

研究简报

N,N'-双(2-吡啶甲基)二硫代草酰胺根桥联的
三核铜(Ⅱ)配合物的合成及表征

崔建中 程鹏 廖代正 姜宗慧 阎世平 王耕霖

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词:
分类号:

二硫代草酰胺根桥联配体

O614.12

三核铜(Ⅱ)配合物

磁性

0 前言

多原子桥联配体的多核配合物中, 顺磁离子间磁偶合作用的研究对阐明磁性和结构的关系以及设计新型分子基磁性材料具有重要的理论意义。草酸根及草酰胺桥根桥联的多核配合物得到了较为广泛和深入的研究^[1]。为了研究硫原子取代氧原子后, 桥基对传递磁交换作用的影响, O. Kahn 等人研究了 N 取代的二硫代草酰胺根桥联的双核铜(Ⅱ)配合物^[2]。然而对三核铜(Ⅱ)配合物的研究至今极为少见报道, 仅见 $[\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{S}_2(\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)]\text{X}_2$ ($n=3$, $\text{X}=\text{NO}_3$ 和 ClO_4 ; $n=2$, $\text{X}=\text{NO}_3$) 报道^[3]。本文报道合成了两种新的 N 取代的二硫代草酰胺根桥联的三核铜(Ⅱ)配合物 $[\text{Cu}_3\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ (1) 和 $[\text{Cu}_3\text{L}_2](\text{NO}_3)_2$ (2) ($\text{H}_2\text{L}=\text{N}, \text{N}'$ -双(2-吡啶甲基)二硫代草酰胺)。通过元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、电导、电子顺磁共振谱等对配合物进行了表征。测定配合物(1)的变温磁化率, 并且基于自旋哈密顿算符 ($H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3) - 2J'(S_1S_3)$) 导出的理论磁化率方程, 研究了配合物中 Cu(Ⅱ) 离子间的磁相互作用, 结果表明在铜(Ⅱ)离子间具有强的反铁磁交换作用 ($2J = -170 \text{ cm}^{-1}$, $2J' = -7.2 \text{ cm}^{-1}$)。

1 实验部分

1.1 试剂

二硫代草酰胺购于 Fluka 公司, 并经乙醇重结晶。氮甲基吡啶购于 Aldrich 公司, 纯度为 99%。其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器及测试方法

元素分析: C, H, N 用 P-E 240 元素分析仪测得, 金属铜离子的含量用 EDTA 配合滴定法测

收稿日期: 1997-12-19 收修改稿日期: 1998-03-31。

国家自然科学基金资助项目 (No. 59772020, 29631040) 和天津市自然科学基金 (No. 963801611)。

通讯联系人。

第一作者: 崔建中, 男, 33 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物化学和功能性无机材料。

定, pH=5~6, 二甲酚橙为指示剂。电导率用 DDS-11A 型电导率仪测定, 二甲基甲酰胺为溶剂, 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。红外光谱用岛津 408 型红外光谱仪测定, KBr 压片。在 $1.5 \text{ K} \sim 298 \text{ K}$ 温度范围内的变温磁化率用 F-1 型振动样品磁强计测得, 对反磁性原子组分用 Pascal 常数进行校正, 有效磁矩用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_{\text{M}} T)^{1/2}$ 计算。电子磁顺共振谱用 JES-FE1XG 电子自旋共振仪在 X 波段测定(锰标)。

1.3 桥联配体的合成

桥联配体 N,N'-双(2-吡啶甲基)二硫代草酰胺(H_2L)^[1]按文献方法合成, 并经元素分析、熔点测定和红外光谱证实。元素分析: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ 式计算值(%): C, 55.60; H, 4.67; N, 18.53; 实测值(%): C, 55.93; H, 4.77; N, 18.32。熔点: $191 \sim 193^\circ\text{C}$ (文献值, $193 \sim 194^\circ\text{C}$)。

1.4 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1) 的合成

将 $0.3 \text{ mmol H}_2\text{L}$ (93 mg) 加热溶于 20 ml N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中, 在搅拌下滴加 15 ml 含有 0.6 mmol 醋酸铜(120 mg)的 DMF 溶液, 溶液为棕黑色, 在 60°C 下搅拌反应 1 小时, 加入 0.6 mmol NaClO_4 (111 mg), 生成棕黑色沉淀, 继续搅拌反应 2 小时, 过滤, 产物经无水乙醇和乙醚洗涤, 置于 P_2O_5 干燥器中真空干燥。元素分析: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}_3$ 式计算值(%): C, 33.96; H, 2.44; N, 11.31; Cu, 19.25; 实测值(%): C, 34.45; H, 2.78; N, 11.38; Cu, 19.30。

1.5 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L})_2](\text{NO}_3)_2$ (2) 的合成

将 $0.2 \text{ mmol H}_2\text{L}$ (62 mg) 加热溶于 20 ml DMF 中, 在搅拌下滴加 15 ml 含有 $0.4 \text{ mmol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (96 mg) 的 DMF 溶液, 溶液变为暗棕色, 有棕黑色沉淀生成, 在 60°C 下搅拌反应 1 小时, 加入 0.8 mmol 醋酸钠(109 mg), 继续搅拌反应 2 小时, 过滤, 产物经无水乙醇和无水乙醚洗涤, 置于 P_2O_5 干燥器中真空干燥。元素分析: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}_3$ 式计算值(%): C, 36.71; H, 2.64; N, 15.30; Cu, 20.82; 实测值(%): C, 36.46; H, 2.71; N, 15.56; Cu, 20.62。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及理化性质

元素分析结果和三个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与两个桥联配体形成的三核配合物一致。电导测定表明在 DMF 溶液中 ClO_4^- 和 NO_3^- 为配合物外界, 配合物在 DMF 溶液中电离为 1:2 型电解质。配合物(1)和(2)的红外光谱与桥联配体的红外光谱相比, 在配合物的谱图中出现了 ClO_4^- (1090 cm^{-1}) 或 NO_3^- (1383 cm^{-1}) 的振动吸收, 配体酰胺基团上 N-H 的伸缩振动吸收峰 (3160 cm^{-1}) 在形成配合物消失, 表明桥联配体中酰胺氮上的氢在形成配合物后离去。在 1550 cm^{-1} 和 1445 cm^{-1} 处出现两个强的吸收峰, 依据文献^[1,2]中的指派, 这是桥联的二硫代草酰胺根的特征吸收, 另外配体在 1305 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动吸收在形成配合物后红移至 1280 cm^{-1} 处, 同时在 1023 cm^{-1} 和 769 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{S}$ 的吸收峰。桥联配体的其它振动吸收在形成配合物后发生了不同程度的移动, 这是由于配体中吡啶环上的氮原子或硫代草酰胺根中的氮和硫配位, 使配体上电子分布发生变化所致。配合物(1)和(2)固体粉末反射紫外可见光谱中, 在 505 nm 处弱的宽的吸收带为平面四方配位 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的 $d \sim d$ 跃迁吸收; 在 270 nm 和 350 nm 附近的吸

收峰为配体的电子跃迁吸收^[1]。根据配合物的元素组成和光谱性质以及文献报道的相似配合物的结构^[1]推测配合物的配位结构可能为下图形式(图1)。本文后面的磁性分析也说明该结构是合理的。

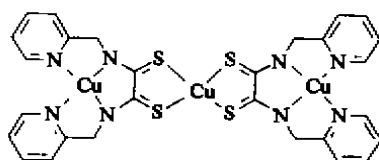


图1 配合物的配位环境

Fig. 1 Coordination environment of the complexes

2.2 配合物的 EPR 谱和磁性

在室温下和 110K 温度下测定了配合物(1)和(2)固体粉末的 EPR 谱,配合物(1)和(2)的 EPR 谱非常相似,同时在室温和低温的谱图也很相似。配合物(1)和(2)分别在 $g_{\perp} = 2.22$ (配合物(1))和 2.23(配合物(2))处有一宽的信号,并且在 $g_{\parallel} = 2.06$ (配合物(1))和 2.06(配合物(2))处有一尖的信号(图2),这是处在 D_{4h} 环境中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的典型的 EPR 信号。由此得出配合物(1)和(2)的 $g_{\parallel}$ 分别为 2.11 和 2.12。在低场(1500~1800 高斯)未观察到半峰,其原因在于三核铜配合物中,两个 $\text{Cu}(\text{I})$ ($S_0 = 1/2$)相互作用产生两种自旋态($S = 1$ 和 $S = 0$),这两种状态再分别与第三个 $\text{Cu}(\text{I})$ ($S = 1/2$)偶合,即 $S = 1$ 与 $S = 1/2$ 偶合产生 $S = 3/2$ 和 $S = 1/2$ 两种自旋态, $S = 0$ 与 $S = 1/2$ 偶合导致 $S = 1/2$ 自旋态。因为 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子间的相互作用是较强的反铁磁性的($2J = -170 \text{ cm}^{-1}$),因此体系的基态为 $S = 1/2$,观察到的 EPR 谱为 $S = 1/2$ 基态吸收信号。

配合物(1)在室温(298K)下每摩尔 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的有效磁矩(μ_{eff})为 1.61 B. M.,低于仅自旋值(1.73 B. M.),表明在 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子间存在着反铁磁交换作用。为了定量研究 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子间反铁磁交换作用的强弱,在 1.5~298 K 温度范围内测定了配合物的变温磁化率(如图3),其有效磁矩数值随温度降低而减小,进一步说明在 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子间存在着反铁磁交

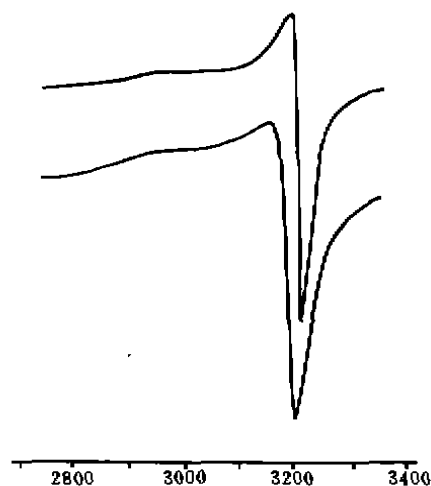


图2 配合物的 EPR 谱

Fig. 2 EPR spectra of the complexes

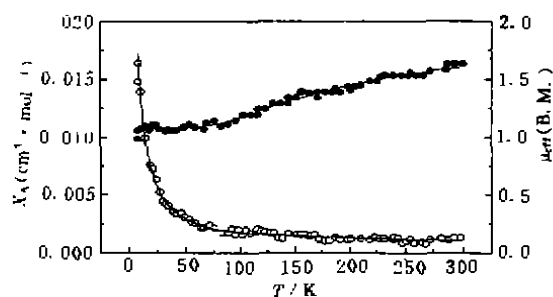


图3 配合物(1)的变温磁化率和磁矩

Fig. 3 Variable temperature magnetic susceptibility (χ_M) and magnetic moment (μ_{eff}) of complex (1)

换作用。基于直线式弯曲三核 Cu(II) 体系的自旋 Hamiltonian 算符: $H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3) - 2J'(S_1S_3)$, $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$, 可导出摩尔 Cu(II) 离子磁化率的理论表达式为^[11]:

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{12kT} \left[\frac{10 * \exp(J/kT) + \exp(-2J/kT) + \exp(-2J'/kT)}{2 * \exp(-J/kT) + \exp(-2J/kT) + \exp(-2J'/kT)} \right] + N\alpha$$

式中 J 为中间的 Cu(II) 与相邻 Cu(II) 的磁交换作用参数, J' 为两端的 Cu(II) 间的磁交换作用参数(如图 4)。 J 或 J' 大于零, 则磁交换作用为铁磁性的, 反之 J 或 J' 小于零, 则磁交换作用为反铁磁性的。由于两端的 Cu(II) 的间隔

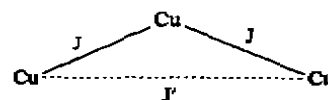


图 4 配合物的磁交换作用参数

Fig. 4 Magnetic Exchange Parameters of the complexes

$N\alpha$ 是与温度无关的顺磁磁化率, 按文献[13]

取值为 $60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其它符号均具有通常意义。用最小二乘法, 可以将理论表达式的计算值与实验测定值进行很好的拟合, 一致性因子 $F = 1.48 \times 10^{-5}$ ($F = \sum(Z_i^{\text{obs}} - Z_i^{\text{calc}})^2 / \sum(Z_i^{\text{obs}})^2$)。经拟合得出 Cu(II) 离子间的磁交换作用参数: $g = 2.14$, $2J = -170 \text{ cm}^{-1}$, $2J' = -7.2 \text{ cm}^{-1}$ 。结果表明在 Cu(II) 离子间存在着强的反铁磁交换作用。

参 考 文 献

- [1] Hendrickson, D. N. *Magnetic Exchange Interactions Propagated by Multi-atom Bridges*. In *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Willert R. D. (eds), D. Reidel Publishing Company, 1985, 523-554.
- [2] ZHANG Zhi-Yong(张智勇), LIAO Dai-Zheng(廖代正), JIANG Zong-Hui(姜宗慧), WANG Geng-Lin(王耕霖) *Zhongguo Kexue (Science in China)*, 1990, 580.
- [3] Zhang Zhiyong, Liao Daizheng, Jiang Zonghui, Hao Songqi, Yao Xinkan, Wang Honggen, Wang Genglin *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 173, 201.
- [4] LIAO Dai-Zheng(廖代正), LING Bing(林 兵), WANG Geng-Lin(王耕霖) *Chinese Science (Acta Chimica Sinica)*, 1992, 50, 269.
- [5] Gasellato U., Guerriero P., Tamburini S. et al *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 260, 1-9.
- [6] Girerd J. J., Jeannin S., Jeannin Y. et al *Inorg. Chem.*, 1978, 17(11), 3034-3040.
- [7] Chauvel C., Girerd J. J., Jeannin, Y. et al *Inorg. Chem.*, 1979, 18(11), 3015-3020.
- [8] Okawa H., Matsumoto N., Koikawa M. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1383-1387.
- [9] Girerd J. J., Kahn O. *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 1982, 21(5), 385.
- [10] Veit R., Girerd J. J., Kahn O. et al *Inorg. Chem.*, 1984, 23(26), 4448-4459.
- [11] Veit R., Girerd J. J., Kahn O. et al *Inorg. Chem.*, 1986, 25(23), 4175-4180.
- [12] Hurd R. N., Mater G. D. L., McElheny G. C. et al *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 3980-3987.
- [13] Desseyn H. O., Jacob W. A., Herman M. A. *Spectrochim. Acta, Part A*, 1969, 25, 1685.
- [14] Gehring S., Fleischer P., Paulus H. et al *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 54.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRINUCLEAR COPPER(II) COMPLEXES BRIDGED WITH N,N'-Bis(2-PYRIDYLMETHYL)-DITHIOOXAMIDATE

CUI Jian-Zhong CHENG Peng LIAO Dai-Zheng
JIANG Zong-Hui YAN Shi-Ping WANG Geng-Lin

(Department of Chemistry, Nanhu University, Tianjin 300071)

Two new trinuclear copper(II) complexes bridged with N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)-Dithiooxam-
idate, $[\text{Cu}_3\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ (1) and $[\text{Cu}_3\text{L}_2](\text{NO}_3)_2$ (2) ($\text{H}_2\text{L} = \text{N,N}'\text{-Bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{-Dithiooxam-}$
ide), have been synthesized, and characterized by elemental analyses, IR, UV-visible spectra, con-
ductance and EPR spectra. The variable temperature magnetic susceptibility for complex (1) has been
measured in the range of 1.5~298K. Experimental data of magnetic susceptibility are successfully fit
to theoretical value based on the spin Hamiltonian operator: $H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3) - 2J'(S_1S_3)$, $S_1 =$
 $S_2 = S_3 = 1/2$, giving the magnetic exchange parameters of $2J = -170 \text{ cm}^{-1}$ and $2J' = -7.2 \text{ cm}^{-1}$.
This result indicates the presence of a strong antiferromagnetic spin exchange interaction between the
Cu(II) ions.

Keywords: dithiooxamide bridging ligand trinuclear copper(II) complex magnetic properties