

二硫代草酸根桥联的双核镍(II)配合物研究

崔建中^{*1} 程 鹏² 廖代正² 姜宗慧² 阎世平² 王耕霖^{*2}

(¹ 天津大学理学院化学系, 天津 300072)

(² 南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 二硫代草酸根桥联配体 双核镍(II)配合物 磁性
分类号: O614.81+3

0 引言

二硫代草酸根($C_2S_2O_2^{2-}$, 简称为 Dto)作为桥联配体有两种不同的配位原子(硫原子和氧原子)。与氧相比, 硫原子具有较大的原子半径, 较小的电负性, 并且硫为第三周期元素, 有空的 $3d$ 轨道, 在二硫代草酸根桥联的多核配合物中, 桥联配体能够更有效地地离域其桥联的顺磁离子上的电子, 有利于磁轨道的重叠。因此, 二硫代草酸根被认为更能有效地传递多核配合物中顺磁离子间的相互作用^[1]。然而, 由于二硫代草酸根及其配合物的稳定性较差, 配合物的合成及单晶的培养较为困难, 特别是制备纯度高的样品更为不易。因此有关二硫代草酸根桥联的多核配合物的磁性的研究报道极为少见。文献中报道了二硫代草酸根桥联的镍(II)锰(II)、镍(II)铜(II)、镍(II)钼(II)和镍(II)铂(II)一维链异双核配合物^[2]和具有网状结构的铁(II)钴(II)异多核配合物^[3]的结构和磁性。我们也曾报道了二硫代草酸根桥联的镍(II)一维链配合物^[4]、二硫代草酸根桥联的镍(II)锰(II)一维链异双核配合物^[5]和二硫代草酸根桥联的一维锰(II)配合物^[6]。本文合成了3个二硫代草酸根桥联的双核镍(II)配合物, 测定了配合物的元素组成、电导、红外光谱、紫外-可见吸收光谱和变温磁化率等, 进行了差热和热重分析, 研究了配合物磁性质。

1 实验部分

1.1 试剂和原料

草酸($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$), 分析纯或优级纯, 购于北京化工厂。五氯化磷(PCl_5), 分析纯, 北京新光化学试剂厂生产。乙硫醇(C_2H_5SH), 购于 Aldrich Chemical Company, 纯度为 99%。其它试剂均为分析纯, 使用前按常规方法纯化处理。

1.2 仪器及测试方法

元素分析: C, H, N 的含量用 P-E 240 元素分析仪测得, 金属镍离子的含量用 EDTA 配位滴定法测定(紫脲酸胺为指示剂)。电导率用 DDS-11A 型电导率仪测定, 二甲基甲酰胺为溶剂, 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。红外光谱用岛津 408 型红外光谱仪测定, KBr 压片。在 1.5~298 K 温度范围内的变温磁化率用 F-1 型振动样品磁强计测得, 对反磁性原子组用 Pascal 常数进行校正, 有效磁矩用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_A T)^{1/2}$ 计算。

1.3 二硫代草酸钾的合成

二硫代草酸钾根据文献^[7-10]方法合成, 干燥后得白色粉末。元素分析: C, 11.92%; H, 0.12%; $K_2C_2S_2O_4$ 计算值: C, 11.65%; H, 0%。熔点: 273~274 °C(文献值: 273~274 °C)。红外光谱: 1520 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 890 cm^{-1} , 680 cm^{-1} 。

1.4 双核镍(II)配合物的合成

将 1 mmol $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (291 mg) 或 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (263 mg) 溶于 20 mL 乙醇, 在电磁搅拌下, 加入

收稿日期: 2003-12-02。收修改稿日期: 2004-03-19。

国家自然科学基金资助项目(No.50173011), 教育部留学回国人员科研基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: cuijianzhong@eyou.com

第一作者: 崔建中, 男, 41 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物化学和功能材料化学。

10 mL 含有 2 mmol 2,2'-联吡啶(Bpy,312 mg)的乙醇溶液,搅拌 10 min 后,加入 1 mmol $\text{K}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2$ (K_2Dto ,198 mg)的水溶液(15 mL),溶液变为深红色,并有沉淀产生,继续搅拌反应 60 min,过滤出沉淀产物,用无水乙醇和无水乙醚各洗涤 2 次,产量约 350 mg, P_2O_5 真空干燥,得配合物 $\text{Ni}_2(\text{Bpy})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**1**)。

用 1,10-菲咯啉(phen)和 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(Me_2Bpy)替换 Bpy,按同样的方法合成,得到配合物 $\text{Ni}_2(\text{Phen})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**2**)和 $\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Bpy})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**3**)。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物的元素分析和电导率数据见表 1。配合物 **1,2,3** 的元素分析表明形成了组成分别为 $\text{Ni}_2(\text{Bpy})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**1**), $\text{Ni}_2(\text{Phen})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (**2**), $\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Bpy})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**3**)的双核 Ni(II)配合物。

在 DMF 溶液中测定了配合物 **1,2** 和 **3** 溶液(浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的电导率,根据文献^[11]分析电导测定结果,说明配合物在 DMF 中缓慢溶解后形成 1:1 型电解质。

2.2 配合物的红外光谱

配合物 **1,2** 和 **3** 的红外光谱中, $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2-}$ 的红外吸收出现在 1580 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 915

cm^{-1} 处。与单核配合物 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{Dto})_2]$ 的红外光谱相比,在 1580 cm^{-1} 和 1520 cm^{-1} 的两个吸收峰表明 $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2-}$ 为桥联配位,这一推断可以从文献^[3]得到证实。结合紫外光谱分析以及磁性测试结果,推测配合物为桥联的双核结构,该双核配合物在 DMF 中溶解后其配位状态发生变化,即从 Dto 桥联的双核结构变为离子盐(如图 1)。重结晶后的微晶样品,双核结构转变为阴阳两个单核的离子盐, 1580 cm^{-1} 和 1520 cm^{-1} 的两个吸收峰消失。在配合物 **1** 中, 1610 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} 为 Bpy 的吡啶环的骨架振动吸收, 765 cm^{-1} 和 738 cm^{-1} 为吡啶环上 C-H 的面外弯曲振动吸收。在配合物 **2** 中, 1610 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 为 Phen 的芳环的骨架振动吸收, 727 cm^{-1} 为芳环上 C-H 的面外弯曲振动吸收。在配合物 **3** 中, 1610 cm^{-1} 和 1426 cm^{-1} 为 Me_2Bpy 的吡啶环的骨架振动吸收, 735 cm^{-1} 为吡啶环上 C-H 的面外弯曲振动吸收,在 1385 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 的振动吸收。

2.3 配合物的紫外-可见光谱

配合物 **1,2** 和 **3** 的紫外-可见光谱数据列于表 2。配合物在 DMF 溶液中的紫外可见光谱与固体粉末的紫外可见光谱不同。其溶液谱图和 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{Dto})_2$ 的相似,在 303 nm 处的强吸收为 Dto 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁或电荷转移吸收谱带,在 504 nm 和 549 nm 处的两个弱的宽的吸收指派为平面四方配位的 Ni(II)的 $d \rightarrow d$ 跃迁吸收。另外在 $270 \sim 280 \text{ nm}$ 附近的强吸收峰

表 1 配合物的颜色、元素分析和电导率数据

Table 1 Color, Elemental Analyses and Conductance Data of the Complexes

No	complex	color	C% found (calcd.)	H% found (calcd.)	N% found (calcd.)	Ni% found (calcd.)	$\Lambda / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$\text{Ni}_2(\text{Bpy})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	deep red	46.31(46.39)	2.81(3.44)	9.30(9.55)	12.82(13.33)	76.8
2	$\text{Ni}_2(\text{Phen})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	deep red	50.47(50.45)	2.83(3.18)	8.63(8.82)	11.93(12.33)	91.5
3	$\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Bpy})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	deep red	50.66(50.76)	3.86(4.26)	8.83(8.88)		89.8

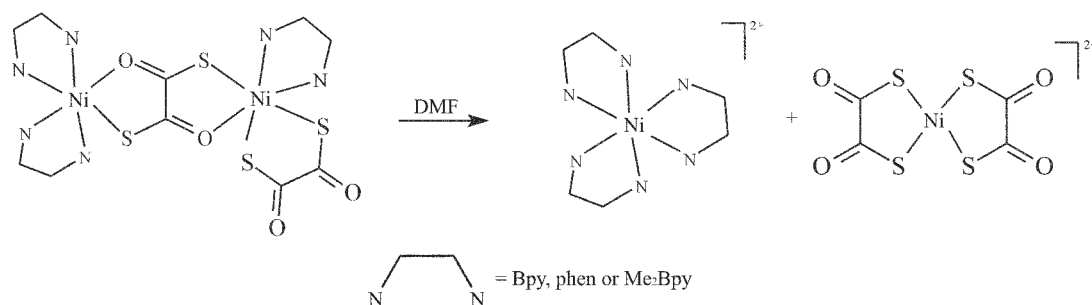


图 1 配合物的结构及在 DMF 溶液中的转化

Fig.1 Coordination environment and conversation of the complexes in DMF

表 2 配合物的紫外可见光谱数据

Table 2 UV-Visible Spectral Data of the Complexes

No	complex	state	C-T* λ_{max} / nm (absorbency / a.u.)	d-d** λ_{max} / nm (absorbency / a.u.)
1	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{Dto})_2]$	solution	304(0.693)	504(1.309), 549(0.835)
		solution	300(2.009)	504(0.125), 551(0.080)
		powder	290	519, 576
2	$\text{Ni}_3(\text{Phen})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	solution	296(0.619)	502(0.129), 547(0.080)
		powder	252, 298, 347	513, 572
3	$\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Bpy})_3(\text{Dto})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	solution	305(2.789)	504(0.161), 548(0.103)
		powder	305(2.789)	515, 575

*charge transfer absorption band.

**d-d jump absorption band.

为端基配体的 $\pi \sim \pi^*$ 跃迁吸收。而在固体谱图中, Ni(II) 的 $d \sim d$ 跃迁吸收峰的位置发生了位移, 出现在 519 nm 和 576 nm (1), 513 nm 和 572 nm (2), 515 nm 和 575 nm (3) 处, 这是由于配合物在固态和在溶液中的配位环境不同所致。这也说明前面电导和 IR 的分析是合理的。

2.4 配合物的热分析

在室温至 600 °C 温度范围内测定了配合物的 TG, DTA 曲线。配合物 1, 2, 3 在 65~100 °C 失水, 无明显的热量变化, TG 曲线上反映的失水量和元素分析结果一致。配合物的分解分为两个过程, 在 242~288 °C 开始的分解过程为桥联配体 Dto 的分解, DTA 曲线上出现强的放热峰, 第二个过程开始于 405~488 °C, 为端基配体 Bpy, Phen 或 Me_2Bpy 的分解, DTA 曲线上产生一组强的放热峰, 大约 550 °C 分解完毕。

2.5 配合物的磁性

在 1.5~300 K 温度范围测量了配合物 1 和 2 的变温磁化率。图 2 为配合物 1 的磁化率 χ_m 和 μ_{eff} 随温度 T 变化的关系图。室温下 μ_{eff} 值为 3.76 B.M., 略低于两个高自旋 Ni(II) 离子 ($S=1$) 在没有磁相互作用情况下的纯自旋磁矩值 (4.00 B.M.)。并且随温度的降低, μ_{eff} 值逐渐减小。这一结果表明配合物中 Ni(II) 离子间存在反铁磁偶合作用。

对于具有反铁磁偶合作用的双核 Ni(II) 配合物体系, 基于自旋 Hamiltonian 算符: $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$ ($S_1=S_2=1$) 导出的计算摩尔磁化率的理论表达式为:

$$\chi_m = \frac{N\beta^2 g^2}{kT} \cdot \frac{5 + \exp(-4J/kT)}{5 + 3\exp(-4J/kT) + \exp(-6J/kT)}$$

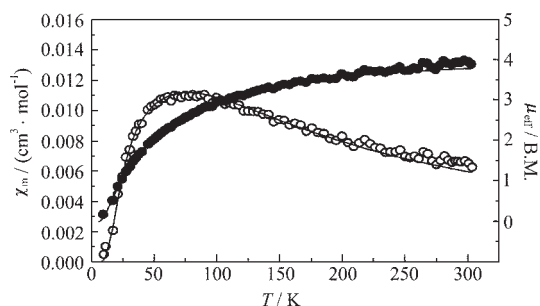


图 2 配合物 1 的变温磁化率曲线

Fig.2 Variable temperature magnetic susceptibility (○) and magnetic moment (●) of complex 1, experimental data (○, ●) and theoretical value (solid line)

将公式计算值与实验测定值进行最小二乘法拟合, 得出 $g=2.08$ 和 $2J=-52.8 \text{ cm}^{-1}$, 一致性因子 $R=5.3 \times 10^{-3}$ ($R = \sum (\chi_i^{\text{obs}} - \chi_i^{\text{calcd}})^2 / \sum (\chi_i^{\text{obs}})^2$), 结果表明 Ni(II) 间的相互作用为反铁磁偶合作用。

与草酸根桥联的双核镍(II)配合物相比, 二硫代草酸根桥联的双核镍(II)配合物, 磁交换作用参数 J 的绝对值较大 (如表 3), 说明二硫代草酸根作为桥联配体, 能更有效地传递镍(II)离子间的反铁磁交换作用。

为了证实配合物在 DMF 溶液中的结构转化, 将配合物 2 在 DMF 溶液中重结晶后的微晶样品用于变温磁化率测定, 配合物 2 的磁化率 χ_m 和 μ_{eff} 随温度 T 变化的关系如图 3。室温下 μ_{eff} 值为 3.00 B.M., 并且, 在 20~300 K 温度区间, μ_{eff} 值保持不变。远低于根据两个高自旋 Ni(II) 离子 ($S=1$) 在没有磁相互作用情况下的纯自旋磁矩值 (4.00 B.M.), 而和根据一个高自旋 Ni(II) 离子 ($S=1$) 计算的纯自旋值 (2.83 B.M.) 接近。解释为由于在重结晶时, 配合物 2 的结构发生

表 3 双核 Ni(II)配合物的磁偶合参数($2J/\text{cm}^{-1}$)

Table 3 Magnetic Coupling Parameters of the Binuclear Nickel(II) Complexes

complex	$-2J / \text{cm}^{-1}$	g	reference
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{CTH})_2](\text{ClO}_4)_2$	36.8	2.19	12
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{trien})_2](\text{ClO}_4)_2$	35.2	2.20	12
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$	36.8	2.27	13
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{tmd})_2](\text{ClO}_4)_2$	36.4	2.18	14
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{nn}')_2](\text{ClO}_4)_2$	36.2	2.19	14
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{cyclam})_2](\text{NO}_3)_2$	39.0	2.33	15
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{cyclen})_2](\text{ClO}_4)_2$	35.0	2.30	16
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{cyclen})_2](\text{ClO}_4)_2$	34.0	2.15	16
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	24.4	2.07	17
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	25.5	2.10	18
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{dpt})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	24.7	2.32	19
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{Medpt})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	21.6	2.24	19
$(\mu\text{-ox})[\text{Ni}(\text{ept})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	25.0	2.19	19
$(\mu\text{-Dto})\text{Ni}_2(\text{Bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Dto})$	52.8	2.08	this work

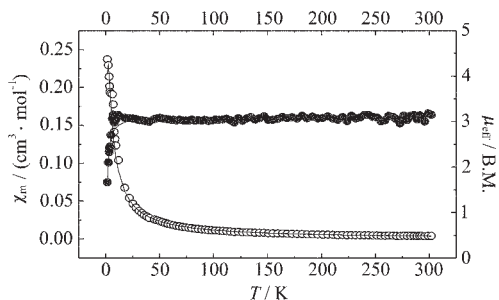


图 3 配合物 2 重结晶后微晶粉末的变温磁化率曲线

Fig.3 Variable temperature magnetic susceptibility (○) and magnetic moment (●) of solid powder recrystallised from complex 2, experimental data (○ and ●) and theoretical value(solid line)

变化,从最初的 Dto 桥联的双核结构,转变为 $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ni}(\text{Dto})_2]$,成为配阳离子与配阴离子的离子型盐(如图 1),其中 $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]^{2+}$ 中 Ni(II)为高自旋, $S=1$,而 $[\text{Ni}(\text{Dto})_2]^{2-}$ 中 Ni(II)为低自旋, $S=0$,根据此种结构分析,配合物 2 的室温磁矩理论计算值为 $\mu_{\text{eff}}=2.83 \text{ B.M.}$,并且为一个与温度无关的常数,和实验测定值较为接近。

在低于 20 K 时,有效磁矩 μ_{eff} 值随温度降低迅速减小,原因为在低温高自旋的 Ni(II)离子发生零场分裂,导致配合物的有效磁矩随温度降低而减小。对于高自旋 Ni(II)离子配合物零场分裂,计算其摩尔磁化率的理论表达式为:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2N\beta^2 g_{\parallel}^2}{kT} \cdot \frac{\exp(-D/kT)}{1+2\exp(-D/kT)}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{2N\beta^2 g_{\perp}^2}{kT} + \frac{1-\exp(-D/kT)}{1+2\exp(-D/kT)}$$

$$\chi_{\text{m}} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3}$$

式中: D 为零场分裂参数, χ_{m} 为考虑了平行和垂直方向的零场分裂因素后,配合物的摩尔磁化率,其他符号具有通常意义。

采用最小二乘法,将上述公式计算值与实验测定值进行最佳拟合(如图 3),得到磁性参数为: $g_{\perp}=1.96$, $g_{\parallel}=2.20$, $D=-11.67 \text{ cm}^{-1}$,一致性因子 $R=8.5 \times 10^{-3}$ ($R=\sum(\chi_i^{\text{obs}}-\chi_i^{\text{calcd}})^2/\sum(\chi_i^{\text{obs}})^2$)。其理论值与实验值非常接近,进一步说明以上结构分析是合理的,低温时的有效磁矩减小为零场分裂所致。

参 考 文 献

- [1] Mitsumi M., Okawa H., Sakiyama H. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**,2991.
- [2] Gleizes A., Verdaguer M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**,106(13), 3727.
- [3] Ono Y., Okubo M., Kojima N. *Solid State Commun.*, **2003**, **126**,291.
- [4] CUI Jian-Zhong(崔建中), SHI Wei(师 唯), CHENG Peng(程 鹏) et al. *Zhongguo Kexue(B)(Science in China, Series B)*, **2002**,45(6),640.
- [5] Cui J. Z., Cheng P., Liao D. Z. et al. *Polyhedron*, **1998**,17(15),2517.
- [6] CUI Jian-Zhong(崔建中), SHI Wei(师 唯), CHENG Peng(程 鹏) et al. *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **2003**,48(9),859.
- [7] Jones H. O., Tasker H. S. *J. Chem. Soc.*, **1909**,95,1904.
- [8] Japanese Chemical Society, Translated by CAO Hui-Min(曹惠民), BAO Wen-Chu(包文滁), AN Jia-Ju(安家驹) *Handbook of Synthesis of Inorganic Compounds, Vol.1(无机化合物合成手册,第一卷)*, Beijing: Chemical Industrial Press, **1983**,p384.
- [9] Staudinger, Ber., **1908**,41,3563.
- [10] Shirley D. A., Translated by ZHENG Xiao-Tao(郑小陶), HUANG Wen-Wei(黄文蔚), YANG Ji-Guang(杨继光) *Preparation of Organic Intermediates(有机中间体制备)*, Beijing: Scientific and Technology Press, **1958**,p207.
- [11] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**,7,81.

- [12]Duggan D. M., Barefield E. K., Hendrickson D. N. *Inorg. Chem.*, **1973**,**12**,985.
- [13]Zelentsov V. V., Chanturiya L. M., Pirtskhalava N. I. *Koort. Khim.*, **1978**,**4**,764.
- [14]Ribas J., Monfort M., Diaz C. et al. *An Quim.*, **1988**,**84**,186.
- [15]Bataglia L. P., Bianchi A., Bonamartini A. et al. *Inorg. Chem.*, **1988**,**27**,4174.
- [16]Bencini A., Bianchi A., Garcia-Espana E. et al. *Inorg. Chem.*, **1990**,**29**,963.
- [17]Felthouse T. R., Laskoeski E. J., Hendrickson D. N. *Inorg. Chem.*, **1977**,**16**,1077.
- [18]Bencini A., Bianchi A., Paoli P. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**,2213.
- [19]Escuer A., Viente R., Ribas J. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**,**216**,139.

Syntheses, Characterization and Magnetic Properties of Binuclear Nickel(II) Complexes Bridged with Dithiooxalate

CUI Jian-Zhong^{*.1} CHENG Peng² LIAO Dai-Zheng²
 JIANG Zong-Hui² YAN Shi-Ping² WANG Geng-Lin^{*.2}
^{(1)Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072}
^{(2)Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071}

Three binuclear Nickel(II) complexes were synthesized, bridged with dithiooxalate, Ni₂(Bpy)₃(Dto)₂(H₂O)₃ (**1**), Ni₂(Phen)₃(Dto)₂(H₂O)₃ (**2**) and Ni₂(Me₂Bpy)₃(Dto)₂(H₂O)₂ (**3**) (Bpy=2,2'-Bipyridine, Phen=1,10-phenanthroline, Me₂Bpy=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, Dto²⁻=Dithiooxalate), and characterized by elemental analyses, IR, UV-Visible spectra, conductance. The variable temperature magnetic susceptibilities for the complexes were measured in the range of temperature between 1.5 K and 298 K. Experimental data of magnetic susceptibility were successfully fit to theoretical value based on the spin Hamiltonian operator: $\hat{H}=-2J\hat{S}_1\hat{S}_2$, $S_1=S_2=1$, giving the magnetic exchange parameters of $2J=-52.8\text{ cm}^{-1}$. This result indicates the presence of a strong antiferromagnetic spin exchange interaction between the Ni(II) ions. The magnetic exchange parameters of the binuclear Nickel(II) complexes bridged with dithiooxalate is larger than that of the binuclear Nickel(II) complexes bridged with oxalate. Dithiooxalate is more effective to transfer antiferromagnetic spin exchange interaction between the Ni(II) ions than oxalate.

Keywords: dithiooxalate bridging ligand binuclear nickel(II) complexes magnetic properties