

新型 Schiff 碱及其铈(III)配合物的合成与表征

丁玉洁 刘荣梅 高建纲

(安徽工程科技学院生物化学系 安徽省芜湖市赭山东路 8 号 241000)

摘要 在无水乙醇溶剂中,合成双对二甲氨基苯甲醛缩邻苯二胺(L)新型 Schiff 碱配体,并且在丙酮溶液中合成了它的 Ce(III)配合物。经元素分析、摩尔电导、IR、UV、TG-DTA、¹HNMR 等分析表明:配合物的可能组成是[CeL₂(NO₃)₂](NO₃)·2H₂O,为 1:2(Ce:L)型,含两个结晶水的紫红色固体配合物,电解质类型为 1:1 型,即配合物外界有 1 个 NO₃⁻,另 2 个 NO₃⁻ 在配合物的内界以螯合双齿形式参与了配位,中心 Ce(III)离子的配位数为 8。

关键词 Schiff 碱;配合物;合成;表征

中图分类号:O657.61

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2010)02-0541-04

1 引言

由于稀土 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^[1,2]。关于双对二甲氨基苯甲醛缩合成 Schiff 碱的报道不多,黄双路等^[3]合成了双对二甲氨基苯甲醛缩 1,3-丙二胺配体及其铜配合物,并研究了其抑菌活性。为了探讨稀土离子与 Schiff 碱配体的配位行为,在无水溶剂中首次合成出了双对二甲氨基苯甲醛缩邻苯二胺 Schiff 碱有机配体及其 Ce(III)固体配合物,进行了一系列的表征,推测了配合物的化学组成及其结构特征。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Elementar Vario 型元素分析仪(德国 Elementar 公司);X-4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);DDS-11D 型电导率仪(上海禾工科学仪器有限公司),DJS-1 型铂黑电导电极;Alpha-Centauri 傅里叶变换红外分光光度计(美国 Nicolet 公司),KBr 压片;UV-300 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);Avance DRX200 型核磁共振仪(美国 Bruker 公司),DM SO-d₆ 溶剂,以 TMS 为内标;ZRY-1P 型综合热分析仪(上海精密科学仪器有限公司),气氛:空气,升温速率:2 °C/min,走纸速率:2mm/min,参比物:Al₂O₃。

Ce(NO₃)₃·6H₂O(分析纯,北京化学试剂公司);对二甲氨基苯甲醛(分析纯,北京化学试剂公司);邻苯二胺(分析纯,北京百科化学品开发中心);无水乙醇、丙酮、乙醚等其余试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化处理。

安徽省高等学校自然科学基金(KJ2009B110 和 KJ2008B002)

联系人,电话:(0553)5688509;传真:(0553)2871254;E-mail:dyj@auts.edu.cn

作者简介:丁玉洁(1979—),女,河南省方城县人,讲师,硕士,主要研究方向为配位化学与材料。

收稿日期:2009-08-07;接受日期:2009-09-02



2.2 配体L的合成

称取对二甲氨基苯甲醛 3.7238g (0.025mol) 用 15mL 无水乙醇溶解; 邻苯二胺 1.3518g (0.0125mol) 用 10mL 无水乙醇溶解。将后者缓慢加入到前者中, 溶液变为黄色, 加热搅拌回流, 30min 后有大量黄色沉淀生成, 继续反应 3h, 趁热抽滤, 分别用乙醇、乙醚洗涤 5-6 次, 置于真空干燥箱中干燥至恒重, 产率: 65.9%。测得熔点 190—192。化学式: $C_{24}H_{26}N_4$, 元素分析数据: 理论值(%), C: 77.84, H: 7.03, N: 15.14, 实测值(%), C: 77.73, H: 6.99, N: 15.38。配体的结构式如图 1 所示。

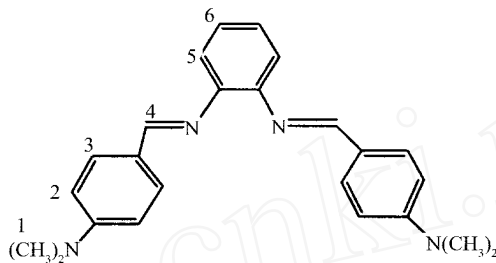


图 1 配体的结构式

2.3 Ce(III) 配合物的合成

称取配体 L 0.1863g (0.0005mol) 用 20mL 丙酮溶解, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0.2171g (0.0005mol) 用 10mL 丙酮溶解。后者缓慢加入到前者中, 变成紫红色透明溶液, 加热搅拌回流 4h, 趁热抽滤, 分别用丙酮和乙醚洗涤 5-6 次得到紫红色沉淀, 真空干燥至恒重, 产率: 74.6%。

3 结果与讨论

3.1 元素分析及摩尔电导

配合物的元素分析及摩尔电导数据见表 1。其中 Ce 含量是以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定法滴定。

表 1 Ce(III) 配合物的元素分析及摩尔电导数据

颜色	元素分析结果		实验值(理论值)%		摩尔电导 ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	
	C	H	N	Ce		
$Ce(NO_3)_3 \cdot L_2 \cdot 2H_2O$	紫红	52.39 (52.27)	5.09 (5.08)	13.93 (13.97)	12.73 (12.70)	76.8

由表 1 可知, 配合物为 1:2(Ce:L) 型, 含两个水分子的固体配合物。在 $1.0 \times 10^{-3} mol/L$ DMF 中的摩尔电导数据表明此配合物为 1:1 型电解质^[4]。

3.2 IR 和 UV 分析

配体及配合物的主要红外光谱及紫外光谱数据见表 2。

表 2 配体及配合物的主要红外光谱(cm^{-1})和紫外光谱数据(nm)

	$\nu_{C=N}$	ν_{OH}	δ_{HOH}	ν_{C-N}	$\nu_{O_3^-}$	λ_{max1}	λ_{max2}
L	1616			1330		232	328
$Ce(NO_3)_3 \cdot L_2 \cdot 2H_2O$	1603	3423	1632	1329	1384 1506 1308	248	333

形成配合物后, L 在 1616cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动带向低波数方向移动了 13cm^{-1} , 证明 L 中 $\text{C}=\text{N}$ 键上的 N 原子与 Ce(III) 离子形成了 $\text{Ce}-\text{N}$ 键, 这是由于形成新的配合物后, $\text{C}=\text{N}$ 中的 N 原子与 Ce(III) 离子配位, $\text{C}=\text{N}$ 上的电荷通过 N 原子被拉向 Ce(III) 离子使得 $\text{C}=\text{N}$ 之间的电荷密度减小, $\text{C}=\text{N}$ 向低波数移动^[5,6]。配合物还分别在 3423cm^{-1} 和 1632cm^{-1} 附近出现了属于水分子的 ν_{OH} 和 δ_{HOH} 的振动吸收带, 表明配合物中含有结晶水^[7]。L 在 1330cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}$ 振动峰在配合物中无显著变化, 说明胺基上的氮原子没有参与配位。配合物在 1384cm^{-1} 处尖而强的吸收峰, 表明配合物中存在自由的 NO_3^- ; 1506cm^{-1} 和 1308cm^{-1} 处的吸收峰 ($\Delta\nu=198\text{cm}^{-1}$) 表明内界有 NO_3^- 以双齿配位形式存在, 由于配合物为 1:1 型的电解质, 可以认为配合物外界有 1 个 NO_3^- , 另 2 个 NO_3^- 在配合物的内界以螯合双齿形式参与了配位^[8-10]。

在自由配体的紫外光谱中, 分别在 232nm 和 328nm 处出现了吸收峰, 将其归属为配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和 $n-\pi^*$ 跃迁, 这是由于配体中存在 $-\text{CH}=\text{N}$ 生色团和 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 助色团。与配体相比, 两个跃迁吸收峰都有不同程度向高波长位移的现象。其中 $\pi-\pi^*$ 跃迁位移 16nm , $n-\pi^*$ 跃迁位移 5nm , 以上位移说明配体 L 和金属离子确实有键合作用。

3.3 TG-DTA 分析

由差热-热重分析可知, 配体和相应的配合物的热行为明显不同。配体 L 在 DTA 曲线 191 有一尖锐的吸热峰, 这是其熔点。而配合物在 67 出现一个吸热峰, 相应的 TG 曲线出现失重现象, 其失重率为 3.29%, 与配合物失去两个水分子的理论失重率 3.27% 相近, 其失水温度较低, 说明含两分子的结晶水, 这进一步佐证了红外光谱分析结果。配合物在 255 和 314 附近有两个放热峰, 并伴有明显的失重现象, 为配合物的分步氧化分解。升温至 800 分解完全, 所得残重率与计算值基本相符。

3.4 ^1H NMR 分析

配体和 Ce(III) 离子的配位作用还可通过配合物的 ^1H NMR 来佐证, 配体及其配合物的 ^1H NMR 数据见表 3。

表 3 配体及其配合物的 ^1H NMR 数据

	^1H	^2H	^3H	^4H	^5H	^6H
L	3.02	6.78	7.44	8.39	7.30	7.31
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.02	6.79	7.43	8.50	7.31	7.31

配体在 $\delta 3.9$ 处出现 $-\text{CH}=\text{N}$ 中氢原子的峰, 在配合物中此峰的位置移至 $\delta 5.0$ 处, 向低场位移了 0.11, 表明配体上的氮参与了配位, 配位后氮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, 其他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^[11]。

3.5 溶解性能测试

配合物在不同溶剂中的溶解情况是研究配合物溶液化学性质的基础。溶解性能测试表明: 配体 L 易溶于丙酮、DMF、DMSO 等溶剂, 难溶于乙醇、乙醚等溶剂。配合物在乙醚、丙酮、DMF、DMSO 中均有较好的溶解性, 难溶于苯、甲醇等溶剂。

3.6 配合物的可能结构

综上所述, 配合物的可能结构如图 2 所示。

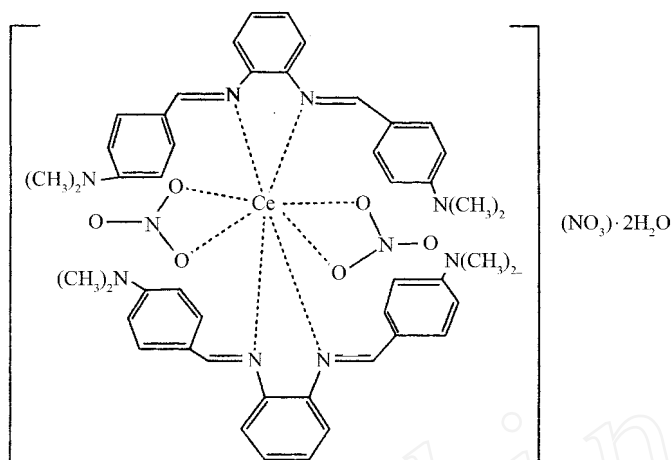


图 2 配合物的可能结构式

参考文献

- [1] 俞志刚, 曲丽萍, 裴蕾等. PMBP 缩 2-氨基苯并噻唑席夫碱及其稀土配合物的合成与表征[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(2): 165—171.
- [2] Li G, Yan W B, He C L. Lanthanide-Isonicotinic Carboxylhydrazone Schiff Base Complex: Design, Synthesis and Luminescent Property[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(11): 1767—1771.
- [3] 黄双路, 蒋智清, 吴玉珠等. *N,N*-双-对二甲氨基苯甲醛缩-1,3-丙二胺合铜(II)的合成、晶体结构和抑菌活性[J]. 福建医科大学学报, 2009, 43(1): 42—44.
- [4] Geary W J. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7(1): 81—122.
- [5] 袁瑞娟, 阮文娟, 朱必学等. 手性双核 Salen 配合物的合成与谱学性质[J]. 无机化学学报, 2004, 20(4): 444—449.
- [6] 张良辅, 丁培江, 赵克清等. 金属有机配合物的非线性光学特性[J]. 合成化学, 1997, 5(1): 17—27.
- [7] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如, 汪庆仁译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 101.
- [8] Dong W K, Yang R D, Yan L. Rare Earth Complexes of a New Schiff Base Macrocyclic Ligand Derived from 2,2-(Ethyleneoxy)Bisbenzaldehyde and 2,2-(Ethyleneoxy)Bisbenzylamine[J]. *Indian J. Chem.*, 2001, 40A(2): 202—206.
- [9] 刘延福, 杨茂志, 王超等. 3,4,7,8-四氯-1,10-菲咯啉及其铜(II)配合物的合成与表征[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6): 1226—1229.
- [10] 刘敏, 袁文兵, 张岐等. 新型三足席夫碱稀土配合物的合成、表征及与 DNA 的作用[J]. 应用化学, 2008, 25(10): 1193—1196.
- [11] 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 Novel Schiff Base and Its Ce(III) Complex

DING Yu-Jie LU Rong-Mei GAO Jian-Gang

(Department of Biochemistry, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, P. R. China)

Abstract In ethanol, the novel schiff base ligand (L), bisparadimethylaminobenzaldehyde with *o*-phenylenediamine, and its Ce(III) complex in acetone were synthesized, and characterized by elemental analysis, molar conductance measurement, IR, UV, TGD-TA, ¹HNMR. The likely formula for the Ce(III) complex is [CeL₂(NO₃)₂](NO₃)·2H₂O, it is a purple 1:2 (Ce:L) solid complex and 1:1 electrolyte type, containing two crystal water. The complex has one NO₃⁻ outside while the other two inside participate in coordination in the form of bidentate chelate, with the central Ce(III) attaining eight-coordination.

Key words Schiff Base; Complex; Synthesis; Characterization