

N, N' -双(2-氨基丙基)草酰胺合铜(II)的铜(II)-锰II配合物的合成和磁性

廖代正* 林 兵** 王耕霖

(南开大学化学系, 天津, 300071)

合成和表征了两种新的异双核配合物 $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$, oxap 表示 N, N' -双(2-氨基丙基)草酰胺根阴离子, L 表示 1, 10-邻菲咯啉(phen)和 5-硝基-1, 10-邻菲咯啉($\text{NO}_2\text{-phen}$). 测定了配合物的变温磁化率(4.2—300 K), 并用最小二乘法 and 从自旋 Hamiltonian 算符, $\hat{H} = -2JS_1 \cdot S_2 - DS_{z1}$ 导出的磁方程拟合, 求得交换积分为 $J = -74.72 \text{ cm}^{-1}$ (phen) 和 $J = -76.39 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{NO}_2\text{-phen}$), 表明两个 Cu(II)-Mn(II) 双核配合物中有中等强度的反铁磁超交换作用.

桥联多核配合物的研究对阐明生物体中的电子转移过程以及金属酶活性中心的本质有重要意义^[1]. 基于草酰胺根有效的多原子成桥功能, Kahn^[2] 等使用了 N, N' -双(3-氨基丙基)草酰胺合铜($\text{Cu}(\text{oxpn})$) 作为双齿配体合成了双铜配合物 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ (bpy = 2, 2'-联吡啶). 我们也用此双齿配体合成了端接 1, 10-邻菲咯啉(phen)和 5-硝基-1, 10-邻菲咯啉($\text{NO}_2\text{-phen}$) 的双铜配合物^[3] 和端接不同配体的 Cu(II)-Ni(II)^[4] 和 Cu(II)-Zn(II)^[5] 配合物, 单晶结构分析均表明这些配合物具有草酰胺桥结构. 最近, 我们又报道了配合物 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (L = bpy, phen, $\text{NO}_2\text{-phen}$) 的合成和磁性^[6]. 为了研究 Cu(II) 配位环境对异核磁交换作用的影响, 本文改用 N, N' -双(2-氨基丙基)草酰胺合铜($\text{Cu}(\text{oxap})$) 作为双齿配体合成出两种新的配合物, $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (L = phen, $\text{NO}_2\text{-phen}$), 发现双齿配体中, Cu(II) 周围环的稳定性对顺磁离子间的自旋磁相互作用有明显影响, 配合物 $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的反铁磁相互作用比 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ 强得多, 几乎增大了 5 倍.

实 验

仪器与测试方法 元素分析采用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪. 金属含量测定用 EDTA 容量法. 红外光谱用 Nicolet FT-IR 5DX 红外光谱仪(KBr 压片). 电子光谱用岛津 UV-240 型双光道分光仪. 电导用 DDS-11A 型电导仪测定. 变温磁化率采用中国科学院理所与法国共同研制的 OF-提拉样品磁强计测定, 有效磁矩采用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ 计算, 反磁部分用 Pascal's 常数校正.

试剂 N, N' -双(2-氨基丙基)草酰胺合铜($\text{Cu}(\text{oxap})$) 按文献[7]方法合成; 1, 10-邻菲咯啉以及 5-硝基-1, 10-邻菲咯啉均为市购分析纯试剂.

$[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的合成 在搅拌下往 5 mL 含 132 mg (0.5 mmol) $\text{Cu}(\text{oxap})$ 的无水甲醇溶液中加入 5 mL 含 180 mg (0.5 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5 mL 含

1991 年 1 月 18 日收到. 国家自然科学基金资助的课题.

** 现在英国剑桥大学.

198 mg (1 mmol) phen 的无水甲醇溶液, 析出沉淀。在室温下继续搅拌 1 h, 过滤, 用无水甲醇和乙醚洗涤多次, 真空干燥, 得浅绿色微晶产物。C₃₂H₃₀Cl₂N₈O₁₀CuMn·H₂O (计算值: C, 42.98; H, 3.61; N, 12.53; Cu, 7.11; Mn, 6.14。实测值: C, 42.80; H, 3.46; N, 12.08; Cu, 6.77; Mn, 6.10)。

[Cu(oxap)Mn(NO₂-phen)₂](ClO₄)₂ 的合成 除使用 NO₂-phen 代替 phen 外, 其它过程均与 [Cu(oxap)Mn(phen)₂](ClO₄)₂ 的相同, 结果得绿色微晶产物, C₃₂H₃₀Cl₂N₁₀O₁₄CuMn (计算值: C, 39.70; H, 3.12; N, 14.47; Cu, 6.56; Mn, 5.68。实测值: C, 39.70; H, 3.13; N, 14.43; Cu, 6.40; Mn, 5.74)。

结果和讨论

表征与配位环境的推定 元素分析表明 Cu(oxpn) 同 Mn(ClO₄)₂·6H₂O 和 phen 或 NO₂-phen 反应可形成双核配合物 [Cu(oxap)Mn(phen)₂](ClO₄)₂ 和 [Cu(oxap)Mn(NO₂-phen)₂](ClO₄)₂。

文献已报道^[9] 含有草酰胺基团的单核配合物在桥接成双核配合物时, 由于 C=O 的键级增大, 羰基的振动吸收将向高频区偏移, 此位移是判断有无草酰胺桥结构的探针。现合成的两个配合物中观察到类似的偏移, 原单核配合物 (Cu(oxap)) 的羰基振动吸收 (1585 cm⁻¹) 均向高频偏移至 1640 (phen) 和 1647 cm⁻¹ (NO₂-phen)。另外, NH₂ 的振动吸收 (3066 cm⁻¹) 以及未配位的 ClO₄⁻ 的特征吸收 (1100 和 621 cm⁻¹ 吸收) 在红外谱中均有表征。两个双核配合物的摩尔电导率 (DMF 溶液) 分别为 158 (phen) 和 153 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹ (NO₂-phen), 表明配合物为 1:2 型电解质^[9], 进一步证实两个 ClO₄⁻ 处在外界。在两个双核配合物的固态反射电子光谱中, 均观察到两个吸收峰: 15.4×10³, 29.5×10³ cm⁻¹ (phen) 和 16.2×10³, 29.4×10³ cm⁻¹。其中 15.4×10³ (或 16.2×10³ cm⁻¹) 可派定为 Cu(II) 离子的 d-d 跃迁。与单核配合物 Cu(oxap) 的 d-d 跃迁 (1.87×10⁴ cm⁻¹) 相比, 双核的 Cu(II) 离子的 d-d 跃迁发生了红移。文献已报道铜离子的 d-d 跃迁频率与其配位环境有关, 配位环境的平面度越高, 跃迁的频率也越高; 平面度降低, 跃迁频率也随之降低^[10]。本文合成两个双核配合物中 d-d 带的红移可能在于羰基与锰(II) 配位后降低了 CuN₄ 平面度的原故。短波长区出现的强带 (29.5×10³ cm⁻¹ (phen), 29.4×10³ cm⁻¹ (NO₂-phen)) 可派定为对称性允许的荷移带^[11], 其具体归属尚有待于今后类似配合物的波谱数据的积累与解析。Mn(II) 离子的配位环境为畸变的八面体构型, 如近似视为 O_h 点群, 则按配位场理论, 基态为 ⁶A_{1g}, 可能产生的跃迁 (⁶A_{1g}→⁴T_{1g}(G), ⁴T_{2g}(G), ⁴A_{1g}...) 均为自旋禁阻带, 故在谱图上未观察到。因此从红外, 电导, 电子光谱及变温磁化率等数据说明了双核配合物 [Cu(oxap)Mn(L)₂](a) 和 [Cu(oxpn)Mn(L)₂](b) 的构型 (见图 1)。

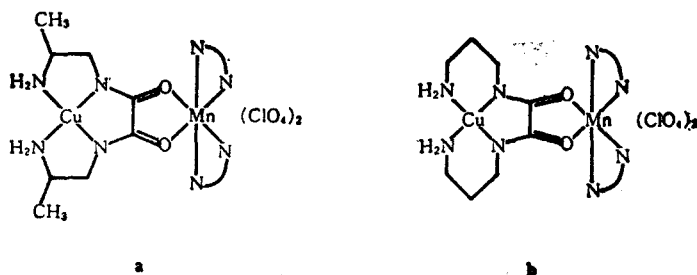


图 1 双核配合物 [Cu(oxap)Mn(L)₂](a) 和 [Cu(oxpn)Mn(L)₂](b) 的配位环境

配合物的自旋磁交换作用 两配合物的实测室温磁矩为 5.26(phen)和 5.18 BM(NO_2 -phen)均小于纯自旋值(6.20 BM)表明 Cu(II)和 Mn(II)之间有反铁磁自旋交换作用^[12]. 为了定量说明这种磁交换作用的大小, 进一步测定了两个 Cu(II)-Mn(II)双核配合物的变温磁化率(4.2—300 K)(见图 2 及图 3). 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) ($S=1/2$)-Mn(II) ($S=5/2$)体系的理论磁化率方程为^[13]

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left[\frac{10 \exp(-6J/kT) + 28}{5 \exp(-6J/kT) + 7} \right] \quad (1)$$

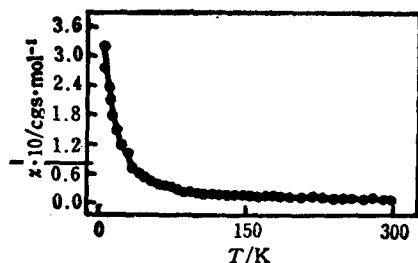


图 2 $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的变温磁化率

黑点为实验值, 理论值由方程(2)用磁参数得到

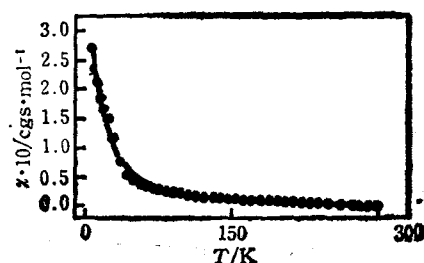


图 3 $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的变温磁化率

黑点为实验值, 理论值由方程(2)用磁参数得到

式中 χ_M 为分子磁化率, Cu(II)-Mn(II)二个配合物在以实验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 Mn(II) ($^6A_{1g}$) 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 Mn(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)-Mn(II) 体系的理论磁化率方程(2)^[14]

$$\begin{aligned} \chi_M = & (Ng^2\beta^2/kT) [18 \exp(A) + 8 \exp(B) + 2 \exp(C) + 8 \exp(E) \\ & + 2 \exp(F)] / [2 \exp(A) + 2 \exp(B) + 2 \exp(C) + 2 \exp(E) + 2 \exp(F) \\ & + \exp(G) + \exp(I)] \\ A = & (12J + 25D/4)/kT \\ B = & [9J + 17D/4 + (9J^2 - 8DJ + 4D)^{1/2}]/kT \\ C = & 9J + 5D/4 + (9J^2 - 2DJ + D)^{1/2}/kT \\ I = & (12J + D/4)/kT \\ E = & [9J + 17D/4 - (9J^2 - 8DJ + 4D)^{1/2}]/kT \\ F = & [9J + 5D/4 - (9J^2 - 2DJ + D)^{1/2}]/kT \\ G = & (6J + D/4)/kT \end{aligned} \quad (2)$$

式中符号均具有通常的意义, 由图 2 和图 3 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 F ^[15] 达到 $\sim 3 \times 10^{-3}$. 经拟合过程得到的磁参数分别为:

$$[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2: J = -74.72 \text{ cm}^{-1}, D = -0.993 \text{ cm}^{-1}, g = 2.038$$

$$[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2: J = -76.39 \text{ cm}^{-1}, D = -1.528 \text{ cm}^{-1}, g = 2.058$$

从交换积分 J 的符号和数值说明在双核配合物中 Cu(II) 离子和 Mn(II) 离子间有中等程度的反铁磁超交换相互作用.

为了解释双核配合物中顺磁离子之间的磁交换作用 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^[6], 根据该模型, 如主要定域在两个顺磁离子中心的磁轨道之间为正交, 则体系中金属离子间出现铁磁性超交换作用, 交换积分 J 值为正号; 反之, 如磁轨道之间有重叠, 则体系中金属离子间呈现反铁磁性超交换作用, J 值为负号. 当然重叠愈大, $|J|$ 值也愈大, 反铁磁交换作用也愈强. 两个配合物, 如分子近似视为 C_{2v} 点群并按图 1 选取坐标系, 则 Cu(II) 和 Mn(II) 离子的 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 $d_{xy}(b_1)$ 轨道; Mn(II) 的 5 个未成对电子分占 5 个 d 轨道, 由于 $\langle b_1(\text{Cu}) | b_1(\text{Mn}) \rangle \neq 0$, 所以通过草酰胺桥, 两个磁轨道会发生重叠, 使体系呈现反铁磁相互作用(图 4).

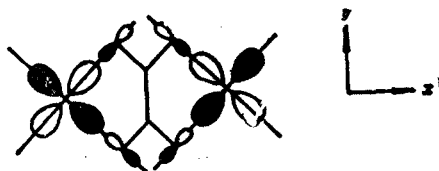


图 4 Cu(II)-Mn(II) 配合物中磁轨道的相对取向

此两个配合物 $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{L})_2]$ 的反铁磁交换作用比前报的类似配合物 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Mn}(\text{L})_2]$ 大得多, 约增大了 5 倍 ($J = -15.20 \text{ cm}^{-1}(\text{phen})$ 和 $-15.30 \text{ cm}^{-1}(\text{NO}_2\text{-phen})$ ^[6]). 这种现象可能与铜离子周围螯合环的稳定性有关. 对于草酰胺桥联的双铜配合物, Ojima^[8] 已归纳出一个规则, 即: 双齿配体的单核配合物中, Cu(II) 离子周围环结构的稳定性与金属离子间的磁交换作用有对应关系, 环结构愈不稳定, 愈有利于金属离子间的磁交换作用. 这种关系也出现在异双核中, 由图 1 可见, 配合物 $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ 中 Cu(II) 离子周围环的排布为 5-5-5 结构, 该排布的稳定性比 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的 6-5-6 结构弱^[17], 这就有利于 Cu(II) 离子和 Mn(II) 离子之间的磁交换作用. 这种螯合环结构稳定性与交换作用大小的对应关系在我们研究的其它异双核配合物中也已发现, 如配合物 $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Ni}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的 $|J|$ 值 (72.27 cm^{-1})^[18] 比 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Ni}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的 $|J|$ 值 (44.2 cm^{-1})^[4] 明显增大. 造成这种对应关系的原因目前还不清楚, 有待于这类配合物的结构数据的积累和与此有关的量子化学计算.

参 考 文 献

- [1] Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O., (Eds), "Magnet-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems", Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1985, p. 463.
- [2] Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 4063.
- [3] 张智勇, 廖代正, 姜宗慧, 郝松琪, 王耕霖, 姚心侃, 王宏根, 中国科学(B), 1990, 580.
- [4] Zhang, Z. Y.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Hao, S. G.; Yao, X. K.; Wang, G. G.; Wang, G. L., *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 173, 210.
- [5] 刘宗明, 姜宗慧, 廖代正, 王耕霖, 姚心侃, 王宏根, 化学学报, 待发表.
- [6] Liu, Z. M.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Wang, G. L., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1991, 21, 173.
- [7] Ojima, H.; Nonoyama, K., *Nippon Kagaku Zasshi*, 1968, 89, 490.
- [8] Ojima, H., *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 92, 85.
- [9] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
- [10] Bhattacharya, P. K., *J. Indian. Chem. Soc.*, 1982, 59, 505.
- [11] Zuberbuhler, A.; Kaden, T., *Helv. Chim. Acta*, 1968, 51, 1805.
- [12] Lambert, S. L.; Spiro, C. L.; Gagne, R. R.; Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 68.
- [13] O'Connor, O. J., *Prog. Inorg. Chem.*, 1982, 29, 203.
- [14] Liao, D. Z.; Zhang, S. W.; Zhang, Z. Y., *Acta Chimica Sinica Engl. Ed.*, 1989, 59.
- [15] Chiari, B.; Helms, H. J.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F., *Inorg. Chem.*, 1986, 26, 870.
- [16] Kahn, O.; Charlot, M. F., *Nouv. J. Chim.*, 1980, 4, 567.
- [17] Nakahara, A.; Yamamoto, H.; Matsumoto, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1964, 42, 1137.
- [18] 李立存, 硕士论文, 南开大学, 天津, 1990.

Synthesis and Magnetism of Copper (II)-Manganese (II) Complexes with *N, N'*-Bis (2-aminopropyl) oxamidocopper (II)

Liao, Dai-Zheng* Lin, Bing Wan, Geng-Lin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract

New metal complexes of type $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ are synthesized and characterized, where oxap denotes *N, N'*-bis (2-aminopropyl) oxamido dianion and L denotes 1, 10-phenanthroline(phen) or 5-nitro-1, 10-phenanthroline(NO_2 -phen). Variable-temperature (4.2–300 K) magnetic susceptibility measurements were recorded for the two complexes and the data are least-squares fit to a susceptibility equation derived from spin Hamiltonian $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - D\hat{S}_{z1}$. The exchange integral, J , is found to be -74.72 cm^{-1} for $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$, and -76.39 cm^{-1} for $[\text{Cu}(\text{oxap})\text{Mn}(\text{NO}_2\text{-phen})_2](\text{ClO}_4)_2$, indicating that a moderately strong antiferromagnetic superexchange interaction operates between the metal ions.