

Schiff 碱配合物的研究

1. 若干 Fe(III) 一五齿配体配合物的合成与表征

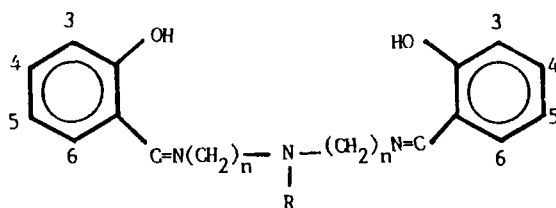
汪信
(华东工学院, 南京)

M. E. Kotun, J. C. Fanning
(美国 Clemson 大学化学系, 美国)

合成若干五齿 Schiff 碱配体与 Fe(III) 的配合物, 以红外光谱、紫外-可见光谱、 ^1H 核磁共振以及 Mössbauer 谱等手段研究其性质。结果表明, Schiff 碱与 Fe(III) 配位后, NO_3^- 以单齿形式与铁键合, 所有配合物呈高自旋态, 未观察到强反铁磁性偶合。

关键词: Schiff 碱 Fe(III) 五齿配体

Schiff 碱配合物 $[\text{Fe}(\text{Salen})]_2\text{O}$ 与 N_2O_5 反应生成一种黑色固体^[1], 表观分子式为 $[\text{Fe}(\text{Salen})]\text{NO}_3$, 这种物质具有很强的亚硝化能力, 例如在二氯甲烷溶液中, 能与吡咯烷或吗啉作用产生致癌物质 N-亚硝胺, 产率很高^[1,2]。显然, 铁在其中起了重要作用。为了进一步研究此类反应, 我们制备了五齿 Schiff 碱 Fe(III) 配合物。五齿配体与 Fe(III) 的配合物较为少见^[3], 这里研究的 Schiff 碱为:



R	n	缩写
H	2	Saldien
CH_3	2	Salmedien
H	3	Saldpt
CH_3	3	Salmedpt

实 验 部 分

一. 化学制备

所用试剂均为 Aldrich 公司出品。

$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{NO}_3$ 在三乙胺、原甲酸三乙酯存在下, 在乙醇中水杨醛、二乙烯三胺、硝酸铁(III)反应而成, 得黑色晶体。

$\text{Fe}(\text{Salmedien})\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 方法同上, 产物在二氯甲烷中重结晶, 得紫黑色晶体。

$[\text{Fe}(\text{Salmedpt})](\text{NO}_3)(\text{OH})$ 缩合方法同上, 得紫红色粉末。

$\text{Fe}(\text{Saldpt})\text{NO}_3$ 方法同上, 得黑色晶体。

$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在二氯甲烷溶液中 $\text{Fe}(\text{Saldien})\text{NO}_3$ 与 KOH 水溶液作用后得固体产物, 在乙醇中重结晶得棕色晶体。

$[\text{Fe}(\text{Salmedien})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 方法同上, 得棕色晶体。

$\text{Fe}(\text{Salmedpt})\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 上述方法仅得棕色油状物。采用水杨醛、3, 3'-二氨基-N-甲基二丙胺和硫酸亚铁在三乙胺存在下作用而成, 在乙醇中重结晶三次。

$\text{Fe}(\text{L})^{15}\text{NO}_3$ 配合物 ($\text{L} = \text{Schiff 碱}$) 为了标识 NO_3^- 红外谱带, 制备了少量 $\text{Fe}(\text{L})^{15}\text{NO}_3$ 配合物, 由 $\text{Fe}(\text{L})\text{OH}$ 加稀 H^{15}NO_3 作用而得。

$\text{Fe}(\text{Salen})\text{NO}_3$, $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{NO}_3]_2$, $[\text{Fe}(\text{Salen})]_2\text{O}$, 及 $[\text{Fe}(5-\text{NO}_2\text{Saldpt})]_2\text{O}$ 按文献方法合成^[2,3,4]。

表 1 化学分析结果

Table 1 Results of Chemical Analysis

content (%) for mula	Fe		C		H		N	
	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{NO}_3$	13.07	12.81	50.61	50.39	4.48	4.63	13.11	13.11
$\text{Fe}(\text{Salmedien})\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	10.61	10.63	45.66	45.33	4.41	4.47	10.65	10.88
$\text{Fe}(\text{Saldpt})\text{NO}_3$	12.27	12.33	52.76	52.68	5.09	4.98	12.31	12.17
$[\text{Fe}(\text{Salmedpt})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$	12.50	12.87	56.48	56.22	5.76	5.87	10.97	11.23
$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13.78	13.65	56.31	56.19	5.72	5.83	10.37	10.68
$[\text{Fe}(\text{Salmedien})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12.01	12.02	54.26	54.18	5.96	5.83	10.55	10.93
$\text{Fe}(\text{Salmedpt})\text{OH} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12.48	12.64	59.07	58.98	6.53	6.74	9.39	9.42

样品的化学分析结果列于表 1。

二. 仪器

紫外-可见光谱在 Bausch-Lomb 分光光度仪上测定, 样品浓度约 10^{-4} mol/L 。红外光谱仪为 Nicolet 5DX 型。 ^1H 核磁共振谱在 IBM-Bruker 200A 仪上获得, TMS 作内标, 按照研究此类配合物的惯例, 低场作为化学位移的负方向^[2]。Mössbauer 谱在 Austin Science 1024 道仪上测定, $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 源强约 40 mCi, 样品含铁量为 5-15mg, 化学位移相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 。磁化率在 Gouy 天平上测定。

结 果 和 讨 论

一. 电子光谱

表 2 列出配合物在 300–800nm 的吸收谱带和 $\lg \epsilon$ 值, 500nm 附近的强吸收带可标识为 LMCT(配体金属荷移)谱带, 这是因为对于高自旋 d^5 体系, $d-d$ 跃迁属自旋禁阻, 不可能有这样强的吸收^[5], 它们在二氯甲烷中 LMCT 谱带的能量顺序为:

表 2 配合物的电子光谱吸收谱带

Table 2. Electronic Spectral Bands(nm)

solvent complex	DMF	CH ₂ Cl ₂
Fe(Salen)NO ₃	480(3.48), 316(4.04)	532(4.11), 322(4.46)
Fe(Saldien)NO ₃	503(3.70), 431(3.5, sh), 319(4.00)	515(3.48), 434(3.3, sh), 322(4.00)
Fe(Salmedien)NO ₃	496(3.60), 429(3.7, sh), 320(4.04)	509(3.48), 432(3.3, sh), 322(3.95)
Fe(Saldpt)NO ₃	502(3.34), 322(3.91)	506(3.27), 326(3.90)
[Fe(Salmedpt)] ₂ (NO ₃)(OH)	516(3.30), 436(3.3, sh), 321(3.90)	526(3.30), 438(3.3, sh), 326(4.00)
[Fe(Salmedien)] ₂ (NO ₃)(OH)	480(3.60), 428(3.5, sh), 318(4.15)	498(3.48), 432(3.5, sh), 320(4.00)
Fe(Saldien)OH	460(3.7, sh), 416(3.78), 314(4.15)	462(3.7, sh), 414(3.78), 318(4.20)
Fe(Salmedpt)OH	478(3.3, sh), 433(3.3, sh), 327(3.85)	482(3.5, sh), 433(3.5, sh), 330(3.90)
[Fe(Salen)] ₂ O	390(3.4, sh)	358(3.8, sh)
[Fe(5-NO ₂ Saldpt)] ₂ O	400(4.11), 380(4.0, sh)	386(4.15, sh), 368(4.12, sh)

Salen < Saldien < Salmedien < Salmedpt < Saldpt

所有配合物在 320nm 附近均有强吸收, 大多数配合物在 420nm 附近出现肩峰. 由于 DMF 的溶剂化作用, 配合物在 DMF 中的吸收带位置与在 CH₂Cl₂ 中有明显不同.

二. 红外光谱

Fe(Salen)NO₃ 和二聚体 [Fe(Salen)NO₃]₂ 具有不同的 NO₃⁻ 吸收带, 这可归因于 NO₃⁻ 分别以双齿和单齿形式与 Fe(III) 配位^[2]:

红外光谱结果(表 3)表明, 在五齿 Schiff 碱配合物中, NO₃⁻ 以单齿形式与 Fe(III) 配位.

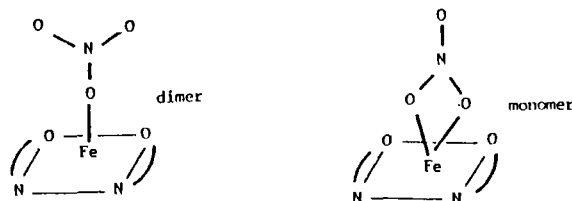


表 3 一些红外谱带(cm^{-1})
Table 3 Some Infrared Spectral Bands

complex	band
$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{NO}_3$	NO_3^- : 1480, 1267, 1005; NH: 3300
$\text{Fe}(\text{Salmedien})\text{NO}_3$	NO_3^- : 1482, 1283, 1028
$\text{Fe}(\text{Saldpt})\text{NO}_3$	NO_3^- : 1380, 1035, 826; NH: 3370
$[\text{Fe}(\text{Salmedpt})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$	NO_3^- : 1380, 1037; OH: 3411
$\text{Fe}(\text{Salen})\text{NO}_3$	NO_3^- : 1533, 1252, 1015
$[\text{Fe}(\text{Salen})\text{NO}_3]_2$	NO_3^- : 1486, 1283, 1033

三. ^1H 核磁共振

对于高自旋的 $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物, 由成键电子的传递、 $\text{Fe}(\text{III})$ 净自旋磁矩的键传递以及 $\text{Fe}(\text{III})$ 净自旋磁矩直接偶极-偶极作用, 使配体苯环上的质子产生很宽的化学位移范围(表 4), 标识参考了 Fanning 等的工作^[6]。结果表明, 在溶液中未出现 $[\text{Fe}(\text{Salcn})]_2\text{O}$ 那种强反铁磁性偶合^[7], 所有配合物均呈高自旋态。 $\text{Fe}(\text{Salmedien})\text{NO}_3$, $[\text{Fe}(\text{Salmedpt})](\text{NO}_3)(\text{OH})$ 、 $[\text{Fe}(\text{Salmedien})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$ 及 $\text{Fe}(\text{Salmedpt})\text{OH}$ 苯环上某些质子峰发生分裂, 可能是由于配体中两个苯环相对于 $\text{Fe}(\text{III})$ 不完全等价所致。类似的情况在 $\text{Ni}(\text{II})$ 的五齿 Schiff 碱配合物中也已出现^[8]。

四. Mössbauer 谱及磁性质

$\text{Fe}(\text{Salcn})\text{NO}_3$ 与 $[\text{Fe}(\text{Salcn})\text{NO}_3]_2$ 具有相同的四极分裂值($\Delta \sim 1.56\text{mms}^{-1}$)^[2], $\text{Fe}(\text{III})$ 的五齿 Schiff 碱配合物的四极分裂皆小于此值(表 5), 除了 $[\text{Fe}(5-\text{NO}_2\text{Saldpt})]_2\text{O}$ 出现强反铁磁偶合外, 其余配合物均呈高自旋态。四极分裂来自晶体场非立方对称的贡献、 d 电子非对称布居的贡献以及键各向异性的贡献, 对于高自旋的 $\text{Fe}(\text{III})$, d^5 体系, 配体与金属间的共价成份很少, d 电子在各 d 轨道上的布居均等, 后两种贡献可以忽略, 从而四极分裂的大小主要取决于晶体场在铁核的梯度。因此, 五齿 Schiff 碱配合物晶体场偏离立方对称的程度要比四齿配体的配合物小得多。由于 $[\text{Fe}(\text{Salcn})]_2\text{O}$ 和 $[\text{Fe}(5-\text{NO}_2\text{Saldpt})]_2\text{O}$ 中两个 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间存在强烈的反铁磁偶合, 配合物具有很低的磁化率, 体系的基态为低自旋态。然而这种低自旋态不同于经典的 $\text{Fe}(\text{III})$ 低自旋配合物, 例如, 在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中, 因 $d-p$ 反馈键, 减少了 $\text{Fe}(\text{III})$ $3d$ 电子密度, 降低了 $3d$ 电子对 $3s$ 电子的屏蔽作用, 使 $\text{Fe}(\text{III})$ 的化学位移向负方向移动, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 的化学位移为 $\delta = -0.15\text{mms}^{-1}$ ^[10]。对于 $[\text{Fe}(\text{Salcn})]_2\text{O}$, 却不存在 $d-p$ 反馈键, 故 $3d$ 电子密度并未降低, 因而其化学位移与经典的 $\text{Fe}(\text{III})$ 低自旋配合物相差甚大, 反而与高自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 相当接近。

表 4 配合物 ^1H NMR 化学位移数据
Table 4 ^1H NMR Chemical Shifts (ppm)

complex	3-H	4-H	5-H	6-H	solvent
$\text{Fe}(\text{Salen})\text{NO}_3$	+80.2	-70.6	+57.7	-40.1	DMF-d_7
	+96.9	-82.1	+81.3	-52.8	CD_2Cl_2
$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{NO}_3$	+90.0	-83.1	+75.3	-47.9	DMF-d_7
$\text{Fe}(\text{Salmedien})\text{NO}_3$	+85.1	-85.0	+76.5	-49.4	DMF-d_7
		-78.0		-43.6	
$\text{Fe}(\text{Saldpt})\text{NO}_3$	+78.0	-67.7	+64.9	-41.8	DMF-d_7
$[\text{Fe}(\text{Salmedpt})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$	+82.9	-72.9	+72.8	-47.0	CD_2Cl_2
		-69.1	+68.1	-40.3	
$[\text{Fe}(\text{Salmedien})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$	+66.7	-88.9	+61.9	-53.4	DMF-d_7
		-83.1	+58.3	-46.5	
$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{OH}^*$	—	—	—	—	CD_2Cl_2
$\text{Fe}(\text{Salmedpt})\text{OH}$	+60.8	-70.0	+51.2	-58.7	CD_2Cl_2
			+47.1	-55.4	
$[\text{Fe}(\text{Salen})]_2\text{O}^{[10]}$	+6.45	-5.93	+4.74	-2.97	CD_2Cl_2

* difficult to be assigned

表 5 配合物的 Mössbauer 参量和磁矩
Table 5. Mössbauer Parameters and Magnetic Moments

complex	δ , mms^{-1}	Δ , mms^{-1}	μ , B.M.
$[\text{Fe}(\text{Salen})\text{NO}_3]_2$	0.40	1.56	5.2
$\text{Fe}(\text{Saldien})\text{NO}_3$	0.39	0.75	5.5
$\text{Fe}(\text{Salmedien})\text{NO}_3$	0.39	0.45	5.5
$\text{Fe}(\text{Saldpt})\text{NO}_3$	0.34	0.89	5.6
$[\text{Fe}(\text{Salmedpt})]_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$	0.39	0.85	5.3
$\text{Fe}(\text{Salien})\text{OH}$	0.37	0.88	5.1
$\text{Fe}(\text{Salmedpt})\text{OH}$	0.36	0.95	5.0
$[\text{Fe}(\text{Salen})]_2\text{O}$	0.32	0.32	1.94 ^[9]
$[\text{Fe}(5-\text{NO}_2\text{Saldpt})]_2\text{O}$	0.37	1.24	1.89 ^[9]

参 考 文 献

- [1] Croisy, A.F., Fanning, J.C., Kcefer, L.K., Slavin, B.W., Uhm, S-J., LARC Sci. Publ. No.31, 83(1980).
- [2] Fanning, J.C., Resce, J.L., Lickfield, G.C., Kotun, M.E., *Inorg. Chem.*, **24**, 2884(1985).
- [3] Niswander, R.H., Martell, A.E., *Inorg. Chem.*, **17**, 1511(1978).
- [4] Lewis, J., Mabbs, F.E., Richards, A.R., *J.Chem. Soc. (A)*, 1014(1967).
- [5] Casella, L., Gullotti, M., Pintar, A., Messouri, L., Rockenbauer, A., Guyor, M., *J. Chem.*, **26**, 1031(1987).
- [6] Fanning, J.C., Lickfield, G.C., Daman, M.E., Ivey, K.W., *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 23(1986).
- [7] LaMer, G.N., Eaton, G.R., Holm, R.H., Walker, F.A., *J.Am. Chem. Soc.*, **95**(1), 63(1973).
- [8] Divaira, M., Orioli, P.L., Sacconi, L., *Inorg. Chem.*, **10**, 553(1971).
- [9] Rciiff, W.M., Baker, Jr., W.A., Erickson, N.E., *J.Am. Chem. Soc.*, **90**, 4794(1968).
- [10] 汪信、忻新泉、陈汉文、戴安邦、张毓昌, 科学通报, **10**, 613(1985).

STUDIES ON SCHIFF BASE COMPLEXES

I .SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME IRON(III) COMPLEXES WITH PENTACOORDINATE LIGANDS

Wang Xin

(*East China Institute of Technology, Nanjing*)

Margeret E. Kotun, James C. Fanning

(*Department of Chemistry, Clemson University, SC29631 USA*)

Several Iron(III) complexes with pentacoordinate Schiff base ligands have been prepared and their properties characterized by IR, UV-Vis, ^1H NMR, and Mössbauer spectroscopic techniques. The results indicate that the nitrate complexes appear to have monodentate bound nitrate, and the nitrate can be replaced by a hydroxy group to form hydroxy complexes rather than μ -oxo compounds. No noticeable antiferromagnetic interaction in solution or solid state was found, and all of the complexes are in a high-spin state. The Mössbauer parameters have also been explained.

Keywords: schiff base Fe(III) pentacoordinate