

## 双穴二氧四胺 Cu(II)和 Ni(II) 配合物的合成和性质

牛德仲\* 朱守荣 罗勤慧

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

本文合成了二种新配体, N,N'-双[水杨醛缩(2-氨基)]乙二酰胺(dsac)和 N,N'-双[水杨醛缩(2-氨基)]丙二酰胺(dsap)及其 Cu、Ni 的配合物, 并用元素分析、红外、摩尔电导、磁化率表征, 测定了  $\text{CuH}_2\text{dsap}$  配合物的稳定常数, 结果表明 Cu、Ni 与 dsac 生成双核配合物, Cu 与 dsap 生成单核配合物, 并对其原因进行了讨论。

关键词: 双穴二氧四胺配合物 N,N'-双[水杨醛缩(2-氨基)]乙二酰胺  
N,N'-双[水杨醛缩(2-氨基)]丙二酰胺 铜(II)配合物 镍(II)配合物

二氧四胺大环配合物具有特殊的化学性质和生物功能, 它们具有生物活性<sup>(1)</sup>, 可作为超氧化物歧化酶、碳酸酐酶<sup>(2-5)</sup>的模型物, 从 Pt(II)、Cu(II)、Ni(II)混合液中选择性提取 Pt(II)<sup>(6)</sup>等。我们曾合成二氧四胺的双穴铜(II)、镍(II)的配合物, 并对其单晶结构和性质作了较详尽的研究<sup>(7)</sup>。实验结果指出, 二氧四胺的双穴配合物的结构和性质类似相应的大环配合物。本文又报道新配体 N,N'-双[水杨醛缩(2-氨基)]乙二酰胺(dsac)和 N,N'-双[水杨醛缩(2-氨基)]丙二酰胺(dsap)的合成和对其 Cu(II)、Ni(II)配合物进行的研究。有趣的是双穴配体 dsac 能和 Cu(II)、Ni(II)生成稳定的双核配合物, 而 dsap 却只能生成单核 Cu(II)配合物。本文用分光光度法研究了后者在溶液中的状态与固体情况相同, 其原因也作了探讨。

### 实验部分

一.试剂 所用试剂均为 AR 或 CP 级。石油醚(bp.90-120℃)。用于稳定常数和组成测定的 dsap 浓度为  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 。为了保持溶液一定的缓冲, 我们选取  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ , Cu(II)浓度为  $2 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_M / C_{\text{dsap}} = 0.2-2.4$  之间, 用  $\text{NaClO}_4$  调至离子强度  $I=0.1$ , 整个体系为 1:1 乙醇水溶液(V/V)。

二.仪器 PE-2400 元素分析仪, Nicolet 170-SXFT 红外光谱仪, KBr 压片, CAHN-2000 型磁化率仪, 法拉第法在室温下测定, 岛津-240 紫外-可见分光光度计, 722 型分光光度计。

#### 三.配体的合成

N,N'-二(2-氨基)-乙二酰胺的合成: 将 250ml 乙二胺置于 2000ml 三口烧瓶中, 加入 1300ml 石油醚, 在激烈搅拌下滴加 150 克草酸二乙酯在 500ml 石油醚中的混合液, 立即生成

本文于1992年11月25日收到。

国家自然科学基金及结构化学国家重点实验室基金资助。

\* 国内访问学者。

白色沉淀, 约 6.5 小时内滴加完。静置后倾出大量溶液, 抽滤, 用乙醚洗涤, 干燥, 得  $N,N'$ -二(2-氨基)-乙二酰胺粗产物 170 克, 产率 95%。在四氢呋喃中重结晶, 得无色针状晶体。

dsac 的合成: 2.5 克  $N,N'$ -二(2-氨基)-乙二酰胺中加入 40ml 蒸馏水溶解, 将此溶液滴加到 4ml 水杨醛在 30ml 乙醇的溶液中, 立即生成鲜黄色  $N,N'$ -双[水杨醛缩(2-氨基)]乙二酰胺(dsac)。

同法制得  $N,N'$ -双[水杨醛缩(2-氨基)]丙二酰胺(dsap)。

四.  $[Cu_2H_4dsac] \cdot H_2O$  的合成 1.0 克(2.6mmol)dsac 加热溶于 50ml 95% 乙醇中, 搅拌下加入 1.1 克(5.5mmol)醋酸铜乙醇溶液, 立即有灰蓝色沉淀, 过滤, 洗涤, 干燥后得配合物, mp. > 340℃。

棕黄色  $[Ni_2H_4dsac] \cdot 1/2H_2O$  配合物按同法制得。两种配合物在水、四氢呋喃中不溶, 在二氧六环和 DMF 中微溶, mp. > 340℃。

同法制得黄绿色  $[CuH_2dsap]$  配合物, mp. 265–266℃。

## 实验结果及讨论

### 一. 表征

由表 1 红外谱数据可见,  $Cu(II)$ 、 $Ni(II)$  与 dsac 形成配合物后, 原配体  $\nu_{N-H}$  伸缩振动  $3308cm^{-1}$  消失, 表明配位时放出二个酰胺上的质子, N 原子参加配位, 此种情况见于其他二氧四胺配合物<sup>(7)</sup>。与配体相比, 各自的  $\nu_{C=O}$ 、 $\nu_{C=N}$  和酚基都不同程度的向低波数移动(移动分别为  $\nu_{C=O}$  30,  $34cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=N}$  20,  $33cm^{-1}$ , 酚基消失), O 原子参与配位。据元素分析结果证明形成双核电中性配合物。其结构见图 1(a)。

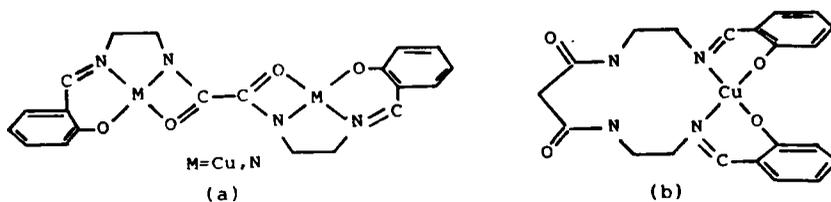


图 1 配合物的结构

Fig.1 Structural formulas of complexes

(a)  $[M_2H_4dsac]$  (b)  $[MH_2dsap]$

该  $Cu(II)$ 、 $Ni(II)$  配合物在水溶液中完全不溶, 在 DMF、二氧六环等溶液中溶解度很小。由表 1 在 DMSO 中测定配合物的电导数据也指出, 形成的配合物为电中性, 这与图 1(a) 结构相符。对于  $Cu(II)$  与 dsap 反应形成的配合物, 由红外谱数据可见, 形成配合物后,  $\nu_{N-H}$  伸缩振动由原配体的  $3277cm^{-1}$  移到  $3304cm^{-1}$ , 表明 N-H 键尚在, 质子未离去, N-H 中 N 原子未参与配位,  $\nu_{C=O}$  振动峰与  $[M_2H_4dsac]$  的不同, 它向高波数移动。这由于酰胺氧和氮原子间形成共轭体系<sup>(7)</sup>, C=O 的不定域电子受  $Cu(II)$  配位影响所致。结合元素分析等结果, 该配合物结构为图 1(b)。

表 1 化合物分析和物理数据

Table 1 Analytical and Physical Data of Compounds

compound	dsac	dsap	[Cu <sub>2</sub> H <sub>4</sub> dsac]H <sub>2</sub> O	[Ni <sub>2</sub> H <sub>4</sub> dsac] / 2H <sub>2</sub> O	[CuH <sub>2</sub> dsap]
colour	yellow	yellow	bluish-grey	brownish-yellow	yellowish-green
elem. C	63.11(62.88)*	63.68(63.62)	45.97(45.89)	47.54(47.58)	54.88(54.82)
anal. H	5.77(5.79)	5.55(6.10)	3.50(3.85)	3.78(3.79)	4.69(4.84)
(%) N	15.00(14.65)	14.04(14.13)	10.44(10.70)	11.38(11.10)	12.38(12.23)
M	—	—	24.10(24.30)	23.60(23.30)	13.52(13.87)
$\nu_{N-H}(s-w)$	3308	3277	—	—	3304
IR $\nu_{C=O}(s)$	1710	1634	1680	1684	1671
$cm^{-1}\nu_{C-N}$	1650	1634	1630	1617	1620
$\nu_{C-H}(ph)$	2861	2857	2863	2857	2859
$\nu$ phenolic group	1281	1282	—	—	—
$\Lambda_M S \cdot m^2 / mol$	—	—	0.111	0.131	0.118
$X_M cm^3 / mol$	—	—	$1.136 \times 10^{-3}$	$0.236 \times 10^{-3}$	$1.424 \times 10^{-3}$
$\mu_B (290K)$	—	—	1.62	0.74	1.82

\* theoretical value

在配体中, 在  $3500cm^{-1}$  附近未发现酚基  $\nu_{C-OH}$  的振动峰, 这可能与胺基峰重叠所致。但在  $1280cm^{-1}$  左右出现较强的  $\nu_{C-OH}$  振动峰, 生成三种配合物以后此峰消失, 故认为酚基均参加配位。从磁矩数据表明  $[Cu_2H_4dsac]$  的值较正常值略低, 这可能是两个铜原子通过共轭双键为桥, 有一定的相互偶合所致。  $[Ni_2H_4dsac]$  磁矩接近零, 属平面正方构型。这与图 1(a) 式符合。  $[CuH_2dsac]$  的磁矩基本上与正常值符合。

有趣的是配体为 dsac 却能与 Cu(II)、Ni(II) 生成稳定的双核配合物, 而配体为 dsap 却仅能生成单核的 Cu(II) 配合物。为此, 对后者在溶液中与金属离子的配位情况进行探讨。

## 二. 溶液中 $[CuH_2dsap]$ 配合物的组成和稳定性

图 2 为 Cu(II) 对 dsap 和  $[CuH_2dsap]$  在 1:1 乙醇水溶液中的电子光谱图。由图可见, 金属离子浓度在可见区  $d-d$  跃迁很弱, 吸收不明显, 配体在可见区也无贡献。当加入 Cu(II) 后,  $d-d$  跃迁增强, 在 568nm 有最大吸收, 示有配合物生成, 此种情况有利于用分光光度法进一步研究。

图 3 为研究溶液中配合物组成所得的吸光度对摩尔比作图。由曲线可见, 二者在 1:1 左右出现转折点, 但  $C_M / C_{dsap}$  为 2 或大于 2 时, 并未有新的转折或吸收再增大, 表明体系中 Cu(II) 只与 dsap 生成 1:1 配合物, 而不是 2:1(M:L) 配合物。元素分析结果和光谱数据结果一致。根据  $C_M / C_{dsap}$  不同比值时的消光值, 用作图法求得该配合物的稳定常数  $\beta = 5.15 \times 10^4$ ,  $\log\beta = 4.74 \pm 0.02$ 。

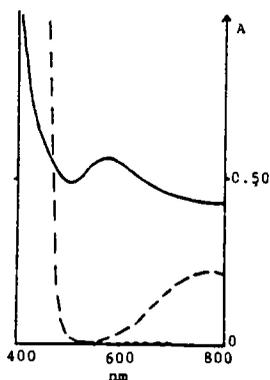


图2 溶液的电子光谱(1:1乙醇水溶液)

Fig.2 Electronicspectra of  $\text{Cu}^{2+}$ , dsap and  $[\text{CuH}_2\text{dsap}]$  in 1:1  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

-----  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} / \text{ dm}^3 \text{ dsap}$   
 - - -  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} / \text{ dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$   
 —— 1:1  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} / \text{ dm}^3 \text{ CuH}_2\text{dsap}$

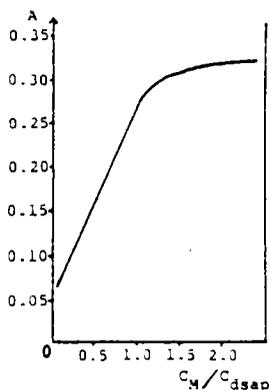


图3 配合物吸光度  $A$  随  $C_M / C_{\text{dsap}}$  的变化曲线

Fig.3 Plotting of absorption  $A$  against  $C_M / C_{\text{dsap}}$

$C_M = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{ dm}^{-3}$   
 $C_{\text{dsap}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{ dm}^{-3}$   
 wave length 568nm

此外, 用其他过渡金属离子如  $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$  等代替  $\text{Cu}(\text{II})$  其光谱无显著改变。这与我们在合成配合物时不能得到其他金属与 dsap 的配合物的事实相符。配体由 dsac 改变为 dsap, 酰胺间多一个碳原子, 在形成双核配合物时, 后者桥键增长, 共轭性受到破坏, 不利于成桥。故  $\text{Cu}^{2+}$  只能以平面正方形的单核存在,  $\text{Ni}^{2+}$  虽能形成平面正方构型, 但其有效半径较  $\text{Cu}^{2+}$  小 ( $\text{Cu}^{2+}$  0.57 Å,  $\text{Ni}^{2+}$  0.49 Å), 故  $[\text{NiH}_2\text{dsap}]$  不能生成。  $\text{Co}^{2+}$  的有效半径与  $\text{Cu}^{2+}$  相近, 可能空间构型难于适应, 也不能生成。由于 dsac 在有机溶剂中溶解度不高, 故未进行溶液研究。

### 参 考 文 献

[1] Luo Qinhuai et al., *Kexue Tongbao*, 1288(1992).  
 [2] Kimura, E. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, 678172(1981).  
 [3] Kimura, E., Yatsunami, A. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, 75437(1983).  
 [4] Shen Mengchang, Luo Qinhuai et al., *Chem. J. Chinese Uni. (Sen. B)*, 6, 354(1990).  
 [5] Kimura, E., Lin, Y., Machida, R., Zenda, H., *J. C. S. Chem.*, 1020(1986).  
 [6] Zhu Shourong, Luo Qinhuai et al., *Polyhedron*, 11, 941(1992).

---

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Cu(II) AND Ni(II) COMPLEXES OF DOUBLE-CAVITY DIOXOTETRAAMINE

Niu Dezhong    Zhu Shourong    Luo Qinhui

(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,  
Nanjing University, Nanjing 210008*)

Two dioxotetraamine ligands (dsac and dsap) were synthesized by condensation of salicylic aldehyde with N,N'-(aminoethyl)ethylenediamide and N,N'-(2-aminoethyl) propanediamide respectively and their Cu- and Ni- complex were synthesized. They were characterized by elementary analysis, IR, conductometry and magnetic susceptibility. The stability constant  $\log\beta$  of [CuH<sub>2</sub>dsap] was determined by spectrometry to be  $4.71 \pm 0.02$ . The results showed that the Cu- and Ni- complex of dsac are binuclear complexes and Cu-complex of dsap is mononuclear one. The reasons were discussed.

**Keywords:** double-cavity dioxotetraamine complex    N,N'-ethylenediamide bis(2-salicylideneimine)  
N,N'-propanediamide bis(2-salicylideneimine)    copper(II) complex    nickel(II) complex