钴希夫碱配合物的合成及其氧合机制的研究

I.配合物及其氧加合物的合成和表征

韩志坚 周 洪 陈汉文 戴 寰

(南京大学化学系,南京 210008)

本文合成了一系列以水杨醛或萘酚醛同多胺缩合的四齿(N₂O₂)或五齿(N₃O₂)希夫碱为配体的钴希夫 碱配合物及它们的氧加合物,用元素分析、红外光谱、磁化率以及 ESR 谱进行了表征,在续篇中将继续 讨论配合物的吸氧行为和氧合机制。

关键词: 希夫碱 配合物 钴 分子氧加合物

具有载氧性能的钴希夫碱配合物的研究是配位化学的一个重要方面,这是因为这类配合物具有类似于生物氧载体的性质。目前研究得较多的有两类化合物:一类是 Cosalen · BO₂ 及 其(CosalenB)₂O₂ (B=py、DMF和 DMSO)^(1,2),另一类是 Cosalditn^(3,4),它们的共同点是配位原子 N₂O₂ 或 N₃O₂ 处于同一平面上,而对于非平面型的 N₂O₂ 类钴希夫碱配合物的研究则很少,短链的五齿配体(N₃O₂)配合物的报道更少。

为了搞清钴希夫碱配合物的氧合机制,我们合成了以丙二胺和二乙三胺与酚醛缩合形成的希夫碱为配体(N₂O₂ 与 N₃O₂ 型)的一系列钴配合物,制得了一些氧加合物,并进行了吸氧动力学的研究。

实验部分

一.配体的合成:

1.H₂saltn [双(2-羟基苯次甲基)缩丙二胺]:

40 mmol 水杨醛溶于 50ml 乙醇中,加入 20mmol 1,3-丙二胺,加热搅拌回流 1h,冷却静置,得黄色针状晶体,抽滤,干燥,产物熔点为 54℃。

2.H2naptn [双(2-羟基萘次甲基)缩丙二胺]:

3.5 g (20mmol)β-萘酚醛溶于 100ml 95%乙醇中,加热溶解,边搅拌边加入含 0.86ml (10mmol) 1, 3-丙二胺的乙醇溶液 15ml,片刻即有黄色沉淀析出,继续回流 1h,冷却,抽滤,用 30ml 乙醇洗二次,干燥后得亮黄色片状晶体,熔点 213~215℃。

3.H₂napmen [双(2-羟基萘次甲基)缩异丙二胺]和 H₂napdien [双(2-羟基萘次甲基)缩二乙 三胺]:

用 1, 2-丙二胺和二乙三胺分别替代 1, 3-丙二胺, 同上操作, 都得到黄色固体粉末, 熔 点分别为 184~185℃和 153℃。

二.配合物的合成:

本文于1991 年7月14日收到.

全部钻配合物的合成均在 N₂ 的保护下进行。

Cosaltn, 1: 3.0g(11mmol) H₂saltn 溶于 60ml 正丙醇中,加入 0.9g (22mmol) NaOH, 加热回流,向体系中加入含 2.6g (11mmol) CoCl₂•6H₂O 的热正丙醇溶液 30ml,溶液中逐 渐产生深红色沉淀,继续回流 2h,冷却,抽滤,用 10ml 丙醇洗二次,20ml 水洗二次,抽 干,真空干燥过夜,产物为深红色微晶。

Conaptn • 2HCl, 2、Conaptn • HBr, 3、Conaptn • HI, 4: 3.82g(10mmol) H₂naptn 溶 于 180 ml 95%乙醇中,加热回流,边搅拌边加入溶有 10mmol CoX₂ • 6H₂O (X=Cl、Br、 I)的热乙醇溶液 30ml,反应瓶中浊液颜色由蓝绿、经灰绿、棕色到红棕色,回流 2h,使反应 完全,冷却、抽滤,用乙醇洗涤沉淀数次,至滤出液澄清,抽干,置真空干燥器内过夜,所 得产物颜色从 Conaptn • 2HCl、Conaptn • HBr 到 Conaptn • HI 依次由棕红到暗红加深,产 物均为粉末状固体。

Conapmen, 5 和 Conapdien • HAc, 6: 分别用 H₂napmen 和 CoCl₂ • 6H₂O 在乙醇介质 中、H₂napdien 和 Co(Ac)₂ • 4H₂O 在甲醇介质中同上操作,分别得到猩红色及棕色粉末。

Conaptn · CHCl₃, 7: 5 mmol Conaptn · L(L=2HCl、HBr 或 HI)放入烧瓶内,加入 120ml CHCl₃,搅拌,加热回流 2h,冷却,抽滤,用少量 CHCl₃洗二次,抽干置干燥器内过 夜,产物棕红色粉末。

Cosaltn · O₂, 8: 0.5 g Cosaltn 溶入 5ml CHCl₃ 中,通O₂,同时振荡,红色的 Cosaltn 逐 渐溶解,呈暗绿色溶液,使溶液暴露在空气中让溶剂自然挥发,5h 后过滤出深绿色微晶产物。

Conaptn · CHCl₃ · O₂, 9: 1g Conaptn · L(L=2HCl、HBr 或 HI)溶入 20 ml CHCl₃ 中, 通 O₂, 同时搅拌或振荡, 红色的 Conaptn · L 逐步溶解, 溶液由棕色变为墨绿色, 继续 置于氧气氛中,即有墨绿色沉淀析出, 放置 5h, 待大部分 CHCl₃ 挥发掉, 过滤, 干燥, 得到 墨绿色粉末状固体产物。

Conaptn • py • O₂, 10: 钴配合物在吡啶中吸氧产物的溶解度很大,可取 1g 钴配合物溶 入 5 ml py 中,很快吸氧,溶液呈棕色,放置一天,挥发掉大部分溶剂后,过滤出沉淀,干燥,得到粉末状固体产物,呈棕褐色。

(Conapmen · DMSO)₂ · O₂, 11、(Conaptn · DMA)₂ · O₂, 12、(Conaptn · DMF)₂ · O₂, 13、(Conaptn · DMSO)₂ · O₂, 14、(Cosaltn · DMF)₂ · O₂, 15和 Conapdien · DMF · O₂, 16: 分别用对应的钴配合物及溶剂,按照上面类似的方法制备。 三.测试:

C、H、N含量用 Perkin Elmer 240C 元素分析仪测定, 红外光谱用 Nicolet-170XFT 及 Shimadzu IR-440 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, ESR 谱用 JEOL-FEIXG 型电子顺磁共振 谱仪测量,金属含量按《矿石及有色金属分析法》中标准分析方法测定,差热分析用 LCT-1 型微量差热-热重分析仪测试。

结果与讨论

一.化合物组成:

配合物元素分析数据见表 1。

number	compound	% found.			% calcd.					
		С	Н	N	M	С	Н	N	М	μ _{cff} / B .M
1	Co saltn	60.84	4.79	8.33		60.18	4.75	8.26		4.53
2	Co naptn • 2HCl	58.98	3.91	5.14	11.20	58.62	4.33	5.47	11.50	4.83
3	Co naptn • HBr	56.92	3.79	5.24	11.50	57.71	4.07	5.39	11.33	4.61
4	Co naptn • HI	52.63	3.53	5.08	10.50	52.93	3.88	4.94	10.39	4.71
5	Co naptn • CHCl ₃	55.65	3.55	5.16	10.30	55.89	3.79	5.01	10.55	4.82
6	Co napmen	69.16	4.50	6.43	13.40	68.34	4.59	6.38	13.41	2.37
7	Co napdien • HAc	63.36	4.74	8.30	11.20	63.64	5.15	7.95	11.15	2.95
8	Co saltn • O ₂	54.90	4.59	7.46	15.80	55.00	4.34	7.54	15.87	1.61
9	Co naptn • CHCl ₃ • O ₂	52.56	3.53	5.10	10.00	52.86	3.58	4.74	9.98	2,02
10	Conaptn • py • O ₂	64.88	4.43	7.70	10.30	65.49	4.58	7.64	10.62	1.58
11	[Co napmen • DMSO) ₂ O ₂	60.22	4.98	5.42	11.00	60.78	4.91	5.25	11.05	0.80
12	$(Co naptn \cdot DMA)_2O_2$	64.19	5.28	7.65	10.90	64.20	5.39	7.75	10.86	0
13	(Co naptn • DMF) $_2O_2$	63.87	5.06	7.45	11.10	63.63	5.15	7.95	11.15	0
14	(Co naptn • DMSO) ₂ O ₂	60.95	4.96	5.63	10.90	60.78	4.91	5.25	11.05	0
15	$(Co saltn \cdot DMF)_2O_2$	56.80	5.59	9.45	13.70	56.08	5.41	9.81	13.76	0.91
16	Conapdien • DMF • O ₂	61.41	4.31	9.29	9.90	60.73	4.74	9.77	10.28	

表1 配合物的元素分析数据和磁化率

Table 1 Analytical Data and Magnetic Susceptibilities for the Complexe

二.红外光谱:

一些希夫碱配体、配合物及氧加合物的主要红外吸收峰列于表 2。

表 2 化合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data for Schiff Base and Its Complexes

compound assignment	V _{C=N}	ν _{C=C}	^у с-о	^v с-н	^у м–о	^v m−n	vo–o
H ₂ saltn	1635	1610 1575	1210	750			
H ₂ naptn	1640	1621 1541	1208	740			
H ₂ napmen	1626	1616 1540	1212	745			
H ₂ napdien '	1636	1541	1213	745			
Cosaltn	1620	1540	1195	760	458	400	
Co naptn • 2HCl	1620	1602 1547	1196	746	430	380	
Co napin • HBr	1620	1602 1550	1195	745	432	378	
Co naptn • HI	1620	1602 1550	1198	748	433	380	
Co naptn • CHCl ₃	1622	1608 1556	1198	752	436	380	
Co napmen	1618	1600 1532	1200	740	432	380	
Co napdien HAc	1620	1540	1198	748	442	385	
Co saltn O ₂	1625	1536	1198	752	467	398	1151
Conaptn • CHCl ₃ • O ₂	1620	1542	1192	750	432	385	1211
Co naptn • py • O_2	1618	1604 1544	1196	748	430	380	1216
(Co napmen • DMSO) ₂ O ₂	1620	1540	1196	746	438	380	920
$(Co napin \cdot DMA)_2O_2$	1620	1540	1182	748	430	378	906 1211
$(Co naptn \cdot DMF)_2O_2$	1622	1619 1540	1182	752	430	378	910 1210
(Co naptn • $DMSO)_2O_2$	1620	1540	1184	752	430	380	908 1212
$(Co \ saltn \cdot DMF)_2O_2$	1625	1536	1200	759	467	395	900

在 1650~1500 cm⁻¹ 双键区域内,显示了希夫碱配体和它们的配合物的特征吸收峰。在 1640~1630cm⁻¹ 附近的吸收峰,标识为自由配体的 C=N 键伸缩振动峰⁽⁵⁾,在配合物中, $\nu_{C=N}$ 发生了位移,出现在 1620cm⁻¹ 左右。芳环衍生物的 C=C 伸缩振动吸收带出现在 1620~1580cm⁻¹ 和 1550~1505cm⁻¹ 区域内⁽⁶⁾,因而 1610 和 1540cm⁻¹ 附近的吸收指认为

 $\nu_{c=c}$ 伸缩振动峰, $\nu_{c=c}$ 和 $\nu_{c=N}$ 振动吸收频率相近,故而在 1620 cm^{-1} 左右有时出现重叠、肩峰或双峰。

配体中出现而在配合物中消失的 1290cm⁻¹ 附近的吸收峰为 δ_{OH} 的弯曲振动吸收,由于配体酚羟基的 H 可与 C=N 键的 N 形成氢键,在 3600cm⁻¹ 附近无特征的 O-H 伸缩振动吸收,在 1200cm⁻¹ 左右的吸收标识为 v_{C-O} 伸缩振动吸收,在 750cm⁻¹ 左右的吸收标识为 δ_{C-H} 环面外弯曲振动吸收。

对于希夫碱四齿(N₂O₂)配体形成的配合物, C=N 键能量的变化可视为配位方式的重要判据。若配体以阴离子方式通过 N 和 O 原子参加配位,则配合物的 $v_{C=N}$ 伸缩振动吸收频率将比配体的 $v_{C=N}$ 下降 20cm⁻¹ 左右;若配体以中性分子方式仅用 N 原子参加配位,则形成的配合物的 $v_{C=N}$ 反而会上升 5~10cm⁻¹^[7]。由于配合物中 v_{O-H} 的消失, $v_{C=N}$ 和 v_{C-O} 的下降,因而配体是以 N₂O₂ 形式与中心金属离子配位的。

在 430cm⁻¹ 和 380cm⁻¹ 处的弱吸收峰,分别标识为 Co-O 键和 Co-N 键的伸缩振动吸收 峰。

配位氧的 v_{O-O} 的标识: 萘环取代的钴配合物在 py 和 CHCl₃ 中得到的氧加合物为 1:1 (Co / O₂) 型, 红外光谱显示在 1210cm⁻¹ 附近有吸收峰,可标识为 v_{O-O} ,相同的配合物在 DMA、DMF 或 DMSO 中的吸氧产物为 2:1 (Co / O₂) 型。它们在 910cm⁻¹ 左右增加一个 吸收峰,可标识为 v_{O-O} ,同时在 1210cm⁻¹ 左右有一弱吸收,这是少量 1:1 型氧加合物混入 的结果。

气态分子氧是非红外活性的,由拉曼光谱可知, v_{O-O} 为1580cm⁻¹,超氧阴离子 (O₂) 在 1145cm⁻¹ 有特征吸收,Co salen 体系的1:1型氧加合物的 v_{O-O} 均在1150cm⁻¹ 左右。由表2 可知,Co saltn · O₂比 Co saltn 在 1151cm⁻¹ 处增加一个肩峰,但在 Conaptn · L 的吸氧产物 中,1:1型的 v_{O-O} 出现在1210cm⁻¹ 附近,比1150cm⁻¹ 大了约 60cm⁻¹,表明萘环取代的配合 物对 O₂的活化能力不如苯环取代的钴配合物,O-O 键参数的变化,说明1:1型氧加合物是 以超氧阴离子形式与 Co (II) 配合物成键的。2:1型氧加合物中 Co-O₂-Co 的结构应为错

Co-O开式(O-Co),其O-O键振动应有一定程度的红外活性,因而我们把在 910 cm^{-1} 处

出现的红外吸收峰指认为2:1型氧加合物的过氧键的伸缩振动吸收。

为排除碱基的引入而产生的红外吸收的干扰,以 DMA、DMF 和 DMSO 的红外谱图作 对比、结果表明, DMA 和 DMF 在 910 ± 50 cm⁻¹ 范围内无红外吸收, DMSO 则在 930 cm⁻¹ 有一弱吸收。

三.ESR 测量:

钴希夫碱配合物室温下在一些极性的非质子传递溶剂中吸氧后,产物的 ESR 信号显示八 重峰,表明存在单核的钴氧加合物 Co-O₂^[8],表 3 中列出了一些配合物在室温下的 g_{iso} 和 a_{iso} 以及各向异性的 g 值和 a 值. ⁵⁹Co 具有很小的 a 值(~10G),意味着钴配合物吸氧后未偶 电子密度不在 Co 中心上,而是留在氧分子中。

compound	solvent	8 _{iso}	811	8⊥.	a _{iso}	<i>a</i> ₁₁	a_``
Co naptn • L	DMA	2.000	2.003	1.999	9.0	14.5	6.3
	DMF	2.000	2.005	1.999	9.0	15.0	6.0
(L = 2HCl)	DMSO	2.001	2.005	1.999	9.0	14.9	6.1
	CHCl ₃	2.001	2.005	1.999	9.0	15.0	6.0
	to l	1.985			9.0		
Co saltn	CHCl ₃	2.002	2.004	1.998	10.1	11.0	7.9
Co napdien • HAc	CHCl ₃	2.000			8.9		

表 3 配合物的 ESR 数据 Table 3 ESR Data for the Complexes

* approximation formula: $g_{11} = g_1 \quad g_{\perp} = \frac{1}{2}(g_2 + g_3)$

* *
$$g_{\perp} = \frac{1}{2}(3g_{iso} - g_{1i}) \quad a_{\perp} = \frac{1}{2}(3a_{iso} - a_{1i})$$

四.结构:

根据化合物的组成、磁化率(见表1)和红外光谱分析等等,推测了配合物的几何构型。

1.Co napmen 与 Cosalen 一样, 是低自旋平面型 N_2O_2 四配位的钴配合物, 电子构型为 d_{xy}^2 , d_{yz}^2 , d_{xy}^2 , d_{yz}^0 .

2.用丙二胺替代乙二胺后,链增长,可转动,因而 Cosaltn 具有准四面体构型, 电子构型 为(t₂)³(e)⁴.

3.再用萘环取代苯环,由于电子在环上离域增大,形成的配合物已不同于 Co saltn,如果用 CoCl₂•6H₂O 来制备钴配合物时,得到 Co naptn • 2HCl,而用 CoX₂•6H₂O (X = Br、I) 合成时,得到 Co naptn • HX。

表 4 配合物的差热分析结果

Compound	thermolysis temperature C	peak temperature C	heat effect
Co naptn • 2HCl	320~352	331~333	exothermal
Co naptn • HBr	320~350	331~333	exothermal
Co naptn • HI	320~349	331~332	exothermal
Co naptn • CHCl ₃	320~355	331~332	exothermal

Table 4 DTA Data for the Complexes

配合物 Conaptn · L (L=2HCl、HBr 或 HI)中的 L 应是键合的,它们在远红外光谱 340~300cm⁻¹ 范围内出现了对应的 M-X 吸收峰,由差热分析结果也可以看出,失去 L 的温度均在 300℃以上,结合磁化率测定值,根据 d 轨道在配体场中的分裂情况,可推测 Conaptn · 2HCl 为高自旋的八面体构型,Conaptn · HX(X=Br、I)为三角锥形构型,具有 d_{xy}^2 , d_{yz}^2 , d_{xy}^1 , d_{z}^1 电子构型,这说明稠环芳烃取代苯环后,有利于形成五、六配位的配合物,单齿配体 L 的大小,决定了它们是五配位或是六配位 ⁽¹⁰⁾。

4.短链五齿配体由于其强制构型,使它的五个原子 N_3O_2 不能同时配位在一个中心原子. 文献报道⁽⁹⁾, Co saldien 中,配体以 2 个 N 和 2 个 O 与 Co 核配位,所以考虑 Co saldien • HAc 以及 Co napdien • HAc 为畸变的四方锥构型.

5.关于氧加合物的构型,将在本文的续篇中再作讨论。

参考文献

- [1] Costa, G. et al., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6,191(1970).
- [2] Floriaini, C., Calderazzo, F., J. Chem. Soc.(A), 946(1969).
- [3] Fritz, H.P., Gretner, W., Inorg, Nucl. Chem. Letters, 3, 141(1967).
- [4] Calvin, M., Barkelew, C., J. A. C. S., 68, 2267(1946). Calvin, M., Bailes, R.H., *ibid*, 69, 1886(1947).
- [5] Edmondson, S.R., Cloeman, W.M., Taylor. L.T., Inorg. Chem., 12, 1191(1973).
- [6] 王绪明译, 红外光谱分析 100 例, 科学出版社, (1984).
- [7] McAuliffe, C.A., McCullough, F.P., Parrott, M.J., Rice, C.A., Sayle, B.J., J.C.S., Dalton, 1762(1977).
- [8] Koda, S., Misono, A., Uchida, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 43,3143(1970).

[9] Edmondson, S.R., Wiswander, R.H., Taylor, Z.T., J. Coord. Chem., 7, 113(1977).

[10] 游效曾编,结构分析导论,科学出版社,(1980).

STUDIES ON SYNTHESIS AND OXYGENATION

MECHANISM OF COBALT SCHIFF BASE COMPLEXES

I. SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF

COMPLEXES AND THEIR CARRYING OXYGEN ADDUCTS

Han Zhijian Zhou Hong Chen Hanwen Dai Huan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

A series of cobalt (II) complexes of non-planner tetra-dentate(N_2O_2) or penta-dentate (N_3O_2) Schiff-base ligands derived from salicylaldehyde or naphthylaldehyde and polyamine, and their oxygen adducts have been synthesized. These complexes and their oxygen adducts were characterized by elemental analysis, IR spectra, magnetic susceptibility and ESR measurement. The behavior and mechanism of the oxygenation of complexes will be discussed further.

Keywords: Schiff base complex cobait molecular oxygen adduct