若干多氮双核银(I)大环化合物的合成和电化学

常加贵 吴 琳 倪 钧 王志林* 罗勤慧

(南京大学配位化学研究所,南京 210093)

本文在硝酸银存在下,用二乙撑三胺、三(2-氨基乙基)胺分别和以间苯二醛为母体的二醛缩合,得到了系列双核银(I)多氮环合物和穴合物。对所得产物进行了表征,并利用循环伏安法对配合物的电化学进行了研究。 探讨了环空腔大小及取代基不同对配合物中银(I)电化学行为的影响。

- 关键词: 多氮环合物和穴合物 双核银(I) 电化学
- 分类号: 0614.122

过渡金属多氮大环化合物具有重要的生物功能^[1-3]。用铜、锌、铁等过渡元素的多氮大环 化合物对若干具有重要生理功能的天然酶进行结构和功能的模拟已多有报道^[4-7],但有关银 多氮大环化合物的系列研究尚不多见^[8-10]。到目前为止,银虽不是酶的活性中心,但其和铜属 同族元素,对银大环化合物结构和功能的研究,有助于阐述铜酶的作用机制。本组曾报道过第 一个具 Ag = 0 键的多氮穴合物^[11]及五核银的大环化合物^[12], CHEN X. M. 等也曾系统研究过 配阴离子对双核银(I)环合物结构和电化学性质的影响^[13]。为进一步研究双核银(I)大环化合物 结构和功能间的关系,我们分别用二乙撑三胺和三(2-氨基乙基)胺(tren)在硝酸银存在下,和 间苯二醛为母体的苯二醛进行[2+2]和[2+3]缩合,得到了系列双核银(I)多氮环合物和穴合 物。对所得产物进行了表征,并系统研究了配合物的电化学行为,探讨了配体环大小及环上取 代基不同对金属离子电化学行为的影响。配体的结构如下:



- 1 实验部分
- 1.1 试剂和仪器

收稿日期 2001-05-20。收修改稿日期: 2001-07-25。 教育部骨干教师资助项目。

*通讯联系人。

第一作者:常加贵,男,34岁,硕士研究生;研究方向:生物无机化学。现为大庆油田责任有限公司员工。

实验所用起始原料均为分析纯。并按文献方法进行纯化处理。5-R-2- 甲氧基 -1, 3- 苯二醛 根据文献^[14]合成, 三(2- 氨基乙基) 胺按常规方法^[15]制备, 光谱和物理常数值均与文献相符。配 合物的 C、H、N 含量由 Perkin-Elmer 元素分析仪测定, 红外光谱在 Shimadzu IR-440 红外光谱仪 上获得。阳离子电喷雾质谱由 Finnigan LCQ 质谱仪测定(25 ± 1 °C, MeCN 为溶剂, 浓度为 10^{-4} mol·L⁻¹)。配合物的电化学性质在 EG&G PAR270 电化学分析仪上进行。电化学池由三电极 系统组成, 玻碳电极为工作电极, 铂丝为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极, 实验用底液为含 0. 1mol·L⁻¹ 四丁基高氯酸胺支持电解质的 DMF 溶液, 配合物浓度为 10^{-4} mol·L⁻¹。将其加入 10mL 的电解池中, 25°C 下先通高纯氮气 10min, 然后进行测试。所有电化学图谱均为扣除底液 图谱后得到的差谱。

1.2 配合物的合成

1.2.1 环合物的合成

[Ag₂L¹] (ClO₄)₂(I): 称取 103. 2mg(1mmol) 二乙撑三胺溶于 10mL 无水甲醇中, 避光搅拌 下缓慢滴加到溶有 134mg(1mmol)间苯二醛及 170mg(1mmol)硝酸银的 10mL 绝对甲醇中。约 1h 左右滴加完毕, 维持反应温度在 25℃左右反应 8h, 过滤, 弃去少许棕色胶状不溶物, 搅拌下 往滤液中加入含 0. 3g 无水 NaClO₄ 的绝对甲醇溶液 5mL, 搅拌 30min, 过滤, 甲醇、无水乙醚洗 涤, 避光干燥, 得淡黄色粉末 364mg, 产率 89%。

用类似方法可以得到环合物[Ag₂L²](ClO₄)₂(Ⅱ) 和[Ag₂L³](ClO₄)₂(Ⅲ)。产率分别为 85% 和 90%。

1.2.2 穴合物的合成

[Ag₂L⁵] (ClO₄) 2 · 4H₂O(**V**): 将 0.582g(3mmol) 2, 5- 二甲氧基 -1, 3- 苯二醛及 0.425g (2.5mmol)硝酸银溶于 100mL 绝对甲醇中,避光搅拌下,缓慢滴加 0.292g(2mmol)tren 的 80mL 绝对甲醇溶液,控温 45℃反应 3 ~ 4h,过滤,滤液中加入过量的无水 NaClO₄(1.2g)甲醇溶液,立即析出浅黄色微晶,过滤,固体经甲醇洗涤、抽干后真空干燥,得 1.2g 产物,产率 95%。

穴合物[Ag₂L⁴](ClO₄)₂ · 4H₂O(**IV**)和[Ag₂L⁶](ClO₄)₂ · 2CH₃OH(**VI**)用类似方法合成。产率 分别为 91% 和 96%。

2 结果和讨论

2.1 配合物的元素分析和摩尔电导

配合物的元素分析结果, 25℃时乙腈溶液中的摩尔电导见表 1。由表 1 可知: 所得六种配 合物元素分析理论值和实验值相符, 配合物的摩尔电导数据表明其均为 1:2 型电解质 ^[16], 说 明两个 ClO₄⁻均未参与配位。

表1 配合物的元素分析及摩尔电导数据

Table 1	Elemental	Analysis	and	Molar	Conductance	Data
---------	-----------	----------	-----	-------	-------------	------

	C	C/%	H/%	N/%	$\Lambda_{ m m}$
complex	Iormular	found(calc)	found(calc)	found(calc)	$/(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$
$[Ag_2L^1](ClO_4)_2$	$C_{24}H_{30}N_6O_8Ag_2Cl_2$	35.10(35.27)	3.81(3.70)	10.37(10.29)	321
$[Ag_2L^2](ClO_4)^2$	$C_{28}H_{38}N_6O_{12}Ag_2Cl_2\\$	35.67(35.88)	3.87(4.05)	8.87(8.97)	316
$[Ag_2L^3](ClO_4)_2$	$C_{26}H_{32}N_6O_{10}Ag_2Cl_4\\$	33.10(32.99)	3.41(3.38)	9.01(8.88)	330
$[Ag_2L^4](ClO_4)_2\cdot4H_2O$	$C_{36}H_{50}N_8O_{12}Ag_2Cl_2\\$	40.16(40.26)	4.50(4.66)	10.58(10.44)	315
$[Ag_2L^5](ClO_4)_2\cdot4H_2O$	$C_{42}H_{62}N_8O_{18}Ag_2Cl_2\\$	40.30(40.22)	4.80(4.94)	9.10(8.94)	321
$[Ag_2L^6](ClO_4)_2\cdot2CH_3OH$	$C_{41}H_{53}N_8O_{13}Ag_2Cl_5$	38.92(39.10)	4.05(4.21)	9.05(8.90)	316

· 827 ·

2.2 配合物的红外光谱和 ES-MS

第6期

从表 2 可见, 所有配合物的红外光谱图中, 1650~1670cm⁻¹的羰基峰消失, 而在 1630cm⁻¹ 附近出现尖锐的 C = N 强峰, 说明[2+2]和[2+3]缩合反应完全。在环合物 I、II、III 的红外图 上, 3250cm⁻¹ 附近的峰为二乙撑三胺中仲胺的 N-H 振动峰, 而穴合物中 3400cm⁻¹ 的振动峰分 别为溶剂分子 H₂O 或 CH₃OH 的 O-H 的振动峰, 1100cm⁻¹ 附近出现未分裂的 ClO₄-强振动峰, 说明 ClO₄-未参与配位, 这和摩尔电导及元素分析结果相符。配合物阳离子的电喷雾质谱图上 均出现了配离子[Ag₂Lⁿ]²⁺ (n = 1 - 6)的分子离子峰, 进一步说明所得产物符合要求。

表 2 配合物的 IR 及 ES-MS 的分子离子峰数据

Table 2 Data of IR and ES-MS of Complexes

complex		IR/	TC MC		
	N-H	OH	C = N	$C1O_4$	E3-M5
Ι	3280		1635	1105	309. 2(100%) [Ag ₂ L ¹] ²⁺
П	3250		1628	1100	369. 2(100%) [Ag ₂ L ²] ²⁺
Ш	3255		1640	1108	372. 6(100%) [Ag ₂ L ³] ²⁺
IV		3410	1620	1100	401. 5(100%) [Ag ₂ L ⁴] ²⁺
V		3410	1625	1100	491. 1 (100%) [Ag ₂ L ⁵] ²⁺
VI		3420	1637	1105	498. 7(100%) $[Ag_2L^6]^{2+1}$

2.3 配合物的电化学行为

配合物 I的循环伏安图见图 1, 配合物IV的循环伏安图见图 2, 其它化合物的电化学数据 一并列于表 3。由图 1 可知: 配合物 $[Ag_2L^1](ClO_4)_2(I)$ 在 -0.40V ~ +0.40V 扫描范围内, 共出 现三个氧化还原峰, 两个还原峰分别为 $E_{pc}^1 = -0.120V$, $E_{pc}^2 = -0.165V$; $I_{pc}^1 = 0.530\mu A$, $I_{pc}^2 = 0.538\mu A$ 。氧化峰只有一个, $E_{pa} = 0.380V$, $I_{pa} = 1.10\mu A$ 。由于 $I_{pc}^1/I_{pc}^2 = 0.985$, 说明两个 过程中传递电子数目相同, 故可分别将其归属为 $[Ag(I)Ag(I)L^1]^2 + e \rightarrow [Ag(I)Ag(0)L^1]^*$ 和 $[Ag(I)Ag(0)L^1]^+ + e \rightarrow [Ag(0)Ag(0)L^1]^0$, 而 $I_a/I_{pc}^1($ 或 $I_a/I_{pc}^2)$ 约为 2。所以, 氧化过程为两电 子反应, 故可将其归属为 $[Ag(0)Ag(0)L^1] - 2e \rightarrow [Ag(I)Ag(I)L^1]^{2+}$ 。



图 1 配合物 I在玻碳电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of complex I on glassy-carbon electrode



Fig. 2 Cyclic voltammogram of complex IV on glassy-carbon electrode

由图 2 可知: 配合物 $[Ag_2L^4]$ $(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 在玻碳电极上在 $E_{pe} = -1.50V$ 处出现一个还 原峰,其对应的氧化峰为 $E_{pa} = -1.36V$,且峰电流很小,这是一个明显的不可逆过程。 $I_{pe} = 1.20\mu A$,可假定其为两电子的还原过程: $[Ag(I) Ag(I) L^4]^{2+} + 2e \rightarrow [Ag(0) Ag(0) L^4]^{0}$ 。

由表 3 数据可知:环合物 Ⅱ、Ⅲ的电化学行为与环合物 Ⅰ相似,而穴合物 Ⅴ、Ⅵ的电化学行

表 3 化合物的循环伏安数据

Table 3 CV Data of Complexes I ~ VI in DMF at 25°C

compound	$E_{ m pc}$	/ V	$E_{ m pa}/ m V$	$I_{ m pc}$ /	μA	$I_{ m pa}/\mu{ m A}$
Ι	- 0. 120	- 0. 165	0.380	0.530	0.538	1.10
II	- 0. 158	- 0. 202	0.332	0.725	0.740	1.35
Ш	- 0. 075	- 0. 120	0.442	0.485	0.501	1.06
IV	- 1.50			1.20		
V	- 1.608			1.52		
VI	- 1. 438			1.06		

为与IV相似,比较环合物和穴合物的还原电 位可知:穴合物的形成,使还原过程从两个连 续的单电子过程变为一个双电子过程。还原 电位负移,说明穴合物形成有利于稳定配合 物中的 Ag(I)。从I到III及IV到VI可看出:两类 化合物中,随着苯环上取代基从 CI 变为 OCH₃,氧化还原电位负移,这可能是苯环上取 代基推电子能力增加,使中心离子趋于稳定 所造成的。

配合物 I峰电流 Ipe 随扫速变化见图 3。

图 3 为环合物 I还原峰电流 I_{De} 和扫速的



图 3 配合物 I峰电流与扫速平方根变化关系

Fig. 3 Relationship for $I_{\rm pc}$ to squareroots of $v^{1/2}$ of complex I

关系图, 由图可知: 环合物 I中, 峰电流 *I*_{pe} 和扫速平方根呈线性关系, 说明其电极过程为扩散 控制。电化学研究结果还表明: 其氧化峰也为扩散控制, 其余五个配合物的电极过程同样均为 扩散控制过程。

参考文献

- Agnus Y. L., Karlin K. D., Zubieta J. Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perpectives, Adenine: New York, 1983, p371.
- [2] Bernhardt P. V., Lawrance G. A. Coord. Chem. Rev., 1990, 104, 297.
- [3] Harding C. J., Lu Q., Malone J. F., Marrs D. J., Martin N., Mckee V., Nelson J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1995, 1739.
- [4] Shen C. Y., Hu M. F., Luo Q. H., Shen M. C. J. Inorg. Biochem., 1997, 48, 195.
- [5] Wang S. X., Luo Q. H., Wang X. M., Wang C. L., Yu K. B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1995, 2045.
- [6] Drew M. G. B., Cairns C., Lavery, Nelson S. M. J. Chem. Soc., Chem. Common., 1980, 1122.
- [7] Menif R., Reibenspies J., Martell A. E. Inorg. Chem., 1991, 30, 3346.
- [8] Yu S. Y., Luo Q. H., Shen M. C., Zhang Z., Huang X. Y., Wu Q. J. Polyhedron., 1994, 13, 2467.
- [9] Lehn J. M. Helv. Chem., 1984, 67, 2264.
- [10] Drew M. G. B., Harding C. J., Howarth O. W., Lu Q., Marrs D. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, 3021.
- [11] Yu S. Y., Luo Q. H., Shen M. C., Huang X. Y. Inorg. Chem., 1994, 33, 1251.
- [12] Wang J., Luo Q. H., Shen M. C., Huang X. Y., Wu Q. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 2373.
- [13] Chen X. M., Tong Y. X., Long L. S., Tong M. L., Chen X. M. Supermolecular Chem., 1999, 11, 119.

[14] Hu Y. F., Hu H. W. Chem. J. Chin. Univ., 1986, 7, 132.
[15] Taniguchi S. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984, 57, 2683.
[16] Gearj W. J. Coord. Chem. Rev., 1971, 7, 81.

Synthesis and Electrochemistry of Macrocyclic Binuclear Silver (I) Complexes

CHANG Jia-Gui WU Ling NI Jun WANG Zhi-Lin* LUO Qin-Hui (State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing 210093)

Six binuclear silver (I) macrocyclic complexes were synthesized by condensation of 3-azapentane -1, 5-diamine or tris(2-aminoethyl) amine (tren) with isophthalaldehyde and 5-R-2- methoxyl-1, 5-phenylenedialdehyde (R = OCH₃, Cl) in the presence of silver (I). The products were characterized by elemental analysis, IR and ES-MS. The effects of the cavity size of the macrocyclic and substitute groups on the electrochemistry of the Ag (I) were studied.

Keywords:	polyaza macrocyclic compound and cryptate	binuclear silver (I)
	electrochemistry	