

与磁超交换作用有关的 4,4'-联吡啶桥联 Cu(II) 配合物的分子结构研究*

徐端钧 陈成刚 程朝荣 徐元植

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词 桥联配合物、晶体结构、磁交换作用

以芳香杂环二胺分子为桥的双(多)核配合物由于其潜在的特殊电性能和磁性能而引起人们很大的兴趣。近年来对于吡嗪和咪唑分子桥联的 Cu(II) 配合物的研究表明, Cu(II) 上未偶电子可借助于桥配体的传递而使配合物表现出磁超交换的性质^[1,2]。最近, 一系列新颖的以 4,4'-联吡啶为桥的配合物首次被合成了, 在这类配合物分子中, 相邻的 Cu(II) 原子相距 11 Å 以上, 但是 X 波段的 EPR 研究发现有几个配合物在 $1600 \times 10^{-4} \text{T}$ 附近存在着 $\Delta M_s = 2$ 的半场吸收, 说明了在这些配合物中也存在着由桥配体传递的磁超交换作用; 同时, 多数的 4,4'-联吡啶桥联 Cu(II) 配合物并不表现出磁超交换的性质。本文报道了以下三个配合物的晶体结构:

1. μ -4,4'-联吡啶-[2,2'-联吡啶高氯酸铜(II)];
2. μ -4,4'-联吡啶-双[水合甘氨酸甘氨酸铜(II)];
3. μ -4,4'-联吡啶-双[亚胺基二乙酸铜(II)]。

其中 1 表现出磁超交换性质。通过对这些配合物分子结构的对比, 探讨它们之间磁性质差异的原因。

一、实 验

1. 配合物的合成

1. 等摩尔的 4,4'-联吡啶和 2,2'-联吡啶溶于乙醇, 加入高氯酸铜水溶液后回流 4h, 静止冷却后得到晶体。

2. 将新鲜制备的氢氧化铜加入甘氨酸甘氨酸水溶液中, 在 80℃ 搅拌半小时后趁热过滤。将溶于乙醇的 4,4'-联吡啶加入上述滤液, 在 50℃ 搅拌 2h, 静止后冷却得到晶体。

3. 等摩尔的亚胺基二乙酸与硫酸铜溶于水中, 加入 4,4'-联吡啶乙醇溶液, 用 NaOH 调节 pH 至 3.0, 将混合液置于 70℃ 水浴中, 数小时后得到晶体。

2. 单晶 X 光衍射实验和结构解析 单晶 X 光衍射实验在 Enraf-Nonius CAD-4 衍射仪上进行。采用 Mo-K α 射线在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ 范围内收集衍射强度数据。经 L_p 校正的

本文 1991 年 1 月 14 日收到, 1991 年 7 月 10 日收到修改稿。

* 中国科学院结构化学开放实验室资助课题。

可观测衍射 [$|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$] 参加了结构解析。结构用重原子法解出, 用 HBL5-V 程序¹⁾作对角阵最小二乘修正。晶体学数据和最后的偏离因子列于表 1。

表 1 晶体学数据

化合物	1	2	3
系统	正交晶系	单斜晶系	单斜晶系
空间群	计算	$I2/a$	$P2_1/c$
a [Å]	12.413(3)	18.195(4)	11.650(2)
b [Å]	14.645(3)	7.179(7)	7.994(2)
c [Å]	12.287(2)	20.188(3)	10.158(2)
β [°]		113.81(2)	98.21(2)
Z	4	4	2
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm^{-1}]	13.12	13.99	25.65
R	0.062	0.050	0.048

二、结果和讨论

1. 分子结构和晶体结构

三个配合物的分子结构如图 1 所示。

1 的晶体结构由一维的分子链组成, 链间的最短距离为 3.29 Å。Cu(II) 位于 2 次轴上, 围绕它的配位几何为拉伸八面体。2 的晶体结构由分立的双核分子和结晶水组成。双核分子本身具有 C_2 对称性, 2 次轴过 4, 4'-碳键的中点并垂直于 4, 4'-碳键。Cu(II) 处在四方锥的五配位环境中, 四方锥顶点上的 O 原子与 Cu(II) 的距离较赤道配位平面上的 Cu—O 距离约长 0.5 Å。3 的配位几何也是四方锥, 邻近分子上的一个羧氧原子 O(2*) 在轴向半配位到 Cu(II) 上, 使得所有双核分子在晶体中互相联结而成为无机大分子。

在这些配合物中, 4, 4'-联吡啶都在 Cu(II) 的赤道面上配位, 桥配体上的 N 原子都位于 Cu(II) 的 xy 平面上。由于磁超交换作用是通过桥配体传递的, 所以桥配体的空间结构是十分值得注意的。最小二乘平面的计算指出, 这三个配合物中桥配体的空间结构上存在着两个显著的区别: (1) 在 1 和 3 中, 由于晶体学对称中心处在 4, 4'-碳键的中点, 所以两个吡啶环在本质上是共面的; 而 2 的两个吡啶环则互相扭转成为 29.0° 的二面角。(2) 在 1 和 2 中, 吡啶环平面与 Cu(II) 的 xy 平面倾斜成较大的二面角(在 1 和 2 中分别为 65.6° 和 41.7°); 而 3 中对应的倾角仅为 13.4°。这些倾角的大小看来是由桥配体和邻近配位原子间的 Van der Waals 作用而决定的, 在这三个配合物中, 桥配体上非氢原子和邻近配位原子间的距离落在 2.922 至 3.028 Å 之间, 相应于这些原子的 Van der Waals 半径之和。

分子中所有的键长和键角都在正常范围内。

2. 结构和磁超交换作用的关系

在拉伸八面体和四方锥的配位环境中, 双核 Cu(II) 配合物的 Cu(II) 上未偶电子处在由原子轨道 $d_{x^2-y^2}$ 线性组合而成的对称分子轨道 d_s 和反对称分子轨道 d_a 上。^[4] 对 4, 4'-联吡啶分子的 EHMO 计算¹⁾得到两个近前沿分子轨道 π_s 和 π_a , 如图 2 所示。

由图 2 可见, 当吡啶环与 Cu(II) 的 xy 平面倾斜成较大的二面角时, Cu(II) 上的分子轨道 d_s , d_a 可与桥配体的分子轨道 π_s , π_a 较大重叠, Cu(II) 上未偶电子就有可能通过桥配体

1) 程朝荣, 浙江大学硕士论文, 1988。

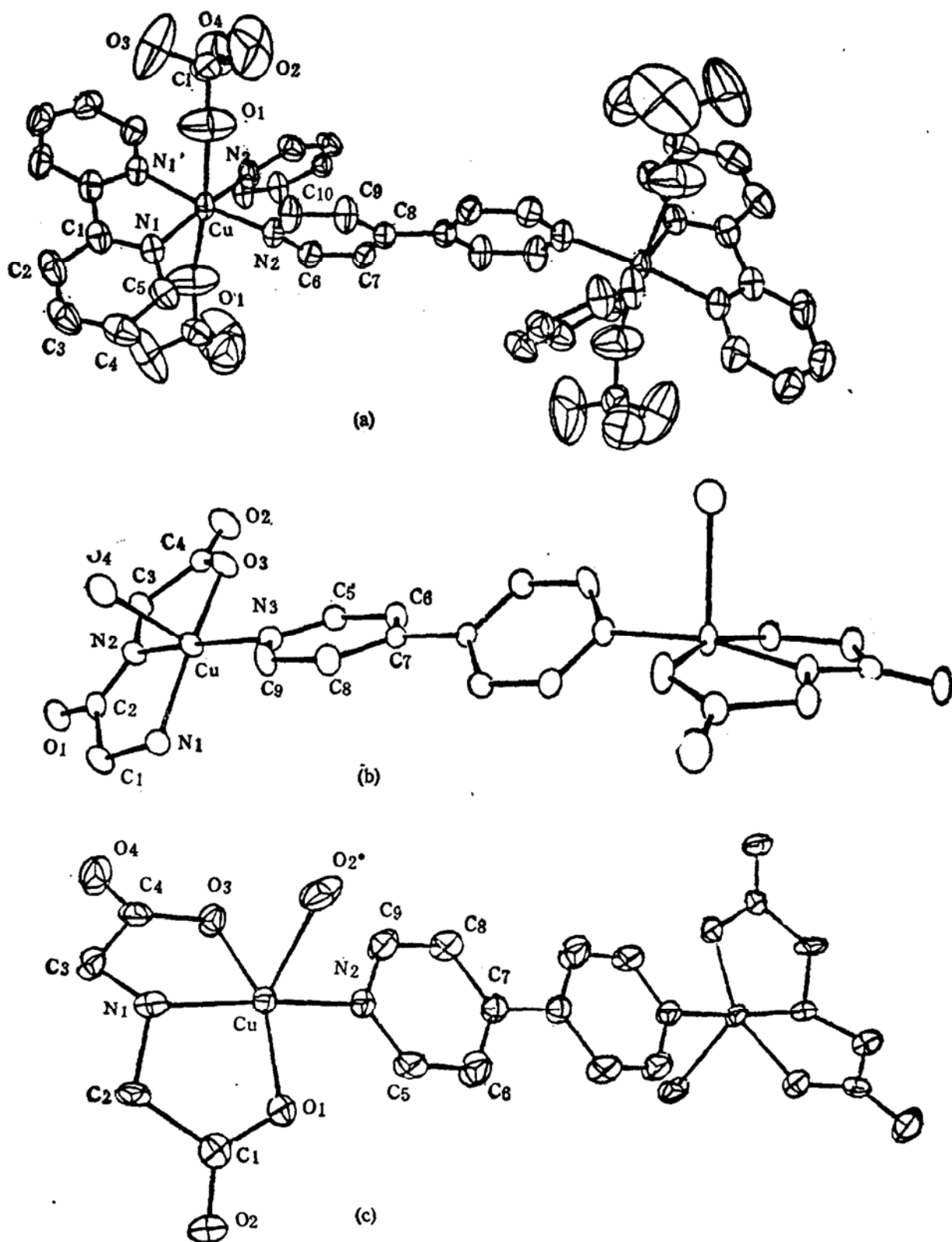


图 1 配合物的分子结构

(a) $[\mu\text{-联吡啶-Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{ClO}_4)_2]_n$; (b) $\mu\text{-联吡啶-}[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2$;
(c) $\mu\text{-联吡啶-}[\text{CuNH}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$

传递而产生磁超交换作用。在 **3** 中,由于吡啶环与 Cu(II) 的 xy 平面仅倾斜 13.4° ,分子轨道不能有效重叠,因而不显示出磁超交换性质;另一方面,在 **2** 的分子中,尽管吡啶环与 Cu(II) 的 xy 平面倾斜约 42° ,但是由于两个吡啶环互相扭转,使得电子传递被阻断,所以在 **2** 中也没

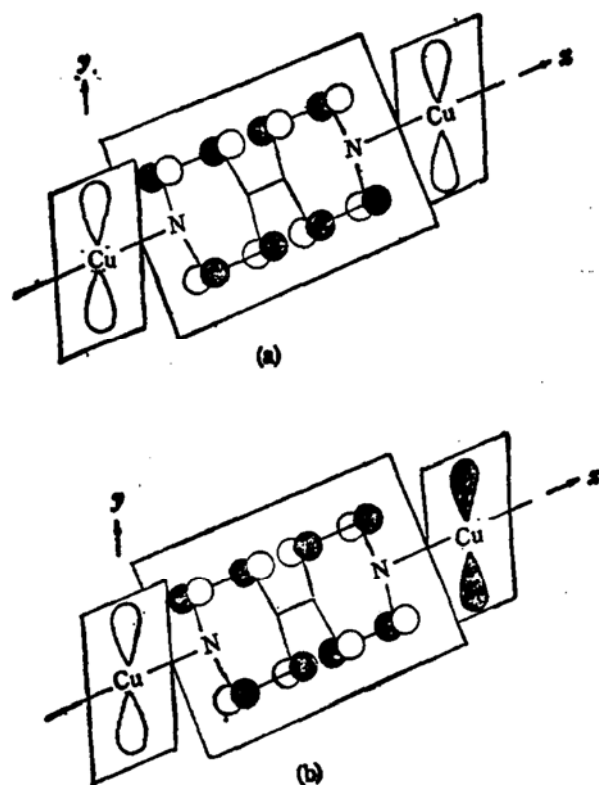


图 2

(a) 对称的 d 和 π ; (b) 反对称的 d 和 π .

有观测到超交换作用。而在 1 中, 两吡啶环既共平面又与 Cu(II) 的 xy 平面倾斜成大的二面角, 使得相邻 Cu(II) 上的未偶电子通过桥配体而产生了磁超交换作用。

三、结 论

对于新颖的 4, 4'-联吡啶桥联 Cu(II) 配合物的 X 波段 EPR 研究发现配合物 1 中存在磁超交换作用, 而配合物 2 和 3 中不存在这种作用。对这三个配合物的 X 光分子结构的研究发现它们桥配体空间结构上的差别是造成这些配合物磁性能不同的原因。研究指出了 4, 4'-联吡啶的两个吡啶环共平面以及吡啶环与 Cu(II) 的 xy 平面之间有较大倾角这两个条件对于传递由桥配体联结的 Cu(II) 原子间的磁超交换作用是必须的。

参 考 文 献

- [1] Matsumoto, K., Ooi, S., Nasao, Y. et al., *J. C. S. Dalton Trans.*, 1981, 2045—2048.
- [2] Richardson, H. W. & Hatfield, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 98(1975), 835—839.
- [3] Ashida, T., HBL5-V, *The Universal Crystallographic Computing System-Osaka*, The Computation Center, Osaka University, 1979, 53.
- [4] Thibeault, J. C., Hay, R. J. & Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 97(1979), 4884.