

非对称结构的 Salen 型镍、铜、锰配合物的合成及性质

王娜娜 郭莉芹 张晓红 阮文娟* 朱志昂

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 本文设计合成了两种新型 Salen 配体 H_2L^1 (*N*-苯基-*N*-(2-羟基-5-甲基苯基)-*N'*-(2,5-二羟基苯基)-4,5-二甲氧基邻苯二胺) 和 H_2L^2 (*N*-苯基-*N*-(2-羟基-5-甲基苯基)-*N'*-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-4,5-二甲氧基邻苯二胺) 及相应的过渡金属配合物 ML^n ($M=Ni, Cu, Mn; n=1, 2$)。分别采用核磁、质谱、元素分析、红外光谱和紫外-可见光谱对目标化合物进行了表征。研究了两种配体及其金属配合物的荧光性质,探讨了配体结构及中心金属离子对其荧光性质的影响。研究发现,由于氢键的作用使得配体 H_2L^1 的荧光强度远低于 H_2L^2 ;中心金属离子的嵌入对 H_2L^2 的荧光强度有明显的猝灭作用。用循环伏安法研究了配体及其金属配合物的电化学氧化还原性质,并测定了配体及其金属配合物溶液的电导率、摩尔电导率。结果表明,镍、铜、锰配合物的氧化还原过程均为准可逆的单电子过程;且在所研究的配体和配合物中,金属锰配合物溶液的导电能力较强。

关键词: Salen 型配合物; 合成与表征; 谱学性质; 循环伏安法; 荧光

中图分类号: O614.71⁺1; O614.81⁺3; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0445-08

Synthesis and Properties of Salen-Type Ni, Cu, Mn Complexes with Asymmetrical Structure

WANG Na-Na GUO Li-Qin ZHANG Xiao-Hong RUAN Wen-Juan* ZHU Zhi-Ang

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Two Salen-type ligands H_2L^1 (*N*-phenyl-*N*-(2-hydroxyl-5-methylphenyl)-*N'*-(2,5-dihydroxyphenyl)-4,5-dimethoxyl-*o*-phenyldiamine), H_2L^2 (*N*-phenyl-*N*-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-*N'*-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-4,5-dimethoxyl-*o*-phenyldiamine) and their metal complexes ML^n ($M=Ni, Cu, Mn; n=1, 2$) were synthesized and characterized by 1H NMR, ESI-MS, elemental analysis, FTIR, UV-Vis spectra. The fluorescence properties of H_2L^1 , H_2L^2 and their metal complexes have been studied. The influences of the ligands structures and central metal ions were also investigated. Because of the effect of the hydrogen bonds, the fluorescence intensity of H_2L^1 was far lower than that of H_2L^2 . However, the embedded central ions of Ni(II), Cu(II) and Mn(II) showed the quenching effect on fluorescence of H_2L^2 . The electrochemical redox properties of H_2L^1 , H_2L^2 and their metal complexes were investigated by cyclic voltammetry. In addition, the solution conduction properties of the research system were explored through the determination of conductivity and the molar conductivity. As a result, the oxidation-reduction processes of Ni(II), Cu(II) and Mn(II) complexes were quasi reversible single-electron processes, whereas the embedded Mn(II) made the conductive ability of the Mn(II) complex solution enhance greatly.

Key words: Salen-type complexes; synthesis and characterization; spectra properties; electrochemical property; fluorescence

收稿日期:2011-09-07。收修改稿日期:2011-10-24。

国家自然科学基金(No.20671053)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

0 引言

Salen 型配合物结构简单、原料多样,可以通过灵活改变原料的取代基而引入不同的功能基团,从而合成出性能不同、结构多变的 Salen 型配合物。由于 Salen 型配合物所具有的发光性、光致变色性、吸波性、顺磁及反磁性等性质,其在新材料开发与应用方面都具有重要的意义^[1-4]。近年来,人们对 Salen 型配合物在分子磁性、光学、电化学、抗癌活性及其与 DNA 的相互作用等方面的性质进行了富有成效的研究^[5-10]。目前,Salen 型配合物已被广泛用于药物化学、无机及分析化学、生物化学及催化等诸多领域中^[11-15]。其独特的结构特点已使这类配合物成为不对称催化反应中最重要和最活跃的一类配合物^[16]。此外,由于 Salen 型配体具有 N_2O_2 空腔,能与各种过渡金属形成稳定的配合物,许多镍、铜、锰配合物被设计合成出来,用以研究其各种性质^[17-18]。以 Salen 金属配合物作为主体,可以识别很多含氮类小分子,比如咪唑类、氨基酸类、吡啶类等,还可以识别像糖类、DNA 这些复杂的分子体系^[19-20]。因此,近年来其在超分子化学领域的作用越来越受到人们的关注^[21-22]。

鉴于 Salen 型配合物在诸多领域中的重要应用价值,本文设计合成了一系列新型 Salen 型镍、铜、锰配合物,运用核磁共振波谱、元素分析、质谱、红外光谱、紫外-可见光谱等对目标化合物进行了鉴定和表征,同时对 Salen 型配合物的荧光性质、电化

学性质如氧化还原性质及溶液导电性性质进行了研究,并探讨了取代基和中心金属离子等因素对其性质的影响。本文所合成的 Salen 型配合物的不对称结构为对其在光学材料及分子识别领域的应用展开深入的研究奠定了基础。

1 实验部分

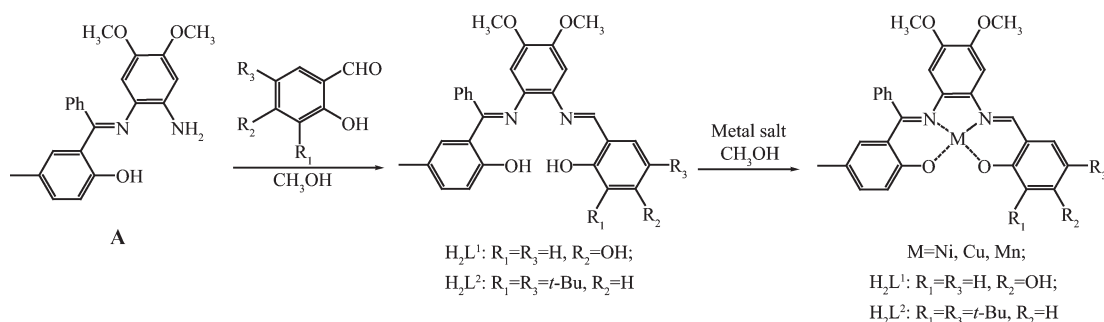
1.1 仪器与试剂

^1H NMR 采用美国 Mercury Vx 300 MHz 核磁共振仪,以氘代三氯甲烷(CDCl_3)或氘代二甲基亚砜($\text{DMSO}-d_6$)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;元素分析采用德国 Perkin-Elmer 240 元素分析仪,测定 C、H、N 的含量;红外光谱使用美国 Bio-Rad 135 FTIR 傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片法在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱;质谱数据通过美国 Thermofinnigan 公司生产的 TRACE DSQ 型质谱仪测定;UV-Vis 光谱采用日本 Shimadzu UV-2450 紫外-可见光谱分光光度计在 $700\sim 200\text{ nm}$ 范围内测定;荧光光谱所用仪器为 SHIMADZU RF-5301 PC 型荧光光谱仪;电导率采用 DDS-11A_T 数字电导率仪测定;溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)。

实验所用的 DMF 按照化学试剂手册^[23]的标准方法进行处理和纯化。所用其它溶剂均为分析纯试剂,金属盐为化学纯试剂。

1.2 合成

配体及金属配合物的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of H_2L^1 , H_2L^2 , ML^1 and ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$)

1.2.1 配体 H_2L^1 的合成

将 0.036 2 g (0.1 mmol) 化合物 A 加入到 100 mL 的圆底烧瓶中,然后加入 0.027 6 g (0.2 mmol) 2,4-二羟基水杨醛和 15 mL 甲醇,加热回流约 4 h,经 TLC 监测反应基本完成,旋蒸得到浅黄色固体。将该固体溶于 CH_2Cl_2 中,经硅胶色谱柱提纯,收集主色带,共得到淡黄色产物 0.032 7 g。产率:68%。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 11.43(s, 2H, OH), 9.62(s, 1H, OH), 8.37(s, 2H, CH=N), 7.30~7.32(m, 2H, Ar-H), 7.06~7.16(m, 4H, Ar-H), 6.90(d, $J=8.37\text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 6.77(d, $J=19.98\text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.43~6.46(m, 3H, Ar-H), 6.12(s, 1H, Ar-H), 3.89(s, 3H, OCH_3), 3.56(s, 3H), 2.07(s, 3H, CH_3)。Anal. Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$ (%): C 72.18, H 5.43, N 5.81; found(%): C 71.27, H 5.52, N 5.62。MS,

m/z : 483.45($M+H^+$), 理论值: 482.18。FTIR(KBr)(cm^{-1}): 3 347(ν_{ArO-H}), 1 611($\nu_{CH=N}$)。

1.2.2 配合物 $ML^1(M=Ni, Cu, Mn)$ 的合成

将 0.048 2 g (0.1 mmol) H_2L^1 配体和 15 mL 甲醇加入到 100 mL 的小烧瓶中, 然后将相应金属的醋酸盐 0.2 mmol 溶解到 5 mL 的甲醇中, 在搅拌下, 缓慢滴加到配体溶液中, 然后加热回流约 2 h, 经 TLC 检测反应基本完全后, 抽滤得到固体。将该固体用热甲醇洗涤 3 次后, 溶于 CH_2Cl_2 中, 用无水 $MgSO_4$ 干燥, 抽滤得粗产物。

NiL^1 : 棕色粗产物, 经色谱柱提纯(展开剂为 $V_{CHCl_3}:V_{CH_3OH}=50:1$), 收集第三带, 旋干得到红棕色固体产物 0.033 3 g。产率: 62%。 1H NMR(DMSO- d_6) δ : 8.02 (s, 2H, CH=N), 7.70(s, 1H, Ar-H), 7.49(s, 4H, Ar-H), 7.13(d, $J=7.53$ Hz, 1H, Ar-H), 6.90~7.02(t, $J=18.75$ Hz, 4H, Ar-H), 6.52 (s, 1H, Ar-H), 6.27 (d, $J=9.29$ Hz, 1H, Ar-H), 5.74(s, 1H, Ar-H), 3.86(s, 3H, OCH₃), 3.11(s, 3H), 2.03(s, 3H, CH₃)。Anal. Calcd. for $C_{29}H_{24}N_2NiO_5 \cdot 2H_2O$ (%): C 64.43, H 4.49, N 5.52; found(%): C 64.43, H 4.03, N 5.06。MS, m/z : 539.35($M+H^+$), 1076.94($2M+H^+$), 理论值: 538.10。FTIR(KBr)(cm^{-1}): 3 136(ν_{ArO-H}), 1 605($\nu_{CH=N}$)。

CuL^1 : 棕红色粗产物, 经硅胶色谱柱提纯(展开剂为 $V_{CHCl_3}:V_{CH_3OH}=100:1$), 收集第二带, 旋干得到棕色固体产物 0.032 g。产率: 59%。Anal. Calcd. for $C_{29}H_{24}N_2CuO_5 \cdot 2CH_3OH$ (%): C 61.22, H 5.30, N 5.00; found (%): C 61.68, H 5.40, N 4.61。MS, m/z : 544.51 ($M+H^+$), 1 089.09($2M+H^+$), 理论值: 543.10。FTIR(KBr) (cm^{-1}): 3 420(ν_{ArO-H}), 1 604($\nu_{CH=N}$)。

MnL^1 : 黑色粗产物, 经色谱柱提纯(展开剂为 $V_{CHCl_3}:V_{CH_3OH}=100:1$), 收集第二带, 旋干得到黑色固体产物 0.028 8 g。产率: 54%。Anal. Calcd. for $C_{29}H_{24}N_2MnO_5 \cdot 2H_2O$ (%): C 65.05, H 4.52, N 5.23; found(%): C 64.82, H 4.20, N 4.98。MS, m/z : 535.39($M+H^+$), 理论值: 535.11。FTIR (KBr)(cm^{-1}): 3 058(ν_{ArO-H}), 1 600 ($\nu_{CH=N}$)。

1.2.3 配体 H_2L^2 的合成

将 0.072 4 g (0.2 mmol) 化合物 A 加入到 100 mL 的圆底烧瓶, 然后加入 0.093 6 g(0.4 mmol) 3,5-二叔丁基-2-羟基苯甲醛, 加入 15 mL 甲醇, 加热回流约 4 h, 经 TLC 监测反应基本完成, 旋除溶剂得到浅黄色固体。将该固体溶于 CH_2Cl_2 中, 用硅胶色谱柱分离, 收集第三带, 共得到淡黄色产物 0.041 6 g。

产率: 72%。 1H NMR($CDCl_3$) δ : 13.63(s, 2H, OH), 8.39 (s, 2H, CH=N), 7.38 (d, $J=2.34$ Hz, 1H, Ar-H), 7.29(s, 1H, Ar-H), 7.17~7.22(m, 2H, Ar-H), 7.06~7.14(m, 4H, Ar-H), 6.99 (d, $J=8.43$ Hz, 1H, Ar-H), 6.82(s, 1H, Ar-H), 6.62 (s, 1H, Ar-H), 6.32 (s, 1H), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 1.35 (s, 9H, *t*-Bu-H), 1.31(s, 9H, *t*-Bu-H)。Anal. Calcd. for $C_{37}H_{42}N_2O_4$ (%): C 76.79, H 7.31, N 4.84; found (%): C 76.96, H 7.25, N 4.61。MS, m/z : 579.53($M+H^+$), 理论值: 578.31。FTIR (KBr)(cm^{-1}): 3 238(ν_{ArO-H}), 1 614($\nu_{CH=N}$)。

1.2.4 配合物 $ML^2(M=Ni, Cu, Mn)$ 的合成

将 0.024 4 g(0.1 mmol) H_2L^2 配体和 15 mL 甲醇加入到 100 mL 的小烧瓶中, 然后将相应金属的醋酸盐 0.2 mmol 溶解于 5 mL 的甲醇中, 在搅拌下, 缓慢滴加到配体溶液中, 然后加热回流约 2 h。经 TLC 检测反应基本完全后, 抽滤得到固体。将该固体用热甲醇洗涤 3 次后, 溶于 CH_2Cl_2 中, 用无水 $MgSO_4$ 干燥, 抽滤得粗产物。

NiL^2 : 红棕色粗产物, 经色谱柱提纯(展开剂为 $V_{CHCl_3}:V_{CH_3OH}=200:1$), 收集第三带, 旋干得到红棕色固体。将红棕色固体用二氯甲烷和甲醇重结晶 2 次, 得到红棕色片状晶体 0.038 7 g。产率: 61%。 1H NMR(DMSO- d_6) δ : 7.81 (s, 2H, CH=N), 7.33 (d, $J=2.18$ Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (s, 2H, Ar-H), 7.03 (d, $J=2.36$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97~6.99(m, 2H, Ar-H), 6.89~6.92(m, 3H, Ar-H), 6.49 (s, 1H, Ar-H), 5.81 (s, 1H, Ar-H), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.13(s, 3H, OCH₃), 2.04(s, 3H, CH₃), 1.44 (s, 9H, *t*-Bu-H), 1.29(s, 9H, *t*-Bu-H)。Anal. Calcd. for $C_{37}H_{40}N_2NiO_4$ (%): C 69.94, H 6.35, N 4.41; found(%): C 69.82, H 6.13, N 4.43。MS, m/z : 635.50 ($M+H^+$), 1271.18 ($2M+H^+$), 理论值: 634.80。FTIR (KBr) (cm^{-1}): 1 604($\nu_{CH=N}$)。

CuL^2 : 棕色粗产物, 经色谱柱提纯(展开剂为 $V_{CHCl_3}:V_{CH_3OH}=50:1$), 收集第二带, 旋干得到棕色固体产物 0.0357 g, 产率: 56%。Anal. Calcd. for $C_{37}H_{40}N_2CuO_4 \cdot H_2O$ (%): C 67.51, H 6.43, N 4.26; found(%): C 67.23, H 7.08, N 4.46。MS, m/z : 640.47($M+H^+$), 1279.22 ($2M+H^+$), 理论值: 639.23。FTIR (KBr)(cm^{-1}): 1 605 ($\nu_{CH=N}$)。

MnL^2 : 黑色粗产物, 经硅胶色谱柱提纯(展开剂为 $V_{CHCl_3}:V_{CH_3OH}=50:1$), 收集第二带, 旋干得到黑色固体产物 0.041 g。产率: 65%。Anal. Calcd. for $C_{37}H_{40}N_2MnO_4 \cdot 5H_2O$ (%): C 61.57, H 6.98, N 3.88; found(%):

C 62.03, H 7.25, N 4.44。MS, m/z : 632.24 ($M + H^+$), 理论值: 631.24。FTIR (KBr) (cm^{-1}): 1 603 ($\nu_{\text{CH=N}}$)。

2 结果与讨论

2.1 合成

实验中所使用的 1,2-二甲氧基-4,5-二胺基苯是以 1,2-二甲氧基苯为最初原料经硝化、还原合成的^[24-25]。

将 1,2-二甲氧基苯硝化制备 1,2-二甲氧基-4,5-二硝基苯时,发烟硝酸的滴加一定要一滴滴加入且应保证在冰水浴中进行。因为发烟硝酸的较快加入,一方面会由于体系的迅速升温而出现炸裂的危险,同时又会导致大量的副产物生成,使目标产物的产量大大降低。由于 1,2-二甲氧基-4,5-二胺基苯极易被氧化,所以对 1,2-二甲氧基-4,5-二硝基苯进行还原时一定要注意氮气保护,后续处理要迅速。得到化合物后应放在冰箱里密封保存。

在以 1,2-二甲氧基-4,5-二胺基苯及酮为原料合成化合物 **A** 时,由于 1,2-二甲氧基-4,5-二胺基苯的反应活性很大,为了防止出现聚合现象,应控

制反应温度不宜过高。同时还应控制胺和酮的反应比例为 10:1,否则很难得到化合物 **A**。

2.2 谱学性质

2.2.1 核磁共振波谱

由 ^1H NMR 可以发现,当化合物 **A** 与不同的醛反应后, δ 9~10 区域内未观察到原料中醛的特征峰,在 δ 3.8 左右也没有出现氨基的特征峰,而在 δ 8.3 左右出现了 $-\text{HC=N}-$ 的 H 特征峰,表明化合物 **A** 中的氨基与醛反应生成了目标产物 H_2L^1 或 H_2L^2 。此外,与配体 H_2L^1 、 H_2L^2 相比,其相应镍配合物的核磁数据显示,各镍配合物中无 $-\text{OH}$ 特征峰出现,表明镍离子与配体发生了配位反应。而且,由于中心金属离子 Ni^{2+} 配位的影响, NiL^1 和 NiL^2 相应的特征峰较之配体均向高场移动。

2.2.2 紫外-可见光谱

实验所用溶剂为 DMF,各化合物的浓度均在 $(1.000 \pm 0.020) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,得到的两种配体及各金属配合物的 UV-Vis 吸收光谱图及光谱数据分别见图 1 和表 1。

由表中数据可以发现,结构相似的配体 H_2L^1 和

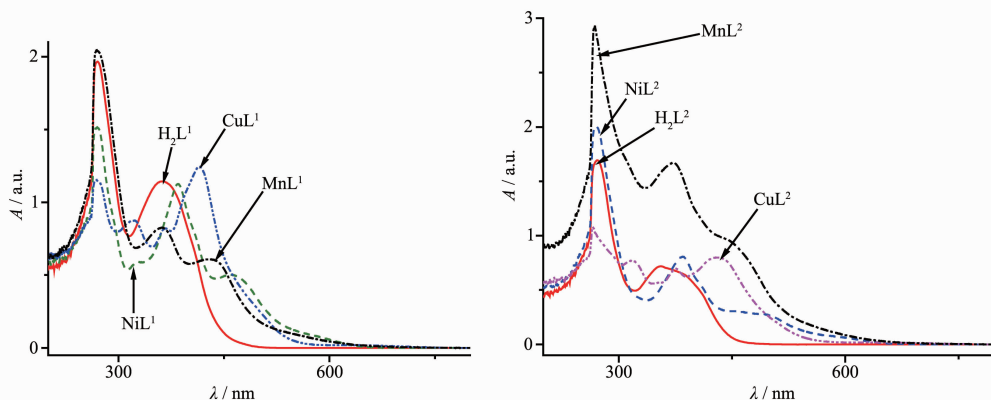


图 1 H_2L^1 、 H_2L^2 、 ML^1 及 ML^2 ($M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of H_2L^1 , H_2L^2 , ML^1 and ML^2 ($M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$)

表 1 H_2L^1 、 H_2L^2 、 ML^1 及 ML^2 ($M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 的 UV-Vis 吸收光谱数据

Table 1 UV-Vis Spectra data of H_2L^1 , H_2L^2 , ML^1 and ML^2 ($M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$)

Compounds	λ_1 / nm ($\epsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$)	λ_2 / nm ($\epsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$)	λ_3 / nm ($\epsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$)	λ_4 / nm ($\epsilon / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$)
H_2L^1	270(1.97×10^4)	360(1.14×10^4)	—	—
NiL^1	269(1.51×10^4)	328(5.9×10^3)	385(1.13×10^4)	460(5.0×10^3)
CuL^1	268(1.16×10^4)	323(8.8×10^3)	367(8.2×10^3)	415(1.25×10^4)
MnL^1	269(2.05×10^4)	362(8.3×10^3)	428(6.1×10^3)	—
H_2L^2	272(1.69×10^4)	356(7.2×10^3)	—	—
NiL^2	270(2.00×10^4)	385(8.1×10^3)	452(sh)(3.0×10^3)	—
CuL^2	265(1.08×10^4)	317(7.7×10^3)	376(7.0×10^3)	430(8.0×10^3)
MnL^2	267(2.92×10^4)	373(1.67×10^4)	451.5(sh)(9.3×10^3)	—

H_2L^2 的紫外-可见光谱特征峰的位置基本相同,都分别在 270 nm 和 360 nm 附近出现了两个很强的特征峰。270 nm 附近的吸收峰为芳环体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所产生,360 nm 附近的吸收峰为连有 $-C=N-$ 生色团的苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和偶氮甲烷基中氮原子上的孤对电子到苯环的 $n-\pi^*$ 跃迁所产生。与配体相比,其相应的金属配合物在 330 nm 和 370 nm 附近的谱带分别为与生色团 $-C=N-$ 连接的苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和偶氮甲烷基中氮原子上的孤对电子到苯环

的 $n-\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰,而新出现的 410~460 nm 的吸收峰为金属与 N_2O_2 间的 $d-\pi^*$ 电荷转移跃迁所产生。其中金属配合物中由生色团 $-C=N-$ 产生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁较配体发生的不同程度的蓝移是由于金属的配位增强了整个体系的共轭程度,使总体能量降低所致^[26-32]。

2.2.3 红外光谱

配体 H_2L^1 和 H_2L^2 及其金属配合物的红外光谱数据列于表 2 中。

表 2 H_2L^1 、 H_2L^2 、 ML^1 及 ML^2 (M=Ni、Cu、Mn) 的红外特征吸收峰

Table 2 IR data of H_2L^1 , H_2L^2 , ML^1 and ML^2 (M=Ni, Cu, Mn)

	(cm ⁻¹)							
Characteristic vibration	H_2L^1	NiL ¹	CuL ¹	MnL ¹	H_2L^2	NiL ²	CuL ²	MnL ²
$\nu_{OH}(\text{Ph-OH})$	3 347	3 136	3 420	3 058	3 238	—	—	—
$\nu_{CH}(\text{Phring})$	3 004	3 055	3 010	3 004	3 012	3 047	3 048	3 057
$\nu_{CH}(\text{CH}_3)$	2 854	2 834	2 845	2 855	2 726	2 864	2 865	2 854
	2 924	2 917	2 920	2 923	2 923	2 951	2 953	2 924
$\nu_{C=N}$	1 611	1 605	1 605	1 600	1 614	1 604	1 605	1 603
$\nu_{C=C}(\text{Phring})$	1 463	1 443	1 443	1 444	1 463	1 460	1 459	1 462
	1 574	1 509	1 511	1 509	1 507	1 514	1 514	1 510
$\delta_{CH}(\text{Phring})$	1 377	1 377	1 367	1 360	1 337	1 349	1 361	1 358
	1 463	1 411	1 387	1 444	1 377	1 447	1 447	1 443
$\nu_{C=O}$	1 178	1 184	1 188	1 189	1 170	1 172	1 167	1 174
ν_{C-N}	1 139	1 146	1 144	1 145	1 141	1 141	1 140	1 142
$\nu_{CH}(\text{in Ph-ring})$	910	926	926	927	917	915	925	925
	975	950	972	987	974	938	958	978
$\nu_{CH}(\text{out Ph-ring})$	816	831	823	826	822	823	829	826
	846	843	850	847	858	859	858	861
ν_{M-O}	—	547	537	539	—	544	538	542
		578	578	571		562		557
ν_{M-N}	—	441	436	477	—	488	483	484

由表 2 数据可以看出,两种配体及相应金属配合物在 1700~1800 cm⁻¹ 区域附近都没有出现醛基的振动峰,所有的化合物均在 1610 cm⁻¹ 附近出现了很强的 $C=N$ 伸缩振动产生的吸收峰,这就说明氨基和醛基缩合失水形成了 Schiff 碱结构,而金属配合物与配体相比较, $C=N$ 吸收峰的位置则发生了相应的变化。

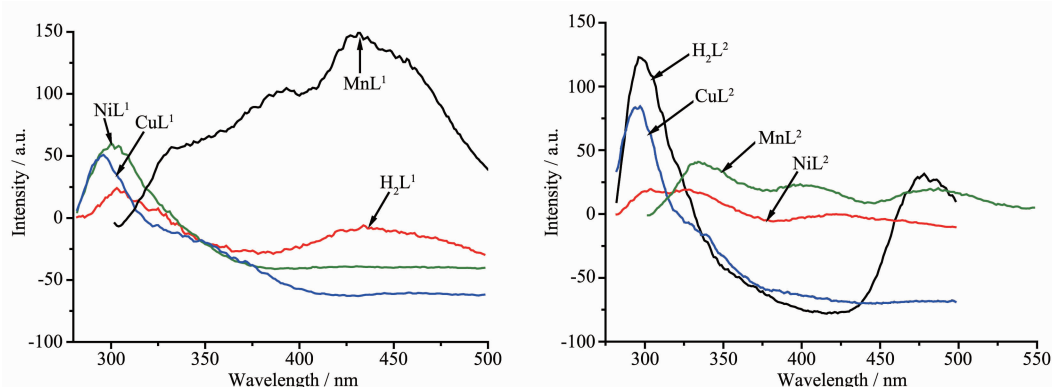
配体 H_2L^1 和 H_2L^2 及其金属配合物均在 1510 及 1450 cm⁻¹ 附近产生了很强的吸收峰,这是由芳环骨架振动引起的 $C=C$ 伸缩振动($\nu_{C=C}$)而产生的特征峰,由于金属与配体的配位作用从而使芳环骨架振动吸收频率发生不同程度的变化。 $CH_3(\nu_{CH})$ 振动吸收峰出现在 2950~2850 cm⁻¹ 区域内。当金属离

子与配体 H_2L^1 及 H_2L^2 配位时,由 N、O 提供孤对电子,金属提供空轨道,形成配位键,从而在 400~600 cm⁻¹ 左右出现 M-N、M-O 的振动峰^[33-34]。

2.2.4 荧光光谱

所测样品均以 DMF 为溶剂,配制浓度均在 (2.000±0.020) μmol·L⁻¹ 范围内。测试条件为:样品池为 1 cm×1 cm×4 cm 石英池,激发狭缝及发射狭缝均为 10 nm。各样品的谱图均在室温下在各自固定的激发波长下扫描获得。

图 2 为配体 H_2L^1 和 H_2L^2 及各金属配合物的的荧光发射光谱。从图 2 可以看出,在最大激发波长为 270 nm 的光的激发下,配体 H_2L^1 在 303 nm 处出现了一个峰,荧光强度较弱,而 H_2L^2 配体则在 296

图 2 H_2L^1 、 H_2L^2 、 ML^1 及 ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 的荧光光谱图Fig.2 Fluorescence spectra of H_2L^1 , H_2L^2 , ML^1 and ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$)

nm 和 482 nm 处各出现了一个峰, 荧光强度却较强。这可能是由于 H_2L^1 配体中的羟基易于形成分子间氢键, 从而使其结构发生旋转, 破坏了共轭平面的刚性结构导致其荧光强度远低于配体 H_2L^2 [35-36]。

金属配合物 NiL^1 和 CuL^1 在最大激发波长为 270 nm 的光的激发下, 分别在 300 nm 和 295 nm 处出现一个峰, 其荧光强度比配体相应峰的强度均有所增强。 MnL^1 在最大激发波长为 290 nm 的光的激发下, 在 332、389、430 nm 处各出现一个峰, 且峰的强度均比配体和其它配合物强。 NiL^1 、 CuL^1 、 MnL^1 的荧光强度均比配体 H_2L^1 强, 是由于当金属离子与配体发生配位作用后, H_2L^1 配体原有的分子间氢键被破坏, 所以形成的配合物的荧光反而增强 [37-39]。金属配合物 NiL^2 和 CuL^2 同样也在最大激发波长为 270 nm 的光的激发下, NiL^2 在 304 nm 和 327 nm 处各出现一个峰, 而 CuL^2 则在 296 nm 处出现一个峰, MnL^2 在最大激发波长为 290 nm 的光的激发下, 在 334、400、484 nm 处各出现一个峰, 但配合物 ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 的荧光强度与配体相比较却都有不同程度的减弱。 NiL^2 、 CuL^2 、 MnL^2 的荧光强度均比

配体 H_2L^2 弱是因为 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的 d 电子分别为 d^5 、 d^8 和 d^9 , 均具有空的 d 轨道, 因此更倾向于接受配体的电子而达到 d^{10} 的稳定结构 [39-41]。

2.3 电化学性质研究

2.3.1 电化学氧化还原性质

研究所用仪器为 LK98B II 型电化学分析系统, 测定循环伏安曲线时使用三电极体系: 以玻碳电极作为工作电极, AgCl/Ag 电极为参比电极, 铂丝电极为辅助电极。

将两种配体及相应的金属配合物分别用 DMF 溶解, 配制成浓度约为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 其中, 支持电解质 TBAP (四丁基高氯酸铵) 浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测定前向体系中通入高纯氮气 20 min 以达到彻底除氧的目的。在被测体系处于静止状态时进行测量。扫描时从负电位至正电位, 然后再回到负电位完成一个循环。扫描范围为 $-1.5 \sim 1.5 \text{ V}$, 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 得到的数据用相关软件处理。

H_2L^1 、 H_2L^2 配体及其相应配合物 ML^1 、 ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 的循环伏安数据见表 3。

从表 3 中数据可以看出, 配体 H_2L^1 和 H_2L^2 及

表 3 配体 H_2L^1 、 H_2L^2 及配合物 ML^1 、 ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) 的电化学数据 (vs Ag^+/Ag)^a
Table 3 Electrochemical data of H_2L^1 , H_2L^2 , ML^2 and ML^1 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) (vs Ag^+/Ag)

	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E / \text{V}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$I_{\text{pa}} / \mu\text{A}$	$I_{\text{pc}} / \mu\text{A}$	$I_{\text{pa}} / I_{\text{pc}}$
H_2L^1	-0.71	-0.77	0.06	-0.74	-0.55	9.03	0.06
	1.05	0.88	0.63	0.96	-11.52	0.9	12.78
NiL^1	-0.69	-0.81	0.12	-0.75	-3.65	16.29	0.22
	0.45	—	—	—	-9.25	—	—
CuL^1	0.61	0.43	0.19	0.52	-26.08	9.43	2.76
	-0.95	-1.13	0.17	-1.04	-24.27	64.00	0.38
MnL^1	-0.07	-0.22	0.15	-0.15	-17.00	27.90	0.61
H_2L^2	-0.65	-0.77	0.12	-0.71	-0.19	13.42	0.01
	1.15	0.92	0.23	1.03	-20.35	0.15	134.77

续表 3

NiL ²	-1.29	-1.37	0.08	-1.33	6.32	25.14	0.25
	-0.66	-0.78	0.12	-0.72	-0.45	16.93	0.03
	1.11	0.84	0.27	0.97	-26.01	1.01	25.75
CuL ²	0.57	0.32	0.25	0.44	-13.9	7.46	1.86
	-0.94	-1.09	0.07	-1.02	-42.8	75.3	0.57
MnL ²	0.13	-0.29	0.41	-0.08	-34.9	66.5	0.52

^a E_{pa} is the anodic electrode potential, E_{pc} is the cathodic electrode potential; $E_{1/2}=0.5(E_{pa}+E_{pc})$, $\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}$.

配合物 NiL²、CuL²、MnL² 和 NiL¹、CuL¹、MnL¹ 由于取代基的影响,各相对应化合物的循环伏安曲线中氧化还原峰的出峰位置各略有不同。

配体 H₂L¹ 在 -0.77 和 0.88 V (H₂L² 在 -0.77 和 0.92 V) 处出现了亚胺-C=N-的还原峰,并在 -0.71 和 1.05 V (H₂L² 在 -0.65 和 1.15 V) 处出现了相应的氧化峰。文献对 Salen 型配体的电化学行为的研究结果表明,这类配体电化学还原过程是由亚胺还原成胺,这是两个不可逆的单电子过程^[42-44]。NiL¹ 的循环伏安曲线在 -0.81 V (NiL² 在 -1.37 V) 处出现还原峰,所对应的氧化峰出现在 -0.69 V (NiL² 在 -1.29 V) 处,可推测该氧化还原过程为准可逆的单电子氧化还原过程^[40-42], $Ni^{II}L^1 + e \rightleftharpoons [Ni^{I}L^1]$ 。CuL¹ 的循环伏安曲线出现了两对氧化还原峰,其中在 0.61 和 0.43 V

(CuL² 在 0.57 和 0.32 V) 出现的一对氧化还原峰,可推测是由 Cu(III)/Cu(II) 产生的^[45-47],而在 -0.95 和 -1.13 V (CuL² 在 -0.94 和 -1.09 V) 出现的一对氧化还原峰是由 Cu(II)/Cu(I) 产生。这两个过程都属于准可逆的单电子氧化还原过程^[48-51]。MnL¹ 的循环伏安曲线在 -0.07 和 -0.22 V (MnL² 在 0.13 和 -0.29 V) 出现了一对氧化还原峰,可推测其是由 Mn(III)/Mn(II) 产生,该过程也属于准可逆的单电子过程^[52]。

2.3.2 摩尔电导率

所测样品以 DMF 为溶剂,配制浓度在 (5.000 ± 0.020) μmol·L⁻¹ 范围内。在 25 °C 时,通过测定配体 H₂L¹ 和 H₂L² 及金属配合物 ML¹ 和 ML² 溶液的电导率可得到其摩尔电导率,具体数据见表 4。

表 4 H₂L¹、H₂L²、ML¹ 及 ML² (M=Ni、Cu、Mn) 的电导率 κ 及摩尔电导率 Λ_m
Table 4 Conductivity and molar conductivity of H₂L¹, H₂L², ML¹ and ML² (M=Ni, Cu, Mn)

	H ₂ L ¹	NiL ¹	CuL ¹	MnL ¹	H ₂ L ²	NiL ²	CuL ²	MnL ²
$\kappa / (\text{mS} \cdot \text{m}^{-1})$	0.735	0.662	0.734	0.906	0.533	0.624	0.522	2.12
$\Lambda_m / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	0.147	0.132	0.147	0.181	0.107	0.125	0.104	0.424

表中数据表明, H₂L¹ 和 H₂L² 配体及各金属配合物在溶液中均有一定的导电性。溶液的摩尔电导率数值越大,说明该溶液的导电能力越强。H₂L¹ 配体及其各金属配合物溶液的摩尔电导率数值表明, MnL¹ 溶液的导电性最强, H₂L¹ 和 CuL¹ 溶液的导电能力相同,位于中间, NiL¹ 溶液的导电能力则最弱。而 H₂L² 配体及其各金属配合物溶液的摩尔电导率数值同样表明, MnL² 溶液的导电性最强,不同的是 NiL² 溶液的导电能力比 H₂L² 和 CuL² 溶液强,位于中间,而 H₂L² 和 CuL² 溶液的导电能力则最弱。两组数据均表明 Mn 配合物溶液的导电能力比同组的其它物质溶液的导电能力强很多。

参考文献:

[1] Wang B D, Yang Z Y, Qin D D, et al. *J. Photochem. Photobiol.*

A, **2008**, **194**(1):49-58

- [2] Annis D A, Jacobsen E N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 4147-4154
- [3] Rukhsana I K, Noorul H K, Sayed H R, et al. *Tetrahedron Letters*, **2002**, **43**:2665-2668
- [4] Casellato U, Tamburini S, Tomasin P. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38** (12):2906-2916
- [5] Burrow C E, Burcell T J, Lin P H, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:8051-8053
- [6] Hoeben F J M, Jonkheijm P, Meijer E W. *J. Chem. Rev.*, **2005**, **105**(4):1491-1546
- [7] Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. *J. Chem. Rev.*, **2000**, **100** (3):853-908
- [8] Rowsell J L C, Yaghi O M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44** (30):4670-4679
- [9] Pawlig O, Trettin R. *J. Chem. Mater.*, **2000**, **12**(5):1279-1827
- [10] Barton T J, Bull L M, Klemperer W G. *J. Chem. Mater.*, **1999**, **11**:1633-1639

- [11] Juan M, Fernandez G, Hernandez O S. *Polyhedron*, **1998**, **17** (15):2425-2432
- [12] Staninski K, Lis S. *J. Alloy. Compd.*, **2008**, **451**:81-83
- [13] Gaber M, Ibrahim M K, Usama I E, et al. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1992**, **24**(5):813-829
- [14] Punniyamurthy T, Madhava R M. *Pure Appl. Chem.*, **1996**, **68**(3):619-622
- [15] Deepalatha S, Sambasiva R P, Venkatesan R. *Spectrochimica Acta Part A*, **2006**, **64**:823-829
- [16] Maurya R C, Mishra D D. *Syn. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **1994**, **24**(3):427-439
- [17] Samide M J, Peters D G. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, **443**:95-102
- [18] Losada J, Del Peso I, Beyer L. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **321**:107-115
- [19] Inouye M, Takahashi K, Nakazumi H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:341-345
- [20] Mazik M, Bandmann H, Sicking W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, **39**:551-554
- [21] Gravert D J, Griffin J H. *Met. Ions. Biol. Syst.*, **1996**, **33**:515-536
- [22] Bhattacharya S, Mandal S S. *Chem. Commun.*, **1996**, **13**:1515-1516
- [23] Perrin D D, Armarego W L F, Perrin D R. Translated by SHI Yu (时雨). *Methods of Purification for Laboratory Chemical Medicine* (实验室化学药品的提纯方法). Beijing: Chemical Industry Press, **1987**.
- [24] McLellan A C, Phillips S A, Thornalley P J. *Analytical Biochemistry*, **1992**, **206**(1):17-23
- [25] Rosa, D T, Reynolds III R A, Malinak S M, et al. *Inorganic Syntheses*, **2002**, **33**:112-119
- [26] Mandal S S, Varshney U S. *Bioconjugate. Chem.*, **1997**, **8**(6):798-812
- [27] Sacconi L, Ciampolini M, Maffio F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, **84**:3246-3248
- [28] Carlin R L, Marcel D. *Transition. Met. Chem.*, **1965**, **1**:239-287
- [29] Tas E, Aslanoglu M, Kilic A, et al. *J. Coord. Chem.*, **2006**, **59**(8):861-872
- [30] Odabasoglu M, Arslan F, Olmez H, et al. *Dyes. Pigm.*, **2007**, **75**(3):507-515
- [31] Chen Z M, Wu Y Q, Gu D D, et al. *Spectrochim. Acta A*, **2007**, **68**(3):918-926
- [32] Chen Z M, Huang F X, Wu Y Q, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, **9**(1):21-24
- [33] Felicio R C, Cavalheiro E T G, Dockal E R. *Polyhedron*, **2001**, **20**:261-268
- [34] ZHANG Yu-Ling (张玉玲), RUAN Wen-Juan (阮文娟), HU Guo-Hang (胡国航), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(9):902-906
- [35] Tas E, Kilic A, Durgun M, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2010**, **75**:811-818
- [36] ZHANG Bing (张兵). *Chemistry Reagent (Huaxue Shiji)*, **2003**, **25**(6):355-356
- [37] HONG Yong (洪涌), XIAO Jing-Yi (肖静怡), CHEN Shi-Ping (陈世平). *Organic Chemistry (Youji Huaxue)*, **2008**, **28**(8):1404-1409
- [38] Yu T Z, Lu G N, Yan L, et al. *Syn. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **2003**, **33**:1623-1633
- [39] CHEN Guo-Zhen (陈国珍), HUANG Xian-Zhi (黄贤智). *The Analysis Method of Fluorescence (荧光分析法)*. Beijing: Science Press, **1990**.
- [40] Maria J R R, Elizabeth A H H. *Anal. Chem.*, **2008**, **80**:8260-8268
- [41] WANG Jian-Hui (王建辉). *Dissertation for the Master of Nankai University* (南开大学硕士论文). **2009**.
- [42] Kasumov V T. *Spectrochim. Acta A*, **2001**, **57**(8):1649-1662
- [43] Andrieux C P, Saveant J M. *Electroanal. Chem.*, **1971**, **33**:453-461
- [44] Fry A J, Reed R G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, **91**:6448-6451
- [45] Prasad R, Veerabhadram G, Sastry K S J. *Indian Chem. Soc.*, **2000**, **77**:410-412
- [46] Zanello P, Cinquantini A. *Transition Met. Chem.*, **1985**, **10**:370-374
- [47] Zanello P. *Transition Met. Chem.*, **1984**, **9**:176-180
- [48] Deepalatha S, Sambasiva R P, Venkatesan R. *Spectrochimica Acta A*, **2006**, **64**(4):823-829
- [49] Arquero A, Mendiola M A, Souza P, et al. *Polyhedron*, **1996**, **15**(10):1657-1665
- [50] Durackova Z, Mendiola M A, Sevilla M T, et al. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1999**, **48**(1):109-116
- [51] Eva F, Elena L T, Antonia M M, et al. *Polyhedron*, **2000**, **19**:441-451
- [52] Li X, Musie G, Powell D. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, **355**:328-334