

1,1-二氰乙烯基-2,2-二硫醇盐第一过渡 系列金属配合物的研究

II. 钒(IV)和铁(III)配合物的研究

沈斐凤 耿志明* 倪亚萍

(杭州大学化学系, 杭州 310008) (南京大学) (南京师范大学)

文献^[1]中研究了1,1-二氰乙烯基-2,2-二硫醇盐(简称*i*-mnt)的Cu(II)和Ni(II)配合物。现合成出*i*-mnt的钒(IV)和铁(III)配合物, 根据钒(IV)配合物的ESR谱和铁(III)配合物的Mössbauer谱及其他光谱探讨它们的键合和结构。

关键词: 2,2-二硫醇盐 钒(IV)配合物 铁(III)配合物

实 验 部 分

一. $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{VO}(\text{i-mnt})_2$ 的合成 溶0.10g $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于10ml 热水, 加少许95%乙醇。氮气下加入含0.38g $\text{K}_2(\text{i-mnt}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.56g Bu_4NCl 的50%乙醇10ml。沉淀用水和95%乙醇洗涤后置 P_2O_5 干燥器中。产物呈黄绿色。空气中易氧化, 80℃时变黑。

二. $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Fe}(\text{i-mnt})_3$ 的合成 溶0.56g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 pH3~4 的30ml 水中, 滴加含1.67g Bu_4NCl 的甲醇溶液10ml。加热滴加含1.35g $\text{K}_2(\text{i-mnt}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的40ml 水溶液。沉淀水洗后, 甲醇中重结晶出墨绿色晶体。熔点122~124℃。

三. 测试仪器 IR-408 红外分光光度计(NaCl 压片); UV-204 紫外可见分光光度计; CTP-F 磁天平; Bruker ER-3000 ESR 谱仪(X 波段); 进口元件组装 Mössbauer 谱仪。

结 果 和 讨 论

一. 元素分析

表1 配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

Content (%) complex	C		H		N		M	
	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{VO}(\text{i-mnt})_2$	57.70	57.37	8.72	8.47	10.10	9.74	/	/
$(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Fe}(\text{i-mnt})_3$	59.51	59.03	8.97	9.21	10.47	10.19	4.61	4.64

本文于1988年4月14日收到。

* 现在江苏省农业科学院食品饲料研究所, 南京 210014。

二. 红外光谱

表 2 配体及其配合物的红外光谱

Table 2 Infrared Spectra of Ligand and Complexes

sample	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{-CH}}$	$\nu_{\text{-CN}}$	$\nu_{\text{-C-}}$	$\nu_{\text{-V-O}}$	$\nu_{\text{-C-S}}$
$\text{K}_2(i\text{-mnt}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3400	/	2200 2100	1613	/	875
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{VO}(i\text{-mnt})$	/	2950 2875	2200	/	990	880
$(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Fe}(i\text{-mnt})_3$	/	2960 2870	2200	/	/	882

VO^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物的红外光谱中 ν_{CN} 仍为 2200cm^{-1} , $\nu_{\text{-C-S}}$ 则移到 880 和 882cm^{-1} , 无 $>\text{C}<$ 的伸缩振动吸收. 表明配体仍以 S 与金属离子配位, 配位后 $>\text{C}<$ 上的电子向 $-\text{C}-\text{S}$ 迁移形成大 π 键⁽¹⁾. 钒(IV)配合物的 $\nu_{\text{-V-O}}$ 为 990cm^{-1} , 与 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 接近^(2,3).

三. 紫外可见光谱

VO^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的 $i\text{-mnt}$ 配合物的紫外可见光谱与配体几乎相同, 不像 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物那样出现 $M-L$ 电荷迁移及 $d-d$ 跃迁⁽¹⁾, 这是 $\text{V}(\text{IV})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的电荷较高所造成.

四. VO^{2+} 配合物的 ESR 谱及磁化率

室温下测出 $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{VO}(i\text{-mnt})_2$ 的摩尔磁化率为 1.69B.M. , 与 $\text{V}(\text{IV})$ 的电子构型 d^1 相符.



图1 钒(IV)配合物的 ESR 谱(110K, 以 DPPH 为标准)

Fig. 1 ESR Spectrum of $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{VO}(i\text{-mnt})_2$

从图 1 以量图法算出 $g_{11} = 1.957$, $g_{\perp} = 1.984$; $a_{11} = 162.8 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$, $a_{\perp} = 58.2 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$. 由室温下钒(IV)配合物丙酮溶液的 ESR 谱算出 $\langle g \rangle = 1.986$. $g_{\perp}$ 与 g_{11} 之差及 a_{11} 和 $a_{\perp}$ 都与 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 相近, 表明其中硫与金属的 π 键合与 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 中配体的氧与金属的 π 键合相近.

五. 铁(III)配合物的 Mössbauer 谱及磁化率

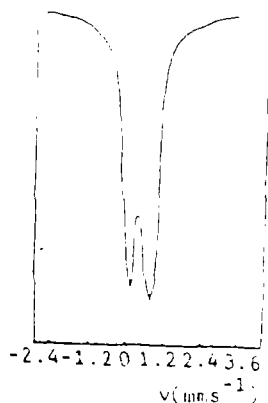
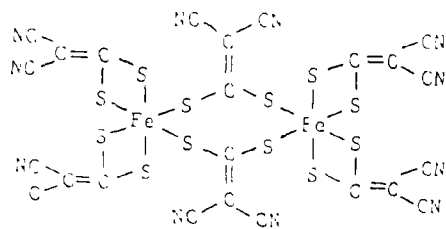


图2 铁(III)配合物的 Mössbauer 谱(298K)

Fig. 2 Mössbauer spectrum of $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Fe}(i\text{-mnt})_3$

室温下测得铁(III)配合物的摩尔磁化率为 5.99B.M. 表明 $\text{Fe}(\text{III})$ 为 $t_{2g}^3 e_g^2$. 由图 2 算出铁(III)配合物的 $I.S. = 0.317$; $Q.S. = 0.637\text{mms}^{-1}$, 由 $I.S.$ 值表明铁为 +3 价, 但比 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $I.S. (0.85\text{mms}^{-1})$ 低得多, 而接近 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} (0.4\text{mms}^{-1})$. 显示配位键具有 π 键合作用. 单核的 $[\text{Fe}(i\text{-mnt})_3]^{3+}$ 为畸变八面体, $Q.S.$ 很小. 我们的 $Q.S.$ 值则与二聚体 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 (0.5\text{mms}^{-1})$ 和

$\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(0.77\text{mm}^{-1})$ 相近。但铁(III)配合物的磁化率接近单核物,这是由于二聚体的二个铁由多原子桥基-S-C-S连接,它们之间的磁交换不明显。我们认为这个二聚体的可能结构如下:



参 考 文 献

- [1] 沈斐凤等, 无机化学学报 4, 75 (1988).
- [2] Selbin, J., *Chem. Rev.*, 65, 153 (1965).
- [3] Wiggins, R. W., et al., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1313 (1983).

RESEARCH ON THE FIRST-ROW METAL COMPLEXES CONTAINING 1,1- DICYANOETHYLENE-2,2-DITHIOLATE

II. SYNTHESSES AND SPECTRA OF Fe(III) AND V(IV) COMPLEXES

Shen Feifeng

(Chemistry Department, Hangzhou University, Hangzhou 310008)

Geng Zhiming

(Institute of Food and Feed, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, 210014)

Ni Yaping

(Nanjing Normal University, Nanjing 210024)

Fe(III) and V(IV) coordination compounds containing 1,1-cyanoethylene-2,2-dithiolate (abbr. as i-mnt) were synthesized. They were characterized by elemental analyses, magnetic susceptibilities, infrared spectra and UV-spectra measurements. Fe(III) and V(IV) complexes were researched by Mössbauer spectrum and ESR spectrum respectively. The results indicated that Fe(III) complex is dimeric, and V(IV) complex is monomeric.

Keywords: 2,2-dithiolate vanadium(IV) complex iron(III) complex