

[NEt₄][Mn(salophen)(H₂O)₂]₂[Fe(CN)₆]·H₂O·CH₃OH 超分子化合物的合成和结构

李淑妮^a 李 君^a 唐宗薰^{a*} 周忠远^b

(^a 西北大学化学系 西安 710069)

(^b 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘要 室温下将 [NEt₄]₃[Fe(CN)₆] 和 [Mn(salophen)(H₂O)(CH₃OH)]ClO₄ 反应,得到了超分子化合物 [NEt₄][Mn(salophen)(H₂O)₂]₂[Fe(CN)₆]·H₂O·CH₃OH (salophenH₂ = 双水杨醛缩邻苯二胺),并对其进行了晶体结构测定.结果表明,该晶体属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$,晶胞参数 $a = 1.2150(4)$ nm, $b = 1.4834(6)$ nm, $c = 1.6625(6)$ nm, $\alpha = 81.896(7)^\circ$, $\beta = 76.980(8)^\circ$, $\gamma = 81.120(6)^\circ$, $V = 2.872(2)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.388$ g·cm⁻³.晶体的各部分间以氢键连接成网状超分子体系.

关键词 超分子化合物, 氢键, 合成, 晶体结构

Synthesis and the Network Structure of the Supramolecular Compound [NEt₄][Mn(salophen)(H₂O)₂]₂[Fe(CN)₆]·H₂O·CH₃OH

LI Shu - Ni^a LI Jun^a TANG Zong - Xun^{a*} ZHOU Zhong - Yuan^b

(^a Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069)

(^b Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041)

Abstract The supramolecular compound [NEt₄][Mn(salophen)(H₂O)₂]₂[Fe(CN)₆]·H₂O·CH₃OH [salophenH₂ = *N,N*-bis(salicylidene)-1,2-diaminobenzene] was synthesized by reacting [NEt₄]₃[Fe(CN)₆] with [Mn(salophen)(CH₃OH)(H₂O)]ClO₄ at room temperature. Its structure was determined by X-ray analysis. The crystal belongs to triclinic system, space group $P\bar{1}$, with unit cell dimensions $a = 1.2150(4)$ nm, $b = 1.4834(6)$ nm, $c = 1.6625(6)$ nm, $\alpha = 81.896(7)^\circ$, $\beta = 76.980(8)^\circ$, $\gamma = 81.120(6)^\circ$, $V = 2.872(2)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.388$ g·cm⁻³. The network structure of the supramolecule is attributed to the hydrogen bonding in the compound. The results of thermal analysis, IR, UV-vis can also be explained by the structure data.

keywords synthesis, hydrogen-bonding, supramolecular compound, crystal structure

普鲁士蓝类配合物的研究在近些年相当活跃^[1,2],主要缘于该类配合物结构中氰根桥的特殊

作用. Matsumoto 等以 Mn() 席夫碱配合物为单元,与 A₃[M(CN)₆] (A = NEt₄⁺, K⁺; M = Fe³⁺, Mn³⁺,

* E-mail: tzxtq@sohu.com

收稿日期: 2000-04-17, 修回日期: 2000-07-03, 定稿日期: 2000-09-01, 陕西省自然科学基金资助课题

(Received April 17, 2000. Revised July 3, 2000. Accepted September 1, 2000.)

Co^{3+} , Cr^{3+} 等) 反应, 得到了一系列以氰根桥联的新型分子基磁性化合物^[3~6]. 为了研究席夫碱配体的空间位阻对化合物结构的影响, 作者选用了双水杨醛缩邻苯二胺席夫碱作为配体合成了标题化合物. 由于双水杨醛缩邻苯二胺席夫碱是一个具有刚性且空间位阻较大的共轭体系, 所以得到的化合物的结构与用其他席夫碱所得化合物的结构不同, 它是一个以氢键连接而成的超分子化合物.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲醇、乙醇、乙醚、乙腈、高氯酸、四乙基溴化铵、水杨醛、铁氰化钾、邻苯二胺均为分析纯, 碳酸锰(化学纯), NEt_4ClO_4 (自制), $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (自制).

NETZSCH STA449C 热分析仪, PE - 2400 型 C, H, N 元素分析仪, TAS - 986 型原子吸收光谱仪, EQUINOX - 55 型红外光谱仪 (KBr 压片), UV - 1100 型紫外 - 可见分光光度计, Siemens P4 四圆衍射仪.

1.2 制备

配体 $\text{salophenH}_2[\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{OH})_2]$ 的合成: 将邻苯二胺 (1.1 g, 10 mmol) 的无水乙醇溶液在搅拌加热下滴加到水杨醛 (2.4 g, 20 mmol) 的无水乙醇溶液中, 回流, 有桔黄色沉淀生成. 冷却, 抽滤, 得粗产品. 在无水乙醇中重结晶. 元素分析结果 (%): C 75.70, H 5.27, N 8.72 [计算值 (%): C 75.95, H 5.06, N 8.86].

$[\text{NEt}_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1) 的合成: 参考文献 [7], 将 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1.0 g, 3 mmol) 和 NEt_4ClO_4 (2.1 g, 9 mmol) 混合, 加入适量甲醇, 在 N_2 气氛下搅拌 24 h, 得亮黄色溶液. 过滤, 滤液放置, 待溶剂挥发近干时, 加入少量乙醚, 得到黄色微晶. 用乙腈重结晶. 元素分析结果 (%): C 58.98, H 9.15, N 20.47, Fe 8.83 [计算值 (%): C 59.80, H 9.97, N 20.93, Fe 9.30].

$[\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{ClO}_4$ (2) 的合成: 参考文献 [8], 往 1.6 g (5 mmol) 配体 salophenH_2 中加入适量甲醇, 搅拌下加入 0.2 g (5 mmol) NaOH, 使配体全部溶解, 随后慢慢加入 1.8 g (5 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶液变为深棕色, 继续敞口搅拌 2 h. 过滤, 滤液放置几天后即得到深棕色晶体. 元素分析结果 (%): C 47.84, H 3.84, N 4.96, Mn 10.34 [计算值 (%): C 48.41, H 3.86, N 5.38, Mn 10.61].

$[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (3) 的合成: 将 $[\text{NEt}_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.8 g, 1.3

mmol 和 $[\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{ClO}_4$ (0.7 g, 1.3 mmol) 分别溶于适量甲醇中. 两液混合, 溶液变为红棕色. 搅拌 10 min 后过滤, 滤液于暗处放置, 得片状晶体. 控制溶剂挥发速率制得 $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}(\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{N}_{11}\text{FeMn}_2\text{O}_{10})$ 单晶. 元素分析结果 (%): C 54.34, H 5.26, N 12.25, Mn 9.01, Fe 4.92 [计算值 (%): C 54.87, H 5.15, N 12.80, Mn 9.14, Fe 4.57].

2 结果与分析

2.1 晶体结构分析与描述

将尺寸为 0.12 mm × 0.10 mm × 0.02 mm 的晶体 3 置于 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上, 用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}(\lambda = 0.071073 \text{ nm})$ 射线作为入射射线, 用 Bruker XSCANS 程序测定. 在 2° 27.5 范围内, 以 ω 扫描方式收集衍射强度数据共 12132 个, 其中独立衍射点 11907 个 ($R_{\text{int}} = 0.0820$), $I > 2(I)$ 的可观测点是 11856 个. 数据经 LP 因子和经验吸收因子校正. 晶体结构由直接法解出. 全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正, 全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经全矩阵最小二乘法修正至收敛, 最终偏离因子 $R = 0.0740$. 差电子密度最大和最小值分别为 715 和 -347 e/nm^3 . 用 Bruker SHELXTL 程序系统进行计算. 化合物 3 的部分原子坐标及热参数列于表 1, 相关原子间的键长和键角见表 2. 其分子结构见图 1, 晶胞图见图 2.

晶体结构分析表明, 该晶体属三斜晶系, 空间群 $P1$, 晶胞参数 $a = 1.2150(4) \text{ nm}$, $b = 1.4834(6) \text{ nm}$, $c = 1.6625(6) \text{ nm}$, $\alpha = 81.896(7)^\circ$, $\beta = 76.980(8)^\circ$, $\gamma = 81.120(6)^\circ$, $V = 2.872(2) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.388 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1250$.

由图 1 可见, 该化合物由四部分所组成: $[\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \dots \text{OH}_2$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \dots \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 和平衡阳离子 NEt_4^+ . 在 $[\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \dots \text{OH}_2$ 部分中, 两个配位水分别以氢键与游离水和 $\text{N}=\text{C}$ 相连; 而在 $[\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 中, 配位水以氢键直接与 $\text{N}=\text{C}$ 结合. 两个含锰单元将 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \dots \text{CH}_3\text{OH}$ 夹在其间. 该化合物与同类物质^[3~6]相比有很大的差别, 几个部分间未能以氰根桥相互连接成链, 而是以氢键连接成为一复杂的超分子化合物. 这可能是由于化合物中的双水杨醛缩邻苯二胺席夫碱配体是一个

具有刚性且空间位阻较大的共轭体系的缘故. 由图 1 可见到,含锰单元和含铁单元中的中心金属离子均处于八面体配位环境之中. 两个 $[\text{Mn}(\text{salophen})-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 部分因为 Mn^{3+} 的 d^4 电子构型而发生 Jahn - Teller 扭曲,所以两者均呈拉长八面体结构. 其中,平面位置由席夫碱的 N_2O_2 所占据,轴向位置由两个水分子的 O 占据. 这可由 Mn 与相应原子间的键长数据得到说明: $\text{Mn}(1)-\text{O}(2\text{W})=0.2325(3)$ nm, $\text{Mn}(1)-\text{O}(1\text{W})=0.2296(3)$ nm, $\text{Mn}(1)-\text{O}(1)=0.1872(3)$ nm, $\text{Mn}(1)-\text{O}(2)=0.1845(3)$ nm, $\text{Mn}(1)-\text{N}(1)=0.1989(3)$ nm, $\text{Mn}(1)-\text{N}(2)=0.1976(4)$ nm. 轴向上的 $\text{O}-\text{Mn}-\text{O}$ 角度并不是 180° , $\text{O}(1\text{W})-\text{Mn}(1)-\text{O}(2\text{W})$ 是 $174.17(10)^\circ$,

$\text{O}(3\text{W})-\text{Mn}(2)-\text{O}(4\text{W})$ 是 $177.16(11)^\circ$; 对于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 部分来说, $\text{Fe}-\text{C}$ 键长差别也较大: 以氢键与含 Mn 单元相互作用的 $\text{Fe}-\text{C}$ 距离比没有氢键相连的大得多 [$\text{Fe}(1)-\text{C}(41,42,46)$ 平均是 0.1948 nm, $\text{Fe}(1)-\text{C}(43,44)$ 平均是 0.1913 nm,而 $\text{Fe}-\text{C}(45)$ 却只有 0.1886 nm]. 对 $\text{N}-\text{C}-\text{Fe}$ 键角来说,有 $\text{N}(5)-\text{C}(41)-\text{Fe}(1)=173.9(4)^\circ$ 和 $\text{N}(9)-\text{C}(44)-\text{Fe}(1)=173.8(4)^\circ$,而 $\text{N}(6,7,8,10)-\text{C}-\text{Fe}(1)$ 平均为 178.4° . 结合图 1 可知, $\text{N}-\text{C}-\text{Fe}$ 键角扭曲较大的正好是 $\text{C}=\text{N}$ 都以氢键与含 Mn 单元相连的情况,且 $\text{C}=\text{N}$ 处于对位 [$\text{N}(5)$ 与 $\text{N}(9)$, $\text{N}(6)$ 与 $\text{N}(7)$ 和 $\text{N}(8)$ 与 $\text{N}(10)$ 为对位上原子]. 这说明氢键对化合物结构的影响较大.

表 1 化合物 $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ 的部分原子坐标和热参数

Table 1 Atomic coordinates and thermal parameters for compound $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

atom	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	0.8361(1)	- 0.1020(1)	0.0660(1)	0.0473(1)
O(1)	0.9595(2)	- 0.1385(2)	- 0.0164(2)	0.0507(10)
O(1W)	0.8146(3)	- 0.2496(2)	0.1322(3)	0.0930(2)
O(2W)	0.8389(2)	0.0478(2)	0.0077(2)	0.0536(11)
O(2)	0.9314(2)	- 0.0833(2)	0.1329(2)	0.0581(11)
N(1)	0.7245(2)	- 0.1235(2)	0.0023(2)	0.0457(12)
N(2)	0.6986(2)	- 0.0587(2)	0.1461(2)	0.0410(12)
Mn(2)	0.1812(5)	0.5618(4)	0.5089(5)	0.0454(2)
O(3W)	0.2398(3)	0.6022(3)	0.6174(3)	0.0950(2)
O(4W)	0.1309(2)	0.5224(2)	0.3956(2)	0.0564(11)
O(3)	0.1388(2)	0.4534(2)	0.5704(2)	0.0596(11)
O(4)	0.0355(2)	0.6185(2)	0.5463(2)	0.0479(10)
N(3)	0.3368(3)	0.5094(2)	0.4603(2)	0.0446(12)
N(4)	0.2383(2)	0.6738(2)	0.4428(2)	0.0408(12)
Fe(1)	- 0.5047(5)	0.7074(4)	0.78832(4)	0.0418(2)
C(41)	- 0.5829(3)	0.7249(3)	0.6963(3)	0.0590(2)
C(42)	- 0.3814(3)	0.6319(3)	0.7260(3)	0.0450(15)
C(43)	- 0.5871(3)	0.6036(3)	0.8315(3)	0.0440(15)
C(44)	- 0.4226(3)	0.6859(3)	0.8764(3)	0.0480(2)
C(45)	- 0.6160(3)	0.7812(3)	0.8547(3)	0.0427(15)
C(46)	- 0.4304(3)	0.8178(3)	0.7401(3)	0.0480(2)
N(5)	- 0.6214(3)	0.7299(3)	0.6385(3)	0.0770(2)
N(6)	- 0.3102(3)	0.5876(2)	0.6914(2)	0.0544(13)
N(7)	- 0.6382(3)	0.5401(3)	0.8572(3)	0.0700(2)
N(8)	- 0.3734(3)	0.6721(3)	0.9291(3)	0.0596(14)
N(9)	- 0.6784(3)	0.8258(2)	0.9009(2)	0.0561(14)
N(10)	- 0.3884(3)	0.8846(2)	0.7153(3)	0.0730(2)

表 2 化合物 $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的部分键长 (nm) 和键角 (°)Table 2 Selected bond lengths and bond angles for compound $[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{salophen})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

atom	distance	atom	distances	atom	distance
Mn(1) —O(2)	0.1845(3)	Mn(1) —O(1)	0.1872(3)	Mn(1) —N(1)	0.1976(4)
Mn(1) —N(2)	0.1989(3)	Mn(1) —O(2w)	0.2296(3)	Mn(1) —O(1w)	0.2325(3)
Mn(2) —O(3)	0.1843(3)	Mn(2) —O(4)	0.1877(2)	Mn(2) —N(4)	0.1966(3)
Mn(2) —N(3)	0.1992(3)	Mn(2) —O(3w)	0.2260(5)	Mn(2) —O(4w)	0.2276(4)
Fe(1) —C(45)	0.1886(4)	Fe(1) —C(43)	0.1904(4)	Fe(1) —C(46)	0.1949(4)
Fe(1) —C(44)	0.1922(5)	Fe(1) —C(41)	0.1947(6)	Fe(1) —C(42)	0.1949(4)
C(41) —N(5)	0.1150(7)	C(42) —N(6)	0.1121(5)	C(44) —N(9)	0.1150(6)
C(43) —N(8)	0.1167(5)	C(45) —N(7)	0.1168(5)	C(46) —N(10)	0.1150(5)
atom	angle	atom	angle	atom	angle
O(2) —Mn(1) —O(1)	91.40(13)	O(2) —Mn(1) —N(1)	175.44(14)		
O(1) —Mn(1) —N(1)	92.74(14)	O(2) —Mn(1) —N(2)	92.47(14)		
O(1) —Mn(1) —N(2)	175.3(2)	N(1) —Mn(1) —N(2)	83.5(2)		
O(2) —Mn(1) —O(2w)	90.62(12)	O(1) —Mn(1) —O(2w)	91.64(11)		
N(1) —Mn(1) —O(2w)	91.15(12)	N(2) —Mn(1) —O(2w)	85.72(11)		
O(2) —Mn(1) —O(1w)	91.03(14)	O(1) —Mn(1) —O(1w)	83.91(12)		
N(1) —Mn(1) —O(1w)	86.80(14)	N(2) —Mn(1) —O(1w)	88.62(12)		
O(2w) —Mn(1) —O(1w)	174.17(10)	O(3) —Mn(2) —O(4)	90.23(12)		
O(3) —Mn(2) —N(4)	175.72(13)	O(4) —Mn(2) —N(4)	93.85(12)		
O(3) —Mn(2) —N(3)	94.13(12)	O(4) —Mn(2) —N(3)	175.04(14)		
N(4) —Mn(2) —N(3)	81.85(12)	O(3) —Mn(2) —O(3w)	90.4(2)		
O(4) —Mn(2) —O(3w)	90.61(14)	N(4) —Mn(2) —O(3w)	88.3(2)		
N(3) —Mn(2) —O(3w)	91.7(2)	O(3) —Mn(2) —O(4w)	91.31(13)		
O(4) —Mn(2) —O(4w)	91.68(12)	N(4) —Mn(2) —O(4w)	89.88(14)		
N(3) —Mn(2) —O(4w)	85.87(13)	O(3w) —Mn(2) —O(4w)	177.16(11)		
C(45) —Fe(1) —C(43)	90.3(2)	C(45) —Fe(1) —C(44)	88.7(2)		
C(43) —Fe(1) —C(44)	91.9(2)	C(44) —Fe(1) —C(46)	87.(2)		
C(43) —Fe(1) —C(46)	175.5(2)	C(45) —Fe(1) —C(46)	92.1(2)		
C(45) —Fe(1) —C(41)	94.0(2)	C(45) —Fe(1) —C(41)	87.7(2)		
C(44) —Fe(1) —C(41)	177.3(2)	C(46) —Fe(1) —C(41)	88.3(2)		
C(45) —Fe(1) —C(42)	175.2(2)	C(43) —Fe(1) —C(42)	91.1(2)		
C(44) —Fe(1) —C(42)	86.6(2)	C(46) —Fe(1) —C(42)	91.1(2)		
C(41) —Fe(1) —C(42)	90.7(2)	N(5) —C(41) —Fe(1)	173.9(4)		
N(6) —C(42) —Fe(1)	178.9(4)	N(7) —C(45) —Fe(1)	179.3(4)		
N(8) —C(43) —Fe(1)	179.2(5)	N(9) —C(44) —Fe(1)	173.8(4)		
N(10) —C(46) —Fe(1)	176.4(4)				
Hydrogen bonding distance					
O(1w) ..O(5w)	0.2636	O(2w) ..N(9)	0.2867		
O(3w) ..N(5)	0.2788	O(4w) ..N(6)	0.2811		
O(5w) ..N(8)	0.2835	O(5) ..N(10)	0.2845		

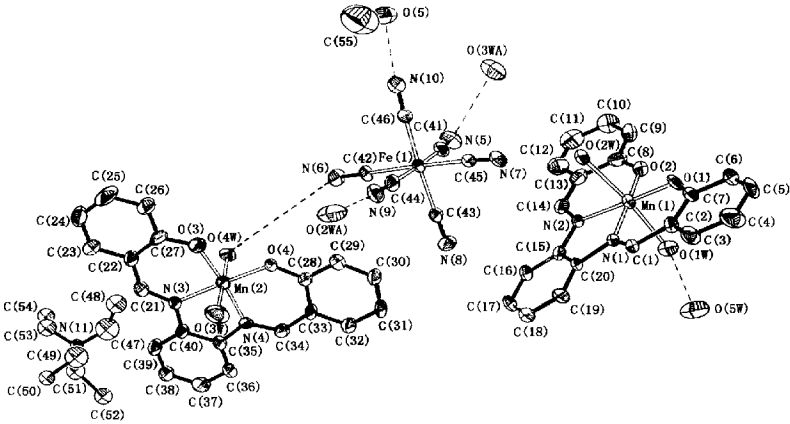


图 1 化合物 $[NEt_4][Mn(salophen)(H_2O)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of compound $[NEt_4][Mn(salophen)(H_2O)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$

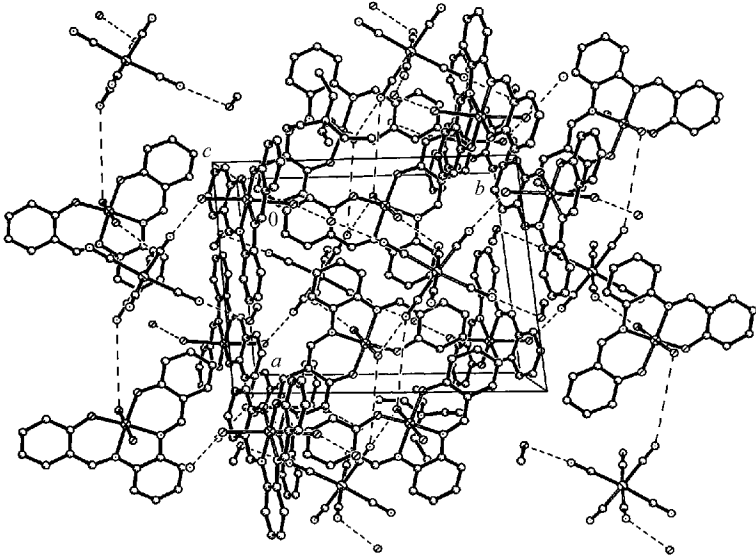


图 2 超分子化合物 $[NEt_4][Mn(salophen)(H_2O)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ 的晶胞图

Fig. 2 Crystal packing of the supramolecular compound $[NEt_4][Mn(salophen)(H_2O)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$

由图 2 可以看出,在一个晶胞中含有两个结构单元.在这个被氢键连接起来的超分子三维网状结构中, $Fe(CN)_6^{3-}$ 的三个 $C=N$ 基团以 $C=N \cdots H_2O - Mn$ 的形式与含 Mn 单元相连,一个 $C=N$ 基团以 $C=N \cdots H_2O \cdots OH_2 - Mn$ 的方式连接,另一个 $C=N$ 基团以 $C=N \cdots CH_3OH$ 的形式存在,还有一个 $C=N$ 不与其它部分发生作用. NEt_4^+ 作为平衡离子存在于晶格中.由表 1 数据可以看出,超分子化合物中的氢键因其连接的原子的差异使其键长范围从 0.2636 nm 到 0.2867 nm.

2.2 热分析

在 50 ~ 250 的温度范围内、在 N_2 气氛下以 3 / min 的升温速率对标题超分子化合物 $[NEt_4][Mn(salophen)(H_2O)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ 进行了热分析研究,其热分析曲线见图 3.

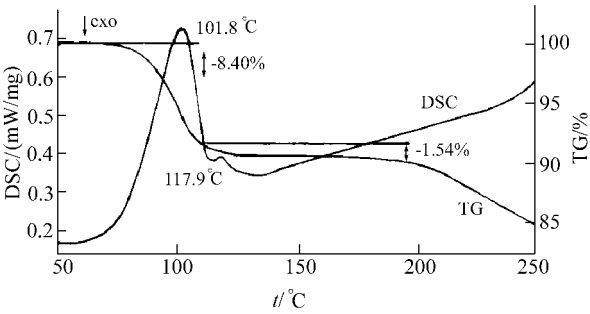
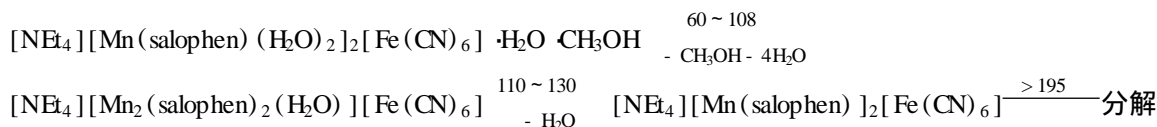


图 3 标题化合物 $[NEt_4][Mn(salophen)(H_2O)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ 的 TG- DSC 曲线

Fig. 3 The TG- DSC curve of compound $[NEt_4][Mn(salophen)(H_2O)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$

从图中 DSC 和 TG 曲线可以看出, 该化合物在低于 190 °C 的总失重率为 9.94 %, 对应分子中的晶化溶剂分子和所有的配位水分子. 失重分两步进行, 相应的吸热峰峰温分别为 101.8 °C 和 117.9 °C, 对应的失重为 8.40 % 和 1.54 %, 但前后两次失重并没有

明显分开. 由于氢键在化合物中的影响, 使得配位水与溶剂水和甲醇几乎同时脱去. 在 DSC 线上, 两个吸热峰的峰温差别只有 16 °C, 所以失重过程几乎连续进行. 这可以从化合物的结构得到解释. 其热分解过程如下:



2.3 红外分析

相关化合物的红外光谱数据列于表 3. C≡N 的伸缩振动吸收从 1 中的 2112 cm^{-1} (与文献[7]相符) 移到超分子化合物 3 的 2107 cm^{-1} . C—N 伸缩振动频率从配体 salophenH₂ 的 1620 cm^{-1} 分别位移至锰单核化合物 2 和超分子化合物 3 中的 1608 和 1604 cm^{-1} . 此外, 2 和 3 分别在 460 和 445 cm^{-1} 处出现了 Mn—O 的伸缩振动吸收. 在 2 中游离 ClO_4^- 的伸缩振动位于 623 cm^{-1} , 而在 3 中并未出现此峰, 所以, 超分子化合物中的平衡离子没有 ClO_4^- . 从羟基的伸缩振动特征频率来看, 超分子化合物中应该有 H_2O 或 CH_3OH 存在.

2.4 紫外 - 可见分析

以甲醇为溶剂, 测定了化合物 3 及两个反应物 (1, 2) (浓度约为 $9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) 的紫外 - 可见光谱, 如图 4 所示. 结果发现, 1 在可见区吸收很小, 3 的图谱与 2 相似, 并未出现新的吸收峰. 这也证明了在标题化合物中, 各组成单元间只是以静电引力相互连接, 而不是文献中的氰根桥联结构. 3 和 2 都在 420 nm 附近出现一强度较大的宽吸收峰, 参照文献[9], 可指派为金属锰与其配位原子的 d - π^* 电荷迁移光谱. 另外, 在 $550 \sim 600 \text{ nm}$ 范围出现了不太明显的弱吸收, 这是 Mn(II) 的 d - d 跃迁光谱.

表 3 相关化合物的红外分析结果

Table 3 IR data for the related compound

化合物	C≡N / cm^{-1}	C—N / cm^{-1}	OH / cm^{-1}	Mn—O / cm^{-1}
SalophenH ₂	1620	—	3430	—
2	1608	—	~3450	460
3	1604	2107	3466	445
1	—	2112	—	—

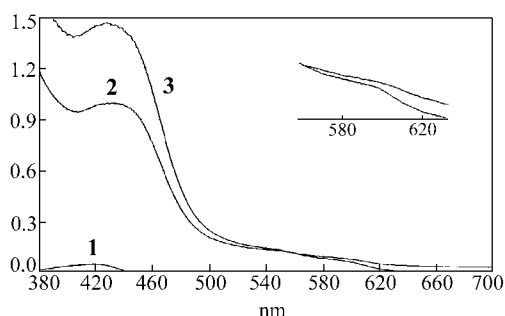


图 4 相关化合物的 UV - vis 图谱

Fig. 4 UV - vis spectrum of the related compound

References

- 1 Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, 272, 704.
- 2 Entley, W. R.; Grolami, G. S. *Science* **1995**, 268, 397.
- 3 Ohba, M.; Okawa, H.; Fukita, N.; Hashimoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1011.
- 4 Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C.; Miyasaka, H.; Matsumoto, N. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5964.
- 5 Miyasaka, H.; Ieda, H.; Matsumoto, N.; Re, N.; Crescenzi, R.; Floriani, C. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 255.
- 6 Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 981.
- 7 M. ascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 245.
- 8 Li J.; Yang, S. - M.; Zhang, F. - X.; Tang, Z. - X.; Shi, Q. - Z.; Wu, Q. - J.; Huang, Z. - X. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2000**, 16, 84 (in Chinese).
- 9 Chen, K.; Chen B. - L. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1990**, 6, 397 (in Chinese).