

①1761-765

第6期
1999年11月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 6
Nov., 1999

水杨醛缩 L-天冬氨酸过渡金属配合物的合成及表征

史卫良 陈德余 吴清洲

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

0614.124

0614.81

合成了新的水杨醛天冬氨酸席夫碱配体及其铜、锌、钴、镍配合物, 并利用元素分析、摩尔电导、热分析、红外光谱、电子光谱及顺磁共振等手段进行表征, 确定配合物的化学组成为 $K[ML] \cdot nH_2O$, 式中 $L = C_{11}H_7NO$, $M = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$, 相应地 $n = 2, 2, 3, 7/2$ 。

关键词: 氨基酸席夫碱 过渡金属配合物 合成
分类号: O614.12

铜 锌 钴 镍

水杨醛缩 天冬氨酸

氨基酸席夫碱是具有多种配位原子和生物、化学活性的配体, 其过渡金属配合物对生物无机和医药有重要意义^[1-3]。我们也报道过某些氨基酸席夫碱及配合物的抗 O_2^- 性能^[4,5], 但天冬氨酸席夫碱及其过渡金属配合物的研究尚未见报道, 我们合成了天冬氨酸缩水杨醛铜、锌、钴、镍配合物, 并利用元素分析、摩尔电导、热分析、红外光谱、电子光谱及顺磁共振等手段对配体和配合物进行表征。配体的结构示于图 1。

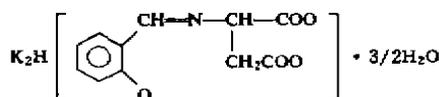


图 1 配体的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the ligand

1 实验部分

1.1 试剂

L-天冬氨酸(上海试剂三厂, 分析纯), 水杨醛(上海试剂一厂, 化学纯), $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 均为分析纯, 其它试剂和溶剂也为分析纯。

1.2 配体的合成

将 2 mmol 天冬氨酸和 4 mmol KOH 溶于 30 mL 无水甲醇中, 滴加到溶有 2 mmol 水杨醛的无水甲醇溶液中, 搅拌下于 50℃ 左右回流反应 1 h, 然后边反应边蒸发至剩下少许溶剂, 静置, 冷却后, 加入 20 mL 异丙醇, 得大量的黄色沉淀, 抽滤, 无水乙醚洗涤数次, 真空干燥保存备用。

1.3 配合物的合成

按配体合成方法, 待反应液于 50℃ 下回流反应 0.5 h 后, 即向反应液中滴加溶有 2 mmol

收稿日期: 1999-02-01。 收修改稿日期: 1999-04-16。

浙江省自然科学基金资助项目(No. 297005)。

* 通讯联系人。

第一作者: 史卫良, 25 岁, 硕士研究生, 研究方向: 配位化学。

过渡金属醋酸盐 $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的无水甲醇溶液,再升温至 70°C 回流反应 1 h 后,边反应边蒸发溶剂至少许,冷却,加入 20 mL 异丙醇,即有沉淀析出,抽滤,无水乙醚洗涤数次,真空干燥保存,产率大于 73.7%。

1.4 测试方法和使用仪器

C、H、N 元素分析用 Carlo Erba 型元素分析仪,配合物的金属含量利用 EDTA 滴定法;热分析用 LCT 示差精密天平,以 Al_2O_3 为参比物,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;红外光谱用 IR-470 型红外光谱仪,以固体 KBr 压片法,在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内录谱;电子光谱用 Beckman Du-50 型可见光谱仪,以无水甲醇作溶剂;摩尔电导以无水甲醇为溶剂配成 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液用 DDS-II 型电导仪,并用 DJS-1 型铂黑电极于室温下测定;ESR 谱图在 JES-FE1XG 型谱仪上录谱。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及物理性质

配体及配合物的元素分析和摩尔电导测定结果列于表 1。

表 1 配体及配合物的元素分析、摩尔电导

Table 1 Data of Elemental Analysis (Data in Brackets are Calculated Values) and Molar Conductance of the Ligand and Complexes

compound	color	data of elemental analysis				$\Lambda_m /$ $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
		N/%	C/%	H/%	M/%	
$\text{K}_2[\text{HL}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	light yellow	3.96(4.12)	39.02(38.88)	3.11(3.26)	—	161
$\text{K}[\text{CuL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	light blue	3.69(3.75)	35.74(35.39)	3.15(3.24)	16.94(17.02)	90
$\text{K}[\text{ZnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	light green	3.46(3.73)	34.98(35.22)	2.81(3.22)	17.66(17.43)	87
$\text{K}[\text{CoL}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	brown	3.77(3.62)	34.44(34.16)	3.17(3.65)	15.34(15.23)	80
$\text{K}[\text{NiL}] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$	green	3.63(3.54)	33.02(32.74)	3.30(3.82)	14.54(14.84)	109

由表 1 数据可见,元素分析测定值与计算值相当吻合。配体在无水甲醇中的摩尔电导为 $161 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,符合 1:2 的离子型化合物,配合物的摩尔电导都在 $80 \sim 115 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,符合 1:1 的离子型化合物^[6]。配体易溶于无水甲醇、DMF、DMSO 等,难溶于丙酮、异丙醇、无水乙醚等,在空气中易吸潮,遇水分解。铜、锌、钴、镍配合物易溶于 DMSO,部分溶于无水甲醇、无水乙醇、DMF,难溶于无水乙醚、异丙醇、丙酮。配体及配合物均无确定的熔点,在升温过程中逐步分解。

2.2 热分析

四种配合物的热行为比较相似,各配合物均在 100°C 以下出现一吸热峰,根据 TG 曲线上的失重率,确定为失去配合物中的所有结晶水。在 $180 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间 DTA 曲线出现连续的五个放热峰,表明配合物的逐级氧化分解,最终产物为相应的金属氧化物。由表 2 可见,失重率与计算值吻合得较好。铜、锌、钴、镍配合物开始分解温度分别为 186°C 、 245°C 、 213°C 和 220°C ,由此可得各配合物的热稳定性顺序为:锌配合物 > 镍配合物 \approx 钴配合物 > 铜配合物。

表 2 配合物的热分析数据

Table 2 Data of Thermal Analysis of the Complexes

complexes	endothermic peak / °C	lost of weight / % found (calcd.)	exothermic peaks / °C	lost weight / % found (calcd.)	remainder
K[CuL] · 2H ₂ O	70	9.75(9.64)	186 225 300 345 408	64.75(66.10)	K ₂ O + CuO
K[ZnL] · 2H ₂ O	75	9.75(9.60)	245 282 345 408 497	65.35(65.78)	K ₂ O + ZnO
K[CoL] · 3H ₂ O	65	13.86(13.96)	213 245 315 362 425	67.15(66.41)	K ₂ O + Co ₂ O ₃
K[NiL] · 7/2H ₂ O	70	15.63(15.90)	220 245 270 375 480	67.75(69.23)	K ₂ O + NiO

2.3 红外光谱

配体及配合物的红外光谱数据见表 3。

表 3 配体及配合物的主要红外光谱数据

Table 3 Data of IR Spectra of Ligand and Complexes

compound	$\nu_{(C=N)}$	$\nu_{as(COO^-)}$	$\nu_{s(COO^-)}$	$\nu_{(ph-O)}$	$\nu_{(M-N)}$	$\nu_{(M-O)}$
K ₂ [ML] · 3/2H ₂ O	1640	1608	1413	1220	—	—
K[CuL] · 2H ₂ O	1638	1598	1410	1198	542	460
K[ZnL] · 2H ₂ O	1635	1598	1390	1197	530	460
K[CoL] · 3H ₂ O	1640	1600	1400	1200	550	463
K[NiL] · 7/2H ₂ O	1643	1598	1417	1195	538	462

在配体的红外光谱中,在 1730 cm⁻¹和 1700 cm⁻¹处均无吸收峰,说明配体中不存在游离的醛基-CHO 和游离的羧基-COOH,在 1640 cm⁻¹处有一尖锐的吸收峰,证明了席夫碱化合物的生成。

由表 3 数据可以看出,配合物形成后,配体的 $\nu_{(C=N)}$ 、 $\nu_{(ph-O)}$ 、 $\nu_{as(COO^-)}$ 和 $\nu_{s(COO^-)}$ 均发生移动,表明配体中亚胺基氮、羧基氧和酚氧都参与了配位而且从羧基对称和反对称伸缩频率之差可推知在这些配合物中羧基均以单齿配位^[7],配合物谱图上在 1700 cm⁻¹处也未观测到游离羧基-COOH 峰,表明配体中的两羧基均参与配位。在配合物波谱图上 530~550 cm⁻¹范围内还观测到 M-N 的伸缩振动吸收峰^[7]。460 cm⁻¹附近出现的吸收峰,可归属为 M-O 的伸缩振动吸收峰^[7]。配体中在 750 cm⁻¹处出现的苯环邻取代的特征峰,在配合物中位移至 760 cm⁻¹处。配体中苯环的骨架振动位于 1480 cm⁻¹和 1520 cm⁻¹,在配合物中分别位移至 1460 cm⁻¹和 1540 cm⁻¹。以上数据表明新的配合物已经形成。

另外,配体及配合物的红外光谱中,在 3400 cm⁻¹处都出现了羟基强吸收峰,说明有水分子存在,而配合物谱图上,在 950 cm⁻¹附近没有吸收峰,说明在配合物中的水不是配位水^[8],这与热分析结果一致。

2.3 电子光谱

配体及配合物的电子光谱数据列于表 4。

K 带是 $\pi_{(C=N)}$ 与苯环大 π 键的 $\pi-\pi^*$ 共轭的 $\pi-\pi^*$ 吸收带。B 带是芳香族化合物的特征吸收带。R 带是 C=N 中的 N 原子 p 轨道的孤电子对与苯环大 π 键的 $p-\pi$ 共轭的 $n-\pi^*$ 吸收带,特点是跃迁几率小,吸收强度弱。E₂ 带是酚氧中的氧原子的 p 轨道的孤对电子与苯环大 π 键的 $p-\pi$ 共轭的 $n-\pi^*$ 吸收带。从表 4 数据可以看出配合物的四个主要吸收峰(E₂ 带、K 带、B 带、R 带)的位置相对于配体而言均发生了位移,这说明在 L-天冬氨酸缩水杨醛与过渡金属作用时,C=N 中的 N 原子和酚氧中的氧原子都参与了配位成键,与红外光谱分析结果吻合。配合物在 400

nm 附近出现新的强吸收峰属于配体到金属的荷移带(CT)。

各配合物 $d-d$ 跃迁峰指派如下:在 d^9 组态的铜(Ⅰ)配合物中,由于 Jahn-Teller 效应的存在,使它们的跃迁能级比较接近,故只能观测到一个宽的吸收峰,在 647 nm 附近(波数为 15456 cm^{-1}),对应于配位场谱项 ${}^2T_2(D) \rightarrow {}^2E(D)$ 的跃迁,利用公式 $\mu_{\text{eff}} = \mu_s(1 - \alpha\lambda/\Delta)$,其中 μ_s 是纯自旋磁矩,对 Cu^{2+} 离子 $\alpha=2$, λ 是配合物旋轨耦合常数,对 Cu^{2+} 配合物其值为 -828 cm^{-1} , Δ 是基态能级与参加混合的高能级间的能级差,代入上述电子光谱数据 15456 cm^{-1} 可算得 Cu(Ⅰ)配合物的有效磁矩为 1.92,与文献值相符^[9]。 d^{10} 组态的锌(Ⅱ)配合物不发生 $d-d$ 跃迁。 d^7 组态的 Co(Ⅱ)在 630 nm 处(波数为 15873 cm^{-1})出现吸收峰,对应于四面体配位场谱项 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ 的跃迁,故钴配合物的构型为 T_d 构型^[10]。 d^8 组态的 Ni(Ⅱ)在 645 nm 处出现吸收峰(波数为 15504 cm^{-1}),对应于 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ 的跃迁, ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$ 和 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$ 的跃迁位于 $>900 \text{ nm}$,未能观测到,据此推知镍配合物也为 T_d 构型^[11]。

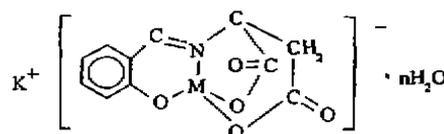
表 4 配体及配合物的电子光谱数据

compound	E_2	K	B	R	CT	$d-d$	nm
$\text{K}_2[\text{HL}] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	200	218	250	330	—	—	—
$\text{K}[\text{CuL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	205	223	268	370	402	647	647
$\text{K}[\text{ZnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	205	228	268	360	—	—	—
$\text{K}[\text{CoL}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	203	224	270	370	420	630	630
$\text{K}[\text{NiL}] \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$	202	228	266	360	400	645	>900

2.4 顺磁共振谱研究

在室温下,测得铜配合物的粉末 ESR 谱图呈现各向同性的对称单峰,由于粉末样品中 Cu^{2+} 间距离接近,偶极相互作用强,故未能分辨出四条铜核的超精细结构。由谱图上算得 ESR 波谱参数为: $g=2.1113$, $\Delta H_{\text{cp}}=89\text{G}$ 。

该配合物在甲醇溶液中室温 ESR 谱图也显示出各向同性特征,可以观测到四条铜核的超精细分裂谱线,这是因为分子热运动所引起的动力学无序效应,使各向异性相互作用趋于平均化,由谱图上获得的波谱参数为 $\bar{g}=2.1137$,与粉末 ESR 谱参数吻合,还测得 Cu(Ⅱ)核引起的超精细分裂张量为 $\bar{A}=69\text{G}$,室温溶液谱还呈现出二级效应和弛豫效应,且均可给予理论解释。



M=Cu, Zn, Co, Ni

$\alpha=2, 2, 3, 7/2$

图 2 配合物的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of the complexes

3 结论

上述表征结果表明,新合成的配体水杨醛缩 L-天冬氨酸席夫碱和它的四种过渡金属配合物仅含有结晶水,且以钾盐形式存在。四种新配合物具有相似的空间结构,且配体均以四齿进行配位,配合物的结构如图 2。

参 考 文 献

- [1] Ernest M. M. et al *J. Med. Chem.* 1972, 15, 339.
- [2] YE Yong(叶 勇), HU Ji-Ming(胡继明), ZENG Yun'e(曾云翥), YAN Zhen-Huan(严振寰), CHEN Jian(陈建) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem)*, 1998, 14(1), 84.
- [3] LIU Shu-Xiang(刘树祥), LIU Chun-Li(刘春丽), TIAN Lai-Jin(田来进) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1998, 15(1), 114.
- [4] CHEN De-Yu(陈德余), FENG Zi-Xian(封子先), HU Xiao-Li(胡小莉) et al *Zhejiang University Acta*, 1996, 30, 497.
- [5] CHEN De-Yu(陈德余), JIANG Yin-Zhi(江银枝) *J. Appl. Chem.*, 1997, 14, 5.
- [6] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
- [7] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed, New York, Wiley & Sons, 1986.
- [8] Khan A. A., Iftikhar K. *Polyhedron*, 1984, 13, 3199.
- [9] CHEN Hui-Lan(陈慧兰), YU Bao-Yuan(余宝源) *Theoretical Inorganic Chemistry (理论无机化学)*, Beijing: Advanced Educational Press, 1989, 137.
- [10] Lever A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 1984.
- [11] DAI An-Bang(戴安邦) et al *Coordination Chemistry (配位化学)*, Beijing: Scientific Press, 1987, 168.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRANSITION METAL
COMPLEXES WITH A SCHIFF BASE LIGAND DERIVED FROM
SALICYLIDENE AND ASPARTIC ACID**

SHI Wei-Liang CHEN De-Yu WU Qing-Zhou
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

A few Schiff base complexes: $K[ML] \cdot nH_2O$, where $H_2L=L$ -aspartic-salicylidene Schiff base, $M=Cu^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , $n=2, 2, 3, 7/2$, have been synthesized. The new compounds were characterized by elemental analyses, molar conductances, infrared spectra, electronic spectra, thermal analyses and ESR spectra.

Keywords: L-aspartic acid Schiff base transition metal complex synthesis