

② 351-354

第3期
1997年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 3
Sept., 1997

研究简报

二氰基二硫纶和邻菲罗啉二酮的镍(Ⅱ)、
铜(Ⅱ)、锌(Ⅱ)配合物的合成与性质

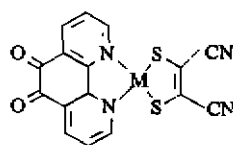
0614.121

0614.813

彭正合^a 潘庆才^a 任小明^b 张克立^b 秦子斌(武汉大学化学系, 武汉 430072;^a 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 二硫纶 邻菲罗啉二酮 镍 铜 锌 配合物 混配

二硫纶(dithiolene)和二亚胺混配型金属配合物存在配体间荷移跃迁(LL'CT),因而比二硫纶或二亚胺均配型金属配合物具有更特殊的光、电、磁学功能,是配位化学及其相关领域重要的研究对象之一^[1-3]。本工作以自制的 1,10-菲罗啉-5,6-二酮金属配合物[M(phen-5,6-dione)Cl₂]和 *cis*-1,2-二氰基乙烯-1,2-二硫醇钠(简称为 Na₂(mnt))为原料,合成了混配型标题配合物 MLL'(L=mnt²⁻, L'=phen-5,6-dione),其结构如图:



1 实验部分

1.1 试剂及仪器

丙酮、乙醇和 DMF 均为 AR 级。Na₂(mnt)和 phen-5,6-dione 分别参照文献[4]和[5]合成,无水 NiCl₂、CuCl₂、ZnCl₂ 由 AR 级含结晶水的相应氯化物制得。ML'/Cl₂ 由 phen-5,6-dione 和相应的无水氯化物在 DMF 中合成,经 DMF/乙醇重结晶后,由元素分析、IR 和 UV 等表征。

仪器为 Perkin Elmer 240C 型元素分析仪,Perin Elmeter TGS-2 型热天平,Nicolet 170SX 型 FT-IR 光谱仪,岛津 UV-240 型分光光度计,日立 RF-850 型荧光光谱仪,DDS-11A 型电导率仪。

1.2 配合物 MLL'的合成

将 0.4148 g(2.2279 mmol) Na₂(mnt)和 0.7570 g(2.2278 mmol) NiL'/Cl₂ 分别溶于 30 mL

收稿日期:1996-10-14。 收修改稿日期:1997-04-07。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

a:现在驻马店师范高等专科学校;b:安庆师范学院。

第一作者:彭正合,男,52岁,副教授;研究方向:配位化学、物理无机化学。

和 50 mL 水中,在 40℃和强烈搅拌下将前者滴入后者,继续搅拌 30 min,过滤。滤饼用水洗至洗出液不含 Cl^- 后,用适量乙醇分洗数次。粗品依次用 DMF、DMF/丙酮、DMF/乙醇重结晶后,在 P_2O_5 上于 100℃下真空干燥 30 h,得红褐色粉状产物 NiLL' 0.5204 g,产率 57.1% (按 $\text{NiLL}'\text{Cl}_2$ 计)。同法制得 CuLL' (褐色,产率 52.6%) 和 ZnLL' (黄棕色,产率 51.3%)。

所得 3 种金属配合物均易溶于 DMF、DMSO、吡啶,可溶于丙酮、乙腈,难溶于水、乙醚;元素分析(表 1)表明其组成为 $\text{M}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)$, $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, 其 DMF 溶液的摩尔电导率分别为 8.13、8.72、7.54 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。三者的 DTA 曲线均呈现出一个放热峰和一个吸热峰,分别对应于 TG 分析的两个热重过程(表 2)。

表 1 配合物的元素分析(% ,按 $\text{M}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)$ 计算)

Table 1 Elemental Analysis of the Complexes (% , Calcd. for $\text{M}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)$)

complex	C	H	N	M
NiLL'	46.61(46.98)	1.85(1.48)	13.31(13.70)	14.07(14.35)
CuLL'	46.01(46.43)	1.75(1.46)	13.70(13.54)	15.17(15.35)
ZnLL'	45.91(46.22)	1.88(1.46)	13.14(13.48)	15.41(15.73)

表 2 配合物的热重分析数据

Table 2 TG of the Complexes

complex	I		II	
	weightless rate	temperature	weightless rate	temperature
NiLL'	16.78%	455-587K	46.57%	587-810K
CuLL'	15.34%	458-754K	44.77%	754-1101K
ZnLL'	16.69%	459-667K	52.60%	667-1153K

2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱

从表 3 可知,对比自由 mnt^{2-} ,配合物 MLL' 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 频率及强度改变很小, $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 频率(862 cm^{-1})基本未变但强度减弱, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 和 $\delta_{\text{C}=\text{CN}}$ 的频率及强度有不同程度的减小。 mnt^{2-} 的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (1622 cm^{-1}) 在 MLL' 的谱中频率大为降低并与邻菲罗啉中的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 和 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 迭加。对比 $\text{ML}'\text{Cl}_2$, 因 mnt^{2-} 取代 Cl^- 而导致 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 及配位 Phen 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 频率和强度增大。结果表明, MLL' 与 $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{2-}$ 相同的是 mnt^{2-} 以二硫原子与金属配位^[2]。但因存在 mnt^{2-} 到 Phen 的电荷迁移而导致 mnt^{2-} 中 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键略有减弱、Phen 的电荷密度略有增大。

表 3 配合物及 $\text{Na}_2(\text{mnt})$ 和 NiL'/Cl_2 的红外吸收带(cm^{-1} , KBr 压片)Table 3 Infrared Absorption Bands of $\text{M}(\text{mnt})(\text{phen-5, 8-dione})$, $\text{Na}_2(\text{mnt})$ and $\text{Ni}(\text{phen-5, 8-dione})\text{Cl}_2$ in KBr Pellets (cm^{-1})

Na_2L	NiL'/Cl_2	NiLL'	CuLL'	ZnLL'	assignment
—	3080m	3075m	3061m	3064m	$\nu_{\text{C-H}}$
2194vs	—	2194vs	2199vs	2195vs	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
—	1654vs	1660vs	1655vs	1650ms	$\nu_{\text{C=O}}$
1622s	1574s	1575vs	1579s	1590vs	$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$
—	1495m	1513m	1517s	1513m	$\nu_2(\text{Phen})$
—	1475m	1479vs	1475vs	1484m	$\nu_{\text{as}}(\text{Phen}), \nu_{\text{C=C}}$
1155s	1156w	1149ms	1150s	1149s	$\nu_{\text{C-C}}, \nu_{\text{C-S}}$
862s	—	864m	862m	860m	$\nu_{\text{C-S}}$
521vs	—	511ms	508ms	513m	$\delta_{\text{C-CN}}$

2.2 电子吸收和发射光谱

室温下测量了 MLL' 及其原料和 $\text{L}' = \text{phen-5, 6-dione}$ 在 9 种有机介质中的电子吸收和发射光谱,但在本实验条件下仅观察到 NiLL' 在 CH_2Cl_2 中于 545 nm 处有较弱吸收,未观察到 MLL' 的 d-d 跃迁和 ML'/Cl_2 在可见区的吸收带,代表性的结果列在表 4 中。配合物 MLL' 强的宇称允许带 IV 主要来自配体 L 及 L' 的 $\pi^6-\pi^*$ 跃迁,带 III、I 主要来自 $\text{M} \rightarrow \text{L}'$ 和 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 跃迁,带 I 为 L 经由 M 到 L' 的荷移跃迁^[1]。荧光发射带 E_m 对应于 LL'/CT 带 I^[1]。

表 4 室温下配合物及配体在 DMF 中的电子光谱

Table 4 Electronic Spectra of the Complexes and Ligands in DMF at Room-Temperature

compound	absorption $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\lg \epsilon)$				emission $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	
	I	II	III	IV	E_s	$E_m(I)^+$
NiLL'	485(3.73)	385(4.83)	314(4.23)	272(4.37)	362	401(15.6) 427(6.2)
CuLL'	493(3.43)	360(3.86)	315(4.09)	274(4.33)	312	415(4.7)
ZnLL'	488(3.29)	380(4.00)	312(4.30)	270(3.34)	322	468(12.5)
		368(4.06)	303(4.32)			
Na_2L		392(3.76)		266(3.59)		
L'			295sh	269(4.34)		

+ Emission intensity in arbitrary unit

值得注意的是, MLL' 与未取代 phen 相应配合物 $\text{M}(\text{mnt})(\text{Phen})^*$ 比较, MLL' 的 IR 谱带 $\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}, \nu_2(\text{phen}), \nu_{\text{as}}(\text{phen}), \nu_{\text{C-C}}, \nu_{\text{C-S}}$ 和 $\delta_{\text{C-CN}}$ 以及吸收带 I 的能量略有减小,而发射带的能量有所增大。

• $\text{M}(\text{mnt})(\text{Phen})$ 的结果将另文报道。

参 考 文 献

- [1] Zuleta J. A. et al *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 94, 47, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 2396.
[2] Clemenson P. I. *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 106, 171.
[3] 彭正合、徐 洪、王守兴、房晨婕、任小明、秦子斌, 武汉大学学报(自然科学版), 1996, 42, 721.
[4] Simmons H. E. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4756.
[5] Conrad R. C. et al *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 129.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NICKEL (II), COPPER (II) AND
ZINC (II) COMPLEXES WITH MALEONITRILEDITHIOLATE AND
1,10-PHENANTHROLINE-5,6-DIONE

Peng Zhenghe Pan Qingcai Ren Xiaoming Zhang Keli Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The new title complexes $[M(mnt)(phen-5,6-dione)]$ ($M=Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $mnt=$ maleonitriledithiolate) are synthesized by reaction of $Na_2(mnt)$ with relevant $[M(phen-5,6-dione)Cl_2]$, respectively. The structure and properties of the complexes were characterized by elemental analysis, molar conductivities, TG, IR, UV-Vis, and fluorescence spectra.

Keywords: dithiolene phenanthroline-5,6-dione nickel copper zinc