

# 4-氟-2,2'-联吡啶钴(II)(III)镍(II) 配合物的合成及几何异构

黄筱玲 曲凡歧 姚俊志 Janzen A.F\*

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

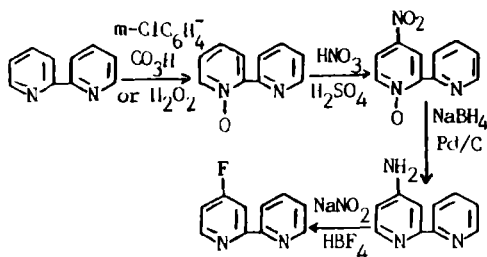
本文报道 4-氟-2,2'-联吡啶(fbpy), [Co(fbpy)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> (I), [Co(fbpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (II) 和 [Ni(fbpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (III) 的合成和后者的几何异构体。从 <sup>19</sup>F NMR 光谱证实: 配合物 (I) 在水溶液中是 *d<sup>6</sup>* 抗磁体系, 存在面式 (fac) 和径式 (mer) 两种刚性几何异构体, 两者比例是 1:3; 配合物 (II) 和 (III) 分别是 *d<sup>7</sup>* 和 *d<sup>8</sup>* 顺磁体系, <sup>19</sup>F NMR 光谱是宽峰但仍可辨认出也都存在 1:3 的 fac 和 mer。此外用 <sup>1</sup>H NMR 测磁矩的方法验证了三个配合物的磁性。

关键词: 4-氟-2,2'-联吡啶 合成 fac mer

## 前言

用 <sup>19</sup>F NMR 研究配合物的立体结构, 反应动力学和机理文献中并不多见, 扩大其应用是有意义的。为了使问题简单而又可能具有一定普遍性, 我们选择了文献未报道过的 4-氟-2,2'-联吡啶(fbpy)和它的一系列过渡金属配合物为模型, 通过研究它们的静态和动态 <sup>19</sup>F NMR 光谱达了解含氟配合物中的氟交换和其他一些配位化学问题如配体交换, 电子转移的目的。作为系列工作的一部分<sup>(1)</sup>, 本文报道[Co(fbpy)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> (I), [Co(fbpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (II) 和 [Ni(fbpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (III) 的合成和它们的几何异构, 其他工作将另文发表。

配体 fbpy 通过以下五步合成



配合物 (I) (II) (III) 的合成采取了类似于联吡啶(bpy)配合物的合成方法<sup>(2,3)</sup>。正如 [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 那样, [Co(fbpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 也是 *d<sup>6</sup>* 抗磁体系。因为 fbpy 是一个不对称的二啉配体, 所以 (I) 就可能有两种刚性几何异构体即面式 (fac) 和径式 (mer) (图 1)。(I) 的水溶液的 <sup>19</sup>F NMR 光谱证实了这两个异构体的存在; (II) 和 (III) 则应分别是 *d<sup>7</sup>* 和 *d<sup>8</sup>* 顺磁体系, 实验

本文于1988年4月16日收到。

\* Department of Chemistry, University of Manitoba, Canada

得到了 $^{19}\text{F}$  NMR 宽峰, 高分辨的 NMR 光谱仪 (300MHz) 可以看出这两个异构体存在。此外, 我们用 $^1\text{H}$  NMR 测磁矩的方法验证了上述三个配合物的抗磁或顺磁性。本研究表明 fbpy 及其配合物是研究配合物结构和反应的便利探针。

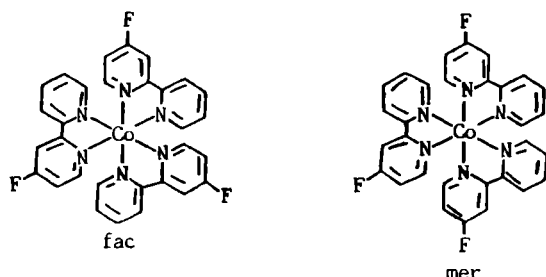


图1 fac 和 mer 异构体

Fig.1 fac and mer isomer

Three fluorines situated  
on an octahedral face

Three fluorines in  
a meridional plane



图2 测磁矩的装样管

Fig.2 Sample tube for  
magnetic moment

## 实 验 部 分

### 一、分析测试仪器及方法:

$^{19}\text{F}$  NMR 用 Bruker AM 300 型光谱仪测定, 氘代水-丙酮作溶剂, 六氟苯 ( $-162.9\text{ppm}$ ) 为内标;  $^1\text{H}$  NMR 用 PM $\times$ 60SI 光谱仪测定; IR-408 型光谱仪测 IR; 用意大利 1106 型元素分析仪作 CHN; 配位滴定法测金属; 熔点未校正。

用 $^1\text{H}$  NMR 测定配合物磁矩的原理及方法: 在 NMR 波谱中, 质子共振谱线的化学位移与所研究介质的体积磁化率有关, 若在某溶液存在着顺磁性离子和不与此离子发生作用的惰性物质 (本实验用叔丁醇) 时, 则叔丁醇甲基质子共振谱线由于顺磁性离子的存在而发生化学位移。如图 2 所示, 在一根小玻璃管内装入溶有一定量样品的 3% 叔丁醇水溶液, 把此管放入有 3% 叔丁醇水溶液的 NMR 管中, 按常规操作测 $^1\text{H}$  NMR (无需加内标)。如果样品管内有顺磁性离子, 则叔丁醇甲基质子的谱线不是一条而是分立的两条, 分开的距离与金属离子未配对电子数的多少有关。相反, 如果样品是抗磁性离子, 则谱线只有一条。

### 二、配体及其配合物的制备

#### 1. fbpy 的制备

bpy 的氧化和硝化: 参照文献<sup>[4,5]</sup>进行。在用过氧化氢作氧化剂时, 过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  应在低于 10mmHg 压力下尽量蒸除, 否则在后步硝化时可能会产生过硝酸而发生猛烈爆炸的危险。氧化硝化产物用乙醇重结晶 m.p.  $180\sim 181^\circ\text{C}$ 。

4-氨基-bpy: 0.42g 上述产物溶于 20ml 甲醇中, 加入 0.15g 5% 的 Pd/C, 室温用 0.85g 硼氢化钠还原, 滤除催化剂后蒸干溶剂, 剩余物用乙醚提取, 醚液用 NaOH (固) 干燥后蒸除得 282mg 4- $\text{NH}_2$ -bpy, 产率 85%, mp  $115\sim 116^\circ\text{C}$  (文献<sup>[4]</sup>  $128\sim 129^\circ\text{C}$ )。ms:  $171(\text{M}^+)$ ,  $170(\text{M}-\text{H})^+$ ,  $145(\text{M}-\text{CN})^+$ ,  $144(\text{M}-\text{HCN})^+$ ,  $143(\text{M}-\text{H}-\text{HCN})^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): H3 7.66, H5 6.54, H6 8.29; H3' 8.34, H4' 7.78, H5' 7.27, H6' 8.63ppm。

fbpy:在冷却下慢慢把 12g 氟硼酸加入到 1.0g 4-NH<sub>2</sub>-bpy 中,控制温度低于 3℃ 下加入 1.1g 亚硝酸钠在少量水中的溶液,反应混合物用冰盐冷却即析出重氮盐结晶,过滤并用少许乙醇-乙醚洗和抽干。在一圆底烧瓶中使重氮盐分解,留在瓶中的油状物用 20% NaOH 液处理,析出固体用石油醚抽提,蒸除石油醚后得 0.53g fbpy,产率 52%, mp. 83–85℃. ms: 174(M)<sup>+</sup>, 173(M-H)<sup>+</sup>, 148(M-CN)<sup>+</sup>, 147(M-HCN)<sup>+</sup>; 146(M-H, HCN)<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): H3 8.17, H5 7.04, H6 8.64; H<sub>3</sub>' 8.41, H<sub>4</sub>' 7.83, H<sub>5</sub>' 7.34, H<sub>6</sub>' 8.68; <sup>19</sup>F NMR(CDCl<sub>3</sub>): -103.2ppm.

2.(I)的制备:把 36mg(0.15mmol)六水合二氯化钴和 72mg(0.41mmol)fbpy 混合加热使溶于 30ml 水中,加入 4 滴 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 4 滴浓盐酸,将混合物在水浴上蒸发至粘稠状,加入 1ml 水和 0.5ml 高氯酸立即有黄色沉淀生成,放置 2 小时后过滤,用水重结晶一次得产物 40mg.

3.(II)的制备:37.4mg (0.16mmol) CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶于乙醇中,加热和在氮气保护下加入 77.4mg (0.44mmol) fbpy. 5 分钟后用氮气带走乙醇,真空干燥得到粉红色固体产物。如果按上述加完料后鼓入氮气 15 分钟加入 2ml 水,空气中让溶剂自然挥发得到橙黄色固体,水洗多次,在红外灯下烘干。以下把橙黄色固体定为 (II')。

4.(III)的制备:23mg(0.1mmol)NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 48mg(0.28mmol)fbpy 混合,加少许水使溶解并加热,冷却后析出固体产物。

## 结 果 和 讨 论

### 一、配合物的组成

从表 1 所列数据得到配合物的组成是 M(fbpy)<sub>3</sub>X · nH<sub>2</sub>O(M = Co(III), (II), Ni(II); X = 3ClO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>; n = 3, 5, 7)。文献<sup>[6]</sup>曾指出,在空气中凉干的配合物容易带有 5–7 个结晶水,实验数据和每个样品的 IR 均含 3400cm<sup>-1</sup> 宽峰证实结晶水的存在。由于处理方法不同得到两个颜色不同的 Co(II)配合物(II)和(II'),曾怀疑其中(II')是 Co<sup>2+</sup>氧化为 Co<sup>3+</sup>,但实验数据及 <sup>19</sup>F NMR 和磁矩均说明(II')和(II)一样是结构相同的 Co<sup>2+</sup>配合物。

表 1 配合物的表征

Table 1 Characterization of Complexes

| No. | formula                                                     | color         | m.p.(°C) | elemental analysis found(calc.) % |        |         |        |
|-----|-------------------------------------------------------------|---------------|----------|-----------------------------------|--------|---------|--------|
| I   | Co(fbpy) <sub>3</sub> 3ClO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O | slight yellow | 331–335  | 38.66                             | 2.53   | 8.72    | 6.09   |
|     |                                                             |               |          | (38.36)                           | (2.89) | (8.98)  | (6.31) |
| II  | Co(fbpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O   | pink          | 315–317  | 48.45                             | 3.65   | 11.93   | 7.19   |
|     |                                                             |               |          | (48.52)                           | (4.18) | (11.32) | (7.94) |
| II' | Co(fbpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O   | yellow        | 317–320  | 48.68                             | 3.37   | 11.12   | 7.04   |
|     |                                                             |               |          | (48.52)                           | (4.18) | (11.32) | (7.90) |
| III | Ni(fbpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O   | pink          | 271–274  | 46.56                             | 3.62   | 10.51   | 8.01   |
|     |                                                             |               |          | (46.27)                           | (4.05) | (10.81) | (7.54) |

### 二 <sup>19</sup>F NMR 光谱

图3是所得配合物的 $^{19}\text{F}$  NMR光谱( $^1\text{H}$ 去偶)。图I、II、II'和III分别属于配合物(I)、(II)、(III)。I中尖锐的谱线说明配合物是抗磁性的,四条分立等高的谱线其一属于fac异构体,另三属mer,因为从统计观点考虑fac:mer=1:3;从对称性看fac只可能有一种氟而mer有三种氟的环境。此外,四条谱线也说明在NMR时标范围内两个异构体都是“刚性”的。

II、II'和III的宽峰说明配合物(II)和(III)是顺磁性的,核磁共振仪上计算机给出四个峰的准确化学位移值表明它们也分别存在fac和mer异构体。

### 三、配合物的磁矩

如前述,由于曾怀疑黄色的(II')是三价钴的配合物,因而希望通过磁矩加以鉴别。鉴于它在水中溶解度小而未得到定量数据,其他样品也未作定量计算。

图4是用 $^1\text{H}$  NMR法测定配合物(I)、(II)、(II')和(III)的谱图。

I中叔丁醇甲基质子峰没有裂分,说明配合物(I)是抗磁性的,其中 $\text{Co}^{3+}$ 没有未配对电子,这符合一般认识的六配位 $\text{Co}^{3+}$ 是 $d^6$ 低自旋体系。

II-II'谱线相同是同一物质,甲基质子裂分说明配合物是顺磁性离子,符合六配位 $\text{Co}^{2+}$ 是 $d^7$ 高自旋态。

III中甲基质子也有裂分,是由于六配位 $\text{Ni}^{2+}$ 是 $d^8$ 高自旋态。比较II-II'和III,前者裂分距离大于后者,是因为高自旋态 $\text{Co}^{2+}$ 有3个未成对电子而 $\text{Ni}^{2+}$ 只有2个未成对电子的缘故。

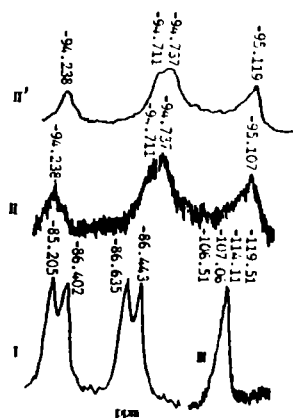


图3 配合物的 $^{19}\text{F}$  NMR光谱图( $^1\text{H}$ 去偶)

Fig.3  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of complexes ( $^1\text{H}$  decoupled)  
in  $\text{D}_2\text{O}-(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

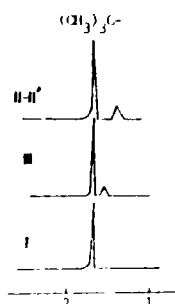


图4 配合物在 $t\text{-BuOH}$ 中的 $^1\text{H}$  NMR

Fig.4  $^1\text{H}$  NMR of complexes in  $t\text{-butanol}$

致谢: 承王成瑞付教授和王清叶同志在测磁矩方面给予帮助,深表感谢!

## 参 考 文 献

- [1] Janzen, A.F., Nguyen, T.Q., Qu, Fanqi, Marat, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1274(1988).  
[2] Huang, J.T.L., Brewer, D.G., *Can. J. Chem.*, **59**, 1689(1980).  
[3] Burstall, F.H., Nyholm, R.S., *J. Chem. Soc.*, 3570(1952).  
[4] Sont, W., Alper, H., *Org. Prep. Proc. Int.*, **12**, 243(1980).  
[5] Jones, R.A., Roney, B.D., Sasse, W.H.F., Wade, K.O., *J. Chem. Soc., B*, 106(1967).  
[6] Sato, Havuo, Tominaga, Takeshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 697(1976).

**SYNTHESIS AND GEOMETRICAL ISOMERS  
OF TRIS (4-FLUORO-2,2' BIPYRIDINE) Co(II),(III)  
AND Ni(II) CHLORIDE**

Huang Xiaoling

Qu Fanqi

Yao Junzhi

*(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)*

Janzen A.F.

*(Department of Chemistry, The University of Manitoba, Canada)*

This paper described the synthesis of 4-fluoro-2,2'-bipyridine(fbpy), (fbpy)<sub>3</sub>Co(II),(III) and Ni(II) chloride, and their structure studied by means of <sup>19</sup>F NMR spectroscopy. The <sup>19</sup>F spectrum and magnetic moment of (fbpy)<sub>3</sub>Co(III) chloride confirmed the forming of diamagnetic Co(III) *d*<sup>6</sup> complex and the presence of rigid fac and mer geometrical isomers in aqueous solution. Since fbpy formed paramagnetic *d*<sup>7</sup> and *d*<sup>8</sup> complexes with Co(II) and Ni(II) respectively, <sup>19</sup>F NMR spectroscopy was not available, however, <sup>19</sup>F spectrum of (fbpy)<sub>3</sub>Co(II) chloride still provided enough information to show the presence of rigid fac and mer isomers.

**Keywords:** fbpy synthesis      fac      mer