2,6—二乙酰吡啶类双希夫碱配合物的研究

Ⅲ. Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)配合物的合成和表征

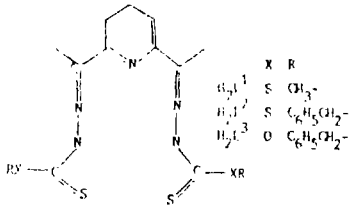
耿志明* 韩志坚 戴寰

(南京大学化学系，南京 210008)

制备了由2,6—二乙酰吡啶和肼基硫代甲酸酯衍生的希夫碱 $C_5H_3N[CH=NNHC(S)XR]_2$ (X=S,R=CH_3、$C_6H_5CH_2$; X=O, R=$C_6H_5CH_2$)，离析出类型为 $MC_5H_3N[CH=NN=C(S)XR]_2$ (M=Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}和Cd^{2+})的希夫碱配合物。配合物为元素分析、红外、可见—紫外光谱以及磁化率测量所表征。结果指出：上述希夫碱均为N_3S_2型五齿配体。

关键词： 2,6—二乙酰吡啶 希夫碱 配合物 钴 镍 锌 铅 镉

前 言



2，6—二乙酰吡啶(简称DAP)，其2，6位上的两个羰基因与吡啶环相连，可形成大π共轭体系而具有活性，很容易与伯胺进行缩合形成希夫碱。以DAP作为母体的含硫双希夫碱配体，由于吡啶环上存在着配位能力极强的氮原子，以及硫原子在极化、价态、π成键等方面的特殊性，而越来越受到人们的重视。我们已在文献[1]中报道了利用1摩DAP与2摩肼基硫代甲酸酯通过"2+1"缩合，首次合成并表征了2，6-二乙酰吡啶缩肼基硫代甲酸酯双希夫碱及其VO(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的配合物。

本文合成了 H_2L^1、H_2L^2 及 H_2L^3 的 Ni(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)及Cd(Ⅱ)的配合物，并利用元素分析、红外光谱、紫外—可见光谱及磁化率等对它们进行了表征。

实验部分

一.配体的合成：配体按文献[1]中的方法合成。

二.配合物的合成：

CoL^1：称取0.5mmol H_2L^1 于100ml锥形瓶中，加入0.5mmol的 $Co(Ac)_2\cdot 2H_2O$ 的25ml乙醇溶液，回流搅拌6～7小时，冷却，过滤，用20ml水、20ml乙醇各洗涤一次，整个过程在氮气保护下进行，产品于P_2O_5真空干燥器中干燥。

本文于1989年5月30日收到。

* 现在江苏省农科院工作。

CoL^2、CoL^3 按相同方法合成.

NiL^1、NiL^2、NiL^3 用 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$，ZnL^1、ZnL^2、ZnL^3 用 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$，PbL^1、PbL^2 用 $Pb(Ac)_2 \cdot 2H_2O$，CdL^1、CdL^2 用 $Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$，分别按类似 CoL^1 的合成方法合成.

三.测试:

C、H、N 含量以及红外光谱分别用 Perkin Elmer 240C 元素分析仪和 NICOLET—170 SXFT 红外谱仪测试. 紫外—可见光谱用 SHIMADZU UV-240 紫外—可见分光光度计测试，磁化率用 CTP-F82 法拉弟磁天平测得，金属含量用 RL-PLASMA 200 ICP 等离子发射光谱仪测试.

结 果 与 讨 论

一.化合物的组成: 希夫碱及其配合物分析数据见表 1.

表 1　希夫碱及其配合物的分析数据

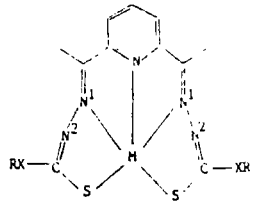
Table 1　Analytical Data for Schiff Bases and Their Complexes

compound	color	% found				% calcd.			
		C	H	N	M	C	H	N	M
CoL^1	dark brown	36.08	3.11	16.09	13.43	36.44	3.53	16.34	13.75
NiL^1	brown	36.45	3.38	16.77	13.93	36.45	3.53	16.35	13.70
ZnL^1	light yellow	36.27	3.45	15.99	14.85	35.90	3.44	16.10	15.03
CdL^1	yellowish orange	32.76	3.08	14.59		32.39	3.14	14.53	
PbL^1	yellowish orange	26.44	2.28	11.93		27.05	2.60	12.14	
CoL^2	brown	51.54	3.64	11.96	9.67	51.66	4.00	12.06	10.14
NiL^2	brown	52.22	3.52	12.23	9.71	51.74	4.00	12.07	10.11
ZnL^2	light yellow	50.76	3.73	11.64	10.88	51.09	3.96	11.93	11.14
CdL^2	yellowish orange	46.65	3.33	10.61		46.47	3.59	10.84	
PbL^2	yellowish orange	41.40	2.83	9.39		41.40	3.15	9.63	
CoL^3	brown	54.53	4.18	12.58	10.34	54.74	4.24	12.77	10.74
NiL^3	brown	54.37	4.06	12.59	10.64	54.53	4.23	12.70	10.71
ZnL^3	light yellow	53.78	4.07	12.25	11.57	54.09	4.18	12.62	11.78

二.红外光谱

配体 H_2L^1、H_2L^2、H_2L^3 的红外光谱在文献[1]中都已作过详细讨论.

三个配体的配合物在 3100～3200cm^{-1} 区域均没有出现 ν_{N-H} 振动吸收，表明配合物的形成过程即是配体的 N^2 上的去质子化过程[2].



H_2L^1 的配合物的 $\nu_{C=N}$ 在 1585～1595cm^{-1} 之间，比配体的 $\nu_{C=N}$ 向低波数方向移动了 10～20cm^{-1}，表明 N 原子参加配位. 硫代酰胺－Ⅱ、－Ⅲ、－Ⅰ和－Ⅳ振动频率分别是 1440～1470、1260～1270、1045～1050 和 802～810cm^{-1}，其中 $\nu_{C=S}$ 有最大贡献的－Ⅲ的吸收强度被大大削弱，－Ⅰ的振动频率向低波数方向移动了 10～30cm^{-1}，表明硫原子参加了配位[3]. 吡啶环的三个振动(环变形、平面中环变形和平面外环变形) 振动频率分别为 1570～1577、620～625 和 423～440cm^{-1}，后两个振动频率向高波数方向移动了 5～20cm^{-1}，表明吡啶上 N 原子参加了配位[4]. ν_{M-N}、ν_{M-S} 和 $\nu_{M-N(py)}$ 分别被标识为 367～376、310～332 和 263～275 cm^{-1} [5,6].

H_2L^2 配合物的 $\nu_{C=N}$ 为 1595～1599cm^{-1}，较配体的 $\nu_{C=N}$ 向低波数方向移动了 5～10cm^{-1}。硫代酰胺-Ⅱ、-Ⅲ、-Ⅰ和-Ⅳ分别为 1450～1453、1251～1261、1032～1050 和 794～808cm^{-1}。-Ⅲ的吸收强度被大大削弱，-Ⅰ振动频率向低波数方向移动了 10～30cm^{-1}；吡啶环的三个振动分别是 1572～1589、624～634 和 412～416cm^{-1}。ν_{M-N}、ν_{M-S} 和 $\nu_{M-N(py)}$分别为 352～370、302～320 和 254～270cm^{-1}。

H_2L^3 配合物的 $\nu_{C=N}$ 为 1598～1602cm^{-1}，较配体的 $\nu_{C=N}$ 向低波数方向移动了～10cm^{-1}，硫代酰胺-Ⅱ、-Ⅲ、-Ⅰ和-Ⅳ分别为 1440～1455、1250～1260、1020～1030 和 808～815cm^{-1}，-Ⅲ的吸收强度被削弱，-Ⅰ的振动频率向低波数方向移动了 15～20cm^{-1}；吡啶环的振动频率分别是 1580、625～637 和 420～422cm^{-1}；ν_{M-N}、ν_{M-S} 和 $\nu_{M-N(py)}$分别是 375～388cm^{-1}，320～329 和 275～280cm^{-1}。

H_2L^3 配合物在 1200cm^{-1} 左右出现 1～2 个吸收峰，标识为 δ_{-C-O-R} [5]；而 H_2L^1、H_2L^2 配合物在 745～780cm^{-1} 区域出现一个吸收峰，标识为 ν_{C-S} [5]。

我们发现 Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)配合物的 ν_{N-N} 较相应的配体及 Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)等第一过渡系列金属配合物的 ν_{N-N} 要低，配体 H_2L^1、H_2L^2 的 ν_{N-N} 为 952～958cm^{-1} [6]，其第一过渡系列金属配合物的 ν_{N-N} 为 960～965cm^{-1}，而 Cd（Ⅱ）和 Pb（Ⅱ）配合物的 ν_{N-N} 为 940～950cm^{-1}。我们认为：这与 Cd（Ⅱ）、Pb（Ⅱ）与 Co（Ⅱ）等第一过渡系列金属离子在电子构型方面的不同是有关系的。Co（Ⅱ）等第一过渡系列金属离子的电子构型为[Ar]$3d^n$(n＝1～9)，与配体形成配合物时，配体以 N_3S_2 与金属离子形成五齿螯合物，使 N^1 上的电子密度降低，同时中心离子的 $3d$ 电子与配体的共轭双键及硫原子上的空 $3d$ 轨道形成离域大 π 键，使 N^1-N^2 之间的电子密度增大。形成配合物后总效应是使$\nu_{N^1-N^2}$频率增高。Cd（Ⅱ）、Pb（Ⅱ）的电子构型是[Kr]$4d^{10}$和[Xe]$4f^{14}5d^{10}6p^2$，它们的 d 电子不能与配体形成螯合环内的离域大 π 键，所以其配合物的$\nu_{N^1-N^2}$较配体和 Co(Ⅱ)、Ni（Ⅱ）等第一过渡系列配合物的$\nu_{N^1-N^2}$低。

表 2 希夫碱及其配合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data for Schiff Bases and Their Complexes

assignment / compound	ν_{-C-N}	ν_{py}	$\nu_{C=S}$ (Ⅱ)	$\nu_{C=S}$ (Ⅲ)	$\nu_{C=S}$ (Ⅰ)	ν_{N-N}	$\nu_{C=S}$ (Ⅳ)	ν_{C-S}	ν_{py}		ν_{M-N}	ν_{M-S}	$\nu_{M-N(py)}$	δ_{C-}
CoL^1	1593w	1572w	1470s	1260w	1046s	962s	807s	745m	626w	440w	376w	332w	270w	
NiL^1	1595w	1570w	1450s	1264w	1050s	962s	802m	750w	625w	423w	371w	309w	275w	
ZnL^1	1595w	1577s	1460s	1270w	1045s	967s	810m	750m	626w	440w	370w	313w	258w	
CdL^1	1592w	1570s	1462s	1260w	1055s	950s	809s	765w	626w	427w	367w	317w	264w	
PbL^1	1585w	1560m	1440m	1260w	1050s	946s	808m	740m	620w	440w	370w	310w	263w	
CoL^2	1595w	1598w	1451s	1257w	1045s	960s	794s	775w	634w	413w	360w	320w	270w	
NiL^2	1599w	1583w	1453m	1251w	1045s	958s	804m	765w	630w	413w	370w	310w	273w	
ZnL^2	1597w	1572w	1452s	1261w	1032s	956s	808s	767w	622w	412w	364w	302w	271w	
CdL^2	1595w	1572m	1450s	1258w	1050s	945s	804m	780w	634w	414w	362w	318w	254w	
PbL^2	1596w	1586w	1452s	1251w	1042s	943s	807s	774m	633w	416w	352w	318w	254w	
CoL^3	1600w	1580w	1455m	1250w	1030m	910m	808s		630w	420w	388w	329w	283w	120
NiL^3	1598w	1580w	1455s	1260m	1025m	910m	810s		625w	422w	380w	326w	280w	121
ZnL^3	1602w	1580w	1440s	1260m	1020m	910m	815m		637w	420w	375w	320w	275w	120 119

s: strong; m: medium; w: weak

三.紫外—可见光谱:

有关数据见表3. 配体 H_2L^1、H_2L^2、H_2L^3 的紫外—可见光谱在文献[1]中已作过讨论. 配合物在263～300nm、315～355nm 和 360～435nm 之间的吸收峰分别是配体的 $n\rightarrow\sigma^*$、$\pi\rightarrow\pi^*$ 和 $n\rightarrow n^*$ 电子跃迁吸收. NiL^2 和 CoL^3 在570～640nm 处的吸收峰，根据其强度，我们认为是 M-L 电荷迁移吸收峰.

四.磁化率

配合物的磁化率列于表3. Co（Ⅱ）配合物有3个单电子，中心离子呈高自旋态；Ni（Ⅱ）配合物表现为抗磁性，表明 Ni（Ⅱ）的8个 *d* 电子全部成对，处于低自旋态；Cd（Ⅱ）、Pb（Ⅱ）、Zn（Ⅱ）配合物皆为抗磁性，与它们的电子构型相符.

表3　希夫碱及其配合物的磁化率和紫外—可见光谱

Table 3　Magnetic Susceptibilities* and UV-Visible Spectra** Data for Schiff Bases and Their Complexes

compound	μ_{eff} B.M.	λ_{max} (ε: $l\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$)
CoL^1	4.40	268(1.9×10^4), 300(1.8×10^4), 580(1.7×10^3)
NiL^1	diamagnetism	292(1.4×10^4), 325(2.1×10^4)
ZnL^1	diamagnetism	263(1.3×10^4), 318(3.4×10^4), 352(2.4×10^4), 412(9.3×10^3)
CdL^1	diamagnetism	267(3.1×10^3), 317(5.0×10^3), 357(2.1×10^3), 423(1.6×10^3)
PbL^1	diamagnetism	265(2.5×10^3), 315(3.8×10^3), 360(2.5×10^3), 420(1.1×10^3)
CoL^2	4.62	285(1.1×10^4), 343(1.7×10^4), 495(3.0×10^3)
NiL^2	diamagnetism	295(2.8×10^4), 313(2.6×10^4), 345(2.3×10^4), 388(1.6×10^4), 640(4.8×10^3)
ZnL^2	diamagnetism	297(2.9×10^4), 355(2.1×10^4), 363(1.1×10^4), 410(8.2×10^3)
CdL^2	diamagnetism	270(3.2×10^3), 340(4.0×10^3), 360(3.0×10^3), 420(1.0×10^3)
PbL^2	diamagnetism	263(5.2×10^3), 275(5.4×10^3), 287(7.2×10^3), 412(2.0×10^3), 432(2.1×10^3)
CoL^3	4.30	267(3.1×10^4), 274(3.0×10^4), 282(2.3×10^4), 435(1.0×10^4), 570(2.0×10^3)
NiL^3	diamagnetism	263(3.2×10^4), 320(2.4×10^4), 365(1.7×10^4)
ZnL^3	diamagnetism	264(3.9×10^4), 335(2.9×10^4), 400(2.7×10^3)

* temperature: 25℃; standard sample: $Fe(NH_4)_2SO_4\cdot6H_2O$; ** solvent: DMF; concentration: $10^{-4}\sim10^{-5}mol\cdot l^{-1}$

参 考 文 献

(1) 戴寰、耿志明、韩志坚，无机化学，5(3) 73-79 (1989).

(2) Dissouky, A. et al., *Synth. React. Inorg.-Met-org. Chem.*, 16, 1035(1986).

(3) Sengupta, S.K., Kumer, S., *ibid*, 13, 929(1983).

(4) Dashora, R., Singh, R.V., *ibid*, 13, 209(1983).

(5) 中西香尔，索罗曼，P.H.，红外光谱分析100例，王绪明译，科学出版社，(1984).

(6) 中本一雄，无机和配合物红外和拉曼光谱，黄德如等译，化学工业出版社，(1986).

STUDIES ON COMPLEXES OF SCHIFF BASES DERIVED FROM 2,6-DIACETYLPYRIDINE

Ⅲ. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Pb(Ⅱ) AND Cd(Ⅱ) COMPLEXES

Geng Zhiming Han Zhijian Dai Huan

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing* 210008)

The Schiff bases $2,6-C_5H_3N(CH=NNHC(S)XR)_2$(where X = S, R = CH_3, $C_6H_5CH_2$; and X = O, R = $C_6H_5CH_2$) derived from 2,6-diacetylpyridine and dithiocabazate have been prepared. Complexes of the Schiff bases of the type $MC_5H_3N(CH=NN=C(S)XR)_2$(M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} and Cd^{2+}) have been isolated. The complexes were characterized by elemental analysis, infrared and visible-ultraviolet spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. The results denote that the Schiff bases are penta-dentate ligands of N_3S_2-type.

Keywords: 2,6-diacetylpyridine Schiff base complex compound cobalt nickel zinc lead cadmium