

## 钴希夫碱配合物及其分子氧 加合物的合成与表征

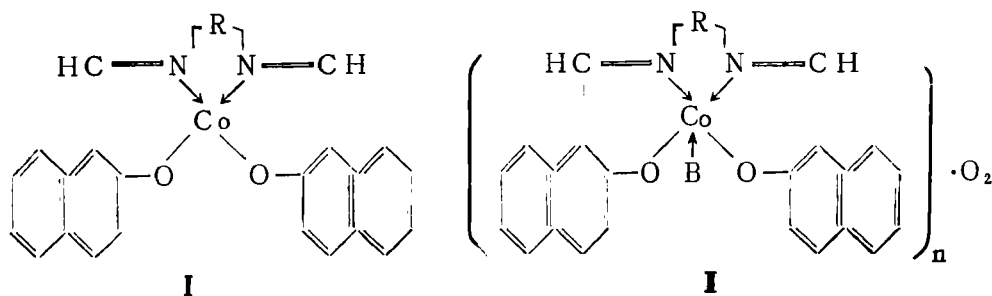
戴寰 李进 韩志坚 陈汉文

(南京大学化学系)

以 $\beta$ -萘酚醛与一系列二胺缩合为配体, 合成了钴的配合物。通过测定配合物在各种溶剂中吸收的氧气, 得到了配合物与分子氧的摩尔比。并从各种溶剂中分离出了一系列2:1和1:1( $\text{Co}/\text{O}_2$ )的分子氧加合物。对这些配合物和分子氧加合物进行了元素分析, 红外、紫外-可见光谱和磁化率的表征, 并研究了性质与结构的关系。

**关键词:** 钴配合物 Schiff碱配合物 分子氧加合物

本文合成的钴希夫碱配合物 I 和分子氧加合物 II 的结构式如下:



$R = -(\text{CH}_2)_2-, -(\text{CH}_2)_3-$   
 $- \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$   
 $- \text{C}_6\text{H}_4-, n = 1 \text{ or } 2$

$B = \text{py}, \text{DMF}, \text{DMSO etc.}$

### 合 成

#### 一、试剂

$\beta$ -萘酚醛按文献合成。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙二胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、

本文于1987年4月14日收到。

吡啶(py)和氯仿为A.R., 1,3-丙二胺为实验试剂, 二乙烯三胺与邻苯二胺为C.P.。

## 二、分析方法

碳、氢、氮: 用美国Perkin Elmer 240C元素分析仪测定。钴: 亚硝基R盐比色<sup>[1]</sup>。氯: 氧瓶燃烧法, 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 滴定<sup>[2]</sup>。

## 三、合成方法

### (一) $\text{Co}(\text{I})$ 配合物的合成:

合成过程在 $\text{N}_2$ 气氛下进行。

(1)  $\text{Conapen}(\text{I.R} = -(\text{CH}_2)_2-)$  称取 $\beta$ -萘酚醛 3.5g(20mmol)置于250ml三颈瓶中, 加入100ml 95% EtOH, 用80℃水浴使其溶解, 加入0.70ml(10mmol)无水乙二胺, 磁力搅拌, 很快生成黄色沉淀。在80℃水浴中继续搅拌1小时, 加入20ml溶有2.4g $\text{CoCl}_2$ (10mmol)的95% EtOH溶液。磁力搅拌, 沉淀由墨绿色逐渐转变为猩红色。2小时后冷却、抽滤, 用95% EtOH洗涤几次, 真空干燥。元素分析C, 66.34(67.77); H, 4.24(4.26); N, 6.36(6.59); Co, 14.15(13.86)。括号内为计算值, 下同。

(2)  $\text{Conaptn} \cdot 2\text{HCl}(\text{I.R} = -(\text{CH}_2)_3-)$  同(1), 1,3-丙二胺0.90ml, 得猩红色沉淀, 元素分析C, 58.98(58.62); H, 3.91(4.33); N, 5.14(5.47); Co, 11.11(11.50); Cl, 13.19(13.84)。

(3)  $\text{Conapoph}(\text{I.R} = -(\text{C}_6\text{H}_4)-)$  同(1), 邻苯二胺1.1g, 得猩红色沉淀, 元素分析C, 71.53(71.04); H, 3.83(3.83); N, 5.44(5.92); Co, 12.44(12.45)。

(4)  $\text{Conapdien} \cdot 2\text{HCl}(\text{I.R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-)$  同(1), 二乙烯三胺1.10ml, 反应温度50℃, 时间3小时, 得浅绿色沉淀。元素分析C, 56.43(55.82); H, 4.71(4.66); N, 7.78(7.82); Co, 10.43(10.89); Cl, 13.41(13.10)。

(5)  $\text{Conaptn} \cdot \text{py} \cdot (\text{HCl})$  配合物(2)1g在 $\text{N}_2$ 氛下与30ml 95% EtOH混合搅拌, 加入py5ml, 立即生成黄色沉淀。搅拌半小时后抽滤, 真空干燥。元素分析C, 64.78(64.93); H, 4.62(4.72); N, 7.55(7.58); Co, 10.26(10.61); Cl, 7.40(6.39)。

(6)  $\text{Conaptn} \cdot \text{CHCl}_3$  配合物(2)3g在 $\text{N}_2$ 氛下与20ml $\text{CHCl}_3$ 混合, 40℃下缓慢搅拌, 半小时后冷却, 抽滤, 真空干燥, 元素分析C, 56.89(55.89); H, 3.93(3.79); N, 5.01(5.01); Co, 10.45(10.55); Cl, 18.26(19.03)。

(7)  $\text{Conapen} \cdot \text{CHCl}_3$  配合物(1)溶于 $\text{CHCl}_3$ 后的滤液经浓缩得到猩红色沉淀。抽滤, 真空干燥, 元素分析C, 55.73(55.12); H, 3.60(3.52); N, 5.57(5.14); Co, 10.49(10.82); Cl, 18.14(19.52)。

### (二) 分子氧加合物的合成:

(8)  $(\text{Conapen} \cdot \text{py})\text{O}_2$  在吸氧管中放入2克Conapen, 加入py15ml, 让其充分吸氧, 几天后并无沉淀生成。将溶液倒入小烧杯中, 待溶剂挥发后抽滤、干燥, 得黑色固体、元素分析C, 65.73(64.93); H, 4.47(4.32); N, 8.39(7.84); Co, 10.68(10.99)。

(9)  $(\text{Conaptn} \cdot \text{py})\text{O}_2$ : 同(8), 得墨绿色沉淀, 元素分析C, 65.82(65.49); H, 4.71(4.58); N, 7.70(7.64); Co, 10.26(10.62)。

(10)  $(\text{Conapoph}\cdot\text{py})\text{O}_2$ : 同(8), 得黑色沉淀, 元素分析C, 68.86(67.81); H, 4.08(3.97); N, 7.12(7.19); Co, 10.06(10.08)。

(11)  $(\text{Conapdien}\cdot\text{HCl})\cdot\text{O}_2$ : 同(8), 得黑色固体。元素分析C, 58.32(58.14); H, 4.82(4.51); N, 7.88(7.89); Co, 10.96(10.99); Cl, 6.92(6.61)。

(12)  $(\text{Conaptn}\cdot\text{DMF})_2\text{O}_2$ :  $\text{Conaptn}\cdot 2\text{HCl}$  0.5g放入吸氧管中, 加入DMF 8ml, 让其充分吸氧一昼夜, 将生成的草绿色沉淀抽滤, 真空干燥。元素分析C, 63.87(63.63); H, 5.06(5.15); N, 6.95(7.95); Co, 11.14(11.15)。

(13)  $(\text{Conaptn}\cdot\text{DMSO})_2\text{O}_2$ : 同(12), 得草绿色沉淀。元素分析C, 62.74(60.78); H, 4.88(4.91); N, 5.29(5.25); Co, 11.08(11.05)。

(14)  $(\text{Conaptn}\cdot\text{HCl})\text{O}_2$ :  $\text{Conaptn}\cdot 2\text{HCl}$  1g放入吸氧管中, 加入 $\text{CHCl}_3$  10ml, 让其充分吸氧一昼夜, 得绿色沉淀。抽滤, 真空干燥。元素分析C, 57.61(59.11); H, 4.11(4.17); N, 5.53(5.52); Co, 11.37(11.60); Cl, 7.10(7.00)。

(15)  $(\text{Conaptn}\cdot 2\text{HCl})\text{O}_2$ : 将(14)中的沉淀抽滤所得的黑色溶液放入小烧杯中, 待溶剂挥发后得到黑色粉末。元素分析C, 55.88(55.16); H, 4.14(4.07); N, 4.96(5.15); Cl, 13.69(13.02)。

## 表征与讨论

### 一、仪器

岛津UV-240自动记录紫外可见光谱仪, Nicolet 5DX富里埃变换红外光谱仪, 国产CTP-F82型法拉第磁天平。

### 二、磁化率

标准品为摩尔盐, 实验在室温下进行。

配合物在室温下的有效磁矩列于表1。

表1 配合物在室温下的有效磁矩  
Table 1  $\mu_{\text{eff}}$  of the Complexes at R.T.

| No                                        | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\mu_{\text{eff}}(\text{B}\cdot\text{M})$ | 1.68 | 4.83 | 2.10 | 3.83 | 5.23 | 5.40 | 2.03 | 0.79 |
| No                                        | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |      |
| $\mu_{\text{eff}}(\text{B}\cdot\text{M})$ | 0.81 | 1.06 | 0.82 | 1.16 | 1.17 | 3.40 | 4.50 |      |

从以上结果看出, Conapen与 Conapoph 中的 Co 是低自旋, 因而是平面正方形结构。而配合物  $\text{Conaptn}\cdot 2\text{HCl}$  的有效磁矩为 4.83, 是高自旋。因而不是平面正方形结构, 而是八面体。两个 Cl 参加了配位。吸氧后,  $\text{O}_2$  分子与 py 占据了轴向位置, Co 的价态由二价转为三价, 电子发生了重排, 转为低自旋。

### 三、配合物在各种溶剂中吸氧的摩尔比的测定

配合物的吸氧在吸氧管中进行, 反应前先使氧气在溶剂中饱和, 在小试管中准确称

取一定量的配合物,放入已有一定量溶剂的支试管中,塞紧瓶塞,待读数稳定后读出起始读数,倒转支试管使溶剂进入小试管,并用夹子夹住支试管,来回均匀摇动,待吸氧始止后读出体积数,实验结果列于表 2。

表 2 配合物在各种溶剂中吸氧的摩尔比

Table 2 Ratio of Complexes with Dioxygen in Various Solvents

| complexes      | m moles | solvents(ml) | T(℃) | O <sub>2</sub> absorbed<br>(m moles) | ratio<br>(O <sub>2</sub> /Co) |
|----------------|---------|--------------|------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Conapen        | 0.3952  | py(8)        | 24   | 0.3917                               | 0.99                          |
| Conapoph       | 0.3581  | py(12)       | 5    | 0.3868                               | 1.08                          |
| Conapdien·2HCl | 0.3255  | py(8)        | 25   | 0.3090                               | 0.95                          |
| Conaptn·2HCl   | 1.0121  | DMF(15)      | 22   | 0.5020                               | 0.50                          |
|                | 0.8126  | DMSO(8)      | 18   | 0.4042                               | 0.50                          |
|                | 0.6471  | py(6)        | 23   | 0.6147                               | 0.95                          |

前三个配合物只有在py中才能很好地吸氧,在其他溶剂中都不能很好地吸氧或根本不吸氧,但Conaptn·2HCl不但能在py、DMF和DMSO中很好地吸氧,还能在CHCl<sub>3</sub>、EtOH和CHCOCH<sub>3</sub>中吸氧。现将配合物在各种溶剂中的吸氧情况列于表 3。

表 3 配合物在各种溶剂中的吸氧能力

Table 3 Capacity of Coordination Compounds in Several Solvents

| complexes<br>solvent                          | Conapen | Conapoph | Conapdien<br>·2HCl | Conaptn·2HCl |
|-----------------------------------------------|---------|----------|--------------------|--------------|
| py                                            | +++     | +++      | +++                | +++          |
| DMSO                                          | 0       | 0        | ++                 | +++          |
| DMF                                           | 0       | 0        | +                  | +++          |
| EtOH                                          | 0       | 0        | +                  | ++           |
| CHCl <sub>3</sub>                             | ×       | ×        | 0                  | +            |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>             | ×       | ×        | ×                  | +            |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                 | ×       | ×        | ×                  | 0            |
| THF                                           | 0       | 0        | 0                  | 0            |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | ×       | ×        | ×                  | ×            |

+++——极易吸氧, ++——易吸氧

+——缓慢吸氧

0——长时间放置仅微微吸氧

×——长时间放置一点也不吸氧

人们一向认为,配位能力强的溶剂如py、DMF和DMSO是好溶剂,而我们的结果表明并非完全如此,常随每个配合物而不同,其原因尚待深入研究。

#### 四、电子光谱

将配体、Co(Ⅰ)配合物以及分子氧加合物配成约 $10^{-5}$ M的溶液,相应溶剂图中标

出, 测定波长从190nm到700nm的电子吸收光谱。如图 1、图 2 所示。

图 1 中Conapen的谱峰与配体H<sub>2</sub>napen的峰相比有所红移, 表明配合物已经生成。Conapen在250nm和320nm处的峰与配体的峰形状相似, 表明这是配体迁移峰、Conapen在500nm左右的峰是 *d-d* 跃迁峰。

图 2 中配合物Conapoph与配体H<sub>2</sub>napoph的谱峰在500nm以前峰形相似, 配合物的峰有所红移, 这表明配合物已经形成, 这些峰是配体迁移峰, 但在500nm以后, 配合物比配体多出了一个吸收峰, 因此这是配合物的 *d-d* 跃迁峰。

## 五、红外光谱

用KBr压片法, 波数范围2000~400cm<sup>-1</sup>。

配合物主要红外吸收峰的归属列于表 4。

表 4 配合物的主要红外吸收峰

Table 4 Major Infrared Bands of Complexes (cm<sup>-1</sup>, KBr Disc)

| compound                                    | $\nu_{C=N}$ | $\nu_{C-O}$ | $\nu_{C-H}$ | $\nu_{O-H}$ | $\nu_{O-O}$ |
|---------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H <sub>2</sub> napen                        | 1544        | 1092        | 745         | 1282        |             |
| Conapen                                     | 1532        | 1095        | 735         |             |             |
| (Conapen·py)O <sub>2</sub>                  | 1538        | 1089        | 749         |             | 1017        |
| H <sub>2</sub> napoph                       | 1542        | 1080        | 748         | 1288        |             |
| Conapoph                                    | 1533        | 1098        | 736         |             |             |
| (Conapoph·py)O <sub>2</sub>                 | 1527        | 1094        | 739         |             | 1213        |
| H <sub>2</sub> napdien                      | 1543        | 1124        | 741         | 1292        |             |
| Conapdien·2HCl                              | 1544        | 1094        | 752         |             |             |
| (Conapdien·CHl)·O <sub>2</sub>              | 1541        | 1091        | 748         |             | 1212        |
| H <sub>2</sub> naptn                        | 1543        | 1110        | 750         | 1292        |             |
| Conaptn·2HCl                                | 1545        | 1103        | 746         |             |             |
| Conaptn·py·HCl                              | 1541        | 1106        | 745         |             |             |
| (Conaptn·py)·O <sub>2</sub>                 | 1543        | 1099        | 757         |             | 1216        |
| (Conaptn·DMF) <sub>2</sub> ·O <sub>2</sub>  | 1541        | 1102        | 750         |             | 1209        |
| (Conaptn·DMSO) <sub>2</sub> ·O <sub>2</sub> | 1540        | 1104        | 753         |             | 1209        |
| (Conaptn·HCl)·O <sub>2</sub>                | 1539        | 1093        | 748         |             | 1283        |
| (Conaptn·2HCl)·O <sub>2</sub>               | 1539        | 1095        | 745         |             | 1205        |

在配体的红外光谱中, 在1279~1292cm<sup>-1</sup>左右有吸收峰, 标识为萘环上的 O-H 伸缩振动峰<sup>[3]</sup>, 而在相应的配合物中, O-H 峰完全消失, 表明H已经脱落。

在配体的红外光谱中, 1542—1544 $\text{cm}^{-1}$ 处有强峰, 标识为 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰<sup>[4]</sup>, 在Conapen和Conapoph中相应的峰移至1532和1533 $\text{cm}^{-1}$ 处, 表明亚胺原子参加了配位。而在Conapdien·2HCl和Conaptn·2HCl中相应的峰却没有变化, 这可能是由于分子中Cl的影响。

在1100 $\text{cm}^{-1}$ 左右出现的峰被标志为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 750 $\text{cm}^{-1}$ 处的峰为 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰<sup>[4]</sup>, 配体中的这些峰在相应的配合物中都有所变化, 在自由态的 $\text{O}_2$ 分子中,  $\text{O}-\text{O}$ 伸缩振动是非红外活性的, 当生成了 $\text{Co}-\text{O}-\text{O}$ 键后就具有红外活性, 应该出现吸收峰, 比较配合物吸氧前后的红外光谱可见, 后者比前者多出一峰, 因此这是氧分子的伸缩振动峰, 范围在1205—1215 $\text{cm}^{-1}$ , 接近 $(\text{Cosalen}\cdot\text{py})\text{O}_2$ 的 $\nu_{\text{O}-\text{O}}=1145\text{cm}^{-1}$ , 这说明 $\text{O}_2^-$ 具有单键性质, 且配合物对 $\text{O}_2$ 的活化能力略弱于Cosalen。

## 六、结构与性质的关系

(1) 增大赤道平面有利于生成1:1的分子氧加合物。

Cosalen在py中吸氧时很快生成2:1的沉淀, 以后几乎不再吸氧, 而Conapen在py中吸氧达到2:1的理论值后溶液中并无沉淀生成, 以后继续吸氧达到1:1的值。这是空间位阻起主要作用。一般认为配合物的吸氧经过两个步骤:



当赤道平面增大后不利于第二步的形成, 形成后的2:1产物也不稳定, 继续吸氧生成1:1的配合物。

(2) 实验表明, Conapen在py中的吸氧速度低于Cosalen。

这是由于增大了赤道平面后共轭体系增大, 与萘环相连的氧上的电子密度降低, 据文献<sup>[5,6]</sup>报导, 人们已证实 $\text{Co}(\text{I})-\text{O}_2$ 加合物实际上应写成 $\text{Co}(\text{III})-\text{O}_2^-$ , 现代实验手段证明是Co中的电子进入了氧分子的反键轨道。因此, Co上的电子密度愈大, 愈利于加合物的形成。萘环比苯环的共轭体系大, 因而Co上的电子密度就要低于Cosalen中Co的电子密度, 因而吸氧速度低于Cosalen。同样, Conapoph在Py中的吸氧速度低于Conapen, 是由于邻苯二胺中与苯环相连的两个N原子受到苯环共轭效应的影响, 降低了孤电子对的电子密度, 致使Co上的电子密度降低, 因而吸氧速度低于Conapen。

## 参 考 文 献

- [1] 矿石及有色金属分析法, 科学出版社(1972)。
- [2] 《有机分析》, 陈耀祖编P160—3。
- [3] Ueno, K. and Martell, A.E., *J. Phys. Chem.*, 60, 1270(1956)。
- [4] Booth, J., Craig, P.J., *J. Chem. Soc.(A)*, 12, 1964—8(1971)。
- [5] Burness, J.H., Dillard, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6080(1975)。
- [6] Lever, A.B.P. and Gray, H.B., *Acc. Chem. Res.*, 11, 348(1978)。

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COBALT SCHIFF BASE COMPLEXES AND THEIR CARRYING OXYGEN ADDUCTS

Dai Huan Li Jin Han Zhijian Chen Hanwen

( *Department of Chemistry, Nanjing University* )

Some coordination compounds of cobalt with Schiff base, derived by the condensation of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with a series of diamines have been synthesized. The ratio of cobalt/oxygen is determined by gas-volumetric measurements for absorbed oxygen. Several 2:1 and 1:1 adducts of cobalt schiff base complexes with molecular oxygen have been isolated from various solvents. All these compounds are characterized by elemental analysis, IR, UV-visible spectra and magnetic susceptibility. The relationship between properties and structures is studied.

**Keywords** cobalt complex schiff base complex molecular oxygen adducts