

§ 研究简报 §
§ §

水杨醛苯甲酰脲锰配合物的研究

陈克 黄知金
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 锰配合物 水杨醛苯甲酰脲

水杨醛苯甲酰脲 $C_{14}H_{12}O_2N_2(H_2L)$ 常作为三齿配体和金属离子配位, 有两种不同配位形式⁽¹⁾: HL^- (只失去酚羟基质子) 和 L^{2-} (进一步失去胺基质子)。本文用以合成了下列两种不同价态锰的配合物: $Mn(II)(HL)_2$ 和 $Mn(III)(HL)L$ 以及 $Mn(II)(HL)(CH_3COO) \cdot 1.5H_2O$ 和 $Mn(III)L(CH_3COO) \cdot 0.5H_2O$, 迄今文献中只见 $Mn(II)L$ ⁽²⁾ 和 $Mn(III)LX$ ⁽³⁾ ($X = CH_3COO^-$, Cl^- , Br^-) 型双核锰配合物的研究报道。

实验部分

试剂 $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ 的合成如文献[4]所述, 水杨醛苯甲酰脲是将等摩尔苯甲酰脲和水杨醛在无水乙醇中加热回流合成, 并经熔点测定 (180~181℃) 和元素分析鉴定, 其余试剂除水杨醛为市售化学纯外, 均为市售分析纯。

所用仪器和测试方法: 电导率 (Λm) 在 DMF 中测定, 磁矩值 (μ_{eff}) 用自制古埃磁天平测定, 电子光谱在 $CHCl_3$ 中测定, ESR 谱用日本 JES-FEIXG 型顺磁共振仪将少量配合物的 DMF 溶液封入毛细管再置于样品管中在 X 波段测定。在室温和液氮冷却的低温下录谱; 凡未提及的同文献[4]。

$Mn(HL)_2$ 的合成: 先将 5mmol $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 和 10mmol H_2L 分别溶于 25ml 热甲醇中, 混和后立即有黄色沉淀产生, 在搅拌下继续加热 1h, 冷却过滤, 用甲醇洗数次, 真空干燥, 元素分析实验值% (计算值%): C, 62.92(63.04); H, 4.15(4.13); N, 10.30(10.51); Mn, 10.68(10.31)。 $\Lambda m(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$: 11.11。 μ_{eff} : 6.06。

$Mn(HL)L$ 的合成: 同 $Mn(HL)_2$, 只是以 $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ 代 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 可得棕红色晶体。元素分析实验值% (计算值%): C, 62.56(63.16); H, 3.99 (3.95); N, 10.36 (10.53); Mn, 10.11 (10.33)。 $\Lambda m(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$: 11.10。 μ_{eff} : 4.66。

$Mn(HL)(CH_3COO) \cdot 1.5H_2O$ 的合成: 先将 5mmol $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 和 5mmol H_2L 分别溶于 25ml 热无水乙醇中, 混和后立即有棕黄色沉淀产生, 在搅拌下继续加热回流 0.5h, 冷却过滤, 分别用乙醇和乙醚洗数次, 真空干燥。元素分析实验值% (计算值%): C, 50.37(50.53); H, 3.93(4.47); N, 7.14(7.37); Mn, 13.90(14.46)。 $\Lambda m(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$: 11.83。 μ_{eff} : 5.65。

$\text{MnL}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的合成: 先将 $5\text{mmol Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{mmol H}_2\text{L}$ 分别溶于 50ml 和 30ml 热异丙醇中, 混和后在搅拌下加热回流 2h , 冷却后析出黑色晶体, 过滤, 分别用热异丙醇和乙醚洗数次, 真空干燥。元素分析实验值% (计算值%): C, 53.52 (53.19); H, 3.73 (3.88); N, 7.80 (7.76); Mn, 15.60 (15.22)。 $\wedge m(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$: 9.02 , μ_{eff} : 4.71 。

结果与讨论

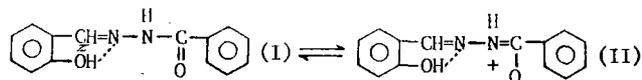
从 $\wedge m$ 值可见配合物在 DMF 中均为非电解质, 从 μ_{eff} 值可见 Mn(II) 配合物(d^5 , 高自旋)接近纯自旋值 (5.92)、Mn(III) 配合物(d^4 , 高自旋)接近纯自旋值 (4.90), 这和锰化合价分析结果一致 ($\text{Mn}(\text{HL})\text{L}$ 为 $+3.1$, $\text{MnL}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 为 $+2.9$)。

Mn(II) 配合物在 ESR 谱中有 $g=2.000$ 附近的 6 条超精细线, 对应于 $m_s=1/2 \rightarrow m_s=-1/2$ 的 6 种允许跃迁 ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_l = 0$)。求得下列参数: $\text{Mn}(\text{HL})_2$, $g=2.000$, $|A|=114$; $\text{Mn}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $g=2.002$, $|A|=113$ 。在低温 (-150.6°C) 时还可在 6 条线之间观察到 5 条跃迁禁阻的双线。

Mn(III) 配合物 $\text{Mn}(\text{HL})\text{L}$ 和 $\text{MnL}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的电子光谱和配体对比时, 在新出现的谱带中除荷移带 (分别为 443.0 和 437.5nm) 外, 有明显的配位场带 (均为 598.0nm)。

在差热曲线上 $\text{Mn}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnL}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 分别在 74 和 93°C 处出现弱的吸热峰, 从相应的热重曲线可求得失重率分别为 7.1% 和 2.8% , 和失水时的计算值 7.1% 和 2.5% 相近。当无水配合物加热时均相继出现 1 个中强和 1 个强的放热峰。最终产物和 Mn_3O_4 相近。

配体 H_2L 存在下列两种互变异构体的平衡:



在自由配体中以(I)式为主, 配位后平衡移向(II)式^[5]。配体红外光谱的 ν_{OH} 带(3260cm^{-1})配位后均消失; $\nu_{\text{C=O}}$ 带(1675cm^{-1})或因配位后羰基完全变成醇基而消失, 或因剧烈移向低频变成和 $\nu_{\text{C=N}}$ 带重叠的 1 条宽带; $\nu_{\text{C=N}}$ 带(1625cm^{-1})配位后明显移向低频 ($1605 \sim 1610\text{cm}^{-1}$); 弱的 ν_{NH} 带(3060cm^{-1})在 $\text{MnL}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 中因胺基质子已进一步失去而消失, 出现 1 条 $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$ 共轭体系的新带(1590cm^{-1})^[1,3]。另外 $\text{Mn}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnL}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 均在 1570 和 1440cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ 带, 并分别在 885 和 610cm^{-1} 处出现 $\text{Mn}(\text{II}) \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Mn}(\text{II})$ ^[2] $\text{Mn}(\text{III}) \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Mn}(\text{III})$ ^[3] 环振动带。

综上所述, $\text{Mn}(\text{HL})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{HL})\text{L}$ 可能具有单核八面体结构^[1], $\text{Mn}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnL}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 可能具有以三齿配体 HL^- 、 L^{2-} 和双齿配体 CH_3COO^- 相互桥连的双核结构^[3]。

参 考 文 献

- [1] Rastogi, D.K., Dua, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 323(1980).
[2] Rastogi, D.K. et al., *Trans. Met. Chem.*, **3**, 56(1978).
[3] Rastogi, D.K. et al., *J. Coord. Chem.*, **8**, 97(1978).
[4] 陈 克、宋路林, 应用化学, 7(3), 24(1990).
[5] Nonoyama, M. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **12**, 33(1975).

STUDIES ON SALICYLALDEHYDE BENZOYLHYDRAZONE MANGANESE COMPLEXES

Chen Ke Huang Zhijin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Four new complexes: $Mn(HL)_2$, $Mn(HL)L$, $Mn(HL)(CH_3COO) \cdot 1.5H_2O$ and $MnL(CH_3COO) \cdot 0.5H_2O$, where $H_2L =$ salicylaldehyde benzoylhydrazone, have been synthesized and studied by thermal analyses, IR, electronic and ESR spectra etc. The possible structure for complexes are suggested.

Keywords: manganese complex salicylaldehyde benzoylhydrazone