

咪唑桥联 Cu-Co 交替异多核和 长链配合物的合成、表征和 ESR 研究

陈 东 徐 兵 唐雯霞

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

三种咪唑桥 Cu-Co 交替异三核、二种 Cu-Co 交替长链配合物已经合成, 反射光谱研究确证配合物中咪唑桥的存在。ESR 研究阐明了配合物中 Cu^{2+} 与配体间的成键性质。

关键词: 铜 钴配合物 咪唑桥 ESR 谱

当前一维长链的配合物的合成、结构和功能研究受到重视^[1,2]。已知不少长链配合物是一维导体。如具有一维簇链结构的 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、具有长链及层堆结构的部分氧化酞菁和卟啉在室温和低温有高导电性, 其中 NiPcIx (Pc-酞菁) 单晶的室温导电性高达 $5 \times 10^3 \text{Scm}^{-1}$ ^[3]。因此探索长链配合物的形成规律, 结构和功能的关系的研究有重要意义。在已合成的长链配合物中, 以同多核长链化合物最为多见, 金属交替异多核长链配合物很少见。本文报道咪唑桥联 Cu-Co 交替新型异多核和长链配合物的合成、表征和 ESR 研究。讨论了所得配合物中 Cu^{2+} 周围的配位构型、桥的存在及 Cu-配体间成键性质。

实 验

试剂和仪器: 所用试剂均为化学纯和分析纯。二乙烯三胺 (dien) 使用前经减压蒸馏提纯, 二甲基乙酰胺 (DMA) 用硫酸钙先干燥, 再减压蒸馏。配合物的元素分析、摩尔电导、反射光谱及 ESR 谱均用同于前文^[4]的仪器和方法测定。

配合物的合成: *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{imH})_2](\text{NO}_3)_3$ (1): 将 5.28g(22.6mmol)的 *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ^[5] 和三倍摩尔数的硝酸银混合, 并加到 25ml 二甲亚砜中, 避光、60℃ 搅拌 40 分钟。过滤, 滤液中加入 17.4g (280mmol) 咪唑, 加热 50-60 分钟, 冷却到室温, 将溶液滴加到 500ml 异丁醇中, 过滤得沉淀, 用乙醇、乙醚各洗二次。再溶于 30ml 水, 滤去不溶物, 滤液中加入 5ml 浓硝酸, 静置后有黄色晶体析出。晶体溶于水重结晶, 产物 3.6g。 $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_{11}\text{O}_9\text{Co}$ (计算值: C, 15.42; H, 4.71; N, 32.48; Co, 13.13。实验值: C, 15.40; H, 4.76; N, 32.97; Co, 13.01)。

$[\text{dienCu}(\text{H}_2\text{O})\text{imCo}(\text{NH}_3)_4\text{im}(\text{H}_2\text{O})\text{Cudien}](\text{NO}_3)_5$ (2): 将 *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{imH})_2](\text{NO}_3)_3$ 0.877g(1.95mmol)溶于 4ml 水中, 滴加 $1.0 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 3.91ml(3.91mmol), 然后将此溶液加到含有 $[\text{Cu}(\text{dien})\text{Cl}]\text{Cl}$ 1.07g(4.4mmol)的 4ml 水溶液中, 过滤, 滤液中加入 0.5ml 饱和硝酸钠溶液, 浓缩得到紫黑色晶体。用无水乙醇、无水乙醚洗涤, 自然干燥, 得产物

0.41g. $C_{14}H_{49}N_{19}O_{17}Cu_2Co$ (计算值: C, 17.87; H, 5.11; N, 28.40; Cu, 13.52; Co, 6.26. 实验值: C, 17.75; H, 5.11; N, 28.89; Cu, 13.8; Co, 6.30).

$[idaCuimCo(NH_3)_4imCuida]NO_3 \cdot 5H_2O(3)$: 将 0.2g (0.44mmol) 的 $cis-[Co(NH_3)_4(imH)_2](NO_3)_3$ 溶于 2ml 水, 搅拌下滴加 $1.0mol \cdot l^{-1}$ 氢氧化钠溶液 0.88ml(0.88mmol), 搅拌下再将此溶液滴加到 0.20g (0.94mmol) 的 $[Cu(ida) \cdot H_2O]$ 的悬浮液中($ida = HN(CH_2COO^-)_2$), 至溶液澄清后, 过滤. 滤液中加入 0.5ml 饱和 $NaNO_3$ 溶液, 真空干燥器中浓缩, 析出绿色晶体. 用无水乙醇, 乙醚洗涤. 室温空气中干燥. 得产物 0.1g. $C_{14}H_{38}N_{11}O_{16}Cu_2Co$ (计算值: C, 20.94; H, 4.74; N, 19.19; Cu, 15.83; Co, 7.34. 实测值: C, 20.36; H, 4.36; N, 18.86; Cu, 15.40; Co, 7.06.)

$[idaCuimCo(en)_2imCuida](ClO_4) \cdot 2H_2O(4)$: 将 0.2g(0.35mmol) $trans-[Co(en)_2(imH)_2](ClO_4)_3$ ⁽⁴⁾ 溶于 2ml 水中, 搅拌下再滴加 $1.0mol \cdot l^{-1}$ 氢氧化钠溶液 0.7ml(0.7mmol), 另将 0.2g (0.94mmol) $[CuidaH_2O]$ 悬浮于 1ml 溶液中, 再将前一溶液在搅拌下滴入悬浮液中, 搅拌溶液到澄清, 过滤, 滤液在真空干燥器中浓缩到 1ml, 加入 20ml 乙醇, 得沉淀, 再溶于 1ml 水中, 用乙醇重复沉淀三次. 最后沉淀经乙醇、乙醚洗涤. 干燥, 得浅蓝色粉末状微晶 0.16g. $C_{18}H_{36}N_{11}O_{13}Cu_2Co$ (计算值: C, 25.76; H, 4.29; N, 17.70; Cu, 15.17; Co, 7.03. 实测值: C, 25.54; H, 4.04; N, 17.19; Cu, 14.60; Co, 7.01).

$[-dienCuimCo(NH_3)_4im-]_n(NO_3)_{3n} \cdot nH_2O(5)$: 将 $cis-[Co(NH_3)_4(imH)_2]NO_3$ 0.284g (0.63mmol)溶于 2ml 水中, 搅拌下滴加 $1.0mol \cdot l^{-1}$ 氢氧化钠溶液 1.26ml, 然后将此混合液滴加到含有 0.16g (0.67mmol) $[Cu(dien)Cl]Cl$ 的溶液中, 此时溶液 $pH=10$, 体积 4–5ml. 浓缩后得暗绿色针状晶体, 用乙醇、乙醚洗涤后干燥到重量不变, 得产物 0.14g. $C_{10}H_{33}N_{14}O_{10}CuCo$ (计算值: C, 23.95; H, 5.56; N, 27.94; Cu, 9.09; Co, 8.40. 实测值: C, 23.86; H, 5.32; N, 28.06; Cu, 9.03; Co, 8.05).

$[-dienCuimCo(en)_2im-]_n(NO_3)_{3n} \cdot 2nH_2O(6)$: 将 $trans-[Co(en)_2(imH)_2](NO_3)_3$ 0.20g (0.40mmol)溶于 1ml 水, 滴加等摩尔数的 $NaOH$ 溶液, 将混合液滴加到含有 0.098g 的 $[Cu(dien)Cl]$ 的溶液中, 总体积 3ml 左右, 浓缩得暗绿色针状晶体. 用醇、醚洗, 得产物 0.11g. $C_{12}H_{31}N_{12}O_{11}CuCo$ (计算值: C, 19.02; H, 5.23; N, 31.06; Cu, 10.07; Co, 9.34. 实测值: C, 18.62; H, 5.30; N, 30.67; Cu, 9.74; Co, 9.06.)

结果和讨论

配合物组成和光谱: 配合物的元素分析结果与计算值相符. 25℃水中测得的配合物摩尔电导表明, 含 dien 的三核配合物 (2) 为 1:5 型电介质, 含 ida 的二核三核配合物为 1:1 型电解质, 而二种含 $-Cu-im-Co-im-$ 交替长链的配合物为 1:3 型电解质 (见表 1). 结果均与分子式相符.

表 1 还列出了配合物的反射光谱中的 λ_{max} 值. 配合物 1–3,5 在 470nm 左右的 λ_{max} 是 C_{4v} 对称性下 $Co^{3+} {}^1A_1 \rightarrow ({}^1E^a, {}^1A_2)$ 的 $d-d$ 跃迁峰⁽⁶⁾. 由于配体 dien, ida, en, imH 在 420–850nm 范围内都无吸收峰, $im^- \rightarrow Cu^{2+}$ 的电荷转移峰也低于 420nm⁽⁷⁾, 因此配合物 4, 6 光谱中在 470–500nm 出现的峰均属 Co^{3+} 的 $d-d$ 跃迁峰, 在配合物 2–6 光谱中 590–718nm 的 λ_{max} 归属为 Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁峰.

已知, Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁和配原子的性质和周围的配位环境有关. 文献⁽⁸⁾报道了当

Cu^{2+} 和 NH_3 逐个增加配位时, Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁向高能方向变化。但进一步和第五个 NH_3 配位时, $d-d$ 跃迁峰又往低能方向移动^[9]。其原因是: 由 CuN_1 逐步配位成 CuN_4 时, 配位场强增大^[8], 而当进一步与 NH_3 配位形成 CuN_5 时, 构型由平面正方形向四方锥或三角双锥转变, 导致 $d-d$ 跃迁能量相应变化^[8]。由表 1 可见, 配合物 3, 4 反射光谱中 Cu^{2+} $d-d$ 跃迁峰在 710nm (14KK) 左右, 与配合物 9 的 λ_{max} 748nm (13.4KK) 相比, 其 $d-d$ 跃迁能高于后者, 表明配合物 3, 4 中 Cu^{2+} 已与咪唑桥配位, 其配位氮原子数已由配合物 9 中 N_1 变为 N_2 。配合物 2 中 Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁为 590nm (17.0KK) 和具有平面四方构型的 CuN_4 的 λ_{max} 值相近 (18–20KK)^[9], 说明配合物 2 中 CuN_4 是具有近似的平面四方构型 (忽略弱配位的水分子), Cu 已与咪唑桥的 N 原子配位, 形成了 Cu-im-Co-im-Cu 三核结构。此种结论已被配合物 2 的单晶结构分析结果所证实^[10]。配合物 5, 6 光谱中 Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁峰在 640nm (15.7KK) 左右。比平面四方构型的 Cu^{2+} (配合物 2) 的相应值相比, 已移向低能方向, 并与 CuN_5 型配合物 λ_{max} 14.7KK^[8] 相近, 表明配合物 5, 6 中 Cu^{2+} 已进一步与另一个 im^- 的 N 原子配合, 形成 $\text{-im-Cu (dien) im-Co-}$ 结构, 其中 Cu 和五个 N 原子配位。上述结构已被配合物 5 的单晶结构分析结果所证实^[10]。

表 1 配合物的摩尔电导和反射光谱 λ_{max} Table 1 Molar Conductivity and λ_{max} in Reflectance Spectra of Complexes

compound	molar conductivity	type of compound	λ_{max} nm(KK)	number of N atoms coordination to Cu^{2+}
1	313	1:3	471(21.3)	
2	800	1:5	496(20.2), 590(17.0)	N_4
3	125	1:1	472(21.3), 718(13.9)	N_2
4	111	1:1	480(20.9), 701(14.3)	N_2
5	305	1:3	480(20.9), 649(15.5)	N_5
6	348	1:3	481(20.9), 640(15.7)	N_5
7*			469(21.3)	
8*			660(15.2)	N_3
9*			748(13.4)	N_1

* 7-*cis*[Co(en)₂(imH)₂](ClO₄)₃, 8-[Cu(dien)Cl]Cl, 9-[Cu(ida)H₂O]

配合物的 ESR 谱及成键性质: 配合物 2 的室温、低温时溶液 ESR 谱列于图 1。由图可见, 配合物分子中二个 Cu^{2+} 间有一定交换作用 (其他四个配合物亦有类似谱线, 但作用较弱)。经变温磁化率研究, 通过 -im-Co-im 桥的双铜间反铁磁性交换作用很弱, $J = -0.74\text{cm}^{-1}$ ^[10], 因此在求这些配合物的 g_{\parallel} , A_{\parallel} 时可忽略其间作用。从配合物的室温 ESR 谱得 g_{iso} 和 A_{iso} , 从低温 (110K) ESR 谱得 g_{\parallel} 和 A_{\parallel} 。根据 $g_{\text{iso}} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) / 3$ 和 $A_{\text{iso}} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) / 3$ ^[11] 求出配合物 g_{\perp} 和 A_{\perp} 值, 所得结果列于表 2。表 2 所列各配合物的 $g_{\parallel} > g_{\perp}$, 表明配合物中 Cu^{2+} 的未成对电子在 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。配合物 A_{\parallel} 值均大于 Cu、Zn-SOD 酶中相应值 ($A_{\parallel} = 137 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$)^[12], 这可能与 Cu、Zn-SOD 中 Cu^{2+} 的构型有一定斜方畸变, 而本文所报道配合物在溶液中无此种畸变有关。

按照 Kivelson 和 Neiman 的方法^[13], 把配合物近似地按 D_{4h} 对称性处理, 求得配合物的键参数, 结果列于表 3。

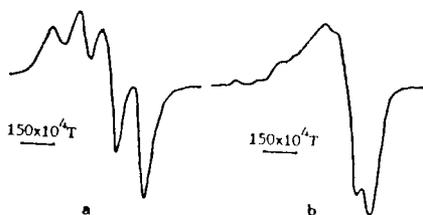


图 1 [dienCu(H₂O)imCo(NH₃)₄im(H₂O)Cu(dien)](NO₃)₅ 的 ESR 谱(X 波段, 水作溶剂)
Fig.1 ESR spectra of [dienCu(H₂O)imCo(NH₃)₄im(H₂O)Cu(dien)](NO₃)₅(X wave range, water)
a. room temperature b. 110K

表 2 配合物的自旋哈密顿参数

Table 2 Spin Hamiltonian Parameters of g_{\parallel} , g_{\perp} and A_{\parallel} , A_{\perp} Value of Compounds

compound	solvent	g_{iso}	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{iso} \times 10^4 \text{cm}^{-1}$	$A_{\parallel} \times 10^4 \text{cm}^{-1}$	$A_{\perp} \times 10^4 \text{cm}^{-1}$
2	H ₂ O	2.090	2.210	2.030	85.9	194.9	31.4
3	H ₂ O	2.142	2.246	2.080	53.2	155.9	7.8
5	DMA	2.085	2.210	2.023	88.3	194.9	35.1
6	DMA	2.074	2.227	1.998	88.3	179.3	42.9

表 3 配合物的键参数

Table 3 Bonding Parameters of Compounds

compound	α^2	α_1^2	β_1^2	ΔE_{xy}
2	0.80	0.29	0.85	16762
3	0.76	0.33	0.91	19774

计算中取 $P = -0.036 \text{cm}^{-1}$, $S = 0.093$, $\lambda_0 = -828 \text{cm}^{-1}$, $\rho = \lambda_0 \alpha \beta_I - \Delta E_{xy}$, ΔE_{xy} 取配合物中 Cu^{2+} 的 $d-d$ 跃迁值。由表 3 可见, 配合物 2, 3 的 α^2 值相近, 配合物 2 的值比 3 的值略高, 表明二配合物中 Cu 原子和配原子间 σ 键的共价性相近, Cu 和 N_4 原子间 σ 键共价性略低于 Cu-N₂(O) 原子间相应键的共价性, 但二者均处于纯共价键 ($\alpha^2 = 0.5$) 和纯离子键 ($\alpha^2 = 1$) 之间。 β_1^2 值反映配合物中 π 键的共价性, 并与稳定性有关。 β_1^2 值越小, 配合物越稳定。比较表 3 中配合物的 β_1^2 值可看出, 配合物 2 的 β_1^2 值明显小于配合物 3 的值, 表明配合物 2 在溶液中较配合物 3 稳定。

参 考 文 献

- [1] Ter Maar, L.W., Hatfield, W.E., Ent. Conf. on Physics and Chemistry of Dimensional Synthetic Metals (Italy), 82(1984).
- [2] Федоров, В.Е., Тубин, С. П. *Ж. Всес. Хим. Общ. им. Д. И. Менделеева*, 32(1), 31(1987).
- [3] Жуховицкий, В. Б., Худекель, М. Л., Дюмаев, К.М., *Усп. Хим.*, 54, 239(1985).
- [4] 陈 东、唐雯霞、戴安邦, 化学学报, 48, 547(1990).
- [5] 日本化学会编, 曹惠民译. 无机化学合成手册, 3, 239, 科学出版社(1988).
- [6] Hoq, M.F., Shepherd, R.E., *Inorg. Chem.*, 23, 1851(1984).
- [7] Pantoliano, M.W., Valentine, J.S., Nafie, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6310(1982).
- [8] Hathway, B.J., Billing, D.E., *Coord. Chem. Rev.*, 5, 1(1970).
- [9] Hathway, B.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1196(1972).
- [10] 陈 东, 南京大学博士论文, (1988).
- [11] Barbucci, R., Paoletti, P., Campbell, M.J.M., *Inorg. Chim. Acta*, 10, 69(1974).
- [12] Valentine, J. S., *J. Chem. Educ.*, 62, 990(1985).
- [13] Kivelson, D., Neiman, D., *J. Chem. Phys.*, 35, 149(1961).

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ESR STUDY
OF IMIDAZOLATE BRIDGED Cu-Co ALTERNATE
HETEROPOLYNUCLEAR AND LONG CHAIN COMPLEXES**

Chen Dong Xu Bing Tang Wenxia

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Three imidazolate bridged Cu-Co alternate heterotrinnuclear complexes and two imidazolate bridged Cu-Co alternate long chain complexes were synthesized. By the study of reflectance spectroscopy, it is proved that there exist imidazolate bridges in the all complexes. From the ESR spectra of the complexes, the bond parameters of Cu²⁺ were calculated and nature of the bond discussed.

Keywords: copper cobalt complex imidazolate bridge ESR spectra