

镍(II)、钴(II)、铅(II)和银(I) 与 2, 5-噻吩二甲醛希夫碱配合物的合成及研究

仲维清* 韩志坚 张文昭 余宝源 戴 襄

(南京大学化学系, 南京 210008)

以 2,5-噻吩二甲醛与一系列对位取代的邻氨基苯酚($o\text{-NH}_2\text{-}p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{R} = \text{-C}(\text{CH}_3)_3$, -H , -Cl , -NO_2), 经缩合所得到的希夫碱为配体, 合成了 Ni(II)、Co(II)、Pb(II)和 Ag(I)的配合物, 通过元素分析、差热-热重分析、摩尔电导、磁化率、红外和紫外-可见光谱以及乙醇溶液中 Pb(II)配合物表观稳定常数的测定, 研究了配合物的组成、结构和性质。

关键词: 2,5-噻吩二甲醛 希夫碱配合物 镍 钴 铅 银

前文⁽¹⁾合成了由 2, 5-噻吩二甲醛和对位取代的邻氨基苯酚经缩合形成的希夫碱为配体, 与 Cu(II)形成的配合物, 这些配合物随配体上取代基 R 不同, 其组成、配位方式、结构及其稳定性也不同。为进一步研究这类配体及其配合物的性质, 本文合成并表征了 Ni(II)、Co(II)、Pb(II)和 Ag(I)与这类配体所形成的配合物。

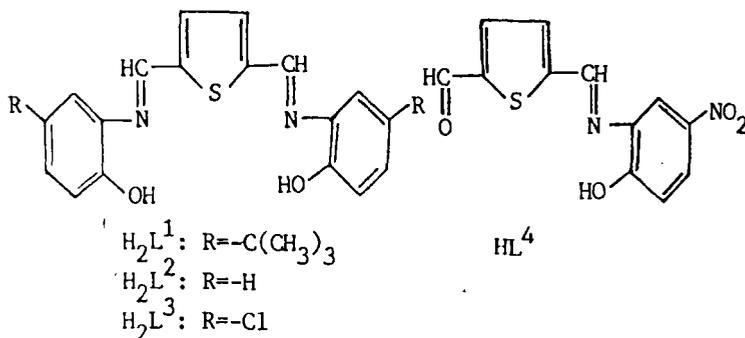
实验部分

一. 试剂

邻-氨基-对-特丁基苯酚、邻-氨基-对-氯苯酚、邻-氨基-对-硝基苯酚和 2, 5-噻吩二甲醛按文献^(2,3)方法合成, 其余试剂均为化学纯或分析纯试剂。

二. 配体的合成

H_2L^1 、 H_2L^2 、 H_2L^3 和 HL^4 的合成见前文⁽¹⁾。



本文于1991年7月14日收到。

* 现在上海第二军医大学药理学系。

三.配合物的合成

1. $\text{NiL}^1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 称取配体 H_2L^1 0.44g (1 mmol) 溶于 20ml 乙醇中, 向其中加入含有 0.60g (2mmol) 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 20ml, 加热回流 2h 后, 向其中加入 0.5ml $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH 溶液, 溶液立即由黄绿色转为红棕色并析出深棕色沉淀, 继续搅拌, 反应 3h, 冷却、过滤, 用少量水和乙醇洗涤沉淀, 真空干燥。 $\text{NiL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiL}^4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按类似方法合成。

2. $\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 称取配体 H_2L^2 0.32g (1 mmol) 溶于 20ml 丙酮中, 加热至沸并搅拌, 向其中加入含 0.50g (2mmol) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 20ml, 逐渐生成棕红色沉淀, 回流反应 4h, 冷却、过滤, 用少量水和丙酮洗涤沉淀, 真空干燥。

3. $\text{CoL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 称取 H_2L^1 0.44g 溶于 20ml 乙醇中, 微热, 加入 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH 溶液 1ml, 溶液立即由黄色转为红棕色, 通入 N_2 保护, 向其中加入含有 0.50g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 20ml, 立即有红棕色沉淀生成, 搅拌反应 4h, 过滤, 用少量水和乙醇洗涤沉淀, 真空干燥, $\text{CoL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoL}^4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按类似方法合成。

4. $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 称取配体 H_2L^2 0.32g 溶于 20ml 丙酮中, 加热并搅拌, 通入 N_2 保护, 向其中加入 0.50g 的 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 20ml, 逐渐析出棕红色沉淀, 反应 4h, 过滤, 用少量水和丙酮洗涤沉淀, 真空干燥。

5. PbL^1 : 称取 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.76g 溶于 20ml 水中, 微热, 加入 0.44g 配体 H_2L^1 的乙醇溶液 20ml, 立即出现红棕色沉淀, 搅拌反应 4h, 过滤, 用少量水和乙醇洗涤沉淀, 真空干燥。 PbL^2 、 $\text{PbL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{L}^4)_2$ 按类似方法合成。

6. $\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{NO}_3$: 称取 AgNO_3 0.34g 溶于 15ml 甲醇中, 冰-水浴冷却, 搅拌, 向其中滴加含配体 H_2L^1 0.44g 的丙酮溶液 15ml, 反应 1h, 逐渐析出黄色沉淀, 再在室温下反应 0.5h, 立即过滤, 用少量甲醇洗涤沉淀, 真空干燥。 $\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{L}^2)\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}(\text{HL}^3)$ 、 $\text{Ag}(\text{HL}^4)\text{NO}_3$ 按类似方法合成。

四.测试

C、H、N 含量用 PERKIN ELMER 240C 元素分析仪测定, Ni、Co 用分光光度法测定, Pb、Ag 用 RL-PLASMA200 ICP 等离子发射光谱仪测定, 差热-热重分析用 LCT-1 型微量差热-热重分析仪测定, 摩尔电导用 DDS-11 型电导仪测定, 红外光谱用 NICOLET-170 SXFI 红外光谱仪测定, 磁化率用 CTP-F82 法拉弟磁天平测定, 紫外-可见光谱用 SHIMADZU UV-240 紫外-可见分光光度计测定, 表观稳定常数, 用等摩尔系列法在 721 型分光光度计上测得。

结果与讨论

一.配合物的元素分析

配合物的元素分析结果见表 1。

二.差热-热重分析

配合物的含水情况为差热-热重分析所确证, 数据列于表 2。从失水温度看, 配合物中所含的水基本是以配位水的形式存在。结合红外吸收峰可见, 在 $880 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 范围内均可指认出配位水的特征吸收峰^[6]。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Analytical Data for the Complexes

compound	color	% found				% calcd.			
		C	H	N	M	C	H	N	M
NiL ¹ · 3H ₂ O	deep brown	57.73	6.16	5.11	11.34	57.25	6.30	5.08	10.76
NiL ² (Ac) ₂ · 3H ₂ O	brown	43.21	3.85	4.53	19.39	43.32	3.93	4.59	19.25
NiL ³ · 3H ₂ O	reddish brown	43.07	2.55	5.64	11.36	43.06	2.82	5.58	11.69
NiL ⁴ NO ₃ · H ₂ O	brownish-yellow	36.72	2.24	9.94	14.74	36.40	2.20	10.15	14.18
CoL ¹ · 2H ₂ O	reddish brown	59.63	6.14	5.10	10.93	59.18	6.13	5.31	11.17
Co ₂ L ² (Ac) ₂ · 2H ₂ O	reddish brown	44.47	3.64	4.78	19.77	44.64	3.75	4.73	19.90
CoL ³ · 3H ₂ O	reddish brown	43.55	3.25	5.18	11.37	43.04	3.22	5.58	11.73
CoL ⁴ Cl · 2H ₂ O	brown	35.23	2.21	7.40	16.00	35.52	2.74	7.58	15.94
PbL ¹	reddish brown	48.86	4.19	4.54	32.41	48.80	4.42	4.38	32.38
PbL ²	reddish brown	40.22	2.00	5.10	39.17	40.98	2.30	5.31	39.27
PbL ³ · 3H ₂ O	reddish orange	33.43	2.24	4.99	32.38	33.23	2.48	4.39	31.85
Pb(L ⁴) ₂	reddish brown	38.46	1.55	7.08	28.28	38.04	1.87	7.40	27.84
Ag(H ₂ L ¹)NO ₃	yellow	50.99	4.71	6.90	17.21	51.05	5.03	6.98	17.33
Ag ₂ (H ₂ L ²)(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	orange-yellow	30.85	2.24	7.67	30.95	30.95	2.31	8.03	30.91
Ag(HL ³)	yellowish brown	44.03	2.29	5.50		43.39	2.23	5.62	20.90
Ag(HL ⁴)NO ₃	brownish-black	31.41	1.96	9.48	23.89	32.30	1.81	9.41	24.18

表 2 配合物的差热-热重、摩尔电导数据

Table 2 Data of TG-DTA and Molar Conductivity for Complexes

compound	dehydration temperature °C	loss of weigh found %	water content		heat effect	molar conductivity
			calcd.	%		
NiL ¹ · 3H ₂ O	142	10.20		9.91	endothermal	12.2
NiL ² (Ac) ₂ · 3H ₂ O	127	8.67		8.86	endothermal	8.4
NiL ³ · 3H ₂ O	125	9.96		10.77	endothermal	7.1
NiL ⁴ NO ₃ · H ₂ O	112	4.50		4.35	endothermal	7.5
CoL ¹ · 2H ₂ O	140	7.46		6.83	endothermal	45.4
Co ₂ L ² (Ac) ₂ · 2H ₂ O	132	5.95		6.06	endothermal	30.1
CoL ³ · 3H ₂ O	121	10.50		10.76	endothermal	4.7
CoL ⁴ Cl · 2H ₂ O	121	9.00		8.88	endothermal	10.4
Ag(H ₂ L ¹)NO ₃						70.8
Ag ₂ (H ₂ L ²)(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	105	4.97		5.16	endothermal	125.8
Ag(HL ³)						10.8
Ag(HL ⁴)NO ₃						83.7

No data of the complex of Pb were obtained because of the extreme small solubility.

三. 配合物的电导率

电导率的测定用重新除水蒸馏过的 DMF 作溶剂。从表 2 可知, 除 Ag₂(H₂L²)NO₃ · 2H₂O 为 2:1 型, Ag(H₂L¹)NO₃ 和 Ag(HL⁴)NO₃ 为 1:1 型配合物外, 其他都是分子型配合物⁽⁴⁾, 这与这些配合物在水及一些常用有机溶剂中溶解度较小相一致。

四. 红外光谱

配合物的主要红外吸收峰列于表 3 中。希夫碱配体 HL⁴ 在 1674cm⁻¹ 出现的强吸收峰归属于未被缩合的甲酰基的 ν_{C=O} 伸缩振动吸收, 在 Pb(II) 和 Ag(I) 的配合物中, 该吸收峰分别降到 1660 和 1661cm⁻¹, 同时在 894cm⁻¹ 附近出现的 δ_{C(O)H} 的弯曲振动吸收峰向高波数方向移动, 表明该甲酰基上的酰氧原子参与了配位⁽⁵⁾。在 305 和 407cm⁻¹ 出现的弱吸收峰分别归属

于 Pb(II) 和 Ag(I) 与酰氧原子的 M-O 伸缩振动吸收^(5,6)。

表 3 化合物的红外光谱数据

Table 3 IR Data for Schiff Base and Its Complexes

compound	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O}	δ_{C-H}	ν_{C-S}	δ_{CCO}	ν_{M-O}	ν_{M-N}	ν_{M-S}
H ₂ L ¹		1613	1282	815	636				
NiL ¹ · 3H ₂ O		1610	1276	828	636		509	363	
CoL ¹ · 2H ₂ O		1601	1280	832	656		495	370	
PbL ¹		1602	1259	825	634		467	369	
Ag(H ₂ L ¹)NO ₃		1606	1288	820	636			360	
H ₂ L ²		1617	1292	808	667				
Ni ₂ L ² (Ac) ₂ · 3H ₂ O		1575	1286	830	677		481 437	371	
Co ₂ L ² (Ac) ₂ · 2H ₂ O		1576	1282	827	670		477 426	363	
PbL ²		1589	1274	822	660		466	340	
Ag ₂ (H ₂ L ²)(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O		1620	1283	818	670		450	340	
H ₂ L ³		1613	1284	812	663				
NiL ³ · 3H ₂ O		1613	1274	812	665		462	364	
CoL ³ · 3H ₂ O		1610	1282	810	670		460	366	
PbL ³ · 3H ₂ O		1588	1266	811	662		469	357	
Ag(HL ³)		1618	1282	819	668			355	
HL ⁴	1674	1620*	1297	894 809	635	507			
NiL ⁴ NO ₃ · H ₂ O	1671	1598	1289	905 821	655	505	490 438	390	220
*CoL ⁴ Cl · 2H ₂ O	1673	1598	1287	895 850	650	505	424	390	218
Pb(L ⁴) ₂	1660	1595	1274	900 830	664	502	425 305	375	
Ag(HL ⁴)NO ₃	1661	1620		895 815	653	514	407	362	194

* The absorption peak at 339cm⁻¹ is assigned to stretching vibration absorption of ν_{Co-Cl} .

在 1620~1610cm⁻¹ 区域内的强吸收峰, 标识为自由配体的 C=N 双键伸缩振动吸收峰, 在配合物中大多数都不同程度地下降了, 表明配体以阴离子形式通过“NO”与金属离子配位, 但在一些 Ag(I) 配合物中 $\nu_{C=N}$ 不变或有所升高, 表明配体是以中性分子仅通过 N 原子配位^(6,7)。配合物在 830cm⁻¹ 附近出现的 N=C-H 的 δ_{C-H} 弯曲振动吸收峰与配体相比, 都不程度地向高波数方向移动亦说明了这一点。

在 1280~1290cm⁻¹ 的吸收峰为酰氧键的 ν_{C-O} 伸缩振动吸收峰, 在配合物中向低波数方向移动, 表明酰氧原子参与了配位。

在 630~670cm⁻¹ 出现的吸收峰为噻吩核的 ν_{C-S} 伸缩振动吸收峰, 在配体 H₂L¹、H₂L² 和 H₂L³ 的配合物中几乎不变, 但在 NiL⁴NO₃ · H₂O、CoL⁴Cl · 2H₂O 和 Ag(HL⁴)NO₃ 中分别下降了 10、15 和 12cm⁻¹, 表明在这三个配合物中噻吩 S 原子参与了配位⁽⁸⁾, 这三个配合物的远红外光谱分别在 220、218 和 194cm⁻¹ 出现 M-S 的弱伸缩振动吸收峰^(7,8)。

在 420~510 和 355~400cm⁻¹ 范围内出现的吸收峰分别归属于 M-O(酰氧)和 M-N 的伸缩振动^(6,7)。

配合物 Ni₂L²(Ac)₂ · 3H₂O 和 Co₂L²(Ac)₂ · 2H₂O 分别在 1420 和 1423cm⁻¹ 出现 CH₃COO⁻ 的 $\nu_{S(COO)}$ 伸缩振动吸收峰, 而 $\nu_{as(COO)}$ 伸缩振动吸收峰在 1576cm⁻¹ 与其他双键特征吸收峰相重叠, 两个峰之间的间隔分别为 156 和 153cm⁻¹, 表明 Ac⁻ 是以双齿桥联的方式与分子中的两个金属离子配位⁽⁶⁾。

五. 磁化率

在室温下测得的配合物的磁化率列于表4中,其值为每个金属离子的 μ_{eff} 。Ni(II)配合物的磁化率在2.86~3.13 B.M. 范围内,表明Ni(II)配合物取八面体构型⁽⁹⁾。

$\text{Co}_2\text{L}^2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoL}^4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的磁化率分别为4.80、4.96和4.15 B.M.,表明这些配合物取高自旋八面体构型,而 $\text{CoL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的磁化率为1.90 B.M.,表明该配合物取低自旋八面体构型⁽⁹⁾,这种差别反映了配体场强弱的差异。在配体 H_2L^1 中有两个强斥电子基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$,它的对位酚氧原子上的负电性较其他配体要大,与中心离子的作用较强,使Co(II)取低自旋状态。

六.紫外-可见光谱

在DMF中测得的配合物的紫外-可见光谱列于表4中,配体分别在24000~24500、~30300、35000~35700 cm^{-1} 出现三个强吸收峰($\epsilon > 10^3$),分别为配体内电荷迁移、苯酚和偶氮甲川基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收。

Ni(II)配合物在18870~21370 cm^{-1} 观察到的肩峰为八面体的 ν_2 跃迁吸收,在7000~13000 cm^{-1} 的 ν_1 跃迁因溶解度小峰太弱而未能观察到,仅 $\text{NiL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在12500 cm^{-1} 观察到一个弱峰。在19000~27000 cm^{-1} 的 ν_3 为电荷迁移光谱所掩盖。Co(II)配合物在18000~21000 cm^{-1} 观察到的吸收峰对应于配合物的 $d-d$ 跃迁吸收峰⁽¹⁰⁾。

七.Pb(II)配合物的表观稳定常数的测定

用等摩尔系列法测得的乙醇溶液中Pb(II)配合物的表观稳定常数列于表5中,Pb(Ac)₂和各配体原始浓度都是 $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

表4 化合物的磁化率和紫外-可见光谱

Table 4 Magnetic Susceptibilities and UV-Visible Spectra Data for Schiff Base and Its complexes

compound	μ_{eff} (B.M.)	major bands of UV (cm^{-1})				
H_2L^1		24040	30300	35710		
H_2L^2		24500	30300	35210		
H_2L^3		24390	30300	35700		
H_2L^4		25000	32800	35970		
$\text{NiL}^1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.13	12500	21370	24510	30490	33790
$\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.87		19690	24510	29940	37880
$\text{NiL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.02		19230	24750	32260	
$\text{NiL}^4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.04		18870	24450	33560	
$\text{CoL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.90		18180	24290	30670	36760 37880
$\text{Co}_2\text{L}^2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.80		19840	24690	30650	35210
$\text{CoL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.96		18520	24630	30300	32260
$\text{CoL}^4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.15		21510	23810	31850	37590

表5 Pb(II)配合物的表观稳定常数

Table 5 Apparent Formation Constant for Pb(II) Complexes (T=288K)

compound	PbL^1	PbL^2	$\text{PbL}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}(\text{L}^4)_2$
pK	5.88	5.56	5.04	10.00

对于1:1型(金属离子:配体)配合物,其pK值随配体上取代基R的斥电子能力下降而下降,这是因为随R的斥电子能力下降,其对位酚氧原子上的负电性下降,与金属离子的相互作用亦减弱,配合物的稳定性随之降低,这与Cu(II)配合物有相同的变化规律⁽¹⁾。

参 考 文 献

- [1] 戴寰、仲维清、余宝源, 高等学校化学学报, 11(11), 1207(1990).
- [2] Bowman, R.S., Stevens, D.R., Baldwin, W.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 79,87(1957).
- [3] Hartman, W.W., Silloway, H.L., *Org. Synth. Coll.* 3,82(1975).
- [4] Ouagliano, J.V., Franz, J., Phillips, D.J., Walmsley, J.A., Tyree, S.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3770(1961).
- [5] Driessen, W.L., Groeneveld, W.L., *Rec. Trav. Chim.*, 90, 87(1971).
- [6] 中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, 天机和配合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 1986年.
- [7] Ashmawy, F.M., Issa, R.M., Amer, S.A., *J.C.S. Dalton Trans.*, 421(1986).
- [8] Singh, H.B., Singh, D., Negi, R.K., Gupta, V.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1915(1981).
- [9] Cotton, F.A., Lewis, J., *Advanced Inorganic Chemistry*, Willey Eastern Part Ltd., New Dethi, 870, 883(1969).
- [10] Sharm, C.L., Jain, T.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43,1811(1981).

**SYNTHESIS AND STUDIES ON Ni(II), Co(II),
Pb(II) AND Ag(I) COMPLEXES OF SCHIFF BASES
DERIVER FROM 2,5-THIOPHENEDICARBALDEHYDE**

Zhong Weiqing Han Zhijian Zhang Wenzhao Yu Baoyuan Dai Huan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

A series of Ni(II), Co(II), Pb(II) and Ag(I) complexes of Schiff bases, derived from condensation of 2,5-thiophenedicarbaldehyde with *o*-amino-*p*-phenol (R = -C(CH₃)₃, -H, -Cl, -NO₂), were prepared and characterized by means of elemental analyses, differential thermal-thermogravimetric analyses, electrical conductances, magnetic susceptibility, IR and UV-Visible spectra. Apparent formation constant of Pb(II) complexes were determined in alcoholic solution. The relationship between composition, properties and structures were studied.

Keywords: 2,5-thiophenedicarbaldehyde Schiff-base complex nickel cobalt lead silver