

邻羟基苄基氨乙酸及其配合物的研究

VI. Cu(II)、Co(II)、Ni(II) 配合物的合成、性质和结构

许君兴 陈鸣琴*** 王志宏** 张华麟*

(复旦大学化学系, 上海)

合成了邻羟基苄基氨乙酸与 Cu(II) 的双核配合物, 并得到了单晶; 同时合成了 Cu(II)、Co(II)、Ni(II) 与该配体的质子化配合物. 测定了它们的组成、溶解度和摩尔电导, 研究了它们的磁性、热谱、红外光谱及电子光谱. 用四圆衍射仪测定了单晶的结构. 讨论了这些配合物的配位情况以及结构与性能的关系.

邻羟基苄基氨乙酸(HBG, 以 H_2L 表示)与某些过渡金属离子配合物在水溶液中的稳定性已作过一些研究^[1-4], 而对其固体配合物的研究尚少^[4,5]. 本文在弱碱性水溶液(pH 约 8.0)中合成了双核的 Cu(II) 配合物 $[CuL(H_2O)_{0.5}]_2 \cdot H_2O$, 制得了它的单晶; 在弱酸性水溶液(pH 4.0—6.5)中合成了 Cu(II)、Co(II)、Ni(II) 与 HBG 的质子化配合物 $M(HL)_2 \cdot nH_2O$, 测定了这些配合物的组成、溶解度和摩尔电导, 研究了它们的磁性、热谱、红外光谱及电子光谱, 并用四圆衍射仪测定了单晶的结构. 讨论了这些配合物的配位情况以及结构与性能的关系.

实 验

仪器和分析方法 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪分析 C、H、N 含量; 用高氯酸分解试样, Cu(II) 和 Co(II) 用 EDTA 标准溶液直接滴定, Ni(II) 在加入过量的 EDTA 溶液后用 Cu(II) 标准溶液返滴定; 水含量测定用热失重法. 北京光学仪器厂 LOT-2 型微分差热天平测绘固体配合物的 TG、DTG 和 DTA 曲线, 空气气氛, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Hitachi 557 型紫外可见分光光度计测绘固体配合物的漫反射光谱, 硫酸钡作参比, s 表示 1000 g $BaSO_4$ 中的试样摩尔消光值. 测试波长范围 330—900 nm. 上海分析仪器厂 7400 型红外分光光度计, 溴化钾压片, 测量范围 $400—4000\text{ cm}^{-1}$. 上海分析仪器厂 DDS-11 型电导率仪测量配合物饱和溶液 (20°C) 的电导率, 再根据溶液的浓度求得摩尔电导. 复旦大学机械厂磁天平测磁化率(古埃法), 摩尔氏盐作基准物. 将配合物试样配制成饱和的水溶液或 DMF 溶液 (20°C), 取清液在 Atom Scan-200 型 ICP 仪上测定相应的金属离子浓度, 计算配合物的溶解度. Enraf-Nonius CAD4 型四圆 X 射线衍射仪测定 Cu(II) 双核配合物单晶的结构.

药品及试剂 水合氯化钴(II)、水合氯化镍和水合硫酸铜为 A. R. 级或 C. P. 级, 浓氨水为 A. R. 级. HBG 的合成同前文^[1].

Cu(II) 与 HBG 的双核配合物合成 一定量的水合硫酸铜加入适量浓氨水使其溶解, 再与等摩尔的 HBG 碱性溶液(pH 9—10)混和, 于 90°C 水浴上加热搅拌 30—45 min 赶去多余

1987 年 6 月 9 日收到. 本文第 V 报待发表.

** 复旦大学 86 届毕业生. *** 复旦大学测试中心.

的氨;用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 调节此溶液的 pH 为 8.0, 再在 90°C 水浴上浓缩到溶液表面出现薄膜壳, 缓慢冷却, 析出深绿色固体, 过滤, 先用热水、后用无水乙醇洗涤数次, 70°C 烘干, 得到 Cu(II) 的双核配合物. 在水溶液中培养得到其单晶. 此配合物为绿色柱状晶体, 分解温度: 242°C . 失水温度: $105\text{—}205^\circ\text{C}$, 失水量: 6.38% (计算值: 6.91%). $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 41.46; H, 4.22; N, 5.37; Cu, 24.38. 实测值: C, 40.84; H, 4.23; N, 5.06; Cu, 24.24). $\lambda_{\text{max}}(\text{BaSO}_4)$: 380—395 (br, ϵ 37.0), 660—705 (br, 23.4) nm. ν_{max} : 3440 (s, H_2O), 1265—1248 (br, s, Ar—O), 1602 (vs, CO_2^-), 1375 (s, CO_2^-), 1102, 1083—1070 (m, C—N) cm^{-1} . 水中溶解度 (20°C): $9.38 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A_{M} : $8.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. μ_{B} : $1.78 \text{ B} \cdot \text{M} \cdot (25^\circ\text{C})$.

Cu(II)、Co(II)、Ni(II) 与 HBG 的质子化配合物合成 在较低的 pH 范围 (4.0—6.5), 将一定量的金属氯化物或硫酸盐在搅拌下加到两倍于金属离子摩尔数的 HBG 热水溶液中, 得到 M(II) 与 HBG 的水合质子化配合物的粉末状固体, 于沸水中洗涤三次, 70°C 烘干.

Cu(II) 的质子化配合物呈雪青色, 100°C 干燥得到一水合物与前文^[5]同, 120°C 以上脱水即为无水 $\text{Cu}(\text{HL})_2$ ^[4]. 分解温度: 265°C . 失水温度: $80\text{—}120^\circ\text{C}$, 失水量: 5.71% (计算值: 5.99%). $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 46.58; H, 5.11; N, 6.22; Cu, 14.10. 实测值: C, 47.67; H, 4.88; N, 5.91; Cu, 13.85). $\lambda_{\text{max}}(\text{BaSO}_4)$: 390—410 (br, ϵ 3.8), 590—610 (br, 12.6) nm. ν_{max} : 3460—3430 (br, s, H_2O), 3241 (sh, vs, OH), 1275, 1255 (m, Ar—O), 1590 (vs, CO_2^-), 1385 (s, CO_2^-), 1108, 1075 (s, C—N) cm^{-1} . DMF 中溶解度 (20°C): $8.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A_{M} : $7.9 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. μ_{B} : $1.85 \text{ B} \cdot \text{M} \cdot (25^\circ\text{C})$.

Co(II) 的质子化配合物呈浅玫瑰红色, 分解温度: 272°C , 失水温度: $105\text{—}150^\circ\text{C}$, 失水量: 8.20% (计算值: 7.91%). $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 47.48; H, 5.28; N, 6.16; Co, 12.96. 实测值: C, 47.84; H, 5.35; N, 6.38; Co, 12.78). $\lambda_{\text{max}}(\text{BaSO}_4)$: 490—510 (br, ϵ 8.8), 780—820 (br, 4.4) nm. ν_{max} : 3460 (s, H_2O), 3278 (sh, vs, OH), 1260, 1248 (m, Ar—O), 1580 (vs, CO_2^-), 1380 (s, CO_2^-), 1096, 1080 (s, C—N) cm^{-1} . 水中溶解度 (20°C): $8.80 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A_{M} : $23.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. μ_{B} : $4.68 \text{ B} \cdot \text{M} \cdot (25^\circ\text{C})$.

Ni(II) 的质子化配合物呈浅天兰色, 分解温度: 280°C . 失水温度: $100\text{—}145^\circ\text{C}$, 失水量: 9.47% (计算值: 9.70%). $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 46.58; H, 5.39; N, 6.04; Ni, 12.66. 实测值: C, 46.82; H, 5.34; N, 6.14; Ni, 12.60). $\lambda_{\text{max}}(\text{BaSO}_4)$: 380 (ϵ 3.4), 600—615 (br, 3.8), 720—750 (br, 3.8), 790—840 (br, 4.0) nm. ν_{max} : 3460 (s, H_2O), 3278 (sh, vs, OH), 1262, 1250 (m, Ar—O), 1572 (vs, CO_2^-), 1383 (s, CO_2^-), 1100, 1080 (s, C—N) cm^{-1} . DMF 中溶解度: $1.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (20°C). A_{M} : $7.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. μ_{B} : $3.08 \text{ B} \cdot \text{M} \cdot (25^\circ\text{C})$.

结 果 与 讨 论

Cu(II) 的双核配合物 $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体属正交晶系 $P2_12_12_1$ 空间群, 晶胞参数为: $a=11.357(1)$, $b=24.304(2)$, $c=7.317(4) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $Z=4$. $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子结构见图 1, 有关晶体结构的详细情况将另文^[6]报道, 仅将 HBG 与 Cu(II) 配位的主要键参数列于表 1. 晶体结构分析结果表明, 在一个晶胞中有四个具有图 1 结构的二聚分子, 而

表1 HBG 与 Cu(II) 配位的主要键参数*

键 长 (Å)	键 角 (°)
Cu(1)—O(1) 1.947(3)	O(1)—Cu(1)—N(5) 84.2(1)
Cu(1)—N(5) 1.980(3)	O(1)—Cu(1)—O(13) 164.7(1)
Cu(1)—O(13) 1.964(3)	O(1)—Cu(1)—O(113) 97.8(1)
Cu(1)—O(113) 1.934(3)	O(1)—Cu(1)—O(3') 104.3(1)
Cu(1)—O(3') 2.304(3)	O(3')—Cu(1)—N(5) 97.3(1)
Cu(2)—O(13) 1.951(3)	O(13)—Cu(2)—O(101) 97.2(1)
Cu(2)—O(101) 1.937(2)	O(13)—Cu(2)—N(105) 170.0(1)
Cu(2)—N(105) 1.994(3)	O(13)—Cu(2)—O(113) 80.6(1)
Cu(2)—O(113) 1.972(3)	O(13)—Cu(2)—O(21) 92.9(1)
Cu(2)—O(21) 2.315(4)	O(101)—Cu(2)—N(105) 85.5(1)
O(101)—O(22) 2.937(6)	O(101)—Cu(2)—O(113) 157.2(1)
	O(101)—Cu(2)—O(21) 111.9(1)
	N(105)—Cu(2)—O(113) 93.2(1)
	N(105)—Cu(2)—O(21) 95.1(1)
	O(113)—Cu(2)—O(21) 90.9(1)

* O(1)和O(101)为羧基氧原子, O(13)和O(113)为酚氧原子, O(21)为配位水中的氧原子, O(22)为结构水中的氧原子, O(3')为邻近的另一个二聚分子的羧基中的氧原子, N(5)和N(105)为苯胺氮原子

每一个二聚分子中的两个 Cu(II) 离子周围都有五个配位原子, 形成变形的四方锥环境. 每一

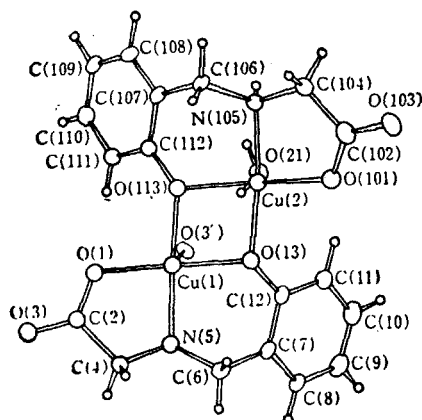


图1 双核配合物 $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子结构

一个 HBG 分子除羧基氧、胺氮两原子参与配位外, 酚氧原子作为一个桥基同时与两个 Cu(II) 离子配位. 围绕 Cu(II) 离子的两个酚氧原子、一个羧基氧和一个胺氮处于同一平面中, 形成该四方锥的底, Cu(II) 离子略高出此平面的上方; 而在四方锥锥顶的位置上则由一个配位水中的氧[O(21)]或另一个二聚分子的羧基中的氧[O(3')]所占据, 这第五根配键的键长(2.31Å)比其它的四根键的键长(1.94—1.99 Å)要长些. 而该二聚分子的一个羧基中的氧[O(3)]则与邻近的另一个二聚分子中的 Cu(II) 配位, 形成交叉配位的晶体结构, 而且每一个二聚分子中的两个锥顶是伸向同一个方向. 另外, 每一个二聚分子有一个结构水分子, 其氧原子[O(22)]与该二聚分子中最邻近的一个羧基氧[O(101)]间的距离为 2.937Å, 彼此以氢键相联. 由于其配位原子及结构与质子化配合物 $\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 不同, 因而在红外光谱、电子光谱和热谱上都反映出一些差异.

在弱酸性条件下得到的 Cu(II)、Co(II)、Ni(II) 的质子化配合物 $\text{M}(\text{HL})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在水中和 DMF 中的溶解度都很小, 室温下的摩尔电导比 MA 型电解质的摩尔电导^[7]小得多, 表现为电中性的螯合物. 它们的红外特征吸收谱带 $\nu_{\text{Ar-O}}$ 、 $\nu_{\text{C-N}}$ 与 $\text{Cu}(\text{HL})_2$ ^[4]类似, 并发现这三个质子化配合物都有一个尖锐而特强的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰, 但在 Cu(II) 的双核配合物 $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中该峰消失了, 表明 HBG 中的酚氧原子在后者中参与了配位.

用 EXAFS 法对 $\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物研究的结果^[8]表明酚氧未参与配位, Cu(II) 的配位环境为一个变形四方锥. Co(II)、Ni(II) 配合物的磁矩、热谱和电子光谱提供了它们是八面体结构的信息. $\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的磁矩落在高自旋八面体 Ni(II) 配合物磁矩范围(2.9—3.4B·M·)^[8]内; 其电子光谱出现四个谱带与八面体配合物 $\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的电子光谱^[9]极为相似; 热谱上可见其脱水温度较高(100—145°C), 表明其中有水分子参与配位, 因而可认为

Ni(II)的配位环境是由两个氮、两个羧基氧和两个水中的氧原子组成的八面体。Co(HL)₂·2H₂O配合物的电子光谱出现两个谱带,与高自旋八面体的Co(II)配合物^[10]相似,其磁矩略低于高自旋八面体Co(II)配合物的磁矩(4.8—5.2B·M.)^[8],这可能是该八面体的畸变所引起的。

本文系中国科学院科学基金资助的项目。

参 考 文 献

- [1] 严志弦,张华麟,复旦学报, 1963, 8, 395.
- [2] 张华麟,高等学校化学学报, 1980, 1, 35.
- [3] 许君兴,贺菊芳,张华麟,复旦学报, 1986, 25, 405.
- [4] 张华麟,章惠依,周梅生,高等学校化学学报, 1986, 7, 487.
- [5] 吕 岗,沈孝良,马礼敦,张华麟,章惠依,周梅生,化学学报, 1989, 47, 37..
- [6] Cheng, M.-Q.; Xu J.-X.; Zhang H.-L., *J. Molecular Science (Chinese)*, 待发表.
- [7] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
- [8] Cotton, F. A.; Wilkinson, G., "*Advanced Inorganic Chemistry*", 4th ed., John Wiley, New York, 1980, p. 771, 787.
- [9] Gilda, M., *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 165, 171.
- [10] Lever, A. B. P., "*Inorganic Electronic Spectroscopy*", 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 480.

Studies on *N*-*o*-Hydroxybenzylglycine and Its Metal Complexes

VI. Synthesis, Properties and Structure of Cu(II), Co(II) and Ni(II) Complexes

Xu Jun-Xing Chen Ming-Qin Wang Zhi-Hong Zhang Hua-Lin*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

Abstract

The binuclear complex of Cu(II) with *N*-*o*-hydroxybenzylglycine (HBG)—[CuL(H₂O)_{0.5}]₂·H₂O was synthesized and its single crystal was obtained. The protonated complexes of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with the ligand—M(HL)₂·*n*H₂O were also prepared. They were characterized by elemental analysis, solubility, molar conductance, magnetic moment, thermal analysis, IR and UV spectra. The single crystal structure of [CuL(H₂O)_{0.5}]₂·H₂O was determined on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer. The coordination situation as well as the relationship between the properties and the structure are discussed.