

[M_x(FcCO₂)_yL_z]型配合物的合成、表征及 CV 性质 研究(M = Cu(II), Co(II), Cd(II), Pb(II); L = THF, Cl⁻)

黄兆华 张冬梅

(福州大学化学系, 福州 350002)

[M_x(FcCO₂)_yL_z]型配合物可在 THF 中通 N₂ 条件下由 FcCO₂H 和 MX₂·nH₂O(X = Cl⁻ 和 Ac⁻)经长时间反应制得。IR 和 ¹HNMR 谱表明 Cu(II)、Co(II)属螯环配合物, Cd(II)属四面体型配合物, Pb(II)属线型化合物。M(II)离子位于配合物中心。CV 表明 M(II)呈多价态变化, 受配体及螯合效应影响 Fc(III) ⇌ Fc(II) 和 M(II) ⇌ M(0) E_{p/2} 下降, M(II)还原力上升。M(II) ⇌ M(0) E_{p/2} 随 M(II)_{aq} 性质呈规律性变化。

关键词: 循环伏安 螯合物 核磁共振 二茂铁甲酸

FcCO₂H 是 FcH 的重要衍生物, 是一种良好的配位剂。McIvynrowen 等⁽¹⁾采用 FcCO₂H 和 Cu(Ac)₂·H₂O 于 THF 中合成了 [Cu₂(FcCO₂)₄(THF)₂]·THF, 研究表明它属于螯环化合物。本文采用类似方法合成了 [M_x(FcCO₂)_yL_z]型配合物。并对诸化合物进行了 IR、¹HNMR、CV 研究。

配合物的合成

一、[Cu₂(FcCO₂)₃Cl]·HCl 的合成(I) 将 FcCO₂H 和 CuCl₂·5H₂O 以 1:2 的摩尔比分别溶于一定量 THF 中, 在 FcCO₂H 的 THF 溶液搅拌通 N₂ 下缓慢滴入 CuCl₂·5H₂O THF 溶液。产物 5℃ 下静置 24 小时, 真空低温 (< 30℃) 浓缩至有沉淀产生为止。将浓缩液于 0~5℃ 下冷冻 24 小时, 过滤, 固体用少量 THF 洗涤 2~3 次, 得绿色固体, 于 THF 中重结晶得深绿色粉末状晶体。该产品溶于 CH₂Cl₂、THF 等有机溶剂, 不溶于水, 元素分析化学式: (Cu₂(FcCO₂)₃Cl₃)·HCl。见表 1。

二、[Co₂(FcCO₂)₃Cl]·1/2HCl 的合成(II) 将 FcCO₂H:CoCl₂·5H₂O 以 1:2 的摩尔比分别溶于一定量 THF 中, 操作同 1, 得蓝绿色粉末状晶体。化学式: (Co₂(FcCO₂)₃·Cl)·1/2HCl, 溶于 CH₂Cl₂、THF、CH₃CN, 不溶于水。见表 1。

三、[Cd(FcCO₂)₂(THF)₂]·HCl 的合成(III) 将 FcCO₂H: CdCl₂·2.5H₂O 以 1:2 摩尔比分别溶于一定量 THF 中, 操作同 1, 得暗黄色固体。AgNO₃ 水溶液测试表明: Cl⁻ 在外界, 化学

收稿日期: 1994-08-27。

福建省自然科学基金资助项目。

第一作者: 黄兆华, 男, 55 岁, 副教授。研究方向: 茂铁基异核, 多核过渡金属配合物。合成结构及电化学性质研究。

式: [Cd(FeCO₂)₂(THF)₂] · HCl, 溶解性同(I)。见表1。

四、[Pb(FeCO₂)₂] · H₂O 的合成(IV) FeCO₂H : Pb(Ac)₂ · H₂O 的摩尔比为 1 : 2, 操作同 1。得一黄色固体, 化学式[Pb(FeCO₂)₂] · H₂O, 微溶于 CH₃CN、CH₂Cl₂ 等, 不溶于水。见表1。

表1 元素分析

| Table 1 | | Analytical Results(%) | | | |
|---|--------------|-----------------------|-------|------|------|
| complexes | colour | | C | H | Cl |
| [Cu ₂ (FeCO ₂) ₃ Cl] · HCl | green | calcd. | 44.72 | 3.18 | 8.01 |
| | | obs. | 45.72 | 3.35 | 8.43 |
| [Co ₂ (FeCO ₂) ₃ · Cl] · 1/2HCl | blue-green | calcd. | 46.13 | 3.19 | 6.29 |
| | | obs. | 45.23 | 3.05 | 6.67 |
| [Cd(FeCO ₂) ₂ (THF) ₂] · HCl | dark yellow | calcd. | 48.93 | 4.70 | 4.93 |
| | | obs. | 51.41 | 4.79 | 5.04 |
| [Pb(FeCO ₂) ₂] · H ₂ O | earth yellow | calcd. | 38.67 | 2.95 | — |
| | | obs. | 38.51 | 2.96 | — |

结果和讨论

一、配合物的 IR 谱和¹HNMR 谱

(MX₂ · 2DMAF) 型配合物的 IR 和 CV 已作研究⁽²⁾。现将 (M_x(FeCO₂)_yL_z) 型配合物的 IR、¹HNMR 数据列于表 2、3 中, ¹HNMR 谱图见图 1。

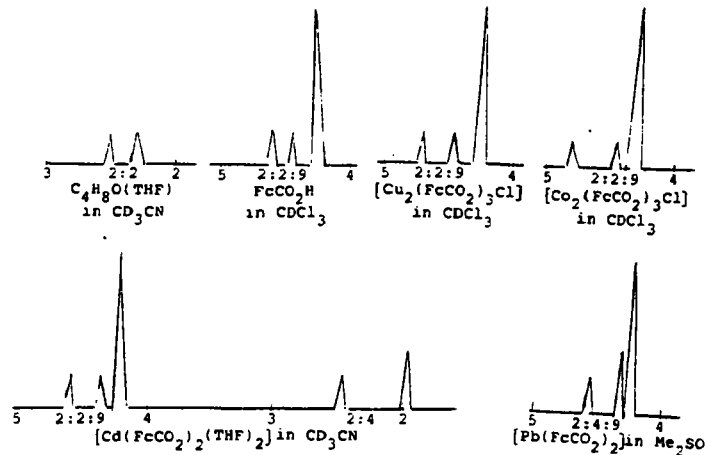


图1 化合物 (M_x(FeCO₂)_yL_z) 的¹HNMR 图

Fig. 1 ¹HNMR spectra of (M_x(FeCO₂)_yL_z)

表 2 配合物 $(M_x(FeCO_2)_yL_z)$ 的 IR 谱

Table 2 Infrared Spectra of $(M_x(FeCO_2)_yL_z)$ (cm^{-1})

| obsorps belong | complexes | | | | |
|------------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| | $FeCO_2H$ | $(Cu_2(FeCO_2)_3Cl) \cdot HCl(I)$ | $(Co_2(FeCO_2)_3Cl) \cdot 1/2HCl(II)$ | $(Cd(FeCO_2)_2(THF)_2) \cdot HCl(III)$ | $(Pb(FeCO_2)_2) \cdot H_2O(IV)$ |
| ν_{sp} ring(CH) | 2851(s) | — | — | — | — |
| π_{sp} ring(C—C) | 1410(vs) 1295(vs) | 1279(vs) | 1245(vs) | 1390(vs) | — |
| ν_{sp} ring(Fe—Cp) | 510(vs) | 544(m) | 548(m) | 542(m) | 542(m) |
| $\delta(Cp-Fe-Cp)$ | 179(s) | 191(sh) | 191(sh) | 193(sh) | 194(sh) |
| $\nu(O-H)$ | 2628(w) | — | — | — | — |
| $\nu_s(C=O)$ | 1675(vs) | 1570(s) | 1625(sh) | 1625(m) | 1650(m) |
| $\nu_a(C=O)$ | 1283(vs) | 1410(vs) | 1462(vs) | 1410(vs) | 1390(vs) |
| $\pi(CH)$ | 820(s) | — | 818(s) | — | 830(s) |
| $\pi(C=O)$ | 565(sh) | 548(s) | 544(m) | 542(m) | 544(m) |
| $\nu(O-M-O)$ | — | 143(vs) 166(vs) | 143(vs) 168(vs) | 143(vs) 164(vs) | 144(vs) 168(vs) |
| $\nu(M-O)$ | — | 472(s) | 470(s) | 461(m) | 468(s) |
| $\nu(M-O)_{ether}$ | — | — | — | 311(vs) | — |
| $\nu(Cl-M-Cl)$ | — | 312(vs) | 311(vs) | — | — |

* Complexes were tested that (II) was mixed with olefine polymer oild and put into film of polyolefin. Others used film of KBr.


表 3 配合物的 1H NMR 谱

Table 3 1H NMR spectra of $(M_x(FeCO_2)_yL_z)$ $\delta = 10^{-6}$


| complexes | 1H NMR spectra($FeCO_2H$) | 1H NMR spectra (THF) |
|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| $C_2H_4O(THF)$ | — | 2.32(2H); 2.48(2H) |
| $FeCO_2H$ | 4.45(2H); 4.70(2H); 4.25(9H) | — |
| $[Cu_2(FeCO_2)_3Cl] \cdot HCl$ | 4.45(2H); 4.70(2H); 4.25(9H) | — |
| $(Co_2(FeCO_2)_3Cl) \cdot 1/2HCl$ | 4.30(2H); 4.54(2H); 4.17(9H) | — |
| $[Cd(FeCO_2)_2(THF)_2] \cdot HCl$ | 4.25(2H); 4.55(2H); 4.20(9H) | 1.97(4H), 2.45(2H) |
| $(Pb(FeCO_2)_2) \cdot H_2O$ | 4.25(2H); 4.55(2H); 4.20(9H) | — |



1、IR 谱表明, $FeCO_2H$ 茂环中主要特征伸缩振动和变形振动吸收在配合物 (I)、(II)、(III)、(IV) 中都存在, 强度和 $FeCO_2H$ 中相当。 1H NMR 谱表明, $FeCO_2H$ 茂环上质子受羧基去屏蔽作用程度不同, 邻位、间位的质子显示出不同的化学位移。两个邻位质子出现在 4.45×10^{-6} 附近, 两个间位质子出现在 4.45×10^{-6} 附近⁽³⁾。本文研究表明, $FeCO_2H$ 及诸配合物均在 $\delta = 4.45 \times 10^{-6}$ 和 4.84×10^{-6} 附近出现 2H 核磁共振峰。故可确定该 H 是分别位于羧基碳的邻位和间位(见表 3 和图 1)的茂环上的 H。单取代二茂铁基上 9 个 H 化学位移 $\delta = 4.20 \times 10^{-6}$ 附近⁽⁴⁾。 $FeCO_2H$ 及诸配合物的 1H NMR 在 $\delta = 4.26 \times 10^{-6}$ 附近都出现 9H 的核磁共振

峰(见表 3 和图 1)。以上实验数据表明 FcCO₂H 确已作为配体进入诸配合物中。

2. 饱和五员环醚( = THF)的伸缩振动吸收 ν_{C-O-C} 在 1050cm⁻¹ ^[5] 附近。谱带强而宽。配合物(III) [Cd(FcCO₂)₂(THF)₂] 在 1200cm⁻¹ 附近出现强而宽吸收峰(未列入表 1 中)。纯 THF(四氢呋喃)¹HNMR 的邻位和间位 2H 化学位移 δ = 2.32 × 10⁻⁶ 和 3.48 × 10⁻⁶^[5], 配合物(III)在 δ = 1.97 × 10⁻⁶(4H)和 2.45 × 10⁻⁶(2H)出现共振峰, 其余配合物在这两个位移附近均无 IR 和¹HNMR 吸收。这表明四个配合物中只有(III)中存在 THF, 由于配位效应使得配合物(III)中 ν_(C-O-C) 升高。


3. 有机羧酸 RCO₂H 羧基中 ν_(-OH)在 2500~3000cm⁻¹ ^[5]、FcCO₂H 羧基中 ν_(-OH) 在 2628cm⁻¹ ^[6] 附近, 诸配合物 ν_(-OH)峰消失, 草酸根作为配位体的配合物 ν_(M-O)加环变形振动(M = Cu(II); Co(II); Zn(II))吸收峰在 420~450cm⁻¹ ^[5]。邓毛瑞等^[6] 研究表明 ν_(Ni-O) 吸收峰在 450cm⁻¹ 附近。诸配合物(I)、(II)、(III)、(IV)分别在 471cm⁻¹、471cm⁻¹、461cm⁻¹ 和 468cm⁻¹ 附近都出现较强吸收峰, 它们可归属于 ν(Cu(II)←O); ν(Co(II)←O); ν(Cd(II)←O); ν(Pb(II)←O)的振动吸收。以上实验表明: 配体 FcCO₂H 羧基内羟基(OH)上的氢确已被 M(II)取代形成了 M(II)←O 化学键。

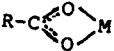
4. RCO₂H 有机羧酸阴离子()存在对称伸缩振动吸收 ν_s = 1420~1300cm⁻¹;

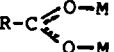
 和不对称伸缩振动 ν_a = 1610~1580cm⁻¹;  吸收峰强而宽, 它

和金属离子形成配合物后, ν_s 上升, ν_a 下降^[5-7]。对过渡金属配合物而言变化顺序 Co(II) < Cu(II) > Cd(II)。符合欧文-威廉威斯规则: Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)^[7]。迪昆-菲莉浦^[7] 研究指出有机羧基配位于 M(II)金属离子, 按




Δ = [ν_s(C=O) - ν_a(C=O)]值大小分为三种形式。

a. 单齿配合物  Δ > 200cm⁻¹, 最大

b. 螯合双齿配合物  Δ < 100cm⁻¹ 最小

c. 螯合桥式配合物  Δ = 100~200cm⁻¹

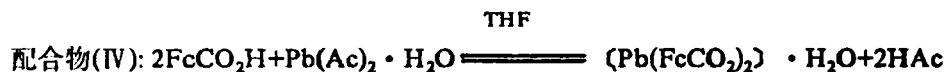
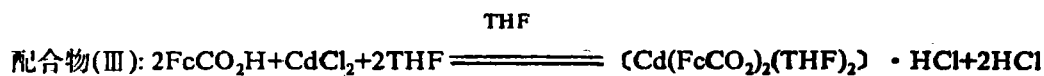
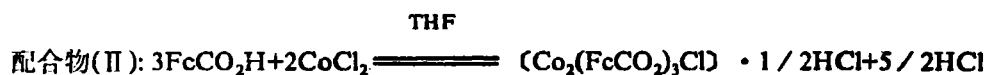
配合物(I)和(II)的 Δ 值分别为 163 和 160cm⁻¹; 所以它们属于螯合桥式配合物。配合物(III)和(IV)的 Δ 值分别为 215 和 245cm⁻¹, 所以它们属于单齿类配合物。

5. 非平面桥式分子(M₂Cl₂)的 ν_(M-Cl) 振动吸收频率在 280~340cm⁻¹ ^[7,8], 配合物(I)、(II)分别在 311cm⁻¹ 附近出现强吸收峰。这表明, (I)、(II)分子中存在  非平面桥键。MgBr₂ 和 MgI₂ 乙醚配合物振动光谱已被归属 ν_{(M-O)醚} = 380~300cm⁻¹ ^[7-9]。配合物(III)在 311cm⁻¹ 处强吸收可归属于  的振动吸收, 这表明(III)中形成了  配键。

6. MCl₂ · 2DMAF 型配合物的 IR 谱表明, δ_(N-M-N)(M = Co(II), Zn(II)等)在 230cm⁻¹ 附近有强吸收峰^[2], 配合物(I)、(II)、(III)、(IV)分别在 140~170cm⁻¹ 附近都出现强吸收峰, 可

归属于 $\delta_{(O-M-O)}$ 吸收, 由于氧的电负性大, 和配合物中形成了多个(O-M-O)键, 致使吸收频率下降, 峰幅变宽。

7. 综上所述, 诸配合反应方程式



它们的化学式分别为: 化合物(III)如图 2 所示, 化合物(I), (II)如图 3 所示. 化合物(IV)如图 4 所示。

图 2 配合物 $(\text{Cd}(\text{FcCO}_2)_2(\text{THF})_2)$ 化学式
Fig. 2 Formula of $(\text{Cd}(\text{FcCO}_2)_2(\text{THF})_2)$

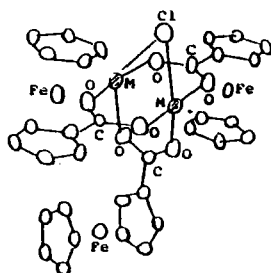
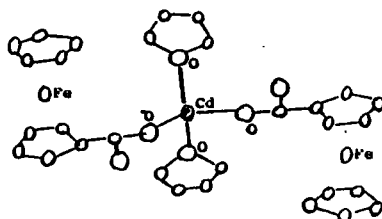
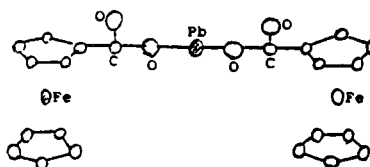


图 4 $[\text{Pb}(\text{FcCO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的化学式
Fig. 4 Formula of $[\text{Pb}(\text{FcCO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 3 $(\text{M}_2(\text{FcCO}_2)_3\text{Cl})$ 化学式(M = Cu(II), Co(II))
Fig. 3 Formulas of $(\text{M}_2(\text{FcCO}_2)_3\text{Cl})$



二、配合物 CV 研究

表 4 列出了 FcH, FcCO₂H 及配合物(I), (II), (III), (IV)的 E_{pc} 和 E_{pa} . 图 5, 6, 7, 8 是 CV 图。

表4 配合物[M₂(FcCO₂)₂L₂]CV
Table 4 CV of [M₂(FcCO₂)₂L₂] (V)

| compounds | | FcH | FcCO ₂ H | [Cu ₂ (FcCO ₂) ₃ Cl] · HCl | [Co ₂ (FcCO ₂) ₃ Cl] · 1/2HCl | [Cd(FcCO ₂) ₂ (THF) ₂] · HCl | [Pb(FcCO ₂) ₂] · H ₂ O |
|----------------------------|----------|-------|---------------------|--|---|---|---|
| metal | | Fe | Fe | Fe Cu | Fe Co | Fe Cd | Fe Pb |
| E _p | III → II | +0.35 | -0.35 | -0.22 -0.53 | -0.22 -0.55 | -0.25 -0.63 | -0.24 IV → II -0.65 |
| | II → I | | | -0.70 | | | |
| | I → 0 | | | -0.99 | -1.04 | -1.06 | -1.04 |
| | II → 0 | | | -1.47 | -1.57 | -1.66 | -1.50 |
| E _{pa} | 0 → I | | | -0.60 | -0.68 | -1.09 | -0.72 |
| | 0 → II | | | -1.27 | -1.47 | -1.44 | -1.39 |
| | I → II | | | +1.45 | +1.25 | +1.10 | II → III +1.27 |
| | II → III | +0.38 | +0.48 | +0.53 +1.81 | +0.53 +1.84 | +0.48 +1.80 | +0.51 III → IV +1.80 |
| complexes | | | | | | | |
| M(II) → M(0) | | +0.36 | +0.065 | +0.16 -1.37 | +0.16 -1.51 | +0.12 -1.55 | +0.14 -1.45 |
| E _{p/2} | | | | | | | |
| M(II) _{aq} → M(0) | | +0.77 | +0.77 | +0.77 +0.34 | +0.77 -0.227 | +0.77 -0.40 | +0.77 -0.126 |
| E _{p/2} | | | | | | | |

Note: 1. work electrode: glass electrode; reference electrode: Ag / AgCl

2. scan rate: 200mV · s⁻¹ in CH₂Cl₂(0.1mol · dm⁻³(C₄H₉)₄NPF₆)

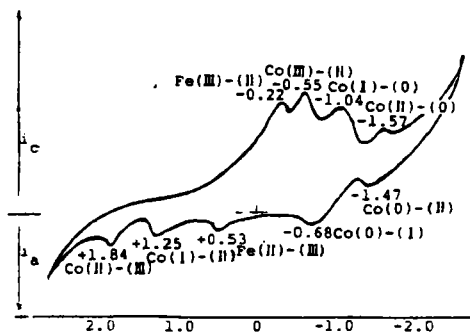
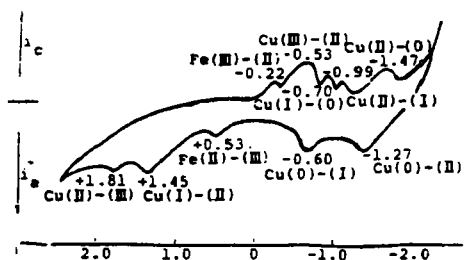


图5 (Cu₂(FcCO₂)₃Cl) · HCl CV图

图6 (Co₂(FcCO₂)₃Cl) · 1/2HCl CV图

Fig 5 CV of (Cu₂(FcCO₂)₃Cl) · HCl

Fig. 6 CV of (Co₂(FcCO₂)₃Cl) · 1/2HCl

1. Fc(III) = Fc(II)的氧化还原电位 E_{p/2} 在 FcH 中为 +0.38 V⁽⁶⁾, 在 FcCO₂H 中因强吸电子基团 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ 作用使茂环上电子云密度下降致使 Fc(II)上的电子云密度降低, 造成 E_{p/2} 大为下降(0.065V)。形成配合物后, 由于吸电子基团 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^-$ 可同时向茂环和 M(II)上拉电子, 减缓了向茂环上拉电子能力, 因而 E_{p/2} 有所上升, 但由于诸配合物拉电子基团均为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O}^-$, 因而它们氧化还原电位相近, 均在 0.12~0.16V, 同时均为可逆过程。由于

配合效应, 配合物 $M(II) \rightleftharpoons M(0)$ 的 $E_{p/2}$ 值比相应金属离子在水溶液中 $E_{p/2}$ 低得多, 从而大大提高了 $M(0)$ 还原性和 $M(II)$ 稳定性. 对于过渡金属而言, 下降顺序是 $Cu(II) > Co(II) > Cd(II)$, 相应零价配合物稳定性是 $Cu(0) > Co(0) > Cd(0)$ 和水溶液中相一致. 图 9 以 $M(II)_{aq} \rightleftharpoons M(0) E_{p/2}$ 对相应配合物中的 $M(II)_L \rightleftharpoons M(0)_L E_{p/2}$ 作图, 表明它们成线性关系. 即相应配合物 $E_{p/2}$ 下降的比例常数相同. $Pb(II)$ 系属主族元素, 它的 CV 变化和过渡元素有较大差异. 它们都属于可逆过程.

2. 由于螯合作用, 配合物中心离子稳定性增加, 从 CV 图可以看出, 电极反应过程不但出现这些金属在水溶液中而且出现了这些金属在水溶液中不常见的氧化态(Co, Cu, Cd 的 0, +3, +1) 和(Pb 的 0, +1, +3).

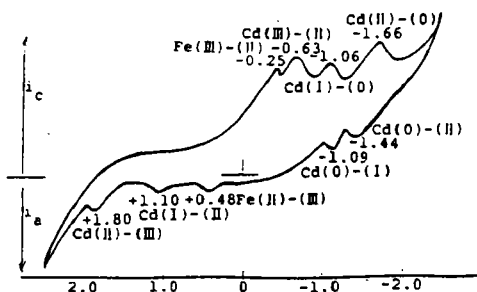


图 7 $[Cd(FeCO_2)_2(THF)_2] \cdot HCl$ CV 图
Fig. 7 CV of $[Cd(FeCO_2)_2(THF)_2] \cdot HCl$

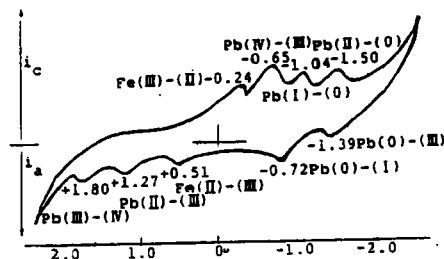


图 8 $[Pb(FeCO_2)_2] \cdot H_2O$ CV 图
Fig. 8 CV of $[Pb(FeCO_2)_2] \cdot H_2O$

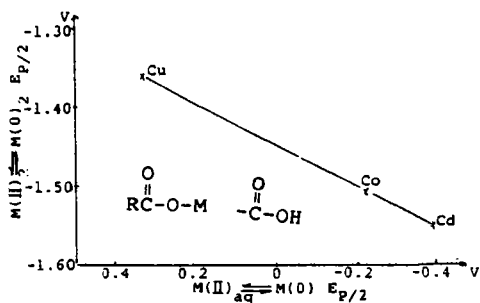


图 9 配位体对 $E_{p/2}$ ($M(II) \rightleftharpoons M(0)$) 的影响(在 CH_2Cl_2 中)
Fig. 9 Effect of ligands on $E_{p/2}$ ($M(II) \rightleftharpoons M(0)$) in CH_2Cl_2

参 考 文 献

- [1] Melvynrowen, Churhill, Davli, Nalcwayck, Peter, Schaber, Jay, Dorfman, *Inorg. Chem.*, **24**, 2684-2687(1985).
- [2] 袁锡文、黄兆华, 无机化学学报, **10**(3), 324(1994).
- [3] 袁耀峰、李 哲、李逢锋, 化学试剂, 139509, 260-262(1991).
- [4] 孙 强、尹荣垫, 化学试剂, 139509, 271-272(1991).
- [5] 施耀曾等, 有机化合物光谱及化学鉴定, 江苏出版社, 南京, p.102, 109, 236.
- [6] 邓毛瑞、黄兆华、黄大标, 福州大学学报, **22**(3), 77(1994).
- [7] 中本一雄著, 无机和配位化合物的红外拉曼光谱, 化学工业出版社, 北京, p. 168, 236, 237, 239.
- [8] 黄兆华、林 立, 福州大学学报, **17**(3), 79(1989).
- [9] Wiscr, H., Kmegeer, P. J., *Spectra Chem. Acta*, **26A**, 1349(1970).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CV STUDY OF THE

 $(M_x(FeCO_2)_yL_z)$ ($M = Cu(II), Co(II), Cd(II), Pb(II)$; $L = THF, Cl^-$)

Huang Zhaohua Zhang Dongmei

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

The complexes of this type $(M_x(FeCO_2)_yL_z)$ were prepared ($M = Cu(II), Co(II), Cd(II), Pb(II)$; $L = THF, Cl^-$). They are formed by $FeCO_2H$ and $MX_2 \cdot nH_2O$ reaction in the THF, at long time, under the N_2 .

The IR and 1H NMR indicate that the complexes of $Cu(II), Co(II)$ belong to three cyclical chelata, complex of $Cd(II)$ belongs to tetrahedard, but the compound of $Pb(II)$ is linear. The $M(II)$ is on the crystrallgraphic symmetry center.

The CV indicates that $Fe(III) \rightleftharpoons Fe(II)$ and $M(II) \rightleftharpoons (0) E_{p/2}$ is fall and $M(II)$ reducible is rise. Because of the effect of between $M(II)$ and $Fe(II)$ and chelate. The change of value $M(II) \rightleftharpoons (0) E_{p/2}$ are regularly according to the charters of $M(II)_{aq}$.

Keywords: cyclic voltammetry chelate nuclear magnetic resonance(NMR)
ferrocenecarboxylic acid