

氮杂冠醚及其 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、 Ag(I)配合物的合成及性质研究

雷秀斌 萧文锦*
(武汉大学化学系)

用直接合成法合成了一种新配体—1, 7-N, N'-二(邻氨基苯基)—1, 7-二氮杂—4, 10-二氧杂环十二烷(L)。经元素分析 ^1H 、 ^{13}C 核磁共振、质谱、红外光谱等分析证实了其结构。并藉该配体合成了 Cu(II)、Cd(II)、Ag(I)、Ni(II) 四种固体配合物。经元素分析配合物的组成分别为:

$[\text{CuCl}_2]_2 \cdot \text{L}$, $[\text{CdCl}_2]_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{AgNO}_3]_2 \cdot \text{L}$, $[\text{NiCl}_2]_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。对配合物进行了红外光谱、紫外光谱、摩尔电导和差热分析。配合物的红外特征吸收峰均有明显位移或分裂; 紫外特征吸收峰稍有位移。但摩尔吸光系数改变很大; 摩尔电导表明配合物为 1:1 或接近 2:1 型电解质; 差热分析表明配合物的热稳定性顺序为: Cd(II)、Ni(II) > Cu(II) > Ag(I)。对 Cu(II) 配合物进行了 ESR 谱分析, 并且对甲醇溶液中 Cu(II) 与配体(L) 的掺入反应动力学进行了初步研究。结果表明, 掺入反应为典型的二级反应。

关键词: 氮杂冠醚 配合物 合成 铜 镉 银 镍

前 言

近年来, 有关含氮冠醚的合成及其配合物的研究有大量报道^[1-6]。氮杂冠醚不仅能与过渡金属离子形成稳定的配合物, 而且对希土, 碱土和碱金属离子有一定的配合作用。由于含氮冠醚的某些过渡金属配合物具有生物活性, 因此这类配合物的研究引起了人们的广泛兴趣。

关于 N, N' 双取代含氮冠醚的合成, 一般采用间接法, 本文采用直接合成法合成了一种新配体—1, 7-N, N'-二(邻氨基苯基)—1, 7-二氮杂—4, 10-二氧杂环十二烷(L), 并以(L)合成了 Cu(II)、Cd(II)、Ag(I)、Ni(II) 的配合物, 同时表征了它们的红外光谱, 紫外光谱, 以及 Cu(II) 配合物的 ESR 谱, 为了解溶液中配合物的配位行为, 本文还在甲醇溶液中对 Cu(II) 的掺入反应动力学进行了初步探讨。

实 验 部 分

一. 原料及试剂:

对甲苯磺酰氯, 邻苯二胺, 一缩二乙二醇为化学纯, 其余试剂均为分析纯。N, N'-二甲基甲酰胺经 K_2CO_3 干燥后纯化处理, 无水乙醇, 无水甲醇经碘镁法处理。

二. 仪器:

本文于1987年6月2日收到。
国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人

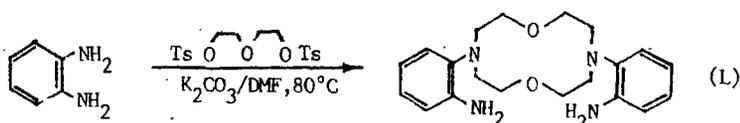
WC-I 型显微熔点测定仪; Perkin-Elementer 240B 元素自动分析仪; ZAB-3F-HS 质谱计; XL-200M 型核磁共振仪; Nicolet 170 SX 型富里哀变换红外光谱仪; UV-240 紫外-可见分光光度计; 国产 DDS-11A 型电导率仪; JES-FEIX 型顺磁共振谱仪; DT-30B-GC-6AM 型热分析仪。

三. 测定方法:

配体及配合物的 C、H、N 由元素自动分析仪测定, Ag (I) 由萃取光度法测定, Cu (II)、Ni (II)、Cd (II) 由容量法测定。

四. 配体的合成:

本文自行设计用下列合成路线直接得到 N, N' 双取代的氮杂冠醚 (L)。



取 5.4g (0.05mol) 邻苯二胺溶于 200ml DMF 置于三颈瓶中, 加入 14g (0.1mol) K_2CO_3 , 取 20.7g (0.05mol) $Ts-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-Ts$ 溶于 50ml DMF, 置于恒压滴液漏斗中, 在氮气保护下, 慢慢滴加 1/2 的 $Ts-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-Ts$ 溶液, 控制温度在 80°C 左右搅拌 12 小时, 再滴加完另外 1/2 的该溶液, 继续搅拌 16 小时, 旋转蒸发浓缩至 30-50ml, 加入适量冰水, 静置 24 小时, 过滤, 产物分别经乙醇和石油醚重结晶, 得 2.4g (27%) 浅黄色晶体, 熔点 93-94°C。

元素分析: $C_{20}H_{28}N_4O_2$ 计算值 (%) C, 67.39; H, 7.92; N, 15.72. 实验值 (%) C, 67.74; H, 8.21; N, 15.83. 1H NMR (TMS, $CDCl_3$): δ 6.71-7.01 (m, 芳环氢, 8H); δ 3.81-3.86 (m, O- CH_2 , - NH_2 , 12H); δ 2.88-2.93 (t, N- CH_2 , 8H). ^{13}C NMR (TMS, $CHCl_3$): δ 142.5, 138.3 (芳基季碳); δ 124.5, 119.4, 118.3, 114.9 (芳环叔碳); δ 67.3 (O- CH_2); δ 51.1 (N- CH_2). MS(m/e): 356. IR: - NH_2 的 ν_{N-H} , 3410.6, 3327.4. 通过 MS、 1H 、 ^{13}C NMR、IR 分析即可证实 (L) 的结构。

五. 配合物的合成:

1. Cu (II) 配合物: 按 2: 1 摩尔比的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 与配体 L 分别溶于无水乙醇中, 搅拌下将氯化铜溶液滴加到配体溶液中, 溶液迅速变成棕色并慢慢有沉淀产生, 室温下搅拌 2 小时, 过滤, 用无水乙醇洗涤两次, 产物置于盛有 P_2O_5 的真空干燥器中, 干燥两天。

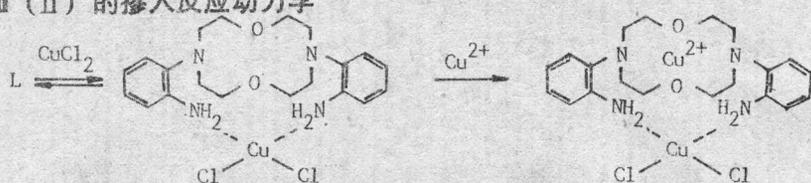
2. Cd (II) 配合物: 按 3: 2 摩尔的 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 与配体 L 分别溶于乙醇, 慢慢混合, 立即产生白色沉淀, 室温下搅拌 1 小时, 过滤, 洗涤, 干燥。

3. Ag (I) 配合物: 按 2: 1 摩尔比的 $AgNO_3$ 与配体 L 分别溶于乙醇, 室温避光条件下慢慢将硝酸银溶液滴加到配体溶液中, 搅拌 6 小时, 静置, 倾去上层清液, 加入适量无水乙醇洗涤, 过滤, 干燥。

4. Ni (II) 配合物: 按 2: 1 摩尔比将 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 与配体 L 分别溶于乙醇, 加热回

流2小时,有浅绿色絮状沉淀产生,冷却,过滤,干燥。

六. Cu(II)的掺入反应动力学



取3ml配体的甲醇溶液(10^{-5} M)于比色皿中,加60ml氯化铜的甲醇溶液(0.1M),在UV-240型紫外可见分光光度计上进行 $\lambda-A$ 扫描,瞬间在540nm处有一吸收峰,且 A 不随时间变化。此为苯环上自由氨基与Cu(II)的简单反应,很快达到平衡。由于Cu(II)的浓度大大过量,因此后一步掺入反应对前一平衡影响可以忽略。另在420nm处有一吸收峰,此处吸光度随时间增长而增大,这是Cu(II)掺入反应所引起的。选定此波长,在不同条件下测定 A 随时间 t 的变化情况,求得Cu(II)掺入反应的准一级反应常数 K_{obs} 进一步求得掺入反应的动力学常数。

结果与讨论

一.配合物的组成及性质

配合物的元素分析及熔点见表1。

表1 配合物的元素分析及熔点

Table 1 Elemental Analysis and M.P. of Coordination Compounds

| coordination compounds | C% | | H% | | N% | | M% | | M.P.(°C) |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| | calc. | found | calc. | found | calc. | found | calc. | found | |
| $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot \text{L}$ | 38.47 | 38.47 | 4.51 | 4.62 | 8.96 | 8.76 | 20.32 | 20.00 | 145(dec.) |
| $[\text{CdCl}_2]_3 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 36.97 | 37.07 | 4.62 | 4.58 | 8.61 | 8.47 | 25.92 | 26.00 | 184 |
| $[\text{AgNO}_3]_2 \cdot \text{L}$ | 34.50 | 34.53 | 4.02 | 3.85 | 12.06 | 11.98 | 28.84 | 29.07 | 130(dec.) |
| $[\text{NiCl}_2]_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 37.91 | 38.16 | 4.77 | 4.67 | 8.84 | 8.70 | 18.49 | 18.30 | 160 |

二.红外光谱

KBr压片,测得结果见表2。

配合物与配体相比其特征吸收频率发生了很大变化, $\nu_{\text{N-H}}$ 多移了85-210 cm^{-1} ,说明苯环上自由氨基参与了配位。 $\nu_{\text{C-N-C}}$ 改变在19 cm^{-1} 以内,这说明氮杂冠醚中的氮原

表2 配体及配合物红外光谱特征频率 (cm^{-1})

Table 2 Characteristic Frequencies of IR Spectra for L and Complexes

| compound | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{C-N-C}}$ | $\nu_{\text{C-O-C}}$ | $\nu_{\text{O-H}}$ |
|---|--------------------|----------------------|--|--------------------|
| L | 3410.6, 3327.4 | 1300, 1275.3 | 1160.2, 1110.9 | |
| $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot \text{L}$ | 3200.5, 3126.3 | 1297.6, 1261.9 | 1200.5, 1109.4 | |
| $[\text{CdCl}_2]_3 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3309.9, 3218.5 | 1300.8, 1259.8 | 1157.8, 1108.6 | 3481.5, 1619.2 |
| $[\text{AgNO}_3] \cdot \text{L}$ | 3308.8, 3242.3 | 1307.1, 1256.3 | 1155.1, 1109 | |
| $[\text{NiCl}_2]_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 3215.9, 3156.5 | 1297, 1265.4 | 1161.6, $\begin{cases} 1112.4 \\ 1089.1 \end{cases}$ | 3379.8, 1618.3 |

子参与配位, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 发生了不同程度的位移和分裂, 说明氮杂冠醚上氧也参与了配位。从 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 改变来看, 似可认为金属离子的 d 电子在一定程度上参与反馈, 因此对氧上电子密度改变不太大。Cd(II)、Ni(II)配合物在 3481.5 和 3379.8 cm^{-1} 附近出现强吸收峰, 另在 1619.2 和 1618.3 cm^{-1} 也有强吸收峰, 表明有水分子存在, 这与它们的元素分析结果一致。

三. 紫外光谱

配体及配合物紫外光谱的主要吸收峰及摩尔吸光系数见表 3。

表3 紫外光谱数据(以甲醇为溶剂)

Table 3 Data of UV Spectra (in CH_3OH)

| compound | $C(10^{-5}\text{M})$ | $\lambda_{\text{max}} \text{ nm}$ | $\lg \epsilon$ | $\lambda' \text{ nm}$ | $\lg \epsilon$ |
|---|----------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| L | 2.00 | 215 | 4.857 | 290 | 4.033 |
| $[\text{CuCl}_2]_2 \cdot \text{L}$ | 1.01 | 204 | 4.805 | 290 | 4.303 |
| $[\text{CdCl}_2]_3 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.30 | 215 | 4.755 | 290 | 3.886 |
| $[\text{AgNO}_3] \cdot \text{L}$ | 2.50 | 212 | 4.867 | 290 | 4.265 |
| $[\text{NiCl}_2]_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 2.00 | 215 | 4.792 | 290 | 3.954 |

Cu (II)、Ag (I) 配合物的 λ_{max} 有明显紫移, 除此, 所有配合物的摩尔吸光系数均有较大改变, 紫外光谱的改变可作为配合物形成的佐证^[7]。

四. 配合物的摩尔电导

25 $^{\circ}\text{C}$ 在甲醇中 Cu (II)、Cd (II)、Ag (I)、Ni (II) 配合物的摩尔电导 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{M}^{-1}$) 分别为 151, 184, 145, 200, 为 1:1 或接近 2:1 型电解质^[7,8]。

五. 差热分析

从热谱分析观测到 Cu (II) 配合物在 145℃ 有一放热峰, 表明该配合物开始分解, 随后配合物缓慢分解。Ag (I) 配合物在 130℃ 开始分解, 有一放热峰。以上两配合物均未出现吸热峰。Cd (II)、Ni (II) 配合物分别在 184℃ 和 160℃ 有一吸热峰, 这与熔点测定的结果基本一致。另外 Cd (II)、Ni (II) 配合物分别在 257℃、275℃ 有一脱水吸热峰, 根据脱水温度, 推测水分子参与了配位^[9]。配合物的热稳定性顺序为: Cd (II)、Ni (II) > Cu (II) > Ag (I)。

六. (II) 配合物的 ESR 谱

在 120K 下测得 Cu (II) 配合物的 ESR 谱见图 1。

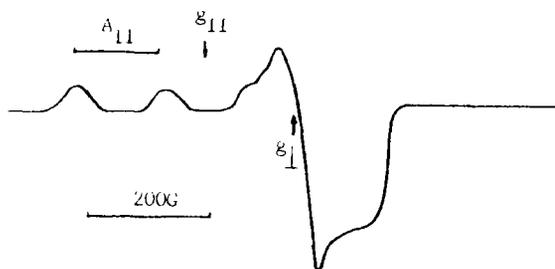


图1 Cu (II) 配合物的 ESR 谱
Fig.1 ESR of Cu (II) complex

根据图计算得: $g_{11} = 2.240$,

$g_{\perp} = 2.127$, $A_{11} = 141 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 根据前人^[10-12]的研究结果及结论, 凡是具有偶数配位的冠醚 Cu(II) 配合物 $g_{11} > g_{\perp}$, 且未偶电子处于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上, 而具有奇数配位的 Cu (II) 配合物则 $g_{\perp} > g_{11}$, 未偶电子处于 d_z^2 轨道上。本文测得氮杂冠醚铜配合物的 $g_{11} > g_{\perp}$, 即未偶电子处于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上, 配合物中 Cu (II) 周围的配位数为偶数。

七. Cu (II) 掺入反应动力学常数

一般说来, 冠醚与金属反应的反应速率对于冠醚总是一级的^[11], 因此体系的吸光度与时间以及反应速率常数 K 之间的关系是:

$$\lg(A_{\infty} - A) = -\frac{Kt}{2.303} + \lg(A_{\infty} - A_0)$$

式中 A_0, A_{∞} 分别为 $t=0, \infty$ 时体系的吸光度, 对于一个体系来说, 它们都是常数。若以 t 对 $\lg(A_{\infty} - A)$ 作图, 即可得速率常数 K , 这就是该反应条件下的准一级反应速率常数 K_{obs} 值。

以甲醇为溶剂研究了不同 Cu (II) 浓度的动力学及掺入反应常数, 所得的 K_{obs} 与用量列于表 4。

表 4 Cu(II) 用量与 K_{obs}

Table 4 Volume of Cu(II) and K_{obs}

| Cu(II) volume(nl) | 60 | 80 | 100 | 120 |
|----------------------------|-------|-------|------|------|
| $K_{\text{obs. min}^{-1}}$ | 1.29 | 1.67 | 2.78 | 2.60 |
| γ | 0.996 | 0.998 | 1.00 | 1.00 |

按准一级反应公式进行计算机处理所得线性相关系数均在 0.99 以上, 表明该条件下的结果是可靠的。根据所得数据, Cu (II) 用量与 K_{obs} 的关系为 $K_{\text{obs}} = K[\text{Cu}]$, 相关系

数为 $\gamma = 0.99$, 这表明 K_{obs} 只与 Cu(II) 浓度有关, 根据 $v = K_{\text{obs}} \cdot [\text{CuL}]$, $K_{\text{obs}} = K[\text{Cu}]$ 证明反应为典型二级反应, 其 K 值为 $10.73 \pm 0.30 \text{M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ($30^\circ\text{C} \pm 0.1$).

致谢: 关于本文配体的合成, 有机教研室吴成泰老师, 李廷盛同志先于作者制得, 在合成和鉴定过程中进行了切磋和讨论, 受益匪浅; ESR 谱的测定得到电化研究室陆君涛老师, 贺萍同志的指导和帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, S.A., *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
- [2] Adam, K.R., Lindoy, L.F., Lip, H.C., Rea, J.H., Skelton, B.W., White, A.H., *J.C.S., Dalton Trans.*, **1**, 74 (1981).
- [3] Fkstrom, A., Lindoy, L.F., Smith, R.J., *Inorg. Chem.*, **19**, 724 (1980).
- [4] Adam, K.R., Leong, A.J., Lindoy, L.F., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 4645 (1983).
- [5] 朱文祥、李琴、张爱军、陈伯涛、赵继周、金林培, 高等学校化学学报, **7**, 397 (1986).
- [6] 阎世平、王耕霖, 高等学校化学学报, **7**, 773 (1986).
- [7] 箫文锦、王静秋、万捷、扬智宽、邱新发、姜润和, 武汉大学学报 (自然科学版), **1**, 66 (1981).
- [8] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [9] 王耕霖、阎世平、廖代正、尹富玲, 化学学报, **44**, 196 (1986).
- [10] Ishizu, K., Haruta, T., Kohno, Y., Mukai, K., Miyoshi, K., Sugiura, Y., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **53**, 3513 (1980).
- [11] Jezierska, J., Raynor, J.B., *J.C.S., Dalton trans.*, **56** (1981).
- [12] 李屯、李重德、杨星水、游效曾、戴安邦, 化学学报, **44**, 995 (1986).

SYNTHESES AND PROPERTIES OF COMPLEXES OF Cu (II), Cd (II), Ni (II), Ag (I) IONS WITH AZACROWN ETHER

Lci Xiubin Xiao Wenjin

(Department of Chemistry, Wuhan University)

A new azacrown ether ligand (1,7-N,N'-bis(*o*-aminophenyl)-1,7-diaza-4,10-dioxacyclododecane)(L) has been prepared by direct condensation and characterized with elemental analysis, ^1H , ^{13}C NMR, MS, IR and UV spectroscopies.

Four solid complexes of transition metal ions Cu(II), Cd(II), Ni(II), Ag(I) with L are isolated. Elemental analysis data indicate that their composition is $(\text{CuCl}_2)_2 \cdot \text{L}$, $(\text{CdCl}_2)_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NiCl}_2)_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{AgNO}_3)_2 \cdot \text{L}$ respectively.

The complexes are characterized by IR, UV, DTA and molar conductance measurement. Compared with the ligand, $\nu_{\text{N-N}}$ of the complexes shifted to lower frequencies, changed $85\text{--}210\text{ cm}^{-1}$, but $\nu_{\text{C-N-C}}$ and $\nu_{\text{C-O-C}}$ changed slightly, and the splitting peak can be observed. The λ_{max} of UV spectra of the complexes was not or slightly shifted but the ϵ greatly changed. Molar conductance studies indicate that the complexes are 2:1 or close to 2:1 type electrolytes. The thermal stability order of the complexes is Cd(II), Ni(II) > Cu(II) > Ag(I). The ESR of the Cu(II) complexes indicates: $g = 2.224$, $A = 141 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

The dynamics of incorporation reaction of Cu(II) with L has been studied, the result shows that this reaction is a typical 2nd order reaction, and $K = 10.73 \pm 0.30\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ($30 \pm 0.1^\circ\text{C}$).

Keywords: azacrown ether complex synthesis Cu Ni Cd Ag