

文章编号:1673-9981(2009)03-0179-04

邻香草醛缩 1-萘胺希夫碱铟配合物的合成与表征*

金旭东, 李圆圆, 崔志刚, 李 凯

(辽宁大学化学学院, 辽宁 沈阳 110036)

摘 要:利用四水合三氯化铟与邻香草醛缩 1-萘胺进行反应,合成了新的配合物,采用核磁共振、红外光谱、X 射线粉末衍射及元素分析等测试手段,对新的配合物进行了表征。

关键词:希夫碱; 铟配合物; 合成; 表征

中图分类号: O627.32

文献标识码: A

自 19 世纪以来,希夫碱金属配合物在有机化学、生物化学、无机化学等学科中一直起着非常重要的作用,其不仅具有催化活性,而且还具有抑菌、抗菌及防酶催化等活性.因此,在仿生催化领域中希夫碱及其金属配合物的应用研究具有重要意义.人们对以 N 和 O 为给予体的希夫碱衍生物、金属配合物进行了广泛地研究^[1-2],但对稀散元素铟的配合物的研究涉及很少^[3],而此类配合物在烯烃的催化过程、化合物的选择性有机合成以及有机电致发光材料的制备等方面有重要的应用价值.

本文通过单希夫碱配体(邻香草醛缩 1-萘胺)与四水合三氯化铟在无水乙醇中反应,合成得到了一个新的配合物,并对新的配合物进行了表征及研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:无水乙醇、四水合三氯化铟及邻香草醛均为分析纯,1-萘胺为化学纯.

仪器:用 Varian 公司生产的 Mercury-Vx300 型核磁共振仪测定新配合物的核磁共振,TMS 作内标、配体及配合物均以氘代 DMSO 为溶剂;用 WRS-1B 型数字熔点仪测定熔点(温度计未校正),采用 KBr 压片法用 Perkin Elmer FT-TR 型光谱仪

测定红外光谱,用德国布鲁克 D8-ADVANCE 型粉末衍射仪测定 X 射线粉末衍射,用美国 PE 公司生产的 Flash EA 1112 型元素分析仪测定元素组成.

1.2 配体的合成^[4]

称取 0.3580 g (2.5×10^{-3} mol) 1-萘胺,用 4 ml 无水乙醇将其溶解,再称取 0.3804 g (2.5×10^{-3} mol) 邻香草醛,用 5 ml 无水乙醇溶解,再将邻香草醛溶液缓慢滴加到 1-萘胺溶液中,有亮红色针状晶体析出,然后水浴回流 2 h,冷却、静置,滤出沉淀,用少许无水乙醇洗涤沉淀 3 次,在真空下干燥,得到邻香草醛缩 1-萘胺希夫碱配体,其产率为 86%,熔点为 93.9~94.3 °C.

1.3 配合物的合成^[5]

称取 0.2773 g (1×10^{-3} mol) 希夫碱配体,用约 15 ml 无水乙醇溶解,逐滴加入等摩尔的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 无水乙醇溶液,约 5 min 即生成砖红色沉淀,然后加热回流 3 h,冷却,抽滤,用无水乙醇洗涤沉淀数次,在真空下干燥,得红色粉末状邻香草醛缩 1-萘胺希夫碱铟配合物,其产率为 44.7%,熔点为 229.7~231.5 °C.

2 结果与讨论

收稿日期:2009-03-16

* 基金项目:辽宁省科学技术基金博士启动基金(20071027);辽宁省教育厅科学技术研究创新团队项目(2008T065)

作者简介:金旭东(1968-),男,辽宁沈阳人,博士,副教授.

2.1 化合物的红外谱图分析

图1为配体及配合物的红外谱图。从图1可见,配体在 1608.41 cm^{-1} 处出现较强的吸收峰,为 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰,而配合物中 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰移至 1618.47 cm^{-1} 处。形成配合物后 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰向高波数移动,是由于配体酚羟基H原子向N原子转移,形成了分子内氢键,使 $\text{C}=\text{N}$ 官能团发生改变。配体在 3447.94 cm^{-1} 处出现吸收峰,标识为 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰,而相对应的配合物中 $\text{O}-\text{H}$ 伸

缩振动峰在 3412.48 cm^{-1} 处出现,其宽而强,表明酚羟基上的H未脱落,与配体比较,配合物此吸收峰向低波数移动,说明配体酚羟基中的氧原子参加了配位^[6]。在 1252.38 cm^{-1} 处的吸收峰归属于配体中苯环与酚羟基相连的 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰,而配合物中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰在 1220.46 cm^{-1} 处,配合物中此峰向低波数移动,表明配合物是通过酚羟基O原子与In原子配位生成的^[7]。

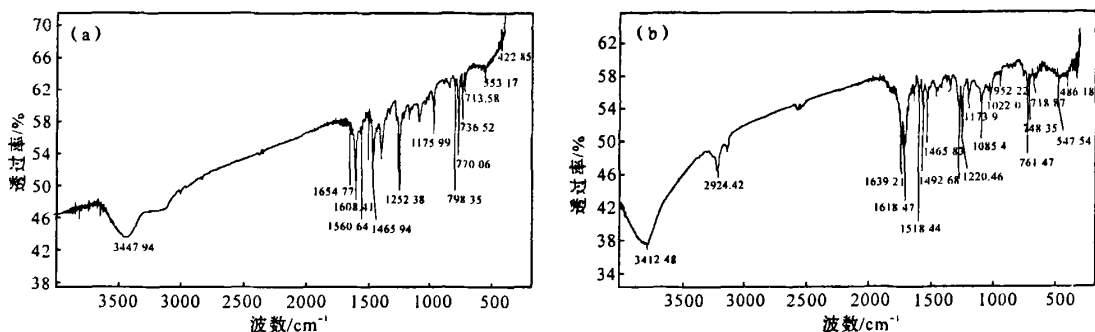


图1 化合物的红外谱图

(a)配体; (b)配合物

Fig.2 IR Spectra of the Compounds

(a)Ligand; (b)Complex

2.2 化合物的核磁共振谱图分析

图2为化合物的核磁共振图谱。从图2可见,在化学位移 9.047 处的单峰为配体中 $\text{CH}=\text{N}$ 的H质子谱峰,而配合物中 $\text{CH}=\text{N}$ 的H质子谱峰移至化学位移 9.042 处,与配体的相比变化不明显,说明形成

配合物后N原子未参与配位。配体中酚羟基的H质子谱峰出现在化学位移 13.252 处,而配合物的出现在化学位移 13.248 处,并且酚羟基的H质子谱峰与配体的相比变低变宽,说明形成配合物后酚羟基上的H没有脱去,且酚羟基上的O也参加了配位。

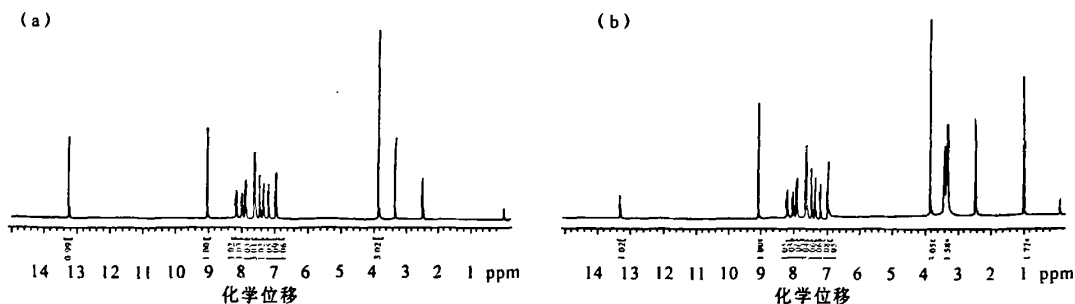


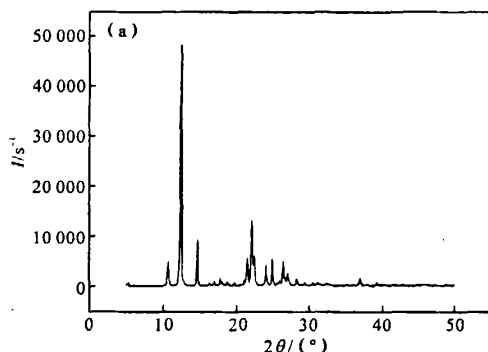
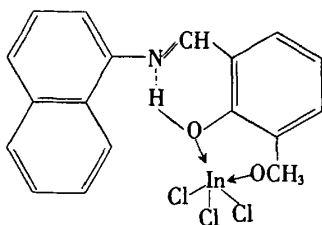
图2 化合物的 ^1H -NMR谱图

Fig.2 ^1H -NMR spectra of the compounds

(a)ligand; (b)complex

配体在化学位移 6.950~8.198 范围内、配合物在化学位移 6.946~8.192 范围内的多峰为 Ar—H 谱峰. 配体在化学位移 3.874 处的单峰为—OCH₃ 的谱峰,而相对应的配合物中—OCH₃ 的谱峰出现在化学位移 3.869 处,说明形成配合物后—OCH₃ 中的 O 参加了配位.

红外及核磁谱图表明,In 能与酚羟基上的 O 原子进行配位,形成 In—O 键. 综合以上数据分析,配合物的结构如下:



2.3 化合物的元素分析及 X 射线衍射图谱分析

表 1 为化合物元素分析结果. 由表 1 可知,测定值和括号内的理论计算值基本相符,表明配体与铟离子形成了新的配合物.

表 1 元素分析结果

| 化合物 | C | H | N |
|-----|--------------|------------|------------|
| 配体 | 77.59(77.98) | 5.57(5.42) | 5.03(5.05) |
| 配合物 | 42.08(43.35) | 3.61(3.01) | 2.78(2.81) |

图 3 为化合物的 X 射线衍射谱图. 从图 3 可见,配体及配合物在 5°< 2θ< 50° 范围内出现锐线衍射峰,配合物与配体的衍射峰及相对强度 I/I₀ 差别很大,说明配合物是一类新的化合物.

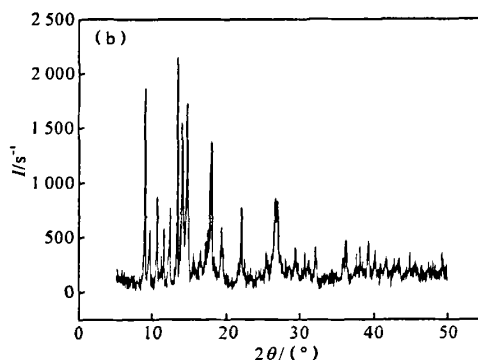


图 3 化合物的 X 射线粉末衍射谱图

Fig.3 XRD spectra of the compounds

(a)ligand; (b)complex

溶解性实验结果表明,配合物难溶于甲苯、乙醚、氯仿等溶剂,易溶于二甲亚砜,且配合物具有良好的稳定性,在空气中常温放置数月未发生分解,其催化应用方面研究正在实验进行中.

3 结 论

利用希夫碱邻香草醛缩 1-萘胺与三氯化铟反应,合成了新的铟的配合物.对所得的配合物进行了红外光谱、核磁氢谱测试,得出中心原子 In 可与希夫碱配体的酚羟基 O 原子配位,形成 In—O 键.

参考文献:

- [1] 符艳君. 铟的希夫碱配合物的合成与表征[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2006.
- [2] AKBAR A M, LIVINGSTONE S E. Metal complexes of sulphur-nitrogen chelating agents[J]. Coord Chem Rev, 1974, 13: 101-132.
- [3] 崔广华, 宋玉林. 邻香草醛与苯胺的希夫碱铟配合物的研究[J]. 河北理工学院学报, 1998, 20 (2): 65-68.
- [4] 李越湘, 彭绍琴, 陈小平, 等. 水杨醛与 α-萘胺希夫碱稀土配合物的合成与表征[J]. 南昌大学学报: 理科版, 1997, 21(4): 324-327.
- [5] 赵国良, 陈林深, 吕光烈. 双水杨醛 1,6-己二胺希夫碱轻稀土配合物的合成和表征[J]. 稀有金属, 2001, 25

(3): 203.

- [6] 金浩,于洋,赵晓峰,等. 镓的希夫碱配合物的合成及晶体结构[J]. 稀有金属,2006,30(8):7-9.
- [7] 李俊,符艳君,周明东,等. 铟的希夫碱配合物的合成及晶体结构[J]. 稀有金属,2006,30(8):18-20.

Synthesis and characterization of indium complex with schiff base derived from o-vanillin and 1-naphthylamine

JIN Xu-dong, LI Yuan-yuan, CUI Zhi-gang, LI Kai

(College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: Complex of indium chloride tetrahydrate with Schiff base derived from o-vanillin and 1-naphthylamine has been synthesized and characterized by ^1H -NMR spectroscopy, infrared spectrometry, X-ray powder diffraction and element analysis.

Key words: schiff base; indium complex; synthesis; characterization