吡唑-3,5-二(N-烷基甲酰胺)类配体的双核铜配合物的合成和结构

傅德刚 王国雄 曾 成
(南京大学,配位化学研究所,南京 210008)

合成了吡唑-3,5-二(N-烷基甲酰胺)(LH_3)的一系列配合物: $(LH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $L_2Cu_2Na_2 \cdot nH_2O$. 得到了$(PEAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 的单晶结构. ($PEAH_3$ 代表吡唑-3,5-二(N-乙基甲酰胺)). 从元素分析及红外光谱讨论了不同 pH 时配合物的配位形式. 配合物的 ESR 谱表明了分子内两个 Cu 原子间有自旋交换作用.

关键词: 吡唑 酰胺 双核铜配合物 自旋交换

引 言

酰胺类配体中的酰胺基团可以提供两类配位原子: 酰胺氧和酰胺氮. 因而可以形成酰胺氧和酰胺氮两种配位形式的配合物. 一般说来, 去质子的酰胺基团大多形成酰胺氧配位[1]. 中性 (即未去质子) 的酰胺基团其配位形式则不十分明确. 一些作者认为中性的酰胺基团几乎总是通过酰胺氧可逆地配位[2], 但是通过酰胺氮配位的中性酰胺配合物也有报道[3].

在多核配合物中, 对酰胺类配体两种形式配合物的研究并不多见. 本文报道了具有图 1 结构的一系列配体, 并分别在强碱性和中性条件下得到了它们的双核铜配合物, 对它们的配位形式也进行了讨论.

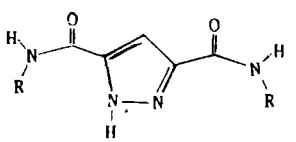

图 1 配体结构示意图

Fig.1 Molecular structure of ligand

实 验 部 分

一.配体制备: 配体用吡唑-3,5-二甲酸二甲酯[4]与相应的胺在水溶液中在 80℃ 反应 2 小时制得. 不同 R 基团的配体用下列符号表示:

R = $-CH_3$, $PMAH_3$; R = $-CH_2CH_3$, $PEAH_3$
= $-(CH_2)_2CH_3$, $PPAH_3$; = $-(CH_2)_3CH_3$, $PBAH_3$
= $-(CH_2)_4CH_3$, $PAAH_3$; = $-(CH_2)_6CH_3$, $PHAH_3$

本文于1990年10月19日收到.
国家自然科学基金资助项目.

各种配体的元素分析值与计算值相符．配体的红外谱中 1730cm^{-1}，1710cm^{-1} 处酯的特征振动峰消失，而出现 amide Ⅰ (1650，1630cm^{-1})，amide Ⅱ(1550cm^{-1})，amide Ⅲ(1320cm^{-1})及 amide Ⅴ(615cm^{-1})等仲酰胺的特征吸收峰[5]．证实胺基已取代了甲氧基生成了相应的酰胺。

二.配合物制备:

(A) 中性条件下配合物的合成：将 0.1mol／l 的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 或 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 的 95%乙醇溶液与配体的 95%乙醇溶液以等摩尔比混合，60℃加热 1 小时．浓缩、冷却放置，即慢慢析出兰色固体．

(B)强碱性条件下配合物的合成：取 2mmol 配体溶于 10ml 95%乙醇，加入 0.1mol／l Cu^{2+} 水溶液 20ml，搅拌下滴加 0.1mol／l 的 NaOH 溶液至反应液变成红色．加热浓缩，即有红色粉末析出，加酸时，溶液颜色由红变兰，再加碱，又从兰变红，这表明配位反应是可逆的。

三.配合物的元素分析在 P-E240 元素分析仪上进行，红外在 FT-5DX 红外光谱仪上测定，单晶结构在 NICOLET R3M／E 四圆衍射仪上测定，粉末 ESR 谱在 ER200-D-SRC10／12 型顺磁共振仪上测得。

结　果　和　讨　论

配合物的元素分析值及主要红外吸收谱分别见表 1，表 2。图 2 示出两个配合物的红外光谱。

表 1　配合物的元素分析

Table 1　Elemental Analysis of Complexes

synthesis condition	coord. compds	C%		H%		N%	
		exp.value	calc.value	exp.value	calc.value	exp.value	calc.value
neutral solution	$(PMAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	27.07	26.62	2.84	3.17	22.32	22.19
	$(PEAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	32.10	31.44	3.97	4.08	20.81	20.38
	$(PPAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	35.84	35.53	4.66	4.85	18.31	18.84
	$(PBAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	39.35	39.05	5.35	5.51	17.69	17.52
	$(PAAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	41.93	42.10	5.71	6.08	16.46	16.37
	$(PHAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	47.77	47.16	6.58	7.03	13.94	14.48
high pH solution	$(PMA)_2Cu_2 \cdot Na_2 \cdot 2H_2O$	29.50	29.63	2.87	3.17	14.74	14.83
	$(PAA)_2Cu_2 \cdot Na_2$	47.81	47.68	6.19	6.09	14.74	14.83
	$(PHA)_2Cu_2 \cdot Na_2 \cdot H_2O$	51.63	51.52	7.25	7.23	12.23	12.65

表 2　配合物的主要红外吸收 (cm^{-1})

Table 2　Major Infrared Bands of Complexes (cm^{-1})

	$(PEAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$(PAAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$(PHAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$(PAA)_2Cu_2 \cdot Na_2$	$(PHA)_2Cu_2 \cdot Na_2 \cdot H_2O$
ν_{N-H}	3270	3250 3150	3275	–	–
amide Ⅰ ($\nu_{C=O}$)	1631	1625	1625	1637	1637
pyrazole ring stretches	1569	1565	1569	1575 1410	1565 1410
NO_3^-	1388	1388	1388	–	–
ν_{C-N}	1350	–	–	1346	1345
amide Ⅲ	1315	1319	1325	–	–
C-H out of plane	843 763	762	763	770	875 765
amide Ⅴ	625	619	619	638	620

我们合成的配体是三质子体系，一个是吡唑 N 上的 H，两个是酰胺 N 上的 H．从配合物的元素分析值来看，中性条件下合成的配合物已有一个 H 离去，而其红外仍然具有仲酰胺的特征吸收，可见离去的是吡唑 N 上的 H，酰胺 N 上的两个 H 并没有离去，酰胺仍然是中性结构．从以上结果还看不出这些中性酰胺配合物的配位形式．我们用 95%乙醇重结晶得到了配合物 $(PEAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 的单晶，用 X-ray 衍射方法测定了其结构，见图 2．

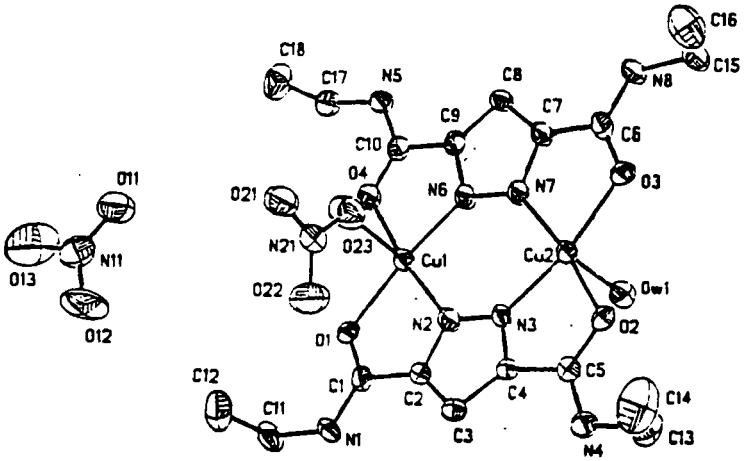

图 2　配合物 $(PEAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 的分子结构

Fig.2 Molecular structure of $(PEAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$

从图 2 可见，中性条件下合成的这个配合物是以酰胺氧进行配位的．

强碱性条件下合成的配合物，其元素分析表明配体的三个 H 已全部离去．另外，比较强碱性条件下合成的配合物与中性条件下合成的配合物的红外谱（图 3）发现有以下几点：

(1) 强碱性条件下合成的配合物，3300 cm^{-1} 处的 ν_{N-H} 消失了，进一步证实酰胺氮上的 H 已经离去．

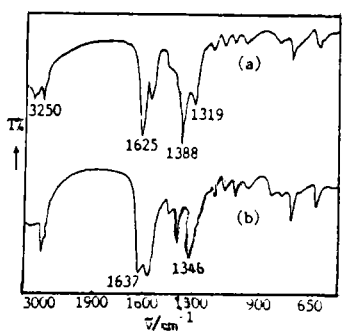

图 3　配合物的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of complexes

(a) $(PAAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$

(b) $(PAA)_2Cu_2Na_2$

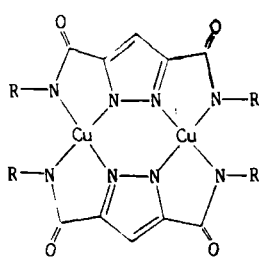

图 4　强碱性条件下合成的配合物结构

Fig.4 Molecular structure of the complex prepared in high pH condition

(2)强碱性条件下合成的配合物在 1310cm^{-1} 处的 amideⅢ振动峰消失了，而在 1345cm^{-1}

处的 ν_{C-N} 振动峰强度明显增强。这也与酰胺 N 上的 H 离去一致[5]。因为酰胺 N 上的 H 离去后，ν_{C-N} 与 δ_{N-H} 的偶合就不存在，因而 1345cm^{-1} 处的碳氮振动吸收强度增加，在有 H 的情况下，ν_{C-N} 与 δ_{N-H} 的偶合会使 1345cm^{-1} 的峰减弱甚至消失并出现 amideⅢ带 (1310cm^{-1})。离子型的硝酸根在 1388cm^{-1} 处有个强峰，而单啮配位的硝酸根则将向两边分裂成约 110cm^{-1} 间隔的双峰[6]，但此时已被 amideⅢ的谱峰所掩盖，不易分辨出了。在同一条件下合成的各种配合物，它们的红外谱极其相似，故可推测它们具有相似的分子结构。

由以上结果可推测，在强碱性条件下，配体的酰胺基团已失去质子，因此这时合成的配合物可能是图 4 所示的结构，即酰胺氮配位。

我们在不同 pH 条件下得到的酰胺两种形式的配合物都具有双核结构。图 5 示出这两类配合物的粉末 ESR 谱图。配合物的 ESR 谱图上，半场处都有一个明显的 $\Delta m_s = \pm 2$ 的跃迁，这是三态 ($S=1$)体系的谱线特征[7]。说明配合物中两个 Cu 的未成对电子之间存在着自旋交换作用，这将使其磁性不同于单核铜的顺磁性的简单加和。对配合物磁性质的详细研究将另文发表。

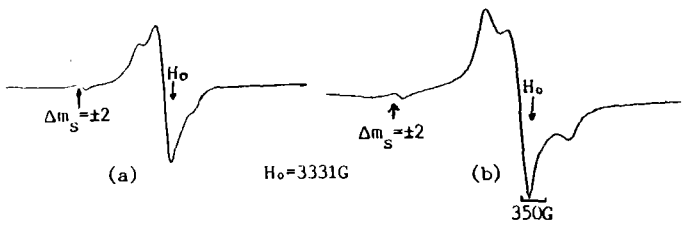

图 5　配合物的粉末 ESR 谱

Fig.5 Powder ESR spectra of complexes(110K, X-band)

(a) $(PAAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$,

(b) $(PPA)_2Cu_2Na_2$

参 考 文 献

[1] Siegel, H., Martin, R.B., *Chem. Rev.*, **82**, 385(1982).

[2] Nonoyama, M. et al., *Inorg. Chem. Acta*, **10**, 59(1974).

[3] Cooper, J.C., Wong,L.F., Wargerrum, D.W., *Inorg. Chem.*, **17**, 261(1978).

[4] Scherek, T.G., Downes, J.M., Bosnich, B. et al., *Inorg. Chem.*, **24**, 2336(1985).

[5] Bellamy, L.J., The Infrared and Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall Ltd., pp.231, (1975).

[6] Curtis, N.F., Curtis, Y.M., *Inorg. Chem.*,**4**, 804(1965).

[7] Wertz, J.Z., Bolton, J.R., Electron Spin Resonance-Elementary Theory and Practical Applications, McGraw-Hill, New York, pp.242(1972).

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF DICOPPER COMPLEXES OF PYRAZOLE-3,5-BIS(N-ALKYLCARBOXYAMIDE)

Fu Degang Wang Guoxiong Zeng Cheng

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing*210008)

We have synthesized a number of new complexes $(LH_3)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $L_2Cu_2Na_2 \cdot nH_2O$, where LH_3 = Pyrazole-3,5-bis(N-alkylcarboxyamide). From elemental analysis data and IR spectra, we suggest the formation of neutral amide complexes in neutral solution and the deprotonated amide complexes in high pH solution. The crystal structure of $(PEAH_2)_2Cu_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, where $PEAH_3$ = Pyrazole-3,5-bis(N-ethylcarboxyamide), was obtained by X-ray single crystal analysis. The ESR spectra of complexes show that there are spin-exchange interaction between two copper atoms in the molecules.

Keywords: **pyrazole** **carboxyamide** **dinuclear copper complex** **spin-exchange**