

1,2-亚丙基双(草酰胺根)桥联的线性三核铜(II)配合物的合成与磁性

缪明明 廖代正 姜宗慧 王耕霖*

(南开大学化学系, 天津 300071)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文合成和表征了四种新的三核铜(II)配合物 $\{[\text{Cu}(\text{L})]_2[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-ebo})]\}(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{CH}_3\text{-ebo}$ 表示 1,2-亚丙基双(草酰胺根), L 表示 1,10-菲咯啉(phen)(1), 5-硝基-1,10-菲咯啉($\text{NO}_2\text{-phen}$)(2), 2,2'-联吡啶(bpy)(3)和 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(Me_2bpy)(4)). 测定了四种配合物的变温磁化率(77-300K), 求得交换参数分别为 $J_1 = -219.6\text{cm}^{-1}$, $J_2 = -191.7\text{cm}^{-1}$, $J_3 = -200.8\text{cm}^{-1}$, $J_4 = -185.5\text{cm}^{-1}$, 表明 Cu(II)-Cu(II) 离子间存在着强的反铁磁交换相互作用。

关键词: 草酰胺根 Cu(II)-Cu(II)-Cu(II) 反铁磁偶合

近年来, 人们对桥联多核配合物的兴趣日益增加^[1,2]。新型的多核配合物的合成、光谱及磁性研究将有助于了解通过多原子桥联配体控制电子交换偶合的化学特征、生物电子传递链以及具有生物重要性的长程磁相互作用等。本文以一个含草酰胺根的新配体(1,2-亚丙基双(草酰胺根))为桥基, 合成了四种文献尚未见报道的三核铜(II)配合物 $\{[\text{Cu}(\text{L})]_2[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-ebo})]\}(\text{ClO}_4)_2$, 其中 $\text{CH}_3\text{-ebo}$ 表示 1,2-亚丙基双(草酰胺根)阴离子, L 表示 1,10-菲咯啉(phen)、5-硝基-1,10-菲咯啉($\text{NO}_2\text{-phen}$)、2,2'-联吡啶(bpy)或 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(Me_2bpy)。这些配合物的磁化率测定(77-300K)表明配合物中相邻 Cu(II) 离子间存在着强的反铁磁偶合。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

合成中所用试剂均为分析纯, 1,2-亚丙基双(草酰胺根)配铜(II)酸钠按文献^[3]类似的方法合成。

元素分析用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪, 金属含量用 EDTA 容量法, 红外光谱用 IR-408 型红外光谱仪。摩尔电导用 DDS-11A 型电导仪, 变温磁化率(77-300K)用美国 CAHN 公司的 CAHN-2000 磁天平测定, 反磁部分用 Pascal 常数校正。

二、三核配合物的合成

制备配合物的方法基本相同, 以 $\{[\text{Cu}(\text{phen})][\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-ebo})]_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为例说明。在 1,2-亚丙基双(草酰胺根)配铜(II)酸钠(70.7mg, 0.2mmol)和 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (148.2mg,

收稿日期: 1994-12-16.

国家自然科学基金资助项目.

* 通讯联系人.

0.4mmol)的绝对甲醇(20cm³)溶液中,滴加 1,10-菲咯啉(79.3mg, 0.4mmol)的绝对甲醇(10cm³)溶液。在 45℃ 下搅拌 4 小时,过滤,用绝对甲醇和无水乙醚洗涤数次得绿色微晶产物,真空干燥。

三、配合物的组成

配合物的元素分析数据列于表 1 中。

表 1 配合物的元素分析结果
Table 1 Elemental Analyses for Complexes

complexes	found(%) / calcd. (%)			
	C	H	N	Cu
(1) C ₃₁ H ₂₈ N ₈ O ₁₄ Cl ₂ Cu ₃	37.12 (37.24)	2.73 (2.84)	11.15 (11.23)	19.02 (19.11)
(2) C ₃₁ H ₂₈ N ₁₀ O ₁₉ Cl ₂ Cu ₃	33.51 (33.59)	2.71 (2.56)	12.48 (12.66)	17.09 (17.24)
(3) C ₂₇ H ₂₆ N ₈ O ₁₃ Cl ₂ Cu ₃	34.56 (34.79)	2.91 (2.82)	11.94 (12.02)	19.87 (20.44)
(4) C ₃₁ H ₃₈ N ₈ O ₁₅ Cl ₂ Cu ₃	36.18 (36.29)	3.83 (3.75)	10.70 (10.95)	18.43 (18.62)

(1) {[Cu(CH₃-cbo)][Cu(phen)]₂}(ClO₄)₂ · 2H₂O

(2) {[Cu(CH₃-cbo)][Cu(NO₂-phen)]₂}(ClO₄)₂ · 3H₂O

(3) {[Cu(CH₃-cbo)][Cu(bpy)]₂}(ClO₄)₂ · H₂O

(4) {[Cu(CH₃-cbo)][Cu(Me₂bpy)]₂}(ClO₄)₂ · 3H₂O

结 果 与 讨 论

一、一般表征

元素分析结果表明[Cu(CH₃cbo)]²⁻与 Cu²⁺和 phen, NO₂-phen, bpy 或 Me₂bpy 反应可形成三核配合物 {[Cu(L)]₂[Cu(CH₃cbo)]}(ClO₄)₂。摩尔电导值(表 2)(DMF 溶液)表明配合物均为 1:2 型配合物^[4],即两个 ClO₄⁻ 处在外界。红外光谱中在 1595-1610cm⁻¹ 处吸收带可以归属于桥联草酰胺根配体的 C=O 伸缩振动^[5],在 1095-1110cm⁻¹(反对称伸缩)处的未分裂的强宽带和 650

cm⁻¹ 处的锐带(反对称弯曲)进一步证明有非配位的 ClO₄⁻ 离子存在。此外,在配合物的电子光谱中均观察到二个吸收峰(表 2),其中在紫外区的强带(~260nm, logε ≈ 4.1)可归之为自旋允许的电荷转移吸收带,可见区的一个弱带(logε < 1.5)可归之为具有四方平面结构环境的 Cu(II)离子的 d-d 跃迁。根据上述讨论表明图 1 所示的配位环境是合理的。配合物的室温固态粉末

表 2 配合物的物理数据

Table 2 Physical Data for Complexes

complexes	color	Λ_M	IR(cm^{-1})				ClO_4^-	UV	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^3$ ($\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) CT
		($\text{S} \cdot \text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	—OH	—NH	C=O	C=N		$\lambda(\text{nm})$ $d-d$	
(1)	green	146	3400		1600		1100	591 (335)	270 (19770)
(2)	green	143	3400		1600		1100	597 (345)	263 (18870)
(3)	green	150	3400		1600		1100	598 (332)	268 (32180)
(4)	green	156	3400		1600		1100	599 (347)	264 (27690)

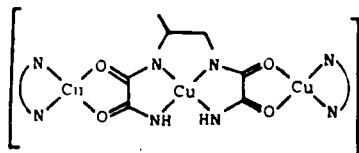


图 1 配合物的配位环境

Fig. 1 Coordination environment of the complexes

ESR 谱均呈现出一条相似的、集中于 $g \approx 2$ 的上下不对称谱带, 采用锰标可求出 g_{11} 和 $g_{\perp}$ 如表 3 所示。该吸收峰可初步归属为配合物的总自旋基态为 $s = 1/2$ 的信号。这一点与后文所述磁测量结果是一致的。

表 3 室温下配合物固态粉末 ESR 数据

Table 3 ESR Data for Trinuclear Complexes at Room Temperature

complexes	g_{11}	$g_{\perp}$	g
(1) $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-edo})][\text{Cu}(\text{phen})]_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.08	2.05	2.06
(2) $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-ebo})][\text{Cu}(\text{NO}_2\text{-phen})]_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.10	2.04	2.06
(3) $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-ebo})][\text{Cu}(\text{bpy})]_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.09	2.05	2.06
(4) $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-ebo})][\text{Cu}(\text{Me}_2\text{bpy})]_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.11	2.04	2.06

二、磁性

配合物的变温磁化率和磁矩(77–300K)已测(图 2)。由图可见, 其每个铜原子的室温磁矩均低于纯自旋值(1.73B.M.), 这暗示着相邻铜(II)离子间存在着反铁磁自旋相互作用。为了定量地说明磁交换作用的大小, 可使用各向同性的 Heisenberg 模型^[6]。根据该模型, 对于线性和弯曲的三核体系, 可用自旋哈密顿算符 $\hat{H} = -2J(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu3}}) - 2J'(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu3}})$, 式中 $\hat{S}_{\text{Cu1}}$, $\hat{S}_{\text{Cu2}}$, $\hat{S}_{\text{Cu3}}$ 分别为铜(II)离子的自旋算符; J 为相邻离子间的交换积分, 当 $J > 0$ 时, 相邻铜(II)离子间为铁磁相互作用; $J < 0$ 时, 为反铁磁相互作用。 J' 为两端 Cu(II)离子间的交换积分($J' = J_{13}$)^[7–9]。考虑此算符可推导出该三核铜(II)体系($s_1 = s_2 = s_3 = 1/2$)的磁化率理论表达式:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[\frac{A}{B} \right] (1 - \rho) + \rho \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} + N\alpha$$

$$A = 10 \exp(J/kT) + \exp(-2J/kT) + \exp(-2J'/kT)$$

$$B = 2 \exp(J/kT) + \exp(-2J/kT) + \exp(-2J'/kT)$$

其中 $N\alpha (= 60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$ 是与温度无关的顺磁系数, 其他符号均具有通常的意义。拟合因子 F 定义为 $F = (\sum (\chi_i^{\text{实验值}})^{-1} (\chi_i^{\text{实验值}} - \chi_i^{\text{理论值}})^2)$, 最佳拟合过程得到的磁参数列于表 4 中。从交换

积分 J 的符号和数值说明在三核单元中相邻 Cu(II) 离子间存在着强的反铁磁自旋相互作用。 J 值的大小(绝对值)略大于相似结构的配合物 $\{[\text{Cu}(\text{tmcn})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$ 的 J 值 $(=-180 \text{ cm}^{-1})^{[10]}$, 其中 $\text{tmcn} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -四甲基乙二胺, $\text{pba} = 1,3$ -亚丙基(草胺酸根)阴离子。

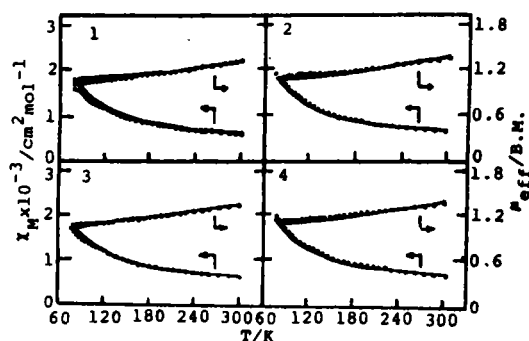


图 2 配合物的变温磁化率和磁距

Fig. 2 Temperature variation of the magnetic susceptibilities and magnetic moments for the complexes

表 4 配合物的磁参数

Table 4 Magnetic Parameters of Complexes

complexes	$J(\text{cm}^{-1})$	$J'(\text{cm}^{-1})$	g	F
(1)	-219.6	-8.18	2.06	4.0×10^{-5}
(2)	-191.7	-2.64	2.06	7.0×10^{-6}
(3)	-200.8	-6.18	2.06	4.0×10^{-6}
(4)	-185.5	-4.18	2.06	1.6×10^{-5}

Kahn^[2,6]指出, 偶合常数 J 值的大小近似地随 S^2 而改变, S 为磁轨道间的重叠积分。在 $\{\text{Cu}(\text{L})_2[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{cbo})]\}(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = \text{phen}, \text{NO}_2\text{-phen}, \text{bpy}$ 或 Me_2bpy) 中, 铜(II)离子周围的配位数为 4, Cu(II) 离子单占电子的磁轨道为 $d_{x^2-y^2}$ 。这些磁轨道近似处在草酰胺根桥平面上, 在桥二方均有重叠, 所以反铁磁相互作用很强。此外, 由于桥基草酰胺根上的氢原子比草胺酸根上氧氮原子的吸电子能力弱, 更有利于金属磁轨道向桥基离域, 从而增强了铜(II)离子间的磁交换相互作用。

参 考 文 献

- [1] Willett, R.D. , Gatteschi, D. , Kahn, O., (Eds). *Magneto Structural Correlation in Exchange-Coupled Systems*, PP. 532-554, NATO ASI Series, Reidel, Dordrecht, Netherlands(1985).
- [2] Kahn, O. , *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 24, 834(1985).
- [3] Nonoyama, K. , Ojima, H. , Nonoyama, M. , *Inorg. Chim. Acta*, 20, 127(1976).
- [4] Geary, W. J. , *Coord. Chem. Rev.* , 7, 81(1971).
- [5] Nakamoto, K. , *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edn. , John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [6] Kahn, O. , *Struct. Bond.*(Berlin), 68, 89(1987).
- [7] Benelli, C. , Bunting, R. K. , Gatteschi, D. et al, *Inorg. Chem.* , 23, 3074(1984).
- [8] Journaux, Y. , Sletten, J. , Kahn, O. , *Inorg. Chem.* , 25, 439(1986).
- [9] Chaudhuri, P. , Winter, M. , Vedova B. P. C. D. et al, *Inorg. Chem.* , 30, 2148(1991).
- [10] Costa, R. , Garcia, A. , Ribas, J. et al, *Inorg. Chem.* , 32, 3733(1993).

SYNTHESIS AND MAGNETISM OF 1, 2-PROPYLENEBIS(OXAMIDO) BRIDGED TRINUCLEAR COPPER(II) COMPLEXES

Miao Mingming

Liao Daizheng

Jiang Zonghui

Wang Genglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Four novel trinuclear copper(II) complexes have been synthesized and characterized, namely $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-cho})][\text{Cu}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$, where $\text{CH}_3\text{-cho}$ denotes 1,2-propylenebis(oxamido) and L is 1,10-phenanthroline(phen)(1), 5-nitro-1,10-phenanthroline($\text{NO}_2\text{-phen}$)(2), 2,2'-bipyridyl(bpy)(3) or 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl(Me_2bpy)(4). The temperature dependence of the magnetic susceptibility of these complexes has been studied over the range 75-300K, giving the exchange integral $J_1 = -219.6\text{cm}^{-1}$, $J_2 = -191.7\text{cm}^{-1}$, $J_3 = -200.8\text{cm}^{-1}$, $J_4 = -185.5\text{cm}^{-1}$. The results reveal that a strong antiferromagnetic spin exchange interaction exists between the adjacent cupric ions.

Keywords: trinuclear complex $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$
antiferromagnetic interaction