

研究简报

# 具 2, 3-二氯-5, 6-二腈基对苯醌自由基阴离子(DDQ<sup>-</sup>)的 Fe(II)三元配合物的合成及性质

胡培植\* 季立才 周向葛\*\* 张伦 陈义龙 徐斌富

(武汉大学化学系, 生命科学学院, 物理系, 武汉 430072)

关键词: 2, 3-二氯-5, 6-二腈基对苯醌 Fe(II)配合物 三元配合物  
合成及性质

含 2, 3-二氯-5, 6-二腈基对苯醌(DDQ)的金属配合物在导电材料、记录材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[1, 2]</sup>。近年来文献<sup>[3-7]</sup>报道了DDQ与某些过渡金属的氧化-还原反应, 与碱金属及某些过渡金属间的电荷转移反应。但迄今为止, 含二价铁离子的DDQ化合物尚未见报道。我们合成了几个含DDQ<sup>-</sup>及不同配体的Fe(II)三元配合物, 通过元素分析、红外光谱、电子吸收光谱、<sup>57</sup>Fe Mossbauer谱、摩尔电导、固体电导及差热分析等对其组成、结构、性质进行了研究。

## 实 验 部 分

### 1 测试仪器及方法

金属含量经样品硝化分解后用EDTA配位滴定测得; 氮含量由1106型元素分析仪测定; 红外光谱用IR-450型仪测定, KBr压片制样; 电子吸收光谱用UV-240型仪测得, 溶剂DMF, 样品浓度 $5 \times 10^{-5}$  mol/L; <sup>57</sup>Fe Mossbauer谱用Oxford NS MS500型仪测定, 放射源<sup>57</sup>Co/Pd, 强度25 mCi, 化学位移值相对于室温的 $\alpha$ -Fe谱线中心; 摩尔电导率用DDS-11A型仪测量, 溶剂DMF, 浓度 $10^{-4}$  mol/L, 温度 $20 \pm 1$  °C; 固体电导用自制设备测量; 差热分析用LCT-1型仪测试, 铂铑-铂热电偶, 升温速度 $10$  °C/min, 氩气气氛。

### 2 原料的制备

phen(邻菲罗啉)、bipy(2, 2'-联吡啶)为市售试剂; Et<sub>3</sub>N(DDQ)、bipyO<sub>2</sub>(2, 2'-联吡啶-N, N'-二氧化物)分别按文献<sup>[8, 9]</sup>方法制备; shH(水杨酰肼)由水杨酸甲酯与水合肼以等摩尔配料反应得到; Fe(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Fe(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Fe(bipyO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>分别由FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O与phen、bipy或bipyO<sub>2</sub>在无水乙醇中反应得到。

收稿日期: 1995-10-10。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

\*\* 化学系91届毕业生。

第一作者: 胡培植, 男, 49岁, 副教授。现从事金属有机化学及配位化学研究工作。

### 3 三元配合物的合成

$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{DDQ})_2$  的合成: 将 0.82 g (2.30 mmol)  $\text{Et}_4\text{N}(\text{DDQ})$  溶于 25 ml 甲醇-乙腈(5:1) 混合液, 然后在氩气保护及搅拌下加入 0.56 g (1.15 mmol)  $\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$  的 25 ml 甲醇-水(3:1) 溶液, 加毕后继续搅拌 30 min, 过滤, 滤饼用少量乙醇、乙醚各洗涤三次, 真空干燥, 得样品 0.52 g。

$\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{DDQ})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{bipyO}_2)_2(\text{DDQ})_2$ 、 $\text{Fesh}(\text{DDQ})$  及  $\text{FeCl}(\text{DDQ})$  的合成同上法类似。

## 结果与讨论

### 1 配合物的组成及一般性质

配合物的收率及元素分析结果见表 1, 结果表明实测值与计算值相符。

配合物均为颜色较深的粉状固体, 室温下对光、空气稳定, 不吸潮。它们溶于 DMF、DM SO, 微溶于乙腈, 不溶于水、乙醇、乙醚等溶剂。

表 1 配合物的收率(%)及元素分析结果(%)

Table 1 Yields(%) and Elemental Analysis Data(%) of the Complexes

complexes	yields	Fe found(calc.)	N found(calc.)
$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{DDQ})_2$	52	6.76(6.42)	12.91(12.87)
$\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{DDQ})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	53	6.60(6.65)	12.90(13.34)
$\text{Fe}(\text{bipyO}_2)_2(\text{DDQ})_2$	22	6.35(6.30)	13.17(12.64)
$\text{Fesh}(\text{DDQ})$	36	12.78(12.87)	13.16(12.91)
$\text{FeCl}(\text{DDQ})$	63	17.34(17.54)	9.62(8.80)

### 2 红外光谱

在配合物  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{DDQ})_2$  的红外图谱中,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  及  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  分别出现在 1535 及 1566  $\text{cm}^{-1}$  处, 与自由 phen 相比分别向低频方向移动了 25 和 20  $\text{cm}^{-1}$ , 可知 phen 通过其 N 原子与 Fe(II) 发生了配位作用。配合物  $\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{DDQ})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中的  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 、 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  也分别向低频数移动 19 及 15  $\text{cm}^{-1}$ , 说明 bipy 与 Fe(II) 发生了配位。此外, 该配合物在 3350  $\text{cm}^{-1}$  处出现一中强宽峰, 1640  $\text{cm}^{-1}$  处有一肩峰, 证实它含有结晶水。配合物  $\text{Fe}(\text{bipyO}_2)_2(\text{DDQ})_2$  的特征吸收与自由 bipyO<sub>2</sub> 相比,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  向低频数移动了 34  $\text{cm}^{-1}$ , 而  $\delta_{\text{N}-\text{O}}$  由 857、844 移至 853、840  $\text{cm}^{-1}$ , 表明 bipyO<sub>2</sub> 通过两个 O 原子与 Fe(II) 配位。在  $\text{Fesh}(\text{DDQ})$  的红外谱图中, sh<sup>-</sup> 的  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 $\delta_{\text{N}-\text{H}_2}$  及  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  较自由态时分别朝低波数位移 20、5 及 13  $\text{cm}^{-1}$ , 可知该配合物中 sh<sup>-</sup> 作为三齿配体通过酚羟基脱质子后的 O 原子、羰基 O 原子及胺基 N 原子与 Fe(II) 配位。此外, 在五个配合物的红外谱图中, 还发现 DDQ<sup>-</sup> 的  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  较自由态时均向低波数位移, 而  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  及  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  则未发生位置变化, 由此可知在各配合物中 DDQ<sup>-</sup> 仅通过其 O 原子与金属配位。综上分析得知前三个配合物的配位数均为 6,  $\text{Fesh}(\text{DDQ})$  的配位数为 4, 而  $\text{FeCl}(\text{DDQ})$  的配位数则为 2。

### 3 电子吸收光谱

$\text{Et}_4\text{N}(\text{DDQ})$  的电子光谱出现三个吸收带, 其他自由配体则出现一个或两个吸收带, 均由  $\pi-\pi^*$  跃迁所引起。与自由配体相比, 配合物的  $\lambda_{\text{max}}$  均不同程度发生位移, 且  $\epsilon$  值明显增大, 表明配体与 Fe(II) 配位时, 发生了电荷转移作用。

#### 4 $^{57}\text{FeM}$ ssbauer 谱

配合物的 $^{57}\text{FeM}$  ssbauer 谱图为基本对称的四极分裂双峰, 其化学位移 (IS) 及四极裂距 (QS) 见表 2。由表 2 可知配合物的 IS 值位于典型低自旋二价铁数值范围内<sup>[10]</sup>, 其中 phen、bipy 配合物的 IS 值相近,  $\text{sh}^-$  和  $\text{Cl}^-$  配合物的 IS 值类似, 但前二者的 IS 值小于后二者。造成这种差异的原因可能是: 在配合物中  $\text{Fe}(\text{II})$  接受配体给予的孤对电子, 一方面由于往  $\text{Fe}(\text{II})$   $4s$  轨道上加电子, 使核处  $s$  电子总密度增加, 另一方面由于往  $\text{Fe}(\text{II})$   $3d$ 、 $4p$  轨道加电子, 会产生屏蔽效应而使核处  $s$  电子总密度降低。但由于  $4s$  轨道上电子布居的变化对核处  $s$  电子密度的影响比  $3d$  和  $4p$  轨道所产生的效应明显得多, 因此总的来说由于配体的给电子作用, 会使铁核处  $s$  电子的总密度增加。在表 2 所列的配合物中, 前两者配体提供给金属的电子对多于后两者, 故前两者铁核处  $s$  电子总密度大一些, 于是其 IS 值小些。对后二者来说, 按理含  $\text{sh}^-$  配合物中铁核处  $s$  电子总密度应大于含  $\text{Cl}^-$  配合物, 但测试结果却相反, 这可能是由于  $\text{Cl}^-$  比  $\text{sh}^-$  体积小得多, 其位阻小, 能与  $\text{Fe}(\text{II})$  靠得更近而使其轨道更有效的交盖。

表 2 配合物的 $^{57}\text{FeM}$  ssbauer 参数

complexes	IS (mm/s)	QS (mm/s)
$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{DDQ})_2$	0.33	0.59
$\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{DDQ})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.34	0.67
$\text{Fesh}(\text{DDQ})$	0.39	0.89
$\text{FeCl}(\text{DDQ})$	0.37	1.07

从表 2 数据还可看出, 前两者的 QS 值明显小于后两者。这可能是由于前两者均为六配位  $\text{Fe}(\text{II})$  配合物, 形成八面体结构, 其对称性较好, 铁原子周围电子云偏离球对称的程度小一些, 故其 QS 值小一些。在后二者中, 含  $\text{sh}^-$  配合物可能构成变形的三角锥型结构, 含  $\text{Cl}^-$  配合物则形成直线型, 它们的几何对称性均不如前两者, 故其四极裂距较大, 尤其是含  $\text{Cl}^-$  配合物, 由于  $\text{DDQ}^-$  与  $\text{Cl}^-$  无论就其性质或基团大小都相差甚远, 所以该配合物中铁原子周围电荷分布的对称性最差, 故其 QS 值最大。

#### 5 摩尔电导及固体电导

配合物的摩尔电导率为  $126\text{--}213 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 均小于在同等条件下测得的 1:2 型离子化合物  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  的摩尔电导率 ( $226 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 再次证实了  $\text{DDQ}^-$ 、 $\text{sh}^-$  及  $\text{Cl}^-$  均与  $\text{Fe}(\text{II})$  存在配位作用。配合物的固体电导率较小 ( $< 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 这可能是由于在铁原子周围没有象茂基那样可引起电荷环流的平面大  $\pi$  体系, 因而难以引起阴阳离子之间的电子流动。

#### 6 差热分析

从配合物的 DTA 谱图可知, 它们均无固定的熔点, 受热后放热分解, 其初始分解温度为  $208\text{--}298$ , 表明其热稳定性尚好。其中含  $\text{Cl}^-$  配合物的分解温度最高, 说明  $\text{Fe}(\text{II})$  与  $\text{Cl}^-$  结合较为紧密, 该配合物的摩尔电导率也是最小的, 同样说明了这一点。

## 参 考 文 献

- [1] Derek, W. , Thomas, D. W. , *J. Org. Chem.* , **30**, 3240(1965).  
 [2] Samura, H. et al, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP8* , **663**, 496(1986).  
 [3] Brandon, R. L. et al, *J. Org. Chem.* , **31**, 1214(1966).  
 [4] Yoichi, I , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , **51**, 631(1978).  
 [5] Giannotti, C. , Mousset, G. , *Tetrahedron Lett.* , **21**, 2155(1980).  
 [6] Pradella, F. et al, *J. Organomet. Chem.* , **412**, 137(1991).  
 [7] Murphy, V. J. , O Hare, D. , *Inorg. Chem.* , **33**, 1833(1994).  
 [8] Miller, J. S. et al, *J. Am. Chem. Soc.* , **108**, 4459(1986).  
 [9] Simpson, P. G. et al, *Inorg. Chem.* , **2**, 282(1963).  
 [10] 夏元复等编著, 穆斯堡尔效应及其应用, 原子能出版社, (1984).

**SYNTHESES AND PROPERTIES ON TERNARY  
 COMPLEXES OF Fe(II) CONTAINING 2, 3-DICHLORO-5, 6-  
 DICYANO BENZOQUINONE RADICAL ANION (DDQ<sup>-</sup>)**

Hu Peizhi Ji Licai Zhou Xiangge Zhang Lun Chen Yilong Xu Binfu

(Department of Chemistry, School of Life Science,

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

In this paper the ternary complexes of Fe(II), DDQ<sup>-</sup>, and L [L = *o*-phenanthroline (phen), 2,2'-bipyridine (bipy), 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide (bipyO<sub>2</sub>), salicylhydrazine (shH), and Cl<sup>-</sup>, respectively] were synthesized. The chemical compositions of the complexes were determined by elemental analysis, and their structures and properties were researched by IR, UV-Vis, <sup>57</sup>Fe Mossbauer spectra, molar conductivities, solid conductivities and DTA.

**Keywords:** 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone Fe(II) complex ternary complex synthesis and property