

§ 研究简报 §
§ §
§ §

芳香胺氮氧化物合贵金属配合物的研究

I. 2,2'-联喹啉—N,N'-二氧化物和金(III)、

铂(IV)及钯(II)配合物的合成与表征

龚钰秋 姜美春 孙鑫泉

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

合成了金(III)、铂(IV)和钯(II)与标题化合物形成的五种新配合物, 研究了它们的组成与有关性质, 可分为含氢键的离子缔合物和含金属—氧键的混配配合物两类。

关键词: 金 铂 钯 2,2'-联喹啉—N,N'-二氧化物 配合物

金属离子与芳香胺氮氧化物配合物的研究已有报道⁽¹⁻³⁾。标题化合物的金属配合物迄今仅限于稀土金属方面⁽⁴⁾。我们合成金、铂和钯与之形成的五种配合物, 用摩尔电导、红外和紫外光谱、X射线衍射、荧光光谱与热性质等对其性质和结构进行了表征。

实验部分

试剂与仪器 标题化合物按文献[5]方法合成。其他试剂均系分析纯级。意大利 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪, 美国 PE-683 红外光谱仪, 日本 Hitachi U-3400 紫外可见分光光度计, 国产 DDS-11A 电导率仪和 CRY-1 型差热分析仪, 日本 JOEL FX-90Q 核磁共振仪, 日本 RF-540 荧光分光光度计和理学 D/Max-III B 全自动 X 射线衍射仪。

配合物的合成 4.86 mmol 氯金酸无水乙醇溶液 20 ml 在搅拌下加入 80 ml 等摩尔配体的无水乙醇热溶液中, 析出黄色粉状沉淀, 回流 5 min 后冷却过滤, 洗涤干燥得配合物 I。配合物 II 的合成方法同上, 唯氯铂酸和配体间用量分别为 1.93 和 3.86 mmol。2.0 mmol 配体的无水乙醇溶液 40 ml, 在搅拌下滴入 10 ml 2.0 mmol PdCl₂ 乙醇—盐酸溶液中, 析出橙黄色粉状沉淀, 回流 10 min 后放置过夜, 过滤, 洗涤并真空干燥得配合物 III。等摩尔 (1.5 mmol) 配体和 KAuCl₄ · 2H₂O 分别溶于 150 ml 和 20 ml 热 75% (V/V) 乙醇—水中, 加热搅拌将两者混合, 回流 3 min 后有少量深黄色粒状晶体析出, 置于水浴将溶剂蒸发, 冷却过滤, 洗涤干燥得配合物 IV。配合物 V 的合成方法同 IV, 仅以 K₂PdCl₄ 代之即可。

结果与讨论

一、组成分析

经 X 射线衍射分析表明已形成新配合物, 其组成及某些性质见表 1。电导数据表明配合物 I、IV 和 II、III 分别为 1:1 和 1:2 电离类型, V 则为非电解质⁽⁷⁾。

二、红外和紫外光谱

配体及配合物的主要红外吸收频率见表 1。在形成配合物后配体中 N→O 键的伸振和弯曲频率均发生变化, 说明 N→O 键中氮原子参与配位。所有配合物在 320~355cm⁻¹ 处出现 M—Cl 键吸收峰, IV 和 V 在 415 和 392cm⁻¹ 处分别出现 M—O 键伸缩振动, 而 I~III 在 700 cm⁻¹ 附近均出现氢键振动峰, 配合物 III 在 255cm⁻¹ 处还出现 Pd—Cl—Pd 氯桥新峰⁽⁷⁾。

紫外光谱表明, 在形成配合物后配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰发生了位移、变形或消失, 这是配体发生顺反构型重排所致⁽³⁾。配合物 I 中保留着 AuCl₄⁻ 的特征吸收(317nm), 由于配体在 252nm 处有一强的中宽峰, 致使 PtCl₆²⁻ 的特征峰淹没其中。配合物 V 在 407nm 处出现新的宽峰, 属配体和 Pd(II) 间的荷移带。

表 1 配合物的组成及某些性质

Table 1 Compositions and Properties of the Complexes

No	complex	analysis data, found (calcd.), %				
		M	C	H	N	Cl
L	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ · 0.35H ₂ O		73.34 (73.42)	4.18 (4.35)	9.49 (9.51)	
I	[HL] (AuCl ₄)	31.25 (31.37)	34.37 (34.06)	1.99 (2.07)	4.22 (4.41)	22.60 (22.61)
II	[HL] ₂ [PtCl ₆]	19.68 (19.78)	43.62 (43.83)	2.57 (2.66)	5.54 (5.68)	21.55 (21.60)
III	[HL] ₂ [Pd ₂ Cl ₆]	21.08 (21.20)	43.48 (43.06)	2.62 (2.61)	5.50 (5.58)	21.22 (21.22)
IV	[LAuCl ₂]Cl	33.42 (33.31)	36.46 (36.54)	2.24 (2.05)	4.76 (4.74)	18.10 (18.00)
V	[LPdCl ₂]	22.80 (22.86)	46.75 (47.35)	2.60 (2.65)	5.79 (6.14)	15.30 (15.26)

续表

Λ , DMF, (S · cm ² · mol ⁻¹)	δ_H , DMF(ppm)	IR (cm ⁻¹)
		1223, 1202, 805
83~84	6.80	1220, 1193, 825 790, 350, 700
125	4.12	1220, 1197, 820 790, 320, 705
135	4.30	1215, 1192, 825 782, 330, 255, 695
85	—	1220, 1195, 823 790, 415, 354
17	—	1205, 1180, 811 766, 392, 336

三、荧光光谱分析

配体及配合物的激发波长 λ_{ex} 依次为 300, 250, 300, 250, 200 和 250, 其荧光波长 λ_{em} 相应为 469.6, 470.0, 470.2, 433.4, 471.4 和 425.0。可见配体和配合物的最大荧光峰位基本相近, 且谱形亦类似, 故配合物属 $L^* - L$ 发光机理。其中钯配合物的 λ_{em} 相差较大是值得注意的。

综上所述, 五种配合物从结构上可分为含氢键的离子缔合物 (I ~ III) 和含金属—氧键的混配型络合物 (IV 和 V) 两类。

参考文献

- (1) Orchin, M. et al., *Coord. Chem. Rev.*, 3, 345(1968).
- (2) Gnrevy, R. Q., *ibid.*, 3, 375 (1968).
- (3) Karayannis, N. M., et al., *ibid.*, 11, 93 (1973); 20, 37 (1976).
- (4) 谭民裕等, 中国稀土学报, 4, 1 (1986).
- (5) 中野三郎, 药学杂志 (日), 82, 502 (1962).
- (6) Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).
- (7) Salaman, A. S. et al., *Polyhedron*, 1, 543 (1982).

STUDIES ON THE NOBLE METAL COMPLEXES

WITH AROMATIC AMINE N-OXIDE

I. SYNTHESSES AND CHARACTERIZATION OF GOLD(III),

PLATINUM(IV) OR PALLADIUM (II) COMPLEXES WITH

2,2'-BIQUINOLINE-N,N'-DIOXIDE

Gong Yuqiu Jiang Meichun Sun Xingquan

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The five title complexes have been synthesized and characterized by elemental analyses, molar conductance, H-NMR, IR, UV, fluorescence spectra, DTA and X-ray powder diffraction. These complexes can be classified as two types. One is the ion-associated compounds containing hydrogen bond (I - III). The other is the mixed ligand chelates containing metal-oxygen bond (IV, V).

Keywords: gold platinum palladium 2,2'-biquinoline-N,N'-dioxide complex