

N-氧化吡啶-2-甲醛缩二胍合铜 配合物的合成、表征及磁性

王伯康 张世华 孙 东 刘永江 曾 成

(南京大学化学系, 南京 210008)

合成了 N-氧化吡啶-2-甲醛缩二胍合铜的新型配合物, 通过元素分析、红外光谱、电导、热重测定, 对配合物进行了表征, 并测定了配合物的变温磁化率, 表明双核配合物中铜离子间存在反铁磁性交换作用。

关键词: N-氧化吡啶甲醛 磁化率 铜配合物

自六十年代以来, 人们对 N-氧化吡啶及其衍生物作了大量的研究^[1-3]。由于这类化合物中与吡啶氮相连的氧具有特殊的配位能力, 它可以与过渡金属配位形成配合物, 这类配合物具有特殊的功能性质, 其中有的配合物具有不同寻常的催化活性与选择性^[4], 有的配合物具有抗病毒和杀菌作用^[5]。N-氧化吡啶中的氧可作为桥基与金属离子形成双核或多核配合物, 用于磁交换作用的研究^[6]。因此, 开展对这类配合物的研究在理论上和实际应用上都有重要的意义。

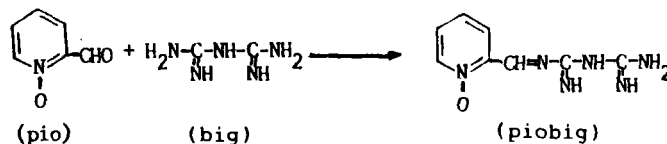
N-氧化吡啶及其衍生物的研究虽比较深入, 但 N-氧化吡啶甲醛缩二胍配合物的研究未见文献报道。本文中合成了以 N-氧化吡啶-2-甲醛缩二胍与 CuX_2 ($\text{X}: \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$) 形成的新型配合物, 通过元素分析、红外光谱、电导、热重测定, 对这类配合物进行表征, 推出了它们的可能构型。并测定了配合物的变温磁化率, 表明配合物是双核构型, 铜离子间存在着反铁磁性交换作用。

实 验 部 分

一. 试剂

α -甲基吡啶、二胍二胺、氯化铵、氯化铜、溴化铜、硝酸铜均为化学纯; 所用溶剂为分析纯; N-氧化吡啶-2-甲醛按文献[7,8]合成, 为白色针状晶体, 熔点为 92°C ; 缩二胍按文献[9]合成, 为白色晶体, 熔点为 134°C 。

二. 配体的合成



称取 1.0g(10mmol)缩二胍(big)和等摩尔的 N-氧化吡啶-2-甲醛(pio)分别溶于 25ml 无水乙醇中, 然后混合两溶液并回流 1 小时, 冷却到室温后再静置 2 小时, 有晶体析出, 过滤晶体并用无水乙醇洗涤数次, 干燥后产物为乳白色晶体, 即为配体 N-氧化吡啶-2-甲醛缩二胍(piobig), 元素分析 (计算值): C 45.46(45.27), H 4.84(4.98), N 41.98(41.79)。

三.配合物的合成

称取 1.0g(5mmol)piobig 和等摩尔的 $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X: Cl^- , Br^- , NO_3^-) 分别溶于 30ml 热的无水乙醇中, 冷却后, 混合两溶液, 加热搅拌, 回流 1 小时, 冷却到室温过滤得固体产物, 并用无水乙醇洗涤数次, 产物经真空干燥。

四.测试方法

元素分析用 Perkin Elmer 240C 元素分析仪, Cu 含量用 EDTA 容量法, 红外光谱用 IR-440 型红外光谱仪 (KBr 压片), 热分析用 LCT-1 型微量热分析仪, 电导用 DDS-11A 型电导仪 (在 20°C , $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMF 溶液中测定), 室温磁化率用 CTP-F82 法拉第磁天平, 变温磁化率用 CAHN2000 型磁天平。

结 果 与 讨 论

一.配合物的组成分析

配合物的元素分析结果及 Cu 离子含量列于表 1。配合物 A、B、C 分别代表与 CuCl_2 、 CuBr_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 反应的产物。由表 1 数据表明, piobig 与 $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X 为 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^-) 反应形成组成为 $\text{Cu}_2(\text{piobig})_2\text{X}_4\text{H}_2\text{O}$ 的配合物。

表 1 元素分析结果

Table 1 Results of Elemental Analysis				
complexes	C%	H%	N%	Cu%
A	27.84	2.48	23.50	18.16
	(27.54)	(2.89)	(23.86)	(18.23)
B	21.60	2.56	19.70	14.12
	(21.44)	(2.07)	(19.21)	(14.53)
C	23.67	2.66	27.37	15.80
	(23.90)	(2.51)	(27.90)	(15.82)

二.电导和热重分析

配合物的摩尔电导 Λ_M 及热重数据列于表 2。由 Λ_M 值表明, $\text{Cu}_2(\text{piobig})_2\text{X}_4\text{H}_2\text{O}$ 都为 1:2 型配合物^[10], 这说明配合物有 2 个 X 参加了配位在内界, 另有 2 个 X 未参加配位在外

表 2 配合物的 Λ_M 和 TG 数据Table 2 Λ_M and TG Data of Complexes

complexes	$\Lambda_M \times 10^4$ / $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$	TG%		
		T/℃	found	calcd.
A	170	80	2.5	2.6
B	187	86	2.0	2.1
C	130	90	2.0	2.4

界。在 80~90℃ 温度范围内, 配合物的热失重率表明, 配合物分子含有一个结晶水, 与元素分析结果相符。因此, 配合物分子可表示为 $[CupiobigX]_2X_2 \cdot H_2O$ 。

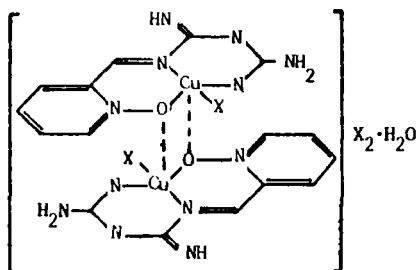
三. 红外光谱

配体与配合物中部分键的红外光谱振动频率列于表 3。表 3 中的红外数据表明, 在形成配合物后, 配体中 N—O 键的特征频率降低了 20~30 cm^{-1} , 这说明配体中与吡啶环中氮相连的氧原子和 Cu(II) 发生了配位作用, 而 C=N 键的特征频率向高波数移动了 30~40 cm^{-1} , 这是由于 C=N 键中的 N 与 Cu(II) 发生了配位作用, 配位后金属离子的 d 电荷反馈到 C=N 键的 π 轨道, 使 C=N 键加强而使 $\nu_{C=N}$ 蓝移。由此可知, 配体中 N—O 键的 O、C=N 键的 N 与 Cu(II) 形成了配位键。

表 3 红外光谱数据 / cm^{-1} Table 3 Infrared Spectra Data / cm^{-1}

complexes	ν_{N-O}	$\nu_{C=N}$
piobig	1225	1640
$[CupiobigCl]_2Cl_2 \cdot H_2O$	1195	1670
$[CupiobigBr]_2Br_2 \cdot H_2O$	1200	1665
$[Cupiobig(NO_3)]_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	1205	1680

综上所述, 可合理的推断出 N-氧化吡啶-2-甲醛缩二胍与 Cu(II) 形成的配合物具如下构型:



X: Cl^- , Br^- , NO_3^-

图 1 配合物的构型

Fig.1 Configuration of complexes

四.磁化率

以 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ 为标准物,在25℃测定了配合物的磁化率,经反磁磁化率校正后,计算所得配合物的有效磁矩 μ_{eff} 列于表4。由表4中 μ_{eff} 可知,配合物中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 μ_{eff} (1.30~1.40B.M)明显低于单核配合物中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 μ_{eff} (1.73~2.04B.M),这事实表明配合物中 $\text{Cu}(\text{II})$

表4 配合物的有效磁矩

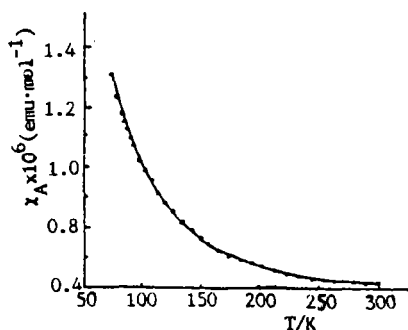
Table 4 Effective Magnetic Moment of Complexes			
complexes	$[\text{CupiobigCl}]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CupiobigBr}]_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CupiobigNO}_2]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})$	2.62	2.71	2.68
$\mu_{\text{eff}}/\text{Cu}(\text{B.M.})$	1.31	1.36	1.34

离子间存在着反铁磁性的相互作用。

为了进一步了解配合物的磁性质,在74~300K间测定了 $[\text{CupiobigCl}]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物的变温磁化率(如图2所示)。双核 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物($s_1 = s_2 = 1/2$)的磁化率与温度T的关系应满足Blancney-Bowers方程⁽¹¹⁾:

$$X_A = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} + N\alpha \quad (1)$$

式中 X_A 为原子磁化率, $N\alpha$ 为与温度无关的顺磁性($60 \times 10^{-6} \text{emu/mol}$),其余为一般物理常数, J 为磁交换作用常数,其值表示磁交换作用的大小, $J > 0$ 时为铁磁性交换作用, $J < 0$ 时为反铁磁性交换作用。

图2 $[\text{CupiobigCl}]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $X_A \sim T$ 图Fig.2 Plot of X_A versus T for $[\text{CupiobigCl}]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

—: theoretical curve,: experimental curve

按(1)式,调节 J 值和 g 值,以理论曲线对实验曲线进行拟合,当 J 为 $-10.10 \pm 0.02 \text{cm}^{-1}$ 、 g 为 2.08 ± 0.02 时,两条曲线吻合得最好(见图2)。由此可见,该配合物是双核构型,进一步说明了图1构型的合理性。由 J 值表明,配合物的 $\text{Cu}(\text{II})$ 间存在反铁磁性交换作用。

参 考 文 献

- [1] Carlin, R.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 3773(1961).
- [2] Garvey, R.G. et al., *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 375(1968).
- [3] Karayannis, N.M. et al., *Coord. Chem. Rev.*, **11**, 93(1973).
- [4] Orchin, M., Schimidt, P.J., *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 345(1968).
- [5] Antholine, W.E., *Inorg. Chem.*, **16**, 569(1977).
- [6] Landers, A.E., Phillips, D.J., *Inorg. Chem. Acta*, **59**, 41(1982).
- [7] Bockalhcide, V., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1286(1954).
- [8] Jerchel, D., *Justus Liebigs Ann Chem.*, **613**, 153(1958).
- [9] I. Kleinberg 主编, 申泮文等译, 无机合成, 七卷, P 46(1974).
- [10] Geary, W.J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81(1971).
- [11] 上野景平, キレート化学(2), P 416(1976).

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION
AND MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER(II) COMPLEXES
WITH BIGUANIDE PICOLINALDEHYDE N-OXIDE**

Wang Bokang Zhang Shihua Sun Dong Liu Yongjiang Zeng Cheng

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 21008)

The complexes of Cu(II) with biguanide picolinaldehyde N-oxide were synthesized. These complexes were characterized by elemental analysis, IR, molar conductance thermogravimetry and effective magnetic moment at 25°C. Variable temperature magnetic susceptibility(74~300K) of $[\text{CupiobigCl}]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex were measured and fitted the Bleaney-Bowers dimer equation yielding $J = -10.10\text{cm}^{-1}$, $g = 2.08$. The fitting results show the existence of anti-ferromagnetic interaction in the copper(II) complex.

Keywords: picolinaldehyde N-oxide magnetic susceptibility copper(II) complex