

N,N' -1,2-丙二水杨酰胺合铜(II)酸根的双核 Cu(II)-Ni(II)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)

本文合成了两个新的双核配合物, $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{L})_2]$, sampn^{4-} 表示 N,N' -1,2-丙二水杨酰胺根阴离子, L 表示 2,2'-联吡啶(bpy)或 1,10-菲咯啉(phen). 经元素分析, IR 和电子光谱等方法已推定配合物具有酚氧桥结构和 Cu(II)及 Ni(II)的配位环境分别为平面四方及八面体构型. 配合物的变温磁化率已测(4—300 K), 其数值用最小二乘法 and 从自旋哈密顿算符 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$ 导出的磁方程拟合, 求得交换参数为 $J = -1.90 \text{ cm}^{-1}(\text{bpy})$ 和 $J = -1.68 \text{ cm}^{-1}(\text{phen})$, 表明两个 Cu(II)-Ni(II)双核配合物中有弱的反铁磁自旋交换相互作用.

近年人们对桥联双核配合物的兴趣日益增加, 已发现桥联结构广泛存在于生物体的金属蛋白及氧化酶中, 它们中的金属离子之间的自旋磁交换作用对生物体有着微妙的协同作用^[1].

基于酰胺类配体的生物活性, 前文已用 N,N' -乙二水杨酰胺合铜(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 , Co , $x = 2$; $\text{L} = \text{bpy}$ 或 phen)^[2-4]. 为了研究不同配体对磁交换作用的影响, 本文报道用 N,N' -1,2-丙二水杨酰胺合铜(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铜(II)-镍(II)双核配合物, $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{phen})_2]$, 并研究了其自旋磁交换作用, 表明这二个配合物比 $[\text{Cu}(\text{samen})\text{Ni}(\text{L})_2]$ 有更弱的反铁磁相互作用.

实 验

试剂与仪器 N,N' -1,2-丙二水杨酰胺合铜(II)酸钠的七水合物 ($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 按文献[5]方法合成; 2,2'-联吡啶、1,10-菲咯啉以及六水合硫酸镍均为分析纯试剂. 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 Nicolet-Ftir-5DX 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 Dupont 1090B 型热分析仪. 变温磁化率采用 OF-提拉样品磁强计测定, 反磁部分用 Pascal's 常数校正, 有效磁矩采用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ (式中 μ_{eff} : 有效磁矩; χ : 磁化率; T : 温度).

$[\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ 的合成 将 66 mg 六水合硫酸镍与 80 mg bpy 在 10 mL 水中搅拌混合, 得粉红色溶液, 然后往此溶液中滴加入 155 mg 的 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{sampn})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液, 析出沉淀, 继续搅拌 10 min, 过滤, 用水洗涤几次, 真空干燥, 得到浅褐色微晶产物, $[\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{CuNi}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (计算值: C, 53.22; H, 4.83; N, 10.07; Cu, 7.61; Ni, 7.03. 实测

1988年9月9日收到. 国家自然科学基金资助的课题.

** 现在天津轻工业学院.

值: C, 52.95; H, 4.63; N, 9.79; Cu, 7.35; Ni, 7.21).

[Cu(sampn)Ni(phen)₂]的合成 除了使用 100 mg Phen·H₂O 代替 bpy 外, 其它过程均与 [Cu(sampn)Ni(bpy)₂] 相同, 结果得浅褐色微晶产物, [C₄₁H₃₀N₆O₄CuNi]·4 H₂O (计算值: C, 56.93; H, 4.43; N, 9.72; Cu, 7.35; Ni, 6.78. 实测值: C, 57.10; H, 4.22; N, 9.78; Cu, 7.46; Ni, 6.81).

结果与讨论

配合物组成及空间构型的推定 元素及热重分析表明, Na₂[Cu(sampn)]·7H₂O 同 NiSO₄·6H₂O 和 bpy 或 phen 反应可形成组成为 [Cu(sampn)Ni(bpy)₂]·5 H₂O 和 [Cu(sampn)Ni(phen)₂]·4 H₂O 的双核配合物. 红外、电子光谱、磁性测定等数据均说明图 1 所示的构型是合理的.

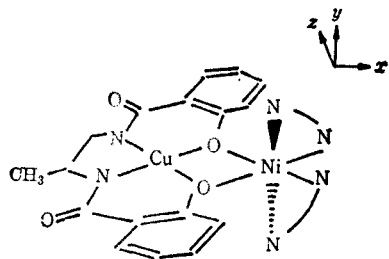


图 1 配合物的化学结构

文献[6]已报道, 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. 在本文合成的两个双核配合物时, 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 Na₂[Cu(sampn)]·7 H₂O 的 1518 cm⁻¹ 偏移到 1529 (bpy) 和 1533 cm⁻¹ (phen). 此外, 在 3300 cm⁻¹ 附近有一宽峰, 它可归于结晶水的特征频率. 热重分析表明两配合物均在 50—120°C 范围内失水, [Cu(sampn)Ni(bpy)₂]·5 H₂O 的理论含水量为 10.79%, 热重曲线得到的为 10.57%; [Cu(sampn)Ni(phen)₂]·4 H₂O 的理论含水量为 8.33%; 热重曲线得到的为 8.92%.

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. 对于两个双核配合物均出现三个吸收带: 18.7、11.6、7.2×10³ (bpy) 和 18.8、11.8、7.3×10³ cm⁻¹ (phen). 其中 18.7×10³ cm⁻¹ 附近的谱带可派定为四方型配位环境的 Cu(II) 离子的 d-d 跃迁^[8]. 其余两个谱带可归属于畸变八面体 Ni(II) 的电子跃迁. 如将 Ni(II) 的配位环境近似视为 O_h, 则按配位场理论, 基态为 ³A_{2g}, 自旋允许跃迁为:

$${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(\nu_1), {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(\nu_2), {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(\nu_3).$$

于是, 用对应三个跃迁的跃迁能公式^[7], 用两条观察带(ν₁, ν₂), 即可求出第三条谱带(ν₃), 配位场参数 D_q 及拉卡参数 B 值(表 1).

由表 1 可见: ν₃ 的位置与 Cu(II) 的跃迁位置很接近, 未观察到 ν₃ 的原因可能是它被 Cu(II) 的吸收带所掩盖; 实测配合物的拉卡参数 B_{配合物} 均小于自由离子的 B_{自由离子} (1030 cm⁻¹), 配合物的电子云扩充系数 (β = B_{配合物}/B_{自由离子}) 都小于 1, 表明配合物有一程度的共价性^[8].

表 1 配合物的谱带指派及配位场参数

配合物	ν ₁ (10 ³ cm ⁻¹)	ν ₂ (10 ³ cm ⁻¹)	ν ₃ (10 ³ cm ⁻¹)	D _q (cm ⁻¹)	B(cm ⁻¹)
[Cu(sampn)Ni(bpy) ₂]	7.2	11.6	19.0	720	601
[Cu(sampn)Ni(phen) ₂]	7.2	11.8	21.5	730	690

配合物的自旋磁交换作用 两个双核配合物的变温磁化率已测定(4—300 K), 其数据示于图 2(a, b). 使用磁化率数据, 按公式 μ_{eff} = 2.828(xT)^{1/2} 可求出不同温度下的有效磁矩,

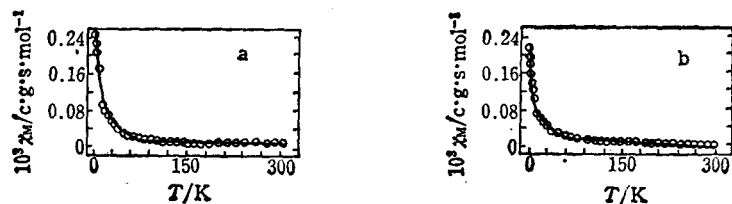


图2 配合物的变温磁化率

a—[Cu(sampn)Ni(bpy)₂]; b—[Cu(sampn)Ni(phen)₂]
(点为实验值, 曲线由方程(1), 用正文磁参数得到)

数值表明两配合物的磁矩是随温度变化的, 当温度由室温降到液氮温度时 μ_{eff} 降低了约 0.4 BM; 当降到 4 K 时 μ_{eff} 降低了约 1.0 BM, 这种现象说明配合物中顺磁离子间有反铁磁自旋磁交换作用^[3]. 为了进一步从定量上说明其交换作用的性质和大小, 本文对变温磁化率进行了计算和分析. 按 Sinn 方法^[9], 如 g 值视为可调参数, 则双核配合物的磁化率可用 Heisenberg 模型计算, 即金属离子间的自旋磁交换作用的哈密顿算符可用 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$, 此时交换积分 $J > 0$ 时为铁磁性自旋磁交换作用; $J < 0$ 为反铁磁性自旋磁交换作用. 基于此模型, 可得到计算 Cu(II)-Ni(II) 体系 ($S_1 = 1/2$, $S_2 = 1$) 的磁化率方程:

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

式中 χ_M 为 Cu(II)-Ni(II) 双核配合物的磁化率, $N\alpha$ 为与温度无关的顺磁性, 其它符号具有通常的意义.

正如图 2 所示, 用最小二乘法技术可使实验值与方程 (1) 推出的理论值之间取得了很好的拟合, 拟合因子 $F \pm 10^{-3}[10]$; $N\alpha = 300 \times 10^{-6} \text{ o.g.s.mol}$, 与文献取值很一致. 拟合过程得到的磁参数分别为:

对于 [Cu(sampn)Ni(bpy)₂]: $J = -1.90 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.06$

对于 [Cu(sampn)Ni(phen)₂]: $J = -1.68 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.04$

$J < 0$, 表明分子间存在反铁磁自旋磁交换作用, J 值很小, 表明这种作用很弱.

为了解释这种自旋磁交换作用的机理, 最近 Kahn^[11,12] 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. 在此模型中, 交换积分的两倍 ($2J$) 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 $2J = J_{\text{AF}} + J_{\text{F}}$. 模型假设 J_{F} 比 J_{AF} 小, 所以只要 $J_{\text{AF}} \neq 0$, 体系即为反铁磁超交换作用, 对于 Cu(II)-Ni(II) 配合物 Kahn^[13] 已用近似方法推出:

$$J_{\text{AF}} = -S(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2} \quad (2)$$

式中 S 是具有相同位置对称性的两个磁轨道间的重叠积分, δ 是磁轨道之间的能差, Δ 是两个磁轨道形成两个分子轨道之间的能差. 如将本文合成的配合物近似视为 C_{2v} 对称性并按图 1 选取坐标系, 则 Cu(II) 的单电子占据 d_{xy} 轨道, 属 b_1 对称性, Ni(II) 的二个单电子分别占据 d_{xy} 和 d_{yz} 轨道, 属 b_1 和 a_1 对称性^[14]. 由于 $S = \langle b_1(\text{Cu}) | b_1(\text{Ni}) \rangle \neq 0$, 故 Cu(II) 与 Ni(II) 之间将产生反铁磁相互作用. 但是, 因为 Cu(II) 和 Ni(II) 的 d 轨道的能差 (δ) 较大; Ni(II) 离子的未成对电子还占据与 $b_1(\text{Cu})$ 正交的 a_1 轨道上, 由此产生的 J_{F} 对实验交换积分的数值有一定的贡献^[14], 所以本体系有弱的反铁磁相互作用. 此外, 通过 J 值的比较可以看出, 本体系比 [Cu(samen)Ni(L)₂] ($J = -13 \text{ cm}^{-1}$)^[2] 有更弱的反铁磁相互作用, 其原因可能是甲基取代基的引入降低了两金属离子所处平面的共面性, 因而减少了磁轨道间的重叠积分.

参 考 文 献

- [1] Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O., (Ed.), "Magnet-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems", Reidel, Dordrecht, Holland, 1985, p. 463.
- [2] Liao, D. Z.; Zhung, J. H.; Okawa, H.; Kida, S., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 118, 21.
- [3] Liao, D. Z.; Zhang, Z. W.; Zhang, Z. Y., *Acta Chimica Sinica (Engl. Edn.)*, **1989**, 59.
- [4] 廖代正, 高等学校化学学报, **1988**, 9, 647.
- [5] Ojima, H.; Yamada, K., *Bull. Aichi. Univ. Educ.*, **1967**, 3, 19.
- [6] Harris, C. M.; Sinn, E., *Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 31, 2727.
- [7] Lever, A. B. P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd Edn., Elsevier, New York, **1984**, p. 126.
- [8] Jorgensen, C. K., *Progr. Inorg. Chem.*, **1962**, 4, 101.
- [9] Sinn, E., *Coordin. Chem. Rev.*, **1970**, 5, 313.
- [10] Chiari, B.; Helms, H. J.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 870.
- [11] Kahn, O.; Charlot, M. F., *Nouv. J. Chim.*, **1980**, 4, 567.
- [12] Cairns, C. J.; Busch, D. H., *Coordin. Chem. Rev.*, **1986**, 69, 1.
- [13] Kahn, O.; Tola, P.; Coudanne, H., *Chem. Phys.*, **1979**, 42, 355.
- [14] Badarau, M.; Rerat, M.; Kahn, O.; Jaud, J.; Galy, J., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3050.

Synthesis and Magnetism of Copper (II)–Nickel (II) Complexes with N,N'-1, 2-Propanedisalicylamidatocuprate (II)

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

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

New metal complexes of type $[(\text{Cu}(\text{sampn})\text{Ni}(\text{L})_2)]$ are synthesized, where sampn^{4-} denotes N, N'-1, 2-propanedisalicylamidate anion and L denotes 2, 2'-dipyridyl (bpy) or 1, 10-phenanthroline (phen). Based on elemental analyses, IR, and electronic spectra the complexes are proposed to have phenoxy-bridged structure and to consist of a Cu(II) in a planar environment and Ni(II) in a distorted octahedron. The complexes have been characterized with variable-temperature magnetic susceptibility (4–300 K) and the data are least-squares fit to a susceptibility equation derived from spin Hamilton, $\hat{H} = 2J\hat{S}_1\hat{S}_2$. The exchange integral, J , is found to be $-1.90(\text{bpy})$ and $-1.68(\text{phen}) \text{ cm}^{-1}$ indicating that an extremely weak antiferromagnetic spinexchange interaction operates between both metal ions.