

§ 研究简报 §
§ §

2,2'-(1,4-亚乙二氧基)-二苯甲酸与 钴(II)生成的两种配合物的结构研究

杨 光

(中山大学化学系, 广州 510275)

谢复新* 赵 亮 许志强 章 浩 倪诗圣

(安徽大学化学系, 合肥 230039)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

硝酸钴与 2,2'-(1,4-亚乙二氧基)-二苯甲酸(H_2L , 图 1)作用分别得到红色配合物 CoL' 和蓝色配合物 CoL'' 。经元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、热分析等方法进行了表征。 CoL' 配合物的分子式为 $[CoL \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$, 近八面体构型, 羧酸根以双齿形式与 $Co(II)$ 螯合; CoL'' 配合物分子式为 $[CoL'] \cdot H_2O$, 近四面体构型, 羧酸根以单齿形式与 $Co(II)$ 配位。

关键词: 开链聚醚 配合物 硝酸钴

一些缩氨基硫脲及其衍生物对结核、麻风和某些肿瘤有一定的药理活性^[1]。我们在合成各种水杨醛类缩氨基硫脲时得到的一种初始产物 2,2'-(1,4-亚乙二氧基)-二苯甲酸, 发现它与 $Co(II)$ 能生成两种不同配合物 $[CoL \cdot H_2O] \cdot 3H_2O (CoL')$ 和 $[CoL'] \cdot H_2O (CoL'')$, 配体中的给体原子均为氧原子。一般说, 氧原子属硬碱, 对希土、碱金属、碱土金属等硬酸性阳离子有较强的配位能力, 但对第一过渡金属离子则配位能力较弱。为此, 我们对这两种较稳定的配合物 CoL' 和 CoL'' 进行了元素分析、红外光谱、热分析等表征工作, 并对其可能结构形式进行了初步探讨。

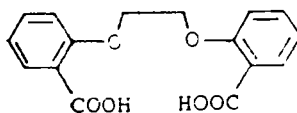


图 1 H_2L 的结构式

Fig.1 Structure of H_2L

收稿日期: 1994-08-11.

安徽省教委科研基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 杨 光, 男, 27 岁, 现为中山大学化学系在读博士生。研究方向, 配位化学。

实 验 部 分

试剂和仪器 所用试剂均为分析纯。配体 H_2L 的合成见文献^[2]。元素分析用 PE-240C 型元素分析仪, 红外谱用 Nicolet 170SX 红外光谱仪测量, 紫外可见光谱用 UV-365 型分光光度仪测量, 反射光谱用 UV-240 型分光光度仪测量, 热重分析用理学标准型热重-差热分析仪测量。

配合物的合成 称取 1mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (约 0.29 克) 溶于适量水中。再称取 1mmol H_2L (约 0.3 克) 加入适量水, 用 5% NaOH 溶液调至 pH 接近 7, 过滤得澄清溶液。将所得滤液与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液混合于洁净的小烧杯中, 置于恒温箱中缓慢挥发, 在烧杯底部析出红色配合物晶体(CoL'), 烧杯壁上析出蓝色配合物晶体(CoL'')。

结 果 与 讨 论

一.配合物的组成及性质

元素分析结果如下: CoL' (按 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 计, $M_r=431$) C: 44.20%(44.55%), H: 4.48%(4.64%) 括号内为理论值。 CoL'' (按 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计, $M_r=377$) C: 50.60%(50.93%), H: 3.94%(3.71%)。据上述结果可推定 CoL' 的组成为 $\text{CoL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; CoL'' 的组成为 $\text{CoL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。两种配合物均可溶于水得到粉红色溶液。在乙醇、甲醇、乙腈、四氢呋喃、丙酮等溶剂中的溶解度不大。 CoL' 较易溶于 DMF 及 DMSO 中, 但溶解后的溶液呈蓝紫色。 CoL' 对热不太稳定, 当加热时可观察到样品颜色由红色变为蓝色。

二. 红外光谱

表 1 样品的主要红外光谱

Table 1 Principal Infrared Spectra of samples					
samples	-COO ⁻				
	$\nu_{\text{as,COO}}$	$\nu_{\text{s,COO}}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{Ar-O-C}}$	
H_2L	1584	1428	156	1246	
Na_2L^*	1566	1406	160		
CoL'	1532	1401	131	1237	1225
CoL''	1576	1395	181	1242	1226

* Data are quoted from literature[2].

表 1 列出了样品主要红外吸收峰及其指认。羧基通常有单齿、双齿及桥式等三种配位方式, 由红外光谱数据可以推测羧基与金属离子的配位方式^[3]。单齿配位羧基的 $\Delta\nu(\nu_{\text{as,COO}} - \nu_{\text{s,COO}})$ 值大于相应的钠盐的 $\Delta\nu$ 值; 双齿螯合羧基的 $\Delta\nu$ 值小于相应的钠盐的 $\Delta\nu$ 值; 桥式配位羧基的 $\Delta\nu$ 值与相应的钠盐的 $\Delta\nu$ 值接近。由表 1 所列数据可以看出 CoL' 的 $\Delta\nu$ 值小于钠盐的 $\Delta\nu$ 值, 因此推断 CoL' 配合物中羧基的双齿方式螯合; CoL'' 配合物的 $\Delta\nu$ 值大于钠盐的 $\Delta\nu$ 值, 所以 CoL'' 配合物中的羧基以单齿方式配位。对于醚氧原子, 自由配体中 $\nu_{\text{Ar-O-C}}$ 出现在 1246cm^{-1} 处, 而在形成配合物后则发生分裂, 它们的一个峰与自由配体的 $\nu_{\text{Ar-O-C}}$ 接近, 另一个峰则红移了大约 20cm^{-1} 。这表明在形成配合物时配体的醚氧原子有可能参与了配位。

三. 固体反射光谱

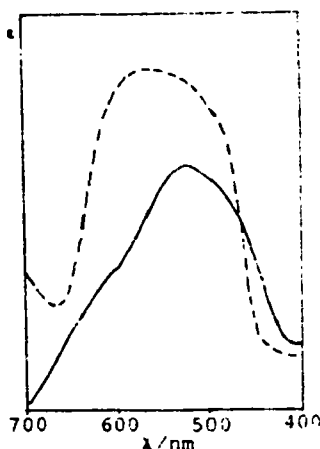
测量了两种样品在 200–700nm 的固体反射光谱(图 2)。

图2 反射光谱

Fig.2 Reflectance spectra of two samples

full line is CoL'

dotted line is CoL''



CoL'大约在 520nm 处有一吸收峰且在 600nm 处有一肩峰, 这与八面体构型的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 配离子在 515nm 处 ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ 的跃迁及 625nm 处 ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ 的跃迁相一致⁽⁴⁾, 故推测 CoL'配合物在固体状态时为近八面体构型。CoL''配合物的最大吸收峰位于 570nm。已知 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的电子光谱中 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 跃迁位于 667nm 处⁽⁴⁾, 由于羧基及水分子的配位场强大于氯离子, 故 CoL''为四面体构型时, 此吸收峰将蓝移, 570nm 处的吸收峰对应 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 的跃迁。

四. 配合物溶液紫外可见光谱

CoL'可溶于 DMSO 中, 溶液呈蓝紫色, 电子光谱的最大吸收峰在 564nm 处, 其峰位与四面体构型的 CoL''固体反射光谱的最大吸收峰位接近, 且形状、峰值、消光系数均与四面体构型的天然锌酶被 Co(II)置换后的配合物的电子光谱相似⁽⁵⁾。这表明固体配合物 CoL'的组成不同于其溶液配合物的组成。这一结果为 $d^7(\text{Co}^{2+})$ 体系的四面体与八面体构型在不同外界条件下易转换提供了一个例证。

五. 热分析

CoL'的差热线在 130℃ 和 165℃ 有两个吸热峰, 130℃ 处失重约 12.5%, 相当于三个水分子; 165℃ 处失重约 4.2%, 相当于一个水分子。前者为结晶水, 后者为配位水。在 300–400℃ 范围内有宽的吸热峰, 是配合物的受热分解所致。从 420℃ 开始有一强放热峰, 伴有较大质量损失, 是配合物分解后快速氧化的结果。500℃ 后恒重, 残重约 14.1%, 理论计算(按 CoO 计)为 17.0%, 热分析表明金属与配体之比约为 1:1。CoL''在 130℃ 处有一个吸热峰, 失重约 4.5%, 相当于一个结晶水。在 360–420℃ 范围内有吸热峰, 是配合物的受热分解。420℃ 以后有强的放热峰, 是分解产物氧化所致。500℃ 后恒重, 残重 23.8%, 理论值(按 CoO 计)19.9%, 金属与配体之比约为 1:1。

根据表征结果, CoL'配合物的分子式为 $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 近八面体构型, 配体中的羧基以双齿形式整合, 另两个配位原子可能是醚氧原子和水分子。CoL''配合物的分子式为 $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 近四面体构型, 配体中的两个羧基以单齿方式配位, 另两个配位原子可能是醚氧原子。配合物结构的确定有待进一步作 X-衍射分析。

参 考 文 献

- [1] Thimmaiah, K. N., Lloyd, W.D., Chandrappa, G. T., *Inorg. Chim. Acta*, **106**(2), 81(1985).
[2] 许志强、徐济德、倪诗圣, 安徽大学学报(自然科学版) **2**, 80(1991).
[3] Deacon, G. B., Phillips, R. S., *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227(1980).
[4] 张祥麟著, 配合物化学, 高教出版社, 297-298 页(1991).
[5] Hay, R. W. 著, 钟淑琳、闵荫宗译, 生物无机化学, 四川科技出版社, 44 页(1988).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COBALT(II) COMPLEXES WITH A SORT OF OPEN-CHAIN POLYETHER LIGAND

Yang Guang

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Xie Fuxin Zhao Liang Xu Zhiqiang Zhang Hao Ni Shisheng

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry of Nanjing University, 210093)

Two Co(II) complexes with different colour, a red and a blue, were obtained by mixing cobalt(II) nitrate solution with 2,2'-(1,4-ethylene dioxi) dibenzoic acid(H_2L) in water (pH = 7). These two complexes were characterized by IR, UV-Vis, reflectance spectrum, conductivity measurement, thermal and elemental analysis.

The molecular formula of the red complex is $[CoL \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$. It has octahedral structure and the carboxyl groups of L are bidentate ligand in the complex. The blue complex has the formula of $[CoL] \cdot H_2O$. It has tetrahedral structure and the carboxyl groups coordinate with Co(II) as monodentate ligand.

Keywords: open-chain polyether complex cobalt(II) nitrate