

某些苯二醛类双 Schiff 碱及其双铜(II) 配合物研究

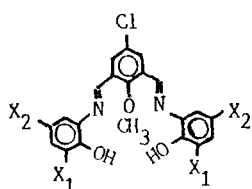
甘兰若 吴育扬 李虎 胡跃飞 钱钺
(南京大学化学系)

用 2-甲氧基-5-氯-1,3-苯二甲醛与含有不同取代基团 X 的邻氨基酚缩合, 合成了一系列双 Schiff 碱 L-X(X=OMe, diMe, Me, t-Bu, H, Cl, NO₂), 它们与乙酸铜(II)作用生成了一系列的双核配合物 Cu₂L-X(OEt). 用红外、紫外、磁天平、顺磁共振等手段对配合物进行了表征, 并通过量子化计算(CNDO/2 法)探讨了配合物的成键性质. 研究表明, 该类配合物是一个较大的共轭体系, 配合物中 Cu(II), Cu(II)之间有较强的反铁磁性交换作用, 其共轭程度和交换作用强弱皆随 X 基团的不同而呈现某种变化规律.

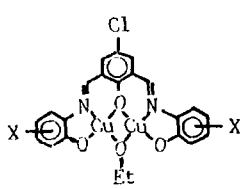
关键词: 双 Schiff 碱 双核配合物 铜配合物
Faraday 法 CNDO/2 法 ESR

双 Schiff 碱属于双核配体中的一大类. 因其所产生的双核配合物对于催化作用、生物模拟和磁性研究等方面都具有重要意义, 故此领域一直十分活跃^[1].

Robson^[2]等人曾用 2-羟基-5-甲基-1,3-苯二甲醛与邻氨基酚缩合制得了相应的 Schiff 碱和配合物, 胡跃飞^[3]等人则用 2-甲氧基-5-甲基-1,3-苯二甲醛制得了相同的配合物. 本文是在上述文献基础上对这类双 Schiff 碱及其配合物作了进一步的研究, 用 2-甲氧基-5-氯-1,3-苯二甲醛与含有不同基团的邻氨基酚缩合合成了下列双 Schiff 碱 L-X 以及双铜(II)配合物 Cu₂L-X(OEt):



schiff base (1-7)



complex (8-14)

- | | |
|-------------------------|----------------------------------|
| (1) X ₁ = H | X ₂ = OMe |
| (2) X ₁ = Me | X ₂ = Me |
| (3) X ₁ = H | X ₂ = Me |
| (4) X ₁ = H | X ₂ = t-Bu |
| (5) X ₁ = H | X ₂ = H |
| (6) X ₁ = H | X ₂ = Cl |
| (7) X ₁ = H | X ₂ = NO ₂ |

- | | | | |
|-------------|--------------|-------------|---------------|
| (8) X = OMe | (9) X = diMe | (10) X = Me | (11) X = t-Bu |
|-------------|--------------|-------------|---------------|

- | | | |
|------------|-------------|--------------------------|
| (12) X = H | (13) X = Cl | (14) X = NO ₂ |
|------------|-------------|--------------------------|

同时研究了它们的性质, 得到了一些有意义的结果.

实 验

元素分析中的 C、H、N 含量是在 PE 240C 元素分析仪上测定, Cu 含量用比色法在 721 分光光度计上测定。

IR 谱在 Nicolet FT-IR 170SX 和 Shimadzu IR 440 红外光谱仪上测试, KBr 压片。

UV-Vis 谱是在 Shimadzu UV-240 紫外光谱仪上测试, 溶剂为无水 EtOH。

磁化率在 CTP-F82 型法拉第磁天平上测定, 标准物质用 Mohr 盐。

ESR 谱在 JEOL-FEIXG 型电子顺磁共振谱仪上测试, 粉末样品, DPPH 外标。

量化计算用 CNDO/2 方法, 在 HONEWELL-DPS8/49 计算机上完成。计算所用晶体结构数据来自文献[4,5], 金属离子参数取自文献[6], 其他原子参数取自文献[7]。

2-甲氧基-5-氯-1,3-苯二甲醛 按文献[3]方法合成。

2-氨基-4-甲氧基酚 改进文献[8]中的方法后进行合成。-5~0℃下, 将新制得的 0.1mol 重氮化苯胺盐酸盐滴加到 0.1mol 对甲氧基酚溶于 12 克 NaOH/120ml H₂O 的溶液中去, 混合液过滤, 滤液酸化后得 2-偶氮苯-4-甲氧基酚, 用 EtOH 重结晶, 产品暗红色针状晶体, mp=73-4℃。取 5 克该产物溶于 5 克 NaOH/50 ml H₂O 中, 加热至 80℃, 分批加入 Na₂S₂O₄ 8~9 克至暗红色褪去, 除上层油状物, 溶液中和后析出灰白色片状晶体, 迅速过滤抽干。该产物在空气中不稳定, 应立即作合成 Schiff 碱用。未测其熔点。

2-氨基-4,6-二甲基酚 5~10℃下, 将新制得的 0.1mol 重氮化苯胺盐酸盐滴加到 0.1mol 2,4-二甲基酚溶于 12 克 NaOH/150 ml H₂O 的溶液中去, 过滤后得棕红色沙粒状固体。将 15 克该固体溶于 25 克 NaOH/150 ml H₂O 中, 加热至 80℃, 分批加入 25 克保险粉, 再加 2 克活性炭, 趁热过滤, 滤液酸化后析出的沉淀用 EtOH/H₂O 重结晶, 得淡棕色片状晶体, mp=131-2℃。

2-氨基-4-甲基酚 参照 2-氨基-4,6-二甲基酚的方法进行合成, 产品淡棕色片状晶体, mp=134-5℃。

2-氨基-4-特丁基酚 参照 2-氨基-4,6-二甲基酚的方法进行合成, 产品灰白色片状晶体, mp=158-9℃。

2-氨基-4-氟酚 参照 2-氨基-4-甲氧基酚和 2-氨基-4,6-二甲基酚的方法进行合成, 产品灰棕色针状晶体, mp=124-5℃。

2-氨基-4-硝基酚 按文献[9]进行合成。产品土黄色片状, mp=142-4℃。

配体(1) 1.4 克(约 10mmol) 2-氨基-4-甲氧基酚溶于 10 ml 无水乙醇, 0.8 克(约 4mmol) 2-甲氧基-5-氯-1,3-苯二甲醛溶于 40ml 热无水乙醇, 合并后于 50℃下搅拌 10 分钟, 冷却后过滤, 进一步提纯可用无水乙醇重结晶。产物外观和元素分析结果见表 1。

配体(2-7) 均参照配体(1)的方法进行合成。结果列于表 1。

配合物(8) 0.44 克(约 2.2mmol) Cu(OAc)₂·H₂O 和 0.44 克(约 1 mmol) 配体(1) 分别溶于 50 和 150 ml 热无水乙醇, 合并后于 50℃下搅拌 5 分钟, 冷却后过滤, 少量无水乙醇洗涤晶体。100℃真空干燥 2 小时。结果列于表 2。

配合物(9-14) 均参照配合物(8)的方法合成。结果列于表 2。

表 1 配体(1-7)的元素分析结果

Table 1 Elemental Analyses for Ligands (1-7)

No.	formula	color and state	mp(°C)	C%		H%		N%	
				found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
1*	$C_{23}H_{21}N_2O_3Cl$	yellow plate	200-1	62.32	62.64	4.52	4.80	6.16	6.36
2*	$C_{23}H_{25}N_2O_3Cl$	yellow needle	204-5	68.90	68.72	6.01	5.77	6.20	6.41
3*	$C_{23}H_{21}N_2O_3Cl$	yellow needle	182-3	67.32	67.55	4.95	5.18	6.63	6.85
4*	$C_{28}H_{33}N_2O_3Cl$	yellow needle	234-5	70.23	70.65	6.98	6.75	5.40	5.68
5	$C_{21}H_{17}N_2O_3Cl$	yellow needle	193-4	66.49	66.42	4.31	4.29	7.66	7.72
6*	$C_{21}H_{15}N_2O_3Cl_3$	light yellow needle	223-4	56.28	56.08	2.90	3.36	6.10	6.23
7*	$C_{21}H_{15}N_4O_7Cl$	pale brown needle	270-2	53.31	53.57	2.97	3.21	11.05	11.90

* new compound

表 2 配合物(8-14)的元素分析结果

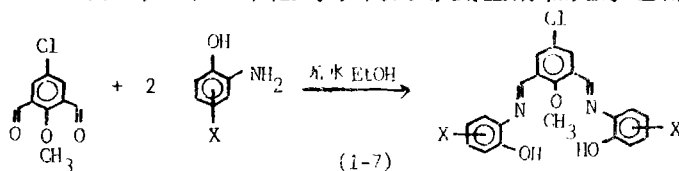
Table 2 Elemental Analyses for Complexes (8-14)

No.	formula	color and state	C%		H%		N%		Cu%	
			found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
8*	$C_{24}H_{21}N_2O_6ClCu_2$	dark purple needle	48.20	48.36	3.42	3.55	4.72	4.70	21.2	21.33
9*	$C_{26}H_{25}N_2O_4ClCu_2$	reddish purple needle	52.13	52.75	4.10	4.26	4.68	4.73	21.8	21.45
10*	$C_{24}H_{21}N_2O_4ClCu_2$	dark purple needle	50.85	51.10	3.55	3.75	4.83	4.97	22.9	22.54
11*	$C_{30}H_{33}N_2O_4ClCu_2$	dark purple needle	55.38	55.59	5.42	5.13	4.39	4.32	19.6	19.61
12*	$C_{22}H_{17}N_2O_4ClCu_2$	dark purple needle	48.73	49.30	3.36	3.20	5.00	5.23	23.4	23.72
13*	$C_{22}H_{15}N_2O_4Cl_3Cu_2$	reddish brown needle	43.55	43.69	2.14	2.50	5.04	4.63	21.2	21.01
14*	$C_{22}H_{15}N_4O_8ClCu_2$	brown powder	42.11	42.21	2.12	2.42	9.33	8.95	20.5	20.31

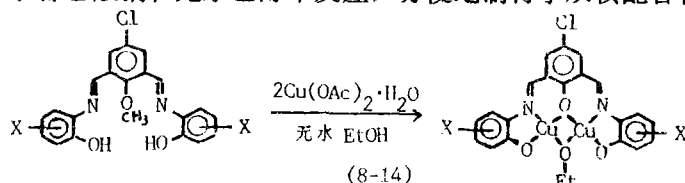
* new compound

结 果 与 讨 论

用 2-甲氧基-5-氯-1,3-苯二甲醛与取代的邻氨基酚在无水乙醇中反应得到配体(1-7)。



配体(1-7)水合乙酸铜在无水乙醇中反应,方便地制得了双核配合物(8-14)。



由于 Cu(II) 的模板作用,在形成配合物的过程中,配体中不仅酚羟基上的氢以质子形式脱去,而且甲氧基也产生裂解,产生去甲基作用,可能以醇的形式离去^[10]。

这类双核铜(II)配合物的基本结构已被确认^[5],配合物中两个 Cu(II) 都形成平面四方配位,整个分子基本骨架为一个近似平面,这就为大 π 键的形成提供了条件。为了满足 Cu(II) 的平面四配位,溶液中还需提供一个阴离子基团同时与两个 Cu(II) 配位,在本文的系列中为乙氧基(OEt^-)。已测出的配合物(8)的晶体结构证实了 OEt 基配位的可能性是存在的。

一、 红外光谱

配体(1-7)和配合物(8-14)的主要红外吸收数据归属于表3^[2,4,11,12]。由表3可见,配体(1-7)在 3400cm^{-1} 附近有 1 或 2 个中强的酚羟基峰,而在相应的配合物(8-14)中该峰消失,这说明酚羟基上的氢脱去后,以氧原子参加了配位。同时也说明,此时配合物中已没有任何形式的羟基存在,所以可认为溶液中是提供 OEt 基参加配位的。从表3中还可以看出, $\text{C}=\text{N}$ 键在配位后受到了明显的削弱,其 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 值一般红移了 $6\text{--}18\text{cm}^{-1}$,这是 $\text{C}=\text{N}$ 双键上电子云密度向 $\text{Cu}-\text{N}$ 键上转移的结果。这种配位后使部分化学键受到削弱的情况甚至延伸到了苯环。配合物的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 值较对应的配体下降了 20cm^{-1} 左右,说明苯环上的电子在配位时也参与了 π 共轭。同样可以看到,与苯环相连的 $=\text{C}-\text{O}$ 键在配位后也受到了影响,其结果是产生了蓝移,即 $=\text{C}-\text{O}$ 单键得到了增强。有关配位效应影响化学键的结论已得到晶体结构数据的证实,本文后面的量化计算结果也支持了上述结论。

二、紫外可见光谱

室温下在无乙醇体系中测定了配体和配合物的 UV-Vis 谱,样品浓度 $C = 2 \times 10^{-5}\text{M}$,比色槽厚度 $b = 1\text{cm}$ 。吸收峰的波长位置(λ)和摩尔消光系数(ϵ)列于表4。由表4可见,这类配体的最大波长吸收峰 λ_{max} 已接近于可见光范围,说明配体本身就有较大的共轭部分,共轭效应使体系中电子的离域程度增加, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能级差变小,否则在 $365\text{--}390\text{nm}$ 范围内不会出现吸收峰^[13,14]。对配合物来说,除了(14)以外,其 λ_{max} 都进入了可见区。由于它们的 ϵ 都很大,约在 $10^4 \sim 10^5$ 数量级,因此可认为可见区吸收峰

表3 配体(1-7)和配合物(8-14)主要红外吸收峰归属(cm^{-1})Table 3 Main Absorption Peaks in IR for Ligands and Complexes(cm^{-1})

No.	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
1	3480m 3430s	3150w 3060w	2965m 2920m 2950m 2845m	1608m	1600m 1500s	1275s	1228s 1212s
2	3436s 3360m	3060w 2995m	2940m 2854m 2915s	1621m	1606m 1484s	1264s	1235s 1210s
3	3420m 3380m	3068w 3036w	2970w 2920w 2950w 2860w	1620s	1598m 1500s	1288s	1232s 1212s
4	3430m 3387m	3076w 3045w	2953s 2867s 2904s 2828m	1614s	1592m 1497s	1286s	1249s 1213s
5	3400m	3090w 3000w	2960w 2850w	1620m	1588s 1483s	1296s	1254s 1227s
6	3430m 3400m	3080m 3010w	2960w 2840w	1615s	1598m 1488s	1270s	1245s 1215s
7	3400m	3080m	2960w 2860w	1625s	1605m 1490s	1302s	1270s 1220s
8		3054w 3003w	2931w 2829w 2870w	1601s	1562m 1483s	1270s	1248s 1230s 1215s
9		3000m	2963m 2868m 2912m	1604s	1563s 1474s	1266s	1236s 1215m
10		3050w 3010w	2960w 2860w 2910w	1610s	1580m 1482s	1300s	1252s 1230s
11		3065w 3049w	2957s 2868s 2900s	1597s	1577m 1490s	1290s	1263s 1224s
12		3070w 3040w	2960w 2870w	1610s	1562m 1472s	1290s	1265s 1255s
13		3053w 3023w	2940w 2880w 2910w 2830w	1609m	1571s 1468s	1282s	1244s 1214s
14		3100w 3050w	2972w 2853w	1595s (wide)	1595s 1478s	1289s (wide)	1289s (wide)

表 4 配体(1-7)和配合物(8-14)紫外可见光谱的主要吸收峰

Table 4 Main Absorption Peaks in UV-Vis for Ligands(1-7) and Complexes(8-14)

No.	t(℃)	$\lambda(\text{nm})$						
		$\epsilon(\times 10^4)$						
1	25	390	2.85	245(sh)	220(sh)	202		
		0.85	1.4	1.7	2.2			
2	25	388	290	220(sh)	205			
		2.6	2.8	4.3	5.4			
3	12	375	270	203				
		1.7	2.4	5.2				
4	25	370	272	220	205			
		1.3	1.8	2.5	4.1			
5	25	365	272	202				
		2.1	2.7	5.7				
6	25	368	280(sh)	245(sh)	228(sh)	205		
		1.1	1.5	2.0	2.7	4.3		
7	25	365	305	252	215	202		
		1.0	1.2	2.4	3.3	3.6		
8	25	490	352	325	308	292	228	202
		1.6	1.3	1.5	2.0	2.0	3.2	4.4
9	25	478	340	320	235	205		
		2.2	2.5	2.5	4.7	7.0		
10	12	465	328	308	295(sh)	228	202	
		1.9	2.0	2.2	2.0	4.3	5.3	
11	25	465	330	310	295	230	205	
		1.4	1.5	1.6	1.6	3.3	4.2	
12	25	450	330	305	290	228	202	
		1.9	2.0	2.1	2.0	4.3	5.4	
13	25	460	345	320	305	290	238	202
		1.4	1.2	1.3	1.8	1.8	3.3	4.1
14	25	365	240	205				
		2.7	2.2	3.7				

的出现并非 $d-d$ 跃迁所致, 而可能是电荷迁移跃迁峰。配合物(8-13)的 $\lambda_{\max}$ 值比相应配体的红移了 85~100nm, 这说明配合物是较配体更大的共轭体系, 分子中电子的离域程度进一步增加。另外, 我们还注意到, 无论是配体的 $\lambda_{\max}$ 还是配合物的都明显受到 X 基团的影响而呈现一定的规律性。X 的给电子能力越强, 则 $\lambda_{\max}$ 越向红移。X 对 $\lambda_{\max}$ 的影响次序为: OMe > diMe > Me 或 t-Bu > Cl 或 H > NO₂。从配体(1)与(7)的 $\lambda_{\max}$ 之差仅为 25nm, 而配合物(8)与(14)的 $\lambda_{\max}$ 之差为 125nm 的结果可以认为配合物受 X 基团的影响比配体明显, 因此 $\lambda_{\max}$ 分布在一个较大的范围内(365~490nm)。这也表明了配合物是一个较配体大的共轭体系, 因为共轭程度越强, 受 X 影响的程度就越大。最后, 从配体(7)和配合物(14)的 $\lambda_{\max}$ 没变的结果可以推测配合物(14)中配位键可能很弱。

三、配合物的磁性质

室温下用 Faraday 法测定了配合物(8-14)的磁化率, 校正了分子中各原子的反磁磁化率和结构改正数后得到了双核铜(II)的有效磁矩 μ_{eff} (见表 5)。考虑 Cu(II)的 d^9 和平面四方

表 5 配合物的磁性质

Table 5 The Magnetic Properties for Complexes			
NO.	μ_{eff} (B.M.)	g	
		$\Delta M_s = 1$	$\Delta M_s = 2$
8	1.3(25℃)		
9	1.1(23℃)	2.10(25℃)	
10	1.1(20℃)	2.08(25℃)	
11	1.7(25℃)		
12	1.5(25℃)	2.08(25℃)	4.18(25℃)
13	1.4(25℃)	2.08(25℃)	
14	2.1(25℃)		

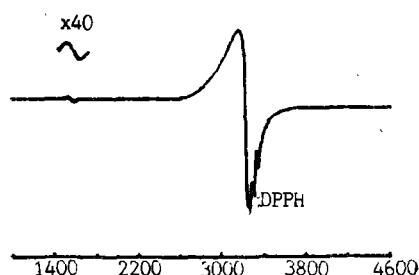


图 1 $\text{Cu}_2\text{L-H(OEt)}$ 的粉末 ESR 谱

Fig.1 Powder EDR spectrum for $\text{Cu}_2\text{L-H(OEt)}$

四、量化计算

用 CNDO/2 方法计算了配体(5)和配合物(12)的电子结构。过程中对配合物(12)作了一点近似处理, 即把 OEt 基换成了 OH 基, 这是因为配合物(12)还没有晶体结构数据。

构型, 应推算出双核铜(II)有两个单电子, 即 $n=2$ 。根据 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, 应得 $\mu = 2.83$ B.M.. 但实际上所测得的 μ_{eff} 值却远小于这个数字, 说明 Cu(II)

Cu(II)之间有较强的反铁磁性偶合作用, 且作用大小与 X 基团有联系。这种偶合作用主要是通过双核间的氧桥进行的, 即所谓的超交换作用 (super exchange interaction)。

室温下还测得了配合物(9,10,12,13)的粉末 ESR 谱, 其中配合物(12)不仅在 3140G 处有一强峰, 而且在 1560G 处有一弱峰, 前者对应于 $\Delta M_s = 1$ 的跃迁, 而后者则是 $\Delta M_s = 2$ 的跃迁, 这说明配合物分子中的未偶电子有三重态性质。配合物(9,10,12,13)的 g 平均值列于表 5。配合物(12)的 ESR 谱示于图 1。

计算结果中部分原子间的重叠布居数列于表 6, 表中所用的原子标号见图 2。

表 6 配体(5)和配合物(12)部分原子的重叠布居数(Q_{ij})

Table 6 Millikan Overlap Population (Q_{ij}) for Parts of Atoms of Ligand (5) and Complex (12)

compd.	$Q_{1,2}$	$Q_{1,3}$	$Q_{1,4}$	$Q_{1,5}$	$Q_{1,7}$	$Q_{3,13}$	$Q_{5,28}$	$Q_{7,9}$	$Q_{7,18}$	$Q_{9,11}$	$Q_{11,13}$	$Q_{18,28}$
(5)						1.318	1.316	1.969	1.375	1.590	1.830	1.882
(12)	0.150	0.595	0.692	0.735	0.747	1.391	1.353	1.936	1.344	1.601	1.809	1.855

从图 2 和表 6 可知, Cu(II)、Cu(II)之间的 $Q = 0.150$, 说明可能有微弱的部分成键性质。

Cu(II)与配原子间有较大的重叠布居, 说明形成了较强的配位键。比较配位前后的情况来看, $Q_{3,13}$ 和 $Q_{5,18}$ 值的增加, 表示 =C-O 键的增强, 因此红外谱中的 $\nu_{\text{C-O}}$ 就会产生蓝移。同样 $Q_{7,9}$ 和 $Q_{11,13}$ 、 $Q_{18,28}$ 值的降低, 说明了 $\nu_{\text{C-N}}$ 和 $\nu_{\text{C-C}}$ 值的红移。

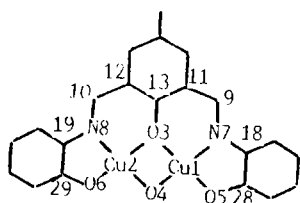


图 2 部分原子编号

Fig.2 Numbers for parts of atoms

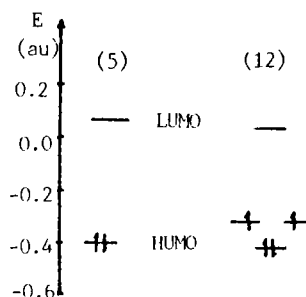


图 3 前沿分子轨道能级图

Fig.3 Energy level diagram of frontier molecular orbital

计算结果中的前沿分子轨道能级变化情况见图 3。配合物生成后, LUMO 与 HUMO 的能级差变小, 这可能是紫外谱中 λ_{max} 在配位后红移的原因。

量化计算与实验结果的一致性说明它们反映了事物的性质。

致 谢: 对于参加过部分合成工作的万强同志表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Zanello, P. et al, *Coord. Chem. Rev.*, 77, 165 (1987).
- [2] Robson, R., *Aust. J. Chem.*, 23, 2217 (1970)
- [3] 胡跃飞等, *高校化学学报*, 7(2), 132 (1986).
- [4] 游效曾等, *有机化学*, 2, 131 (1985).
- [5] 徐正等, *化学学报*, 43, 1039 (1985).

- [6] Baetzold, R.C., *J. Chem. Phys.*, **55**, 4335 (1971).
[7] J.A.Pople 等著, 江元生译, 分子轨道近似方法理论, 科学出版社, (1976).
[8] Close, W.J. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1265 (1949).
[9] Organic Syntheses Collective, **3**(2), 95 (1987).
[10] 胡跃飞等, 无机化学学报, **3**(2), 95 (1987).
[11] 中西香尔等著, 王绪明译, 红外光谱分析 100 例, 科学出版社, (1984).
[12] 王宗明等著, 实用红外光谱学, 石油工业出版社, 新 1 版 (1982).
[13] R.M.Silverstein 等著, 姚海文等译, 有机化合物光谱鉴定, 科学出版社, (1982).
[14] C.J.Creswell 等著, 周黛玲等译, 有机化合物的光谱分析, 上海科技出版社, (1985).

STUDY ON SOME BIS-SCHIFF BASES FROM ISOPHTHALIC ALDEHYDE AND THEIR COPPER(II) COMPLEXES

Gan Lanruo Wu Yuyang Li Hu Hu Yaofei Qian Yue
(Department of Chemistry, Nanjing University)

From 2-methoxy-5-chloro-isophthalic aldehyde and 2-amino-4 (or 6) -X-phenol (X = OMe, diMe, Me, t-Bu, H, Cl, NO₂) were synthesized a series of bis-Schiff bases(L-X), which formed a series of binuclear copper(II) complexes(Cu₂ L-X(OEt)).

The complexes were characterized by IR, UV-Vis, Magnetic Susceptibility and ESR. The nature of the bonding of copper (II) were discussed by CNDO / 2 method of quantum chemistry. The result suggested that the complexes are large conjugated systems and there is a strong antiferromagnetic exchange interaction between copper(II) and copper(II), the properties of conjugation and interaction are influenced differently by altering X group.

Keywords: bis-Schiff base binuclear complexes
copper(II) complexes Faraday method
ESR CNDO / 2 method