

新型含草酰胺桥基的[14]N₄大环的Cu(II)-M(II) (M = Cu, Ni)双核配合物合成与磁性

杨光明* 高恩庆 廖代正 姜宗慧 阎世平
(南开大学化学系, 天津 300071)

合成和表征了四个新的大环上含有草酰胺桥基的双核配合物 $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)\text{ML}_2^2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 L^1 为 2, 3-二羰基-5, 6: 13, 14-二苯基-1, 4, 8, 11-四氮杂十四环-7, 11-二烯; $\text{L}^2 = \text{乙二胺}(\text{en})$, $\text{M} = \text{Cu}(\mathbf{1})$, $\text{M} = \text{Ni}(\mathbf{2})$; $\text{L}^2 = 1, 10\text{-邻菲咯啉}(\text{phen})$, $\text{M} = \text{Cu}(\mathbf{3})$, $\text{M} = \text{Ni}(\mathbf{4})$ 。测定了配合物(3)和(4)的变温磁化率(4.2~300K), 求得磁参数分别为(3) $J = -99.1\text{cm}^{-1}$ 和(4) $J = -47.0\text{cm}^{-1}$, 表明 Cu(II)-Cu(II)、Cu(II)-Ni(II)离子间存在反铁磁自旋交换相互作用。

关键词: 草酰胺桥 双核配合物 大环 反铁磁偶合
分类号: O614 O626

在功能性配合物特别是在分子磁性的研究中, 能够有效传递顺磁离子间交换作用的草酰胺占有重要的地位^[1, 2]。在生命科学的活性中心模拟研究中, 大环配合物的研究无疑是一个热点^[3, 4]。在位处材料科学与生命科学交汇点的多核大环配合物的研究中, 一般是环内桥联双核或多核^[5, 6], 或是由含桥基的单核配合物配体与大环单核配合物配体构成多核或异多核^[7]。大环上含有外延桥基的还比较少见^[8, 9]。本文利用含有草酰胺外延桥基的[14]N₄大环Cu^{II}的配合物配体(CuL¹), 组装了4个尚未见报道的双核配合物 $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)\text{ML}_2^2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 L^1 为 2, 3-二羰基-5, 6: 13, 14-二苯基-1, 4, 8, 11-四氮杂十四环-7, 11-二烯; $\text{L}^2 = \text{乙二胺}(\text{en})$, $\text{M} = \text{Cu}(\mathbf{1})$, $\text{M} = \text{Ni}(\mathbf{2})$; $\text{L}^2 = 1, 10\text{-邻菲咯啉}(\text{phen})$, $\text{M} = \text{Cu}(\mathbf{3})$, $\text{M} = \text{Ni}(\mathbf{4})$ 。对配合物(3)和(4)的变温磁化率(4.2~300K)测定表明 Cu(II)-Cu(II)、Cu(II)-Ni(II)离子间存在反铁磁自旋交换相互作用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪; 金属含量用 EDTA 容量法滴定; 红外光谱用 Shimadzu IR-480 型红外光谱仪 (KBr 压片); 电子光谱用 UV-2101 PC 型紫外-可见分光光度计; 摩尔电导用 DDS-11A 型电导仪; Dupont 1090B 型热分析仪; 变温磁化率用 CF-1 型提拉样品磁强计(温度范围 4.2~300K), 有效磁矩用公式: $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ 计算, 抗磁部分用 Pascal 常数校正。合成中所用化学试剂均为分析纯。

1.2 含草酰胺桥基的大环配合物配体 CuL¹ 的合成

参照文献^[10]方法合成, 得到二甲酰草酰二苯胺的白色针状晶体, 熔点为 312~314℃(文献

收稿日期: 2000-08-12。收修改稿日期: 2000-10-11。

国家自然科学基金资助项目(No. 59973008)。

* 通讯联系人。

第一作者: 杨光明, 男, 42岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物分子设计。

值 314 ~ 315 $^{\circ}\text{C}$)。其 IR 图在 1675 cm^{-1} 有醛的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰, 在 1640、1610 和 1590 cm^{-1} 为酰胺的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰, 在 1450 ~ 1400 cm^{-1} 有苯环的 $\nu_{\text{C=C}}$ 特征吸收峰, 在 3200 和 1510 cm^{-1} 为酰胺的 $\nu_{\text{N-H}}$ 特征吸收峰。

采用模板合成方法, 在 2.9g (0.1mol) 二甲酰草酰二苯胺中加入 50mL 甲醇, 搅拌下加入 1.8g (0.3mol) 乙二胺和 2.0g (0.1mol) $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 然后加 4 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH, 回流 2 小时后冷却过滤后分别用甲醇和乙醚洗涤, 真空干燥。得到橙红色的针状晶体, 产率 80 ~ 90%。其 IR 图在 1640 cm^{-1} 有酰胺的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰; 在 1610、1590 和 1550 cm^{-1} 有亚胺的 $\nu_{\text{C=N}}$ 特征吸收峰; 未出现醛的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰和酰胺的 $\nu_{\text{N-H}}$ 特征吸收峰。元素分析结果为: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$, 理论值 (%): C, 56.61; H, 3.70; N, 14.67; Cu, 16.64, 实验值 (%): C, 56.29; H, 3.90; N, 14.54; Cu, 16.20。

1.3 双核配合物合成

双核配合物的合成方法基本相同, 以 (1) $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为例说明如下: 10mL 甲醇中加 38.2mg (0.1mmol) 的 CuL^1 , 搅拌下加入溶于 5mL 甲醇的 37.0mg (0.1mmol) 的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和溶于 5mL 甲醇的 12.3mg (0.2mmol) 的乙二胺, 于 70 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌 2 小时, 冷却后过滤, 分别用甲醇和乙醚洗涤, 得到橙红色微晶产物, 真空干燥。产率 58 ~ 65%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构表征

双核配合物的元素分析及有关性质见表 1。元素分析结果与配合物的可能结构组成基本一致。摩尔电导值 (DMF 溶液) 表明配合物均为 1:2 型电解质^[11], 即有两个 ClO_4^- 离子处在配位环境的外界。含水较多的配合物 (4) 的 TGA 测试表明, 在 50 ~ 85 $^{\circ}\text{C}$ 间失去结晶水, 失重 4.98% (理论值 3 个水分子失重 5.13%)。

表 1 配合物的元素分析和有关性质数据

Table 1 Elementary Analysis Data and Relative Properties of the Complexes

complexes	elementary analysis (calcd.) / %					yield / %	m. p. / $^{\circ}\text{C}$	$\Lambda_m / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
	C	H	N	Cu	Ni			
(1) $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_2\text{Cu}_2$	33.42(33.01)	3.95(4.28)	13.76(14.00)	16.10(15.88)		58	> 300	163
(2) $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_2\text{CuNi}$	34.30(33.98)	3.86(4.15)	14.15(14.41)	7.78(8.17)	7.69(7.55)	65	> 300	141
(3) $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2\text{Cu}_2$	48.91(49.32)	3.22(3.15)	11.23(10.96)	12.60(12.43)		64	> 300	152
(4) $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{CuNi}$	48.05(47.86)	3.49(3.44)	10.14(10.63)	5.41(6.03)	5.25(5.57)	65	> 300	132

(1) $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (2) $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

(3) $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (4) $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)\text{Ni}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

所有双核配合物的红外光谱图类似 (表 2), 均出现了配合物配体 CuL^1 的特征峰, 在 1640 cm^{-1} 有酰胺的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰, 在 1600、1570 和 1550 cm^{-1} 有亚胺的 $\nu_{\text{C=N}}$ 特征吸收峰, 3300 cm^{-1} 附近有乙二胺的两个氨基 $\nu_{\text{N-H}}$ 的特征吸收峰, 1520 cm^{-1} 附近有邻菲咯啉的特征吸收峰 $\nu_{\text{C=N}}$, 在 1090 ~ 1100 cm^{-1} 处的未分裂的特征强宽带 (反对称伸缩) 进一步证实有非配位的 ClO_4^- 离子存在, 这与电导的结果相吻合。配合物在 DMF 中的电子光谱, 只在紫外区出现自旋允许的电荷转移吸收带, 固体谱在可见区 (530nm) 出现一个弱带可归属为金属离子 $d-d$ 跃迁。

配合物的 ESR 谱均呈现出相似的、集中于 $g \approx 2$ 的上下不对称谱带, 且表现出双核自旋态

表 2 配合物的主要红外光谱和电子光谱数据

Table 2 Main IR Spectra Data and Electronic Spectral Bands of the Complexes

complexes	IR/cm ⁻¹				UV/nm		
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{N-H}(en)$	$\nu_{C=N}(phen)$	ClO_4^-	<i>d-d</i>	CT
(1)	1650	1615, 1590, 1560	3300, 3150		1090	531	273, 363, 409
(2)	1650	1600, 1570, 1550	3300, 3250		1090	530	273, 363, 407
(3)	1640	1600, 1580, 1560		1520	1090	533	272, 362, 407
(4)	1650	1600, 1575, 1560		1520	1090	532	272, 363, 407

的相互偶合。所有偶合态在室温下均有布居, 因此这些跃迁叠加的结果, 便形成一个宽吸收峰; 在低温下 (110K), 自旋主要布居在低能级上, 使得跃迁吸收峰变窄, 强度增加。

基于配合物含有扩展的草酰胺桥联结构, 根据上述表征, 可推测该系列配合物具有图 1 的可能结构。

2.2 配合物的磁性

配合物 (3) 和 (4) 的变温磁化率测定结果 (图 2 中的 ○ 和 ●) 均表现为反铁磁偶合。现以配合物 (3) [Cu(μ-L') Cu(phen)₂](ClO₄)₂ · H₂O 为例说明之: 该配合物为 Cu^I-Cu^{II} 偶合体系, 在室温下 $\chi_M T$ 值为 0.70 cm³ · K · mol⁻¹, 与 2 个未偶合的 Cu^{II} (*s* = 1/2) 纯自旋之和 0.75 cm³ · K · mol⁻¹ (*g* = 2) 基本吻合。且随着温度的降低, $\chi_M T$ 逐渐减小, 在 4.2K 时减小到 0.30 cm³ · K · mol⁻¹。这种结果表明在低温下分子内存在反铁磁相互作用, 基态为 *s* = 0。

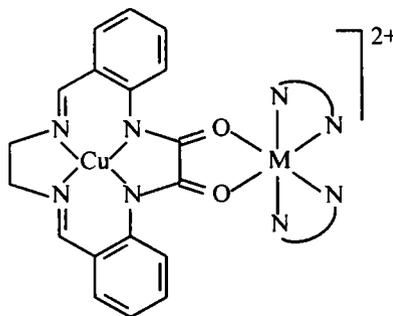


图 1 配合物的推测结构

Fig. 1 Proposed structure of complexes

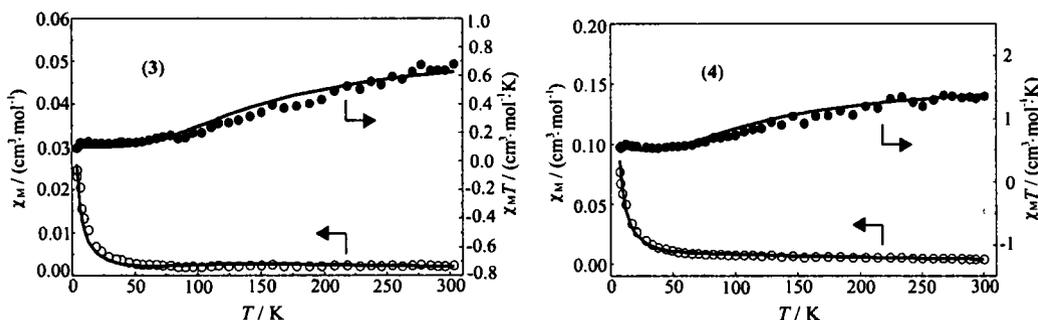


图 2 配合物的 χ_M 和 $\chi_M T$ 随温度的变化

Fig. 2 χ_M and $\chi_M T$ vs *T* plots for complexes

为了定量评估这种磁相互作用的大小, 使用 Heisenberg 自旋交换 Hamiltonian 算符 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$ 导出双核铜偶合体系磁化率表达式:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left[\frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} \right] (1 - \rho) + \frac{Ng^2\beta^2}{2kT} \rho + N_a$$

其中和分别分子内 2 个金属离子的自旋算符; *J* 为分子内 2 个金属离子间的交换积分, 当 *J* > 0 时, 2 个金属离子间为铁磁相互作用; *J* < 0 时, 为反铁磁相互作用; *N_a* (= 60 ×

$10^{-6}\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)是与温度无关的顺磁系数。将变温磁化率的测定值与磁化率表达式进行最佳拟合,实验值与理论值(图2中的线)能较好的吻合(拟合因子 $F = 2.9 \times 10^{-4}$),得到磁参数为 $J = -99.1\text{cm}^{-1}$, $g = 2.00$ 。显然,分子内 $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ 间存在着较强的反铁磁自旋相互作用。

配合物(4)为 $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}$ 偶合体系,该体系磁化率表达式为:

$$\chi_{\text{M}} = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[\frac{10 + \exp(-3J/kT)}{2 + \exp(-3J/kT)} \right] + N_{\text{a}}$$

采用类似配合物(3)的方法处理(拟合因子 $F = 3.4 \times 10^{-4}$),得到磁参数为 $J = -47.0\text{cm}^{-1}$, $g(\text{Cu}) = 2.04$, $g(\text{Ni}) = 2.17$ 。显然,分子内 $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}$ 间存在着较强的反铁磁自旋相互作用。这种结果与已报导的同类型配合物的结果^[8,12,13]相似。

参 考 文 献

- [1] Kahn O. *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, **43**, 179.
- [2] Ruiz R., Faus J., Lloret F., Julve M. Journaux Y. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **193** ~ **195**, 1069.
- [3] Chen C. T., Suslick K. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, **128**, 293.
- [4] Melson G. A. (Ed.) *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum: New York, **1979**.
- [5] Vigato P. A., Tamburini S., Fenton D. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, **106**, 25.
- [6] Mohanta S., Nanda K. K., Thompson L. K., Florke U., Nag K. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 1465.
- [7] Larionova J., Chavan S. A., Yakhmi J. V., Froystein A. G., Sletten J., Sourisseau C., Kahn O. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 6374.
- [8] Gao E. Q., Yang G. M., Liao D. Z. et al *Transition Met. Chem.*, **1999**, **24**, 244.
- [9] Gao E. Q., Yang G. M., Jiang Z. H. et al *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1999**, **29**(6), 1053.
- [10] Smith L. I., Opie J. W. *Organic Syntheses* (Vol. 3), London: New York, **1955**.
- [11] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**, 81.
- [12] Gao E. Q., Yang G. M., Tang J. K. et al *Polyhedron*, **1999**, **18**, 3643.
- [13] Gao E. Q., Yang G. M., Liao D. Z. et al *J. Chem. Research*, **1999**, 279.

Synthesis and Magnetic Properties of Dinuclear Cu(II) -M(II) (M = Cu, Ni) Complexes of [14]N₄ Macrocyclic Oxamides

YANG Guang-Ming GAO En-Qing LIAO Dai-Zheng JIANG Zong-Hui YAN Shi-Ping
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Four new dinuclear complexes of [14] N₄ macrocyclic oxamides have been synthesized and characterized, namely $[\text{Cu}(\mu-L^1)\text{ML}_2^2](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where L^1 is 2, 3-dioxo-5, 6: 13, 14-dibenzo-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-7, 11-diene; L^2 is ethylenediamine(en), $M = \text{Cu}$ (1), $M = \text{Ni}$ (2); L^2 is 1, 10-phenanthroline(phen), $M = \text{Cu}$ (3), $M = \text{Ni}$ (4). The temperature dependence of the magnetic susceptibility of (3) and (4) has been studied over the range 4.2 ~ 300K, giving the exchange integral $J = -99.1\text{cm}^{-1}$ (3) and $J = -47.0\text{cm}^{-1}$ (4). The results are commensurate with strong antiferromagnetic interactions between Cu^{II} and Cu^{II} or Ni^{II} ions.

Keywords: oxamide bridge dinuclear complexes macrocyclic
antiferromagnetic interaction