

双安息香缩乙二胺的合成及其配位性质

钟超凡* 邓建成 童珏 朱文松 申桃江 谢超**

(湘潭大学化学系, 湘潭 411105)

合成了双安息香缩乙二胺及其与 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 的配合物, 并经质谱、红外光谱、元素分析和电子光谱等方法所表征; 测定了溶液中配合物的稳定常数, 并就该配体的特殊配位性质进行了讨论。

关键词: 双安息香缩乙二胺 合成 $\text{Ni}(\text{II})$ $\text{Pd}(\text{II})$
 $\text{Pt}(\text{II})$ $\text{Zn}(\text{II})$ $\text{Cd}(\text{II})$ $\text{Hg}(\text{II})$

Shiff 碱是过渡金属的良好配体, 但用于配合和萃取分离同族过渡金属同价离子时, 显得有些困难。因为大多数 Shiff 碱配体与同族过渡金属同价离子的配位能力较接近, 所形成的同族金属配合物的稳定常数 $\lg\beta$ 虽从上至下递增, 但彼此之间一般只相差 $1\sim 4^{[1-4]}$, 而使其难以应用于分离同族金属。我们研究用安息香为前体与胺类反应合成系列非环聚双 Shiff 碱配体, 旨在用于同族过渡金属的选择性分离。本文报道新配体双安息香缩乙二胺及其与镍族和锌族二价离子配合物的合成, 并就其对这些金属的配位性质进行了讨论。测得的稳定常数结果表明, 该配体与同族二价离子形成配合物的稳定性与金属离子半径的大小有密切联系。

实 验 部 分

一. 仪器与试剂

PE-1710型傅立叶变换红外光谱仪; KYKR-OP 1000A 质谱仪(中科院仪器厂); EA-2400 有机元素分析仪; 岛津UV-240紫外可见分光光度计; DDS-11 A 电导仪; 磁化率仪(上海复旦大学仪器厂)。

有机试剂都为 AR 级或 CP 级, 并经纯化处理后使用; NiCl_2 、 PdCl_2 、 K_2PtCl_6 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 和 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 均为 AR 级; 金属含量的测定用 EDTA 容量法; 配合物的组成与稳定常数的测定在 70% (v/v) 的 $\text{DM SO}-\text{H}_2\text{O}$ 的溶液体系中进行, 并用 KNO_3 维持离子强度 $I=0.1$ 。安息香按文献[5]合成。

二. 配体与配合物的合成

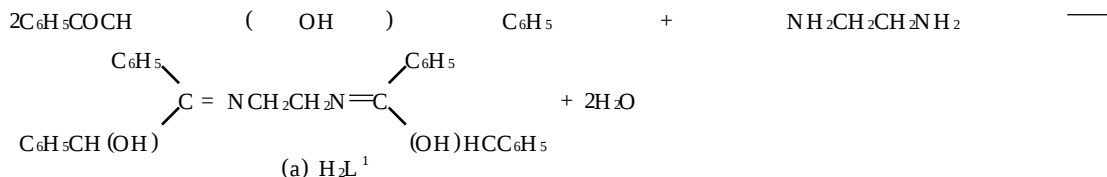
1. 配体 H_2L^1 的合成: 反应按下式进行:

* 收稿日期: 1995-07-24。

* 通讯联系人。

** 现在长春应用化学研究所。

第一作者: 钟超凡, 男, 32岁, 讲师。研究方向: 过渡金属配位化学与稀土金属有机化学。



将43.2克(0.20 mol)安息香置于1000 ml三颈烧瓶中,加500 ml 95%乙醇溶解,加热搅拌下缓慢滴加60 ml 乙二胺,回流反应6小时后减压蒸馏至溶液体积的五分之一,加入20 ml 石油醚,冷却结晶,过滤,蒸馏水洗涤得白色针状结晶,粗产率86%。用二甲苯两次重结晶得纯产物, m. p. 186 ~ 187。

2. 配合物的合成: 称取4.5克(0.01 mol)配体(H_2L^1)溶于100 ml CHCl_3 中,搅拌下滴入1.6克(0.012 mol) NiCl_2 的氯仿溶液,立即析出灰蓝沉淀,过滤,依次用氯仿、稀盐酸和蒸馏水洗涤沉淀,真空干燥制得配合物 $\text{Ni}(\text{II})\text{L}^1$ (灰蓝色,产率96%, m. p. 328 ~ 329)。同法制得配合物 $\text{Pd}(\text{II})\text{L}^1$ (黄色,产率97.5%, m. p. > 350) 和 $\text{Pt}(\text{II})\text{L}^1$ (黄绿色,产率94%, m. p. > 350)。将溶剂改换成无水乙醇,与上面类似的方法合成配合物 $\text{Zn}(\text{II})\text{L}^1$ (浅黄色,产率92.5%, m. p. 319 ~ 320)、 $\text{Cd}(\text{II})\text{L}^1$ (橙黄色,产率95.5%, m. p. > 350) 和 $\text{Hg}(\text{II})\text{L}^1$ (红色,产率96.0%, m. p. > 350)。

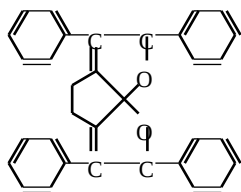
在丙酮、乙醇、吡啶和氯仿等溶剂中,上述六种配合物都微溶,但以 $\text{Ni}(\text{II})\text{L}^1$ 和 $\text{Zn}(\text{II})\text{L}^1$ 的溶解度稍大。在 DM SO 、 DM F 、 THF 和乙腈中都溶解。

结 果 与 讨 论

一. 表征

用冰点降低法测得配体的分子量为454,比理论计算值(448)相差1.3%,在该方法允许的测定误差($\pm 3\%$)范围内^[6]。其质谱中出现的主要碎片峰: 430(15.4)*、224(13.1)、210(10.9)和107(13.6),与理论预测一致,且有高强度的分子离子峰448(32.0)和相应的同位素峰449(1.10)。这证明了配体 H_2L^1 的分子量为448。由表1配体的红外光谱数据可见, 3554 cm^{-1} 处的强吸收峰,表明了其羟基的存在,但比正常 ν_{OH} 伸缩振动峰(3580 cm^{-1})红移,且为宽谱带。其原因除了共轭效应外,还可认为分子中两个羟基间形成了分子内氢键^[6]。 1654 cm^{-1} 处的中强峰为 $\text{C}=\text{N}$ 双键的伸缩振动峰。配体的元素分析结果与理论值吻合。由此,可以推证配体的组成化学式为上(a)式。

$\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 配合物的红外数据中,原配体的 ν_{OH} 伸缩振动峰消失,说明配体中两个羟基的氧均参与配位,并失去质子^[7]; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 峰不同程度向低波数移动,表明原配体中两个 $\text{C}=\text{N}$ 双键的N原子都参与了配位。六个配合物的磁矩均接近零,与理论值相符合。据此可推断配合物有结构(b)。



(b) Structure of complexes

$\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}), \text{Hg}(\text{II})$

* 括号内为质谱峰的相对强度。

表1 配体与配合物分析和物理数据

Table 1 Analytical and Physical Data of Compounds								
compound		H ₂ L ¹	NiL ¹	PdL ¹	PtL ¹	ZnL ¹	CdL ¹	HgL ¹
elem. anal (%)	C	80.24 (80.36)*	71.08 (71.29)	65.01 (65.17)	56.00 (56.16)	70.61 (70.45)	64.60 (64.52)	55.81 (55.64)
	H	6.34 (6.25)	5.29 (5.15)	4.80 (4.71)	4.12 (4.06)	5.24 (5.09)	4.70 (4.66)	4.36 (4.02)
	N	6.52 (6.25)	5.64 (5.54)	5.21 (5.07)	4.56 (4.37)	5.42 (5.48)	4.84 (5.02)	4.48 (4.33)
	M	-	11.72 (11.68)	18.67 (19.26)	30.70 (30.42)	12.44 (12.72)	20.12 (20.07)	30.90 (31.11)
	ν _{O-H}	3554s	-	-	-	-	-	-
	ν _{C=N}	1654m	1642m	1617m	1634m	1644m	1623m	1630m
IR (cm ⁻¹)	ν _{C-H} (ph)	3031s	3030s	3035s	3032s	3031s	3032s	3029s
	ν _{C-H}	2869s	2865s	2871s	2869s	2869s	2866s	2868s
Λ _M	S ² cm ² /mol	2796m	2794m	2794m	2798m	2790s	2794m	2794m
X _M	cm ³ /mol	-	0.162	0.114	0.147	0.180	0.153	0.144
μ _B	(295K)	-	1.263 × 10 ⁻⁴	9.0 × 10 ⁻⁵	1.810 × 10 ⁻⁴	1.021 × 10 ⁻⁴	1.127 × 10 ⁻⁴	1.54 × 10 ⁻⁴
		-	0.21	0.14	0.35	0.18	0.20	0.28

* found(calcd)

二. 溶液中配合物的组成

在DM SO-H₂O 溶液体系中, 研究这六个配合物的电子光谱, 见表2。配体和Ni²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 和Hg²⁺ 离子在紫外光区均有吸收, 在可见区无明显吸收, 而相应的六个金属配合物分别在波长为582 nm、470 nm、425 nm、452 nm、486 nm 和498 nm 处的可见光区内有最大吸收, 这种情况有利于用分光光度法进一步研究配合物的组成与稳定性。

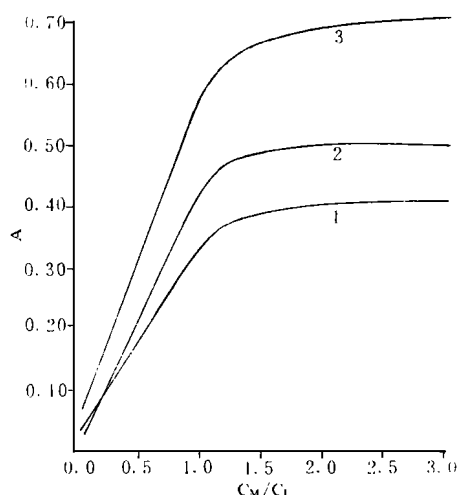
表2 配合物与配体的电子光谱

Table 2 Electronic Absorption Spectra of Complexes and Ligand in DM SO Solvent								
compound		H ₂ L ¹	NiL ¹	PdL ¹	PtL ¹	ZnL ¹	CdL ¹	HgL ¹
λ _{max} (lgε) (nm)	I	-	582(3.01)	470(2.85)	425(3.67)	452(3.10)	486(3.51)	498(2.76)
	II	342(3.89)	368(4.04)	360(3.90)	342(3.93)	390(3.74)	374(3.95)	365(4.08)
	III	270(4.27)	262(4.48)	272(4.35)	276(4.19)	286(4.40)	278(4.21)	264(4.52)

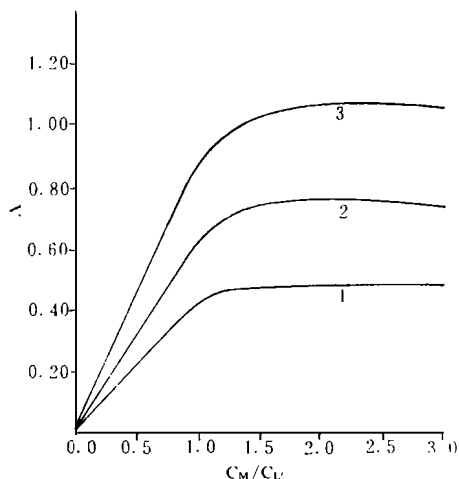
改变溶液中C_M与C_{L¹}的比值测吸光度以测定配合物的组成^[8], 其结果见图1和图2。当C_M/C_{L¹}为1·1时, 吸光度曲线出现转折点, 而当此比值小于1/2或大于2时, 并没有新的转折点, 这表明体系中Ni(II)等六个金属离子均只与配体生成配合比为1·1的配合物。这与表1中元素分析的结果一致。

三. 配合物的稳定性

因NiL¹等六个配合物的配合比均为1·1, 所以可用分光光度连续变化法测此六种配合物的稳定常数^[8], 其结果见表3。为讨论配合物间稳定性的关系, 金属离子半径r_{M(II)}也列于表3。

图1 配合物吸光度A 随 C_M/C_L 的变化曲线Fig 1 Plotting of absorption A against C_M/C_L

$$C_M = C_{H_2L^1} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1 HgL^1 $\lambda = 498 \text{ nm}$, $b^* = 3.0 \text{ cm}$;2 PdL^1 $\lambda = 470 \text{ nm}$, $b = 3.0 \text{ cm}$;3 NiL^1 $\lambda = 582 \text{ nm}$, $b = 3.0 \text{ cm}$ 图2 配合物吸光度A 随 C_M/C_L 的变化曲线Fig 2 Plotting of absorption A against C_M/C_L

$$C_M = C_{H_2L^1} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1 ZnL^1 $\lambda = 452 \text{ nm}$, $b = 2.0 \text{ cm}$;2 CdL^1 $\lambda = 486 \text{ nm}$, $b = 1.0 \text{ cm}$;3 PtL^1 $\lambda = 425 \text{ nm}$, $b = 1.0 \text{ cm}$

* b: length of the colorimetric disc

表3 配合物的稳定常数

Table 3 Stability Constants of Complexes

complex	NiL^1	NiL_2	PdL^1	PdL_2	PtL^1	PtL_2	ZnL^1	ZnL_2	CdL^1	CdL_2	HgL^1	HgL_2
$\lg \beta$	8.574	6.782	16.915	9.676	5.758	12.628	7.400	6.964	13.732	9.912	8.829	13.807
$r_M(\text{II}) (\text{pm})$		70		85		124		74		97		110

按常理, 配合物从 $\text{NiL}^1 \rightarrow \text{PdL}^1 \rightarrow \text{PtL}^1$ 及从 $\text{ZnL}^1 \rightarrow \text{CdL}^1 \rightarrow \text{HgL}^1$, 其稳定常数应逐步增大, 但表3的数据却表明: $\lg \beta_{\text{PtL}^1}$ (5.758) 远小于 $\lg \beta_{\text{PdL}^1}$ (16.915), 也小于 $\lg \beta_{\text{NiL}^1}$ (8.574); 同样 $\lg \beta_{\text{HgL}^1}$ (8.829) 小于 $\lg \beta_{\text{CdL}^1}$ (13.732)。考察研究这种反常现象的原因, 认为是该配体中含四个配位原子的链因有四个苯基的空间阻碍及两个 $\text{C}=\text{N}$ 双键对链转动的限制, 使配体与金属离子配位形成螯合环时, 产生类似于冠醚配体的“孔穴”效应^[9-10], 而对被配位离子的半径大小有一定限制。 Pd^{2+} 离子的半径为 85 pm, 可能与配体的“孔穴”大小较匹配, 形成配合物的稳定常数较大; 而 Pt^{2+} 离子的半径为 124 pm, 远大于 $r_{\text{Pd}(\text{II})}$, 使配体的“孔穴”难以容纳, 螯合环张力增大, 所以其配合物稳定性差。 HgL^1 的稳定常数小于 CdL^1 的稳定常数也是同理。

为进一步证明上面的论点, 用安息香与甲胺合成了相当于配体 H_2L^1 从链“ $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$ ”均裂产生的不具“孔穴”效应的 Schiff 碱配体 $\text{HL} : \text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$, 用同样方法研究此配体对 $\text{Ni}(\text{II})$ 等六个离子的配位性质。测得六个配合物的组成为 ML_2 , 其总稳定常数对应地列于表3。从表3可见, 配合物从 $\text{NiL}_2 \rightarrow \text{PdL}_2 \rightarrow \text{PtL}_2$ 及从 $\text{ZnL}_2 \rightarrow \text{CdL}_2 \rightarrow \text{HgL}_2$, 其稳定常数逐步增大, 说明配体 HL 确无“孔穴”效应, 这也有力证明了配体 H_2L^1 对金属离子配位时的“孔穴”性。

参 考 文 献

- [1] Cotton, F. A. et al, *Inorg. Chem.*, **3**, 314(1964).
[2] Peleigh, C. J. et al, *Inorg. Chem.*, **25**, 1190(1986).
[3] Paatel, M. N. et al, *Coord. Chem. Rev.*, **15**, 245-279(1975).
[4] Aggarwal, R. C. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(4), 1316(1991).
[5] Gilman, H., Blatt, A., *Organic Synthesis, Collective Vol 1* p. 82(1951).
[6] 陈耀祖, 有机分析, 高等教育出版社, 202页(1983).
[7] 中本一雄, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱(第四版), 化学工业出版社, 219页(1986).
[8] 张祥麟, 康 衡, 配位化学, 中南工业大学出版社, 227-242页(1986).
[9] 金祥林, 唐有琪等, 科学通报, **17**, 1044(1982).
[10] Bartsch, R. A. et al, *Inorg. Chim. Acta*, **65**, L 79(1982).

**SYNTHESIS AND COORDINATIVE PROPERTIES
OF BIS-BENZON-SEM IETHYLENEDIAMINE**

Zhong Chaofan Deng Jiancheng Tong Jue Zhu Wensong Shen Taojiang Xie Chao
(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Bis-benzon-sem iethylenediamine was synthesized by condensation of benzoin with ethylenediamine and its complexes of Ni(II), Pd(II), Pt(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) were synthesized. They were all characterized by elemental analysis, IR, MS and electronic spectra. The stability constants of these complexes in DM SO-H₂O solution were determined and the special coordinating properties of this ligand was studied. The results showed that because the ligand is cavernous the stability of these complexes is related to radius of metal ion.

Keywords	bis-benzon-sem iethylenediamine			synthesis	Ni(II)
	Pd(II)	Pt(II)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)