

香草醛异烟酰胺与钴、镍、铜、锌 和镉配合物的合成和性质研究

王明雄 邓汉芹 姜兆文
(湖北大学化学系, 武汉 430062)

本文合成了香草醛异烟酰胺(H_2L^I)和邻香草醛异烟酰胺(H_2L^{II})与钴(II)、镍(II)、铜(II)、锌(II)和镉(II)的九个新配合物: $M(HL^I)_2 \cdot nH_2O$ [$M(II) = Co, Ni, Cu, Zn$ 和 $Cd, n=0, 2$] 和 $M(HL^{II})_2 \cdot nH_2O$ [$M(II) = Co, Ni, Cu$ 和 $Zn, n=0-3$]. 采用元素分析、红外光谱、电子光谱、电导、磁化率、X-射线粉末衍射和热分析研究了两系列配合物的组成和性质。

关键词: 香草醛 邻香草醛 异烟肼 希夫碱配合物

异烟肼与醛或酮类缩合形成的希夫碱是一类很有意义的整合剂, 有的还具有抗菌和抗结核活性, 近年来对这类希夫碱配合物有不少报道^[1,2], Srivastava 等合成了水杨醛异烟酰胺和 $Al(III)$ 、 $Zn(II)$ 及 UO_2^{2+} 的 1:1 型配合物。Rao 等报道了羟基苯乙酮异烟酰胺与稀土元素配合物的合成及性质研究。关于香草醛异烟酰胺和邻香草醛异烟酰胺与金属离子形成配合物的研究尚未见报道, 我们合成了上述两配体与 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 和 $Cd(II)$ 的 $M(HL)_2$ 型配合物, 并对它们进行了表征。

实 验 部 分

一. 主要试剂和仪器

香草醛、邻香草醛和异烟肼为化学纯。金属醋酸盐及所用其他试剂均为分析纯。

Perkin-Elmer 2400 元素分析仪, Alpha Centauri FTIR 光谱仪, Perkin-Elmer Lambda 17 紫外可见光谱仪, CRY-1 差热分析仪 (上海天平仪器厂), 磁天平 (复旦大学机械厂), 日本理学 D/max-3C X-射线衍射仪, DDS-11A 电导率仪 (上海第二分析仪器厂), 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Leeman), WC-1 显微熔点测定仪。

二. 配体的制备

香草醛异烟酰胺的制备: 将 3.4g (25mmol) 异烟肼溶于 20ml 乙醇, 在加热和搅拌条件下, 向其中滴加 15ml 含 3.8g (25mmol) 香草醛的无水乙醇溶液, 于 65℃ 左右回流约 5min, 有沉淀析出, 继续回流 2h, 冷却抽滤, 用乙醇和乙醚分别洗涤 2-3 次, 真空干燥, 得黄色产物。m.p. 238-240℃。

以相似方法制得淡黄色邻香草醛异烟酰胺, m.p. 236-238℃。

三. 配合物的合成

香草醛异烟酰胺配合物的合成: 将 1.8mmol H_2L^I 溶于 40ml 热无水乙醇, 加入 10ml 含

0.9mmol 金属醋酸盐的乙醇溶液, 加热搅拌数分钟即有沉淀析出, 继续反应 1.5–2h, 冷却后抽滤, 用乙醇和乙醚分别洗涤 2–3 次, 真空干燥得产物。

合成邻香草醛异烟酰胺配合物, 除加入少量醋酸使溶液呈微酸性外, 与上述合成香草醛异烟酰胺配合物的方法相似。

结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成、溶解性和摩尔电导

配合物中金属元素含量用 ICP 法测定, 碳、氢、氮含量用元素分析仪测定。元素分析结果 (表 1) 表明实测值和计算值一致, 配合物组成可表示为 $M(HL^I)_2 \cdot nH_2O$ [$M(II) = Co, Ni, Cu, Zn$ 和 $Cd, n=0, 2$] 和 $M(HL^{II})_2 \cdot nH_2O$ [$M(II) = Co, Ni, Cu$ 和 $Zn, n=0-3$]。

两系列配合物均难溶于甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙醚、苯、石油醚和水。邻香草醛异烟酰胺的四种配合物可溶于吡啶、DMF 和 DMSO, 而香草醛异烟酰胺的五种配合物只微溶于吡啶、DMF 和 DMSO。

室温下测得邻香草醛异烟酰胺配合物在 DMF 溶液 ($\sim 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$) 中的 Λ_M 在 $17.3 \sim 28.8 Scm^2 mol^{-1}$ 之间, 表明这些配合物在该溶剂中为非电解质^[3]。香草醛异烟酰胺配合物在一般溶剂中较难溶解, 故未测其摩尔电导。

表 1 配合物的物理性质和元素分析结果

Table 1 Physical and Analytical Data of Complexes

complex	colour	found(calcd.)%				μ_{eff} B.M.	Λ_M $Scm^2 mol^{-1}$	decom. temp. °C
		C	H	N	M			
$Co(HL^I)_2 \cdot 2H_2O$	brown	52.55 (52.91)	4.60 (4.44)	12.88 (13.22)	8.98 (9.27)	4.23	—	318
$Ni(HL^I)_2$	orange	55.96 (56.12)	4.15 (4.04)	13.65 (14.02)	9.50 (9.80)	dia	—	345
$Cu(HL^I)_2 \cdot 2H_2O$	yellowish green	52.96 (52.54)	4.07 (4.41)	12.76 (13.13)	9.76 (9.93)	2.06	—	290
$Zn(HL^I)_2 \cdot 2H_2O$	yellow	52.73 (52.39)	4.22 (4.39)	12.72 (13.09)	9.95 (10.18)	dia	—	332
$Cd(HL^I)_2 \cdot 2H_2O$	yellow	48.55 (48.81)	3.97 (4.10)	11.83 (12.20)	16.14 (16.31)	dia	—	285
$Co(HL^{II})_2 \cdot 2H_2O$	brown	52.87 (52.91)	4.69 (4.44)	13.12 (13.22)	9.48 (9.27)	4.57	28.8	330
$Ni(HL^{II})_2$	reddish brown	55.76 (56.12)	4.28 (4.04)	14.35 (14.02)	10.16 (9.80)	dia	17.3	340
$Cu(HL^{II})_2 \cdot 3H_2O$	green	50.98 (51.10)	4.83 (4.59)	12.41 (12.77)	9.31 (9.66)	1.92	23.0	340
$Zn(HL^{II})_2$	orange	55.92 (55.50)	4.16 (3.99)	13.44 (13.87)	10.39 (10.79)	dia	20.2	300

二. 红外光谱

用 KBr 压片在 $4000-400 cm^{-1}$ 范围内测定配体及配合物的红外光谱, 其主要特征吸收频

率列于表 2。两配体在 3224–3200、1680–1665、1620–1590 和 1566–1547 cm^{-1} 的吸收峰可分别归属为 $\nu(\text{NH})$ 、amide I、 $\nu(\text{CN})$ 和 amide II 的谱带, 这表明两配体在固态时以酮式存在^[4]。在 $\text{H}_2\text{L}^{\text{II}}$ 与钴、铜和锌形成的配合物中, amide I 和 amide II 带向低频方向分别移动 8–18 和 6–9 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})_{\text{螯}}$ 向高频方向移动 20–25 cm^{-1} , 表明羰基氧原子和去质子的酚氧原子和金属离子成键。在 $\text{Ni}(\text{HL}^{\text{II}})_2$ 和 $\text{H}_2\text{L}^{\text{I}}$ 的五种配合物中, $\nu(\text{NH})$ 、amide I 和 amide II 带均消失, 在 1518–1500 cm^{-1} 出现 $\nu(\text{NCO}^-)$ 的谱带^[4]表明配体由酮式变为烯醇式以去质子的醇氧原子和金属离子键合。配合物中 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 和 $\nu(\text{NN})$ 与相应配体相比 (表 2) 前者降低 5–25 cm^{-1} , 后者升高 15–35 cm^{-1} , 表明配体中亚氨基氮原子和金属离子配位。配合物中吡啶环的面内和面外变形振动与配体的 (645–655 和 440–435 cm^{-1}) 相比, 未见明显变化, 表明吡啶环氮原子未参与配位。含水配合物在 3500–3400 cm^{-1} 的宽吸收峰为酚羟基和水的 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动, 将含水配合物失水后测其红外光谱, 在 3500 cm^{-1} 左右仍可观察到 $\nu(\text{OH})$ 的伸缩振动带, 表明配合物中有酚羟基存在^[6]。

表 2 化合物的红外光谱和电子光谱数据

Table 2 IR and Electronic Spectral Data of Compounds

compound	IR characteristic bands (cm^{-1})					electronic bands (cm^{-1})			
	amide I	$\nu(\text{C}=\text{N})$	amide II	$\nu(\text{CO})_{\text{螯}}$	$\nu(\text{NN})$	intraligand and C.T.		$d \rightarrow d$	
$\text{H}_2\text{L}^{\text{I}} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1665	1590	1547	1296	1005	37037	28170		
$\text{Co}(\text{HL}^{\text{I}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1572	1512*	1295	1030	35715	27780	16950	
$\text{Ni}(\text{HL}^{\text{I}})_2$	—	1585	1518*	1300	1005	35715	27400	20410	
$\text{Cu}(\text{HL}^{\text{I}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1579	1500*	1300	1005	35715	27400	14925	
$\text{Zn}(\text{HL}^{\text{I}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1585	1500*	1300	1010	35715	27780		
$\text{Cd}(\text{HL}^{\text{I}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1580	1512*	1296	1025	35715	27780		
$\text{H}_2\text{L}^{\text{II}}$	1680*	1620	1566	1280	1000	36300	28200		
$\text{Co}(\text{HL}^{\text{II}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1662	1590	1557	1305	1020	35088	27027	24690	18348 16100
$\text{Ni}(\text{HL}^{\text{II}})_2$	—	1600	1510*	1280	1030	34480	27780	25316	20202
$\text{Cu}(\text{HL}^{\text{II}})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1663	1600	1560	1305	1025	35710	27780	25975	13700
$\text{Zn}(\text{HL}^{\text{II}})_2$	1672	1595	1560	1300	1025	35715	28170	26315	

* $\nu(\text{NCO}^-)$

三、磁矩和电子光谱

磁化率用古埃法测定, 以 $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ 为校样, 反磁化率用 Passcal 常数^[7]校正。配合物电子光谱用石蜡糊法测定。有效磁矩值和光谱数据列于表 2。 $\text{Co}(\text{HL}^{\text{I}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 μ_{eff} 值处在四面体 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物磁矩值范围内^[5]。 $d-d$ 光谱在 16950 cm^{-1} 的谱带可指认为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$, 表明配合物中钴离子呈四面体型。 $\text{Co}(\text{HL}^{\text{II}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在可见区 16000 和 18348 cm^{-1} 的两吸收峰, 可分别指认为 ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 和 ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$ 跃迁, 根据 Lever 的方法^[5]计算 Dq 、 B' 、 β 、 ν_1 和 ν_1/ν_2 的值分别为 850.7 cm^{-1} 、790.7 cm^{-1} 、0.815、753.9 cm^{-1} 和 2.14, 进一步证明配合物中钴呈八面体构型, 配合物的 μ_{eff} 也和文献^[4]报道的八面体 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物的磁矩值一致。两种镍配合物 $d-d$ 光谱在 20200–20410 cm^{-1} 有一宽谱带, 与文献^[5]中平面正方形镍配合物光谱相似, 两配合物均呈抗磁性, 则进一步证明为平面正方形配合物。 $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{II}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 14925 cm^{-1} 有一不对称吸收峰, 其 $\mu_{\text{eff}} = 2.06\text{B.M.}$, 根据文献^[6]推测该配合物为变形四面体。 $\text{Cu}(\text{HL}^{\text{II}})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 μ_{eff} 为 1.92B.M., 其电子光谱在 13700 cm^{-1} 有一宽吸收带, 这与文献^[7]报道的变形八

面体铜配合物的光谱相似, 结合红外光谱信息, 表明该配合物可能呈变形八面体。

四. 热稳定性

用显微熔点法测得两配体熔点在 236~240℃ 之间, DTA 结果表明两配体在其熔点有一明显吸热峰, 温度升高, H_2L^I 和 H_2L^{II} 分别在 282 和 298℃ 出现第一个放热峰, 温度继续升高在 395~536℃ 出现 2~3 个放热峰。未测出配合物熔点。含水配合物 DTA 曲线上在 75~105℃ 有一吸热峰, 且伴有失重, 鉴于失水温度较低, 所含水应为非配位水, 从 DTA 曲线上可以看出, 配合物分解温度(表 1) 比相应配体高, 说明其热稳性高于配体。

此外, X-射线粉末衍射分析结果表明, 所合成的配合物系新的物种, 不是所含相应组分的混合物。

参 考 文 献

- [1] Srivastava, K.N., Das, S., Lal, R.A., *Indian J. Chem.*, **25A**, 85(1986).
- [2] Rao, T.R. et al., *J. Less-Comm Chem.*, **115**, 325(1986).
- [3] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [4] Singh, B., Singh, R.N., Aggarwal, R.C., *Polyhedron*, **4**, 401(1985).
- [5] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, New York, Elsevier, 1984.
- [6] Sacconi, L., Ciampolini, M., *J. Chem. Soc.*, 276(1964).
- [7] Kondo, M., Kubo, M., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1558(1958).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF VANILLIN ISONICOTINOYL HYDRAZONE WITH Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) AND Cd(II)

Wang Mingxiong Deng Hanqin Lou Zhaowen

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062)

Complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) with vanillin isonicotinoyl hydrazone and *o*-vanillin isonicotinoyl hydrazone have been prepared and characterized by elemental analyses, IR spectra, molar conductance, magnetic measurements, electronic absorption spectra, powder X-ray diffraction and differential thermal analyses. The bonding and stereochemistry of the complexes are discussed.

Keywords: vanillin *o*-vanillin isonicotinic hydrazide Schiff base complex