

N, N'- 双(3- 羧基水杨醛叉缩胺乙基)草酰胺均双核 铜(II) ,镍(II)配合物合成和性能研究

陶偲偈* 姜本勇 李 谦 于 丽 周绪亚
(河南大学化学化工学院, 开封 475001)

关键词: 3- 羧基水杨醛 均双核配合物 循环伏安
分类号: O614. 12

近来发现草酰胺具有多原子成桥功能, Kahn 和廖代正等人^[1, 2]设计合成一些对称和不对称草酰胺桥联的双核及多核配合物, 并对其性质进行研究。本文报导 N, N'- 双(3- 羧基水杨醛叉缩胺乙基)草酰胺配体及其铜(II)、镍(II)均双核配合物的合成和表征, 及铜双核配合物的电化学性能研究。

1 实验部分

1.1 合 成

草酰二(乙二胺)及 3- 羧基水杨醛均按文献方法合成^[3, 4]。

1.1.1 配体的合成

N, N'- 双(3- 羧基水杨醛叉缩胺乙基)草酰胺的合成将 256. 7mg 草酰二(乙二胺)溶于少量水中, 加入含有 490. 2mg 3- 羧基水杨醛的乙醇溶液 10mL, 搅拌回流半小时, 过滤, 洗涤, 真空干燥, 得 442. 9mg 黄色配体(H₆L), 产率 64%。

1.1.2 配合物的合成

(1) 双核铜(II)配合物的合成

方法一: 称取配体 150. 6mg, 溶于 10mL 含有 51. 22mg NaOH 的水溶液中, 搅拌加入 15mL 含 119. 8mg 的醋酸铜乙醇溶液, 立即有沉淀产生, 水浴加热回流 1h 得灰蓝色的沉淀, 过滤, 洗涤, 真空干燥至恒重, 得均双核铜(II)配合物 1, 产率为 68%。

方法二: 称取配体 118. 2mg, 溶于 100mL DMF 中, 待配体完全溶解后加入 10mL 100. 3mg 醋酸铜的 DMF 溶液。水浴加热搅拌半小时, 产生紫色沉淀, 过滤, 洗涤, 真空干燥至恒重, 得均双核铜(II)配合物 2, 产率为 71%。

(2) 双核镍(II)配合物的合成

称取 125. 5mg 醋酸镍代替上述醋酸铜, 按上述方法二制得桔黄色均双核镍(II)配合物, 产率为 76%。

收稿日期 2000-07-31。收修改稿日期: 2000-10-20。

河南省教委课题 (No. 1999150024)。

* 通讯联系人。

第一作者 陶偲偈, 女, 45 岁, 副教授, 研究方向 配位化学。

1.2 测定

C、H、N 元素分析使用 Carbo-Erba1106 元素分析仪测定, 金属含量以络合滴定法测定。红外光谱使用日本岛津 IR-460 红外分光光度计, KBr 压片, 摄谱范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。紫外可见光谱用 Beckman Du-50 紫外可见分光光度计, 在 $12500 \sim 25000\text{cm}^{-1}$ 波段摄谱; 热重分析使用 Perkin Elmer-7 型热分析仪, 测试温度范围为 $0 \sim 500^\circ\text{C}$, 在氮气氛下进行; 摩尔电导使用 DDS-11A 型电导率仪; 磁化率测定采用复旦大学 FM-2Gouy 磁天平在室温下进行, 反磁部分用 Pascal 常数校正, 按公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(X_m T)^{1/2}$ 计算磁矩。循环伏安采用 CHI 650 型电化学分析仪 (美国 CHI 公司), 工作电极为玻碳电极, 对电极为铂电极, 参比电极为甘汞电极, 扫描速率 $0.1\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, 以 DMF 为溶剂, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸四丁基胺为支持电解质, 配合物浓度约 $1 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $0.8 \sim -1.6\text{V}$ 范围进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 元素分析、溶解性、摩尔电导及热重分析

配体及配合物的元素分析、摩尔电导、热重分析结果见表 1。

表 1 配体、配合物元素分析、摩尔电导及热重分析

Table 1 Data of Elemental Analysis, Molar Conductance and Thermogravimetric Analysis of the Ligand and Complexes

compound	color	elemental analysis/%				Λ_m / $(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	lost weight/%
		M	C	H	N		
H ₆ L(ligand)	yellow		56.20(56.41)	4.77(4.60)	11.40(11.90)		
Na ₂ Cu ₂ L · 2H ₂ O	grey	18.86(18.87)	39.24(39.23)	3.17(2.99)	8.18(8.31)	72.2	
Cu ₂ H ₂ L · 2H ₂ O	purple	20.96(20.19)	41.85(41.97)	3.64(3.52)	8.90(8.89)	0.24	5.65(5.72)
Ni ₂ H ₂ L · 2H ₂ O	orange	19.13(18.93)	42.58(42.62)	3.52(3.57)	9.10(9.03)	0.28	5.90(5.81)

Data in parentheses are calculated values

由表 1 数据可知, 配体及配合物的元素分析实测值与化学式计算值吻合。均双核铜(II)配合物 2 及镍(II)配合物溶解性相似, 不溶于水、DMSO、甲醇、乙醇、四氢呋喃等溶剂, 可溶于 DMF 中, 他们在 DMF 中的摩尔电导证实他们是非电解质。均双核铜(II)配合物 1, Na₂Cu₂L · 2H₂O 在 DMF 中的摩尔电导数据表明其为 A₂B 型化合物。

热重分析表明均双核铜(II)配合物 2 及镍配合物在 100°C 以前失去两分子结晶水, 这与元素分析数据完全一致。TG 曲线见图 1 和图 2。

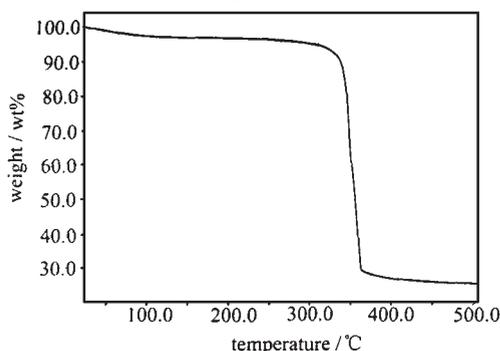


图 1 $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析曲线

Fig. 1 Thermogravimetric analysis curve of $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

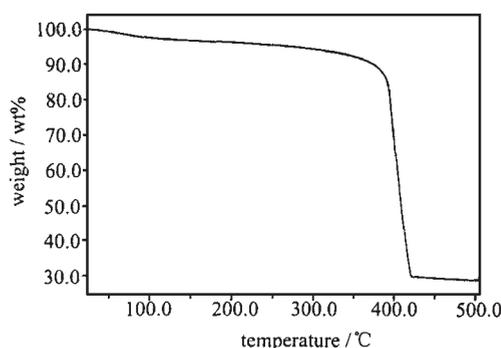


图 2 $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis curve of $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.2 红外光谱

配体及配合物的红外光谱列于表 2。

表 2 配体和配合物的红外光谱数据

Table 2 Data of IR Spectra of Ligand and Complexes

compound	ν_{N-H}	ν_{COOH}	$\nu_{C=O}$	ν_{COO^-}	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O}	δ_{OH}	ν_{M-N}	ν_{M-O}
H ₆ L	3305	1695	1696		1644	1232	1164		
Na ₂ Cu ₂ L · 2H ₂ O(1)			1666	1566, 1412	1632	1236		554	470
Cu ₂ H ₂ L · 2H ₂ O(2)		1701	1647		1631	1247		552	477
Ni ₂ H ₂ L · 2H ₂ O		1699	1656		1620	1236		532	473

比较配体及均双核铜(II)配合物 2 及镍(II)配合物的 IR 数据可知当形成配合物后, 原配体 ν_{N-H} 伸缩振动峰 3305cm^{-1} 消失, 表明配体释放出酰胺上的质子后 N 原子参与配位。酚基中 δ_{OH} 面内弯曲消失及 $\nu_{C=O}$ 的蓝移同样表明酚基失去质子后 O 原子参与配位。与配体相较双核铜(II)配合物 1, 2 及镍(II)配合物的 $\nu_{C=O}$ 、 $\nu_{C=N}$ 分别红移 30, 49, 40cm^{-1} 及 12, 13, 24cm^{-1} , 表明草酰胺上氧原子及亚胺基上的 N 原子参与配位。而双核铜(II)配合物 1 中 ν_{COO^-} 的反对称及对称伸缩振动数据接近苯甲酸根中数据, 以及双核铜(II)配合物 2 及镍(II)配合物中羧基 ν_{COOH} 基本不变, 表明 -COOH 并未参与配位。配合物在 $470 \sim 477\text{cm}^{-1}$ 和 $532 \sim 554\text{cm}^{-1}$ 处均产生一新特征峰, 可分别标识为 $N \rightarrow M$ 和 $O \rightarrow M$ 配键的吸收, 说明金属离子与配体 H₆L 中的氮、氧原子配合^[5]。

2.3 电子光谱

配合物的电子光谱和室温磁矩数据列于表 3。从表中数据可以看出, 在 DMF 中均双核铜(II)配合物 1 和 2 的吸收光谱在可见区均显单一吸收峰, 分别位于 17.9 及 17.8kK 处, 表明两个铜离子的配位环境相同, 即草酰胺桥中两个羧基 C=O 为反式排列。均双核镍(II)配合物在 DMF 中的吸收峰位于 23.3kK 处。均双核铜(II)配合物 2 及镍配合物的固态反射光谱示如图 3, 其峰值分别位于 18.0kK 及 17.8, 20.8 和 24.6kK 处。在 DMF 中三个均双核配合物的摩尔吸光系数分别为 102, 120 及 $450\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可能表明配体中酚氧原子邻位羧基的空间位阻已使配合物的空间构型由平面正方形向四面体畸变。磁化率的测定结果也支持这一初步判断。

根据元素分析、摩尔电导、热重分析数据, 特别是红外光谱数据和电子光谱可初步推定, 本

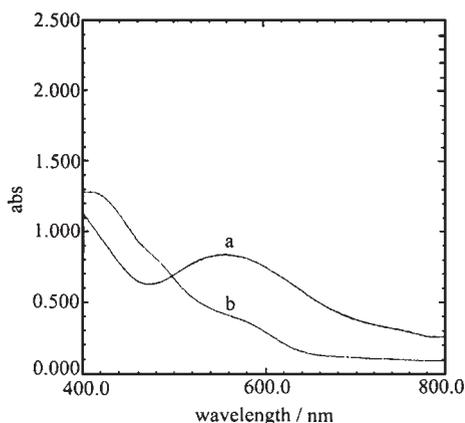


图 3 固体漫反射电子光谱

Fig. 3 Diffusion reflectance electronic spectra
a: Cu₂H₂L · H₂O(2); b: Ni₂H₂L · 2H₂O

表 3 配合物的电子光谱、室温磁矩数据

Table 3 Data of Electronic Spectra and Room Temperature Magnetic Moments of Complexes

compound	electronic spectra(kK)		$\mu_{\text{eff}}(\text{B. M})$
	in DMF($\epsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$)	reflectance spectra	
Na ₂ Cu ₂ L · 2H ₂ O(1)	17.9(102)		1.42
Cu ₂ H ₂ L · 2H ₂ O(2)	17.8(120)	18.0	1.22
Ni ₂ H ₂ L · 2H ₂ O	23.3(450)	17.8, 20.8, 24.6	2.55

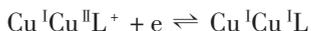
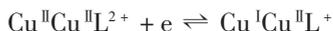
文报道的均双核铜(II)配合物 **2** 及镍(II)配合物的可能结构如图 4 所示。

2.4 磁化率

从表 3 中可见三个双核配合物室温磁矩均小于仅自旋计算值, 表明了配合物两金属离子通过草酰胺共轭双键桥有一定的反铁磁性自旋偶合作用, 磁交换作用参数有待变温磁化率测定提供。

2.5 电化学性质

铜双核配合物 **1** $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 DMF 中循环伏安如图 5。电化学数据见表 4。从图可知 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物显示两个单电子还原过程^[6]：



从表 4 中 ΔE_p 值可知, 配合物两个单电子还原过程的电极反应行为均介于可逆和不可逆之间。这与我们已研究过的 3-醛基水杨酸 Schiff 碱系列铜双核配合物的电化学性能相似^[7]。两个单电子还原过程中 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^+ / \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$ 电位较 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^{2+} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^+$ 电位更负 (相差 651 mV), 预示处于混合价态的铜双核配合物有更高的稳定性。

表 4 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 电对的氧化还原电位

Table 4 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ Oxidation-Reduction Potential

	E_{pc}/V	E_{pa}/V	$E_{1/2}/V$	$\Delta E_p/mV$	$\Delta E_{1/2}/V$
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^{2+} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^+$	-0.40	-0.178	-0.289	222	
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^+ / \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$	-0.10	-0.78	-0.94	320	0.651

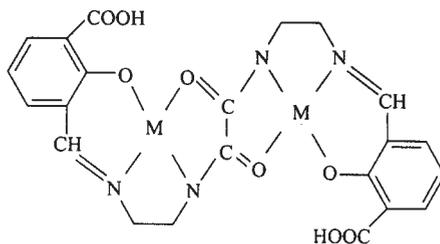


图 4 配合物结构图 ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$)

Fig. 4 Structure of complexes

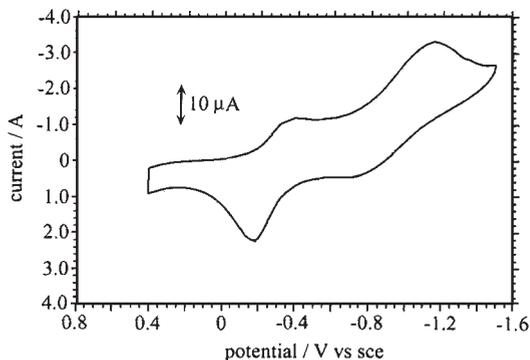


图 5 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 循环伏安图

Fig. 5 CV diagram of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

参 考 文 献

- [1] YU Pei, Kahn O, Sletten J. et al *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**, 47.
- [2] Liao D. Z., Li L. C., Jiang Z. H. et al *Tran. Met. Chem.*, **1992**, **17**, 356.
- [3] NIU De-Zhong (牛德仲), ZHU Shou-Rong (朱守荣), LUO Qin-Hui (罗勤慧) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1994**, **10**(1), 1.
- [4] ZHOU Xu-Ya (周绪亚), TAO Ruo-Jie (陶偌偈) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Uni.)*, **1991**, **12**(5), 587.
- [5] ZHU Xin-De (祝心德) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**(1), 68.
- [6] Robert R. Gagné, Clifford L. Spiro *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, **102**(4), 1443.
- [7] ZHOU Xu-Ya (周绪亚) et al *Henan Daxue Xuebao (J. Henan Univ.)*, **1990**, **20**(3) A1.

Synthesis and Properties on Homobinuclear Cu (II) and Ni (II) Complexes of *N, N'*-Bis(3-Carboxyl Salicyl Amino Ethylene) Oxalamide

TAO Ruo-Jie LOU Ben-Yong LI Qian YU Li ZHOU Xu-Ya
(*Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001*)

The homobinuclear complexes of Cu (II) and Ni (II) with *N, N'*-bis(3-Carboxyl salicyl amino ethylene) oxalamide were synthesized, and characterized by elemental analysis, IR spectra, Uv-visible spectra, conductometry, thermogravimetry, and magnetic susceptibility measurement, which indicated the complexes own an oxalic amide bridge-linking structure. Room temperature magnetic moment data show that there are antiferromagnetic spin coupling through oxalic amide conjugated double bond, In DMF, the redox half wave potential of Cu (II) binuclear complexes have been measured by cyclic voltammetry, which proves that the Cu (II) complex has two redox waves.

Keywords: 3-carboxylsalicylaldehyde homobinuclear complex cyclic voltammetry