

[M(SS)(NN)](M=Zn²⁺, Cd²⁺)配合物分子内跃迁与结构的关系

潘庆才¹, 赵永和¹, 沈红旗¹, 闫凤美¹, 李伟¹, 彭正合²

1. 黄淮学院化学化工系, 河南 驻马店 463000
2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072

摘要 报道了配合物[M(SS)(NN)](M=Zn²⁺, Cd²⁺)(SS=mnt²⁻, 1,2-二氰基乙烯-1,2-二硫醇离子, NN=5-NO₂-phen, 5-硝基-1,10-邻菲咯啉)的合成, 探讨了 Zn(SS)(NN)和 Cd(SS)(NN)在二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮(acetone)、吡啶(Py)等溶剂中的电子吸收光谱。研究发现配合物的紫外区的吸收带 270~280 nm, 320~350 nm, 350~390 nm 本质上属于配体 mnt²⁻, 5-NO₂-phen 内部的 $\pi^b \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 可见光区 400~500 nm 本质上属于配体 mnt²⁻ 到配体 5-NO₂-phen 的荷移跃迁(LL'CT)。确认了标题配合物的荷移跃迁光谱在相关分子轨道能级图中的对应关系。标题配合物的 LL'CT 吸收带与组成相似配合物 M(SS)(NN)(M=Co²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)的对应吸收带相比较弱一些, 这是由于[M(SS)(NN)](M=Zn²⁺, Cd²⁺)的 LL'CT 谱带(7b₂→7b₁)是部分解除轨道禁阻的跃迁。

关键词 二硫纶; 硝基菲咯啉; 锌; 镉; 配合物; 分子内跃迁

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)01-0130-04

引言

近年来在化学、物理和材料科学交叉范围里最引人注目的进展之一, 是多硫、多氮化合物、复合物以及作为配体形成的金属配合物和聚合物化学的研究成果的广泛应用和研究工作的日新月异, 因为这类物质大多具有优异的光、电、热、磁学特性和功能性, 结构具有多样性和性质可调变性, 是设计和组装分子材料及分子器件的重要前驱体, 因而日益受到许多科技领域的科学家的极大关注和重视^[1-4], 也是作者感兴趣的工作。我们课题组近年来设计、合成和表征了一系列二硫纶和二亚胺混配金属配合物和聚合物, 并对它们的许多特性和功能性以及结构-性质-功能性之间的关系进行了多方面的研究^[5-8]。为了进一步探讨这类配合物的光电特性、功能性与其结构的内在联系, 我们新合成和表征了 d¹⁰ 组态的硫、氮四配位的二硫纶二亚胺混配镉(II)、镉(II)配合物 M(mnt)(5-NO₂-phen), 检测了它们在一些溶剂中的电子吸收光谱, 利用分子轨道理论阐述了它们的电子光谱特性。

1 实验部分

1.1 配体和配合物[Zn(mnt)(5-NO₂-phen)]的合成

原料 cis-1,2-二氰基乙烯-1,2-二硫醇钠[Na₂(mnt)]按文献[9]合成, 5-硝基-邻菲咯啉[5-NO₂-phen]按文献[10]合成, 无水 CdCl₂ 按文献[5]由 Cd(CH₃COO)₂ 制得; 二氯·5-硝基-邻菲咯啉金属配合物[Zn(5-NO₂-phen)Cl₂]和目标配合物 Zn(mnt)(5-NO₂-phen)的合成与表征参照文献[10]。所合成的化合物及配合物的纯度由元素分析和红外特征吸收带控制。

1.2 中间配合物[Cd(5-NO₂-phen)Cl₂]

将 3.391 1 g(0.018 5 mol)无水 CdCl₂ 溶于 20 mL DMF 并过滤出少量不溶性残渣。将溶液转入 100 mL 三颈瓶中, 在搅拌、加热下将溶有 4.143 8 g(0.018 4 mol)5-NO₂-phen 的 25 mL DMF 溶液由恒压漏斗滴入反应瓶。搅拌、回流 40 min, 在减压下将反应液浓缩至 5 mL, 冷却、析出黄色沉淀。过滤、纯化、干燥, 得产物 Cd(5-NO₂-phen)Cl₂ 4.945 9 g, 产率 65.8%(按 5-NO₂-phen 计)。Cd(C₁₂H₇N₃O₂)Cl₂ (计算值: C, 35.28; H, 1.73; N, 10.29; Cd, 27.52。实测值: C, 35.14; H, 1.88; N, 10.07; Cd, 27.27)。IR(KBr, cm⁻¹): 1 535s, 1 370s[$\nu(-NO_2)$]; 1 671w, 1 604s, 1 587s, 1 457w [$\nu(C=C)$, $\nu(C=N)$]; 1 515ms, 1 423ms, 1 305sh [$\nu(\text{phen, ring})$]; 1 395m, 1 340ms, 997w, 970w[$\delta(C-H)$]。

1.3 目标配合物[Cd(mnt)(5-NO₂-phen)]的合成

将 3.594 9 g(0.008 8 mol) Cd(5-NO₂-phen)Cl₂ 溶于 100

收稿日期: 2006-04-04, 修订日期: 2006-07-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(29471022, 29771025)和河南省教育厅自然科学研究计划项目(2006150015)资助

作者简介: 潘庆才, 1957 年生, 黄淮学院化学化工系教授 e-mail: panqc2004@yahoo.com.cn

mL 水中, 溶液转入 500 mL 三颈瓶, 室温、强烈搅拌下将溶有 1.7317 g (0.0093 mol) $\text{Na}_2(\text{mnt})$ 50 mL 水溶液滴入反应瓶。滴加完毕, 继续搅拌 1 h。静置、过滤, 滤饼用水洗至不含 Cl^- 后, 再用少量无水乙醇、乙醚分洗数次。风干后, 用 DMF 重结晶, 于 P_2O_5 上 100°C 真空干燥 30 h, 得桔黄色产物 $\text{Cd}(\text{mnt})(5\text{-NO}_2\text{-phen})$ 2.8381 g, 产率 67.5% (按 $\text{Cd}(5\text{-NO}_2\text{-phen})\text{Cl}_2$ 计)。 $\text{Cd}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2)$ (计算值: C, 40.22; H, 1.48; N, 14.66; Cd, 23.53。实测值: C, 40.10; H, 1.61; N, 14.43; Cd, 23.19)。IR(KBr, cm^{-1}): 2197vs [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$]; 1535vs, 1355vs [$\nu(-\text{NO}_2)$]; 1627m, 1606m, 1582m, 1478sh, 1389m [$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$]; 1516vs, 1416sh, 1295m, 1262m [$\nu(\text{phen, ring})$]; 1333s, 998m, 961m, 814ms [$\delta(\text{C}-\text{H})$]; 1151s, 906m, 862m,

536m [$\nu(\text{C}-\text{S})$]; 1117ms [$\pi(\text{C}-\text{CN})$]; 516m [$\delta(\text{C}-\text{CN})$]。

1.4 电子光谱测定

标题配合物的电子吸收光谱使用日本岛津 UV-240 型紫外-可见分光光度计在 190~900 nm 波长范围内测定。所用试剂均为分析纯, 并经干燥除水。

2 结果与讨论

2.1 电子吸收光谱

标题配合物 $M(\text{SS})(\text{NN})$ 在 DMSO, DMF, 丙酮和吡啶中的电子吸收光谱列入表 1; $M(\text{SS})(\text{NN})$ 在 DMF 中的电子吸收光谱曲线分别绘于图 1。

Table 1 Absorption spectra of the complexes $M(\text{SS})(\text{NN})$ in solvent at room-temperature $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\lg \epsilon)$

Solv.	Compd.	I	II	III	IV
DMSO	Zn(SS)(NN)	482(2.94)	381(3.78), 368(4.00)	350(3.98), 328(3.97)	278(4.43)
	Cd(SS)(NN)	476(2.78)	376(3.70), 363(3.92)	332(3.96)	275(4.45)
DMF	Zn(SS)(NN)	450(3.07)	382(3.94), 365(4.00)	347(3.98), 326(3.95)	273(4.36)
	Cd(SS)(NN)	445(2.93)	378(3.72), 360(3.90)	335(3.95)	270(4.40)
Acetone	Zn(SS)(NN)	448(3.62)	378(4.13)	340(4.23)	
	Cd(SS)(NN)	443(2.98)	375(4.05)	337(4.22)	
Py	Zn(SS)(NN)	450(2.98)	363sh, 355(4.24)	326(4.16)	
	Cd(SS)(NN)	448(2.85)	360(3.88), 350(4.08)	325(4.20)	

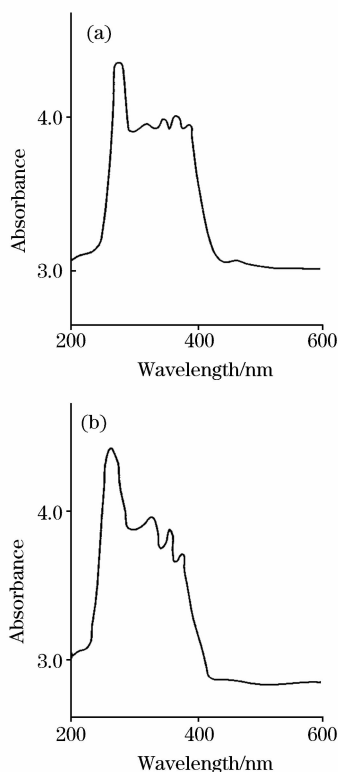


Fig. 1 Electronic absorption spectra of $M(\text{SS})(\text{NN})$ in DMF

a: Zn(SS)(NN); b: Cd(SS)(NN)

对于标题配合物 $M(\text{mnt})(5\text{-NO}_2\text{-phen})$, 其结构介于平面 C_{2v} 对称群和畸变四面体 C_2 对称群之间, 按照 C_2 结构处理 d^{10} 组态的 $\text{Zn}(\text{SS})(\text{NN})$ 。利用推广的休克尔 MO 模型处理可以得到它们的部分分子轨道的能量和有关分子轨道能级 (见图 2)。从图 2 不难看出谱带 I 是 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的配合物的 HOMO ($7b_2$, 以二硫纶的 π^b 轨道为主体及少量二亚胺 π^b 轨道和少量金属的 d 轨道成分) 到 LUMO ($7b_1$, 以二亚胺的 π^* 轨道为主体及少量二硫纶 π^* 轨道和少量金属的 d 轨道成分) 的跃迁; 谱带 II 本质上属于二硫纶配体 mnt^{2-} 的 $\pi^b \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 谱带 III 属于二亚胺配体 $5\text{-NO}_2\text{-phen}$ 内部的 $\pi^b \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 谱带 IV 为二硫纶配体和二亚胺配体内部的 $\pi^b \rightarrow \pi^*$ 跃迁的迭加。

值得探讨的是, 标题配合物配体间荷移跃迁吸收带 (LL'CT), 即 $7b_2$ 到 $7b_1$ 的跃迁, 由量子跃迁理论不难得知, 这种跃迁是轨道禁阻的偶极跃迁, 如果两配体取向严格正交, 即二面角 θ 为 90° , LL'CT 跃迁是对称性禁阻的, 不出现相应的吸收带。对比具有 C_{2v} 对称性的四配位平面型的 Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的同类配合物的分子轨道能级图^[10-14] 中的配体 mnt^{2-} 到配体 $5\text{-NO}_2\text{-phen}$ 间的荷移跃迁 (LL'CT), 即 HOMO [$b_2(2b_{1u})$, 以二硫纶的 π^b 轨道为主体] 到 LUMO [$b_2(3b_{2g})$, 以二亚胺的 π^* 轨道为主体] 的跃迁, 这种跃迁是宇称允许的, 对应吸收谱带强度相对较大。对于配合物 $\text{Zn}(\text{SS})(\text{NN})$ 和 $\text{Cd}(\text{SS})(\text{NN})$ 能否从两配体的二面角 θ 为 90° 的严格正交的轨道禁阻跃迁状态转变为具有 C_{2v} 结构的如 Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 离子的同类配合物的配体间

荷移跃迁(LL'CT)的宇称允许跃迁,要实现完全转变是很难的,而部分转变是可能的,特别在强极性溶剂的环境中。因为配合物 Zn(SS)(NN)和 Cd(SS)(NN)在大多数溶剂中两配体二面角并不是严格正交的 90° ,而是偏离 90° ,这种构型的变化并不需要太多的能量,只要通过扭转振动热激发就可以实现,根据图 3 所示的具有 C_{2v} 对称性的 Zn(SS)(NN)配合物构型转变与扭转角度的关系图可以明显看出。由此可见配合物 Zn(mnt)(5-NO₂-phen)和 Cd(mnt)(5-NO₂-phen)两配体分

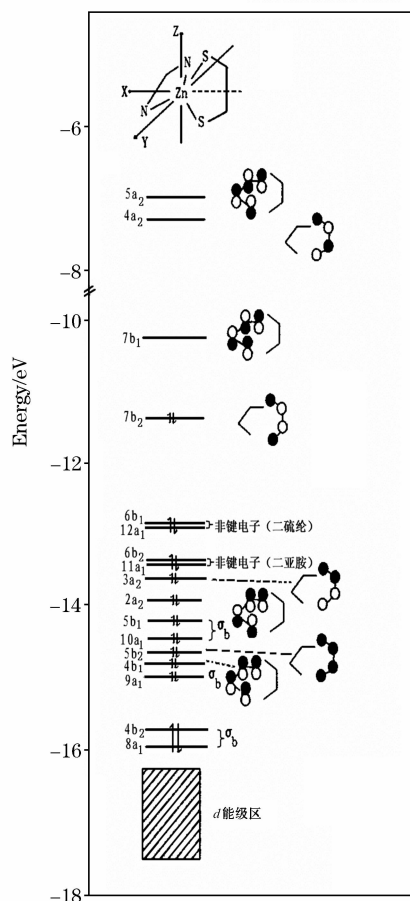


Fig. 2 MO diagram of Zn(SS)(NN)

子平面稍偏离相互垂直,部分解除轨道禁阻,可导致配合物配体间荷移跃迁的发生,当然这种吸收带(LL'CT)是弱吸收,一般在强极性溶剂中才能检测出来。

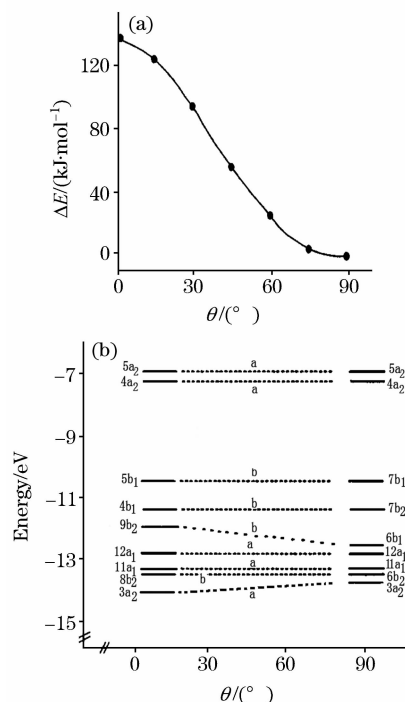


Fig. 3 Relation between structure type change and torsion angle θ of Zn(SS)(NN)

a: Relation between total EHT and θ ;

b: Relation between MO energies and θ

本文合成了新型 d^{10} 组态的硫、氮四配位的二硫脲二亚胺混配 Zn(II)、Cd(II)配合物 M(mnt)(5-NO₂-phen),探讨了配合物的电子光谱特性,研究了配合物荷移跃迁光谱(LL'CT)的本质特征及在相关分子轨道能级图中的对应关系和跃迁属性。配合物的这种光电特性在光物理和光电化学领域显示了潜在的应用价值。这类配合物的光电特性、功能性与结构之间有密切的关系,关于这方面的研究还有待于作深入细致的工作。

参 考 文 献

- [1] Yokel R A, Allen D D, Burgi D E, et al. J Pharmacol. Toxicol. Meth., 1992, 27: 135.
- [2] Zuleta J A, Bevilacqua J M, Proserpio D M, et al. Inorg. Chem., 1992, 31: 2396.
- [3] Scott D, Cummings S D, Cheng L T, et al. Chem. Mater., 1997, 9(2): 440.
- [4] Watanabe S, Onogawa O, Komatsu Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120(1): 229.
- [5] LIU Yong-zhou, WANG Hai-chuan, PENG Zheng-he, et al(刘涌洲, 汪海川, 彭正合, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25(4): 598.
- [6] GAN Xiong, XIN Yin, REN Xiao-ming, et al(甘 雄, 谢 音, 任小明, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005, 63(14): 1307.
- [7] HUANG Yuan-qiao, PAN Qing-cai, GAN Xiong, et al(黄元乔, 潘庆才, 甘 雄, 等). J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)(武汉大学学报·理学版), 2005, 51(2): 135.
- [8] PAN Qing-cai, YAN Feng-mei, PENG Zheng-he, et al(潘庆才, 闫凤美, 彭正合, 等). Chemical World(化学世界), 2006, 47(10): 577.
- [9] PAN Qing-cai, PENG Zheng-he, REN Xiao-ming, et al(彭正合, 潘庆才, 任小明, 等). Chemistry Bulletin(化学通报), 2000, 63(12): 40.
- [10] PAN Qing-cai, PENG Zheng-he(潘庆才, 彭正合). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 249.
- [11] PAN Qing-cai, PENG Zheng-he, QIN Zi-bin(潘庆才, 彭正合, 秦子斌). Henan Science(河南科学), 1997, 15(1): 23.
- [12] Chao-qun Yuan, Zheng-he Peng, Qing-cai Pan, et al. J. Mol. Struct., 2006, 789: 52.
- [13] PAN Qing-cai, ZHU Shun-qing, LI Wei, et al(潘庆才, 朱顺清, 李 伟, 等). Journal of Central China Normal University(Natural Sciences)(华中师范大学学报·自然科学版), 2006, 40(4): 548.
- [14] YAN Feng-mei, PAN Qing-cai, SHEN Hong-qi, et al(闫凤美, 潘庆才, 沈红旗, 等). Journal of Henan Normal University(Natural Science)(河南师范大学学报·自然科学版), 2007, 35(3): 99.

Relation between Complexes Iotramolecular Transfer and Structure of

 $[M(SS)(NN)](M=Zn^{2+}, Cd^{2+})$

PAN Qing-cai¹, ZHAO Yong-he¹, SHEN Hong-qi¹, YAN Feng-mei¹, LI Wei¹, PENG Zheng-he²

1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China

2. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Abstract The title complexes of $[M(SS)(NN)](M=Zn^{2+}, Cd^{2+}; SS=1,2\text{-dicyano } 1,2\text{-ethylene -dithiolate or maleonitriledithiolate; } NN=5\text{-nitro-1,10 phenanthroline})$ were synthesized. The electronic absorption spectra of complexes $[M(SS)(NN)]$ in DMSO, DMF, acetone and Py were reported. The spectra absorption bands 270-280 nm, 320-350 nm and 350-390 nm are the intraligand $\pi^b \rightarrow \pi^*$ transfer of ligand mnt^{2-} and 5-NO₂-phen. The spectra absorption band 400-500 nm is intramolecular charge transfer (LL'/CT) from a ligand (mnt^{2-}) to another ligand (5-NO₂-phen) The relation between electronic spectra absorption band and correlative transition in the molecular orbital energy level diagram of the complexes was investigated. The LL'/CT band of the title complexes is weaker by comparison with $M(SS)(NN)(M=Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$ and $Cu^{2+})$. The LL'/CT band of $[M(SS)(NN)](M=Zn^{2+}, Cd^{2+})(7b_2$ to $7b_1)$ is symmetry forbidden.

Keywords Dithiolene; 5-nitro-1,10 phenanthroline; Zinc; Cadmium; Complex

(Received Apr. 4, 2006; accepted Jul. 23, 2006)