

配合物[$\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$]的合成与表征

黄妙龄^① 贤景春

(泉州师范学院化学系 福建省泉州市东海滨城 362000)

摘 要 采用常规溶液法合成了金属 Mn-邻菲罗啉(phen)固体配合物,通过 X 射线衍射测得配合物 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ 晶体结构。 $M_r = 486.25$, 单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。其晶胞参数为 $a = 0.9464(1) \text{ nm}$, $b = 1.5196(1) \text{ nm}$, $c = 1.4510(1) \text{ nm}$, $\beta = 98.890(9)^\circ$, $V = 2.0618(4) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.567 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 988$; 最终偏差因子 $R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0694$ 和 $R_1 = 0.0448$, $wR_2 = 0.0723$ 。并通过元素分析、红外光谱分析、紫外光谱分析对其进行表征。

关键词 1,10-邻菲罗啉,配合物,晶体结构。

中图分类号: O656.4; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)05-0787-04

1 前言

邻菲罗啉及其衍生物既是电子给体,又是电子受体,能与多种金属离子形成稳定的配合物,加之邻菲罗啉环间具有潜在的芳环堆积作用,易于搭建各类功能超分子体系,所以人们利用邻菲罗啉及其衍生物作为配体已得到了一系列具有生物活性、光学及催化等性质的一维、二维和三维超分子配合物。另外,邻菲罗啉具有杀菌和荧光性质,被广泛应用于制备生物大分子探针、发光材料及抗菌抗肿瘤药物等领域^[1]。

过渡金属离子与 1,10-邻菲罗啉的氮原子配位能力较强,能形成稳定的配合物,并展示出了一定的主客体化学性质。本文配成了 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ 配合物并对其进行表征。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

主要仪器: 5DXB 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); UV-240 型紫外光谱仪(日本岛津公司); Vario-EL 元素分析仪(德国 Elementar 公司); Siemens P4 四圆衍射仪(德国西门子公司); JBZ-14H 型磁力搅拌器(郑州长城公司)。

主要试剂: 所有试剂均为市售分析纯,直接使用。

2.2 标题配合物的合成

将 1.5 mmol 邻菲罗啉加到 5 mL 水中,加热 50—60℃ 使其溶解,再往溶液中加入 1 mmol 氯化锰水溶液,在 50—60℃ 下加热回流并不断搅拌,反应 4 h 后。放置冷却 1 h,过滤,室温下自然挥发,3 天析出红色晶体。

^① 联系人, 电话: (0595) 22232182; E-mail: hml301@163.com

作者简介: 黄妙龄(1976—),女,福建省惠安县人,讲师,硕士,主要从事配位化学等方面的研究。

收稿日期: 2007-05-15; 接受日期: 2007-05-28

3 结果与讨论

3.1 配合物的组成

标题配合物的元素分析在德国 Elementar 公司 Vario-EL 元素分析仪上进行。从以下元素分析数据可推测配合物的组成为 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ 。 $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{MnN}_4$ (括号外为实测值): C 59.32% (59.48%), H 3.10% (3.37%), N 11.28% (11.16%)。

3.2 标题配合物 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ 晶体结构测定及结构解析

选取大小为 $0.38 \times 0.28 \times 0.20 \text{ mm}$ 的晶体, 安装在 Siemens P4 四圆衍射仪上, 用石墨单色化的射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 在 $1.95^\circ < \theta < 25.25^\circ$ 范围内以 ω - 2θ 扫描方式于 $292(2) \text{ K}$ 下共收集到 4291 个衍射点, 其中独立衍射点 3742 ($R_{\text{int}} = 0.0118$) 用于求解结构, 全部数据通过经验校正, 晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 所有计算工作均在 IBM 586/PC 机上用 Siemens SHELXTL97 程序包进行。X 射线衍射结构分析表明, 标题配合物属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数为 $a = 0.9464(1) \text{ nm}$, $b = 1.5196(1) \text{ nm}$, $c = 1.4510(1) \text{ nm}$, $\beta = 98.890(9)^\circ$, $V = 2.0618(4) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $M_r = 486.25$, $D_c = 1.567 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 988$, 最终偏差因子[对 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点] $R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0694$, 和 $R_1 = 0.0448$, $wR_2 = 0.0723$ (对所有的衍射点)。差值 fourier 图中最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.81 \times 10^{-4} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, 最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.43 \times 10^{-4} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

标题配合物的单元结构图、晶胞堆积图分别示于图 1、2; 部分键长和键角列于表 1;

从分子结构图 1 可见, 该配合物是由 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ 独立分子组成, 中心 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子周围有六个原子与其配位, 其中四个氮原子分别由两个邻菲罗啉提供 [$\text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4$: 键长为: $\text{Mn}-\text{N}(4) = 0.22925(17) \text{ nm}$, $\text{Mn}-\text{N}(2) = 0.23000(18) \text{ nm}$, $\text{Mn}-\text{N}(1) = 0.23433(18) \text{ nm}$, $\text{Mn}-\text{N}(3) = 0.23675(18) \text{ nm}$], 另外两个原子是 $\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cl}(2)$ [键长为: $\text{Mn}-\text{Cl}(2) = 0.24368(7) \text{ nm}$, $\text{Mn}-\text{Cl}(1) = 0.24487(7) \text{ nm}$], 这六个原子在锰离子周围形成一个畸变的八面体配位环境。其中 $\text{Cl}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4$ 在赤道平面上[与中心 $\text{Mn}(\text{II})$ 和键角分别为: $\text{N}(4)-\text{Mn}-\text{N}(2) = 158.64(7)^\circ$, $\text{N}(3)-\text{Mn}-\text{Cl}(1) = 160.75(5)^\circ$], $\text{Cl}(2), \text{N}(1)$ 在轴向上[与中心 $\text{Mn}(\text{II})$ 和键角为: $\text{N}(1)-\text{Mn}-\text{Cl}(2) = 161.04(5)^\circ$]

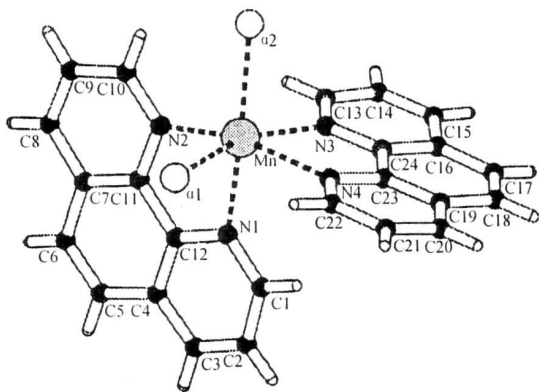


图 1 标题配合物的分子结构图

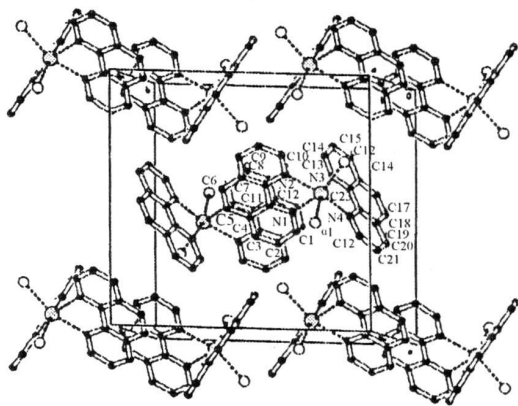


图 2 标题配合物的晶胞堆积图

从图 2 中可见, 每个分子中的一个邻菲罗啉与相邻分子中的另一个邻菲罗啉相互平行且投影重叠, 产生了 π - π 堆积效应。这可以降低能量, 有利于晶体内的分子堆积^[2]。

表 1 标题化合物的主要键长和键角

键长 (nm)		键长 (nm)		键长 (nm)	
Mn—N(4)	0. 22925(17)	Mn—N(2)	0. 23000(18)	Mn—N(1)	0. 23433(18)
Mn—N(3)	0. 23675(18)	Mn—Cl(2)	0. 24368(7)	Mn—Cl(1)	0. 24487(7)
键角(°)		键角(°)		键角(°)	
N(4)—Mn—N(2)	158. 64(7)	N(4)—Mn—N(1)	89. 14(6)	N(2)—Mn—N(1)	71. 34(7)
N(4)—Mn—N(3)	70. 94(6)	N(2)—Mn—N(3)	97. 33(6)	N(1)—Mn—N(3)	82. 75(6)
N(4)—Mn—Cl(2)	102. 60(5)	N(2)—Mn—Cl(2)	94. 30(5)	N(1)—Mn—Cl(2)	161. 04(5)
N(3)—Mn—Cl(2)	87. 05(5)	N(4)—Mn—Cl(1)	91. 09(4)	N(2)—Mn—Cl(1)	97. 44(5)
N(1)—Mn—Cl(1)	90. 36(5)	N(3)—Mn—Cl(1)	160. 75(5)	Cl(2)—Mn—Cl(1)	104. 06(2)

3. 3 配合物红外光谱

标题配合物红外光谱的测试采用 KBr 压片, 在美国 Nicolet 5DXB 傅立叶红外光谱仪上进行。自由的邻菲罗啉(phen) 的面外弯曲振动 γ_{C-H} 由 $853. 51\text{cm}^{-1}$ 和 $738. 73\text{cm}^{-1}$, 形成配合物后, 这两个峰为 $851. 51\text{cm}^{-1}$ 和 $729. 07\text{cm}^{-1}$, 变化很小, 说明邻菲罗啉的基本结构不变。phen 的骨架伸缩振动峰 $\nu_{=C}$ 和 $\nu_{=N}$ 分别由 $1560. 78\text{cm}^{-1}$ 、 1644cm^{-1} 移到 $1517. 35\text{cm}^{-1}$ 和 $1621. 99\text{cm}^{-1}$, 分别移动了 43cm^{-1} 和 22cm^{-1} 。这说明 Phen 的两个 N 原子上的孤对电子可能与锰离子发生了双齿螯合配位^[3, 4]——经过 X 射线单晶衍射证实了这一点。配位后, Phen 环上的电荷密度降低, 原来相应的 C=N 键强度受到削弱, 力常数减小, 使振动频率降低, 因此, 吸收峰发生红移^[5]。

3. 4 配合物的紫外光谱

将配体邻菲罗啉和标题配合物制成 $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇溶液, 测量紫外吸收光谱, 有关数据见表 2。

表 2 标题配合物和配体邻菲罗啉的紫外光谱数据

化合物	邻菲罗啉		[Mn(phen) ₂ Cl ₂]	
$\lambda_{\text{max}} / (\text{nm})$	266. 547	224. 101	268. 882	224. 535
Abs	3. 174	0. 249	3. 054	0. 243

从表 2 中可见, 配合物和配体的紫外吸收光谱都很相似, 说明配合物的紫外吸收主要由配体所决定。配体和配合物在 220—300nm 处有吸收, $266. 547\text{nm}^{-1}$ 左右的吸收归属于苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。生成配合物后, 最高峰波长稍有红移, 吸收强度减弱。因为邻菲罗啉作为很好的 π 电子给予体, 其 N 原子与金属离子形成配位键时, 氮原子周围较大的 π 电子云密度偏向金属离子的空轨道, 使得整个体系的 π 电子共轭程度增加, 从而产生了红移。这表明配体邻菲罗啉与金属离子发生了配位。

参考文献

[1] Liu R T, Yang J H, Wu X. Study of the Interaction between Nucleic Acid and Oxytetracycline-Eu³⁺ and Its Analytical Application [J]. *Lumin.*, 2002, **96**: 201.

[2] Kato M, Sasano K, Kosuge C *et al.* Crystals Structure and Luminescence Properties of Platinum Complexes Containing 3, 3-Bis-o-quinoline[J]. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**: 116.

[3] 姚莉, 张武. 磺基水杨酸-邻菲罗啉铜三元配合物的合成与表征[J]. 化学研究, 2004, **157**(3): 45—46.

[4] 吴鼎铭, 林祥, 卢灿忠, 庄鸿辉. [phenH] [La(NO₃) ₄(H₂O) (phen)] H₂O 的合成和晶体结构[J]. 结构化学, 2000, **19**(1): 673.

[5] 马建万, 倪嘉缙. 稀土羧酸配合物的结构[J]. 化学进展, 1996, **8**(4): 259—276.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

Synthesis and Characterization of the Complex[Mn(phen) ₂Cl ₂]

HUANG Miao-Ling XIAN Jing-Chun

(Department of Chemistry, Quanzhou Teacher's College, Quanzhou, Fujian 362000, P. R. China)

Abstract The crystal structure of [Mn(phen) ₂Cl₂] was analyzed by X-ray diffraction as a monoclinic space group $P2_1/c$ with the cell parameters: $M_r = 486.25$, $a = 0.9464(1) \text{ nm}$, $b = 1.5196(1) \text{ nm}$, $c = 1.4510(1) \text{ nm}$, $\beta = 98.890(9)^\circ$, $V = 2.0618(4) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.567 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 988$, $R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0694$ and $R_1 = 0.0448$, $wR_2 = 0.0723$. The complex was also characterized by elemental analysis, IR, and UV spectra.

Key words 1, 10-Phenanthroline, Complexes, Crystal Structure.

封四：“保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 2

冒牌商品与“挂名主编”

提起冒牌货，人们都深恶痛绝。所谓冒牌货，金玉其外，败絮其中是也。随着商品经济的发展，冒牌“家族”不断发展壮大，其子孙们在物质领域里异常活跃，在精神领域里也不甘落后。

主编者，无疑是一本书的总设计师，他的职责应是：(1) 对全书的主导思想、体系、结构，乃至主要观点提出自己的总体设想；(2) 对作者队伍进行筛选；(3) 负责该书的统稿、修改，进行最后把关；等等。舍此之外的“生编”们，恐怕其中的多数不过是“挂名主编”而已！

“挂名主编”有这样两种主要表现形式：

其一，请名人当主编。

因自己的知名度不够，为了提高大作的身价，也借以提高自己，把某某名人捧到主编的位置上，自己作为副主编出现。一些知名人士对此也心安理得，既可以借别人的成果出风头，又可得到一笔相当可观的稿酬^①，高兴了看看稿子，不高兴点头应允就是了。不费吹灰之力，何乐而不为？这种形式的“挂名”称之为互相利用。

其二，请某领导作主编。

近两年来，图书市场不景气，学术著作订数暴跌，一些穷秀才们既无权，又无钱，想出书比登天还难。俗话说：车到山前必有路。秀才们想到近年来时髦起来的“挂靠”，就来个“挂靠”试试吧。请某某书记、某某局长来当主编，既可得到一大笔科研经费，又可以通过领导机关发个文，解决发行困难，可谓一箭双雕。一些领导也可借此往自己脸上贴贴金，以示自己尊重知识、学识渊博。这种“挂名”可称权力与知识的等价交换。

“挂名主编”名目繁多，花样不断翻新，但总归是冒牌货。在下斗胆说一句：这是文化界的一种不正之风！希望出版界同仁给予高度重视，也希望那些“挂名主编”们自重。

(原载 1990 年 2 月 21 日《新闻出版报》，作者：隋新，本刊有删节)

① 最高人民法院和最高人民检察院 2007 年 7 月 8 日发布《意见》指出：“挂名”领取薪酬，视为受贿。——本刊注。

本刊主编点评：由此看来，历史上的司马迁真有点“迂腐”而不太识“时务”。“史记”若主动请刘彻（汉武帝）任主编，自己任副主编，既可以提高“史记”的身价，自己又可免遭许多麻烦（如官刑），还可得到一大笔经费。另一方面看来，似乎刘彻这个封建皇帝也还有一点自知之明：他没有凭借自己的崇高皇权，暗示司马迁，应当将“史记”的“生编”头衔让给自己，以显示“皇上”学识渊博，尊重知识，尊重人才。