

含氮茂铁异核金属配合物的合成和性质研究

袁锡文 黄兆华

(福州大学化学系, 福州 350002)

Pd(II)、Pt(II) DMAF 配合物已合成, 并已定结构^[1]。本文采用 MX_2 ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 在 CH_2Cl_2 中和 DMAF 作用合成 $[\text{MX}_2 \cdot 2\text{DMAF}]$ 型配合物。由 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{DMAF} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ 晶胞参数推知属于对称链状四配位结构。IR 谱表明, 该化合物化学式为 $\text{MX}_2 \cdot 2\text{DMAF}$ 。CV 表明配合物中 M(II) 和 Fc(II) 存在。由于金属离子互相影响, $E_{\text{p}/2}$ 随 M(II) 性质呈规律性变化。

关键词: 异核配合物 循环伏安法(CV) DMAF: N-N-二甲基胺代甲基二茂铁

一. 配合物的合成

$\text{MCl}_2 \cdot 2\text{DMAF} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}$): 按化学计量将粉末状 $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 DMAF 的 CH_2Cl_2 溶液中, 通氮搅拌 24 小时, 过滤, 弃去不溶物, 真空浓缩溶液至原体积 1/4, 加入大量乙醚过滤弃去液体, 固体在甲苯(C_7H_8)中重结晶。 $\text{MX}_2 \cdot 2\text{DMAF}$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 除 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMAF}$ 在乙醇中合成外, 其余皆在 CH_2Cl_2 中合成, 并在 CHCl_3 中纯化。表 1 列出分析数据。

表 1 元素分析

Table 1 Analytical Results

compounds	colour	data	C	H	N	X
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{DMAF} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	dark yellow	calcd.	55.98	5.98	3.96	10.01
		obs.	56.24	5.88	3.40	10.24
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{DMAF} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	green	calcd.	55.96	5.97	3.96	10.01
		obs.	57.04	5.86	4.38	10.94
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{DMAF}$	green	calcd.	44.25	4.82	3.97	22.60
		obs.	44.45	5.02	3.85	22.85
$\text{NiI}_2 \cdot 2\text{DMAF}$	earth-yellow	calcd.	38.82	4.26	3.48	31.5
		obs.	39.12	4.92	3.20	30.2
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMAF}$		calcd.	49.83	5.47	4.47	11.31
		obs.	51.23	4.98	4.02	10.21
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{DMAF}$		calcd.	43.64	4.79	3.92	22.33
		obs.	44.35	5.12	4.04	21.35
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMAF}$		calcd.	49.68	5.45	4.62	11.28
		obs.	50.13	5.59	4.85	11.85

本文于1993年11月2日收到。

本项目为福建省自然科学基金资助项目。

二. 配合物 IR 谱 表 2 列出配合物的 IR 谱数据。

表 2 配合物 IR 谱(cm^{-1})
Table 2 Infrared Spectra of $\text{MX}_2 \cdot 2\text{DMAF}$

comps. belong obsorps.	FCH	DMAF	dpeNiCl ₂	bipyNiCl ₂	NiCl ₂ · 2DMAF	CoCl ₂ · 2DMAF
$\nu_{(\text{CH})}$	1300(s)	2960(s)	—	—	2963(s)	2960(s)
$\nu_{(\text{C}-\text{C})\pi_{\text{cp}}}$	1410(s)	1340(s)	—	—	1421(s)	1434(s)
$\delta_{(\text{CH})}$	1005(s)	1021(s)	—	—	1381(s)	1382(s)
$\pi_{(\text{CH})}$	820(s)	817(s)	—	—	1002(s)	1017(s)
$\nu_{(\text{Mcp})}$	478(vs)	—	—	—	822(vs)	821(vs)
$\delta_{(\text{Cp}-\text{M}-\text{Cp})}$	179(s)	—	—	—	488(vs)	486(vs)
$\nu_{(\text{M}-\text{X})}$ X = Cl, Br, I	—	—	338(s)	338(s)	185(vs)	187(vs)
$\nu_{(\text{M}-\text{N})}$	—	—	—	—	315(vs)	340(vs)
$\delta_{(\text{N}-\text{M}-\text{N})}$	—	—	—	—	548(s)	540(sh)
$\nu_{(\text{CH}_2-\text{N})}$	—	1090(s)	—	—	540(s)	518(sh)
					230(s)	232(s)
					1103(vs)	1105(vs)

comps. belong obsorps.	CoBr ₂ · 2DMAF	CuCl ₂ · 2DMAF	CuBr ₂ · 2DMAF	NiI ₂ · 2DMAF	ZnCl ₂ · 2DMAF	PdCl ₂ · 2DMAF
$\nu_{(\text{CH})}$	2965(s)	2963(s)	2963(s)	2930(s)	2950(s)	—
$\nu_{(\text{C}-\text{C})\pi_{\text{cp}}}$	—	1422(s)	1412(s)	1410(s)	1410(s)	1427(s)
$\delta_{(\text{CH})}$	—	1382(s)	1382(s)	1382(s)	—	1560(s)
$\pi_{(\text{CH})}$	1020(s)	1015(s)	1022(s)	1011(s)	1011(s)	—
$\nu_{(\text{Mcp})}$	825(s)	828(vs)	823(vs)	822(vs)	822(vs)	—
$\delta_{(\text{Cp}-\text{M}-\text{Cp})}$	485(s)	487(vs)	487(vs)	488(vs)	484(vs)	—
$\nu_{(\text{M}-\text{X})}$ X = Cl, Br, I	183(s)	183(vs)	187(vs)	184(vs)	187(vs)	—
$\nu_{(\text{M}-\text{N})}$	321(s)	347(s)	316(m)	—	311(s)	377(s)
$\delta_{(\text{N}-\text{M}-\text{N})}$	540(m)	555(sh)	545(s)	—	548(s)	540(s)
$\nu_{(\text{CH}_2-\text{N})}$	515(s)	533(m)	522(sh)	516(s)	513(sh)	518(s)
	230(s)	230(m)	243(sh)	—	232(m)	246(s)
		1104(vs)	1105(s)	1103(s)	1102(s)	1105(vs)

* Note: vs=very strong; s=strong; m=medium; w=weak; sh=shoulder

1. DMAF 主要特征吸收带在配合物中皆存在，端基 $\text{M}-\text{X}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ $\nu_{(\text{M}-\text{X})}$ 在 $400\sim 200\text{cm}^{-1}$ [2,3]，配合物在 $320\sim 380\text{cm}^{-1}$ 都出现强吸收带，可归属于配合物中端基 $\nu_{(\text{M}-\text{X})}$ 振动吸收，这表明 MX_2 确已和 DMAF 形成配合物。

2. $\text{M}(\text{NR}_3)_4$ 型配合物中， $-\text{NR}_3$ 的 $\nu(\text{R}_3\text{N})$ 在 $\sim 1150\text{cm}^{-1}$ [4]。DMAF 的 $\nu(-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$ 强吸收带出现在 $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 。诸配合物在 $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处出现的强吸收带可归属于 $\nu(-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2)$ 吸收。

3. 平面正方形烷基氨配合物 $[\text{M}(\text{NR}_3)_4]$ $\nu(\text{M}-\text{N})$ 出现在 $700\sim 530\text{cm}^{-1}$ [5]， $\delta(\text{N}-\text{M}-\text{N})$ 出现在 $280\sim 250\text{cm}^{-1}$ [6]。 $[\text{MX}_2 \cdot 2\text{DMAF}]$ 配合物在 $520\text{cm}^{-1}\sim 540\text{cm}^{-1}$ 和 $230\text{cm}^{-1}\sim 240\text{cm}^{-1}$

处的强吸收峰，可归属于配合物中 $-\text{CH}_2-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{N}}}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{M}}}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{N}}}-\text{CH}_2-$ 基团的 $\nu(\text{M}-\text{N})$ 和 $\delta(\text{N}-\text{M}-\text{N})$ 。

三. CV 研究^[7] 如图 1, 2 和表 3.

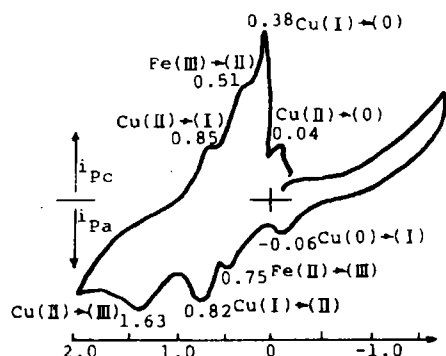


图 1 [CuCl₂ · 2DMAF] CV 图

Fig.1 CV of [CuCl₂ · 2DMAF]

Note: 1. operating-electrode—Pt

3. i_{pc} —reducing current

5. solvent—CH₂Cl₂

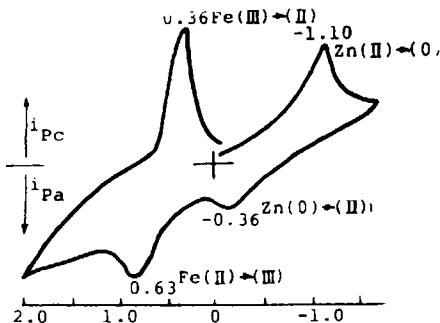


图 2 [ZnCl₂ · 2DMAF] CV 图

Fig.2 CV of [ZnCl₂ · 2DMAF]

2. reference-electrode—SCE

4. i_{pa} —oxidation current

6. scan rate—100mV · s⁻¹

1. 控制电位电解表明 Fc 基团是单电子得失可逆反应^[3], $\text{Fe(III)} + e \rightleftharpoons \text{Fe(II)}$. 在 DMAF 中, 因 $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ 推电子作用, 使 Fc 中 Fe 原子周围电子云密度增大, $E_{P/2}$ 下降. 配合物稳定性增高. 而在配合物中, 因 $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ 上 N 原子受金属 M(II) 作用, 使 M $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ 由推电子性转为拉电子基团. 降低了 Fe 原子周围电子云密度, 致使 $E_{P/2}$ 升高, 配合物稳定性下降, Fe(III) 氧化力上升. 配合物中 M(II) 由于受配体影响, 其 $E_{P/2}$ 值和简单水合离子不同. [ZnCl₂ · 2DMAF] 由于 Zn(II) 属 d^{10} 构型, 配合物结构为四面体 (sp^3) 杂化, 其 $E_{P/2}$ (-0.73 伏) 和水合离子 E° (-0.76 伏) 相近.

表 3 配合物 E_p 值

Table 3 E_p Values of [MX₂ · 2DMAF]

compounds	solution	metal	$E_{pc}(V)$				$E_{pa}(V)$			$E_{P/2}(V)$
			III $\rightarrow$ II	II $\rightarrow$ I	I $\rightarrow$ 0	II $\rightarrow$ 0	0 $\rightarrow$ I	I $\rightarrow$ II	II $\rightarrow$ III	
FcH	easy	Fe	0.35					0.41	0.38	
DMAF	easy	Fe	0.17					0.30	0.24	
CuCl ₂ $\cdot$ 2DMAF	sol	Cu		0.85	0.38	0.04	-0.06(w)	0.82	1.63	0.63
		Fe	0.51						0.75	
CuBr ₂ $\cdot$ 2DMAF	easy	Cu		0.94	0.41	0.18	-0.12(w)	1.14	1.63	0.68
		Fe	0.58						0.77	
NiCl ₂ $\cdot$ 2DMAF	easy	Ni		0.41	0.16	-0.93		0.93	1.47	0.57
		Fe	0.48						0.65	
NiI ₂ $\cdot$ 2DMAF	easy	Ni		(0.51)	0.25(w)	-0.72		0.85	1.55	0.59
		Fe	(0.51)						0.67	
CoCl ₂ $\cdot$ 2DMAF	easy	Co		0.78	-0.08(w)	-0.75		0.85	1.55	0.51
		Fe	0.41						0.61	
ZnCl ₂ $\cdot$ 2DMAF	easy	Zn				-1.11	0 $\rightarrow$ II	-0.36(w)		0.50
		Fe	0.36					0.63		

2. M(II) → M(0) 还原电位普遍降低, 大小顺序仍和水合离子相同. 相反, $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$

氧化力却有不同程度上升。这因同一异核配合物中, 一端 $M(II)$ 氧化力下降, 则另一端金属 $Fe(III)$ 氧化力却有所上升。不同金属 $M(II)$ 对 $Fe(II)$ 影响也存在规律性。其中 $Cu(II)$ 对 $Fe(II)$ 影响最大, $Zn(II)$ 对 $Fe(II)$ 影响最小。 $Cu(II) d^9 > Ni(II) d^8 > Co(II) d^7 > Zn(II) d^{10}$ 。和 $M(II)$ 水合离子氧化力顺序一致。卤素对 $Fe(II) E_{P/2}$ 值影响, 随 X^- 软性增大而增加。 $[CuX_2 \cdot 2DMAF]$ 中 $X = Cl$ 和 $X = Br$ 时, $-E_{P/2}$ 分别是 0.63 伏和 0.68 伏。 $[NiX_2 \cdot 2DMAF]$ 中 $X = Cl$ 和 $X = I$ 时 $E_{P/2}$ 值分别是 0.57 伏和 0.59 伏。

四. 配合物结构

$[NiCl_2 \cdot 2DMAF] \cdot C_7H_8$ 是棕黄色晶体, 晶胞参数列于表 4。表 4 中 $[PdCl_2 \cdot 2DMAF] \cdot C_7H_8$ 晶胞参数为已知⁽¹⁾。

表 4 晶胞参数

Table 4 Crystal Data

compounds	$PdCl_2 \cdot 2DMAF \cdot C_7H_8$	$NiCl_2 \cdot 2DMAF \cdot C_7H_8$
crystal form	monoclinic	monoclinic
lattice	$P_2(1) / c$	lawe P_2 / m
$a(\text{\AA})$	7.5205	7.3643
$b(\text{\AA})$	11.1282	11.7616
$c(\text{\AA})$	19.2602	18.0926
$\beta(\text{deg.})$	91.733	105.24
$V(\text{\AA})^3$	1611.11	1512.19

由参数推知 $[NiCl_2 \cdot 2DMAF] \cdot C_7H_8$ 属于对称链状结构, 示意图如图 3, $Ni(II)$ 处于四配位对称中心。分子中, $N-M-N$ 和 $Cl-M-Cl$ 五个原子同处于一个平面上。2 个二茂铁基团相互平行。中心原子 $Ni(II)$ 以 dsp^2 杂化。 $Co(II)$, $Cu(II)$ d 电子不满, 亦属 dsp^2 杂化, 分子构型和 $Ni(II)$ 相似。 $Zn(II) d^{10}$ 推测属于 sp^3 杂化, 所以 $[ZnCl_2 \cdot 2DMAF]$ 属变形四面体链状结构。

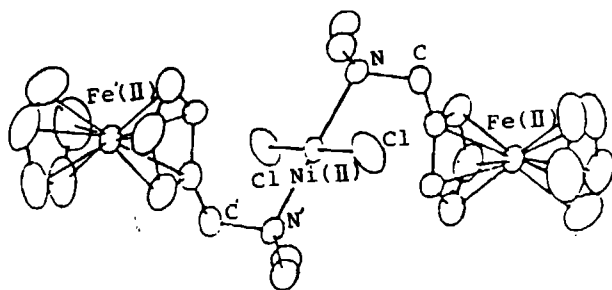


图 3 $[NiCl_2 \cdot 2DMAF]$ 分子构型

Fig.3 Configuration of $[NiCl_2 \cdot 2DMAF]$ molecule

参 考 文 献

- [1] Li, Chichang, et al, *J. Strast., Chem.*, **10**, 136(1991).
- [2] Fingsh, P. P., Chand, R., Rivest, R., *Inorg. Nucle. Chem.*, **37**, (1975).
- [3] 黄兆华、林 立, 福州大学学报, **17** (3), (1989).
- [4] Jain, S. C., Rivest, R., *J. Inorg. Nucle. Chem.*, **32**, PP. 1579-1584.
- [5] Bradley, D. C., Teity, M. M. G., *J. Chem. Soc.*, A. 980 (1965).
- [6] Kharitohov, Y. Y., Symiua, I. K., Leonova, Izv., *Akad. Nauk. SSSR. S er., Khin.*, 2057(1966).
- [7] 林 立、黄兆华, 福州大学学报, **20**(1), (1992).

SYNTHESIS AND PROPERTIES STUDY OF THE CONTAIN NITROGEN FERROCENE HETERONUCLEAR ORGANO-METALLIC COORDINATION COMPOUNDS

Yuan Xiwen Huang Zhaohua

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

The compounds of $[MX_2 \cdot 2DMAF]$ can be made in the neutral medium, such as CH_2Cl_2 , etc; ($M = Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$; $X = Cl, Br, I$). $[NiCl_2 \cdot 2DMAF] \cdot C_7H_8$ can be crystallizing in toluene, the metal atom $M(II)$ is on the crystallographic symmetry center. Their IR spectra were studied. The effect between $M(II)$ and $Fe(II)$ cause the change of E_p value regularly according to the characters of $M(II)$.

Keywords: heteronuclear coordination compound cyclic voltammetry
N-N-dimethylaminomethyl-ferrocene