中 国 科 学
1990 年 6 月　　B 辑　　第 6 期

μ-草酰二胺双核铜配合物的合成、结构和磁性*

张智勇**　廖代正　姜宗慧　郝松琪***　王耕霖
(南开大学化学系，天津 300071)
姚心侃　王宏根
(南开大学中心实验室，天津 300071)

摘　要

本文合成和表征了 2 个新的双铜配合物 $[Cu(oxpn)CuL)(ClO_4)_2$，oxpn 表示 N，N′-双-(3-氨丙基)草酰胺，L 为 1，10-菲咯啉 (phen) 或 5-硝基-1，10-啉菲咯啉 (NO_2-phen)。其中配合物 (L — phen) 的单晶结构及变温磁化率 (4—300 K) 已测定，表明该晶体为正交晶系，*Pnma* 空间群，$a = 10.433(1)$，$b = 11.458(2)$，$c = 21.999(2)$ Å，$z = 4$。两个铜离子均处在四角锥配位环境，以草酰二胺桥联，核间相距为 5.208 Å。配合物基态为单重态，单-三重态的能差 $J = -462.92\ cm^{-1}$，表明配合物中两个铜离子间具有强的反铁磁交换作用。

关键词：双铜配合物，变温磁化率，反铁磁交换作用

近年已发现多金属桥联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]，因而通过对其结构、磁性、光谱等方面的研究，对于探讨生理过程、人工模拟均具有一定的意义。在双核配合物中具有顺磁性的金属离子之间的电子可通过相连的桥基发生相互作用[1]，研究表明改变端接配体可影响两核所处平面之间的共面性，从而对这种磁交换作用产生一定影响，由此可起到"调节"配合物磁性作用。文献已报道[2]，N，N′-双-(3-氨丙基)草酰胺合铜配合物，[Cu(oxpn)] 可作为双齿单核断片与另一含 2，2′-联吡啶(bpy)的单核断片形成平面度和交换作用大的双核配合物 $[Cu(oxpn)Cu(bpy)](ClO_4)_2$($J = -439cm^{-1}$)。为了比较具有不同刚性与共轭性的端接配体对磁交换作用的影响，本文合成了 2 个新的配合物 $[Cu(oxpn)CuL](ClO_4)_2$(L = phen，NO_2-phen)。通过 X 衍射结构分析、变温磁化率 (4—300 K) 测定以及理论处理表明 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$ 具有较高的对称性和稍强的反铁磁交换作用。

本文 1989 年 4 月 11 日收到，1989 年 10 月 19 日收到修改稿。
* 国家自然科学基金资助项目。
** 长沙铁道学院，访问学者。
*** 天津第二医学院，访问学者。

一、实 验 部 分

1. 试剂　N，N′-双(3-氨丙基)草酰胺合铜　按文献方法合成[3]．1，10-菲咯啉及5-硝基邻菲咯啉购自北京化学试剂厂．

2. 配合物 [(Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO$_4$)$_2$·H$_2$O 的合成　在搅拌下往66 mg Cu(oxpn)的甲醇溶液中慢慢滴加49.5 mg phen 的甲醇溶液和97 mg 的 Cu(ClO$_4$)$_2$·6H$_2$O 甲醇溶液，产生褐色微晶状产物 $C_{20}H_{24}N_6O_{10}Cl_2Cu_2\cdot H_2O$ (计算值%)：C，33.17，H，3.62，N，11.61，Cu，18.00；(实测值%)：C，33.25，H，3.42，N，11.49，Cu，18.27．产物的单晶可通过慢慢挥发其甲醇溶液而获得．

3. 配合物 [Cu(oxpn)Cu(NO$_2$-phen)](ClO$_4$)$_2$ 的合成　除使用 NO$_2$-phen 代替 phen 外，其它过程均与 [Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO$_4$)·H$_2$O 的合成相同．结果得棕色沉淀 $C_{20}H_{23}N_7O_{12}Cl_2Cu_2$ (计算值%)：C，31.95，H，3.06，N，13.05，Cu，16.92；(实测值%)：C，31.97，H，2.92，N，12.75，Cu，17.21．

4. 测试方法　元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪，金属含量采用 EDTA 容量法．红外光谱使用 IR-408 型红外光谱仪 (KBr 压片)．电子光谱用 UV-240 型双光道分光仪，室温在甲醇溶液中测定．电导测定用 DDS-11 型电导仪．X 射线结构分析采用 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪．室温磁化率用 Gouy 法，以 [Ni(en)$_3$]S$_2$O$_3$ 为基准物，常温测定，反磁部分用 Pascal's 常数校正，有效磁矩用公式 $\mu_{eff} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$ 计算，变温磁化率采用 CF-提拉样品磁强计测定．ESR 使用 JES-FEIXG 型顺磁共振谱仪，在X波段范围扫描．

二、结果与讨论

1. 表征与结构

元素分析表明 Cu(oxpn) 同 Cu(ClO$_4$)$_2$·6 H$_2$O 和 phen 或 5-NO$_2$-phen 反应可形成双核配合物，电导分析表明配合物都是离子型配合物，为 1:2 型，两个 ClO_4^- 均处在外界，但从单晶X衍射分析证实2个 ClO_4^- 分别与每个 Cu(II) 离子有微弱的配位 (见表2、表3和图2)．从红外谱图看出，当形成双核配合物后单核断片在 1585 cm^{-1} 处 —C═O 的吸收峰蓝移 (见表1)，这是由于作为桥基的草酰二胺上的羰基与另一 Cu(II) 离子配位所致，另外单核断片在 3175 cm^{-1} 处的 —NH$_2$ 振动吸收，phen 与 NO$_2$-phen 环中 —N═C—在 1500cm^{-1} 处的伸缩振动以及 ClO_4^- 的 1100 cm^{-1} 吸收在配合物的谱图中均有表征．图1为配合物甲醇溶液的电子光谱，其中在长波区出现的弱吸收宽带 (~16700 cm^{-1}) 应归结为配合物中铜离子

表 1　配合物的物理数据

配合物	颜色	电导 ($s^{-1}cm^2mol^{-1}$)	IR(cm^{-1})				d-d (cm^{-1})	μ_{eff} (BM)
			—C═O	—NH$_2$	—N═C—	ClO_4^-		
[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO$_4$)$_2$	褐色	185	1620	3175	1510	1100	16700	1.18
[Cu(oxpn)Cu(NO$_2$-phen)](ClO$_4$)$_2$	棕色	177	1635	3175	1540	1100	16700	1.19

的 d-d 跃迁. 配合物 (phen) 的单晶结构分析(见后文)表明, 2 个铜离子均处在四角锥配位环境, 并具有极高的共平面性. 文献[4]已报道铜离子的 d-d 跃迁的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. 对于本文所合成的两个双铜配合物, 正如图 1 所示, 只观察到一个宽带, 这可能是因为 2 个铜离子处在平面性很接近的配位环境, 致使 2 个 d-d 跃迁带发生重叠. 短波区出现的强带(26300 (phen), 23800 cm^{-1} (NO_2-phen)) 可指定为对称性允许的荷移带, 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.

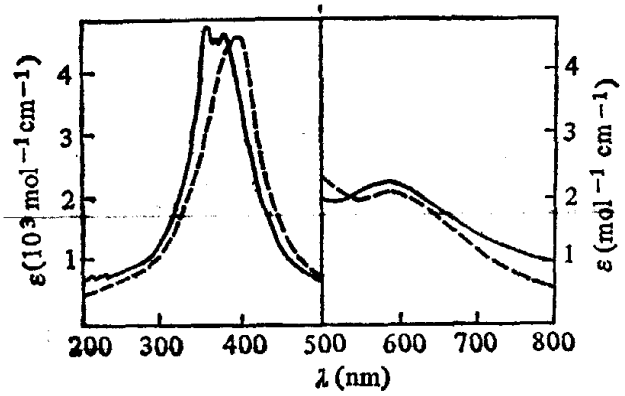


图 1 配合物的电子光谱(甲醇溶液)
(—表示 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$,
---表示 $[Cu(oxpn)Cu(NO_2\text{-}phen)](ClO_4)_2$)

配合物 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$ 的长方形单晶 (0.3 × 0.3 × 0.5 mm) 在 X 射线衍射仪上, 以 MoKα 辐射收集衍射数据, 得到的独立可观察衍射点 ($I > 3\sigma(I)$)1575 个. 晶体属正交晶系, 晶胞参数 $a = 10.431(1)$, $b = 11.458(2)$, $c = 21.999(2)$ Å, $V = 2629.7$ Å^3, $Z = 4$, $D_x = 1.784$ g/cm^3, 空间群为 $Pnma$.

两个 Cu 原子的位置由直接法的 E 图确定. 除氢原子外的所有其它原子坐标, 由差值 Fourier 合成得到. 通过全矩阵最小二乘修正得 $R = 0.047$, $R_w = 0.055$, 最终的差值 Fourier 峰高度为 0.988/ Å^3. 原子的坐标参数列于表 2, 部分键长, 键角值列于表 3, 分子的空间结构示于图 2.

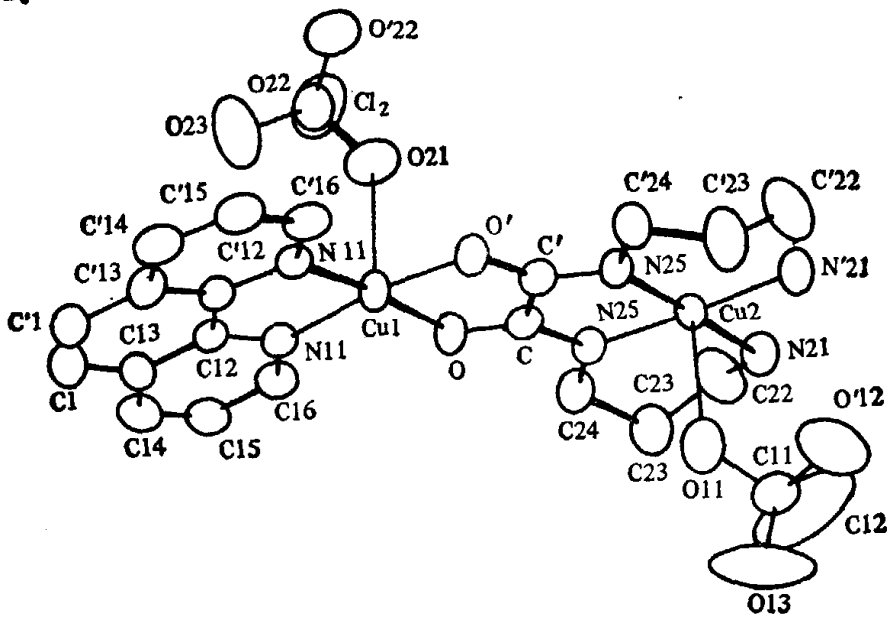


图 2 配合物分子的空间结构

从结构分析表明, 由于 ClO_4^- 与中心离子有弱的配位性, 使配合物中的 Cu(II) 离子都处在四角锥配位环境. 两个 Cu(II) 离子所处基平面之间的二面角为 4.53±0.97°, 说明它们具有极高的共面性. 分子具有 C_s 对称性, 有一个结晶学对称面通过两个 Cu(II) 离子并垂直于这个公共平面. 两个铜离子以草酰二胺桥联, 核间相距为 5.208 Å. 与文献[2]比较, 由

于 phen 的刚性比 2，2′-联吡啶大，共轭性也强，使得与 Cu1 配位的 N11′，N11，O，O′ 四原子构成的基平面和与 Cu 2 配位的 N 21，N 21′，N 25，N 25′ 四原子所构成的基平面之间的两面角减小，共面性增高．但是，也正因为 phen 的刚性大，使 Cu1 离子不易处在其基平面中（偏离该基平面为 0.1597 ± 0.0013 Å），这个反效应或多或少地抵消了共面性增高对磁性的

表 2　[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO$_4$)$_2$ 的原子参数（不包括氢原子）

原　子	x	y	z	B_{eq}(Å^2)
Cu 1	0.4157(1)	0.250	0.03728(6)	2.94(2)
Cu 2	0.7442(1)	0.250	0.21559(6)	2.90(2)
Cl 1	0.5856(3)	0.250	0.36034(1)	4.72(7)
Cl 2	0.5964(3)	0.250	−0.10585(1)	4.31(7)
O	0.5068(5)	0.3651(4)	0.0852(2)	3.2(1)
O 11	0.5697(9)	0.250	0.2962(4)	6.2(3)
O 12	0.6515(9)	0.1496(1)	0.3745(4)	15.6(3)
O 13	0.4712(1)	0.250	0.3919(6)	10.7(3)
O 21	0.5869(1)	0.250	−0.0403(4)	5.9(2)
O 22	0.6638(7)	0.1475(7)	−0.1235(3)	7.1(2)
O 23	0.4706(1)	0.250	−0.1302(6)	8.7(3)
N 11	0.3008(5)	0.1342(5)	−0.0012(2)	2.7(1)
N 21	0.8411(6)	0.1232(6)	0.2622(3)	3.9(1)
N 25	0.6470(5)	0.3658(5)	0.1668(2)	2.8(1)
C	0.5785(7)	0.3161(6)	0.1250(3)	2.9(1)
C1	0.0004(7)	0.1905(8)	−0.0867(4)	4.3(2)
C 12	0.2028(6)	0.1878(6)	−0.310(3)	2.7(1)
C 13	0.1020(7)	0.1253(7)	−0.0582(3)	3.3(2)
C 14	0.1056(8)	0.0032(7)	−0.0538(4)	3.7(2)
C 15	0.2047(8)	−0.0481(7)	−0.0230(3)	3.7(2)
C 16	0.3027(8)	0.0193(7)	0.0029(3)	3.4(2)
C 22	0.8360(9)	0.0005(8)	0.2390(5)	5.8(2)
C 23	0.7004(9)	0.5390(8)	0.2285(4)	5.3(2)
C 24	0.6435(8)	0.4952(7)	0.1694(3)	3.4(2)
O′	0.5068(5)	0.1349(4)	0.0852(2)	4.0(1)
N 11′	0.3008(5)	0.3658(5)	−0.0012(2)	2.7(1)
C′	0.5785(7)	0.1839(6)	0.1249(3)	2.8(1)
O 22′	0.6638(7)	0.3525(7)	−0.1235(3)	7.1(2)
C 12	0.2028(6)	0.3122(6)	−0.310(3)	2.7(1)
N 21	0.8411(6)	0.3768(6)	0.2622(3)	3.9(1)
N 25′	0.6470(5)	0.1341(5)	0.1668(2)	2.8(1)
O 12′	0.6515(9)	0.3504(1)	0.3745(4)	15.6(3)
C 23′	0.7004(9)	−0.0390(3)	0.2285(6)	8.7(3)
C 13′	0.1019(6)	0.3747(5)	−0.058(5)	3.7(3)
C 1′	0.0004(7)	0.3095(6)	−0.087(4)	4.0(1)
C 24′	0.6435(8)	0.0479(5)	0.1694(5)	4.0(1)
C 22′	0.8359(9)	0.4995(3)	0.2390(3)	4.0(1)
C 15′	0.2047(8)	0.5481(6)	−0.0230(4)	4.0(1)
C 16	0.3027(8)	0.4807(4)	0.0029(5)	4.0(1)
C 14′	0.1057(8)	0.4968(3)	−0.0538(1)	4.0(2)

影响，致使两铜离子间的磁交换作用增加不太显著(见后文讨论).

表 3 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$ 中与 Cu 原子有关的键长 (Å) 和键角(°)

	键长 (Å)		键角 (°)
Cu1—N11	1.979(4)	N11—Cu1—N'11	84.3(3)
Cu1—O	1.937(3)	N11—Cu1—O	94.3(1)
Cu1—O21	2.471(4)	N'11—Cu1—O	170.6(1)
Cu2—O11	2.541(3)	N25—Cu2—N21	92.8(2)
Cu2—N25	1.985(4)	N'25—Cu2—N21	176.6(2)
Cu2—N21	2.046(4)	O11—Cu2—N25	90.7(3)
		O21—Cu1—N11	98.2(4)

2. 配合物的磁性

两配合物的实测室温磁矩(表 1)均小于用仅自旋公式推出的结果 (1.73 BM)，表明配合物分子中 Cu(II) 离子之间具有反铁磁相互作用[5]. 为了定量说明磁交换作用的大小，对配合物 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$ 进行了变温磁化率 (4—300 K) 的测量，其数据示于图 3. 根据 Heisenberg 模型，双核配合物中，表示金属离子间的磁交换作用的 Hamilton 算符为 $\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$，交换积分 $J > 0$ 时为铁磁性超交换作用，$J < 0$ 时为反铁磁性超交换作用. 用此算符可推出计算 Cu(II)-Cu(II) ($S_1 = S_2 = 1/2$) 体系的磁化率理论表示式[2]:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2g^2}{KT}\left[3 + \exp\left(-\frac{J}{KT}\right)\right]^{-1}(1-\rho) + \frac{N\beta^2g^2}{2KT}\rho + N\alpha, \qquad (2)$$

式中 χ_M 为分子磁化率，ρ 是不参与相互作用的不纯物的比例，$N\alpha$ 为与温度无关的顺磁性(取值为 120×10^{-6} cgs·mol^{-1})，其它符号均具有通常的意义. 使用公式 (2)，采用最佳拟合技术拟合实验值，可使拟合因子 F[6] 达到 $\sim 3 \times 10^{-4}$，经拟合过程得到的磁参数为: $J = -462.92$ cm^{-1}, $g = 2.24$, $\rho = 0.028$. 计算结果 ($J < 0$) 表明配合物中 Cu(II) 离子间为反铁磁相互作用，数值很大的 $|J|$ 说明这种相互作用极强，单重态为基态，单-叁重态间的能差为 $|J| = 462.92$ cm^{-1}.

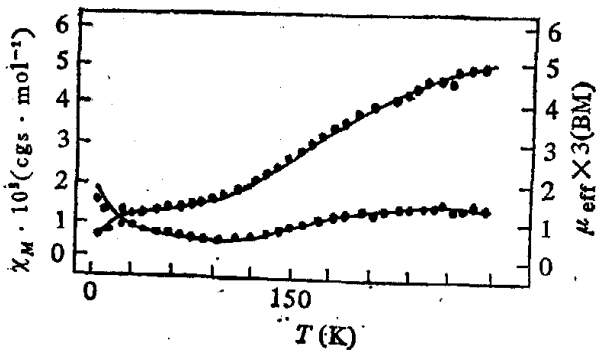


图 3 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$ 的变温磁化率(下方)和磁矩(上方)
(黑点为实验值，曲线由方程(2)用正文磁参数得到)

为了说明交换机理，最近 Kahn 已提出用近似分子轨道模型来说明 J 值的大小和正负号[7]. 在此模型中，实验得到的 J 值可视为负的反铁磁贡献 J_{AF} 和正的铁磁贡献 J_F 之和，即 $J = J_{AF} + J_F$. 模型假设在多原子桥联的扩展桥基中，由于顺磁离子间相隔较远，因而 J_F 比 J_{AF} 小得多[8]. 所以只有 $J_{AF} = 0$ 时，$J = J_F$，体系为铁磁超交换相互作用; $J_{AF} \neq 0$ 时 $J = J_{AF}$，体系为反铁磁超交换相互作用，对于配位环境基本类似的双铜配合物，如设两金属离子中有单电子占据的轨道(称为磁轨道)分别为 ϕ_A 和 ϕ_B，则 Kahn 已用近似方法推出

$$J_{AF} = -2\Delta S, \qquad (2)$$

式中 S 是磁轨道之间的重叠积分，即 $S=\langle\phi_A|\phi_B\rangle$，$\Delta$ 是三重态中由两磁轨道形成的两个分子轨道之间的能差．由于 Δ 的变化与 S 的变化近似成正比关系，因而在定性解释磁交换机理时，可认为 S 是支配 J_{AF} 大小的主要因素，即当 $S\neq 0$ 时 $J_{AF}\neq 0$，体系为反铁磁相互作用，仅当 $S=0$ 时，$J_{AF}=0$，体系才可能为铁磁相互作用．

对于配合物 $[Cu(oxpn)Cu(phen)](ClO_4)_2$ 每个铜离子均采用 $d_{x^2-y^2}$ 作为磁轨道而分别朝向四个邻近的配位原子，由于端接配体的结构，易使这两个磁轨道定域在与草酰二胺桥所处的同一平面上，致使两个磁轨道在桥的每边都发生重迭(图 4)，因而磁交换作用大．

本文设计用 phen 取代 2,2′-bpy 是考虑到 phen 的刚性和共轭性强，可促使两核的基平面之间的共面性增高，因而有利于两核间磁轨道的重叠，使相互作用增大．但是从实验得知由于 phen 的刚性大，不易被扭曲，迫使与其配位的一个核不能很好地处在它的基平面中，从而削弱了一些共面性增高的影响，使两核间磁交换作用的增大不显著．

3. ESR 谱

图 5 为两个配合物在液氮 (77 K) 下测得的固体粉末 ESR 谱．对于双铜配合物由于顺磁离子间的反铁磁相互作用会形成总自旋态为 $S=0$ 和 $S=1$ 的单重态和三重态．图中在 $\sim 3247\times 10^{-4}$ T 处出现的上下不对称的吸收，对应于三重态中 $\Delta M_S=1$ 的允许跃迁，表明配合物具有弱的各向异性三重态[9]．使用图中所示的锰标 g_3 和 g_4 可评估出允许跃迁的 $g_{\parallel}=2.20$，$g_{\perp}=2.04$ (phen) 和 $g_{\parallel}=2.24$，$g_{\perp}=2.05$(NO_2-phen)．两配合物在半场处 ($\sim 1600\times 10^{-4}$ T) 均出现一个弱的吸收 ($g\simeq 4$) 它对应于 $\Delta M_S=2$ 的禁阻跃迁，强度极弱，为正常吸收的 10^{-3} 倍，半场线的出现进一步证实两个 Cu(II) 离子间有自旋磁交换作用[10]．

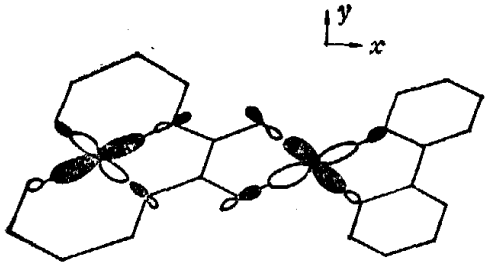


图 4　配合物中磁轨道的相对取向

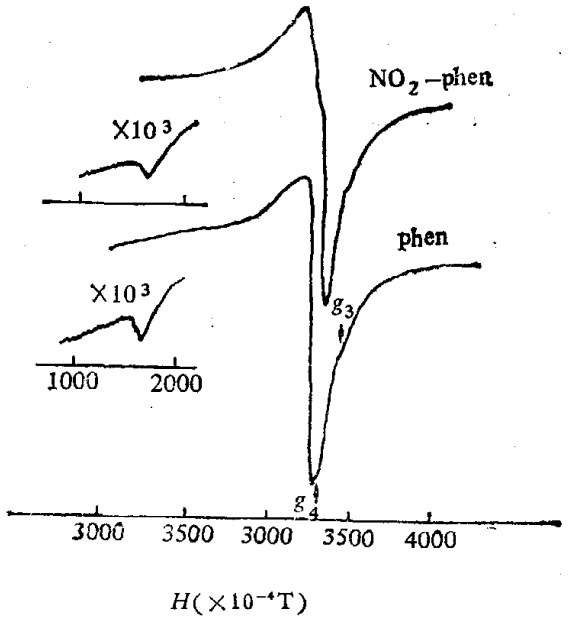


图 5　配合物的 X 带粉末 ESR 谱 (77 K)

本文合成的双核配合物中均未出现 $\Delta M_S=1$ 的精细结构和仅出现很弱的 $\Delta M_S=2$ 的信号，表明三重态的零场分裂几乎可以被忽略[11]．文献已报道[7]引起零场分裂的主要因素有两个：一个是顺磁偶极子之间的偶极-偶极相互作用 (D_{dd})；另一个是自旋轨道偶合、各向异性

以及反对称交换作用的联合作用 (D_{ex})，即：

$$D = D_{dd} + D_{ex},$$

其中

$$D_{dd} = \frac{0.650\, g_z^2}{R^3},$$

$$D_{ex} = \frac{1}{32}(g_z - 2)^2 J_{xy,x^2-y^2},$$

式中 R 为配合物中铜核间距离，R 值大，D_{dd} 显著变小；J_{xy,x^2-y^2} 是一个 Cu(II) 离子的 xy 型基态与另一 Cu(II) 离子的 x^2-y^2 型激发态之间相互作用所产生的单-三重项间的能差，对于交换积分 $|J|$ 大的配合物，J_{xy,x^2-y^2} 的影响很小。由上文配合物的结构及磁化率数据可知，由于扩张桥相联，两核相距很大 (5.208 Å)，故 D_{dd} 很小可忽略，再有，由于配合物中两铜离子的高共面性，$|J|$ 值极大 (462.92 cm^{-1})，因之 D_{ex} 的作用甚微，所以造成 ESR 谱中未观察到明显的零场分裂，这点与结构及磁性数据也是相一致的。

参 考 文 献

[1] Willett, R. D., Gattesch, D. & Kahn, O. (eds), *Magneto-Strucural Correlations in Exchange Coupled Systems*, D. Reidel, Dordrecht, 1985.

[2] Journaux, Y., Sletten. J. & Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 24(1985), 4063.

[3] Ojima, H. & Nonoyama, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398(1972), 75.

[4] Bhattacharya, P. K., *J. Indian. Chem. Soc.*, 59(1982), 505.

[5] Handa, M. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 101(1985), 39.

[6] Chiari, B. et al., *Inorg. Chem.*, 25(1986), 870.

[7] Kahn, O. & Charlot, M. F., *Nouv. J. Chim.*, 4(1980), 567.

[8] Kahn, O., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24(1985), 834.

[9] Julve, M. et al., *Inorg. Chim. Acta*, 82(1984), 5.

[10] Folgado, J. V. et al., *Inorg. Chem.*, 27(1988), 19.

[11] Tinti, F. et al., *ibid.*, 26(1987), 2380.