

15 641-647

若干 1,1,2,2-四乙酰基乙烷阴离子(TAE^{2-})桥联的
联吡啶双核铜配合物的合成,结构和磁性沈小平^a 邹建忠^b 查正根^a 徐正^a Yip Boon Chuan^c Fun Hoong Kun^c^a 南京大学配位化学研究所,配位化学国家重点实验室,南京 210093)^b 东南大学化学化工系,南京 210096)^c (School of Physics, University of Sains Malaysia, Malaysia)

0614.12

合成了2个以1,1,2,2-四乙酰基乙烷阴离子(TAE^{2-})为桥联的双核铜配合物 $[(\text{bipyCu})(\text{bipy}-\text{CuH}_2\text{O})\text{TAE}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)和 $(\text{bipyCu})_2\text{TAE}(\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II)及1个多核铜配合物 $[\text{CuTAE} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (III),并进行了表征。对配合物(I)进行了X-射线晶体结构分析,该配合物属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶胞参数为 $a=7.923(1)$ 、 $465(5)$ Å, $b=16.068(3)$ Å, $c=30.182(7)$ Å, $\beta=93.18$ (2)°,晶胞体积 $V=3836.5(12)$ Å³, $Z=4$,最终偏离因子 $R_1=0.1135$, $wR_2=0.3121$ 。磁性质研究表明在这两个双核铜配合物中两个金属铜之间存在弱的反铁磁性相互作用。

 TAE^{2-}

磁相互作用

关键词: 1,1,2,2-四乙酰基乙烷阴离子
分类号: O614.12

铜配合物

晶体结构

磁性质

双核

多核配合物中的磁相互作用一直是功能配合物研究中的一个热点^[1~5],七十年代末,O. Kahn^[6~7]提出了磁交换作用机理模型用于初步的分子磁体的设计,他认为两磁中心的磁轨道之间的重叠方式是磁相互作用的关键,而其重叠方式受多种因素的控制,除了可以通过选择合适的金属离子和桥联配体外,还可以通过端基配体甚至晶格中电荷平衡离子来调节化合物的空间构型,从而达到预计的磁轨道重叠的化合物。近期曾有人^[8~12]报道了以双乙酰丙酮化合物1,1,2,2-四乙酰基乙烷阴离子(TAE^{2-})作为桥联基团的双核配合物,并研究了磁中心间的相互作用,均为弱的反铁磁相互作用。我们试图通过改变端基的空间构型以及平衡阴离子的大小来改变金属离子的配位环境,从而达到调节两磁中心之间的相互作用的目的。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析(C、H、N)采用美国 Perkin-Elmer 公司的 240C 型自动元素分析仪,红外光谱采用 Nicolet-170SX FT-IR 光谱仪,X-射线晶体结构分析采用 Siemens P4 四圆衍射仪,变温磁化率

收稿日期:1999-05-18。 收修改稿日期:1999-07-07。

国家自然科学基金资助项目(No. 29631040.59772020)。

* 通讯联系人。

第一作者:沈小平,男,35岁,镇江师范专科学校化学系进修教师,研究方向:多核配合物的合成,结构和磁性研究。

在 CAHN-2000 法拉第磁天平(75~300K)和 CF-1 ESM 磁天平(1.5~300K)上测定。所有试剂均为分析纯, TAE 的合成见文献^[13]。

1.2 配合物的合成

1.2.1 TAENa₂ 的合成

取 2 g 金属 Na 加到 50 mL 无水甲醇中, 等金属钠全部消失后, 搅拌下加入 40 mL 溶有 2.5 g TAE 的 CH₂Cl₂ 溶液, 立即析出大量白色沉淀, 加热回流 2 h 过滤, 用 CH₂Cl₂ 洗涤固体数次, 真空干燥, 得到约 2.6 g 产物, 产率为 85%。元素分析按 C₁₀H₁₂O₄Na₂ 计算, found(%): C, 48.7; H, 5.7; calc.: C, 49.6; H, 5.0。

1.2.2 [(bipyCu)(bipyCuH₂O)TAE](ClO₄)₂ · 2H₂O (I)

取 500 mg (1.88 mmol) TAENa₂ 溶于 20 mL 甲醇中, 搅拌下加入到 30 mL 溶有 1.33 g (3.78 mmol) (bipy)Cu(ClO₄)₂ · 2H₂O 的甲醇溶液中, 溶液颜色变成深绿色, 反应回流 2 h, 趁热过滤, 母液自然挥发, 数天后得到深绿色块状晶体。元素分析 C₃₀H₃₂N₄O₁₄Cu₂Cl₂ 计算; found(%): C, 41.15; H, 3.81; N, 6.08; calc.: C, 41.39; H, 3.71; N, 6.44。

1.2.3 (bipyCu)₂TAE(PF₆)₂ · 3H₂O (II)

上述反应得到的晶体 100 mg 溶于 20 mL 乙腈中, 搅拌下加入 10 mL 溶有 500 mg KPF₆ 的水溶液, 加热回流 0.5 h, 自然冷却, 析出深绿色针状晶体, 过滤、水洗三次, 真空干燥。元素分析按 C₃₀H₃₄N₄O₇Cu₂P₂F₁₂ 计算, found(%): C, 36.70; H, 3.69; N, 5.65; calc.: C, 35.77; H, 3.47; N, 5.72。

1.2.4 [CuTAE · 2H₂O]_n (III)

取 371 mg Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O (1 mmol) 溶于 20 mL 甲醇中, 加入到 20 mL 溶有 242 mg TAE-Na₂ (1 mmol) 的甲醇溶液, 立即产生大量浅绿色沉淀, 加热回流 1 h, 冷却, 过滤, 用水和甲醇洗涤数次, 自然干燥。元素分析按 C₁₀H₁₀O₆Cu 计算, found(%): C, 41.08; H, 5.17; calc.: C, 40.61; H, 5.41。

1.3 配合物[(bipyCu)(bipyCuH₂O)TAE](ClO₄)₂ · 2H₂O (I) 晶体结构测定

选取尺寸为 0.6 × 0.3 × 0.02 mm 的绿色针状晶体置于 Siemens P4 衍射仪上, 采用 MoK α 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 以 ω - 2θ 扫描方式在 $1.85^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内一共收集了 8662 个衍射点, 独立衍射点有 6543 个, 其中 6530 个可观测点 ($I > 2\sigma(I)$) 用于结构分析, 晶体结构使用 TEXSAN 程序由 Patterson 方法解出, 首先利用 Patterson 技术来确定金属原子的位置, 再采用多次 Fourier 合成逐渐确定全部非氢原子坐标参数, 各向同性热参数和各向异性热参数经最小二乘法修正后, 由差值 Fourier 函数结合几何因素确定全部氢原子坐标, 氢原子采用各向同性热参数以最小二乘法修正到收敛。该配合物的晶体学数据见表 1。

表 1 配合物(I)的晶体学数据
Table 1 Crystal Data of Complex (I)

formula	C ₃₀ H ₃₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₅	$c/\text{\AA}$	30.182(7)	μ/cm^{-1}	13.93
formula weight	888	$\beta/^\circ$	93.18(2)	$F(000)$	1816
crystal system	monoclinic	$V/\text{\AA}^3$	3836.5(12)	S	1.05
space group	$P2_1/a$	Z	4	R_1	0.1135
$a/\text{\AA}$	7.923(1)	$D_c/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.539	wR_2	0.3121
$b/\text{\AA}$	16.068(3)				

配合物中存在两个 ClO_4^- 阴离子,它们在晶格中存在的形式不同,一个是有序的,另一个是无序的,与 Cu(1)原子相邻的高氯酸根 Cl(1)O(6)O(7)O(8)O(9)是有序的。与 Cu(2)相邻的两个高氯酸根是无序的,其中在 Cu(2)下方的高氯酸根的两个可能位置可以由对称中心的操作而产生,在统计上这两个位置的几率各占 50%。同样,在 Cu(2)上方的高氯酸根的两个可能位置之间也具有中心对称关系,高氯酸根处在 Cl(3)和 Cl(3a)之间的几率也各为 50%,这两个无序的 ClO_4^- 分属于相邻的配合物分子,因此 Cu(2)上下方的高氯酸根离子只有一个。

2 结果和讨论

2.1 合成与红外光谱

1, 1, 2, 2-四乙酰基乙烷(TAE)的合成见文献^[13],一般情况下,TAE 的配位性能比较差,只有在脱去中间碳原子的活性氢形成烯酮结构后才能发生配位,因此文献^[8~12]上报道的该类配合物合成时,均选择带有碱性基团(如 OH^-)的金属配合物与之反应,如 $(\text{TMENCu})_2\text{TAE}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[8]的合成,采用 $(\text{TMENCuOH})_2(\text{ClO}_4)_2$ 作为反应前体,通过 OH^- 将 TAE 上的活性氢除去,从而使 TAE 代替两个 OH^- 成为桥联基团。另外 TAE 化合物不溶于较强的极性溶剂(如甲醇、乙醇等),仅溶于 CH_2Cl_2 等中等极性的溶剂,因此,与仅能溶于强极性溶剂的某些金属盐反应时不易进行完全。为此我们在反应前先将 TAE 上中间的活性氢除去。选择了过量的强碱醇钠与 TAE 反应生成 TAENa_2 ,该盐能溶于水、甲醇、乙醇等强极性溶剂,与 TAE 的溶解性能完全不同,因此极易提纯,另外在投入反应时,无需选择带有碱性基团的端基金属配合物了。

在红外图谱中,所有的配合物都存在 TAE 的特征红外振动,在 $2998\sim 2921\text{ cm}^{-1}$ 处发现一组弱峰,这是 TAE 上四个 CH_3 的 C-H 振动。在 1570 cm^{-1} 附近出现一个非常强的吸收峰,这归属于 TAE^{2-} 离子中烯酮共轭结构的特征吸收谱带,因为发生配位,造成碳氧之间电子云密度下降,烯酮共轭结构的频率移向低频,从 1600 cm^{-1} 迁移至 1575 cm^{-1} 附近,见表 2。这个强烈的吸收峰可以作为 TAE 是否参加配位的一个依据。

表 2 TAE²⁻ 桥联的多核配合物的烯酮共轭结构的振动频率

Table 2 Significant IR Absorption Frequencies of the Complexes

cm^{-1}

complex	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{ClO_4}
I	3108, 3031, 3011, 2996, 2918	1571	1096
II	3116, 3096, 2916	1574	
III	2998, 2968, 2922	1567	

从上表可以看出,对于纯粹以 TAE 作为配体相联的 $[\text{CuTAE} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (III),由于不存在给电子的端基配体,因此羰基振动红移更远,大约出现在 1567 cm^{-1} 附近。

2.2 晶体结构

配合物 (I) 非氢原子坐标、部分键长和键角分别列于表 3 和表 4 中,晶体结构见图 1。

表 3 非氢原子坐标和热参数

Table 3 Non-hydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters (B_{eq}) ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

atom	x	y	z	B_{eq}	atom	x	y	z	B_{eq}
Cu(1)	9001(2)	1893(1)	2539(1)	49(1)	C(19)	10077(19)	723(13)	3774(4)	80(5)
Cu(2)	8522(2)	2514(1)	-87(1)	51(1)	C(20)	9583(16)	1299(8)	3424(4)	53(3)
N(1)	7577(12)	1982(6)	-644(3)	51(3)	C(21)	8616(17)	2101(9)	3458(4)	57(3)
N(2)	9417(13)	3306(6)	-531(3)	52(3)	C(22)	8240(19)	2472(12)	3863(5)	79(5)
N(3)	10003(12)	1126(6)	3003(3)	46(2)	C(23)	7344(22)	3172(11)	3845(5)	85(5)
N(4)	8186(13)	2458(7)	3077(3)	52(3)	C(24)	6840(20)	3548(11)	3451(5)	84(5)
O(1)	9800(11)	3013(6)	394(3)	61(2)	C(25)	7337(18)	3169(9)	3081(5)	68(4)
O(2)	7353(11)	1802(6)	291(3)	64(3)	C(26)	7639(17)	2537(9)	1714(4)	57(3)
O(3)	7509(11)	2483(6)	2131(3)	64(2)	C(27)	9853(15)	1458(7)	1660(4)	47(3)
O(4)	10033(10)	1305(5)	2085(2)	50(2)	C(28)	6451(19)	3193(11)	1495(5)	86(5)
O(5)	11107(12)	2959(7)	2514(3)	76(3)	C(29)	10905(19)	991(9)	1379(4)	73(4)
C(1)	6757(16)	1237(8)	-657(4)	53(3)	C(30)	8730(16)	2091(8)	1470(4)	49(3)
C(2)	6340(16)	875(8)	-1056(5)	59(4)	Cl(1)	5692(6)	162(3)	2497(1)	79(1)
C(3)	6719(16)	1226(9)	-1433(5)	64(4)	O(6)	4524(34)	301(16)	2167(8)	247(10)
C(4)	7562(17)	2006(9)	-1416(4)	58(3)	O(7)	6870(30)	15(15)	2208(7)	217(9)
C(5)	8010(15)	2340(7)	-1020(3)	41(3)	O(8)	5356(24)	-455(13)	2781(6)	182(7)
C(6)	8985(15)	3110(8)	-953(4)	48(3)	O(9)	6043(18)	883(9)	2738(4)	125(4)
C(7)	9464(16)	3637(9)	-1293(4)	60(4)	Cl(2)*	5335(11)	4282(5)	68(2)	80(2)
C(8)	10369(18)	4329(9)	-1184(5)	69(4)	O(10)*	6031(40)	4156(20)	484(10)	148(11)
C(9)	10777(17)	4520(8)	-763(5)	64(4)	O(11)*	6099(33)	5099(19)	-143(8)	258(11)
C(10)	10321(16)	3987(8)	-448(4)	59(3)	O(12)*	5746(24)	3523(12)	-154(6)	74(5)
C(11)	9732(17)	2807(8)	808(4)	54(3)	Cl(3)*	11419(11)	633(6)	-51(3)	82(2)
C(12)	7571(17)	1704(8)	704(4)	59(3)	O(13)*	13157(52)	443(25)	21(12)	186(14)
C(13)	10937(18)	3291(9)	1105(4)	68(4)	O(14)*	10592(37)	246(18)	282(9)	121(9)
C(14)	6470(21)	1121(11)	906(5)	98(6)	O(15)*	10757(48)	162(23)	-443(11)	165(12)
C(15)	8727(15)	2204(8)	972(4)	48(3)	O(16)*	10901(17)	1459(9)	-122(4)	34(3)
C(16)	10857(17)	442(9)	2919(5)	64(4)	O(1w)	8492(30)	2606(13)	5273(7)	206(8)
C(17)	11360(18)	-121(10)	3269(5)	70(4)	O(2w)	13867(23)	2254(11)	2157(6)	166(6)
C(18)	10962(18)	62(9)	3691(5)	66(4)					

*disordered atom, occupation probability is 50% in lattice

配合物(1)是以 2, 2'-bipy 作为端基配体, 1, 1, 2, 2-四乙酰基乙烷阴离子作为桥联基团的双核铜配合物。在这个双核体系中, 两个铜 Cu(1), Cu(2) 所处的配位环境是不同的, Cu(1) 原子处于 (4+1) 的四方锥结构中, 它分别与 2, 2'-bipy 上的二个氮原子 N(3), N(4), TAE 上的二个氧原子 O(3), O(4) 配位形成平面四边形, 配位水分子 O(5) 处在轴向位置, Cu(1)-O(5) 距离 2.395(10) Å, 形成一个拉长的四方锥结构。Cu(2) 原子分别与另一个 2, 2'-bipy 的 N(1), N(2) 和 TAE 另一侧的二个氧原子 O(1), O(2) 形成平面四边形结构。两个铜原子与桥基 TAE 上的四个氧原子之间的距离在 1.888(7)~1.911(8) Å 之间, 这个值与报道的 (TMENCu)₂TAE (ClO₄)₂·H₂O^[8] 的有关值相近 (1.887~1.903 Å)。TAE 中两个乙酰丙酮平面互相垂直, 它们之间的扭曲角为 90.38°, 与配体 TAE 晶体^[14] 的扭曲角 (87.6°) 相近, 但比 (TMENCu)₂TAE (ClO₄)₂·H₂O^[8] 中相应扭曲角 (77.0°) 大。由于两个乙酰丙酮平面互相垂直, 联结两个共轭乙酰丙酮的 C(15)-C(30) 距离为 1.51(2) Å 属正常的碳碳单键。

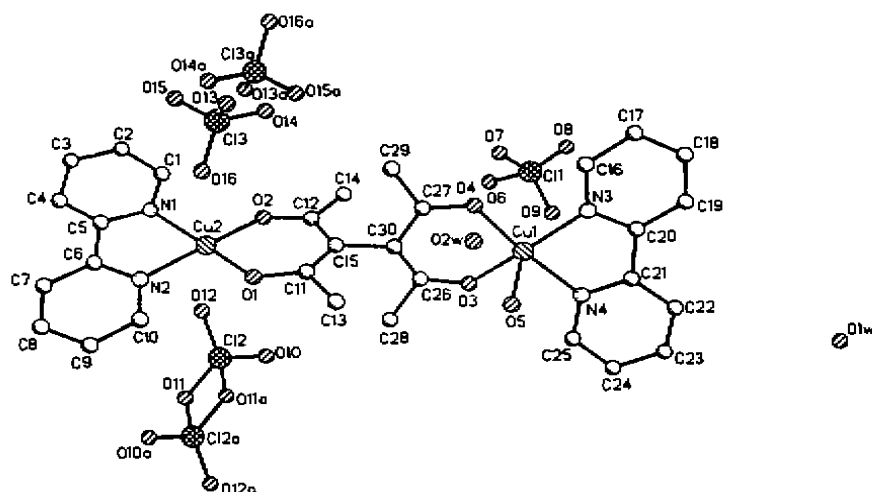


图 1 配合物(I)的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of complex (I)

表 4 部分键长和键角

Table 4 Selected Bond Distances (Å) and Angles(°)

bond distances/Å					
Cu(1)-O(4)	1.888(7)	Cu(1)-O(3)	1.911(8)	Cu(1)-O(5)	2.395(10)
Cu(1)-N(3)	1.997(9)	Cu(1)-N(4)	1.997(10)	Cu(2)-N(2)	2.006(9)
Cu(2)-N(1)	2.008(9)	Cu(2)-O(2)	1.893(9)	Cu(2)-O(1)	1.901(8)
O(1)-C(11)	1.295(13)	O(2)-C(12)	1.259(13)	O(3)-C(26)	1.272(14)
O(4)-C(27)	1.305(12)	C(15)-C(30)	1.51(2)		
bond angles/°					
O(4)-Cu(1)-O(3)	93.3(3)	O(4)-Cu(1)-N(3)	91.7(4)	O(3)-Cu(1)-N(4)	94.7(4)
O(3)-Cu(1)-N(3)	165.0(4)	O(4)-Cu(1)-N(4)	171.8(4)	N(3)-Cu(1)-N(4)	81.1(4)
O(4)-Cu(1)-O(5)	90.3(3)	O(3)-Cu(1)-O(5)	91.8(4)	N(4)-Cu(1)-O(5)	87.6(4)
N(3)-Cu(1)-O(5)	102.3(4)	O(1)-Cu(2)-N(2)	92.8(4)	O(2)-Cu(2)-N(1)	93.8(4)
O(2)-Cu(2)-O(1)	93.0(3)	O(2)-Cu(2)-N(2)	171.4(4)	N(2)-Cu(2)-N(1)	81.3(4)
O(1)-Cu(2)-N(1)	169.6(4)				

2.3 磁性质

我们对上述合成的三个配合物测定了变温磁化率。配合物 $[(\text{bipyCu})(\text{bipyCuH}_2\text{O})\text{TAE}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) 的变温磁化率(1.5~300K)在 C₆₀-1 型提拉样品磁强计上测定。配合物 $(\text{bipyCu})_2\text{TAE}(\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) 和 $[\text{CuTAE} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (III) 的变温磁化率(75~300K)在 CAHN-2000 法拉第磁天平上测定。

配合物 $[(\text{bipyCu})(\text{bipyCuH}_2\text{O})\text{TAE}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) 的 χ_m-T 和 $\chi_m T-T$ 曲线见图 2, 根据公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$, 该配合物在 300K 时有效磁矩为 $2.46\mu_B$, 随着温度下降, 其有效磁矩几乎不发生变化, 直至 15K 时 $\mu_{\text{eff}} = 2.73\mu_B$, 当温度继续下降, 有效磁矩开始上升, 至 $T = 6.41\text{K}$ 时, 达到极大值 $\mu_{\text{eff}} = 2.828\mu_B$, 当温度继续下降, 有效磁矩急剧下降至 1.5K 时的 $1.85\mu_B$, 从 $\chi_m T-T$ 曲线的变化趋势来看, 配合物在低温区时 ($T < 15\text{K}$), 才存在很弱的分子内铁磁性相互作用。

从配合物 $[(\text{bipyCu})(\text{bipyCuH}_2\text{O})\text{TAE}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) 的晶体结构来看, 配合物的分

子内 Cu-Cu 距离约为 8 Å 左右, 分子内两个铜离子之间的相互作用比较弱, 另外作为桥联基团的 TAE, 两个乙酰丙酮之间的二面角约为 90.38°, 这说明两个共轭体系之间几乎不发生共轭, 这大大减小了 TAE 桥联基团传递超交换相互作用的效率, 因此配合物的两个顺磁中心的相互作用比较小。另一方面, 分子间 Cu-Cu 距离也接近 8 Å 左右, 相距比较远, 它们之间不通过共有的配体键合在一起, 因此在较高温区, 分子间铜铜磁相互作用可以忽略不计, 呈现出微弱的反铁磁性相互作用。当温度下降至 15K 附近时, 推测有可能是两个乙酰丙酮共轭程度提高, 有效磁矩随温度下降而升高, 分子呈现出微弱的铁磁性相互作用。

对于 $[(\text{bipyCu})(\text{bipyCuH}_2\text{O})\text{TAE}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) 配合物, 忽略配合物的分子间相互作用, 仅仅考虑配合物分子内相互作用, 这个配合物是一个双核铜配合物, 根据 Bleaney-Bowers 的双核模型^[16], 其 Hamilton 算符为:

$$H = -2JS_1 \cdot S_2$$

$$\chi_m = 2Ng^2\beta^2/kT[3 + \exp(-2J/kT)]^{-1}$$

对高温处进行拟合得到, 配合物 (I): $g = 2.11$, $J = -1.11 \text{ cm}^{-1}$, $R = 3.74 \times 10^{-4}$ 。

配合物 $(\text{bipyCu})_2\text{TAE}(\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) 的变温磁化率对温度曲线 χ_m-T 和 $\chi_m T-T$ 曲线见图 3, 在 300K 时配合物的有效磁矩为 $3.28\mu_B$, 随着温度下降, 其有效磁矩逐渐缓慢下降, 至 74K 时, 每个铜的有效磁矩为 $2.74\mu_B$, 这说明配合物在 300~74K 温度范围内存在弱的反铁磁相互作用。

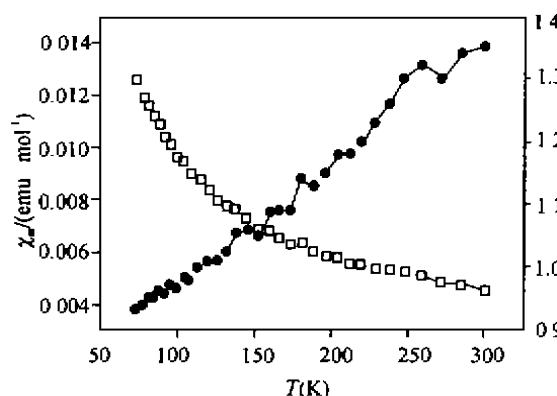


图 3 配合物 (I) 的 $\chi_m \sim T$ 和 $\chi_m T \sim T$
Fig. 3 Temperature dependence of $\chi_m \sim T$ (□□□) and $\chi_m T \sim T$ (●●●) of complex (I)

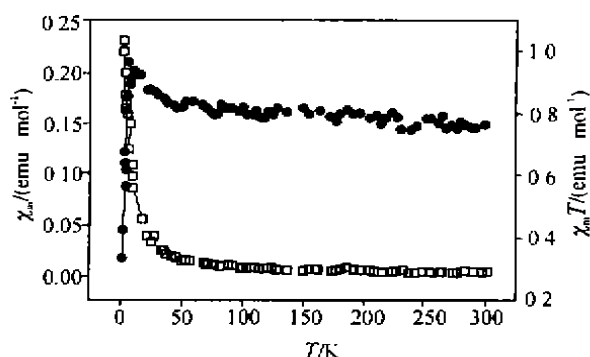


图 2 配合物 (I) 的 $\chi_m \sim T$ 和 $\chi_m T \sim T$
Fig. 2 Temperature dependence of $\chi_m \sim T$ (□□□) and $\chi_m T \sim T$ (●●●) of complex (I)

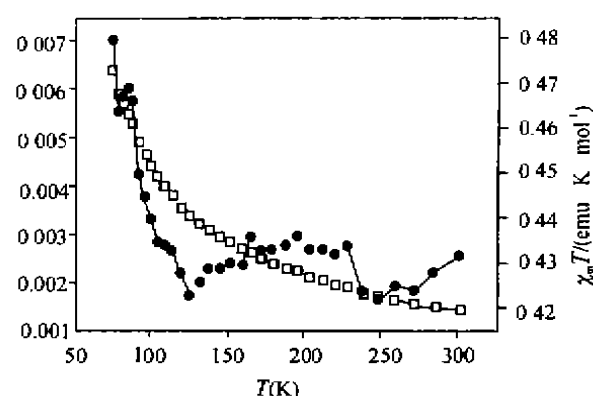


图 4 配合物 (II) 的 $\chi_m \sim T$ 和 $\chi_m T \sim T$
Fig. 4 Temperature dependence of $\chi_m \sim T$ (□□□) and $\chi_m T \sim T$ (●●●) of complex (II)

配合物 $[\text{CuTAE} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (II) 的 χ_m-T 和 $\chi_m T-T$ 曲线见图 4。在 300K 时, $[\text{CuTAE} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$

的每个铜的有效磁矩为 $1.84\mu_B$ 。随着温度的下降, 配合物的变温磁化率几乎不发生变化, 当温度下降至 100K 时 $\mu_{eff} = 1.88\mu_B$ 。当温度继续下降时, 配合物的有效磁矩缓慢上升, 75K 时, $\mu_{eff} = 1.96\mu_B$, 这说明在较低温度下, 配合物 $[CuTAE \cdot 2H_2O]_n$ 发生了很弱的铁磁性相互作用, 而更低温区的测试正在进行之中。

参 考 文 献

- [1] Broderick W. E., Thompson J. A., Hoffman B. M. *Science*, **1990**, **249**, 401.
- [2] Kahn O., Galy J., Journaux Y., Morgenstern-badarau I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**, 2165.
- [3] Kahn O., Pei Y., Verdaguer M., Renard J. P., Sletten J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 782.
- [4] Allemand P. M., Khemani K. C., Koch A., Wudl F., Donovan S., Gruber G., Thompson J. D. *Science*, **1991**, **253**, 301.
- [5] Manriquev J. M., Yee G. T., Mclean R. S., Epstein A. J., Miller J. S. *Science*, **1991**, **252**, 1415.
- [6] Kahn O. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, **24**, 834.
- [7] Kahn O. *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, **62**, 3.
- [8] Jean-pierre C., Francoise D., Jean-pierre L. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**, 284.
- [9] Fukuda Y., Mafune K. *Chem. Lett.*, **1988**, 697.
- [10] Fukuda Y., Sone K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, **45**, 465.
- [11] Fukuda Y., Sone K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, **34**, 2315.
- [12] Fukuda Y., Kimura H., Sone K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, **55**, 3738.
- [13] Charles R. G. *Org. Synth.*, **1959**, **39**, 615.
- [14] Schaefer J. P., Wheatley P. J. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 528.
- [15] Bleaney B., Bowers K. D. *Proc. Roy. Soc.*, **1952**, **A214**, 451.

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOME BIPYRIDINE BINUCLEAR COPPER (II) COMPLEXES BRIDGED BY 1,1,2,2-TETRAACETYLETHANATO (2-) (TAE²⁻)

SHEN Xiao-Ping^a ZOU JIAN-Zhong^b ZHA Zheng-Gen^a

XU Zheng^{a*} Yip Boon Chuan^c Fun Hoong Kun^c

(^aCoordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^bDepartment of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

(^cSchool of Physics, University of Sarawak Malaysia, Malaysia)

The crystal structure of (1, 1, 2, 2-Tetraacetyletanato(2-) bis(bipyridyl copper(II)) diperchlorate trihydrate $[(Cubipy)(Cubipy \cdot H_2O)TAE](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (I) has been determined. This compound belongs to the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 7.923(1) \text{ \AA}$, $b = 16.068(3) \text{ \AA}$, $c = 30.182(7) \text{ \AA}$, $\beta = 93.18(2)^\circ$, $V = 3836.5(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ and the final residue factor $R_1 = 0.1135$, $wR_2 = 0.3121$. The study of magnetic properties shows that antiferromagnetic interaction ($J = -1.11 \text{ cm}^{-1}$) is operative in solid sample of the complex (I).

Keywords: TAE binuclear copper(II) complex crystal structure magnetic properties