

还原席夫碱型三角架式金属配合物的合成和性质研究

龚雁 史清芳 贺玲⁺ 黄翔 苟少华^{*}

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

由 2,2',2''-三氨基三乙胺(tren)与 N-氧化吡啶醛经席夫碱型缩合, 然后还原 C=N 双键形成的产物为配体(L¹), 合成了一系列新三角架式过渡金属配合物: [ML¹]²⁺ [M=Mn(Ⅰ), Ni(Ⅰ) 和 Zn(Ⅰ)]。利用元素分析、红外光谱、电子光谱和室温磁化率对配合物的结构和性质进行了研究。

关键词:

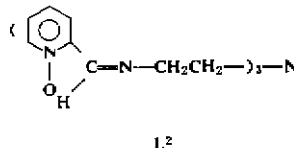
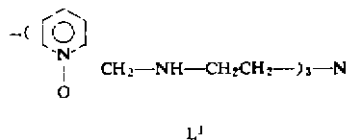
还原席夫碱

三角架式过渡金属配合物

光谱表征

三角架配体

利用由 2,2',2''-三氨基三乙胺(tren)同某些芳醛缩合而成的席夫碱是潜在的三角架型七齿配体, 其配合物的性质和结构已被研究。最近我们报道了 N-氧化- α -吡啶醛同 tren 缩合而成的三角架型过渡金属配合物的结构(L²; PyO₃tren)^[1]。



晶体结构数据显示金属离子与桥 N 原子有效成键, 形成了配位几何构型为七配位的带帽反三棱柱。作为对三角架配合物研究的继续, 我们将此类三角架臂中的 C=N 双键还原, 消除其结构的刚性, 以探讨配合物结构和性质的变化。为此合成了一类新三角架配体(L¹)的过渡金属配合物。本文将报道这些配合物的合成、红外光谱、电子光谱和室温磁性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

α -N-氧化吡啶醛按文献^[2]合成, 并经元素分析和 IR 光谱确认。其他原料和溶剂均为市售试剂级, 在使用前未进行提纯处理。

采用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪测定配合物中 C、H、N 含量; 红外光谱在 Nicolet 170SX-FT 红外光谱仪上进行(固体 KBr 压片); 电子光谱由岛津-240 分光光度计测定(乙腈溶液); 磁化率由 CTP-F82 Faraday 磁天平测定(室温、H=7000Gs, [Ni(en)₃]S₂O₈ 作基准物)。

收稿日期: 1997-04-18。 收修改稿日期: 1997-10-22。

江苏省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

⁺ 徐州医学院访问学者。

第一作者: 龚雁, 男, 33 岁, 讲师; 研究方向: 有机化学。现在江南学院化学系。

1.2 配合物制备

将 tren (1 mmol) 加入到 N-氧化吡啶醛 (3 mmol) 的甲醇溶液 (30 ml) 中, 室温搅拌 2 h 后分多次加入 7 mmol NaBH_4 , 静置 1 h。加热回流 10 min, 冷至室温过滤。向滤液中加入金属醋酸盐 $\text{M}(\text{OAc})_2$ (1 mmol) [$\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ (N_2 保护)], 室温搅拌 30 min 后再回流 30 min, 加入 10 ml NaBPh_4 (2.2 mmol) 的甲醇溶液, 立即出现晶状固体, 冷至室温后抽滤, 甲醇洗涤数次后用 P_2O_5 干燥 24 h, 得到微晶状固体, 产率为 45-63%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和红外光谱分析

配合物的元素分析结果见表 1。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analytical Data of Complexes 1-4

number	formula	yield (%)	elemental analysis, found(calcd.) (%)		
			C	H	N
1	$\text{NiL}^1(\text{BPh}_4)_2$	59.1	78.25(78.58)	6.31(6.34)	8.42(8.41)
2	$\text{ZnL}^1(\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58.0	71.62(71.64)	6.43(6.38)	8.12(8.13)
3	$\text{MnL}^1(\text{BPh}_4)_2$	62.9	74.49(74.53)	6.34(6.25)	8.44(7.97)
4	$\text{CoL}^1(\text{BPh}_4)_2$	45.5	74.93(74.47)	6.47(6.27)	7.94(7.87)

* L^1 is the partial condensation product of tren and the aromatic aldehyde.

由表中数据可知, 配合物 1-3 中, tren 上的三个氨基均与醛缩合, 但配合物 4 的元素分析不同于以上化合物, 似缩合反应不完全。

红外光谱中, 配合物 2 在高频区出现一条宽的中等强度的吸收峰, 位于 $3615 \sim 3165 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 这归属于水分子的 O-H 对称和反对称伸缩振动。

配合物 4 在 3325 cm^{-1} 和 3280 cm^{-1} 处各有一氨基的伸缩振动峰, 说明有独立的氨基存在。所有配合物在 $3254 \sim 3237 \text{ cm}^{-1}$ 内均出现仲胺 N-H 伸缩振动吸收, 而在 $2000 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 都没有出现明显的吸收, 表明 $\text{C}=\text{N}$ 双键已被还原。

所有配合物在 $1225 \sim 1216 \text{ cm}^{-1}$ 范围内均出现一个强吸收, 这是 N-O 键的伸缩振动, 同自由的 N-氧化吡啶吸收 ($\sim 1265 \text{ cm}^{-1}$) 相比, 该吸收峰向低频位移了 $40 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$, 说明氧原子已与金属离子配位^[3]。N-氧化吡啶的 $\nu_{\text{N-O}}$ 为 1265 cm^{-1} ^[3], 当在 N-氧化吡啶的 α 位上引入 $\text{C}=\text{N}$ 双键时, 这个吸收峰位移到 $1221 \sim 1231 \text{ cm}^{-1}$ ^[4], 这说明 $\text{C}=\text{N}$ 双键的引入扩大了共轭范围, N-氧化- α -吡啶环起推电子作用, 使 N-O 键级下降, $\nu_{\text{N-O}}$ 向低频移动。

2.2 电子光谱

由于 $\text{C}=\text{N}$ 双键被还原, 在谱图上没观察到 $d-d$ 跃迁, 位于 $\sim 280 \text{ nm}$ 的强吸收应为配体 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收^[4], 在 400 nm 附近的吸收是电荷转移带。

2.3 磁性质

配合物测得的室温磁矩见表 2。由表中数据可知, 三角架型过渡金属配合物的室温磁矩与配体中有无 $\text{C}=\text{N}$ 双键差别不大。这类单核配合物的磁性与自由离子的理论值相差很小, 表明轨道运动对磁矩的贡献在配位场的影响下, 被基本冻结, 这与以前的研究一致^[3]。

表2 配合物和类似化合物的室温磁矩(经 Pascal 常数校正)

Table 2 μ_{eff} Values (B. M.) of the Complexes and Resembling Compounds at Room Temperature

	$L^1(L^2)$	PyStren ^[1]		PyOStren ^[4]	
Ni(I)	3.31	3.03~3.06	六配位	3.14	六配位
Co(I)	4.73	4.44~4.50	六配位	4.84	七配位
Mn(I)	6.19	5.84~5.88	六配位	5.92	七配位

综上所述,所合成的还原席夫碱型三角架式的配合物的结构见图1,配合物1-3具有A结构。配合物4中的配体为tren与芳醛的部分缩合产物,类似于我们曾报道的不等臂三角架型镍配合物的结构^[6](tren的三个胺基反应后有三种情况:(1)NH₂与醛完全缩合;(2)NH₂与醛的缩合形成Schiff碱中间体;(3)裸露的胺基。),可以确定A中除桥N原子外,其他配位原子均参与了配位,B中裸露的氨基也参与了配位。所有配合物的构型推测为八面体,但需晶体结构数据佐证。

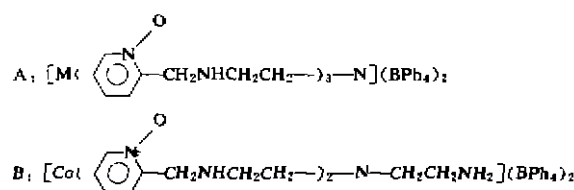


图1 配合物的结构式

Fig. 1 Structures of Complexes

参 考 文 献

- [1] Gou, Shaohua; Yu, Kaibei; You, Xiaozeng; Lu, Jianping *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1883.
- [2] Jerchel, D.; Heider, J.; Wagner, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1958**, *913*, 155.
- [3] Garvey, R. G.; Nelson, J. H.; Ragsdale, R. O. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *3*, 375.
- [4] Gou, Shaohua; You, Xiaozeng et al. *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2981.
- [5] 苟少华等, *化学学报*, **1992**, *50*, 1105.
- [6] Gou, Shaohua; You, Xiaozeng et al. *Acta Cryst. C.*, **1991**, *47*, 708.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRIPODAL TRANSITION METAL COMPLEXES OF REDUCED SCHIFF BASES

Gong Yan Shi Qingfang He Ling Huang Xiang Gou Shaohua*

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

A series of new tripodal complexes derived from the reduced Schiff base of 2,2',2''-triaminotriethylamine and 2-pyridinecarboxaldehyde N-oxide were prepared with 3d transition metal acetates [M=Mn(I), Ni(II) and Zn(I)]. The complexes were characterized by elemental analyses, IR and UV spectra and magnetic moments at room temperature.

Keywords, reduced Schiff base tripodal transition metal complex spectroscopic characterization