

二茂铁羧酸及含氮配体构筑的锌(II)和镉(II)配合物的合成、晶体结构及电化学性质

李 纲* 李子峰 吴静霞 朱 路 侯红卫

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

摘要: 使 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与邻羧基苯甲酰二茂铁钠($o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFcNa}$; $\text{Fc}=(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$)和 1,10-邻菲咯啉(phen)在甲醇中反应, 合成了含有混合配体的单核配合物 $[\text{Zn}(o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)和双核配合物 $[\{\text{Cd}(\eta^2\text{-}o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})(\mu_2\text{-}o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})(\text{phen})\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ (**2**)。晶体结构表明: 在 **1** 中, 单核的结构单元通过分子间氢键形成了一维的长链结构; 在 **2** 中, $o\text{-FcCOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ 以及 phen 均双齿螯合中心 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子, 随后在 $o\text{-FcCOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ 的双齿桥联下, 形成一个双核结构。研究了这 2 个配合物在 DMF 溶液中的电化学性能。

关键词: 二茂铁基羧酸; 1,10-邻菲咯啉; 锌(II); 镉(II); 合成; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.24*1; O614.24*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)06-0975-06

Syntheses, Crystal Structures and Electrochemical Properties of Zn(II) and Cd(II) Complexes Constructed from Ferrocene-based Carboxylate and N-containing Ligands

LI Gang* LI Zi-Feng WU Jing-Xia ZHU Lu HOU Hong-Wei

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract: By the reactions of $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with *o*-ferrocenecarbonyl benzoic acid and 1,10-phenanthroline in methanol solution, complexes $[\text{Zn}(o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) and $[\{\text{Cd}(\eta^2\text{-}o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})(\mu_2\text{-}o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})(\text{phen})\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ (**2**) were prepared. Their structures were confirmed by elemental analysis, IR data and X-ray diffraction single crystal structure analyses. In complex **1**, the mononuclear $[\text{Zn}(o\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ units are connected by weak hydrogen bonds forming one-dimensional chain. In complex **2**, the $o\text{-FcCOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ units as bridging ligands connect two $\text{Cd}(\text{II})$ ions forming the dinuclear cores. The solution-state differential pulse voltammetries of the two complexes were determined. The results indicate that the half-wave potential of the ferrocenyl moieties is influenced by the $\text{Zn}(\text{II})$ or $\text{Cd}(\text{II})$ ions in **1** or **2**. CCDC: 645320, **1**; 645321, **2**.

Key words: ferrocenyl carboxylates; 1,10-phenanthroline; Zinc(II); Cadmium(II); synthesis; crystal structure; electrochemical properties

羧酸类化合物在配位化学领域是常用的一类重要配体, 此类配体常表现为单齿配位、双齿螯合、双齿桥联或三齿桥联等多种配位模式^[1]。在二茂铁羧酸衍生物中, 由于二茂铁基单甲酸和双甲酸的分子大小比较合适以及强配位能力, 因此相关的单核、多核配合物的报道相当多^[2]。尽管邻羧基苯甲酰

二茂铁在 1997 年已被合成出来^[3], 但由于此化合物中二茂铁基以及苯基的位阻效应, 引入它到配合物体系中的报道并不多见, 尤其是相关配合物晶体结构的报道更少。我们课题组曾采用加入其他的有机桥联配体, 如 4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)、1,2-双(4-吡啶基)乙烯(bpe)的方法, 成功地引入邻羧基苯甲酰二茂

收稿日期: 2007-01-08。收修改稿日期: 2007-04-12。

国家自然科学基金(No.20501017)和教育部科学技术重点研究项目(No.207067)资助。

*通讯联系人。E-mail: gangli@zzu.edu.cn

第一作者: 李 纲, 男, 36 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

铁到配位聚合物体系,合成了两个结构新颖的二茂铁基配位聚合物^[4]。最近,我们采用了另外一种有机含氮螯合配体:1,10-邻菲咯啉(phen);研究表明,此配体的加入同样有利于引入邻羧基苯甲酰二茂铁到配合物体系。在本文,我们报道了锌(II)和镉(II)的含有邻羧基苯甲酰二茂铁和 phen 混合配体的单核、双核配合物的合成、晶体结构以及在溶液中的电化学行为。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:所用试剂均为分析纯品,使用前未进一步纯化。邻羧基苯甲酰二茂铁^[3]按照文献方法合成,它与甲醇钠反应制得相应的钠盐。

仪器:元素分析使用 FLASH EA 1112 元素分析仪,红外光谱在 400~4 000 cm^{-1} 范围内用 KBr 压片在美国 Nicolet NEXUS 470-FTIR 红外光谱仪上测定。晶体结构利用 Bruker Smart 1000 CCD 仪测定。

1.2 配合物合成

1.2.1 配合物 1 的合成

先将 5 mL *o*-NaOOC $\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc}$ (35.4 mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液与 5 mL phen (9.9 mg, 0.05 mmol) 的甲醇溶液混合均匀,然后缓慢滴入 5 mL Zn(OAc) $_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11.8 mg, 0.05 mmol) 的甲醇溶液中,再加数滴水,搅拌均匀后,滤去生成的少量沉淀。红色滤液置于避光处。2 周后,有 [Zn(*o*-OOC $\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc}$) $_2$ (phen)(H $_2\text{O}$)] $\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) 的红色单晶生成,该晶体在空气中稳定。产率:58%。从 188 $^\circ\text{C}$ 开始分解,逐渐变成黑褐色。Anal. Calcd. (%) for $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8\text{Fe}_2\text{Zn}$: C, 61.39; H, 4.10; N, 2.83。Found(%): C, 61.19; H, 4.19; N, 2.91。IR (cm^{-1} , KBr): 3 439s, 3 070w, 1 701w, 1 608s, 1 585s, 1 563s, 1 519s, 1 428s, 1 377s, 1 290m, 1 106m, 851m, 754m, 725m, 690m, 653m, 511 m, 490m。

1.2.2 配合物 2 的合成

先将 5 mL *o*-NaOOC $\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc}$ (35.4 mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液与 5 mL phen (9.9 mg, 0.05 mmol) 的甲

醇溶液混合均匀,再缓慢滴入 5 mL Cd(OAc) $_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13.3 mg, 0.05 mmol) 的甲醇溶液中,过滤去生成的红色沉淀。把得到的澄清红色混合液置于暗处。静置 2 周后,得到 {[Cd(η^2 -*o*-OOC $\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc}$)(μ_2 -*o*-OOC $\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc}$)(phen)] $\cdot \text{CH}_3\text{OH}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$] $_2$ (**2**) 的红色单晶,该晶体在空气中稳定。产率:62%。从 204 $^\circ\text{C}$ 开始分解,逐渐变成黑褐色。Anal. Calcd. (%) for $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8\text{Fe}_2\text{Cd}$: C, 58.63; H, 3.89; N, 2.82。Found (%): C, 58.33; H, 4.00; N, 2.78。IR(cm^{-1} , KBr): 3 440s, 3 061w, 1 651s, 1 605s, 1 585s, 1 559s, 1 515s, 1 451s, 1 426s, 1 394s, 1 375s, 1 289s, 1 106w, 861w, 849m, 749m, 728 m, 720m, 688m, 652w, 512m, 489m。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.46 mm $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.32 mm (**1**) 及 0.41 mm $\times$ 0.28 mm $\times$ 0.22 mm (**2**) 的红色单晶,使用 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪,并用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)收集衍射数据。配合物 **1** 在 291(2) K 下以 ω -2 θ 扫描方式在 $2.30^\circ \leq \theta \leq 25.50^\circ$ ($h: -22 \sim 22, k: -14 \sim 10, l: -27 \sim 27$) 范围内收集到独立衍射 26 398 个,其中 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射为 9 119 个($R_{\text{int}}=0.027\ 7$)。配合物 **2** 在 273(2) K 下以 ω -2 θ 扫描方式在 $2.39^\circ \leq \theta \leq 25.50^\circ$ ($h: -12 \sim 12, k: -16 \sim 16, l: -19 \sim 19$) 范围内收集到独立衍射 15 782 个,其中 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射为 7 795 个($R_{\text{int}}=0.017\ 4$)。全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定。由理论加氢法确定氢原子的坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。配合物 **1**: $R=0.039\ 1, wR=0.098\ 3$ 。最终残余电子密度最高峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=641\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最低峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-464\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物 **2**: $R=0.031\ 2, wR=0.080\ 1$ 。最终残余电子密度最高峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=578\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最低峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-524\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有的计算均使用 SHELX-97 程序包^[5]完成。配合物 **1** 和 **2** 的部分键长和键角数据列于表 1 和表 2 中。

CCDC: 645320, **1**; 645321, **2**。

表 1 配合物 1 的部分键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) for complex 1

Zn(1)-N(1)	0.215 0(2)	Zn(1)-N(2)	0.211 9(2)	O(3)-C(30)	0.123 5(3)
Zn(1)-O(2)	0.197 09(18)	Zn(1)-O(4)	0.200 07(19)	O(5)-C(31)	0.124 1(4)
Zn(1)-O(7)	0.212 6(2)	O(1)-C(23)	0.122 4(3)	O(6)-C(38)	0.122 7(4)
O(2)-C(30)	0.126 6(3)	O(4)-C(31)	0.126 7(3)		

续表 1

O(2)-Zn(1)-N(1)	94.23(8)	O(2)-Zn(1)-O(4)	112.04(8)	O(2)-Zn(1)-N(2)	116.37(8)
N(2)-Zn(1)-O(7)	89.56(9)	O(4)-Zn(1)-N(2)	130.76(8)	O(2)-Zn(1)-O(7)	94.92(9)
O(4)-Zn(1)-N(1)	90.46(8)	O(4)-Zn(1)-O(7)	94.94(9)	N(2)-Zn(1)-N(1)	77.81(9)
O(7)-Zn(1)-N(1)	166.77(9)				

表 2 配合物 2 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles (°) for complex 2

Cd(1)-O(1)	0.224 9(2)	Cd(1)-O(2)#1	0.224 0(2)	Cd(1)-N(2)	0.231 7(2)
Cd(1)-O(3)	0.229 8(2)	Cd(1)-O(4)	0.258 3(2)	O(5)-C(11)	0.121 9(4)
Cd(1)-N(1)	0.235 3(2)	O(6)-C(26)	0.122 2(4)	O(2)-Cd(1)#1	0.223 9(2)
O(2)#1-Cd(1)-O(1)	111.09(9)	O(2)#1-Cd(1)-O(3)	87.75(9)	N(2)-Cd(1)-N(1)	71.73(8)
O(1)-Cd(1)-O(3)	88.66(8)	O(2)#1-Cd(1)-N(2)	152.69(9)	O(1)-Cd(1)-O(4)	138.41(8)
O(1)-Cd(1)-N(2)	94.67(9)	O(3)-Cd(1)-N(2)	102.24(9)	N(2)-Cd(1)-O(4)	80.17(8)
O(2)#1-Cd(1)-N(1)	95.14(9)	O(1)-Cd(1)-N(1)	97.74(8)	N(1)-Cd(1)-O(4)	118.90(8)
O(3)-Cd(1)-N(1)	171.47(8)	O(3)-Cd(1)-O(4)	53.20(8)	O(2)#1-Cd(1)-O(4)	86.00(8)
C(18)-O(1)-Cd(1)	114.40(19)	C(18)-O(2)-Cd(1)#1	151.0(2)	O(1)-C(18)-O(2)	124.0(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$.

1.4 电化学测定

使用三电极系统:CHI102 玻碳电极(GCE)为工作电极、铂丝为对电极、饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。用 CHI660A 电化学工作站进行电化学测量。测试条件为:样品溶解在 DMF 溶液中,浓度约为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 加入四丁基高氯酸铵($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)作为支持电解质。测试前通高纯 N_2 除氧 10 min;扫描范围 +0.0~+0.6 V,扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成技巧

标题配合物的合成技巧主要有两点:一是将配体与金属盐的甲醇混合液避光放置十分必要,若把二茂铁羧酸钠盐及 phen 和金属盐的甲醇混合溶液置于可见光下,数日后,红色的透明溶液渐变为褐色,随后有褐色沉淀出现,此沉淀的成分不确定,显然这是由于含有光活性羰基的邻羧基苯甲酰二茂铁在极性溶液中光解所致。因为茂环上含有吸电子取代基的二茂铁羧基衍生物具有光不稳定性,在溶剂中易光解,会产生游离的 Fe^{2+} 离子和其它一些自由基^[9],这些活泼的中间体对氧、水、热和光非常敏感,从而使后续反应更为复杂。二是有机含氮螯合配体 phen 的加入,对于获得含有邻羧基苯甲酰二茂铁基配合物的单晶产物十分有利。由于在二茂铁

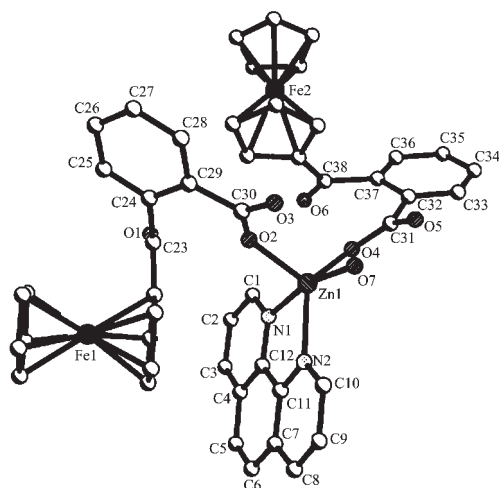
配体中,羧基连接着位阻大的苯基以及与茂环相邻,因此在无其他配体的情况下,想获得配合物的单晶非常困难,目前只见到 1 个 $\text{C}_6\text{H}_4\text{FcCOCOO AuPPh}_3$ 的单晶结构报道^[7]。由于 phen 很容易螯合配位中心金属离子,同时具有良好的结晶性,再加上它为中心配体,因此二茂铁羧酸阴离子就比较容易与中心阳离子作用结晶析出。

2.2 晶体结构

2.2.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 的晶体空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数为 $a=1.770 13(15) \text{ nm}, b=1.118 27(10) \text{ nm}, c=2.157 92(19) \text{ nm}, \beta=91.2680(10)^\circ$ 。如图 1 所示,中心 Zn(II) 离子处于一个五配位的环境中,其中分别来自 2 个单齿配位 $o\text{-FcCOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ 上的 O2 和 O4 以及来自 phen 的 N2 占据了三角双锥的赤道平面,键角 O2-Zn1-N2 为 $116.37(8)^\circ$, O2-Zn1-O4 为 $112.04(8)^\circ$, O4-Zn1-N2 为 $130.76(8)^\circ$, 均与 120° 有较大的偏离;来自 phen 的 N1 和配位水的 O7 占据了赤道平面的轴向位置,键角 O7-Zn1-N1 为 $166.77(9)^\circ$ 也偏离 180° , 因此在锌离子周围形成了一个畸变三角双锥构型。

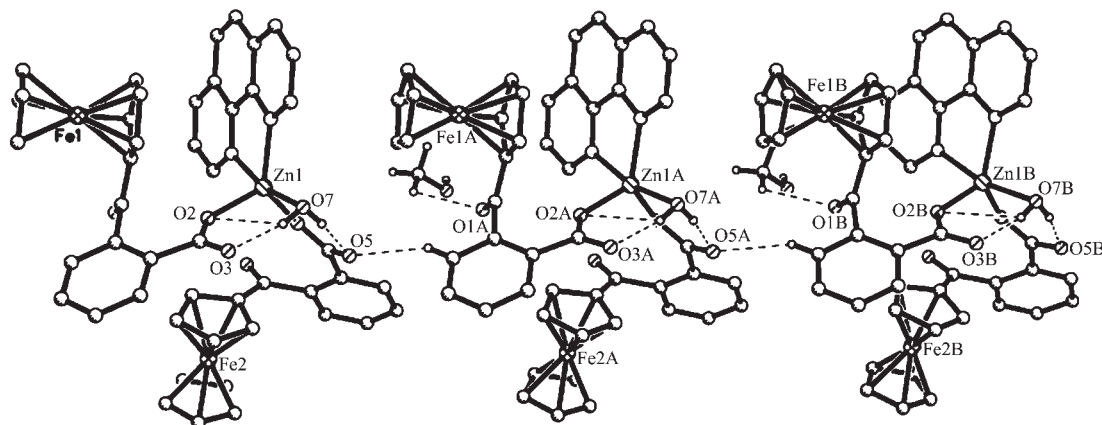
Zn(II) 离子处于 O2-O4-N2 平面上 (the mean deviation from the plane is 0.004 nm)。Zn-O 键长在 $0.197 07(18) \sim 0.212 6(2) \text{ nm}$ 之间变动,而 Zn1-N1 和 Zn1-N2A 键长分别为 $0.215 0(2) \text{ nm}$ 和 $0.211 9(2) \text{ nm}$, Zn(II) 周围的键角在 $77.81(9)^\circ \sim 166.79(9)^\circ$ 间变



Hydrogen atoms and crystallized solvent molecules omitted for clarity

图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of 1



Symmetry transformations: A: $x, y+1, z$; B: $x, y+2, z$

图 2 配合物 1 的由氢键连接的一维链状结构图

Fig.2 1D chain supported by hydrogen bonding of complex 1

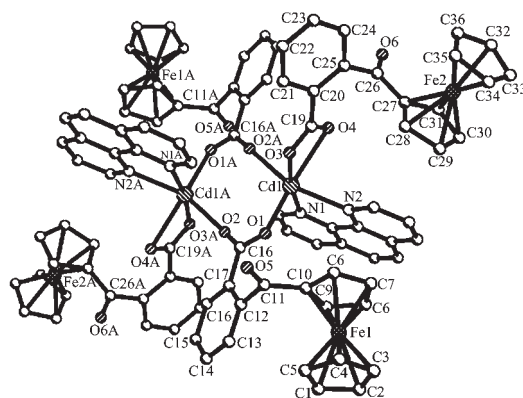
2.2.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的晶体空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a=1.047\ 59(8)$ nm, $b=1.395\ 57(11)$ nm, $c=1.651\ 64(13)$ nm, $\alpha=68.1840(10)^\circ$, $\beta=86.0030(10)^\circ$, $\gamma=70.5120(10)^\circ$. 它是由双核结构单元 $[\text{Cd}(\eta^2\text{-}o\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc})(\mu_2\text{-}o\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc})(\text{phen})_2]$ 及 1 个结晶的甲醇和 1 个水分子组成的。

Cd(II) 离子为六配位(图 3), 其中来自 1 个螯合配位的 $\eta^2\text{-}o\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc}$ 上的 2 个氧原子(O3, O4)以及来自另外 1 个桥联 $\mu_2\text{-}o\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc}$ 上的 1 个氧原子(O1)和来自 phen 的 1 个氮原子(N1)占据了赤道平面, 来自 phen 的氮原子(N2)和来自另外 1 个桥联 $\mu_2\text{-}o\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc}$ 上的 1 个氧原子(O2A)占据了轴向位置。Cd-O 键长在 $0.224\ 0(2)\sim 0.258\ 3(2)$

动。Phen 环的共平面性在参与配位后仍然很好。2 个 $o\text{-FcCOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ 上的苯环与相连接的茂环间的二面角分别为 25.0° 和 113.2° , 这显然是二茂铁配体的立体效应所致。

在 1 的晶体结构中, $[\text{Zn}(o\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]$ 基团通过弱的分子间氢键的连接形成了 1 个无限长链, 同时也存在有来自配位水的 OH 和相邻羧基上的 O 形成的分子内氢键。从图 2 看出, 来自 $[\text{Zn}(o\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]$ 上的未配位的羧基氧原子与来自相邻基团上的苯基上的 CH 基形成了 $\text{H}-\text{C}\cdots\text{O}$ 弱氢键。这些氢键连接的长链又在相邻的 phen 环间的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用下形成了二维层(链间相邻 phen 环间二面角为 0.0° , 环间距为 $0.360\ 5$ nm), 并在在分子间作用力作用下堆积成三维结构。



Hydrogen atoms and crystallized solvent molecules omitted for clarity

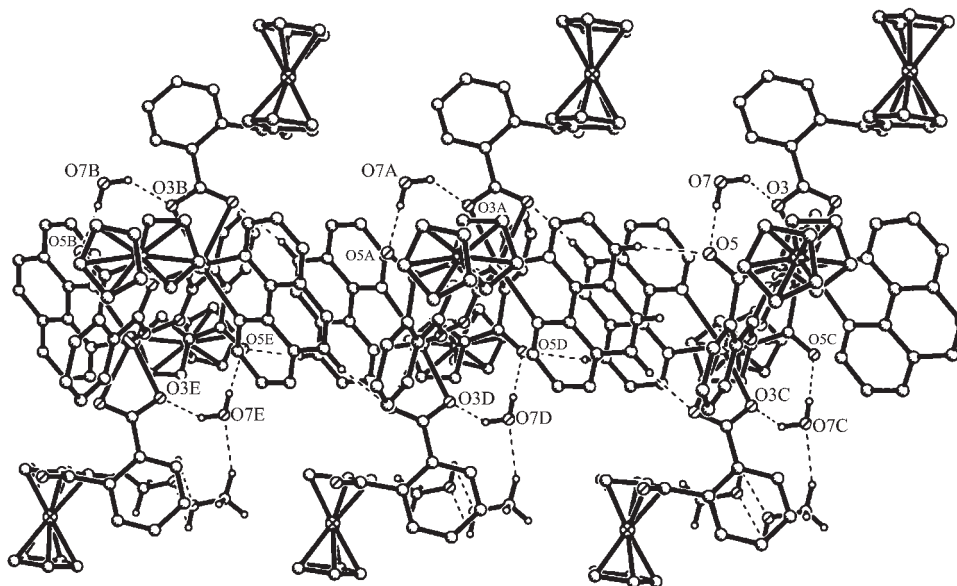
图 3 配合物 2 的分子结构图

Fig.3 Molecular structure of 2

nm 之间变动,而相关配聚物 $[\text{Cd}(\text{o-OOCC}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{bpe})(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 中的 Cd-O 键长为 0.226 9(4) nm。Cd1-N1=0.235 3(2) nm 和 Cd1-N2=0.231 7(2) nm 都在正常的 Cd-N 键长范围内。Cd(II)周围的键角在 $53.20(8)^\circ \sim 171.47(8)^\circ$ 范围内,因此构成了 1 个变形的八面体。Cd1...Cd1A 间距离为 0.425 9 nm。2 个二茂铁基配体上的苯环与相连接的茂环的二面角分

别为 72.1° 和 91.6° , 扭曲的角度比较大,显然这是由于参与配位所致。

在 **2** 的晶体结构中,在 phen 上的 CH 与相邻双核基团上的羧基氧形成弱的分子间氢键以及溶剂分子与双核基团形成氢键的连接下,形成了一个长链(图 4),这些长链进而在分子间作用力的作用下形成了三维结构。



Symmetry transformations: A: $x+1, y, z$; B: $x+2, y+1, z$; C: $-x-1, -y+1, -z+1$; D: $-x, -y+1, -z+1$; E: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 4 配合物 **2** 的由氢键连接的一维长链

Fig.4 1D chain supported by hydrogen bonding of complex **2**

配合物 **1** 和 **2** 中的二茂铁基团内的键长和键角与文献报道^[4,8]的一致,没有发生大的变化。比较 2 个配合物结构的异同,发现在 **1** 中,二茂铁基配体只采用单齿配位一种形式,在 **2** 中,二茂铁基配体却采取了双齿螯合、双齿桥联这两种配位形式,这种配位形式上的不同,主要是由于二茂铁配体配位的多样性造成,此外中心离子的半径不同也有影响,Cd(II)的半径比较大,显然与 Zn(II)比较而言,可以有比较高的配位数,因此形成了复杂的双核结构。

2.3 红外光谱分析

对这 2 个配合物在 400~4000 cm^{-1} 范围内进行红外光谱分析。属于 H_2O 的吸收基本上出现在同一位置 (**1**: 3439 cm^{-1} 和 1701 cm^{-1} ; **2**: 3440 cm^{-1} 和 1651 cm^{-1})。在(**1**: 3070 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} ; **2**: 3061 cm^{-1} 和 489 cm^{-1}) 附近的红外吸收可以归属为配合物中二茂铁基的特征振动; $\nu(\text{C-H})$ 和 $\nu(\text{Fe-Cp})$, 这与文献的报道一致^[8]。在(**1**: 1519 cm^{-1} 和 1428 cm^{-1} ; **2**: 1515 cm^{-1} 和 1426 cm^{-1}) 附近的比较强的吸收可以

分别归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的振动,这接近与文献报道^[9]。此外,邻菲咯啉的特征振动为:在 1585 cm^{-1} 附近的吸收为 C=N 伸缩振动峰;在(**1**: 851, 754 和 725 cm^{-1} ; **2**: 849, 749 和 728 cm^{-1}) 可以归属为 δ_{CH} 振动,这与文献报道相近^[10]。

2.4 电化学性质

二茂铁衍生物常常具有良好的电化学反应活性,具有易受环境影响的氧化还原特点。我们对标题配合物以及对应二茂铁配体的电化学行为,在 DMF 溶液中进行了差示脉冲测试。从图 5 可以看出,它们都表现出一个单氧化峰,半波电势分别为 $\text{o-NaOOCC}_6\text{H}_4\text{COFc}$ (0.516 V), 配合物 **1** (0.540 V), 配合物 **2** (0.532 V), 显然这些氧化峰对应于化合物中二茂铁基团的氧化过程。对比配合物 and 对应配体中的电化学数值可以发现,在配合物中, Zn(II) 和 Cd(II) 离子对二茂铁基团的氧化电位有影响,使氧化电位向高电位发生了偏移,偏移的幅度为 (0.034 V 和 0.016 V)。这种过渡金属对二茂铁基氧化电位的影

响现象与以前的报道相一致^[4]。

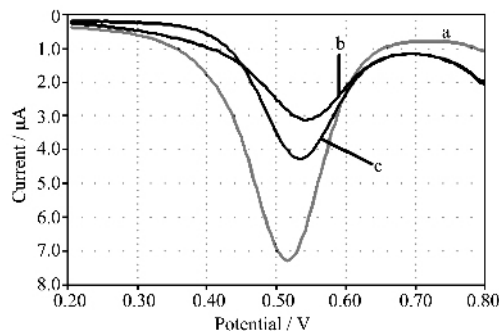


图 5 配合物 **1**(b)和 **2**(c)以及二茂铁配体 *o*-FcCOC₆H₄COONa (a)的 DMF 溶液差示脉冲曲线

Fig.5 Differential pulse voltammogram of complexes **1** (b) and **2** (c) and the corresponding ferrocenyl ligand, *o*-FcCOC₆H₄COONa (a) in DMF solution

参考文献:

- [1] (a) Rueff J M, Masciocchi N, Rabu P, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**:2843~2848
 (b) ZHANG Xian-Fa(张现发), GAO Shang(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(1):139~141
 (c) CHEN Qian-Ru(陈茜茹), XU Hong(徐虹), HOU Hong-Wei(侯红卫). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(10):1155~1157
- [2] (a) ZHOU Sheng-Jun(周胜军), CHEN Man-Sheng(陈满生), CHEN Zhi-Lu(陈自卢). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(12):1791~1797
 (b) Hou H W, Li G, Li L K, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:428~435
 (c) Hou H W, Li L K, Li G, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:3501~3508
- [3] Merzhanov A G, Klimchuk E G, Syundyukova V K, et al. *Izobreteniya*, **1997**,**15**:110~115
- [4] Li G, Hou H. W, Li L K, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:4995~5004
- [5] McArdle P. *SHELX-97 User Guide*; Crystallography Center, Chemistry Department, National University of Ireland: Galway, Ireland McArdle, P. *J. Appl. Cryst.*, **1995**,**28**:65
- [6] Che D J, Li G, Du B S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**,**261**:121~127
- [7] Baukova T V, Kuz'mina L G, Dvortsova N V. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.*, **1992**,**37**(7):1497~1503.
- [8] Takusagawa F, Koetzle T F. *Acta Crystallogr.*, **1979**,**B35**:2888~2896
- [9] Aparna K, Krishnamurthy S S, Nethaji M, et al. *Polyhedron*, **1997**,**16**:507~514
- [10] Ikeda S, Kimachi S, Azumi T. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**(25):10528~10530