

N, N'-乙二水杨酰胺合镍(II)酸根的双核镍(II)及镍(II)-铜(II)配合物的合成及性能研究

廖代正 雷进武 赵倩华 王耕霖
(南开大学化学系, 天津)

以 N, N'-乙二水杨酰胺合镍酸钠同二价金属离子和 2, 2'-联吡啶 (bpy) 或 1, 10-菲绕啉 (phen) 反应制得双核配合物, $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{L})]$ 和 $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}$). 经元素分析、红外、电子光谱等方法已推定 $[\text{Ni}(\text{samen})]^{2-}$ 中的 Ni(II) 的配位环境为平面四方型, 而被 bpy 或 phen 配位的 Cu(II) 和 Ni(II), 分别为平面四方型和畸变八面体构型。

据此, 本文指派了配合物的电子光谱, 评价了 Dq , B , β 等配位场参数, 并且用配位场理论模型算出了有效磁矩, Ni(II)-Cu(II) 配合物的 g_{11} 与 $g_{\perp}$, 结果理论值与实验值相当吻合。

关键词: 双核配合物 镍(II)-镍(II) 镍(II)-铜(II) N, N'-乙二水杨酰胺

近年用四齿 Schiff 碱, 如 N, N'-二亚水杨基乙二胺 (H_2SB) 作为单核配体的工作已有许多论文与评论性的文章发表^[1], 单晶 X 射线分析也证实 M(SB) 中酚氧具有桥接功能^[2], 表明 M(SB) 可方便用于架接另一种单核配合物以形成双核配合物, 如 $[\text{M}(\text{SB})\text{M}'\text{L}_2]^{[3]}$ 等。我们企图发现一种新的合成双核配合物的方法, 基于含酰胺基配体的特殊生物性能以及与 Schiff 碱在结构上的类似性, 前文报道, 使用 N, N'-乙二水杨酰胺合铜(II) 酸根 $[\text{Cu}(\text{samen})]^{2-}$ 作为双齿配合物, 成功合成了 $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Cu}(\text{L})]$, $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2]^{[4]}$, $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Co}(\text{L})_2]^{[5]}$, $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Mn}(\text{L})_2]^{[6]}$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}$) 等双核配合物。本文报道用 $[\text{Ni}(\text{samen})]^{2-}$ 作为双齿配合物合成出的四个新的双核配合物, $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2]$, $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{L})]$ 。

实 验 部 分

一. 试剂 N, N'-乙二水杨酰胺(H_2samen)按文献方法合成^[7]; 2, 2'-联吡啶, 1, 10-菲绕啉, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及无水乙醇、丙酮等有机试剂均为分析纯。

二. 配合物 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{samen})]$ 的合成 本文使用与文献略有不同的方法^[7], 其过程如下: 将溶于少量水的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.8g) 溶液, 在搅拌下慢慢加入含 Hsamen (1g) 的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (16.7ml) 的水溶液中, 溶液由兰变红, 稍后析出沉淀, 溶液变为红紫色。将沉淀与溶液一起在水浴上蒸干, 然后用乙醇萃取以除去生成的 Na_2SO_4 和少量 NiO 等, 重复三次萃取, 最后在浓缩的乙醇萃取液中加入多量丙酮, 至有红色针状微晶析出, 抽滤, 用丙酮及乙

本文于1987年9月29日收到。

本文系中国科学院科学基金资助的课题。

醚洗涤, 真空干燥。

三. 双核配合物的合成

1. $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{bpy})_2]$: 将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (66mg) 和 bpy (80mg) 在水溶液 (10ml) 中搅拌、混合, 得粉红色溶液。往此溶液逐滴加入 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{samen})]$ (140mg) 的水溶液, 析出沉淀, 用水洗数次, 在 100°C 下真空干燥得褐黄色微晶状产物, $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ni}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 58.82; H, 3.94; N, 11.43; Ni, 15.97。实测值: C, 58.43; H, 4.01; N, 11.17; Ni, 15.53。)

2. $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{phen})_2]$: 除使用 $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100g) 代替 bpy 外, 其它过程均与 $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ 相同, 结果得黄色微晶状产物, $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_6\text{Ni}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 59.30; H, 3.98; N, 10.37; Ni, 14.49。实测值: C, 59.07; H, 3.72; N, 10.13; Ni, 14.18。)

3. $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{bpy})]$: 用与 $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ 相同的合成方法, 由 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (44mg), bpy (40mg) 和 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{samen})]$ (140mg) 反应, 得浅褐色微晶产物, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{NiCu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 52.68; H, 3.74; N, 9.45; Ni, 9.90; Cu, 10.72。实测值: C, 52.32; H, 3.78; N, 9.11; Ni, 9.48; Cu, 10.33。)

4. $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{phen})]$: 用与 $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ 相同的方法, 由 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (44mg), $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (51mg) 和 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{samen})]$ (140mg) 得深灰色微晶产物, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{NiCu} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 53.74; H, 3.70; N, 8.95; Ni, 9.37; Cu, 10.15。实测值: C, 53.22; H, 3.52; N, 8.46; Ni, 9.04; Cu, 9.87。)

四. 测试方法 元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪; 金属含量采用 EDTA 容量法。红外光谱用 IR-408 型红外光谱仪 (KBr 压片)。ESR 使用 JES-FEIXG 型 ESR 谱仪。固体反射电子光谱用日立 340 光谱仪。热分析使用 DuPant 1095B 热分析仪。磁化率采用 Gouy 法, 以 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ 为基准物, 25°C 测量, 反磁部分用 Pascal's 常数校正, 有效磁矩用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(X \cdot T)^{1/2}$ 计算。

结 果 与 讨 论

一、组成与空间构型的推定

元素分析推定 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{samen})]$ 同 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{L}(\text{bpy}, \text{phen})$ 反应可形成组成为 $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2]$ 及 $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{L})]$ 的双核配合物。红外, 热重, 电子光谱 (表 1) 等数据以及与类似配合物的比较^[4], 说明图 1 所示的构型是合理的。通常当 $\text{M}(\text{SB})$ 与另一金属配合物形成多核配合物 (如 $[\text{M}(\text{SB})\text{M}'\text{L}_2]$) 时, $\text{M}(\text{SB})$ 的一个骨架振动吸收 (接近 1520cm^{-1}) 将移往高频区^[8], 此位移常用于判断有无酚氧桥结构的探针。在本文合成的四个双核配合物的红外谱中也观察到类似的移动, 即在形成双核配合物时, 单核配合物 $[\text{Ni}(\text{samen})]^{2-}$ 的 1518cm^{-1} 吸收带往高频区移动了约 10cm^{-1} (表 1)。此外, 在配合物红外谱的 3400cm^{-1} 左右还出现一个宽带, 这吸收是结晶水的特征频率^[9]。热重分析表明, 四种配合物约在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 左右失水, 进一步说明所含水为结晶水。

表1 配合物的物理数据

Table 1 Physical Data for Complexes

complex	color	IR($\bar{\nu}$ / cm^{-1})	temp. of loss of wt.($^{\circ}\text{C}$)
$[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	light-brown	1530	61~105
$[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	deep-grey	1529	60~110
$[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{bpy})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	brown-yellow	1532	65~109
$[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	yellow	1530	62~112

二、Ni(II)-Ni(II)配合物的电子光谱及磁性

图2是四个双核配合物的固体反射电子光谱。

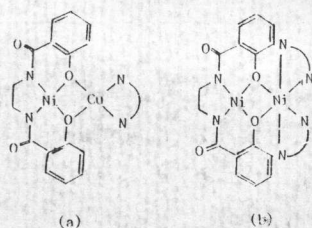


图1 配合物的化学结构

Fig.1 Chemical structures of complexes

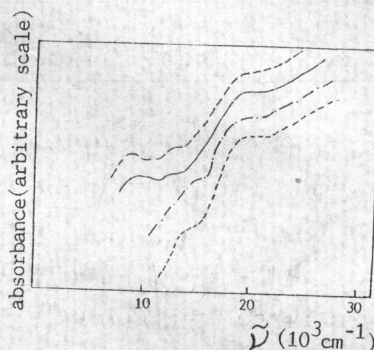
(a) $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{L})]$ (b) $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}$)

图2 配合物的电子光谱

Fig.2 Electronic spectra of complexes

(—) $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{bpy})]$ (---) $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{phen})]$ (—) $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ (---) $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{phen})_2]$

对于 Ni(II)-Ni(II) 双核配体, 如按图 1 化学结构, 则 $[\text{Ni}(\text{samen})]^{2-}$ 中的 Ni(II) 处在平面四方型的环境, 另一个 Ni(II) 处在八面体环境。由于 Ni(II) 处在二种不同的配位环境, 其电子光谱的指派较为困难。文献表明, 处在平面四方型环境的 Ni(II), 其电子光谱在 $22000-16600\text{cm}^{-1}$ 中可期望出现 $d-d$ 迁移带^[10], 本文合成的四个 Ni(II)-M(II) 双核配合物均出现 19400cm^{-1} 吸收带, 故此带可指派为四方型环境中 Ni^{2+} 的 $d-d$ 跃迁 (${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$)^[11], 另一 Ni(II) 可近似视为处在 O_h 环境, 据此可预期出现三个吸收带 (${}^3T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^3E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$)^[12], 其中 ν_3 常与紫外区强荷移峰重迭^[12], 所以, 对二个 Ni(II)-Ni(II) 配合物, 余下的二个观察带可指派为 ν_1 和 ν_2 (表 2)。用配位场理论可方便推出下列跃迁能表达式^[13]:

$$\nu_1 = 10D_q$$

$$v_2 = \frac{30D_q + 5B + 2Q}{2}$$

$$v_3 = \frac{30D_q + 5B - 2Q}{2}$$

$$Q = \frac{1}{2} \{ (15B - 6D_q)^2 + 0.6 + 10D_q \}^{1/2}$$

表 2 Ni(II)-Ni(II)配合物的电子光谱及磁矩

Table 2 Electronic Spectra and Magnetic Moments of Ni(II)-Ni(II) Complexes

complex	$^1A_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$ (cm^{-1})	$^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$ (cm^{-1})	$^3T_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}$ (cm^{-1})	$^3T_{1g}(\text{p}) \leftarrow ^3A_{2g}$ (cm^{-1})	$10D_q$ (cm^{-1})	B (cm^{-1})	μ_{eff} (BM)
[Ni(samen)Ni(bpy) ₂]	19400	9345	12812	22954	9354	692	3.06(3.17)
[Ni(samen)Ni(phen) ₂]	19400	9080	12803	22715	9080	649	3.07(3.18)

于是基于以上指派,由二条实测带(v_1 , v_2)及跃迁能公式可求出 D_q 值、拉卡参数 B 值和 v_3 的理论值(表 2)。由表中数值可见:① v_3 计算值确实接近紫外区,②实测的配合物 B 值小于自由离子 Ni(II) 的 B 值(1030cm^{-1})配合物的电子云扩充系数为 $\beta=0.67(\text{bpy})$ 和 $\beta=0.63(\text{phen})$ 。说明两个 Ni(II)-Ni(II)配合物有相当的共价性^[14]。

两个配合物的实测室温磁矩为 3.07BM(bpy)和 3.06(phen)。基于配位场方法,处于平面四方型环境中的 Ni(II) 的磁矩为 0,畸变正八面体环境中的 Ni(II) 的磁矩,可按公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.80 \times (1 - 4\lambda / 10D_q)$ 计算^[15], 式中 $10D_q$ 值用电子光谱评估出的数值(表 2), λ 为多电子的自旋轨道耦合参数,自由离子 Ni(II) 的 $\lambda = -315\text{cm}^{-1}$ ^[15], 代入上式可求出两个配合物磁矩的理论值(表 2 中圆括号中的数值)。结果与实验值基本吻合,说明上述对构型的推定是合理的。

三、Ni(II)-Cu(II)配合物的电子光谱, ESR 及磁性

由图 2 可见,对于两个 Ni(II)-Cu(II)配合物, 19400cm^{-1} 吸收带可指派为平面四方型环境中 Ni^{2+} 的 $d-d$ 跃迁,余下的一个吸收带应是处在四方型环境中 Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁,可指派为 $^2B_{2g} \leftarrow ^2B_{1g}$ 和 $^2E_g \leftarrow ^2B_{1g}$ ^[16]。由配合物的 ESR 谱图(图 3)及磁化率测量可从实验得到 $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$ 及室温磁矩 μ_{eff} (表 3)。但基于配位场理论,也可利用下式,从理论求出^[17,16]:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3 - \frac{8\lambda}{\Delta E_1} - \frac{4\lambda}{\Delta E_2}}$$

$$g_{\parallel} = 2(1 - \frac{4\lambda}{\Delta E_2})$$

$$g_{\perp} = 2(1 - \frac{\lambda}{\Delta E_1})$$

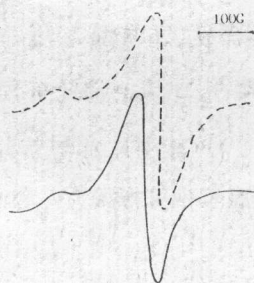


图 3 Ni(II)-Cu(II)配合物的 ESR
Fig.3 ESR of Ni(II)-Cu(II) complexes
(—) [Ni(samen)Cu(bpy)]
(---) [Ni(samen)Cu(phen)]

自由离子 Cu(II) 的 $\lambda = -828^{[15]}$, $\Delta E_{1,2}$ 已由电子光谱求出, 代入上式即可得到 g_{11} , $g_{\perp}$ 及 μ_{eff} 的理论值(表 3, 园括号中的数值)。结果, 理论值与实验值基本吻合, 即用三种不同测试手段所得的结果互相匹配。这也进一步说明我们对空间构型的推定和对电子光谱的指派是合理的。

表 3 Ni(II)-Cu(II)配合物的电子光谱, ESR 及磁矩

Table 3 Electronic Spectra, ESR and Magnetic Moments of Ni(II)-Cu(II) Complexes

complex	$\begin{matrix} {}^1A_{2g} \\ \leftarrow {}^1A_{1g} \\ (\text{cm}^{-1}) \end{matrix}$	$\begin{matrix} {}^2B_{2g} \xleftarrow{\Delta E_1} {}^2B_{1g}, \\ {}^2E_g \xleftarrow{\Delta E_2} {}^2B_{1g} \\ (\text{cm}^{-1}) \end{matrix}$	g_{11}	$g_{\perp}$	μ_{eff} (BM)
[Ni(samen)Cu(bpy)]	19400	14320	2.41(2.46)	2.04(2.12)	1.95(1.92)
[Ni(samen)Cu(phen)]	19400	15220	2.43(2.46)	2.04(2.11)	1.88(1.91)

参 考 文 献

- [1] Sinn, E., Harris, C.M., *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 391(1969).
- [2] Sinn, E., Robinson, W.T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 359(1972).
- [3] Nakamura, M., Okawa, H. and Kida, S., *Inorg. Chim. Acta*, **62**, 201(1982).
- [4] Liao, D.Z., Zhung, J.H., Okawa, H. and Kida, S., *Inorg. Chim. Acta*, **118**, 21(1986).
- [5] 廖代正、赵倩华, 中国化学会华北四省市首届化学年会论文集, P.93, 1987.
- [6] Liao, D.Z., Zhang, Z.Y., *Book of Abstracts, XXV ICCS*, C2-500, Nanjing, 1987.
- [7] Ojima, H., *Nippon Kagaku Kaishi*, **88**, 329(1967).
- [8] Harris, C.M., Sinn, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2723(1968).
- [9] Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, P.166, Wiley, New York, 1970.
- [10] Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, P.885, Wiley Eastern, 1970.
- [11] Ghosh, P., Mukhopadhyay, T.K. and Sarkar, A.R., *Transition Met. Chem.*, **9**, 48(1984).
- [12] Zhidi, S.A.A., Farooqi, A.S., Varsheny, D.K., Islam, V., Siddiqi, K.S., *J. Inorg. Chem.*, **39**, 581(1977).
- [13] 上野景平, キレート化学(1)(構造篇 I) P.194, 南江堂, 东京, 1976.
- [14] Jorgensen, C.K., *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 101(1962).
- [15] Boudreaux, E.A., Mulay, L.N., *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, P.227, Wiley-Interscience, London, 1969.
- [16] Kumar, Y., Sharma, M. and Singh, R.P., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16**, 1089(1986).
- [17] 上野景平, キレート化学(2)(構造篇 II) P.405, 南江堂, 东京, 1976.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DINICKEL(II) AND NICKEL(II)–COPPER(II) COMPLEXES WITH N, N'–ETHYLENEDISALICYLAMIDONICCOLATE(II)

Liao Daizheng Lei Jinwu Zhao Qianhua Wang Genglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

The complexes, $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{L})]$ and $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2](\text{L} = \text{bpy}, \text{phen})$ have been synthesized by the reaction of sodium N,N'–ethylenedisalicylamidoniccolate(II) $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{samen})]$, a divalent metal ion and 2,2'–dipyridyl or 1,10–phenanthroline. Based on IR, elemental analyses and electronic spectra, it is proposed that the nickel of $[\text{Ni}(\text{samen})]^{2-}$ have square planar environment, and the copper or the nickel coordinated by L has square planar or distorted octahedron structure. The absorption bands of $d-d$ transitions were assigned, and the values of D_q, B, β were evaluated. The effective magnetic moment of these complexes and $g_{\parallel}, g_{\perp}$ of $[\text{Ni}(\text{samen})\text{Cu}(\text{L})]$ were derived from the parameters with aid of ligand field method. Fairly good agreement has been obtained between the calculated and experimental values.

keywords: binuclear complex nickel(II)–nickel(II) nickel(II)–copper(II)
N,N'–ethylenedisalicylamide