

双香草醛缩乙二胺及其 Y(III) 配合物的合成与表征

王洁, 宋庆平, 高建纲

(安徽工程科技学院生物化学工程系, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 在非水溶剂中, 首次合成出了双香草醛缩乙二胺 Schiff 碱配体(L)及其苦味酸钇配合物。通过元素分析、摩尔电导、红外光谱、紫外光谱、差热-热重分析和核磁共振氢谱等分析表征, 推测出配合物的可能组成为 $[Y \cdot L(Pic)_2] (Pic) \cdot 3CH_3CH_2OH$, Y(III) 离子的配位数为 6。

关键词: Schiff 碱; 配合物; 合成; 表征

中图分类号: O614.33; O626.21

文献标识码: A

由于 Schiff 碱配合物通常具有显著的生物活性, 可以起到载氧和传递电子的作用, 因而近年来有关这方面的工作引起了人们的极大兴趣, 其研究也日趋活跃^[1-3], 为了探讨稀土离子与这类 Schiff 碱配体的配位行为, 在无水乙醇介质中合成了未见文献报道的双香草醛缩乙二胺有机配体与苦味酸钇形成的固体配合物, 并对其各种物理、化学性质及结构进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

Elementar Vario 型元素分析仪(德国 Elementar); DDS-11D 型电导率仪(上海精科); X-4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克); 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Alpha-Centauri); UV-300 型紫外-可见分光光度计(日本岛津); ZRY-1P 型综合热分析仪(上海精科); 300MHz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker-AV2300)。

Y(Pic)₃·4H₂O 按文献[4]方法制备, 其他试剂均为分析纯。

1.2 配体(L)的合成

称取 7.61g(0.05mol) 香草醛溶解于 25mL 无水乙醇中, 然后将该溶液缓缓加入到 1.50g(0.025mol) 乙二胺中。常温搅拌反应至有大量黄色沉淀生成时抽滤并用无水乙醇洗涤 3-5 次, 干燥后计算收率为 75%, 熔点为 225°C-226°C。元素分析结果表明配合物组成为 C₁₈H₂₀N₂O₄, 实测值(理论值), C 65.77% (65.83%); H 6.16%

(6.13%); N 8.56% (8.53%)。合成路线如图 1 所示。

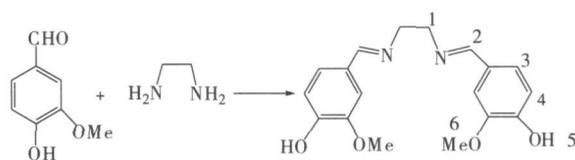


图 1 配体合成路线图

1.3 配合物的合成

在加热回流条件下, 将 0.5mmol Y(Pic)₃·4H₂O 的 10mL 无水乙醇溶液逐滴加入到 0.5mmol 配体 L 的 120mL 无水乙醇溶液中, 立刻有大量黄色沉淀出现, 回流反应 2 小时, 趁热抽滤, 用热无水乙醇洗涤 3-5 次, 乙醚洗涤 3 次, 干燥至恒重。产率为 65.7%。

2 结果与讨论

2.1 元素分析和摩尔电导数据

配合物的元素分析、摩尔电导(在 20°C 和浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 DMF 溶液中测定)、稀土离子含量(用 EDTA 配位滴定法得到)及由此推算的配合物组成列于表 1 中。

表 1 配合物的元素分析及摩尔电导

配合物的组成	颜色	摩尔电导 (S·cm ² ·mol ⁻¹)	元素分析结果, 实验值(理论值)%			
			C	H	N	Y
Y(Pic) ₃ ·L· 3C ₂ H ₅ OH	黄	80.32	40.57 (40.69)	3.56 (3.58)	12.46 (12.43)	7.25 (7.17)

收稿日期: 2009-10-11

基金项目: 安徽省高等学校自然科学基金(KJ2009B110; KJ2008B002)

作者简介: 王洁(1979), 女, 河南南阳人, 讲师, 硕士, 主要从事配位化学与材料方面的研究。

与 W. J Geary^[5]报道的摩尔电导值比较可知,配合物为 1:1 型电解质。即配合物外界有 1 个 Pic^- , 另 2 个 Pic^- 在配合物的内界参与了配位。

表 2 配体及配合物的主要红外光谱 / cm^{-1}

化合物	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O醇}}$	$\nu_{\text{OH苯}}$	$\nu_{\text{as(C-O-C)}}$	$\nu_{\text{s(C-O-C)}}$	$\nu_{\text{as(-NO}_2)}$	$\nu_{\text{s(-NO}_2)}$	$\nu_{\text{C-O(Pic}^-)}$
Hpic						1555	1342	1265
L	1601		3297	1290	1160			
$\text{Y(Pic)}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1613	1050	3456	1290	1161	1578 1540	1360 1331	1275

由表 2 可知,形成配合物后,配体在 1601cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动带向高波数方向移动了 12cm^{-1} , 说明配体中 $\text{C}=\text{N}$ 键上的 N 原子与 Y(III) 离子发生了配位作用,形成了 Y-N 键。配合物在 1050cm^{-1} 出现 C-O 的伸缩振动吸收峰,考虑到配合物的制备,说明配合物中可能存在结晶的乙醇分子。苯环上的羟基峰一般位于 $3600\text{cm}^{-1} - 3400\text{cm}^{-1}$, 但配体中的羟基峰降低到 3297cm^{-1} , 这是因为配体中苯环上的羟基的氢原子和甲氧基的氧原子形成了五元环的分子内氢键,而在配合物中此峰移至 3456cm^{-1} , 说明氢键又被破坏,表明苯环上的羟基没有参与配位。配体的 1290cm^{-1} 和 1160cm^{-1} 分别归属于 C-O-C 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,在配合物中没有发生明显的变化,表明甲氧基上的氧原子没有参与配位。

表 3 配体及配合物的主要紫外-可见吸收光谱数据

化合物	浓度 $\times 10^{-5}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	第一谱带			第二谱带		
		λ_{max1} (nm)	$\epsilon_1, \times 10^{-3}$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	归属	λ_{max2} (nm)	$\epsilon_2, \times 10^{-3}$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	归属
L	5.13	280	19.12	$\pi - \pi^*$	356	0.40	$n - \pi^*$
$\text{Y(Pic)}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5.31	310	31.26	$\pi - \pi^*$	369	23.57	$n - \pi^*$

从表 3 数据可以看出, L 在 280nm 处出现一个 $\pi - \pi^*$ 跃迁吸收峰,配合物中红移至 310nm, 同时, L 还在 356nm 处出现一个 $n - \pi^*$ 跃迁吸收峰,配合物中红移至 369nm, 与配体比较,所有配合物的紫外吸收峰位置及摩尔吸光系数均改变较大,说明稀土金属离子与配体之间确有键合作用。

2.4 差热-热重分析

配合物的 TG-DTA 分析在氮气氛围中进行,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为室温至 700°C , 主要数据列于表 4。

配体 L 在 DTA 曲线 225.4°C 有一尖锐的吸热峰, 伴随 TG 曲线上没有失重, 这是它的熔点。配合物的 DTA 曲线在 66°C 出现一个吸热峰, 相应的 TG 曲线上发生失

2.2 红外光谱分析

用 KBr 压片法, 在 $500\text{cm}^{-1} - 4000\text{cm}^{-1}$ 测定了配体及配合物的红外光谱, 其主要红外光谱数据列于表 2。

形成配合物后, 苦味酸的 $\nu_{\text{C-O}}$ (1265cm^{-1}) 在配合物中向高波数方向位移了 10cm^{-1} , 这是由于两种相反的效应所致: 一方面 Y(III) 取代酚羟基后, 苦味酸根上形成 π 键; 另一方面配体上的氧原子与 Y(III) 离子配位又使 π 键减弱。两种相反效应作用的结果使 $\nu_{\text{C-O}}$ 产生较小的蓝移, 此外, 苦味酸的 $\nu_{\text{as(-NO}_2)}$ (1555cm^{-1}) 及 $\nu_{\text{s(-NO}_2)}$ (1342cm^{-1}) 在配合物中均分裂成双重峰, 表明在配合物中苦味酸根上的硝基参加了部分配位使得苦味酸根上的三个硝基处于不等价的位置, 从而使得这个谱带发生了劈裂。因此, 配合物中 Pic^- 可能是以螯合双齿形式存在的^[6]。

2.3 紫外光谱分析

配体及配合物在 DMF 溶液中的紫外吸收峰及摩尔吸光系数的数值列于表 3。

表 4 配合物的 TG-DTA 分析数据

配合物	吸热峰 温度 ($^\circ\text{C}$)	3 分子乙醇 的失重率		放热峰温度 ($^\circ\text{C}$)	Y_2O_3 的残重率	
		实测值	理论值		实测值	理论值
$\text{Y(Pic)}_3 \cdot \text{L} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	66	11.5%	11.1%	256 318	9.8%	9.1%

重现象, 配合物的失重百分率为 11.5% 与理论计算失去 3 分子乙醇的百分率 11.1% 基本接近, 由于失去乙醇的温度较低, 可以认为乙醇没有参与配位, 这与红外光谱分析结果相一致。配合物在 256°C 、 318°C 有两个放热峰, 并伴有明显的失重现象, 为配合物的分步氧化分解。升温至 700°C , 分解产物为 Y_2O_3 , 所得 Y_2O_3 的残重率与理论值基本相符。

2.5 核磁共振氢谱分析

配体和 Y(III)离子的配位作用可通过 $^1\text{H NMR}$ 来佐证。配体和配合物的 $^1\text{H NMR}$ 数据见表 5。配体中 δ 8.13 (-CH=N) 在配合物中向低场位移了 0.13 表明配体上的 N 参与了配位。配位后, N 原子的孤对电子被拉向金属离子, 其上质子的电子云密度减小, 屏蔽效应减小^[7]。其它质子的化学位移略有变化, 可能与配体配位前后的化学环境差异有关。

表 5 配体及配合物的 $^1\text{H NMR}$ 数据

	^1H	^2H	^3H	^4H	^5H	^6H
L	3.91	8.13	7.01	6.88	9.83	3.84
Y(Pic) ₃ ·L·3C ₂ H ₅ OH	3.92	8.26	7.01	6.90	9.83	3.85

2.6 配合物的可能结构

综合以上实验结果, 配合物的可能结构如图 2 所示。

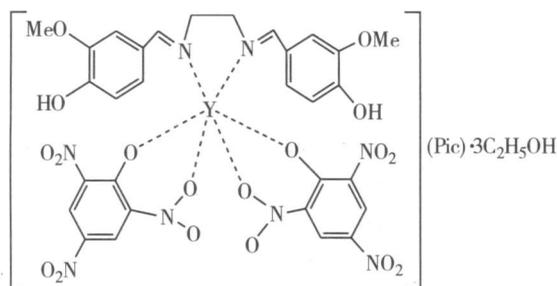


图 2 配合物的可能结构式

参考文献:

- [1] 冯发美, 王莹, 刘富安, 等. 氮杂冠醚取代非对称双 Schiff 碱配合物模拟水解酶催化 PNPP 水解研究 [J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2005, 18(4): 65-68
- [2] Li Geng, Yan Wenbo, He Cheng, Lan than di-e-ison icotinic Carboxhydrazone Schiff Base Complex Design, Synthesis and Luminescent Property [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(11): 1767-1771
- [3] 邹立科, 谢斌, 刘富安, 等. 大环 Schiff 碱配合物金属胶束催化羧酸酯水解的动力学研究 [J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2007, 20(4): 91-95
- [4] 田永驰, 梁映秋, 倪嘉赞. 稀土苦味酸配合物的合成及其结构研究 [J]. 高等学校化学学报, 1988, 9(2): 113-115
- [5] Geary W J The use of conductivity measurements in organic solvent for the characterization of coordination compounds [J]. Coord Chem Rev, 1971, 7: 81-122
- [6] 阎振忠, 唐瑜, 谭民裕, 等. 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶与稀土苦味酸盐配合物的合成、晶体结构及荧光性质研究 [J]. 化学学报, 2007, 65(7): 607-614
- [7] 王晓丽, 边占喜, 赵海英. 2-羟基-2-二茂铁基丙胺过渡金属配合物的合成与表征 [J]. 化学试剂, 2005, 27(9): 519-521

Synthesis and Characterization of Bisvanillie-ethylenediamine and Its Y(III) Complex

DING Yu-jie, SONG Qing-ping, GAO Jian-gang

(Department of Biochemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Wuhu 241000, China)

Abstract A Schiff base ligand(L) derived from bisvanillie with ethylenediamine and its Y(III) complex have been synthesized in non-aqueous solvent. The complex is characterized by ultimate analysis, molar conductance value determination, FT-IR, UV-V is absorption, TG-DTA and H-NMR analysis. The most probable formula of the Y(III) complex is [Y·L(Pic)₂](Pic)·3CH₃CH₂OH, and the coordination number of the central Y(III) ions is six.

Key words Schiff base; complex; synthesis; characterization