

新席夫碱与铜(II)、铁(III)在溶液中的配位反应研究

郑 璇 赵 毅 朱必学*

(贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 以 1-(3-吡啶基)-1,3-丁二酮和 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇进行缩合得到席夫碱 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇缩双 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-丁二酮(L),并通过单晶 X 射线衍射解析了 Schiff 碱配体(L)的结构。进一步将 Schiff 碱配体 L 与金属铜(II)、铁(III)进行配位反应。采用 UV-Vis 光谱技术,分别测定了铜(II)、铁(III)配合物的稳定常数。

关键词: 合成; 晶体结构; UV-Vis; 稳定常数

中图分类号: O614.81*1; O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)08-1523-06

Coordination of the New Schiff Base with Copper(II) or Iron(III) in Solution

ZHENG Xuan ZHAO Yi ZHU Bi-Xue*

(Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract: A new Schiff base $C_{33}H_{31}N_4O_5$ (L) was synthesized from 1-(3-pyridyl)-1, 3-butanedione and 1, 3-bis(2-aminophenoxyl)-2-propanol. The structure of the Schiff base was determined by X-ray diffraction analysis. Furthermore, the coordination reaction of the Schiff base with Cu(II) or Fe(III) was investigated via UV-Vis spectroscopy, the stability constants of the two complexes were determined respectively. CCDC: 797351.

Key words: synthesis; crystal structure; UV-Vis; stability constant

含 β -酮亚胺结构单元的席夫碱具有与金属配位的氮、氧供体原子,所形成的配合物具有稳定的发光特性^[1-3],是一类优良的螯合萃取剂,广泛用于金属的分离和分析中^[4-7]。同时,基于其 β -酮亚胺结构单元中的氮、氧原子具有较强的亲核性^[8],易于与金属离子进行配合作用,使得类似配体被广泛地用于与金属离子的配位和自组装研究^[9-16]。本文采用 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮和 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇反应,得到了一新型含 β -酮亚胺的席夫碱化合物(L)。在该目标配体的分子结构中,一方面含有带羟基功能基的桥连烷基链,推测若该羟基氧原子能参与同过渡金属离子进行配位作用,将有助于得到双核或多核的配合物结构;另一方面,在配体分子结构的两端含有吡啶环,吡啶氮可以作为配位供体原子

参与金属离子配位作用,应有助于获得新型的有机-金属配位聚合物结构。同时,拟进一步考察配体分子中的羟基氧和吡啶氮对 β -酮亚胺结构单元同金属离子配位行为的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

烟酸, 环氧氯丙烷及其他所用试剂均为分析纯试剂。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪(TMS, DMSO- d_6); Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}); Ultraspec 5300 pro 紫外-可见分光光度计; Vario ELIII 型元素分析仪(德国); 晶体结构测定采用

收稿日期:2011-01-05。收修改稿日期:2011-04-18。

国家自然科学基金(No.21061003),贵州省国际合作重点(No.黔科合外 G 字[2009]700104)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:sci.bxzh@gzu.edu.cn

Bruker Smart Apex 衍射仪。

1.3 席夫碱(L)的合成(Scheme 1)

1.3.1 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮(1)的合成

在冰水浴冷却条件下,将烟酸 10 g(81.30 mmol)溶解在乙醇和 H_2SO_4 的混合溶液(80 mL)中,加热回流 10 h。冷却,用 K_2CO_3 溶液调节 pH 至 7。抽滤,滤液用乙醚提取,无水 MgSO_4 干燥,旋蒸得淡黄色液体烟酸乙酯 9.56 g,产率 77.9%。

将烟酸乙酯(8 g,49.08 mmol)溶解在 20 mL 甲苯中,加入适量乙醇钠搅拌溶解后,升温至 45~60 $^\circ\text{C}$,滴加 12.2 g(210.05 mmol)丙酮,维持温度 45~60 $^\circ\text{C}$,溶液中有黄色沉淀逐渐生成。反应完成后,冷却并加入约 30 mL 冰水,沉淀溶解,分层,水层加醋酸酸化 pH 至 6,产生淡黄色沉淀。进一步用饱和 Na_2CO_3 溶液调至 pH=8。用乙醚提取,无水 MgSO_4 干燥,旋蒸得粗产品,再经硅胶柱层析分离得淡黄色粉末状 1-(3-吡啶基)丁烷-1,3-二酮固体产物(1)3.8 g,产率 44.2%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):9.15~7.40(m,4 H,Py-H),2.21~2.52(m,5 H,- C_2H_5)。

1.3.2 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇(2)的合成

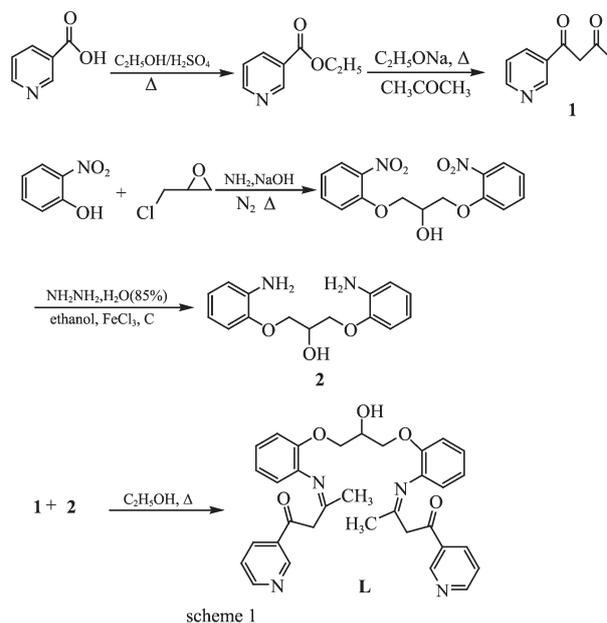
1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇(2)按文献^[6]方法合成。首先合成得到中间产物 1,3-二(2-硝基苯氧基)-2-丙醇,产率 42%,m.p.122~123 $^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm):7.09~7.13(m,2H,Ar-H),7.38(d, $J=8$ Hz,2 H,Ar-H),7.62~7.68 (m,2H,Ar-H),7.84~7.87(m,2H,Ar-H),5.55 (d, $J=4.8$ Hz,1H,OH),4.23~4.27 (m,1H,CHOH),4.17~4.203(m,4H,OCH₂)。

以 1,3-二(2-硝基苯氧基)-2-丙醇为反应物,合成得到淡黄色固体产品 1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇(2),产率 58%。m.p. 92~93 $^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm):6.45~6.51 (m,2H,Ar-H),6.59~6.68 (m,4H,Ar-H),6.77 (d,2H, $J=8$ Hz,2H,Ar-H),5.41 (d, $J=5.6$ Hz,1H,OH),4.79 (s,4H,NH₂),4.16~4.18 (m,1H,CHOH),3.97~4.06 (m,4H,OCH₂)。

1.3.2 席夫碱(L)的合成

向 100 mL 的圆底烧瓶中加入 1-(3-吡啶基)丁

烷-1,3-二酮 0.324 g(1.98 mmol),1,3-二(2-氨基苯氧基)-2-丙醇 0.269 g(0.99 mmol),再加入 50 mL 乙醇,



Scheme 1

搅拌并回流,反应 3 h,旋去溶剂得到油状液体,硅胶柱分离(用 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=3:1$ 混合液洗脱),旋去溶剂得淡黄色 Schiff 碱固体(L)0.3 g,产率 46%。元素分析(% ,按 $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_5$ 计算,括号内为计算值):C70.35(70.32),H5.52(5.54),N 9.91(9.94)。

将少量 Schiff 碱(L)溶解在乙醇和三氯甲烷混合溶液中,室温放置 3~4 d,得到适合 X 衍射测定的单晶。

1.3 晶体结构测定

选取大小合适的席夫碱(L)的晶体,用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内,收集化合物衍射数据。衍射强度经过经验吸收校正、LP 校正。晶体结构用直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各项异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELXL-97 程序包完成^[17]。(有关晶体学数据详见表 1)。

CCDC: 797351。

表 1 席夫碱(L)的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement details for the compound L

Empirical formula	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_5$	θ range / $^\circ$	$1.8^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$
Formula weight	563.63	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.09
Temperature / K	273 K	$F(000)$	1 188
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	19 304
Space group	$P2_1/c$	Independent reflections	5 111

续表 1

a / nm	1.134 29(4)	Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	3 147
b / nm	1.372 9(5)	Refinement method	Full-matrix least squares on F^2
c / nm	1.916 9(6)	Number of parameters	389
$\alpha / (^\circ)$	90	Goodness-of-fit on F^2	1.065
$\beta / (^\circ)$	101.62(4)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.062 2, wR_2=0.173 3$
$\gamma / (^\circ)$	90	R indices (all data)	$R_1=0.101 0, wR_2=0.192 5$
Volume / nm^3	2.920 4(17)	Final weighting scheme	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)]+(0.091 7P)^2+1.031 2P, P=[F_o^2+2F^2]/3$
Z	4	Residual diffraction max / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	353
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.282	Residual diffraction min / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	-320

2 结果与讨论

2.1 席夫碱(L)的晶体结构

席夫碱(L)的分子结构如图 1 所示,部分键长、键角参数列于表 1。

在席夫碱(L)分子中位于桥连醚氧链两端,连接在苯环和吡啶环之间的 2 个 β -酮亚胺单元中,因烯醇氧上的氢向相近的亚胺氮原子上转移,使得氧原子一端带上一单位负电荷,亚胺氮原子则带上一单位正电荷,形成了 2 个 $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}^-$ 离子型氢键^[18](氢键的结构参数见表 2)。该离子型氢键的形成导致分子中 2 个 β -酮亚胺单元分别形成 2 个六元环平面结构。2 六元环与处于分子末端的 2 个吡啶环之间的二面角分别为 166° 和 168° ,即位于桥连醚氧链两臂的 β -酮亚胺共轭部分与相邻的吡啶环几乎共平面。而位于分子两端,分别由同一个 β -酮亚胺单

元连接的苯环和吡啶环之间形成的二面角分别为 120° 和 134° 。直接连接醚氧链两端的 2 个苯环间的二面角为 100° ,整个分子呈一非平面结构。

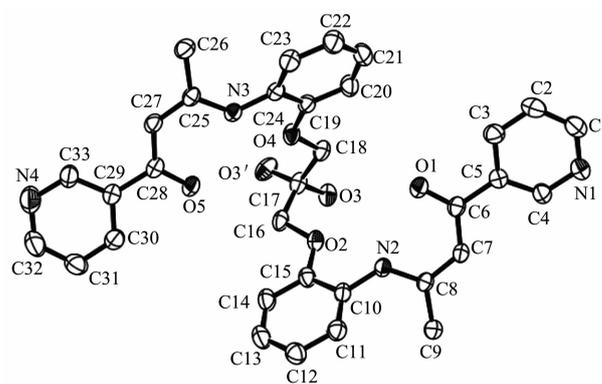


图 1 席夫碱(L)的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the Schiff base L (Probability of ellipsoid is 30%)

表 2 席夫碱 L 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)参数

Table 2 Crystal data and structure refinement for L and the complex

C(6)-C(7)	0.140 5(4)	C(17)-C(18)	0.151 3(5)	O(5)-C(28)	0.124 4(4)
O(1)-C(6)	0.126 1(3)	O(3)-C(17)	0.139 0(3)	C(17)-C(16)	0.148 2(4)
C(7)-C(8)	0.137 1(4)	C(24)-N(3)	0.140 6(4)	O(2)-C(15)	0.136 5(3)
C(8)-N(2)	0.133 6(4)	N(3)-C(25)	0.133 7(4)	O(2)-C(16)	0.141 8(3)
C(10)-N(2)	0.140 6(4)	C(25)-C(27)	0.136 6(4)		
O(4)-C(18)	0.142 8(3)	C(27)-C(28)	0.142 3(4)		
C(5)-C(6)-O(1)	117.1(3)	C(15)-O(2)-C(16)	118.1(2)	C(25)-N(3)-C(24)	128.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)	125.5(3)	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(3)	C(16)-C(17)-C(18)	113.6(3)
C(8)-N(2)-C(10)	130.9(3)	C(27)-C(25)-N(3)	120.7(3)		

2.2 席夫碱(L)与金属离子配位反应的紫外吸收光谱

2.2.1 反应液配置

分别配置浓度为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的席夫碱、

$0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 乙醇溶液各 200 mL。分别采用物质的量比法和等物质的量连续变化法对席夫碱配体与 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 进行配位反应的 UV-Vis 光谱测定。

表 3 席夫碱 L 的分子内氢键参数

Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for the Schiff base L

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
N(2)-H(2A)...O(1)	0.086	0.195	0.2641(3)	136
N(3)-H(3A)...O(5)	0.086	0.194	0.2647(3)	138

2.2.2 配位反应的 UV-Vis 光谱测定方法

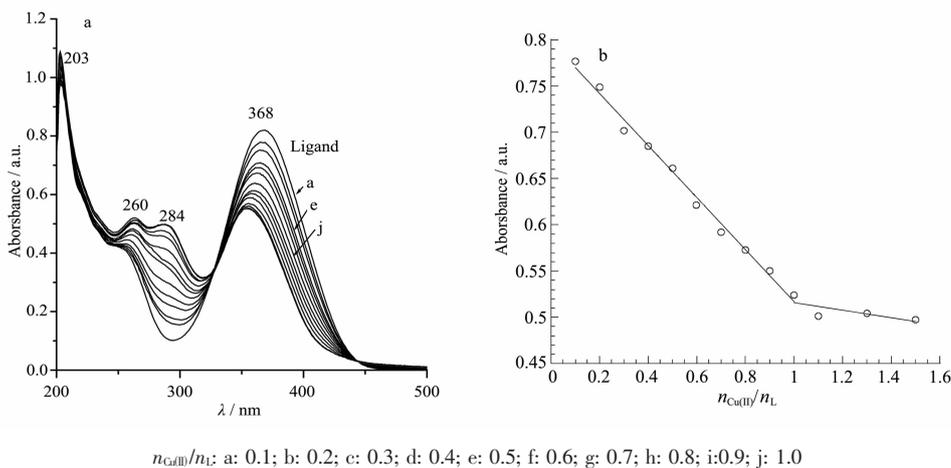
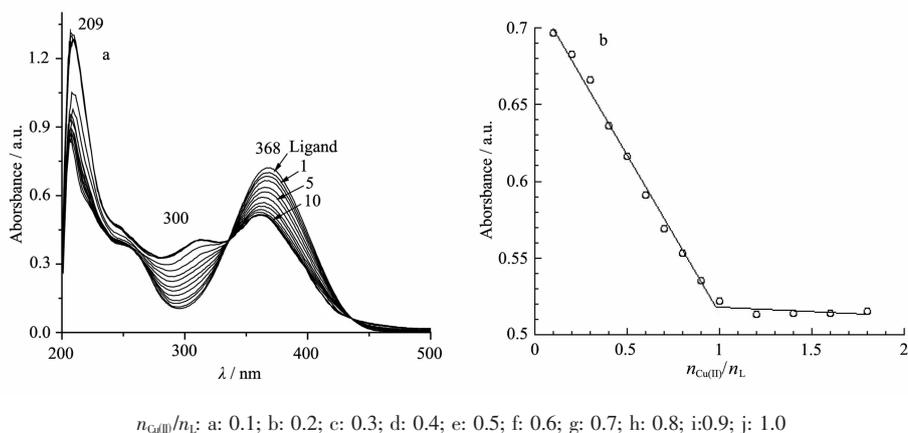
物质的量比法: 移取 1 mL 席夫碱溶液于 25 mL 容量瓶中, 分别加入不同体积金属离子的乙醇溶液, 稀释到刻度, 得到系列配位反应液。放置达反应平衡, 在室温下记录体系的紫外-可见吸收光谱。

等物质的量连续变化法: 移取 0~2 mL 席夫碱溶液于 25 mL 容量瓶中, 分别加入不同体积的金属离子的乙醇溶液, 稀释到刻度, 得到系列配位反应液。放置达反应平衡, 在室温下记录体系的紫外可见吸收光谱。

2.2.3 配位比测定

图 2a 和 2b 分别为席夫碱自由配体与 Cu(II) 配位反应的紫外光谱变化曲线和在波长为 359 nm 处体系的吸光度(A)对金属离子与配体物质的量比($n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{L}}$)所作曲线。图 3a 和 3b 分别为席夫碱配体与 Fe(III) 配位反应的紫外光谱变化曲线和在波长为 365 nm 处体系的吸光度(A)对金属离子与配体物质的量比($n_{\text{Fe(III)}}/n_{\text{L}}$)所绘制曲线。

从图 2 或图 3 中可以看出, 席夫碱(L)的 λ_{max} 分别出现在 209 和 368 nm 两处。在 209 nm 处的吸收

图 2 席夫碱 L 与 Cu^{2+} 作用的吸收曲线(a)和 $A \sim n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{L}}$ 的关系图(b)Fig.2 Absorption curves (a) and A vs $n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{L}}$ curve (b) of Schiff base L with Cu(II) system图 3 席夫碱 L 与 Fe^{3+} 作用的吸收曲线(a)和 $A \sim n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{L}}$ 的关系图(b)Fig.3 Absorption curves (a) and A vs $n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{L}}$ curve (b) of Schiff base L and Fe(III) system

归属为芳环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生, 368 nm 处的吸收应该归属于 C=N 双键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致。

图 2a 表明, 随着金属 Cu^{2+} 离子浓度的增加, 体系在 368 nm 处的电子吸收逐渐降低, 且该处的最大吸收逐渐蓝移。在 280 nm 附近的吸收逐渐增加, 并逐渐形成肩峰。同时在 260 nm 区域出现一新吸收峰, 表明 Cu^{2+} 与自由配体 **L** 发生了配位作用。进一步从物质的量比法得到的曲线 2b 中, 获得 Cu^{2+} 与配体的配位比为 1:1。

图 3a 表明, 随着金属 Fe^{3+} 离子浓度的增加, 体系在 368 nm 处的电子吸收逐渐降低, 而在 300 nm

附近的吸收逐渐增加。从物质的量比法得到的曲线 3b 中, 看出 Fe^{3+} 与配体的配位比为 1:1。

2.2.4 配合物稳定常数测定

在确定 2 个配合物配位比基础上, 采用等物质的量连续变化法对其稳定常数进行测定。图 4a 和 5a 是采用等物质的量连续变化法得到的 Cu(II) 和 Fe(III) 分别与自由配体 **L** 作用体系的吸收光谱变化曲线。将体系的吸光度对 $n_{\text{Cu(II)}}/n_{\text{L}}$ 和 $n_{\text{Fe(III)}}/n_{\text{L}}$ 作图分别得到图 4b 和 5b。按照文献^[9]方法, 经计算得到席夫碱 **L** 与 Cu^{2+} , Fe^{3+} 的配位反应的平衡常数分别是 7.73×10^6 , 3.40×10^7 。

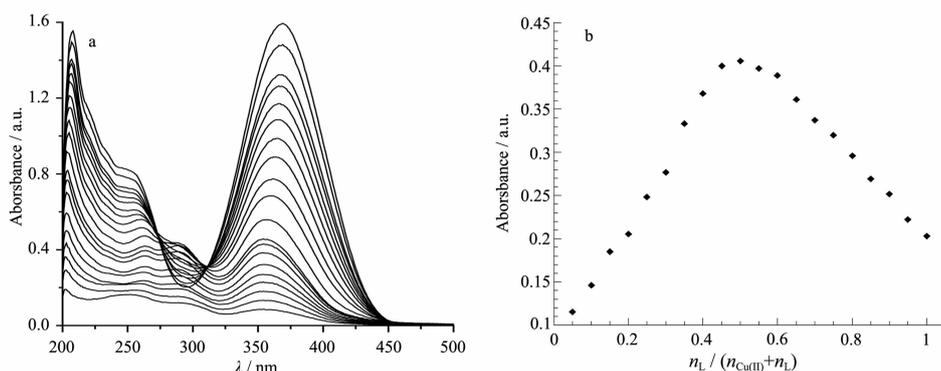


图 4 席夫碱与 Cu^{2+} 作用体系的吸收曲线(a)和 $A \sim n_{\text{L}}/(n_{\text{Cu(II)}}+n_{\text{L}})$ 的关系图(b)

Fig.4 Absorption curves (a) and $A \sim n_{\text{L}}/(n_{\text{Cu(II)}}+n_{\text{L}})$ curve (b) of Schiff base with Cu(II) system

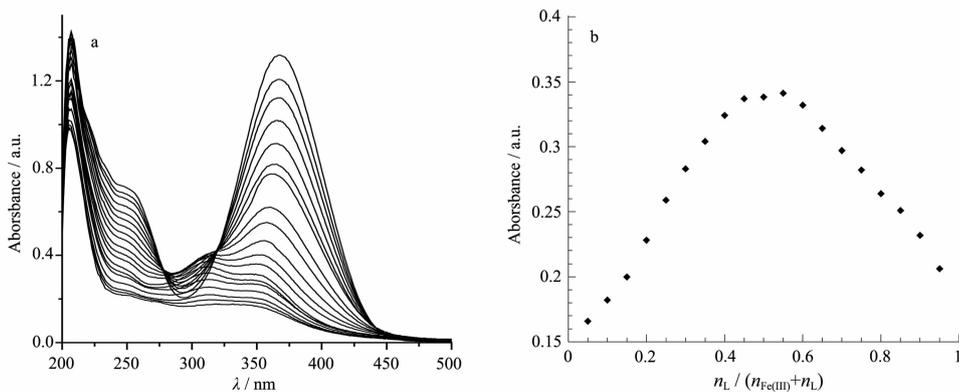


图 5 席夫碱与 Fe^{3+} 作用体系的吸收曲线(a)和 $A \sim n_{\text{L}}/(n_{\text{Fe(III)}}+n_{\text{L}})$ 的关系图(b)

Fig.5 Absorption curves (a) and $A \sim n_{\text{L}}/(n_{\text{Fe(III)}}+n_{\text{L}})$ curve (b) of Schiff base with Fe(III) system

2.3 席夫碱(L)及其配合物的红外光谱

对席夫碱 **L** 与金属配合物进行了红外光谱表征。结果表明, 在席夫碱配体中, 3435 cm^{-1} 处出现尖锐的羟基峰, C=O 在 1607 cm^{-1} 处, C=N 在 1457 cm^{-1} 处; 在 Cu^{2+} 配合物中, C=O 振动频移到 1590 cm^{-1} 处, C=N 移到在 1446 cm^{-1} 处; 数据表明, Cu^{2+} 已经和席夫碱 β -酮亚胺结构单元中的氮、氧原子发生了配位作用。类似地, 在 Fe(III) 配合物中, 席夫

碱配体的 C=O 和 C=N 振动分别移到 1601 和 1408 cm^{-1} 两处。

2.4 质谱表征

在 Cu(II) 配合物质谱中, 在 626 处观察到强的 Cu(II) 与配体所形成配合物 M^{+1} 的分子离子峰 ($\text{M} = \text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cu}$)。同时还在 587 和 566 两处观察到 2 个较强离子碎片峰。在 Fe(III) 配合物质谱中, 在 618 处观察到强的 Fe(III) 与配体所形成配合物 M^+ 的分子

离子峰($M=C_{33}H_{30}N_4O_6Fe$)。同时还在 589、567、548 和 420 几处观察到系列离子碎片峰。

3 结 论

从以上对 2 个配合物配位比及其稳定常数的测定结果,得知配体 **L** 在溶液中分别与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 配位作用形成稳定的单核配合物,与本研究组所报道的含羟基功能基的类似的席夫碱与铜(II)形成的单核配合物的晶体结构比较^[20],可以推测配体 **L** 与 $Cu(II)$ 、 $Fe(III)$ 配位作用时,是分别将两臂 β -酮亚胺单元的氮、氧原子同金属离子进行配位的。配体分子中烷基链上的羟基氧和位于其臂端的吡啶氮原子均未参与 $Cu(II)$ 和 $Fe(III)$ 配位作用。

参考文献:

- [1] CHEN Yi-Lang(陈义朗), LI Xin-Sheng(李新生), ZHANG Hua(张华), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**,**25**(6):87-90
- [2] XIANG Neng-Jun(向能军), LI Di-Hao(李狄豪), WANG Yun-Yun(王芸芸), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**,**22**(6):871-874
- [3] PANG Mei-Li(庞美丽), ZHANG Peng(张鹏). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2001**,**59**(1):11-16
- [4] Botcher A, Takeuchi T, Hardcastle K I, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:2498-2504
- [5] Tacke R, Bertermann R, Penka M, et al. *Anorg. Allg. Chem.*, **2003**,**629**:2415-2420
- [6] Chimpalee N, Chimpalee D, Keawpasert P, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2000**,**408**:123-125
- [7] LI Jin-Zhou(李锦州), AN Yu-Mei(安郁美), WANG Lu(王璐), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Gangpu Fenxi)*, **2004**,**24**(3):336-338
- [8] Xiu B R, Jackson C R, Derveer D V, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**:1991-1995
- [9] Clegg J K, Gloe K, Hayter M J, et al. *Dalton Transactions*, **2006**:3977-3984
- [10] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:10053-10061
- [11] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q, et al. *Dalton Trans.*, **2009**, 4896-4900
- [12] DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHANG Qi-Long(张奇龙), ZHU Xing-Cheng(朱兴成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(9):1381-1386
- [13] Won T J, Clegg J K, Lindoy L F, et al. *Crystal Growth & Design*, **2007**,**7**(5):972-979
- [14] Zhang Q, Ma J P, Wang P, et al. *Crystal Growth & Design*, **2008**,**8**(7):2581-2587
- [15] Das S, Muthukumaragopal G P, Pal S, et al. *New J. Chem.*, **2003**,**27**:1102-1107
- [16] XIAN Zhi-You(肖志友), ZHANG Qi-Long(张奇龙), ZHANG Yun-Qian(张云黔), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**,**28**(12):2175-2180
- [17] Sheldrick G M. *SHELX-97, University of Göttingen, Germany*, **1997**.
- [18] Özkaz S, İlkü D, Yldrm L T, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**688**: 207-211
- [19] WANG Guo-Qing(王国清), WANG Hon-Gang(王鸿钢), LIU Jing-Ying(刘晶莹), et al. *Inorganic Chemistry Experiments (无机化学实验)*. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, **2004**:85-87
- [20] XIAO Zhi-You(肖志友), DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHANG Yun-Qian(张云黔), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(7):1284-1289