

N, N' -双水杨酰代乙二胺合铜(II)酸根和 N, N' -1, 2-双水杨酰代丙二胺合铜(II)酸根的 Cu(II)-Co(II) 双核配合物的合成和磁性

廖代正* 赵倩华 王耕霖

(南开大学化学系, 天津)

本文合成了两个新型双核配合物, $[\text{Cu}(\text{Samen})\text{Co}(\text{L})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{Sampn})\text{Co}(\text{L})_2]$, Samen^{4-} 表示 N, N' -双水杨酰代乙二胺根阴离子, Sampn^{4-} 表示 N, N' -1, 2-双水杨酰代丙二胺根阴离子, L 表示 5-硝基-1, 10-菲咯啉($\text{NO}_2\text{-Phen}$)。经元素分析, IR 和电子光谱等推定配合物具有酚氧桥结构, Cu(II) 及 Co(II) 的配位环境分别为平面四方及畸变八面体构型。测定了配合物(4—300 K)的变温磁化率, 并用最小二乘法和从自旋 Hamiltonian 算符, $\hat{H} = 2JS_1 \cdot S_2 - DS_{z1}$ 导出的磁方程拟合, 求得交换参数为 $J = -4.39(\text{Samen})$ 和 $-3.59 \text{ cm}^{-1}(\text{Sampn})$, 表明两个 Cu(II)-Co(II) 双核配合物中有弱的反铁磁性超交换相互作用。

近年来, 人们对研究桥联多核配合物的兴趣日益增加, 已发现这种桥联多核结构广泛存在于生物体的金属蛋白及氧化酶中, 它们对生物体有着微妙的生物活性和催化作用^[1], 因而设计、合成新型多核配合物, 研究其光磁等性质, 弄清金属离子间相互作用的本质, 对探索生理过程、生物模拟以及寻找功能材料均具有一定的意义。

基于酰胺类配体的生物特性, 我们已使用 N, N' -双水杨酰代乙二胺合铜(II)酸根阴离子 $\{[\text{Cu}(\text{Samen})]^{2-}\}$ 作为双齿配体合成了一系列双核配合物, $[\text{Cu}(\text{Samen})\text{M}(\text{L})_x]$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $x = 1$; $\text{M} = \text{Ni}$, Mn , $x = 2$; $\text{L} = \text{Bpy}$, 或 Phen)^[2, 3]。本文报道用 $[\text{Cu}(\text{Samen})]^{2-}$ 和 N, N' -1, 2-双水杨酰代丙二胺合铜(II)酸根 $\{[\text{Cu}(\text{Sampn})]^{2-}\}$ 作为阴离子双齿配体合成出的两个新的异核配合物, $[\text{Cu}(\text{Samen})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{Sampn})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$ 。

实 验

仪器和方法 元素分析采用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪。金属含量测定采用 EDTA 容量法。红外光谱用岛津 IR-408 型红外光谱仪(KBr 压片)。电子光谱采用日立-340 型光谱仪(粉末样品)。热分析使用 Du Pont 1090 B 型热分析仪。变温磁化率采用由中国科学院物理所与法国共同研制的 OF-提拉样品磁强计测定, 有效磁矩用 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ 计算, 反磁部分用 Pascal's 常数校正。

试剂 N, N' -双水杨酰代乙二胺合铜(II)酸钠的五水合物 $\{\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ 及 N, N' -1, 2-双水杨酰代丙二胺合铜(II)酸钠的七水合物 $\{\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ 分别按文献方法合成^[4, 5]。5-硝基-1, 10-菲咯啉以及六水合氯化钴等均为分析纯。

$[\text{Cu}(\text{Samen})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$ 的合成 在氮气保护下将 60 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 115 mg

$\text{NO}_2\text{-Phen}$ 在 10 mL 水中搅拌混合, 得黄色溶液, 逐滴加入 140 mg $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 10 mL 水溶液, 析出沉淀, 过滤, 用水洗涤多次, 真空干燥, 得褐色微晶状产物, $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_8\text{-CoCu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 52.04; H, 3.49; N, 12.14; Co, 6.38; Cu, 6.88. 实测值: C, 52.27; H, 3.09; N, 11.77; Co, 6.15; Cu, 6.53).

[Cu(Sampn)Co(NO₂-Phen)₂] 的合成 除使用 150 mg $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 外, 其它过程与 $[\text{Cu}(\text{Samen})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$ 相同, 得浅褐色微晶状产物, $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_8\text{CoCu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 53.57; H, 3.51; N, 12.19; Co, 6.41; Cu, 6.91. 实测值: C, 53.81; H, 3.42; N, 12.19; Co, 6.35; Cu, 6.59).

结果与讨论

配合物组成及空间构型的推定 元素分析及热重分析表明, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 同 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}_2\text{-Phen}$ 反应可形成双核配合物. 配合物为分子型化合物, 无适合溶剂, 故未能得到适合进行 X 射线结构分析的单晶样品. 参照类似配合物的文献报道^[2,3,6,7], 可初步认为有图 1 所示的构型. 红外、电子光谱及变温磁化率等数据也都说明此构型是合理的.

文献已报道^[8], 含有酚氧基的单核配合物, 在桥接成双核配合物时, 接近 1520 cm^{-1} 的一个骨架振动吸收将向高频区偏移, 此位移常用于判断有无酚氧桥结构的探针. 在本文合成的两个配合物中, 也观察到类似的偏移, 即在形成双核配合物时, 原单核配合物 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Samen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 1516 cm^{-1} 和 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 1515 cm^{-1} 分别往高频区偏移至 1522 和 1530 cm^{-1} . 此外, 在 3300 cm^{-1} 处有一宽峰, 它可归于结晶水的特征频率. 热重分析表明, $[\text{Cu}(\text{Samen})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 $50\text{--}110^\circ\text{C}$ 失水, 理论失水重为 3.92%, 热重曲线得到的为 4.14%. 两种双核配合物在固态时相当稳定, 但不溶于一般溶剂中, 故测试了粉末样品的反射电子光谱(图 2). 对于两个双核配合物均出现三个吸收带, 其中 $\sim 18.7 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 可派定为 Cu(II) 离子的 d-d 跃迁^[9], 其余两个谱带可归属于八面体环境 Co(II) 离子的跃迁: ${}^4\text{T}_{2g} \xleftarrow{\nu_1} {}^4\text{T}_{1g} (9.6 \times 10^3\text{ cm}^{-1})$ 和 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \xleftarrow{\nu_3} {}^4\text{T}_{1g} [21.6 \times 10^3\text{ cm}^{-1}(\text{Samen}); 21.8 \times 10^3\text{ cm}^{-1}(\text{Sampn})]$. Co(II) 离子的另一个自旋允许带 (${}^4\text{A}_{2g} \xleftarrow{\nu_2} {}^4\text{T}_{1g}$), 因属二电子跃迁, 谱图上不易观察出来. 利用配位场理论导出的跃迁能公式^[9], 使用两个观察带 (ν_1, ν_3) 可评价出 ν_2 , 场强参数 D_q 值和 Racah 参数 B 值.

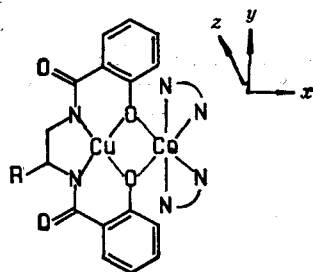


图 1 配合物的化学结构
R—H, CH₃

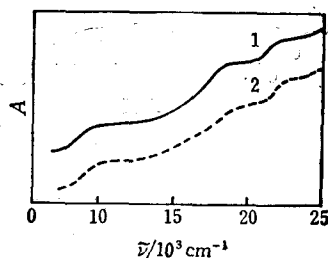


图 2 配合物的电子光谱

1— $[\text{Cu}(\text{Sam})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$
2— $[\text{Cu}(\text{Sampn})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$

[Cu(Samen)Co(NO₂-Phen)₂]: $\nu_2 = 20.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $D_q = 1086 \text{ cm}^{-1}$, $B = 898 \text{ cm}^{-1}$

[Cu(Sampn)Co(NO₂-Phen)₂]: $\nu_2 = 20.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $D_q = 1088 \text{ cm}^{-1}$, $B = 882 \text{ cm}^{-1}$

由此可见,配合物的 B 值小于自由离子的 B 值(1115 cm^{-1}),电子云扩充系数 $\beta = B_{\text{配合物}}/B_{\text{自由离子}} \approx 0.8$,表明配合物有一定的共价性^[10].

配合物的自旋磁交换作用 测定了两个 Cu(II)-Co(II) 双核配合物的 (4—300 K) 变温磁化率,见图 3 及图 4. 为了定量说明双核配合物中磁交换作用的大小,文献曾报道,使用 Heisenberg Hamiltonian 算符 ($\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$) 能近似表示顺磁离子间的自旋磁交换作用,以此算符推导出的 Cu(II) ($S=1/2$)-Co(II) ($S=3/2$) 体系的理论磁化率方程为^[11]

$$\chi_M = \left(\frac{Ng^2\beta^2}{KT} \right) \left[\frac{10 + 2\exp(-4J/KT)}{5 + 3\exp(-4J/KT)} \right] + N\alpha \quad (1)$$

对于本文合成的两个 Cu(II)-Co(II) 配合物,在以实测值与理论值的拟合过程中,发现使用方程(1)计算理论磁化率时,低温区的理论曲线与实验点无法达到拟合. 其原因主要在于未考虑 Co(II) ($^4T_{2g}$) 的单离子零场相互作用,为此我们使用了修正的 Heisenberg 模型,即用 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - D\hat{S}_{z1}^2$ 来表示体系的自旋 Hamiltonian 算符^[12], 式中 D 是 Co(II) 离子的轴向零场分裂参数, J 是交换积分,由此算符推出的 Cu(II)-Co(II) 体系的理论磁化率方程为^[12]

$$\chi_M = [2Ng^2\beta^2/(KT)] [\exp(A) + 4\exp(C) + \exp(E)] / [2\exp(A) + \exp(B) + 2\exp(C) + \exp(D) + 2\exp(E)] \quad (2)$$

$$A = [4J + 5D/4 - (4J^2 - 2DJ + D^2)^{1/2}] / (KT)$$

$$B = (2J + D/4) / (KT)$$

$$C = (6J + 9D/4) / (KT)$$

$$D = (6J + D/4) / (KT)$$

$$E = [4J + 5D/4 + (4J^2 - 2DJ + D^2)^{1/2}] / (KT)$$

式中符号均具有通常的意义. 由图 3 和图 4 可见,用最小二乘法可使变温磁化率的实测值和理论值取得相当一致,拟合因子 $R^{[13]}$ 达到 10^{-3} . 经拟合过程得到的磁参数分别为:

[Cu(Samen)Co(NO₂-Phen)₂]: $J = -4.39 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.26$, $D = -1.83 \text{ cm}^{-1}$

[Cu(Sampn)Co(NO₂-Phen)₂]: $J = -3.59 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.33$, $D = -1.99 \text{ cm}^{-1}$

$J < 0$ 说明在双核配合物中 Cu(II) 离子和 Co(II) 离子间为反铁磁超交换相互作用,数值不大的 J 值说明这种作用比较微弱^[2].

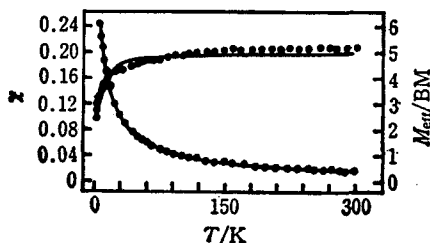


图 3 [Cu(Samen)Co(NO₂-Phen)₂] 的变温磁化率和磁矩

黑点为实验值,磁化率由方程(2),用正文磁参数得到,磁矩曲线由方程 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ 计算得到

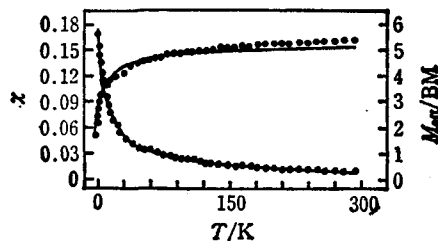


图 4 [Cu(Sampn)Co(NO₂-Phen)₂] 的变温磁化率和磁矩

黑点为实验值,磁化率由方程(2),用正文磁参数得到,磁矩曲线由方程 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ 计算得到

为了解释金属离子间的磁交换作用的机理, Kahn 等已提出用近似分子轨道模型来说明交换积分 J 的符号和大小^[14,15],在此模型中,实验得到的交换积分的二倍($2J$)可视为负值的反铁磁贡献 J_{AF} 和正值的铁磁贡献 J_F 之和,即 $2J = J_{AF} + J_F$. 模型假设 J_F 比 J_{AF} 小得多,

所以只要 $J_{AF} \neq 0$, 体系即为反铁磁超交换相互作用. 对于杂双核配合物, Kahn 已用近似方法推出^[16]

$$J_{AF} = \frac{-2}{n_A n_B} \sum_{i=1}^{n_A(\leq n_B)} S_i (4_i^2 - \delta_i^2)^{1/2}$$

$$J_F = \frac{2}{n_A n_B} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} \langle \phi_{Ai}(1) \phi_{Bj}(2) | r_{12}^{-1} | \phi_{Ai}(2) \phi_{Bj}(1) \rangle \quad (3)$$

n_A 和 n_B 是两个顺磁离子的未成对电子数目, S_i 是具有相同位置对称性的两个磁轨道间的重迭积分, 即 $S_i = \langle \phi_{Ai} | \phi_{Bi} \rangle$, δ_i 是 ϕ_{Ai} 和 ϕ_{Bi} 之间的能差, 4_i 是两个磁轨道形成两个分子轨道之间的能差. 对于本文合成的两个 Cu(II)-Co(II) 双核配合物, $n_A = 1$, $n_B = 3$, 如配合物近似视为 C_{2v} 对称性并按图 1 选取坐标系, 则 Cu(II) 和 Co(II) 的 3d 轨道的对称性为 $a_1(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$, $a_2(d_{xy})$, $b_1(d_{xz})$ 和 $b_2(d_{yz})$. 于是绕 Cu(II) 的一个未成对电子占据 b_1 轨道, Co(II) 的未成对电子在绕 Co(II) 的 b_1 轨道上有一定分布^[16], 由于 $\langle b_1(\text{Cu}) | b_1(\text{Co}) \rangle \neq 0$, 故 Cu(II) 与 Co(II) 之间将产生反铁磁相互作用, 其数值为 $J_{AF} = -(2/3)\alpha^2 \langle b_1 | b_1 \rangle (4^2 - \delta^2)^{1/2}$, α^2 是一个未成对电子在绕 Co(II) 离子的 b_1 轨道上的几率分布, 用配位场方法可推出其数值为 0.8—1. 由于 (1) Cu(II) 与 Co(II) d 轨道的能差 (δ) 较大; (2) NO_2 基的引入可能会降低两金属离子所处平面的共面性; (3) Co(II) 离子的未成对电子在与 $b_1(\text{Cu})$ 正交的轨道上 (a_1, a'_1, a_2, b_2) 也有一定的几率分布, 由它们产生的 J_F 对实验交换积分的数值也有一定的贡献, 所以本体系仅呈现弱的反铁磁相互作用.

参 考 文 献

- [1] Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O., (Eds), "Magnet-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems", Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1985, p. 463.
- [2] Liao, D. Z.; Zhong, J. H.; Okawa, H.; Kida, S., *Inorg. Chem. Acta*, 1986, 118, 21.
- [3] Liao, D. Z.; Zhang, Z. W.; Zhang, Z. Y., *Book of Abstracts, XXV ICCO. Nanjing*, 1987, C2-500.
- [4] Ojima, H., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1967, 88, 329.
- [5] Ojima, H.; Yamada, K., *Bull. Aichi. Univ. Educ.*, 1967, 3, 19.
- [6] 廖代正, 高等学校化学学报, 1988, 9, 647.
- [7] 廖代正, 赵倩华, 王耕霖, 高等学校化学学报, 1989, 10, 566.
- [8] Harris, C. M.; Sinn, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 2723.
- [9] 王耕霖, 廖代正, 张智勇, 姜宗慧, 化学学报, 1985, 34, 433.
- [10] Jorgensen, C. K., *Progr. Inorg. Chem.*, 1962, 4, 101.
- [11] Okawa, H.; Imada, Y.; Tanaka, M., *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 129, 173.
- [12] Lambert, S. L.; Spiro, C. L.; Gagne, R. R.; Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 68.
- [13] Chiari, B.; Helms, H. J.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F., *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 870.
- [14] Kahn, O.; Charlot, M. F., *Nouv. J. Chim.*, 1980, 4, 567.
- [15] Cairns, C. J.; Busch, D. H., *Coord. Chem. Rev.*, 1986, 69, 1.
- [16] Kahn, O.; Tola, P.; Coudanne, H., *Chem. Phys.*, 1979, 42, 355.

**Synthesis and Magnetism of Copper(II)–Cobalt(II) Binuclear
Complexes with *N, N'*-Ethylenedisalicylamidatocuprate(II)
and *N, N'*-1, 2-Propylenedisalicylamidatocuprate(II)**

Liao, Dai-Zheng* Zhao, Qian-Hua Wang, Geng-Lin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

New binuclear complexes, $[\text{Cu}(\text{Samen})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{Sampn})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$ were synthesized, where Samen^{4-} , Sampn^{4-} and $\text{NO}_2\text{-Phen}$ denote *N, N'*-ethylenedisalicylamidate anion, *N, N'*-1, 2-propylenedisalicylamidate anion and 5-nitro-1, 10-phenanthroline respectively. Based on IR, elemental analyses and electronic spectra the complexes are proposed to have phenoxy-bridged structure and to consist of a Cu(II) in a planar environment and Co(II) in a distorted octahedron. The complexes have been characterized with variable-temperature magnetic susceptibility (4–300 K) and the data were least-squares fit to a susceptibility equation derived from spin Hamiltonian, $\hat{H} = 2J\hat{S}_1\hat{S}_2 - D\hat{S}_{z1}^2$. The exchange integral, J , was found to be -4.39 cm^{-1} for $[\text{Cu}(\text{Samen})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$ and -3.59 cm^{-1} for $[\text{Cu}(\text{Sampn})\text{Co}(\text{NO}_2\text{-Phen})_2]$, indicating that a weak antiferromagnetic superexchange interaction operates between the metal ions.