

稀土异硫氰酸盐同苯酚西佛碱大环双核配合物的合成和表征*

阎世平 程 鹏 高 焱 廖代正 姜宗慧 王耕霖

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘 要

本文以稀土异硫氰酸盐为模板, 用 4-叔丁基 2,6-二甲酰基苯酚与三乙撑四胺缩合生成双核稀土金属大环配合物。化合物的组成用元素分析, FABMS 确定, 用 IR, 电导, 磁天平等手段对配合物进行了表征。测定了 Gd, Tb 配合物的变温磁化率 (4—300 K), 其数值用最小二乘法与从自旋 Hamiltonian 算符导出的磁化率理论曲线很好拟合, 求得 $J = -0.220 \text{ cm}^{-1}(\text{Gd})$, $ZJ' = -0.052 \text{ cm}^{-1}(\text{Tb})$ 。表明 Gd-Gd, Tb-Tb 之间有较弱的反铁磁性交换作用。

关键词: 双核配合物, 大环配合物, 稀土, 磁性

近年来, 双核稀土大环配合物的研究引起人们的广泛兴趣^[1-4]。因为它可以提供有关稀土金属离子之间相互作用的信息, 这对于人们深入了解稀土元素的化学性质、磁性质以及稀土的应用是相当重要的。Selbin^[1]等首次合成了同双核稀土硝酸盐、高氯酸盐大环配合物, 并对配合物的物理性质进行了研究, 指出由于反应条件不同, 配合物的组成不同。我们以稀土异硫氰酸盐为模板, 用 4-叔丁基-2,6-二甲酰基苯酚和三乙撑四胺在无水甲醇(或乙醇)中缩合得到了 11 个同双核稀土异硫氰酸盐大环配合物。

一、实 验 部 分

1. 试剂 本实验所用试剂除 4-叔丁基苯酚、对甲苯磺酰氯, 三乙撑四胺为化学纯, 其它为分析纯, 用前均未经进一步纯化。稀土氧化物 RE_2O_3 纯度为 $>99.9\%$, $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为本实验室制备。

2. 测试方法 元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪。金属含量测定采用 EDTA 容量法, 红外光谱用岛津 IR-408 型红外光谱仪 (KBr 压片)。电导系采用国产 DDS-1 型电导率仪测量。变温磁化率采用 CF-1 提拉样品磁强计测量, 有效磁矩用 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ 计算, 反磁部分用 Pascal's 常数校正。热分析使用 Du Pont 1090 B 型热分析仪。FAB 质谱由美国

本文 1990 年 7 月 20 日收到, 1991 年 8 月 2 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

明尼苏达大学化学系代作, 70E-HF 质谱仪, 氙气为载气, 对于 Sm 的配合物以 MNBA 为底物, 对于 Gd 的配合物以 MNBA + TFA 为底物。

3. 配合物的合成 4-叔丁基-2,6-二甲酰基苯酚按文献[5]方法合成。红外吸收和 ^1H NMR 与文献[6]报道一致。配合物的合成是将等摩尔的稀土异硫氰酸盐、4-叔丁基-2,6-二甲酰基苯酚和三乙撑四胺分别溶于无水甲醇中, 将三者混合, 搅拌, 回流约 6—15 h, 得淡黄色粉末沉淀, 过滤, 用无水乙醇、乙醚洗涤数次, 室温下空气干燥。得到沉淀的时间从 La 到 Er, Y 依次增长。元素分析结果列在表 1 中。用 Yb^{3+} 作模板未得到沉淀, 将溶液浓缩后得到橙色固体, 元素分析结果不令人满意。

表 1 元素分析结果及电导值

配合物	C (%)		H (%)		N (%)		RE (%)		摩尔电导 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
	分析值	计算值	分析值	计算值	分析值	计算值	分析值	计算值	
$\text{La}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40.21	40.21	5.06	5.03	14.00	14.07	23.52	23.27	88
$\text{Pr}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39.72	40.07	4.75	5.01	14.17	14.03	24.02	23.54	90
$\text{Nd}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39.82	39.85	4.87	4.98	13.49	13.95	24.34	23.95	93
$\text{Sm}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39.49	39.45	4.73	4.93	13.94	13.81	25.26	24.70	90
$\text{Eu}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	41.42	41.38	4.91	5.17	13.17	13.17	24.02	23.79	110
$\text{Gd}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	40.14	39.89	4.74	4.77	13.47	13.95	26.57	26.13	90
$\text{Tb}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	38.38	38.34	4.72	4.95	13.53	13.42	25.62	25.40	88
$\text{Dy}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38.81	38.68	4.82	4.83	13.51	13.54	26.40	26.19	90
$\text{Ho}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	39.51	39.67	4.46	4.63	13.89	13.88	27.74	27.65	90
$\text{Er}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	36.91	36.81	5.24	5.24	12.12	12.57	25.32	25.02	93
$\text{Y}_2\text{L}(\text{NCS})_4$	46.41	46.16	5.33	5.19	15.72	16.16	16.66	17.12	95

* $\text{L} = (\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_2)^{-2}$ (大环配体负离子)。

二、结果与讨论

1. 配合物的组成

元素分析结果(表 1)表明以稀土异硫氰酸盐为模板生成的大环配合物是一类同双核稀土大环配合物, 其主要组分为 $\text{RE}_2\text{L}(\text{NCS})_4$, 其中 L 代表大环配体, 即 $\text{L} = (\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_2)^{-2}$ 。以 $\text{Yb}(\text{NCS})_3$ 为模板在相同条件下未得到组成确定的固体物质, 说明由于 Yb^{3+} 离子半径较小, 水合能增强, 不利于大环的生成。而 Er^{3+} 以前的稀土离子都可以作为大环配合物生成的模板离子。文献[1]报道配合物的组成随反应条件不同而异。而在以稀土异硫氰酸盐为模板所生成的配合物的组成中并未见到此种情况, 这可能是由于大环配体上叔丁基的推电子能力大于甲基, 使得配体上酚的酸性增强所致。

2. 溶解性和摩尔电导

配合物在室温下在常见非极性有机溶剂中难以溶解, 微溶于甲醇、乙醇和乙腈中, 25°C 测得在乙腈中的摩尔电导值均低于 $110\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (除 Eu^{3+} 的配合物外)。表明配合物在上述溶剂中属非电解质^[7], 即配合物中所有的硫氰酸根都参加了配位, 这与红外光谱分析结果一致。

3. 红外光谱

所有配合物的红外光谱中,在 $1630 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ 范围内均有一强吸收峰,这是典型的 >C=N- 伸缩振动模式吸收峰. 对于一个西佛碱缩合环化反应来说,4-叔丁基-2,6-二甲酰基苯酚的 >C=O ($1683, 1652 \text{ cm}^{-1}$) 和三乙撑四胺的 (-NH_2) 吸收峰在所有配合物的红外光谱中均已消失. 另外在 1540 cm^{-1} 附近出现一个强的吸收峰,它应归属于酚上的 >C-O 振动吸收. 在螯合环中由于同 C=N 的共轭作用,使得 C-O 键部分地带有多键的特征^[8]. 硫氰酸根阴离子的吸收峰在 2050 cm^{-1} 处,说明 NCS^- 以 N 原子配位到金属离子上,这与电导测量结果一致. 除此之外,在 $3150 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于 >NH 振动吸收. 而在 $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽吸收峰说明配合物分子中有水或溶剂分子.

4. FAB 质谱

选择双核钐和钆的大环配合物进行了快原子轰击质谱测定(FABMS). 在质谱图上没有发现配合物的分子离子峰或质子化的大环配体峰,但是却发现了具有合适同位素丰度的 SmL^+ 和 GdL^+ 碎片峰, m/z 分别为 782 和 788. 这一事实说明在以稀土异硫氰酸盐为模板的情况下,4-叔丁基-2,6-二甲酰基苯酚与三乙撑四胺发生了 2+2 西佛碱缩合环化反应,生成了一种大环配合物.

5. 配合物的磁性

测得 2 个双核配合物的变温磁化率及磁矩,见图 1 及图 2. 图 1 为 Tb 的配合物的变温磁化率及磁矩 ($4 - 300 \text{ K}$). 由图可见其磁矩随温度降低逐渐有所下降,表示金属离子间有反铁磁自旋交换作用. 在温度接近 10 K 时,磁矩急剧下降预示配合物中 Tb(III) 离子有零场分裂,为了定量说明这些作用的性质与关系,我们对该配合物的变温磁化率进行如下的理论解析.

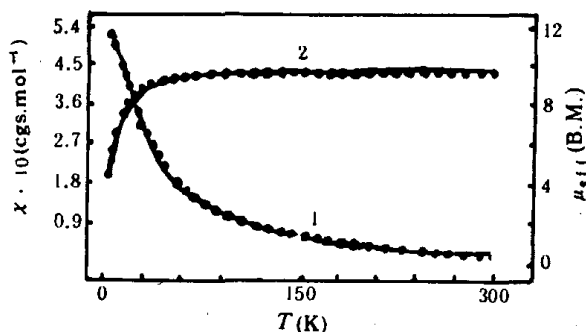


图 1 $\text{Tb}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的变温磁化率和磁矩 (黑点为实验值, 1 —— 磁化率曲线由方程(2)用正文磁参数得到, 2 —— 磁矩曲线由方程 $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_A T)^{1/2}$ 计算求得)

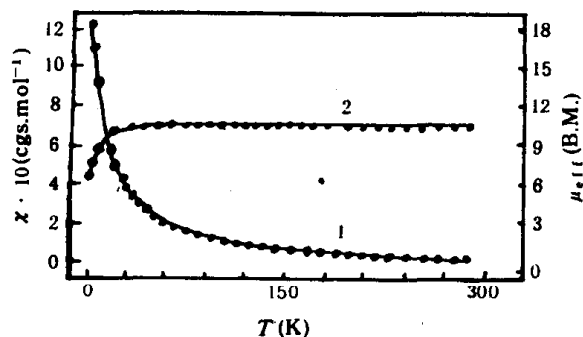


图 2 $\text{Gd}_2\text{L}(\text{NCS})_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ 的变温磁化率和磁矩 (黑点为实验值, 1 —— 磁化率曲线由方程(4)用正文磁参数得到, 2 同图 1)

Tb(III) 的基态谱项是 7F_6 , 属轨道简并态, 因而常用于多核过渡元素配合物中磁交换作用研究的 Heisenberg 模型^[9] 已不适用. 据此我们根据文献 [2] 的方法, 将用于双核 Pr(III) 的处理过程推广应用于本配合物体系, 即用分子场近似中的参数 ZJ' 来表示双核配合物中 Tb(III) 离子间的弱相互作用. 用 Δ 表示零场分裂参数. 于是计入 Zeeman 效应后的体系 Hamiltonian 算符为:

$$\hat{H} = \Delta \hat{L}_z^2 + g\beta H \hat{J}_z + 2ZJ' M_J \langle \hat{J}_z \rangle. \quad (1)$$

由(1)式可推出 Tb(III)— Tb(III)体系的磁化率理论表达式:

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \left(\frac{72\exp(-36\Delta/KT) + 50\exp(-25\Delta/KT) + 32\exp(-16\Delta/KT) + 18\exp(-9\Delta/KT) + 8\exp(-4\Delta/KT) + 2\exp(-\Delta/KT)}{2\exp(-36\Delta/KT) + 2\exp(-25\Delta/KT) + 2\exp(-16\Delta/KT) + 2\exp(-9\Delta/KT) + 2\exp(-4\Delta/KT) + 2\exp(-\Delta/KT) + 1} \right),$$

$$\chi_A' = \frac{\chi_A}{1 - (2ZJ'/Ng^2\beta^2)\chi_A}, \quad (2)$$

式中 $\langle \hat{J}_Z \rangle$ 为总角动量在 Z 轴分量的统计平均值, χ_A 为原子磁化率, χ_A' 为交换偶合磁化率, 其它符号具有通常的意义。

对于本文合成的双核 Tb(III)配合物, 正如图 1 所示, 用最佳拟合技术可使实验值(黑点)与由 Hamiltonian 算符导出的磁化率理论曲线很好地拟合。拟合因子 $F^{[10]}$ 为 4×10^{-4} , 与温度无关的磁化率数值为 $300 \times 10^{-6} \text{ cgs} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求出的磁参数为 $g = 1.558$, $\Delta = 0.524 \text{ cm}^{-1}$, $ZJ' = -0.052 \text{ cm}^{-1}$, $ZJ' < 0$ 表明稀土离子间为反铁磁相互作用。

Gd(III)的配合物的变温磁化率和磁矩如图 2 所示。因为 Gd(III)离子的基态为 $^8S_{7/2}$, 无轨道角动量, 因此 Gd(III)的多核配合物是研究稀土离子间磁相互作用的理想模型物^[11]。由图 2 可见, 在 35—290 K 温度区间 μ_{eff} 基本上保持不变, 而低于 35 K 时磁矩快速下降, 这暗示配合物中顺磁离子间有极弱的分子内相互作用和分子间相互作用。为了定量说明磁交换作用的品质和大小, 我们使用 Heisenberg Hamiltonian 算符来描述 Gd(III)离子间的自旋偶合作用, 即

$$\hat{H} = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \quad (3)$$

式中 J 为 Gd(III)离子间的自旋磁交换积分。因为 $S_{\text{Gd1}} = S_{\text{Gd2}} = 7/2$, 则由(3)式易推出 Gd(III)— Gd(III)体系的磁化率理论表达式:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3K(T-\theta)} \cdot \frac{840 + 546\exp(-14J/KT) + 330\exp(-26J/KT) + 180\exp(-36J/KT) + 84\exp(-44J/KT) + 30\exp(-50J/KT) + 6\exp(-54J/KT)}{15 + 13\exp(-14J/KT) + 11\exp(-26J/KT) + 9\exp(-36J/KT) + 7\exp(-44J/KT) + 5\exp(-50J/KT) + 3\exp(-54J/KT) + \exp(-56J/KT)}, \quad (4)$$

式中 χ_M 为分子磁化率, θ 为双核单元之间的磁交换参数, θ 值为正时, 分子间为铁磁相互作用; θ 值为负时, 分子间为反铁磁相互作用。正如图 2 所示, 用最佳拟合技术可使实验值和由方程(4)推出的理论值之间取得了很好地拟合。拟合因子 $F = 1 \times 10^{-3}$ 。得到的磁参数 $J = -0.220 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.91 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0.191 \text{ cm}^{-1}$, $J < 0$ 且为很小的数值, 表明在双核单元中 Gd(III)离子间有微弱的反铁磁超交换作用。同样, $\theta < 0$ 且为很小的数值, 也表明双核单元之间也存在极小的反铁磁相互作用。这种极弱的相互作用一方面可能是由于稀土的 4f 电子被外壳电子屏蔽所致; 另一方面, 据文献[4]报道, Gd(III)— Gd(III)之间相距 $3.97 \text{ \AA}$, 两个金属之间较

大的距离也可能是造成这种弱相互作用的原因之一。

总之,稀土异硫氰酸盐以它的离子大小和电荷(除 Yb 及其后元素外)可作为一种很好的模板盐使 2,6-二甲酰基苯酚和三乙撑四胺发生 2+2 缩合反应生成完全环化的大环配体。在我们的实验条件下,改变反应物(金属盐,2,6-二甲酰基苯酚和三乙撑四胺)的比例,均得到一种组成确定的双金属大环西佛碱配合物。

水合(或溶剂合)的配合物大约在 50° C 失去水(或溶剂),表明水(或溶剂)为吸附物,并未配位到中心金属离子上。文献[4]报道的结果,我们合成的双稀土大环配合物中,每个金属离子同时被 2 个酚氧原子桥联,配位数为 8。为进一步研究双核稀土大环配合物的结构、磁性和光谱,单晶培养工作正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Kahwa, I. A. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **118**(1986), 179.
- [2] Kahwa, I. A. et al., *ibid.*, **148**(1988), 265.
- [3] Kahwa, I. A., Fronczek, F. R. & Selbin, J., *ibid.*, **148**(1988), 273.
- [4] Kahwa, I. A. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1531.
- [5] Drago, R. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(1983), 2296.
- [6] Taniguchi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**(1984), 2683.
- [7] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **49**(1971), 1957.
- [8] Mandal, S. K. & Nag, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 2429.
- [9] Kahn, O., Tola, P. & Condanne, H., *Chem. Phys.*, **42**(1979), 355.
- [10] Chiari, B. et al., *Inorg. Chem.*, **25**(1986), 870.
- [11] Bencini, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1985), 8128.