研究简报

二硫代草酰胺和二环己酮草酰二腙桥联的双核Cu(Ⅱ)-Cu(Ⅱ)配合物的合成和磁性Ⅰ.

倪 行* 包建春 孙岳明[a] 蔡称心

(南京师范大学化学系, 南京 210097) ([a] 东南大学化工系, 南京 210018)

关键词: 双核铜配合物 磁性 二硫代草酰胺 二环己酮草酰二腙

在众多桥联配体中, 二硫代草酰胺有独特的性质, 其衍生物与各种金属形成单核或多核配合物已有较多报道, 但以二硫代草酰胺(H_2dto)作桥联基的双核铜配合物的合成报道仍较少[1]。本文以H_2dto作桥联基, 乙二胺(en)或二乙烯三胺(dien)作端接配体, 合成了两个新的双核配合物$[Cu_2(en)_2(dto)](ClO_4)_2\cdot 3H_2O$ (1)和$[Cu_2(dien)_2(dto)](ClO_4)_2\cdot 2H_2O$ (2), 另外用二环己酮草酰二腙(BCO)作桥联基, 以2, 2′-联吡啶作端接配体, 合成了一个新型草酰胺类双核铜配合物$[Cu_2(bipy)_2(BCO)(ClO_4)_2](ClO_4)_2$ (3), 研究了它们的光谱及自旋磁交换作用, 发现这三个配合物均具有较弱的反铁磁相互作用。

实 验 部 分

一. 试剂

$Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$按文献方法合成[2], 2, 2′-联吡啶、乙二胺、二乙烯三胺、N, N′-二环己酮草酰二腙、二硫代草酰胺均为市售分析纯。

二. 配合物$[Cu_2(en)_2(dto)](ClO_4)_2\cdot 3H_2O$ (1)的合成

将371 mg (1 mmol) $Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$和61 mg (1 mmol) en于10 ml无水甲醇中混合, 溶液即变为蓝色, 室温搅拌2 h后加入溶解有60 mg (0.5 mmol) H_2dto的15 ml无水甲醇溶液, 加热回流2 h, 溶液由蓝色变为绿色, 最后变为黑色, 冷至室温后过滤, 用少量无水甲醇洗涤, 真空干燥得黑色固体$C_6H_{24}Cl_2Cu_2N_6O_{11}S_2$。元素分析(%)计算值: C 11.65, H 3.91, N 13.59, Cu 20.55; 测定值: C 11.51, H 4.34, N 13.26, Cu 21.00。

三. 配合物$[Cu_2(dien)_2(dto)](ClO_4)_2\cdot 2H_2O$ (2)的合成

除了使用103 mg (1 mmol) dien代替en, 其他过程均与配合物(1)的制备方法相同, 结果得黑色固体$C_{10}H_{32}Cl_2Cu_2N_8O_{10}S_2$, 元素分析(%)计算值: C 17.50, H 4.7, N 16.32, Cu 18.51; 测定值: C 17.73, H 4.19, N 15.97, Cu 18.04。

* 收稿日期: 1995-07-31。
江苏省教委自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人及第一作者: 倪 行, 女, 58岁, 副教授, 研究方向: 结构化学。

四. 配合物[Cu_2(bipy)$_2$(BCO)(ClO$_4$)$_2$](ClO$_4$)$_2$(3)**的合成**

将156 mg(1 mmol) bipy, 371 mg(1 mmol) Cu(ClO$_4$)$_2$·6H$_2$O 和140 mg(0.5 mmol) BCO 分别用少量乙醇溶解后混合, 搅拌, 加热回流2 h, 溶液由淡蓝色变为黄绿色, 最后呈绿色, 冷至室温后过滤, 用少量乙醇洗涤, 真空干燥, 得绿色固体$C_{34}H_{38}Cl_4Cu_2N_8O_{18}$, 元素分析(%)计算值: C 36.61, H 3.43, N 10.04, Cu 11.39; 测定值: C 36.21, H 2.94, N 9.74, Cu 11.16。

五. 测试方法

元素分析用 Perkin-Elmer 240元素分析仪, 铜含量测定用等离子体光谱法, 红外光谱用 IR-408型红外光谱仪(KBr 压片), 固体反射电子光谱用岛津UV-240型电子光谱仪, 热分析用 Perkin-Elmer TGA 7型热分析仪, 变温磁化率采用CF-提拉样品磁强计测定, 有效磁矩采用公式 $\mu_{eff}=2.828(\chi_A T)^{1/2}$ 计算, 反磁部分用 Pascal's 常数校正。

结　果　和　讨　论

一. 配合物组成及构型的推定

元素及热重分析表明, 将Cu(ClO$_4$)$_2$·6H$_2$O 与 en 和 H$_2$dto 或Cu(ClO$_4$)$_2$·6H$_2$O 与 dien 和 H$_2$dto 在无水甲醇中加热回流可分别得到新的双核铜配合物(1)和(2); 而将Cu(ClO$_4$)$_2$·6H$_2$O 与 bipy 和二环己酮草酰二腙反应, 得到了配体仍保持中性的配合物(3), 即BCO 中的氮原子用孤对电子同Cu^{2+} 配位成键, 这与文献[3]不同, 这种新型组成的双核配合物的合成未见文献报道。由红外光谱可知, 当形成双核配合物(1)和(2)后, 原来 H$_2$dto 在1585、1425和840 cm^{-1}处的二硫代酰胺吸收峰分别移至1505、1440和825 cm^{-1}(配合物1)和1510、1450和810 cm^{-1}(配合物2), 这是由于 H$_2$dto 中硫和氮分别与Cu(Ⅱ)配位所致[4]。配合物(1)在1610 cm^{-1}和配合物(2)在1605 cm^{-1}的谱带分别属于 en 和 dien 的骨架振动吸收峰[5]。配合物(1)和(2)在1100 cm^{-1}处的强吸收峰表明 ClO$_4^-$ 离子未参与配位。此外, 这两个配合物在3300 cm^{-1}附近均有一宽峰, 它可归结于结晶水的特征频率。热重分析也表明配合物(1)在115～145℃范围内失水, 理论含水量为8.74%, 由热重曲线得到的为8.66%, 配合物(2)在85～120℃范围内失水, 理论含水量5.79%, 由热重曲线得到的为5.78%, 表明配合物(1)和(2)分别含三分子和二分子结晶水。对于配合物(3), 当BCO 作为桥基与Cu^{2+} 配位后, 其草酰胺骨架振动吸收峰分别由1640、1680和1450 cm^{-1}移至1600和1460处, 值得注意的是该配合物在1100 cm^{-1}附近出现三个靠得很近的强吸收峰(1140、1100和1080 cm^{-1}), 这表明配合物中存在以单齿参与配位的ClO$_4^-$ 和未参与配位的ClO$_4^-$ 两种状态[6,7], 该配合物的摩尔电导值为175 S·cm^2·mol^{-1}(DMF 溶液), 表明配合物为1∶2型电解质, 两个ClO$_4^-$ 处在界外。

三种配合物的固体反射电子光谱中分别出现如下吸收带: 14.2×10^3、25.6×10^3 cm^{-1}(1), 14.9×10^3、23.8×10^3 cm^{-1}(2)和14.9×10^3、24.7×10^3、31.2×10^3 cm^{-1}(3), 其中14.2×10^3 cm^{-1}和14.9×10^3 cm^{-1}的吸收带应归结为Cu(Ⅱ)的 $d-d$ 跃迁, 其余的四个吸收带可归属于荷移吸收带, 在近紫外区(24-30 KK)出现明显的吸收带暗示着配合物中金属离子间存在反铁磁相互作用[9], 综上所述以及根据类似的单晶结构[1,3], 初步推断配合物(1)、(2)、(3)的可能结构如图1所示。

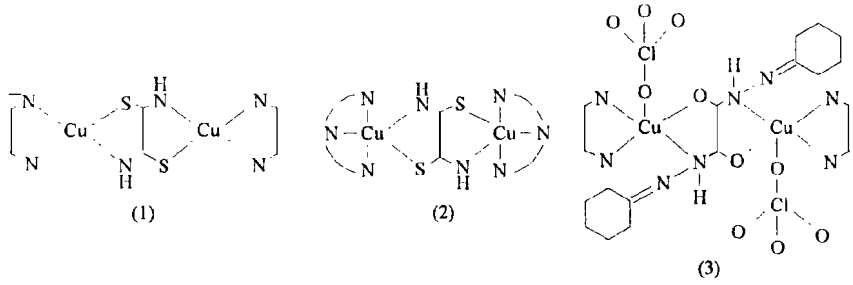

图1 配合物(1)、(2)和(3)的结构
(N N N 和N N 分别表示二乙烯三胺和乙二胺)
Fig. 1 Structure of complexes (1), (2) and (3)
(N N N and N N denote dien and bipy, respectively)

二. 配合物的自旋磁交换作用

三个配合物的变温磁化率(4～300 K)已测,并采用有效磁矩 $\mu_{eff}=\hat{}2.828(\chi_m T)^{1/2}$ 公式计算,利用表示两顺磁性离子的相互作用的自旋Hamiltonian算符为: $H=-2JS_1S_2$ 对数据进行理论分析,对于双核铜配合物, $S_1=S_2=\frac{1}{2}$,其体系的理论磁化率方程为: $\chi_m=(2Ng^2\mu_B^2/kT)[3+\exp(-2J/kT)]^{-1}+N\alpha$,式中 χ_m 为每个双核铜分子的摩尔磁化率; $N\alpha$ 是与温度无关的顺磁磁化率; J 表示分子内顺磁离子间相互作用的磁参数。将理论模型与变温磁化率实验数据用最小二乘法进行拟合(图2),得到磁参数为: 配合物(1): $J=-0.462\ cm^{-1}$, $g=1.92$, $\theta=-7.6261^*$, $F=5.4\times10^{-4}$; 配合物(2): $J=-1.03\ cm^{-1}$, $g=1.93$, $F=6.0\times10^{-4}$; 配合物(3): $J=-6.86\ cm^{-1}$, $g=2.31$, $F=1.9\times10^{-4}$。因为 $J<0$,表明三个配合物中Cu(Ⅱ)-Cu(Ⅱ)间均存在反铁磁自旋磁交换作用,且这种作用都很弱。

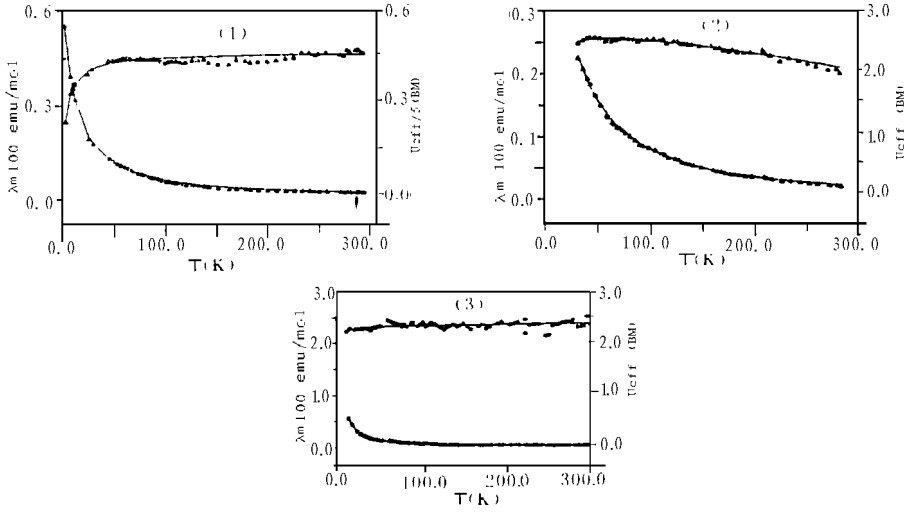

图2 配合物(1)、(2)和(3)的变温磁化率(a)和磁矩(b)

Fig. 2 Susceptibility (a) and magnetic moment (b) vs temperature for complexes (1), (2) and (3)

* 磁化率用改进的布利尼—鲍尔斯方程

$\chi_m=[2Ng^2\mu_B^2/k(T-\theta)]\cdot[1+\frac{1}{3}\exp(-2J/kT)]^{-1}$, θ 表示双核单元间磁交换作用校正项, $\theta<0$ 为反铁磁性相互作用。

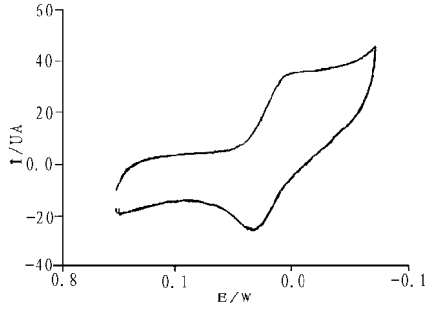

图3　配合物(3)的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of complex (3)

三. 配合物(3)的电化学特性

电化学实验在M 270电化学分析系统上进行, 溶剂DMF, 支持电解质0.1 mol·L^{-1} Bu_4NClO_4。

配合物(3)在玻碳电极上的循环伏安曲线如图3所示。图中表明, 配合物(3)的电化学反应在0.6～0.3的电位范围内出现一对准可逆的氧化还原峰。氧化还原峰电位分别为E_{pc}= 0.01 V, E_{pa}= 0.134 V (vs sec), 峰电位差ΔE_p为120 mV; 式量电位$E^0 \fallingdotseq (E_{pc}+E_{pa})/2$为0.7 V, 根据文献[1], 图3中氧化还原峰可归结为由$Cu_2^{II} \rightarrow Cu^{I}Cu^{II}$的电极反应而产生的。进一步的实验表明, 峰电位差$\Delta E_p$随扫速的增加而变大, 且氧化还原峰电流与扫速$v^{1/2}$之间有线性关系(10～150 mV/s), 这说明电极反应是受扩散控制的。

参 考 文 献

[1] Okawa, H., Matsumoto, N., Koikawa, M. et al, *J. Chem. Soc Dalton Trans*, 1383(1990).
[2] 安家驹、陈之川, 无机化合物合成手册, 第二卷, 513(1986).
[3] Bencini, A., Benelli, C., Gatteschi, D. et al, *Inorg. Chim. Acta*, 86, 169(1984).
[4] **Desseyn**, **H. O.**, **Jacob**, **W. A.**, **Herman**, **M. A.**, Spectrochim. Acta, Part A, **25**, 1685(1969).
[5] 廖代正、张智勇、王耕霖, 无机化学学报, **2**, 193(1990).
[6] **Hathaway**, **B. J.**, **Underhill**, **A. E.**, J. Chem. Soc, 3091(1961).
[7] **Foley**, **J.**, **Kennefick**, **D.**, **Hathaway**, **B. J.**, J. Chem. Soc Dalton Trans., 2333(1983).
[8] **Bhattacharya**, **P. K.**, Indian Chem. Soc, **59**, 505(1982). ≒ [9] **Nishida**, **Y.**, **Kida**, **S**, J. Inorg. Nucl Chem., **38**, 451(1976).

SYNTHESIS AND MAGNETISM OF NEW BINUCLEAR Cu(Ⅱ)-Cu(Ⅱ) COMPLEXES BRIDGED BY DITHIO-OXAMIDATE OR BISCYCLOHEXANONE OXALYLDIHYDRAZONE GROUP Ⅰ.

Ni Xing　Bao Jianchun　Sun Yueming*　Cai Chenxin
(*Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing* 210097)
(*[a]Department of Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing* 210018)

Three new binuclear copper (Ⅱ) complexes bridged by dithio-oxamidate (dto) group or biscyclohexanone oxalyldihydrazone (BCO) $[Cu_2(en)_2(dto)](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (1)、$[Cu_2(dien)_2(dto)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2) and $[Cu_2(bipy)_2(BCO)(ClO_4)_2](ClO_4)_2$(3), where en, bipy and dien denote ethylenediamine, 2, 2′-bipyridyl and diethylentriamine respectively, were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, electronic spectra and variable temperature magnetic susceptibility. Variable temperature (4.0-300 K) magnetic susceptibility data for the complexes show that there exists the antiferromagnetic exchange interaction between the two copper (Ⅱ) ions with J (cm^{-1}) values of -0.462 (1)、-1.03 (2) and -6.86 (3). The preliminary study of the electrochemical characteristics of complex (3) was also carried out.

Keywords: **binuclear copper (Ⅱ) complex　magnetism　dithiooxamide　biscyclohexanone oxalyldihydrazone**