[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201111251

www.whxb.pku.edu.cn

Salen型化合物的合成、表征及性质

刘 佳 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: 设计合成了两种新型 Salen 配体 H_2L^1 (*N,N'*-3-二甲氧基-邻羟苯亚甲基-4,5-二甲氧基-1,2-苯二胺)、 H_2L^2 (*N,N'*-3-二甲氧基-邻羟苯亚甲基-4,5-二硝基-1,2-苯二胺)及相应的镍、铜、锌金属配合物 ML^1 、 ML^2 ($M=Ni, Cu, Zn$), 并分别采用核磁共振(1H NMR)波谱、紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、红外(IR)光谱、质谱(MS)和元素分析进行了表征. 探究了配体及其配合物的荧光性质. 研究发现, 与 H_2L^1 相比, 配体 H_2L^2 由于引入强的吸电子基团 $-NO_2$, 其荧光强度减弱. 相对于配体, 锌离子的配位则导致其配合物的荧光强度增强, 而镍和铜离子的嵌入则使得配合物 ML^1 、 ML^2 ($M=Ni, Cu$) 荧光猝灭. 对电化学性质的研究表明, CuL^1 的氧化还原过程为准可逆的单电子过程; 与 H_2L^2 相比, 配体 H_2L^1 由于引入强的给电子基团 $-OCH_3$, 其溶液的导电性降低.

关键词: Salen 型化合物; 合成与表征; 谱学性质; 电化学性质; 荧光性质

中图分类号: O641

Synthesis, Characterization and Properties of Salen-Type Complexes

LIU Jia GUO Li-Qin ZHANG Xiao-Hong RUAN Wen-Juan* ZHU Zhi-Ang

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: Two new Salen ligands H_2L^1 (*N,N'*-bis(3-dimethoxy-salicylidene)-4,5-dimethoxy-1,2-phenylenediamine) and H_2L^2 (*N,N'*-bis(3-dimethoxy-salicylidene)-4,5-dinitryl-1,2-phenylenediamine), and their nickel, copper, and zinc complexes ML^1 and ML^2 ($M=Ni, Cu, Zn$) were synthesized. The compounds synthesized were characterized by 1H -nuclear magnetic resonance (1H NMR), ultraviolet-visible absorption spectrometry (UV-Vis), infrared (IR) spectrometry, mass spectroscopy (MS), and elemental analysis. The fluorescence properties of the complexes were also studied. The fluorescence intensity of ligand H_2L^2 was lower than that of ligand H_2L^1 , because of the introduction of the strong electron-withdrawing group, $-NO_2$. Moreover, the fluorescence intensities of the zinc complexes are greater than those of the ligands; however the fluorescence is quenched upon complexing of nickel or copper ions. In addition, the cyclic voltammetry shows that the redox process in CuL^1 was a one-electron quasi-reversible charge-transfer. Because of the introduction of the electron-donating group $-OCH_3$, the solution conductivity of ligand H_2L^1 was lower than that of H_2L^2 .

Key Words: Salen-type complex; Synthesis and characterization; Spectrum property; Electrochemical property; Fluorescence property

1 引言

Salen (*N,N'*-bis(salicylaldehyde)-ethylenediamine 的缩写)型配合物是在四齿配体席夫碱的基础上发展

起来的化合物. 自 20 世纪 90 年代初 Jacobsen¹ 和 Katsuki² 等首次成功地报道了手性 Salen Mn(III) 配合物催化非官能团烯烃的不对称环氧化后, Salen 型

Received: September 8, 2011; Revised: November 21, 2011; Published on Web: November 25, 2011.

*Corresponding author. Email: wjruan@nankai.edu.cn; Tel: +86-22-23501717.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20671053).

国家自然科学基金(20671053)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

配合物作为手性催化剂得到了较为广泛而深入的研究. 由于 Salen 型配合物结构多样、合成简单, 近十年来大量新型的配体被开发并广泛应用于信息材料、能源、光电技术、分子光电功能材料、生命科学、生物技术、医药等领域. 其中人们对 Salen 型配合物在光学、^{3,4} 分子识别、⁵⁻⁹ 分子磁性、¹⁰ 抗癌活性、手性催化^{11,12} 及其与 DNA 的相互作用¹³ 等各方面的性质进行了富有成效的研究. 在研究中发现, 当改变取代基及中心配位金属时, 合成的 Salen 型配合物的催化、分子识别、氧化还原电位, 非线性光学性质、荧光性质等会有很大的变化.¹⁴⁻¹⁶

本文设计合成了含有供电子取代基 H_2L^1 和含有吸电子取代基 H_2L^2 两种对称的 Salen 型配体及相应的 Ni、Cu、Zn 金属配合物, 运用核磁共振波谱、元素分析、质谱、红外光谱、紫外-可见光谱对目标化合物进行了鉴定和表征. 研究了配体及金属配合物的荧光性质, 并系统研究了不同的取代基团和配位金属对 Salen 型配合物在光谱性质和电化学性质等方面产生的影响. 这为进一步研究配合物的分子识别性能和催化性质奠定了基础.

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与实验条件

1H NMR 采用美国 Mercury Vx 300 MHz 核磁共振仪测定, 以氘代二甲基亚砜(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 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法在 $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 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 光谱采用日本的 Shimadzu UV-2450 紫外-可见光谱分光光度计在 $700-200\text{ nm}$ 范围内测定. 荧光光谱在日本 SHIMADZU RF-5301 PC 型荧光光谱仪上测定. UV-Vis 光谱和荧光光谱测定时的溶剂均为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF). 电导率数值在国产 DDS-11A₁ 数字电导仪上测定.

DMF 使用前按试剂手册的标准方法处理.¹⁷ 其它所用的溶剂均为分析纯试剂, 金属盐为化学纯试剂.

2.2 合成

化合物的合成路线见 Scheme 1.

2.2.1 配体 H_2L^1 的合成

将 1.336 g (2 mmol) 1,2-二甲氧基-4,5-二胺基

示意图 1 H_2L^1 、 H_2L^2 和 M_2L^1 、 M_2L^2 的合成路径

Scheme 1 Synthesis routes of H_2L^1 , H_2L^2 , and M_2L^1 , M_2L^2

苯加入 100 mL 的圆底烧瓶, 然后再分别加入 15 mL 甲醇和 0.608 g (4 mmol) 邻香草醛, 加热回流. 约 2 h 左右出现大量橘黄色沉淀, 经薄层色谱板(TLC)监测, 约 4 h 后反应完全. 过滤得到粗产品, 经二氯甲烷和甲醇重结晶得到橘黄色的固体 0.601 g. 产率: 69%. 1H NMR (DMSO- d_6) δ : 13.26 (s, 2H, OH), 8.612 (s, 2H, CH=N), 7.012 (d, $J=1.459\text{ Hz}$, 1H), 6.974 (d, $J=1.444\text{ Hz}$, 1H), 6.962 (d, $J=1.385\text{ Hz}$, 1H), 6.936 (d, $J=1.339\text{ Hz}$, 1H), 6.817–6.890 (m, 2H), 6.770 (s, 2H), 3.964 (s, 6H, OCH₃), 3.886 (s, 6H, OCH₃); UV-Vis (DMF), $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1})$): 260 (0.946), 284 (1.212), 302 (1.171), 359 (1.330); FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1607 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值(%), $C_{24}H_{24}N_2O_6$: C 66.04, H 5.54, N 6.42; 实验值(%), C 66.27, H 5.38, N 6.37. ESI-MS, m/z : 437.44 ($M+H$)⁺, 计算值 $M=436.16$.

2.2.2 ML^1 (M=Cu, Ni, Zn) 的合成

将 0.0436 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. 将混合物加热回流约 2 h 产生大量的固体, 经 TCL 检测反应基本完全后, 抽滤得到粗产物. 将所得粗产品用热甲醇洗三次, 水洗、干燥、抽滤得到固体产品.

CuL¹: 产物为棕色固体, 产率为 55%. UV-Vis (DMF): $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1})$): 264 (0.602), 298 (0.593), 315 (0.748), 326 (0.880), 374 (0.900).

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1608 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值 (%), $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{CuO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C 48.98, H 5.44, N 4.76; 实验值 (%), C 49.02, H 5.30, N 5.21. ESI-MS, m/z : 498.79 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值 $M=497.09$.

NiL^1 : 产物为棕红色固体, 产率为 49%. ^1H NMR(DMSO- d_6) δ : 8.729 (s, 2H, CH=N), 7.669 (s, 2H, Ar-H), 7.196 (d, $J=7.712$ Hz, 2H, Ar-H), 6.873 (d, $J=6.560$ Hz, 2H, Ar-H), 6.567–6.619 (m, 2H, Ar-H), 6.119 (s, 1H, Ar-H), 3.893 (s, 6H, OCH_3), 3.796 (s, 6H, OCH_3). UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$): 265 (0.834), 303 (0.637), 311 (0.648), 384 (1.202), 463 (0.359). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1608 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值 (%), $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 52.68, H 5.16, N 5.12; 实验值 (%), C 52.75, H 4.74, N 5.29. ESI-MS, m/z : 493.22 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值 $M=492.10$.

ZnL^1 : 产物为亮黄色固体, 产率为 45%. ^1H NMR(DMSO- d_6) δ : 8.978 (s, 2H, CH=N), 7.476 (s, 2H, Ar-H), 7.044 (d, $J=7.832$ Hz, 2H, Ar-H), 6.849 (d, $J=7.948$ Hz, 2H, Ar-H), 6.419–6.470 (m, 2H, Ar-H), 3.914 (s, 6H, OCH_3), 3.765 (s, 6H, OCH_3), 1.790 (s, 6H, OAc). UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$): 307 (1.127), 363 (1.117), 387 (1.092). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1614 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值 (%), $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Zn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 47.95, H 4.31, N 3.99; 实验值 (%), C 47.42, H 4.14, N 4.33. ESI-MS, m/z : 499.81 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值 $M=498.09$.

2.2.3 配体 H_2L^2 的合成

将 0.198 g (1 mmol) 1,2-二硝基-4,5-二氨基苯加入 100 mL 的圆底烧瓶, 然后加入 8 mL 甲醇和 0.304 g (2 mmol) 邻香草醛, 加热回流, 约 2 h 左右出现大量浅黄色沉淀, 经 TLC 监测, 约 8 h 后反应完全. 过滤得到粗产物, 用热的甲醇洗涤三次, 水洗、真空干燥得到浅黄色的固体 0.233 g. 产率: 50%. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 11.29 (s, 2H, OH), 8.983 (s, 2H, CH=N), 7.963 (s, 2H, Ar-H), 7.433–7.458 (d, 1H, $J=7.473$ Hz, Ar-H), 7.120–7.192 (m, 4H, Ar-H), 6.907–6.959 (t, $J=7.91$ Hz, 1H, Ar-H), 3.845 (s, 12H, OCH_3). UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$): 261 (0.615), 284 (0.705), 305 (0.663), 389 (0.811). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1626 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值 (%), $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$: C 56.65, H 3.89, N 12.1; 实验值 (%), C 56.08, H 3.74, N 12.5. ESI-MS, m/z : 466.95

($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值 $M=466.11$.

2.2.4 ML^2 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 的合成

将 0.0466 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 溶解到 5 mL 的甲醇中, 在搅拌下将其缓慢滴加到配体溶液中. 将混合物加热回流约 2 h 后, 有大量沉淀产生, 经 TLC 检测反应基本完全后, 抽滤得到固体粗产物. 将所得粗产品用热甲醇洗三次, 水洗、真空干燥, 抽滤得到固体产物.

CuL^2 : 产物为棕色固体, 产率为 49%. UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$): 265 (0.665), 314 (0.556), 471 (1.035). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1603 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值 (%), $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{CuO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 48.40, H 3.22, N 10.2; 实验值 (%), C 48.04, H 3.05, N 10.4. ESI-MS, m/z : 528.02 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值 $M=527.04$.

NiL^2 : 产物为红棕色固体, 产率为 54%. UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$): 265 (0.819), 315 (0.677), 472 (1.250). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1664 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值 (%), $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 47.26, H 3.62, N 10.0; 实验值 (%), C 46.92, H 3.21, N 10.5. ESI-MS, m/z : 522.73 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值 $M=522.05$.

ZnL^2 : 产物为深黄色固体, 产率为 51%. UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-4}\epsilon/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$): 329 (0.760), 428 (0.426). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 1664 ($\nu_{\text{CH=N}}$). 计算值 (%), $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Zn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 46.70, H 3.56, N 9.90; 实验值 (%), C 46.21, H 3.13, N 10.2. ESI-MS, m/z : 529.03 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值 $M=528.04$.

3 结果与讨论

3.1 Salen型配合物的光谱分析

3.1.1 核磁共振氢谱

由核磁数据可以发现, 配体在 9.0–10.0 区域内未观察到原料中醛的特征峰, 且在 3.8 左右也没有出现氨基的特征峰, 而在 8.3 左右出现了新的 $-\text{HC=N}-$ 的 H 特征峰, 这些证据都有力地表明氨基与醛反应生成了目标产物 H_2L^1 和 H_2L^2 配体. 由配体及相应配合物的核磁数据看出, 在各金属配合物中, $-\text{OH}$ 特征峰消失, 说明各金属离子与配体发生了配位反应. 对比配体 H_2L^1 和 H_2L^2 的核磁谱可以看出, 与带有供电子基团 $-\text{OCH}_3$ 的 H_2L^1 相比较, H_2L^2 化学位移都明显向低场移动. 原因在于配体 H_2L^2 中存在取代基 $-\text{NO}_2$, 其强吸电子能力使整个体系的电子云密度降低, 从而使与之相连的苯环上的其它

H的化学位移向低场移动.

另外,与配体 H_2L^1 相比,由于受中心金属离子配位的影响,其镍和锌配合物的化学位移均不同程度的向低场移动.比较特殊的是 H_2L^1 的锌配合物,其在 1.790 的位置上出现了一个强峰,其积分值为 6,而 H_2L^1 配体及 NiL^1 配合物中均未出现,结合其质谱图上出现的 685.3 的分子离子峰推断,该锌配合物应是一个双核锌的配合物 $Zn_2L^1(OAc)_2$,1.790 处的吸收峰是由配位上的 CH_3COO- 上的甲基 H 产生的. $Zn_2L^1(OAc)_2$ 的结构如图 1 所示.研究发现,与其它链状以及环己二胺相比较,1,2-二甲氧基-4,5-二氨基苯具有的刚性结构是形成这种特殊的双核金属配合物的主要条件,而两边邻香草醛上的甲氧基又稳定了这种双核金属配合物.1,2-二甲氧基-4,5-二氨基苯的这种刚性结构使得位于中心的 Zn^{2+} 处于非平面四边形的状态,使 Zn 表面的势能增加,路易斯酸性增强,从而增加了轴向配位的能力形成双核金属配合物.^{18,19} 另外,此类双核配合物还可与 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 继续发生反应, Ni 取代 Zn 后只形成单核配合物.而结构相似的 H_2L^2 的锌配合物,由于受到吸电子基的影响没有形成这种配合物.

3.1.2 紫外-可见光谱

实验所用各化合物溶液的浓度均为 $(1.000 \pm 0.020) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,分别得到的两种配体及各相应配合物的 UV-Vis 吸收光谱图见图 2. 研究发现,所有谱图中的特征峰大致归属为四类,其中,260–280 nm 区域的中等强度的吸收峰是由于苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的;300–320 nm 区域的吸收峰是由于偶氮甲烷基生色团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的,350–400 nm 区域的吸收为偶氮甲烷基中氮原子上的孤对非键电子到苯环的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的.而金属配合物一般在 400–500 nm 的吸收谱带由金属与其配位 N、O 间 $d-\pi^*$ 电荷转移跃迁产生的.金属配合物中由生色团

图 1 配合物 $Zn_2L^1(OAc)_2$ 的结构

Fig.1 Structure of complex $Zn_2L^1(OAc)_2$

图 2 H_2L^1 、 H_2L^2 配体及 ML^1 、 ML^2 ($M=Ni, Cu, Zn$) 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of ligands H_2L^1 , H_2L^2 , and ML^1 , ML^2 ($M=Ni, Cu, Zn$)

$-C=N-$ 产生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁较配体发生了不同程度的蓝移,这是由于 $-C=N-$ 中的电子与金属配位后,金属的配位增强了整个体系的共轭程度,使电子云密度得到了分散,总体能量降低,表现为成键 π 轨道中电子能量下降,导致了 $\pi-\pi^*$ 这对成键-反键轨道中能级差变大,谱带发生蓝移.对于同一配体的情况,金属配合物发生红移或蓝移与金属离子的电负性及金属本身内在的性质有关.根据现代分子轨道理论,很多因素都可以影响整个共轭体系的电子云密度,从而使吸收峰发生不同程度的红移或蓝移.^{20–26}

除了金属离子的影响,所用的溶剂也会对谱图产生一定的影响.化合物上的取代基不同和空间位阻的大小不同均会使吸收峰的位置发生不同程度的红移或蓝移.

3.1.3 红外光谱

配体 H_2L^1 和 H_2L^2 及相应的金属镍、铜、锌配合物的部分红外特征峰值列于表 1.从表 1 数据可以看出,两种配体及相应配合物在 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 $C=N$ 伸缩振动峰,说

表1 H₂L¹、H₂L²配体及其配合物ML¹、ML² (M=Ni, Cu, Zn)的部分红外数据
Table 1 Some IR data of ligands H₂L¹, H₂L² and their metal complexes ML¹, ML² (M=Ni, Cu, Zn)

	H ₂ L ¹	NiL ¹	CuL ¹	ZnL ¹ (OAc) ₂	H ₂ L ²	NiL ²	CuL ²	ZnL ²
$\nu_{C-H}(\text{Ph ring})/\text{cm}^{-1}$	3027	3053	3055	3043	3177	3214	3067	3184
$\nu_{C-H}(\text{CH}_3)/\text{cm}^{-1}$	2854	2834	2835	2831	2718	2877	2843	2836
	2924	2954	2999	2931	2923	2964	2947	2973
$\nu_{C=N}/\text{cm}^{-1}$	1607	1608	1608	1614	1626	1664	1603	1625
$\nu_{C=C}(\text{Ph ring})/\text{cm}^{-1}$	1463	1468	1466	1469	1463	1414	1430	1461
	1510	1520	1509	1510	1553	1576	1548	1556
$\delta_{C-H}(\text{Ph ring})/\text{cm}^{-1}$	1377	1363	1382	1386	1378	1385	1364	1308
	1411	1440	1443	1452	—	—	—	—
ν_{C-O}/cm^{-1}	1189	1189	1190	1186	1190	1192	1154	1198
ν_{C-N}/cm^{-1}	1114	1111	1109	1118	1178	1093	1103	1110
in $\nu_{C-H}(\text{Ph ring})/\text{cm}^{-1}$	901.7	929.6	917.2	907.8	960.0	935.2	966.8	904.3
	969.5	991.5	985.3	978.9	988.8	987.6	—	969.8
out $\nu_{C-H}(\text{Ph ring})/\text{cm}^{-1}$	838.6	810.8	810.8	852.3	838.3	829.1	817.8	822.2
	850.5	860.1	860.1	—	852.2	883.4	895.8	852.8
ν_{M-O}/cm^{-1}	—	536.4	530.4	527.2	568.4	576.1	504.3	571.0
	—	—	—	557.0	—	—	—	—
ν_{M-N}/cm^{-1}	—	485.7	480.1	474.0	466.6	458.6	452.3	459.0
$\nu_{Ar-NO_2}/\text{cm}^{-1}$	—	—	—	—	1506	1538	1516	1506

明氨基和醛基缩合失水形成 Schiff 碱结构, 形成了一系列 Salen 型配体及其配合物. 配合物与配体相比较 C=N 吸收峰的位置发生了相应的变化.

配体 H₂L¹、H₂L² 及其金属配合物均在 1560–1580 cm⁻¹ 处产生很强的吸收峰是由芳环骨架振动引起的 C=C 伸缩振动($\nu_{C=C}$)而产生的, 由于金属与配体的配位作用使芳环骨架振动吸收频率发生不同程度的变化. 在 2950–2850 cm⁻¹ 区域内出现了 CH₃(ν_{C-H}) 振动吸收峰. 当不同的金属离子与配体配位时, 由 N、O 提供孤对电子, 金属提供空轨道, 所形成的配位键在 400–600 cm⁻¹ 左右有 M–N、M–O 的振动峰出现.

3.2 导电性质

配体及其金属配合物的电导率测定以 DMF 为溶剂, 配制浓度为 (5.000±0.030)×10⁻⁶ mol·L⁻¹.

从表 2 中计算得出的摩尔电导率数值可以看出, H₂L¹、H₂L² 及其配合物的 DMF 溶液具有一定的导电性.²⁷ 与带有供电子基团 –OCH₃ 的配体 H₂L¹ 相比, H₂L² 中的两个吸电子基团 –NO₂ 的存在, 增大了整个体系的极性, 使配体 N₂O₂ 空腔的电子云密度降

低, 导致 H₂L² 溶液的摩尔电导率数值增大. 比较 MLⁿ (n=1, 2) 金属配合物溶液的摩尔电导率数值可以看出, 配合物溶液的导电顺序对 ML¹ 有: CuL¹>NiL¹>ZnL¹(OAc)₂; 对 ML² 有: NiL²>ZnL²>CuL². 由于不同的金属离子 d 电子数目不同, 对配体形成反馈 π 键的作用也不同, 导致相应的金属配合物电子分布发生变化, 分子极性发生改变,²⁸ 从而使得各金属配合物溶液的电导率发生不同程度的改变.

3.3 电化学性质

所用仪器为 LK98BII 型电化学分析系统, 测定循环伏安曲线时使用三电极体系, 以玻碳电极为工作电极, Ag/AgCl 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用 DMF 分别溶解, 配置成浓度约为 1×10⁻³ mol·L⁻¹ 的溶液, 其中支持电解质四丁基高氯酸铵(TBAP)的浓度为 0.15 mol·L⁻¹. 测定前向待测溶液中通入高纯氮 20 min 除氧, 在被测体系处于静止的状态时进行测量, 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 至 +1.5 V; 扫描速率为 100 V·s⁻¹. 得到的数据用相关软件处理.

表2 H₂L¹、H₂L²配体及其配合物ML¹、ML² (M=Ni, Cu, Zn)的电导率(κ)和摩尔电导率(Λ_m)
Table 2 Conductivity (κ) and molar conductivity (Λ_m) data of H₂L¹, H₂L², and ML¹, ML² (M=Ni, Cu, Zn)

	H ₂ L ¹	NiL ¹	CuL ¹	ZnL ¹ (OAc) ₂	H ₂ L ²	NiL ²	CuL ²	ZnL ²
$\kappa/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	11.88	10.16	57.80	3.68	31.20	22.60	4.88	5.64
$\Lambda_m/(\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	0.236	0.203	1.156	0.074	0.624	0.452	0.098	0.113

3.3.1 H_2L^1 、 CuL^1 、 NiL^1 体系

H_2L^1 配体及其相应金属配合物的电化学数据列于表3中,各化合物的循环伏安曲线见图3.

从表3中数据可以看出, H_2L^1 配体在0.611 V处出现了一C=N—亚胺的氧化峰, NiL^1 的循环伏安曲线出现了两对氧化还原峰, 在0.672和0.475 V这对氧化还原峰是Ni(III)/Ni(II)的氧化还原反应产生的,

表3 H_2L^1 配体及其配合物 ML^1 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$)的电化学数据(vs Ag/Ag^+)

Table 3 Electrochemistry data (vs Ag/Ag^+) of H_2L^1 and ML^1 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$)

	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	0.611	—	—	—	-23.25	—	—
NiL^1	0.672	0.475	0.197	0.573	-35.07	69.28	0.506
	0.395	-1.375	1.770	-0.490	-25.67	43.17	0.595
CuL^1	0.617	0.401	0.216	0.509	-13.70	14.77	0.927
	-0.971	-1.170	0.046	-1.070	-31.77	74.87	0.423

E_{pa} and E_{pc} are the electrode potentials of the anode and the cathode, respectively. $E_{1/2}$ is the half-wave potential.

$E_{1/2}=0.5(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})$, $\Delta E=E_{\text{pa}}-E_{\text{pc}}$. I_{pa} and I_{pc} are the oxidation and reduction peak currents, respectively.

图3 H_2L^1 (a)、 NiL^1 (b) 和 CuL^1 (c) 的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammogram curves of H_2L^1 (a), NiL^1 (b), and CuL^1 (c)

而在未引入甲氧基的 Salen 型 Ni 配合物中并未出现,²⁹ 这可能是由于 NiL^1 中的强供电子基团— OCH_3 的引入稳定了高氧化态 Ni(III). 在 0.395 和 -1.375 V 出现的一对峰归属为 Ni(II)/Ni(I), 这个过程的可逆性很差, 这两个阶段的氧化还原过程均应为单电子的氧化还原过程. CuL^1 的循环伏安曲线中出现了两对氧化还原峰, 在 -0.971 和 -1.17 V 出现的氧化还原峰归属为 Cu(II)/Cu(I) 的氧化还原反应产生, 这个过程应为准可逆的单电子氧化还原过程.

3.3.2 H_2L^2 、 CuL^2 、 NiL^2 体系

H_2L^2 配体及其相应金属配合物的电化学数据列于表4中,各化合物的循环伏安曲线见图4.

在 H_2L^2 的循环伏安曲线中, — NO_2 的还原峰位于 -0.979 V 处, 而 — $\text{CH}=\text{N}$ —亚胺的氧化峰在 0.451 V 处, 峰位较 H_2L^1 的第一步氧化峰的位置向更负的方向移动. 这是由于 — NO_2 是一个强的吸电子基团, 其使 — $\text{CH}=\text{N}$ —亚胺基的电子云密度下降, 从而更易被氧化. 金属配合物 ML^2 的循环伏安曲线与 ML^1 相比, 氧化还原过程很相似, 但可逆性比较差, 这可能与引入的两个吸电子基团有关.³⁰⁻³²

3.4 荧光性质

所测样品均以 DMF 为溶剂, 配制浓度为 $(2.000\pm0.020)\times10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 测试条件为: 样品池为 $1\text{ cm}\times1\text{ cm}\times4\text{ cm}$ 石英池, 配体及配合物的激发狭缝及发射狭缝均为 10 nm. 扫描速率为 $600\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. 各样品均在室温下、在各自激发波长下扫描其荧光发射光谱, 谱图见图5.

在激发波长为 380 nm 光的激发下, H_2L^1 配体在 512 nm 处出现一个很强的峰, 这是由于 H_2L^1 结构体系的共轭程度很高, 且该配体中引入的四个甲氧基取代基为给电子基团, 从而使得荧光增强. 而 H_2L^2 配体由于引入了两个强的吸电子基团 — NO_2 , 其在 476 nm 处出现的峰相对较弱, 与 H_2L^1 配体相比, 其

表4 H_2L^2 配体及其配合物 ML^1 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$)的电化学数据(vs Ag/Ag^+)

Table 4 Electrochemistry data (vs Ag/Ag^+) of H_2L^2 and ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$)

	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^2	0.451	—	—	—	-33.5	—	—
	—	-0.979	—	—	—	86.9	—
NiL^2	1.120	—	—	—	-65.1	—	—
	0.251	-0.570	0.821	-0.160	-13.1	25.5	0.514
	-0.909	-1.060	0.097	-0.980	-33.5	68.1	0.492
CuL^2	0.709	0.379	0.330	0.544	-49.9	23.5	2.120
	-0.019	-0.584	0.565	-0.302	-14.4	46.3	0.311

图4 H_2L^2 (a)、 NiL^2 (b)和 CuL^2 (c)的循环伏安曲线Fig.4 Cyclic voltammogram curves of H_2L^2 (a), NiL^2 (b), and CuL^2 (c) 图5 H_2L^1 、 H_2L^2 及 ML^1 、 ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)的荧光光谱图Fig.5 Fluorescence spectra of H_2L^1 , H_2L^2 , and ML^1 , ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

最大吸收波长蓝移。从图5的荧光光谱图中可以看出, $\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{OAc})_2$ 及 ZnL^2 配合物所产生峰的荧光强度均比相应配体的高。 Zn 配合物的荧光强度增加主要是由两方面原因导致的:一方面, 锌离子与配体的配位增加了分子结构的刚性从而使荧光增强; 另一方面, Zn^{2+} 的 d 电子为全充满的 d^{10} 状态, 具有较稳定结构, 所以 Zn 配合物荧光强度较配体的更强。^{33,34}而配合物 NiL^1 、 CuL^1 、 NiL^2 及 CuL^2 均未发现荧光效应, 这是由于 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 都有空的 d 轨道, 配体电子从激发态到基态跃迁的能量可能转到金属离子的 $d-d$ 跃迁, 能量被消耗, 发生荧光猝灭。

4 结论

研究表明, 配体 H_2L^2 由于强吸电子取代基 $-\text{NO}_2$ 的存在, 与 H_2L^1 配体相比, 其荧光光谱发射峰发生明显蓝移, ^1H NMR中化学位移均向低场移动。相对于配体, 中心金属离子的配位增强了金属配合物的共轭程度, 使其化学位移均向低场移动, 紫外-可见吸收光谱中吸收带发生蓝移。对配体及其配合物荧光性质的对比研究发现, 与配体相比较, 锌离子的配位致使配合物的荧光强度增强, 而镍和铜离

子的嵌入则使得配合物 ML^1 、 ML^2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$)荧光猝灭。电化学性质研究表明, 铜、镍配合物的氧化还原过程为单电子氧化还原过程。

References

- (1) Zhang, W.; Iocbach, J. L.; Wilsom, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- (2) Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345.
- (3) Hasegawa, Y.; Saitou, S.; Nagaoka, D.; Yajima, H.; Kanesato, M. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *451*, 320.
- (4) Yao, K. M.; Zhou, W.; Lu, G. *Acta Chimica Sinica* **2000**, *58*, 1275. [姚克敏, 周文, 鲁桂. 化学学报, **2000**, *58*, 1275.]
- (5) Mulliez, E.; Fontecave, M. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *185*, 775.
- (6) Rajamanickam, V.; Mookandi, K.; Venkatesan, S.; Balachandran, U. N. *Biochimica et Biophysica Acta* **2000**, *1475*, 157.
- (7) Inouye, M.; Takahashi, K.; Nakazumi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 341.
- (8) Yuan, R. J.; Ruan, W. J.; Zhu, B. X.; Cao, X. H.; Zhu, Z. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, *21*, 139. [袁瑞娟, 阮文娟, 朱必学, 曹小辉, 朱志昂. 物理化学学报, **2005**, *21*, 139.]
- (9) Guo, L. Q.; Shi, X. L.; Ruan, W. J.; Zhang, X. H.; Zhu, Z. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1195. [郭莉芹, 史秀丽, 阮文

- 娟, 张晓红, 朱志昂. 物理化学学报, **2010**, 26, 1195.]
- (10) Staninski, K.; Lis, S. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 451, 81.
- (11) Srinivasan, K.; Michaud, P.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2309.
- (12) Burrow, C. E.; Burchell, T. J.; Lin, P. H.; Habib, F.; Wemsdorfer, W.; Clerac, R.; Murugesu, M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8051.
- (13) Chen, H.; Rhodes, J. J. *J. Mol. Med.* **1996**, 74, 497.
- (14) Canali, L.; Sherington, D. C. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85.
- (15) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410.
- (16) Jin, C.; Jia, Y. J.; Wang, B. J.; Fan, B. B.; Ma, J. H.; Li, R. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, 22, 947. [晋 春, 贾银娟, 王宝俊, 范彬彬, 马静红, 李瑞丰. 物理化学学报, **2006**, 22, 947.]
- (17) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed.; Chemical Laboratory Press: Beijing, 1987; p 126; translated by Shi, Y. [Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. 实验室化学药品的提纯方法, 第二版. 时雨 译. 北京: 化学工业出版社, 1987: 126.]
- (18) Leire, S. F.; Jordi, B. B. *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 846.
- (19) Li, J. Y.; Guo, L. Q.; Ruan, W. J.; Zhu, Z. A. *Chin. J. Chem.* **2010**, 28, 938.
- (20) Sacconi, L.; Ciampolini, M.; Maggio, F.; Cavasino, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3246.
- (21) Carlin, R. L. *Transition Metal Chemistry*; Marcel Dekker: New York. 1965; p 239.
- (22) Tas, E.; Aslanoglu, M.; Kilic, A.; Kara, Z. *J. Coord. Chem.* **2006**, 59, 861.
- (23) Odabasoglu, M.; Arslan, F.; Olmez, H.; Buyukgungor, O. *Dyes Pigment* **2007**, 75, 507.
- (24) Chen, Z.; Wu, Y.; Gu, D.; Gan, F. *Spectrochim. Acta A* **2007**, 68, 918.
- (25) Chen, Z.; Huang, F.; Wu, Y.; Gu, D.; Gan, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9 (1), 21.
- (26) Kasumov, V. T. *Spectrochim. Acta A* **2003**, 57, 1649.
- (27) Zanello, P.; Cinquantini, A. *Transit. Met. Chem.* **1985**, 10, 370.
- (28) He, F. C.; Zhu, Z. H. *Structural Chemistry*; People's Education Press: Beijing, 1979. [何福城, 朱正和. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979.]
- (29) Guo, L. Q. Synthesis, Characterization and Properties of Novel Asymmetrical and Symmetrical Salen Complexes. MS. Dissertation, Nankai University, Tianjin, 2010. [郭莉芹. 对称及不对称 Salen 配合物的合成、表征及性质研究[D]. 天津: 南开大学, 2010.]
- (30) Zanello, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A.; Mazzocchin, G. A. *Transit. Met. Chem.* **1984**, 9, 176.
- (31) Kapturkiewicz, A.; Behr, B. *Inorganica Chimica Acta* **1983**, 69, 247.
- (32) Shi, X. L.; Zang, N.; Zhang, Y.; Duan, R.; Liu, M.; Ruan, W. J.; Zhu, Z. A. *Acta Chimica Sinica* **2008**, 66, 930. [史秀丽, 臧 娜, 张 炎, 段 苒, 刘 美, 阮文娟, 朱志昂. 化学学报, **2008**, 66, 930.]
- (33) Kadarkaraisamy, M.; Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 779.
- (34) Eltayeba, N. E.; Teoha, S. G.; Kusrinib, E.; Adnana, R.; Fun, H. K. *Spectrochimica Acta* **2010**, 75, 453.