

# 过渡金属大环配合物的研究

## II. 1,7-二氮杂-4,10-二硫杂-环十二烷过渡金属配合物的研究

萧文锦 季振平 程功臻 吴成泰

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

莫少波 李洪仪

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

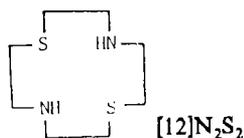
本文报导了三种过渡金属氯化物( $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ )和 1,7-二氮杂-4,10-二硫杂-环十二烷( $[\text{12}]\text{N}_2\text{S}_2$ )的 1:1 配合物及其 UV、IR、ESR 和 XPS 等波谱特征。

关键词:  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  大环配合物

有关含氮、硫杂原子的大环化合物(包括席夫碱型化合物)对过渡金属离子配位作用的研究,其中,十二、十四、十六元环系的二硫二氮过渡金属配合物,尤使人们感兴趣。Lehn 等<sup>(1)</sup>合成并研究了 $[\text{12}]\text{N}_2\text{S}_2$ 及其铜的配合物,并以 $[\text{12}]\text{N}_2\text{S}_2$ 为底环合成了侧向大二环型穴醚<sup>(2)</sup>和圆筒状大三环型穴醚<sup>(1)</sup>,借此研究其双核过渡金属配合物的特殊性质<sup>(3)</sup>。Kadcn 等<sup>(4)</sup>系统地研究了顺式和反式的二硫二氮十二、十四、十六元大环配体高氯酸铜配合物的光谱特征和电化学性质。

由于二硫二氮大环配体中杂原子的电子结构特点,及其与过渡金属离子的配位方式,在一定程度上与存在于生命体系中的金属蛋白质、金属酶等有某些相似之处,因此关于含氮、硫原子的大环配合物的研究对提供生物无机化学的模型化合物是有一定意义的。

本工作初步研究了 1,7-二氮杂-4,10-二硫杂-环十二烷( $[\text{12}]\text{N}_2\text{S}_2$ )和过渡金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ )的配位作用以及配合物的特性。



## 实 验 部 分

### 一、原料和仪器

制备配合物所用的溶剂和试剂均经纯化处理。元素分析采用 Perkin-Elmer 240B 型元素自动分析仪测定 C、H、N 含量,用 EDTA 配位滴定法测定金属含量。所用波谱仪有: Nicolet 170SX 型福里哀变换红外光谱仪(KBr 压片), Kratos XSAM 800 型 X-射线光电子能谱仪, JES-FEIX 型顺磁共振谱仪。

### 二、配体 $[\text{12}]\text{N}_2\text{S}_2$ 的合成

本文于1989年11月3日收到。

国家自然科学基金资助的课题。部分内容曾在第25届国际配位化学会议上报告。

按[2]合成, 分析和测试结果<sup>[5]</sup>与[2]完全一致。产品应尽可能隔绝空气保存。

### 三、配合物的制备

#### 1. 配合物 $\text{CuCl}_2 \cdot [12]\text{N}_2\text{S}_2$

分别溶解等摩尔的配体和  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  于乙腈中, 在室温下边搅拌, 边将配体溶液缓慢滴加到铜盐溶液中, 片刻在溶液中析出蓝绿色细晶, 继续搅拌 8 小时, 过滤, 用乙腈洗涤数次, 真空干燥 24 小时。

#### 2. 配合物 $\text{CoCl}_2 \cdot [12]\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备方法同 1。

#### 3. 配合物 $\text{NiCl}_2 \cdot [12]\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

称取等摩尔的配体和  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分别溶于甲醇中, 缓慢混合, 搅拌 8 小时后减压除去大部分溶剂, 逐渐析出淡蓝色细晶, 过滤, 以甲醇洗涤数次, 真空干燥。

## 结果和讨论

### 一. 配合物的化学组成

由元素分析结果所表明的配合物组成列入表 1。

表 1 配合物的组成、元素分析、颜色和熔点

Table 1 Composition, Elemental Analyses, Colour and Melting Points of Complexes

compounds	elemental analyses : found (calc.) %				colour	m. p. (C)
	C	H	N	M		
$\text{CuC}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$	27.92 (28.19)	5.08 (5.32)	8.14 (8.22)	18.41 (18.65)	bluish green	190
$\text{CoC}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26.95 (27.13)	5.70 (5.69)	8.22 (7.90)	16.82 (16.64)	blackish green	432*
$\text{NiC}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.15 (27.15)	6.28 (5.69)	7.58 (7.91)	16.29 (16.58)	light blue	340*

\* decomposed

以上结果表明  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$  氯化物与配体  $[12]\text{N}_2\text{S}_2$  均形成 1:1 型配合物。

### 二. 配合物的紫外-可见吸收光谱

分别测定了这些配合物在水溶液中的紫外-可见吸收光谱(图略), 其中  $\text{NiCl}_2 \cdot [12]\text{N}_2\text{S}_2$  溶于水后, 由固体的蓝色变为肉红色。它们的特征吸收波长列入表 2。

表 2 配合物的紫外-可见光谱特征吸收

Table 2 Absorption Maxima(nm) and Molar Absorptivities [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] of the Complexes

complexes	$\text{CoCl}_2[12]\text{N}_2\text{S}_2$			$\text{NiCl}_2[12]\text{N}_2\text{S}_2$			$\text{CuCl}_2[12]\text{N}_2\text{S}_2$			
	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon$								
	588	315	235	540	470	355	620	379	300	254
	(204)	(2650)	(2760)	(36)	(48)	(140)	(50)	(390)	(170)	(180)

配合物  $\text{CuCl}_2 \cdot [12]\text{N}_2\text{S}_2$  的吸收光谱中, 300nm 处可指认为  $\text{N} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$  电荷转移跃迁吸收峰, 379nm 处为  $\text{S} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$  电荷转移跃迁吸收峰, 620nm 处则为  $d-d$  跃迁吸收谱带<sup>[4]</sup>。配合物  $\text{CoCl}_2 \cdot [12]\text{N}_2\text{S}_2$  的 588nm 处,  $\text{NiCl}_2 \cdot [12]\text{N}_2\text{S}_2$  的 540、470nm 处均为  $d-d$  跃迁吸收谱带。且根据其吸收波长及摩尔吸光度, 初步判断这三种配合物有近似于平面正方形的构型<sup>[6]</sup>。

同时配制了一系列不同配比的  $\text{Cu}(\text{II})$  和配体的混合水溶液, 分别测定了它们的紫外-可见

吸收光谱(图略)。从谱图中可以看出,在 $[\text{Cu}^{2+}]:[[12]\text{N}_2\text{S}_2]=1:1$ 的水溶液中,1小时后记录的谱图与固体配合物 $\text{CuCl}_2[[12]\text{N}_2\text{S}_2]$ 的水溶液是一致的。

### 三. 配体及其金属配合物的红外光谱

自由配体及其金属配合物的红外光谱(图略)主要特征吸收频率列入表3。

表3 配体及其配合物的红外特征吸收( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 3 Infrared Data ( $\text{cm}^{-1}$ ) of Ligand and Complexes

compounds	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{as(-S-CH}_2)}$	$\nu_{\text{s(-S-CH}_2)}$
$[12]\text{N}_2\text{S}_2$	3275s	1172s	2946s 2908vs	2849vs
$\text{Cu}[12]\text{N}_2\text{S}_2$	3227vs 3169s	1165w 1141s	2957w 2930m	2885m
$\text{Co}[12]\text{N}_2\text{S}_2$	3278w	1142m 1127m	3079s 3012s 2924s	2846s
$\text{Ni}[12]\text{N}_2\text{S}_2$	3155s	1142s	2973m 2954m 2917m	2858m

$\text{Cu}(\text{II})$ 配合物中自由配体在 $3275\text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{N-H}}$ 发生了红移,并分裂为两个很强的吸收峰( $3227$ 和 $3169\text{cm}^{-1}$ ); $1172\text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{C-N}}$ 亦发生了红移和分裂;此外, $\nu_{\text{as(-S-CH}_2)}$ 、 $\nu_{\text{s(-S-CH}_2)}$ 则在配位后发生蓝移,且强度减弱。

由于 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物在 $3424\text{cm}^{-1}$ 处出现一个很强的水的吸收峰,难以观察自由配体中 $\nu_{\text{N-H}}$ 的变化,仅在 $3079$ 和 $2846\text{cm}^{-1}$ 之间出现多重强吸收峰,估计是 $\nu_{\text{N-H}}$ 的红移和 $\nu_{\text{as}(\text{SCH}_2)}$ 、 $\nu_{\text{s}(\text{SCH}_2)}$ 的蓝移所致;此外,在配合物中自由配体的 $\nu_{\text{CN}}$ 亦发生明显的位移和分裂,吸收强度亦有所减弱。

$\text{Ni}(\text{II})$ 配合物中,在 $3399\text{cm}^{-1}$ 出现一强的水的吸收峰,自由配体的 $\nu_{\text{NH}}$ 红移至 $3155\text{cm}^{-1}$ , $\nu_{\text{CN}}$ 红移了 $30\text{cm}^{-1}$ , $\nu_{\text{as}(\text{SCH}_2)}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{SCH}_2)}$ 在 $2973$ 至 $2858\text{cm}^{-1}$ 间的多重峰强度减弱并发生蓝移。

根据以上结果,可以认为配体 $[12]\text{N}_2\text{S}_2$ 中的氮、硫原子均参与了对中心离子的配位。

### 四. 光电子能谱

本工作所测定的光电子能谱以 $\text{MgK}\alpha$  X射线( $1253.6\text{eV}$ )作激发源,以污染 $\text{C}1\text{s}(285.0\text{eV})$ 作为基准。所测得主要结果见表4。

对比表中所列结果可以看出,上述配合物中的 $\text{N}1\text{s}$ 和 $\text{S}2\text{p}$ 结合能与配体的相比,均有不同程度的增加;对于金属,则其 $2\text{p}_{3/2}$ 结合能与相应盐的相比均有所减少。这种因在配合物中氮、硫原子的电荷密度降低引起结合能增加,因金属离子的电荷密度增加导致结合能减少的事实,标志着配体中的 $\text{N}$ 、 $\text{S}$ 原子参与了对金属离子的配位<sup>[7]</sup>。此结论与红外光谱的测定结果是一致的。

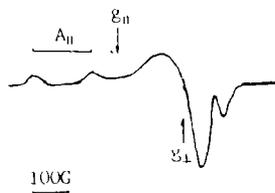
表4 配体及其配合物的XPS数据

Table 4 XPS Data of Complexes

compounds	binding energy (eV)			
	$\text{N } 1\text{s}$	$\text{S } 2\text{p}$	$\text{M } 2\text{p}_{3/2}$	$\text{Cl } 2\text{p}$
$[12]\text{N}_2\text{S}_2$	399.3	163.8		
$\text{Cu}[12]\text{N}_2\text{S}_2$	399.9	164.2	931.7(932.6)	198.3(199.4)
$\text{Co}[12]\text{N}_2\text{S}_2$	399.7	164.3	779.3(781.8)	198.2(199.9)
$\text{Ni}[12]\text{N}_2\text{S}_2$	400.3	164.8	854.8(855.3)	199.0(199.8)

in parenthesis the value of chloride

## 五. Cu(II)配合物的顺磁共振谱

图1 Cu[12]N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>的ESR谱(123K)Fig.1 ESR spectrum of Cu[12]N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> at 123K

ESR 测试条件: 磁场范围  $3150 \pm 500\text{G}$ , 磁场调制频率为  $100\text{kHz}$ , 调制强度  $6.3\text{G}$ .

在室温下测定了 Cu(II)配合物 30%乙醇水溶液( $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )的 ESR 谱, 未观察到其精细结构, 仅得  $g \approx 2.12$ . 在  $123\text{K}$ , 以  $\text{Mn}^{2+}(g = 1.981)$ 为内标, 测定了同种溶液的 ESR 谱(图1). 求得其  $g_{11} = 2.195$ ,  $g_{\perp} = 2.077$ ,  $A_{11} = 165.8 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ .  $g_{11} > g_{\perp}$ , 知其为偶数配位<sup>[8]</sup>. 与 Addison 等的研究结果<sup>[9]</sup>相比较,  $g_{11} < 2.2$ , 配合物分子中一个 CuSN 平面与另一 CuSN 平面间的角较小, 可以认为 Cu[12]N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 具有接近于平面正方形的结构. 这与电子光谱的结果相符.

## 参 考 文 献

- [1] Alberts, A.H., Annunziata, R, Lehn, J.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8502(1977).
- [2] Lehn, J.M., 吴成泰, Plumerc, P., *化学学报*, **41**, 730(1983).
- [3] Lehn, J.M., *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 2441(1980).
- [4] Siegfried, L., Kaden, T.A., *Helv. Chim. Acta*, **67**(1), 29(1984).
- [5] 吴成泰, *化物报导*, **5**(2), 90(1985).
- [6] 村上幸人、坂田一矩, *キレート化学(1)构造篇(I)*, 东京, 南江堂(1975).
- [7] Furlani, C., *Coord. Chem. Rev.*, **43**, 355(1982).
- [8] 雷秀斌、萧文锦, *无机化学学报*, **5**(1), 14(1989).
- [9] Yokoi, H., Addison, A.W., *Inorg. Chem.*, **16**(6), 1341(1977).

## STUDIES ON COMPLEXES OF TRANSITION METAL WITH MACROCYCLIC LIGAND

### II. STUDIES ON COMPLEXES OF TRANSITION METAL IONS WITH 1,7-DIAZA-4,10-DITHIA-DODECANE

Xiao Wenjin Ji Zhenping Cheng Gongzhen Wu Chengtai

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Mo Shaobo Li Hongyi

(The Center of Analysis and Measurement, Wuhan University, Wuhan 430072)

This paper reported the synthesis and the UV, IR, XPS, ESR characterization of the complexes of  $\text{MCl}_2(\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})$  with 1,7-diaza-4,10-dithia-dodecane([12]N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>).

Keywords:  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  macrocyclic complex