

Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Ag(I)和 Pb(II)的 2,5-噻吩二甲醛双缩邻氨基苯酚希夫 碱配合物的合成及性质的研究

张文昭 周彦同* 余宝源

(南京大学化学系, 南京 210008)

合成了新的 Schiff 碱 2,5-噻吩二甲醛双缩邻氨基苯酚及其与钴(II)、镍(II)、铜(II)、银(I)和铅(II)的配合物, 经元素分析、红外振动光谱和热重-差热分析表征, 并测定了磁化率和电导率, 确定了这些配合物的组成、磁性、稳定性和可能的空间构型。

关键词: 配合物 2,5-噻吩二甲醛双缩邻氨基苯酚

自从人们发现铜与含硫 Schiff 碱的某些配合物^[1]对人体鼻咽癌具有抑制作用以来, 一系列含硫 Schiff 碱配合物^[2]被合成出来, 其中对 2-噻吩甲醛配合物的研究比较广泛^[3], 但对 2, 5-噻吩二甲醛配合物的研究还没有引起重视。我们合成了 2, 5-噻吩二甲醛, 并由此合成了新的含硫 Schiff 碱 2, 5-噻吩二甲醛双缩邻氨基苯酚 (H_2L) 及其钴(II)、镍(II)、铜(II)、银(I)、铅(II)的配合物, 并对这些 Schiff 碱配合物进行了元素分析、红外振动光谱、磁化率、电导率以及热重-差热分析的测定, 从而确定了它们的组成、磁性、稳定性及可能的空间构型。

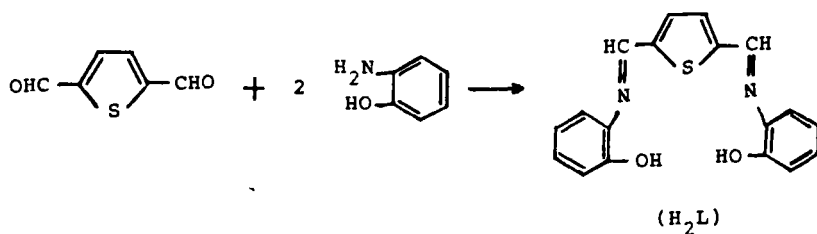
实 验 部 分

一. 240C 元素分析仪 (美国 PERKIN ELMER 公司), LCT-1 型差热热重微量分析仪 (北京光学仪器厂), NICOLET-170 SXFT 型红外光谱仪, DDS-11 型电导率仪, CTP-F82 型法拉第磁天平。金属离子含量用 IL-PLASMA 200 ICP 离子发射光谱仪测定。

化学纯试剂有: 噻吩、甲醛、六次甲基四胺、冰醋酸、邻氨基苯酚等。分析纯试剂有: $CoAc_2 \cdot 4H_2O$ 、 $NiAc_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CuAc_2 \cdot H_2O$ 、 $AgNO_3$ 和 $PbAc_2 \cdot 3H_2O$ 等。

二. 配位体 2, 5-噻吩二甲醛双缩邻氨基苯酚 (H_2L) 的合成

以噻吩、甲醛、六次甲基四胺、乙酸为原料, 首先合成 2,5-噻吩二甲醛^[4], 用石油醚 ($60^\circ \sim 90^\circ C$) 重结晶, 得到黄绿色晶体。称取 1.4g 2,5-噻吩二甲醛溶于 20ml 无水乙醇中, 加热至沸, 滴加 20ml 含有 2.2g 邻氨基苯酚的乙醇溶液, 立即有黄色沉淀析出, 回流反应二小时, 冷却过滤, 用少量乙醇洗涤, 用 DMF-水重结晶, 得黄色产物, 通过元素分析 (表 1) 和红外光谱测定 (表 4), 该产物为 H_2L , 测得 m.p. $201^\circ \sim 202^\circ C$, 其反应式为:



三.配合物的合成

1. 钴(II)配合物 (A) 的合成

称取 H₂L 0.32g(1mmol), 溶于 20ml 乙醇和 10ml 丙酮的混合溶剂中, 搅拌, 加热, 在 N₂ 保护下滴加 20ml 含有 0.50g CoAc₂ · 4H₂O(2mmol)的水溶液, 逐渐生成棕红色沉淀, 回流反应四小时, 冷却, 过滤, 以少量水、乙醇洗涤产物, 真空干燥。

2. 镍(II)配合物 (B)、铜(II)配合物 (C) 和铅(II)配合物(E)的合成

称取 H₂L 0.32g 和一定量镍(II)、铜(II)、铅(II)的醋酸盐, 其配体与金属醋酸盐的物质的量之比均为 1 : 2, 按合成方法 1, 分别得到棕红色产物 B 和 E, 棕黑色产物 C。

3. 银(I)配合物(D)的合成

称取 AgNO₃ 0.34g (2mmol) 溶于 15ml 甲醇, 保持温度 10℃ 左右, 搅拌下滴加 20ml 含 0.32g H₂L 的丙酮溶液, 渐渐生成桔黄色沉淀, 继续搅拌反应 1.5 小时, 过滤, 用少量甲醇洗涤沉淀, 真空干燥, 产物为桔黄色固体。

结 果 与 讨 论

一.根据元素分析结果, 得出 H₂L 及其与钴(II)、镍(II)、铜(II)、银(I)和铅(II)的配合物的组成 (表 1), 式量的理论值与实验值基本相符。

表 1 元素分析结果

Table 1 Results of Elementary Analysis

symbol	composition	C%		H%		N%		M%	
		calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
H ₂ L	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	67.06	67.47	4.38	4.21	8.69	8.56		
A	Co ₂ LAc ₂ · 2H ₂ O	43.32	44.47	3.74	3.64	4.73	4.78	19.90	19.77
B	Ni ₂ LAc ₂ · 3H ₂ O	43.32	43.21	3.97	3.85	4.59	4.53	19.25	19.39
C	CuL	56.31	56.93	3.15	3.11	7.30	7.19	16.55	16.84
D	Ag ₂ H ₂ L(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	30.97	30.85	2.60	2.24	8.02	7.67	30.90	30.95
E	PbL	40.98	40.22	2.29	2.00	5.31	5.10	39.27	39.17

二.配合物 A、B 和 D 中的含水量由差热-热重分析结果 (表 2) 所证实。从分解温度看出, A 和 B 的热稳定性较高, 其余的配合物在室温下是比较稳定的。从红外振动光谱可以看出, 在 3300~3600cm⁻¹ 间出现水的 ν_{O-H} 伸缩振动吸收峰, 在 800~900cm⁻¹ 间出现配位水的 δ_{O-H} 弯曲振动吸收峰⁽⁵⁾, 所以 A、B 和 D 所含的水可能是配位水。

表 2 样品的热分析数据

Table 2 Data of Thermal Analysis of Samples

symbol	temp. of losing water(K)	losing water%		thermal effect	decomposition temp.
		calc.	found		
A	403	6.06	5.95	+	503
B	376	8.86	8.67	+	518
D	378	5.16	4.97	+	388

三.表 3 列出了配合物摩尔电导率和有效磁矩的测定结果。从电导率数据分析,除了银(I)的配合物是离子型外,其他金属离子的配合物都是非电离型的。银(I)配合物 D 在 DMF 中按 1:2 型电离,其中 NO_3^- 处于配阳离子的外界未参与配位,这与红外光谱的结果是符合的,即在 1380cm^{-1} 处出现一个很强的 $\nu_{\text{N-O}}$ 伸缩振动吸收峰,而在 1772cm^{-1} 处仅出现一个单峰⁽⁶⁾。

表 3 配合物的电导率和有效磁矩

Table 3 Conductivities and Magnetic Moments of the Coordination Compounds

symbol	Λ^* ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	μ_{eff} (B.M.)	unpaired electron
A	30.1	6.88	6
B	7.5	4.89	4
C	17.6	1.74	1
D	125.8	0	0
E	~0	0	0

* conductivity in DMF solvent

四.由实验测得的磁矩(见表 3)表明,在钴(II)的配合物中有六个未成对的电子,可知配合物分子中的两个钴原子各自取八面体构型的高自旋状态,它们之间没有相互作用。在镍(II)的配合物中有四个未成对的电子,说明该配合物分子中两个镍原子也各自取八面体构型,两个镍原子之间也没有相互偶合作用。而在铜(II)的配合物中有一个未成对的电子,中心离子铜(II)采取 dsp^2 杂化,配离子空间构型为平面正方形⁽⁷⁾。银(I)和铅(II)的配合物中没有未成对的电子,具有抗磁性。

五.表 4 列出了配体 H_2L 及其金属配合物的主要红外特征吸收

在 H_2L 中, $\nu_{\text{O-H}}$ 伸缩振动频率出现在 3350cm^{-1} 处;当它与金属离子配位后,除银(I)的配合物以外,其他配合物的红外光谱上该峰消失。说明在形成配合物后,酚羟基上的氢原子脱去,即 H_2L 以离子型与金属离子配位。但在银(I)配合物中,该峰仍然存在,说明 H_2L 以中性分子与银(I)离子配位,这与上面我们推得的组成相符合。

表 4 配合物主要红外光谱特征吸收(cm^{-1})

Table 4 Infrared Absorption Bands of the Coordination Compounds

symbol	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$
H_2L	1617	1589	1292	808	667		
A	1576	1576	1282	827	670	477 426	363
B	1576	1576	1286	830	677	481 437	371
C	1611	1590 1573	1289	806	666	488	361
D	1620	1610 1599	1283	818	670	450	340
E	1589	1571	1274	822	660 670	466	340

由表 4 数据看出,由于配合物的形成, $\nu_{\text{C=N}}$ 吸收峰向低波数方向发生了一定程度的位移(配合物 D 除外),而 $\delta_{\text{C-H}}$ 吸收峰则向高波数方向发生了一定程度的位移,这表明 H_2L 中亚氨基上的氮原子参与了配位。由于氮原子的配位,削弱了 C=N 双键的强度,加强了碳原子

上的 C-H 键弯曲振动, 从而使 $\nu_{C=N}$ 吸收峰向低波数位移, 而 δ_{C-H} 吸收峰向高波数位移。在 D 配合物中, 伸缩振动 $\nu_{C=N}$ 为 1620cm^{-1} , 比 H_2L 的 $\nu_{C=N}$ 略有升高, 可认为是由于 H_2L 中酚羟基上的氧原子没有与银离子配位, 而仅以亚氨基上的两个氮原子配位的缘故⁽⁸⁾。

$1280\sim 1290\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰通常为酚氧基上 ν_{C-O} 伸缩振动, 表 4 表明, H_2L 中的 ν_{C-O} 吸收峰在 1292cm^{-1} , 由于配合物的形成使酚氧基上的氧原子参与配位, 从而使 C-O 键减弱, 导致 ν_{C-O} 伸缩振动频率降低, 与实验结果相符。

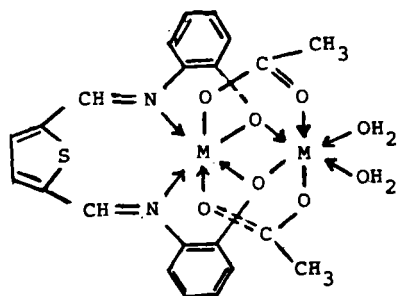
配合物中 ν_{M-O} 在 $426\sim 488\text{cm}^{-1}$ 范围内, ν_{M-N} 在 $340\sim 371\text{cm}^{-1}$ 处, 这与文献^(5,8) 中的报道相符合。

由于 H_2L 和配合物中的 ν_{C-S} 伸缩振动基本没有改变, 又因噻吩环上的 ν_{C-S} 伸缩振动在 $630\sim 670\text{cm}^{-1}$ 范围内出现, 表 4 中的 ν_{C-S} 基本在这个区域内。因此认为噻吩环上的硫原子没有参与配位⁽⁹⁾。

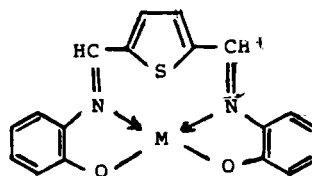
另外, 在钴(II)和镍(II)配合物的红外光谱中, 分别在 1423cm^{-1} 和 1420cm^{-1} 处出现一个醋酸根中的 ν_{C-O} 伸缩振动吸收峰, 另一个 $\nu_{C=O}$ 均出现在 1576cm^{-1} 处, 与其他双键吸收峰重叠。这两个伸缩振动吸收频率之间的间隙分别为 153cm^{-1} 和 156cm^{-1} , 再根据上面的组成和电导率的分析, 表明在这两个配合物中, 醋酸根可能都是以桥联配体的形式用两个氧原子分别与两个金属离子配位⁽⁵⁾。

六. 结论

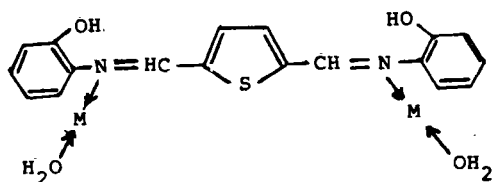
H_2L 是一个配位能力很强的含硫 Schiff 碱配体, 它能与钴(II)、镍(II)、铜(II)、银(I)和铅(II)等多种金属离子形成具有一定组成且比较稳定的金属配合物。其中, 仅银(I)配合物是离子型的, 其他四种配合物为非电离型。钴(II)、镍(II)、铜(II)的配合物具有顺磁性, 而银(I)、铅(II)的配合物具有抗磁性。综合元素分析、热分析、电导率、磁化率、红外振动光谱等性质的测试, 我们初步得出: 钴(II)、镍(II)配合物是双核的, 一个阴离子(L^{2-})配体、两个醋酸根离子、两个水分子参加了配位, 钴和镍各自取八面体构型。铜(II)和铅(II)的配合物是单核的, 是由金属离子与配体阴离子形成的简单螯合物, 且呈平面正方形构型。银(I)配合物



$M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$



$M = \text{Cu(II)}, \text{Pb(II)}$



$M = \text{Ag(I)}$

也是双核的, 一个配体中性分子、两个水分子参加了配位, 配合物分子中的两个银原子各自取直线型构型。我们设想其结构如图:

参 考 文 献

- [1] Crim, J.A., Petering, H.G., *Cancer Res.*, **27**, 1728(1967).
- [2] Das, M., Livingstone, S.E., *Inorg. Chim. Acta*, **19**, 5(1976).
- [3] Capitan, F., Molina, F., Espinosa, P., Capitan-Vallvey, L.F., *Acta. Chim. Hung.*, **121**, 373(1986).
- [4] Gogte, V.N., Shah, L.G., Tilak, B.D., Gadekar, K.N., Sahasrabudhe, M.B., *Tetrahedron*, **23**, 2437(1967).
- [5] 中本一雄著, 黄德如、汪庆仁译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 北京(1986).
- [6] Curtis, N.F., Curtis, Y.M., *Inorg. Chem.*, **4**, 804(1965).
- [7] F.A. 科顿, G. 威尔金森著, 北京师范大学等校译, 高等无机化学, 人民教育出版社, 北京(1980).
- [8] Ashmawy, F.M., Issa, R.M., Amer, S.A., McAuliffe, C.A., Parish, R.V., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 421(1986).
- [9] Singh, H.G., Devender Singh, Negi, R.K., Gupta, V.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1915(1981).

SYNTHESES AND PROPERTIES OF 2,5-BIS-(2-HYDROXYANILINO) METHYLENYL THIOPHENE COMPLEXES OF COBALT(II), NICKEL(II), COPPER(II), SILVER(I) AND LEAD(II)

Zhang Wenzhao

Yu Baoyuan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Zhou Yantong

(Jiangsu Radio-TV University, Nanjing 210013)

2,5-bis-(2-hydroxy anilino) methylenyl thiophene $C_{18}H_{14}O_2N_2S$ and its complexes with cobalt(II), nickel(II), copper(II), silver(I) and lead(II) were synthesized. The measurement of elemental analysis, electrical conductivity, magnetic susceptibility, infrared spectra, electronic spectra, thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA) were carried out. The relationship between their structures and properties are also studied. These complexes are stable at the room temperature.

Keywords: complex 2,5-bis-(2-hydroxy anilino) methylenyl thiophene