

杂环息夫碱化合物及其过渡金属配合物的合成与表征

史 讚 姜全岭 张 耕* 王 红

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

本文合成了一种新的双齿(N, O)杂环息夫碱 2-(2'-羟基)苯甲亚胺-5-(4'-硝基)偶氮苯吡啶(HL)与过渡金属的六种新配合物 ML_2 及 $M'L_3$ [$M = Mn(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Pd(II)$]; $M' = Fe(III)$], 采用元素分析、摩尔电导、红外光谱、紫外-可见光谱、磁化率以及热分析等研究了配合物的组成和性质。

关键词: 息夫碱 杂环 配合物

前 言

噻唑衍生物的息夫碱配合物具有明显的抗癌活性, 引起了我们合成可以导致金属配合物具有特殊性质的新配体的兴趣。已知吡啶偶氮苯衍生物有其独特的药理性能, 预期相应的息夫碱配合物同样会有特殊的抗癌活性。纵观文献报道, 未发现有从芳香醛和吡啶偶氮苯衍生物缩合而成的杂环息夫碱及其配合物性质的研究。本文以水杨醛和 2-氨基-5-(4'-硝基)偶氮苯为原料合成新的杂环息夫碱及其过渡金属配合物, 并研究了它们的物理化学性质。

实 验 部 分

一. 配体及配合物的合成

1. 药品: 合成用的所有药品均为市售分析纯试剂。水杨醛和有机溶剂使用前均按标准方法进行了重新处理, 并保持干燥。

2. 2-氨基-5-(4'-硝基)偶氮苯吡啶的合成:

将 0.02 摩尔的对硝基苯胺与 0.5 摩尔的盐酸混合, 加热溶解后, 在激烈搅拌下, 于 273K 将溶液以细流倒至水与碎冰的混合物中, 随即再加入 0.02 摩尔干燥的 $NaNO_2$, 继续搅拌至溶解完全, 如有少量沉淀生成, 将其滤去。然后在剧烈搅拌下将重氮盐溶液一次倒入置于冰浴中的 2-氨基吡啶(0.02 摩尔)和醋酸钠(5g), 95%乙醇(50 毫升)的混悬液中, 半小时后停止搅拌, 静置数小时, 过滤沉淀并用水洗涤。干燥后用水-乙醇(1:1)的混合液重结晶得深红色结晶, 产率为 67%。熔点为 468K, 元素分析结果符合理论值; 经红外光谱证实于 $1590cm^{-1}$, $1600cm^{-1}$, $3200cm^{-1}$ 左右分别有 $-N=N-$, $-C=N-$, $-NH_2$ 的特征吸收峰。

3. 息夫碱的合成:

5.2 毫升新蒸馏过的水杨醛加到 1 克已溶于 75 毫升干燥苯中的 2-氨基-5-(4'-硝基)偶氮苯吡啶溶液里, 溶液在水浴上回流, 反应过程中产生的水, 通过与反应容器相联的

本文于1992年6月9日收到。

河南省教委自然科学基金资助项目。

* 现在新乡市技术监督局产品质量监督检验所。

Dean-Stark 去水器除去。回流半小时后将溶液放在冰浴中冷却, 过滤、抽干后用无水乙醇重结晶二次, 得土黄色晶体, 产率为 59%。熔点为 505K, 元素分析结果符合理论值(表 1), 并由红外光谱的特征吸收峰证实(表 2)。

表 1 化合物的一些物理性质及元素分析数据

Table 1 Some Physical Properties and Elemental Analysis Data of Compounds

compound	colour	elemental analysis found(calcd.)%				μ_{eff} B.M.	Λ_M of compound $S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
		C	H	N	M		
HL	earthly yellow	61.01 (62.25)	4.00 (3.77)	20.7 (20.16)			
MnL ₂	yellowish green	56.13 (57.68)	3.31 (3.50)	19.14 (18.69)	7.38 (7.38)	6.00	17.37*
FeL ₃	brownish red	56.99 (56.09)	3.35 (3.28)	17.98 (19.14)	5.20 (5.09)	5.94	19.70*
CoL ₂	green	56.10 (57.38)	3.17 (3.48)	19.41 (18.47)	8.22 (8.38)	4.22	11.89
NiL ₂	deep blue	56.74 (57.40)	3.21 (3.48)	19.44 (18.59)	8.01 (7.79)	3.60	15.47
CuL ₂	brownish green	56.03 (57.03)	3.41 (3.46)	19.02 (18.47)	8.07 (8.38)	1.90	13.42
PdL ₂	dark red	53.04 (53.98)	3.09 (3.27)	19.11 (17.49)	13.65 (13.31)	diam	10.41*

* in dioxane

4. 配合物的合成:

分别在 0.05 摩尔 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 PdCl_2 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的无水乙醇溶液中, 按 1:2 及 1:3 的摩尔比(M:L)加入 50 毫升配体的无水乙醇溶液, 搅拌 30 分钟后, 调节 pH 值 >7 , 然后将反应容器置于 333K 左右的水浴上, 回流搅拌数小时, 静置后真空过滤, 滤饼用热无水乙醇洗涤二次, 干燥后用无水乙醚重结晶, 产品置于真空保干器中存放。

二. 测定方法和使用仪器

配体和配合物用美国 PE-2400 型 C、H、N 元素分析仪完成 C、H、N 的分析; 金属离子铜用碘量法测定, 锰、铁、钴和镍以二甲酚橙为指示剂, 用标准 EDTA 溶液滴定; 钯用重量法测定。红外光谱分析使用英国 SP₃-300 型红外分光光度计, KBr 压片, 在 4000-200 cm^{-1} 波数范围内摄谱。电子光谱分析使用美国 PE-17 型紫外-可见分光光度计, 以 DMSO (或二恶烷) 为溶剂, 配制 10^{-2} - $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液进行测定。摩尔电导以 DMF(或二恶烷) 为溶剂配成 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液, 用 DDS-II A 型电导仪测定。磁化率用古埃法在 MF-2 型磁天平上测定, 标准物质用 $\text{Hg} [\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ($\chi_g = 16.44 \times 10^{-6} \text{c.g.s.}\mu$), 经反磁性校正后计算有效磁矩 ($\mu_{\text{eff}} = 2.83(10^6 \chi_M^{\text{corr}} T)^{1/2} \pm 0.05 \text{B.M.}$)。TG 和 DTG 热扫描使用日本 DT-40 型热分析仪。试样重 4~5 毫克, 程序升温速率 283K/分; 炉子气氛为 100 毫升/分的干燥空气; TG 量程 5 毫克, DTG 量程 200mV, 残渣金属氧化物量由热重和 EDTA 滴定确定。

结果与讨论

配合物在 DMF 或二恶烷中的摩尔电导值($10\text{--}20\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)表明了配合物的非电解质性质。元素分析的结果(表 1)证明配合物中 M:L 符合 1:2 的化学计量($\text{FeL}_3=1:3$)。所有配合物均难溶于水、苯、甲醇、乙醇等,易溶于 DMF 和 DMSO 以及二恶烷等非质子溶剂。

一. 红外光谱研究:

配体及配合物的红外光谱的主要特征吸收峰在表 2 内给出。

在 HL 的 IR 图谱上,于 $2800\text{--}3100\text{cm}^{-1}$ 范围内可见一弱而宽的吸收峰。这是由于分子中水杨醛的 -OH 基团与分子中的亚甲基基团的氮原子之间形成分子间氢键,从而导致了 -OH 的振动吸收峰向低波数区移动,并在 3000cm^{-1} 左右处与苯环上 C-H 振动吸收峰重叠在一起的结果^[1]。形成配合物后,这个峰完全消失,说明酚氧基团去质子化了。

表 2 化合物的重要红外光谱频率及电子光谱带

Table 2 Important Infrared Frequency (cm^{-1}) and Electronic Spectral Data of Compounds

compound	important IR frequency(cm^{-1})					electronic band (nm)
	$\nu_{\text{C=N}}$ azmethine	$\nu_{\text{C=N}}$ pyridine	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{O-M}}$	$\nu_{\text{N-M}}$	
HL	1660	1607	1295			345 330 360
MnL_2	1645	1610	1306	360	390	430 442 492*
FeL_3	1615	1607	1304	320	360	390 530 854*
CoL_2	1617	1607	1307	350	405	645 610
NiL_2	1641	1608	1311	340	440	650
CuL_2	1625	1601	1305	345	385	650
PdL_2	1620	1608	1307	340	410	275 436 487*

* in dioxane

配体谱图在 $1290\text{--}1310\text{cm}^{-1}$ 间出现的中强吸收峰,归属于酚氧基团的 C-O 键振动吸收^[2]。在配合物的 IR 图中,该峰向高波数区移动了 $5\text{--}15\text{cm}^{-1}$,且峰的强度有所加强,此表明酚氧基团的氧原子同中心金属离子起了配位作用。位于配体图谱上 $1600\text{--}1670\text{cm}^{-1}$ 和 $1560\text{--}1605\text{cm}^{-1}$ 间的两个较强的吸收峰,是 -C=N-键伸缩振动的特征吸收频率^[3]。前者归属于亚甲基基团的 $\nu_{\text{C=N}}$ 吸收,后者归属于吡啶环的 $\nu_{\text{C=N}}$ 振动吸收^[4]。形成配合物后,亚甲基基的 $\nu_{\text{C=N}}$ 振动吸收峰向低波数区移动了 $15\text{--}55\text{cm}^{-1}$,而吡啶环的 $\nu_{\text{C=N}}$ 吸收峰几乎保持不变或有微小的蓝移,表明亚甲基的氮原子同中心金属离子发生了配位作用;在 $360\text{--}495\text{cm}^{-1}$ 和 $310\text{--}375\text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,可分别归属于 $\nu_{\text{M-N}}$ 和 $\nu_{\text{M-O}}$ 。

二. 电子光谱研究:

配体及配合物在紫外-可见光区的主要吸收带汇列于表 2 中,结合配合物的磁性(表 1)讨论如下:

配体 HL 在紫外—可见光区 345nm、330nm 和 360nm 处有三个吸收带, 前两个吸收带可能是由于苯环和亚甲基基上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 后一个吸收带可能是由于亚甲基基团上的氮原子的非键电子的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致。前两个吸收带的位置当配体形成配合物后几乎不改变, 而最后一个吸收带的位置则有移动和分裂, 这表明亚甲基基团上的氮原子与中心金属离子配位后, 配体的对称性降低了。

MnL_2 的 μ_{eff} 值表明 MnL_2 是高自旋配合物。 MnL_2 的电子光谱图上分别在 430、442 和 490nm 处有三个吸收带, 其极大吸收峰的摩尔吸光系数 $\epsilon < 0.4$ 。因为在四面体环境中 $Mn(II)$ 的 $d \rightarrow d$ 跃迁不再是宇称禁阻, 这些跃迁比相应八面体环境中的跃迁强 10–100 倍。因此, 三个吸收峰分别归属为 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ 、 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(G)$ 和 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(G)$ ⁽⁷⁾。

CoL_2 配合物的 μ_{eff} 值处在四面体 $Co(II)$ 配合物的 μ_{eff} 值范围之内 ⁽⁵⁾。其电子光谱在 645nm 附近有一较强且分裂的吸收带, 此光谱特征与同类型的四面体 $Co(II)$ 配合物的类似。故该峰归属于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ ⁽⁷⁾。

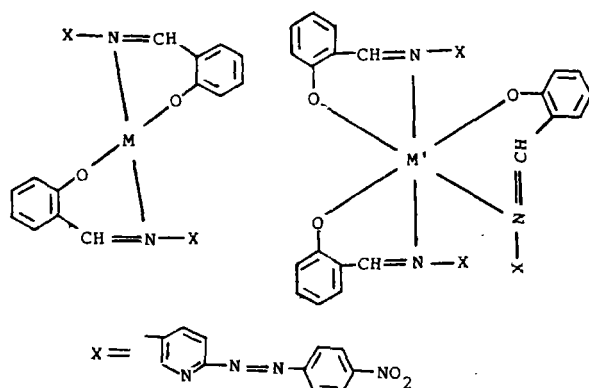
NiL_2 的 $\mu_{eff} = 3.60 B.M.$, 接近于四面体 $Ni(II)$ 配合物的文献值 ⁽⁶⁾, 在它的电子光谱上于 610–650nm 附近呈现一峰端分裂的吸收带, 此吸收带归属于 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ 跃迁 ⁽⁷⁾。

CuL_2 的 $\mu_{eff} = 1.90 B.M.$, 其电子光谱于 650nm 附近有一宽的不对称吸收带, 证明此配合物具有向平面正方形畸变的四面体空间构型, 这个谱带归属于 ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ ⁽⁷⁾。

FeL_3 的 μ_{eff} 值表明它是高自旋配合物, 由于高自旋 d^5 配合物内的所有光谱跃迁都是自旋禁阻和 Laporte 禁阻的, 因此在 FeL_3 配合物的电子光谱图上 854、530 和 390nm 附近呈现三个强度很弱的吸收带 ($\epsilon < 0.09$), 它们分别归属八面体 FeL_3 配合物中的 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ 、 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$ 、 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)$ 跃迁 ⁽⁷⁾。

PdL_2 是反磁性的, 表明配体的作用大于自由离子的电子之间的相互作用。其电子光谱在 487 和 436nm 附近出现两个吸收带, 分别归属于 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ 和 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ 跃迁 ⁽⁸⁾。预期 $Pd(II)$ 配合物的第一个允许荷移跃迁 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ 可能出现在 275nm 左右, 但其与配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰重叠, 在本实验中未能识别出来。

基于上述讨论, 所论配合物分别似有如下空间结构:



$M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II); M' = Fe(III)$

三. 配合物的 TG 和 DTG 分析

MnL₂、CoL₂、NiL₂ 和 CuL₂ 的 TG 曲线在空气流(100ml/min)气氛中得到, 操作温度范围 298–1073K。同样配合物的 DTG 曲线在同样的实验条件下于 298–773K 的温度范围得到。所有配合物以单纯的放热步骤迅速分解, 在 673–823K 的温度区间生成各自的氧化物。程序分解温度和残渣金属氧化物列在表 3 内。

表 3 配合物的 TG

Table 3 TG of Complexes

metal ion	decomposition process		
	PDT ^a (K)	calc.(%)	found(%)
Mn(II)	539 685 808	9.5 (as MnO)	8.9
Co(II)	523 587 676	10.69 (as Co ₃ O ₄)	10.52
Ni(II)	528 593 703	9.95 (as NiO)	9.46
Cu(II)	533 588 693	10.53 (as CuO)	9.98

^a procedural decomposition temperatures

由表 3 可知配合物的热稳定性顺序是 Mn(II) > Ni(II) > Co(II) < Cu(II), 此行为表明配合物内本质上是静电结合的氧—金属键。按此顺序减弱, 特别是易发生 Jahn—Teller 效应的铜(II)配合物, 由于构型畸变, 导致 Cu—N 键的共价特性增加, Cu 和 N 之间的距离减小, 使得分子内的结合力增加, 分子间的结合力减小^[9], 由此引起热稳定性的减小。

参 考 文 献

- (1) Shuigin, A. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1523(1959).
- (2) Kovacic, J. E., *Spectrochim. Acta*, **23**, 183(1967).
- (3) Veno, K., Marteu, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 998(1955).
- (4) Mobamed, M. K. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 349(1980).
- (5) Figgis, B. N., Lewis, J., *Prog. Inorg. Chem.*, **6**, 197, 192(1964).
- (6) Mishra, M. K., Rao, D. V. R., *J. Organometal Chem.*, **3**, 108(1968).
- (7) Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy* and Elsevier (1984).
- (8) Gray, H. B., Bauhausen, C. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260(1963).
- (9) Tomassetti, M. et al., *Thermochim. Acta*, **113**, 243(1987).

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF THE HETEROCYCLIC SCHIFF BASE
AND THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES**

Shi Zan Lou Quanling Zhang Geng Wang Hong

(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xin Xiang 453002)

A new Schiff base was synthesized by the condensation of equimolar quantities of salicylaldehyde and 2-amine-5-(4'-nitro) phenylazo-pyridine. Metal complexes of the type ML_2 , $M'L_3$, where $M = Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Pd(II)$, $M' = Fe(III)$ and L = newly synthesized monobasic Schiff base were prepared in absolute ethanolic medium and characterized by elemental analysis, molar, conductance, infrared spectra, electronic spectra, magnetic moments and thermal analysis studies.

Keywords: Schiff base heterocyclic complex synthesis