

2,2'-(1,2-亚乙基双氮次甲基)二喹啉及其 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 配合物的合成与表征

卢会杰^a 樊耀亭^{a*} 林钰^b 周正民^a 刘冰^{a**}

(^a 郑州大学化学化工学院, 郑州 450052)

(^b 河南省教育学院化学系, 郑州 450003)

本文报道 2,2'-(1,2-亚乙基双氮次甲基)二喹啉及其与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 配合物的合成,并通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、X-射线粉末衍射、热分析及核磁共振等手段对配体和配合物进行了表征。配合物的化学组成为 $\text{M} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 离子; $\text{L} = \text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4$)。 **铜 锌 镍 锰**

二喹啉衍生物

关键词: 2,2'-(1,2-亚乙基双氮次甲基)二喹啉 过渡金属 配合物
分类号: O614.12

席夫碱

近年来的研究表明,某些 Schiff 碱金属配合物具有仿酶催化活性,在仿酶催化剂的合成及应用方面占有重要地位^[1];一些芳香胺类衍生物与金属离子的配合物具有荧光性质^[2],有的还呈现一定的生物活性^[3],由此而引起人们浓厚的研究兴趣^[4-6]。迄今,人们已对水杨醛及吡啶类衍生物与胺的 Schiff 碱金属配合物进行了较多的研究^[1],但关于喹啉及其衍生物的 Schiff 碱金属配合物的研究则未见报道。我们以喹啉-2-甲醛和乙二胺为原料合成了 2,2'-(1,2-亚乙基双氮次甲基)二喹啉 Schiff 碱配体及其与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的配合物,并用元素分析、红外光谱、紫外光谱、X-射线粉末衍射物相分析、热分析及核磁共振等手段对配体及配合物进行了表征。配体的结构示于图 1。



图 1 配体的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the ligand

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

金属高氯酸盐由相应的金属氧化物和高氯酸反应制得。试验所用其他试剂均为分析纯。

- * 收稿日期:1997-06-09。 收修改稿日期:1998-04-14。
河南省自然科学基金资助课题(No. 984032400)。
- ** 通讯联系人。
- ** 现在河南省新都市化工材料厂工作。
- 第一作者:卢会杰,35岁,副教授;研究方向:有机合成。

碳、氢、氮含量在 Perkin-Elmer 240B 型元素分析仪上测定;红外光谱用岛津 IR-450 型红外光谱仪测定;X-射线粉末衍射用日本理学 D/MAX-3B 型 X-射线衍射仪测定;摩尔电导用 DDS-11A 型电导率仪进行测定;热分析用日本理学热分析仪测定;核磁共振用 BRUKER FT-80M 型核磁共振仪进行测定,以氘代二甲亚砜为溶剂,TMS 为内标。

1.2 配体的合成

取新鲜制备的二氧化硒 12.5 g(0.113 mol)溶于 100 mL 二氧六环中,搅拌下缓缓加入由 14.3 g(0.1 mol)2-甲基噻啉和 20 mL 二氧六环组成的溶液。搅拌、加热、回流 1.5 小时。冷却过滤,除去硒渣,用少量二氧六环洗涤硒渣。合并滤液,水浴加热并减压蒸出二氧六环,得粘稠状残留物。将残留物进行水蒸气蒸馏,馏出液充分冷却后,析出白色雪花状晶体。过滤得到噻啉-2-甲醛 11.0 g(收率 70%),熔点 71 °C,与文献值相符^[7]。

将 4.68 g(0.03 mol)噻啉-2-甲醛溶于 25 mL 乙醇中,搅拌下缓缓加入由 0.9 g(0.015 mol)乙二胺和 5 mL 乙醇组成的溶液,加毕回流 30 分钟。冷却过滤,固体用适量乙醇重结晶得到白色片状结晶 2,2'-(1,2-亚乙基双氮次甲基)二噻啉 3.8 g(收率 75%),熔点 132 °C。配体的结构已由元素分析、IR 及 ^1H NMR 谱所证实。

1.3 配合物的制备

将等摩尔的 2,2'-(1,2-亚乙基双氮次甲基)二噻啉配体(L)和相应的金属高氯酸盐分别溶于适量的四氢呋喃中,在搅拌和加热条件下,将金属高氯酸盐的四氢呋喃溶液逐渐滴加到配体的四氢呋喃溶液中去,逐渐有沉淀生成。继续回流搅拌 6 小时后,将溶液冷却过滤,用四氢呋喃充分洗涤固体物质,产物置于放有五氧化二磷的干燥器中真空干燥。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配体和配合物的元素分析数据列于表 1。根据元素分析结果和光谱分析所提供的信息,推测配合物的组成为 $\text{M} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ; $\text{L} = \text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4$)。

表 1 元素分析数据

Table 1 Data of Elemental Analysis (Data in Brackets are Calculated Values)

compound	color	C%	H%	N%	M%
$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4(\text{L})$	white	78.19(78.11)	5.39(5.33)	16.56(16.57)	
$\text{Cu} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	light green	42.57(42.68)	3.22(3.23)	9.02(9.05)	10.53(10.27)
$\text{Zn} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	light yellow	43.85(43.85)	3.02(2.99)	9.37(9.30)	10.16(10.54)
$\text{Ni} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	orange	43.12(43.02)	3.39(3.25)	9.07(9.13)	10.03(9.56)
$\text{Mn} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	brown	43.17(43.28)	3.41(3.28)	9.42(9.18)	9.27(9.18)

2.2 红外光谱

配体及配合物的红外光谱数据见表 2。结果表明,自由配体中碳氮双键在 1639 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰,在配合物中发生了分裂,分别出现在 $1660 \sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 和 $1640 \sim 1646\text{ cm}^{-1}$ 范围内。噻啉环在 1590 cm^{-1} 和 1498 cm^{-1} 处的骨架振动有较小程度的蓝移,但在 1590 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显增加,另外,形成配合物后噻啉环上碳氢键的变形振动吸收($820, 740\text{ cm}^{-1}$)及 1,2-亚乙基的变形振动吸收($1460, 1420\text{ cm}^{-1}$)均呈现不同程度的蓝移,这表明配体中所有

氮原子都参与了配位。

表 2 配体及配合物的主要红外光谱数据

Table 2 Data of Infra-Red Spectra of Ligand and Complexes

compound	$\nu_{C=N}$		ν_{ring}		δ_{CH_2}		$\delta_{C-H(ring)}$		ν_{H_2O}	$\nu_{ClO_4^-}$	$\delta_{ClO_4^-}$
$C_{22}H_{18}N_4(L)$	1639		1590	1498	1460	1420	820	740			
$Cu \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	1670	1635	1590	1505	1465	1438	835	755	3440	1110	628
$Zn \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	1665	1642	1592	1501	1462	1430	829	750	3431	1110	622
$Ni \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	1667	1642	1590	1510	1460	1431	825	759	3415	1110	623
$Mn \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	1660	1640	1597	1502	1461	1430	838	745	3427	1110	623

所有配合物的红外光谱分别在 1110 cm^{-1} 和 $622\sim 628\text{ cm}^{-1}$ 处(强的宽吸收和中强吸收峰)呈现具有 T_d 对称性的高氯酸根的特征吸收峰,表明高氯酸根没有参与对金属离子的配位,由此推测,中心离子应处于四配位的环境中。另外,配合物的红外光谱在 $3415\sim 3440\text{ cm}^{-1}$ 范围内还出现了羟基的强吸收峰,说明配合物中有水分子存在,这与元素分析及热分析的结果是一致的。

2.3 紫外光谱

配体及配合物在乙腈溶液中的紫外光谱数据列于表 3。实验结果表明,配体中属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰(239 nm) 在形成配合物后均发生不同程度的紫移($4\sim 9\text{ nm}$),而配体中属于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰(288 nm),除锰的配合物外,在诸配合物中均出现较大的红移。形成配合物前后紫外光谱的变化也为配合物的形成提供了信息。

表 3 配体及配合物的紫外光谱和摩尔电导数据

Table 3 Data of UV Spectra and Molar Conductance of Ligand and Complexes

compound	λ_{max}/nm		$\Delta m/\text{nm}$
			$S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_{22}H_{18}N_4(L)$	239	288	41
$Cu \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	230	335	149
$Zn \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	231	324	147
$Ni \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	235	330	141
$Mn \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	233	291	153

2.4 X-射线粉末衍射分析

配体及其铜、锌配合物的 X-射线粉末衍射分析数据列于表 4。由表 4 数据可以看出,配合物的 X-射线粉末衍射数据不同于配体,也不是配体和相应金属盐衍射峰的叠加,说明已有新的物种形成。

表 4 配体及配合物的 X-射线粉末衍射数据

Table 4 Data of X-Ray Powder Diffraction for the Ligand and Complexes

$C_{22}H_{18}N_4(L)$	d/nm	1.725	0.863	0.575	0.431	0.345	0.288	0.246	0.191		
	I/I_0	25	100	9	9	11	1	12	4		
$Zn \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	d/nm	1.175	0.626	0.481	0.468	0.446	0.405	0.386	0.359	0.342	0.333
	I/I_0	98	89	56	57	59	56	67	51	100	57
$Cu \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$	d/nm	1.175	0.769	0.635	0.526	0.481	0.438	0.418	0.412	0.385	0.353
	I/I_0	79	83	81	100	67	61	53	64	48	99

2.5 热稳定性分析

表 5 为配体和配合物的热分析数据。结果表明,自由配体在 DTA 曲线上于 132 °C 呈现尖锐的吸热峰,但在 TG 曲线上没有相应的失重发生,相应于配体熔化的结果。其后,配体在 DTA 曲线上分别在 224 °C 和 528 °C 时出现两个大的放热峰,并在 TG 曲线上伴有相应的失重过程,至 650 °C 附近失重趋于完全,相应于配体的逐级氧化分解过程。配合物的热分解过程不同于配体,诸配合物均在 100 °C 前失去水分子,其后在 DTA 曲线上分别于 220~250 °C,305~334 °C 和 530~550 °C 的温度区间内出现强度不等的放热峰,并在 TG 曲线上伴有相应的失重过程,相应于诸配合物的逐级氧化分解过程。将诸配合物升温至 800 °C,由总失重率推测其热分解的最终残留物为相应的金属氧化物(表 5)。

表 5 配体及配合物的热分析数据

Table 5 Data of Thermal Analysis for the Ligand and Complexes

compound	endothermic peaks / °C	exothermic peaks / °C					loss of weight / %		remainder
							found	calcd.	
$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4(\text{L})$	132	224	528				99	(100)	
$\text{Cu} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	82	268	335				87.5	(87.14)	CuO
$\text{Zn} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	80	254	312	461	568		84.22	(86.88)	ZnO
$\text{Ni} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	76	280	421	487	549		89.95	(87.53)	NiO
$\text{Mn} \cdot \text{L} \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84.5	223	335	436	530		86.51	(85.74)	MnO_2

2.6 核磁共振(^1H NMR)谱

在氘代二甲基亚砜溶剂中测定了配体和锌配合物的 ^1H NMR 谱。配体在 7.28~8.16 ppm 处给出的多重峰,相应于喹啉环上的氢;在 4.17 ppm 处给出的单峰,相应于 1,2-亚乙基上的氢;在 8.61 ppm 处给出的单重峰,相应于氮次甲基上的氢;三组峰的积分面积之比为 6:2:1,与相应的各组质子数目之比相吻合。在锌配合物中相应于配体在 7.27~8.15 ppm 处的多重信号峰和 8.61 ppm 处的单峰分别向低场发生位移至 7.58~8.54 和 8.63 ppm 处,这表明形成配合物后,喹啉环及其与之相连的氮次甲基上电子云密度有所降低;相应于 1,2-亚乙基在 4.17 ppm 处的信号峰向高场发生了位移,出现在 4.14 ppm。配体和配合物均出现了 2.51 ppm 处的溶剂峰和 3.39 ppm 处的水峰,配合物中水的信号峰和溶剂中水的信号峰重迭,这也说明水分子没有参与对金属离子的配位。

2.7 摩尔电导和溶解度

配合物在 DMF 溶液中($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)的摩尔电导值出现在 141~153 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 3)的范围内,表明配合物在该溶剂中均为 1:2 型的电解质^[8],但配合物在乙腈溶液中($0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)的摩尔电导值则出现在 30~50 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,说明配合物在不同溶剂中呈现不同的电解质行为。

配合物溶于 DMF、DMSO 及吡啶中,不同程度的微溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙腈及四氢呋喃中,难溶于水、乙醚及苯中。

参 考 文 献

- [1] YU Xiao-Qi(余孝其), LAN Zhong-Wei(蓝仲薇) *Ziran Zazhi (Chinese J. Nature)*, **1988**, *11*(12), 899.
- [2] TAN Min-Yu(谭民裕), TANG Ning(唐 宁) *Gaodeng Xuebao Huaxue Xuebao. (Chemical Journal of Chinese University)*, **1985**, *6*(7), 577.
- [3] Healy A. D. S. et al *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, Academic Press, **1978**, *21*, 1.
- [4] FAN Yao-Ting(樊耀亭), LIU Chang-Rang(刘长让), TAN Min-Yu(谭民裕) *He Xueye Yu Fangshe Huaxue (Chinese J. Nucl. Radiochem.)*, **1992**, *14*(3), 154.
- [5] FAN Yao-Ting(樊耀亭), TAO Jing-Chao(陶京朝), TAN Min-Yu(谭民裕) et al *He Xueye Yu Fangshe Huaxue (Chinese J. Nucl. Radiochem.)*, **1988**, *10*(1), 52.
- [6] Karayannis N. M., Specia A. N., Chasan D. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *20*, 37.
- [7] *Dictionary of organic compounds*, Published by Chapman and Hall, 5th ed, New York, **1982**, p4886.
- [8] Geary W. J. *Coordination Chemistry Reviews*, **1971**, *7*, 105~107.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF Cu(I),
Zn(I), Ni(I) AND Mn(I) WITH SCHIFF BASES LIGAND
2,2'-(1,2-ETHYLENEBISNITRILOMETHYLIDYNE) DIQUINOLINE**

LU Hui-Jie FAN Yao-Ting* LIN Yu ZHOU Zheng-Ming LIU Bing
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

The title complexes $M \cdot L \cdot (ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$; $L = C_{22}H_{14}N_4$) were synthesized by the Schiff bases ligand derived from quinoline-2-formaldehyde and ethylene diamine. The new compounds were characterized by elementary analysis, IR, UV, 1H NMR spectra X-ray powder diffraction and thermoanalysis.

Keywords: quinoline-2-formaldehyde transition metal complex
2,2'-(1,2-ethylenebisnitrilomethylidyne) diquinoline