

Cu(II)大环希夫碱配合物的合成与表征

周勇强 周家茵 周世光 慕尤训

(材料科学与应用化学系)

摘要 以邻苯二甲醛和邻苯二胺为原料,三水合硝酸铜为模板剂,用模板反应在无水乙醇中制备了一种新的固体配合物 $[\text{CuL}](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。通过元素分析、磁化率及摩尔电导测定、红外光谱和电子光谱分析、热重-差热分析等,确定了配合物的组成、立体结构与对称性,并对其电致变色机理进行了初步的探讨。

关键词 配位化学,配合化合物,氧钒配合物,大环希夫碱配合物,Cu(I)配合物模板反应,电致变色

分类号 O614.12

人工合成的大环配合物具有抗癌、杀菌和抗病毒的活性^[1~3];有些具有较高的生物活性^[4],可用于人工模拟生命活动;另一些具有特殊的热致、电致及光致变色等性能^[5]。因此研究大环配合物的合成与性质对探索新的功能材料具有很大意义。

目前,利用模板反应,由二羰基化合物和二胺反应是合成大环希夫碱配合物的主要手段。2,6-二乙酰吡啶与各种二胺生成的大环配合物系列研究得比较深入^[6]。

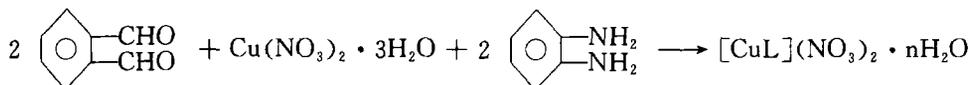
用邻苯二甲醛与邻苯二胺为原料合成大环希夫碱配合物迄今未见报道。本工作以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为模板剂,用模板反应法制备相应的平面型共轭大环配合物,对其结构和性能进行了表征,观察了其电致变色现象且对其机理进行了初步探讨。

1 实验部分

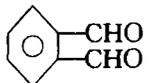
(1) 主要试剂: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, A·R; 无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, A·R; 邻苯二甲醛 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$, 邻苯二胺 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, C·P。

(2) 配合物的合成:

反应式:



(L 为大环配体)

将 6mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 6mmol  溶于 30mL 无水乙醇, 加热搅

拌下滴入含 6mmol  的无水乙醇溶液 15ml, 保持 70~80℃, 回流搅拌 6~8 小时。静置, 冷却至室温后抽滤, 用无水乙醇洗涤数次, 真空干燥, 得蓝绿色粉末状配合物, 产率约 65%。

配合物在室温干燥器中稳定; 能溶于乙酰丙酮、DMF、乙腈、甲醇; 难溶于乙醇、氯仿、丙酮、水等溶剂。

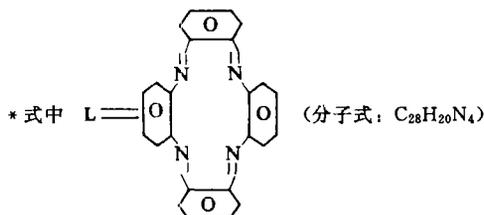
2 结果与讨论

2.1 配合物的组成与摩尔电导测定

配合物的 C、H、N 含量用 Heraeus CHN—O—S RAPID 元素分析仪测得。 Cu^{2+} 含量用 EDTA 滴定法^[7] (先用浓 HNO_3 — HClO_4 混酸分解配合物)。以 DMF 作溶剂, 用 DDS—11A 型电导率仪测摩尔电导 (浓度均为约 $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。结果见表 1。

表 1 配合物元素分析及摩尔电导值

推测配合物 分子式	理论值 (%)				实验值 (%)				摩尔电导 Λ_M ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
	C	H	N	Cu	C	H	N	Cu	
$[\text{CuL}](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	47.19	4.49	11.80	8.99	46.81	4.14	11.90	9.05	117.98



从配合物的制备过程来看, 很难获得纯而不吸湿的平面型大环化合物。这是组成分析实验值偏离理论值的主要原因。摩尔电导值表明, 该配合物为 AB_2 型电解质, 2 个 NO_3^- 处于外界 (相同条件下测得 KNO_3 的摩尔电导为 $82.91 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为 $117.10 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

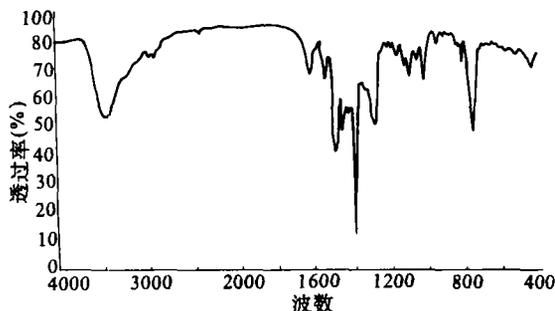


图 1 配合物的红外光谱

2.2 配合物的红外光谱

用 HITACH270—30 型红外分光光度计, KBr 压片法测得配合物的红外光谱 (4000—400 cm^{-1}) (见图 1)。

红外光谱图中主要吸收峰归属列于表 2。

表 2 配合物的主要红外吸收峰及其指认

峰频率	3450(s)	1632(m)	440(w)	1500(s)	1390(s)	750(s)	1460(s)	1570(m)
指认	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{Cu-N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{NO}_3^-}$	邻二取代苯环上的 $\delta_{\text{C-H}}$	苯环骨架振动	

由图 1 可见,合成原料中所含的氨基和羰基的两特征峰, N-H ($\sim 3200\text{cm}^{-1}$)与 C=O ($\sim 1700\text{cm}^{-1}$)未出现,代之以 1500cm^{-1} 的较强的 C=N 伸缩振动特征峰^[8,9]。该峰发生红移,是因为 N 与 Cu^{2+} 发生了配位作用,从而使 N=C 键减弱。这可由 440cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{Cu-N}}$ 振动峰^[10,11]得以证实。位于 1020cm^{-1} , 1060cm^{-1} , 1100cm^{-1} , 1120cm^{-1} 附近的中等强度吸收峰属于共轭大环骨架的特征振动^[12]。另外, 1390cm^{-1} 附近的单一强峰表明,存在未与 Cu^{2+} 配位^[13]的自由离子 NO_3^- ,与摩尔电导测量结果一致。 $3350\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 之间出现水分子的宽带吸收峰^[9,14]。这与元素分析及热分析(见后)得出存在结晶水的结论相符。

2.3 磁化率与紫外-可见光谱

(1) 用磁天平(复旦大学制)测得该配合物的磁化率。其有效磁矩为 2.18B.M. ,相应的未成对电子数为 1,配合物为顺磁性物质。其有效磁矩比理论值 1.73B.M. 偏高。从其能级图^[15]看,具有非简并的基态轨道 2A_g ,轨道磁矩应无贡献,但轨旋相互作用引进轨道角动量,使电子轨道对配合物磁矩产生贡献^[16]。

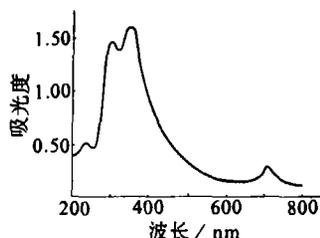


图 2 配合物的电子光谱图

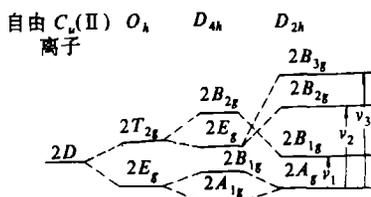


图 3 $\text{Cu(I)}d^9$ 组态在 D_{2h} 场中的能级图

(2) 用 751G 型分光光度计测定配合物的 DMF 溶液的电子光谱($200\sim 800\text{nm}$)见图 2。由图 3 可知,基谱项为 2A_g , $d-d$ 电子跃迁类型有 $^2A_g \xrightarrow{\nu_1} ^2B_{1g}$, $^2A_g \xrightarrow{\nu_2} ^2B_{2g}$, $^2A_g \xrightarrow{\nu_3} ^2B_{3g}$ 三种。实验测得有四条吸收谱带(图 2): 230nm (弱)、 297nm (宽而强)、 348nm (宽而强)、 707nm (弱)。 230nm 的弱峰可能为溶剂吸收峰; 297nm , 348nm 的强峰分别归属为 $d \rightarrow \pi^*$ (C=N) 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C 和 C=N) 荷移跃迁^[17]; 707nm 的弱峰为 $d-d$ 跃迁吸收,归属为 $^2A_g \xrightarrow{\nu_1} ^2B_{1g}$ ($\nu_1=707\text{nm}$)。由于处于可见光谱吸收低能区,因而使配合物溶液呈蓝绿色。 $^2A_g \xrightarrow{\nu_2} ^2B_{2g}$ 与 $^2A_g \xrightarrow{\nu_3} ^2B_{3g}$ 两跃迁,因能级差较大,在紫外区与极强的配体内电子跃迁谱带及荷移跃迁谱带重合而被掩盖^[13,18]。在实验仪器的分辨率下无法观察到。测得的 $d-d$ 谱带强度低,因为这类跃迁是“宇称禁阻”的,而该配合物有一反演中心, D_{2h} 对称性对宇称禁阻的松弛不很有效^[16]。总之,配合物的电子光谱进一步证实了所推测的配合物立体构型和对称性。

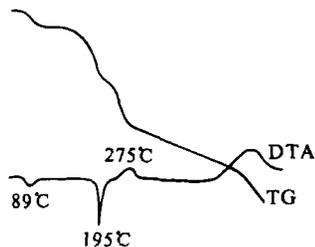


图 4 配合物的 TG-DTA 曲线

2.4 配合物的热重-差热分析

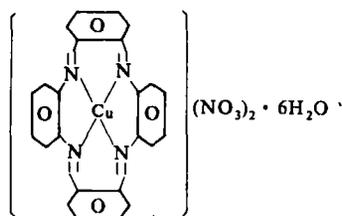
用日本理学 Thermoflex 热分析仪测得配合物的 TG-DTA 曲线(见图 4)。热分析结果及推测见表 3。

表 3 配合物的热分析数据及其解释

温度 (°C)	85~98	185~240	260~315	510~
放热或吸热	吸热	吸热	放热	放热
推测失去成分	-2H ₂ O	-4H ₂ O	-2HNO ₃	大环分解的小分子
理论失重率 (%)	5.08	10.17	17.78	\
实验失重率 (%)	4.91	11.05	16.95	\

配合物在不同温度下的失重率与理论值能较好吻合。另外,配合物在失重前均不出现相变吸热峰,说明它分解前无熔点。

综合以上各项测试结果,确定所合成的配合物为四配位的平面正方形构型,对称性为 D_{2h},其结构如下:



2.5 配合物的电致变色性能测试

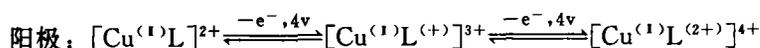
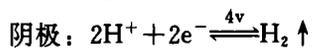
取配合物浓度约 10⁻³mol · L⁻¹的 DMF 溶液(含 0.1mol · L⁻¹的 NaClO₄ 作支持电解质),用自己组装的设备测试配合物的电致变色性能及相同条件下电致变色前后的电子光谱,结果见表 4 及图 5。

表 4 配合物的电致变色实验现象

恒电压 (v)	通电时间 (min)	颜色及可见区 λ _{max} (nm)		电极现象	
		电解前	电解后	阳极	阴极
4	30	蓝绿	浅黄	附近变浅黄,先向底部,再向整个溶液扩散	有气体生成
		707	662		
10	20	蓝绿	黄绿	(同上)	气体生成,附近有绿色絮状物生成,然后溶解,铂片上析出紫红色物
		707	625		

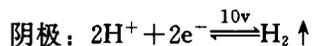
由表 4 可知,电致变色后,配合物在可见光区的吸收强度减弱,同时吸收峰紫移。阴极放出气体的过程不可逆,故该电致变色过程也不可逆。电致变色的实质是中心离子或配体得失电子被还原或氧化^[16],引起配合物电子跃迁能的变化,从而使其吸收峰位移。初步推测该配合物溶液的电致变色机理如下:

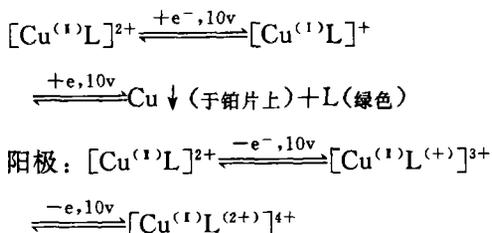
(1) 恒电压 4V (伏) 时



可知配体在阳极失电子被氧化,氧化产物变色。

(2) 恒电压 10V (伏) 时





此时, Cu^{2+} 在阴极还原析出紫红色单质铜; 同时溶液中游离出绿色配体, 然后又缓慢地溶解。关于配合物的电致变色机理有待进一步研究。

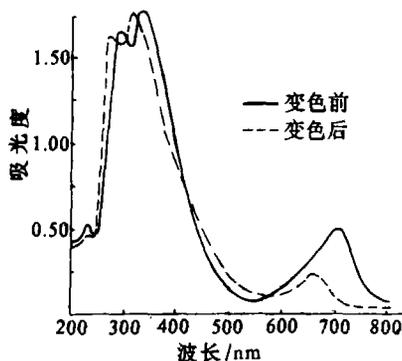


图5 配合物电致变色前后的电子光谱

参 考 文 献

- 1 Rosenberg B, et al Nature, 1969, 222: 1064
- 2 Nelson S M, et al. J Chem Soc Dalton Trans, 1983; 1857
- 3 河南大学等校. 配位化学. 河南大学出版社. 1989; 341
- 4 王耕霖等. 高等学校化学学报, 1983, 4(5): 535
- 5 张文兴等. 化学学报, 1986, 44: 1261
- 6 Rana V B, Sangal S K, Gupta S P, Sahni S K. J Indian Chem Soc 1977, 54: 200
- 7 Teotia M P, Gurtu J N, Rana V B. J Chem 1980, 19A: 133
- 8 秦子斌等. 武汉大学学报 (自然科学版), 1989, 1: 86
- 9 Booth J, Craig P J. J Chem Soc (A), 1977, 12: 1964~1972
- 10 王耕霖等. 化学学报, 1987, 45: 180
- 11 徐志国. 现代配位化学. 化学工业出版社, 1987. 74~87
- 12 Rana V B, et al. Transition Met Chem 1982, 7: 176

Synthesis and Characterization of Copper(II)

Complex with Macrocyclic Schiff Base

Zhou Yongqiang Zhou Jiayin Zhou Shiguang Qi Youxun

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Abstract

A new solid complex $[\text{CuL}](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with the macrocyclic schiff base has been synthesized by the template reaction of copper (I) nitrate with O-phenylenediamine and O-phthalaldehyde in absolute ethane medium. The characteristics of the products have been analyzed by elemental analysis, IR spectra, UV-visible spectra, molar conductance, magnetic susceptibility, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) measurements. Based on these analyses, the composition, structure and symmetry of the complexes have been discussed. meanwhile, the properties and mechanism of electrochromism of the complex are preliminary investigated.

Key words coordination chemistry, coordination compound, vanadyl compounds, template reaction, copper(I) complex, macrocyclic schiff base complex, electrochromism