

# 金属 Schiff 碱配合物的研究

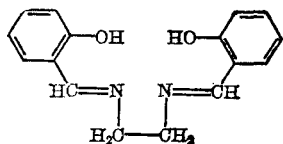
## I. Ni(salen) 与铵盐形成的加合物

吴惠康 杨维达\*

(华东师范大学化学系, 上海)

用 Ni(salen) 与铵盐  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X}=\text{SCN}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$  或  $\text{I}_3$ ) 在乙醇中反应, 分别制得了如下组成的新化合物:  $2\text{Ni}(\text{salen}) \cdot \text{NH}_4\text{SCN}$ 、 $2\text{Ni}(\text{salen}) \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $2\text{Ni}(\text{salen}) \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $2\text{Ni}(\text{salen}) \cdot \text{NH}_4\text{I} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $3\text{Ni}(\text{salen}) \cdot 2\text{NH}_4\text{I}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 并以热重、摩尔电导、磁化率、红外和紫外可见光谱等方法对加合物进行了性质表征。研究结果表明, 在这些加合物中, Ni(salen) 的四方平面结构仍然保持, 没有形成新的轴向 Ni—X 配键。讨论了加合物中的一种新型键合方式, 它是以 Ni(salen) 的酚氧与  $\text{NH}_4\text{X}$  中的铵离子形成氢键。

从 Pfeiffer 等<sup>[1]</sup>发表金属 Schiff 碱配合物的开创性工作以来, 这个领域的研究有了巨大的进展<sup>[2~5]</sup>。N, N'-亚乙基双水杨醛缩亚胺  $\text{H}_2(\text{salen})$  是一种  $\text{N}_2\text{O}_2$  四齿配体, 它与绝大多数



金属元素都能形成稳定的配合物, 后者不仅在空间结构方面表现出多样性, 而且能以配合物本身为配体, 进一步与其它金属盐反应形成多核配位化合物。作者以 Ni(salen) 为原料, 与不同铵盐  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X}=\text{SCN}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$  或  $\text{I}_3$ ) 反应, 制得了一系列新型的加合物。本文主要报道这些加合物的合成及表征。

## 实 验

热重谱以 JRT-1 型热天平测定。红外光谱和固体电子光谱分别用 PE-580B 型仪和上海分析仪器厂 730 型分光光度计测定, 样品均为 KBr 压片。摩尔电导以 DDS-11A 型仪测定, (乙醇)。磁化率于我校自行设计安装的 Farady 磁秤<sup>[6]</sup>测得, 校准物质用 Mohr 盐。碳、氢、氮用 PE-240C 元素分析仪测定, 镍以二甲基乙二肼重量法测定, 碘由硫代硫酸钠标准溶液滴定测得。

Ni(salen) 按文献<sup>[7]</sup>方法合成。它与铵盐的加合物以下法制备: 取 Ni(salen) 和  $\text{NH}_4\text{X}$  的乙醇溶液, 以 1:6 摩尔比混合, 加热回流 4h, 冷却后滤出晶体, 以乙醇洗涤后真空干燥而得。  $\lambda_{\text{max}}$ : 241, 326, 340, 407, 456, 506, 540 nm.  $\nu_{\text{max}}$ : 2860, 2940(s, C—H), 3025, 3060(s, 苯环) $\text{cm}^{-1}$ 。

**$2\text{Ni}(\text{salen}) \cdot \text{NH}_4\text{SCN}$  (1)** 棕黄色,  $M(300\text{K}) 27.3\text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}}(300\text{K}) 0.46$  B. M.,  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_4\text{S}$  (计算值: C, 54.54; H, 4.44; N, 11.57; Ni, 16.17. 实测值: C, 54.25; H, 4.46; N, 11.63; Ni, 16.13).  $\lambda_{\text{max}}$ : 241, 330, 341, 413, 436, 519, 540 nm.  $\nu_{\text{max}}$ : 2080

1985 年 5 月 31 日收到

(s, C=N), 2860 (s, C—H), 2920 (s, N—H), 2950 (s, C—H), 3030, 3055 (s, 苯环), 3089 (s, N—H)  $\text{cm}^{-1}$ . 总热失重率 76.9%, 计算值为 79.4%.

**2Ni(salen)·NH<sub>4</sub>Cl(2)** 橙红色,  $\Lambda_M(300\text{ K})$  38.1  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}}(300\text{ K})$  0.35 B. M.,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ClN}_5\text{Ni}_2\text{O}_4$  (计算值: C, 54.58; H, 4.58; N, 9.95; Ni, 16.69. 实测值: C, 54.65; H, 4.71; N, 10.07; Ni, 16.70).  $\lambda_{\text{max}}$ : 243, 328, 345, 412, 446, 518, 545 nm.  $\nu_{\text{max}}$ : 2860 (s, C—H), 2925 (s, N—H), 2940 (s, C—H), 3030, 3065 (s, 苯环), 3090 (sh, N—H). 总热失重率 79.0%, 计算值为 78.8%.

**2Ni(salen)·NH<sub>4</sub>Br·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(3)** 紫红色,  $\Lambda_M(300\text{ K})$  42.6  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}}(300\text{ K})$  0.28.  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{BrN}_5\text{Ni}_2\text{O}_6$  (计算值: C, 51.39; H, 4.82; N, 8.82; Ni, 14.79. 实测值: C, 51.31; H, 4.96; N, 8.80; Ni, 14.48).  $\lambda_{\text{max}}$ : 245, 325, 344, 412, 434, 508, 540 nm.  $\nu_{\text{max}}$ : 1310 (m, O—H), 2860 (s, C—H), 2930 (s, N—H), 2950 (s, C—H), 3030, 3060 (s, 苯环), 3088 (s, N—H), 3450 (s, O—H)  $\text{cm}^{-1}$ . 总热失重率 81.0%, 计算值为 81.2%; 脱醇失重率 6.5%, 计算值为 5.8%.

**2Ni(salen)·NH<sub>4</sub>I·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(4)** 紫红色,  $\Lambda_M(300\text{ K})$  37.6  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}}(300\text{ K})$  0.34 B. M.,  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{IN}_5\text{Ni}_2\text{O}_6$  (计算值: C, 48.52; H, 4.55; N, 8.32; Ni, 13.96. 实测值: C, 48.06; H, 4.57; N, 8.46; Ni, 13.76).  $\lambda_{\text{max}}$ : 243, 325, 340, 409, 436, 516, 537 nm.  $\nu_{\text{max}}$ : 1310 (m, O—H), 2860 (s, C—H), 2925 (s, N—H), 2940 (s, C—H), 3030, 3055 (s, 苯环), 3085 (s, N—H), 3450 (s, O—H)  $\text{cm}^{-1}$ . 总热失重率 82.8%, 计算值为 82.2%; 脱醇失重率 5.8%, 计算值为 5.5%.

**3Ni(salen)·2NH<sub>4</sub>I·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(5)** 暗紫红色,  $\Lambda_M(300\text{ K})$  36.8  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}}(300\text{ K})$  0.23 B. M.,  $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{I}_6\text{N}_8\text{Ni}_3\text{O}_7$  (计算值: C, 33.00; H, 3.10; I, 27.91; N, 6.16; Ni, 9.68. 实测值: C, 33.07; H, 3.02; I, 27.35; N, 6.08; Ni, 9.49).  $\lambda_{\text{max}}$ : 264, 324, 336, 421, 442, 504, 529 nm.  $\nu_{\text{max}}$ : 1305 (m, O—H), 2860 (s, C—H), 2920 (s, N—H), 2940 (s, C—H), 3025, 3060 (s, 苯环), 3081 (s, N—H), 3450 (s, O—H)  $\text{cm}^{-1}$ . 总热失重率 88.1%, 计算值为 87.7%; 脱醇失重率 3.0%, 计算值为 2.5%.

## 讨 论

加热失重数据表明, 所有加合物的热分解过程具有相似的特征, 含乙醇的加合物在 60~140°C 首先失去醇分子, 随后为无机铵盐的失重, 并紧接着 Ni(salen) 母体被氧化, 所有加合物均在 600°C 前分解完毕. 由于各个相邻失重阶段互有重叠, 故只能测算其总失重率, 所有数据 (除 **1** 外) 与按最终分解产物为 NiO 推算的结果均能很好符合, **1** 的数据明显低于理论计算值, 显然是由分解产物内夹带部分硫化镍所致.

加合物的有效磁矩与 Ni(salen) 母体 (0.27 B. M.) 一样, 并非严格等于零 (即  $\mu_{\text{eff}} \leq 0.5$  B. M.). 这些微小的磁矩是由二级 Zeeman 效应引起的 TIP (temperature independent paramagnetism) 所贡献<sup>[8]</sup>, 这在低自旋镍 (II) 配合物中是屡见不鲜的<sup>[9,10]</sup>, 可以认为加合物中镍 (II) 的几何构型与其母体一样, 仍属平面四方, 并无新的轴向配键形成.

室温时加合物在无水乙醇中的摩尔电导均接近 40  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这与 1:1 型电解质的文献值<sup>[11]</sup> 完全一致. 根据这些加合物都不能在乙醇中重结晶, 以及它们在醇或氯仿中的紫外可见光谱与 Ni(salen) 的相同, 可以认为它们在乙醇中皆解离为 Ni(salen) 和相应的无机盐, 测

得的电导值全部由后者所贡献。

图1为加合物和Ni(salen)的固体电子光谱,加合物的吸收峰数目及其波长范围均与Ni(salen)母体基本相同,由此也可证示,在加合物中Ni(salen)的四配位平面结构仍保持不变。这些数据与Ni(salen)氯仿溶液电子光谱的文献值<sup>[12,18]</sup>比较,紫外区部分大体相符,唯330 nm附近的吸收带在本文测得的固体吸收谱中分裂为双峰。另外,在可见区部分,文献[13]只列出两个吸收带,而在我们的固体吸收谱中具有三个吸收带(即~450、~510和~540 nm);为了确定其归属,我们根据Maki<sup>[14]</sup>用配位场理论对Ni(salen)计算得的能级图(图2),并采用他在分析Ni(salen)溶液吸收谱时的点电荷( $q$ )和点偶极( $\mu$ )值,进行下述分析,获得了较为满意的结果。鉴于所有加合物都为抗磁性,因此取其基态为单重态是合理的。于图2中 $\mu=1.2$ 处引一直线,即可找出三个单重跃迁,它们的相应能量列于表1,由此便可得出,450 nm附近的跃迁归属于 $^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ , 510 nm附近的跃迁归属于 $^1B_1 \leftarrow ^1A_1$ , 而540 nm处的跃迁,在上述单重跃迁中无对应值,在图2中也未找到相应的其它电子跃迁能级。这可能是一个定域于Ni—O键的弱荷移谱带,关于最后一点的分析,与Smith所得的结论是一致的<sup>[13]</sup>。

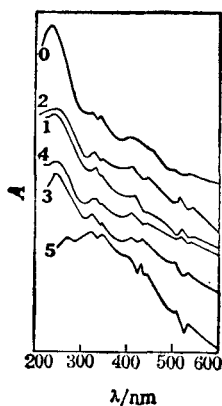


图1 加合物和Ni(salen)的电子光谱(KBr压片法)  
0: Ni(salen); 1~5 为加合物编号

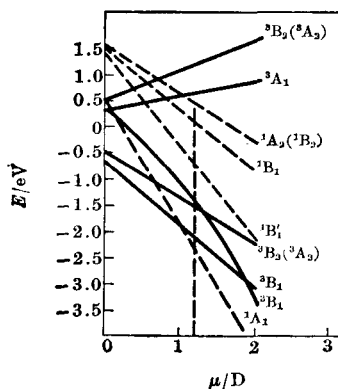
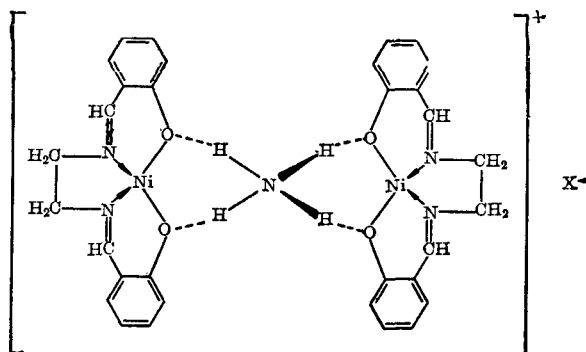


图2 顺式平面型Ni(II)配合物的电子能级  
--- 单重态; —— 三重态

表1 由Maki能级图求得的电子跃迁能量

电子跃迁	能 量			
	a.u.	eV	cm <sup>-1</sup>	nm
$^1B'_1 \leftarrow ^1A_1$	0.059	1.60	12949	772
$^1B_1 \leftarrow ^1A_1$	0.088	2.39	19314	518
$^1A_2 \leftarrow ^1A_1$	0.101	2.75	22166	451

加合物和无机铵盐的红外特征谱带中, N—H的 $\nu_{as}$ 和 $\nu_s$ 分别比自由铵离子的对应振频3125、3038 cm<sup>-1</sup>降低了30~50和100~120 cm<sup>-1</sup>, 这有力地表明, 铵离子中的氢已与Ni(salen)的酚氧形成氢键<sup>[15]</sup>。此外, 通过对比NH<sub>4</sub>SCN和相应Ni(salen)加合物的红外数据, 当形成加合物后,  $\nu(C\equiv N)$ 由2066增为2080 cm<sup>-1</sup>。这表明SCN<sup>-</sup>在加合物中并未与Ni(II)成键, 而是以自由离子形式存在<sup>[16]</sup>。因此, 在加合物中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>起着类似中心离子的作用, 氮周围的四个氢原子分别与两个Ni(salen)的酚氧形成氢键, 对于组成为2 Ni(salen)·NH<sub>4</sub>X的加合物, 它们的可能结构式为:



这是 salen 类金属配合物的一种新型键合方式,有关这个问题的最终阐明,必须求助于 X 射线结构分析,这部分工作正在进行中。NH<sub>4</sub>Br、NH<sub>4</sub>I 和 NH<sub>4</sub>I<sub>3</sub> 加合物的红外图谱中,分别在 3450 cm<sup>-1</sup> 处出现强吸收带,这是乙醇分子  $\nu(\text{O—H})$  的明证,表明前者确已参与加合物的组成。

值得指出的是,尝试合成 NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 或 NH<sub>4</sub>Ac 与 Ni(salen) 的相应加合物,均未获得肯定的结果。看来它们的稳定结合与单价阴离子的大小和适宜的几何形状有关,这可能决定于加合物晶格中密堆积的能量因子。

Ni(salen) 为何不易接受新的轴向配体,甚至能在吡啶中重结晶而不与后者配位<sup>[7]</sup>, 这是一个值得探讨的问题。它可能与 Ni(salen) 中固有的配体场强度以及进入内界的轴向配体在光谱化学序中所占的位置有关<sup>[17]</sup>。随着它的阐明,将有助于指导配合物由平面四方形转化为八面体的合成工作。

对日本大阪大学山田祥一郎教授作过的有益讨论和我校朱传征同志在测定磁化率时给予的帮助,谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Pfeiffer, P.; Bucholz, E.; Bauer, O., *J. Prakt. Chem.*, **1931**, 129, 163.
- [2] Holm, R. H.; Everett, G. W., *Progr. Inorg. Chem.*, **1966**, 7, 83.
- [3] Yamada, S.; Ohno, E.; Kuge, Y.; Takeuchi, A.; Yamanouchi, K.; Iwasaki, K., *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 247.
- [4] Sinn, E.; Harris, C. M., *Coord. Chem. Rev.*, **1969**, 4, 391.
- [5] Hobday, M. D.; Smith, T. D., *Coord. Chem. Rev.*, **1972~1973**, 9, 311.
- [6] 朱传征,黄自强,周乃扶,华东师范大学学报(自然科学版), *chem.*, **1983** (2), 65.
- [7] Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübke, E.; Tsumaki, T., *Justus Liebigs Ann.*, **1933**, 503, 84.
- [8] Figgis, B. N.; Lewis, J., *Modern Coordination Chemistry*, ed. by Lewis, J.; Wilkins, R. G., Interscience, New York, **1960**, p. 420.
- [9] Asmussen, R. W.; Jensen, A.; Soling, H., *Acta Chem. Scand.*, **1955**, 9, 1391.
- [10] Dave, L. D.; Francis, P., *Indian J. Chem.*, **1983**, 22A, 422.
- [11] Angelici, R. J., *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 2nd. ed., Saunders, Phila., **1977**, p. 213.
- [12] Crawford, S. M., *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 255.
- [13] Brown, D. H.; Morris, J. H.; Oates, G.; Smith, W. E., *Spectrochim. Acta*, **1982**, 38A, 333.
- [14] Maki, G., *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 651; Idem, *ibid.*, **1958**, 29, 162; Idem, *ibid.*, **1958**, 29, 1129.
- [15] Bellamy, L. J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Chapman & Hall, London, **1975**, p. 283.
- [16] Burman, S.; Sathyanarayana, D. N., *Indian J. Chem.*, **1981**, 20A, 53.
- [17] 山田祥一郎,配位化合物の構造(日),化学同人,京都, **1980**, p. 321.

## Studies on Metal Complexes of Schiff Bases

### I. Adducts of Ni(II)-Salen Complex with Inorganic Ammonium Salts

Wu Hui-Kang Yang Wei-Da\*

(Chemistry Department, East China Normal University, Shanghai)

#### Abstract

Five novel Ni(salen) complex adducts, namely,  $2\text{Ni(salen)} \cdot \text{NH}_4\text{X}$ , ( $\text{X} = \text{SCN}, \text{Cl}$ )  $2\text{Ni(salen)} \cdot \text{NH}_4\text{X} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) and  $3\text{Ni(salen)} \cdot 2\text{NH}_4\text{I}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  were prepared by refluxing of Ni(salen) with excess amount of various ammonium salts  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{I}_3$  and  $\text{SCN}$ ) in ethanol. Their properties were studied by thermogram, molar conductivity, magnetic susceptibility, infrared and UV-spectra measurements. The results show that the square planar structure of Ni(salen) is retained in these adducts. There exists a novel type of interaction through hydrogen bonding between phenolic oxygens of Ni(salen) and ammonium ion instead of axial bonding  $\text{Ni}-\text{X}$  ( $\text{X}$  denotes the fifth ligand). A possible structure of the ammonium adducts  $[2\text{Ni(salen)} \cdot \text{NH}_4\text{X}]$  had been proposed.

The main factors influencing the axial bond formation of Ni(salen), namely the primary ligand field strength and the order of the entering ligand in the spectrochemical series, were also briefly mentioned.