

混合价化合物的稳定性及制备方法*

李 2 张逢星 杨术明 唐宗薰 史启祯

(西北大学化学系 西安 710069)

摘要 混合价化合物在分子材料和生命科学的研究领域起着重要作用,本文简要介绍了混合价化合物的稳定性及制备方法。

混合价化合物是指化合物中同一元素(通常是金属元素)存在着两种不同的价态。人工制得的第一个混合价化合物是普鲁士蓝($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$),它作为染料早已为人们所熟悉。近年来,随着对新型分子材料的开发和对生命过程的深入研究,人们发现材料的光、电、磁等性能及生物体中的电子传递往往与混合价态密切相关,混合价化学从而引起实验化学家和理论化学家的巨大兴趣,许多混合价化合物被合成出来。从1980年到1993年的13年间,标题中含有“混合价”一词的论文就超过2500篇^[1]。有关混合价化合物的光谱、结构以及金属间的相互作用等已有一些优秀的评论性文章发表^[2-4]。本文简要介绍混合价化合物的稳定性和制备方法。

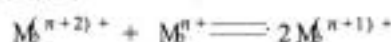
1 混合价化合物的稳定性

Robin 和 Day^[5]在对大量混合价化合物研究的基础上将混合价化合物分为三类。第 I 类化合物中不同价态的金属离子处于不同的配位环境,各自的轨道完全定域,通常条件下的光谱和磁学性质显示出单个离子配位环境的特征;第 III 类化合物中金属离子处于完全相同的配位环境,电子在金属离子间完全离域;第 II 类化合物的状况处于上述两种极端状况之间。有关混合价化合物的分类可参见相关专著^[6]。

在第 II 和第 III 类混合价化合物中,两个金属离子间通常被桥配体联接。金属离子的 d 轨道与桥配体的 π 轨道有效重叠,通过共轭桥配体联接的两个金属离子间可发生电子相互作用,即电子在两个金属离子上发生不同程度的离域。用 M_1^{n+} 、 $M_2^{(n+1)+}$ 和 $M_2^{(n+2)+}$ 分别表示某一双核物种的还原型、混合价型和氧化型,并用 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus 表示相继两个半反应的标准电极电势:



显然,只有在 E_2^\ominus 比 E_1^\ominus 更正的条件下平衡体系中的混合价物种才能占优势。平衡体系中各物种的分配由 Nernst 方程支配:



* 国家自然科学基金(29831010) 陕西省教委专项基金资助课题。

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K = -nF(E_2^{\ominus} - E_1^{\ominus})$$

$$\lg K = (E_2^{\ominus} - E_1^{\ominus})/0.059$$

这意味着混合价物种的稳定性依赖于 E_2^{\ominus} 与 E_1^{\ominus} 的差值。差值越大, K 越大, 混合价物种越稳定。为了得到稳定的混合价化合物, 应该严格地选择桥配体和金属离子以满足这一要求。桥配体增长、扭曲或含有饱和骨架时, 导致金属与桥配体的 π 轨道不能有效重叠, 金属间相互作用下降, 混合价物种就会不稳定。反之, 若桥配体有大的 π 共轭体系, 金属间相互作用较强, 混合价物种就较稳定。

E_2^{\ominus} 和 E_1^{\ominus} 的值可由循环伏安法测得。Creutz-Taube 离子 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, $\mu\text{-pz}$ 为吡嗪) 是个非常稳定的混合价物种, 循环伏安法测得的两个相继的电对 ($\text{Ru}_2^{4+}/\text{Ru}_2^{3+}$ 和 $\text{Ru}_2^{5+}/\text{Ru}_2^{6+}$) 的电极电势分别为 0.37 V 和 0.76 V, 算得的 K 值高达 1.9×10^6 。

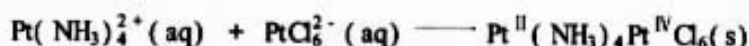
两个电极电势的差值随金属间相互作用的减弱而变小。静电作用对电势差的贡献在两金属中心距离变得很大时几乎可以忽略, 从而有利于混合价物种歧化。例如, 对 $[(\text{bipy})_2\text{ClRu}(\mu\text{-RuCl}(\text{bipy})_2)]^{3+}$ 离子, 循环伏安法测得两个电势的差值仅为 0.12 V ($K=10^2$), 虽然平衡体系中的混合价物种仍能占优势, 但很难与溶液中占 1% 的氧化型物种和还原型物种相分离。

当两金属中心无相互作用时, 两个氧化还原过程的电势差为零, 产物按统计规律分配。由前面的反应方程式不难得到 $K=4$ 。此时产物中应含有 50% 的混合价产物。混合价离子 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-4,4'-bipy})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ 的体系属于这种情况。

2 混合价化合物的制备方法

2.1 直接合成

早期多数混合价化合物都采用直接合成法合成, 即混合同一金属不同价态的两种盐或两种化合物溶液以得到混合价沉淀产物。例如



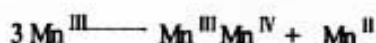
过去认为以这种方式制备出来的大多数混合价化合物的理论意义和应用意义都不大, 是典型的第 I 类混合价化合物。偶尔也可以得到第 II 类混合价化合物, 例如普鲁士蓝。制备普鲁士蓝的反应物 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 是个 Lewis 酸, 其中的 H_2O 分子易于被取代; 另一反应物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中的 CN^- 氮原子作为 Lewis 碱, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 以桥配体 CN^- 联接。两种价态的铁原子通过桥配体发生电子相互作用, 产生荷移光谱而显示出深蓝色。这个沉淀反应伴随发生了取代反应。普鲁士蓝也可用 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之间的反应制备。后一种情况下, 沉淀反应不仅伴随着取代反应, 而且伴随着价态的相互转换。1995 年, Nuttall 等^[7] 用直接合成法合成了一个具有优良磁性能的混合价化合物 $\text{ACr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (式中的 A 为 $[\text{N}(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_4]^+$ 或 $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$)。这表明直接合成法也能得到一些有用的混合价化合物。

2.2 氧化还原法

这种方法已被用于制备许多混合价化合物, 具体可通过以下几种途径实现:

2.2.1 歧化法

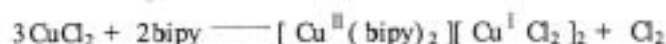
该法用于某些易于发生歧化的中间价态的金属离子。例如 Mn^{III} 离子在一定条件下可发生下列歧化反应:



分离出 Mn^{II} 产物即可得到 $Mn^{III}Mn^{IV}$ 混合价化合物。用此方法已成功制得了 $Mn_2O_2Cl_2(OAc)(bipy)_2^{[8]}$ 、 $[Mn_2O_2(bipy)_4](ClO_4)_2^{[9]}$ 和 $[Mn_2O_2(phen)_4](ClO_4)_2^{[9]}$ 等多种化合物。

2.2.2 部分还原法

这是一种用外加还原剂使高氧化态金属离子得到部分还原,并进而形成混合价物种的方法。许多情况下,外加还原剂还起到配位体的作用。例如,把 $CuCl_2 \cdot KCl$ 的乙醇-水溶液和 2,2'-bipy 的乙醇溶液混合,并加几滴浓 HCl ,于 $60^\circ C$ 加热即可得到混合价三核配合物 $[Cu^{II}(bipy)_2][Cu^I Cl_2]_2^{[10]}$ 。反应中一部分 Cl^- 作为还原剂将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,另一部分则作为配位体(桥配体)与 Cu^+ 、 Cu^{2+} 配位,反应方程式如下:



又如,在 CN^- 、 SCN^- 、 $SeCN^-$ 的存在下, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 可分别被还原为混合价态的配合物 $Cu_2^I Cu^{II}(NH_3)_3(CN)_4$ 、 $Cu^I Cu^{II}(NH_3)_3(NCS)_3$ 和 $Cu_2^I Cu^{II}(en)_2(CN)_3(SeCN) \cdot H_2O$ 。反应中的 CN^- 、 SCN^- 和 $SeCN^-$ 既是还原剂,也是配位体。

2.2.3 部分氧化法

这是最常用的一种方法。在一定条件下,将配体和金属离子盐以一定比例混合于选择的溶剂中,再加入计量的氧化剂,就可得到混合价化合物。例如,上述通过歧化反应制备的两个化合物 $[Mn_2O_2(bipy)_4](ClO_4)_2$ 和 $[Mn_2O_2(phen)_4](ClO_4)_2$ 还可通过将 Mn^{II} 部分氧化的方法制得:混合 $Mn(O_2CMe)_2$ 水溶液和 phen 的丙酮溶液,调节 $pH = 4.5$,然后加入适量氧化剂 $KMnO_4$ 或 $KBrO_3$ 。选择氧化剂时应尽量避免引入杂质离子,例如选用 O_2 或 H_2O_2 。空气氧化 $Mn(O_2CMe)_2$ 和 SALADHP(2-亚水杨酰胺基-1,3-二羟基-2-甲基丙烷)的甲醇溶液制得了 $Mn^{II}Mn^{III}(SALADHP)_2(O_2CCH_3)_4(CH_2OH)_2^{[11]}$; H_2O_2 氧化 $Co(O_2CMe)_2$ 和 1,2-二(6-2,2'-联吡啶)乙烷(L)的乙醇溶液,然后加入沉淀剂 $LiClO_4$ 得到八核混合价桥式配合物 $[Co_8O_4(OH)_4(O_2CMe)_6L_2][ClO_4]_2^{[12]}$ 。也可选择与金属离子具有相同离子的高价化合物,如上述 $KMnO_4$ 用作锰盐的氧化剂。近年来广泛使用 $N(r-Bu_4)MnO_4$ 作为非水溶剂中制备锰的混合价配合物的氧化剂,成功的例子中包括双核、三核及多核配合物。

2.2.4 电化学法

电化学法是在溶液中将同价双核或多核物种氧化或还原为混合价态。例如,双核混合价配合物 $[Cu_2(dhm)](ClO_4) \cdot 0.5CH_3OH$ (dhm 为 1,3-丙二胺-2-羟基-5-甲基间苯二醛)就是在 DMF 溶液中用电化学法还原 $[Cu_2(dhm)](ClO_4)_2$ 得到的。Creutz-Taube 离子也可用这种方法合成。

随着研究工作的不断深入,人们已经可以设计出合成某些混合价化合物的路线:先合成单核配合物,再由其合成含桥配体 L 的双核配合物,最后用氧化法制备混合价双核配合物。例如,将合成的 $[Fe_2^{III}L_2(\mu O)]$ (L 为取代的四异氨基硫脲)用 I_2 氧化得到混合价双核配合物 $[Fe^{III}Fe^{IV}L_2(\mu O)]^+ I_3^- \cdot I_2^{[13]}$;又如,混合价桥联双核配离子 $[(NH_3)_5Ru(\mu L)Ru(NH_3)_5]^{5+}$ (L 为 4,4'-偶氮苯或 1,2-二(4-吡啶)肼)可通过 Br_2 或 $[Fe(bipy)_3](PF_6)_3$ 在硝基苯中氧化相应的双核配合物 $Ru_2^{II}(\mu L)$ 得到^[14],用这种方法已合成了许多 Ru 和 Fe 的混合价双核配合物。

2.3 热分解法

据 William 和 Stephen^[15]报道,Fe 和浓的 HF 水溶液反应可制得第 I 类混合价化合物

(下转第 44 页)

(上接第 35 页)

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{I} [\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})]$, 将此化合物在一定温度下脱水即可得到一个第 II 类混合价化合物 $\text{Fe}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用热分解法制得的混合价配合物还不多, 但很多非化学计量的固体功能材料都是用这种方法制备的。如高温超导体材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \leq 0.1$) 和可控硅半导体材料 $\text{La}_{1-x}\text{SrMnO}_3$ 等, 本文不作详细介绍。

参 考 文 献

- 1 Facker J P, Jr. Mixed Valence Compound, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 1992, Vol. 4, ed. Bruce King R:2270
- 2 Michael D W. *Chem Soc Rev*, 1995 :121
- 3 Michael D J, Gregor O. *Coord Chem Rev*, 1988 ,83 :1
- 4 Robin J H. *Chem Soc Rev*, 1984 ,13 :219
- 5 Robin M, Day P. *Adv Inorg Chem Radiochem*, 1967 ,10 :247
- 6 D 雷维尔著. 无机化学. 高亿慈, 史启楨, 李丙瑞等译. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 7 Nittal C J, Bellitto C, Day P. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995 :1513
- 8 Bashkin J S, Schake A R, Vincent J B. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1988 :700
- 9 Copper S R, Calvin M. *J Am Chem Soc*, 1977 ,99 :6623
- 10 Kaiser J, Beuer G. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1974 :1490
- 11 Kessissoglou D P, Li X. *Inorg Chem*, 1988 ,27 :1
- 12 Vincent A G, Ziming S, Kisten F. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1996 :2233
- 13 Voronkova V K, Mrozinski J. *Inorg Chim Acta*, 1995 ,238 :139
- 14 Laundry J P, Myrian T P, Lipskier J F. *Inorg Chem*, 1991 ,30 :1033
- 15 William H, Stephen K, Jon Z *et al.* *Inorg Chem*, 1977 ,16 :84