

二氯·双(N,N-二乙基-2-辛硫基乙酰胺)合钯(II) 配合物的合成及其结构

王汉章 朱宝国 陆忠娥

章士伟

(苏州大学化学系, 苏州 215006) (北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

在有机溶剂中合成了反式- $[\text{Pd}(\text{DEOTA})_2\text{Cl}_2]$, $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Pd}$, 对配合物进行了组成分析、摩尔电导、差热-热重、紫外、红外等测试, 并经 X 射线单晶结构分析, 确定了配合物的结构。配合物晶体属单斜晶系, 空间群 $C2/c$ $a=32.513(9)\text{\AA}$, $b=12.174(3)\text{\AA}$, $c=9.798(4)\text{\AA}$, $\beta=106.27(3)^\circ$, $V=3722(1)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.24\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

关键词: N,N-二乙基-2-辛硫基乙酰胺 钯(II)配合物结构 硫醚配合物结构

烷基硫化物是近十年来在贵金属萃取方面的应用和研究比较活跃的一类萃取剂^[1-2]。N,N-二乙基-2-辛硫基乙酰胺 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 简称为 DEOTA 是具有硫醚基的多功能团化合物, 而没有硫醚那样的恶臭, 对钯、金等贵金属的萃取也具有高的选择性和高容量, 它是贵金属有前途的萃取剂, 因此研究它与钯的配合物的性质和结构, 对萃取机理的确定有一定的意义。本文合成了 Pd(II) 与 DEOTA 的配合物, 并对它的物性和结构进行测试和确定。

化 合 物 合 成

DEOTA 按文献^[3]合成。本实验所用试剂除煤油外, 其他均为分析纯。

Pd(DEOTA)₂Cl₂ 配合物的合成: 将一定摩尔比的 PdCl₂ 盐酸溶液与 DEOTA 有机溶液置于分液漏斗中, 充分振荡后, 分出有机相, 蒸去有机溶剂, 置于冰箱中 48 小时, 析出固体, 吸滤将固体与油状物分开, 用石油醚洗涤固体三次, 真空干燥得桔黄色固体。将上述固体溶于石油醚中成饱和溶液 (15℃), 在室温下使溶剂缓慢挥发, 即得到深红色变形立方体的单晶晶体。

晶体组成的分析值: % Pd=15.21, Cl=10.12, C=47.31, H=8.48, N=3.70;

按 Pd(DEOTA)₂Cl₂ 的计算值: % Pd=15.30, Cl=10.20, C=48.30, H=8.40, N=4.02。

物 性 的 测 试

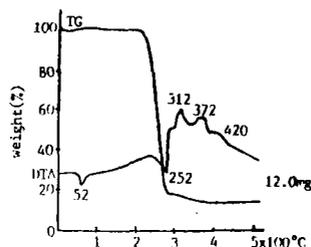
(一)摩尔电导 采用 DJS-11A 型电导率仪测定, 以硝基苯为溶剂, 测得配合物的电导值为 $0.224\text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$, 据文献^[4], 该配合物为不电离的中性配合物。

①本文于1988年7月30日收到。

(二)差热-热重分析 图1是配合物的热分析曲线,DTA曲线上52℃时有一吸热峰,从TG曲线中可以看出,此温度时重量没有改变,可以推断这是熔点温度。250℃配合物开始分解,随着温度升高,重量急骤减少,到480℃时分解完毕,其中又有若干个放热峰,这可能是由于有机产物氧化所放出的热量。实验得出的失重率为86.7%,按最后产物为钯,理论失重率为84.7%,同实验值基本一致。

图1 配合物的热分析曲线

Fig.1 Thermo-analysis curves of the complex



配合物的结构测定

(一)紫外光谱 采用 UV-240 紫外分光光度计测试 PdCl_2 盐酸溶液、DEOTA 苯溶液、 $\text{Pd}(\text{DEOTA})_2\text{Cl}_2$ 苯溶液,在 200-400nm 之间的紫外图谱中可以看出, PdCl_2 盐酸溶液的 222、278nm 两个吸收峰⁽⁵⁾ 分别移到 245、307nm 处,而配合物中另一个峰 218nm,有可能是配体的吸收峰 228nm 位移的结果。紫外吸收峰的明显改变表示钯的配位方式已发生了变化。

(二)红外光谱 采用 Perkin Elmer 599B 型红外光谱仪测定,配体和配合物都采用 KBr 压片。据文献⁽⁶⁾, 硫醚分子中 C-S 键的伸缩振动频率范围在 $750-587\text{cm}^{-1}$ 之间,另据文献⁽⁷⁾, C-S 键伸缩振动在红外中是弱吸收峰而在拉曼中是强峰,我们用法国 J-Y 公司的 HRD-1 双单色仪组装成的拉曼光谱仪测定配体的拉曼图谱,发现在 647cm^{-1} 有一较强的峰,由此推断红外图谱上的 647cm^{-1} 弱峰为 C-S 键的伸缩振动频率;在配合物中这个峰位移到 610cm^{-1} ;在配体的红外图谱中 1280cm^{-1} 有一吸收峰,在配合物中这个峰位移到 1230cm^{-1} ,据文献⁽⁸⁾,该峰为 $\delta_{\text{S-CH}_2}$ 。从以上两个峰的位移,可以判断,配合物中 DEOTA 通过硫原子与钯(II)配位。在配体和配合物图谱中 $\nu_{\text{CO}}(1650\text{cm}^{-1})$ 和 $\nu_{\text{CN}}(1450\text{cm}^{-1})$ 没有位移,这表明 DEOTA 中羰基和氮原子都没有与钯配位。这些判断与 X 射线单晶结构分析的结果是一致的。

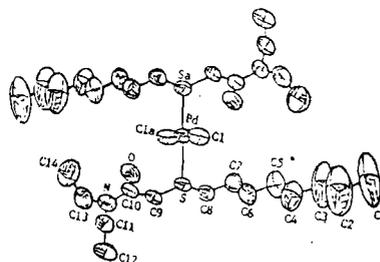
(三)X 射线单晶结构测定 利用 Nicolet R3 型四圆衍射仪对配合物进行单晶晶体结构分析。 $\text{MoK}\alpha$ 射线, ω 扫描方式, $3.5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ 的范围内收集独立衍射点 2600 个,其中 1900 个为可观测点 ($I > 2\sigma(I_0)$)。

该晶体为单斜晶系,空间群 $C2/c$,晶胞参数: $a=32.513(9)\text{\AA}$, $b=12.174(3)\text{\AA}$, $c=9.798(4)\text{\AA}$, $\beta=106.27(3)^\circ$, $V=3722(1)\text{\AA}^3$,晶胞中含分子数 $Z=4$,晶体的理论密度 $D_c=1.24\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

配合物的分子呈 C_1 对称性,分子结构如图 2 所示。 $\text{Pd}(\text{II})$ 与两个 Cl^- 和两个 DEOTA 中的 S 原子配位,由于 DEOTA 中的 S 也具有 π 受体的性质,因此可以推断在 DEOTA 中的 S 原子与 $\text{Pd}(\text{II})$ 之间是 σ 配键和反馈 π 键的双重效应,硫以孤对电子与 $\text{Pd}(\text{II})$ 形式 σ 配键,而 $\text{Pd}(\text{II})$ 以 d 电子反馈到硫的 $3d$ 空轨道形成 $d\pi-d\pi$ 反馈键,从而加强了 $\text{Pd}(\text{II})$ 与 DEOTA 的键

合。

图2 配合物的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of $\text{trans-[Pd(DEOTA)Cl}_2\text{]}$ 表1 原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Atom Coordinates ($\times 10^4$) and Temperature Factors ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U
S	2673(1)	651(1)	5289(2)	58(1) *
Pd	2500	2500	5000	51(1) *
Cl	2261(1)	2337(2)	2565(2)	81(1) *
C(10)	1858(2)	-64(5)	4586(7)	64(3) *
N	1538(2)	-775(5)	4032(6)	75(3) *
O	1837(2)	634(4)	5464(5)	92(2) *
C(11)	1552(3)	-1655(5)	3061(7)	76(3) *
C(9)	2251(2)	-146(5)	4089(6)	60(3) *
C(12)	1664(3)	-2733(6)	3783(8)	99(4) *
C(6)	3690(3)	867(7)	6577(8)	97(4) *
C(7)	3466(2)	1167(6)	5034(7)	81(3) *
C(8)	3077(2)	493(5)	4357(7)	67(3) *
C(5)	4086(3)	1510(9)	7236(11)	129(5) *
C(13)	1161(3)	-731(8)	4571(11)	118(5) *
C(4)	4312(3)	1226(11)	8722(11)	151(6) *
C(14)	842(4)	40(11)	3780(16)	205(10) *
C(3)	4727(5)	1933(18)	9284(14)	243(12) *
C(1)	5339(5)	2525(18)	11004(18)	351(17) *
C(2)	4944(6)	1839(20)	10499(22)	335(19) *

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised U tensor

表2 键长(Å)

Table 2 Bond Lengths (Å)

S-Pd	2.318(2)	S-C(9)	1.814(6)
S-C(8)	1.801(8)	Pd-Cl	2.301(1)
Pd-Sa	2.318(2)	Pd-Cl _a	2.301(1)
C(10)-N	1.346(9)	C(10)-O	1.224(9)
C(10)-C(9)	1.491(11)	N-C(11)	1.442(9)
N-C(13)	1.465(13)	C(11)-C(12)	1.487(10)
C(6)-C(7)	1.527(10)	C(6)-C(5)	1.490(12)
C(7)-C(8)	1.496(9)	C(5)-C(4)	1.477(14)
C(13)-C(14)	1.452(16)	C(4)-C(3)	1.564(20)
C(3)-C(2)	1.206(22)	C(1)-C(2)	1.496(27)

表3 键角(度)

Table 3 Bond Angles (deg.)

Pd-S-C(9)	109.1(2)	Pd-S-C(8)	103.4(2)
C(9)-S-C(8)	98.5(3)	S-Pd-Cl	92.2(1)
S-Pd-Sa	180.0	Cl-Pd-Sa	87.8(1)
S-Pd-Cl _a	87.8(1)	Cl-Pd-Cl _a	180.0
Sa-Pd-Cl _a	92.2(1)	N-C(10)-O	122.6(7)
N-C(10)-C(9)	117.5(6)	O-C(10)-C(9)	119.8(6)
C(10)-N-C(11)	125.4(7)	C(10)-N-C(13)	117.5(7)
C(11)-N-C(13)	116.7(6)	N-C(11)-C(12)	113.0(6)
S-C(9)-C(10)	108.5(4)	C(7)-C(6)-C(5)	114.7(8)
C(6)-C(7)-C(8)	114.6(6)	S-C(8)-C(7)	111.3(5)
C(6)-C(5)-C(4)	115.8(9)	N-C(13)-C(14)	112.1(10)
C(5)-C(4)-C(3)	111.2(11)	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(18)
C(3)-C(2)-C(1)	118.9(21)		

参 考 文 献

- (1) Lewis, P. A. et al., *J. Less Common Met.*, **4**, 173 (1976).
- (2) Fritsh, E. et al., ISEC 83 国际溶剂萃取会议论文集, 湿法冶金编辑部, 北京, 344页 (1986).
- (3) 朱宝国、陆忠娥, 苏州大学学报, **5**, 85 (1989).

- (4) Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- (5) Bailar, J. C. et al., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3, P.1280(1973).
- (6) Scatt, D. W., McCullough, J. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3554 (1958).
- (7) [英] 贝拉米, L. J. 著, 黄维恒等译, 复杂分子的红外光谱, 科学出版社, 北京, 440页 (1975).
- (8) Lambert, J. B. et al., *Organic Structural Analysis*, Macmillan Publishing Co., New York, P.283 (1976).
- (9) Adams, D. M., Chandler, P. J., *J. Chem. Soc., A*, 588 (1969).

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEX OF DICHLOROBIS (N,N-DIETHYL-2-OCTYLTHIOACETAMIDO) PALLADIUM (II)

Wang Hanzhang Zhu Baoguo Lu Zhongc

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)

Zhang Shiwei

(Institute of Physical Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

The complex $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{DEOTA})_2\text{Cl}_2]$ has been prepared in the organic solvent and characterized by elemental analysis, molar conductance, differential thermal and thermogravimetric analysis as well as UV and IR spectra. The molecular structure of the complex has been determined by four-circle X-ray diffractometer. The crystal belongs to space group $C2/c$ of monoclinic system. The crystal cell parameters are $a = 32.513(9)\text{\AA}$, $b = 12.174(3)\text{\AA}$, $c = 9.798(4)\text{\AA}$, $\beta = 106.27(3)^\circ$, $V = 2722(1)\text{\AA}^3$ and $Z = 4$.

Keywords: N, N-diethyl-2-octylthioacetamide
structure of palladium(II) complex structure of sulfide complex