

## Ni<sub>2</sub>L 配合物的热稳定性和电化学研究 \*

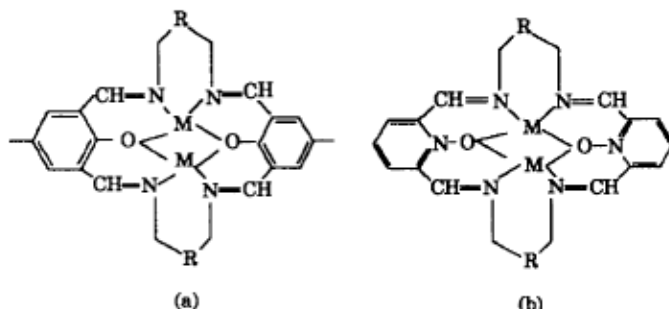
周钰明 葛裕华 苟少华<sup>1</sup> 鞠晔先<sup>1</sup> 刘举正

(东南大学化学化工系, 南京 210096; <sup>1</sup> 南京大学化学系, 南京 210093)

**摘要** 用金属离子作模板通过 *N*-氧化吡啶-2,6-二甲醛与 1,3-丙二胺缩合得到了新型大环水溶性希夫碱金属配合物 Ni<sub>2</sub>LCl<sub>6</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·10H<sub>2</sub>O, 对其进行了元素分析、红外光谱、电化学及热稳定性性能的研究. 结果显示: Ni<sub>2</sub>L 配合物的电极反应可以认为是一个双电子传输过程, 并且电极过程是一个不可逆过程, 求得它的扩散系数为  $4.07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 该配合物的稳定性较好, 约在 563 °C 配合物发生分解, 失去有机基团, 生成氧化物.

**关键词:** 大环, 双核, 镍配合物, 希夫碱, 伏安曲线, DTA/TG

Robson<sup>[1]</sup> 和 Okawa<sup>[2]</sup> 等用 2,6-二甲酰-4-取代的酚和合适的多胺缩合合成了一系列的大环双核配体及其双核配合物 (a), 并对双核过渡金属配合物的光谱和磁性进行了研究, 但有关 *N*-氧化-2,6-二甲酰和多胺缩合生成大环配体及双核配合物的报导还不多见. *N*-氧化吡啶及其衍生物的金属配合物的合成和表征起始于 1961 年, 此后 *N*-氧化吡啶的配位化学成为化学家们研究的热点, 并有大量的研究成果报导<sup>[3]</sup>. *N*-氧化吡啶及其衍生物可通过 N→O 中的氧原子与金属配位生成配合物, 而且氧原子还能作为桥基与过渡金属生成双核及多核配合物<sup>[4]</sup>, 这类配合物具有独特的配位性质. 迄今为止, 有关 *N*-氧化吡啶的研究虽然比较深入, 但 *N*-氧化吡啶-2,6-二甲醛与 1,3-丙二胺为原料, 在镍模板离子存在下合成大环双核配合物 (b) 的研究还不多见, 在镍模板离子存在下合成了新型水溶性大环双核镍配合物, 并对其进行了热稳定性和电化学研究.



1996-12-02 收到初稿, 1997-02-28 收到修改稿. 联系人: 周钰明. \* 中国石油化工科技开发公司和江苏省科委自然科学基金资助项目

# 1 实验

## 1.1 试剂

所用试剂如冰醋酸、氯仿、无水乙醇、苯等均为分析纯，2,6-二甲基吡啶为 BDH 产品，二氧化硒为化学纯， $\text{H}_2\text{O}_2$  为 30%(质量分数，下同)水溶液，1,3-丙二胺纯度大于 97%。

## 1.2 测试

①元素分析：用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪(美国)分析配合物的 C、H、N 含量。

②红外(IR)分析：用 Nicolet-170 红外光谱仪测定(溴化钾压片)。

③差热热重分析(DTA/TG)：用 Rigaku DTA/TG 热分析系统(日本)进行了热重(TG)及差热(DTA)，10-20mg 样品在空气中以  $293\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  的加热速率从室温加热到 1173K。

④电化学测量：电化学测量在带 PA-1 前置放大器的 BAS-100B 电化学分析仪(BAS Co.USA)上进行，用直径为 1 毫米的铂盘电极为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂微盘电极为工作电极，FPG-310 绘图仪(Fujitsu Co.Japan)绘图，样品水溶液在  $20\pm 0.1^\circ\text{C}$  用纯氮脱气 10 分钟后，在氮气中测量。电化学实验所用水为二次蒸馏水。

## 1.3 合成

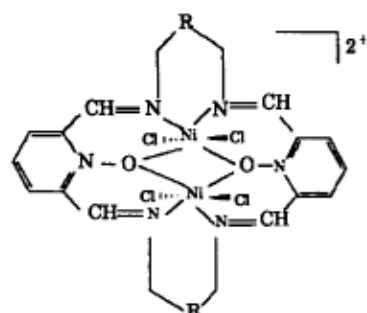
① *N*-氧化-2,6-二甲酰吡啶按文献<sup>[5]</sup>方法合成。

②  $\text{Ni}_2\text{L}$  配合物的制备：称取 0.394 克  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及 0.25 克 *N*-氧化-2,6-二甲酰吡啶置于三颈瓶中，加入 10.0 毫升无水乙醇， $40^\circ\text{C}$  搅拌反应 1 小时后，滴加 1,3-丙二胺 0.14 毫升(溶于 5.0 毫升乙醇)溶液，继续回流 4 小时，降温，过滤，固体用冷的乙醇洗涤三次，空气中干燥，产率为 53%。经元素分析结果计算得分子式为： $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Cl}_6\text{Ni}_2$ (记为  $\text{Ni}_2\text{L}$ )。计算值(%)：C 28.25%，H 5.14%，N 8.99%；实测值(%)：C 28.20%，H 4.66%，N 9.08%。

# 2 结果与讨论

## 2.1 配合物的合成及性质

新型水溶性金属配合物的合成是在金属模板离子的存在下，由 *N*-氧化吡啶-2,6-二甲酰与 1,3-丙二胺成环缩合得到，反应过程中若不用金属模板离子，则会形成聚合产物而呈凝胶状。红外光谱显示：形成配合物后，原来的 2,6-二甲酰基吡啶的  $\nu_{\text{NH}_2}$  吸收峰( $1700\text{cm}^{-1}$ )和 1,3-丙二胺的  $\nu_{\text{NH}_2}$  吸收峰( $3300\text{cm}^{-1}$ )均已消失，而出现了属于  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  的  $1640\text{cm}^{-1}$  的吸收<sup>[6]</sup>，位于  $3400\text{cm}^{-1}$  附近的宽峰表明配合物分子中存在水和溶剂分子。配合物的结构可以表示如左下图。



有意义的是尽管我们用  $\text{Ni}(\text{II})$  离子作为金属模板离子，但得到却是大环双核  $\text{Ni}(\text{III})$  配合物，原因可能是许多金属配合物的制备过程总是会涉及到一种同时发生的氧化还原反应，反应过程中通过  $\text{Ni}(\text{II})$  和配体之间的一种快速反应生成  $\text{Ni}(\text{II})$  配合物，然后它被空气中的  $\text{O}_2$  氧化成相应的  $\text{Ni}(\text{III})$  配合物，这与元素分析结果附合得很好。同时该配合物的水溶性也很好。

## 2.2 配合物的电化学分析结果

循环伏安图 1 是在  $6.8\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Ni}_2\text{L}$  的水溶液中进行的，用  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KNO}_3$  作支持电解质，由图 1 可以看出， $\text{Ni}_2\text{L}$  配合物的循环伏安图上仅显示一个还原峰，表明配合物中

的两个镍离子的化学环境是相同的,因而可以认为这种电极反应是一种双电子传输反应 ( $n=2$ ), 这种能够在同一电位或近似同一电位下进行多电子转移的化合物引起了人们的广泛兴趣, 因为它可以用于防止单电子转移而形成中间物<sup>[7]</sup>. 另外从循环伏安图上没有出现氧化峰, 这初步表明  $Ni_2L$  配合物的电极反应是不可逆的.

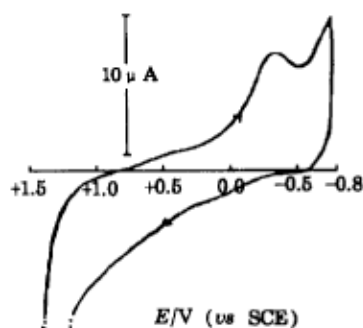


图 1  $Ni_2L(6.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$  中扫描速率为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms of  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} Ni_2L$  at a Pt disk electrode with the radius of  $1.0 \text{ mm}$  at  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

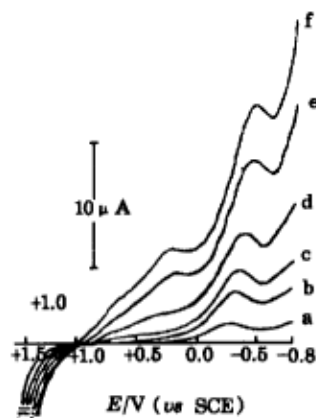


图 2  $Ni_2L(6.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$  中不同扫描速率的伏安图

Fig.2 Linear sweep voltammograms of  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} Ni_2L$  at a Pt disk electrode ( $\phi=2.0 \text{ mm}$ ) at  $20, 100, 200, 400, 600 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  for a ~ f

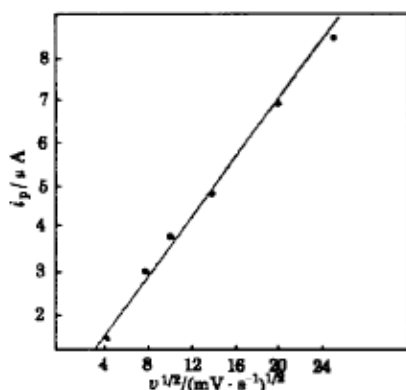


图 3  $Ni_2L$  的阴极峰电流  $i_p$  与  $v^{1/2}$  有线性关系曲线

Fig.3 The linear relative curve of  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  of  $Ni_2L$

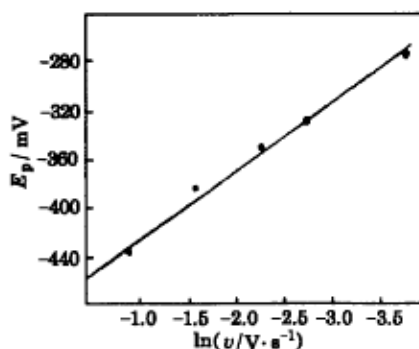


图 4  $E_p$  与  $\ln v$  的关系曲线

Fig.4 The curve of  $E_p$  vs  $\ln v$

阴极化曲线上峰的电位在扫描速率  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时为  $-280 \text{ mV}$ , 随着扫描速率增加, 峰电位向负向移动, 并逐渐在  $+0.25 \text{ V}$  处出现另一峰 (可能是氯离子的影响), 其阴极化单扫描伏安曲线, 如图 2 所示, 其阴极峰电流  $i_p$  与  $v^{1/2}$  有线性关系, 如图 3 所示, 所以电极过程是一个不可逆过程.

从图 4 的  $E_p \sim \ln v$  曲线及方程<sup>[8]</sup>  $E_p = \text{常数} + (RT/\alpha n_\alpha F) \cdot \ln v^{1/2}$  (其中  $n_\alpha$  为电极过程中

决定速率步骤的电子数), 可以求得:  $\alpha n_{\alpha}=0.23$ . 而从  $E_p-E_{p/2}=200\text{mV}=47.7/\alpha n_{\alpha}$ , 也可求得  $\alpha n_{\alpha}=0.23$ . 从不可逆过程的电流方程<sup>[9]</sup>

$$i_p = 2.99 \times 10^5 \times n(\alpha n_{\alpha})^{1/2} \cdot A \cdot C_0^* D_0^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

可以看出峰电流  $i_p$  不仅决定于浓度, 还取决于电极反应速率控制步骤的转换数  $n_{\alpha}$ , 电极表面积  $A$ , 以及影响浓度梯度的各种因素, 即扩散系数  $D_0$  和扫描速率  $v$  等. 由图 3 的  $i_p \sim v^{1/2}$  的曲线斜率及  $\alpha n_{\alpha}=0.23$ , 若  $n=2$ , 则可以求得扩散系数  $D_0$  为  $4.07 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 这与文献<sup>[10]</sup> 报导的大环 FeTPPCL 的扩散系数相近, 由此方法求出的扩散系数还未见文献报导.

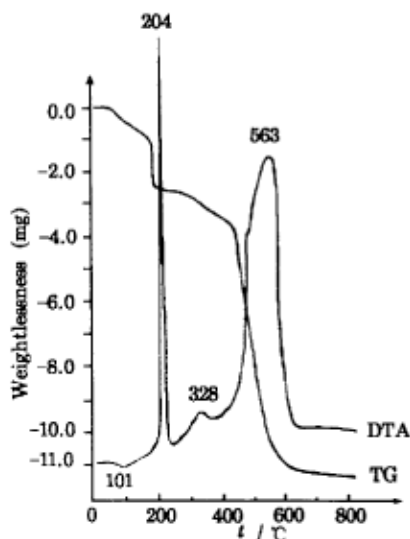


图 5  $\text{Ni}_2\text{L}$  的差热和热重曲线

Fig.5 The curve of DTA/TG for  $\text{Ni}_2\text{L}$

连续失重, 而且全过程没有增重, 说明配合物的配位情况良好.

### 3 结论

①用金属离子作模板经醛胺缩合得到了新型大环水溶性希夫碱金属配合物  $\text{Ni}_2\text{LCl}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

②  $\text{Ni}_2\text{L}$  配合物的电极反应过程是一个不可逆过程, 它的扩散系数为  $4.07 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

③该配合物约在  $563^\circ\text{C}$  发生分解, 失去有机基团, 生成氧化物.

### 参 考 文 献

- 1 Pilkington N H, Robson R. *Aust. J. Chem.*, 1970, 23(11): 2225
- 2 Okawa H, Kida S. *Bull. Chem. Jpn.*, 1972, 45(6): 1759
- 3 Hill C L, Williamson M M. *Inorg. Chem.*, 1985, 24(19): 3024
- 4 Landors A S, Philips D J. *Inorg. Chem. Acta.*, 1982, 59(1): 41

- 5 Jerchel D. *Ann. Bd.*, **1958**, **613**:153
- 6 Drew M G B, Othman A H, Mcfall S G, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, **12**:1173
- 7 Lintvedt R L, Kramer L S. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**(3): 787
- 8 Nicholson R S, Shain I. *Anal. Chem.*, **1964**, **36**(4): 706
- 9 张绍衡, 朱艳云, 高文素. 电化学分析法. 第二版. 重庆: 重庆大学出版社, 1995, p.149
- 10 Cheng Y, Schiffrin D J. *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, **314**(1): 153
- 11 Bell C F, Rose D R. *Inorg. Chem.*, **1968**, **7**(2): 325
- 12 Change T H. *J. Chin. Chem. Soc.*, **1976**, **23**(1): 181

## The Thermal Stability and Electrochemical Behaviors of A Novel Macrocyclic Dinuclear Nickel(III) Complex

Zhou Yuming Ge Yuhua Gou Shaohua<sup>1</sup> Ju Huangxian<sup>1</sup> Liu Juzheng

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096;

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** A new macrocyclic dinuclear nickel(III) complex, prepared by the condensation of 2,6-diformylpyridine *N*-oxide with 1,3-diaminopropane in the presence of Ni(II)Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and formulated as Ni<sub>2</sub>LCl<sub>6</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·10H<sub>2</sub>O, was characterized by elemental analyses, infrared spectrum, differential thermal analysis(DTA), thermogravimetry(TG) and investigated electrochemically. The results show that two nickel ions are situated at the same chemical environments in the compound and the electrode reaction can be thought as a double electron transfer process which is irreversible. The diffusion coefficient is  $4.07 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . The Ni complex exhibited good thermal stability, it decomposed with loss of its organic portion and the formation of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a final product at 563 °C.

**Keywords:** Macrocyclic, Dinuclear, Nickel(III) complex, Voltammogram, DTA/TG