

Mo(VI)与糠醛缩二胺类双希夫碱配合物的合成和表征

Synthesis and Characterization of Molybdenum(VI) Complexes of Bis-Schiff Bases from Furfural O-Diamines

闭献树 毕小平* 曾建强
Bi Xianshu Bi Xiaoping Zeng Jianqiang

(广西师范大学化学化工系 桂林市育才路 3号 541004)
(Dept. of Chem. and Chemical Eng., Guangxi Normal Univ., 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 合成了 Mo(VI)与糠醛缩二胺类双希夫碱的 2种新配合物,通过元素分析、红外、紫外、热重-差热分析、摩尔电导及 X射线衍射分析的表征,确定了它们的组成和可能的结构。

关键词 糠醛缩二胺 双希夫碱 Mo(VI) 双核配合物

中图分类号 O 614.612

Abstract Two new solid coordination compounds of molybdenum (VI) with bis-schiff bases from furfural o-diamine were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, DTA-TG, molar conductance and X-ray diffraction analysis. The composition of the coordination compounds $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}_1)_2$ and $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}_2)_2$ were confirmed and their possible structures were discussed.

Key words furfural o-diamine, bis-schiff bases, molybdenum (VI), binuclear complexes

80年代以来,人们发现芳环或杂环的希夫碱配合物具有很高的植物生长激素活性,同时,国内外有关过渡元素及稀土金属离子与各类希夫碱形成的配合物结构及其活性的研究报道不少^[1-3]。但关于 Mo(VI)与希夫碱形成的配合物的报道不多,为探索 Mo(VI)与杂环希夫碱配合物的结构特点,我们合成了糠醛缩二胺类双希夫碱化合物,及其与 Mo(VI)形成的双核配合物。并通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、摩尔电导和热重-差热、X射线衍射分析对配合物进行了表征,初步确定了其组成及 Mo(VI)的配位环境。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PE-240元素分析仪, N-5DX型红外光谱仪(KBr压片), LCT-1型微量差热天平, DDS-11A型电导率仪, UV-330型紫外可见分光光度计, X₄型熔点仪, D/max-γ_A型 X射线衍射仪。

所用试剂均为分析纯

1.2 配体的合成

糠醛用减压蒸馏方法提纯

$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 按文献[4]方法合成

配体 $\text{L}_1 = \text{N}, \text{N}'$ -二糠醛缩邻苯二胺的合成: 将邻苯二胺和糠醛按物质的量比 1:2 的比例在无水乙醇中缩合得黄色固体, 收率 92%。

配体 $\text{L}_2 = \text{N}, \text{N}'$ -二糠醛缩乙二胺用类似方法合成。得红色固体, 收率 85%。

1.3 配合物的合成

将 0.625 g (2 mmol) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 溶于 10 mL 95%乙醇中, 然后将其滴加到有 0.432 g (2 mmol) 配体 L_1 的无水乙醇溶液中, 搅拌回流 1 h, 产生紫色沉淀, 趁热过滤, 用丙酮洗涤, 真空干燥, 得紫色固体, 收率 65%。

$\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}_2)_2$ 以类似方法合成, 得橙红色固体 收率 70%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物中 Mo 的量用重量法测定, 元素分析 C H N 的数据见表 1, 实验值与计算值(括号内)接近, 配合物组成为 $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}_1)_2$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{L}_2)_2$

2.2 红外光谱分析

配合物的红外光谱与相应的配体不同, 表明形成新的配合物, 它们的主要红外光谱数据列于表 2。从表 2 数据可知, 在 $923\text{ cm}^{-1} \sim 940\text{ cm}^{-1}$ 与 640 cm^{-1}

1999-06-23收稿, 1999-08-01修回。

* 山西医科大学药理学系, 太原, 030001 (Dept. Pharmaceutical Sciences, Shanxi Medical University, Taiyuan, Shanxi, 030001, China)

表 1 配体及配合物的元素分析结果

Table 1 Analytical and other data of ligands and complexes

化合物 Compound	颜色 Color	熔点 Melting point (mp / °C)	产率 Yield (%)	实验值 Found (%)			
				C	H	N	Mo
L ₁	黄色 Yellow	180~ 181	92	72.80 (72.73)	4.51 (4.55)	10.58 (10.61)	
L ₂	红色 Red	162~ 163	85	66.50 (66.67)	5.68 (5.56)	12.98 (12.96)	
Mo ₂ O ₆ (L ₁) ₂	紫色 Purple	235~ 236	65	47.16 (47.06)	2.90 (2.94)	6.88 (6.86)	23.50 (23.52)
Mo ₂ O ₆ (L ₂) ₂	橙红色 Orange-red	192~ 193	70	40.20 (40.01)	3.23 (3.33)	7.95 (7.78)	26.67 (26.65)

* 括号内数据为计算值 Values in brackets are calculations.

表 2 配体和配合物的主要红外光谱数据

Table 2 Main IR data of ligands and complexes (cm⁻¹)

化合物 Compound	$\gamma_{C=N}$	γ_{Mo-O1}	γ_{Mo-O2}	γ_{Mo-N}
L ₁	1 650			
L ₂	1 630			
Mo ₂ O ₆ (L ₁) ₂	1 635	923	640	498
Mo ₂ O ₆ (L ₂) ₂	1 620	940	615	485

~ 615 cm⁻¹均出现强吸收峰,可分别归属为 γ_{Mo-O1} 和 γ_{Mo-O2} 的吸收峰^[5,6]。配体在 1 650 cm⁻¹、1 630 cm⁻¹各有一强吸收峰为 $\gamma_{C=N}$ 在两配合物中吸收峰均比配体中的 $\gamma_{C=N}$ 向低波数移动,说明希夫碱通过亚氨基上的氮原子与 Mo 配位,且配合物在波数 485 cm⁻¹ ~ 498 cm⁻¹处有吸收峰,对应于配位 Mo-N 的吸收,这进一步证明了配体中氮原子与 Mo 配位。

2.3 配合物的紫外光谱及摩尔电导

两种配合物的紫外光谱和摩尔电导都是在 DMF 中测定,数据列于表 3

表 3 配体和配合物的 UV 数据及摩尔电导

Table 3 UV spectral and molar conductance for ligand and complexes

化合物 Compound	λ_{max} (nm)	Molar conductance(S ^o cm ² mol ⁻¹)
L ₁	310	
L ₂	320	
Mo ₂ O ₆ (L ₁) ₂	336	19.5
Mo ₂ O ₆ (L ₂) ₂	340	15.1

各配合物和配体在紫外光区均出现一个吸收峰,可归属为 C=N 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,配合与配体的紫外光谱相比,峰位置发生位移。配体在 310 nm 320 nm 处的吸收峰在加入金属离子后红移至 336 nm 和 340 nm 处,说明希夫碱与金属离子之间有配位键生成^[7]。吸收峰红移是由于配体中的 N 原子与金属离子配位

后,使电子离域程度增大,导致配合物中 π 电子活动范围更大,实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量降低。从摩尔电导 Δ_m 值在 15 S^o cm² mol⁻¹ ~ 20 S^o cm² mol⁻¹ 之间,属非电解质范围^[8]。

2.4 配合物的热分析

在升温速度 10°C/min,量程 50 μ V 下用差热天平测得配合物差热、热重分析数据列于表 4 从表 4 数据可以看出,在 339°C ~ 495°C 出现 2 个放热峰,伴有失重,为配合物的分步氧化分解所致^[9]。在 590°C 后出现一个平台,此时为稳存的 MoO₃^[10],总失重率与计算值基本一致。在 760°C 以后氧化物开始挥发,900°C 基本挥发完全。配体及配合物熔点用 X₄型熔点仪测定,数据列于表 1

表 4 配合物的热分析数据

Table 4 DTA-TG data of complexes

配合物 Complex	放热峰温度 Temperature of the exothermal step (°C)	总失重率* Total loss of weight (%)	最终产物 Remain	
Mo ₂ O ₆ (L ₁) ₂	339	470	82.45 (82.36)	MoO ₃
Mo ₂ O ₆ (L ₂) ₂	355	495	80.23 (80.01)	MoO ₃

* 括号内数据为计算值 Values in brackets are calculations.

2.5 X射线衍射分析

配体及配合物固体用 D/max- γ A 型 X 射线衍射仪测定,数据列于表 5

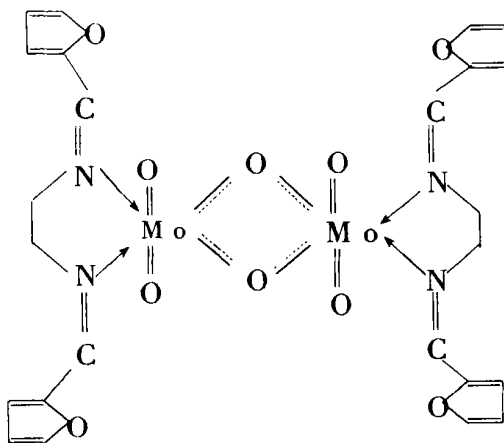
各配体和配合物在 5.00° < 2θ < 40.00° 范围内均出现衍射峰,说明它们均为晶体物质。配合物与相应配体衍射峰的 2θ 、 d 值及相对衍射强度 I/I 相差较大,说明形成了新化合物。

根据 G H N 及 Mo(VI) 分析值和 IR UV 热谱、 Δ_m 及 X 射线衍射分析结果,我们认为化合物为双核配合物,其组成为 Mo₂O₆(L₁)₂ 和 Mo₂O₆(L₂)₂,推测配合物的配位形式为:配体中亚氨基上的 N 与 Mo(VI) 配位,同时存在 Mo(VI)-O 桥键和 Mo(VI)-O 端键,Mo(VI) 的配位数为 6,不含配位水。它们的可能结构如图 1

表 5 配体及配合物的 X射线衍射仪分析数据

Table 5 X-ray diffraction analytical data of ligands and complexes

化合物 Compound	2θ ($^\circ$)	d (nm)	I/I_0 (%)
配体 L_1 Ligand L_1	6.56	1.08	15.2
	8.91	0.927	23.6
	13.50	0.721	40.3
	18.19	0.531	100
	20.60	0.409	66.5
	23.14	0.326	51.2
	29.05	0.301	39.6
	32.82	0.297	48.7
	37.54	0.281	36.9
$Mo_2O_6 (L_1)_2$	8.42	0.951	65.5
	10.75	0.823	78.1
	15.12	0.687	83
	19.01	0.502	68.7
	22.83	0.465	100
	26.35	0.420	70.1
	30.48	0.389	58.3
	32.19	0.351	49.4
	35.07	0.302	52.1
配体 L_2 Ligand L_2	5.92	1.13	11.0
	7.81	1.01	16.2
	10.62	0.851	25.6
	14.37	0.765	39.3
	16.20	0.627	45.1
	20.09	0.544	100
	25.11	0.501	62.3
	28.34	0.453	38.4
	33.50	0.411	45.7
$Mo_2O_6 (L_2)_2$	9.33	0.851	88.0
	12.15	0.715	75.9
	15.42	0.543	80.4
	18.35	0.507	65.1
	23.16	0.455	100
	28.01	0.400	78.7
	30.47	0.382	59.4
	33.16	0.357	62.3
	35.48	0.322	42.1



b. $Mo_2O_6 (L_2)_2$

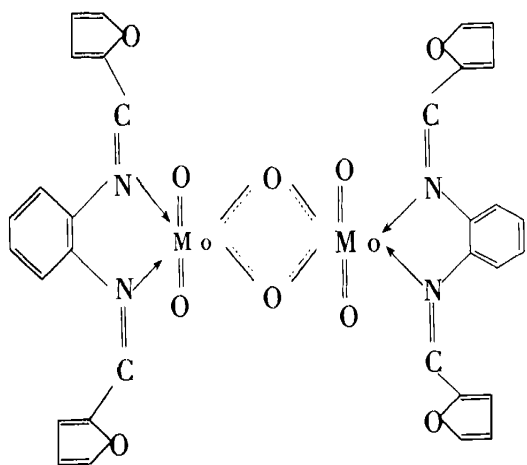
图 1 配合物的可能结构

Fig. 1 Possible structure of the complexes

参考文献

- 1 Mala Nath, Sharma Neelam, Sharma C L. Triphenyltin (IV) complexes of semi- and thiosemicarbazones. Synth Rect Inorg Met-Org Chem, 1990, 20 (5): 623- 643.
- 2 Ernest H. GB2078212, 06 Jan, 1982.
- 3 汪焱钢, 叶文法. 具有激素活性的 Schiff碱化合物的研究 (I) 苯乙酸类 Schiff碱的合成及其生物活性. 高等学校化学学报, 1996, 17 (1): 91- 93.
- 4 Chem J J. Newton W E. Synthesis of Mo (IV) and Mo (V) complexes using oxo abstraction by phosphines. Mochanistic Implications. Inorg Chem, 1976, (15): 2612 ~ 2615.
- 5 Carolyn Kobler. Molybdenum (VI) Complexes from diols and sminoalcohols the occurrence of Mo_2O_3 and Mo_2O_5 Core structures. J Chem Soc Daton, 1980 (2): 248~ 252.
- 6 Lozano R J, Roman F, Jesus De et al. Study of dimeric molybdenum (V) complexes of piperidine carbamate. Synth Rect Inorg Met-Org Chem, 1990, 20(2): 179~ 188.
- 7 Mala Nath, Sharma N. Studies on some organotin (IV) complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. Synth Rect Inorg Met-Org Chem, 1989, 19 (4): 339~ 356.
- 8 毕思玮, 刘树祥. 氨基酸水杨醛席夫碱与铜 (II) 配合物的合成及其抗菌活性和稳定性. 结构间的关系. 无机化学学报, 1996, 12 (4): 423- 425.
- 9 范玉华, 毕彩丰. 钼酰的双席夫碱类配合物的合成与表征. 应用化学, 1996, 13 (2): 101- 103.
- 10 Dask K C et al. Mono- and binuclear dioxomolybdenum (VI) complexes with polydentate Schiff base ligand. J Indian Chem Soc, 1992, 69 501- 504.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)



a. $Mo_2O_6 (L_1)_2$