

2, 6—二乙酰吡啶类双希夫碱配合物的合成和研究

II. Cu(II)配合物的合成和研究

戴 寰

韩志坚

耿志明*

蒋玉萍

(南京大学化学系, 南京 210008)

合成了五个 2,6—二乙酰吡啶缩脒基硫代甲酸酯双希夫碱合铜(II)配合物, 用元素分析、磁化率、红外光谱及紫外—可见光谱等对它们进行了表征, 研究了配合物的电化学性质和 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, SCN^-) 的光电子能谱。结果表明: 五个 Cu(II) 配合物均为三核配合物, 在 $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$ 中存在 Cu(II) 间的自旋—交换作用。

关键词: 2,6—二乙酰吡啶 希夫碱 配合物 铜

前 言

我们在《2,6—二乙酰吡啶类双希夫碱配合物的合成和研究》(I)⁽¹⁾ 中报道了 2,6—二乙酰吡啶缩脒基硫代甲酸酯双希夫碱配体(以 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}[\text{CH}=\text{NNHC}(\text{S})\text{XR}]_2$ 表示, $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{CH}_3$ —为 $\text{H}_2\text{L}'$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ —为 H_2L^2), 其与第一过渡系列低价金属离子所形成的开环配合物, 在国内外文献中尚属少见。本文合成并表征了其 Cu(II) 形成的具有三个中心离子的三核 Cu(II) 配合物, 初步探讨了它们的结构, 这方面的工作在文献中更为少见。

实验部分

- 一. 配体的合成: 见文献⁽¹⁾ DMF 的处理及 $\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ 的制备按文献⁽²⁾ 进行。
- 二. $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 的合成: 按照文献⁽³⁾ 合成, 得黑色粉末结晶, 保存于真空干燥器中。
- 三. $\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Cl}_2$ 的合成: 称取 0.1mmol $\text{H}_2\text{L}'$ 置于 100ml 锥形瓶中, 加入 35ml 乙醇, 加热搅拌使成悬浊液, 称取 1.5mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30ml 乙醇, 加至 $\text{H}_2\text{L}'$ 的悬浊液中, 回流搅拌 8~9 小时, 冷却、过滤, 用 40ml 水和 20ml 乙醇各洗涤一次, 得深绿色粉末, 红外灯下烘干。

$\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Br}_2$, $\text{Cu}_3\text{L}_2^2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_3\text{L}_2^2\text{Br}_2$ 及 $\text{Cu}_3\text{L}_2^2(\text{SCN})_2$ 均按类似方法合成。

- 四. 测试: C、H、N 含量, 金属含量, 红外光谱, 紫外—可见光谱及磁化率的测定, 所用仪器见文献⁽¹⁾。循环伏安图用 79-1 型伏安分析仪三电极体系测得, 双液层饱和甘汞电极作参考电极, 铂丝电极作工作电极和对电极。使用 L23-100 型函数记录仪, 经过处理的 DMF 作溶剂, $\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ 作支持电解质, 浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

$\text{Cu}_3\text{L}_2^2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, SCN^-) 的光电子能谱用 ESCA LAB II 电子能谱仪测试。

结果与讨论

- 一. 配合物组成数据见表 1。

本文于 1989 年 2 月 13 日收到。

* 现在江苏省农科院食品饲料研究所工作。

表1 Cu(II)配合物的分析数据

Table 1 Analytical Data for Copper(II) Complexes

complex	color	% found				% calcd.			
		C	H	N	M	C	H	N	M
$\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Cl}_2$	dark green	31.61	3.03	14.06	19.61	31.20	3.03	14.00	19.05
$\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Br}_2$	dark brown	28.62	2.57	12.46	18.02	28.67	2.78	12.86	17.50
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3\text{Cl}_2$	pale green	46.65	3.33	10.61	14.23	46.01	3.56	10.74	14.61
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3\text{Br}_2$	brown	42.56	2.86	9.48	13.08	43.07	3.33	10.05	13.68
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3(\text{SCN})_2$	brown	45.75	3.52	11.88	13.85	46.25	3.44	12.45	14.11

二. 红外光谱: 配体 H_2L 及第一过渡系列其他金属配合物的红外光谱, 我们已在文献⁽¹⁾作过详细讨论。Cu(II)配合物的红外光谱数据列于表2, 两者极为相似, 这里不再赘述。

表2 Cu(II)配合物的红外光谱数据

Table 2 IR Spectra Data for Copper(II) Complexes

Table 2. IR Spectra Data for Copper(II) Complexes														
assign complex	$\nu_{\text{C-N}}$	ν_{py}	$\nu_{\text{C-N}}$ S(α)	$\nu_{\text{C-N}}$ S(β)	$\nu_{\text{C-N}}$ S(γ)	$\nu_{\text{N-N}}$	$\nu_{\text{C-S}}$ S(δ)	$\nu_{\text{C-S}}$	ν_{py}	$\nu_{\text{M-X}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-S}}$	$\nu_{\text{M-N(py)}}$	
$\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Cl}_2$	1593w	1575m	1453s	1260w	1044s	964s	808m	752w	635w	422w	339w	362w	315w	269w
$\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Br}_2$	1595w	1580m	1440s	1250w	1035s	963s	810s	745m	628w	428w	313w	387w	329w	262w
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3\text{Cl}_2$	1595w	1585m	1460s	1265w	1039s	958s	806m	776w	654w	424w	345w	364w	316w	273w
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3\text{Br}_2$	1599w	1582w	1450s	1260w	1035s	945s	815m	770w	625w	440w	315w	370w	320w	273w
Cu_3L_2^3- (SCN) $^{2+}$	1598w	1580w	1448s	1245w	1060s	958s	810m	775w	625w	427w	322w	393w	340w	282w

* X: Cl^- , Br^- , SCN^- ; ** SCN^- : 2170s, 2150s, 2070s.

三. 紫外—可见光谱: 配合物的紫外—可见光谱数据列于表3。

表3 Cu(II)配合物的磁化率和紫外可见光谱数据

Table 3 Magnetic Susceptibilities* and UV-Visible Spectra** Data for Copper(II) Complexes

complex	μ_{eff} / B.M.	λ / nm (ϵ / $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)			
$\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Cl}_2$	1.92	295(6.3×10^4)	340(6.3×10^4)	420(sh)(2.5×10^4)	525(1.0×10^3)
$\text{Cu}_3\text{L}'_2\text{Br}_2$	1.83	265(2.9×10^3)	320(4.6×10^3)	430 (1.2×10^3)	
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3\text{Cl}_2$	2.11	264(2.5×10^4)	322(5.4×10^4)	390(sh)(2.5×10^4)	580(sh)(5.5×10^3) 755(sh)(2.3×10^3)
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3\text{Br}_2$	1.78	267(2.4×10^4)	322(3.9×10^4)	395(sh)(1.6×10^4)	580(sh)(6.6×10^3) 780(sh)(2.4×10^3)
$\text{Cu}_3\text{L}_2^3(\text{SCN})_2$	1.35	267(2.4×10^4)	322(3.2×10^4)	443 (1.3×10^4)	795(sh)(2.0×10^3)

* standard sample: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, temperature: 25°C

** solvent: DMF, concentration $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, "sh" means shoulder

与第一过渡系列其他金属配合物相似, Cu(II)配合物紫外—可见光谱在 264~295nm、320~340nm 和 390~450nm 区域的吸收都是配体的电子跃迁引起, 分别被标识为 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁⁽⁴⁾。在 520~580nm 间的吸收, 根据其强度, 我们认为是 M-L 电荷迁移吸收。750~780nm 间的弱吸收是中心离子 Cu(II) 的 $d-d$ 跃迁吸收。

四. 磁化率: 配合物的磁化率数据列于表3。

根据元素分析、红外光谱等测试结果, Cu(II) 配合物的组成为 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{X}_2$ ($\text{L}=\text{L}', \text{L}''$; $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$), 应有两种可能的结构。如右:

结合下一节讨论的电化学性质, 我们认为五个 Cu(II) 配合物的可能结构为 I。X⁻ 与 Cu^{2+} 轴向配位, 配体中以硫醇形式存在的 S 作为桥联基团。

Kida.S.^[5] 等研究了苯二醛类双希夫碱双核 Cu(II) 配合物的自旋偶合作用, 发现该作用随着赤道平面内配位键的加强而加强, 并且认为自旋偶合作用不是通过 Cu(II) 之间的直接作用, 而是通过 $d\pi(\text{Cu})-p\pi(\text{桥联 O})-d\pi(\text{Cu})$ 这一“超交换”途径来实现的。这一点也为我们的实验结果所证实, 不仅如此, 我们还认为轴向配体也能影响自旋偶合作用。 Cu(II) 与 H_2L^2 形成的配合物的 μ_{eff} 按照 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{SCN}^-$ 次序下降, 表明 Cu(II) 的自旋偶合作用是按照上面的次序增加。轴向配体给电子能力的提高, 有利于 Cu(II) 与桥联硫原子间 $d\pi(\text{Cu})-d\pi(\text{桥联 S})-d\pi(\text{Cu})$ 的作用加强, 正是这种 $d\pi-d\pi-d\pi$ “超交换”作用实现了 Cu(II) d 电子的自旋偶合。 Cu(II) 与桥联硫之间的 $d\pi-d\pi-d\pi$ 作用随着 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^-$ 增加, 这与给电子能力 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{S}$ 的次序相一致。

五. Cu(II) 配合物的电化学性质研究

以 DMF 作溶剂, 在稀溶液中研究了 Cu(II) 配合物的循环伏安图。图 1 是 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{Cl}_2$ 的 CV 图。在 1.2~ -0.4V 的扫描范围内, 有两对 Redox 峰, 一对在 0.790V, $E_p^{\text{ox}}-E_p^{\text{red}}$ 值接近于可逆双电子 Redox 过程理论值 0.030V; 另一对在 0.240V, $E_p^{\text{ox}}-E_p^{\text{red}}$ 值与可逆单电子 Redox 理论值 0.060V 相近。

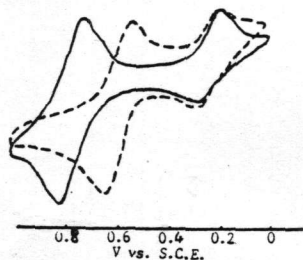


图 1 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{Cl}_2$ 的循环伏安图

Fig.1 CV diagram of $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{Cl}_2$
sweep rate: $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
— in DMF containing
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ TEAP}$
at $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
--- after addition of py

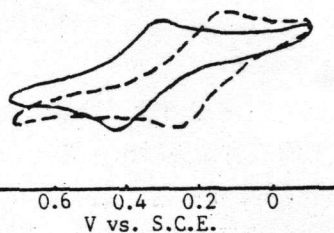
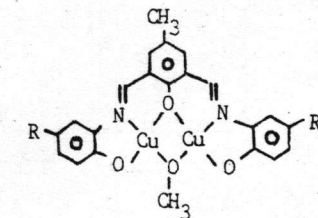
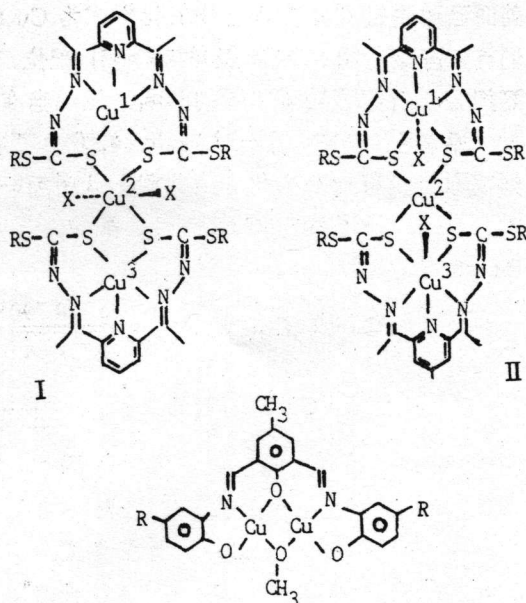
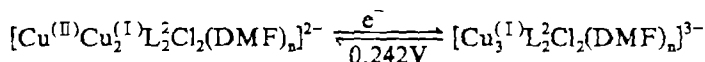
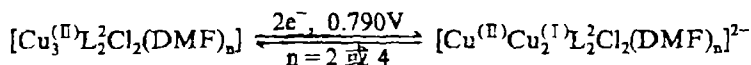


图 2 $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$ 的循环伏安图

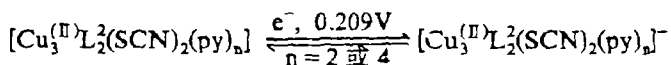
Fig.2 CV diagram of $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$
sweep rate: $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
— in DMF containing
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ TEAP}$
at $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
--- after addition py

前面已讨论过 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的化学式为 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{X}_2$, X^- 参与配位。在确定配合物的结构时, 我们首先应该考虑 X^- 究竟怎样与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位。考虑到溶剂分子可能参与配位, 我们观察了不同溶剂分子对配合物 CV 图的影响。发现当在 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{Cl}_2$ 的 DMF 稀溶液中加入 10 滴吡啶(A.R.) 时, 原来在 0.790V 的一对 Redox 峰发生了较大的位移, 出现在 0.588V, 而另一对 Redox 峰则基本上没有什么变化。由此我们认为配合物的结构为 (I)。我们推测在配合物溶解的同时, DMF 分子就与 Cu^1 和 Cu^3 配位, 当扫描至 0.790V 和 0.240V 前后时, 即出现两对 Redox 峰:



在 0.790V 的 Redox 峰是 Cu^1 和 Cu^3 同时发生 $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{I})}$ Redox 所致, 由于 Cu^1 和 Cu^3 化学环境完全一致, 所以它们在 DMF 中的 $E_{\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{I})}}$ 也是一致的。0.242V 的 Redox 峰则是 Cu^2 的 $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{I})}$ Redox。当在溶液中加入吡啶后, 吡啶分子取代配位于 Cu^1 和 Cu^3 的 DMF 分子, 结果 Cu^1 和 Cu^3 的电子密度增大了, 稳定了 Cu^1 和 Cu^3 的 +2 氧化态, 使 $E_{\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{I})}}$ 降低, 电对 $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{I})}$ 的 Redox 峰发生位移。由于吡啶分子取代 DMF 分子的反应只在 Cu^1 和 Cu^3 上发生, 反应前后 Cu^2 的化学环境基本没有变化, 所以 Cu^2 的 $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{I})}$ Redox 峰几乎没有位移。

考虑到 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{X}_2$ 轴向配体 X^- 的不同可能会对 CV 图有所影响, 我们也观察了 $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$ 的 CV 图(见图 2): 在 1.2~-0.2V 的相同的扫描范围内, 我们只观察到一对 Redox 峰, $E_p^{\text{ox}}-E_p^{\text{red}}$ 值表明为准可逆单电子 Redox 过程。加入吡啶后, 这对峰向负方向发生了较大位移。我们认为由于配合物中 $\text{Cu}^{(\text{II})}$ 之间明显的自旋偶合作用, 这一 Redox 过程是三个 $\text{Cu}^{(\text{II})}$ 共同得到和失去一个电子:



六. $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$ 的 $\text{Cu}2p$ 光电子能谱:

这两个配合物 Cu 2p XPS 中 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 都分裂为两个峰, 与 $\text{Cu}_3\text{L}_2\text{Cl}_2$ 相比, $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$ 中 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 都降低了 0.3~0.9eV, 且 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 各自的分裂减小。这表明配合物中存在两种不同环境的 $\text{Cu}^{(\text{II})}$, 环境的不同导致 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的结合能也不相同, 这与我们前面的讨论中提出的可能结构相符。又由于 $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$ 中存在明显的 $\text{Cu}(\text{II})$ 之间的自旋偶合作用, 这种作用中和了 $\text{Cu}(\text{II})$ 周围的部分正电荷, 同时也缩小了两种 $\text{Cu}(\text{II})$ 化学环境上的差异, 所以 $\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2$ 的 $\text{Cu}(\text{II})$ $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的结合能变小, 且 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 各自的分裂也变小。

参考文献

- [1]戴寰、耿志明、韩志坚, 无机化学 5(3), 73(1989).
[2]Donathue, J.J. et al., *Analytical letters* 6, 421(1973).
[3]日本化学会, 《无机化合物合成手册》第二册, 520 页 (1986).
[4]戴安邦《无机化学丛书》第十二卷, 160 页 (1987).
[5]Kida, S. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 3041(1974).

STUDIES ON COMPLEXES OF SCHIFF BASES

DERIVED FROM 2,6-DIACETILPYDINE

II. SYNTHESIS AND STUDIES OF Cu(II) COMPLEXES

Dai Huan Han Zhijian Geng Zhiming Jiang Yuping

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

The Schiff bases 2,6-C₅H₃N(CH=NNHC(S)XR)₂ (where X=S, R=CH₃, C₆H₅CH₂) derived from 2,6-diacetylpyridine and dithiocarbazate have been prepared. Five Cu(II) complexes of the Schiff bases which are Cu₃L₂¹Cl₂, Cu₃L₂¹Br₂, Cu₃L₂²Cl₂, Cu₃L₂²Br₂ and Cu₃L₂²(SCN)₂ have been isolated. The complexes were characterized by elemental analysis, infrared and visible-ultraviolet spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. The electrochemical properties of the complexes and the XPS of Cu₃L₂²Cl₂ and Cu₃L₂²(SCN)₂ were investigated. The results denote that five Cu(II) complexes all are trinuclear compounds and Cu₃L₂²(SCN)₂ present spin-exchange reactions between several Cu(II) states.

Keywords: 2,6-diacetylpyridine Schiff base complex compound copper