

1,1,2,2-四乙酰基乙烷阴离子(TAE^{2-})桥联的
邻菲咯啉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 段春迎^a 徐正^{a*}^(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

O614.121

合成了两个以 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(Cuphen), $\text{TAE}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) 和 $[(\text{phenCu})(\text{phenCuCl})\text{TAE}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), 并进行表征。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 $C2/c$ (No. 15), 晶胞参数为 $a=25.465(5)\text{Å}$, $b=13.064(3)\text{Å}$, $c=12.125(2)\text{Å}$, $\beta=110.72(3)^\circ$, 晶胞体积 $V=3773(2)\text{Å}^3$, $Z=4$, 最终偏离因子 $R=0.070$, $R_w=0.074$ 。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-}

桥联

邻菲咯啉

关键词: 1,1,2,2-四乙酰基乙烷阴离子

铜配合物

晶体结构

磁性质

分类号: O614.121

↓

双核

磁交换

对多核配合物的磁交换相互作用研究一直是近期功能配合物研究中的一个热点^[1~5], 人们对磁交换的研究从最简单的双核配合物开始, 经历了双核、多核、一维链、二维平面、甚至三维空间结构等过程, 而其中对双核配合物的合成和理论研究进行得最为详细和完善。O. Kahn^[6,7]广泛研究了该类配合物的磁性质, 认为两磁中心之间的磁轨道之间的重叠方式是磁相互作用的关键, 而其重叠方式除了受外部因素的控制外, 还受联结两磁中心的桥联基团的影响。为此我们选择了一个双乙酰丙酮类化合物 1,1,2,2-四乙酰基乙烷(TAE)作为桥联基团, 合成了两个双核铜配合物并研究了两个金属原子之间的磁相互作用。

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 Rigaku RAXIS 四圆衍射仪, 变温磁化率在 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^[8]。

收稿日期: 1999-05-18。 收修改稿日期: 1999-07-07。

* 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。

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 (Cuphen)₂TAE(ClO₄)₂ · 4H₂O (I) 的合成

取 396 mg 邻菲咯啉(2 mmol)溶于 10 mL 甲醇中,搅拌下加入 20 mL 溶有 742 mg(2 mmol)高氯酸铜的甲醇溶液,立即产生大量蓝色沉淀,继续搅拌 5 min 后,加入 10 mL 溶有 121 mg(1 mmol) TAENa₂ 的甲醇溶液,蓝色沉淀溶解,溶液呈绿色,加热回流 2 h,过滤,母液自然挥发得到绿色固体,用乙腈重结晶得到绿色针状晶体。元素分析按 C₃₄H₃₆N₄O₁₂Cl₂Cu₂ 计算,found(%):C, 42.95;H, 3.82;N, 5.73。calc.:C, 42.77;H, 3.77;N, 5.87。

1.2.3 [(phenCu)(phenCuCl)TAE](ClO₄)₂ · 4H₂O (I) 的合成

用 CuCl₂ 代替 Cu(ClO₄)₂,重复 1.2.2 中的实验步骤后加入 NaClO₄ 甲醇溶液,母液经过滤后自然挥发得到绿色针状晶体,送 X-射线晶体结构分析。元素分析按 C₃₄H₃₆N₄O₁₂Cl₂Cu₂ 计算,found(%):C, 46.37;H, 4.16;N, 6.03;calc.:C, 45.84;H, 4.04;N, 6.29。

1.3 配合物[(phenCu)(phenCuCl)TAE](ClO₄)₂ · 4H₂O (I) 晶体结构测定

选取大小为 0.10 × 0.10 × 0.25 mm 的绿色针状晶体在 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪上采用石墨单色化的 Mo-K α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)。在 293K 温度下收集 5531 个衍射点,其中独立衍射点有 3434 个($R_{int}=0.0552$),可观察到衍射点 1445 个($F>6.0\sigma(F)$),用于结构分析。使用 Siemens SHELXTL PLUS 程序^[9],用 Patterson 理论解析,并用全矩阵最小二乘法进行修正。氢原子的位置通过理论加氢的方法得到氢原子的位置,并使用 Riding 方式进行修正。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 ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₁₂ Cl ₂ Cu ₂	$c/\text{\AA}$	12.125(2)	$P(000)$	1824
formula weight	890.6	$\beta/^\circ$	110.72(3) ^a	N	1.05
crystal system	monoclinic	$V/\text{\AA}^3$	3773(2)	R	0.070
space group	C2/c(Nu. 15)	z	4	wR	0.074
$a/\text{\AA}$	25.465(5)	$D_x/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.568		
$b/\text{\AA}$	13.064(3)	μ/cm^{-1}	13.36		

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$$

$$S = [\sum (|F_o| - |F_c|)^2 / (n - p)]^{1/2}$$

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物阳离子[(phenCu)(phenCuCl)TAE]⁺晶体结构见图 1,配合物非氢原子坐标、键长和键角分别见表 2 和表 3。

该配合物的阳离子是以 TAE²⁻ 为桥基, 邻菲咯啉为端基的双核铜配合物, 在 C(14) 和 C(14a) 之间存在着一个二重轴。阴离子为高氯酸根和氯离子, 另外还存在四个结晶水。该配合物阳离子结构与已报道的类似配合物 (TEMNCu)₂TAE(ClO₄)₂ · H₂O^[10] 结构存在一些差别。Cu(II) 离子分别与 TAE²⁻ 上的二个氧 O(1), O(2), 邻菲咯啉上的二个氮原子 N(1), N(2) 配位形成平面四边形结构, 氯离子轴向配位在 Cu 离子上形成四方锥。但氯离子的配位是无序的, 与 Cu(1) 和 Cu(1a) 配位的几率各为 50%。因此, 在配合物中, 每个离子均有两种配位几何构型, 即四方锥和平面四边形, 两者的几率各为 50%。Cu(1)-O(1) 距离为 1.877(7) Å, Cu(1)-O(2) 距离为 1.909(8) Å, 与文献^[10]报道的数据 (1.887-1.903 Å) 相近。C(13)-C(14) 键长为 1.400(12) Å, C(14)-C(15) 键长为 1.385(15) Å, 均比正常的 C-C 单键短, 这说明在 O(2)-C(13)-C(14)-C(15) 和 O(1) 之间存在着共轭结构, C(14)-C(14a) 距离为 1.549(19) Å, 与 C-C 单键的键长相一致, 这说明两个烯酮共轭结构的乙酰丙酮由于发生扭曲没有形成共轭结构。Cu(1)-Cu(1a) 距离为 8.00 Å, 与文献^[10]报道的结果相近。

表 2 配合物(II)的非氢原子坐标和热参数

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

atom	x	y	z	beq	atom	x	y	z	beq
Cu(1)	3362.7(5)	6962.6(10)	1557.0(9)	44.1(5)	C(10)	2833(5)	5415(9)	-370(8)	58(5)
N(1)	2693(3)	7385(7)	1975(6)	49(3)	C(11)	2260(4)	6161(7)	530(7)	41(4)
N(2)	2784(4)	6089(7)	410(6)	47(3)	C(12)	2212(4)	6858(8)	1373(7)	44(4)
O(1)	3828(3)	7981(6)	2498(5)	50(3)	C(13)	4424(4)	6770(7)	1281(7)	41(4)
O(2)	3887(3)	6634(5)	809(5)	51(3)	C(14)	4675(4)	7420(8)	2242(7)	41(3)
C(1)	2667(5)	8056(10)	2790(8)	62(4)	C(15)	4373(4)	8010(7)	2762(7)	43(4)
C(2)	2160(5)	8203(11)	3036(10)	73(6)	C(16)	4750(4)	6235(9)	6389(8)	56(5)
C(3)	1698(6)	7676(10)	2435(9)	67(5)	C(17)	4672(5)	8810(9)	3675(9)	63(5)
C(4)	1713(4)	6929(9)	1570(8)	51(4)	Cl(1)	0	6687(3)	2500	60(2)
C(5)	1228(5)	6336(9)	899(8)	53(4)	O(12)	93(5)	7308(9)	1652(8)	113(6)
C(6)	1286(6)	5651(9)	112(9)	64(5)	O(11)	-480(6)	6112(14)	1963(13)	162(8)
C(7)	1802(4)	5533(8)	-107(8)	45(4)	O(1w)	3840(5)	6746(11)	5232(10)	134(4)
C(8)	1893(6)	4862(10)	-927(9)	70(5)	O(2w)	4344(6)	5619(12)	7315(11)	140(5)
C(9)	2408(6)	4793(11)	-1037(9)	68(5)	Cl(2)	3638(2)	6575(4)	3052(4)	56(2)

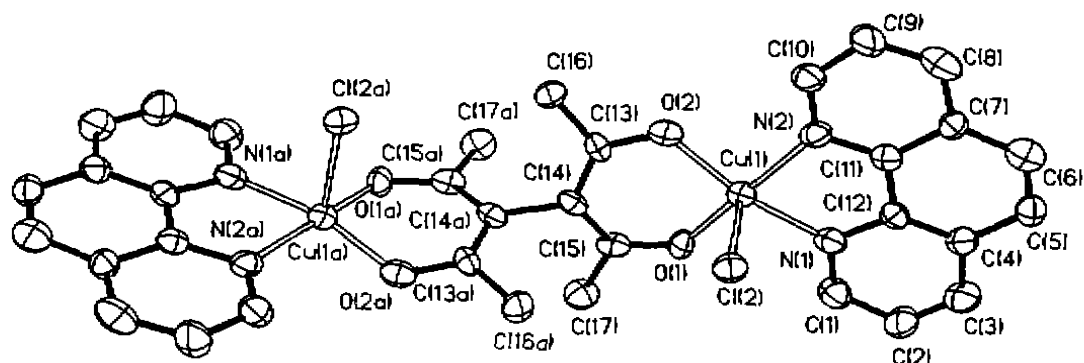
图 1 配合物阳离子[(phenCu)(phenCuCl)TAE]⁺的晶体结构Fig. 1 Crystal structure of the complex (II) cation [(phenCu)(phenCuCl)TAE]⁺

表 3 配合物(I)的部分键长和键角
Table 3 Selected Bond Distances (Å) and Angles (°)

bond distances					
Cu(1)-N(1)	2.021(10)	Cu(1)-N(2)	1.990(8)	Cu(1)-Cl(2)	2.483(5)
Cu(1)-O(1)	1.877(7)	Cu(1)-O(2)	1.909(8)	N(1)-C(12)	1.368(12)
O(2)-C(13)	1.294(12)	N(1)-C(1)	1.339(15)	C(14)-C(14a)	1.549(19)
N(2)-C(11)	1.372(15)	N(2)-C(10)	1.330(15)	O(1)-C(15)	1.308(13)
bond angles					
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.3(4)	N(1)-Cu(1)-O(1)	93.6(3)	N(2)-Cu(1)-O(2)	90.5(3)
N(2)-Cu(1)-O(1)	169.8(3)	N(1)-Cu(1)-O(2)	167.1(3)	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	93.6(3)
O(2)-Cu(1)-Cl(2)	96.8(2)	O(1)-Cu(1)-O(2)	92.9(3)	N(2)-Cu(1)-Cl(2)	92.3(3)
O(1)-Cu(1)-Cl(2)	96.8(2)				

symmetry transformation: $(-x, y, 0.5-z)$

2.2 磁性质

配合物[(phenCu)(phenCuCl)TAE](ClO₄)·4H₂O(Ⅰ)的 $\chi_m \sim T$ 和 $\chi_m T \sim T$ 见图2,根据公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$,在300K,配合物(Ⅰ)的有效磁矩为3.56 μ_B ,随着温度下降,配合物 μ_{eff} 逐渐缓慢下降,74K时有效磁矩为2.88 μ_B ,这说明在该配合物中,两个磁中心之间存在弱的反铁磁相互作用。

配合物(phenCu)₂TAE(ClO₄)₂·4H₂O(Ⅱ)的 $\chi_m \sim T$ 和 $\chi_m T \sim T$ 见图3。从配合物[(phenCu)(phenCuCl)TAE](ClO₄)·4H₂O(Ⅰ)的晶体结构数据,可以认为在配合物(Ⅰ)分子内Cu-Cu距离约为8Å左右,如果不考虑分子间相互作用,这种超相互作用比较弱,另外桥联基团TAE²⁻中,两个乙酰丙酮平面并不共平面,即两个共轭体系之间几乎不发生共轭,这样大大减小了TAE桥联基团传递超交换相互作用的效率,因此配合物中两顺磁中心之间的相互作用比较小,虽然如此,配合物(Ⅱ)中分子间Cu-Cu距离比分子内Cu-Cu距离稍微短些,为7Å左右,其分子间磁相互作用仍相对较弱^[10],可以忽略不计,因此在较高温区,分子内铜-铜磁相互作用起决定作用,有效磁矩随着温度的下降而缓慢下降,呈现出微弱的反铁磁性相互作用。当温度下降至20K时,两个乙酰丙酮共轭程度提高,有效磁矩稍有增加,呈现出微弱的铁磁性相互作用。

对于配合的(phenCu)₂TAE(ClO₄)₂·4H₂O(Ⅱ),忽略配合物的分子间相互作用,仅仅考虑配合物分子内磁相互作用,这个配合物是一个双核铜体系,根据Bleaney-Bowers的双核模

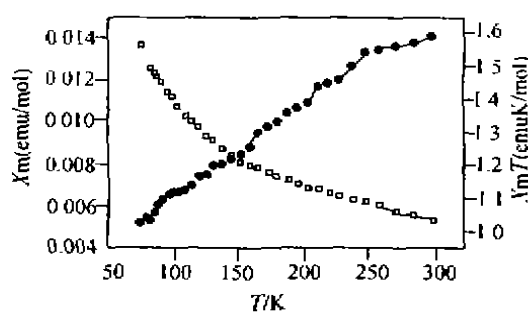


图2 配合物(Ⅰ)的 $\chi_m \sim T$ 和 $\chi_m T \sim T$
Fig. 2 Temperature dependence of χ_m (□□□) and $\chi_m T$ (●●●) of complex (Ⅰ)

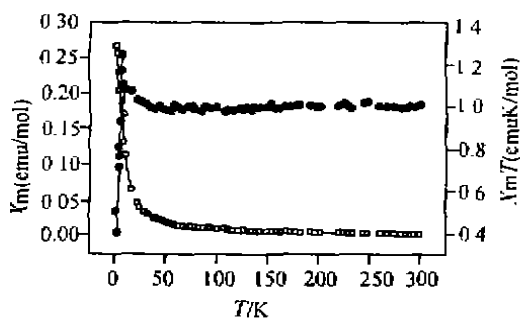


图3 配合物(Ⅱ)的 $\chi_m \sim T$ 和 $\chi_m T \sim T$
Fig. 3 Temperature dependence of χ_m (□□□) and $\chi_m T$ (●●●) of complex (Ⅱ)

型^[11], 其 Hamilton 算符为:

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

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

高温处经拟合得到, 对于配合物(Cuphen)₂TAE(ClO₄)₂ · 4H₂O (I); $g = 2.06$, $J = -1.05$ cm⁻¹, $R = 0.00597$ 。

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., Pel Y., Verdaguer M., Renard J. P., Sletten J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 782.
- [4] Allemand P. M., Khemani K. C., Koch A., Wudl F., Donovan S., Gruher 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. Chem. Acta*, **1982**, *62*, 3.
- [8] Charles R. G. *Org. Synth.*, **1959**, *39*, 61.
- [9] Mamoru Sato *J. Appl. Cryst.*, **1992**, *25*, 348.
- [10] Jean-pierre C., Françoise D., Jean-pierre L. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 284.
- [11] Bleaney B., Bowers K. D. *Proc. Roy. Soc.*, **1952**, *A214*, 451.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE PHENANTHROLINE BINUCLEAR COPPER (I) COMPLEXES BRIDGED BY 1,1,2,2-TETRAACETYLETHANATO(2-) (TAE²⁻)

SHEN Xiao-Ping^a ZOU Jian-Zhong^b ZHA Zheng-Gen^a DUAN Chun-Ying^a XU Zheng^{a*}

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

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

The crystal structure of (1,1,2,2-Tetraacetylethanato (2-) bis (phenanthroline)copper (I)) perchlorate chloride tetrahydrate [(phenCu)(phenCuCl)TAE](ClO₄) · 4H₂O (I) has been determined. This compound belongs to the monoclinic space group *C*2/c (No. 15), with $a = 25.465$ (5) Å, $b = 13.064$ (3) Å, $c = 12.125$ (2) Å, $\beta = 110.72$ (3)°, $V = 3773$ (2) Å³, $Z = 4$ and the final residue factor $R = 0.070$, $R_w = 0.074$. The study of magnetic properties shows that antiferromagnetic interaction ($J = -1.05$ cm⁻¹) is operative in solid sample of the complex (I).

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