

## 二价钴、镍氯化物的四齿 $N_4$ 大环席夫碱配合物的合成及表征\*

綦允训 桑立新 周家茵 周世光

(材料科学与应用化学系)

**摘要** 以  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  和  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  为模板剂,邻苯二胺和邻苯二醛为原料,在无水乙醇中模板合成了两种新型的大环席夫碱配合物。通过元素分析、摩尔电导和磁化率的测定,红外光谱、紫外可见光谱等项表征,确定了配合物的组成和结构,进而观察和研究了它们的电致变色现象,并对其电致变色机理进行了初步探讨。

**关键词** 配合物、钴氯化物、镍氯化物,模板反应,大环席夫碱配合物,电致变色

**分类号** O614. 812

过渡金属大环席夫碱配合物的合成及性质研究始于50年代<sup>[1]</sup>。1969年发现钴等过渡金属席夫碱配合物有明显的抗癌作用后<sup>[2]</sup>,该领域的研究日趋活跃<sup>[3]-[5]</sup>。据文献报道,大环配合物有的具有较高的生物活性<sup>[6]</sup>,可较好地进行生物模拟;有些具有电致变色、光致变色、热致变色等特殊性能<sup>[6]</sup>,可望用作功能材料。

大环席夫碱中研究较多的是二胺与2,6-二乙酰基吡啶生成的各种席夫碱及其配合物<sup>[7]</sup>,而有关邻苯二醛与邻苯二胺形成的大环席夫碱配合物的研究尚未见报道。本文以  $Co(II)$ 、 $Ni(II)$  氯化物为模板,合成了相应的  $N_4$  席夫碱配合物,并进行了各项表征,进而对其电致变色性能及其机理进行了初步研究和探讨。

### 1 实验及讨论

#### 1.1 配合物的模板合成

本文将4mmol的  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (或  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) 溶于10mL无水乙醇中,加入4mmol邻苯二胺的乙醇溶液10mL,搅拌下再滴加4mmol邻苯二醛的乙醇溶液10mL。于85℃回流搅拌8小时,产生沉淀,冷至室温抽滤,用无水乙醇洗涤数次,真空干燥后得粉末状产物。钴配合物(绿色)产率为65.5%,镍配合物(蓝色)产率为69.8%。

#### 1.2 配合物的组成测定

碳、氢、氮含量用前西德产 Heraeus CHN-O-RAPID 元素分析仪测定。金属离子测定

\* 本文曾在第四届亚洲化学大会上交流  
1991年10月26日收稿

时先将配合物分解,而后用络合滴定法测定。氯含量在脱去模板离子后用电位滴定法测定。所得结果见表 1。

从表 1 可知,所得配合物组成分别为:CoCl<sub>2</sub>L·H<sub>2</sub>O(绿)和 NiCl<sub>2</sub>L·H<sub>2</sub>O(蓝),L=C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>。此结果与红外光谱、紫外可见光谱所得结论吻合。

表 1 配合物的组成分析结果

配合物	M%		C%		H%		N%		Cl%	
	CalCd	found								
Co(绿)	10.52	9.96	60.01	60.32	3.96	4.33	9.99	9.40	12.67	12.22
Ni(蓝)	10.48	11.20	60.04	59.28	3.96	3.82	10.00	9.01	12.67	12.38

### 1.3 配合物的溶解性、摩尔电导及磁化率的测定

配合物在不同溶剂中的溶解性、摩尔电导值(DMF为溶剂,浓度为10<sup>-3</sup>mol·L<sup>-1</sup>)及有效磁矩结果见表 2。

从表 2 中可看出,钴配合物为非电解质,其组成可看成是[CoLCl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O,Cl<sup>-</sup>参与配位。镍配合物为 1:2 型电解质,其组成是[NiL]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,Cl<sup>-</sup>在外界,未参与配位。从有效磁矩值可看出,Co<sup>2+</sup>未成对电子数为 3,[CoLCl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O 可以认为是高自旋八面体结构特征,而[NiL]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 中 Ni<sup>2+</sup>未成对电子数为 2。可以认为是四配位体构型。

表 2 配合物的溶解性、摩尔电导、有效磁矩

溶剂	水	乙 醇	乙 酰 丙 酮	丙 酮	乙 腈	硝 基 甲 烷	DMF	Λ <sub>M</sub> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	有效磁矩		
									μ <sub>eff</sub> (found)	μ <sub>eff</sub> (文献值)	未成对 电子数
CoLCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-	+	+	-	++	+	++++	38.56	4.78B.M	4.2-5.2	3
NiLCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-	+	+++	++	++	+	++++	117.58	3.61B.M	3.2-3.8	2

注:表中符号含意:“+”:微溶;“++”:溶;“+++”:易溶;“-”:难溶

### 1.4 红外光谱特征频率及指认

用日本 HITACH 270-30 型红外分光光度计测定红外光谱,KBr 压片,其主要吸收峰及指认见表 3。

表 3 配合物主要 IR 光谱特征频率(cm<sup>-1</sup>)及指认

	晶格水 <sup>[8]</sup>	ν <sub>C=N</sub>	PM-O	[ν] ν <sub>M-N</sub>	大环共轭骨架振动
	ν <sub>OH</sub>				
Co	3470 (m·b)	1540 (s.sp)	651 (w)	450(m)	1490(m.sp),1454(s.sp)
Ni	3360 (m.b)	1638 (vs.sp)	640 (w)	440(m)	1481(s.sp),1459(s.sp)

根据配合物 IR 光谱信息,未发现胺基(-NH<sub>2</sub>)和醛基(-C=O)的振动吸收,说明配体已缩合成大环,H<sub>2</sub>O 未参与配位,为结晶水。结合摩尔电导测定的结果,可推测其构型均为 16 员环的四齿 N<sub>4</sub> 大环席夫碱配合物,[CoLCl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O 为六配位的畸变八面体。

$[\text{NiL}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为四配位平面骨架，两者对称性均为  $D_{2h}$ 。其构型如下（图 1）：

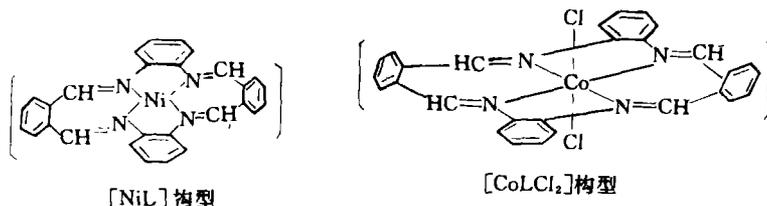


图 1

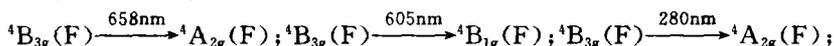
### 1.5 配合物的紫外可见光谱的测定

用 730 型紫外可见分光光度计分别测定了两种配合物在 DMF 溶液中的  $uv-vis$  电子光谱，其结果见表 4。

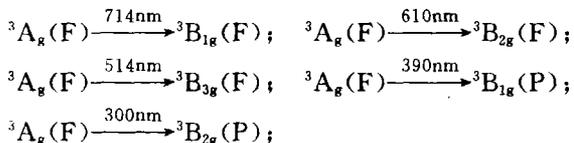
表 4 配合物的  $uv-vis$  光谱数据

光谱数据	吸收峰位置 (nm)
$[\text{CoLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	658, 605, 280
$[\text{NiL}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	774, 610, 514, 390, 300

$[\text{CoLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  配合物中， $\text{Co}(\text{I})$  为  $d^7$  组态，基谱项为  $^4F$ 。从  $O_h - D_{2h}$  能级相关图<sup>[9]</sup> 中可知，其电子跃迁应有 6 条吸收谱带。但实测谱图中只观察到 3 条吸收带，其原因是：其余三种跃迁在紫外区，被配体的  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所掩盖。所观察到的 3 条吸收带电子跃迁类型及归属为：



$[\text{NiL}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  配合物中， $\text{Ni}(\text{I})$  为  $d^8$  组态，基谱项为  $^3F$ 。在  $O_h - D_{2h}$  能级相关图中之能级次序与  $[\text{CoLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  颠倒<sup>[10]</sup>。所观察到的吸收谱带跃迁类型及归属为：

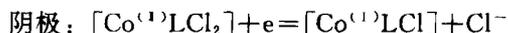


至于未观察到的吸收谱带解释原因同上。

电子光谱测定结果与红外光谱推测的结论相符。

## 2 配合物电致变色性能的研究

将  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  钴配合物的 DMF 溶液（含  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$  支持电解质）用电化学方法及电子光谱研究了它们的电致变色现象。发现发色电压为 2.5V，变色时间 9 分钟。变色现象及相应电子光谱吸收峰波长为：果绿色（604nm）→ 浅黄色（530nm），阳极有气体放出。为不可逆电致变色型。初步推测其电致变色机理如下：



## 参 考 文 献

- 1 West B O. Nature, 1954, 173: 1184
- 2 Resenberg B, etal. Nature, 1969, 222: 1064
- 3 Nelson S M, etal. JCS. Dalton Trans
- 4 王耕霖等. 化学学报, 1986, 44: 196
- 5 徐正等. 无机化学, 1987, 3(4): 113
- 6 吴星等. 无机化学, 1987, 3(2): 117
- 7 Rana V B. etal. Transition Met chem, 1982. 7: 174
- 8 杨维达等. 无机化学, 1986, 2(2): 85
- 9 方可. 群论及其在物理和化学中的应用. 重庆大学出版社
- 10 徐志固. 现代配位化学. 北京化学工业出版社, 1987: 223-231

# Synthesis and Characterization of the chelates of Cobaltous and Nickel Chlorides with Tetradentate N<sub>4</sub> Macrocyclic Ligand

Qi Youxun Sang Lixin Zhou Jiayin Zhou Shiguang  
(Department of Material Science and Applied Chemistry)

### Abstract

Two kinds of new macrocyclic chelates have been synthesized via a (2+2)condensation of O-phenylenediamine with O-phthalaldehyde in absolute ethanol using CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O and NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O as template respectively. The composition and structure of cited chelates have been determined by elemental analysis, molar conductance and magnetic susceptibility measurements, IR Spectrophotometry. The electrochromism of the chelates have been observed by uv-visible spectra, the electrochromic mechanism are preliminary investigated.

**Key words** coordination compound, cobalt chloride, nickel chloride, macrocyclic schiff base complex, electrochromism, template reaction