

含 N-取代乙二胺类配体的钴(III) 配合物的研究

I. 配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ (L = N-甲基和苯基取代 乙二胺类)的合成、稳定性及配体的配位场强度的研究

欧 阳 钺

(海南师范学院化学系, 海口 571158)

利用原料配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 和 N-甲基和苯基取代乙二胺类配体在甲醇溶剂和活性炭的存在下进行反应, 合成了一系列新的八面体型 $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ (L = N-甲基和苯基取代乙二胺类配体, acac = 2,4-戊二酮离子)配合物。本文合成的七种配合物的分离和纯化都是采用以 SP-Sephadex C 阳离子交换树脂为填充剂的柱型色谱技术进行的。所有配合物的紫外可见吸收光谱的第一吸收带都在 $16600\text{--}18300\text{cm}^{-1}$ 范围, 表明 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}(\text{O}_h)$ 的跃迁。并对 N-甲基和苯基取代乙二胺配体的配位场强度进行了研究。

关键词: 配合物 配位场强度 N-甲基和苯基取代乙二胺

前 言

York 氏⁽¹⁾等曾经报导了配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_4\text{en})]^+$ 中的 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(略记为 Me_4en)配体与 2,4-戊二酮离子(略记为 acac)配体的氧配位原子同样具有很低的配位场强度。Akamatsu 和 Shimura⁽²⁾曾指出: N,N-二甲基乙二胺(略记为 $\text{N,N-Me}_2\text{en}$)配体中的叔胺的配位场强度很弱。本文合成了以 N-甲基和苯基取代乙二胺类为配体, 以钴(III)为中心离子的一系列配合物。利用元素分析确定其组成, 采用紫外可见吸收光谱对其光学性质进行表征, 然后对配合物的稳定性及 N-甲基和苯基取代乙二胺类配体的配位场强度进行了研究。

实 验

一、配合物的合成和分离、纯化

1. $\Delta(\text{R}), \Delta(\text{S})\text{--}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\Lambda(\text{S}), \Delta(\text{R})\text{--}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$ 的合成: 把 0.3 克(8.4mmol)的 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 溶于 30ml 的甲醇溶剂中, 然后加入配体甲基乙二胺(Me-en)0.69 克(9.3mmol)和少许活性炭, 在室温下不断搅拌, 反应约 30 分钟后进行过滤。滤液用十倍水稀释, 然后让其通过填充有离子交换树脂 SP-Sephadex C-25 的玻璃柱, 再用 $0.05\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 NaCl 溶液进行淋洗, 则红色的目的配合物的淋洗液被收集并被减压蒸馏至少量的体积。向其中加入少量浓的高氯酸钠溶液, 即有沉淀析出, 冷却过滤, 并把沉淀溶解于少量的 50°C 蒸馏水中进行重结晶纯化, 然后过滤, 自然风干, 收率 15%。借助柱型色谱技

术把配合物分离为一对非对映异构体的外消旋体： $\Lambda(R), \Delta(S)-[Co(acac)_2(Me-en)]ClO_4 \cdot 1/2H_2O$ 和 $\Lambda(S), \Delta(R)-[Co(acac)_2(Me-en)]ClO_4$ 。

2. 配合物 $[Co(acac)_2(N, N'-Me_2en)]ClO_4$ 的合成：此配合物的合成方法类似于配合物 $[Co(acac)_2(Me-en)]ClO_4$ 。把含此配合物的溶液通柱型色谱的玻璃柱，显示出两个带，用 $0.05mol \cdot l^{-1}$ NaCl 溶液进行淋洗，将淋洗较快的目的配合物的带加入浓的高氯酸钠溶液使其沉淀，然后过滤、风干、收集，收率 60%。经元素分析确定其化学组成为 $[Co(acac)_2(N, N'-Me_2en)]ClO_4$ 。

3. 配合物 $[Co(acac)_2(N, N'-Me_2en)]ClO_4$ 的合成：合成方法类似于 Me-en 配合物，收率 48%。借助于柱型色谱技术和元素分析，配合物被分离为三对非对映异构体的外消旋体： $\Lambda(R, R), \Delta(S, S)-[Co(acac)_2(N, N'-Me_2en)]ClO_4$ ， $\Lambda(S, R), \Delta(R, S)-[Co(acac)_2(N, N'-Me_2en)]ClO_4$ 和 $\Lambda(S, S), \Delta(R, R)-[Co(acac)_2(N, N'-Me_2en)]ClO_4 \cdot H_2O$ 。

4. 配合物 $[Co(acac)_2(Me_3en)]ClO_4$ 的合成：合成方法类似于 Me-en 配合物。借助于柱型色谱技术和元素分析，配合物被分离为二对非对映异构体的外消旋体，并确定其化学组成为： $\Lambda(R), \Delta(S)-[Co(acac)_2(Me_3en)]ClO_4$ 和 $\Lambda(S), \Delta(R)-[Co(acac)_2(Me_3en)]ClO_4$ 。

5. 配合物 $[Co(acac)_2(Me_4en)]ClO_4$ 的合成：合成方法类似于 Me-en 配合物。借助于柱型色谱技术进行分离，得到绿色的配合物，收率 20%，经元素分析，确定其化学组成为 $[Co(acac)_2(Me_4en)]ClO_4$ 。

6. 配合物 $[Co(acac)_2(ph-en)]ClO_4$ 的合成及异构体的分离：把 3 克 (8.4mmol) 的原料配合物 $[Co(acac)_3]$ 溶于 100ml 的甲醇溶剂中，然后把 1.27 克 (9.3mmol) 苯基乙二胺(ph-en)溶于甲醇中，然后加入上述溶液中，并加入 0.5 克活性炭和 2ml 的醋酸。在室温下边搅拌边反应三小时后，进行过滤，滤液用水稀释至 3 升并通过填充有离子交换树脂 SP-Sephadex C-25 的柱型色谱。用 $0.05mol \cdot l^{-1}$ NaCl 溶液淋洗，得到紫色的淋洗带，然后加入浓的高氯酸溶液使目的配合物沉淀而被分离，收率 75%。把此配合物溶解于氯仿中进行分级结晶，则配合物 $[Co(acac)_2(ph-en)]ClO_4$ 被分离为非对映异构体的两对外消旋体。在氯仿中难溶的外消旋体，经圆二色光谱测定，确定其构型为 $\Lambda(S), \Delta(R)$ 。同样易溶的外消旋体是 $\Lambda(R), \Delta(S)$ 。经过滤就可把 $\Lambda(S), \Delta(R)$ 对分离出来，然后把乙醚加入母液中便可得到 $\Lambda(R), \Delta(S)$ 对的沉淀。难溶的与易溶的外消旋体的比率为 1:7。把两对外消旋体分别溶于乙腈(CH_3CN)中，然后加入乙醚进行再结晶纯化。经元素分析，确定其化学组成分别为：外消旋体 $\Lambda(S), \Delta(R)-[Co(acac)_2(ph-en)]ClO_4$ 和外消旋体 $\Lambda(R), \Delta(S)-[Co(acac)_2(ph-en)]ClO_4$ 。

7. 配合物 $\Lambda(R, R), \Delta(S, S)-[Co(acac)_2(N, N'-ph_2en)]ClO_4 \cdot 1/2H_2O$ 的合成：此配合物的合成方法类似于 ph-en 配合物。但反应时间更长，约 60 小时。借助于柱型色谱技术进行分离，依次由下到上得到三个淋洗带：绿色、紫色和红色。利用分离 Me-en 配合物的方法，由绿色淋洗带得到目的配合物，收率 85%。紫色和红色淋洗带不是目的配合物，可能是高价配合物。如果合成过程不加醋酸，则反应缓慢，反应六十小时后，仍有一半原料配合物未参加反应。分离得到的配合物经圆二色光谱测定，确定配合物的构型为 $\Lambda(R, R), \Delta(S, S)$ ，经元素分析，确定其化学组成为 $\Lambda(R, R), \Delta(S, S)-[Co(acac)_2(N, N'-ph_2en)]ClO_4 \cdot 1/2H_2O$ 。

配合物的元素分析结果全部列于表 1。

二、测试仪器

配合物的紫外—可见吸收光谱和圆二色光谱分别用日立 323 型分光光度计和

JASCOJ-40CS 分光旋光仪测定。

表 1 配合物元素分析结果

Table 1 Result of Elemental Analysis for Complexes

complexes	C%		H%		N%	
	calcd. value	found value	calcd. value	found value	calcd. value	found value
$\Lambda(R), \Delta(S)-[Co(acac)_2(Me-en)]ClO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	35.51	35.25	5.73	5.72	6.37	6.32
$\Lambda(S), \Delta(R)-[Co(acac)_2(Me-en)]ClO_4$	36.25	36.00	5.62	5.50	6.50	6.55
$[Co(acac)_2(N,N'-Me_2en)]ClO_4$	37.81	37.97	5.89	5.91	6.30	6.41
$[Co(acac)_2(N,N'-Me_2en)]ClO_4$	37.81	37.84	5.89	5.92	6.30	6.34
$[Co(acac)_2(Me_3en)]ClO_4$	39.27	39.17	6.15	6.13	6.11	6.13
$[Co(acac)_2(Me_4en)]ClO_4$	40.65	40.58	6.40	6.37	5.92	5.94
$\Lambda(S), \Delta(R)-[Co(acac)_2(ph-en)]ClO_4$	43.87	43.49	5.32	5.72	5.68	5.58
$\Lambda(R), \Delta(S)-[Co(acac)_2(ph-en)]ClO_4$	43.87	43.74	5.32	5.28	5.68	5.69
$\Lambda(RR), \Delta(SS)-[Co(acac)_2(N,N'-ph_2en)]ClO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	49.88	49.63	5.41	5.22	4.85	4.80

结 果 与 讨 论

一、关于配合物的合成及其分离纯化

上述一系列配合物的合成都是采用原料配合物与乙二胺衍生物类配体在甲醇溶媒中和室温及有活性炭存在的条件下进行反应而合成的。ph-en 和 N,N'-ph₂en 配合物的合成还加入少量的醋酸以促进反应的进行。本文所合成的配合物都是利用填充有离子交换树脂 SP-Sephadex C-25 的柱型色谱技术进行分离和纯化的。上述合成配合物光学异构体的构型均通过圆二色 (CD) 光谱的测定而确定的, 测定结果见表 2, 谱图见图 4。

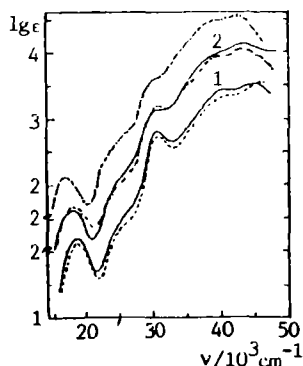
图 1 配合物 $[Co(acac)_2L]^+$ 的吸收光谱(在甲醇中)

Fig.1 Absorption spectra of $[Co(acac)_2L]^+$ in methanol. L = en(—), Me-en($\Lambda(S)$, $\Delta(R)$ -pair-1), N,N'-Me₂en(- · - ·), Me₃en($\Lambda(S)$, $\Delta(R)$ -pair, -2), Me₄en(- · · -)

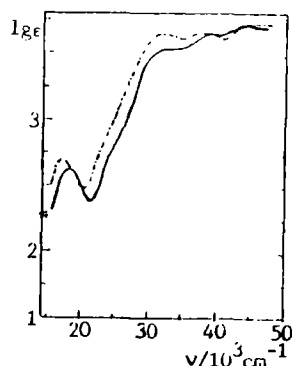
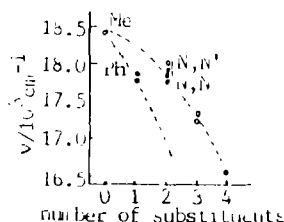
图 2 配合物 $[Co(acac)_2L]^+$ 的吸收光谱(在甲醇中)

Fig.2 Absorption spectra of $[Co(acac)_2L]^+$ in methanol L = ph-en($\Lambda(S)$, $\Delta(R)$ -pair—), N, N'-ph₂en(- · - ·)

表 2 配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ 的圆二色光谱数据Table 2 Circular Dichroism (CD) Spectra Data for Complexes $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$

L	Configuration		$\bar{\nu}_{\text{max}} / 10^3 \text{cm}^{-1} (\Delta\epsilon)$
Me-en	$\Lambda(\text{R})$	CD ^a	17.30(-1.72) 19.57(+3.8) 25.12(-3.23) 30.49(-49) 35.00(+2.1) 36.10(-1.0) 39.20(+60)
	$\Delta(\text{S})$	CD ^a	16.39(+0.39) 17.70(-0.23) 19.70(+3.98) 25.19(-3.28) 30.77(-52) 39.22(+59) 42.60(+15) 46.30(-2.0)
Ph-en	$\Delta(\text{R})$	CD ^b	16.7(+2.26) 18.9(-3.43) 24.3(+3.21) 28.1(-7.29) 30.8(+39.8) 35.1(+5.8) 38.5(-32.1) 41.5(+15.5) 44.8(-13.6)
	$\Delta(\text{S})$	CD ^b	16.4(+1.11) 19.0(-5.71) 24.4(+3.28) 27.7(-2.99) 30.8(+39.3) 38.5(-34.3) 42.2(+7.03)
N,N'-ph ₂ en	$\Lambda(\text{RR}), \Delta(\text{SS})$	CD ^b	15.9(+1.71) 18.2(-3.33) 23.5(+1.26) 28.6(-1.59) 31.2(+30.3) 33.9(+8.7) ^c 37.9(-17.8) 42.6(+9.7)

a. in water b. in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaCl} \sim 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}$ c. shoulder图 3 配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{Me-en}, \text{N,N-Me}_2\text{en}, \text{Me}_3\text{en}, \text{Me}_4\text{en}, \text{ph-en}, \text{N,N'-ph}_2\text{en}$) 的第一吸收带位置与氮原子上的取代基数目的关系。Fig.3 Correlation between the positions of first absorption band of $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ and the number of Substituents on the nitrogen atoms

二、关于配合物的吸收光谱

表 3 列出上述配合物的紫外—可见吸收光谱的数据, 而相应的谱图表示于图 1 和图 2。所有配合物的第一吸收带都处在波数 $16600 \text{cm}^{-1} \sim 18300 \text{cm}^{-1}$ 范围内, 相当于 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}(\text{O}_h)$ 的跃迁。大多数配合物的光谱还表明在波数为 25000cm^{-1} 的位置有弱的肩(shoulder)吸收出现, 乙二胺(en)配合物的肩吸收约在波数为 24000cm^{-1} 的位置出现, 此跃迁, Boucher⁽³⁾ 认为是相当于 $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}(\text{O}_h)$ 的 $d-d$ 第二吸收带。如图 3 所见, 随着二胺配体中氮原子上取代甲基或苯基的数目增加, 则第一吸收带向长波长侧移动。York 氏⁽¹⁾ 等指出: 配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_4\text{en})]^+$ 中的配体 Me_4en 的配位场强度接近于配体 acac 中氧原子的配位场强度。 Me_4en 配合物的第一吸收带几乎与配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 的第一吸收带处于同一位置。 Me_4en 配体具有低的配位场强度这一事实, 被认为是由于配合物空间位阻效应所造成的⁽¹⁾。配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{N,N-Me}_2\text{en})]^+$ 的第一吸收带比相应的 $\text{N,N'-Me}_2\text{en}$ 配合物的任何异构体的第一吸收带都处在长波长侧。当二胺配体中氮原子上甲基取代基被苯基置换时, 则 $d-d$ 吸收带向长

波长侧移动。Me-en 配合物的吸收光谱,其波数处在 $30600\text{cm}^{-1} \sim 30300\text{cm}^{-1}$ 范围内,表明由 Co^{III} 到 acac 的 $d\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁,而含 en 配合物,其相应的跃迁波数则为 30700cm^{-1} ,另一方面,肩吸收的范围为 $38500\text{cm}^{-1} \sim 39500\text{cm}^{-1}$,被认为是另外的 $d\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁⁽⁴⁾,因此本文所研究的 N-甲基和苯基取代乙二胺类配体的配位场强度,根据配合物的紫外-可见光谱的第一吸收带测定的结果,依下列顺序减弱: $\text{en} > \text{Me-en} > \text{N,N}'\text{-Me}_2\text{en} > \text{N,N-Me}_2\text{en} \sim \text{ph-en} > \text{Me}_3\text{en} > \text{N,N}'\text{-ph}_2\text{en} > \text{Me}_4\text{en}$.

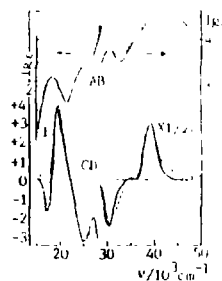
表3 配合物 $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ 的吸收光谱数据(在甲醇中)Table 3 Absorption Spectral Data for $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ (in methanol)

L	configuration	$\tilde{\nu}_{\text{max}} / 10^3\text{cm}^{-1}(\log \epsilon)$
en		18.45(2.20) 30.70(3.82) 40.00(4.26) ^a 46.00(4.64)
Me-en	$\Lambda(\text{R})$	18.30(2.19) 30.60(3.75) 39.50(4.45) ^a 44.4(4.58)
	$\Delta(\text{S})$	18.25(2.18) 30.60(3.76) 39.5(4.42) ^a 44.40(4.55)
$\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{en}$		17.80(2.16) 30.50(3.68) 39.50(4.42) ^a 43.40(4.52)
$\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{en}$	$\Lambda(\text{RR}), \Delta(\text{SS})$	18.05(2.17) 30.50(3.71) 39.50(4.45) ^a 43.70(4.54)
	$\Lambda(\text{SS}), \Delta(\text{RR})$	17.90(2.14) 30.50(3.69) 39.50(4.41) ^a 43.80(4.52)
	$\Lambda(\text{RS}), \Delta(\text{SR})$	17.95(2.16) 30.50(3.68) 39.50(4.46) ^a 43.75(4.58)
Me_3en	$\Lambda(\text{R}), \Delta(\text{S})$	17.30(2.15) 30.45(3.65) 39.00(4.51) ^a 43.30(4.65)
	$\Lambda(\text{S}), \Delta(\text{R})$	17.35(2.11) 30.45(3.63) 39.00(4.47) ^a 43.00(4.63)
Me_4en		16.60(2.12) 30.30(3.59) 38.50(4.45) ^a 42.40(4.54)
ph-en	$\Lambda(\text{R}), \Delta(\text{S})$	17.80(2.32) 32.30(4.11) 39.40(4.36) 44.60(4.51)
	$\Lambda(\text{S}), \Delta(\text{R})$	17.90(2.26) 32.25(4.08) 39.10(4.32) 44.40(4.45)
$\text{N,N}'\text{-ph}_2\text{en}$	$\Lambda(\text{RR}), \Delta(\text{SS})$	16.95(2.42) 31.85(4.32) 37.90(4.33) 44.40(4.45)

a, shoulder

图4 配合物 $(-)_589\text{-}\Lambda(\text{R})\text{-(}-)$ 和
 $(-)_589\text{-}\Lambda(\text{S})\text{-[Co(acac)}_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4(\cdots)$
 的吸收光谱和 CD 光谱(在水中).

Fig.4 Absorption and CD spectra of $(-)_589\text{-}\Lambda(\text{R})\text{-(}-)$
 and $(-)_589\text{-}\Lambda(\text{S})\text{-[Co(acac)}_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4(\cdots)$
 in water.



三、关于配合物的稳定性

含 N-苯基取代胺配体的钴(III)配合物,通常是不稳定的。例如配合物 $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_3]^{3+}$ 的合成,虽然早有过报告⁽⁵⁾,但按照文献提供的方法,我们反复进行实验,都不能重复这个结论。苯基与钴(III)离子之间的氧化-还原反应,似乎与此类配合物的不稳定性有关。另一个可能因素是由于苯环的共轭效应和空间位阻效应所造成⁽⁶⁾。本文合成的一系列含有两个 acac 和乙二胺衍生物作为混合配体的钴(III)配合物之所以能稳定存在,似乎是两个 acac 配

体对 N-苯基取代胺—钴(Ⅲ)体系起着稳定的作用.对于 N-苯基乙二胺和甲基乙二胺来说,前者与金属钴(Ⅲ)离子生成的配合物较后者有较大的不稳定性,对甲基取代乙二胺类配体来说,对位甲基取代胺与金属钴(Ⅲ)离子生成的配合物比邻位甲基取代胺生成的配合物有更大的稳定性,对于苯基取代乙二胺来说,同样具有此规律性.其次随着二胺类配体中氮原子上的取代基数目的增多,生成配合物的稳定性也随之减弱,同样也是由于配体的空间位阻效应增大而造成的.这与配体的配位场强度的变化规律是一致的.

致谢: 本文蒙日本名古屋大学藤田纯之佑教授和小岛正明先生的支持和帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- (1) York, R.J., Bonds, W.D., Cotsonradis Jr., B.P., Archer, R.D., *Inorg. Chem.*, **8**, 789 (1969).
- (2) Akamatsu, K., Shimura, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2586 (1978).
- (3) Boucher, L.J., *Inorg. Chem.*, **9**, 1202 (1970).
- (4) Hanazaki, I., Hanazaki, F., Nagakura, S., *J. Chem. Phys.*, **50**, 265 (1969), Barnum, D.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 183 (1961).
- (5) Malitzkii, W., *J. Chim. Ukraine*, **1**, 374 (1925), *Chem. Absl.*, **20**, 2627 (1926).
- (6) 陈荣梯、鲜于玉琼, 化学学报, **37**(3), 167 (1979).

STUDIES OF THE COBALT (Ⅲ) COMPLEXES CONTAINING N-SUBSTITUTED ETHYLENEDIAMINE LIGANDS

I. PREPARATION AND STABILITY OF THE COMPLEXES

$[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ (L = N-METHYL OR PHENYL-SUBSTITUTED ETHYLENEDIAMINE)

AND STUDIES OF LIGAND FIELD STRENGTHS

Ouyang Yuc

(Department of Chemistry, Hainan Normal Institute, Haikou 571158)

A series of complexes of the type $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}]^+$ where acac-2,4-pentanedianate non and L denotes $\text{R}^1\text{R}^2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$ ($\text{R}^1-\text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$,) were prepared from complex $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ and N-methyl or phenyl-substituted ethylenediamine ligands in methanol in the presence of active charcoal. All the complexes prepared in the present study were purified and isolate by column chromatography on SP-Sephadex C-25 exchanger. The absorption spectra of these complexes show the first absorption band, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(\text{O}_h)$ in the region or 16600cm^{-1} to 18300cm^{-1} . The ligands' ligand field strengths and stability of complexes were studied.

Keywords: coordination compound ligand field strength N-methyl or phenyl-substituted ethylenediamine