的H原子,这可

能是由于 N(2) 与 O(2) 之间形成了氢键使它向低场移动的缘故.

## 2.2 PMBP-PAH 的红外光谱

3143  $\text{cm}^{-1}$  处的弱吸收峰应归属于缔合的  $\nu(\text{NH})$  的振动; 而在 2800 ~ 3100  $\text{cm}^{-1}$  的宽峰可能为

氢键  $\nu[\text{O}(2) \cdots \text{H}]$  的振动, 1639  $\text{cm}^{-1}$  有一中强吸收峰, 可归为吡啶酮环上的  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  的吸收; 1606  $\text{cm}^{-1}$ , 1520  $\text{cm}^{-1}$ , 1499  $\text{cm}^{-1}$  应归为  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  的振动; 755  $\text{cm}^{-1}$ , 692  $\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰为苯环上的  $-\text{C}-\text{H}$  及环骨架的面外弯曲振动.

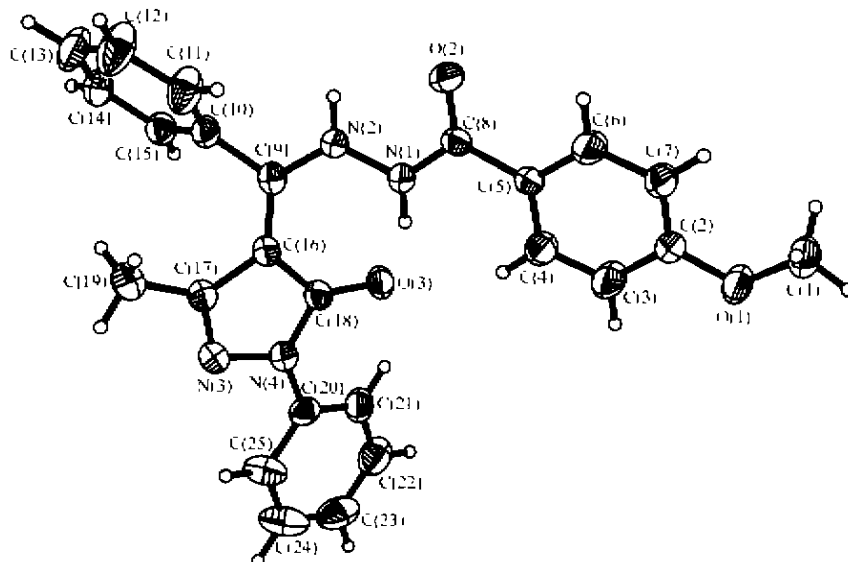


图 3 PMBP-PAH 的分子结构

Fig. 3 Molecular structure of PMBP-PAH

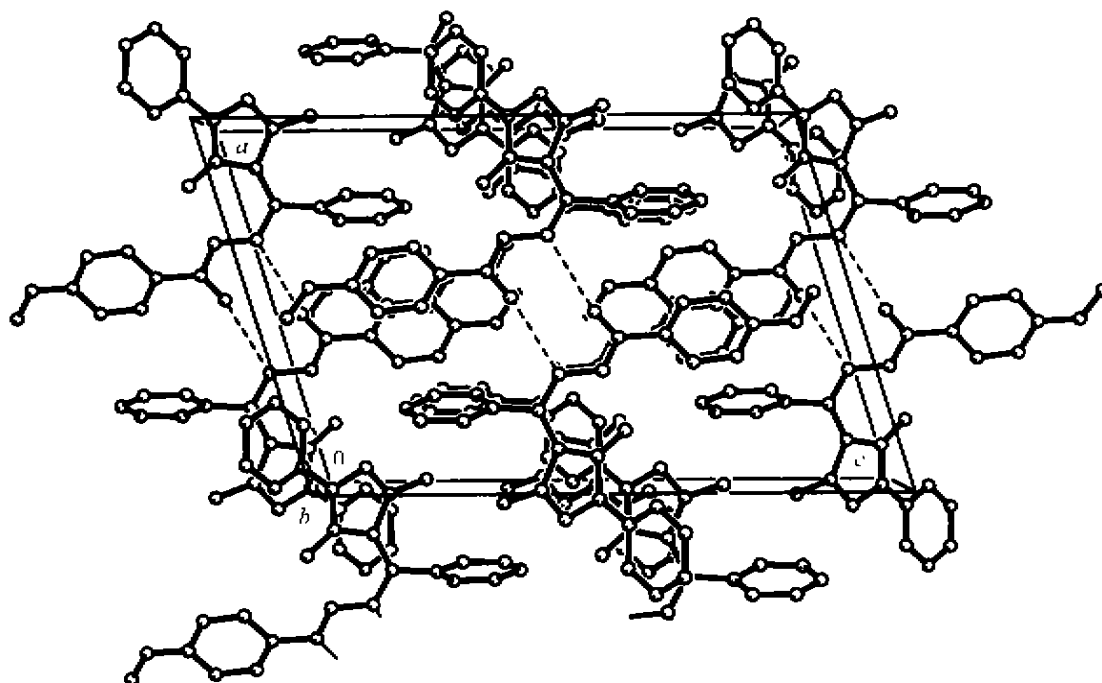


图 4 PMBP-PAH 的晶胞堆积图

Fig. 4 Crystal packing of PMBP-PAH

### 2.3 晶体结构分析

PMBP-NTH 的分子结构和晶胞中的分子堆积分别示于图 1 和图 2. 从图 1 和表 1 可知, 此化合物为酮式, 其羰基 O(2) 与 N(2) 上的 H 原子形成分子内氢键 (0.2553 nm), 由 O(2)—C(14), C(14)—C(15), C(7)—C(15), C(7)—N(3), N(2)—N(3) 可见, 这几组键的键长均介于单键及双键之间, 因而在分子内构成了一个由 [N(2)N(3)C(7)C(15)C(14)—O(2)HN(2)](I') 形成的大共轭体系, 致使分子中 C(7)—N(3) 间不具有 C=N 双键 Schiff 碱的特征, 故不能把由 HPMBP 与 NTH 缩合形成的化合物看成是一种 Schiff 碱化合物. 至于其反应机理, 我们认为: HPMBP 与烟酰胺首先发生缩合反应生成 Schiff 碱(I), 由于大的共轭体系的形成导致电荷重新分配而发生了分子内的质子转移, 最后生成了(II)所示结构的化合物.

五元吡唑环分子各键的键长也介于单、双键之间, 且 C(14)—N(5)—N(4) (112.10°), N(4)—C(16)—C(15) (112.05°), N(5)—C(14)—C(15) (105.30°), C(16)—N(4)—N(5) (106.22°), C(14)—C(15)—C(16) (104.31°) 这几个键角与正五元环内键角 108° 相差大约在 4° 左右, 说明五元吡唑环(II') 具有较好的共轭性. 然而平面 I' 与 II' 却不在一平面内, 它们之间的两面角为 19.8°. 平面 II' 与 N(5) 上的取代苯环和 C(7) 上的取代苯环之间的两面角分别为 13.5° 和 70.5°, 因而从整个分子结构来看, 此化合物并非是一个平面型分子. 结构解析还表明, 除了分子内氢键外, 在 N(3) 上的 H 与另一分子的 O(1) 之间还存在分子间氢键 (0.2814 nm), 于是 PMBP-NTH 通过此氢键形成了二聚体结构.

PMBP-PAH 的分子结构和晶胞中的分子堆积分别示于图 3 和图 4. 在 PMBP-PAH 晶体中, 从 C(18)—O(3) 的键长可知它为典型的 C=O 双键, 因此此化合物也以酮式存在. 从表 3 的键长数据还可知, 多数键长都位于单、双键之间, 故在整个化合物中电子都具有高度的离域作用. 值得强调的是此化合物与 PMBP-NTH 一样, 在反应过程中先是生成了 Schiff(I), 又由于分子中电子的离域作用使得

质子发生转移, 形成了不具有 Schiff 结构的化合物(II), 说明此类化合物在试验条件下异构体(II)比(I)更稳定. 结构解析表明: 在 N(2) 和 O(2) 之间存在分子间氢键 (0.210 nm), 具有中心对称的两分子经此氢键形成二聚体.

文献[6]曾报道光致变色化合物 PMBP-TSC 的分子结构, 研究表明: 此化合物在 O(2) 与另一分子的 N(4) 之间形成了氢键, 在光的作用下, 通过分子间质子转移使吡唑环上可产生酮式与醇式的互变异构体, 从而引起它的光致变色. 然而 PMBP-NTH 与 PMBP-TSC 的结构存在较大的差别在于 O(2) 与 N(2) 之间形成了氢键, 从价键的角度可知, 尽管 N(2) 与 O(2) 间形成了氢键, 但却不能发生分子内质子转移, 使得吡唑环上不可能发生酮式与醇式的互变, 这可能是 PMBP-NTH 不具有光致变色性的原因之一. 在 PMBP-PAH 中除了分子间氢键外 [N(2)⋯O(2)], 再也没有其它的氢键, 使得吡唑环上更不可能发生酮式与醇式的互变, 故它也不具有光致变色性. 同理, 若 PMBP-NTH 中 N(3) 与 O(2) 之间和 PMBP-PAH 中 N(2) 与 O(3) 之间能形成氢键, 这两种化合物具备了光致变色的条件: 即在一定条件下可发生分子内质子转移, 使吡唑环上产生酮式与烯醇式的转变.

### References

- 1 Okafor, E. C. *Spectrochimica Acta*, **1981**, 37A(11), 945.
- 2 Gu, Y.-D.; Song, Y. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1981**, 2, 139 (in Chinese).
- 3 Mahalakshmi, Sita N.; Prasad, Rao P.; Iyer, C. S. P.; Damodaran, A. D. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1998**, 28, 75.
- 4 Dong, X.-C.; Lu, F.-C.; Zhao, Y.-L. *Acta Chim. Sinica*, **1983**, 41, 848 (in Chinese).
- 5 Yang, Z.-Y.; Yang, R.-D.; Li, Q. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1999**, 29, 205.
- 6 Tang, X.-C.; Jia, D.-Z.; Zhou, Z.-Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, 134, 23.
- 7 Liang, K.; Jia, D.-Z.; Bu, W.-M.; Tang, X.-C. *Acta Chim. Sinica*, **2001**, 59, 67 (in Chinese).

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua-Zhen)