

金-尿素配合物的合成及结构^①

李洁 高赛^② 高孝恢

(中南工业大学)

摘 要

用尿素与 HAuCl_4 相互作用, 合成了 $[\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。红外光谱、光电子能谱及紫外吸收谱分析均显示 Au^{3+} 与尿素间形成了新的配合物。结合 CNDO/2 量子化学计算结果可推测, 该化合物为顺式构型, 中心原子以 dsp^2 轨道成键, 氮原子以 $2s$ 轨道, 氯原子以 $2s$ 及 $2p$ 轨道的电子与 Au^{3+} 形成 σ -配键。此外, 中心原子与配位原子间存在弱 π 键。

关键词: 金-尿素配合物 红外光谱 光电子能谱 紫外吸收光谱 顺式结构

随着采金业的发展, 近年来提出了不少新的提金方法, 开发了新的有效或无毒浸取金的试剂。文献[1]报导了金-硫脲配合物的成键及结构性能的初步结果。本文将报告金-尿素这一新配合物的合成, 并探讨其成键机制与结构特征。尿素价格便宜, 无污染, 研究用尿素提金具有实用前景。

1 配合物的合成与测试结果

称取一定量的纯金用王水溶解, 在水浴上蒸发至湿盐状。先用 6 mol/L HCl 、后用 3 mol/L HCl 驱赶 HNO_3 多次, 然后将产物配制成浓度为 0.2 g/L 的 HAuCl_4 水溶液。在该溶液中加入过量尿素, 加热, 溶液变成深红色, 继续加热, 产生棕色沉淀。该沉淀粉末不溶于水、苯等溶剂, 微溶于二甲基亚砷。

样品中的金用原子吸收分光光度法测定; 氮用蒸馏法测定; 氯用离子色谱法测定。综合各元素分析的结果 (表 1), 可推论该化合物的组成为 $[\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 。

表 1 成份分析结果

元素	Au	N	Cl 总量	游离 Cl^-
实测含量 / wt.-%	45.78	11.95	25.64	8.26
理论值 / wt.-%	46.96	13.35	24.43	7.51

将粉末样品用 KBr 压片, 测得其红外光谱如图 1 中虚线所示, 而尿素的红外光谱如图 1 中实线所示。

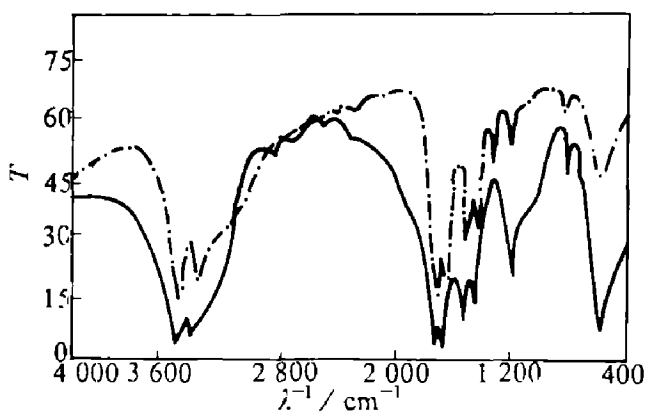


图 1 尿素(实线)与金-尿素配合物(虚线)的红外光谱

比较尿素与 Au^{3+} 作用前后的红外光谱带可见, 相互作用后产生了一个 1305 cm^{-1} 新吸收峰。此外 1680 cm^{-1} 处的吸收峰位移到 1662 cm^{-1} ; 1463 cm^{-1} 处的吸收峰位移到 1454 cm^{-1} 。这说明 Au^{3+} 与尿素形成了新的配合物。

比较文献[2]对尿素的红外吸收峰归属的分析结果, 可以推论 1305 cm^{-1} 处的新吸收峰是尿素中一个氮原子与 Au^{3+} 配位, 使尿素中两个对称的 $\nu_{\text{C-N}}$ 振动 (1463 cm^{-1}) 峰产生分裂的结果。

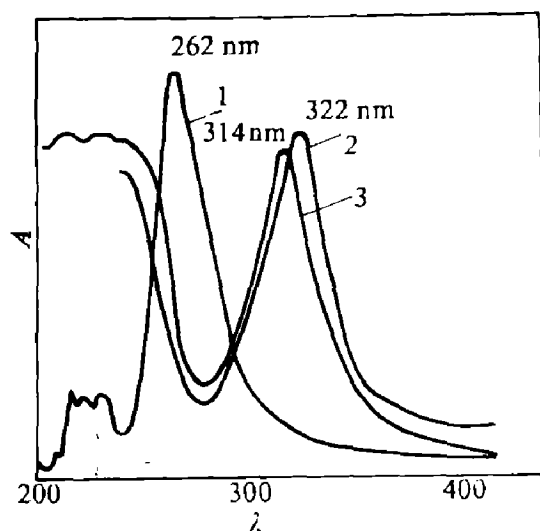


图 2 紫外吸收光谱图

1—金-尿素二甲亚砷溶液；2— HAuCl_4 ；3—二甲亚砷

将 $[\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 用二甲亚砷作溶剂溶解，二甲亚砷作参比，进行紫外吸收测定，其吸收峰位于 262 nm 处（图 2(a)），反应前 HAuCl_4 在水溶液及二甲亚砷的紫外吸收峰分别位于 322 nm、314 nm 处（图 2(b)、(c)）。可见 Au^{3+} 与尿素作用后，在短波方向紫外吸收峰发生了显著位移。这进一步说明了 Au^{3+} 与尿素间形成了新的化合物。

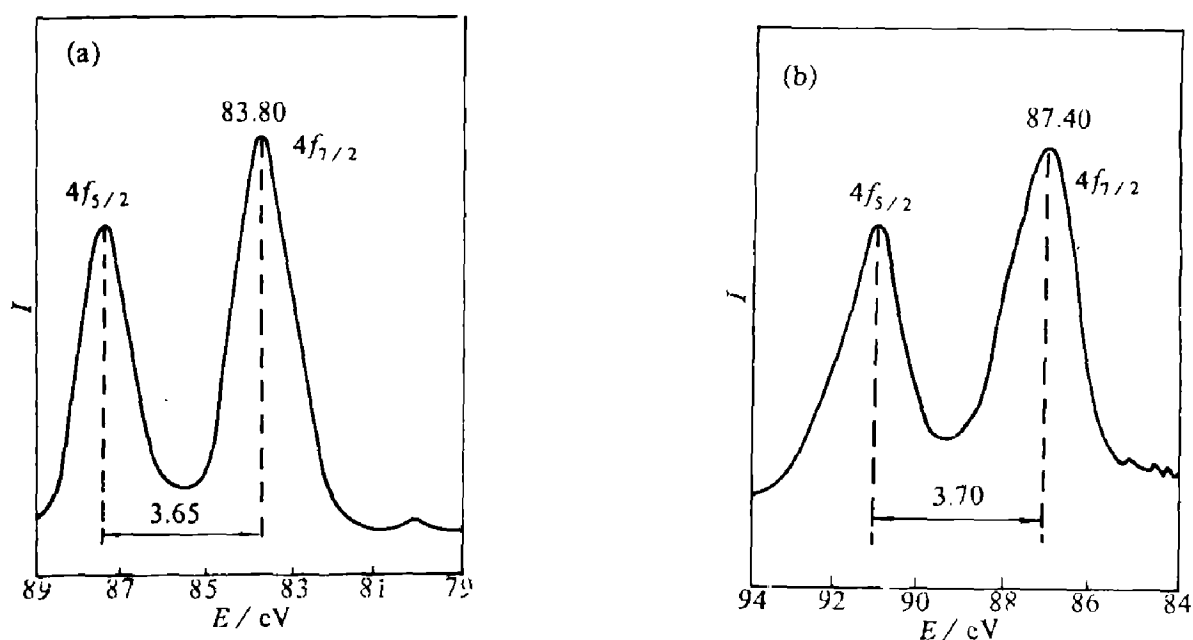
以单质金做标准，测得 HAuCl_4 与金-尿素的光电子能谱分别如图 3(a)、(b) 所示。实

验另测得 AuCl 的 4f 电子结合能为 86.2 eV。从图 3 可知， HAuCl_4 的 4f 电子结合能为 83.8 eV；而金-尿素化合物中的 4f 电子的结合能为 87.4 eV。可见 HAuCl_4 与尿素相互作用后，使 Au^{3+} 中 4f 电子结合能发生了显著位移。这再次证明， Au^{3+} 与尿素间产生了化学键，形成了金-尿素配合物。

2 结构与成键分析

粉末样品的磁化率测定指出，金-尿素配合物的有效磁矩为零，而此配合物中 Au^{3+} 的外层电子为 $5d^8$ ，这 8 个电子最可能分占四个 d 轨道，空出一个 d 轨道与配体成键。所以定性推测，中心离子 Au^{3+} 以 dsp^2 轨道与配体成键结合。此外，成分分析结果表明，样品的分子式为 $[\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ，于是推测该配合有如下几种最可能的结构式：

我们用 CNDO/2 法对这些构型进行了量子化学计算。计算中， $\text{Au}-\text{O}$ 、 $\text{Au}-\text{N}$ 、 $\text{Au}-\text{Cl}$ 的键长均取它们两原子的共价半径之和，其他键长及键角取自文献[3]。由于该配合物外界的 Cl^- 只起电荷平衡作用，不直接与金配位成键，计算时将 Cl^- 置于分子平面上则

图 3 HAuCl_4 及金-尿素光电子能谱

(a)— HAuCl_4 (b)—金-尿配合物

距离金原子较远。计算发现 I (b)、II (b) 及 (b')、III (b) 及 (b') 和 IV (b) 构型的体系总能量 E_T 均大于 $-174 \text{ au} \cdot$; 而 I (a)、II (a)、III (a) 和 IV (a) 的体系总能量均小于 $-178 \text{ au} \cdot$ 。根据能量最低原理, $[\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ 的分子构型可能属于 I (a)、II (a)、III (a) 或 IV (a) 的构型之一。有关这四类构型的计算结果列于表 2、3 中。

从表 2 可知, 上述几种构型的体系总能量由高向低变化的秩序应为: II (a) > III (a) > IV (a) > I (a)。它们之间的能量之差小于 $4 \text{ au} \cdot$ 。若只以体系总能量高低来判断分子构型, I (a) 则是最可能的结构, 因为它的总能量最低。但这种构型的键级(表 3)无法解释红外光谱所观测到的 1305 cm^{-1} 吸收峰; 其计算所得

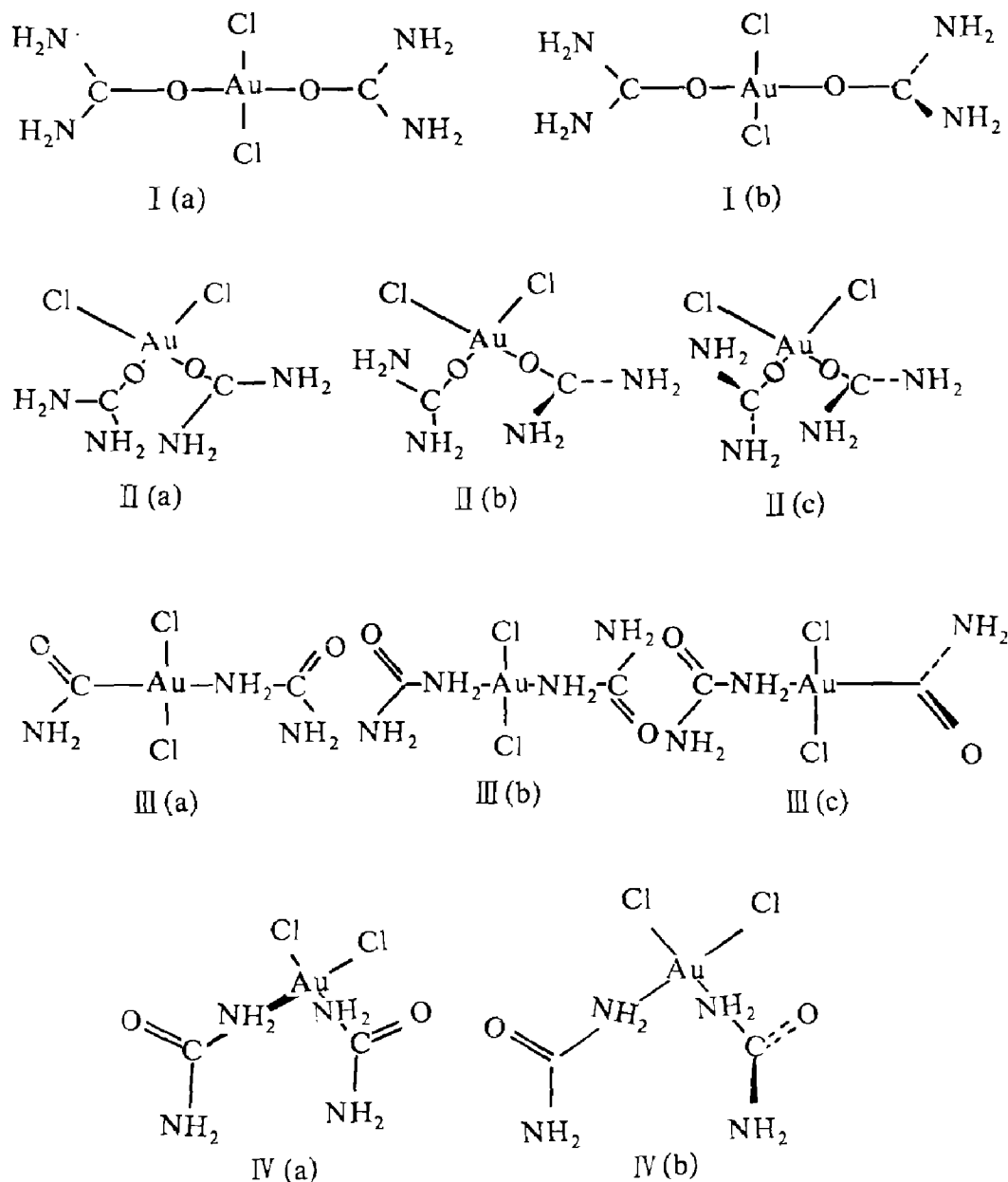


表 2 不同构型体系的总能量 E_T ; 前线轨道能 ϵ ($\text{au} \cdot$)

能量 / $\text{au} \cdot$	分子结构类型				
	尿素	I (a)	II (a)	III (a)	IV (a)
E_T	-51.771	-181.993	-178.456	-181.293	-181.295
ϵ (HOMO)	-0.2908	-0.2612	-0.3235	-0.3284	-0.3199
ϵ (LUMO)	0.1853	0.0343	-0.1447	-0.0619	-0.1522
$\Delta = \epsilon$ (LUMO) - ϵ (HOMO)	0.4761	0.2955	0.1788	0.2665	0.1677

前线轨道能级差为 $0.476 \text{ au} \cdot$ ，相当于 154 nm ，与紫外吸收峰中所测能差为 262 nm 的实验事实相差较远。因此，认为本文所合成的配合物不可能采取 I (a) 构型。

表3 金-尿素配合物中各构型的

Mulliken 键级 $P(A-B)$

键级	分子结构类型				
	尿素	I (a)	II (a)	III (a)	IV (a)
$P(\text{Au}-\text{O})$	—	0.0852	0.0798	—	—
$P(\text{Au}-\text{N})$	—	—	—	0.1029	0.0901
$P(\text{Au}-\text{Cl}_1) *$	—	0.2068	0.3526	0.1977	0.2783
$P(\text{Au}-\text{Cl}_2) *$	—	0.3419	0.3526	0.3276	0.2783
$P(\text{C}-\text{O})$	0.8653	0.8295	0.6485	0.8710	0.8067
$P(\text{C}-\text{N})$	0.8006	0.7928	0.7353	0.7732	0.8146
$P(\text{C}-\text{N}')$	0.8006	0.7928	0.7353	0.7464	0.7679

* Cl_1 及 Cl_2 分别为外配位及内配位原子

从体系总能量看，构型 II (a) 是不利的。但从计算得到的 Mulliken 键级 $P(A-B)$ 看 (表 3)，构型 II (a) 的 $P(\text{C}-\text{O})$ 与尿素有较大幅度的下降，说明其红外振动吸收峰将表现出较大红移。此计算结果与实验结果不符合。如果采用 II (a) 构型也难以说明新出现的红外吸收峰。所以 II (a) 也不可能是新配合物的结构。

计算所得构型 III (a) 的 $P(\text{C}-\text{O})$ 键级比纯尿素的 $P(\text{C}-\text{O})$ 还要略大些，这与红外光谱显示该键振动吸收峰向长波方向移动的结果相反；体系的总能量也不太有利。计算所得两不等价的 $\text{C}-\text{N}$ 键级相差不多，也不足以说明 1305 cm^{-1} 新的吸收峰，所以 III (a) 也应排除。

构型 IV (a) 的体系总能量虽然比 I (a) 明显偏高，但它比其余两种可能结构都低。计算所得的 $\text{C}=\text{O}$ 键级下降；两个 $\text{C}-\text{N}$ 键级显著不等 (表 3)，其中之一与尿素相比几乎不变；而另一个明显下降，较好地说明了 $\text{C}-\text{N}$ 峰的分裂，新吸收峰的形成原因。同时由 IV (a) 构

型所计算得到的最低能量空轨道 (LUMO) 与最高能量占据轨道 HOMO 之间能差为 $0.3199 \text{ au} \cdot$ ，相当于 272 nm ，与紫外吸收光谱的结果十分接近。据此推论金属-尿素化合物具有顺式构型，如 IV (a) 所示。

分析计算所得的分子轨道组成发现，金在成键过程中以 $6s$ ； $6p_x$ ； $6p_y$ 及 $5d_{x^2-y^2}$ 与配体成键。氯原子主要以 $3s$ ， $3p$ 轨道与中心原子形成 σ 配键。氮原子以 $2s$ 轨道中的电子与金形成 σ 配位键，同时金剩余的 $5d$ 轨道与 N 、 Cl 的 p 轨道形成弱的 $d-p\pi$ 键。

前面指出，金-尿素配合物的红外光谱显示， $\text{C}=\text{O}$ 键振动吸收峰向长波方向发生了位移。按照普遍的观点，这是氧参与配位的标志。本文根据量子化学计算及实验结果的全面分析，认为尿素中氮原子与金配位成键，这符合贵金属亲氮性质^[4]。因此，只从 $\text{C}=\text{O}$ 键振动向长波方向发生位移是不能判断键合的确切方式的，只有把所得的结构信息综合起来考虑，方可得出正确、合理的结论。

3 结论

合成了 $[\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 新型有机金属配合物，经实验测试和 CNDO/2 量子化学计算的理论推测，确定该化合物为顺式构型。尿素以氮原子与 Au^{3+} 形成 σ 配键和弱 $d-p\pi$ 键。

参考文献

- 1 邓春春, 高孝恢. 化学应用与研究, 1989, 1(1): 48.
- 2 Knezevic Z V *et al.* Spectrochim Acta, 1976, 32A: 693.
- 3 Yamaguchi A *et al.* Spectrochim Acta, 1957, 10: 170.
- 4 Penland R B *et al.* J Amer Soc, 1957, 79: 1575.