

若干锰(III)希夫碱配合物的合成和表征

陈克 陈邦林*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

合成了六种锰(III)希夫碱配合物: $\text{Mn}(\text{bzacen})\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \text{NO}_2^-$) 和 $\text{Mn}(\text{bzacen})\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其中 bzacen^{2-} 为 N, N' -二(苯甲酰丙酮缩)-乙二胺阴离子。用 NMR 法测定配合物在 DMSO 溶液中的有效磁矩值为 4.46-4.63, 表明为高自旋配合物。将电子光谱中的吸收带分别按配位场带、荷移带和配体带进行了归属。在配合物的红外光谱中, 原配体 H_2bzacen 中的 $\nu_{\text{N-H}}$ 带消失, $\nu_{\text{C=O}}$ 带移向低频, 并对 Mn-O 、 Mn-N 和 Mn-X 的伸缩带进行了归属。

关键词: 锰(III) 希夫碱配合物

锰在生物体中起着重要作用⁽¹⁾, 特别是锰在光合作用的光系统II中的作用, 引起人们对锰的作用机制及其模型配合物的研究兴趣⁽²⁾。在模型配合物的研究方面, 以水杨醛类和二胺类缩合形成的希夫碱配体的锰配合物研究较多⁽³⁾, 而 β -二酮类和二胺类缩合形成的希夫碱配体的锰配合物则由于合成方面的困难, 研究较少; 后者至今只有 $\text{Mn}(\text{acen})\text{X}$ 型⁽⁴⁾ 有系统的研究报导, 本文在此基础上针对 $\text{Mn}(\text{bzacen})\text{X}$ 型 β -二酮类希夫碱配合物进行了较系统的合成和结构表征的研究工作, 其中 bzacen^{2-} 为 N, N' -二(苯甲酰丙酮缩)-乙二胺阴离子, X^- 分别为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_2^- 、 ClO_4^- 六种一价阴离子。

实 验 部 分

一、试剂与仪器

希夫碱 H_2bzacen 参照文献[5]方法合成; $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 参照文献[6]方法合成, 并在 KOH 中真空干燥; 除二甲亚砜为市售化学纯外, 其余均为市售分析纯试剂。

美国 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪; 日本 FX90Q 核磁共振波谱仪; 上海第二分析仪器厂 DDS-11A 型电导率仪; 日本岛津 UV-240 自动化记录紫外可见光谱仪; 美国 Nicolet 5DX 富里埃变换红外光谱仪; 美国 Nicolet 170SX 富里埃变换红外光谱仪; 北京化学仪器厂 LCT 示差精密热天平, 上海天平仪器厂 CDR-1 型差动热分析仪。

二、测试方法

用 NMR 法测定配合物在 DMSO 溶液中的磁化率⁽⁷⁾, 浓度为 0.0156 - $0.0286 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 温度为 25.0°C 。反磁校正用 Pascal 常数; 在二氯乙烷溶液中测定电导率; 在氯仿溶液中测定电子光谱; 用 KBr 压片法测定中红外、石蜡糊法测定远红外光谱, 热分析均在空气氛中进行。

三、配合物的合成

以合成 $\text{Mn}(\text{bzacen})\text{Cl}$ 为例, 将 H_2bzacen (5.0g , $1.44 \times 10^{-2} \text{mol}$) 和 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot$

本文于1988年4月1日收到。

本文系中科院科学基金项目, 曾在1987年南京第25届国际配位化学会议上发表。

2H₂O)(4.0g, 1.49 × 10⁻²mol)在 100ml 异丙醇中加热回流 3 小时,沉淀用异丙醇洗涤数次后将其溶入尽量少的甲醇(~15ml)中,加入含 NaCl (1.74g, 2.88 × 10⁻²mol)的水溶液,搅拌并加水至沉淀析出,用 1:1CH₃OH-H₂O 洗两次, H₂O 洗四次,真空干燥得 2.2g Mn(bzacen)Cl,产率为 35%。用 NaBr、NaI、NaNO₂、KNCS 和 NaClO₄ 代 NaCl,用同样方法可制得 Mn(bzacen)X(X⁻= Br⁻、I⁻、NO₂⁻、NCS⁻)和 Mn(bzacen)ClO₄ · 2H₂O。

实验结果和讨论

一、配合物的组成和性质

从表 1 的元素分析数据可看出实验值和计算值接近,从 Mn(bzacen)ClO₄ · 2H₂O 的热重分析可知当加热至 150℃ 时失重率为 6.64%,和每摩配合物失去两摩 H₂O 的理论失重率 6.71% 接近,并在相应差热曲线上可观察到一个吸热峰 (140℃)。

表 1 Mn(bzacen)X 型配合物的元素分析和其余数据

Table 1 Elemental Analyses and Other Data of Mn(bzacen)X Type Coordination Compounds

coordination compound	C (%)	H (%)	N (%)	colour	effective magnetic moment	electronic conductivity (Ω ⁻¹ · cm ² · mol ⁻¹)
Mn(bzacen)Cl	60.30 (60.48) ^(a)	5.10 (5.08)	6.26 (6.27)	brown-black	4.53	0.20 (5 × 10 ⁻⁴ mol · l ⁻¹) ^(b)
Mn(bzacen)Br	55.21 (54.90)	4.67 (4.61)	5.74 (5.82)	brown-black	4.48	0.23 (7 × 10 ⁻⁴ mol · l ⁻¹)
Mn(bzacen)I	50.49 (50.02)	4.09 (4.20)	5.05 (5.30)	brown-red	4.46	0.17 (5 × 10 ⁻⁴ mol · l ⁻¹)
Mn(bzacen)NCS	60.22 (60.13)	4.75 (4.83)	8.87 (9.15)	brown-red	4.53	0.22 (6 × 10 ⁻⁴ mol · l ⁻¹)
Mn(bzacen)NO ₂	59.08 (59.06)	4.90 (4.96)	9.02 (9.37)	brown-red	4.63	0.23 (6 × 10 ⁻⁴ mol · l ⁻¹)
Mn(bzacen)ClO ₄ · 2H ₂ O	49.69 (49.22)	4.80 (4.88)	5.04 (5.21)	yellow	4.53	—

[a] calculated values of elemental analyses [b] concentration of solution

从表 1 中的有效磁矩值可看出均为 *d*⁴ 高自旋配合物,在非配位溶剂二氯乙烷中的电导率均很小,可认为 Mn(bzacen)X 为非离子型五配位配合物⁽⁸⁾。至于 X = ClO₄⁻,因溶解度太小未能测定,但根据下文的红外光谱数据和有关文献⁽³⁾对相似配合物的研究结果可认为具有 [Mn(bzacen)(H₂O)]ClO₄ · H₂O 型的五配位配合物。配合物在空气中稳定,一般在非配位溶剂如 CHCl₃ 中较难溶,易溶于配位作用较强的溶剂如 DMSO、py 等。

二、配合物的电子光谱

电子光谱以 Mn(bzacen)Cl 为例,见图 1。本文对谱带的归属见表 2。由于 Mn(bzacen)X 型和 Mn(acen)X 型⁽⁴⁾的相似性,一般也可近似认为具有 C_{4v} 对称性的配位场。

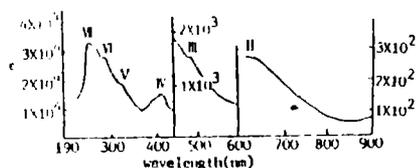


图 1 Mn(bzacen)Cl 配合物的电子光谱图

Fig.1 Electronic spectra of coordination compound

Mn(bzacen)Cl

表 2 Mn(bzacen)X 型配合物的电子光谱数据(kK)及其归属

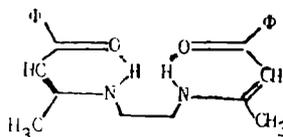
Table 2 Electronic Spectra Data and Its Assignment of Mn(bzacen)X Type Coordination Compounds

assignment coord. compound	dxy	$dxzdyz$	dz^2	dxy	$dxzdyz$	π
	$\rightarrow dx^2-y^2$ (II)	$\rightarrow dx^2-y^2$ (III)	$\rightarrow \pi^*$ (IV)	$\rightarrow \pi^*$ (V)	$\rightarrow \pi^*$ (VI)	$\rightarrow \pi^*$ (VII)
Mn(bzacen)Cl	16.3(2.44)	~20	24.3(4.17)	~30.9	34.7(4.43)	40.7(4.51)
Mn(bzacen)Br	16.4(2.38)	~20	24.0(4.02)	~31.2	34.7(4.30)	40.3(4.39)
Mn(bzacen)I	~16.4	~20	24.1(3.98)	~30.6	34.5(4.31)	40.9(4.42)
Mn(bzacen)NCS	~16.6	~20	24.3(4.09)	~30.6	34.9(4.31)	40.2(4.44)
Mn(bzacen)NO ₂	~16.4	~20	24.3(4.11)	~30.7	~34.7	40.7(4.47)
Mn(bzacen)ClO ₄ · 2H ₂ O	—	20.1(3.12)	24.5(4.03)	~30.8	34.5(4.32)	40.7(4.40)

高自旋的 d^4 组态 Mn(III)离子可发生三种配位场跃迁: $dz^2 \rightarrow dx^2-y^2 (B_1^5 \rightarrow A_1^5)$ (I), $dxy \rightarrow dx^2-y^2 (B_1^5 \rightarrow B_2^5)$ (II), $dxzdyz \rightarrow dx^2-y^2 (B_1^5 \rightarrow E^5)$ (III), 参照文献[4], 分别将平均值为 16.4kK 和 20.0kK 的谱带归属为配位场跃迁 II 和 III; IV、V、VI 三种强吸收带因带 VI 与带 V 之间的能量差 (约 4kK) 与带 III 和带 II 之间的能量差几乎相等, 故本文将该三个带分别归属为 $d \rightarrow \pi^*$ 荷移跃迁。依次类推, 带 II 和带 I 之间的能量差应和带 V 和带 IV 之间近乎相等 (约 6.5kK), 则带 I ($dz^2 \rightarrow dx^2-y^2$) 将出现在 10kK 附近, 超出了仪器测定范围。强吸收带 VII 是由于配体内苯环和羰基共轭而引起的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生, 配位前后几乎不变⁽⁹⁾。

三、配合物的红外光谱

根据 Dudek⁽¹⁰⁾ 对希夫碱¹H NMR 谱的研究并结合 Calligaris 等⁽¹¹⁾ 对 H₂accn 用 X-衍射的结构测定, 可认为 H₂bzacen 主要以下列构型存在:



配体中的 ν_{N-H} (3200cm^{-1} , 弱) 带因形成配合物后消失, $\nu_{C=O}$ (1606cm^{-1}) 带移向低频, 按表 1、表 2 所列配合物顺序分别为 1593、1592、1589、1592、1602 和 1592cm^{-1} 。在 $\text{Mn}(\text{bzace})\text{NCS}$ 中, 出现一低于 2100cm^{-1} 的 $\nu_{C=N}$ 强吸收带 (2071cm^{-1}), 表明 NCS^- 是通过 N 原子和 Mn(III) 配位的^[12]。在 $\text{Mn}(\text{bzace})\text{NO}_2$ 中, 出现一较强的 ν_{N-O} 吸收带 (1198cm^{-1}), 表明 NO_2^- 是通过 O 原子以亚硝酸根形式和 Mn(III) 配位的^[12]。在 $\text{Mn}(\text{bzace})\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中出现一个较强的 H_2O 的 ν_{OH} 伸缩带 (3460cm^{-1}), 在 1108cm^{-1} 处出现 ClO_4^- 离子的特征吸收峰, 表明 ClO_4^- 未与 Mn(III) 配位。

远红外光谱以 $\text{Mn}(\text{bzace})\text{Cl}$ 为例见图 2。配合物的若干远红外伸缩振动带的的数据及其归属见表 3。

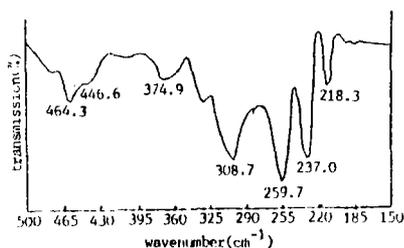


图 2 $\text{Mn}(\text{bzace})\text{Cl}$ 的远红外光谱

Fig.2 Far IR spectra of coordination compound $\text{Mn}(\text{bzace})\text{Cl}$

表 3 $\text{Mn}(\text{bzace})\text{X}$ 型配合物远红外数据及其归属

Table 3 Far IR Spectra Data and Its Assignment of $\text{Mn}(\text{bzace})\text{X}$ Type Coordination Compound

assignment peak value(cm^{-1}) complex	ν_{as}	ν_s	ν_s	ν_{as}	ν		
	(Mn-O)	(Mn-O)	(Mn-N)	(Mn-N)	(Mn-X)		
$\text{Mn}(\text{bzace})\text{Cl}$	464.3	446.6	374.9	308.7	259.7	237.0	218.3
$\text{Mn}(\text{bzace})\text{Br}$	462.0	444.3	376.1	305.6	248.8	206.0	175.6
$\text{Mn}(\text{bzace})\text{I}$	461.8	447.5	382.8	304.3	240.0	216.0	184.9
$\text{Mn}(\text{bzace})\text{NCS}$	462.5	447.5	381.2	303.6	250.8		
$\text{Mn}(\text{bzace})\text{NO}_2$	455.9	—	383.3	309.2	325.2	238.8	
$\text{Mn}(\text{bzace})\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	468.3	457.5	391.3	299.6	252.8		

Herlinger 等^[13]曾提出顺式-二(氨基酸根)合铜应分别有对称伸缩(ν_s)和反对称伸缩(ν_{as})的两个 Cu-O 和两个 Cu-N 带, 而反式配合物只有一个带, 因此本文认为在 $\text{Mn}(\text{bzace})\text{X}$ 中两个 Mn-O 和两个 Mn-N 键都处于顺位, 应分别出现 ν_{as} 和 ν_s 两个带。又根据一般 ν_{as} 带的强度大于 ν_s 的特点, 可确定两者的相对位置, 对 Mn-O , $\nu_{\text{as}} < \nu_s$; 对 Mn-N , $\nu_s > \nu_{\text{as}}$ 。

在低频区域(一般 $< 300\text{cm}^{-1}$), 随 X 的不同谱带的位置变化较大, 可能和不同的 Mn-X 的键合有关, 例如 $\nu_{\text{Mn-X}}$ 随 Cl^- (259.7)、 Br^- (248.8)、 I^- (240.0) 顺序移向低频, 和文献^[12]一致。

参 考 文 献

- [1] Lawence, G.D., Sawyer, D.T., *Coord. Chem. Rev.*, **27**, 173(1978).
 [2] Amesz, J., *Biochim. Biophys. Acta*, **726**, 1(1983).
 [3] Ashmawy, F.M., McAuliffe, C.A., Parish, R.V., Tames, J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1391(1985).
 [4] Boucher, L.J., Day, V.W., *Inorg. Chem.*, **16**, 1360(1977).
 [5] McCarthy, P.J., Hovey, R.T., Ueno, K., Martell, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5820(1955).
 [6] Heiba, E.I., Dcssau, R.M., Kochl. Jr, W.J., *ibid.*, **91**, 138(1969).
 [7] Crawford, T.H., Swanson, J., *J. Chem. Educ.*, **48**, 382(1971).
 [8] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
 [9] Ueno, K., Martell, A.E., *J. Phys. Chem.*, **61**, 257(1957).
 [10] Dudek, G.O., Holm, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2099(1961).
 [11] Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., *Acta. Cryst.*, **B35**, 2776(1979).
 [12] Nakamoto, K., *Coordination Chemistry* (Editor: Martell, A.E.), Van Nostrand, New York, Vol. 1(1971).
 [13] Herlinger, A.W., Wenhald, S.L., Long, H.T.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6474(1970).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME MANGANESE(III) SCHIFF BASE COMPLEXES

Chen Ke Chen Banglin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou310027)

Six new complexes of $Mn(bzacen)X(X = Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NCS^-)$ and $Mn(bzacen)ClO_4 \cdot 2H_2O$, where $bzacen^{2-}$ is the di-anion of bis(benzoylacetone)ethylenediimine, have been synthesized. The magnetic susceptibility of the complexes have been determined by the NMR method in the DMSO solution. The effective magnetic moments(4.46–4.63) of the complexes indicate that the complexes are in high spin state. The bands in the electronic spectra have been tentatively assigned to the ligand field, charge-transfer and ligand transitions. The disappearance of $\nu_{(N-H)}$ and the shift of $\nu_{(C=O)}$ to lower frequency indicate that $bzacen^{2-}$ has been coordinated to the Mn(III) via nitrogen and oxygen. The detailed tentative assignments, including the asymmetric and symmetric vibrations of Mn–O and Mn–N and those of Mn–X(X = Cl, Br, I), have been suggested

Keywords: manganese(III) Schiff base complex