

N,N'-双(2-吡啶乙基)二硫代草酰胺根桥联 的三核铜(II)配合物的合成及性质

崔建中^{*,1} 程 鹏² 廖代正² 姜宗慧² 阎世平² 王耕霖^{*,2}

(¹ 天津大学化学系, 天津 300072)

(² 南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 二硫代草酰胺桥联配体 三核铜(II)配合物 磁性
分类号: O614.121

0 引言

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。草酸根及草酰胺根桥联的多核配合物得到了较为广泛和深入的研究^[1-5]。硫原子取代两个氧原子后, 形成二硫代草酸根及二硫代草酰胺根, 由于硫属于第三周期的元素, 其半径较大, 电负性较小, 同时具有空的 3d 轨道, 推测二硫代草酸根及二硫代草酰胺根作为桥联配体, 能更有效地离域其桥联的金属离子上的电子, 传递磁交换作用。然而由于二硫代草酸根及二硫代草酰胺根及其桥联配合物的稳定性较差, 配合物的合成及单晶的培养非常困难, 得到用于磁性测试的高纯度样品更难, 因而研究较少。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^[6-10]。对三核配合物的研究仅见 $[\text{Cu}_3\{\text{C}_2\text{S}_2(\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}_2]\text{X}_2$ ($n=3, \text{X}=\text{NO}_3^-$ 和 ClO_4^- ; $n=2, \text{X}=\text{NO}_3^-$) 报道^[11], 我们以前报道了 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 $[\text{Cu}_3\text{L}_2]\text{X}_2$ ($\text{H}_2\text{L}=\text{N,N}'\text{-双(2-吡啶甲基)二硫代草酰胺}$, $\text{X}=\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$)^[12]。本文合成了 2 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**) ($\text{H}_2\text{L}=\text{N,N}'\text{-双(2-吡啶乙基)二硫代草酰胺}$)。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, 基于自旋哈密顿算符 ($\hat{H}=-2J(\hat{S}_1\hat{S}_2+\hat{S}_2\hat{S}_3)-2j\hat{S}_1\hat{S}_3$) 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 ($2J=-221.6\text{ cm}^{-1}$, $2j=-15.8\text{ cm}^{-1}$)。

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。氨基吡啶购于 Sigma 公司, 纯度为 98%。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 的含量用 P-E 240 元素分析仪测得, 金属铜离子的含量用 EDTA 配位滴定法测定, 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 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。红外光谱用岛津 408 型红外光谱仪测定, KBr 压片。在 1.5~298 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 $\mu_{\text{eff}}=2.828(\chi_A T)^{1/2}$ 计算。电子顺磁共振谱用 JES-FEIXG 电子自旋共振光谱仪在 X 波段测定(锰标)。

收稿日期: 2003-12-25。收修改稿日期: 2004-03-19。

国家自然科学基金资助项目(No.50173011)和教育部留学回国人员科研基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: cuijianzhong@eyou.com

第一作者: 崔建中, 男, 41 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物化学和功能材料化学。

1.3 桥联配体的合成

N,N'-双(2-吡啶乙基)二硫代草酰胺(H_2Ped)的合成未见文献报道,参照文献^[12,13]的方法合成。在 480 mg 二硫代草酰胺(4.0 mmol)中,加入 5 mL 无水乙醇,在搅拌下滴加 0.95 mL 2-氨基乙基吡啶(8.0 mmol),在室温下搅拌反应 24~36 h,固体颜色从橙色完全转变为黄色,过滤出固体产物,分别用少量无水乙醇和无水乙醚洗涤,干燥后用无水乙醇重结晶,产率 80%。 H_2Ped 为黄色片状晶体。经元素分析,熔点测定,红外光谱和核磁共振谱(^1H NMR)证实。元素分析:按 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ 的计算值(%),C,58.15;H,5.49;N,16.95;实测值(%),C,57.87;H,5.85;N,16.62。熔点:157~159 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{Ped})_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (1)的合成

将 0.3 mmol H_2Ped (99 mg)加热溶于 30 mL 无水乙醇中,在搅拌下滴加 15 mL 含有 0.6 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (144 mg)的无水乙醇溶液,溶液变为暗棕色,有黑色沉淀生成,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 1 h,加入 1.2 mmol 醋酸钠(164 mg),继续搅拌反应 2 h,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:测定值:C,36.96%,H,3.36%,N,13.53%,Cu 17.93%;按 $\text{Cu}_3(\text{Ped})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 式 ($\text{Ped}=\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$) 的计算值:C,37.48%,H,3.73%,N,13.66%,Cu,18.59%。

1.5 配合物 $[\text{Cu}_3(\text{Ped})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2)的合成

将 0.3 mmol H_2Ped (99 mg)加热溶于 20 mL 无水乙醇中,在搅拌下滴加 15 mL 含有 0.6 mmol 醋酸铜(120 mg)的无水乙醇溶液,溶液变为棕黑色,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 1 h,加入 1.2 mmol NaClO_4 (144 mg),生成深绿色沉淀,继续搅拌反应 2 h,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:测定值:C,35.49%,H,3.29%,N,9.78%,Cu 17.48%; $\text{Cu}_3(\text{Ped})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 式 ($\text{Ped}=\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$) 计算值:C,35.51%,H,3.35%,N,10.35%,Cu 17.61%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及理化性质

合成的配合物的元素分析结果表明,用铜(II)的硝酸盐或高氯酸盐与 H_2Ped 反应,3 个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与 2 分子桥联配体形成三核配合物 $\text{Cu}_3(\text{Ped})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (1)和 $\text{Cu}_3(\text{Ped})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2)。

在 DMF 溶液中测定了配合物(浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的电导率,其电导率值分别为 $139 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (1)和 $134 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (2)。表明在 DMF 溶液中,配合物 1 和 2 均解离为 1:2 型的电解质, ClO_4^- 或 NO_3^- 为配合物的外界,未参与配位。

2.2 配合物的热分析

在室温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内测定了桥联配体 H_2Ped 和配合物的热重(TG)和差热(DTA)曲线。 H_2Ped 在 159 $^{\circ}\text{C}$ DTA 曲线上出现一个吸热峰,对应于熔点(mp: 157~159 $^{\circ}\text{C}$),TG 曲线上无重量变化,在 DTA 曲线上的第二个吸热峰出现在 265 $^{\circ}\text{C}$,此时,TG 曲线上出现大量失重,原因为 H_2Ped 气化解。配合物在 70~160 $^{\circ}\text{C}$ 失去水,无明显热量变化。在 254~452 $^{\circ}\text{C}$ 配合物 1 分解,产生一系列分解放热峰。含有高氯酸根的配合物(2)在 207~265 $^{\circ}\text{C}$ 发生爆炸性分解。

2.3 配合物的红外光谱

用 Shimadzu IR-408 型红外光谱仪在 4000~650 cm^{-1} 范围内测定了配合物的红外光谱。与桥联配体的红外光谱相比,形成配合物后,配体酰胺基团上 N-H 的伸缩振动吸收峰(3160 cm^{-1})在形成配合物后消失,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^[14,15]中的指认,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 C=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 C=S 的吸收峰。桥联配体吡啶环的其他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。在配合物的谱图中出现了 NO_3^- (1383 cm^{-1})或 ClO_4^- (1090 cm^{-1}) 的振动吸收,说明 NO_3^- 或 ClO_4^- 为配合物的组成部分;同时 NO_3^- 的振动吸收(1383 cm^{-1})没有分裂为双峰,进一步说明 NO_3^- 没有配位。

2.4 配合物的紫外-可见光谱

测定了配合物在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱。在 505 nm 附近处弱的宽的吸收带为平面四方配位 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的 $d \rightarrow d$ 跃迁吸收^[16];在 277 nm 附近的吸收峰为桥联配体 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收,与配体的紫外-可见光谱(307 nm)相比,在配合物中,该吸收峰蓝移 30 nm,这是由于形成配合物后破坏了桥联配体基团上两个吡啶环平面间的共轭性,配合

物的分子力学计算和相似配合物的晶体结构测定结果表明:配合物中吡啶环间有较大的二面角。350~400 nm 附近的吸收峰为 $n \rightarrow \pi$ 跃迁吸收。

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^[11],推测 Ped 桥联的三核配合物的配位结构可能为下图形式(图 1)。本文后面的磁性测试结果也证明该结构是合理的。

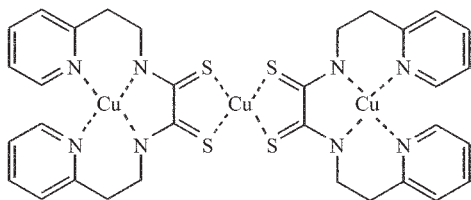


图 1 配合物的配位环境

Fig.1 Coordination environment of the complexes

2.5 配合物的电化学性质

在 DMF 溶液中测定了配合物循环伏安曲线。两个配合物的循环伏安曲线非常相似,在+0.66~+0.75 V 区间观察到一对氧化还原峰(如图 2),在-0.5~-1.3 V 区间观察到两个还原峰,然而未观察到与之相对应的氧化峰。在+0.66~+0.75 V 区间的氧化峰指派为 $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}$ 氧化过程,相对应的还原峰指派为 $\text{Cu}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ 还原过程。另外,在不同的扫描速率情况下,测定了扫描速率对氧化还原峰电位的影响。并以扫描速率为横坐标, ΔE 为纵坐标作图($\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$),如图 3。从图中可以看出,在相当大的扫描速率范围内 ΔE 受扫描速率的影响不大,基本上为一常数,同时峰电流之比 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ 也非常接近于 1,这些结果表明这

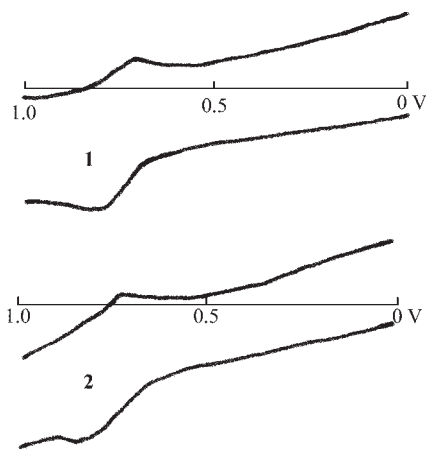


图 2 配合物的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammogram in 0.001 mol·L⁻¹ DMF solution with scan rate of 200 mV·S⁻¹ for complex 1 and 2

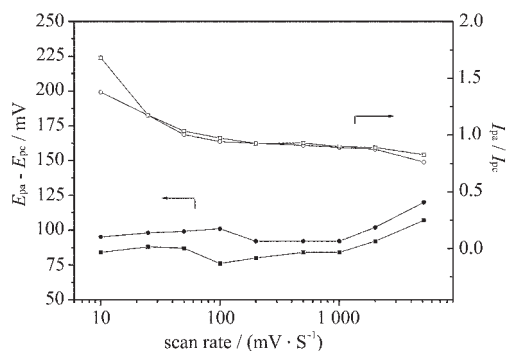


图 3 配合物的氧化还原峰电位之差与扫描速率关系和峰电流之比与扫描速率关系曲线

Fig.3 Plots of $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ vs scan rate and $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ vs scan rate for complex 1 (●, ○) and 2 (■, □)

组氧化还原峰对应的是一对可逆的氧化还原过程^[17]。

2.6 配合物的磁性

在 1.5~300 K 温度范围测量了配合物 1 的磁化率。在室温(298 K)下每摩尔 Cu 的有效磁矩(μ_{eff})为 1.60 B.M., 低于仅自旋值(1.73 B.M.), 表明在 Cu(II)离子间存在着反铁磁交换作用。为了定量研究 Cu(II)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 4)。其有效磁矩数值随温度降低而减小, 进一步说明在 Cu(II)离子间存在着反铁磁交换作用。基于直线式弯曲三核 Cu(II)体系的自旋 Hamiltonian 算符: $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - 2j\hat{S}_1\hat{S}_3$, $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$, 可导出摩尔 Cu(II)离子磁化率的理论表达式为^[13]:

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{12kT} \left[\frac{10 \cdot \exp(J/kT) + \exp(-2J/kT) + \exp(-2j/kT)}{2 \cdot \exp(-J/kT) + \exp(-2J/kT) + \exp(-2j/kT)} \right] + N_A$$

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 5)。 N_A 是与温度无关的顺磁磁化率, 按文献^[14]取值为 $60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其他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。得出 Cu(II)离子间的磁交换作用参数: $g=2.10$, $2J=-221.6 \text{ cm}^{-1}$, $2j=-15.8 \text{ cm}^{-1}$ 。一致性因子 $F=6.06 \times 10^{-5}$ 。结果表明在 Ped²桥联的三核铜(II)配合物中, Cu(II)离子间存在着强的反铁磁交换作用。

与结构类似的三核铜(II)配合物相比, 表明二硫

代草酰氨根和草酰氨根桥联的多铜(II)配合物, 均具有较大的磁交换作用参数 J (如表 1), 说明二硫代草酸根作为桥联配体, 同样能有效地传递铜(II)离子间的反铁磁交换作用。

表 1 三核 Cu(II)配合物的磁偶合参数

Table 1 Magnetic Coupling Parameters of the Trinuclear Copper(II) Complexes ($2J/\text{cm}^{-1}$)

complex	$-2J/\text{cm}^{-1}$	g	reference
$[\text{Cu}_3(\text{oxpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	353.6	2.14	[18]
$[\text{Cu}_3\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$	221.6	2.09	this work
$[\text{Cu}_3\text{L}'_2](\text{ClO}_4)_2$	170	2.14	[12]
$[\text{Cu}_3\text{L}''_2](\text{NO}_3)_2$	483	2.2	[11]

$\text{H}_2\text{oxpn}=\text{N,N}'\text{-bis(3-aminopropyl)oxamide}$

$\text{H}_2\text{L}=\text{N,N}'\text{-bis(2-pyridylethyl)dithiooxamide}$

$\text{H}_2\text{L}'=\text{N,N}'\text{-bis(2-pyridylmethyl)dithiooxamide}$

$\text{H}_2\text{L}''=\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

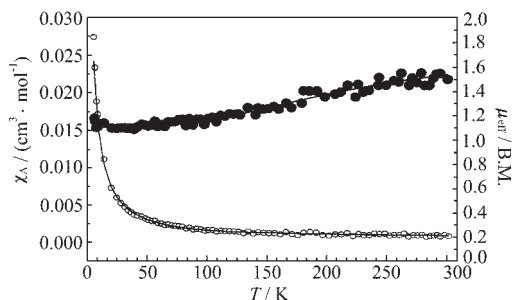


图 4 配合物 1 的变温磁化率(○)和磁矩(●), 实线为理论计算值

Fig.4 Experimental molar susceptibility (○) and effective magnetic moment (●) for complex 1, solid line represents the calculated values

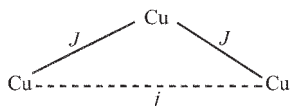


图 5 配合物的磁交换作用参数

Fig.5 Magnetic exchange parameters of the complexes

2.7 配合物的 EPR 谱

在室温及 110 K 下测定了配合物的 EPR 谱(如图 6), 从谱图计算出的 g 因子列于表 2。

表 2 配合物的 EPR 谱数据

Table 2 EPR Spectral Data of the Complexes

complex	room temperature			110 K		
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g
1	2.174	2.045	2.088	2.153	2.046	2.083
2	2.209	2.041	2.097	2.240	2.038	2.105

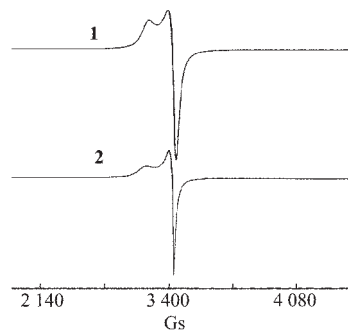


图 6 配合物固体粉末在室温的 EPR 谱

Fig.6 EPR spectra of the complexes solid powder at room temperature

三核铜 Cu(II)配合物分别在 $g_{\parallel}=2.2$ 附近处有一弱的宽的信号, 在 $g_{\perp}=2.04$ 附近处有一尖的信号。这是处在 D_{4h} 环境中的 Cu(II)离子的典型的 EPR 信号。在低场(1 500~1 800 Gs)未观察到半峰。其原因在于三核铜配合物中, 两个 Cu(II)($S_{Cu}=1/2$)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 Cu(II)($S=1/2$)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 Cu(II)离子间的相互作用是较强的反铁磁性的($2J=-221.6\text{ cm}^{-1}$), 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。

参 考 文 献

- [1] Hendrickson D. N. *Magnetic Exchange Interactions Propagated by Multi-atom Bridges, In Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Willett R. D. (Eds), **1985**, D. Reidel Publishing Company, p523.
- [2] ZHANG Zhi-Yong (张智勇), LIAO Dai-Zheng (廖代正), JIANG Zong-Hui (姜宗慧) et al. *Zhongguo Kexue (Science in China)*, **1990**, 580.
- [3] Zhang Z. Y., Liao D. Z., Jiang Z. H. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 173, 201.
- [4] LIAO Dai-Zheng (廖代正), LIN Bing (林 兵), WANG Gen-Lin (王耕霖) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1992**, 50, 269.
- [5] Gasellato U., Guerriero P., Tamburini S. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 260, 1.
- [6] Girerd J. J., Jeannin S., Jeannin Y. et al. *Inorg. Chem.*, **1978**, 17(11), 3034.
- [7] Chauvel C., Girerd J. J., Jeannin Y. et al. *Inorg. Chem.*, **1979**, 18(11), 3015.

- [8] Okawa H., Matsumoto N., Koikawa M. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**,1383.
- [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.
- [11] Veit R., Girerd J. J., Kahn O. et al. *Inorg. Chem.*, **1986**,25(23),4175.
- [12] CUI Jian-Zhong(崔建中), CHENG Peng(程 鹏), LIAO Dai-Zheng(廖代正) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,15(2),238.
- [13] Hurd R. N., Mater G. D. L., McElheny G. C. et al. *J. Org. Chem.*, **1961**,26,3980.
- [14] Desseyn H. O., Jacob W. A., Herman M. A. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1969**,25,1685.
- [15] Okawa H., Matsumoto N. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**,1383.
- [16] Gehring S., Fleischaner P., Paulus H. et al. *Inorg. Chem.*, **1993**,32,54.
- [17] Anson F., Translated by HUANG Wei-Zenng(黄慰曾), GAO Xiao-Xia(高小霞) *Electrochemistry and Electroanalytical Chemistry*(电化学和电分析化学), Beijing: University Press, 1981,p1.
- [18] Journaux Y., Sletten J., Kahn O. *Inorg. Chem.*, **1986**,25,439.

Syntheses and Properties of Trinuclear Copper(II) Complexes Bridged with N,N'-Bis(2-pyridylethyl)-Dithiooxamidate

CUI Jian-Zhong^{*.1} CHENG Peng² LIAO Dai-Zheng²
 JIANG Zong-Hui² YAN Shi-Ping² WANG Geng-Lin^{*,2}
 (¹Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)
 (²Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Two Trinuclear copper(II) complexes bridged with N,N'-Bis(2-pyridylethyl)-Dithiooxamidate, [Cu₃L₂](ClO₄)₂ (**1**) and [Cu₃L₂](NO₃)₂ (**2**) (H₂L=N,N'-Bis(2-pyridylethyl)-Dithiooxamide), have been synthesized, and characterized by elemental analyses, IR, UV-Visible spectra, conductance and EPR spectra. The variable temperature magnetic susceptibility for complex **1** has been measured in the temperature range of 1.5~298 K. Experimental data of magnetic susceptibility are successfully fit to theoretical value based on the spin Hamiltonian operator: $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - 2j\hat{S}_1\hat{S}_3$, $S_1=S_2=S_3=1/2$, giving the magnetic exchange parameters of $2J = -221.6 \text{ cm}^{-1}$ and $2j = -15.8 \text{ cm}^{-1}$. 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