

Schiff 碱型大环配合物的合成及性质研究

雷秀斌 季振平 萧文锦

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

李洪仪 莫少波

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

本文合成了一个新的 Schiff 碱型大环配体“三氧二氮”(L), 及其 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 的配合物, 经红外光谱、电导、元素分析等推算了它们的组成并指出了谱带的归属。对 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物进行了电子顺磁共振谱、光电子能谱分析。

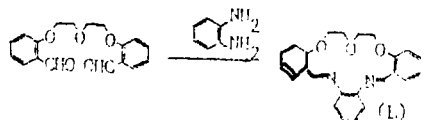
关键词: Schiff 碱大环 铜钴镍银 配合物 合成 性质

Schiff 碱型大环配体对稀土、希土及过渡金属离子的显著配位作用已受到广泛的注意。近年有不少关于这类大环配合物的合成及性质的研究报告^[1,2]。为了进一步探讨大环配体中氮原子、氧原子与过渡金属的配位行为, 我们合成了一个新的 Schiff 碱型大环配体: 3, 4: 12, 13: 16, 17—三苯并—1, 15—二氮杂—5, 8, 11—三氧杂—环十七—1, 3, 12, 14, 16—五烯 (简称 L), 并由此配体 (L) 合成了 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 的固体配合物, 确定了其组成, 测定了其红外光谱、电导, 并对 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物进行了电子顺磁共振研究, 初步确定了 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的配位模式。对 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物还进行了光电子能谱分析, 结合光谱性质对配体 (L) 中氮原子、氧原子与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位行为进行了初步探讨。

实 验 部 分

一、配体的合成

配体合成参照文献[3]的方法, 以邻苯二胺代替丁二胺即得 L。L 为黄色粉状固体, 产率 50%, 熔点 $60\sim 62^\circ\text{C}$, 元素分析结果: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$, 计算值(%): C, 74.59; H, 5.74; N, 7.25; 实验值(%): C, 74.43; H, 5.68; N, 7.20。MS (m/e): 386。IR $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 1686cm^{-1} 。



二、配合物的合成

将等摩尔的配体 L 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 或 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot$

2.5H₂O, AgNO₃ 分别溶于乙醇, 先加热使配体溶解, 搅拌下慢慢滴加金属盐溶液, 加完后继续搅拌回流 2 小时, 冷却, 过滤, 用无水乙醇洗涤两次, 真空干燥。

三、测试仪器和分析方法

元素分析: 金属离子用容量滴定法 (Ag⁺用光度法), C、H、N 含量用 Perkin-Elmer 240B 型元素分析仪; 质谱: ZAB-3F 型质谱计; IR: Nicolet 170 SX 型福里变换红外光谱仪, 以 KBr 压片; 电导: DDS-11A 型电导率仪; ESR: JES-FEIX 型顺磁共振谱仪; XPS: Kratos XSAM 800 型 X-射线光电子能谱仪。

结 果 和 讨 论

一. 配合物的组成

配合物的 C、H、N 及金属 M 的百分含量列于表 1 中, 由元素分析结果可算出各配合物具有不同的配位比 (M:L): Cu (II)、Zn (II) 配合物 1:1; Ni (II) 配合物, 2:1; Co (II)、Cd (II)、Ag (I) 配合物, 2:3。

表 1 配合物的元素分析和熔点

Table 1 Elemental Analyses and Melting Points of Complexes

complexes	calc.(found) %				m.p.(°C)
	C	H	N	M	
CuCl ₂ · L	55.34(55.56)	4.26(4.27)	5.38(5.13)	12.26(12.01)	175~177
2CoCl ₂ · 3L	60.94(61.13)	4.69(4.69)	5.92(5.71)	8.31(8.35)	188~190
2NiCl ₂ · L · 2H ₂ O	42.29(42.24)	3.84(4.01)	4.11(4.22)	17.22(17.60)	270~272
ZnCl ₂ · L	55.14(55.47)	4.24(4.43)	5.36(5.10)	12.51(12.32)	182~183
2CdCl ₂ · 3L	56.67(56.42)	4.36(4.35)	5.51(5.31)	14.73(14.60)	175~176
2AgNO ₃ · 3L	57.69(57.25)	4.44(4.14)	7.47(7.17)	14.39(13.97)	165~166

二. 红外光谱

自由配体 L 的 $\nu_{C=N}$ 为 1686cm⁻¹, 形成配合物后, 除在 Ag (I) 配合物中变化不明显外, 其他均有明显的红移, 这表明环上氮原子参与了配位⁽³⁾。配合物的 ν_{COC} 与自由配体比较, 均发生了不同程度的红移, 表明环上脂肪链中的氧原子参与了配位。配合物的 ν_{C-H} 也

表 2 主要红外吸收频率(cm⁻¹)

Table 2 Typical Vibrational Data (cm⁻¹)

compounds	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O-C}	ν_{N-O-C}	ν_{O-H}
L	1686 m	1128 m	1250 s	3400 m.b
CuCl ₂ · L	1680 m	1119 m	1247 m	
2CoCl ₂ · 3L	1681 w	1120 m	1246 m	
2NiCl ₂ · L · 2H ₂ O	1680 w	1123 m	1243 m	
ZnCl ₂ · L	1680 w	1121 m	1245 m	
2CdCl ₂ · 3L	1681 w	1120 m	1244 m	
2AgNO ₃ · 3L	1664 w	1127 m	1243 m	

有明显改变, 红移 $3\sim 7\text{cm}^{-1}$, 表明芳醚中的氧也具有配位能力。另外, $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物在 3400cm^{-1} 附近有一宽峰, 表明有水分子存在, 这与元素分析结果一致。

三. 电导

在甲醇溶液中测得配合物的摩尔电导率列于表 3 (为方便, 以金属离子表示相应配合物)。

表 3 配合物的摩尔电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (25°C)

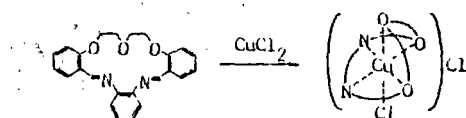
Table 3 Molar Conductance ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (25°C)

complexes m.c.	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ag(I)
	110	196	207	98	182	185

从表 3 可看出, $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物属 1:1 型电解质, 其他均为 2:1 型电解质⁽⁴⁾。

四. $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的 ESR 谱

以甲醇为基底, 测得 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的电子自旋共振谱, 计算得 $g_{\parallel}=2.416$, $A_{\parallel}=1.30 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$, $g_{\perp}=2.099$, $g_{\parallel}>g_{\perp}$, 根据李静等⁽⁵⁾的结论, 推测 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物具有偶数配位。根据 Miyoski⁽⁶⁾等报道的 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物和 Adam⁽⁷⁾等报道的 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物的配位模式, 推测本文所得 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的配位模式为



即二氧二氮处于 $d_{x^2-y^2}$ 平面上, 另一氧原子处于轴向与铜配位, 轴向氧的反位为氯原子。

五. $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的 XPS

所测 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物、配体 L 和铜盐的 $\text{O}1s$, $\text{N}1s$, $\text{Cl}2P_{3/2}$, $\text{Cu}2P_{3/2}$ 结合能列于表 4。

表 4 L, CuCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}$ 的 XPS 结果(eV)

Table 4 XPS(eV) of L, CuCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}$

compound	O1s	N1s	Cl2P _{3/2}	Cu2P _{3/2}
L	532.8	399		
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}$	532.5	399.8	198	931.8
CuCl_2			199.4	932.6

从表中可以看出, 与自由配体相比, 配合物的 $\text{O}1s$ 结合能减少了 0.3eV 。对于一般体系来说, 配合物形成后 $\text{O}1s$ 结合能都有所升高⁽⁸⁾。在 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物中由于 $\text{O}1s$ 结合能受大环共轭结构变化的影响, 另外, $\text{Cu}(\text{II})$ 接受了氮原子的电子后, 有利于 d 电子对氧原子的反馈作用。因此, $\text{O}1s$ 结合能有所降低。形成配合物后 $\text{N}1s$ 结合能增加了 0.8eV , 这表明环上氮原子对铜的配位作用较强, 服从于软硬酸碱原理。配合物中铜的 $2P_{3/2}$ 结合能与铜盐的相比也有较大改变, 这与一般配合物形成的情况一致⁽⁹⁾。配合物与铜盐相比, $\text{Cl}2P_{3/2}$ 也有所减少, 这说明形成配合物后, Cl 与 Cu 之间的相互作用相应减弱。

参 考 文 献

- (1) Nelson, S.M. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1857(1983).
- (2) Fenton, D.E. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 95, 187(1984).
- (3) Battaglia, L.P. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 42, 191(1980).
- (4) Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81(1971).
- (5) 李 等, 化学学报, 44, 995(1986).
- (6) Miyoski, K. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 78, 23(1983).
- (7) Adam, K.R. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 710(1985).
- (8) 金林培等, 化学学报, 44, 1054(1986).
- (9) 宣有仙等, 化学学报, 43, 44(1985).

SYNTHESES AND PROPERTIES OF SCHIFF'S BASE MACROCYCLIC COMPLEXES

Lei Xiubin Ji Zhenping Xiao Wenjin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Li Hongyi Mo Shaobo

(The Center of Analyses and Measurement, Wuhan University, Wuhan 430072)

A new Schiff's base macrocyclic compound (L) has been synthesized and characterized by elemental analyses, IR, MS.

The complexes of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) with L are isolated. The complexes were characterized by elemental analyses, IR, electrical conductance. The ESR properties of Cu(II) complex has been studied, and XPS of Cu(II) complex indicates that the coordination ability of N in L is stronger than that of O.

Keywords: Schiff's base macrocyclic compound Cu Co Ni Zn Cd Ag
complex synthesis property