

五氯亚硝酰合铱酸根与 二苯胺反应的研究

屈义彬*

(昆明贵金属研究所)

本文主要用分光光度法研究 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与二苯胺的反应。在6 M盐酸溶液中,生成1:1及2:1配合物,吸收峰分别在515nm及571nm,摩尔吸光系数为 2.3×10^4 及 3.8×10^4 。实验表明,新配合物是由 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 的NO⁺基在二苯胺氨基的对位发生亲电取代反应而生成。

关键词: 五氯亚硝酰合铱酸根 二苯胺

亚硝酰类配化合物的反应活性虽已引起人们重视^(1,2),但五氯亚硝酰合铱酸根 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 的反应性能研究甚少⁽²⁾。前文⁽³⁾研究了 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与二苯胺磺酸钠的反应,生成1:1配合物,后又发现它与二苯胺有相似的但更为复杂的反应。因此对后一反应的研究,将有助于弄清此类反应机理。

实 验 部 分

一、试 剂

$[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 标准溶液的制法同前文⁽³⁾,配成6 M盐酸溶液,避光保存。无色结晶二苯胺,配成6 M盐酸溶液或乙醇溶液。二苯胺磺酸钠(乙醇中重结晶),配成6 M盐酸溶液。无色结晶4,4'-二甲基二苯胺,配成乙醇溶液。其他试剂均为分析纯。

二、仪器及实验方法

(1)分光光度测定:取一定量 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 6 M盐酸溶液,于10ml容量瓶内,加入所需量的二苯胺(或二苯胺磺酸钠、4,4'-二甲基二苯胺)溶液,立即混匀,用6 M盐酸稀释至刻度,于一定时间(一般为30—60min之间)用Pye Unicam Ltd.生产的PU 8800分光光度计进行测定。

(2)配合物制备:

A. 将9 mg二苯胺溶于5 ml乙醇,与含铱20mg的 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 6 M盐酸溶液混合,抽空干燥,得2:1配合物,其中尚有NaCl及少量1:1配合物,用5 ml水溶解,通过

本文于1986年2月14日收到。1987年12月6日收到修改稿。

* 刘继升同志参加部分实验工作。

聚苯乙烯型阳离子交换树脂,用水淋洗,树脂可除 Na^+ 并对 1:1 配合物略有滞留作用。2:1 配合物先流出,用分光光度法检验并收集之。根据其中铱的含量按 $\text{K}:\text{Ir} = 2.5:1$ 加入 KCl , 抽空干燥,得 2:1 配合物的钾盐。

B. 将 20mg 二苯胺溶于 10ml 乙醇,逐滴加入含铱 15mg 的 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 6M 盐酸溶液,同时迅速搅拌,抽空干燥,所得残渣中除 1:1 配合物外,尚有 NaCl 、二苯胺及部分 2:1 配合物。将两批按同法制得的产物合并,加水 5 ml 溶解,通过塞有玻璃棉之漏斗滤除固态二苯胺,滤液按 A 的方法除 Na^+ 及溶解的二苯胺,流出液用分光光度法检验,取中间属于 1:1 配合物部分,按 $\text{K}:\text{Ir} = 3:1$ 加入 KCl , 抽空干燥,得 1:1 配合物的钾盐。

(3) 红外光谱分析:用美国 Nicolet 170—SX 付里叶转换红外光谱仪, KBr 压片法测定。

结果和讨论

一、反应产物的电子光谱及性质

在 6 M 盐酸中, $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与二苯胺反应,二苯胺过量时产生紫色, $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 过量时产生兰色,其电子光谱如图 1 所示,吸收峰分别在 515nm 及 571nm,摩尔吸光系数为 2.3×10^4 及 3.8×10^4 ,且均与二苯胺氧化产物的电子光谱不同。与抗坏血酸等还原剂作用不退色,表明可能生成两种产物,但均不是二苯胺的氧化产物。

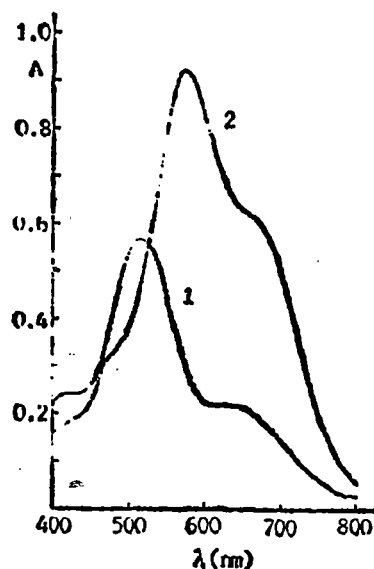


图 1 电子光谱

Fig. 1 Electronic spectra

- 1 — $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$, $2.45 \times 10^{-5} \text{ M}$, diphenylamine in excess
2 — diphenylamine, $2.45 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ in excess

在 4 M 盐酸溶液中,两种产物均不为阳离子交换树脂所吸附,而为阴离子交换树脂所吸附,吸附于阴离子交换树脂上的紫色物可被 8—12M 盐酸部分淋洗下来,兰色物可

被10—12M盐酸部分淋洗下来,在淋洗液中仍保持原有色泽;经王水破坏试剂后,测得其中铱的含量与淋洗液颜色深度略成正比,表明有色物中含铱。氯铱酸在相同酸度下与二苯胺作用,生成的紫色很快退去,通过阳离子交换树脂后的流出液中含铱达85%以上,表明经还原生成的氯亚铱酸大部分不为阳离子交换树脂所吸附。因此,我们认为 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与二苯胺生成了新的配合物。

二、配合比的测定

用连续变化法和摩尔比法测定了配合比。实验中观察到,当 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 溶液与二苯胺(D)溶液混合时,如二苯胺过量则显紫色,如 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 过量则先显紫色,片刻后转为兰色。兰色物生成后,再加入过量二苯胺,不能转变为紫色。因此在操作中应使两溶液一经接触,就充分混匀,以保证紫色物优先生成,当 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 尚有余时,兰色物才继之生成。结果如图2、3所示。紫色及兰色配合物中 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$:二苯胺分别为1:1及2:1。

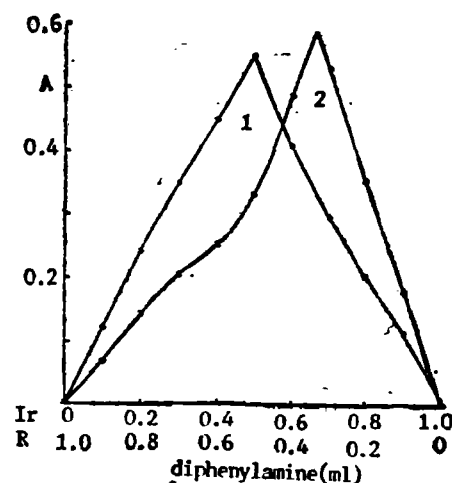


图2 连续变化法

Fig. 2 Continuous variation method

$C_{[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-} = C_D = 4.9 \times 10^{-4} \text{ M}$

1—515 nm; 2—571 nm

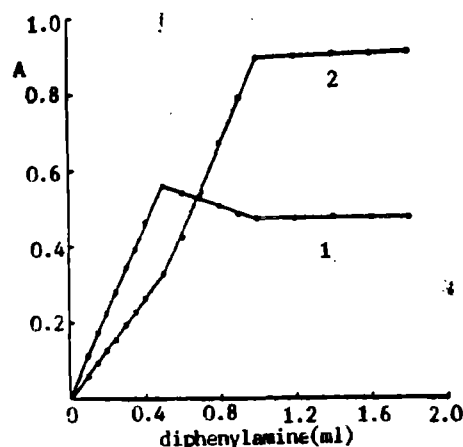


图3 摩尔比法

Fig. 3 Molar ratio method

$C_{[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-} = C_D = 4.9 \times 10^{-4} \text{ M}$,

diphenylamine, 0.5 ml; total

volume, 10 ml

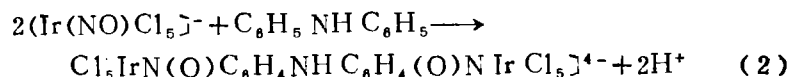
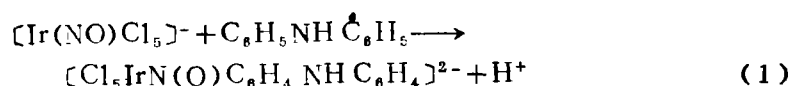
1—515 nm; 2—571 nm

三、几种二苯胺类化合物的反应活性及反应机理的探讨

在6 M盐酸溶液中, $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与过量4,4'-二甲基二苯胺作用,产生兰色,吸收峰在654nm。但此反应的速度极慢,与二苯胺(或二苯胺磺酸钠)的同类反应进行粗略比较,其反应速度约为后者的百分之一。

$[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 的 $\nu(\text{NO})$ 在 1992 cm^{-1} 〔4〕。据Bottomley〔5〕报道,亚硝酰类配合物中, $\nu(\text{NO}) > 1890 \text{ cm}^{-1}$ 时, NO^+ 的性质与游离的 NO^+ 相似,易产生亲电取代反应。在苯胺类化合物中,氨基的邻、对位是活性的,易产生亲核取代反应。当 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与过量二苯胺类试剂作用生成1:1配合物时,有空的对位和邻位的二苯胺及二苯胺磺酸

钠, 其反应速度极快; 而只有空的邻位的 4,4'-二甲基二苯胺的反应速度仅为前者的百分之一。由于邻、对位反应速度差异如此之大, 可以认为二苯胺及二苯胺磷酸钠生成 1:1 配合物时, 反应基本上在对位发生, 邻位实际上无反应。当过量 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与二苯胺类试剂作用时, 二苯胺的两个对位都是空的, 可生成 2:1 配合物, 二苯胺磷酸钠的一个对位为磷酸根占据, 只生成 1:1 配合物^[3], 表明当 1:1 对位配合物生成后, 第二个 NO^+ 的亲电取代反应只在氨基的对位发生。根据 Bowden 等^[6,7] 对钌的亚硝酰配合物 $\text{Ru}(\text{bby})_2\text{NOCl}^{2+}$ 亲电取代反应的研究, 我们推测 $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与二苯胺的反应可能按下列反应式进行:



二苯胺磷酸钠的反应与式(1)相似。

四、元素分析结果

$[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 与二苯胺生成的两种配合物溶液 (尤其是盐酸溶液) 加热不稳定, 又未找到适当的沉淀反应和萃取方法, 因而提纯困难。按本文方法制备的 2:1 配合物元素分析的结果: K, 15.7; Ir, 30.6; C, 11.33; N, 3.01; H, 1.29; Cl, 30.2。分子式为 $\text{K}_4[\text{Cl}_5\text{IrN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{N}-\text{IrCl}_5] \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的配合物计算值为: K, 15.62; Ir, 30.73; C, 11.52; N, 3.36; H, 1.21; Cl, 31.17。按本文方法制备的 1:1 配合物元素分析的结果: K, 15.1; Ir, 25.2; C, 19.30; N, 3.64; H, 1.99; Cl, 29.7。分子式为 $\text{K}_2[\text{Cl}_5\text{IrN}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的配合物计算值为: K, 15.51; Ir, 25.41; C, 19.05; N, 3.70; H, 1.87; Cl, 28.12。分析数据与理论值基本符合。

五、配合物的红外光谱

$[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ 中 $\nu(\text{NO})$ 在 1992cm^{-1} 。1:1 及 2:1 两种配合物的红外光谱中, 1992cm^{-1} 吸收峰消失, 表明确有亲电取代反应发生, 因亲电取代反应使 NO^+ 增加反键电子, $\nu(\text{NO})$ 降至 $<1600\text{cm}^{-1}$ 。但要在有机化合物的指纹区 $800-1600\text{cm}^{-1}$ 确定 $\nu(\text{NO})$ 是困难的。我们将配合物、二苯胺及对亚硝基二苯胺的红外光谱作了比较 (见图 4), 配合物的红外光谱与二苯胺有明显区别, 但与对亚硝基二苯胺有相似之处, 即 (1) 在 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 有双峰出现, (2) $\sim 1120\text{cm}^{-1}$ 有强吸收峰, (3) 在 $1300-1360\text{cm}^{-1}$ 之间有强的吸收带。据 Levisky 等^[8] 报道, 对亚硝基二苯胺的 $\nu(\text{NO})$ 在 1351cm^{-1} , 且在 $1149-1075\text{cm}^{-1}$ 之间有特别强的 C—N 振动。又据 Bowden^[7] 报道, 钌的亚硝酰配合物在 $1330-1383\text{cm}^{-1}$ 有强的吸收带, 其对亚硝基苯胺配合物在 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 及 1120cm^{-1} 有非常强的吸收带, 并提出配合物的 $\nu(\text{NO})$ 在 $1270-1340\text{cm}^{-1}$ 之间, 其中最为特征的是 $1100-1140\text{cm}^{-1}$ 之间有特别强的 C—N 振动带。我们的红外光谱结果与文献数据基本一致, 表明上述推测是合理的。

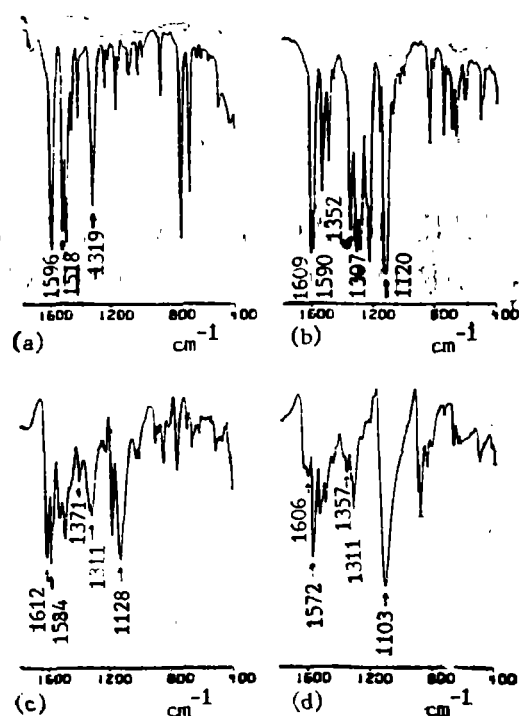


图4 红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra

- (a) diphenylamine;
 (b) *p*-nitrosodiphenylamine;
 (c) 1:1 complex of $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ and diphenylamine;
 (d) 2:1 complex of $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ and diphenylamine

致谢: 陈梅芳、周晓明、靳嘉禄同志承担红外光谱分析、廖文成同志承担钾的分析, 昆明植物研究所及云南省化工研究所承担碳、氢、氧、氮、氯的分析。

参 考 文 献

- [1] Pandey, K.K., *Coord.Chem.Rev.*, 51, 69(1983).
 [2] Bottomley, F., Clarkson, S.G., Tong, S.B., *J.Chem.Soc.Dalton*, 2344 (1974).
 [3] 屈义彬、王镜明、陈海云, 分析化学, 13, 329(1985).
 [4] 屈义彬、王镜明, 化学学报, 44, 330(1986).
 [5] Bottomley, F., *Acc.Chem.Res.*, 11, 158(1978).
 [6] Bowden, W.L., Little, W.F., Meyer, T.J., *J. Am.Chem.Soc.*, 96, 5605(1974).
 [7] Bowden, W.L., Little, W.F., Meyer, T.J., *J. Am.Chem. Soc.*, 98,

444(1976).

[8] Levisky, H., Norwitz, G., Chasan, D.E., *Applied Spectroscopy*, 22, 493(1968).

STUDY ON THE REACTION OF PENTACHLORONITROSYLIRIDATE AND DIPHENYLAMINE

Qu Yibin

(*Institute of Precious Metals, Kunming*)

The reaction of $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ and diphenylamine has been investigated by spectrophotometric method. In 6 M hydrochloric acid solution, two species were formed with molar ratio of $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-/\text{diphenylamine}$ to be 1:1 and 2:1, which give absorption maxima at 515 nm and 571 nm respectively with molar absorptivity being 2.3×10^4 and 3.8×10^4 . It is supposed that the two species are nitrosoarene complexes of iridium, which are formed by the electrophilic attack of NO^+ in $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ at the para position of amine group of diphenylamine. This is also evidenced by the results of infrared spectra.

Keywords pentachloronitrosyliridate diphenylamine