

# 铁磁耦合的间苯二甲酸根桥联 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Cu}(\text{II})$ 双核配合物的合成与表征

李延团\* \* 焉翠蔚\* \* 廖代正\* 姜宗慧 王耕霖

(南开大学化学系, 天津 300071)

合成了两种新的双核配合物  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**a**) 和  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**b**), IPHTA 代表间苯二甲酸根二价阴离子;  $\text{Me}_2\text{bpy}$  和  $\text{NO}_2\text{-phen}$  分别表示 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶和 5-硝基-1,10-邻菲罗啉。并通过元素分析、红外光谱、可见-紫外光谱、ESR 谱及电导等对配合物进行了表征; 基于变温磁化率测量和自旋哈密顿算符  $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  已推出交换积分  $J = 2.36 \text{ cm}^{-1}(\text{NO}_2\text{-phen})$  和  $J = 16.2 \text{ cm}^{-1}(\text{Me}_2\text{bpy})$ , 表明两个双核配合物中  $\text{Cu}(\text{II})$  和  $\text{Cu}(\text{II})$  离子间为铁磁耦合。

关键词: 双核配合物 间苯二甲酸根桥 铁磁耦合

顺磁中心间长距离的双核配合物的设计及其磁交换作用的研究, 不仅对阐明生物体中的电子转移和金属酶活性中心的本质有重要的意义而且还可为建立磁性与结构间的关系以及新型分子磁性材料的设计提供理论依据<sup>[1]</sup>。间苯二甲酸根二价阴离子 (IPHTA) 由于和金属离子键合模式的多变性<sup>[2]</sup> 以及它们的特殊结构 (所含的羧基与苯环不是共平面的) 使它们成为研究长程铁磁性交换相互作用的理想桥基。最近, 我们首次使用了该桥基合成和表征了一系列  $\text{Mn}(\text{II})-\text{Mn}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{II})$  双核配合物<sup>[3]</sup>, 变温磁化率的研究表明, 即使在以 IPHTA 桥联的长距离相隔下, 顺磁离子间仍存在磁相互作用。为了给该桥基提供新的实例, 本文合成和表征了两个以 IPHTA 为扩展桥基的新型双核配合物  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**a**) 和  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**b**)。变温磁化率和 ESR 谱的测定与解析均表明配合物中  $\text{Cu}(\text{II})$  和  $\text{Cu}(\text{II})$  离子间为铁磁耦合。

## 实 验 部 分

### 一. 试剂

间苯二甲酸哌啶盐参考文献 [3] 方法合成,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按常规方法制备, 5-硝基-1,

\* 收稿日期: 1995-04-19。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

\* \* 现在曲阜师范大学工作。

第一作者: 李延团, 34 岁, 男, 教授, 研究方向为配位化学。

10-邻菲罗啉( $\text{NO}_2\text{-phen}$ )、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶( $\text{Me}_2\text{bpy}$ ) 均为分析纯。

## 二. 仪器与测试方法

元素分析采用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪。金属含量用 EDTA 容量法测定。红外光谱用 Nicolet FT-IR 5DX 红外光谱仪(KBr 压片)。电子光谱用岛津 UV-240 型双光道分光仪测定(DMF 溶液)。电导用 DDS-11A 型电导仪测定(以 DMF 为溶剂,浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。室温磁化率用 Faraday 法,以摩尔盐为基准物。变温磁化率采用 CAHN 2000 型磁天平测定,抗磁部分用 Pascal 常数校正,有效磁矩采用公式  $\mu_{\text{eff}} = 2.828(XT)^{1/2}$  计算。ESR 采用 JES-FEIXG 型 ESR 谱仪,在 X 波段范围扫定。

## 三. 配合物的合成

### 1. 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**a**) 的合成

室温搅拌下往 0.74 g (2 mmol) 的  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  甲醇溶液(10 ml)中逐滴加入 10 ml 含 0.31 g (1 mmol) 的间苯二甲酸哌啶盐和 0.37 g (2 mmol)  $\text{Me}_2\text{bpy}$  的甲醇溶液,得深蓝色溶液。继续搅拌 2 h,将溶液过滤经减压浓缩后得蓝色微晶产物  $\text{Cu}_2\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_2$ 。元素分析计算值(%): C, 44.77; H, 3.29; N, 6.53; Cu, 14.80。实测值(%): C, 44.98; H, 3.38; N, 6.85; Cu, 14.98。

### 2. 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**b**) 的合成

在搅拌下往 10 ml 含 0.31 g (1 mmol) 的间苯二甲酸哌啶盐的甲醇溶液中加入 10 ml 含 0.74 g (2 mmol)  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.45 g (2 mmol)  $\text{NO}_2\text{-phen}$  的甲醇溶液,有少量沉淀析出。回流 2 h,过滤,用无水甲醇和乙醚洗涤沉淀多次,真空干燥得浅褐色微晶产物  $\text{Cu}_2\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Cl}_2$ 。元素分析计算值(%): C, 40.87; H, 1.93; N, 8.94; Cu, 13.51。实测值(%): C, 41.09; H, 2.16; N, 9.18; Cu, 13.79。

## 结 果 与 讨 论

### 一. 配合物组成及空间构型的推定

元素分析结果表明,间苯二甲酸哌啶盐与  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Me}_2\text{bpy}$  或  $\text{NO}_2\text{-phen}$  反应可形成双核配合物  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**a**) 和  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**b**)。红外、电子光谱、摩尔电导、ESR、室温及变温磁化率的测定与解析(见下文)均说明图 1 所示的配位环境是合理的。

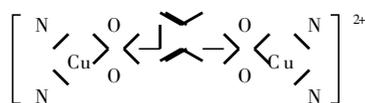


图 1 配合物的配位环境

Fig. 1 Proposed coordination environment of the complexes (NN =  $\text{Me}_2\text{bpy}$ ,  $\text{NO}_2\text{-phen}$ )

配合物的重要物理数据示于表 1。由表 1 的红外光谱数据可以看出,两配合物在  $1575 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  和  $1390 \sim 1398 \text{ cm}^{-1}$  均出现两条强而宽的吸收带,前者可指派为配合物中羧酸根的反对称伸缩振动( $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ );后者可归属为对称振动( $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ )。相对于桥联配体 IPHTA 的  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$  ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$  ( $1420 \text{ cm}^{-1}$ ) 均发生了明显位移,暗示了配位现象的发生。文

献[2]已报道,在羧酸根桥联的多核配合物中,羧酸根的反称振动与对称振动频率的差值,即  $\Delta = \nu_{as} - \nu_s$  常作为判定羧酸根配位模式的探针,如  $\Delta > 200 \text{ cm}^{-1}$  则羧酸根为单齿配位;反之若  $\Delta < 200 \text{ cm}^{-1}$  则为双齿配位。本文报道的两种双核配合物的  $\Delta$  值均小于  $200 \text{ cm}^{-1}$  (见表 1),表明间苯二甲酸根的两边均为双齿配位。羧酸根的这种配位方式已在类似配合物<sup>[4]</sup>的单晶结构分析中得到证实。此外,端基配体  $\text{Me}_2\text{bpy}$  和  $\text{NO}_2\text{phen}$  环中  $-\text{N}=\text{C}$  在  $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动以及未配位的  $\text{ClO}_4^-$  特征吸收[  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  未分裂的强宽带(反对称伸缩)和  $\approx 620 \text{ cm}^{-1}$  处的锐带(反对称弯曲)]在配合物的谱图中均有表征。两种配合物在 DMF 溶液中的摩尔电导测定结果( $140 \sim 155 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )表明它们均为 1:2 型电解质,这与从红外光谱所观察的结果相吻合。

表 1 配合物的物理数据

Table 1 Physical Data of Complexes

complex	$\Lambda_M$ $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mu_{\text{eff}}$ (296K) (B. M.)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )				UV ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )		
			$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$	$\Delta = \nu_{\text{as}} - \nu_s$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$d-d$	$CT$
(a)	140	2.77	1575	1390	185	1098 625	1510	18.9	39.0
(b)	155	2.68	1570	1390	180	1100 620	1520	19.1	39.5

两配合物在 DMF 溶液中的电子光谱基本相同,其中在长波区出现的弱吸收宽带( $\approx 19.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )应归结为配合物中平面四方型铜离子的  $d-d$  跃迁。此吸收带的频率较高表明  $\text{Cu}(\quad)$  离子的配位环境有较高的平面度,因  $\text{Cu}(\quad)$  离子的  $d-d$  跃迁频率与其配位环境有关,配位环境的平面度越高,跃迁的频率也越高;平面度降低,跃迁频率也随之降低<sup>[5]</sup>。在短波区出现的强带( $39.0 \sim 39.5$ )  $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  可指派为对称性允许的荷移带,其具体归属尚有待于今后类似配合物的波谱数据的积累与解析。

## 二. 配合物的铁磁偶合作用

两配合物的室温磁矩已测(见表 1)。配合物的室温磁矩也可作为推定金属离子间是否存在磁交换作用和作用类型的一种判据。在  $\text{Cu}(\quad)-\text{Cu}(\quad)$  双核配合物中,如不存在磁交换作用,其有效磁矩的纯自旋值应为 2.45 B. M.。而本文报道的两个配合物,其室温磁矩(见表 1)均大于其纯自旋值,表明配合物中  $\text{Cu}(\quad)-\text{Cu}(\quad)$  之间有铁磁性超交换作用。为了定量说明磁交换作用的大小,我们进一步测试了两配合物的变温磁化率和磁矩(见图 2)并对其数据进行了理论分析。按 Simm 方法<sup>[6]</sup>,如  $g$  值视为可调参数,则双核配合物的磁化率可用 Heisenberg 模型计算,即金属离子间的超交换作用的哈密顿算符可用  $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  来描述。此时,交换积分  $J > 0$  则为铁磁性超交换作用; $J < 0$  时为反铁磁超交换作用。基于此模型可得到计算  $\text{Cu}(\quad)-\text{Cu}(\quad)$  ( $S_1 = S_2 = 1/2$ ) 双核体系的磁化率的 Bleaney-Bowers 方程<sup>[7]</sup>:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{KT} [3 + \exp(-\frac{2J}{KT})]^{-1} + N\alpha \quad (1)$$

式中  $\chi_M$  表示每个双铜分子的摩尔磁化率; $N\alpha$  是与温度无关的顺磁磁化率,取值为  $120 \times 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;其他符号均具有通常的意义。正如图 2 所示,用最佳拟合技术可使变温磁化率和

磁矩的实测值与理论值取得了很好的拟合, 定义为  $F = \sum_i (X_i^{\text{实验值}})^{-1} (X_i^{\text{实验值}} - X_i^{\text{理论值}})^2$  的拟合因子分别为  $4.9 \times 10^{-5}$  (Me<sub>2</sub>bpy) 和  $4.7 \times 10^{-5}$  (NO<sub>2</sub>-phen)。经最佳拟合过程得到的磁参数分别为:

$$[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2: J = 16.2 \text{ cm}^{-1}, g = 2.17$$

$$[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2: J = 2.36 \text{ cm}^{-1}, g = 2.13$$

从交换积分  $J$  的符号和数值说明在双核单元中 Cu( ) 离子和 Cu( ) 离子间有弱的铁磁性超交换作用。按 Kahn 近似轨道理论, 其铁磁性是基于 Cu( )-Cu( ) 离子单占电子磁轨道之间的偶然正交。

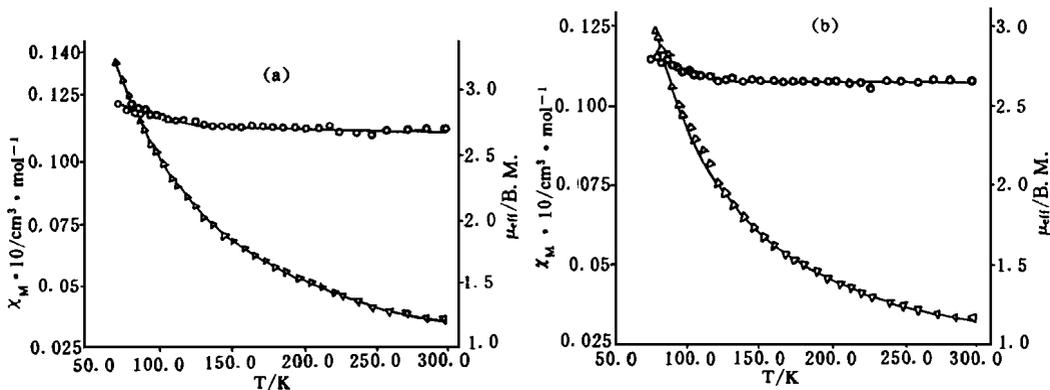


图 2 配合物  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (a) 和  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  (b) 的变温磁化率和磁矩

Fig. 2 Temperature variations of magnetic susceptibility and magnetic moment for complexes  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (a) 和  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  (b), denote experimental data; The curves are drawn based on equation (1) with the magnetic parameters given in the text.

### 三. 配合物的 ESR 谱

图 3 为配合物  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  (a) 和  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  (b) 在室温 (298 K) 和液氮 (77 K) 下测得的固体粉末 ESR 谱。对于双核配合物由于 Cu( )-Cu( ) 顺磁离子间的磁相互作用, 产生总自旋为  $S_T = 0$  和  $S_T = 1$  的单重态和三重态。从图 3 可见, 两种配合物在  $3200 \times 10^{-4} \text{ T}$  处出现上下不对称的吸收对应于三重态中的  $\Delta M_S = 1$  的允许跃迁<sup>[8]</sup>, 表明配合物具有弱的各向异性三重态<sup>[9]</sup>。使用锰标可评估出允许跃迁的  $g$  值:  $g_{11} = 2.18, g = 2.09$  (a);  $g = 2.16, g = 2.08$  (b)。对每种配合物, 在半场处 ( $\sim 1600 \times 10^{-4} \text{ T}$ ) 还出现一个弱的吸收 ( $g = 4$ ), 它对应于  $\Delta M_S = 2$  的禁阻跃迁, 强度很弱, 约有正常吸收的  $10^{-2}$  倍, 半场线的出现进一步证实双核配合物中 Cu( ) 离子间有自旋磁交换作用。另外, 从图 3 可以看出, 当温度从 298 K 降至 77 K 时, 每种配合物的 ESR 谱形的整体信号强度, 特别是在低场的信号强度随温降而增强, 表明双核单元中, 铜离子间存在铁磁耦合<sup>[10]</sup>, 这与变温磁化率的解析是一致的。

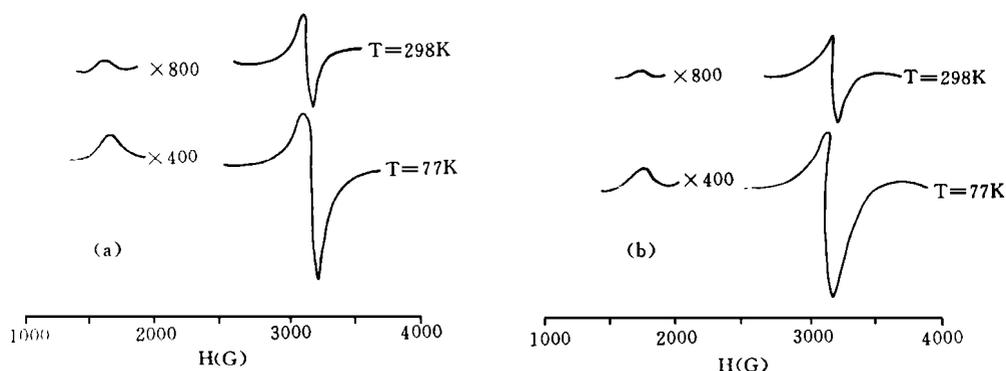


图 3 配合物的 X 带粉末 ESR 谱

Fig. 3 X-band powder ESR spectra of complex

(a)  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ ; (b)  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

## 参 考 文 献

- [1] Willett, R. D., Gatteschi, D., Kahn, O., Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems, Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, p. 463(1986).
- [2] Deacon, G. B., Phillips, R., *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227(1980).
- [3] Li, Y. T., Liao, D.-Z., Jiang, Z. H., Wang, G. L., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25**(2), 319(1995).
- [4] Deng, Z. L., Shi, J., Jiang, Z. H., Liao, D.-Z., Yan, S. P., Wang, G. L., *Polyhedron*, **11**, 885(1992).
- [5] Bhattacharya, P. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **59**, 505(1982).
- [6] Sinn, E., *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 313(1970).
- [7] Bleaney, B., Bowers, K. D., *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **214**, 451~465(1952).
- [8] 张智勇、廖代正、王耕霖, 中国科学 B 辑, **6**, 580(1990).
- [9] Julve, M., Verdanguer, M., Charlot, M. F., *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 82(1984).
- [10] Tinti, F., Verdaguier, M., Kahn, O., Savariault, J. M., *Inorg. Chem.*, **26**, 3380(1987).

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FERROMAGNETIC ISOPHTHALATO- BRIDGED BINUCLEAR $\text{Cu}(\text{II})$ - $\text{Cu}(\text{II})$ COMPLEXES

Li Yantuan Yan Cuiwei Liao Daizheng Jiang Zonghui Wang Genglin  
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Two novel copper (II) binuclear complexes have been synthesized, namely  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ , [L denotes 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine ( $\text{Me}_2\text{bpy}$ ) and 5-nitro-1,10-phenanthroline ( $\text{NO}_2\text{-phen}$ ), respectively], where IPHTA is the isophthalato dianion. They are characterized by elemental analyses, IR spectra, electronic spectra, ESR and conductivity measurements. The temperature dependence of magnetic susceptibilities of complexes has been studied, and the exchange integral  $J_{\text{Cu-Cu}}$  is found to be  $2.36 \text{ cm}^{-1}$  for  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  and  $16.2 \text{ cm}^{-1}$  for  $[\text{Cu}_2(\text{IPHTA})(\text{Me}_2\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ , on the base of spin Hamiltonian  $H = -2JS \cdot S$ . The results are commensurate with ferromagnetic interactions between  $\text{Cu}(\text{II})$  ions.

**Keywords:** binuclear complex  $\mu$ -isophthalate ferromagnetic coupled