

水杨酰胺合铜(II)酸根和 5-硝基-1,10-菲绕咻 配位的 Cu(II)-Ni(II)配合物的合成和磁性

廖代正 赵倩华 王耕霖

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文合成了两个新型双核配合物, $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{L})_2]$, samen^{4-} , sampn^{4-} 及 L 分别表示 N , N' -乙二水杨酰胺根阴离子, N , N' -1,2-丙二水杨酰胺根阴离子和 5-硝基-1,10-菲绕咻 ($\text{NO}_2\text{-phen}$)。经元素分析, IR 和电子光谱等方法已推定配合物具有桥氧桥结构和 $\text{Cu}(\text{II})$ 及 $\text{Ni}(\text{II})$ 的配位环境分别为平面四方及八面体构型。配合物的变温磁化率已测 (4–300K), 其数值已用最佳拟合方法和从自旋哈密顿算符, $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ 导出的磁方程拟合, 求得交换参数为 $J = -1.77\text{cm}^{-1}(\text{samen})$ 和 $J = -1.74\text{cm}^{-1}(\text{sampn})$, 表明两个 $\text{Cu}(\text{II})$ - $\text{Ni}(\text{II})$ 双核配合物中有很弱的反铁磁性自旋交换相互作用。

关键词: 双核配合物 铜(II)-镍(II) 磁性

近年人们对桥联双核配合物的兴趣日益增加, 已发现作为活性中心的双金属桥联结构广泛存在于生物体的金属蛋白及氧化酶中, 在这种结构单元中, 金属离子之间的自旋磁交换作用对生物体有着微妙的协同作用⁽¹⁾。

基于酰胺类配体的生物活性, 前文⁽²⁾已用 N , N' -乙二水杨酰胺合铜(II)酸根阴离子 ($[\text{Cu}(\text{samen})]^{2-}$) 作为双齿配体, 端接 2,2'-联吡啶、1, 10-菲绕咻合成出了两个铜(II)-镍(II)双核配合物。为了研究不同配体对磁交换作用的影响, 本文报道用 $[\text{Cu}(\text{samen})]^{2-}$ 和 N , N' -1,2-丙二水杨酰胺合铜(II)酸根 ($[\text{Cu}(\text{sampn})]^{2-}$) 阴离子作为双齿配体, 端接 5-硝基-1, 10-菲绕咻合成出的两个新的铜(II)-镍(II)双核配合物, $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$, 并研究了其自旋磁交换作用, 表明这两个配合物比端接 2, 2'-联吡啶或 1, 10-菲绕咻有更弱的反铁磁相互作用。

实 验 部 分

一. 试剂 N , N' -乙二水杨酰胺合铜(II)酸钠的五水合物 ($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 及 N , N' -1,2-丙二水杨酰胺合铜(II)酸钠的七水合物 ($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 分别按文献方法合成^(3,4), 5-硝基-1,10-菲绕咻以及六水合硫酸镍均为分析纯试剂。

二. $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$ 的合成 将六水合硫酸镍 (66mg) 与 5-硝基-1,10-菲绕咻 (115mg) 在水中搅拌混合, 然后往此溶液中滴加 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (140mg) 的水溶液, 析出沉淀, 继续搅拌 10 分钟, 过滤, 用水洗涤多次, 真空干燥, 得到浅褐色微晶产物, $[\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_8\text{CuNi}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 53.09; H, 3.34; N, 12.38; Cu, 7.02; Ni, 6.49。测量

值: C, 53.31; H, 3.19; N, 12.04; Cu, 6.97; Ni, 6.71%).

三. $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$ 的合成 除使用 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (150mg) 代替 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 外, 其他过程均与二相同, 得浅褐色微晶状产物,

$[\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_8\text{CuNi}] \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 53.07; H, 3.58; N, 12.08; Cu, 6.85; Ni, 6.32. 测量

值: C, 53.02; H, 3.30; N, 11.80; Cu, 6.72; Ni, 6.66%).

四. 测试方法 元素分析采用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪. 金属含量采用 EDTA 容量法. 红外光谱用 IR-408 型红外光谱仪 (KBr 压片). 反射光谱采用日立-340 型光谱仪 (粉末样品). 热分析使用 DuPont 1090B 型热分析仪. 变温磁化率采用 CF- 提拉样品磁强计测定, 反磁部分用 Pascal's 常数校正, 有效磁矩采用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(xT)^{1/2}$ 计算.

结果与讨论

一. 配合物组成及空间构型的推定 元素及热重分析表明, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 同 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}_2\text{-phen}$ 反应可形成酞基基桥联的双核配合物. 红外, 反射光谱及变温磁化率等数据均说明图 1 所示的构型是合理的.

文献已报道⁽⁵⁾, 含有酞基基的单核配合物, 在桥接成双核配合物时, 接近 1520cm^{-1} 的一个骨架振动吸收将向高频区偏移, 此偏移常用作判断有无酞基桥结构的估计. 在本文合成的两个双核配合物中, 也观察到类似的偏移, 即在形成双核配合物时, 原单核配合物 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 1516cm^{-1} 和 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 1515cm^{-1} 分别在配位区偏移至 1528cm^{-1} 和 1532cm^{-1} . 此外在 3300cm^{-1} 处有一宽峰和在 1622cm^{-1} 有一吸收, 它可归于结晶水的特征频率. 热重分析表明, $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $70\text{-}120^\circ\text{C}$ 范围内失水, 理论失水重为 3.98%, 热重曲线得到的为 4.23%; $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2] \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ 在 $68\text{-}125^\circ\text{C}$ 范围内失水, 理论失水重为 4.65%, 热重曲线得到的为 5.17%, 实验值略偏高, 其原因可能是样品中含有微量的湿存水.

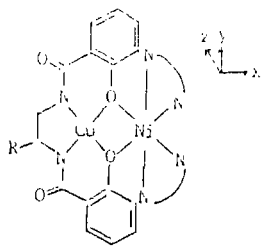


图 1 配合物的化学结构

Fig.1 Chemical structure of complexes

R = H or CH_3

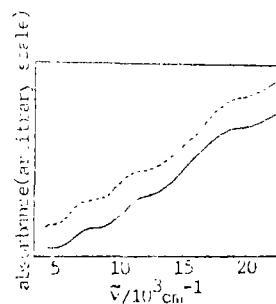


图 2 配合物的反射光谱

Fig.2 Reflectance spectra of complexes

(—) $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$

(---) $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$

两种双核配合物在固态时相当稳定,但不溶于一般溶剂中,故测试了粉末样品的反射电子光谱(图2)。对于两个双核配合物均出现三个吸收带:19.2, 11.5, 7.1 (samcn) 和 19.3, 11.7, $7.3 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ (sampn)。其中 $\sim 19.2 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 可派定为平面四方型 Cu(II) 离子的 $d-d$ 跃迁,其余两个谱带可归属于八面体环境 Ni(II) 离子的 $d-d$ 跃迁^[6]: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (~ 7.1) 和 ${}^1T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ (~ 11.5)。Ni(II) 离子的另一个自旋允许带(${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$), 未观察到,可能是被 Cu(II) 的吸收带所掩盖。

三、配合物的自旋磁交换作用 两个双核配合物变温磁化率已测定(4—300K), 其数据示于图3(小黑点)。使用实测磁化率数据, 可求出不同温度下的有效磁矩 μ_{eff} 。数据表明两个配合物的磁矩是随温度变化的, 当温度由室温降到液氮温度时 μ_{eff} 降低了约 0.2BM; 当降到 4K 时 μ_{eff} 降低了约 1.0BM, 这种现象说明配合物中顺磁离子间有反铁磁自旋磁交换作用^[7]。为了进一步从定量化上说明其交换作用的性质和大小, 本文对变温磁化率进行了理论计算和分析。按 Sinn 方法^[7], 如 g 视为可调参数, 则双核配合物的磁化率可用 Heisenberg 模型计算, 即金属离子间的自旋磁交换作用的哈密顿算符可用 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, 此时交换积分 $J > 0$ 时为铁磁性自旋磁交换作用; $J < 0$ 为反铁磁性自旋磁交换作用。基于此模型, 可得到计算 Cu(II) - Ni(II) 体系 ($S_1 = \frac{1}{2}, S_2 = 1$) 的磁化率方程^[22]

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \cdot \frac{10 + \exp(-3J/kT)}{2 + \exp(-3J/kT)} + N\alpha \quad (1)$$

式中 χ_M 为 Cu(II)-Ni(II) 双核配合物的磁化率, $N\alpha$ 为与温度无关的顺磁性, 其他符号具有通常的意义。正如图3所示, 用最佳拟合技术, 可使实验值与方程(1)推出的理论值之间取得了很好的拟合, 拟合过程得到的磁参数和拟合因子 F 分别为:

对于 $[\text{Cu}(\text{samcn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$: $J = -1.77 \text{cm}^{-1}$, $g = 2.11$, $N\alpha = 300 \times 10^{-6} \text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$, $F = 6.6 \times 10^{-3}$

对于 $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$: $J = -1.74 \text{cm}^{-1}$, $g = 2.18$, $N\alpha = 300 \times 10^{-6} \text{c} \cdot \text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$, $F = 4.9 \times 10^{-4}$

与温度无关的顺磁性($N\alpha$)的取值与文献报道结果相符^[22]。 $J < 0$, 表明: 在双核配合物中, 金属离子间为反铁磁自旋磁交换作用, J 值很小, 表明这种作用很弱。

为了解释这种磁交换作用的机理, 最近 Kahn^[9,23] 已提出用近似分子轨道模型来说明交换积分 J 的符号和大小。在此模型中, 交换积分的二倍($2J$)可视为负值的反铁磁贡献 J_{AF} 和正值的铁磁贡献 J_{F} 之和, 即 $2J = J_{\text{AF}} + J_{\text{F}}$ 。模型假设 J_{F} 比 J_{AF} 小得多, 所以只要 $J_{\text{AF}} \neq 0$, 体系即为反铁磁交换作用, 对于 Cu(II) - Ni(II) 配合物, 用近似方法可推出^[22]:

$$J_{\text{AF}} = -S(\Lambda^2 - \delta^2)^{1/2} \quad (2)$$

式中 S 是具有相同位阻对称性的两个磁轨道间的重迭积分, δ 是磁轨道之间的能差, Λ 是两个磁轨道形成两个分子轨道之间的能差。如将本文合成的配合物近似视为 C_{2v} 对称性并按图1选取坐标系, 则 Cu(II) 的单电子占据 d_{xy} 轨道, 属 b_1 对称性, Ni(II) 的二个单电子分别占据 d_{xy} 和 d_{z^2} 轨道属 b_1 和 a_1 对称性, 由于 $\langle b_1(\text{Cu}) | b_1(\text{Ni}) \rangle \neq 0$, 故 Cu(II) 与 Ni(II) 之间将产生反铁磁相互作用。但因为 (1) Cu(II) 和 Ni(II) 的 d 轨道的能差(δ)较大; (2) Ni(II) 离子的未成对电子还占据与 $b_1(\text{Cu})$ 正交的 a_1 轨道上, 由此产生的 J_{F} 对实验交换积分的数值有一定贡

献, 所以本体系有弱的反铁磁相互作用. 此外, 通过 J 值的比较可以看出, 本体系比 $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{bpy})_2](J = -14\text{cm}^{-1})$ 和 $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{phen})_2](J = -13\text{cm}^{-1})$ 有更弱的反铁磁相互作用, 其原因可能是硝基取代基的引入降低了两金属离子所处平面的共面性, 因而减少了磁轨道间的重叠积分^[10]. 再有, $-\text{NO}_2$ 的吸电子作用会改变体系各原子间的键级数, 这可能也会影响体系中的反铁磁相互作用, 其影响程度尚需作进一步研究.

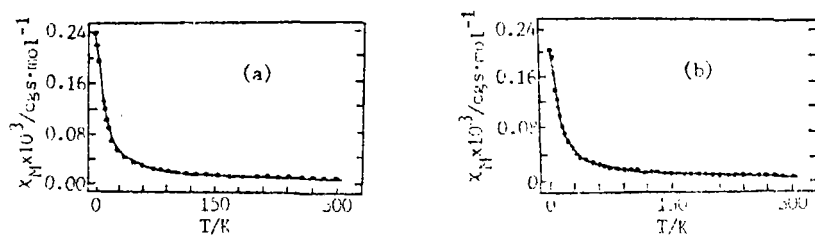


图3 配合物的变温磁化率

Fig.3 Variable-temperature magnetic susceptibility of complexes

(a) $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$;

(b) $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$

(The curve is drawn based on eqn.(1) with the magnetic parameters given in the text.)

参 考 文 献

- [1] Willett, R.D., Gatteschi, E., Kahn, O. (Eds.), *Magnet-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, D. Reidel Publishing Co., 1985.
- [2] Liao, D.Z., Zhong, J.H., Okawa, H., Kida, S., *Inorg. Chem. Acta*, **118**, 21 (1986).
- [3] Ojima, H., *Nippon Kagaku Kaishi*, **88**, 329 (1967).
- [4] Ojima, H., Yamada, K., *Bull. Aichi. Univ. Educ.*, **3**, 19 (1967).
- [5] Harris, C.M., Sinn, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2723 (1968).
- [6] Nelson, S.M., Rodgers, J., *J. Chem. Soc. A*, 272 (1968).
- [7] Sinn, E., *Coordin. Chem. Rev.*, **5**, 313 (1970).
- [8] Kahn, O., Chariot, M.F., *Nouv. J. Chim.*, **4**, 567 (1980).
- [9] Kahn, O., Tola, P., Coudanne, H., *Chem. Phys.*, **42**, 355 (1979).
- [10] Tinti, F., Verdaguer, M., Kahn, O., Savariault, J.M., *Inorg. Chem.*, **26**, 2386 (1987).

SYNTHESIS AND MAGNETISM OF COPPER(II)-NICKEL(II) COMPLEXES WITH SALCYLAMIDATOCUPRATE(II) AND 5-NITRO-1,10-PHENANTHROLINE

Liao Daizheng Zhao Qianhua Wang Genglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

New binuclear complexes, $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$ were synthesized, samen^{4-} , sampn^{4-} and $\text{NO}_2\text{-phen}$ denote N,N' -ethylenedisalicylamidate anion, N,N' -1,2-propanedisalicylamidate anion and 5-nitro-1,10-phenanthroline respectively. Based on IR, elemental analyses and electronic spectra the complexes are proposed to have phenoxo-bridged structure and to consist of a Cu(II) in a planar environment and Ni(II) in a distorted octahedron. The complexes have been characterized with variable temperature magnetic susceptibility (4–300K) and the data were the best fit to a susceptibility equation derived from spin Hamilton, $\hat{H} = 2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. The exchange integral, J , was found to be -1.77cm^{-1} for $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$ and -1.74cm^{-1} for $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{NO}_2\text{-phen})_2]$, indicating that a extremely weak antiferromagnetic spin-exchange interaction operates between the metal ions.

Keywords: binuclear complex copper(II)-nickel(II) magnetism