

3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉及其铜(II) 配合物的合成与表征

刘延福 杨茂志 王超 郑昌戈

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道1800号 214122)

摘 要 设计合成了 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉, 并对 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉采用了一种简便的后处理方法, 同时得到了铜与-3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉配位的有机过渡金属配合物。通过对配合物的元素分析、热重分析、红外光谱和电子光谱的研究, 结果表明, 配合物的组成为 $[\text{Cu}(\text{Cl}_4\text{Phen})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ ($\text{Cl}_4\text{Phen} = 3, 4, 7, 8\text{-tetrachloro-1, 10-phenanthroline}$), 铜(II)以四配位的方式与 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉的两个氮原子、硝酸根的两个氧原子形成配位。

关键词 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉, 1, 10-菲咯啉, 铜配合物。

中图分类号: O 614. 1; O 657. 62 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)06-1226-04

1 前言

邻菲咯啉以其显著的特性, 如良好刚性、较大的共轭环和良好的共平面性, 而被广泛应用于各种配合物中^[1]。这些配合物初期主要运用于金属选择性分析技术, 随着配位化学的发展, 其所具有的良好光化学、光物理性质在电材料中有了广泛的应用, 如光开关、光电池等^[2], 在生物化学研究中还被用作光化学、化学探针, 在超分子配合物^[3], DNA、RNA 的选择性裂解^[4], 氧化还原指示剂和分子识别^[5]等领域的运用也日益引起人们的关注。在这些研究中配体可以是邻菲咯啉或其衍生物, 而其衍生物配体多以卤代邻菲咯啉为继发器。如: 3, 8-二溴-1, 10-菲咯啉^[6]。

3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉作为邻菲咯啉衍生物的另一个继发器国内至今仍未见报道, 国外相关文献也较少, 且其后处理复杂, 不易工业化。本文以邻菲咯啉为原料合成了 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉, 并采用重结晶方法简化了实验操作。同时, 以 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉为配体与过渡金属铜的硝酸盐反应合成得到一种新的配合物, 通过元素分析、红外光谱、热重分析、电子光谱等对其结构与性质进行了研究。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

所有试剂均购自上海国药集团化学试剂有限公司且为分析纯, 除三氯氧磷经纯化外, 其它未做进一步的处理。元素分析采用 Elemental Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司)测定; 样品经 KBr 压片后用 FTLA 200-104 红外分光光度计(加拿大 ABB Bomem 公司)测定红外光谱; 电子吸收光谱使用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测量; 核磁由 AM-300(300MHz)核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)测定(TMS 为内标); 热重分析使用 TGA/SDTA 85/e 型分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司)测定。

联系人, 电话: (0510)89880763; E-mail: cgzheng@126.com

作者简介: 刘延福(1981—), 男, 河北邯郸市人, 硕士研究生, 主要从事有机-配位化学的研究工作。

收稿日期: 2008-05-12; 接受日期: 2008-05-21

2.2 化合物的合成

3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉的合成^[7] (1):

将邻菲咯啉一水合物2.00g (10.08mmol)和五氯化磷21.00g (100.80mmol)加入到30mL 三氯氧磷中,加热回流72h,除去三氯氧磷,产物移至200mL 冰水中,用氨水调至碱性,过滤,干燥得淡棕色固体,溶剂DMF重结晶两次,得白色针状晶体1.78g,收率56%。¹H-NMR (CDCl₃): δ 9.11 (2H, s), 8.31 (2H, s)。

铜-3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉配合物的合成(2):

将Cu(NO₃)₂·3H₂O 0.125g (0.5mmol), 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉0.160g (0.5mmol)依次加入到含20mL 三氯甲烷和20mL 无水乙醇的混合溶液中,升温至45℃ 搅拌2h,冷却过滤,用少量三氯甲烷和无水乙醇交替洗涤两次,烘干得产物0.215g,收率82%。

3 结果与讨论

3.1 3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉的提纯

3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉的溶解性较差,除三氯甲烷,二氯甲烷外不易溶于其它常见有机溶剂。有文献报道采用柱色谱分离的方法进行分离提纯,其操作繁琐,成本较高。本文尝试了用DMF重结晶的方法,经两次重结晶后,得到了白色针状3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉晶体,效果很好,收率56%。

3.2 元素分析

配合物元素分析(% ,括号内为理论值):C 28.50(28.51),H 0.97(0.79),N 10.59(11.08)与最简式CuC₁₂H₄N₄O₆Cl₄吻合。元素分析结果表明,3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉与铜配位生成了相应的过渡金属配合物。

3.3 热分析

在升温速度20℃/min, 25—650℃, 空气条件下测定了配合物的TG曲线(图1)。从图1可以看出,配合物在286—304℃ 有一明显失重,应为游离硝酸根的失去,失重率12.30%,理论失重率12.27%,随后的失重为配位硝酸根和3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉的氧化分解,至619℃ 失重结束,总失重率72.96%,与理论失重率73.20%相符。

3.4 红外光谱

游离的邻菲咯啉有四个特征吸收峰,在854和735cm⁻¹处的C—H面外弯曲振动峰,在1585cm⁻¹处的C=N伸缩振动峰及1644cm⁻¹处的C=C伸缩振动峰^[8]。形成3, 4, 7, 8-四氯-1, 10-菲咯啉后(图2),C=N、C=C伸缩振动吸收峰分别红移到1576cm⁻¹、1603cm⁻¹。氯原子的取代也减少了C—H键的面外摇摆振动吸收峰,854cm⁻¹、735cm⁻¹处的吸收消失了,在821cm⁻¹、720cm⁻¹出现了强度基本相同的吸收峰。另外,1, 10-菲咯啉的骨架伸缩振动也由原来的1504cm⁻¹、1416cm⁻¹红移到1464、1407cm⁻¹、1353cm⁻¹且强度有所减弱。

配体和配合物的红外图谱也有明显的不同,配合物在3600—3200cm⁻¹处有一个弱宽吸收峰,可将其归属于配合物吸收空气中水产生的振动吸收。配合物在1552cm⁻¹的吸收峰是由C=N伸缩振动产生的,相比配体C=N在1576cm⁻¹的吸收红移了24cm⁻¹,这表明N原子和金属Cu发生了配位。1467cm⁻¹、1407cm⁻¹、1357cm⁻¹处的吸收峰为菲咯啉的芳环骨架伸缩振动吸收峰,与配体的骨

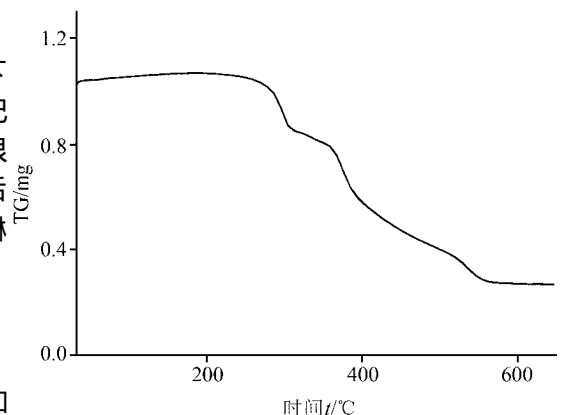


图1 配合物(2)的TG曲线

架伸缩振动相比发生了轻微的蓝移,这可能是由于金属和配体的 π 配位增大了芳环的共轭程度,增强了芳环的键级所致。配合物在 1384cm^{-1} 处尖而强的 NO_3^- 吸收峰表明界外有一游离 NO_3^- 存在, 1504cm^{-1} 、 1307cm^{-1} 处的吸收峰($\Delta\nu=197\text{cm}^{-1}$)表明界内有一与金属双齿配位的 NO_3^- 存在^[9]。与配体不同的还有 821cm^{-1} 、 720cm^{-1} 的吸收峰消失了,转而在 825cm^{-1} 、 727cm^{-1} 出现了新的弱吸收峰。从上面的这些变化可以看出中心金属 $\text{Cu}(\text{II})$ 与3,4,7,8-四氯-1,10-菲咯啉和硝酸根发生了配位,形成了新的配位化合物。

3.5 电子光谱

室温下测量了配体在二氯甲烷中,配合物在 N,N -二甲基甲酰胺中的电子吸收光谱(图3)。从图3可以看出,3,4,7,8-四氯-1,10-菲咯啉在256nm、277nm的吸收峰与1,10-菲咯啉在二氯甲烷中的两个吸收峰233nm、265nm^[10]相比分别红移了23nm和12nm。

配合物和配体的电子光谱也有明显的区别。配合物在紫外范围内由原来的两个吸收峰变成了一个,而且与配体最大的吸收波长相比红移了8nm,另外,配合物在420—520nm之间有一弱吸收带,最大吸收中心在462nm,这一弱吸收带可能是由金属到配体的电子跃迁(MLCT)产生的。配合物在285nm的吸收归属于配体间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的,吸收峰的红移是因为配体与金属的配位具有一定的共价性,这种共价作用增强了 π 电子的离域,降低了 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能量,从而使紫外吸收发生了红移,另外,溶剂不同也会对电子吸收光谱结果产生一定的影响。

3.6 配合物的结构

综上所述,本文以简便、高效的方法改进了3,4,7,8-四氯-1,10-菲咯啉的后处理,且合成了铜与3,4,7,8-四氯-1,10-菲咯啉配位的有机过渡金属配合物,经元素分析,热重分析,红外光谱,电子光谱表征,配合物的结构为(图4)。

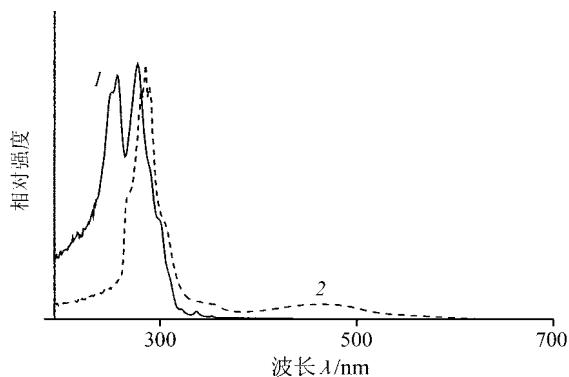


图3 配体(1)及配合物(2)的电子光谱

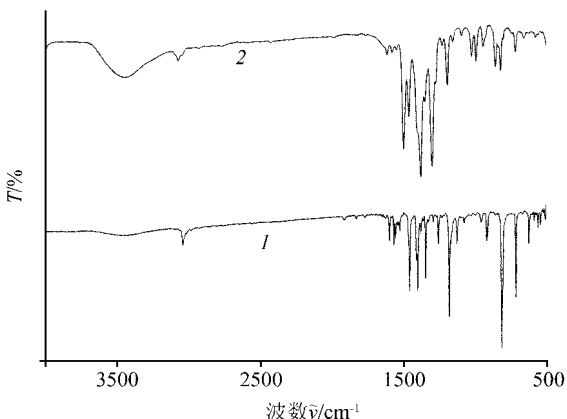


图2 配体(1)及配合物(2)的红外光谱图

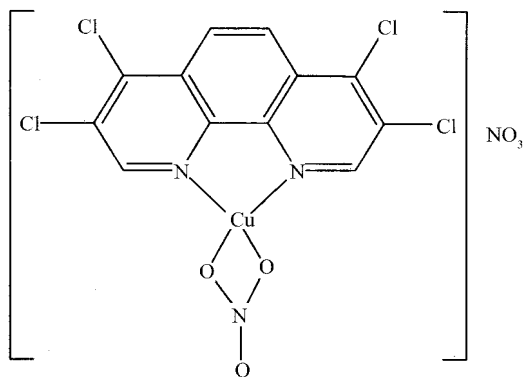


图4 配合物(2)的结构示意图

参考文献

[1] Sammes P G, Yahioğlu G. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 23(5): 327—334

- [2] Bush P M, Whitehead J P, Pink C C *et al* Electronic and Structural Variation among Copper(II) Complexes with Substituted Phenanthrolines[J]. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**(8): 1871—1877.
- [3] Chen X F, Cheng P, Liu X *et al* Two-Dimensional Coordination Polymers of Copper(II) with Oxalate: Lattice Water Control of Structure[J]. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**(12): 2652—2659.
- [4] Yoshioka N, Inoue H. DNA Binding of Iron(II) Mixed-Ligand Complexes Containing 1, 10-Phenanthroline and 4, 7-Diphenyl-1, 10-Phenanthroline[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999, **77**(3—4): 239—247.
- [5] McCabe T, Gunnlaugsson T. Selective Fluorescent Sensing of Chloride[J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, **48**(18): 3135—3139.
- [6] Hima S, Joshi, Jamshidi R, Yitzhak T. Conjugated 1, 10-Phenanthroline as Tunable Fluorophores[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**(18): 2721—2725.
- [7] Yamada M A, Nakamura Y, Hasegawa I A *et al* Oxidative Chlorination of 1, 10-Phenanthroline and Its Derivatives by Phosphorus Pentachloride in Phosphoryl Chloride[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**(7): 2007—2009.
- [8] 杨静, 何其庄, 郁慧. 稀土苯丙氨酸邻菲咯啉三元配合物的合成、表征及抗菌活性研究[J]. 中国稀土学报, 2006, **24**(1): 103—109.
- [9] Curtis N F, Curtis Y M. Some Nitrate-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions[J]. *Inorganic Chemistry*, 1965, **4**(6): 804—809.
- [10] Schfer B, Grls H, Meyer S *et al* Synthesis and Properties of Tetrasubstituted 1, 10-Phenanthrolines and Their Ruthenium Complexes[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**(25): 4056—4063.

Preparation and Characterization of 3, 4, 7, 8-Tetrachloro-1, 10-Phenanthroline and Copper(II) Complex

LU Yan-Fu YANG Mao-Zhi WANG Chao ZHENG Chang-Ge

(School of Chemical and Material Engineering of Jiangnan University, Wuxi 214122, P. R. China)

Abstract 3, 4, 7, 8-tetrachloro-1, 10-phenanthroline and copper(II) complex were synthesized respectively. 3, 4, 7, 8-tetrachloro-1, 10-phenanthroline was purified with a convenient method. The structure and properties of the complex were characterized by elemental analysis, TG, IR, and UV-Vis. The compositions of the complex were confirmed to be $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{phen})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ ($\text{C}_{14}\text{Phen} = 3, 4, 7, 8\text{-tetrachloro-1, 10-phenanthroline}$), Cu^{2+} is four coordinated with two nitrogen atoms from one 3, 4, 7, 8-tetrachloro-1, 10-phenanthroline molecule, two oxygen atoms from one bidentate chelating nitrate radical group.

Key words 3, 4, 7, 8-Tetrachloro-1, 10-Phenanthroline, 1, 10-Phenanthroline, Copper Complex

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从2007年第1期起,本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊),均按篇赠送2本样刊,用普通印刷品邮寄给作者联系人,遗失不再补赠。若遗失或作者另有需要,请在发表之日起2个月之内汇款购买(第1期70元/本;其余40元/本,免收挂号邮寄费),逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定,若作者急需,请预交特快专递费(30元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人,请各位联系人接到邮局通知后,务必及时到邮局领取。若2个月未领,被邮局退回,本刊不再补发。

特此通知

《光谱实验室》编辑部

汇款购买地址:北京市81信箱66分箱 刘建林,邮编:100095