

2-[(卤代苯胺基)羰基]苯甲酸与 Cu(II)、 Ni(II)、Co(II)的配合物研究

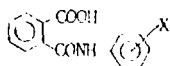
石进超 袁宏安 贾婴琦 马怀让

(西北大学化学系, 西安 710069)

本文报道了4种2-[(卤代苯胺基)羰基]苯甲酸与 Cu(II)、Ni(II)、Co(II)配合物的制备, 并通过元素分析、热重分析、红外光谱和电子光谱分析以及磁化率测定对它们进行了表征。结果证明, 配合物是通过羧酸根上羟基氧原子和酰胺羰基上氧原子配位成键, 除 Cu(II)配合物分子为平面正方形结构外, 其余均为八面体结构, 只是扭曲程度不同, 并对它们的配位场参数进行了计算。

关键词: 配位体 过渡金属 正方形 八面体 结构

[(N-取代芳胺基)羰基]苯甲酸类化合物在药物^[1]、植物生长调节^[2]、稀土元素重量分析和安培滴定^[3]等方面具有广泛用途, 它们的活性由于生成各种金属配合物而大大提高^[4]。本文所报道的4种取代苯甲酸



X = 2-Cl, 3-Cl, 2-Br, 3-Br)分别与 Cu(II)、Ni(II)、Co(II)生成的配合物, 都可能是有效的植物生长刺激素, 这12个配合物的性质和结构的研究迄今未见报道。在本文中4种取代苯甲酸的去质子部分依次简称为 (2-Cl-PCBA), (3-Cl-PCBA), (2-Br-PCBA), (3-Br-PCBA)。

实 验 部 分

实验中所用试剂均为分析纯。4种取代苯甲酸按文献报道的方法^[5]制备, 其纯度用熔点和 DTA 法检测。金属配合物的制备是用相应配体的钠盐水溶液和金属氯化物 (或硫酸盐、醋酸盐) 的水溶液以 2:1 的摩尔比混合, 在水浴上恒温半小时左右, 即生成具有特征颜色的沉淀物, 抽滤后依次用冷水、热水及甲醇洗涤, 真空干燥即可。

配合物元素分析在 ZWF-2 型碳氢自动分析仪上测定; 失水测定在美制 Dupont 9900 热分析仪上进行; 电子光谱在日本 UV365 型分光光度计上测定; 红外光谱用日本 IR-440 型红外分光光度计记录; 磁化率是在室温下用 Gouy 磁天平 (复旦大学制) 上测定的。

结 果 与 讨 论

一、元素分析, 热分析

4种配体的12种配合物在室温下都非常稳定, 除 Cu (2-Cl-PCBA)₂ 而外, 其余配合物在 DMF、DMSO 和二氧六环中均有良好的溶解性能。这些配合物的元素分析如表1所示。

从元素分析数据可以看出, 配合物中金属和配体之比为 1:2, 在一定范围内改变二者加入量之比, 并不改变 1:2 型配合物的组成。

12种配合物的 TGA 图证实, 4种 Cu (II) 的配合物无失水现象 (见图1), 它们的 DTA 图也证实了这一点。但8个 Ni (II)、Co (II) 配合物的 TGA 图中, 约在 70~160℃

区间均有相当于两个水分子的失重现象 (见图 1), 这些配合物的相应失水区间及失水吸热峰的相应温度如表 2 所示。在这样温度区间的失水现象证实了水分子参与配位键的形成⁽⁶⁾。相应地配合物 1 和 2 的 DTA 吸热峰区间分别为 88.0~141.3℃ 和 93.3~164.9℃, 失水峰分别为 124.8 和 119.8℃, 进一步证实了 Ni(II)、Co(II) 配合物中配位水分子的存在。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Analytical Data of the Complexes

No	complex	found(calcd.)%			μ_{eff} (B.M.)
		carbon	hydrogen	metal	
1	$\text{Cu}(2\text{-Cl-PCBA})_2$	54.28(54.82)	3.02(2.96)	9.90(10.36)	1.88
2	$\text{Ni}(2\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	52.80(52.19)	3.60(3.60)	8.76(9.14)	3.17
3	$\text{Co}(2\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	52.19(52.21)	3.06(3.44)	8.90(9.12)	4.54
4	$\text{Cu}(3\text{-Cl-PCBA})_2$	55.63(54.81)	3.21(3.96)	11.12(10.36)	1.93
5	$\text{Ni}(3\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	52.87(52.19)	3.23(3.60)	10.07(9.14)	2.96
6	$\text{Co}(3\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	52.46(52.21)	3.12(3.44)	10.05(9.12)	4.52
7	$\text{Cu}(2\text{-Br-PCBA})_2$	47.56(47.92)	2.76(2.87)	8.61(9.05)	1.92
8	$\text{Ni}(2\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	45.56(45.85)	3.30(3.02)	7.36(8.04)	3.19
9	$\text{Co}(2\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	45.21(46.08)	3.42(3.03)	7.69(8.21)	4.37
10	$\text{Cu}(3\text{-Br-PCBA})_2$	48.19(47.92)	2.81(2.89)	8.60(9.05)	1.75
11	$\text{Ni}(3\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	45.34(45.86)	2.92(3.02)	7.80(8.05)	2.95
12	$\text{Co}(3\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	46.42(46.08)	3.05(3.03)	7.65(8.21)	4.42

表 2 在 TGA 图中配合物的失水温度区间及失水吸热峰位置

Table 2 Temperature Range of Loss of Water Molecule and Position of Endothermic Peak(℃)

No	complex	range of loss of water molecule	position of endothermic peak
1	$\text{Co}(2\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	87.5~104.2	110.4
2	$\text{Ni}(2\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	102.5~131.0	119.5
3	$\text{Ni}(3\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	69.9~156.0	134.6
4	$\text{Co}(3\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	96.7~140.2	121.6
5	$\text{Ni}(2\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	77.5~172.5	140.0
6	$\text{Co}(2\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	74.1~162.2	149.6
7	$\text{Ni}(3\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	75.4~142.6	128.3
8	$\text{Co}(3\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	77.2~142.4	100.2

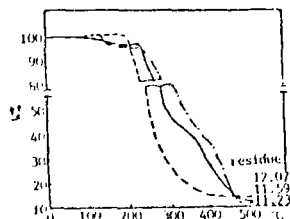


图 1 三种配合物的 TGA 曲线

Fig.1 TGA curves of three complexes

- - - $\text{Cu}(2\text{-Cl-PCBA})_2$
 - · - $\text{Ni}(2\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
 — $\text{Co}(2\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

二. 红外光谱

分析4种取代苯甲酸及它们的 Cu(II)、Ni(II)、Co(II)配合物的红外光谱发现,配合物的 N-H 伸展振动吸收峰与取代苯甲酸的相应吸收峰位置变化很小,它们均不同程度的向高频区移动 $\sim 10\text{cm}^{-1}$ 而不是明显的朝低频方向移动,这说明 N 原子未参与和金属原子成键。配合物的 -CNH 弯曲振动 ($\sim 1535\text{cm}^{-1}$, 即所谓酰胺 II 峰)、C-N 伸展振动和 N-H 弯曲振动吸收的混合峰 ($\sim 1315\text{cm}^{-1}$, 即所谓酰胺 III 峰)的位置与取代苯甲酸的相应峰比较,均基本相同,这是 N 原子和金属原子未成键的又一佐证。然而配合物的仲酰胺的羰基伸展振动吸收峰(即酰胺 I 峰)和取代苯甲酸相应峰比较,却向低频方向移动了很多,具体数据如表 3 所示。这说明酰胺上羰基氧原子参与了配位键的形成。所有配合物中, $-\text{COO}^-$ 对称伸展振动吸收峰 ($\sim 1400\text{cm}^{-1}$) 均十分接近, $-\text{COO}^-$ 反对称伸展振动吸收峰 ($\sim 1585\text{cm}^{-1}$) 也几乎一样,这说明 $\text{O}-\text{M}^{2+}$ 键基本上是静电相互作用。

表 3 取代苯甲酸与其配合物的羰基伸展振动吸收峰位置(cm^{-1})Table 3 Position of $\text{C}=\text{O}$ Absorption Peaks in Substituted Benzoic Acids and Their Complexes(cm^{-1})

ligand	substituted benzoic acid	Cu(II) complex	Co(II) complex	Ni(II) complex
2-Cl-PCBA	1710	1630	1635	1660
3-Cl-PCBA	1720	1625	1655	1680
2-Br-PCBA	1710	1620	1630	1630
3-Br-PCBA	1715	1624	1650	1655

Ni(II)、Co(II)配合物在 $3600\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 区间强而宽的吸收带及 650cm^{-1} 左右的吸收,证实了分子内配位水的存在。

三. 电子光谱

所有配合物的电子光谱均在 DMF 溶剂中测定。

Co(II)配合物的三个自旋允许 $d-d$ 跃迁带位置及由 Tanabe-Sugano 图得到的 $10Dq$ 和 Racah 参量 B 如表 4 所示,观察值与用八面体场公式^[7]计算值比较接近,说明 Co(II)配合物具有立方体对称性,即配合物为八面体分子结构。依照表 4 中序号,配合物分别在 21008 , 21185 , 21096 , 21507cm^{-1} 处有一肩峰,这说明八面体稍有扭曲^[8]。

表 4 Co(II)配合物的电子光谱数据

Table 4 Electronic Spectral Data of Cu(II) Complexes

No	complex	observed band and their assignments (cm^{-1})			calculated band positions (cm^{-1})		B $10Dq$ (cm^{-1})	
		${}^4T_2(F)$	${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4A_2(T)$	${}^4T_1(P)$	ν_2	ν_3		
1	$\text{Co}(2\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	8361	18518	20325	17827	20325	879	9494
2	$\text{Co}(3\text{-Cl-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	8330	18273	20162	17682	20162	873	9410
3	$\text{Co}(2\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	8314	18181	20046	17639	20046	862	9393
4	$\text{Co}(3\text{-Br-PCBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	8333	17857	20010	17617	20010	860	9381

Ni(II)配合物的谱带位置及指派的相应跃迁类型如表 5 所示。后两个谱带是八面体配合物所具有的典型谱带,而前面两个谱带是由于配位场对称性降低 ($\text{O}_h \rightarrow D_{4h}$) 而 ν_1 带产生分裂的

结果。 ν_1 带分裂的数据可以作为八面体扭曲程度的度量 ($35/4 D_1$)，由于 ${}^3B_{2g} \leftarrow {}^3B_{1g}$ 跃迁的波数与 D_1 、 D_1 无关，可用来确定面内配位场强 D_{qxy} ，这一点为众多的实验所证实⁽⁹⁾，这样应用公式。

$$D_{qz} = 0.1E(B_{2g} \leftarrow B_{1g}) - 1.75D_1$$

可求得 D_{qz} 。这 4 个配合物的 D_1 、 D_{qxy} 、 D_{qz} 的数值也列于表 5 中。比较平面内配位场参数 D_{qxy} 和平面外配位场参数 D_{qz} 可知，xy 平面的配位场强度比沿 z 轴的要强，因平面内配体体积很大，空间位阻大，致使 D_{qz} 值降低很多。

表 5 Ni(II)配合物的电子光谱数据

Table 5 Electronic Spectral Data of Ni(II) Complexes

complex	observed band and their assignments (cm^{-1})				D_1	D_{qxy} (cm^{-1})	D_{qz}
	${}^3E_g \leftarrow {}^3B_{1g}$	${}^3B_{2g} \leftarrow {}^3B_{1g}$	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$			
Ni(2-Cl-PCBA) ₂ (H ₂ O) ₂	8475	12499	14925	25252	459	1249	445
Ni(3-Cl-PCBA) ₂ (H ₂ O) ₂	8525	12501	15151	25316	454	1250	453
Ni(2-Br-PCBA) ₂ (H ₂ O) ₂	8509	12422	15221	25343	447	1241	459
Ni(3-Br-PCBA) ₂ (H ₂ O) ₂	8561	12422	15384	25316	441	1241	470

Cu(II)配合物的两个吸收带位置如表 6 所示，这是具有平面正方形结构的配合物的特征谱带⁽¹⁰⁾。它们的反射光谱谱带位置与表 6 中数据基本吻合，说明配合物在 DMF 中没有发生变化。

表 6 Cu(II)配合物的电子光谱数据

Table 6 Electronic Spectral Data of Cu(II) Complexes

No	complex	position of band (cm^{-1})	
1	Cu(2-Cl-PCBA) ₂	13468	19174
2	Cu(3-Cl-PCBA) ₂	13481	19157
3	Cu(2-Br-PCBA) ₂	13492	19174
4	Cu(3-Br-PCBA) ₂	13441	19182

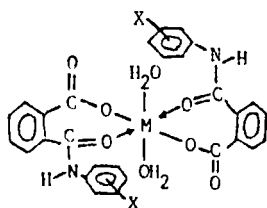
四. 磁矩

配合物的磁矩数值如表 1 所示。

Cu(II)配合物的 μ_{eff} 值证实了中心原子有一个未配对电子。Co(II)配合物的磁矩值均在通常观测值 4.3~5.3B.M. 范围内，它是自旋自由的八面体结构的佐证。Ni(II)配合物的 μ_{eff} 值均在观测值 2.8~3.8B.M. 范围内，说明这些配合物为配位数为 6 的、八面体结构的顺磁性物质。

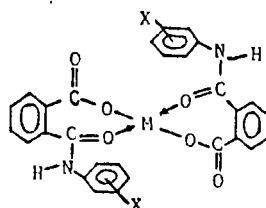
在八面体配合物中，单重态位于三重态之上，但当沿 z 轴场强减弱后，三重态则靠近单重态，允许部分热跃迁，随之磁矩值降低。上述 Co(II)、Ni(II)配合物的 μ_{eff} 值均偏向常见观测值的下限，因而证实 Co(II)、Ni(II)配合物分子结构确实发生了扭曲。

据以上分析可知，Cu(II)配合物分子为反式平面正方形结构，而其余配合物分子为八面体结构，只是八面体扭曲程度不同。这三类配合物分子结构式如下所示：



M = Co(II), Ni(II)

X = 2-Cl, 3-Cl, 2-Br, 3-Br



M = Cu(II)

X = 2-Cl, 3-Cl, 2-Br, 3-Br

参 考 文 献

- (1) Nishra, V.S., Saxena, V.K., Shah, P., *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 1118(1981).
- (2) U.S. 4, 108, 632(CA90:98562).
- (3) Sharman, C.L., Arya, R.S., *Talanta* **26**(71), 577(1979).
- (4) Kingchner, S., Wei, Y.K., Francie, S.D., Bergman, F.G., *J. Med. Chem.*, **9**, 369(1966).
- (5) Malcolin, D.H., *J. Chem. Soc., Perkins* 642(1976).
- (6) Nikolaev, A.V., Longvine, V.A., Myachina, L.I., *Thermal Analysis*, Vol 12 (Academic Press, New York), 779(1969).
- (7) Lever, A.B.P., *J. Chem. Edu.*, 711(1968).
- (8) Rana, A.K., Shah, J.R., *Indian J. Chem.*, **20A**, 142(1981).
- (9) Krishnamurthy, R., Schaap, W.B., Perumareddi, J.P., *Inorg. Chem.*, **6**, 1338(1967).
- (10) Belford, R.L., Teanos, W.A., *Molec. Phys.*, **6**, 121(1963).

STUDIES OF THE COMPLEXES ON Cu(II), Co(II) AND Ni(II) WITH 2-[(HALOPHENYLAMINO) CARBONYL] BENZOIC ACIDS

Shi Jinchao Yuan Hongan Jia Yingqi Ma Huairang

(Department of Chemistry, Northwestern University, Xian 710069)

The complexes of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with 2-[(halophenylamino) carbonyl] benzoic acids have been prepared and characterized by elemental analysis, thermogravimetry, infrared and electronic spectra as well as magnetic susceptibility. The results show that the benzoic acids act as negative bidentate ligands and coordination occurs through two oxygen atoms, one from the amino, the other from carbonyl. The complexes of Cu(II) are square planer but others octahedral structure only a small distortion present. Some of the ligand field parameters were evaluated.

Keywords: ligand transition metal square octahedral structure