

# 光谱法研究 $Ni[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]_2$ 与 $\alpha, \alpha'$ -联吡啶加合反应

邹立科, 赵彬, 何林芯, 冯建申

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 利用紫外光谱法研究了  $Ni[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]_2$  与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶的加合反应。研究发现  $Ni[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]_2$  与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶形成 1:1 型加合物, 在 25°C 的苯溶剂中, 加合物的离解度  $\alpha = 0.07$ , 稳定常数  $K_{\text{稳}}^0 = 2.1 \times 10^6$ 。

**关键词:** O, O'-二烷基二硫代磷酸; 镍; 加合反应; 稳定常数

**中图分类号:** O614.0627

**文献标识码:** A

O, O'-二烷基二硫代磷酸酯具有优良的配位能力及多变的配位形式, 目前人们合成并表征了其多种过渡金属配合物。研究发现 O, O'-二烷基二硫代磷酸酯的金属配合物能阻止烃类自动氧化, 具有优异的极压抗磨性能, 广泛地用作润滑油的极压抗磨、抗氧添加剂、高分子材料的稳定剂和橡胶的硫化促进剂; 在生物学上具有杀虫、抗菌、抗癌和抑制酶水解等特性<sup>[1-4]</sup>。O, O'-二烷基二硫代磷酸酯为二齿配体与 Ni 形成螯合物,  $dsp^2$  杂化的 Ni 具有平面四边形的配位结构, 与两个双齿配体二硫代磷酸根的 4 个 S 原子配位<sup>[5]</sup>。由于中心 Ni 离子配位的不饱和性, 具有剩余的空 p 轨道和空 d 轨道, 能作为 Lewis 酸接受 Lewis 碱提供的电子, 容易与许多中性配体配位, 特别是作为 Lewis 碱的氮碱类物质(如吡啶、2,2'-联吡啶、邻菲罗啉、喹啉和四氮杂大环等), 形成稳定的五配位或六配位的三元加合物<sup>[6,7]</sup>。在形成加合物时, 改变了原有配合物的配位环境和配位结构, 赋予加合物新的特性, 可更有效地缩减氧化作用<sup>[11]</sup>。因此, 研究 O, O'-二烷基二硫代磷酸酯的 Ni 配合物与氮碱的加合反应具有重要的理论和实际意义。

文献曾报道  $Ni[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]_2$  与吡啶<sup>[8]</sup>、4-甲基吡啶<sup>[9]</sup>的加合反应及加合物的晶体结构, 以及  $Ni[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]_2$  与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶的加合物的晶

体结构<sup>[10]</sup>。为了考察  $Ni[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]_2$  与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶加合物的稳定性, 本文利用紫外光谱法研究了苯溶剂中  $Ni[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]_2$  与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶的加合反应, 测定了 25°C 的苯溶剂中, 加合物的离解度和稳定常数。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

WC-1 型显微熔点仪, 温度计未校正; Elementar vario EL 型元素分析仪; GBC UV/VIS916 型紫外-可见分光光度计。

$[(PhCH_2CH_2O)_2PS_2]_2Ni$  按文献 [5] 合成, 并通过熔点和元素分析确认; 苯使用前用金属 Na 回流处理并重蒸; 其他试剂均为购自上海化学试剂公司的 A.R 试剂, 未作进一步纯化。

### 1.2 加合反应的紫外-可见光谱研究

将一定量的  $[(PhCH_2CH_2O)_2PS_2]_2Ni$  晶体溶于苯, 准确配制浓度为  $4.96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  的溶液;  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶溶于苯配制浓度分别为  $5.03 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  和  $1.03 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  的溶液。移液管准确吸取 1 mL  $NiL_2$  溶液于 10 mL 容量瓶, 分别加入不同量的  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶溶液, 用苯稀释至刻度, 使  $[bipy]:[NiL_2]$  摩尔比在 0.1-2.0 之

收稿日期: 2010-02-25

基金项目: 四川省教育厅自然科学基金项目 (09ZA057); 四川省科技厅应用基础项目 (2009JY0071); 材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室开放基金项目 (2008CL04); 自贡市科技局重点项目 (08X01)

作者简介: 邹立科 (1974-), 男, 四川内江人, 副教授, 硕士, 主要从事有机合成方面的研究。

间变化。25℃下放置 24h使反应达到平衡。GBC UV/VIS916型紫外-可见分光光度计测量反应溶液在 200nm-800nm 波长范围的吸光度,根据  $[NiL_2]$  特征吸收的强度变化计算加合物的离解度  $\alpha$  和稳定常数  $K_{稳}^0$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加合反应的紫外-可见光谱

$[(PhCH_2CH_2O)_2PS_2]_2Ni$  的苯溶液中呈浅紫色,在紫外-可见光谱 321nm 处出现特征的最大吸收峰,随着  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶的加入量增加,溶液由浅紫色逐渐变为浅绿色,因为  $[(PhCH_2CH_2O)_2PS_2]_2Ni$  的反应消耗,特征峰 321nm 处的特征吸收峰显著减弱。在叠加的紫外-可见光谱图中(图 1), 283nm、310nm、348nm 和 385nm 处出现了等吸收点,随着  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶浓度的增加,等吸收点不发生变化,说明与  $2,2'$ -联吡啶只能形成一种配合物,这与加合物的晶体结构研究结果是一致的<sup>[10]</sup>。晶体结构研究发现  $[(PhCH_2CH_2O)_2PS_2]_2Ni$  与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶加合,得到 1:1 型的加产物, Ni 的配位结构由平面四边形配位变为扭曲的八面体六配位,  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶作为双齿配体与  $Ni^{2+}$  配位,并占据了配合物的顺式位置。

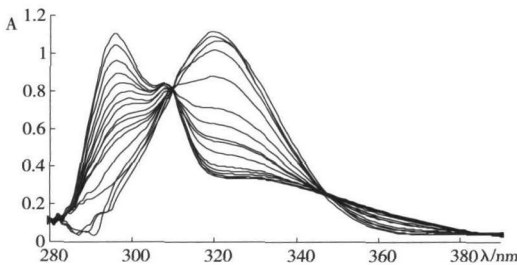
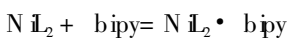


图 1  $NiL_2$  与 bipy 加合反应的 UV-vis 光谱图

将  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶加入到配体  $(PhCH_2CH_2O)_2PS_2^-$  的苯溶液中,不会引起  $(PhCH_2CH_2O)_2PS_2^-$  的吸收变化,说明  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶与  $[(PhCH_2CH_2O)_2PS_2]_2Ni$  的加合反应发生在 Ni 上,与配体  $(PhCH_2CH_2O)_2PS_2^-$  之间没有相互作用。故可利用 321nm 处的特征吸收进行加合反应的热力学计算。

### 2.2 加合物稳定常数计算

根据以上研究的结果,  $[(PhCH_2CH_2O)_2PS_2]_2Ni$  (简记为  $NiL_2$ ) 与  $\alpha, \alpha'$ -联吡啶(简记为 bipy)的加合反应可表示为:



加合物稳定常数  $K_{稳}^0$  (加合反应平衡常数) 为:

$$K^0 = K_{稳}^0 = \frac{[NiL_2 \cdot bipy]}{[NiL_2] \cdot [bipy]}$$

依据 Lambert-Beer 定律,可通过紫外-可见光谱

的特征吸收强度的变化,对加合物的  $K_{稳}^0$  进行定量计算。利用摩尔比率法,即固定  $NiL_2$  的浓度,逐渐改变 bipy 的浓度,在波长 321nm 处测量反应达到平衡的各溶液的吸光度 A。但由于在此波长处,  $NiL_2$  与加合物  $NiL_2 \cdot bipy$  同时存在着吸收,如直接利用吸光度 A 参照文献[8]的方法计算,将得到错误的结果。因此需用校正吸光度 Y 代替吸光度 A。

$$\text{定义校正吸光度: } Y = A - A_0$$

其中, A 为实测吸光度值;  $A_0$  为未加入 bipy 时,某一确定浓度的  $NiL_2$  溶液的初始吸光度; Y 值是由于加入 bipy 发生加合反应引起的吸光度变化值,代表反应的进行程度。检测结果见表 1。

表 1  $NiL_2$  与 bipy 加合反应的数据处理结果

$[bipy]$ $[NiL_2]$	Y	$[bipy]$ $[NiL_2]$	Y	$[bipy]$ $[NiL_2]$	Y
0.2	-0.133	0.7	-0.582	1.4	-0.756
0.3	-0.219	0.8	-0.638	1.6	-0.762
0.4	-0.327	0.9	-0.706	1.8	-0.764
0.5	-0.440	1.0	-0.727	2.0	-0.765
0.6	-0.525	1.2	-0.743		

以校正吸光度 Y 对  $[bipy]/[NiL_2]$  值作图(图 2)。由图 2 可知:当  $[bipy]/[NiL_2]$  值达到 1.4 后, Y 值几乎不再变化,为一极值  $Y_{\infty}$  ( $Y_{\infty}$  可理解为 bipy 过量时,  $NiL_2$  完全生成  $NiL_2 \cdot bipy$  时的校正吸光度),曲线出现平台,即当  $[bipy]/[NiL_2] \geq 1.4$  后  $NiL_2$  即已完全反应。图 2 中曲线的转折点  $[bipy]:[NiL_2]$  的比值近似为 1,说明 bipy 与  $NiL_2$  形成了 1:1 的加合物,这与在 2.1 中得到的结论相吻合,与报导的加合物晶体结构的研究结果<sup>[10]</sup> 也完全一致。从图 2 中也可以看出两条直线交点附近的实验曲线偏离了直线,这表明加合物  $NiL_2 \cdot bipy$  有一定程度的离解。因为加合物  $NiL_2 \cdot bipy$  的离解,而使  $[bipy]/[NiL_2] = 1.0$  时的吸光度由理论上的  $Y_{\infty}$  下降到了  $Y$ 。则可知加合物的离解度为:  $\alpha = (Y_{\infty} - Y) / Y_{\infty}$ 。

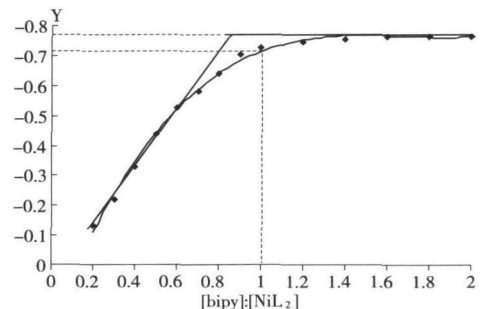


图 2  $NiL_2$  与 bipy 加合反应的 Y- $[bipy]/[NiL_2]$  图

由图 2 外推可得:  $Y_{\infty} = -0.76$ ,  $Y = -0.71$ , 离解度  $\alpha = 0.07$ ; 又已知  $[NiL_2]_0 = 4.963 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 代入公式:

$$K_{\text{不稳}}^0 = \frac{\alpha^2 \cdot [\text{NL}_2]_0}{1 - \alpha} \Rightarrow K_{\text{稳}}^0 = \frac{1}{K_{\text{不稳}}^0} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 \cdot [\text{NL}_2]_0}$$

得到加合物 Ni [ S<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> · bipy 的  $K_{\text{稳}}^0 = 2.1 \times 10^6$ 。而类似配合物 Ni [ (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> · bipy<sup>[11]</sup> 的稳定常数  $K_{\text{稳}}^0 = 3.4 \times 10^6$ , 说明前者的稳定性不如后者。这主要是因为配体 (PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup> 的体积大于配体 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup> 的体积, 且含有刚性的苯环, 空间更为拥挤, 不利于 α, α'-联吡啶接近中心金属原子 Ni 进行配位加合, 造成加合物稳定下降。另外图 2 处理的结果表明, 当 [ bipy ] / [ NL<sub>2</sub> ] ≥ 1.4 后 NL<sub>2</sub> 才能反应完全, 这也与我们发现加合物单晶需在过量 α, α'-联吡啶存在下才能培养的实验结果也相互吻合。

### 参考文献:

- [1] Harrison P G, Brown P, McManus J, et al J<sup>31</sup>P nuclear magnetic resonance study of the interaction of multidentate amines with zinc(II) bis(O, O'-diisobutyl dithiophosphate) [J]. Inorg Chim Acta 1991, 190 209-215.
- [2] Harrison P G, Begley M J, Kakabai T, et al Complexes of lead(II) bis(O, O'-dialkyl dithiophosphates) with nitrogen donor ligands The crystal structures of Pb [ S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> · en (en = ethylenediamine) Pb [ S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> · bipy (bipy = 2, 2'-bipyridine), and { Pb [ S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> }<sub>2</sub> · en [J]. Chem. Soc Dalton Trans 1989(12): 2443-2448
- [3] 林新花, 陈朝晖, 王迪珍. O, O'-二辛基二硫代磷酸锆对天然橡胶硫化及力学性能的影响 [J]. 稀土, 2007, 28(4): 59-62.

- [4] 谢凤, 姚俊兵, 郑发正, 等. 有机钼化合物与二烷基二硫代磷酸锌的抗磨协同效应 [J]. 材料保护, 2004, 37(7): 40-41.
- [5] Zou L K, Xie B, Xie J Q, et al Kinetic study of the hydrolysis of a carboxylic acid ester promoted by the complex Bis(O, O'-di(2-phenylethyl) dithiophosphato) nickel(II) [J]. Transition Met Chem, 2009, 34(4): 395-401.
- [6] 谢斌, 李可彬, 邹立科, 等. 含四氮大环的双(O, O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸根)合镍(II)或铜(II)加合物的合成和晶体结构 [J]. 结构化学, 2004, 23(3): 324-331.
- [7] 谢斌, 邹立科, 毛治华, 等. [Ni(hmta)] [SSP(OC<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-2)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 的合成, 谱学性质与晶体结构 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(2): 178-185.
- [8] 邹立科, 谢斌, 郭小群, 等. Ni [ S<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> · 2Py 的制备及结构表征 [J]. 化学研究与应用, 2007, 19(5): 527-531.
- [9] 邹立科, 谢斌, 赵彬, 等. Ni [ S<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> 与 4-甲基吡啶加合反应及加合物的结构表征 [J]. 化学通报, 2009, 72(11): 1019-1023.
- [10] 谢斌, 程煜, 邹立科, 等. 三元配合物 Ni [ S<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> · bipy 的合成和晶体结构 [J]. 化学通报, 2009, 72(1): 70-74.
- [11] 刘照文, 贺敏强. 光谱法研究 Ni [ (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> 与 2, 2'-联吡啶的加合反应 [J]. 淮阴师范学院学报: 自然科学版, 2007, 6(2): 149-151.

## Study on Adductive Reaction of Ni [ S<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> with α, α'-bipyridine by Spectrographic Method

ZOU Li-ke, ZHAO Bin, HE Lin-xin, FENG Jian-shen

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China)

**Abstract** The adductive reaction of Ni [ S<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> with α, α'-bipyridine is studied by spectrographic method in benzene at 25°C, the dissociation degree the stability constant of the 1:1 type adduct Ni [ S<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> · bipy are found to be 0.07 and 2.1 × 10<sup>6</sup> respectively.

**Key words** O, O'-dialkyl dithiophosphate; nickel; adductive reaction; stability constant