

研究简报

过渡金属-碱土金属铜镁异双核配合物的合成、晶体结构和性质研究

陶偌偲* 臧双全 于兆文

(河南大学化学化工学院, 开封 475001)

关键词: 铜 镁 异双核配合物 热性质 EPR
 分类号: O614.121 O614.22

在配合物分子设计中, 以酚氧为桥基结构新奇的双核配合物的合成仍为活跃领域之一^[1-5]。3-羧基水杨醛与1,3-丙二胺形成的 Schiff 碱配体(TS)是较好的酚氧桥联配体, 它的过渡金属双核配合物的合成、表征和磁性已进行研究^[6-8]。碱土金属元素中钙镁离子在保持细胞壁的结构与调节细胞壁的功能上起着重要的作用, 它们既有酶激活剂的功能, 有对控制半透膜的渗透能力和神经细胞薄膜产生兴奋发挥着重要作用, 因此被称做“生命”金属。深入细致的研究该族元素配合物的结构, 配位特点对进一步弄清 Ca^{2+} , Mg^{2+} 在一切生命过程中的生理及生化机制有着重要的意义^[9]。过渡金属-碱土金属桥联异双核配合物的报道并不多见。本文以 Schiff 碱 TS 为配体成功地把过渡金属离子和碱土金属离子通过酚氧原子桥联在一起形成了桥联异双核配合物, 并首次报道了标题化合物的合成、表征、晶体结构、热性质和 EPR 谱图研究。

1 实验部分

1.1 标题化合物的合成及单晶制备

单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按文献^[6]方法制备, 标题化合物的合成用 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10mL 甲醇中, 在搅拌条件下向上述溶液中滴加 $1 \times 10^{-4} \text{mol}$ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 10mL 甲醇溶液, 反应 30min 后过滤, 滤液缓慢挥发两周后析出墨绿色块状晶体。制得的晶体化合物的元素分析与按化学式 $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的计算值

吻合。计算值(%): C, 46.55; H, 3.70; N, 5.71。实测值(%): C, 46.13; H, 3.74; N, 5.64。

1.2 配合物的元素分析、红外、电子光谱、热分析、电子自旋共振光谱测试

C、H、N 含量用 PE-2400II 型元素分析仪测定, 红外光谱和电子光谱分别用 Avater-360 红外光谱仪(KBr 压片)和 Beckman Du-50 分光光谱仪测定。热重分析, 取 5.65794mg 的异双核配合物 $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在通 $\text{N}_2(180 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 以氧化铝(5.80000mg)为参照物在 Perkin Elmer-7 型热分析仪上测试。EPR 谱用 Varian E-115 型电子自旋共振仪在 X 波段测定(锰标)。

1.3 配合物的结构测定

选取大小为 $0.26 \text{mm} \times 0.23 \text{mm} \times 0.18 \text{mm}$ 的晶体用于 X 射线晶体结构测定, 衍射数据在 R-axis-IV 四圆衍射仪上收集, 用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射作为衍射光源($\lambda = 0.71073 \text{\AA}$), 以 $\theta/2\theta$ 扫描方式, 2θ 在 $3.94^\circ \sim 50.00^\circ$ 范围内共收集 5342 个衍射点, 其中 2870 个点为独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.0220$)。强度数据经 LP 因子及经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出。根据 E-图确定金属原子位置。其余非氢原子坐标在以后的逐次差值 Fourier 合成中逐步确定, 对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二次乘法修正, 氢原子根据理论添加法得到。以 $I > 2\sigma(I)$ 的数据修正到一致性因子 $R_1 = 0.0364$, $wR_2 = 0.0920$ 。差值电子云密度的最高峰为

收稿日期: 2002-03-02。收修改稿日期: 2002-07-01。

河南省杰出青年基金资助项目(No. 0040301800), 河南省科委基金资助项目(No. 211021300)。

* 通讯联系人。E-mail: rjtao@sina.com

第一作者: 陶偌偲, 女, 45 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

$0.595\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低峰为 $-0.425\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。配合物属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶格参数为 $a = 12.041(2)\text{\AA}$, $b = 14.736(3)\text{\AA}$, $c = 12.062(2)\text{\AA}$, $\beta = 118.00(3)^\circ$, $M_r = 490.214$, $D_c = 1.723\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 1004$, $Z = 4$ 。所有计算均用 SHELXL-97 程序完成。

CCDC: 182408。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱和电子光谱

红外光谱图中, $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物在 1620cm^{-1} 处的峰可指派为 $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 的伸缩振动峰, 在 1565cm^{-1} 处出现的吸收峰可指派为羧酸根离子的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ ^[10, 11]。与单核配合物 (1548cm^{-1}) 相比较, 羧酸根离子的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 振动频率增大 17cm^{-1} , 说明第二金属已与羧

基配位形成双核配合物, 这也与该配体的铜钴异双核配合物的观察一致^[12]。在 1300cm^{-1} 附近单核配合物及双核配合物均出现了 $\nu_{(\text{ph-o})}$ 振动吸收峰^[11], 且双核配合物较单核配合物红移 12cm^{-1} 进一步证实了第二金属离子的配位。

异双核 $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物在可见区仅在 609nm 处观察到一个吸收峰, 可指派为“内部”Cu(II)的 $d-d$ 跃迁, 这与 Mg(II)无 $d-d$ 跃迁的事实是一致的。与单核配合物 (649nm) 相比较^[6], 内部 Cu(II)的 $d-d$ 跃迁向高频率移动发生了蓝移, 证明通过酚氧桥联形成了双核配合物。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的非氢原子坐标和等效热参数列于表 1, 主要键长和键角列于表 2, 配合物晶体结构见图 1。

表 1 配合物的非氢原子坐标和等效热参数

Table 1 Position ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the Non-hydrogen Atoms of Complex

atom	x	y	z	U(eq)	atom	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	1898(1)	340(1)	1179(1)	28(1)	C(5)	4495(4)	-1294(3)	-99(4)	46(1)
Mg(1)	1304(1)	1562(1)	-1090(1)	23(1)	C(6)	2874(3)	-134(2)	-616(3)	29(1)
O(1)	1433(2)	1229(2)	-2586(2)	50(1)	C(7)	3754(3)	-745(2)	259(3)	33(1)
O(2)	1497(3)	290(2)	-3973(2)	40(1)	C(8)	3913(3)	-881(2)	1503(3)	36(1)
O(3)	2172(2)	385(2)	-284(2)	29(1)	C(9)	3675(4)	-906(3)	3304(3)	47(1)
O(4)	621(2)	1234(1)	114(2)	29(1)	C(10)	3260(4)	-329(3)	4065(3)	45(1)
O(5)	-202(2)	2281(2)	-2023(2)	46(1)	C(11)	1841(4)	-271(2)	3520(3)	42(1)
O(6)	-1910(3)	3075(2)	-2538(2)	56(1)	C(12)	445(3)	899(2)	2389(3)	32(1)
O(1w)	2620(3)	2438(2)	65(3)	46(1)	C(13)	-275(3)	574(2)	1454(3)	29(1)
O(2w)	4260(3)	3484(2)	-260(3)	49(1)	C(14)	-1119(3)	2089(2)	1710(3)	37(1)
N(1)	3288(3)	-544(2)	2026(3)	34(1)	C(15)	-1908(3)	2723(2)	852(4)	41(1)
N(2)	1276(3)	336(2)	2413(2)	29(1)	C(16)	-1840(3)	2847(2)	-247(3)	35(1)
C(1)	1829(3)	504(2)	-2870(3)	33(1)	C(17)	-180(3)	1723(2)	342(3)	25(1)
C(2)	2749(3)	-100(2)	-1839(3)	30(1)	C(18)	-994(3)	2379(2)	-535(3)	29(1)
C(3)	3492(3)	-674(3)	-2146(4)	41(1)	C(19)	-1032(3)	2603(2)	-1770(3)	34(1)
C(4)	4365(4)	-1260(3)	-1289(4)	50(1)					

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Bond Lengths ($\text{\AA}$) and Angles ($^\circ$) around the Metals in the Molecular Structure of the Complex

bond lengths					
Cu(1)-O(3)	1.943(2)	Cu(1)-N(2)	1.955(3)	Cu(1)-O(4)	1.973(2)
Cu(1)-N(1)	1.985(3)	Mg(1)-O(1)	1.946(2)	Mg(1)-O(5)	1.939(3)
Mg(1)-O(1w)	2.011(3)	Mg(1)-O(3)	2.023(2)	Mg(1)-O(4)	2.034(2)
bond angles					
Cu(1)-O(3)-Mg(1)	101.28(10)	Cu(1)-O(4)-Mg(1)	99.85(9)	O(3)-Cu(1)-O(4)	78.37(9)
O(3)-Cu(1)-N(1)	91.60(10)	N(2)-Cu(1)-N(1)	97.92(11)	O(4)-Cu(1)-N(2)	92.20(10)
O(1)-Mg(1)-O(3)	88.91(10)	O(1)-Mg(1)-O(5)	93.42(11)	O(3)-Mg(1)-O(4)	75.19(9)
O(5)-Mg(1)-O(4)	87.88(10)	O(1w)-Mg(1)-O(1)	115.07(13)	O(1w)-Mg(1)-O(3)	99.01(12)
O1w-Mg1-O4	96.29(11)	O1w-Mg1-O5	105.60(13)		

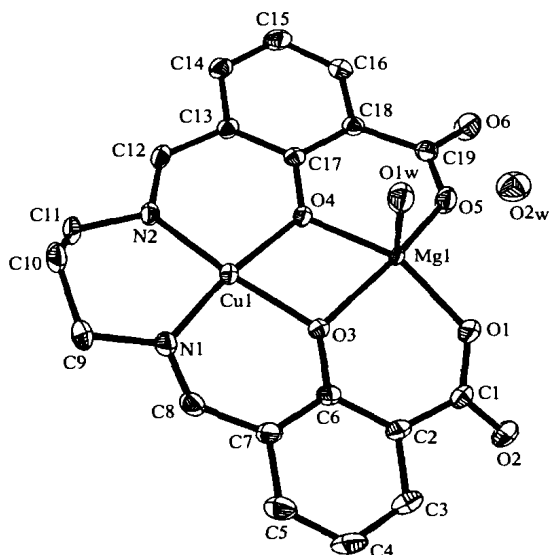


图1 配合物的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of the complex

在双核配合物 $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子中两个金属原子 Cu1, Mg1 通过两个酚氧原子 O3, O4 桥联在一起, 分别占据由配体 TS 形成的两个孔穴, 形成桥联双核配合物。Cu1-O3-Mg1 夹角为 $101.28(10)^\circ$, Cu1-O4-Mg1 夹角为 $99.85(9)^\circ$ 。“内部”铜原子 Cu1 分别与两个氮原子 N1, N2, 两个酚氧原子 O3, O4 配位。铜原子位于由 N1, N2, O3, O4 所形成的平面上方约 $0.17\text{\AA}$ 。铜原子处于近似平面正方构型之中。“外部”镁原子 Mg1 分别与两个酚氧原子 O3, O4, 两个端基羧氧原子 O1, O5 及轴向水分子中的 O1w 配位, 轴向和平面所形成的夹角分别为 O1w-Mg1-O1, $115.07(13)^\circ$; O1w-Mg1-O3, $99.01(12)^\circ$; O1w-Mg1-O4, $96.29(11)^\circ$; O1w-Mg1-O5, $105.60(13)^\circ$ 较正常的四方锥 (90°) 大 $6.29\text{--}25.07^\circ$, 因此镁原子处于变形四方锥几何构型。Mg1-O1w 键长为 $2.011(3)\text{\AA}$, 与平面场中键长 Mg1-O3, $2.023(2)\text{\AA}$; Mg1-O4, $2.034(7)\text{\AA}$; Mg1-O1, $1.946(2)\text{\AA}$; Mg1-O5, $1.939(3)\text{\AA}$ 键长相当, 说明水分子与 Mg1 原子形成了较强的配位键。Mg1 原子与两个酚氧原子所成键 Mg1-O3, Mg1-O4 平均键长 ($2.028\text{\AA}$) 明显长于 Mg1 原子与端基羧氧所成键 Mg1-O2, Mg1-O6 平均键长 ($1.943\text{\AA}$)。与该系列过渡金属双核配合物观察是一致的^[12,13]。

在晶胞堆积中存在分子内和分子间两种氢键: 配合物分子中 O2w 与同一分子中的配位水分子中的 O1w 形成分子内氢键 (键长为 $2.675\text{\AA}$, 键角为

173.51° , 对称操作为 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$), 同时 O2w 还与相邻分子中的 O2' 形成氢键 (键长为 $2.826\text{\AA}$, 键角为 171.91° , 对称操作为 $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$); O1w 与相邻分子中的 O6 也形成分子间氢键 (键长为 $2.778\text{\AA}$, 键角为 165.29° , 对称操作为 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$)。氢键作用使双核配合物 $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子在晶胞堆积图中呈空间网状分布, 从而增加了晶体结构的稳定性, 特别是结晶水的稳定性。在分子排布中两个双核分子采取空间位阻小的方式 (即配位水反面) 反式平行交错分布。

2.3 配合物的热性质研究

异双核配合物 $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA-DTG 曲线见图 2, 由 TG-DTA-DTG 曲线可以看出, TG 曲线在 170°C 以前为一直线无失重。TG 曲线在 170°C 附近有一明显失重现象, 一次性失重率 7.89% (理论值 $2\text{H}_2\text{O}\%$ 为 7.35%), 对应 DTA 曲线有较强的吸热过程, DTG 曲线在 174.7°C 附近有较大的失重百分比。根据晶体结构分析可知配合物 $[\text{CuMg}(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 170°C 同时失去了一分子配位水和一分子结晶水。结晶水具有较高的失水温度是由于结晶水与异双核形成了氢键相互作用的缘故。这也表明失水温度的高低不仅取决于水是否配位, 也与其存在形式有较大的关系。从 404°C 开始, TG 曲线有一大的失重现象, 对应 DTA 曲线出现了明显的较宽放热峰, 而 DTG 曲线出现了大的累计失重百分比, 此过程为配合物分子骨架崩溃过程。

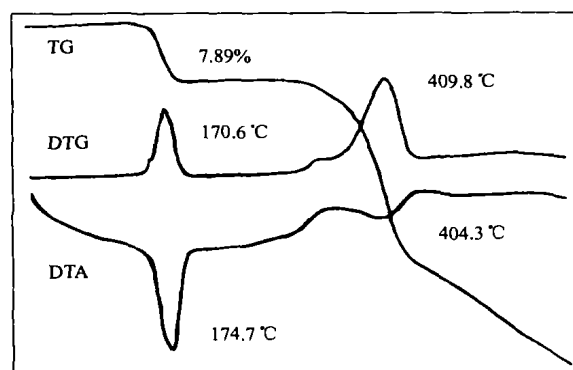


图2 配合物的热分析曲线

Fig. 2 TG-DTA-DTG curve of the complex

2.4 配合物的 EPR 谱

在室温下测定配合物的粉末 EPR 谱, 见图 3。结果表明室温下的铜镁异双核配合物中具有一个单电

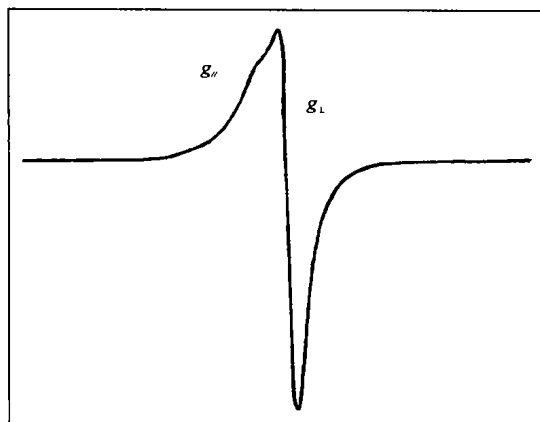


图 3 配合物的粉末 EPR 谱

Fig. 3 EPR curve of the complex

子的铜离子的配位环境具有轴对称性质, 金属离子 Cu(II) 中有一个未耦合的 d 电子未参与成键作用。根据 EPR 谱计算得: $g_{||} = 2.178$, $g_{\perp} = 2.081$, 且 $g_{||} > g_{\perp}$, 可知未耦合电子处于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上, 配合物中 Cu(II) 离子周围的配位数为偶数^[14, 15], 与晶体结构分析中铜原子的配位环境为近似平面正方构型的事实是一致的。

参 考 文 献

- [1] Sayaka Yamanaka, Hisashi Ôkawa, Ken-ichiro Motoda et al *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 1825.
- [2] Carbonaro L., Isola M., Pegna P. L. et al *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 55, 19.

- [3] Costes J. -P., Dahan F., Dupuis A. et al *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 169.
- [4] Erxleben A. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 208.
- [5] Liable-sands L. M., Incarvito C., Rheingold A. L. et al *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 2147.
- [6] ZHOU Xu-Ya(周绪亚), TAO Ruo-Jie(陶偲偲), YU Zhao-Wen(于兆文) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1991**, **12**, 587.
- [7] ZHOU Xu-Ya, YU Zhao-Wen, TAO Ruo-Jie et al *Polyhedron*, **1992**, **11**, 3041.
- [8] YU Zhao-Wen, TAO Ruo-Jie, ZHOU Xu-Ya et al *Polyhedron*, **1994**, **13**, 951.
- [9] YANG Zheng-Yin(杨正银), YANG Ru-Dong(杨汝栋), YU Kai-Bei(郁开北) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1999**, **57**, 236.
- [10] Kazuo Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., Wiley and Sons: New York, **1986**.
- [11] ZHONG Guo-Qing(钟国清), CHEN Ya-Ru(陈娅如), ZANG Xiang-Sheng(臧祥生), LUAN Shao-Rong(栾绍嵘) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**, 597.
- [12] TAO Ruo-Jie(陶偲偲), ZANG Shuang-Quan(臧双全), NIU Jing-Yang(牛景扬) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**, 417.
- [13] TAO Ruo-Jie(陶偲偲), ZANG Shuang-Quan(臧双全), NIU Jing-Yang(牛景扬) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**, 409.
- [14] WANG Jian-Hua(王建华) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1996**, **12**, 206.
- [15] LEI Xiu-Bin(雷秀斌), XIAO Wen-Jin(萧文锦) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1989**, **5**, 14.

Synthesis, Molecular Structure and Properties of Heterometal Binuclear Complex, [CuMg(TS)(H₂O)] · H₂O

TAO Ruo-Jie* ZANG Shuang-Quan YU Zhao-Wen NIU Jing-Yang
(Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001)

The transition metal and alkaline earth metal heterobinuclear complex [CuMg(TS)(H₂O)] · H₂O, where TS is the schiff base N, N'-bis(3-carboxylsalidene) trimethylenediamine, was synthesised and its crystal structure was determined by the single-crystal X-ray diffraction method at room temperature. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$. The lattice parameters are $a = 12.041(2) \text{ \AA}$, $b = 14.736(3) \text{ \AA}$, $c = 12.062(2) \text{ \AA}$, $\beta = 118.00(3)^\circ$, $Z = 4$ with $R_1 = 0.0364$. The thermal property and EPR studies of the complex according to crystal structure are also investigated. CCDC: 182408.

Keyword: copper magnesium heterobinuclear complex thermal property EPR