

# 2,6-二甲酰-4-取代苯酚双缩苯甲酰肼 双核铜(II)配合物的合成与磁性

程 鹏 阎世平 廖代正 姜宗慧 王耕霖\*  
(南开大学化学系, 天津 300071)

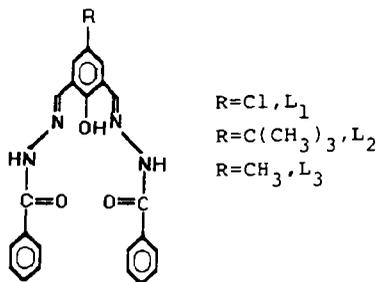
本文合成并表征了两个新的双核铜(II)配合物:  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$ , 配体 L 为 2,6-二甲酰-4-甲基苯酚双缩苯甲酰肼, 取代基分别为氯( $\text{L}_1$ )和叔丁基( $\text{L}_2$ )。配合物具有相同的组成和配位构型。变温磁化率(4-300K)测定结果表明, 由于取代基不同, 其磁交换参数分别为  $-46.2\text{cm}^{-1}(\text{L}_1)$  和  $-57.6\text{cm}^{-1}(\text{L}_2)$ 。

关键词: 双铜配合物 取代基 磁性

酚氧桥联的双核铜配合物是一类重要的多金属偶合体系, 它不仅可以作为“III型”铜蛋白的模型化合物, 而且也是研究偶合体系中顺磁离子之间磁交换作用的较理想体系之一<sup>(1)</sup>。在多金属偶合体系的分子磁工程中, 取代基是调节体系磁交换作用的一个重要元件<sup>(2)</sup>。在酚氧桥联的配合物中, 酚氧对位的取代基通过苯环的电子传递, 对酚氧桥的电子密度产生不同的影响, 使磁轨道重叠程度不同, 导致体系磁交换作用不同。因此, 酚氧对位取代基是影响该体系磁交换作用的一个重要因素, 而这方面研究文献尚未报道过。我们已经报道过酚氧对位取代基为甲基( $\text{L}_3$ )的双核铜配合物<sup>(3)</sup>, 为了研究取代基效应, 本文又合成了两种新的取代基分别为氯( $\text{L}_1$ )和叔丁基( $\text{L}_2$ )的双核铜(II)配合物, 其组成均为  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$ , 配体的结构如图 1 所示。

图 1 配体的结构

Fig. 1 Structure of the ligands



## 实 验 部 分

一、试剂 对氯苯酚、对叔丁基苯酚、苯甲酰肼为市售化学纯,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为分析纯。

二、测试方法 元素分析采用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪; 红外光谱使用 Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, KBr 压片; 电子光谱测定使用 Shimadzu UV-240 型光谱仪(室温, DMF

收稿日期: 1994-10-06.

国家自然科学基金资助项目.

联系人.

第一作者: 程 鹏, 男, 31 岁, 讲师, 研究方向为配位化学.

溶剂); 电导测定使用国产 DDS-11A 型电导率仪; 电子顺磁共振谱在 JESFE / XG 顺磁共振仪上测定, X 波段范围扫描, 锰标校正磁场; 变温(4-300K)磁化率采用 CF-1 型提拉样品磁强计测定, 磁场强度为 5T, 反磁部分用 Pascal 常数校正。

三、配体的合成 2,6-二甲酰-4-氯苯酚<sup>(4)</sup> 和 2,6-二甲酰-4-叔丁基苯酚<sup>(5)</sup> 按文献方法合成, 配体  $L_1$  和  $L_2$  的合成成为通常的 Schiff 碱缩合反应。

四、配合物  $(Cu_2(L_1)(\mu-Cl)Cl_2)$  的合成 在搅拌下将 0.5mmol 的 2,6-二甲酰-4-氯苯酚与 1mmol 的苯甲酰肼溶于 50ml 无水甲醇中, 在 40℃ 反应 1 小时, 然后加入 1mmol 的  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 继续反应 4 小时后过滤, 无水甲醇洗涤, 真空干燥, 得到黄色粉末产品。

五、配合物  $(Cu_2(L_2)(\mu-Cl)Cl_2)$  的合成 除用 2,6-二甲酰-4-叔丁基苯酚代替 2,6-二甲酰-4-氯苯酚外, 其他过程与  $(Cu_2(L_1)(\mu-Cl)Cl_2)$  的合成相同, 所得产品为棕黄色粉末。

## 结果与讨论

### 一、配合物的表征

配合物的元素分析结果如下: 实验值(理论值)%

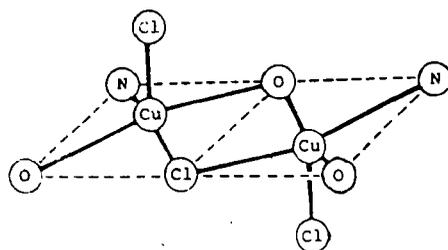
1.  $C_{22}H_{16}N_4O_3Cl_4Cu_2$ : C, 40.55(40.33); H, 2.64(2.45); N, 8.51(8.58)。

2.  $C_{26}H_{25}N_4O_3Cl_3Cu_2$ : C, 46.56(46.26); H, 3.61(3.71); N, 8.12(8.30)。

元素分析表明配合物的组成为  $(Cu_2(L)(\mu-Cl)Cl_2)$ 。配合物的红外光谱和电子光谱都很相似。在红外光谱中, 配体在  $1650cm^{-1}$  和  $1540cm^{-1}$  处有强的吸收, 分别归属于  $\nu_{C=O}$  和  $\nu_{C=N}$ , 形成配合物后, 两个吸收峰分别移到  $1620cm^{-1}$  和  $1545cm^{-1}$  附近, 而且配合物在  $3100cm^{-1}$  仍观察到 -NH 吸收峰, 说明配合物为酮式结构。在电子光谱中, 紫外区的 265nm、340nm 和 400nm 等均有明显的吸收峰, 除了在近紫外区 400nm 处为配体中酚氧到铜离子的电荷转移跃迁(LMCT)外, 其他均为配体内部的  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。配合物在可见区 700nm 附近都有一个弱的且线幅很宽的吸收峰, 归属为金属离子的  $d-d$  跃迁。配合物的摩尔电导值分别为 32 和  $38 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ (DMF), 属于非电解质, 即所有氯离子都参与配位。因此, 配合物中两个铜离子除了与配体侧链的氮、氧配位外, 还通过内源的酚氧和外源的氯桥联, 同时另两个氯离子在轴上分别与铜离子配位, 铜离子处于四方锥配位环境中(图 2), 与取代基为甲基的配合物具有相同的配位构型<sup>(3)</sup>。

图 2 铜离子的配位构型

Fig. 2 Coordination environment of copper ions



配合物的室温固体粉末 EPR 谱在  $3400cm^{-1} \times 10^{-4}T$  附近有一个较强的吸收峰, 为双核体系的三态谱与少量未偶合铜的跃迁谱的叠加。后者具有四方锥体系的特征, 即  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ 。在  $1700cm^{-1} \times 10^{-4}T$  附近还观察到一个相对较弱的吸收峰, 为  $\Delta M_s = 2$  的跃迁, 肯定了配合物中铜离子之间存在磁相互作用。

二、配合物的磁性

在 4—300K 范围内测定了配合物  $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$  和  $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$  的变温磁化率, 对实验的拟合采用修正了的 Bleancy-Bowers 方程<sup>(6)</sup>:

$$\chi_M = \frac{2N\mu_B^2\beta^2}{kT} [3 + \exp(-2J/kT)]^{-1} (1 - \rho) + \frac{N\mu_B^2\beta^2}{2kT} \rho + \text{TIP}$$

其中  $\chi_M$  为分子磁化率,  $\rho$  为少量未偶合铜的含量, TIP 为不随温度变化的常数, 取值为  $150.7 \times 10^{-11} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ , 其他符号具有通常的含义. 所得磁性参数分别为:  $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$   $2J = -46.2 \text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.16$ ,  $\rho = 0.032$ ;  $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$   $2J = -57.6 \text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.16$ ,  $\rho = 0.016$ . 拟合因子  $R = \sum(\chi_{\text{obsd.}} - \chi_{\text{calcd.}})^2 \cdot \chi_{\text{obsd.}}^{-1}$ . 分别为  $4.0 \times 10^{-5}$  和  $7.6 \times 10^{-6}$ . 配合物的实验值与拟合曲线见图 3.

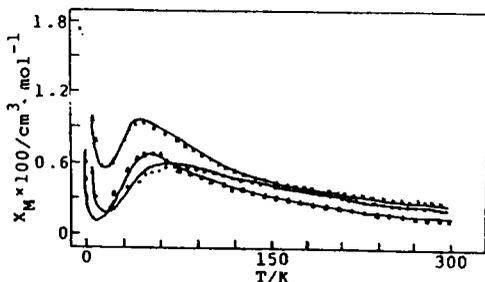


图3  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$  的变温磁化率

Fig. 3 Variable temperature magnetic susceptibilities of  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$   
 × (experimental data for the complex with  $\text{L}_1$  ligand);  
 △ (experimental data for the complex with  $\text{L}_2$  ligand);  
 ● (experimental data for the complex with  $\text{L}_3$  ligand)

前文报道了取代基为甲基 ( $\text{L}_3$ ) 的配合物  $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$  的磁性<sup>(3)</sup>, 其  $2J = -76.4 \text{cm}^{-1}$ , 由以上讨论可知, 三个配合物除了配体取代基不同, 其组成、配位构型和外源桥完全一样, 配合物中铜离子均处于四方锥配位环境中, 影响体系磁交换作用的主要因素是取代基. 取代基对体系反铁磁交换作用影响有如下顺序:

$$|2J_{\text{R=Cl}}(46.2 \text{cm}^{-1})| < |2J_{\text{R=C(CH}_3)_3}(57.1 \text{cm}^{-1})| < |2J_{\text{R=CH}_3}(76.4 \text{cm}^{-1})|$$

在本体系中, 酚氧对位取代基通过苯环的电子传递, 直接影响桥基的电子密度, 而金属离子之间的磁交换作用主要是通过桥基的超交换途径. 桥联原子的电子密度越大, 金属离子轨道能与桥基最高被占轨道能量越接近, 越有利于轨道重叠. 当取代基为氯时, 具有吸电子能力, 通过电子传递效应, 降低了酚氧桥的电子密度; 当取代基为烷基时, 具有推电子能力, 通过苯环的电子传递, 增加了酚氧桥的电子密度. 所以, 取代基为氯的配合物  $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$  的反铁磁交换作用小于取代基为烷基的另两个配合物.

取代基为叔丁基和甲基的配合物, 由于取代基的电负性相差不大(甲基为 2.6, 叔丁基为 2.55), 两者的给电子能力相当, 此时还要考虑结构因素对体系磁交换作用的影响<sup>(7)</sup>. 由于叔丁基在空间体积庞大, 可能导致配位平面的平面度降低, 相应地轨道重叠程度减小, 使其反铁磁交换作用小于取代基为甲基的配合物.

## 参 考 文 献

- (1) Sorrell, T. N. , *Tetrahedron*, **45**, 3-68(1989).
- (2) 程 鹏、廖代正、王耕霖, 化学通报, (2), 9-15(1994).
- (3) Cheng, P. , Yan, S. P. , Liao, D. Z. , Bai, L. J. , Jiang, Z. H. , Wang, G. L. , *Chin. J. Chem.* , **12**, 314-320(1994).
- (4) Guerriero, P. , Ajo', D. , Vigato, P. A. , Casclato, U. , Zanello, P. , Graziani, G. , *Inorg. Chim. Acta*, **141**, 103-113(1988).
- (5) Ullmann, F. , Brittner, K. , *Ber.* , **42**, 2539-2548(1909).
- (6) Bleancy, B. , Bowers, K. D. , *Proc. Roy. Soc. , Ser. A*, **214**, 451-465(1952).
- (7) Cairns, C. J. , Busch, D. H. , *Coord. Chem. Rev.* , **69**, 1-55(1986).

**SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF  
BINUCLEAR COPPER COMPLEXES  
WITH 2,6-DIFORMYL-4-SUBSTITUEDPHENOL  
DI(BENZOYLHYDRAZONE)**

Cheng Peng    Yan Shiping    Liao Daizheng    Jiang Zonghui    Wang Genglin  
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Two binuclear copper complexes  $(\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2)$  have been synthesized and characterized. The ligand L denotes 2,6-diformyl-4-substituedphenol di(benzoylhydrazone), where the substituent are chloride( $\text{L}_1$ ) and tert-butyl( $\text{L}_2$ ), respectively. The complexes have the same constitution and coordination environment. The determination of variable-temperature magnetic susceptibilities indicates that the magnetic exchanges parameters are  $-46.2\text{cm}^{-1}(\text{L}_1)$  and  $-57.6\text{cm}^{-1}(\text{L}_2)$ , respectively.

**Keywords:**    binuclear copper complex    substituent    magnetic property