

碳酸根桥联三核铜(II) 配合物的合成和磁性质研究^{*}

徐星满, 陈卫麟, 杨 薇, 毛宗万, 鲁统部, 计亮年
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 合成出化学式为 $\{[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\mu_2-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tren 为 N-氨乙基-二乙烯三胺) 的配合物。该配合物经过元素分析、红外和紫外-可见光谱等结构分析, 研究结果表明 Cu (II) 具有三角双锥的配位构型, 并被碳酸根 CO_3^{2-} 阴离子桥联形成三核 Cu (II) 配合物。变温 (5 ~ 300 K) 磁化率被测定和拟合, 计算结果表明标题配合物中 Cu (II) 离子之间存在着弱的铁磁性相互作用。

关键词: 铜配合物; 碳酸根阴离子; 磁性质

中图分类号: O614.121 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 04-0052-04

由碳酸酐酶所催化的 CO_2 可逆水合和脱水反应在动物代谢组织和肺部间, 许多分泌过程中, 鸟外壳钙化及植物光合作用中的 CO_2 传输起着重要作用, 同时也对大气中 CO_2 的利用具有实际意义^[1,2]。酶的 CO_2 水合反应, 从与金属离子结合的羟基离子的亲核进攻活化 CO_2 分子开始, 紧随一个 Lipscomb 及 Lindskog 过程形成金属-碳酸氢根中间体, 接着碳酸氢根被一个新的水分子取代而进入溶液并构成循环^[3]。然而大多数模型化合物中的金属离子易与碳酸根形成多核配合物^[4]。碳酸根具有 3 个可配位氧原子, 均可以单齿或双齿形式配位, 配位方式呈现多样性, 特别是碳酸根与顺磁性过渡金属离子的各种桥联方式以及对磁化学的贡献正成为本研究领域一个新的热点^[5]。Karlin 等曾报道了羟基桥联双核锌配合物, $\{[\text{Zn}(\text{tmpa})]_2(\mu_2-\text{OH})_2\}^{2+}$ (tmpa = tris(2 pyridyl) methylamine) 对 CO_2 的活化。本文将报道 $[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\mu-\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$ 对 CO_2 的活化并进一步生成 $\{[\text{Cu}(\text{tren})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}^{4+}$ 的结构分析以及变温磁化率研究。

1 实 验

1.1 实验药品和测试方法

全部试剂和药品都为市售商品, 用前未经进一步提纯。元素分析仪由 PE 2040 元素分析仪测得。红外光谱用 Nicolet 5DX 红外光谱仪 (KBr 压片) 测

得, 电子吸收光谱在室温下使用 SHIMADZU MPS-200 分光光度计测得, 变温磁化率在 4.6 ~ 299 K 温度范围内用 F-1 型提拉样品磁强计测得 (磁场强度为 10 000 G), 抗磁性原子组分用 Pascal 常数校正。

1.2 配合物的合成

配合物 $[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\mu_2-\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$ 按文献[4]方法制备。

配合物 $\{[\text{Cu}(\text{tren})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成: 将 1 mmol $[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\mu-\text{OH})(\text{ClO}_4)_3$ 溶于 10 mL 水中, 通入 CO_2 气体大约 10 min, 过滤溶液, 将滤液放置数天后析出蓝色晶体。 $\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{Cu}_2$ 元素分析 (w / % , 括号里的数值为计算值): C, 19.72 (19.61); H, 5.14 (5.07); N, 15.58 (15.25)。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

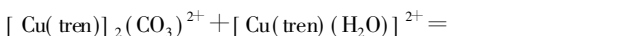
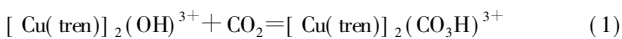
在金属配合物中, 只有当与金属配位的水分子离解为羟基离子后才能亲核进攻 CO_2 分子。当 CO_2 通入溶液中后, 一方面 CO_2 可以直接与配合物 $[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\mu_2-\text{OH})^{3-}$ 的桥基-OH 反应, 生成碳酸氢根桥联双核 Cu (II) 配位离子 $[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\mu_2-\text{CO}_3\text{H})^{3+}$, 该配位离子极不稳定, 去质子形成 $[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\text{CO}_3)^{2+}$ 。另一方面 CO_2 导致溶液中的 pH 值降低, 引起 $[\text{Cu}(\text{tren})]_2(\mu-\text{OH})^{3-}$ 段裂, 产生单核 $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 离子。两者进一步反应, 最终生

^{*} 收稿日期: 2002-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29971034); 广东省自然科学基金资助项目 (990269); 中山大学化学与化学工程学院“创新化学实验研究基金”资助项目 (01026)

作者简介: 徐星满 (1964-), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 毛宗万; E-mail: cesmwz@zsu.edu.cn

成标题配合物, 反应过程如下:



2.2 配合物的光谱分析

在红外光谱图上弱的吸收峰 838 和 746 cm^{-1} 可指认为 CO_3^{2-} 面外和面内变形振动吸收, $1\,455$ 和 $1\,388\text{ cm}^{-1}$ 可指认为不对称伸缩振动吸收, 其差值 67 cm^{-1} 表明 CO_3^{2-} 以三齿形式与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子结合^[9]。配体的特征吸收峰为 $1\,603$ 和 747 cm^{-1} 。未配位的 ClO_4^- 特征吸收峰为 $1\,088\text{ cm}^{-1}$ 处强而宽的吸收峰和 626 cm^{-1} 中等强度的单峰。

标题化合物在 DMF 中的电子吸收光谱见图 1。在 830 nm 处出现一个低能跃迁吸收带, 同时在 680 nm 处呈现一个肩峰。根据 Hathway 所总结的 CuN_{4-6} 型配合物的电子光谱与配位氮原子数的配位构型关系^[7], 可以认为 $\text{Cu}(\text{II})$ 中心为三角双锥配位构型, 未成对电子在 d_{z^2} 轨道上。

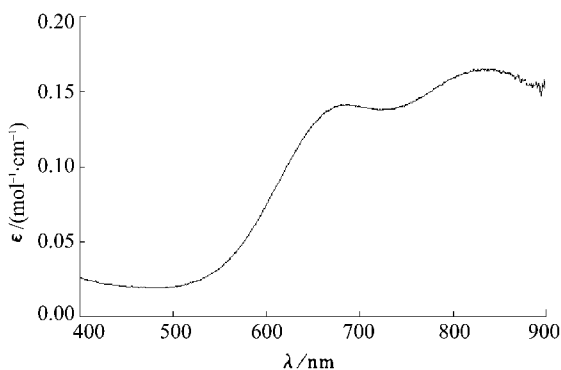


图1 标题配合物在室温下在 DMF 溶液中的吸收光谱

Fig 1 The visible absorption spectrum of titled complex in DMF solution at room temperature

总结上述分析表明 3 个 $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 单元被三齿桥联配体 CO_3^{2-} 组装成一个三核 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物, 该结构与早期用 $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 单元与 HCO_3^- 组装成三核配合物的结构一致^[4], 单晶 X 衍射结构分析如图 2 所示。

2.3 配合物的磁性质研究

室温下的 ESR 光谱在 $g = 2.0$ 处有一宽的信号, 这是 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的典型的 ESR 特征。由于强的偶极-偶极作用, 超精细分裂和半场信号未被观察到。

在 $5.0 \sim 300\text{ K}$ 温度范围测量了标题配合物的变温磁化率。图 3 为配合物的 $\chi_m T$ 随温度 T 变化

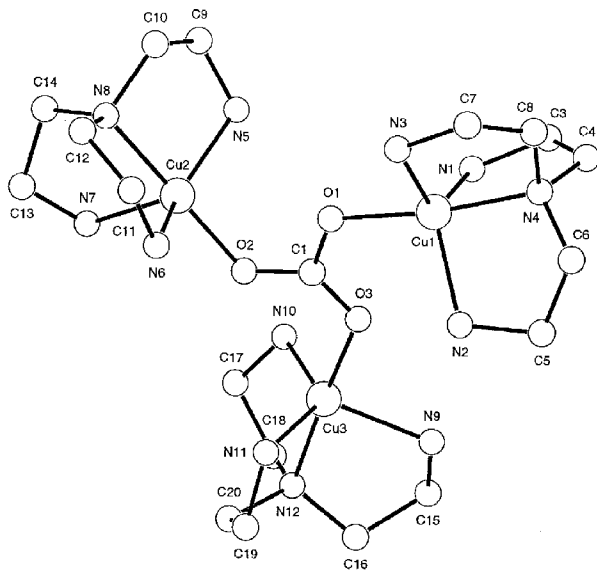
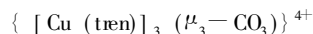


图2 $\{[\text{Cu}(\text{tren})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}^{4+}$ 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of



的关系图。从图 3 可知, 在 $300 \sim 150\text{ K}$ 范围, $\chi_m T$ 值基本保持不变, $\chi_m T$ 值在 $1.22 \sim 128\text{ K}$ 范围内变化, 随着温度的下降, $\chi_m T$ 值开始上升, 当温度小于 50 K 时 $\chi_m T$ 值急剧上升, 在 5.34 K 时达到最高值, 这表明 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子间存在弱的铁磁性偶合作用。磁化率实验数据用三核体系的 Hamilton 算符 $H = -J(S_1 S_2 + S_1 S_3 + S_2 S_3)$ 导出的理论表达式

$$\chi_m = \frac{N_g + 2\beta^2}{4kT} \left[\frac{1 + 5\exp(3J/kT)}{1 + \exp(3J/kT)} \right]$$

进行拟合(式中, χ_m 为每摩尔铜原子磁化率), 得出本三核 $\text{Cu}(\text{II})$ 体系的磁交换作用为

$$J = 4.92\text{ cm}^{-1}; g = 2.02;$$

$$R = \frac{\sum (\chi_i^{\text{abs}} - \chi_i^{\text{calcd}})^2}{\sum (\chi_i^{\text{abs}})^2} = 2.48 \times 10^{-4}$$

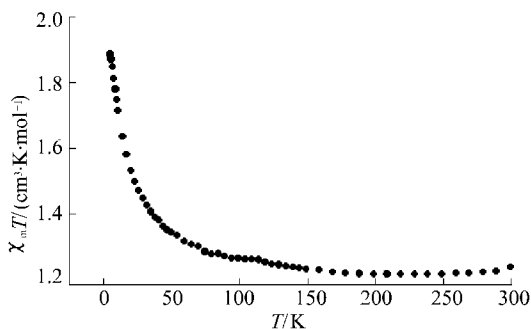


图3 配合物的 $\chi_m T$ 随温度变化的关系图

Fig 3 Plot of $\chi_m T$ as a function of temperature for the titled complex

拟合曲线如图 4 所示。计算结果表明标题配合物中 Cu(II) 间存在着弱的铁磁性交换作用, 这一结果与早期 Lippard 等所报导的 $\{[\text{Cu}(\text{pip})(\text{H}_2\text{O})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$, Bencini 等所报导的 $\{[\text{Cu}([\text{15}] \text{aneN}_3\text{O}_2)]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$ 和 Escuer 等所报导的 $\{[\text{Cu}(\text{medpt})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$ 的磁交换作用相似^[8-10], 都具有铁磁性交换偶合, 但与廖代正等所报导的 $\{[\text{Cu}(\text{tpa})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$ 磁交换作用不同^[11], 该配合物被确认为反铁磁性交换偶合, 有关数据详见表 1。

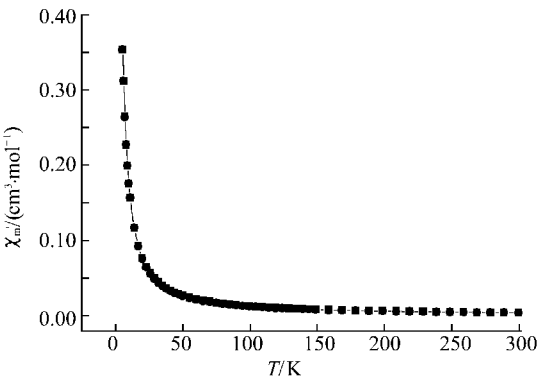


图 4 配合物的 χ_m 随 T 变化

Fig 4 Plot of the magnetic susceptibility χ_m as a function of temperature for the titled complex

表 1 已知碳酸根桥联三核铜(II) 配合物的磁交换参数

Tab 1 Magnetic exchange parameters of reported carbonate bridged trinuclear Cu(II) complexes

配合物	g	J/cm^{-1}	参考文献
$\{[\text{Cu}(\text{pip})(\text{H}_2\text{O})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$	2.14	4.47	[8]
$\{[\text{Cu}([\text{15}] \text{aneN}_3\text{O}_2)]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$	2.12	8.20	[9]
$\{[\text{Cu}(\text{tpa})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$	2.02	-1.19	[10]
$\{[\text{Cu}(\text{medpt})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$	2.10	12.6	[11]
$\{[\text{Cu}(\text{tren})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.02	4.92	本文工作

参考文献:

[1] KIMURA E. Model studies for molecular recognition of carbonic anhydrase and carboxypeptidase[J] . Acc Chem Res, 2001, 34: 171—179.

[2] LIPSCOMB W H, STRATER N. Recent advances in zinc enzymology[J] . Chem Rev, 1996, 98: 2375—2433.

[3] ZHANG X, VAN ELDIK R. A functional model for carbonic anhydrase: Thermodynamic and kinetic study of a tetraazacyclododecane complex of zinc(II)[J] . Inorg Chem, 1995, 34: 5606—5614.

[4] MAO Z W, LIEHR G, VAN ELDIK R. Structural and mechanistic information on the reaction of bicarbonate with Cu(II) and Zn(II) complexes of tri(2-aminoethyl) amine. Identification of intermediate and product species[J] . J Chem Soc Dalton Trans, 2001, 1593—1600.

[5] ESCUER A, MAUTNER F, PENALBA E. Crystal structure and magnetic behavior of two new dinuclear carbonate-bridged copper(II) compounds. Superexchange pathway for the different coordination modes of the carbonate bridge in polynuclear copper(II) compounds[J] . Inorg chem 1998, 37:

4190—4196.

[6] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱(第 4 版)[M] . 北京: 化学工业出版社, 1991, 257.

[7] HATHWAY B J. Electronic spectra of copper(II) complexes [J] . J Chem Soc Dalton Trans, 1972, 1196—2002.

[8] KOLKS G, LIPPARD S J, WASZCZAK J V. A tricopper (II) complex containing a triply bridging carbonate group [J] . J Am Chem Soc, 1980, 102: 4832—4833.

[9] BAZZICALUPI C, BENCINI A, BENCINI A. CO₂ fixation by novel copper(II) and zinc(II) macrocyclic complexes. A solution and solid state study[J] . Inorg Chem, 1996, 35: 5540—5548.

[10] ESCUER A, VICENTE R, PENALBA E. Synthesis, crystal structure, and magnetic behavior of $\{[\text{Cu}(\text{medpt})]_3(\mu_3-\text{CO}_3)\}(\text{ClO}_4)_4$: A new copper(II) carbonate-bridged complex with a triangular array[J] . Inorg Chem, 1996, 35: 248—251.

[11] 阎世平, 崔建中, 刘欣, 等. 碳酸根桥联三核铜(II) 和锌(II) 配合物[J] . 中国科学(B 辑), 1999, 29: 559—566.

Study on Synthesis and Magnetism of Carbonato bridged Trinuclear Copper(II) Complex

XU Xing man, CHEN Wei lin, YANG Wei, MAO Zong wan, LIU Tong bu, JI Liang nian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The complex with $\{[Cu(tren)]_2(\mu_2-CO_3)\}(ClO_4)_4 \cdot H_2O$ (tren: N tris(2 aminethyl) amine) formula was synthesized, and was structurally characterized with element analysis, IR and UV vis spectra. The result shows that the coordination polyhedron of copper(II) ion in titled complex the can be described as trigonal bipyramidal, which is bridged by a μ_3 carbonato to form a trinuclear copper(II) complex. Susceptibility dependence of temperature from 5 ~ 300 K) was measured and fitted. The calculated result indicates that a weak ferromagnetic interaction among Cu(II) ions exists in the titled complex.

Key words: copper complex; carbonato; magnetism