

Ni(II)、Zn(II)与苯甲酰丙酮双核 配合物的合成和性质

宋保林 路再生 孙柏旺 卢祥生 牛德仲

(徐州师范学院化学系, 徐州 221009)

姜宗慧

(南开大学化学系, 天津 300071)

合成了两个新的双氯桥联的同双核配合物, $M_2(BZA)_2Cl_2 \cdot xH_2O$ ($BZA =$ 苯甲酰丙酮烯醇式阴离子, $M = Ni, x = 1$; $M = Zn, x = 2$), 通过元素分析、红外光谱、固体反射光谱、磁化率测定对配合物进行了表征, 测定了 $Ni(II)$ 配合物的变温磁化率 (4–300K), 其数值用最小二乘法与从自旋 Hamiltonian 算符 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ 导出的磁化率理论曲线很好拟合, 求得交换积分 $J = -1.36 cm^{-1}$, 表明 $Ni(II) - Ni(II)$ 之间有较弱的反铁磁自旋相互作用。通过对两个配合物的 TG-DTA-DTG 分析及其对部分热解中间体的元素分析和红外光谱检测结果提出了它们的热分解机理。

关键词: 苯甲酰丙酮 $Ni(II)$ $Zn(II)$ 配合物 磁性 热分析

金属的苯甲酰丙酮配合物在不同领域中具有各种各样的用途, 因而引起化学工作者在不同方面的兴趣^[1-5]。金属的单核配合物研究较多^[6-9]; 双核配合物研究较少^[10]; 而 $Ni(II)$, $Zn(II)$ 的双核配合物尚未见报道。我们合成了它们的两个新的由双氯桥的同双核 $M_2(BZA)_2Cl_2 \cdot xH_2O$ 型配合物 ($BZA =$ 苯甲酰丙酮烯醇式阴离子, $M = Ni, x = 1$; $M = Zn, x = 2$), 通过元素分析, 红外光谱, 固体反射光谱和磁化率测定对配合物进行了表征, 并测定了 $Ni(II)$ 配合物的变温磁化率, 定量说明了配合物中 $Ni(II) - Ni(II)$ 间的自旋交换作用。对两个配合物的热分解机理作了研究。

实 验

一. 试剂和测试条件

苯甲酰丙酮(benzoylacetone)购自 Merck-Schuchardt 公司, 其他试剂均为分析纯。

红外光谱 (KBr 压片) 用 Nicolet ftir 170SX 红外分光光度计测定。固体的反射光谱用岛津 UV-240 分光光度计测定。变温磁化率由中科院用 CF-1 型提拉样品磁强计测试, 反磁部分用 Pascal's 常数校正, 有效磁矩用公式^[11] $\mu_{eff} = 2.828(\chi MT)^{1/2}$ 计算。热分析使用 WCT-2-CR-G 改进型热分析仪 (北京光学仪器厂), 其条件: 配合物质量为 $6.5 \pm 2 mg$; TG 10mg; DTA 100 μV ; DTG 100mV; 升温速度为 10 $^{\circ}C/min$; 走纸速度为 4mm/min; 气氛为静态空气, 参比物为 $\alpha-Al_2O_3$ 。

二. 配合物的合成

按 1:1 摩尔比将配体(苯甲酰丙酮)和金属盐(氯化物)分别溶解在无水乙醇(5mmol/40ml 无水乙醇)和两次重蒸馏水(5mmol/30ml 水)中,过滤,其溶液恒温 40℃。将 M(II) 离子的水溶液在不断搅拌下分别滴入配体溶液中,并用 NaOH-EtOH 溶液调节体系的 pH 值 6-7 左右,恒温搅拌一小时,缓慢冷却析出沉淀,过滤,用少量两次重蒸馏水,无水乙醇依次洗涤,获得的固体真空干燥。分析数据列入表 1。

表 1 配合物的分析数据

Table 1 Analytical Data of Complexes

compound	colour	yield (%)	elemental analysis found(calcd.)%			infrared spectral and their assignments (cm ⁻¹)					reflectance spectrum (cm ⁻¹)	μ_{eff} (B.M.) (300K)
			C	H	M	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{OH}	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{Cl-M-Cl}}$		
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$	light yellow					/	1600 1596 1553	1360	/	/		
$\text{Ni}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{Ni}_2$	light green	84.5	45.62 (45.44)	3.91 (3.81)	22.46 (22.20)	3357	1595 1567 1515	1400	226	192 182	13123 15898 28490	3.92
$\text{Zn}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{Zn}_2$	white	92.9	42.54 (42.89)	3.66 (3.96)	23.48 (23.35)	3396	1596 1565 1514	1404	224	194 179		diamag- netic

结 果 与 讨 论

一. 配合物的表征和配位环境的推断

表 1 的分析数据表明了配体(苯甲酰丙酮)是以烯醇式阴离子(BZA)与 Ni(II), Zn(II)形成配合物,其组成分别为 $\text{Ni}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。引入在表 2 中的 TG-DTA-DTG 的分析数据也支持这一结论。

表 1 中红外光谱数据表明,归属于配体的 $\nu_{\text{C=O}}$ ^[12] 在配合物中红移 5-39cm⁻¹; 归属于配体的 δ_{OH} (或 $\nu_{\text{CO-CH}_3}$) 在配合物中分别蓝移 40 和 44cm⁻¹ 形成了较宽的峰。这表明配体分子中的两个氧原子分别与 M(II) 离子配位键合。Ni(II), Zn(II) 配合物在远红外区光谱中分别在 226 和 224cm⁻¹ 处的峰归属于 $\nu_{\text{M-O}}$ ^[13]; 分别在 192 与 182cm⁻¹, 194 与 179cm⁻¹ 处出现的新峰, 归属于 $\nu_{\text{M-Cl-M}}$, 这表明配合物中均存在 Cl-桥^[13,14]。红外光谱数据也证明了在两个配合物中均存在水分子。

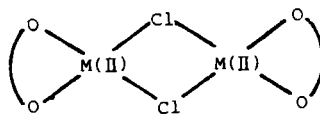
由于未能找到溶解配合物的合适溶剂,它们在甲醇,丙酮,DMF 和三氯乙烷等溶剂中均有分解现象,因此未能测定它们的摩尔电导和液体的电子光谱,只记录了 Ni(II) 配合物的固体反射光谱,三个吸收峰已引入表 1 中。

Ni(II) 配合物的室温磁矩略小于双核 Ni(II) 的唯一自旋值 (4.0) 及变温磁化率结果(见下文二)均说明该配合物具有双核结构。

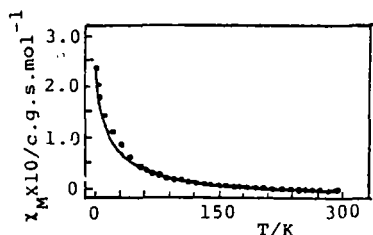
由以上讨论推测配合物可能有如下构型(图 1)。Ni(II) 和 Zn(II) 离子的配位环境是配位数为 4 的弱场,从结构优选能和配体间排斥作用考虑^[15], d^{10} 组态 Zn(II) 离子的配位环境为四面体,配体间的排斥力较小,有利于配合物稳定,对 d^8 组态 Ni(II) 离子来说,由于已测得磁矩,故配位环境也为四面体。

图 1 配合物的构型

Fig.1 Configuration of complexes

 $M(II) = Ni(II), Zn(II)$ 二. $Ni(II)$ 双核配合物的自旋磁交换作用

室温下测得配合物的 μ_{eff} 值比双核 $Ni(II)$ 的唯一自旋值(4.0)小,表明配合物中 $Ni(II)$ 离子间存在反铁磁相互作用,为定量说明交换作用的大小,测定了配合物的变温磁化率(4—300K)。实验数据及理论计算结果示于图 2。

图 2 $Ni(II)$ 配合物的变温磁化率Fig.2 Temperature dependence of magnetic susceptibilities for $Ni(II)$ complex

, experiment data;

—, calculated curves as described in text

根据 Heisenberg 模型,双核配合物中表示金属离子间自旋交换作用的哈密顿算符 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, 交换积分 J 的大小可衡量磁交换作用的性质。 $J > 0$ 时为铁磁性交换作用。 $J < 0$ 时为反铁磁性交换作用。 $|J|$ 越大表明相互作用越强,反之则越弱。由此算符导出计算磁化率的理论方程为⁽¹⁶⁾

$$\chi_M = \frac{2g^2\beta^2N}{kT} \left[\frac{5 + \exp(-4J/kT)}{5 + 3\exp(-4J/kT) + \exp(-6J/kT)} \right] + N\alpha \quad (1)$$

式中 χ_M 表示分子磁化率, $N\alpha$ 为与温度无关的顺磁性,其他符号具有通常的意义。运用公式(1),采用最小二乘法使实验值与由方程(1)推出的理论值拟合,求得交换积分 $J = -1.36 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0618$, 拟合因子 $F^{(17)}$ 为 2×10^{-3} , 实验值与由双核体系的算符导出的理论公式很好拟合,进一步说明配合物为双核结构的假设是合理的。 $J < 0$, 且 $|J|$ 值很小,表明金属离子间仅存在极弱的反铁磁自旋交换作用。

三. 配合物的热分解机理

图 3 是 $Ni(II)$ 和 $Zn(II)$ 配合物热谱图(分别由 TG-DTA-DTG 三条曲线组成),

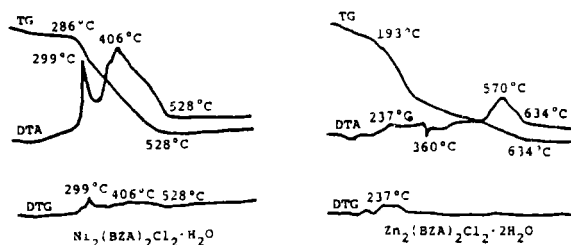


图 3 配合物的热谱图

Fig.3 Thermogram of complexes

从每个配合物各三条曲线同时出现的特征,读出的每个配合物各分解阶段的温度和测出的失重百分率,从而推算出它们的热分解过程(即热解机理)⁽¹⁸⁾ 结果列入表 2, 数据表明每一配

合物由 TG-DTA-DTG 的分解阶段是一一对应的, 它们之间的温度范围基本上一致, 这说明各分解阶段的存在; 由 TG 曲线测得失重百分率数据与按照推测的分解阶段计算出的数据接近, 说明推测的热分解机理有一定的依据。

表2 配合物的热分析数据

Table 2 Thermal Analytical Data of Complexes

complex	thermolysis process	temperature range of decomposition (°C)			TG loss of weight(%)	
		TG	DTG	DTA	found	calcd.
$\text{Ni}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClNi})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_3$	68-286	68-108-268	68-108-268	9.09	9.09
	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClNi})_2 \longrightarrow (\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Ni})_2 + 2\text{Cl}$	268-313	268-299-313	268-299-313	13.80	13.41
	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Ni})_2 \longrightarrow 2\text{NiO} + 2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O})$	313-528	313-379-389 389-406-528	313-379-389 389-406-528	48.71	49.24
$\text{Zn}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	78-163	78-94-106 106-117-163	78-94-106 106-117-163	6.58	6.43
	$\text{Zn}_2(\text{BZA})_2\text{Cl}_2 \longrightarrow (\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClZn})_2 + 2\text{CH}_3$	163-193	163-181-193	163-181-193	5.76	5.37
	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClZn})_2 \longrightarrow (\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Zn})_2 + 2\text{Cl}$	193-250	193-237-288	193-237-250	12.35	12.66
	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Zn})_2 \longrightarrow 2\text{ZnO} + 2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O})$	250-634	250-273-288 488-570-634	250-345 345-360-370 370-403-488 488-570-634	46.09	46.47

对部分的热解中间体进行了元素分析和红外光谱的测定, 结果列于表3。

表3 热分解中间体的分析数据

Table 3 Analytical Data of Thermolysis Intermediate

compound	elemental analysis found (calcd.) (%)		infrared spectra (cm ⁻¹)
	C	H	
$(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClNi})_2\text{H}_2\text{O}$	43.05 (43.36)	2.83 (2.83)	3360, 1597, 1557, 1514, 1389
$(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClZn})_2\text{H}_2\text{O}$	41.03 (40.79)	3.16 (3.04)	3420, 1595, 1564, 1514, 1405

Ni(II)的配合物热解第一阶段(286°C)获得的中间体 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClNi})_2$ 和Zn(II)配合物热解第二阶段(193°C)获得的中间体 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{ClZn})_2$ 化学式类似, 均有吸水现象, 这从表3的元素分析结果得到证明。推出的Ni(II)和Zn(II)配合物分别在313和250°C获得的热解产物也具有类似的化学式 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{M})_2$, 热分解的最终产物均是氧化物($\sim 780^\circ\text{C}$): 2NiO 和 2ZnO , 其质量是各相应配合物热解前的28.37%和29.23%。表3引入的热解中间体的红外光谱的主要吸收峰与相应的原配合物或配体的红外光谱数据对比(参照前述“一”的讨论)表明, 在中间体的结构中仍存在配体分子中氧原子与金属离子间的配位键, 只因中心离子配位环境有所改变而引起基团吸收峰的频率稍有变化。热解中间体的鉴定对Ni(II)和Zn(II)的配合物热分解机理提供了旁证。

致谢: 红外光谱, 磁化率和反射光谱的测定由南京大学测试中心和中心实验室协助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] US 3,329,656(1967).
- [2] JP 61,259,271(1986).
- [3] JP 61,212,852(1986).
- [4] Yoshinori, N., Naoshi, N. et al., *J. Org. Chem.*, **52**(18), 3957(1987).
- [5] EP 49, 486(1982).
- [6] Favero, G., Corain, B., Basate, M., Issa, S., *Inorg. Chim. Acta*, **122**(2), 129-33(1986).
- [7] Lodzinska, Alicja, Orzeszko, Wacław, Czerniawska, Zofia, Galdecki, Zdzisław, *Rocz. Chem.*, **51**(3), 425-32(1977).
- [8] Arakolyan, N.M., Eremyan, A.B., *Arm. Khim. Zh.*, **37**(9), 591-2(1984)(Russ).
- [9] Carlo, Musante, *Gazz. Chim. Ital.*, **76**, 123-30(1946) (CA 41:378g).
- [10] Muthusamy, G., Jayakumar, N., Manonmani, B., Shantha, R., Natarajan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22**(283), 171-83(1992).
- [11] 游效曾, 配位化合物的结构和性质, 科学出版社, 北京(1992).
- [12] 施耀曾, 有机化合物光谱和化学鉴定, 江苏科技出版社, 南京 (1988).
- [13] 日本一雄著, 黄德如等译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, 北京 (1986).
- [14] Susumu, K., Megumu, M., *Inorg. Chem.*, **20**, 2261-7(1981).
- [15] Purcell, Kotz, *Inorg. Chem.*, W.B.S. Co., London, 549-51(1977).
- [16] Spiro, C.L., Lambert, S.L., Smith T.J., Duesler, E.N., Gagne, R.R., Hendrickson, D.N., *Inorg. Chem.*, **20**(4), 1229(1981).
- [17] Chiari, B. et al., *Inorg. Chem.*, **25**(6), 870(1986).
- [18] 于伯龄等, 实用热分析, 纺织工业出版社, 北京 (1990).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BINUCLEAR COMPLEXES OF Ni(II) AND Zn(II) WITH BENZOYLACETONE

Song Baolin Lu Zaisheng Sun Baiwang Lu Xiangsheng Niu Dezhong

(Department of Chemistry, Xuzhou Normal College, Xuzhou 221009)

Jiang Zhonghui

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Two new binuclear complexes containing bichloro-bridging ligand were synthesized, namely $M_2(BZA)_2Cl_2 \cdot xH_2O$ (BZA = anion of benzoylacetone in enol form; $M = Ni$, $x = 1$; $M = Zn$, $x = 2$). The complexes have been characterized by elemental analyses, IR, electronic spectra, susceptibility. The variable-temperature magnetic susceptibilities of Ni(II) complex were measured (4–300K), and the susceptibility equation derived from the spin Hamiltonian $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. The exchange integral, J , was found to be equal to $-1.36cm^{-1}$. This indicates a weak antiferromagnetic spin exchange interaction between Ni(II)–Ni(II) ions.

The mechanism of thermolysis was studied based on TG–DTA–DTG analyses for the complexes and elemental analysis and IR spectra for intermediate of thermolysis.

Keywords: benzoylacetone Ni(II) Zn(II) complex magnetism thermal analysis