

0611.662

摘 要

多核配合物分子磁学和配合物超分子晶体工程是当前配位化学的两个研究热点。

在分子磁学方面, 本论文在前人工作基础上将草酰胺桥联多核配合物的分子磁学研究扩展到草酰胺大环体系, 合成了 4 个新的含外向型草酰胺桥基的单核铜(II)大环配合物; 以这些配合物或其它配合物配体为前驱体合成了 41 个新的异多核或同多核配合物; 使用元素分析、红外光谱、电子光谱、顺磁共振谱、循环伏安、变温磁化率等手段对配合物进行了表征和性质研究; 用 X 射线晶体学技术解析了 12 个配合物的晶体结构; 讨论了单核配合物的光谱、氧化还原性质与结构的相关性, 首次发现同时含酰胺基和亚胺基的大环配体既能稳定 Cu(I) 氧化态, 也能稳定 Cu(III) 氧化态; 从理论上诠释了部分多核配合物的电子光谱、顺磁共振谱、变温磁性, 分析了光谱、磁性与分子结构、电子结构之间的关系, 得到一些有价值的信息和结论, 对磁交换机理研究和磁性分子设计具有一定指导意义。(首次探讨了通过 π - π 相互作用传递磁相互作用的可能性; 筛选出 4 个基于铁磁偶合和 5 个基于非正规自旋态结构(反铁磁偶合)的具有高自旋基态的异多核配合物。)

在超分子晶体设计方面, 本论文构筑并用单晶衍射技术表征了 4 个结构和组成新颖的超分子配合物: 用两种不同的配合物为构件组装了含一维通道的氢键网络, 在可逆的吸水-脱水过程中结构保持不变, 为稳定多孔性超分子网络的晶体工程提供了一种新的途径; 以质子化大环化合物和铁氰离子组装了一种新颖的有机-无机杂化型三维氢键晶体; 以高氯酸钠和草酰胺大环铜配合物为构件组装了一种结构独特的超分子配位聚合物, 发现了一种新的高氯酸根桥联方式。

关键词: 多核配合物, 大环配合物, 磁性, 光谱, 晶体结构, 超分子化学, 晶体工程

Abstract

The design and molecular magnetism of polynuclear complexes and the crystal engineering of coordination supramolecular compounds are two focuses in the fields of coordination chemistry. To extend the magnetic studies on oxamido-bridged polynuclear complexes to the field of macrocyclic complexes, four new copper(II) complexes of macrocyclic oxamides have been synthesized, characterized and used as complex ligand. A total of forty-one new polynuclear complexes have been synthesized and characterized by means of elemental analyses, IR, ESR, electronic spectra and variable-temperature magnetic susceptibility measurement. The structures of thirteen mono- and polynuclear complexes have been determined by X-ray crystallographic methods. Electrochemical studies on the mononuclear macrocyclic complexes demonstrated, for the first time, that the macrocyclic ligands incorporating both oxamido and imine groups can stabilize both the Cu(I) and Cu(III) oxidation states, and the correlations between spectroscopic, electronic properties and molecular structures have been discussed. The electronic spectra, ESR spectra, and magnetic behaviors of some selected polynuclear complexes have been theoretically analyzed, and related to their molecular and electronic structures. The possibility for mediating magnetic interactions *via* π - π interactions has been discussed for the first time. Nine complexes with high spin ground states were obtained, four of which are based on ferromagnetic interactions and the other five of which are based on antiferromagnetic interactions with irregular spin state structures. Four unique supramolecular architecture containing transition metal complexes have been constructed and characterized by single crystal X-ray diffraction technique. By using two different complexes with complementary hydrogen bonding capacities as building blocks, a new type of 3-D hydrogen-bonded networks with 1-D channels has been characterized, X-ray powder diffraction studies reveals that the microporous networks are very robust and can undergo reversible water inclusion. A new bridging coordination mode of the perchlorate ion was found in an unusual supramolecular coordination polymer incorporating sodium perchlorate and a macrocyclic complex.

Keywords: polynuclear complexes, macrocyclic complexes, magnetism, spectral properties, crystal structures, supramolecular chemistry, crystal engineering

第一章 绪 论

第一节 选题背景与研究意义

自十九世纪末二十世纪初 Werner 奠定配位化学的基础以来, 配位化学始终处于无机化学的研究前沿, 一个世纪以来, 配位化学不仅与化学的其它分支, 如有机化学、物理化学、分析化学等, 相互交叉、综合, 而且不断向其它学科如物理学、材料科学及生命科学等延伸和渗透, 形成了许多富有生命力的崭新的边缘学科领域^[1]。近二、三十年来, 配位化学的研究热点主要集中在以揭示金属离子和生命体系相互作用为主要研究内容的生物配位化学^[2]和以开发新颖光学、电学和磁性分子材料为主要目的的功能配位化学^[3-7], 在各国有关科学工作者的共同努力下, 这些领域的研究成果层出不穷, 极大地推动了配位化学的发展。在这种背景下, 本论文开展了两方面的研究工作: (1) 多核金属配合物的设计、结构和分子磁性研究, 这是作者所在课题组十几年来科研工作的进一步拓展和深入。(2) 超分子配合物的晶体工程, 这一课题是近年来配位化学和超分子化学之间的一个新的研究焦点, 本论文尝试性地开展了这方面的工作。

一、多核金属配合物的分子磁性研究

近年来, 以开壳层分子(含有未成对电子的分子)及开壳层分子聚集体的磁性质为研究内容的边缘学科——分子磁学进入了一个蓬勃发展的崭新时期, 成为跨越物理、化学、材料科学和生命科学等诸多学科的最为活跃的前沿研究领域之一^[4-9]。

化学家很早就涉及到分子磁学^[10], 过渡金属化合物的磁性研究在配位化学, 尤其是配合物化学键理论的发展中曾起到了极大的推动作用, 磁性测量至今仍然是配位化学的重要研究手段之一。但当今配合物分子磁学研究的重点已由单核配合物转向多自旋载体的多核配合物及配位聚合物。

近年来分子磁学的发展动力和研究兴趣主要来自于材料科学和生命科学。在生命科学领域, 随着对生命现象研究的不断深入, 人们发现许多生命过程利用了金属离子及金属离子之间的相互作用, 具有磁耦合相互作用的多核配位中心存在于许多金属蛋白和金属酶的活性部位^[2], 例如: 细胞色素氧化酶(Cytochrome Oxidase)的活性部位包含反铁磁耦合的 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 中心^[11]; 酪氨酸酶(Tyrosinase)含有反铁磁耦合的

双铜(II)单元^[12]；许多非血红素铁蛋白中存在氧原子桥联的双铁^[13-16]。这些偶合体系参与了金属的存储与转移、载氧及酶催化等重要的生命活动。研究这些体系中金属离子间的磁相互作用，阐明磁性与活性中心结构及生物活性之间的关系，是世纪之交的生命科学给生物无机化学、分子磁学等相关领域提出的挑战性课题之一^[17]，该课题将有助于揭示金属酶催化等生命过程的化学物理本质，对分子生物工程的实施和生物功能材料的研制有重要的意义。

在材料科学领域，具有特殊的光、电和磁学性质的各种新型分子功能材料发展异常迅猛，在磁性分子材料方面，分子基磁体、单分子磁体和自旋转换配合物表现出十分诱人的应用前景，因而得到各国科学家的广泛关注：(1) 分子基铁磁体是指在一定临界温度 (T_c) 下具有自发磁化作用的分子性化合物^[18-21]。在信息储存与转换等方面有很大的潜在应用价值。根据自旋载体的不同，分子基磁体可分为无机配合物体系^[4, 19-24]、有机自由基体系^[25]和金属-自由基体系^[26-28]三种类型，其中以第一类体系的研究最为广泛和深入。(2) 单分子磁体是一种可磁化的分子^[29-32]，其分子磁矩的取向发生反转时需克服一个较大的势垒，在低温下可观察到异相 (out-of-phase) 交流磁化率信号和磁滞回线。一些单分子磁体还表现出磁化量子隧道效应。在应用上，有可能利用单分子磁体研制存储密度极高的量子存储元件，用于未来的量子计算机。(3) 自旋转换效应 (spin-transition) 是指在某种外界微扰 (光辐射或温度、压力的变化) 下，某些金属配合物体系在高自旋态 (HS) 和低自旋态 (LS) 之间发生可逆的转换。这种双稳态转换现象有可能在分子开关和光磁信息存储技术中得到应用，因而受到广泛关注^[33,34]。

上述三种磁性分子材料的研究均与顺磁金属离子之间的磁相互作用密切相关。

一般而言，配合物分子基磁体研究以磁性分子设计——设计合成自旋较高的多核配位分子单元 (包括有限分子、一维或二维配合物分子链或分子片)——为基础，要获得有较高临界温度的分子基磁体，需要较强的分子内和分子间磁相互作用^[8]。单分子磁体的性能 (如临界温度的高低，磁滞性能等) 更直接地取决于分子内金属离子间磁相互作用的大小和品质^[31]。尽管早期自旋转换配合物研究主要集中在单核配合物，近年来发现自旋转换现象与金属离子间或分子间的协同效应有关，将具有自旋转换性质的金属离子连接成多核配合物，有可能得到改进的自旋转换性能^[33]。

总之，多核配合物中顺磁金属离子间的磁相互作用研究是当前分子磁学中的重

主要内容,对揭示生物体系中多金属中心的作用机理和研制新型磁性分子材料均有重要意义。

1952 年 Bleany 和 Bowers 对一水合醋酸铜磁性的研究是磁相互作用研究史上的一个里程碑^[35]。此后几十年来,各种磁偶合体系,包括多核金属配合物、自由基和金属自由基配合物,都得到了广泛的研究。基于唯象性的 Heisenberg 各向同性磁交换模型 $\hat{H} = -2J\hat{S} \cdot \hat{S}$ 进行磁性分析,在许多体系中可以获得表征磁相互作用品质与大小的磁参数 J , $J > 0$ 代表铁磁偶合, $J < 0$ 则表明反铁磁偶合。磁相互作用研究的目的不仅在于体系的表征,更重要的是了解偶合机理,寻找磁性与结构之间的关系,以指导分子磁工程的实施,即设计与合成具有预期偶合作用的磁性分子。为达到这一目的,目前已提出多种基于量子化学的近似理论模型^[4,36],如基于自然磁轨道的 Kahn 模型^[37]和基于正交磁轨道的 Hoffmann 模型^[38]。基于这些模型和大量实验,在磁-构关系的研究中取得了一定进展,如在某些双核配合物中磁交换作用与桥联体系的对称性、电子结构及键角、二面角等参数之间存在一些经验的或定量的关系,根据这些关系,可以进行磁性分子设计^[37,39,40];在某些体系中通过改变端基配体,可以改变金属离子周围的配位构型或电子结构,从而实现磁相互作用的调控^[39-41]。

分子磁工程的一个重要内容是高自旋分子设计,其意义在于高自旋分子可以作为分子基磁体的构筑元件或作为单分子磁体。目前已提出几种对高自旋分子设计有指导意义的模型和方法,如磁轨道正交^[41]、自旋极化^[21, 42]、电荷转移^[42-43]模型和异金属反铁磁偶合方法^[41, 44]。在这些理论的指导下,合成了许多高自旋分子,就我们所知,迄今所得到的最高基态自旋为 $S=33/2$ (一种多核铁配合物)^[45]。

尽管已取得种种进展,但是微环境对顺磁中心间磁相互作用的影响比较微妙和复杂,磁交换机理的诠释仍有相当的难度,要完全了解分子内磁交换作用及其与分子结构、电子结构之间的关系,并在实验上实现分子磁性的有效调控,不仅需要理论工作者对已知体系进行更深入的理论研究,也需要实验化学家开发更多的新体系,为建立磁构关系提供素材。因此,设计合成各种新型多核配合物,并对其磁相互作用进行深入研究仍然是分子磁学研究的一个重要课题。

就桥基而言,在生物分子及其模型化合物研究中,氧原子桥(包括氧离子、羟基、烷氧基等)多核配合物(尤其是铁和锰的配合物,有些含有羧酸根或其它桥基)被

广泛研究^[15,46-49], 单分子磁体主要是一些氧原子和羧酸根桥联的 Mn_{12} 、 Mn_4 、 Fe_8 和 V_4 离子簇^[33]。在与分子基磁体有关的研究中, 以下述几类多原子桥基的研究最为广泛。

- 草酸根及其衍生物。主要包括三种类型: (1) 草酸根桥($C_2O_4^{2-}$)与二硫代草酸根($O_2C_2S_2^{2-}$)^[8,50,51]。草酸根可以桥联两个金属离子形成双核、三核、四核配合物和一维、二维、三维配位聚合物, 其中某些异金属二维配合物为分子基铁磁体或亚铁磁体。(2) 草酰胺根桥 $[O_2C_2(NR)_2]^{2-}$ ^[52,53]。取代基中含有配位基团(如 $R = 3$ -氨基丙基、邻羧基苯基等)的 N,N' -二取代草酰胺的 $Cu(II)$ 配合物被广泛用作合成多核配合物的前驱体。(3) 草胺酸桥 $[C_2O_3(NR)]^{2-}$ ^[54,55]。以 $[O_3C_2N-R-NC_2O_3]^{4-}$ ($R = 1,3$ -亚丙基、邻亚苯基等)类型的双草胺酸根为桥基可以合成三核配合物或一维、二维配位聚合物, 其中包括第一个完全表征的无机类分子基铁磁体。

- 氰桥(CN^-)。氰离子能传递很强的磁相互作用, 文献中已经报道了一些磁相变温度接近和高于室温的异金属普鲁士蓝类铁磁体或亚铁磁体^[8,56,57], 这类化合物以其十分诱人的应用前景而成为当前分子基磁体研究的焦点之一。为了研究氰根桥联配合物的磁-构关系和改善普鲁士蓝类配合物的分子特性, 许多研究小组研究了杂化型普鲁士蓝化合物, 即在化合物中杂以其它配体^[58,59]。目前得到的结构和磁性完全表征的杂化型普鲁士蓝类分子基磁体中, 临界温度最高为 69 K^[59]。

- 叠氮桥(N_3^-)。叠氮离子以其独特而多样化的桥联配位方式和磁交换传递方式而引起了配位化学家和磁化学家的广泛关注^[60,61]。在最常见的 1,3- (end-to-end)和 1,1- (end-on)两种桥联方式中, 前者一般传递反铁磁耦合, 后者则依桥角的不同分别传递铁磁耦合(较常见)或反铁磁耦合。

- 肟桥($=N-O^-$)。去质子化的肟基能有效地传递磁交换作用。文献中报道了以去质子化的丁二酮肟及类似化合物为桥基的许多三核配合物^[62]和个别呈现三维磁有序的链状配位聚合物^[6]。

二、超分子配合物的晶体工程[§]

超分子化学是分子以上层次的化学(chemistry beyond the molecule)^[63], 其研究对象是两个或多个化学物种通过分子间弱相互作用结合而形成的复杂有序分子集合体。超分子体系普遍存在于生命体系中, 大多数生命过程, 如酶促反应、物质运送、

信息传输等，都以分子识别和分子组装为基础，而分子识别和组装是通过分子间的弱相互作用实现的^[63,64]。在材料科学领域，许多分子材料（如非线性光学材料、导电材料、分子基磁体等）的性能不仅取决于构成体系的分子单元的物化性质，还取决于体系中分子的组装方式以及分子间的协同性^[8,65,66]。因此超分子化学研究对揭示生命奥秘、开发新材料和新技术等方面有重要意义。因此自 1987 年 Lehn 等人获诺贝尔奖以来，各国科学家纷纷开展超分子化学及相关领域的研究，超分子化学成为当前化学中最活跃的研究领域之一。

近年来超分子化学的研究热点之一是超分子晶体工程^[63,67-81]，即以分子（或离子）单元为构件，通过分子间相互作用设计和组装成具有预期结构的超分子晶体。晶体工程研究的目的是不仅是获得具有特殊功能的分子材料，还在于表征分子间相互作用，寻找分子识别和分子组装的基本规律。目前超分子晶体工程的研究方法主要是设计和选择具有一定“分子外成键能力”（extramolecular bonding capacity^[80]）、一定大小和形状的构筑单元（分子或离子），使其组装成超分子晶体，通过晶体学技术研究晶体结构和分子间相互作用。晶体学技术是目前最直接和最准确的研究分子组装和分子间相互作用的方法^[63]。超分子的形成和结晶过程是分子间通过各种弱相互作用（超分子相互作用）进行分子识别和分子组装的过程。超分子相互作用包括氢键、静电作用、范德华力、疏水作用、 π - π 堆积等，真实的晶体结构是各种不同强度、不同方向性和选择性的分子间力共同起作用的结果，这些同时存在的作用力可能是互补的，也可能是相互竞争的。由于作用较弱，对外界干扰很敏感，目前还难以完全实现超分子相互作用的有效调控。研究这些相互作用之间如何相互协调，并实现超分子的定向合成是晶体工程及超分子化学所面临的重大挑战。由于氢键的结合力较强，而且具有方向性和选择性，被认为是一种最重要和最有效的超分子构筑力或合成子 (synthons)，在超分子化学中受到最为广泛和深入的研究，目前在一些氢键占主导地位的体系中，通过构筑单元的选择和调控，有可能得到预期的超分子结构^[68]。

晶体工程早期的大部分工作都集中在有机固体的设计^[67-70]。大量文献报道了由有机分子通过分子间力（尤其是氢键）组装成的零维、一维及多维超分子结构，这些深化了人们对分子间力的认识，推动了生物体系中的分子识别研究，也促进了有机分子材料和分子器件的研究和开发。近年来超分子晶体工程开始向无机领域渗透和扩张。许多文献报道了由配合物分子或离子自组装而得到的具有一维或多维超分子

结构的无机体系^[71-75]；Mingos 等人将双功能配体(bifunctional ligand, 同时含有金属结合部位和氢键结合部位)形成的配合物与具有互补性氢键基团的有机单元组装成有机-无机超分子晶体^[76-79]。最近 Braga 评述了有机金属领域中超分子晶体工程的进展, 根据构筑单元的类型, 所涉及的体系有纯有机金属体系和有机-有机金属体系^[80-81]；Zubieta 在一篇有关无机-有机杂化配位聚合物的评述中也涉及到一些含钼氧化物的有机-无机和无机-无机超分子体系^[82]。配合物金属离子在超分子体系中的作用是多方面的^[76, 80]：

- 模板作用。金属中心特有的配位构型使配体中的“分子外成键”部位（如可以形成氢键的基团，芳香环等）采取一定的空间取向；在多组分的杂化体系中，有一定形状和大小的配合物单元也有可能对超分子结构起模板作用。
- 电子效应。配体与金属成键的电子效应往往影响配体的分子外成键能力，如改变配体的极性及电子授受能力。
- 电荷效应。金属离子以配离子形式存在时，离子性构筑单元之间的静电力往往使氢键等弱相互作用得到加强。
- 直接参与分子外成键。如金属离子可以与电子给予体形成弱配位键；在有机金属体系中富电子的金属离子有可能直接参与形成 $M \cdots H-X$ 类型的氢键。

以上各种效应均影响构筑单元之间的相互作用，有可能导致与纯有机体系不同的结构，因而产生不同的超分子功能。更重要的是，由于过渡金属离子具有不同于有机分子的光、电、磁等性质，涉及金属离子的超分子晶体工程为研究和开发功能分子材料提供了一个重要途径^[76, 80]。

§ 配位化学中晶体工程的另一个研究热点是配位聚合物(coordination polymer)的晶体工程，即以配位键为主要构筑力设计和组装一维、二维和三维聚合结构，也有人将一些配位聚合物归入超分子范畴。本论文将超分子配合物界定为配合物分子或离子（本身或与其他单元）通过氢键等分子间弱相互作用形成的分子聚集体^[73]。

第二节 本论文的主要研究内容

基于上述研究背景，本论文主要开展以下几个方面的研究工作：

- (1) 采用金属离子模板方法合成新的单核铜-草酰胺大环配合物，解析单晶结构，

在光谱表征、循环伏安测试基础上建立该系列配合物的结构、光谱和氧化还原性质之间的相关性。

(2) 将草酰胺桥联多核配合物的分子磁学研究扩展到草酰胺大环体系, 利用上述草酰胺大环配合物为前驱体(配合物配体), 设计合成 $[\text{Cu}_3\text{M}]$ 型(M = 过渡金属)异四核、 Cu(II)-Ni(II) 异双核、 $[\text{Cu}_4\text{Ln}]$ 型(Ln = 稀土金属离子)异五核配合物, 解析单晶结构, 在常规表征(元素分析、电导、IR、ESR、电子光谱)的基础上, 重点研究配合物中金属离子之间的磁相互作用, 从实验和理论上总结和分析不同金属离子与铜(II)离子间交换积分 $J_{\text{Cu-M}}$ 的变化规律, 探讨磁相互作用与分子结构、电子结构之间的关系, 为磁性分子设计提供实验和理论方面的指导性信息。筛选出铁磁耦合的高自旋配合物。

(3) 以双草酰胺根合铜配合物为配合物配体, 以大环或非大环四氮配体为端基配体, 合成异三核配合物、异双核配合物和三铜核配合物, 解析晶体结构, 进行了光谱和磁性研究, 探讨磁性-结构关系。

(4) 用含有互补氢键功能团并带有相反电荷的不同配合物为构件组装新型多孔性氢键超分子网络, 通过热重分析、X 射线粉末衍射技术研究其包结性质。用大环多胺化合物和铁氰离子组装有机-无机杂化型三维氢键超分子。用大环草酰胺-铜(II)配合物和高氯酸钠组装新型超分子结构。

参考文献

- [1] A. F. Williams, C. Floriani, A. E. McMerbach (eds.), *Perspectives in Coordination Chemistry*, VCH, Weinheim, 1992.
- [2] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, California, 1994.
- [3] F. Ciardelli, E. Tsuchida and D. Wohrle, *Macromolecular-Metal Complexes*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [4] D. W. Bruce, D. O'Hare (ed.), *Inorganic Materials*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [5] P. Day, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 827.
- [6] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, New York: VCH Publishers, 1993
- [7] C. T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**, 293
- [8] O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.*, 1996, **4**, 179
- [9] 高恩庆, 廖代正, 物理, 2000, **29** (4), 202.
- [10] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 1982, **29**, 203
- [11] S. C. Lee and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11789
- [12] T. G. Spiro(Eds.), *Copper Proteins*, Wiley, New York, Chspter 2 (1981)

- [13] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2625
- [14] A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* 1994, **94**, 759
- [15] E. I. Solomn, T. C. Brunold, M. Z. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y. S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* 2000, **100**, 235.
- [16] D. M. Kurtz Jr. *J. Biol. Inorg. Chem.* 1997, **2**, 159
- [17] 沈昊宇, 廖代正, 化学通报, 1998, (10), 13.
- [18] V. I. Ovcharenko, and R. Z. Sagdeev, *Russ. Chem. Rev.*, 1999, **68**, 345.
- [19] J. S. Miller, A. J. Epstein, *C&EN*, 1995, Oct. 2, 30
- [20] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 385
- [21] D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller and F. Palacio (eds.), *Molecular Magnetic Materials*, NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1991
- [22] S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5593.
- [23] ø. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 914
- [24] O. Kahn, *Nature*, 1995, **378**, 667.
- [25] G. Antorrena, F. Palacio, J. Rawson, J. N. B. Smith, in *Supramolecular Engineering of Synthetic Materials*, J. Veciana et al (eds.), Kluwer, the Netherlands, 1999, p. 217
- [26] K. Fegy, N. Sanz, D. Lumeau, E. Belorizky, P. Rey, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4518.
- [27] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. *Acc. Chem. Res.*, 1989, **22**, 392.
- [28] J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gütlich, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 657.
- [29] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams H. L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7746
- [30] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, *Nature*, 1996, **383**, 145
- [31] S. L. Castra, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2365
- [32] E. K. Brechin, J. You, M. Nakano, J. C. Hoffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* 1999, 783.
- [33] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 718.
- [34] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3027
- [35] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. London*, 1952, **A214**, 451.
- [36] 崔建中, 程鹏, 廖代正, 化学通报, 1998, (9), 1.
- [37] O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **62**, 3.
- [38] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- [39] R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (eds.), *Magneto-Structural Coorelation in Exchange Coupled Systems*, NATO SAI Series C, Reidel, Dordrecht, 1985.
- [40] O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834.
- [41] O. Kahn, *Struct. Bonding* (Berlin), 1987, **68**, 89.
- [42] C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 259.
- [43] M. Andruh M, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillow, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1822
- [44] T. Mallah, S. Ferlay, A. Scuiller, M. Verdaguer, in *Magnetism: A Supramolecular Function*, O. Kahn (ed), p. 597
- [45] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del. Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2491.
- [46] C. Kim, Y. Dong, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3635
- [47] T. J. Mizoguchi, R. M. Davidov, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 4098.
- [48] L. Yin, P. Cheng, X. Yao, H. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1997, 2109.

- [49] D. P. Kessissoglou, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185-196**, 837
- [50] J. Larionova, B. Mombelli, J. Sanchiz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 679.
- [51] J. Y. Lu, M. A. Lawandy, J. Li, T. Yuen, C. L. Lin, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 2695.
- [52] J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 6374
- [53] R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193-195**, 1069.
- [54] M. L. Kahn, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3692.
- [55] M. L. Kahn, M. Verelst, P. Lecante, C. Mathonière, O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 527.
- [56] S. Ohkoshi., A. Fujishima., K. Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5349
- [57] O. Sato O., Lyoda T., Fujishima K., Hashimoto K. *Science*, 1996, **271**, 49
- [58] A. K. Sra, M. Andruh, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 2606.
- [59] M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 1795.
- [60] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193-195**, 1027.
- [61] C. S. Hong, Y. Do, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 193.
- [62] F. Birkelbach, U. Flörke, H.-J. Haupt, C. Butziaff, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**: 2000
- [63] J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol and F. Vögtle (eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1996. Vol. 6 is devoted to crystal engineering.
- [64] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1304
- [65] P. Ball, *Nature*, 1996, **381**, 648.
- [66] O. Kahn, Y. Garcia, J. F. Létard, C. Mathonière, in *Supramolecular Engineering of Synthetic Materials*, J. Veciana et al (eds.), Kluwer, the Netherlands, 1999, p. 1277
- [67] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [68] J. C. MacDonald and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2383
- [69] S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, in *Current Challenges on Large Supramolecular assemblies*, G. Tsoucaris (ed.), Kluwer, the Netherlands, 1999, p. 17.
- [70] M. D. Ward, V. A. Russell, in *Molecular Chemistry*, J. Michl (ed.), Kluwer, the Netherlands, 1997, p. 397.
- [71] P. Holý, J. Závada, I. Císarová and J. Podlaha, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 381
- [72] M. Tadokoro, K. Isobe, H. Uekusa, Y. Ohashi, J. Toyoda, K. Tashiro and K. Nakasuji, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 95
- [73] M. Munakata, L. P. Wu and T. Kuroda-sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 1727.
- [74] S. Kawata, S. R. Breeze, S. Wang, J. E. Greedan and N. P. Raju, *Chem. Commun.*, 1997, 717.
- [75] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, **137**, 357.
- [76] A. D. Burrows, C.-W. Chen, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady and D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, 329.
- [77] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 1405.
- [78] A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 215.
- [79] R. H. Groeneman, L. R. MacGillivray and J. L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 208.
- [80] D. Braga, F. Grepioni and G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 1375.
- [81] D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1.
- [82] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 2639.

第二章 含大环草酰胺的单核及多核配合物的合成、结构与性质

作为一种多原子桥基配体,草酰胺阴离子 $[\text{O}_2\text{C}_2(\text{NR})_2]^{2-}$ ($\text{R} = \text{H}$ 或其他基团)能有效地传递顺磁离子之间的超交换作用,在分子磁学研究中占有重要地位^[1]。未取代的草酰胺阴离子 $[\text{O}_2\text{C}_2(\text{NH})_2]^{2-}$ 的配合物往往易水解,而且不溶于普通溶剂^[2,3],但当取代基中含有合适的配位原子时,由于具有较强的螯合效应,配合物的稳定性大大提高,通过选择合适的取代基也可以改善其溶解性。文献中已报道了许多取代基中含有 N、O 等配位原子的 N,N'-二取代草酰胺的单核铜(II)配合物^[2,3],常用的几种如图 2-1 所示。

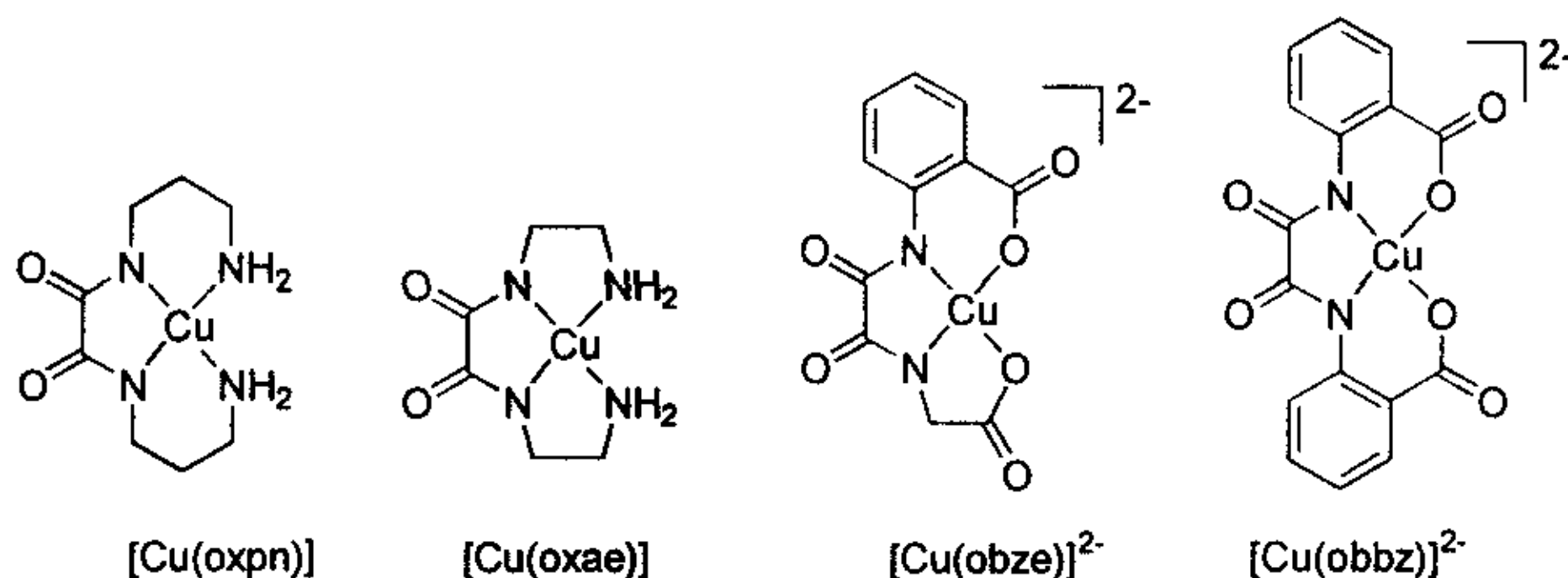


Fig. 2-1. Several examples of mononuclear N,N'-substituted oxamido-Cu(II) complexes

这些单核配合物中含有两个“自由”(未配位)的羰基,因而可以作为合成多核配合物的前驱体,即作为“配合物配体”向另一金属离子配位^[4]。利用这种“金属嫁接”方法,文献中已合成了为数众多的草酰胺桥联的多核配合物,其中包括双核^[5,6]、三核^[7]、四核^[8]及五核^[9]配合物。利用含两种以上桥基的配合物配体[如 $\text{Cu}(\text{obze})^{2-}$]还可以得到一维配位聚合物^[10,11],某些双核或一维配合物脱去溶剂后成为分子基铁磁体^[6,11]。

另一方面,作为大环化学的一个重要研究领域,大环配合物的研究非常引人注目。大环配合物大量存在于生物体内,参与物质及能量输送、电子传递等重要过程,因此大环配合物被广泛地用作金属酶、金属蛋白和离子载体等生物分子的模拟化合物^[12,13],对揭示生命现象的化学本质有重要意义;另外某些大环配合物具有特殊的分子识别、催化、电、光、热等性质,对新材料及新技术的开发有重要意义^[14]。

大环多核配合物处于分子磁学和大环配位化学的交汇点,其研究意义不仅在于

模拟生物体系中大环多核配位中心的结构和功能,而且有可能将大环体系和多核体系的各种不同的性质有机结合起来,得到新的性质和功能。目前文献中报导最多的大环多核配合物是环内桥联配合物,如 2-羟基间苯二甲醛及类似化合物与二胺或多胺缩合得到的多核化大环配体可与金属离子形成环内酚氧桥多核大环配合物^[15-17],例如图 2-2a。大环配体作为端基配体的多核配合物也有较多报道,如 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ ^[6] (图 2-2b)。

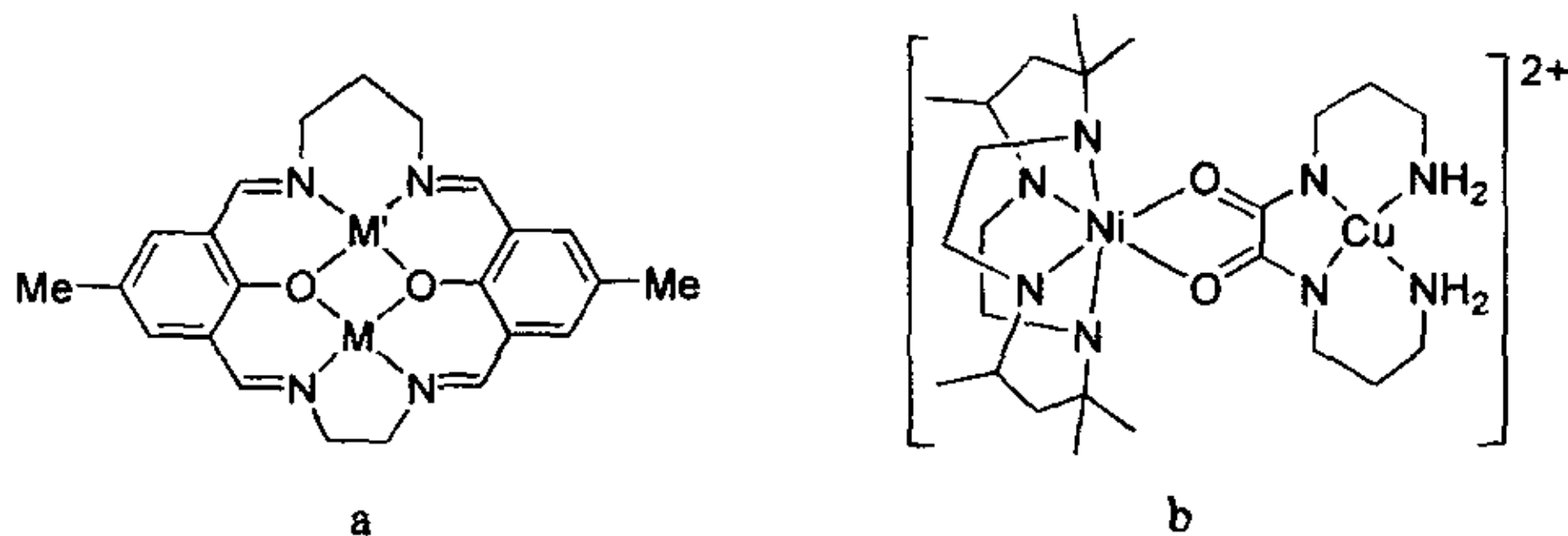


Fig. 2-2. Chemical structures illustrating two types of polynuclear macrocyclic complexes

第三类大环多核配合物是环上含有外向型桥基的大环多核化配体所形成的配合物。显然图 2-3 所示的单核配合物可以作为这类大环多核配合物的前驱体。事实上,早在 1976 年 Black 等人就合成了这种草酰胺大环配合物[图 2-3a,

$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ 等]^[18],

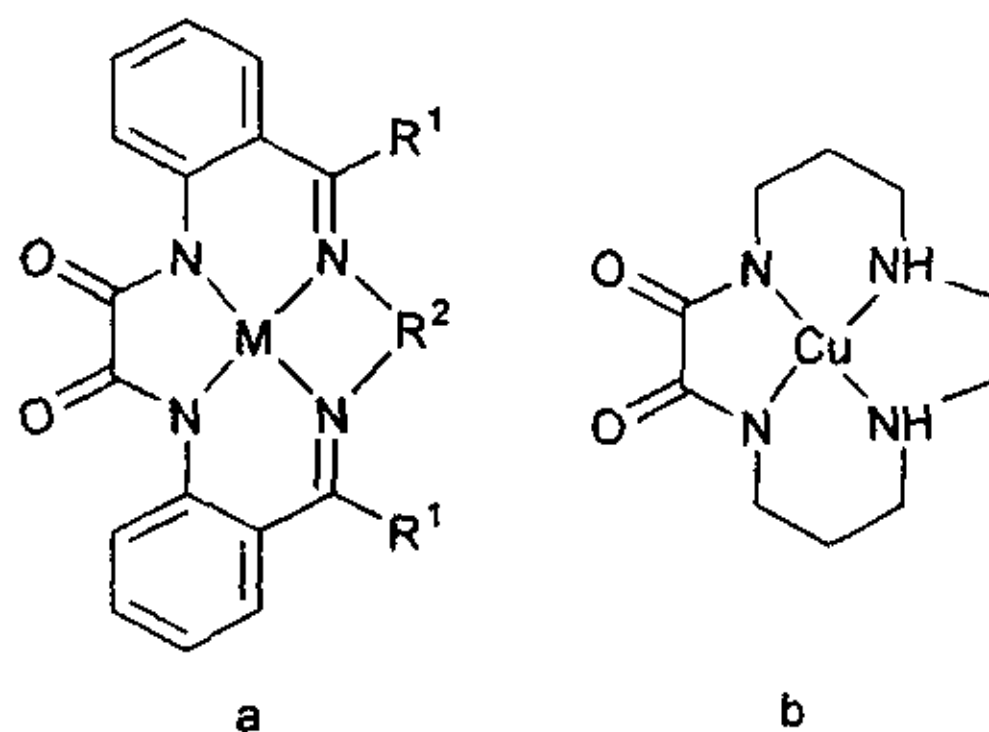


Fig. 2-3. mononuclear complexes of macrocyclic oxamides

以后又陆续合成了更多的 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物 [图 2-3a, $\text{R}^1 = \text{COOR}$ 或 CONHR , $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, \text{C}_6\text{H}_4$]^[19,20]。奇怪的是,尽管非环草酰胺-铜(II)配合物被广泛用作合成多核配合物的配体,但大环草酰胺配合物一直受到冷落。1990 年 Christodoulou 等以大环草酰胺- $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物 (图 2-3a, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = 4,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$) 为前驱体合成了两种双核配合物^[21],但由于大环中 $\text{Ni}(\text{II})$ 为抗磁离子,因而未能进行磁交换研究。1997 年起,本课题组率先开展了大环草酰胺多核配合物的分子磁性研究。1999 年 Robertson 等报道了图 2-3b 所示的大环草酰胺配合物及以该配合物为前驱体的三核铜配合物^[22]。

本章合成和表征了 4 个新的大环草酰胺-铜配合物(图 2-3a, $\text{M} = \text{Cu}$),尽管文献中

已报道了许多含亚胺基或酰胺基的铜(II)配合物的氧化还原性质,但对于同时含亚胺基和酰胺基的铜(II)配合物,文献中还未见有关报道,因此我们研究了这类配合物的氧化还原性质及其与光谱、结构的相关性,得到了一些重要结果。以这些单核配合物为配体合成了 33 个多核配合物,并对它们进行了结构、光谱、磁性等方面的研究从而将草酰胺桥联多核配合物的分子磁性研究扩展到大环体系。我们探讨了分子结构(主要包括金属离子的配位环境、桥联结构)和电子结构等因素对配合物的磁性的影响,为磁性分子设计提供了有价值的指导性信息。

第一节 大环草酰胺单核铜(II)配合物的合成、结构、光谱及电化学研究

如前所述,文献中已报道了为数不少的大环草酰胺过渡金属配合物,但其中大部分是 Ni(II)配合物,而结构被 X 射线分析证实的只有两个 Ni(II)配合物^[21]和一个最近报道的 Cu(II)配合物^[22]。本节合成和表征了 4 个新的大环草酰胺-铜配合物,其中三个配合物的 X 射线晶体学分析表明配合物具有独特的一维或二聚超分子结构。

多年来,具有氧化还原活性的过渡金属配合物引起了很大关注,其研究意义主要在于它们可以作为某些氧化还原金属酶的模型化合物^[23],或者作为有效的氧化还原试剂或催化剂^[24]。近年来发展起来的一个新的研究方向是将一些氧化还原活性的配合物(如 Cu 与 salen 等类似席夫碱形成的配合物)用作合成核酸聚合酶或 DNA 损伤试剂^[25]。在这些应用中,氧化还原活性起着重要作用。对于一种特定的金属离子,决定氧化还原性质的主要因素包括金属离子周围配位原子的性质和配置(决定配位场)以及配体的其他结构特点,如金属结合部位的刚性,取代基的种类和位置。在众多配体中,人们发现水杨醛或类似的芳香醛形成的席夫碱(含亚胺基团 C=N)能稳定 Cu(I)氧化态^[26], Cu(II/I)电位在 -1.4 ~ -0.3 V 之间,而许多含去质子化酰胺基的多氮配体,如寡肽、草酰胺、草胺酸根等,倾向于稳定 Cu(III)^[27]。同样,含去质子化酰胺基团的多氧代四氮杂大环配体能稳定 Cu(III)氧化态, Cu(III/II)电位与环的大小有关^[28]。那么,同时含亚胺基、酰胺基的大环配体能否同时稳定 Cu(I)和 Cu(III)氧化态呢?据我们所知,迄今为止文献中还没有这方面的研究。我们合成的大环草酰胺-铜(II)配合物恰巧含有这两种基团,因此我们研究了这些配合物的氧化还原性质,探讨了氧化还原性质与结构、光谱之间的相关性,得到了一些有用的信息。

1 配合物的合成

大环前驱体 N,N' -二(2-乙氧基乙二酰基苯基)草酰胺按文献方法合成^[20]。配合物 $[\text{CuL}^1]$ (1)、 $[\text{CuL}^2]$ (2)、 $[\text{CuL}^3]$ (3)和 $[\text{CuL}^4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4)通过金属离子模板方法合成, 如图 2-4。

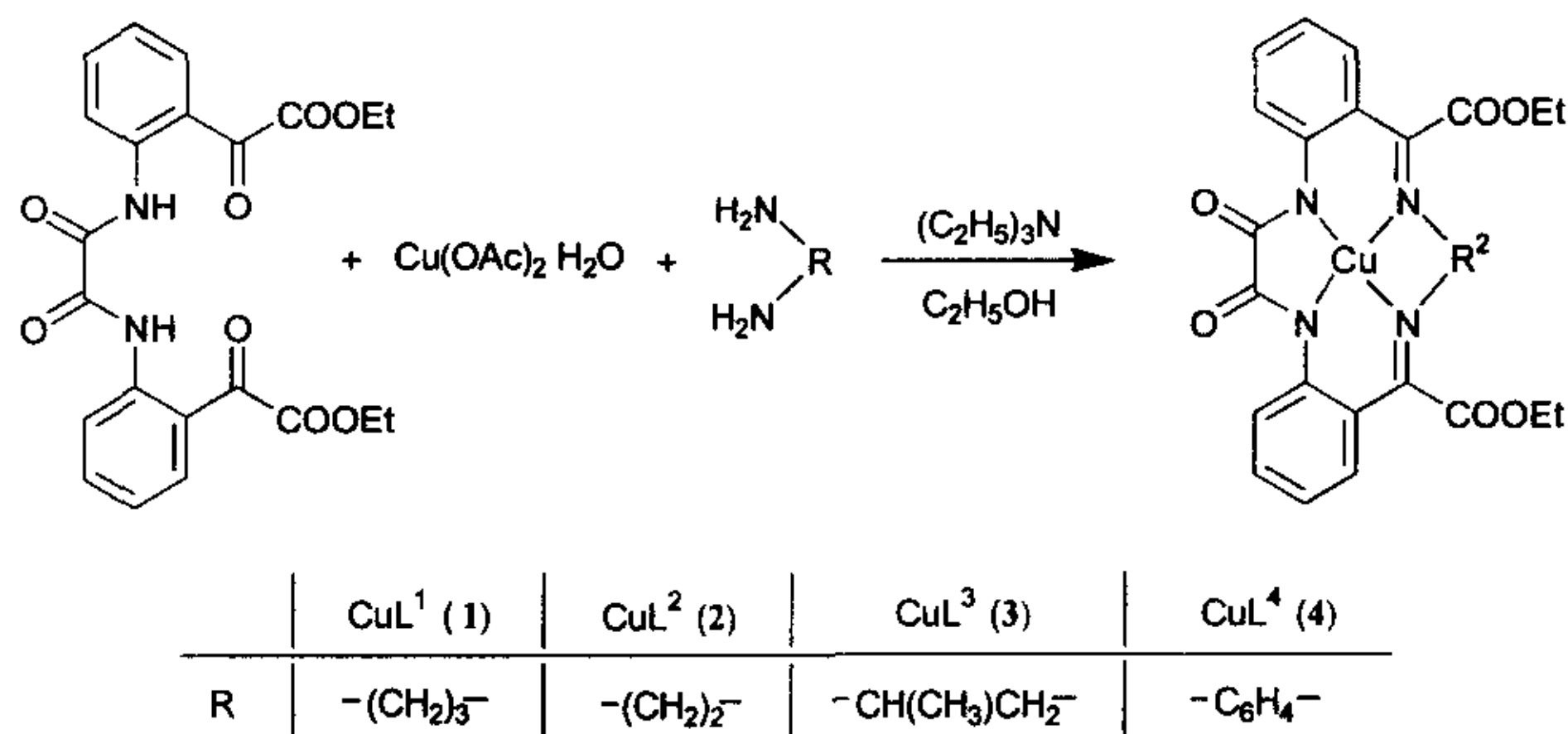


Fig. 2-4. Template Syntheses of Mononuclear Cu(II) Complexes 1 ~ 4

在搅拌下向 N,N' -二(2-乙氧基乙二酰基苯基)草酰胺(10 mmol, 4.4 g) 在 100 mL 乙醇中的悬浮液中依次加入水合乙酸铜 (10 mmol, 2.0 g)、三乙胺 (3.5 mL) 和 1,3-丙二胺 (或 1,2-乙二胺、1,2-丙二胺、邻苯二胺, 10 mmol), 在回流下反应 4 h 后, 冷却并过滤, 得到微晶产品, 用绝对乙醇重结晶。配合物 1 ~ 3 的乙醇溶液在室温下缓慢挥发, 得到适合 X 射线分析的红色单晶。

化合物的产率、颜色、元素分析数据及摩尔电导列于表 2-1。电导数据表明配合物为非电解质^[29]。所有配合物不溶于水, 微溶于乙醇和氯仿, 易溶于乙腈和 DMF。

Table 2-1. Analytical Data and General Properties of Complexes 1 ~ 4

Complex	Colour ^a	Yield (%)	Found (Calcd.)		%	Λ^b ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
			C	H	N	
$[\text{CuL}^1]$ (1)	greenish yellow brown	73	55.25 (55.60)	4.37 (4.48)	10.56 (10.37)	7.5
$[\text{CuL}^2]$ (2)	brown	84	54.41 (54.80)	4.12 (4.22)	10.67 (10.65)	6.8
$[\text{CuL}^3]$ (3)	red brown	76	55.49 (55.60)	4.21 (4.48)	10.43 (10.37)	7.3
$[\text{CuL}^4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4)	dark brown	68	56.31 (56.80)	4.16 (4.09)	9.89 (9.46)	6.2

^a The colors refer to polycrystalline samples obtained directly or by grinding single-crystals. All the single-crystals are red. ^b in $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-3}$ acetonitrile solutions.

2 配合物的晶体结构

2.1 [CuL^I](1)

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 2-2 中列出。表 2-3 列出部分键长和键角。

Table 2-2. Crystal data and structure refinement for 1

Empirical formula	C ₂₅ H ₂₄ CuN ₄ O ₆
Formula weight	540.02
Temperature	293(2) K
Measurement instrument	Siemens P-4 diffractometer
Wavelength	0.71073 Å (Mo-Kα)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 24.859(3)$ Å, $b = 13.2164(10)$ Å $c = 7.0968(6)$ Å, $\beta = 96.19(2)^\circ$
Volume, Z	2318.0(4) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.547 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.993 mm ⁻¹
$F(000)$	1116
Crystal size	0.4 × 0.3 × 0.12 mm
θ range for data collection	1.65° to 25.00°
Limiting indices	$-1 \leq h \leq 29$, $-1 \leq k \leq 15$, $-8 \leq l \leq 8$
Reflections collected	2411
Independent reflections	2048 [R(int) = 0.0428]
Observed reflections	1369 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorption correction	Empiral
Max. and min. transmission	0.7837 and 0.6745
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2048 / 0 / 167
Goodness-of-fit on F^2	1.066
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0578$, $wR2 = 0.1331$
R indices (all data)	$R1 = 0.0626$, $wR2 = 0.1537$
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.456 e.Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0684P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom
Computing structure solution	'SHELXS-86'
Computing structure refinement	'SHELXL-93'

化合物 1 为 $C_{2/c}$ 空间群, 铜离子处于 2 次轴对称的特殊位置, 该二次轴通过 C7 和草酰胺基团中 C-C 键的中心; 因此配合物分子在晶体中具有 C_2 点群对称性。图 2-5 示出配合物的分子结构。15 员大环配体 L^1 通过两个亚胺基氮原子和两个去质子化的草酰胺氮原子向 Cu(II) 配位, Cu(II) 离子正好处于四个配位原子组成的最小二乘平面中, 配位原子偏离该平面的距离分别为 $\pm 0.240 \text{ \AA}$ (N1, N1a) 和 $\pm 0.254 \text{ \AA}$ (N2, N2a), 因此 CuN_4 构型有明显的四面体畸变。Cu-N2(amido) 键 ($1.923 \text{ \AA}$) 明显短于 Cu-N1(imine) 键 ($1.965 \text{ \AA}$), 这是由于与亚胺氮原子相比, 去质子化的酰胺基氮原子具有更强的电子给予能力。大环上的两个苯环分别向 N_4 平面的两侧倾斜, 苯环平面与 N_4 平面之间的二面角为 26.4° 。

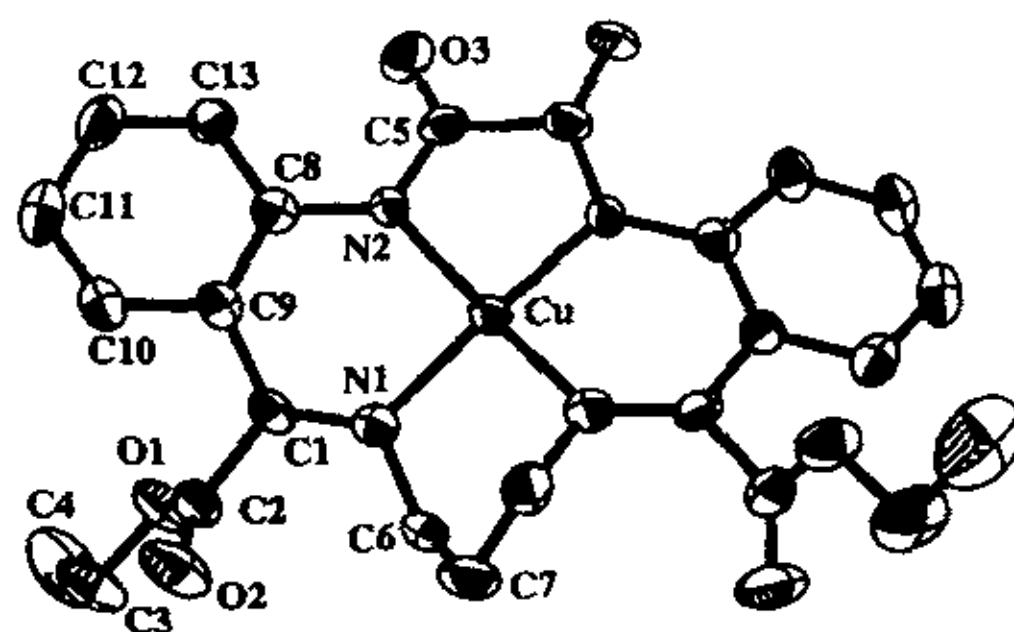


Fig. 2-5. An ORTEP drawing of complex 1 with the atom numbering scheme.

Table 2-3. Selected bond lengths ($\text{\AA}$) and angles ($^\circ$) for $[CuL^1]$ (1)

Cu-N(2)	1.923(4)	Cu-N(1)	1.965(4)
Cu...O(3b)	2.986(4)	Cu...Cu ^b	5.0339(13)
O(1)-C(2)	1.308(6)	O(1)-C(3)	1.444(6)
N(1)-C(1)	1.290(6)	N(1)-C(6)	1.474(6)
N(2)-C(5)	1.355(6)	N(2)-C(8)	1.397(6)
O(3)-C(5)	1.211(6)	C(5)-C(5a)	1.575(10)
N(2)-Cu-N(2a)	87.4(2)	N(2)-Cu-N(1)	92.7(2)
N(2a)-Cu-N(1)	165.3(2)	N(1a)-Cu-N(1)	90.9(2)
N(2)-Cu...O(3c)	89.6(2)	N(1)-Cu...O(3c)	101.12(14)
N(2)-Cu...O(3b)	93.60(14)	N(1)-Cu...O(3b)	75.7(2)
O(3c)...Cu...O(3b)	175.54(14)	C(1)-N(1)-C(6)	121.1(4)
C(1)-N(1)-Cu	126.1(4)	C(6)-N(1)-Cu	112.6(3)
C(5)-N(2)-C(8)	121.3(4)	C(5)-N(2)-Cu	112.2(3)
C(8)-N(2)-Cu	126.4(3)	N(1)-C(1)-C(9)	124.0(5)
N(1)-C(1)-C(2)	119.7(5)	C(9)-C(1)-C(2)	116.3(4)

Symmetry transformations: a = -x, y, -z+3/2; b = -x, -y+1, -z+2; c = x, -y+1, z-1/2.

配合物 **1** 中分子堆积方式很有特点, 在晶格中每个配合物分子中 CuN_4 配位平面上下的两个“空”的配位位置被相邻两个分子中的草酰胺羰基氧原子(O3b 和 O3c)占据, $\text{Cu}\cdots\text{O}$ 距离为 2.986 Å, 形成了弱的配位键(图 2-6), 因此铜离子的配位环境也可以描述为极度拉长的 N_4O_2 八面体。相邻分子间的这种弱配位键使分子沿 c 轴方向堆积, 形成一种准链状的一维超分子。相邻分子中通过 c 滑移面($x, -y+1, 2-1/2$)相关的两个苯环之间的二面角为 17.9° , 平均距离为 4.045 Å (图 2-6a), 说明链内存在 π - π 堆积相互作用^[30]。链内最近的 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 距离为 5.034 Å。

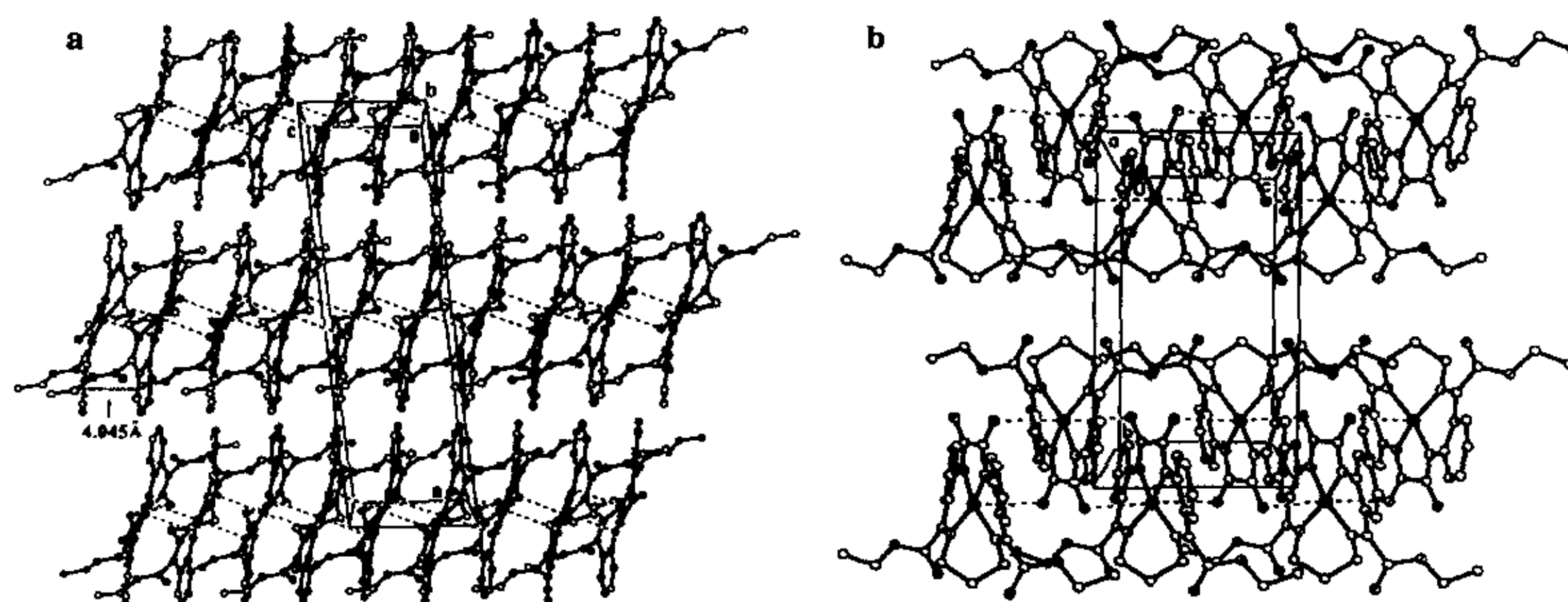


Fig. 2-6. Projections of the quasi-1D chain in the crystal structure of complex **1**: (a) down the b axis and (b) down the a axis.

2.2 $[\text{CuL}^1](2)$

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 2-4 中列出。表 2-5 列出部分键长和键角。

配合物 **2** 的空间群也是 C2/c , 但由于 Cu(II) 不处于特殊位置, 分子对称性为 C_1 。图 2-7a 示出该配合物的分子结构。14 员大环配体 L^2 的四个氮原子基本共面, 氮原子偏离最小二乘平面的距离为 ± 0.084 Å, 比 **1** 中小的多, 铜离子偏离配位原子为 0.048 Å, 因此铜离子处于有轻微变形的四方平面配位环境。 Cu-N(imine) 和 Cu-N(amido) 平均键长分别为 1.947(5) Å 和 1.917(5) Å, 分别短于 **1** 中相应的配位键, 说明 **2** 中配位场较强。乙二亚胺基向金属离子配位所形成的螯合角 $\angle \text{N2-Cu-N4}$ 为 85.9° , 小于配合物 **1** 中丙二亚胺基所形成的螯合角 ($\angle \text{N1-Cu-N1a}$, 90.9°), 其它三个螯合角与 **1** 中相应的角度基本相等。这些键长、键角数据表明在 $[\text{14}]\text{N}_4$ 配合物 **2** 中的配位空腔小于 $[\text{15}]\text{N}_4$ 配合物 **1** 中的空腔。配体中的两个苯环向 N_4 配位平面的同一

Table 2-4. Crystal data and structure refinement for 2

Empirical formula	C ₂₄ H ₂₂ CuN ₄ O ₆
Formula weight	526.00
Temperature	293(2) K
Measurement instrument	Siemens P-4 diffractometer
Wavelength	0.71073 Å (Mo-Kα)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 23.871(3) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$. $b = 8.0074(12) \text{ Å}$, $\beta = 115.663(8)^\circ$. $c = 25.775(3) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$.
Volume, Z	4440.8(10) Å ³ , 8
Density (calculated)	1.573 g/cm ⁻³
Absorption coefficient	1.030 mm ⁻¹
$F(000)$	2168
Crystal size	0.15 × 0.22 × 0.32 mm
θ range for data collection	1.75° to 25.00°
Limiting indices	$-1 \leq h \leq 26$, $-1 \leq k \leq 8$, $-28 \leq l \leq 25$
Reflections collected	3906
Independent reflections	3094 [$R(\text{int}) = 0.0452$]
Observed reflections	1724 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.8662 and 0.8162
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3093 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F^2	1.001
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0492$, $wR2 = 0.0817$
R indices (all data)	$R1 = 0.0618$, $wR2 = 0.1062$
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.336 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0459P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom
Extinction correction method	none
Computing data collection	'Siemens XSCANS'
Computing cell refinement	'Siemens XSCANS'
Computing data reduction	'Siemens SHELXTL'
Computing structure solution	'SHELXS-86'
Computing structure refinement	'SHELXL-93'

侧倾斜（与铜离子偏离方向相反），C7 所在苯环和 C13 所在苯环与 N_4 平面间的二面角分别为 9.5° 和 17.5° ，小于 **1** 中的相应角度，说明[14] N_4 大环中 π 离域程度较大。

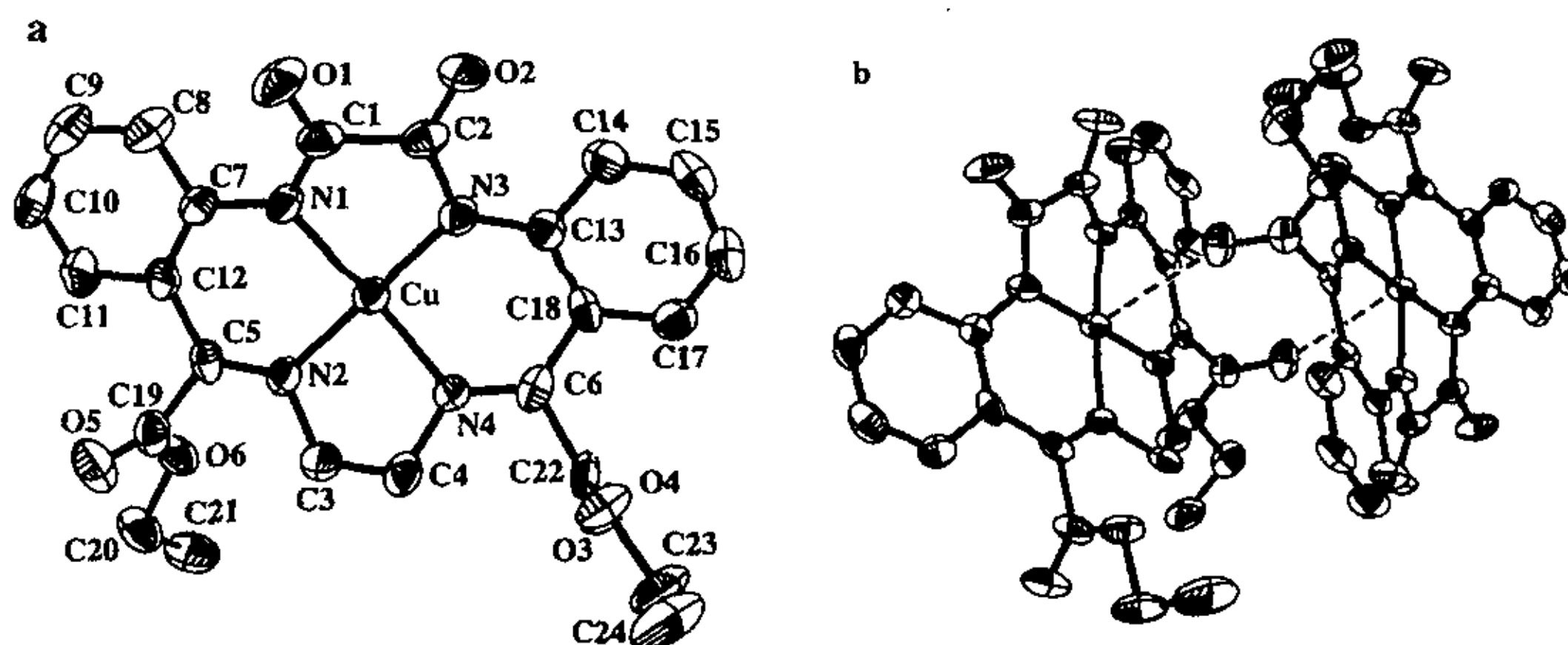


Fig. 2-7. ORTEP drawings of complex **2**: (a) the molecular structure with the atom numbering scheme and (b) the quasi-dimer formed *via* weak coordination bonds.

Table 2-5. Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$) for $[CuL^2]$ (**2**)

Cu-N(1)	1.915(5)	Cu-N(3)	1.919(5)
Cu-N(2)	1.943(5)	Cu-N(4)	1.951(5)
Cu $\cdots$ O(5)#1	3.096.	Cu $\cdots$ Cu#1	6.220,
O(1)-C(1)	1.212(7)	O(2)-C(2)	1.214(7)
C(1)-C(2)	1.553(9)	N(1)-C(1)	1.360(8)
N(3)-C(2)	1.353(8)	N(1)-C(7)	1.396(8)
N(3)-C(13)	1.392(8)	N(2)-C(3)	1.479(8)
N(2)-C(5)	1.275(7)	N(4)-C(6)	1.288(8)
N(4)-C(4)	1.466(8)		
N(1)-Cu-N(3)	87.0(2)	N(1)-Cu-N(2)	93.9(2)
N(1)-Cu-N(4)	172.1(3)	N(3)-Cu-N(2)	177.8(3)
N(3)-Cu-N(4)	93.5(2)	N(2)-Cu-N(4)	85.9(2)
N(1)-Cu-O(5)#1	86.2(2)	N(3)-Cu-O(5)#1	96.0(2)
N(2)-Cu-O(5)#1	97.0(2)	N(4)-Cu-O(5)#1	122.8(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+2, -y+2, -z+1$.

配合物 **2** 中分子堆积方式与 **1** 不同，在晶格中，两个相离最近的配合物分子（通过反演中心相关）中的酯羰基氧原子（O5）分别指向对方的铜离子，Cu $\cdots$ O5#1 距离为 3.095 Å，可以认为形成了一种弱配位键。这样，两个分子间通过两个弱配位键结合，形成一种“准”二聚体（如图 2-7b 所示），其中 Cu $\cdots$ Cu 距离为 6.220 Å。

2.3 [CuL³](3)

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 2-6 中列出。表 2-7 列出部分键长和键角。

Table 2-6. Crystal data and structure refinement for 3

Empirical formula	C ₂₅ H ₂₄ CuN ₄ O ₆
Formula weight	540.02
Temperature	298(2) K
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 25.605(4)$ Å, $b = 9.2298(17)$ Å, $c = 22.105(4)$ Å, $\beta = 111.749(4)^\circ$
Volume, Z	4852.2(15) Å ³ , 8
Density (calculated)	1.478 Mg/mm ³
Absorption coefficient	0.949 mm ⁻¹
$F(000)$	2232
Crystal size	0.28 × 0.24 × 0.15 mm
θ range for data collection	1.98 to 25.03°
Limiting indices	$-30 \leq h \leq 25$, $-10 \leq k \leq 9$, $-21 \leq l \leq 26$
Reflections collected	6969
Independent reflections	3487 [$R(\text{int}) = 0.0419$]
Observed reflections	2747 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	81.4 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8707 and 0.7770
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3487 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F^2	1.060
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0681$, $wR2 = 0.1666$
R indices (all data)	$R1 = 0.0854$, $wR2 = 0.1783$
Largest diff. peak and hole	0.621 and -0.866 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1076P)^2 + 8.4848P]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	Geom
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

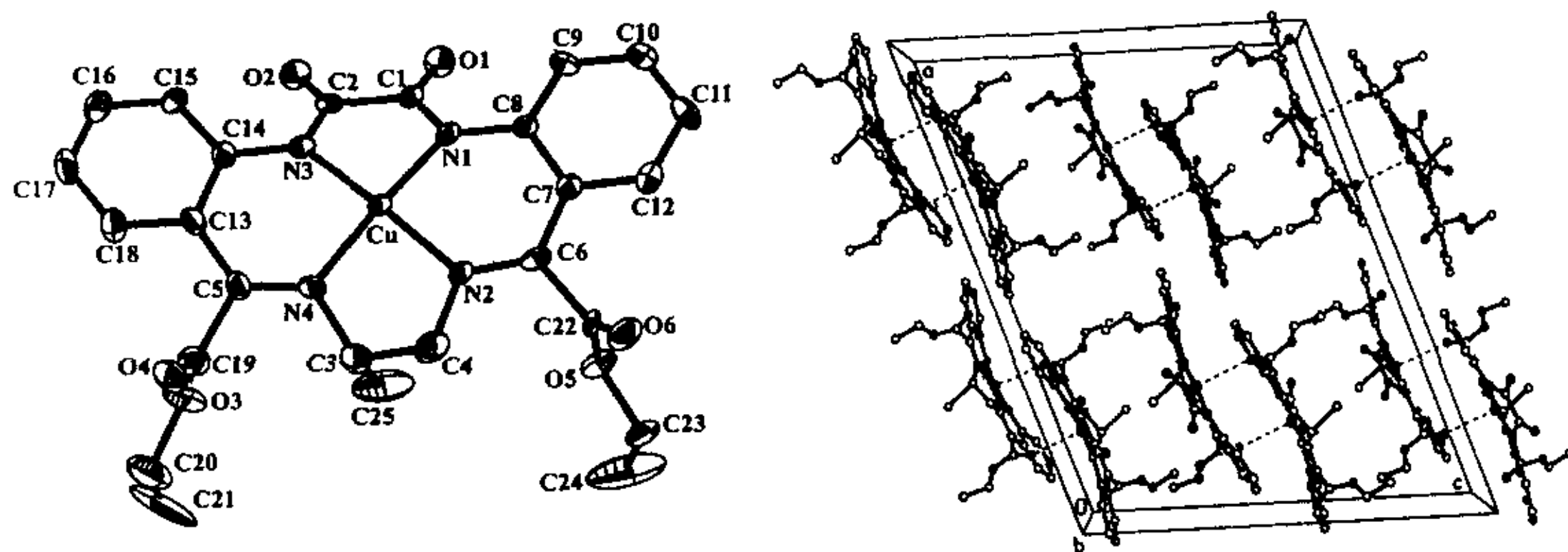


Fig. 2-8. An ORTEP drawing (left) and the unit cell (right) of complex 3

配合物 3 与 2 同晶。图 2-8 给出配合物 3 的分子结构图和晶胞图。配合物中四个配位氮原子偏离其最小二乘平面的距离为 ± 0.011 Å, 因此四个氮原子的共平面性比 2 中好, 但 Cu(II)离子对该平面的偏离较大 (0.124 Å)。两个苯环向 N_4 平面的同一侧倾斜 (与铜离子偏离方向相反), N_4 平面与两个苯环平面之间的二面角分别为 10.1 和 13.4。二亚胺基螯合角 ($\angle N2-Cu-N4$) 为 84.1, Cu-N(imine)和 Cu-N(amido)平均键长分别为 1.932(5) Å 和 1.907(5) Å, 这些结构参数均略小于 2 中的相应参数。与 2 的情况类似, 在 3 的晶格中, 通过反演中心相关的两个相邻的配合物分子之间通过两个弱配位键相互结合, 形成一种准二聚体 (图 2-8), 二聚体内 $Cu \cdots O6\#1$ 距离为 3.02 Å, $Cu \cdots Cu\#1$ 距离为 6.54 Å。

Table 2-7. Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$) for $[CuL^3]$ (3)

Cu(1)-N(1)	1.918(5)	Cu(1)-N(3)	1.897(5)
Cu(1)-N(2)	1.921(5)	Cu(1)-N(4)	1.942(5)
Cu(1)-O(6)#1	3.020(4)	Cu(1)-Cu(1)#1	6.535
O(1)-C(1)	1.240(7)	O(2)-C(2)	1.233(7)
C(1)-C(2)	1.516(8)	N(1)-C(1)	1.364(7)
N(1)-C(8)	1.384(7)	N(2)-C(6)	1.318(9)
N(2)-C(4)	1.472(10)	N(3)-C(2)	1.367(7)
N(3)-C(14)	1.408(8)	N(4)-C(5)	1.281(8)
N(3)-Cu(1)-N(1)	87.21(19)	N(1)-Cu(1)-N(2)	93.80(19)
N(3)-Cu(1)-N(2)	173.0(2)	N(3)-Cu(1)-N(4)	93.9(2)
N(1)-Cu(1)-N(4)	171.8(2)	N(2)-Cu(1)-N(4)	84.1(2)
N(3)-Cu(1)-O(6)#1	100.90(17)	N(1)-Cu(1)-O(6)#1	95.08(17)
N(2)-Cu(1)-O(6)#1	85.89(19)	N(4)-Cu(1)-O(6)#1	92.69(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+3/2, -y+1/2, -z+2$

2.4 结构讨论

综上所述, 配合物 **2** 和 **3** 中铜离子周围的配位结构基本类似, 为稍有变形的四配位平面构型。晶体中分子之间均通过弱配位键形成二聚体。但配合物 **1** 中 Cu(II) 的配位构型有明显的四面体变形, 而且分子间通过弱配位键形成一维堆积。这种差别可能是由于大环的大小不同引起的。15 员大环配体 L^1 的配位空腔较大, 所以铜离子正好处于 N_4 平均平面内, 在配位平面的两侧都留下一个“空”位, 可以同时形成两个弱配位键, 因此每个分子可以与两个相邻分子连接, 形成准链状的一维堆积。而 14 员大环配体 L^2 和 L^3 的空腔较小, 铜离子偏离空腔平面, 只倾向于在该平面的一侧(铜离子所在的一侧)形成弱配位键, 因而只能形成二聚体。另外, 14 员大环配体与铜离子配位后在铜离子周围形成 5-6-5-6 型的稠环体系, 这种五员环与六员环相互交替的螯合方式能较好地适应 Cu(II) 离子的四方平面配位方式。而 15 员大环配体在铜离子周围形成 5-6-6-6 型稠环体系, 在四方平面配位中三个六员螯合环相邻将产生较大的张力, 由于中间的螯合环中饱和的亚丙基具有较大的柔性, 因而可以通过四面体变形来释放张力。

3 配合物的光谱性质

3.1 红外光谱

配合物 **1** ~ **3** 的红外光谱在 $1750 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现三个强吸收峰, 结合本章以下几节中多核配合物的红外光谱和有关文献^[20,31,32], 我们将 1730 cm^{-1} 附近的峰指派为大环上乙氧基甲酰基侧链的酯羰基 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收, 在 $1650 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收峰可以归属为草酰胺基团的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 振动, 而在 1620 cm^{-1} 附近的峰为大环上甲亚胺基 ($\text{C}=\text{N}$) 的伸缩振动。配合物 **4** 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 振动亦在上述范围内, 但在该范围内的其它峰均很弱, 不宜指派为 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收, 因此我们将 1520 cm^{-1} 处的一个强吸收峰指派为 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 。化合物 **4** 的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 频率相对于其它三个化合物的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 有明显的低频位移, 这是由于 **4** 中每个 $\text{C}=\text{N}$ 双键同时与两个苯环共轭, 形成了离域程度更大的共轭体系^[31]。另外, 配合物 **1** ~ **4** 的红外光谱在 $1660 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内还有一些较强的吸收(表 2-8), 可能是由 C-N、C-O 及苯环骨架的振动产生的^[31,32], 很难作出具体指派。

Table 2-8. Selected IR bands (cm^{-1}) for complexes 1 ~ 4

Complex	$\nu(\text{C=O})^a$	$\nu(\text{C=O})^b$	$\nu(\text{C=N})$	Others
1	1730	1655	1635	1554, 1488, 1450, 1320, 1195, 1170
2	1730	1650	1615	1545, 1470, 1445, 1310, 1195, 1160
3	1735	1660	1620	1543, 1475, 1440, 1310, 1200, 1165
4	1720	1655	1523	1555, 1465, 1435, 1366, 1315, 1160

^a Ester carbonyl. ^b Oxamido carbonyl.

3.2 电子光谱

在室温下测定了配合物 1 ~ 4 的溶液和固体电子光谱, 有关数据列于表 2-9。所有配合物在紫外区和高频可见区 (500 nm 以下) 呈现出一些很强的吸收带, 可归因于配体内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和金属到配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁。这些配合物在 540 ~ 650 nm 范围内的宽弱吸收可以指派为四方场中 Cu(II) 离子的 $d-d$ 跃迁^[27]。 $d-d$ 跃迁谱带的位置可以反映配位场的强弱^[27]。配合物 1 ~ 3 的溶液 $d-d$ 跃迁谱带相对于固体谱带有较明显的蓝移, 这可能是由于配合物溶解后, 羰基氧原子与铜离子间的弱配位键被破坏, 轴向配位场的削弱将导致赤道方向配位场的相对加强, 使单占轨道 $d_{x^2-y^2}$ 能量升高, $d-d$ 跃迁能增大。而化合物 4 的溶液谱带相对于固体谱带有所红移, 可能是由于溶剂分子参与配位, 导致赤道方向配位场减弱。

Table 2-9. Electronic spectral data ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) for complexes 1 ~ 4

Complex	MeCN solution ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Solid state
1	286 (22600), 374 (13400), 415 (8400), 636 (150)	371, 440, 505sh, 647
2	287 (21500), 376 (12700), 420 (7600), 542sh (185)	366, 443, 555sh
3	287 (21100), 372 (11500), 420 (8100), 540sh (200)	365, 439, 547sh
4	312 (26100), 357 (35900), 388sh (23700), 455 (10500), 596 (485)	367, 446, 582sh, br

另外, 从表 2-9 可以看出, 配合物 1 ~ 4 的 $d-d$ 跃迁频率的相对大小为 $1 < 4 < 2 \sim 3$ 。根据晶体结构测定结果, 2 和 3 的结构相似, 所以谱带位置相近。与这两个配合物相比, 1 中 Cu(II) 离子的配位环境有明显的四面体变形, Cu-N 键较长, 而且轴向有两个氧原子配位, 因而 1 中赤道方向配位场较弱^[33], $d-d$ 跃迁能较小。与 2、3 类似, 配合物 4 中铜离子也是与 [14]N₄ 大环配位, 预计 [CuN₄] 配位单元的平面性较好, 有利于形成较强的配位场, 但 4 中甲亚胺基氮原子与亚苯基相连, 共轭效应减弱了氮原子的碱性, 从而使配位场变弱。上述两种相反的效应相互竞争, 相互制约, 共

同作用的结果使配合物 4 的 d-d 跃迁频率处于 1 和 2 之间。由于没有得到配合物 4 的晶体结构, 上述分析只是尝试性的。

3.3 ESR 谱

在室温下测定了配合物 1~3 固体样品和乙腈溶液的 X 波段 ESR 谱, 在 77 K 下测定了三个配合物在乙腈中的冷冻溶液谱。图 2-9 给出化合物 1 的多晶粉末样品和乙腈溶液的室温 ESR 谱, 以及 1 和 2 乙腈溶液的冷冻 ESR 谱。2 和 3 的室温谱与 1 类似, 而 3 的冷冻溶液谱与 2 类似。从这些谱图中可以计算出 $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ 、 A_0 、 A_1 等光谱参数, 列于表 2-10。

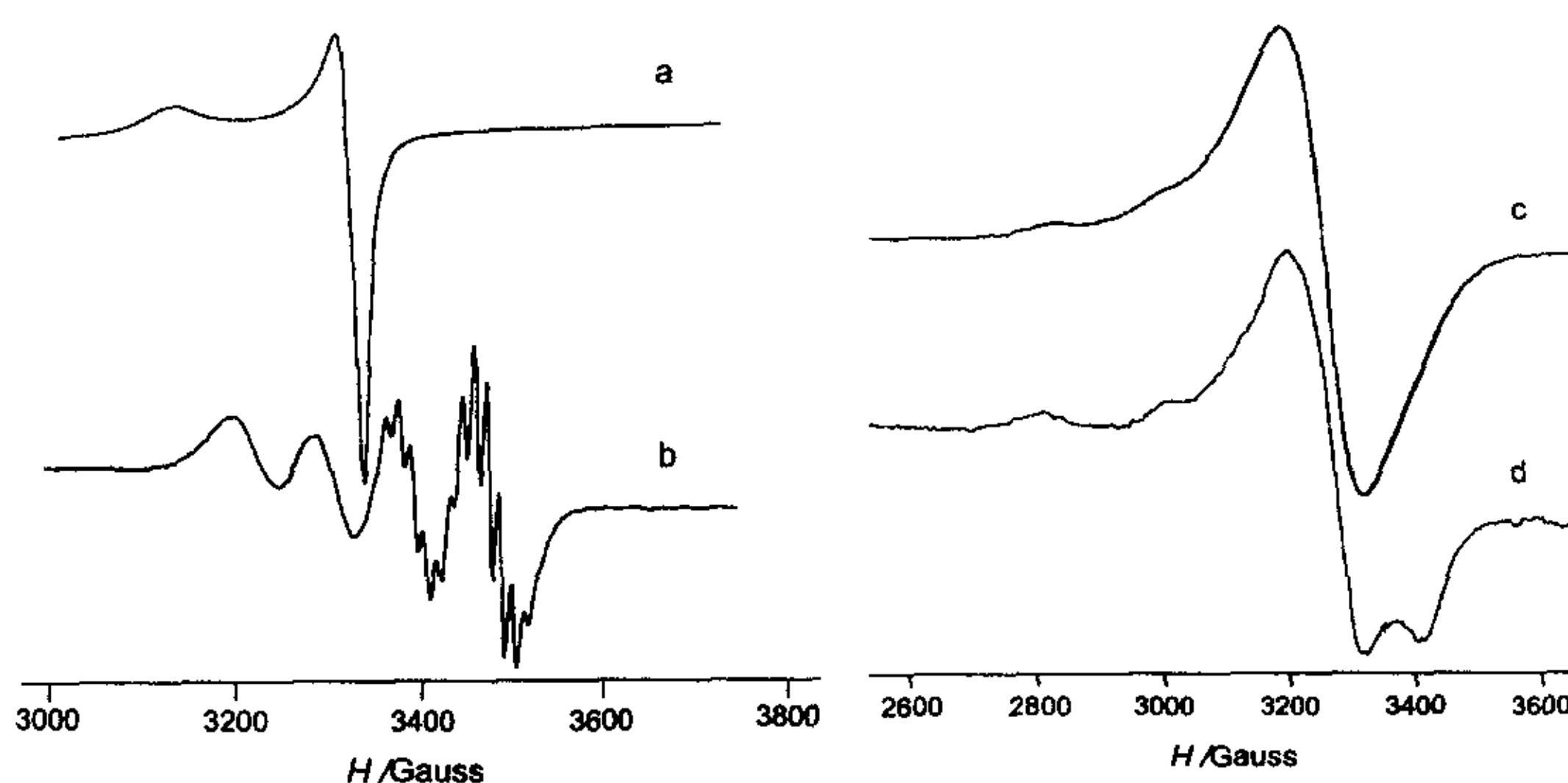


Fig.2-9. X-band ESR spectra of (a) a polycrystalline sample of 1 (9.486 GHz), (b) acetonitrile solution of 1 at room temperature (9.775 GHz), (c) acetonitrile solution of 1 at 77 K (9.425 GHz), (d) acetonitrile solution of 2 at 77 K (9.430 GHz).

Table 2-10. ESR spectral parameters for complexes 1~3

Complex	Solid state (RT)				MeCN solution (RT and 77 K) ^c					
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g_{av}^a	G^b	g_{iso}	A_{iso}	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}^d$	$g_{\perp}^e$
1	2.169	2.038	2.082	4.4	2.084	81.3	2.175	164	40.0	2.038
2	2.145 ^b	2.035	2.072	4.1	2.078	88.7	2.156	183	41.6	2.039
3	2.146	2.031	2.069	4.7	2.077	88.8	2.155	187	39.7	2.038

$$^a g_{av} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3; ^b G = (g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2); ^c A \text{ in } 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; ^d A_{\perp} = (3A_{iso} - A_{\parallel})/2; ^e g_{\perp} = (3g_{iso} - g_{\parallel})/2$$

配合物的固体谱均呈现出轴对称性, $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.02$, 表明铜离子基本处于轴对称四方配位环境, 未成对电子处于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上, 配位场基态为 $^2B_{1g}$ ^[34]。在轴对称场中

参数 $G = (g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2)$ 可以用来指示 Cu(II) 离子之间的磁相互作用^[34]。[CuL¹Cl₂] 和 [CuL¹(NO₃)₂] 的 G 值均大于 4，表明磁相互作用可以忽略。

室温溶液谱表现出 Cu(II) 单核配合物所特有的四重超精细分裂，每个超精细偶合带又分裂成多重峰，这是由于配位氮原子（核自旋 $S = 1$ ）引起的超超精细分裂（ $a_N \cong 13G$ ）。在冷冻溶液谱中观察到了各向异性的超精细分裂。

对于四配位的铜(II)配合物， $g_{\parallel}$ 、 $A_{\parallel}$ 和 A_{iso} 等参数中包含着丰富的结构信息。理论分析表明，当铜(II)配合物的构型从平面正方形向四面体畸变时， $g_{\parallel}$ 值增大，而 $A_{\parallel}$ 和 A_{iso} 值减小^[33]。从表 2-10 中可以看到，两个 [14]N₄ 配合物 2 和 3 的光谱参数基本相同，但 [15]N₄ 配合物 1 的 $g_{\parallel}$ 明显较大， $A_{\parallel}$ 和 A_{iso} 值明显较小，这表明不论在固态还是在溶液中，1 中 CuN₄ 构型均有较大的四面体畸变，这与单晶 X 射线分析是一致的。

对于配合物 1~3，如近似认为铜离子处于 D_{4h} 场中，根据电子光谱和 ESR 数据，参考文献处理方法^[34]，可以评估出一些表征配位键共价性的键参数。所用的近似公式有

$$\alpha^2 = A_{\parallel}/P + (g_{\parallel} - 2) + 3(g_{\perp} - 2)/7 + 0.04 \quad (2.1)$$

$$g_{\parallel} = g_e - 8K_{\parallel}^2\lambda_0 / \Delta E(B_{1g} \rightarrow B_{2g}), \quad K_{\parallel} = \alpha\beta \quad (2.2)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2K_{\perp}^2\lambda_0 / \Delta E(B_{1g} \rightarrow E_g), \quad K_{\perp} = \alpha\beta_1 \quad (2.3)$$

式中 $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ ，为自由 Cu(II) 离子的偶极作用项， $\lambda_0 = -828 \text{ cm}^{-1}$ 为自由 Cu(II) 离子的旋轨偶合常数，参数 α 为单占的 σ 型 b_{1g} 分子轨道中金属 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的系数，它标记铜离子与配体之间 σ 键的共价性， $\alpha^2 = 1$ 时，为纯离子键，若忽略重叠积分，则当 $\alpha^2 = 0.5$ 时，为纯共价键。 $K_{\parallel}$ 和 $K_{\perp}$ 为轨道约化参数， β 和 β_1 分别为 π 型分子轨道 e_g 和 b_{2g} 中金属轨道的系数，分别标记平面外和平面内 π 配位共价键（反馈 π 键）的强弱。在配合物 1 ~ 3 的电子光谱中仅观察到一个 d-d 跃迁谱带，实际上是三个频率相近的跃迁的叠加^[27]，可近似认为 $\Delta E(B_{1g} \rightarrow B_{2g}) = \Delta E(B_{1g} \rightarrow E_g) = \Delta E$ ，据估计，20% 的跃迁能误差只导致 5% 左右的 β 和 β_1 误差。

为了评估不同配体导致的电子离域效应，将偶极作用项 P 作为变量处理，可由(2-4)式求出^[35]。反过来，将 P 视为常量，取自由离子的值 0.036 cm^{-1} ，可以用(2-5)式计算金属离子上的自旋密度 ρ_M 。另外，将平面内分子轨道系数 β_1 设为 1，并取 $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ ，可以利用(2-6)式计算 Fermi 接触项 κ ，一般应等于 0.3

左右^[34]。

$$P = - (A_{||} - A_{\perp}) [(g_{||} - 2) - 5(g_{\perp} - 2)/14 - 6/7]^{-1} \quad (2.4)$$

$$\rho_M = 0.03 + 7/6[(A_{||} - A_{\perp})/P + (g_{||} - 2) - 5(g_{\perp} - 2)/14] \quad (2.5)$$

$$\kappa = -A_{iso}/(P\beta_1^2) + (g_{av} - 2)/\beta_1^2 \quad (2.6)$$

将表 2-9 和表 2-10 中的溶液光谱数据代入(2-4)-(2-6)式, 得到的参数列于表 2-11。三个配合物的 α^2 为 0.7 左右, 小于文献中报道的大多数 CuN_4 (不含去质子化的酰胺配体) 及 CuN_2O_2 体系的 α^2 值^[34,35], 说明 Cu^{II} 离子与配体之间有更大的共价键成分, 这与去质子化的酰胺很强的电子给予能力有关。 β_1^2 和 β^2 均明显偏离 1, 说明形成了较强的 π 键。配合物的 ρ_M 值较小, P 值在 0.02 cm^{-1} 左右, 大大小于自由离子的 P 值, 也小于文献中 CuN_2O_2 体系的 P 值范围($0.022 \sim 0.029 \text{ cm}^{-1}$)^[34], 说明自旋密度离域程度较大, 这也是由于金属与配体之间成键的共价性较强。 κ 值约为 0.3, 与文献值相符^[34]。

Table 2-11. Calculated bonding and other parameters for complexes 1 ~ 3

Complex	$\Delta E (\text{cm}^{-1})$	α^2	β^2	β_1^2	$P (\text{cm}^{-1})$	ρ_M	κ
1	15700	0.68	0.50	0.61	0.018	0.60	0.31
2	18400	0.71	0.58	0.61	0.020	0.65	0.32
3	18500	0.73	0.55	0.59	0.021	0.67	0.31

4 配合物的电化学性质

在-1.5 ~ 1.5 V 范围内测定了配合物 1 ~ 3 在乙腈溶液中的循环伏安性质[以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极]。由于三个化合物的循环伏安曲线非常相似, 因此图 2-10 只给出化合物 1 的曲线。有关参数列于表 2-12。

三个配合物在所测电位范围内均呈现两个准可逆和氧化还原过程, 分别处于负电位和正电位区域。我们认为这些过程是由金属离子而不是配体产生的, 原因有两点:

(1) 尽管没有得到“自由”的大环配体 $\text{H}_2\text{L}'$, 但 $\text{H}_2\text{L}'$ 的前驱体 $\text{N,N}'$ -二(2-乙氧基乙二酰基苯基)草酰胺和有关的水杨酰席夫碱 (如 salen) 在同一实验范围内没有检测到氧化还原信号; (2) 如果配合物的氧化还原过程是由配体产生的, 那么三个配合物的氧化还原电位应该没有明显区别, 因为三个配体可能的氧化还原活性基团 (草

酰胺, 甲亚胺基) 及其环境几乎完全相同。而事实上, 从表 2-12 中可以看到, 配合物 **1** 的形式电位明显不同于 **2** 和 **3**。因此, 根据 Cu(II) 离子的性质, 我们认为负电位的一对氧化还原峰对应于 Cu(II/I) 电对 ($E_{1/2} = -1.02 \sim -1.13 \text{ V vs. SCE}$)。而正电位的一对氧化还原峰 ($E_{1/2} = 0.976 \sim 1.036 \text{ V vs. SCE}$) 可归因于 Cu(II/III) 电对。两个电对同时呈现出准可逆的氧化还原峰, 表明同时含有去质子化酰胺基团和亚胺基团的大环配体能同时稳定 Cu(I) 和 Cu(III) 两种氧化态。

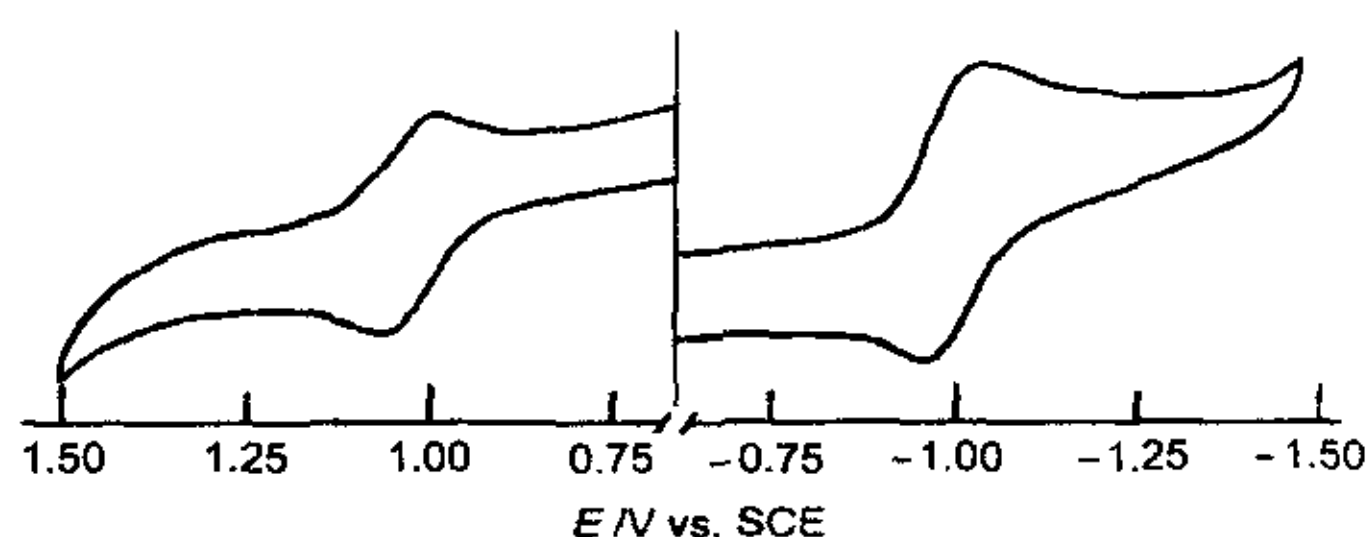


Fig. 2-10. Cyclic voltammogram for complex **1** in acetonitrile at 100 mV s^{-1} .

Table 2-12. Electrochemical data for complexes **1** ~ **3**

Complex	Cu(II/I)			Cu(II/III) ^c		
	$E_{1/2}/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	i_{pa}/i_{pc}	$E_{1/2}/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	i_{pa}/i_{pc}
1	-1.015	102	0.78	1.036	98	1.62
2	-1.130	117	0.62	0.976	92	1.44
3	-1.125	92	0.83	0.986	85	1.47

Scan rate = 100 mV s^{-1} . $E_{1/2}$ values (vs. SCE) were taken as the averages of the anodic peak potentials (E_{pa}) and the cathodic (E_{pc}) peak potentials, $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$.

从表 2-12 可以看到, 化合物 **2** 和 **3** 的氧化还原电位基本相同, 但配合物 **1** 的 Cu(II/I) 和 Cu(II/III) 电位均明显高于 **2** 和 **3** 的相应电位。根据大环配体中的配位空腔与不同氧化态金属离子之间在几何构型和大小等方面的匹配程度, 可以比较圆满地说明上述差别。从 Cu(II) (d^9) 还原到 Cu(I) (d^{10}), 将导致金属离子半径增大, 而且要求配位构型从平面四边形向四面体转换。根据晶体结构测定结果, 配合物 **1** 中 15 员大环的配位空腔较大, 而且有明显的四面体变形, 因此更利于形成稳定的 Cu(I) 氧化态, 所以化合物 **1** 的 Cu(II/I) 电位较高。另一方面, 从 Cu(II) 氧化到 Cu(III), 离子半径将明显变小, 而且 Cu(III) (d^8) 倾向于采取平面四边形配位构型, 与 **1** 中 15 员大环的配位

空腔相比, **2** 和 **3** 中 14 员大环的配位空腔较小, 而且更具有较好的平面性, 因此后者更适合 Cu(III), 所以 **2** 和 **3** 的 Cu(II/III) 电位较低。

综上所述, 同时含有亚胺基和酰胺基两种基团的大环配体既能稳定 Cu(I) 氧化态, 也能稳定 Cu(III) 氧化态, 而且配合物的氧化还原性质与光谱性质以及配位结构之间有良好的相关性。由于大环的配位空腔大小和构型不同, 与化合物 **2** 和 **3** 相比, 化合物 **1** 的 d-d 跃迁有明显的红移, ESR 谱中的 $g_{\parallel}$ 较大, $A_{\parallel}$ 和 A_{iso} 较小, Cu(II/I) 电位和 Cu(II/III) 电位较高。

第二节 大环草酰胺的过渡金属-铜(II)四核配合物

本节用前节所得到的三个单核 Cu(II) 配合物 **1** ~ **3** 为前驱体 (即作为配合物配体) 合成了 18 个 $[Cu_3M]$ 型 ($M = Mn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Cr^{III}$) 异四核过渡金属配合物, 并进行了光谱、变温磁性等方面的表征, 其中 $[Cu_3Cr]$ 配合物中存在铁磁相互作用, 因而具有高自旋基态。我们总结了不同金属对配合物分子磁性的影响, 并从电子结构上加以说明, 为分子磁工程的实施提供一些有益的信息。

Fe(III) 离子与 Mn(II) 有相同自旋 ($S = 5/2$), 草酰胺桥联的 Cu(II)Mn(II) 配合物已被广泛研究^[1], 但含同类桥基的 Cu(II)Fe(III) 配合物尚未见公开报道。这可能是由于 Fe(III) 极强的水解性使这类配合物的合成很困难: 以往所用的草酰胺-铜(II) 单核前驱体溶于水, 不溶于有机溶剂, 因此多核配合物的合成只能在水溶液中进行, 在这种条件下 Fe(III) 极易水解。而上节描述的几个大环草酰胺-铜(II) 单核配合物不溶于水, 而溶于乙醇、乙腈等有机溶剂。这一特点使我们可以非水溶剂中制备多核配合物, 从而避开 Fe(III) 的水解问题。制备具有相同自旋拓扑结构的 Cu(II)Mn(II) 和 Cu(II)Fe(III) 配合物并研究其分子磁性, 可以进一步揭示影响磁相互作用的因素。

1 配合物的合成

$[(CuL^i)_3M](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ [$i = 1, 2, 3, M = Fe(III), Cr(III)$], $(CuL^i)_3M](ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ [$i = 1, 2; M = Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II)$]: 搅拌下向 $[CuL^i]$ (0.3 mmol) 在乙醇中的悬浊液 (20ml) 中加入一种过渡金属高氯酸盐 (0.1 mmol) 的乙醇溶液, 在 80°C 左右回流 3~4h, 冷却过滤, 将得到的粉末用乙醇或乙醇-乙腈混合溶剂重结晶, 即

得纯品。对于 $M = \text{Fe(II)}$ 的情况, 在反应混合溶剂中事先加入少量抗坏血酸以防止氧化。在整个反应过程和重结晶过程中用氮气氛保护。

$[(\text{CuL}^3)_3\text{M}](\text{ClO}_4)_2$ [$M = \text{Ni(II)}$ 、 Co(II) 、 Fe(II) 、 Mn(II)]: 合成方法与上述方法类似, 但反应混合液冷却后并无固体产物, 需向该溶液中加入等体积的乙醚使沉淀析出。

2 配合物的表征

2.1 一般表征

所有配合物的元素分析数据和电导率列于表 2-13。元素分析实验结果与表中组成一致, 电导率测定表明配合物为 1:2(M 为二价离子)或 1:3(M 为三价离子)型电解质。

Table 2-13. Analytical data and general properties of complexes 5 ~ 22

No.	Complex	Colour	Yield (%)	Found (Calcd.)		%	Λ^a ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
				C	H	N	
5	$[(\text{CuL}^1)_3\text{Mn}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Mn}$)	green	76	47.67 (48.07)	3.78 (3.87)	8.96 (8.97)	135
6	$[(\text{CuL}^2)_3\text{Mn}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Mn}$)	yellow brown	79	47.31 (47.26)	3.69 (3.64)	9.64 (9.19)	145
7	$[(\text{CuL}^3)_3\text{Mn}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Mn}$)	brown	65	47.72 (48.07)	3.53 (3.87)	8.67 (8.97)	128
8	$[(\text{CuL}^1)_3\text{Ni}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Ni}$)	green	80	47.52 (47.98)	3.67 (3.86)	8.66 (8.95)	133
9	$[(\text{CuL}^2)_3\text{Ni}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Ni}$)	brown	82	46.92 (47.11)	3.55 (3.62)	8.91 (9.16)	138
10	$[(\text{CuL}^3)_3\text{Ni}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Ni}$)	red brown	68	47.87 (47.98)	3.56 (3.86)	9.21 (8.95)	140
11	$[(\text{CuL}^1)_3\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Co}$)	green	83	47.57 (47.97)	3.94 (3.86)	8.92 (8.95)	141
12	$[(\text{CuL}^2)_3\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Co}$)	brownish yellow	85	46.66 (47.16)	3.44 (3.63)	9.01 (9.17)	130
13	$[(\text{CuL}^3)_3\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Co}$)	brown	78	47.77 (47.97)	3.78 (3.86)	9.13 (8.95)	137
14	$[(\text{CuL}^1)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_{33}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{Fe}$)	dark red brown	85	44.60 (44.41)	3.62 (3.88)	8.28 (8.29)	243
15	$[(\text{CuL}^2)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Fe}$)	dark red	84	43.14 (43.54)	3.26 (3.65)	8.19 (8.46)	232
16	$[(\text{CuL}^3)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Fe}$)	dark red	76	44.29 (44.41)	3.60 (3.88)	7.87 (8.29)	251

Table 2-13. Analytical data and general properties of complexes 5 ~ 22 (continued)

17	$[(\text{CuL}^1)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_{33}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{Cr}$)	green	91	44.56 (44.50)	3.94 (3.88)	8.15 (8.30)	233
18	$[(\text{CuL}^2)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{33}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{Cr}$)	brownish yellow	86	43.73 (43.62)	3.53 (3.66)	8.33 (8.48)	226
19	$[(\text{CuL}^3)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_{33}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{Cr}$)	brownish yellow	82	44.34 (44.50)	3.81 (3.88)	8.08 (8.30)	218
20	$[(\text{CuL}^1)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Fe}$)	green	85	47.61 (48.05)	4.13 (3.86)	8.71 (8.95)	162
21	$[(\text{CuL}^2)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Fe}$)	greenish yellow	82	46.84 (47.18)	3.28 (3.63)	8.86 (9.17)	180
22	$[(\text{CuL}^3)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{Fe}$)	greenish brown	71	47.90 (48.05)	4.21 (3.86)	8.83 (8.95)	154

* in $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DMF solutions

2.2 红外光谱

所有四核配合物的红外光谱与相应单核前驱体相比有明显变化。有关特征吸收峰在表 2-14 中列出。参照单核前驱体红外光谱(表 2-8), 可以看到, 在双键振动吸收区域内, 四核配合物的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (羧羰基)和 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收峰的频率与前驱体中相应的振动吸收频率基本相同, 但对应于 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的振动吸收明显地向低波数方向位移, 这表明单核前驱体通过草酰胺基团的羰基氧原子向金属离子配位。所有四核配合物在 $1080\text{—}1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内均有一个很强的宽带吸收, 为高氯酸根离子的特征吸收。部分配合物在 3400 cm^{-1} 附近中等强度的吸收为水分子的特征吸收。

2.3 电子光谱

所有四核配合物的固体反射电子光谱均呈现出很强的配体吸收或电荷转移吸收(表 2-14)。参考单核前驱体的光谱, $[(\text{CuL}^1)_3\text{M}]^{n+}$ 在 $620\text{—}640 \text{ nm}$ 处以及 $[(\text{CuL}^2)_3\text{M}]^{n+}$ 和 $[(\text{CuL}^3)_3\text{M}]^{n+}$ 在 $510\text{—}540 \text{ nm}$ 处的肩峰, 可归属为平面四配位环境中 Cu(II) 离子 $d\text{—}d$ 跃迁。 Mn(II) 和 Fe(III) 离子为高自旋 d^5 组态, 其 $d\text{—}d$ 跃迁为自旋禁阻。在 $[\text{Cu}_3\text{Co}]$ 和 $[\text{Cu}_3\text{Fe(II)}]$ 配合物中也没有观察到 Co(II) 或 Fe(II) 离子的 $d\text{—}d$ 跃迁, 这是由于八面体环境下 $d\text{—}d$ 跃迁一般较弱, 被较强的 Cu(II) 离子 $d\text{—}d$ 谱带或更强的配体吸收和电荷转移吸收所掩盖。在 $[(\text{CuL}^2)_3\text{Ni}](\text{ClO}_4)_2 \cdot (8)$ 和 $[(\text{CuL}^3)_3\text{Ni}](\text{ClO}_4)_2 \cdot (9)$ 的电子光谱中, 750 nm 附近观察到一个很弱的肩峰吸收, 可归属为八面体环境中 Ni(II) 离子的 ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ 跃迁。在 $[(\text{CuL}^2)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17) 和 $[(\text{CuL}^3)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (18) 的电子光谱中,

715 nm 附近也观察到一个很弱的肩峰吸收, 可归属为八面体环境中 Cr(III)离子的 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 跃迁。而在 $[(CuL^1)_3Ni](ClO_4)_2$ (7) 和 $[(CuL^1)_3Cr](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (16) 中, 由于 Cu(II) 的 d-d 谱带向长波方向位移, Ni(II) 和 Cr(III) 的上述跃迁被掩盖。Ni(II) 或 Cr(III) 离子的其它两个 d-d 跃迁或者处于被掩盖, 或者处于近红外区而没有观察到。

Table 2-14. Important IR and electronic absorption spectral data for complexes 5 ~ 22

Complex	Metal	IR bands (cm ⁻¹)				λ_{max} (nm)
		$\nu(C=O)^a$	$\nu(C=O)^b$	$\nu(C=N)$	$\nu(ClO_4)$	
5	Cu ₃ Mn	1735s	1580s	1630s	1100s	627, 413
6	Cu ₃ Mn	1730s	1570s	1615s	1080s	530sh, 418
7	Cu ₃ Mn	1735s	1580s	1625s	1090s	520sh, 421
8	Cu ₃ Ni	1735s	1585s	1630s	1100s	629, 492sh, 410
9	Cu ₃ Ni	1730s	1570s	1620s	1080s	749sh, 536sh, 420
10	Cu ₃ Ni	1730s	1575s	1620s	1080s	750sh, 538sh, 420
11	Cu ₃ Co	1735s	1580s	1630s	1100s	630br, 495sh, 411
12	Cu ₃ Co	1730s	1572s	1622s	1085s	538sh, 415
13	Cu ₃ Co	1730s	1575s	1620s	1090s	535sh, 406
14	Cu ₃ Fe(III)	1730s	1575s	1625s	1100s	625br, 500sh, 415s
15	Cu ₃ Fe(III)	1730s	1572s	1625s	1090s	530sh, 420s
16	Cu ₃ Fe(III)	1735s	1578s	1625s	1090s	532sh, 410s
17	Cu ₃ Cr(III)	1735s	1600s	1630s	1100s	629, 405s
18	Cu ₃ Cr(III)	1728s	1588s	1620s	1090s	715, 535sh, 410
19	Cu ₃ Cr(III)	1730s	1595s	1620s	1080s	714, 530sh, 405
20	Cu ₃ Fe(II)	1730s	1575s	1627s	1085s	630, 494sh, 415
21	Cu ₃ Fe(II)	1730s	1570s	1620s	1090s	663sh, 542sh, 456, 420
22	Cu ₃ Fe(II)	1735s	1575s	1624s	1090s	660sh, 536sh, 412

^a Ester carbonyl. ^b Oxamido carbonyl.

据我们所知, 文献中关于 $[M_3M']$ 型草酰胺桥联四核配合物的报道并不多, 而且至今没有得到单晶结构。在我们的实验中, 尽管做了种种尝试, 也没有得到适于 X 射线分析的单晶样品。根据组成分析、光谱表征以及下文的磁性研究, 并参考类似化合物—二硫代草酸根桥联的 $[Ni_3Cr]$ 配合物的结构^[36], 我们认为这些化合物具有如图 2-11 所示的结构, 其中 Cu(II) 处于近似平面的配位环境, M(II) 或 M(III) 处于近似

八面体配位环境, 整个配离子 $[(\text{CuL}^1)_3\text{M}]$ 的理想对称性为 D_3 。

2.4 ESR 谱

在 110K 下测定了部分四核配合物的 ESR 谱。配合物 $[(\text{CuL}^1)_3\text{M}](\text{ClO}_4)_2$ 的 ESR 谱在 $g = 2.03$ 处呈现一个很宽的准各向同性信号, 表明 Cu(II) 和 Mn(II) 离子间存在磁相互作用。在测定温度下, 可能多个低能位偶合态均有布居, 从而导致一个宽带吸收。

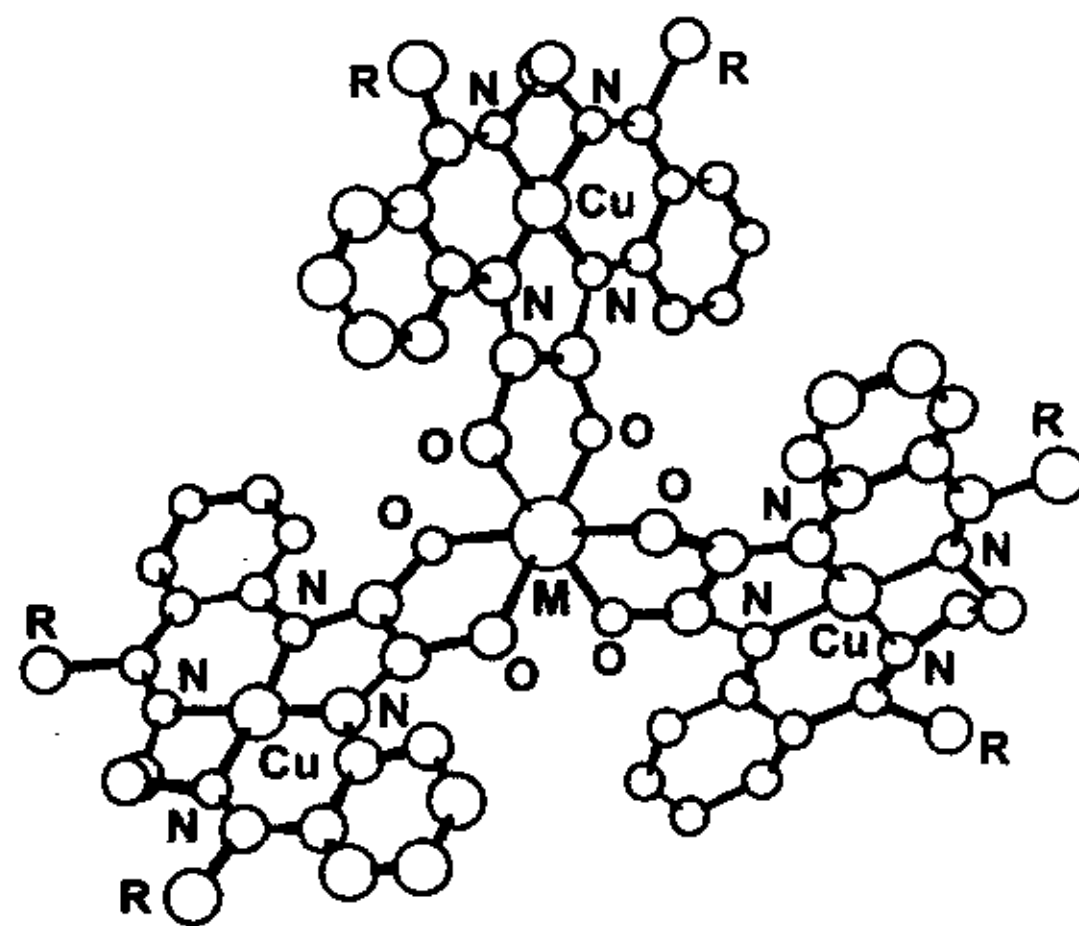


Fig. 2-11. Proposed structure for the tetranuclear complex cations

3 磁性研究

3.1 $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}]$ 体系

在 2 ~ 300 K 范围测定了 $[(\text{CuL}^2)_3\text{Mn}](\text{ClO}_4)_2$ (6) 的变温磁化率 (图 2-12)。该化合物的室温磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 6.22\text{BM}$, 低于无偶合 $[\text{Cu}_3\text{Mn}]$ 体系的仅自旋值 6.63BM, 而且随着温度降低, μ_{eff} 值逐渐减小。上述特点表明在铜离子和锰离子之间存在反铁磁相互作用。在 20 ~ 8 K 温度范围内, $\mu_{\text{eff}}-T$ 图呈现出一个平台, $\mu_{\text{eff}} = 2.7 \sim 2.8 \text{ B.M.}$, 对应于三重基态 ($S_g = S_{\text{Mn}} - 3S_{\text{Cu}} = 1$) 的仅自旋磁矩 (2.83 BM)。温度继续降低时, μ_{eff} 值又急剧下降。这种现象可能是由于在很低温度下, 分子间相互作用开始发挥作用。

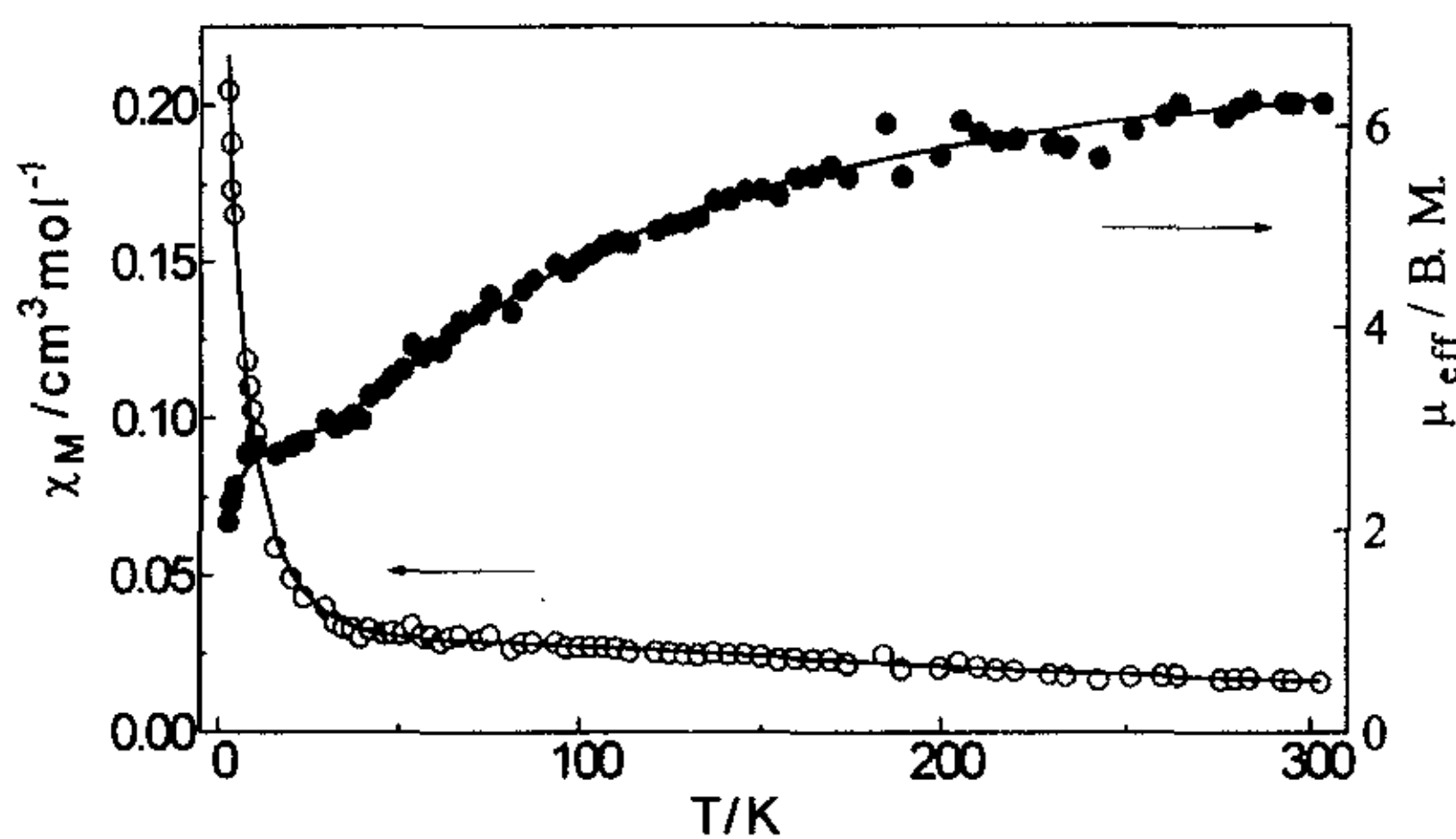


Fig. 2-12. Temperature dependence of magnetic susceptibility for complex 6

根据各向同性的 Heisenberg 自旋哈密顿量 $\hat{H} = -2J\hat{S}_{Mn}(\hat{S}_{Cu1} + \hat{S}_{Cu2} + \hat{S}_{Cu3})$, 可以导出 $[\text{Cu}_3\text{Mn}]$ 体系 ($S_{Cu} = 1/2$, $S_{Mn} = 5/2$) 的摩尔磁化率表达式:

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/kT) (A/B) + N\alpha \quad (2-7)$$

$$A = 2 + 10\exp(4J/kT) + 20\exp(7J/kT) + 28\exp(10J/kT) + 56\exp(13J/kT) + 60\exp(18J/kT)$$

$$B = 3 + 5\exp(4J/kT) + 10\exp(7J/kT) + 7\exp(10J/kT) + 14\exp(13J/kT) + 9\exp(18J/kT)$$

其中 J 为 Cu(II) 和 Mn(II) 离子间的交换积分, $N\alpha$ 为与温度无关的顺磁项 (固定为 $450 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), 其他符号有通常含义。用上述表达式可以很好地拟合 8 K 以上的实验数据, 但在 8 K 以下的拟合结果很差。为了在整个温度范围内进行最佳拟合, 我们考虑了分子间相互作用, 在上述公式基础上进行分子场近似校正^[37], 即:

$$\chi'_M = \chi_M / [1 - 2zJ'\chi_M / Ng^2\beta^2] \quad (2-8)$$

式中 $2J'$ 表示分子间交换积分。使用公式 (2-7) 和 (2-8) 在 2 ~ 300 K 范围内进行拟合, 得到较好的结果, 如图 2-12 所示。有关参数为 $J = -19.8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.15$, $zJ' = -1.41 \text{ cm}^{-1}$, 偏差因子 $F = \sum (\chi_{\text{obsd}} - \chi'_{\text{calcld}})^2 / \sum \chi_{\text{obsd}} = 1.9 \times 10^{-4}$, 这些参数表明分子内和分子间均存在反铁磁相互作用。

3.2 $[\text{Cu}_3\text{Fe}]$ 体系

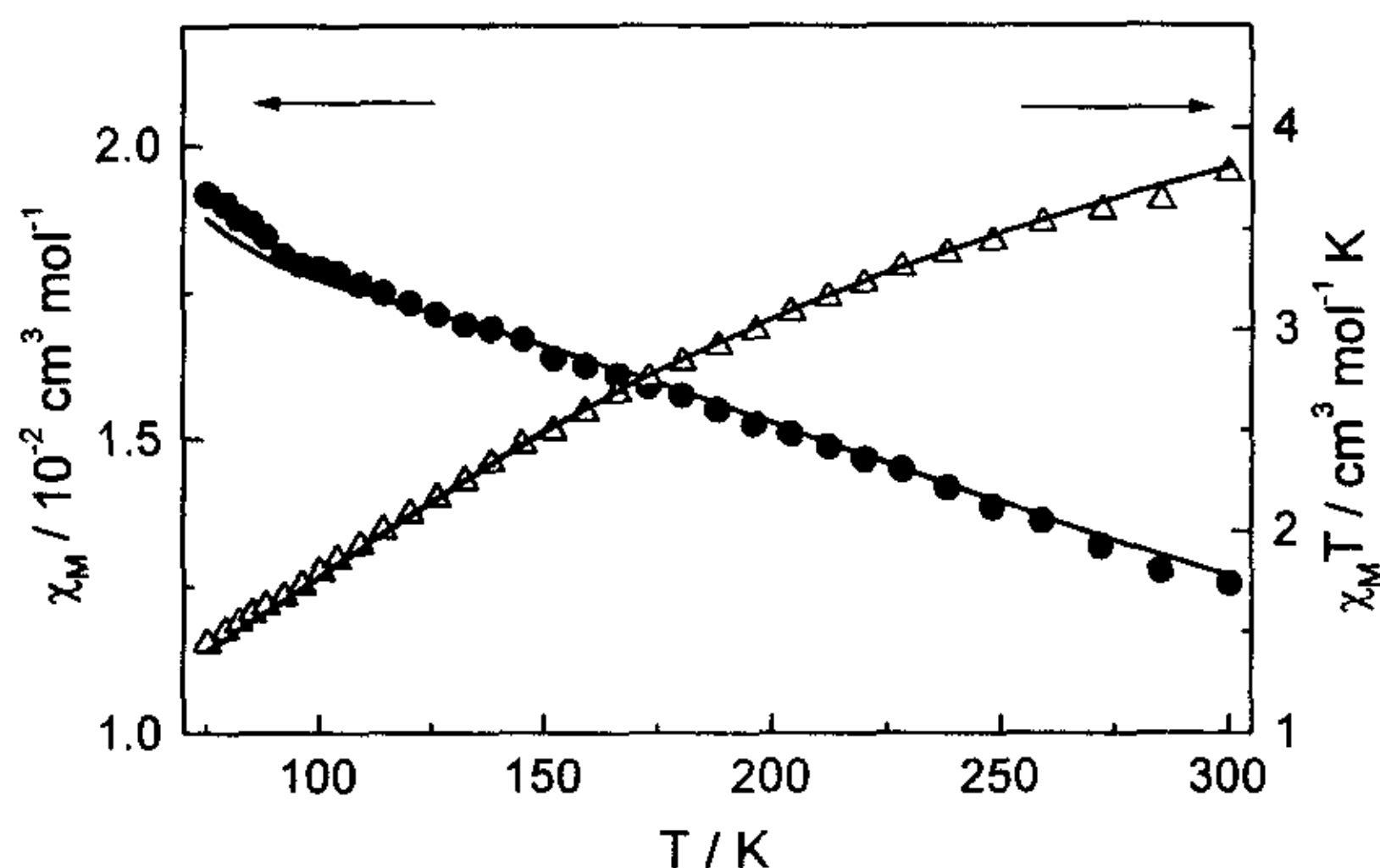


Fig. 2-13. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for complex 14

在 77 ~ 300 K 温度范围内测定了化合物 $[(\text{CuL}^1)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (14) 和 $[(\text{CuL}^2)_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15) 的变温磁化率, 图 2-13 给出配合物 14 的 χ_M - T 和 $\chi_M T$ - T

曲线, 室温时摩尔磁化率 χ_M 和温度 T 的乘积 $\chi_M T$ 值为 $3.8 \sim 3.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 低于无偶合 $[\text{Cu}_3\text{Fe}]$ 体系的仅自旋值 $4.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 随着温度降低, 该乘积单调下降, 这些特征表明 $\text{Cu(II)}-\text{Fe(III)}$ 间存在反铁磁偶合。 $[\text{Cu}_3\text{Fe}]$ 与 $[\text{Cu}_3\text{Mn}]$ 有相同的自旋结构, 使用公式 (2-7), 可以很好地模拟实验数据。拟合时 $N\alpha$ 固定为 $400 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 得到的参数为: 化合物 14, $J = -28.7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.02$, $R = 1.74 \times 10^{-4}$; 化合物 15, $J = -30.8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$, $R = 2.04 \times 10^{-4}$, 其中偏差因子 R 的定义式为 $R = \sum (\chi_{\text{obsd}} - \chi_{\text{caclcd}})^2 / \sum \chi_{\text{obsd}}^2$ 。因测量温度较高, 上述处理中没有考虑分子间相互作用。 J 为负值支持前述的反铁磁相互作用。

3.3 $[\text{Cu}_3\text{Co}]$ 体系

在 $77 \sim 300 \text{ K}$ 范围内测定了 $[(\text{CuL}^1)_3\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$ (11) 和 $[(\text{CuL}^2)_3\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$ (12) 的变温磁化率, 11 的磁化率随温度的变化如图 2-14 所示。 $\chi_M T$ 乘积的室温值约为 $3.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 随着温度降低, 该乘积逐渐下降, 表明 Cu(II) 和 Co(II) 之间通过草酰胺桥基传递反铁磁相互作用。

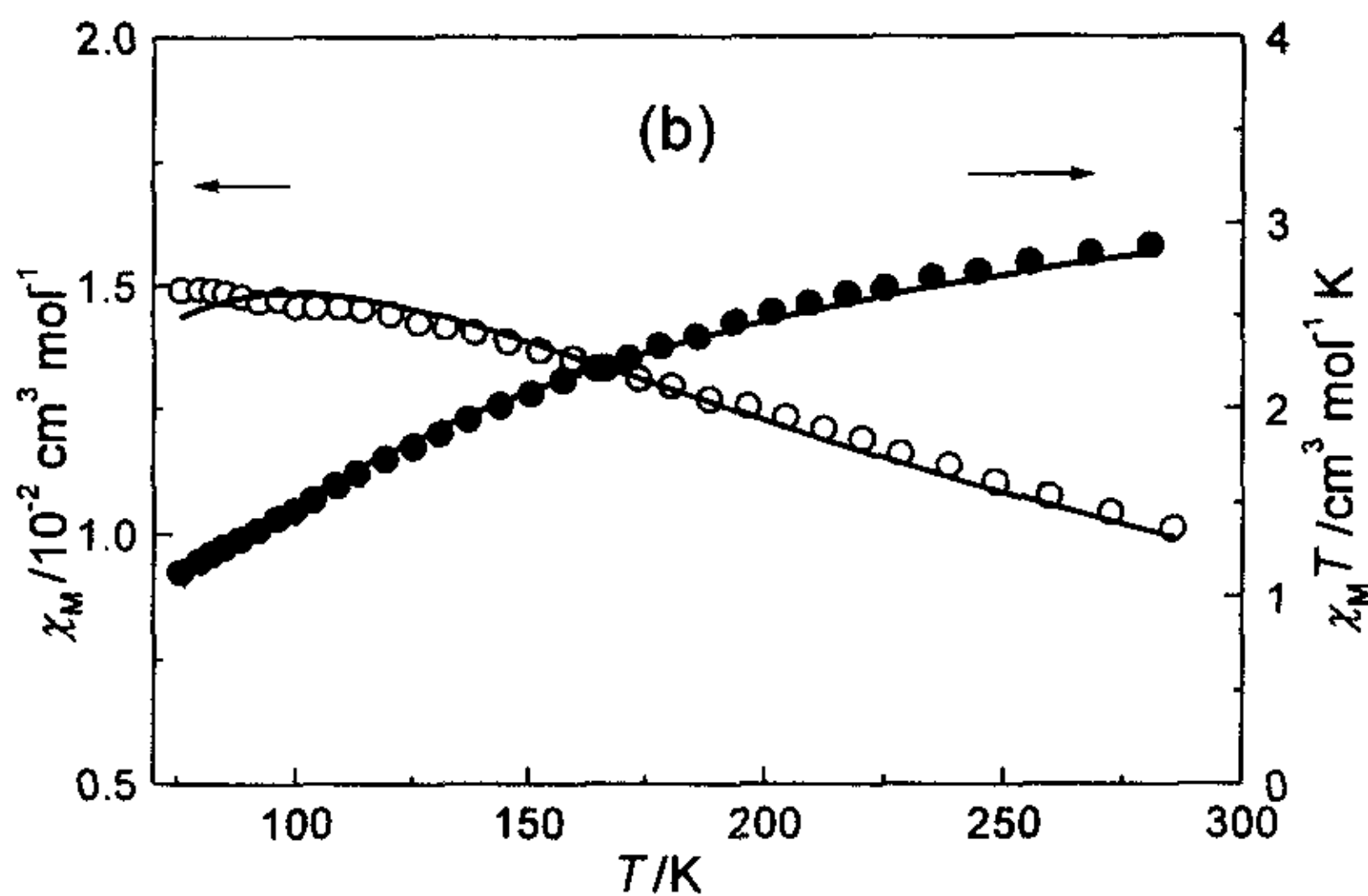


Fig. 2-14. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for complex 11

含八面体高自旋 Co(II) 离子的多核体系的磁性分析比较复杂。这是由于轨道简并的 ${}^4\text{T}_{1g}$ 基态具有未淬灭的轨道角动量, 轨道角动量不仅对磁矩有不可忽略的贡献, 而且会导致磁化率和磁相互作用的各向异性, 因此一般情况下(尤其是低温下)不能用各向同性的 Heisenberg 磁交换模型处理。但是, 研究表明许多 Co(II) 配合物在 77 K

以上表现出 3/2 自旋的磁行为^[38], 而且 Co(II)离子的实际配位环境往往偏离理论正八面体, 从而部分解除轨道简并性。因此[Cu₃Co]体系在 77 K 以上的磁行为可以近似地用 Heisenberg 模型诠释。根据自旋哈密顿量 $\hat{H} = -2J(\hat{S}_{Co}\hat{S}_{Cu1} + \hat{S}_{Co}\hat{S}_{Cu2} + \hat{S}_{Co}\hat{S}_{Cu3})$, [Cu₃Co]体系的摩尔磁化率可表示为。

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/kT) (A/B) + N\alpha \quad (2-9)$$

$$A = g_1^2[2 + 10\exp(4J/kT) + 28\exp(10J/kT)] + 4g_2^2\exp(8J/kT) + 20g_3\exp(7J/kT)$$

$$B = 3 + \exp(-2J/kT) + 5\exp(4J/kT) + 7\exp(8J/kT) + 6\exp(3J/kT) + 20\exp(7J/kT)$$

其中 $g_1 = (g_{Co} + g_{Cu})/2$, $g_2 = (5g_{Co} - g_{Cu})/4$, $g_3 = (3g_{Co} + g_{Cu})/4$., 将 $N\alpha$ 固定为 $300 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 用上述表达式对化合物 11 的实验数据进行拟合, 得到有关参数为 $J = -28.3 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Co} = 2.30$, $g_{Cu} = 2.05$, $F = 4.51 \times 10^{-6}$, 对于化合物 12 进行拟合的结果为 $J = -27.5 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Co} = 2.34$, $g_{Cu} = 2.03$, $F = 2.76 \times 10^{-6}$ 。 g_{Co} 值远大于 g_e , 表明存在轨道角动量的一级贡献。

3.4 [Cu₃Ni] 体系

在 2 ~ 300 K 范围内测定了化合物[(CuL²)₃Ni](ClO₄)₂ (9)的变温磁化率, 图 2-15 示出其 χ_M -T 和 $\chi_M T$ -T 曲线。化合物的变温磁行为与相应的[Cu₃Mn]配合物类似。室温时 $\chi_M T$ 实验值($1.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$)低于无偶合[Cu₃Ni]体系的仅自旋值($2.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), 随温度的降低, $\chi_M T$ 值逐渐减小, 在 30 ~ 6.2 K 范围内呈现为一个近似的平台区, $\chi_M T = 0.40 \sim 0.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 该值对应于自旋双重态的理论值。在 6.2 K 以下继续冷却时, $\chi_M T$ 值迅速下降。

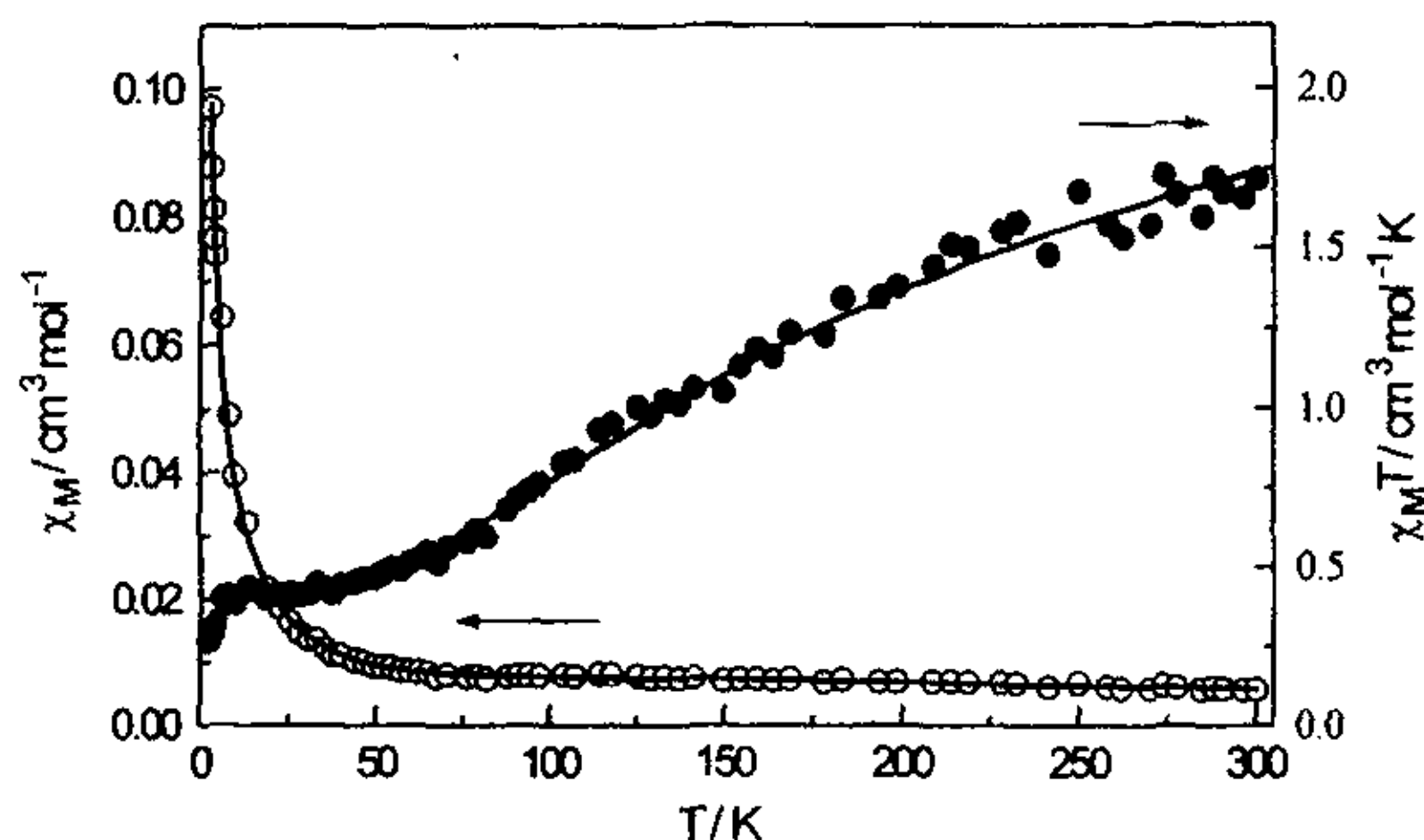


Fig. 2-15. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for [(CuL²)₃Ni](ClO₄)₂ (9)

根据 Heisenberg 自旋哈密顿量 $\hat{H} = -2J\hat{S}_{Ni}(\hat{S}_{Cu1} + \hat{S}_{Cu2} + \hat{S}_{Cu3})$, $[\text{Cu}_3\text{Ni}]$ 体系($S_{\text{Cu}} = 1/2, S_{\text{Ni}} = 1$)的摩尔磁化率为

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/kT) (A/B) + N\alpha \quad (2-10)$$

$$A = 1/2 + 6\exp(3J/kT) + 10\exp(6J/kT) + (35/2)\exp(8J/kT)$$

$$B = 2 + 8\exp(3J/kT) + 8\exp(6J/kT) + 6\exp(8J/kT)。$$

与 $[\text{Cu}_3\text{Mn}]$ 体系类似, 为了模拟 6.2 K 以下的低温磁行为, 我们在上式基础上采取了分子场近似模型[式(2-8)]。最佳拟合得到的参数为 $J = -53.7 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Co}} = 2.19$, $zJ' = -2.64 \text{ cm}^{-1}$, $F = 1.1 \times 10^{-4}$ 。

上述分析表明在 $[\text{Cu}_3\text{Ni}]$ 体系中, 分子为 Cu(II)-Ni(II)间的磁相互作用及分子间磁相互作用均为反铁磁性。

3.5 $[\text{Cu}_3\text{Cr}]$ 体系

在 2 ~ 300 K 范围内测定了 $[(\text{CuL}^2)_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**)的变温磁化率 (图 2-16)。 $\chi_M T$ 乘积的室温值约为 $3.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 高于无偶合 $[\text{Cu}_3\text{Cr}]$ 体系的仅自旋值($3.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), 随着温度降低, 该乘积逐渐增大, 表明 Cu(II)和 Cr(II)之间通过草酰胺桥基传递铁磁相互作用。 $\chi_M T$ 在约 7 K 时达到最大值 ($5.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), 在 7 K 以下迅速降低。这种低温行为是由于零场分裂效应或分子间的反铁磁相互作用等二级效应。

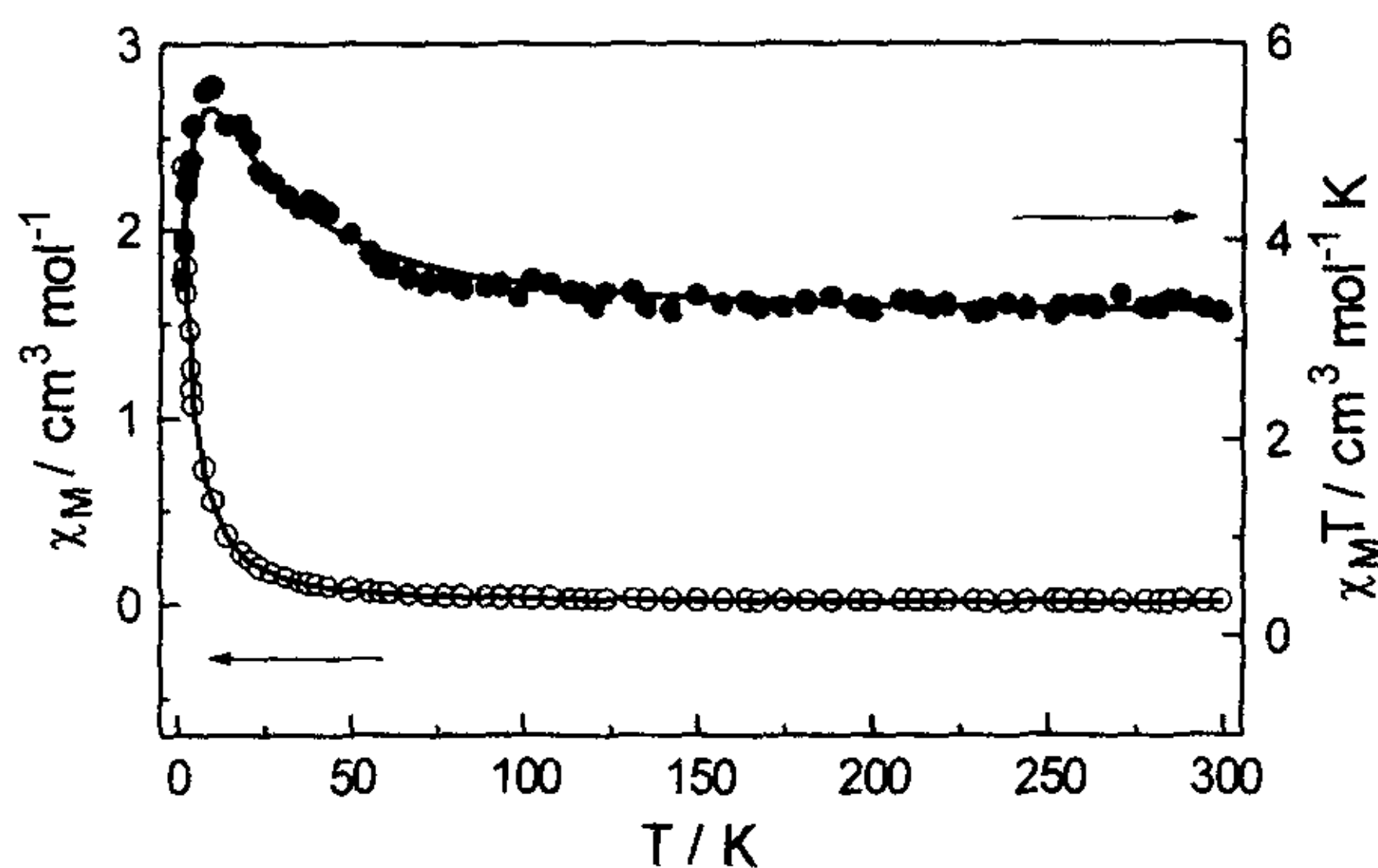


Fig. 2-16. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for complexes **18**

由于 Cr(II) 与 Co(II) 有相同的自旋, $[\text{Cu}_3\text{Cr}]$ 体系的摩尔磁化率也可以用 (2-9) 式表示, 但为了模拟低温磁行为, 在公式中加入参数 θ , 以表征二级效应, 即

$$\chi_M = N\beta^2/[k(T - \theta)] \times (A/B) + N\alpha \quad (2-11)$$

其中 A 和 B 的表达式与 (2-9) 式中相同。将 $N\alpha$ 固定为 $300 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 对化合物 **18** 的实验数据进行拟合, 得到有关参数为 $J = 6.7 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Cr}} = 1.99$, $g_{\text{Cu}} = 2.05$, $\theta = -1.0 \text{ K}$, $R = 7.72 \times 10^{-4}$ 。

在 77 ~ 300 K 范围内测定了 $[(\text{CuL}')_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**17**) 的变温磁化率 (图 2-17)。用公式 (2-9) 进行模拟, 得到的参数为 $J = 6.3 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Cr}} = 1.97$, $g_{\text{Cu}} = 2.04$, $R = 7.72 \times 10^{-4}$ 。

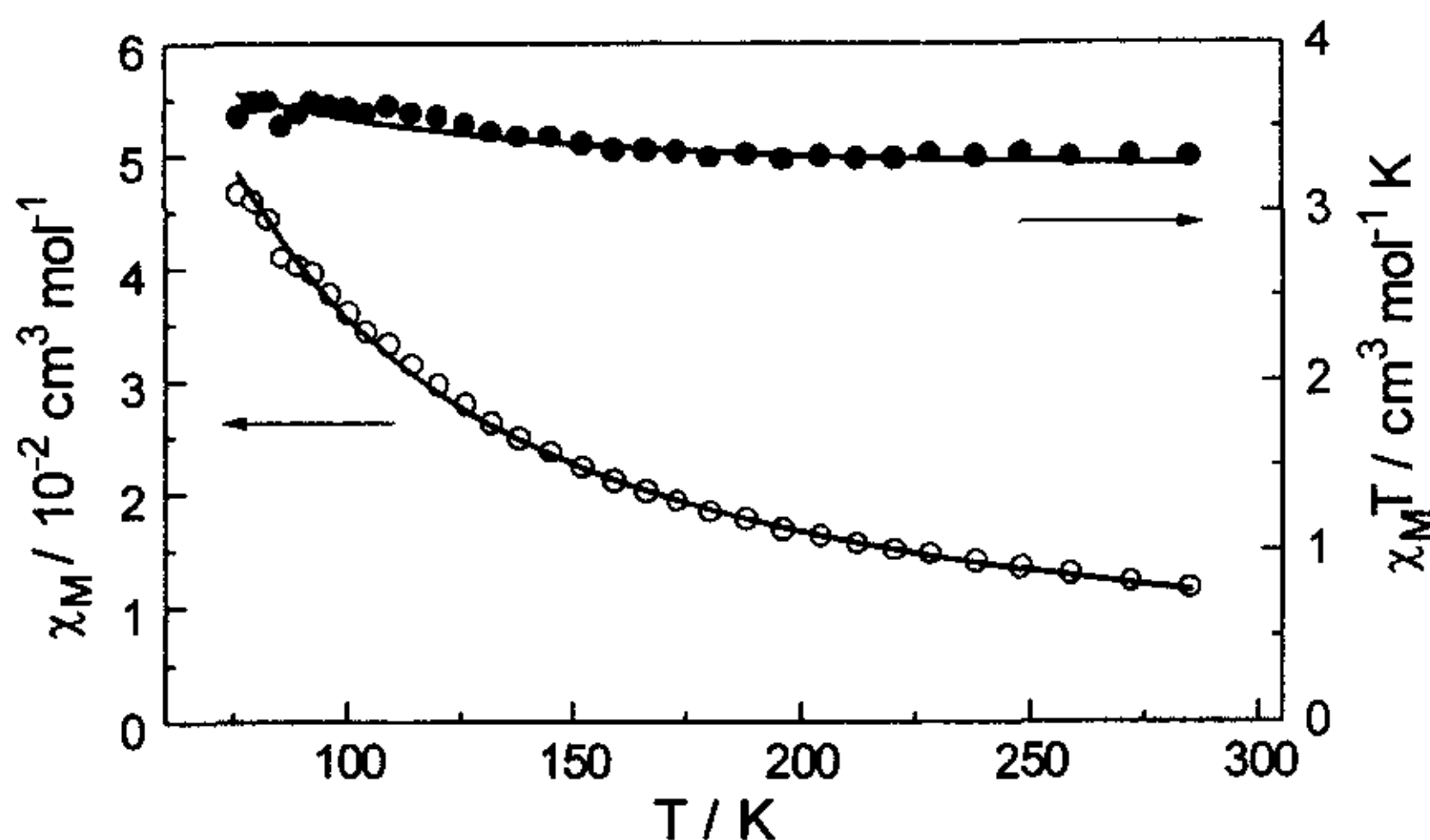


Fig. 2-17. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for complexes **17**

3.6 $[\text{Cu}_3\text{M}]$ 体系中不同金属离子与铜离子之间磁相互作用的比较与分析

根据 Kahn 等人提出的自然磁轨道模型^[39], 对于通过桥基配体连接的两个金属离子, 在没有金属离子相互作用的零级近似下, 每个金属离子周围的 n 个未成对电子的状态可以用 n 个以金属轨道为中心, 部分离域到端基和桥基配体上的局域分子轨道, 即自然磁轨道描述, 金属离子之间的磁相互作用即两个金属离子的各对磁轨道之间的相互作用。两个金属离子 A 和 B (分别有 n_A 和 n_B 个未成对电子) 之间的各向同性磁相互作用参数 J 可以表示为 A 的 n_A 个磁轨道 $\phi_{\mu A}$ 和 B 的 n_B 个磁轨道 $\phi_{\nu B}$ 之间交换积分 $J_{\mu\nu}$ 的平均值, 即

$$J = \frac{1}{n_A n_B} \sum_{\mu=1}^{n_A} \sum_{\nu=1}^{n_B} J_{\mu\nu} \quad (2-12)$$

在一般情况下, 磁轨道之间的相互作用较弱 (与金属-金属之间成键作用相比), 而且金属-金属电荷转移组态能量很高, 可以忽略它们与基组态的相互作用, 则 $J_{\mu\nu}$ 可近似表示为两项之和:

$$J_{\mu\nu} = 2j_{\mu\nu} - 2S_{\mu\nu}(\Delta_{\mu\nu}^2 - \delta_{\mu\nu}^2)^{1/2} \quad (2-13)$$

式中 $j_{\mu\nu}$ 是双电子交换积分, $S_{\mu\nu}$ 是两个磁轨道 $\phi_{\mu A}$ 和 $\phi_{\nu B}$ 间的重叠积分, $\delta_{\mu\nu}$ 是两个磁轨道间的能差, $\Delta_{\mu\nu}$ 是 A-B 体系中两个磁轨道重叠形成的两个单占分子轨道之间的能差。

$J_{\mu\nu}$ 的符号取决于上式中两项的相对大小, 第一项 $2j_{\mu\nu}$ 较小, 但总为正值, 有利于铁磁偶合; 第二项 $-2S_{\mu\nu}(\Delta_{\mu\nu}^2 - \delta_{\mu\nu}^2)^{1/2}$ 为负值, 有利于反铁磁偶合。当重叠积分 $S_{\mu\nu}$ 等于零 (即磁轨道正交) 或接近零时, $J_{\mu\nu} = 2j_{\mu\nu} > 0$, 对金属离子之间磁相互作用的贡献为铁磁性的。当 $S_{\mu\nu}$ 不是很小时, 第二项占优势, $J_{\mu\nu} < 0$, 对 J 有反铁磁性的贡献。由于 $2j_{\mu\nu}$ 较小, 在 A 的 n_A 个磁轨道 $\phi_{\mu A}$ 和 B 的 n_B 个磁轨道 $\phi_{\nu B}$ 中至少有一对不正交时, 这些非正交磁轨道间相互作用的反铁磁贡献一般比正交磁轨道相互作用的铁磁性贡献大很多, 所以总的交换积分 $J < 0$, A 和 B 之间表现为反铁磁相互作用。

对于我们合成的 Cu_3M 类型的四核配合物 [$\text{M} = \text{Cr(III)}, \text{Mn(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$], 由于 J_{MCu} 表征的是一个铜离子与 M 之间通过桥基的相互作用, 因此考虑分子中的一个双金属桥联骨架部分, 即 $\text{M}(\text{O}_2\text{C}_2\text{N}_2)\text{Cu}$ (图 2-18), 就可以说明相互作用的品质和相对大小。磁轨道是否正交可以通过考察磁轨道在桥联体系中的对称性来判断, 桥联骨架的位置对称性可近似看作 C_{2v} , 在图示坐标系下, 过渡金属离子的 3d 轨道

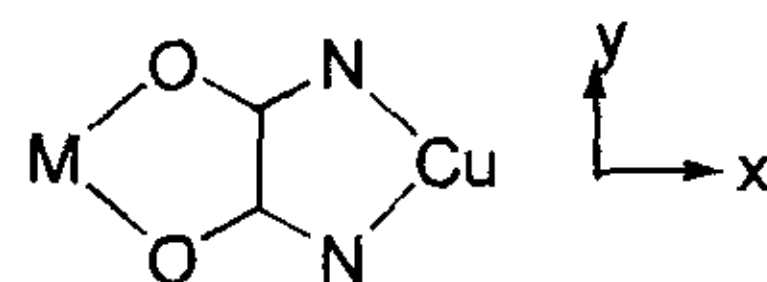


Fig. 2-18. The oxamido bridging moiety

(及相应的磁轨道) 对称性为 $b_1 (d_{xy})$, $a_1 (d_{z^2})$, $a_1 (d_{x^2-y^2})$, $a_2 (d_{yz})$, $b_1 (d_{xy})$ 和 $b_2 (d_{xz})$, 前两个轨道

对应于八面体环境中的 e_g 轨道, 后三个轨道对应于八面体环境中的 t_{2g} 轨道。Cu(II) 只有一个未成对电子, 占据 b_1 磁轨道, 于是根据前述公式, M-Cu 离子对之间的磁交换参数可表示为:

$$J_{\text{MCu}} = \frac{1}{n_{\text{M}}} \sum_{\mu} J_{\mu b_1} \quad (2-14)$$

式中 μ 代表 M 周围磁轨道的对称性。

对于 Cu_3Mn 和 $\text{Cu}_3\text{Fe}^{\text{III}}$ 配合物, 高自旋 Mn(II) 和 Fe(III) 离子的五个未成对电子占据所有五个磁轨道轨道, $J_{\text{Mcu}} = (J_{\text{b}_1\text{b}_1} + J_{\text{a}_1\text{b}_1} + J_{\text{a}_1\text{b}_1} + J_{\text{a}_2\text{b}_1} + J_{\text{b}_2\text{b}_1})/5$ 。对于 Cu_3Co 配合物, Co(II) 离子的三个未成对电子占据 $a_1 (d_z)$, $b_1 (d_{xy})$ 磁轨道 (八面体环境中的 e_g 轨道) 和另外三个磁轨道 (八面体环境中的 t_{2g} 轨道) 之一, $J_{\text{Nicu}} = (J_{\text{b}_1\text{b}_1} + J_{\text{a}_1\text{b}_1} + J_{t_{2g}\text{b}_1})/3$, 对于 Cu_3Ni 配合物, Ni(II) 离子的两个未成对电子占据 $a_1 (d_z)$, $b_1 (d_{xy})$ 磁轨道, $J_{\text{Nicu}} = (J_{\text{b}_1\text{b}_1} + J_{\text{a}_1\text{b}_1})/2$ 。

根据群论原理, 属不同不可约表示的轨道均相互正交, 所以上述五个化合物的 $J_{\mu\nu}$ 中只有 $J_{\text{b}_1\text{b}_1}$ 对 J_{Mcu} 有反铁磁贡献 ($S_{\text{b}_1\text{b}_1} \neq 0$), 其它所有 $J_{\mu\nu}$ 均为铁磁贡献 ($S_{\mu\nu} = 0$)。由于两个 $b_1 (d_{xy})$ 轨道均处于桥基平面, 并指向桥基配位原子, 可以预料磁轨道向桥基的离域程度较大, 两个磁轨道之间重叠积分较大, 因此反铁磁贡献占优势, M 与 Cu(II) 之间均为较强的反铁磁相互作用, 这与实验结果一致。

如果忽略正交轨道的较小贡献, 各化合物中的交换积分近似为 $J_{\text{MCu}} = J_{\text{b}_1\text{b}_1}/5$ ($M = \text{Mn(II)}, \text{Fe(III)}$); $J_{\text{CoCu}} = J_{\text{b}_1\text{b}_1}/3$; $J_{\text{NiCu}} = J_{\text{b}_1\text{b}_1}/2$ 。若将不同化合物中的 $J_{\text{b}_1\text{b}_1}$ 视为相等, 则 $5J_{\text{MnCu}} \approx 5J_{\text{FeCu}} \approx 3J_{\text{CoCu}} \approx 2J_{\text{NiCu}}$, 变温磁性测量的实验拟合结果与上述关系有较大出入, 实验关系为 $3|J_{\text{CoCu}}| < 5|J_{\text{MnCu}}| < 2|J_{\text{NiCu}}| < 5|J_{\text{FeCu}}|$ 。这种差别的原因是多方面的:

(1) J_{Mcu} 中大于零的铁磁贡献项 $J_{\mu\text{b}_1}$ 的数目依如下次序减少: M-Cu [5, $M = \text{Fe(III)}, \text{Mn(II)}$] > Co-Cu (3) > Ni-Cu (2) > Cu-Cu (1) (括号内为铁磁贡献项的数目, 即 n_{M}), $-n_{\text{M}}J_{\text{Mcu}}$ 应依同样次序增大。

(2) 不同金属离子的 b_1 型磁轨道与 Cu(II) 的 b_1 型磁轨道的重叠积分不同。这种差别主要有两方面的原因: (a) 离子半径 $\text{Mn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Fe(III)}$, M-O 距离一般有如下顺序: $\text{Mn(II)-O} > \text{Co(II)-O} > \text{Ni(II)-O} > \text{Fe(III)-O}$; (b) 金属离子 3d 轨道的能量依如下顺序降低: $\text{Mn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Fe(III)}$ 。M-O 距离越短, 或 d 轨道能量越低, 越有利于 d 轨道和桥基配体中相应分子轨道的重叠, 磁轨道向桥基的离域程度越大, 与 Cu(II) 磁轨道的重叠积分越大, 反铁磁作用越强。因此有 $5|J_{\text{MnCu}}| < 2|J_{\text{NiCu}}|$ 的关系。尽管根据 (1) 预测 $5|J_{\text{MnCu}}| \approx |5J_{\text{FeCu}}| < 2|J_{\text{NiCu}}|$, 由于 Fe(III)-O 比其它 M-O 短很多, 而且 Fe(III) 离子的 d 轨道能位较低, 所以 $|J_{\text{FeCu}}|$ 相对较大。

(3) $3|J_{\text{CoCu}}|$ 的实测值反而小于 $5|J_{\text{MnCu}}|$, 可能是由于 Co(II) 离子有较大的轨道角动

量, 磁各向异性较大, 而上述理论模型和拟合磁化率的公式都是基于各项同性相互作用, 因此出入较大。

对于 Cu_3Cr 配合物, Cr(III) 离子的三个未成对电子占据 π 型磁轨道 $a_1(d_{x^2-y^2})$, $a_2(d_{yz})$ 和 $b_2(d_{xz})$ (相当于八面体环境中的 t_{2g} 轨道), 三个轨道均与 Cu(II) 的 b_1 型磁轨道正交, 因此 $J_{\text{CrCu}} = (J_{a_1b_1} + J_{a_2b_1} + J_{b_2b_1})/3 > 0$, Cr(III) 与 Cu(II) 之间为铁磁相互作用。

总之, 利用自然磁轨道模型, 根据金属离子的电子结构和性质可以比较圆满地说明不同金属离子之间的磁相互作用的类型和相对大小。根据上述分析所获得的信息, 我们可以预测, 如果能制得类似的 $[\text{Cu}_3\text{Cu}]$, 铜离子之间的交换积分应更大, $|J_{\text{CuCu}}| > 2|J_{\text{NiCu}}|$ 。

第三节 含两种四氮杂大环配体的新型铜镍异双核配合物

5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷 (cth) 是最早合成的大环多胺化合物之一^[13]。尽管大多数四氮大环的镍

(II) 配合物中 NiN_4 部分一般具有稳定的平面或近似平面的构型, cth 的外消旋异构体 (*rac*-cth) 的镍 (II) 配合物 $[\text{Ni}(\text{rac-cth})]^{2+}$ (图 2-19) 遇到较强的双齿螯合配体时, 大环配体可以改变构象, 以折叠方式向镍离子配位, 从而留出两个顺式位置供双齿配体配位^[40]。我们以第一节所描述的大环草酰胺-铜配合物

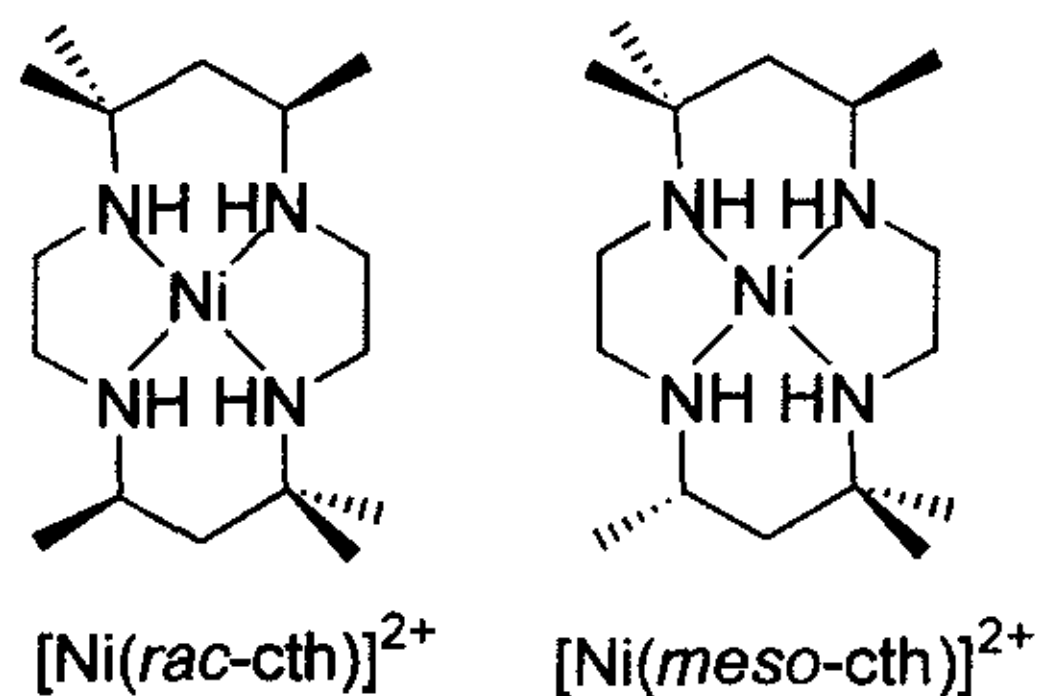


Fig. 2-19. Chemical structures of the two isomeric species

$[\text{CuL}']$ (1 ~ 4) 为螯合配体, 与 $[\text{Ni}(\text{rac-cth})]^{2+}$ 反应, 得到四种通式为 $[\text{CuL}'\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{S}$ (S 代表溶剂分子) 的异双核铜镍配合物, 对于这类同时含有两种不同四氮大环配体的多核配合物, 文献中罕见报道。我们测定了其中两个配合物的变温磁性, 并得到了它们的晶体结构, 使得我们能够在结构基础上说明两种配合物的磁性差异。我们还比较和分析了这两个配合物与上节的 $[\text{Cu}_3\text{Ni}]$ 配合物及文献中含非环草酰胺配体的铜镍双核配合物在磁相互作用大小上的差别, 获得了更多的有关磁-构关系的信息。

1 配合物的合成

$[\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ 按文献方法合成^[40]。

$[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23) 和 $[(\text{CuL}^2)\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (24) 的合成: 向 20 mL 乙醇 (95%) 中加入 0.30 mmol $[\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ 与等量的 $[\text{CuL}^1]$ 或 $[\text{CuL}^2]$, 所得悬浮液搅拌回流 3 h 后过滤, 得到多晶粉末, 再将粉末溶于乙腈-乙醇-丁醇 (2:1:1) 混合溶剂, 在室温下缓慢挥发, 约 20 天得到透明晶体。

$[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25) 和 $[(\text{CuL}^4)\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26) 的合成: 与 23、24 的合成方法基本相同, 但没有得到单晶。

2 配合物 23 和 24 的晶体结构

2.1 晶体结构测定

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 2-15 和表 2-16 中列出。

2.2 配合物 23 的晶体结构描述

化合物晶体为单斜晶系的 $P2_1/n$ 空间群, 晶体结构中包含异双核配离子单元 $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Ni}(\text{rac-cth})]^{2+}$ 、 ClO_4^- 和溶剂水分子, 图 2-20 为其中双核配位单元的分子结构及原子标号。表 2-17 列出一些重要的键长和键角。

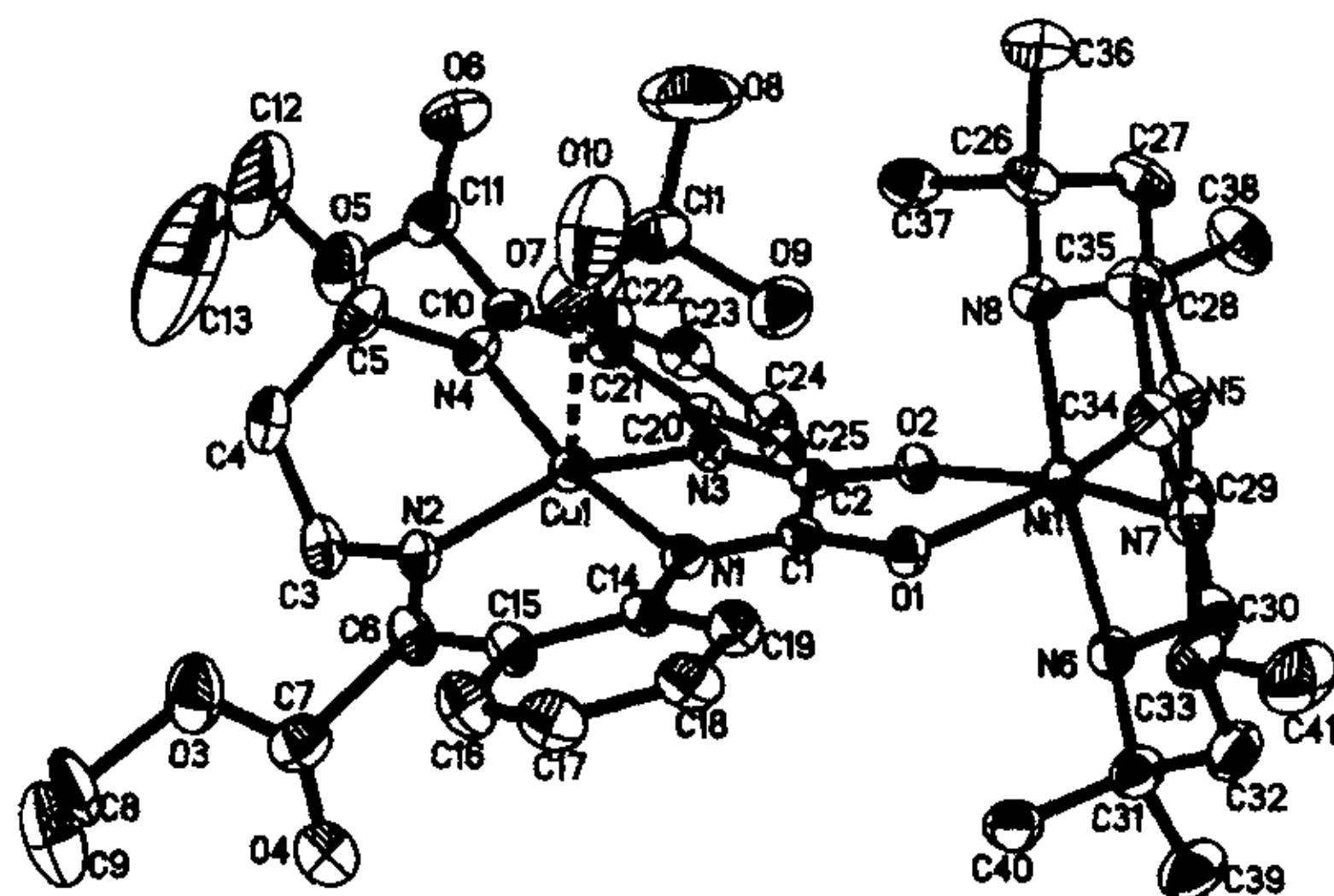


Fig. 2-20. ORTEP view of the binuclear complex cation in 23

Table 2-15. Crystal data and structure refinement for complex 23

Empirical formula	C ₄₁ H ₆₂ N ₈ O ₁₅ Cl ₂ CuNi
Formula weight	1100.14
Measurement instrument	298(2) K
Temperature	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å (Mo-Kα)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.2129(15) Å, <i>b</i> = 16.0215(15) Å, <i>c</i> = 21.820(2) Å, β = 103.081(2)°
Volume, <i>Z</i>	5180.2(8) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.411 Mg/mm ³
Absorption coefficient	0.947 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2300
Crystal size	0.30 × 0.22 × 0.12 mm
θ range for data collection	1.49° to 25.03°
Limiting indices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections collected	18149
Independent reflections	9026 [<i>R</i> (int) = 0.0687]
Observed reflections	4310 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Completeness to θ = 26.46°	98.7 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8949 and 0.7643
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9026 / 15 / 613
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.948
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0661, <i>wR</i> 2 = 0.1570
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1532, <i>wR</i> 2 = 0.2069
Largest diff. peak and hole	0.760 and -0.560 e Å ⁻³
Weighing scheme [<i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3]	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.1075 <i>P</i>) ²]
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom for C-H and difmap for N-H
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 2-16. Crystal data and structure refinement for complex 24

Empirical formula	$C_{41}H_{61}Cl_2CuN_8NiO_{14.50}$
Formula weight	1091.13
Temperature	293(2) K
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 12.4504(8)$ Å, $\alpha = 90.2520(10)^\circ$ $b = 13.8719(8)$ Å, $\beta = 111.9910(10)^\circ$ $c = 15.8657(9)$ Å, $\gamma = 102.2900(10)^\circ$
Volume, Z	2471.9(3) Å ³ , 2
Density (calculated)	1.466 Mg/mm ³
Absorption coefficient	0.991 mm ⁻¹
$F(000)$	1140
Crystal size	0.35 × 0.25 × 0.20 mm
θ range for data collection	1.51° to 25.03°
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 14$, $-16 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 18$
Reflections collected	10334
Independent reflections	8652 [$R(\text{int}) = 0.0298$]
Observed reflections	6836 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	99.5 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8265 and 0.7231
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8688 / 3 / 638
Goodness-of-fit on F^2	1.024
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0542$, $wR2 = 0.1528$
R indices (all data)	$R1 = 0.0689$, $wR2 = 0.1682$
Largest diff. peak and hole	0.913 and -0.726 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1044P)^2 + 2.2179P]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom for C-H and difmap for N-H
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 2-17. Selected bond lengths (Å) and angles [°] for complex **23**

Cu(1)-N(3)	1.936(5)	Cu(1)-N(1)	1.937(5)
Cu(1)-N(4)	1.955(6)	Cu(1)-N(2)	1.958(5)
Ni(1)-O(2)	2.089(4)	Ni(1)-N(7)	2.098(5)
Ni(1)-O(1)	2.115(4)	Ni(1)-N(5)	2.122(6)
Ni(1)-N(6)	2.142(6)	Ni(1)-N(8)	2.149(5)
N(1)-C(1)	1.311(7)	N(3)-C(2)	1.318(8)
O(1)-C(1)	1.251(7)	O(2)-C(2)	1.243(7)
C(1)-C(2)	1.541(8)	Cu(1)-O(7)	2.586(6)
N(3)-Cu(1)-N(1)	86.2(2)	N(3)-Cu(1)-N(4)	93.1(2)
N(1)-Cu(1)-N(4)	166.1(2)	N(3)-Cu(1)-N(2)	153.6(2)
N(1)-Cu(1)-N(2)	95.0(2)	N(4)-Cu(1)-N(2)	91.9(2)
N(3)-Cu(1)-O(7)	106.7(2)	N(1)-Cu(1)-O(7)	84.3(2)
N(2)-Cu(1)-O(7)	99.7(3)	N(4)-Cu(1)-O(7)	82.6(2)
O(2)-Ni(1)-N(7)	166.96(19)	O(2)-Ni(1)-O(1)	77.26(16)
N(7)-Ni(1)-O(1)	89.76(19)	O(2)-Ni(1)-N(5)	91.7(2)
N(7)-Ni(1)-N(5)	101.3(2)	O(1)-Ni(1)-N(5)	168.5(2)
O(2)-Ni(1)-N(6)	89.2(2)	N(7)-Ni(1)-N(6)	91.3(2)
O(1)-Ni(1)-N(6)	97.5(2)	N(5)-Ni(1)-N(6)	85.8(2)
O(2)-Ni(1)-N(8)	95.74(19)	N(7)-Ni(1)-N(8)	84.8(2)
O(1)-Ni(1)-N(8)	87.77(19)	N(5)-Ni(1)-N(8)	89.9(2)
N(6)-Ni(1)-N(8)	173.5(2)		

化合物中镍离子处于变形的八面体配位环境，草酰胺基的两个氧原子（O1、O2）和 *rac*-cth 的两个氮原子（N5、N7）构成赤道平面，而轴向位置由 *rac*-cth 的另外两个氮原子（N6、N8）占据，Ni 原子基本处于赤道平面上，轴向 Ni-N 键长（平均为 2.146 Å）大于另外四个键（平均为 2.106 Å）。铜离子处于草酰胺大环的四个氮原子围成的孔穴中，Cu-N(酰胺基氮原子, N1, N3) 的键长约为 1.936 Å，略短于 Cu-N(亚胺基氮原子, N2, N4)（平均键长为 1.957 Å），但与单核断片[Cu(L¹)] (1) 相比，两种 Cu-N 键的键长差距变小。铜离子的配位构型介于平面四边形和四面体之间，Cu1-N1-N3 平面和 Cu1-N2-N4 平面的夹角为 31.8°（平面四边形中为 0°，正四面体中为 90°）。四个氮原子偏离它们的最小二乘平面的距离分别为 0.3430 Å (N1)、-0.3196 Å (N2)、-0.3496 Å (N3) 和 0.3262 Å (N4)，平均偏差为 0.3348 Å，铜离子偏离该平面的距离为 0.1089 Å。与单核断片 1 相比，该双核配合物中 CuN₄ 部分向四面体构型偏离的程度明显增大。高氯酸根与铜原子的最近距离为 2.586 Å (Cu1-O7)，可以认为二者之间形成一种弱配位键。草酰胺桥基部分 C₂O₂N₂ 基本共面，其中配位原子偏离桥基最小二乘平面的距离为 -0.0741 Å (N3)、-0.0698 Å (O1)、0.0679 Å (N1)、0.0645 Å

(O2), Cu1 和 Ni1 位于桥基平面的同一侧, 偏离该平面的距离分别为 -0.346 Å 和 -0.342 Å, Ni1-O1-O2 平面及 Cu1-N1-N3 平面与桥基平面的夹角分别为 12.8° 和 14.4°。Cu...Ni 距离为 5.292 Å。与 [CuL'] (1) 相比, 草酰胺基团成桥后有关键长有明显变化, 在该双核化合物中具体表现为: (1) C-O 键明显变长; (2) C-N 键和 C-C 键明显缩短; (3) Cu-N (酰胺基) 键变长。这是由于草酰胺基团的氧原子配位后电子密度向镍原子转移 (如图 2-21 所示), 其结果是 C-O 键的双键性被削弱, C-N 键和 C-C 键的双键性增强, 而酰胺基氮原子与铜离子之间的配位键变弱。这种变化与红外光谱的变化一致。

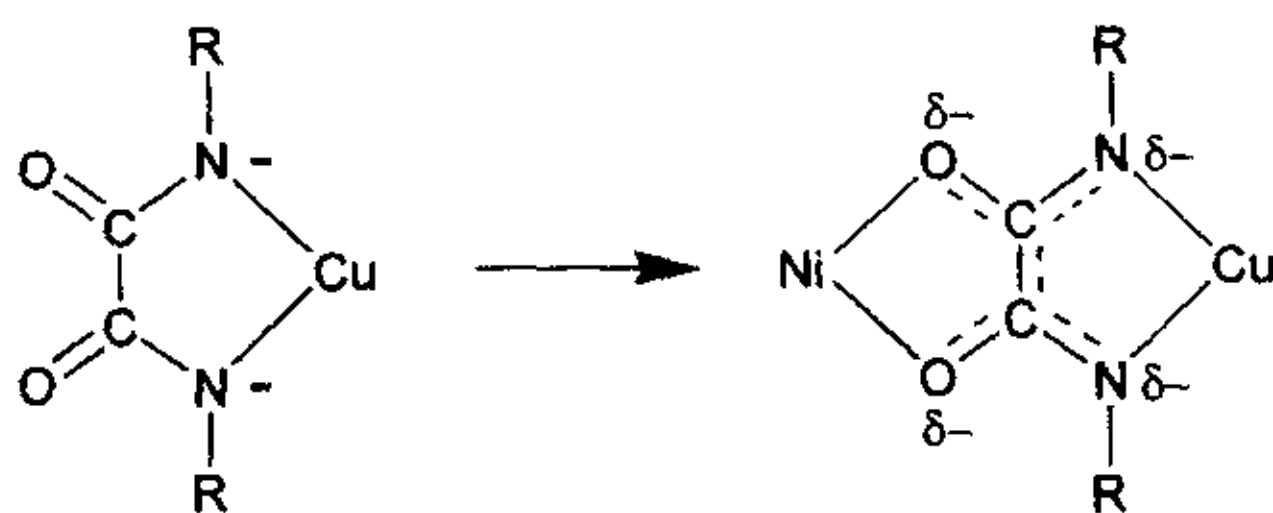


Fig. 2-21. Scheme illustrating the charge transfer on coordination

2.3 配合物 24 的晶体结构描述及其与配合物 23 的比较

配合物 24 的晶体为三斜晶系的 $P\bar{1}$ 空间群, 晶体结构中包含异双核配离子单元 $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Ni}(\text{rac-cth})]^{2+}$ 、 ClO_4^- 和无序的溶剂分子 EtOH, 图 2-22 为其中双核配位单元的分子结构及原子标号。表 2-18 列出一些重要的键长和键角。

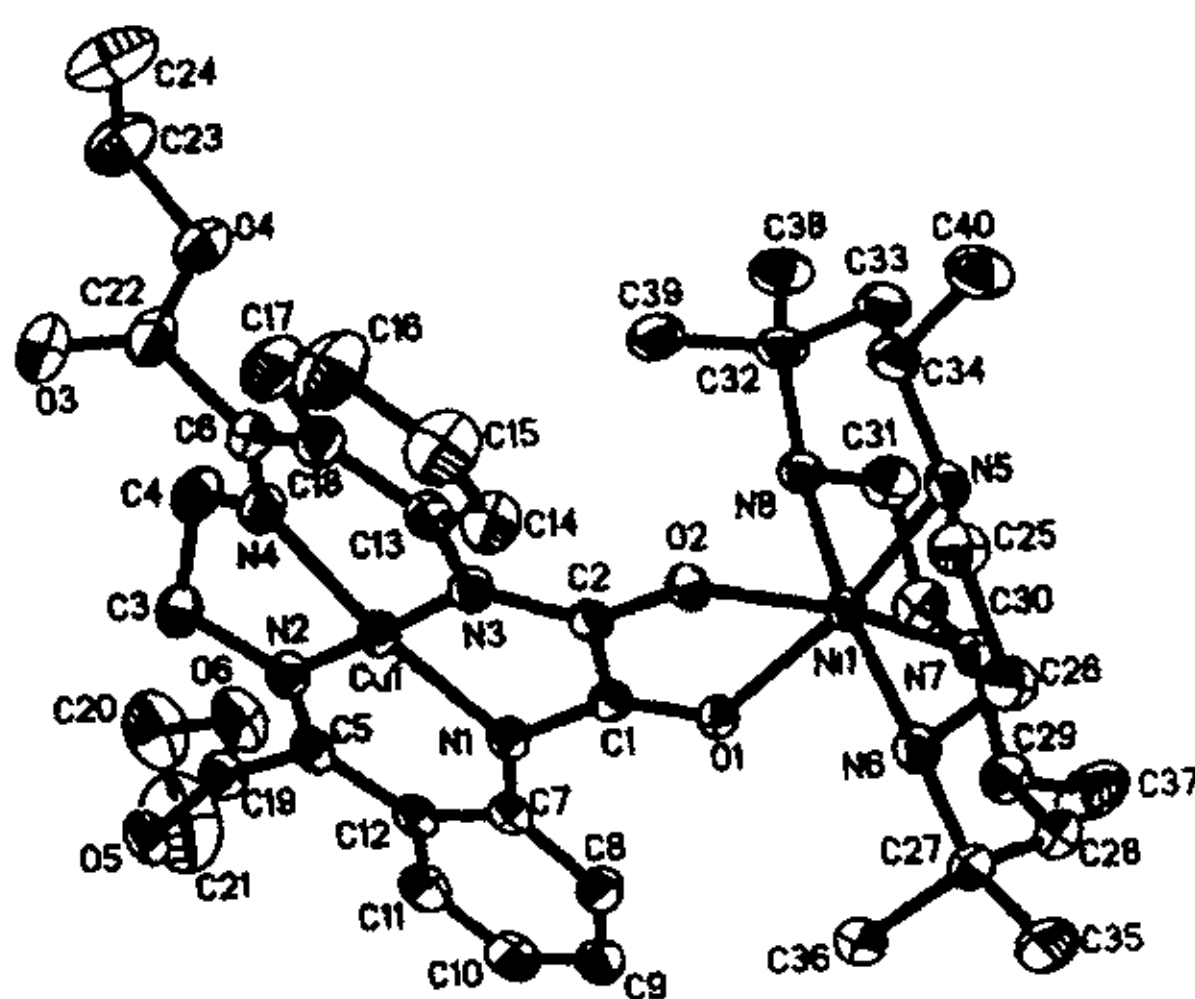


Fig. 2-22. ORTEP view of the binuclear complex cation in 24

Table 2-18. Selected bond lengths (Å) and angles [°] for complex **24**

Ni(1)-O(2)	2.075(3)	Ni(1)-O(1)	2.130(2)
Ni(1)-N(7)	2.088(3)	Ni(1)-N(5)	2.107(3)
Ni(1)-N(8)	2.153(4)	Ni(1)-N(6)	2.159(4)
Cu(1)-N(1)	1.935(3)	Cu(1)-N(3)	1.923(3)
Cu(1)-N(2)	1.939(3)	Cu(1)-N(4)	1.945(3)
O(1)-C(1)	1.246(4)	O(2)-C(2)	1.251(4)
N(1)-C(1)	1.331(5)	N(3)-C(2)	1.327(5)
N(2)-C(5)	1.278(5)	N(4)-C(6)	1.278(6)
C(1)-C(2)	1.536(5)		
O(2)-Ni(1)-O(1)	77.70(9)	N(7)-Ni(1)-N(5)	103.12(15)
N(5)-Ni(1)-O(1)	166.89(13)	N(7)-Ni(1)-O(1)	89.94(12)
O(2)-Ni(1)-N(7)	167.63(12)	O(2)-Ni(1)-N(5)	89.24(12)
O(1)-Ni(1)-N(6)	96.72(12)	O(1)-Ni(1)-N(8)	88.60(13)
O(2)-Ni(1)-N(8)	94.98(13)	N(7)-Ni(1)-N(8)	84.84(14)
N(5)-Ni(1)-N(8)	91.33(14)	O(2)-Ni(1)-N(6)	89.56(14)
N(7)-Ni(1)-N(6)	91.71(15)	N(5)-Ni(1)-N(6)	84.13(13)
N(8)-Ni(1)-N(6)	173.54(15)		
N(3)-Cu(1)-N(1)	86.79(13)	N(3)-Cu(1)-N(2)	177.52(14)
N(1)-Cu(1)-N(2)	95.00(14)	N(3)-Cu(1)-N(4)	92.38(14)
N(1)-Cu(1)-N(4)	172.01(14)	N(2)-Cu(1)-N(4)	86.09(15)

化合物中镍离子的配位环境与化合物 **23** 很相似：草酰胺基的两个氧原子 (O1、O2) 和 *rac*-cth 的四个氮原子 (N5~N8) 构成一种变形的八面体，Ni 原子基本处于赤道平面上，轴向 Ni-N 键长（平均为 2.156 Å）大于另外四个键（平均为 2.000 Å）。铜离子也是处于草酰胺大环的四个氮原子围成的孔穴中，与相应的单核断片[Cu(L²)]相比，Cu-N(酰胺基氮原子, N1, N3)的键长（~1.929 Å）变长，与 Cu-N(亚胺基氮原子, N2, N4) 键长（平均为 1.942 Å）的差距变小。与化合物 **23** 不同的是，**24** 中铜离子的配位构型为平面四边形，向四面体的变形很小，与单核断片[CuL²](**2**)中基本相同。四个氮原子偏离它们的最小二乘平面的距离为±0.0816 Å (N1、N2)和±0.0834 Å (N3、N4)，平均偏差为 0.0825 Å，铜离子偏离该平面的距离为 0.0516 Å。高氯酸根与铜原子之间不形成配位键。与化合物 **23** 类似，草酰胺桥基部分 C₂O₂N₂ 基本共面，其中配位原子偏离桥基最小二乘平面的距离为-0.0845 Å (N3)、-0.0785 Å (O1)、0.0698 Å (N1)、0.0633 Å (O2)，Cu1 和 Ni1 也位于桥基平面的同一侧，但化合物 **24** 中铜离子和镍离子偏离桥基平面的距离分别为-0.575 Å 和-0.464 Å，明显大于化合物

23 中的相应距离, Ni1-O1-O2 平面及 Cu1-N1-N3 平面与桥基平面的夹角分别为 16.6° 和 24.2° , 也明显大于化合物 23 中的相应夹角。Cu...Ni 距离为 5.177 Å, 比化合物中的距离短 0.1 Å 左右。与 23 的情况类似, 草酰胺成桥后电子密度向镍原子转移 (见图 2-21), 使得化合物 24 中的有关键长相对于单核断片 2 的相应键长有比较明显的变化, 即 C-O 键和 Cu-N (酰胺基) 键变长, C-N 键和 C-C 键缩短。

综上所述, 化合物 23 和 24 在分子结构上的差别主要有两个方面, 一是铜离子配位构型的畸变程度明显不同, 二是桥联部分 ($\text{CuN}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Ni}$) 的有关结构参数, 尤其是金属离子偏离桥基平面的距离明显不同。这两个方面相互联系, 相互制约, 预计会影响到配合物的光谱性质和金属离子之间的磁相互作用。

3 配合物的表征

3.1 配合物的组成

配合物的分析数据列于表 2-19。元素分析的实验结果与计算结果一致, 摩尔电导的数值表明配合物均为 1:2 型电解质。

Table 2-19. Analytical Data and General Properties of the Complexes

Complex	Colour ^a	Yield (%)	Found (Calcd.)		%	Λ^b ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
			C	H	N	
23	green	70	44.30 (44.76)	5.84 (5.68)	10.18 (10.18)	233
24	red brown	73	44.74 (45.13)	5.91 (5.63)	10.02 (10.27)	224
25	yellow brown	86	45.01 (44.76)	5.64 (5.68)	10.29 (10.18)	244
26	dark brown	87	46.10 (46.60)	5.57 (5.33)	10.06 (9.88)	218

^a The colors refer to polycrystalline samples obtained directly or by grinding single-crystals. Both the single-crystals of 23 and 24 are red. ^b in $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ acetonitrile solutions.

3.2 配合物的红外光谱

配合物重要的红外光谱数据列于表 2-20。

参照单核前驱体红外光谱(表 2-8), 在双键振动吸收区域内, 配合物 23 ~ 24 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (羧羰基)和 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收峰的频率与前驱体中相应的振动吸收频率基本相同, 但 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰明显地向低波数方向位移, 这表明单核前驱体通过草酰胺基团的羰

基氧原子向金属离子配位。配合物在 1080 附近有一个很强的宽带吸收, 为高氯酸根离子的特征吸收。在 $3225 \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有一个中等强度的尖峰, 可指派为配体 *rac*-cth 的 $\nu(\text{N-H})$ 振动吸收。配合物在 3400 cm^{-1} 附近较弱的宽带吸收为溶剂分子的 $\nu(\text{O-H})$ 振动。

Table 2-20. Important IR and electronic absorption spectral data for complexes **23** ~ **26**

Complex	IR bands (cm^{-1})						$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})^a$	$\nu(\text{C=O})^b$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	d-d	CT or intraligand
23	3400w,br	3250m	1735s	1576s	1630s	1085vs	935 (52), 630 (245)	420sh (3770), 375 (7940)
24	3400w,br	3225m	1730s	1575s	1622s	1075vs,br	940 (43), 560sh (330)	420sh (4000), 377 (113900)
25	3400w,br	3225m	1740s	1575s	1615s	1075vs,br	935 (37), 540sh (290)	415sh (3750), 376 (10600)
26	3400w,br	3240m	1730s	1582s	1615s	1080vs	925 (60), 588 (943)	382 (21400), 357 (25400)

^a Ester carbonyl. ^b Oxamido carbonyl.

3.3 配合物的电子光谱

在乙腈溶液中测定了配合物 **23** ~ **26** 的电子吸收光谱。表 2-20 中列出各配合物在 300 ~ 1000 nm 范围内最大吸收的位置和消光系数。

配合物在紫外区及可见区的光谱与对应的单核前驱体光谱类似: 在 500 nm 以下呈现很强的配体内 $\pi-\pi^*$ 跃迁和 $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{L}$ 电荷转移跃迁, 而在 530 ~ 630 nm 范围内的最大吸收可归属为平面四配位环境中 Cu(II) 离子的 d-d 跃迁。相对于含[14] N_4 草酰胺大环的配合物 **24** 和 **25**, 含[15] N_4 草酰胺大环的配合物 **23** 的 Cu(II) d-d 跃迁有明显红移。与单核铜前驱体的情况类似, 这主要是由于 **23** 中 Cu(II) 的配位环境有较明显的四面体变形, 因而配位场较弱。**23** 和 **24** 的晶体结构分析证实了这一点。

在近红外区, 所有配合物在 930 nm 附近有一个很弱的吸收带 ($\epsilon < 100$), 可指派为近似八面体配位环境中 Ni(II) 离子的 ${}^3\text{A}_{2g}(\text{Ni}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{Ni})$ 跃迁。由于八面体 Ni(II) 配合物的 d-d 跃迁吸收很弱, 在紫外区和可见区的另外两个自旋允许跃迁分别被电荷转移跃迁 (或配体内跃迁) 和 Cu(II) 的 d-d 跃迁掩盖。

4 配合物的磁性和 ESR 谱

4.1 变温磁性

在 2 ~ 300 K 范围内测定了配合物 **23** 和 **24** 的变温磁化率, 图 2-23 给出两个化合物的 χ_M - T 和 $\chi_M T$ - T 曲线。在室温时 **23** 和 **24** 的 $\chi_M T$ 值分别为 $1.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 和 $1.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 低于无偶合时 Cu(II)Ni(II) 体系的仅自旋值 ($1.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), 随温度的降低, $\chi_M T$ 值逐渐减小, 在约 40 K 以下达到一个近似平台区, $\chi_M T = 0.47 \sim 0.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 这些变温磁性行表明 Cu(II) 和 Ni(II) 之间存在反铁磁相互作用。

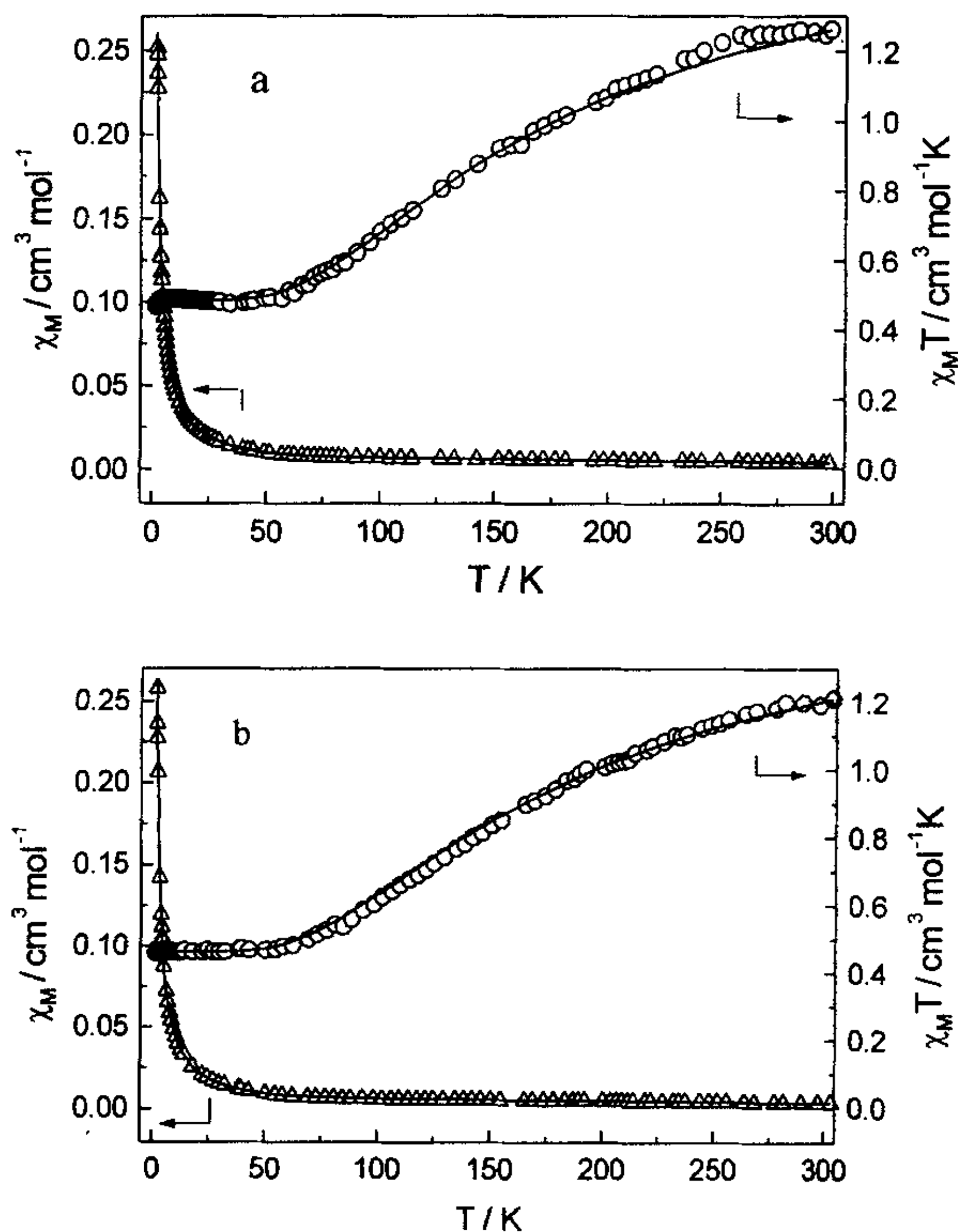


Fig. 2-23. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for complexes **23** (a) and **24** (b)

使用各向同性的 Heisenberg 自旋交换模型 $\hat{H} = -2J\hat{S}_{Ni}\hat{S}_{Cu}$, 可以较好的拟合实验

数据, 对化合物 **23**, 得到的有关参数为 $J = -63.9 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.23$, $g_{\text{Cu}} = 2.11$, $R = 2.72 \times 10^{-4}$; 而对化合物 **24**, $J = -67.4 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.19$, $g_{\text{Cu}} = 2.10$, $R = 2.60 \times 10^{-4}$ 。

4.2 配合物的 ESR 谱

在室温下测定了配合物 **23** ~ **26** 的 X 波段多晶 ESR 谱 (图 2-24)。

四个配合物的 ESR 行为很相似。配合物在 $g = 2.15$ 附近有一个较强和较宽的共振信号, 在 $g = 4.96 \sim 5.50$ 范围内有一个较弱的宽峰。有关参数列于表 2-21。根据自旋耦合的 Kambe 矢量模型^[41], Cu(II)-Ni(II)之间的反铁磁自旋交换作用产生双重基态 ($S = 1/2$) 和四重激发态 ($S = 3/2$), 二者之间的能差为 $|3J| \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, 与室温

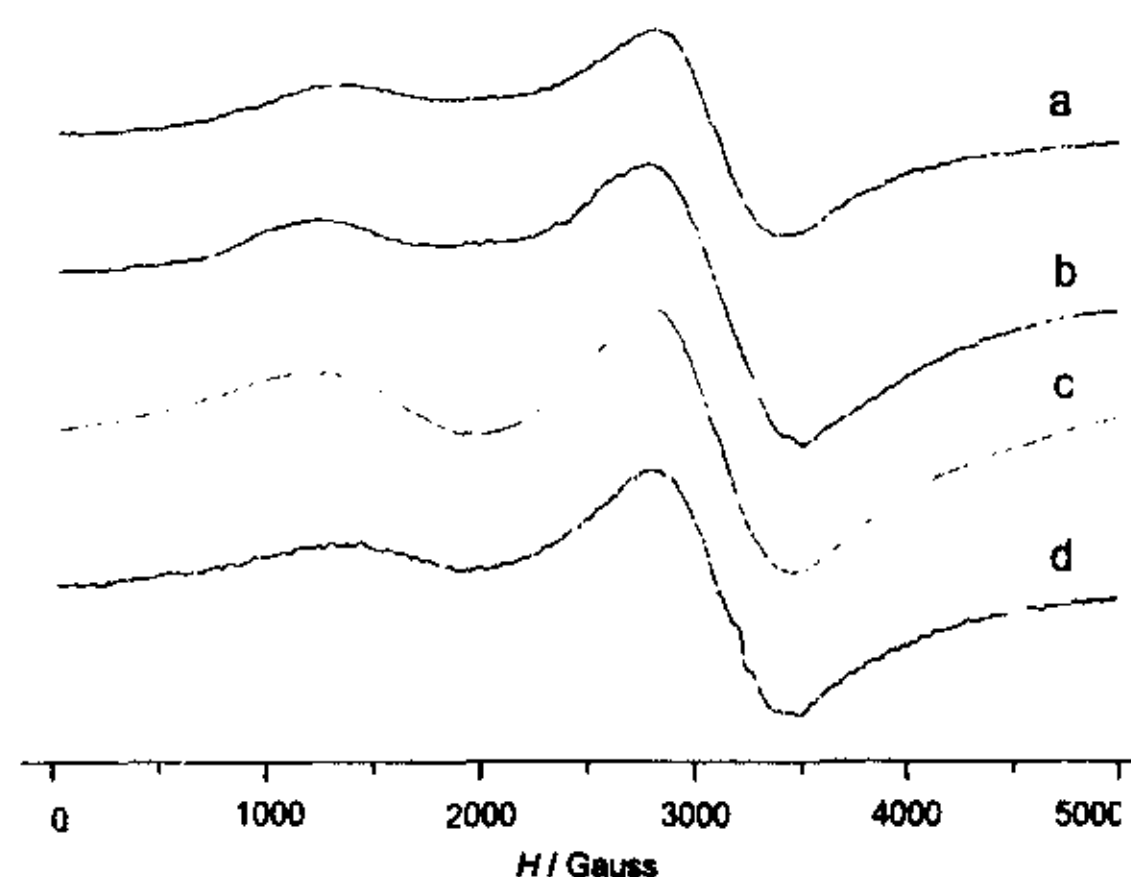


Fig 2-24. ESR spectra of complexes **23** (a) ~ **26** (d)

kT 值 (约 205 cm^{-1}) 接近, 因此室温下两个自旋态均有布居, 双重态中允许跃迁 $|1/2, -1/2\rangle \rightarrow |1/2, +1/2\rangle$ 在 $g \approx g_e$ 附近产生一个各向同性共振信号, 而四重态发生零场分裂, 导致两个 Kramer 双重态, 即 $|3/2, \pm 3/2\rangle$ 和 $|3/2, \pm 1/2\rangle$, 假设零场分裂是轴对称的, 允许跃迁 $|3/2, -1/2\rangle \rightarrow |3/2, +1/2\rangle$ 将产生两个各向异性信号: 一个处于 $g = g_e$ 附近 ($g_{\perp}$), 另一个处于 $g > 4$ 的低场位置 ($g_{\parallel}$)。因此配合物 **23** ~ **26** 的 ESR 谱中高场信号是由双重态和四重态共同产生的, 低场信号是四重态零场分裂所致。

Table 2-21. ESR parameters for complexes **23** ~ **26**

Complex	23	24	25	26
g	2.17, 5.02	2.15, 5.40	2.17, 5.50	2.17, 4.96

4.3 磁-构关系分析

4.2 节的磁性分析结果表明, 配合物 **23** 和 **24** 中 Cu(II)和 Ni(II)之间反铁磁相互作用的大小差别不大。根据 Kahn 提出的自然磁轨道模型^[39], Cu(II)和 Ni(II)之间的反铁磁相互作用是由于两个金属离子单占轨道 $d_{x^2-y^2}$ 向配体离域而形成的磁轨道之间有非零重叠, 磁轨道重叠越大, 反铁磁相互作用越强。在 Ni(II)配位结构基本相同的情

况下,磁相互作用的差别主要是由于 Cu(II)配位结构或桥联部分 ($\text{CuN}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Ni}$) 的结构不同。根据晶体结构测定结果,与配合物 **24** 相比, **23** 中 Cu(II)的配位环境对平面构型的偏离较大,而金属离子偏离桥基平面的距离较小。前者不利于 **23** 中 Cu(II) $d_{x^2-y^2}$ 轨道向配体(桥基和端基)的离域,因而不利于反铁磁相互作用,而后者有利于磁轨道向桥基的离域和反铁磁相互作用,由于上述两种相反的效应相互制约、相互竞争,使得两种配合物的磁行为差别不大。实验结果表明前一因素略占优势。

文献中曾报道过类似的草酰胺桥联的 Cu(II)Ni(II)双核配合物, $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Ni}(\text{cth})](\text{ClO}_4)_2$ ^[3], 该化合物与本节所描述的两个化合物具有相同的桥基和相同的 Ni(II)配位环境,但 Cu(II)-Ni(II)间磁相互作用较弱 ($J = -53\text{cm}^{-1}$)。这种差别主要来自于 Cu(II)配位环境的不同。在 $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Ni}(\text{cth})](\text{ClO}_4)_2$ 中, Cu(II)与开环草酰胺配体的两个饱和氨基配位,而在本节配合物中, Cu(II)与大环草酰胺配体的两个不饱和亚胺基配位。氨基配体只有 σ 型轨道, Cu(II)- NH_2R 之间只形成 σ 配位键,而亚胺基配体除 σ 型轨道(氮原子上的孤电子对轨道)外,还有 π 型轨道($\text{C}=\text{N}$ 基团的反键 π^* 轨道)。Cu(II)离子 π 型轨道(d_{xz} 及 d_{yz})与配体的 π^* 轨道之间形成反馈 π 键,降低了金属离子周围的 d 电子密度, d 电子屏蔽作用减弱,有效核电荷增大, d 轨道(包括单占的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道)能量降低,从而降低了 d 轨道与桥基分子轨道之间的能量差,根据 Kahn 的自然磁轨道模型, Cu(II)磁轨道向桥基的离域程度增大,因而 Cu(II)磁轨道与 Ni(II)磁轨道之间重叠增大,超交换作用增强。

对比配合物 **24** 和前节的四核配合物 **9**, 可以发现 Cu(II)-Ni(II)间磁相互作用的大小有明显差别 [$J(\text{24}) = -67.4\text{ cm}^{-1}$, $J(\text{9}) = -53.7\text{ cm}^{-1}$], 这种差别来自 Ni(II)配位环境的不同:前者为 NiN_4O_2 , 后者为 NiO_6 。在桥基对位位置用电负性较小的氮原子取代电负性较大的氧原子,导致磁相互作用增强。在一系列 $\text{N}_4\text{Ni}(\text{ox})\text{NiN}_4$ 和 $\text{ON}_3\text{Ni}(\text{ox})\text{NiN}_3\text{O}$ 配合物中也发现了这一现象,并通过 EHMO 计算得到证实^[42]。

第四节 以硫氰酸根及三胺为端基配体的大环草酰胺铜镍双核配合物

本节以硫氰酸根离子、五甲基二乙三胺为端基配体,以大环草酰胺-Cu(II)为配合物配体制备了四种 Cu(II)Ni(II)双核配合物,对配合物进行光谱表征,并测定了其中一种配合物的晶体结构。

1. 配合物的合成

$[\text{Cu}(\text{L}^i)\text{Ni}(\text{pmtn})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$ ($i = 1 \sim 4$): 在搅拌下向 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mol) 的乙醇溶液 (10 ml) 中加入 pmtn (N,N,N',N',N''-五甲基二乙三胺, 0.3 mol) 的乙醇溶液 (10 ml), 然后加入一种单核 Cu(II) 前驱体 (配合物 1~4, 0.3 mol), 搅拌 30 min 后, 再加入 NH_4SCN (0.3 mol) 的乙醇溶液, 在 60—70°C 加热反应 1.5 h。冷却后析出沉淀, 过滤, 用乙醇-丙酮混合溶剂重结晶。配合物 28 溶于乙腈-丁醇混合溶剂, 在室温下缓慢挥发, 得到适合 X-射线分析的单晶样品。

2. 配合物的表征

2.1 配合物的组成

配合物的分析数据列于表 2-22。元素分析的实验结果与计算结果一致, 摩尔电导的数值表明配合物均为 1:1 型电解质。

Table 2-22. Analytical Data and General Properties of for Complexes 27 ~ 28

No. Complex	Colour	Yield (%)	Found (Calcd.)		% N	Λ^a ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
			C	H		
27 $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Ni}(\text{pmtn})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$	green	87	44.87 (45.22)	5.51 (5.40)	11.80 (12.05)	125
28 $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Ni}(\text{pmtn})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$	red brown	75	44.50 (44.53)	5.28 (4.85)	12.63 (12.23)	136
29 $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Ni}(\text{pmtn})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$	red brown	86	45.15 (45.22)	5.33 (5.40)	12.01 (12.05)	139
30 $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Ni}(\text{pmtn})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$	dark brown	87	47.15 (47.37)	4.52 (4.71)	11.84 (11.63)	118

^a in $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-3}$ acetonitrile solutions.

2.2 红外光谱

SCN^- 离子的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收位置常常作为其配位方式的判据^[32]: N 配位时 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 出现在 2050cm^{-1} 附近或更低波数, S 配位时该振动处于 2100cm^{-1} 附近, 而以桥基方式配位时处于更高波数。配合物 27 ~ 30 的红外光谱在 2050cm^{-1} 附近出现一个较强的尖锐吸收峰。因此 SCN^- 以氮原子配位。与前节所述的配合物 23 ~ 26 类似。配合物中草酰胺桥基的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 出现在 1575cm^{-1} 附近, 明显低于单核前驱体中的相应振动频率, 而 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (羧基) 和 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 的位置变化不大。光谱中 1080cm^{-1} 附近的强峰为 ClO_4^- 的特征吸收。一些重要的红外数据列于表 2-23。

Table 2-23. Important IR and electronic absorption spectral data for complexes **27** ~ **28**

Complex	IR bands (cm ⁻¹)					$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
	$\nu(\text{SC}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{a}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	d-d	CT or intraligand
27	2050s	1728s	1575s	1618s	1075vs	1028(45), 625 (285)	422sh (9180), 354 (18300)
28	2075s	1730s	1575s	1620s	1070vs	1032 (41), 525sh (623)	414sh (6050), 355 (14600)
29	2050s	1730s	1573s	1620s	1080vs	1030 (37), 520sh (517)	408sh (5070), 356 (12929)
30	2075s	1730s	1585s	1510s	1086s	1024 (60), 550 (956)	440(11500), 356 (32000)

^a Ester carbonyl. ^b Oxamido carbonyl.

2.3 电子光谱

配合物 **27** ~ **30** 在乙腈溶液中的电子光谱与前节类似。在 500 nm 以下的吸收为配体内跃迁和 MLCT 跃迁，在 520 ~ 625nm 范围内吸收为 Cu(II)离子的 d-d 跃迁，而在近红外区的谱带为近似八面体环境中 Ni (II) 离子的跃迁。但是这些配合物中 Ni (II) d-d 跃迁的吸收波长 (1030 nm) 明显大于 **23** ~ **26** 的相应波长 (940 nm)，说明配合物 **27** ~ **30** 中 Ni (II) 周围的配位场较弱。各配合物的最大吸收位置及其消光系数列于表 2-23。

2.4 ESR 谱

在室温下测定了配合物 **27**、**28** 的 X 波段多晶 ESR 谱 (图 2-25)。配合物 **27** 在 $g = 2.26$ 附近有一个较宽的共振信号，而在低场区有一个宽峰，其最大值处于 $g = 5.41$ 。配合物 **28** 的光谱基本类似，高场信号以 $g=2.27$ 为中心，低场信号最大值处于 $g = 4.85$ 处。根据上节讨论，这些信号是由耦合后双重态和四重态产生的；但与上节的几个配合物相比，**27**、**28** 的低场信号相对强度明显较大。这一现象有待进一步研究。

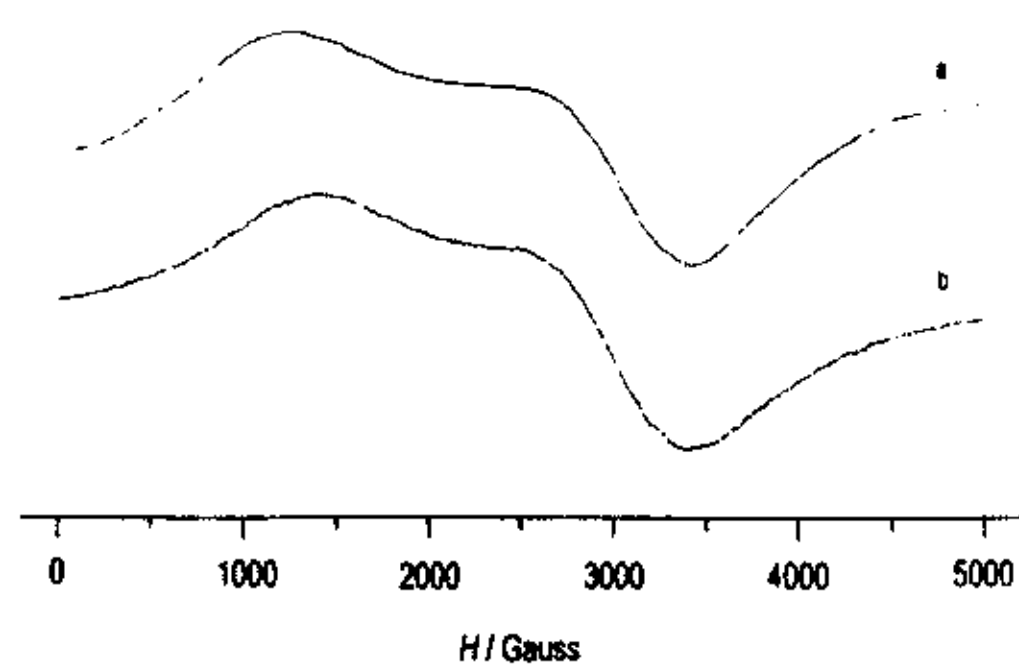


Fig. 2-25. ESR spectra of complexes **27** (a) and **28** (b)

3 配合物 28 的晶体结构

3.1 结构测定

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 2-24 中列出。

Table 2-24. Crystal data and structure refinement for $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Ni}(\text{pmtn})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$ (28)

Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{SClCuNi}$
Formula weight	915.54
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 19.632(2)$ Å, $b = 15.3969(17)$ Å, $c = 13.2888(13)$ Å, $\beta = 94.658(2)^\circ$
Volume, Z	$4003.6(7)$ Å ³ , 4
Density (calculated)	1.519 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.185 mm ⁻¹
$F(000)$	1900
Crystal size	0.20 × 0.20 × 0.15 mm
θ range for data collection	1.68° to 26.46°
Limiting indices	$-24 \leq h \leq 24$, $-16 \leq k \leq 19$, $-16 \leq l \leq 14$
Reflections collected	23308
Independent reflections	8220 [$R(\text{int}) = 0.1369$]
Observed reflections	3600 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	99.3 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8423 and 0.7975
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8220 / 0 / 505
Goodness-of-fit on F^2	0.922
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0615$, $wR2 = 0.0896$
R indices (all data)	$R1 = 0.1700$, $wR2 = 0.1138$
Largest diff. peak and hole	0.544 and -0.634 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0270P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

3.2 结构描述

化合物 **28** 由双核配离子单元 $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Ni}(\text{pmtn})(\text{NCS})]^{2+}$ 和弱配位的 ClO_4^- 组成, 双核单元的结构如图 2-26 所示。有关键长和键角列于表 2-25。

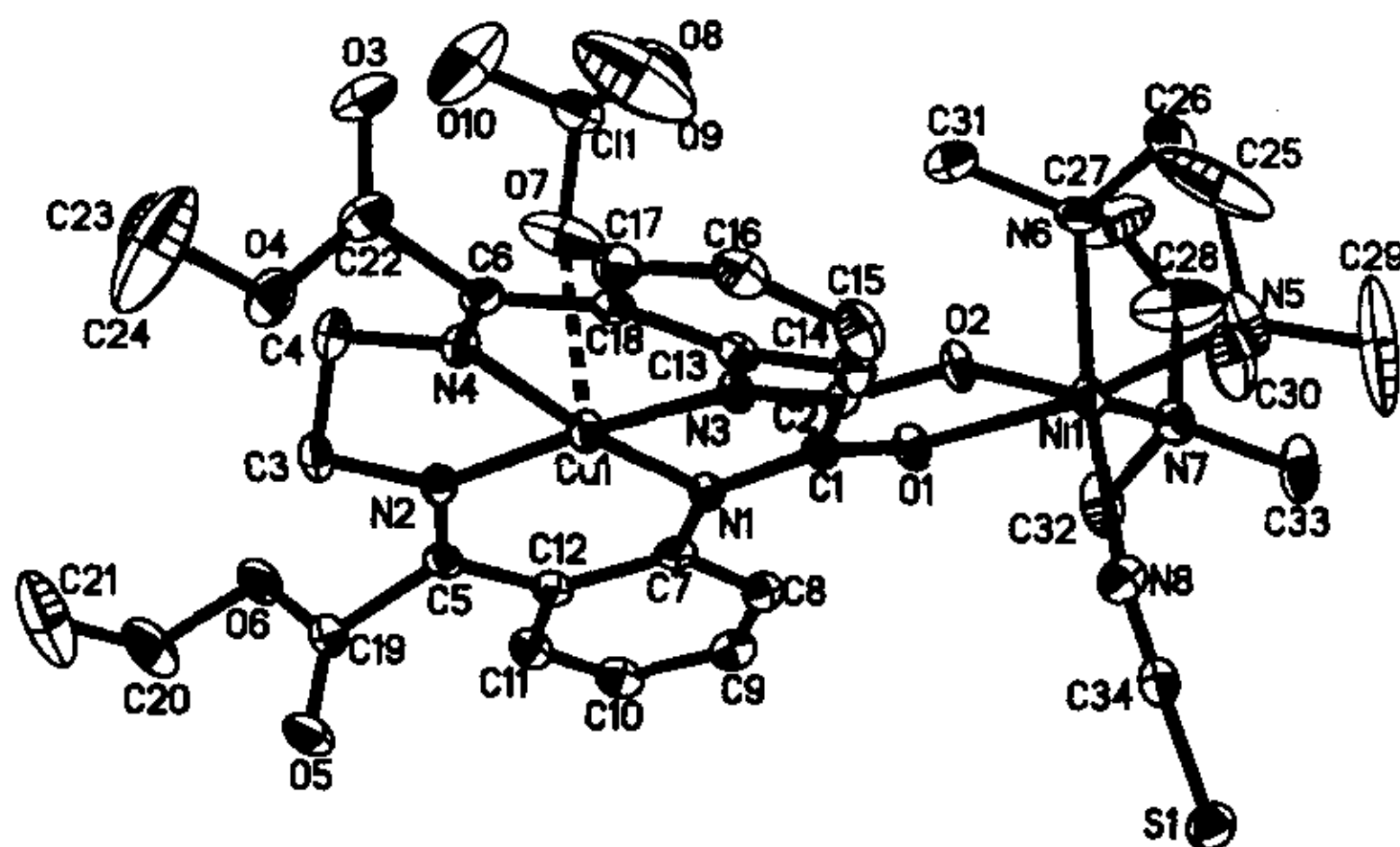


Fig. 2-26. ORTEP view of the binuclear complex cation in **28**

配合物中铜离子处于十四员四氮大环的孔穴内, 四个配位的氮原子基本共面, 氮原子偏离 N_4 最小二乘平面的平均距离为 $\pm 0.113 \text{ \AA}$, 铜原子基本处于该平面 (仅偏离 $0.003 \text{ \AA}$), 与单核断片 $[\text{CuL}^2](1)$ 相比, 铜离子的配位环境稍向四面体畸变。Cu-N(酰胺基氮原子, N1, N3) 的平均键长为 $1.92 \text{ \AA}$, 略短于 Cu-N(亚胺基氮原子, N2, N4) (平均键长为 $1.94 \text{ \AA}$), 这些结构参数与单核断片 $[\text{CuL}^2]$ 类似。高氯酸根与铜原子的最近距离为 $2.75 \text{ \AA}$ (Cu1-O7), 可以认为二者之间形成一种弱配位键, 因此可认为铜离子处于 $4+1$ 的变形四方锥配位环境。电导率测定表明在溶液中高氯酸根不配位。镍离子处于由两个草酰胺氧原子、pmtn 的三个氮原子和硫氰酸根的氮原子构成的变形八面体配位环境, 三齿配体 pmtn 采取面式配位, Ni-N 平均键长为 $2.157 \text{ \AA}$, SCN 位于 N6 的反位, Ni-N 键长为 $2.014 \text{ \AA}$, 而 Ni-O 平均键长为 $2.11 \text{ \AA}$ 。桥基部分 $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 基本共面, 其中配位原子偏离桥基最小二乘平面的距离为 $-0.0553 \text{ \AA}$ (N3)、 $-0.0535 \text{ \AA}$ (O1)、 $0.0518 \text{ \AA}$ (N1)、 $0.0507 \text{ \AA}$ (O2), 与化合物 **23** 和 **24** 不同的是, **28** 中 Cu1 和 Ni1 位于桥基平面的两侧, 偏离该平面的距离分别为 $-0.396 \text{ \AA}$ 和 $0.175 \text{ \AA}$, Ni1-O1-O2 平面及 Cu1-N1-N3 平面与桥基平面的夹角分别为 6.5° 和 16.6° 。Cu...Ni 距离为 $5.345 \text{ \AA}$ 。与上节中配合物 **23**, **24** 类似, 配合物 **28** 中草酰胺桥基的有关键长明显不同于单

核前驱体 **2** (参见第一节), 具体表现为 C-O 键变长, C-N 键和 C-C 键明显缩短。

Table 2-25. Selected bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for complex **28**

Ni(1)-N(8)	2.014(5)	Ni(1)-N(6)	2.119(5)
Ni(1)-N(7)	2.160(4)	Ni(1)-N(5)	2.193(5)
Ni(1)-O(1)	2.118(3)	Ni(1)-O(2)	2.103(3)
Cu(1)-N(3)	1.919(4)	Cu(1)-N(1)	1.920(4)
Cu(1)-N(2)	1.936(4)	Cu(1)-N(4)	1.941(4)
Cu(1)-O(7)	2.749(5)	C(1)-C(2)	1.527(6)
O(1)-C(1)	1.245(5)	O(2)-C(2)	1.245(5)
N(1)-C(1)	1.339(6)	N(3)-C(2)	1.328(5)
N(1)-C(7)	1.418(6)	N(3)-C(13)	1.418(6)
N(4)-C(6)	1.279(6)	N(2)-C(5)	1.294(6)
N(4)-C(4)	1.480(6)	N(2)-C(3)	1.470(6)
S(1)-C(34)	1.630(7)	N(8)-C(34)	1.154(7)
N(8)-Ni(1)-O(2)	93.25(17)	N(8)-Ni(1)-O(1)	90.64(18)
N(8)-Ni(1)-N(5)	92.9(2)	N(8)-Ni(1)-N(7)	91.7(2)
N(6)-Ni(1)-N(7)	83.60(18)	N(6)-Ni(1)-N(5)	83.5(2)
O(2)-Ni(1)-O(1)	76.42(12)	O(1)-Ni(1)-N(5)	163.55(17)
O(2)-Ni(1)-N(7)	166.32(16)	N(8)-Ni(1)-N(6)	173.18(19)
N(3)-Cu(1)-N(1)	87.07(16)	N(3)-Cu(1)-N(2)	172.96(17)
N(1)-Cu(1)-N(2)	94.76(17)	N(3)-Cu(1)-N(4)	93.13(17)
N(1)-Cu(1)-N(4)	173.47(17)	N(2)-Cu(1)-N(4)	85.82(17)
N(3)-Cu(1)-O(7)	106.23(16)	N(1)-Cu(1)-O(7)	86.01(17)
N(2)-Cu(1)-O(7)	80.70(16)	N(4)-Cu(1)-O(7)	87.67(17)

第五节 大环草酰胺的稀土金属-铜(II)五核配合物

近年来, 稀土-过渡金属多核配合物的合成、表征及磁性研究引起了磁化学家的极大兴趣。由于 Gd(III)的基态没有轨道角动量, 磁性分析较为简单, 因此含 Gd(III)离子的多核配合物, 尤其是 Gd(III)Cu(II)多核配合物得到了最为广泛的研究。文献中已报道了为数不少的草酰胺桥联 Gd(III)Cu(II)多核配合物^[9], 其中包括双核、三核、四核及五核体系。大多数体系中 Gd(III)和 Cu(II)之间为弱的铁磁偶合, 而且其大小与桥联结构细节关系不大。本节将草酰胺桥联稀土-铜配合物的研究扩展到大环体系, 以单核大环配合物[CuL²] (**2**)为配合物配体, 与稀土离子组装成五核配合物

$[(\text{CuL}^2)_4\text{Ln}](\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$], 并研究了 $[\text{Cu}_4\text{Gd}]$ 配合物的磁性。

1 配合物的合成

搅拌下向 $[\text{CuL}^2]$ (0.6 mmol)在乙醇中的悬浊液(10 mL) 中加入一种水合稀土金属高氯酸盐(0.15 mmol)的乙醇溶液 (5 mL), 在 80°C 左右回流 3 ~ 4 h, 冷却, 过滤, 将得到的粉末用乙醇-丙酮混合溶剂重结晶, 即得纯品。当 $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$ 时, 需向反应混合液中加入约 10 mL 乙醚, 使产物析出。

2 配合物的表征

2.1 组成

所有配合物的元素分析数据和电导率列于表 2-26。元素分析实验结果与表中组成一致, 电导率测定表明配合物为 1:3 型电解质。

Table 2-26 Analytical data and general properties of the complexes 31 ~ 37

No	Complex	Colour	Yield (%)	Found (Calcd.)		%	Λ^a ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
				C	H	N	
31	$[(\text{CuL}^2)_4\text{La}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red brown	86	44.26 (44.43)	3.79 (3.65)	8.56 (8.63)	222
32	$[(\text{CuL}^2)_4\text{Pr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red brown	84	44.46 (44.39)	3.23 (3.65)	8.62 (8.63)	240
33	$[(\text{CuL}^2)_4\text{Nd}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red brown	80	44.72 (44.34)	3.54 (3.64)	8.74 (8.62)	218
34	$[(\text{CuL}^2)_4\text{Sm}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red brown	76	44.46 (44.23)	3.48 (3.63)	8.59 (8.60)	231
35	$[(\text{CuL}^2)_4\text{Gd}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	red brown	72	43.84 (44.12)	3.45 (3.63)	9.01 (8.57)	228
36	$[(\text{CuL}^2)_4\text{Dy}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	brown	75	44.72 (44.33)	3.46 (3.64)	8.76 (8.62)	246
37	$[(\text{CuL}^2)_4\text{Er}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	red brown	82	44.95 (44.56)	3.32 (3.51)	8.60 (8.66)	210

^a in $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DMF solutions

2.2 光谱表征

配合物 31 ~ 37 的红外光谱极其相似, 参照单核配合物 2 的光谱, 五核配合物中处于 1725cm^{-1} 和 1620cm^{-1} 附近的强吸收峰可分别指认为 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 和 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 而 1585cm^{-1} 的强峰可归属为草酰胺基团的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 振动, 与 2 中的相应振动相比, 这一吸收

发生了明显的红移, 这是草酰胺羰基向稀土离子配位的结果。所有五核配合物在 1080cm^{-1} 附近有一个强峰, 为 ClO_4^- 的特征吸收, 在 3400cm^{-1} 附近的宽带吸收则为水分子的 $\nu(\text{O-H})$ 振动。一些重要的红外数据列于表 2-27。

Table 2-27 Important IR and electronic spectral data for complexes 31 ~ 37

Complex	IR bands (cm^{-1})				λ_{max} (nm)
	$\nu(\text{C=O})^a$	$\nu(\text{C=O})^b$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$	
31	1725s	1580s	1620s	1080s	540sh, 410, 367
32	1728s	1580s	1620s	1085s	535sh, 410, 370
33	1730s	1585s	1620s	1090s	545sh, 415, 375
34	1730s	1585s	1620s	1080s	540sh, 410, 365
35	1730s	1580s	1625s	1080s	540sh, 410, 370
36	1730s	1580s	1620s	1075s	540sh, 410, 360
37	1730s	1580s	1615s	1080s	545sh, 410, 360

在乙腈溶液中测定了五核配合物的电子光谱, 有关数据列于表 2-27。所有光谱与 $[\text{CuL}^2]$ (2) 的光谱类似。在 500nm 以下谱带为配体内 $\pi-\pi^*$ 跃迁或 Cu-L 的荷移跃迁; 在 520nm 附近的峰可归属为 Cu(II) 离子的 $d-d$ 跃迁。没有观察到稀土离子的超敏跃迁吸收。

在室温下测定了 Cu_4Gd 配合物 35 的 X 波段粉末 ESR 谱, 该配合物在 $g = 2.01$ 附近呈现一个对称的宽峰信号。根据 Kambe 矢量模型, 4 个 Cu(II) 和 1 个 Gd(III) 之间的自旋偶合作用产生 16 个偶合态。可能由于偶合很弱 (见下文), 在室温下低能位偶合态均有布居, 共同产生一个宽带。

3 配合物 35 的变温磁性

在 $2 \sim 300\text{K}$ 范围内测定了配合物 35 的变温磁化率 (图 2-27)。 $\chi_M T$ 乘积的室温值约为 $9.9\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, 随着温度降低, 该乘积缓慢增大, 表明 Cu(II) 和 Gd(II) 之间通过草酰胺桥基传递弱的铁磁相互作用。 $\chi_M T$ 在约 25K 时达到最大值 ($10.9\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$), 此后随温度降低而迅速减小。这种低温行为可能是由于分子间的反铁磁相互作用。

根据各向同性的 Heisenberg 自旋哈密顿量 $\hat{H} = -2J\hat{S}_{\text{Gd}}\sum_{i=1}^4\hat{S}_{\text{Cu}i} - 2J'\sum_{i\neq j}\hat{S}_{\text{Cu}i}\hat{S}_{\text{Cu}j}$, 可以

导出 $[\text{Cu}_4\text{Gd}]$ 体系($S_{\text{Gd}} = 7/2$, $S_{\text{Cu}} = 1/2$)的摩尔磁化率表达式:

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/kT) (A/B)$$

$$A = 858 + 495\exp(-11J/kT) + 252\exp(-20J/kT) + 105\exp(-27J/kT) + 30\exp(-32J/kT) + 1485\exp(-7J/kT + -4J'/kT) + 756\exp(-16J/kT + -4J'/kT) + 315\exp(-23J/kT + -4J'/kT) + 504\exp(-14J/kT + -6J'/kT)$$

$$B = 6 + 5\exp(-11J/kT) + 4\exp(-20J/kT) + 3\exp(-27J/kT) + 2\exp(-32J/kT) + 15\exp(-7J/kT + -4J'/kT) + 12\exp(-16J/kT + -4J'/kT) + 9\exp(-23J/kT + -4J'/kT) + 8\exp(-14J/kT + -6J'/kT)$$

其中 J 为分子内 Cu(II) 和 Gd(III) 离子间的交换积分, J' 为分子内 Cu(II) 和 Cu(II) 离子间的交换积分, 其他符号有通常含义。用上述表达式模拟 25 K 以上的实验数据 (图 2-27), 得到的有关参数为 $J = 0.76 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0.38 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.07$, $R = 6.75 \times 10^{-4}$ 。

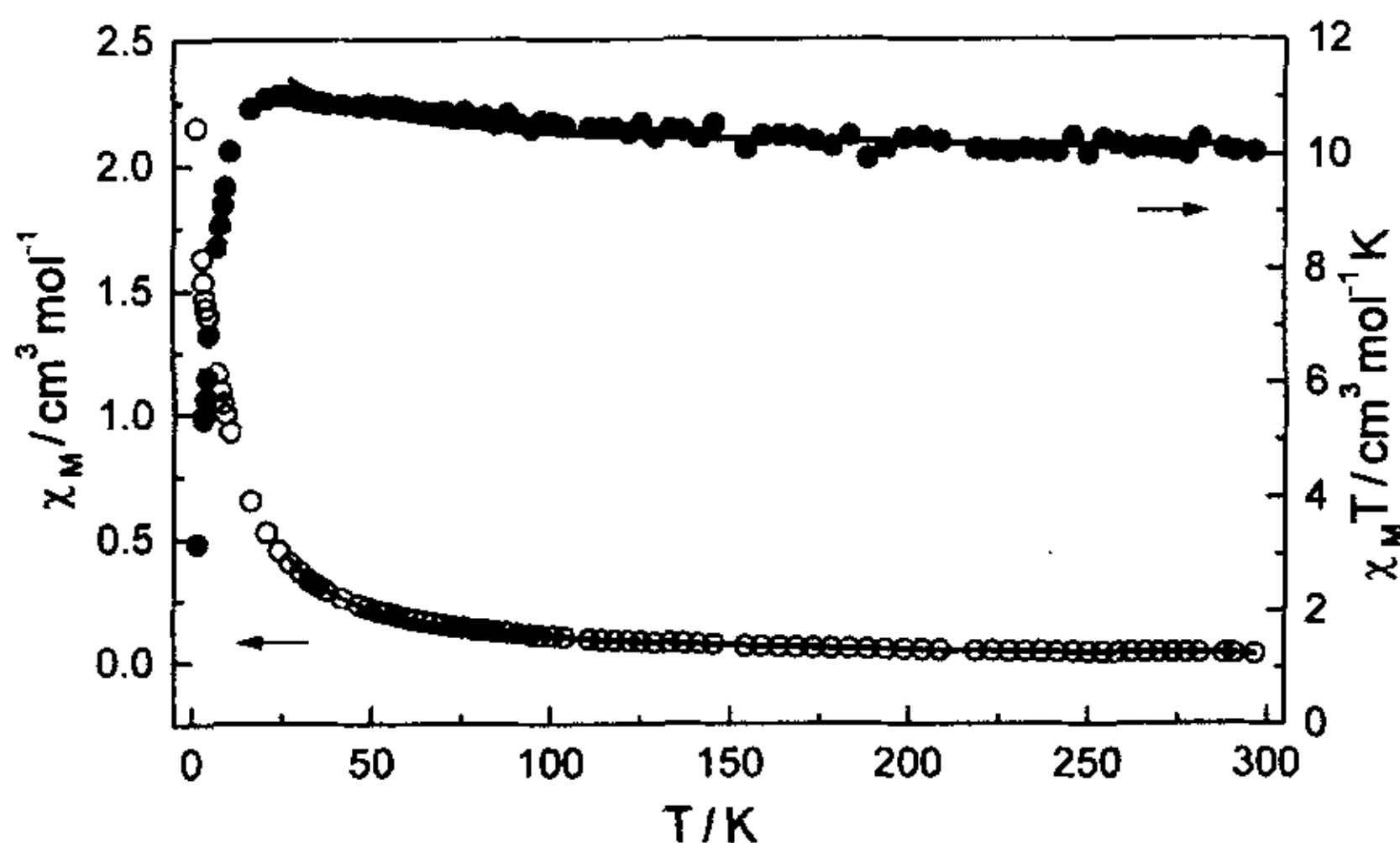


Fig. 2-27. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for complexes 23 (a) and 24 (b)

上述 J 和 J' 值表明 Cu(II) 和 Gd(III) 离子间存在弱的铁磁相互作用, 而 Cu(II) 和 Cu(II) 之间存在更弱的反铁磁相互作用。 Cu(II) 和 Gd(III) 离子间的铁磁相互作用大小与桥基的结构细节没有明显相关性, 根据 Kahn 等提出的电荷转移机理^[43], Cu(II) 中未成对的 3d 电子跃迁到 Gd(III) 的 5d 轨道, 产生金属-金属电荷转移组态 $4f^7 5d^1(\text{Gd}) 3d^8(\text{Cu})$, 这种激发组态与基组态 $4f^7 5d^0(\text{Gd}) 3d^9(\text{Cu})$ 之间相互作用的结果是稳定高自旋态 (图 2-28), 因而导致铁磁偶合。

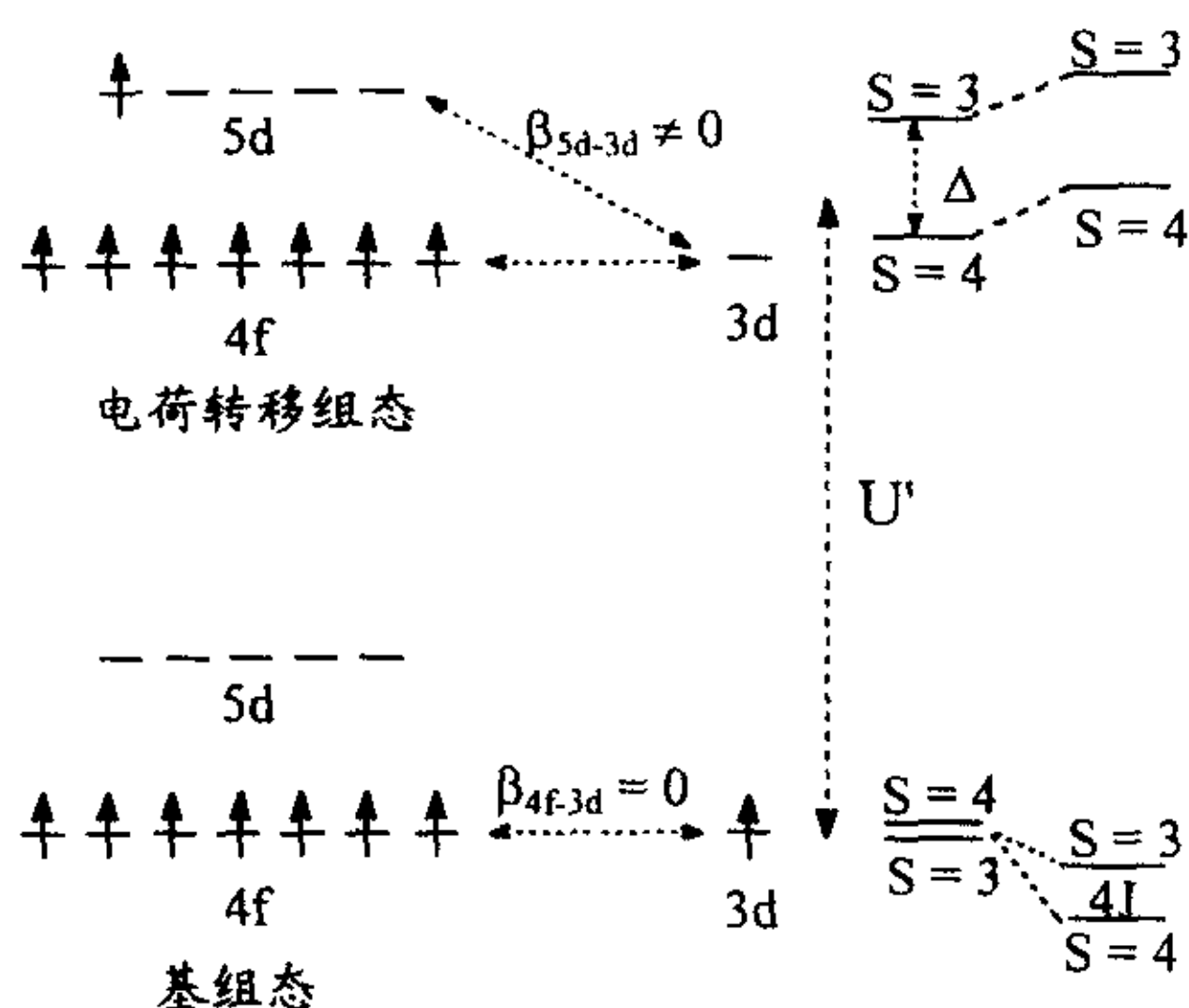


Fig. 2-28 The orbital mechanism based on the 3d(Cu)→5d(Gd) charge transfer (β is the transfer integral between two orbitals)

参考文献

- [1] O. Kahn *Adv. Inorg. Chem.*, 1996, **4**, 179
- [2] R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193-195**, 1069.
- [3] H. Ojima, K. Nonoyama, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **92**, 85.
- [4] S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 1805
- [5] 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, (6), 580.
- [6] J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 6374.
- [7] Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 439.
- [8] F. Lloret, Y. Journaux, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3967.
- [9] J. Sanz, P. Ruiz, A. Gleizes, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, J. J. Borrás-Almenar, Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 7384
- [10] Y. Pei, O. Kahn, K. Nakatani, E. Kodjovi, Y. Journaux, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6558..
- [11] F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, Y. Journaux, K. Nakatani, O. Kahn, J. Sletten, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 27.
- [12] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, California, 1994.
- [13] G. A. Melson (ed.) *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York, 1979.
- [14] C. T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**, 293.
- [15] P. A. Vigato, S. Tamburini and D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **106**, 25.

- [16] S. Mohanta, K. K. Nanda, R. Werner, W. Haase, A. K. Mukherjee, S. K. Dutta and K. Nag, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4656.
- [17] S. Mohanta, K. K. Nanda, L. K. Thompson, U. Flörke, K. Nag, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 1465.
- [18] D. St. C. Black, C. H. B. Vanderzalm, A. J. Hartshorn, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1976, **12**, 657
- [19] D. St. C. Black, C. H. B. Vanderzalm, C. H. Wong, *Aust. J. Chem.*, 1982, **35**, 2435
- [20] D. St. C. Black, G. I. Moss, *Aust. J. Chem.*, 1987, **40**, 129 and 143.
- [21] C. Dhristodoulou, M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 191.
- [22] L. Cronin, A. R. Mount, S. Parsons, N. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1925.
- [23] R. H. Holm, P. Kennepohl and E. I. Solomon, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2239.
- [24] T. F. Collins, *Acc. Chem. Res.*, 1994, **27**, 279.
- [25] E. Lammour, S. Routier, J.-L. Bernier, J.-P. Catteau, C. Bailly and H. Vezin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1862
- [26] J. Costamagana, J. Vargas, R. Latorré, A. Alvarado and G. Mena, *Coord. Chem., Rev.*, 1992, **119**, 67
- [27] B. Cervera, J. L. Sanz, M. J. Ibáñez, G. Vila, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, X. Ottenwaelder, A. Aukauloo, S. Poussereau, Y. Journaux, J. Cano and M. C. Muñoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 781.
- [28] F. Kou, S. Zhu, H. Lin, K. Ma and Y. Chen, *Polyhedron*, 1997, **16**, 741.
- [29] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 81.
- [30] W. J. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4768.
- [31] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* [M], New York: John Wiley, 1981.
- [32] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed. Part B, John Wiley, New York, 1997.
- [33] H. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**, 3037
- [34] B. J. Hathway and D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.*, 1970, **5**, 143.
- [35] V. Suresh, A. Ramesh, R. R. Naidu, *Polyhedron*, 1982, 607.
- [36] M. Mitsumi, H. Okawa, H. Sakiyama, M. Ohba, N. Matsumoto, T. Kurisaki, H. Wakita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2991.
- [37] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 1982, **29**, 203.
- [38] R. L. Carlin, *Transition Metal Chemistry*, Vol. 1, Mercel Dekker, New York, 1965.
- [39] O. Kahn, *Struct. Bonding* (Berlin), 1987, **68**, 89
- [40] A. M. Tait, D. H. Bush, *Inorg. Synth*, 1978, **18**, 10
- [41] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1950, **5**, 48.
- [42] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, J. Jaud, B. Raynaud, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **216**, 139.
- [43] M. Andruh M, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillow, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1822

第三章 草胺酸根桥联多核配合物的合成、光谱、结构与磁性

在多原子桥联配合物或配位聚合物的分子磁学研究中, 取代的草胺酸根配体由于其独特的成桥方式而受到广泛关注^[1]。1976 年 Nonoyama^[2]等报道了第一个双草胺酸根配合物——1, 3-亚丙基双(草胺酸根)合铜, $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ (图 3-1), 这种单核配阴离子含有四个未配位的“自由的”羧基, 因而可以作为配合物配体, 用于合成多核配合物, 尤其适于合成异金属配合物。基于这类前驱体, 1986 年 Kahn 等人报道了第一个表征完全的无机类分子基铁磁体 $[\text{CuMn}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{13}$, 此后文献中又陆续报道了一些类似的一维链状或二维层状亚铁磁或铁磁化合物, 推动了分子基磁体和分子磁学的研究^[4-6]。

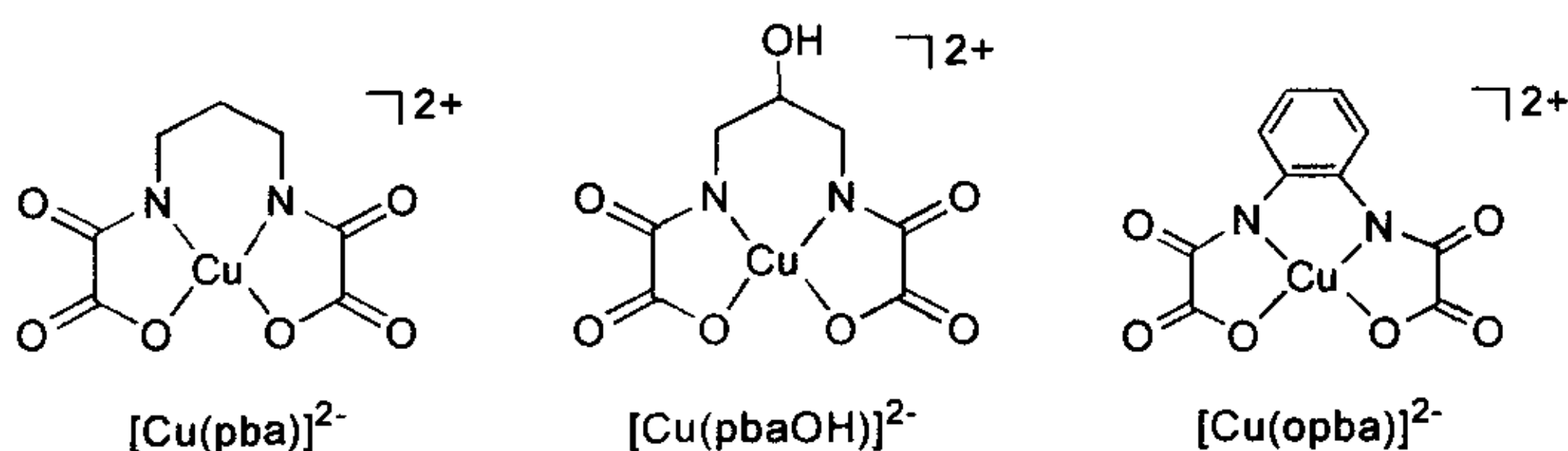


Fig. 3-1. Three mononuclear Cu(II) precursors containing two oxamato groups

同样在 1986 年, Kahn 等人基于 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ 的成桥特征, 设计合成了异三核配合物 $[\text{Mn}(\text{rac-cth})]_2[\text{Cu}(\text{pba})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在此基础上提出了设计高自旋分子的一种新方法, 即基于非正规自旋态结构的异金属反铁磁耦合方法^[7]。与在轨道对称性上有严格要求的磁轨道正交模型相比, 这种方法更为有效, 因而得到广泛应用。至今文献中已报道了为数不少的具有非正规自旋态结构的异三核或多核配合物^[1], 但据我们所知, 结构完全表征的双草胺酸根桥联的具有非正规自旋态结构的配合物仅有一例公开报道^[8], 即 $\{[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cu}(\text{pba})\}(\text{ClO}_4)_2$ (bapa = 二丙撑三胺)。在本章中我们报道了 5 个这种类型的异三核配合物, 测定了其中 3 个配合物的晶体结构, 并进行光谱和磁性研究。另外, 我们还研究了 1 个异双核配合物、1 个结构罕见的三核铜超分子配合物和 1 个以三核铜配离子为单元的配位聚合物, 分析了磁性与结构的关系, 并首次探讨了通过 π - π 相互作用传递磁相互作用的可能性。

第一节 具有非正规自旋态结构的 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ 异三核配合物

鉴于非正规自旋态结构在高自旋分子设计中的重要性, 本节以三种双草胺酸根合铜配合物为配合物桥基配体, 以 14 员大环多胺 *rac*-cth (图 2-18) 或 $\text{N,N}'$ -二(2-吡啶甲基)丙二胺 (bispictn, 图 3-2) 为端基配体合成了 5 个 $\text{Ni}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})\text{Ni}(\text{II})$ 异三核配合物, 测定了其中 3 个配合物的晶体结构, 磁性研究表明它们具有高自旋基态 ($S = 3/2$)。在合成三核配合物过程中, 我们意外地得到了一种异双核配合物, 并进行了晶体结构和磁性研究。据我们所知, 迄今为止文献中只报道了一种草胺酸根桥联的双核配合物, $[\text{Cu}(\text{pba})\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8], 而且没有得到晶体结构。

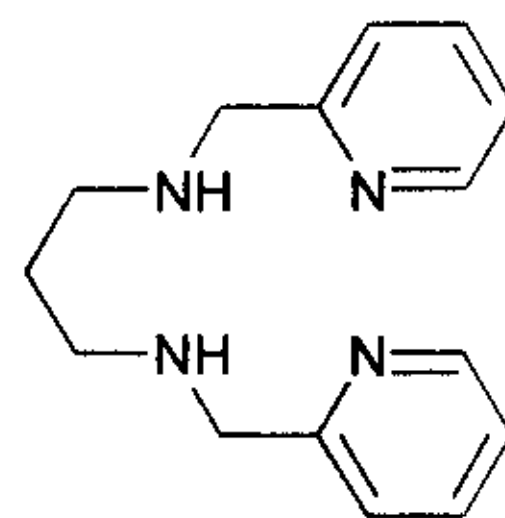


Fig. 3-2. bispictn

1 配合物的合成

1.1 原料的合成

单核配合物 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pbaOH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3]、 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10] 和配体 bispictn [11] 按文献方法合成。

单核配合物 $\text{Ni}(\text{bispictn})(\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成方法如下: 向含有 10 mmol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.84 g) 的无水乙醇溶液 (10 ml) 中逐滴加入含 10.5 mmol bispictn (2.70 g) 的无水乙醇溶液 (10 ml), 所得蓝色溶液在室温下缓慢挥发, 得紫色微晶, 过滤, 依次用少量乙醇和乙醚洗涤, 空气干燥, 产率 80%。红外光谱与文献 [12] 一致, 但合成手续大大简化。

1.2 三核及双核配合物的合成

$\{[\text{Ni}(\text{rac-cth})]_2\text{Cu}(\text{pbaOH})\}(\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (38) 将 0.6 mmol $[\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ (0.33 mg) 溶于 10 ml 乙腈 10 ml 甲醇中, 在搅拌下向该溶液中缓慢加入含 0.3 mmol $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pbaOH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 (10 ml), 室温搅拌 20 min, 所得深蓝色溶液在室温下缓慢挥发, 约一个月后得到大量蓝色晶体, 从中挑选出适于 X 射线衍射分析的单晶。产率 93%。

$\{[\text{Ni}(\text{rac-cth})]_2\text{Cu}(\text{pba})\}(\text{ClO}_4)_2$ (39). 同上法制备, 用 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pbaOH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 得到蓝色微晶, 产率 90%。适于 X 射线衍射分析的单晶样品由 $[\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ 的乙腈-甲醇溶液和 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 (摩尔比 2:1) 在 H 管中缓慢扩散得到。

$\{[\text{Ni}(\text{rac-cth})]_2\text{Cu}(\text{opba})\}(\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (40) 和 $\{[\text{Ni}(\text{rac-cth})]\text{Cu}(\text{opba})\}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (41). 将 $[\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ 的乙腈-甲醇溶液和 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 (摩尔比 2:1) 置于 H 管的两臂, 缓慢扩散得到蓝色晶体, 从中挑选出适合 X 射线分析的单晶, 结构测定表明为双核配合物 41, 但其余晶体的红外光谱中有 ClO_4^- 的特征吸收, 所以我们认为上述方法得到的是双核-三核混合物。为制备纯的三核配合物 40, 用 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pbaOH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按制备 38 的方法进行, 但 $[\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ 稍过量 (0.66 mmol), 得到蓝色微晶, 产率 81%。为制备纯的双核配合物 41, 在搅拌下将含 0.34 mmol $[\text{Ni}(\text{rac-cth})](\text{ClO}_4)_2$ 的甲醇溶液 (20 ml) 逐滴加入到含 0.35 mmol $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opbaOH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 (10 ml) 中, 室温下继续搅拌 30 min, 过滤所得沉淀, 得浅蓝色微晶粉末, 依次用水和甲醇洗涤, 红外光谱中无 ClO_4^- 吸收峰, 元素分析结果与单晶测定结果一致, 产率 86%。

$\{\text{Cu}(\text{pba})[\text{Ni}(\text{bispietn})]_2\}(\text{ClO}_4)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (42). 将 0.4 mmol $\text{Ni}(\text{bispietn})(\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 8 ml 水, 在搅拌下, 向该溶液中逐滴加入含 0.2 mmol $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 (5 ml), 继续搅拌 10 分钟后过滤, 滤液在室温下缓慢挥发, 二周后得到蓝紫色微晶, 过滤, 依次用乙醇和乙醚洗涤, 产率 76%。将部分产品溶于少量水-乙腈混合溶剂, 在室温下缓慢挥发, 得到适于 X 射线衍射分析的块状晶体。

$\{\text{Cu}(\text{pbaOH})[\text{Ni}(\text{bispietn})]_2\}(\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (43). 与 42 的合成方法类似, 但未得到适于 X 射线衍射分析的单晶, 产率 80%。

2 配合物的表征

2.1 组成及一般性质

配合物 38~43 的元素分析实验值和理论值列于表 3-1。配合物 38~40 不溶于水, 但溶于乙腈和甲醇, 41 不溶于水、醇, 仅微溶于乙腈, 42 和 43 溶于水、甲醇、乙腈等极性溶剂。

Table 3-1. Analytical Data and General Properties of Complexes 38 ~ 43

Complex	Colour	Found (Calcd.) %		
		C	H	N
38	blue	39.22 (39.13)	6.54 (6.74)	11.52 (11.70)
39	blue	40.16 (40.28)	6.58 (6.76)	11.76 (12.04)
40	blue	41.34 (41.52)	6.31 (6.47)	11.36 (11.53)
41	blue	46.97 (47.21)	6.21 (6.46)	12.44 (12.23)
42	blue violet	38.75 (38.59)	4.26 (4.46)	12.36 (12.16)
43	blue violet	38.56 (38.95)	4.34 (4.24)	12.17 (12.28)

2.2 红外光谱

重要的红外特征吸收列于表 3-2, 三核化合物 **38-40** 及 **42**、**43** 在 1080 cm^{-1} 附近均有一个很强的宽峰, 为 ClO_4^- 离子的特征吸收; 在 3250 cm^{-1} 或 3300 cm^{-1} 附近有一个较强的尖峰, 分别为配体 *rac*-cth 或 bispictn 的 $\nu(\text{NH})$ 吸收; 在 1600 cm^{-1} 附近的多重峰为草胺酸根的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 特征吸收^[13]。在相应的单核配合物前驱体中, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰出现在 $1620\sim 1645\text{ cm}^{-1}$, 而三核配合物中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰出现在 $1590\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, 羰基振动吸收的位移是由于羰基配位后, 双键性被消弱, 这与晶体结构测定的结果一致 (见下文)。所有三核配合物在 $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽带吸收, 可归属为水分子或配体 pbaOH^+ 的 $\nu(\text{OH})$, 或者二者的叠加。配合物 **42** 和 **43** 在 1570 cm^{-1} 附近的肩峰及 790 cm^{-1} 、 760 cm^{-1} 处的尖峰为吡啶环的特征吸收, 吡啶环在 1610 cm^{-1} 附近的特征吸收被 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 掩盖。所有配合物在 $1500\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内呈现若干吸收, 可以归属为草胺酸根中的 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 或它们与 $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ 等的偶合振动吸收^[13]。

双核配合物 **41** 与三核配合物 **40** 的红外光谱主要有五点差别: (1) 配合物 **41** 没有 ClO_4^- 吸收。(2) 配合物 **41** 的 $\nu(\text{NH})$ 振动向低频位移, 位移幅度为 80 cm^{-1} 。(3) 配合物 **40** 的羰基吸收峰发生进一步分裂, 波数范围更宽, 这是由于 **41** 中同时存在成桥和非成桥的两种草胺酸根。(4) 前驱体 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 和三核配合物 **40** 均在 1350 cm^{-1} 处有一尖的中等强度吸收峰, 在配合物 **41** 中该峰消失, 而在 1340 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 出现两个新的峰。

Table 3-2. Selected IR bands (cm^{-1}) for complexes **38** ~ **43**

Complex	IR bands (cm^{-1})					$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-N})$	
38	3430m,br	3230m	1640~1590s	1080s,br	1440m, 1370m, 1330m, 1270w,	950 (48), 570(166), 310(1780)
39	-	3250m	1640~1590s	1080s,br	1440m, 1365m, 1320m, 1270w	960(60), 570(183), 315(1960)
40	3400m,br	3250m	1630~1600s	1080s,br	1450m, 1350m, 1270w	925 (63), 587 (250), 325(20800)
41	3370m	3170m	1645~1590s	-	1455m, 1400m, 1340m, 1270m,	980(88), 585(203), 328(19900)
42	3450m,br	3240m	1620~1590s	1080s,br	1435m, 1352m, 1312m	850(38), 565(208), 305(3530)
43	3420m,br	3290m	1630~1600s	1085s	1440m, 1360w, 1325m, 1155sh	850 (52), 570 (166), 310(3910)

2.3 电子光谱

在乙腈溶液中测定了配合物 **38** ~ **43** 的电子吸收光谱。表 3-2 列出 300 ~ 1000 nm 范围内的最大吸收波长和摩尔消光系数。所有配合物均主要呈现三个吸收带。(1) 在紫外区 305 ~ 325 nm 范围有较强吸收,可归属为由金属 Cu(II)离子向配体的电荷转移跃迁 (MLCT) 或含芳香环配合物的配体内 $\pi-\pi^*$ 跃迁,也可能是二者的叠加。(2) 在可见区,每个配合物均在 565 ~ 587 nm 波长范围内有一较弱吸收,可以归属为金属离子的自旋允许 $d-d$ 跃迁,若将 Cu(II)和 Ni(II)的位置对称性分别看作 D_{2h} 和 O_h ,这一谱带为 $^2B_2(\text{Cu}) \rightarrow ^2B_1(\text{Cu})$ 和 $^3A_2(\text{Ni}) \rightarrow ^3T_1(\text{F})(\text{Ni})$ 的叠加。由于 Ni(II)的八面体配合物 $d-d$ 跃迁强度一般比四配位的 Cu(II)配合物弱,所以这一谱带的主要贡献来自 Cu(II)的 $d-d$ 跃迁。(3) 在近红外区 850 ~ 980 nm 有弱吸收带,可指派为八面体配位环境 Ni(II)离子的 $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ 跃迁。此外,配合物 **38** 和 **39** 分别在 794 和 796 nm 处有一极弱吸收,可以指派为 Ni(II)离子的 $^3A_2 \rightarrow ^1E$ 跃迁,该跃迁是自旋禁阻的,在多核配合物中通过一种自旋交换机理而被激活^[14]。

$d-d$ 跃迁最大吸收的位置反映了金属离子周围配位场的强度^[15],从表 3-2 可以看到,尽管相同的配位基团,配合物 **38**、**39**、**42** 和 **43** 的可见区吸收(如前所述,主要来自 Cu^{II}的 $d-d$ 跃迁)相对于 **40**、**41** 的相应吸收有明显的蓝移,在单核的 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ 中也观察到了类似现象^[15],这表明在 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ 及 **38**、**39**、**42** 和 **43** 中

Cu(II)周围的配位场较强。这种差别是由于连接两个草胺酸根的取代基不同。 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ 和 38、39、42、43 中, 该取代基为饱和的亚丙基或 2-羟基亚丙基, 在 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 和 40、41 中, 该取代基为芳香性的亚苯基。亚丙基具有推电子诱导效应, 增强了酰胺基的碱性或给电子能力。而亚苯基的共轭效应有减弱酰胺基碱性的作用, 因而 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ 和 38、39、42、43 中 Cu(II)离子周围的配位场较强。另一种可能的原因是, 不同的取代基产生不同的螯合稠环体系, 从而产生不同的配位场。亚丙基或 2-羟基亚丙基配体 pba^{4-} 和 pbaOH^{4-} 与 Cu(II)离子螯合, 在 Cu(II)离子周围形成 5-6-5 型的稠环体系, 而亚丙基配体 opba^{4-} 在 Cu(II)周围形成 5-5-5 型螯合稠环体系。在 5-5-5 体系中, 较大的张力使螯合角较大程度地偏离 90° , 而 5-6-5 体系张力较小, 螯合角接近 90° 。Cu(II)离子周围键角接近 90° , 有利于配位原子与金属离子间的 σ 成键作用, 即有利于配体原子的 σ 型轨道(孤电子对轨道)与 Cu(II)离子 $d_{x^2-y^2}$ 轨道间的重叠, 从而产生较强的配位场。配位场越强, d-d 跃迁能越大。晶体结构测定(见下文)表明配合物 38、39、42 和 41 的 Cu-N 平均键长在实验误差范围内没有明显差别, 而前三个配合物中 Cu(II)离子周围键角为 $84.5(3)\sim 96.8(3)^\circ$, 41 中相应键角为 $83.25(13)\sim 108.25(12)^\circ$ 。因此晶体结构数据支持第二种解释。

另外, 与对应的单核 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (535 nm) 和 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ (560 nm) 相比, 配合物 39、40、41 和 42 的可见区最大吸收发生红移。这可能是由于草胺酸根成桥后, 电子密度由 N 原子和非羰基氧原子向羰基氧原子转移, Cu(II)离子周围的配位场被削弱, d-d 跃迁能减小。

对比端基配体为 *rac*-cth 的化合物 38~41 和端基配体为 *bis*pictn 的化合物 42、43 的近红外区 d-d (Ni)跃迁, 可以发现 42、43 的谱带有明显的蓝移。这是由于 42、43 中 Ni(II)离子周围有两个吡啶参与配位, 而其它配合物中的相应位置为氨基。与氨基相比, 吡啶是一种强场配体(可以形成反馈 π 键), 产生更大的晶体场分裂, 因而 d-d 跃迁能较大。

3 配合物的晶体结构

3.1 双核配合物 $[\text{Cu}(\text{opba})\text{Ni}(\text{cth})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (41)

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 3-3 中列出。表 3-4 给出一些键长和键角。

Table 3-3. Crystal data and structure refinement for 41'

Empirical formula	C ₂₇ H ₄₄ N ₆ O ₇ CuNi
Formula weight	686.93
Measurement instrument	293(2) K
Temperature	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å (Mo-Kα)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.159(4) Å, <i>b</i> = 15.210(5) Å, <i>c</i> = 17.271(6) Å, β = 90.622(7)°
Volume, <i>Z</i>	3193.8(19) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.429 Mg/mm ³
Absorption coefficient	1.307 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1444
Crystal size	0.35 × 0.30 × 0.15 mm
θ range for data collection	1.78° to 25.02°
Limiting indices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	12950
Independent reflections	5632 [<i>R</i> (int) = 0.0568]
Observed reflections	3852 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Completeness to θ = 26.46°	100.0 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8281, 0.6577
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5632 / 1 / 379
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.030
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0508, <i>wR</i> 2 = 0.1287
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0832, <i>wR</i> 2 = 0.1502
Largest diff. peak and hole	0.971 and -0.569 e Å ⁻³
Weighing scheme [<i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3]	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0856 <i>P</i>) ²]
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom for C-H and difmap for N-H
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 3-4. Selected bond lengths (Å) and angles [°] for 41

Cu(1)-N(2)	1.899(4)	Cu(1)-N(1)	1.901(3)
Cu(1)-O(1)	1.990(3)	Cu(1)-O(4)	1.944(3)
Ni(1)-O(2)	2.149(3)	Ni(1)-O(3)	2.074(3)
Ni(1)-N(3)	2.141(4)	Ni(1)-N(4)	2.086(3)
Ni(1)-N(5)	2.163(4)	Ni(1)-N(6)	2.105(4)
O(1)-C(1)	1.268(5)	O(2)-C(1)	1.240(5)
O(3)-C(2)	1.250(5)	N(1)-C(2)	1.303(5)
C(1)-C(2)	1.542(6)	O(4)-C(3)	1.297(5)
O(5)-C(3)	1.207(5)	O(6)-C(4)	1.245(5)
N(2)-C(4)	1.319(5)	C(3)-C(4)	1.556(6)
N(1)-Cu(1)-O(1)	83.90(12)	N(1)-Cu(1)-O(4)	167.85(13)
N(1)-Cu(1)-N(2)	83.25(13)	N(2)-Cu(1)-O(1)	166.45(13)
N(2)-Cu(1)-O(4)	84.61(13)	O(4)-Cu(1)-O(1)	108.25(12)
O(3)-Ni(1)-O(2)	78.87(11)	O(3)-Ni(1)-N(3)	87.95(13)
O(3)-Ni(1)-N(4)	168.68(13)	O(3)-Ni(1)-N(6)	89.58(12)
N(4)-Ni(1)-N(6)	101.50(13)	N(4)-Ni(1)-N(3)	90.79(14)
N(6)-Ni(1)-N(3)	84.44(15)	N(4)-Ni(1)-O(2)	90.30(12)
N(6)-Ni(1)-O(2)	167.30(12)	N(3)-Ni(1)-O(2)	100.23(14)
O(3)-Ni(1)-N(5)	97.92(13)	N(4)-Ni(1)-N(5)	84.54(13)
N(6)-Ni(1)-N(5)	89.95(15)	N(3)-Ni(1)-N(5)	171.86(14)
O(2)-Ni(1)-N(5)	86.49(13)		

化合物 41 的晶体结构中包含异双核中性配位分子单元[Cu(opba)Ni(*rac*-cth)]和氢键连接的甲醇分子, 图 3-3 示出双核配位单元的分子结构及原子标号。化合物中镍离子处于变形的八面体配位环境, 草胺酸根的两个氧原子 (O2、O3) 和 *rac*-cth 的两个氮原子 (N4, N6) 构成赤道平面, 而轴向位置由 *rac*-cth 的另外两个氮原子 (N3、N5) 占据, 经式排列的三个配位键 (Ni1-N5, Ni1-O2 和 Ni1-N3, 平均 1.151 Å) 长于另外三个配位键 (平均为 2.088 Å)。铜离子由双草胺酸根配体 opba⁴⁻的两个酰胺基氮原子和两个羧酸根氧原子配位, 处于平面梯形配位环境, Cu-N 键长约为 1.90 Å, 短于 Cu-O (平均键长为 1.97 Å), 键角<O1-Cu1-O4 (108.7°)明显大于<N1-Cu1-N2 (83.25°)。四个配位原子偏离它们的最小二乘平面的距离为±0.041Å (N1、N2)和±0.032 Å (O1、O4), 铜离子偏离该平面的距离为 0.035 Å, N₄ 平面与苯环平面的夹角仅为 2.3°。尽管[Cu(opba)]²⁻断片中有两个可作为桥基的草胺酸根基团, 但在该化合物中仅

有一个草胺酸根成桥。Cu1 和 Ni1 位于桥基平面的同一侧，偏离该平面的距离分别为 0.053 Å 和 0.322 Å，Ni1-O3-O2 平面及 Cu1-N1-O1 平面与桥基平面的夹角分别为 11.9° 和 2.3°。Cu...Ni 距离为 5.328 Å。

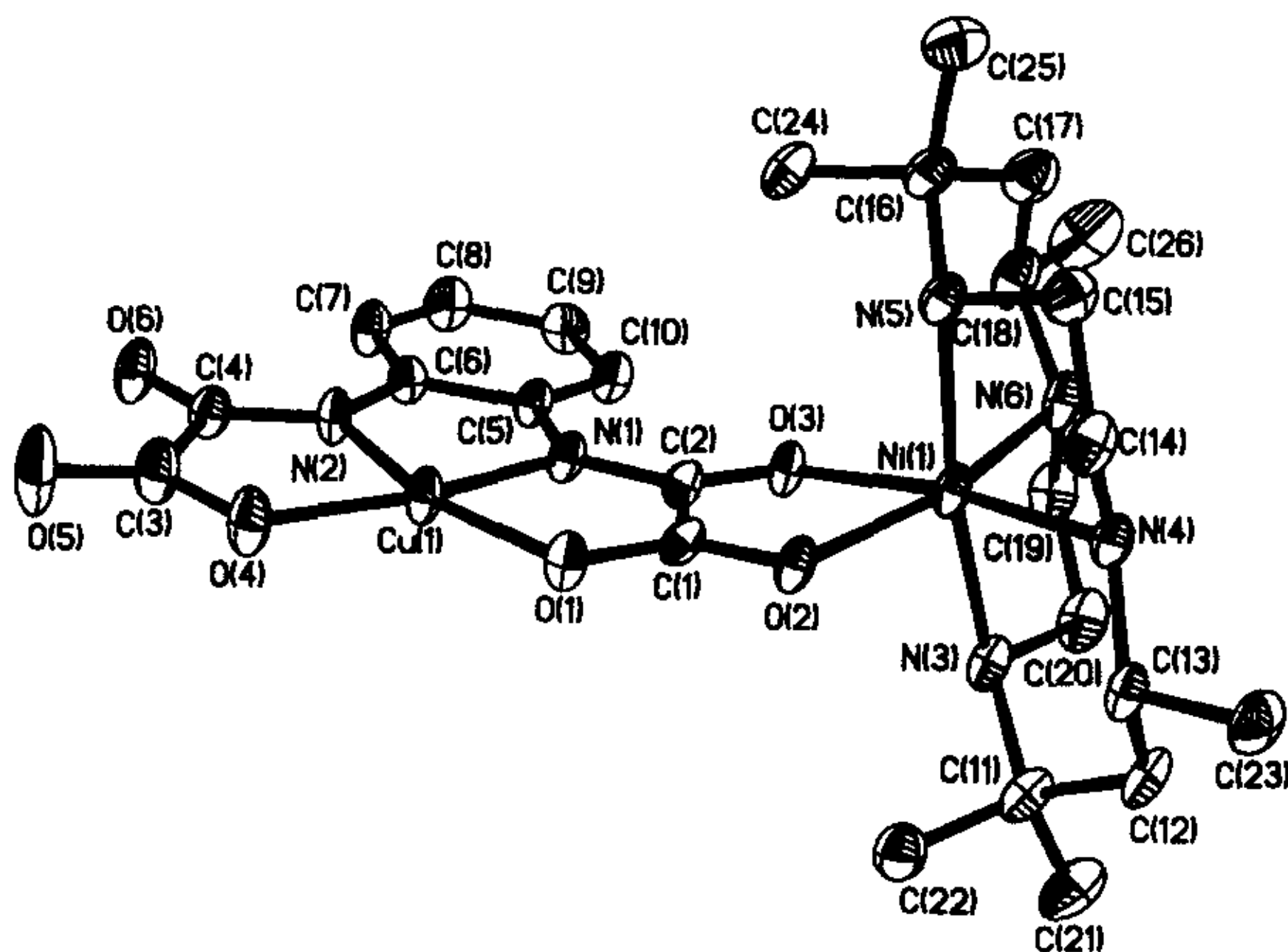


Fig. 3-3. ORTEP view of the binuclear complex molecule in 41

配合物中成桥的和未成桥的草胺酸根基团的键参数有所不同，具体表现为：(1) 成桥后 C_2NO_3 部分的平面性变差，桥基草胺酸根中原子偏离其最小二乘平面的最大距离为 0.038 Å (N1)，而非桥基草胺酸根中原子偏离其最小二乘平面的最大距离为 0.021 Å (N2)；(2) 桥基羧酸根中 C1-O2 键明显长于非桥基羧酸根中相应的 C3-O5 键，C1-O1 键明显短于相应的 C3-O4 键，而且 O1-Cu1 键长于 O4-Cu1 键。这是由于 O2 向 Ni(II) 原子配位后电子密度由 O1 向 O2 转移，其结果是 O1 的配位能力变弱，同时 C1-O2 键的双键性被削弱，C1-O1 键的双键性增强，与未成桥的羧酸根相比，两个 C-O 键长趋于平均化；(3) 同理，与非桥基草胺酸根的相应参数相比，桥基草胺酸根的酰胺部分中 C-O 较长，C-N 键较短，Cu-N 键较长，但差别较小。

3.2 三核配合物 $\{[Ni(rac-cth)]_2Cu(pba)\}(ClO_4)_2$ (39)

有关数据收集的实验条件、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 3-5 中列出。表 3-6 给出一些重要的键长和键角。

Table 3-5. Crystal data and structure refinement for 39

Empirical formula	$C_{39}H_{78}Cl_2CuN_{10}Ni_2O_{14}$
Formula weight	1162.97
Temperature	298(2) K
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Orthogonal
Space group	$Pna2_1$
Unit cell dimensions	$a = 35.376(4)$ Å, $b = 10.7433(11)$ Å, $c = 14.3949(14)$ Å
Volume, Z	$5470.8(10)$ Å ³ 4
Density (calculated)	1.412 Mg/mm ³
Absorption coefficient	1.230 mm ⁻¹
$F(000)$	2452
Crystal size	0.30 × 0.24 × 0.18 mm
θ range for data collection	2.30° to 25.03°
Limiting indices	$-42 \leq h \leq 41$, $-7 \leq k \leq 12$, $-11 \leq l \leq 17$
Reflections collected	18723
Independent reflections	7773 [$R(\text{int}) = 0.1041$]
Observed reflections	3849 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	99.4 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8089 and 0.7092
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7773 / 15 / 613
Goodness-of-fit on F^2	0.946
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0623$, $wR2 = 0.1294$
R indices (all data)	$R1 = 0.1458$, $wR2 = 0.1591$
Largest diff. peak and hole	0.531 and -0.323 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0680P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom for C-H and difmap for N-H
Extinction correction method	none
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 3-6. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **39**.

Cu(1)-N(1)	1.896(8)	Cu(1)-N(2)	1.917(9)
Cu(1)-O(2)	1.951(7)	Cu(1)-O(1)	1.957(8)
Ni(1)-O(4)	2.062(7)	Ni(1)-N(6)	2.094(9)
Ni(1)-N(4)	2.102(9)	Ni(1)-N(5)	2.135(10)
Ni(1)-O(3)	2.152(8)	Ni(1)-N(3)	2.153(10)
Ni(2)-N(8)	2.072(8)	Ni(2)-O(6)	2.074(7)
Ni(2)-N(10)	2.113(8)	Ni(2)-O(5)	2.117(8)
Ni(2)-N(7)	2.157(8)	Ni(2)-N(9)	2.163(8)
O(1)-C(1)	1.243(12)	O(3)-C(1)	1.238(12)
N(1)-C(2)	1.315(12)	O(4)-C(2)	1.277(11)
O(2)-C(7)	1.264(11)	O(5)-C(7)	1.219(11)
N(2)-C(6)	1.308(13)	O(6)-C(6)	1.273(11)
C(1)-C(2)	1.542(14)	C(6)-C(7)	1.506(14)
N(1)-Cu(1)-N(2)	93.3(3)	N(1)-Cu(1)-O(2)	178.6(4)
N(2)-Cu(1)-O(2)	85.5(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	84.5(3)
N(2)-Cu(1)-O(1)	171.8(5)	O(2)-Cu(1)-O(1)	96.8(3)
O(4)-Ni(1)-N(6)	170.5(3)	O(4)-Ni(1)-N(4)	87.2(3)
N(6)-Ni(1)-N(4)	101.5(4)	O(4)-Ni(1)-N(5)	87.6(4)
N(6)-Ni(1)-N(5)	89.5(4)	N(4)-Ni(1)-N(5)	84.7(4)
O(4)-Ni(1)-O(3)	80.5(3)	N(6)-Ni(1)-O(3)	91.2(3)
N(4)-Ni(1)-O(3)	166.5(3)	N(5)-Ni(1)-O(3)	100.0(4)
O(4)-Ni(1)-N(3)	99.3(3)	N(6)-Ni(1)-N(3)	84.5(4)
N(4)-Ni(1)-N(3)	90.9(4)	N(5)-Ni(1)-N(3)	171.7(4)
O(3)-Ni(1)-N(3)	85.8(3)	N(8)-Ni(2)-O(6)	168.0(3)
N(8)-Ni(2)-N(10)	102.6(4)	O(6)-Ni(2)-N(10)	89.2(3)
N(8)-Ni(2)-O(5)	89.3(3)	O(6)-Ni(2)-O(5)	78.8(3)
N(10)-Ni(2)-O(5)	168.0(3)	N(8)-Ni(2)-N(7)	90.2(3)
O(6)-Ni(2)-N(7)	89.0(3)	N(10)-Ni(2)-N(7)	84.0(4)
O(5)-Ni(2)-N(7)	97.2(3)	N(8)-Ni(2)-N(9)	85.5(3)
O(6)-Ni(2)-N(9)	96.5(3)	N(10)-Ni(2)-N(9)	90.9(3)
O(5)-Ni(2)-N(9)	88.9(3)	N(7)-Ni(2)-N(9)	172.5(3)

化合物 **39** 的晶体结构中包含 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ 三核配离子单元 $[(rac\text{-}cth)\text{Ni}\{\text{Cu}(\text{pba})\}\text{Ni}(rac\text{-}cth)]^{2+}$ 和未配位的高氯酸根离子, 图 3-4 为三核配位单元的分
子结构及原子标号。配离子中铜离子和镍离子之间通过草胺酸根桥联。双草胺酸根
配体 pba^{4-} 的两个草酰胺基氮原子 (N1、N2) 和两个羧酸根氧原子 (O1、O2) 与铜
(II) 离子配位[平均键长 Cu-O, 1.954 Å; Cu-N, 1.906 Å], 构成有轻微四面体畸变的平

面四方配位环境，四个配位原子偏离其平均平面的距离均约为 $\pm 0.0701 \sim 0.0750 \text{ \AA}$ ，铜离子与该平面的距离为 $0.0607 \text{ \AA}$ 。两端的镍离子均处于变形的八面体配位环境，草胺酸根的两个氧原子和 *rac*-cth 的两个氮原子构成赤道平面，而轴向位置由 *rac*-cth 的另外两个氮原子占据，草胺酸根对 Ni1、Ni2 的螯合角 $\angle \text{O3-Ni1-O4}$ 和 $\angle \text{O5-Ni2-O6}$ 分别为 80.5° 和 78.8° ；Ni2 周围的赤道配位原子对赤道平面的偏离较小，最大偏离为 $0.035 \text{ \AA}$ ，而 Ni1 所在的赤道平面有一定的向四面体畸变的倾向，配位原子的偏离为 $\pm 0.073 \sim \pm 0.093 \text{ \AA}$ ，两个镍离子基本处于各自的赤道平面内，Cu1 的配位平面与 Ni1、Ni2 赤道平面之间的二面角分别为 7.2° 和 8.9° 。连接 Cu1 和 Ni1 的草胺酸根桥基具有较好的平面性，C1、C2 分别偏离最小二乘平面 $-0.0120 \text{ \AA}$ 和 $-0.0183 \text{ \AA}$ ，配位原子的偏离为 $0.0063 \sim 0.0093 \text{ \AA}$ ，Cu1、Ni1 处于桥基平面的两侧，偏离该平面的距离分别为 -0.0279 和 $0.0316 \text{ \AA}$ ，而连接 Cu1 和 Ni2 的草胺酸根桥基平面性较差，组成原子的最大偏离为 $0.0771 \text{ \AA}$ (O2)，Cu1、Ni2 处于该平面的同一侧，偏离该平面的距离分别为 0.0951 和 $0.0737 \text{ \AA}$ 。两个桥基平面与 Cu1 配位平面的二面角分别为 3.3° 和 6.4° 。三核单元内金属原子之间的距离分别为 Cu1...Ni1: $5.312 \text{ \AA}$ 、Cu1...Ni2: $5.291 \text{ \AA}$ 、Ni1...Ni2: $10.602 \text{ \AA}$ 。

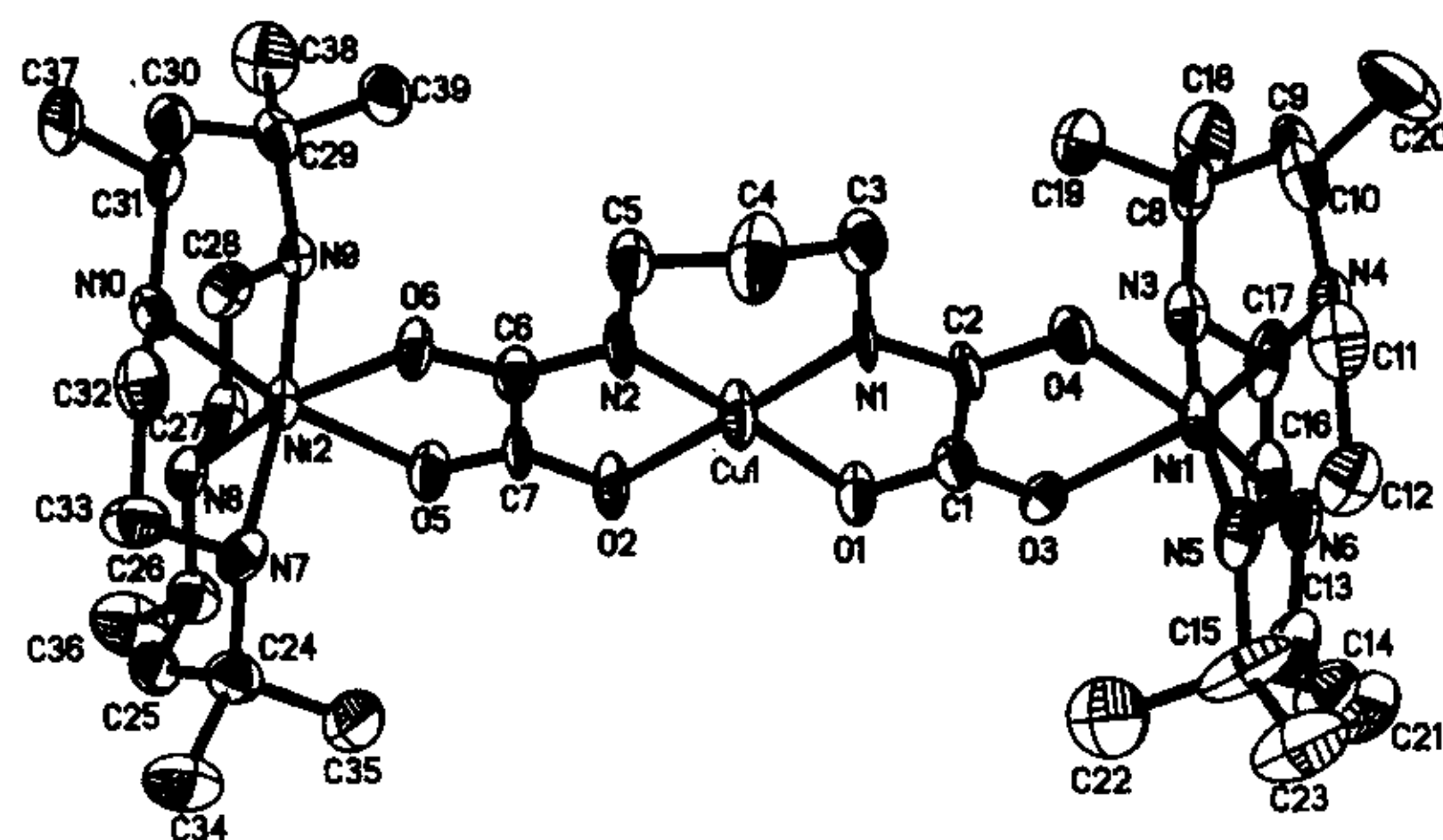


Fig. 3-4. ORTEP view of the binuclear complex molecule in 39

在晶格中高氯酸根作为抗衡阴离子分布在三核配阳离子之间，每个三核单元通过端基配体 *rac*-cth 上的仲胺基 (NH) 与两个高氯酸根形成氢键：N4---O11, $2.948 \text{ \AA}$ ；N10---O8, $2.894 \text{ \AA}$ 。

与文献报道的单核配合物 $[\text{PPh}_4]_2[\text{Cu}(\text{pba})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 相比, 化合物 **39** 中草胺酸根部分的有关键长有所不同, 具体表现为配位后桥基中 $\text{C}=\text{O}$ 键变长, 原已配位的酰胺基 $\text{C}-\text{N}$ 键和羧酸根 $\text{C}-\text{O}$ 键有所缩短。这些变化与草酰胺基团成桥前后的键长变化相似, 是由于羰基氧原子配位后的拉电子效应使羰基的双键性被削弱, 而 $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键的双键性增强。

3.3 三核配合物 $[\text{Ni}(\text{rac-cth})]_2\text{Cu}(\text{pbaOH})(\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**38**)

有关数据收集的实验条件、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 3-7 中列出。

表 3-8 给出一些重要的键长和键角。

Table 3-7. Crystal data and structure refinement for **38**

Empirical formula	$\text{C}_{39}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{CuN}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_{16}$
Formula weight	1197.00
Temperature	299(1) K
Measurement instrument	Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 9.856(2)$ Å, $b = 16.867(3)$ Å, $c = 17.491(3)$ Å, $\beta = 102.24(3)^\circ$
Volume, Z	$2842(1)$ Å ³ 2
Density (calculated)	1.399 Mg/mm ³
Absorption coefficient	1.1910 mm ⁻¹
$F(000)$	1262
Crystal size	$0.50 \times 0.20 \times 0.20$ mm
Scans mode	$\omega/2\theta$
θ range for cell refinement	7.92° to 12.08°
Method for cell refinement	Least-squares fit of 25 reflections
θ range for data collection	4.5° to 25.0°
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 20$, $-0 \leq l \leq 20$
Reflections collected	5316
Independent reflections	4101
Observed reflections	1796 [$I > 3\sigma(I)$]
Absorption correction	Empirical (DIFABS)
Max. and min. transmission	0.883 and 1.271
Refinement method	Full-matrix least-squares on F
Data / restraints / parameters	1796 / 0 / 296

Goodness-of-fit on F	1.61
Final R indices [$I > 3\sigma(I)$]	$R1 = 0.1255$, $wR = 0.1335$
R indices (all data)	$R1 = 0.2354$, $wR = 0.1806$
Largest diff. peak and hole	0.80 and -0.87 e $\text{\AA}^{-3}$
Weighing scheme	$w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.0001F^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	Added theoretically, refined with riding model
Data collection and cell refinement	'CAD4'
Structure solution and refinement	Siemens SHELXL-PC program package

Table 3-8. Selected bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for **38**.

Ni(1)-N(11)	2.080 (12)	Ni(1)-N(14)	2.172 (10)
Ni(1)-N(12)	2.150 (10)	Ni(1)-O(1)	2.076 (10)
Ni(1)-N(13)	2.074 (11)	Ni(1)-O(2)	2.090 (12)
Cu(1)-N(1)	1.971 (14)	Cu(1)-N(2)	1.882 (12)
Cu(1)-O(3)	1.986 (12)	Cu(1)-O(4)	1.974 (13)
C(1)-O(2)	1.289 (17)	C(2)-O(1)	1.252 (18)
C(1)-O(3)	1.637 (19)	C(2)-N(1)	1.362 (18)
C(1)-N(2a)	1.291 (20)	C(2)-O(4a)	1.507 (18)
C(1)-C(2)	1.414 (16)	Cu(1)...Cu(1a)	1.251 (7)
N(11)-Ni(1)-N(12)	91.7(4)	N(13)-Ni(1)-O(1)	166.8(5)
N(11)-Ni(1)-N(13)	103.9(5)	N(14)-Ni(1)-O(1)	85.5(4)
N(12)-Ni(1)-N(13)	84.2(4)	N(11)-Ni(1)-O(2)	167.0(5)
N(11)-Ni(1)-N(14)	83.8(4)	N(12)-Ni(1)-O(2)	85.4(4)
N(12)-Ni(1)-N(14)	171.7(5)	N(13)-Ni(1)-O(2)	88.4(4)
N(13)-Ni(1)-N(14)	90.0(4)	N(14)-Ni(1)-O(2)	100.6(4)
N(11)-Ni(1)-O(1)	88.0(4)	O(1)-Ni(1)-O(2)	80.3(4)
N(12)-Ni(1)-O(1)	101.3(4)	N(1)-Cu(1)-O(4)	174.4(6)
N(1)-Cu(1)-O(3)	85.0(5)	O(3)-Cu(1)-O(4)	98.6(5)
N(1)-Cu(1)-N(2)	90.7(6)	N(2)-Cu(1)-O(4)	85.6(5)
N(2)-Cu(1)-O(3)	175.8(6)		

symmetry operations: $a = -x, -y, -z$

化合物 **38** 的晶体结构中包含 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ 三核配离子单元 $[(rac\text{-cth})\text{Ni}\{\text{Cu}(\text{pbaOH})\}\text{Ni}(rac\text{-cth})]^{2+}$ 和未配位的高氯酸根离子。图 3-5 为三核配位单元的分子结构及原子标号。双草胺酸根配体的两个草酰胺基氮原子(N1、N2) 和两个羧酸根氧

原子 (O3、O4) 与铜(II)离子配位[平均键长 Cu-O, 1.98 Å; Cu-N, 1.93 Å], 构成有轻微四面体畸变的平面四方配位环境, 四个配位原子偏离其平均平面的距离均约为 $\pm 0.026 \sim 0.029$ Å, 铜离子与该平面的距离为 0.054 Å。两端的镍离子通过晶体学对称中心相关, 每个镍离子处于变形的八面体配位环境, 草胺酸根的两个氧原子和 *rac*-cth 的两个氮原子构成赤道平面, 而轴向位置由 *rac*-cth 的另外两个氮原子占据, 草胺酸根对镍离子的螯合角 $\angle \text{O1-Ni1-O2}$ 为 80.3° 。三核单元内金属原子之间的距离分别为 Cu1...Ni1: 5.401 Å、Ni1...Ni1a: 10.619 Å。

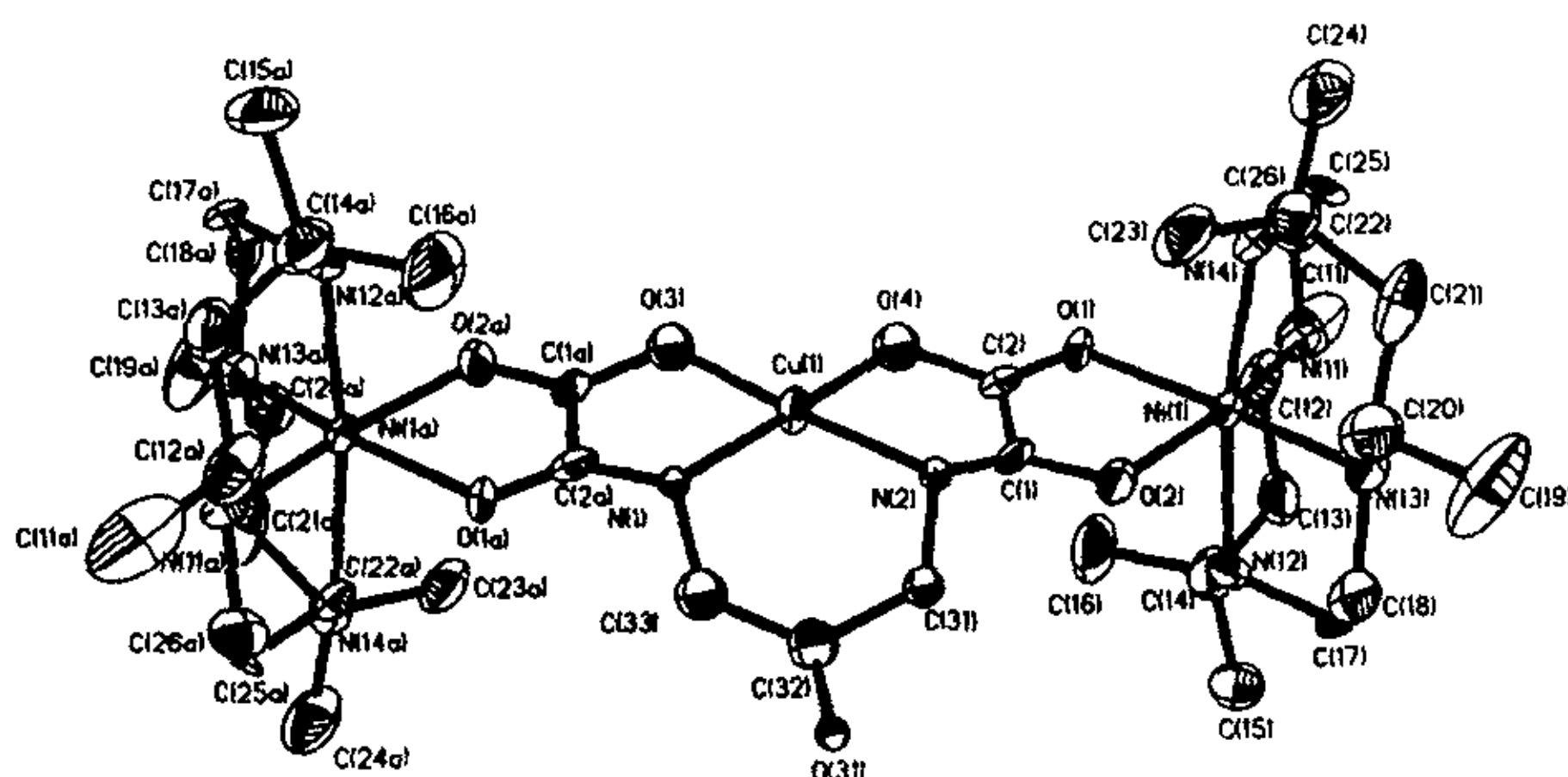


Fig. 3-5. ORTEP view of the binuclear complex cation in 38

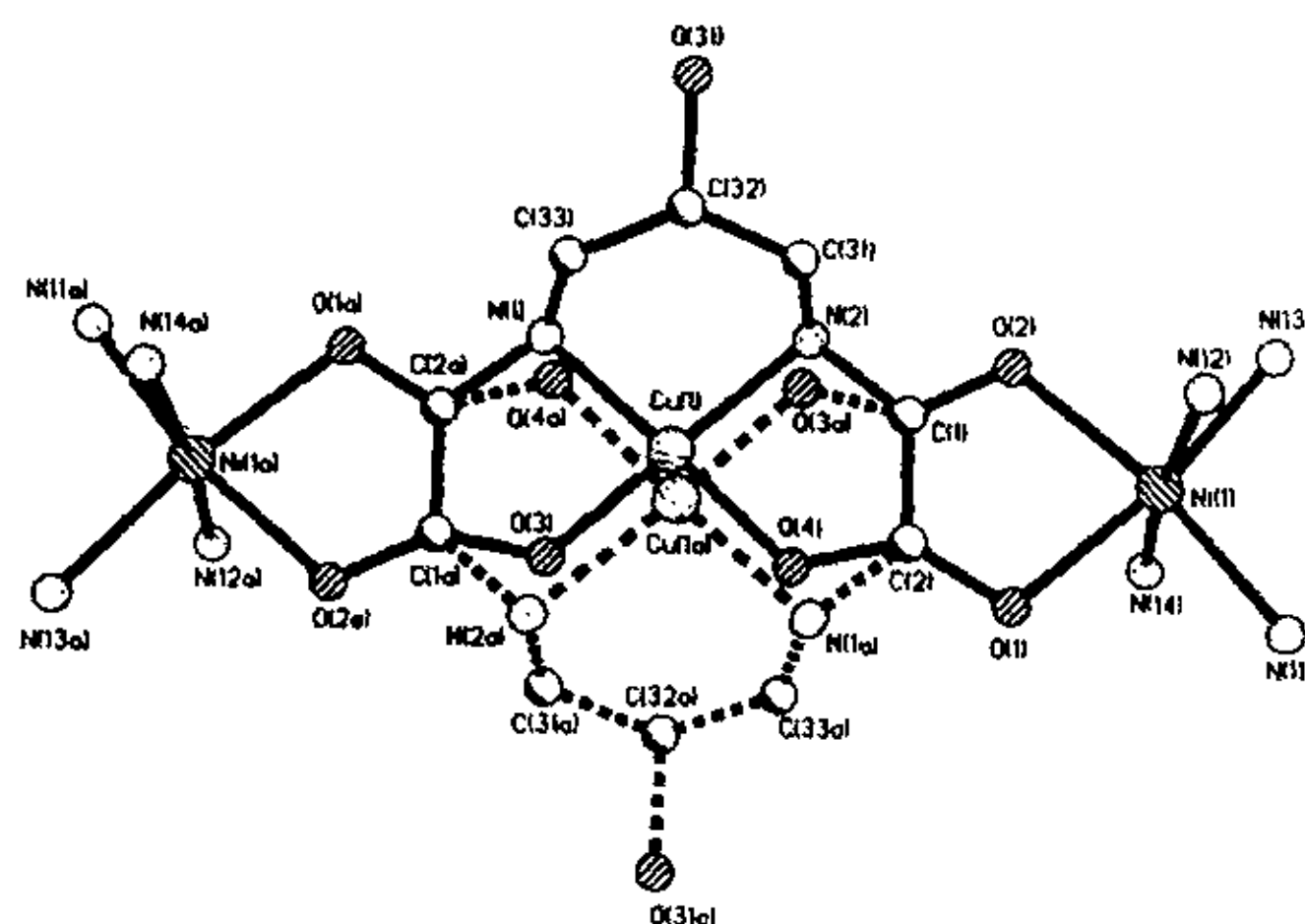
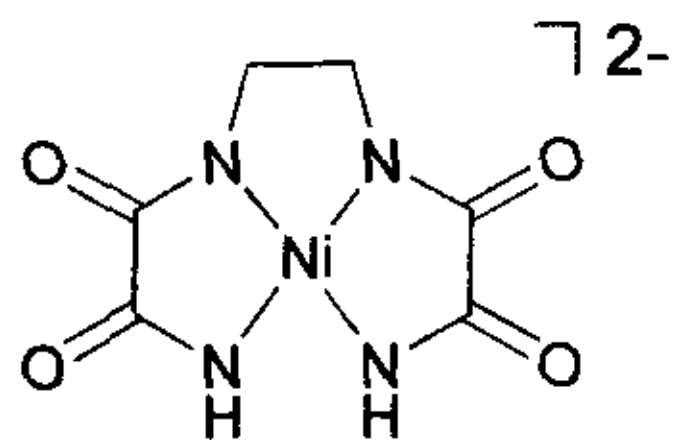


Fig. 3-6. A drawing showing the orientational and position disorders in 38

在 38 的晶体中, 存在严重的取向和位置无序, 如图 3-6 所示。在晶体学对称中心附近存在两套相关的 CuN_2O_2 配位断片 (包括 2-羟基-1,3-亚丙基), 占有率各为

50%。最近 Kaizaki 等^[16]报道了一种有类似桥联结构(图 3-7)的化合物 $[\text{Ni}(\text{edo})\{\text{Lu}[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\}]$, 该配合物的晶体中亚乙基和 NiN_4 部分的无序状态与 **38** 非常类似。他们认为这种无序现象是由于亚乙基所形成五员环的螯合角太小。而配合物 **38** 中相应的螯合环为六员环, 螯合角为 90.7° , 因此我们认为这种无序现象与螯合角的大

Fig. 3-7. $[\text{Ni}(\text{edo})]^{2-}$

小没有直接关系。从唯象角度来说, 上述无序现象是晶体对称性与分子对称性之间矛盾的统一。在 **38** 的晶体中, 晶体对称性要求三核单元处于晶体学对称中心, 但图 3-5 和图 3-7 所示的分子结构中不存在对称中心, 这一矛盾在宏观上表现为晶体结构的无序现象。晶体对称性不仅与分子结构有关, 还取决于结晶过程中分子间相互作用的方式(包括强度、方向性和选择性等), 由于这一过程的微妙性和复杂性, 目前还无法解释为什么晶体采取了与分子对称性相悖的晶体结构。

3.4 三核配合物 $\{\text{Cu}(\text{pba})[\text{Ni}(\text{bispietn})]_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**42**)

有关数据收集的实验条件、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 3-9 中列出。表 3-10 给出一些重要的键长和键角。

化合物 **42** 的晶体结构中包含 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ 三核配离子单元 $[(\text{bispietn})\text{Ni}\{\text{Cu}(\text{pba})\}\text{Ni}(\text{bispietn})]^{2+}$ 、弱配位的高氯酸根离子和溶剂水分子, 图 3-8 为三核配位单元的分子结构及原子标号。

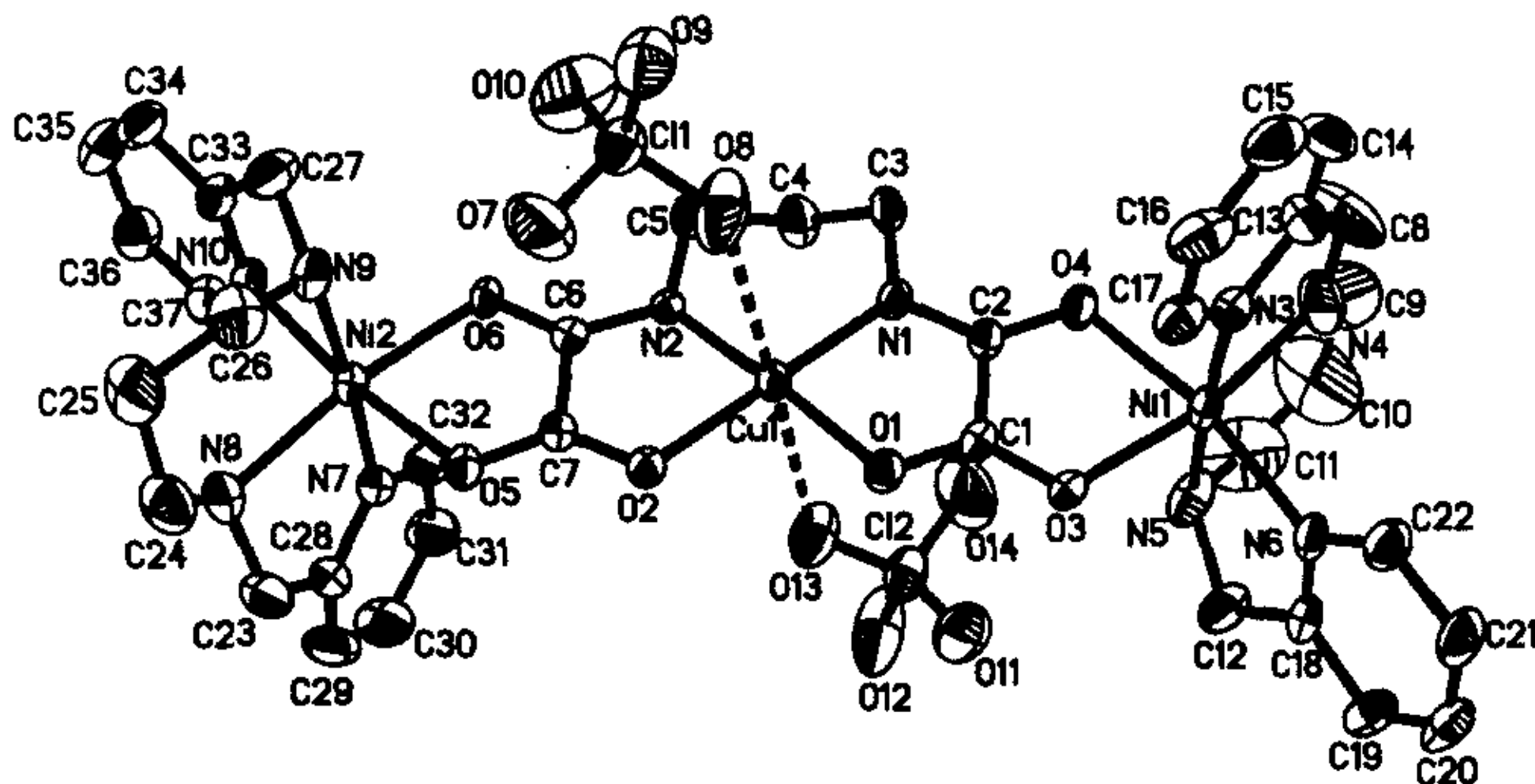
Fig. 3-8. ORTEP view of the trinuclear complex cation in **42**

Table 3-9. Crystal data and structure refinement for 42

Empirical formula	$C_{37}H_{51}Cl_2CuN_{10}Ni_2O_{16.50}$
Formula weight	1151.74
Temperature	293(2) K
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 11.7769(18)$ Å, $\alpha = 101.071(3)^\circ$ $b = 13.955(2)$ Å, $\beta = 103.473(3)^\circ$ $c = 18.041(3)$ Å, $\gamma = 114.277(3)^\circ$
Volume, Z	2486.0(7) Å ³ , 2
Density (calculated)	1.539 Mg/mm ³
Absorption coefficient	1.357 mm ⁻¹
$F(000)$	1188
Crystal size	0.15 × 0.10 × 0.05 mm
θ range for data collection	1.69° to 25.03°
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 14$, $-16 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	10327
Independent reflections	8671 [$R(\text{int}) = 0.0326$]
Observed reflections	4214 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	98.9 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.9353 and 0.8224
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8671 / 0 / 630
Goodness-of-fit on F^2	0.936
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0629$, $wR2 = 0.1489$
R indices (all data)	$R1 = 0.1414$, $wR2 = 0.1907$
Largest diff. peak and hole	0.858 and -0.441 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0950P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	Geom
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SAINT'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 3-10. Selected bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for **42**.

Cu(1)-N(2)	1.931(5)	Cu(1)-N(1)	1.934(5)
Cu(1)-O(2)	1.964(4)	Cu(1)-O(1)	1.981(4)
Ni(1)-N(4)	2.067(7)	Ni(1)-O(3)	2.077(4)
Ni(1)-N(3)	2.087(6)	Ni(1)-N(6)	2.087(5)
Ni(1)-N(5)	2.089(6)	Ni(1)-O(4)	2.093(4)
Ni(2)-O(6)	2.065(4)	Ni(2)-N(7)	2.077(6)
Ni(2)-N(8)	2.091(6)	Ni(2)-N(10)	2.098(6)
Ni(2)-O(5)	2.116(5)	Ni(2)-N(9)	2.118(7)
O(1)-C(1)	1.256(7)	O(3)-C(1)	1.257(7)
O(4)-C(2)	1.268(7)	N(1)-C(2)	1.296(7)
C(1)-C(2)	1.530(9)	C(6)-C(7)	1.544(9)
O(2)-C(7)	1.278(7)	O(5)-C(7)	1.252(7)
O(6)-C(6)	1.270(7)	N(2)-C(6)	1.295(8)
N(2)-Cu(1)-N(1)	96.6(2)	N(2)-Cu(1)-O(2)	85.0(2)
N(1)-Cu(1)-O(2)	177.7(2)	N(2)-Cu(1)-O(1)	176.1(2)
N(1)-Cu(1)-O(1)	84.30(19)	O(2)-Cu(1)-O(1)	94.27(18)
N(4)-Ni(1)-O(3)	169.1(3)	N(4)-Ni(1)-N(3)	80.0(3)
O(3)-Ni(1)-N(3)	91.9(2)	N(4)-Ni(1)-N(6)	96.4(3)
O(3)-Ni(1)-N(6)	91.83(19)	N(3)-Ni(1)-N(6)	97.5(2)
N(4)-Ni(1)-N(5)	96.5(3)	O(3)-Ni(1)-N(5)	91.9(2)
N(3)-Ni(1)-N(5)	175.7(2)	N(6)-Ni(1)-N(5)	80.3(2)
N(4)-Ni(1)-O(4)	91.8(3)	O(3)-Ni(1)-O(4)	81.02(16)
N(3)-Ni(1)-O(4)	91.47(19)	N(6)-Ni(1)-O(4)	168.7(2)
N(5)-Ni(1)-O(4)	91.2(2)	O(6)-Ni(2)-N(7)	93.1(2)
O(6)-Ni(2)-N(8)	169.9(2)	N(7)-Ni(2)-N(8)	79.0(3)
O(6)-Ni(2)-N(10)	93.7(2)	N(7)-Ni(2)-N(10)	96.6(2)
N(8)-Ni(2)-N(10)	93.4(2)	O(6)-Ni(2)-O(5)	81.44(17)
N(7)-Ni(2)-O(5)	91.9(2)	N(8)-Ni(2)-O(5)	92.5(2)
N(10)-Ni(2)-O(5)	170.5(2)	O(6)-Ni(2)-N(9)	90.3(2)
N(7)-Ni(2)-N(9)	176.4(2)	N(8)-Ni(2)-N(9)	97.8(3)
N(10)-Ni(2)-N(9)	81.9(2)	O(5)-Ni(2)-N(9)	89.8(2)

与配合物 **39** 类似，双草胺酸根配体的两个草酰胺基氮原子和两个羧酸根氧原子与铜(II)离子配位，构成有轻微四面体畸变的平面四方配位环境，四个配位原子偏离其平均平面的距离均约为 $\pm 0.048 \text{ \AA}$ ，铜离子与该平面的距离为 $0.0176 \text{ \AA}$ ，配位键键长[Cu-O, $1.972(4) \text{ \AA}$; Cu-N, $1.932 \text{ \AA}$]明显大于化合物 **39** 中的相应键长。高氯酸根离子恰好处于三核配阳离子中两个端基配体之间、铜离子配位平面的上下方，两个高

氯酸根与铜离子的最近距离为分别 2.845 Å 和 2.959 Å, 可以认为铜离子与高氯酸根离子之间形成了弱配位键, 因此铜离子的配位环境也可以描述为轴向拉长很多的八面体。两端的镍离子处于相似的变形八面体配位环境, 草胺酸根的两个氧原子、配体 bispictn 的一个仲胺氮原子(N4, N8)和一个吡啶基氮原子(N6, N10)构成赤道平面, 而轴向位置由 bispictn 的另外两个氮原子占据, 草胺酸根对 Ni1、Ni2 的螯合角 $\angle$ O3-Ni1-O4 和 $\angle$ O5-Ni2-O6 分别为 80.0°和 81.4°; 两个镍离子所在的赤道配位均有明显的向四面体畸变的倾向, Ni1 的赤道配位原子对赤道最小二乘平面的偏离分别为 $\pm 0.134(3)$ Å (N4, N6), $\pm 0.154(3)$ Å (O3, O4), Ni2 的赤道配位原子对赤道平面的偏离分别为 $\pm 0.133(3)$ Å (N8, N10), $\pm 0.149(3)$ Å (O5, O6), 两个镍离子基本处于各自的赤道平面内, Cu1 的配位平面与 Ni1、Ni2 赤道平面之间的二面角分别为 12.8°和 6.1°。两个草胺酸根桥基均具有较好的平面性, 金属离子处于桥基平面的两侧, Cu1、Ni1 偏离其桥基平面的距离分别为-0.176(6) 和 0.026(6) Å, Cu1、Ni1 偏离其桥基平面的距离分别为 0.117(6) 和 0.131(6) Å。两个桥基平面与 Cu1 配位平面的二面角分别为 8.4°和 4.0°。三核单元内非键距离 Cu1...Ni1、Cu1...Ni2 均为 5.296 Å。

此外晶体中还存在两个氢键结合的水分子 (O16、O17) 和一个自由的无序水分子(O15, 占有率为 0.5), O16 通过氢键与草胺酸根的一个氧原子结合(O16---O1, 2.808 Å), O17 则通过氢键与 O16 结合 (O16---O17, 2.832 Å)。

由于与配合物 39 类似的成桥配位效应, 化合物 42 中桥基部分的羰基键长相对于单核配合物 $[\text{PPh}_4]_2[\text{Cu}(\text{pba})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 有所增大, C-N 键和 C-O 键有所缩短, 但变化不大明显。

4 配合物的磁性与 ESR 研究

4.1 变温磁性分析

4.1.1 双核配合物 41

在 5 ~ 300 K 范围内测定了配合物的变温磁化率, 配合物表现出典型的 Cu(II)-Ni(II) 反铁磁耦合体系的变温磁行为。图 3-9 给出 $\chi_{\text{M}}-T$ 和 $\chi_{\text{M}}T-T$ 曲线。配合物的室温 $\chi_{\text{M}}T$ 值约为 $1.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 低于无偶合 Cu(II)Ni(II)体系的仅自旋值($1.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), 随温度的降低, $\chi_{\text{M}}T$ 值逐渐减小, 在约 35 K 以下达到一个近似平台区, $\chi_{\text{M}}T = 0.46 \sim 0.44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 对应于双重基态 ($S = 1/2$) 的仅自旋理论值。

使用基于 Heisenberg 模型 $\hat{H} = -2J\hat{S}_M\hat{S}_{Cu}$ 的磁化率公式, 对实验数据进行拟和, 得到的有关参数为 $J = -54.0 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Ni} = 2.23$, $g_{Cu} = 2.19$, $R = 1.96 \times 10^{-4}$ 。

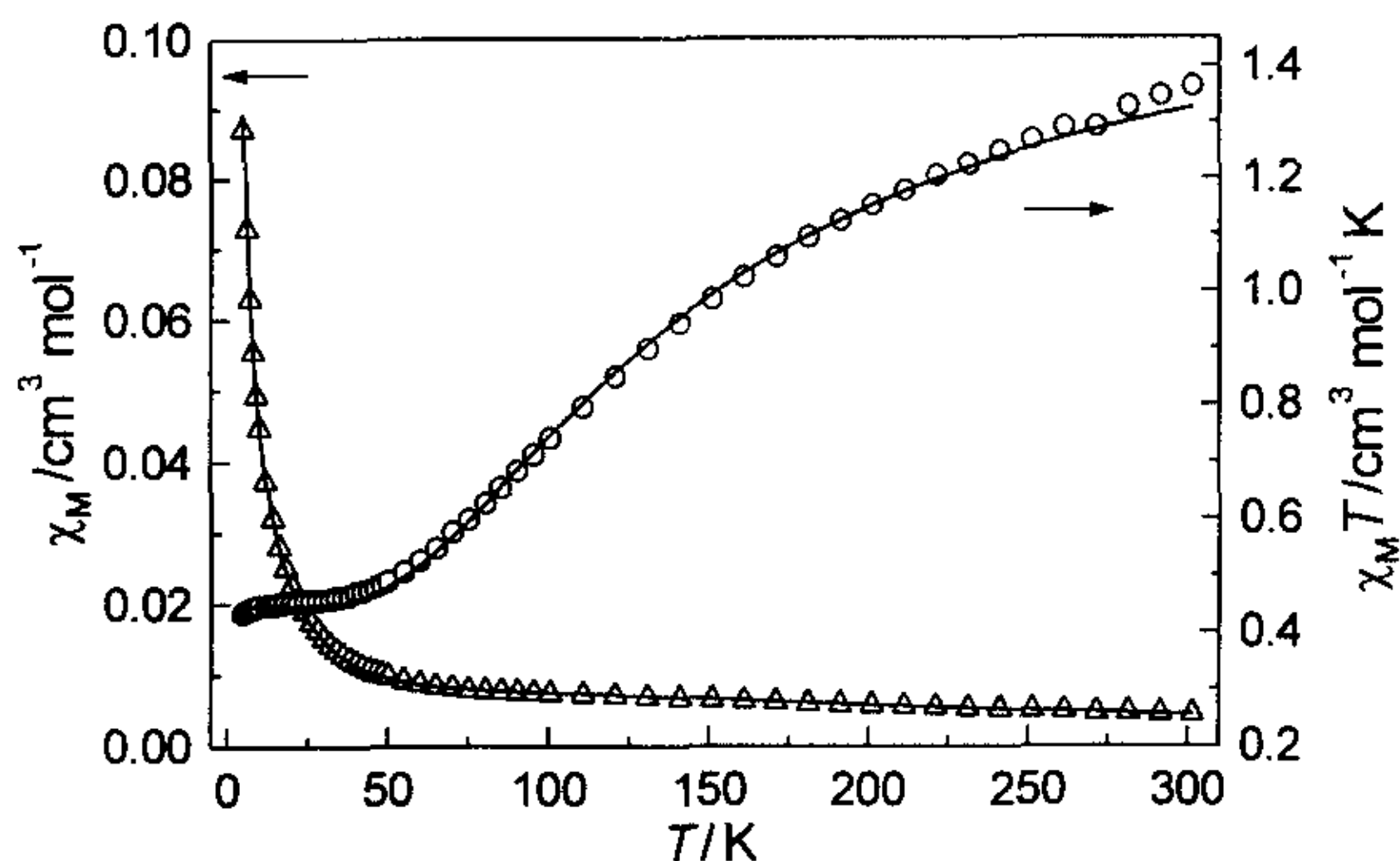
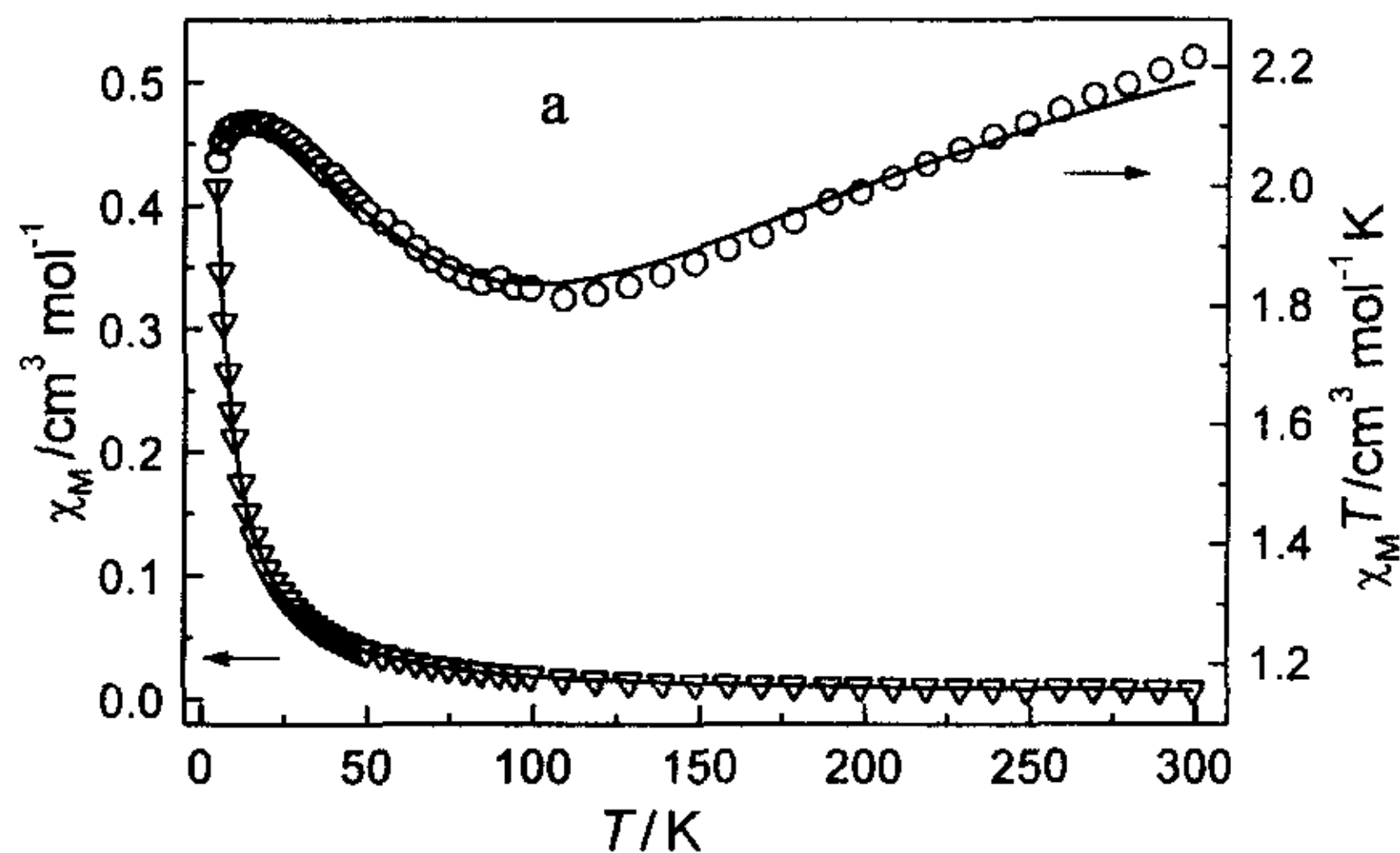


Fig. 3-9. χ_M versus T and $\chi_M T$ versus T plots for the binuclear complex 41

4.1.2 三核配合物 39、40 和 42

在 5 ~ 300 K 范围内测定了配合物的变温磁化率(图 3-10), 三个化合物的变温磁行为很相似, 室温时 $\chi_M T$ 值约为 $2.21 \sim 2.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 随温度的降低, $\chi_M T$ 值平滑地减小, 在 100 K 左右达到一个极小值, $\chi_M T = 1.81 \sim 1.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 当温度继续降低时, $\chi_M T$ 值又逐渐增大, 在 16 K 左右达到一个极大值(约为 $2.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), 此后进一步冷却使 $\chi_M T$ 值较快地下降。



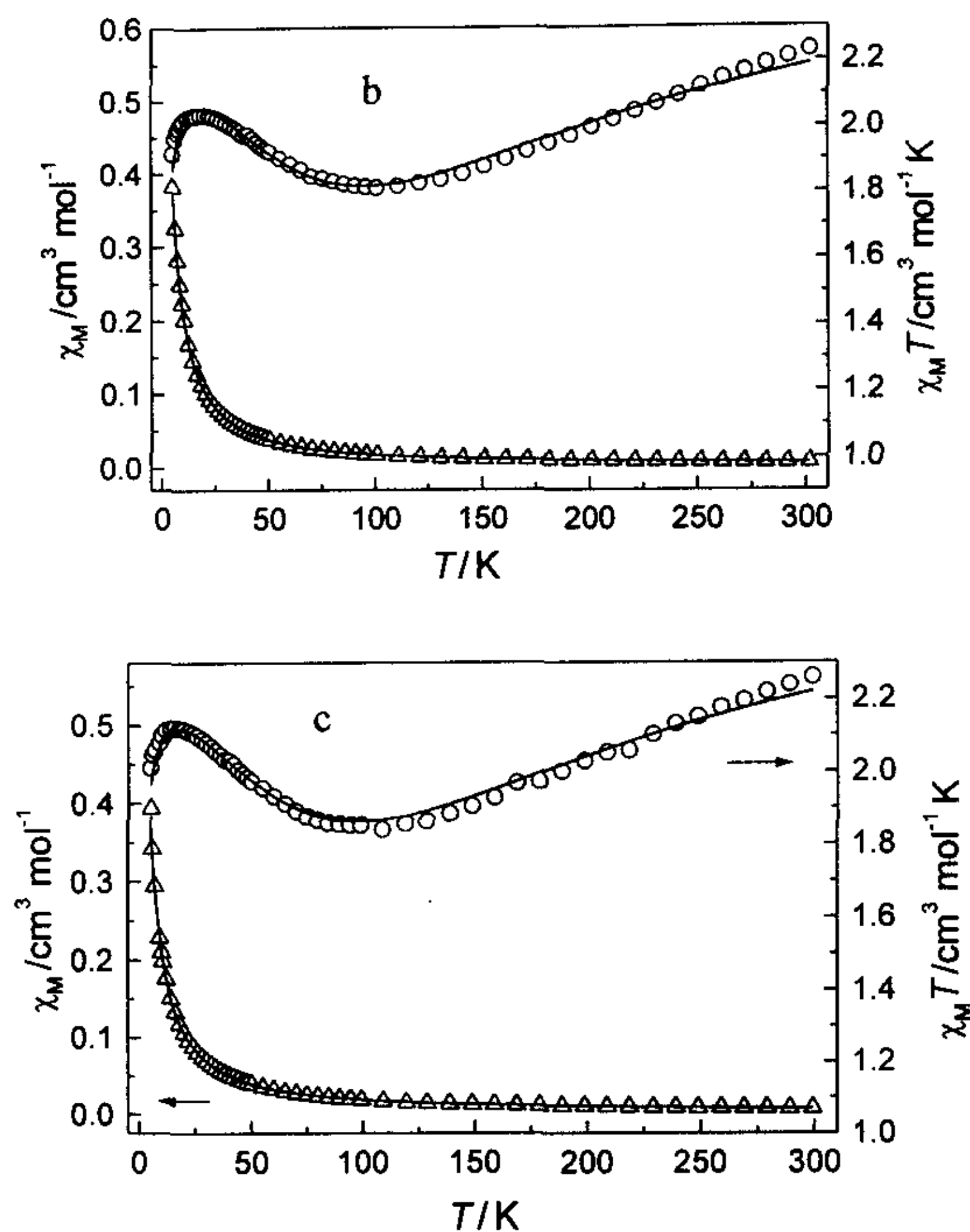


Fig. 3-10. χ_M vs. T and $\chi_M T$ vs. T plots for complexes 39(a), 40(b) and 42(c)

上述磁行为表明三个化合物均为典型的具有非正规自旋态结构的异三核体系。根据角动量耦合的 Kambe 矢量模型, $\text{Ni(II)-Cu(II)-Ni(II)}$ ($S_{\text{Ni}} = 1$, $S_{\text{Cu}} = 1/2$) 体系中自旋耦合产生两个四重态 ($S = 3/2$)、两个双重态 ($S = 1/2$) 和一个六重态 ($S = 5/2$)。由于 $2S_{\text{Ni}} > S_{\text{Cu}} + 1/2$, 各自旋态的能量不随自旋单调变化, 即体系具有非正规自旋态结构, 在相邻金属离子间为反铁磁耦合 ($J_{\text{CuNi}} < 0$) 且两端金属离子间相互作用较小的情况下, 体系

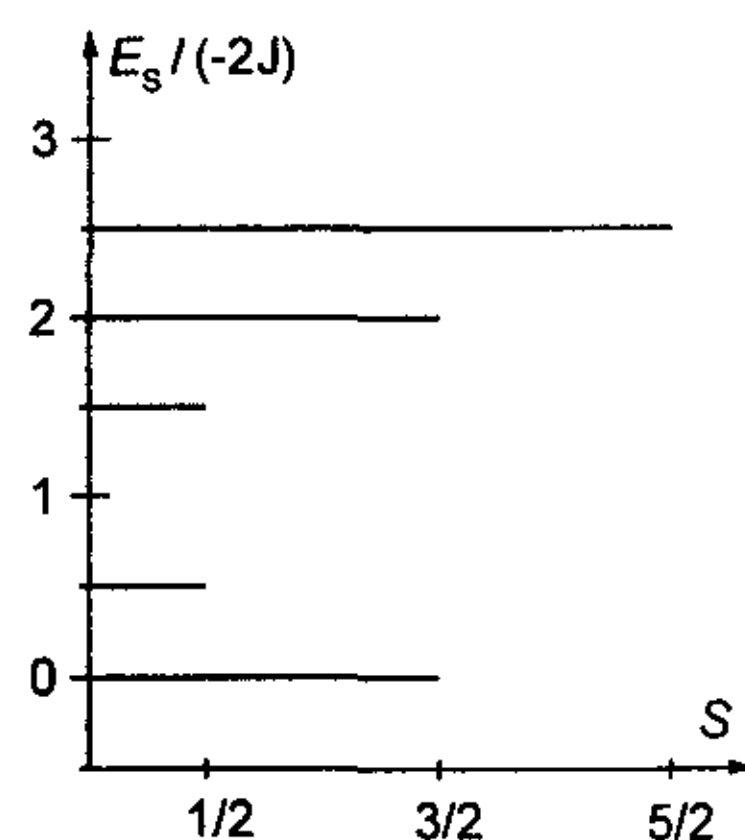


Fig. 3-11. Spin state structure for $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ species ($J < 0$)

的基态为具有较高自旋的四重态，其自旋态结构如图 3-11 所示。在较高温度时所有自旋态均对磁矩有贡献，随着温度降低，自旋最高、能量最高的六重态的布居减小，因此 $\chi_M T$ 值下降；冷却到某一温度时，六重态基本完全解居，此时随温度降低，自旋较高的基态布居数增加，而低自旋态布居数减小，因此 $\chi_M T$ 值升高，体系表现出类铁磁行为；当温度足够低时，只有基态布居，若不存在分子间相互作用或零场分裂等二级效应， $\chi_M T$ 值达到一个平台。ESR 研究（见下文）表明 Ni(II)-Cu(II)-Ni(II) 体系中存在零场分裂，因此我们将低温区 $\chi_M T$ 的下降归因于基态的零场分裂。

为了评估金属离子间磁交换参数的大小，采用包括基态零场分裂效应在内的自旋 Hamiltonian 算符^[18]

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Cu} + \hat{S}_{Ni2} \cdot \hat{S}_{Cu}) + D[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + \beta[g_{Ni}(\hat{S}_{Ni1} + \hat{S}_{Ni2}) + g_{Cu}\hat{S}_{Cu}]H$$

式中没有考虑两端金属离子间的相互作用，参数 D 为零场分裂参数，并假设基态零场分裂是轴对称的。利用基于上式的摩尔磁化率理论表达式，对三个化合物的实验数据进行拟合，得到的参数列于表 3-11。

Table 3-11. Magnetic parameters for complexes 39 ~ 42

Complex	Magnetic Measurements					ESR	
	$J(\text{cm}^{-1})$	g_{Ni}	g_{Cu}	$D(\text{cm}^{-1})$	$R(10^{-5})$	g_1	g_2
39	-54.6	2.13	2.15	± 1.58	4.82	-	-
40	-52.1	2.13	2.18	± 3.85	7.86	2.07	5.40
41	-54.0	2.23	2.19	-	19.6	2.20	5.55
42	-53.6	2.15	2.19	± 3.31	7.08	2.10	5.44

Kahn 曾研究了配合物 39 的磁性，但没有得到单晶结构^[7]，他们得到的磁参数为 $J = -62.3 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Ni} = 2.24$, $g_{Cu} = 2.18$ 。Vicente 等通过实验和理论研究指出^[18,19]，在草胺酸根桥联的 Ni(II)-Cu(II)-Ni(II) 和草酰胺桥联的 Cu(II)-Ni(II) 配合物中，含 NiN_4O_2 六配位镍离子的体系的 J_{CuNi} ($45 \sim 55 \text{ cm}^{-1}$) 小于含 NiN_3O_2 五配位镍离子体系的 J_{CuNi} ($55 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$)，我们的结果处于前一范围内。

4.2 ESR 谱

在室温下测定了配合物 40 ~ 42 的 X 波段多晶 ESR 谱（图 3-12）。有关参数列于表 3-11。双核配合物 41 的 ESR 行为与第二章描述的配合物 23~26 很相似，高场信

号由双重基态和四重激发态产生,低场信号来自四重态的零场分裂。三核配合物 **40**、**42** 也产生两个明显的共振信号,但低场信号远强于高场信号。 $\text{Ni(II)-Cu(II)-Ni(II)}$ 体系中自旋偶合产生两个四重态、两个双重态和一个六重态,每个双重态在 $g \approx g_e$ 附近产生一个各向同性共振信号,而四重态和六重态发生零场分裂,均生成 $M_s = \pm 1/2$ 的 Kramer 双重态,假设零场分裂是轴对称的,每个 $|S, \pm 1/2\rangle$ ($S = 3/2, 5/2$) Kramer 双重态产生两个各向异性信号。根据图 3-11,基态与最高激发态之间的能差为 $|5J| \approx 250 \text{ cm}^{-1}$,与室温时 kT 值(约 205 cm^{-1})相当,因此在室温下各个自旋态均有布居,配合物 **40**、**42** 的高场信号是所有自旋态共同产生的,低场信号则是四重态和六重态零场分裂的结果。由于 $\text{Ni(II)-Cu(II)-Ni(II)}$ 体系具有非正规自旋态结构,最大布居的基态为四重态,因此低场信号较强(双核体系中基态为不产生低场信号的双重态)。

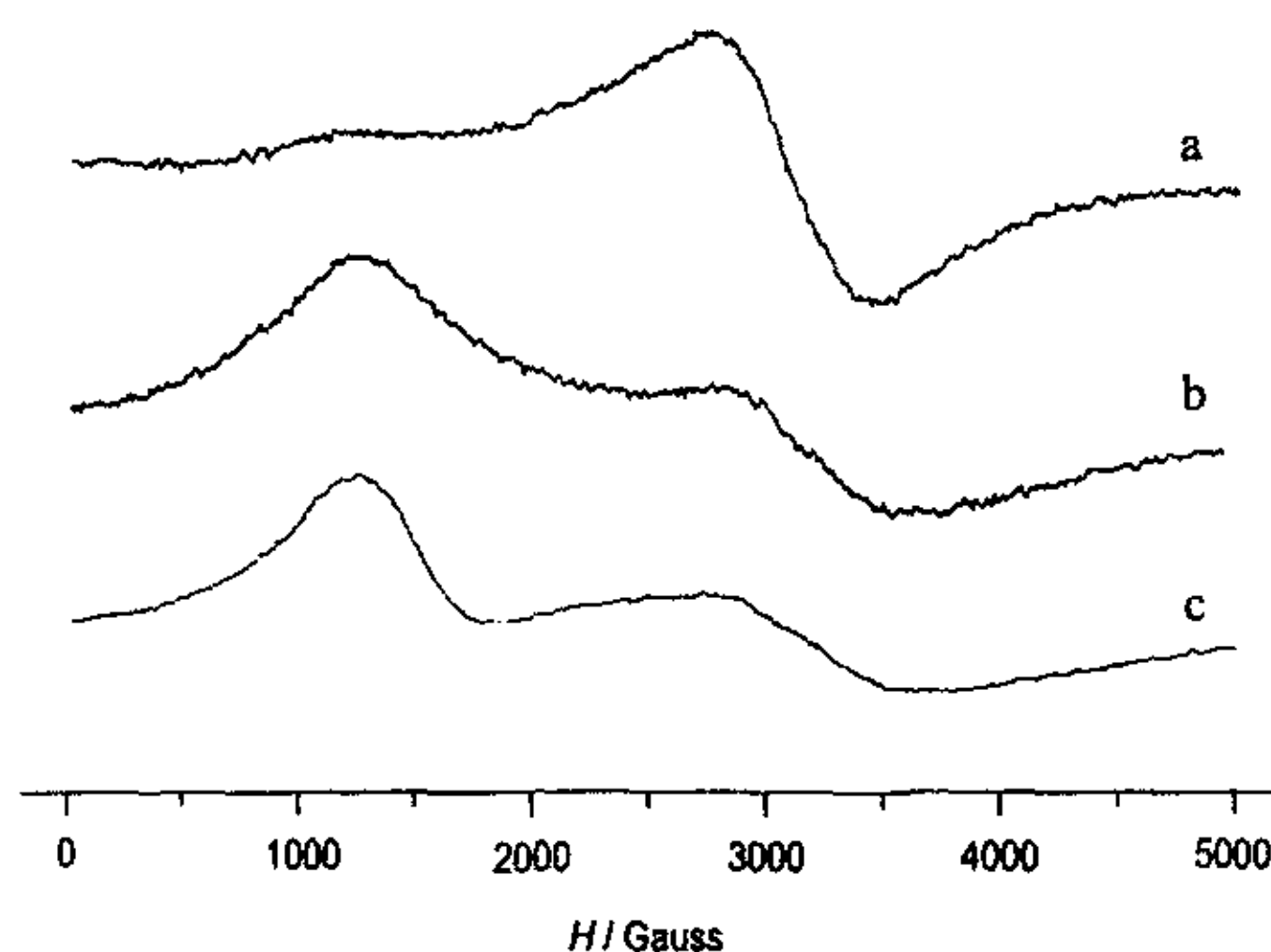


Fig. 3-12. ESR spectra for complexes **41**(a), **40** (b) and **42** (c).

第二节 具有独特结构的以三核铜配合物为构件的 配位聚合物和超分子双聚体

本节以 N,N,N',N' -四甲基乙二胺(tmen)为端基配体合成了以双草胺酸根桥联三核铜配离子为构筑单元的配位聚合物 $[\text{Cu}_3(\text{pbaOH})(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**44**)和超分子双聚体 $[\text{Cu}_3(\text{opba})(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}_3(\text{opba})(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**45**),进行了光谱表征、结构测定和磁性研究。它们具有新颖的晶体结构,化合物 **44** 中三核单元通过桥基配体上的羟基连接成一种结构独特的一维链状配位聚合物,而化合物 **45**

中, 每两个三核单元之间通过 π - π 相互作用形成一种超分子双聚体。我们分析了配合物的磁性与结构的关系, 并探讨了通过 π - π 相互作用传递磁相互作用的可能性。

1 配合物的合成

在搅拌下, 向含 0.3 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 (5 mL) 加入含等摩尔 tmen 的水溶液 (5 mL), 然后逐滴加入含 0.5 mmol 双(草胺酸)合铜前驱体的水溶液 (10 mL), 室温搅拌 10 min, 过滤除去可能生成的沉淀, 滤液在室温下缓慢蒸发, 约两个月后得到蓝绿色晶体。产率为 75% (**44**) 和 69% (**45**) 元素分析结果为: **44**, C, 25.50 (25.75); H, 4.65 (4.55); N, 9.41 (9.48) %; **45**, C, 28.41 (28.05); H, 4.58 (4.71); N, 9.16 (8.92) %

2 配合物的光谱表征

配合物 **44** 和 **45** 的重要红外光谱数据及其归属列于表 3-12, 草胺酸根部分的特征吸收与第一节相应配合物基本相同。在乙腈溶液中测定了配合物的电子吸收光谱。它们均在可见光区呈现一个很宽的吸收带, 是各种不同环境中 (均有近似的四方对称性) $\text{Cu}(\text{II})$ 的 $d-d$ 跃迁吸收的叠加, 强度大于第一节中相应化合物的 $\text{Cu}(\text{II})d-d$ 跃迁谱带。**44** 的紫外区吸收可以指派为 MLCT 谱带, **45** 在紫外区的吸收为 opba^{4-} 的配体内 π - π^* 跃迁和金属 $\text{Cu}(\text{II})$ 到配体的电荷转移跃迁 (MLCT) 的叠加, 强度大于 **44** 的紫外区吸收。

Table 3-12. Selected IR bands (cm^{-1}) for complexes **44** and **45**

Complex	IR bands (cm^{-1})				$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ)	g
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{ClO}_4)$	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-N})$		
44	3400s, 3250sh	1635s, 1600s	1110s, 1050sh	1460m, 1320m	610 (442), 340 (5620)	2.10
45	3400s,br	1620vs, 1595vs	1100s, 1080s	1460m, 1425m, 1355m, 1275w,	625 (534), 320(28900)	2.10

3 配合物的晶体结构

3.1 配合物 **44**

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 3-13 中列出。表 3-14 给出一些重要的键长和键角。

Table 3-13. Crystal data and structure refinement for 44

Empirical formula	$C_{19}H_{40}Cl_2Cu_3N_6O_{17}$
Formula weight	886.09
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Orthogonal
Space group	$Pca2_1$
Unit cell dimensions	$a = 21.2818(11)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $b = 12.8206(7)$ Å, $\beta = 90^\circ$, $c = 12.6462(7)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$3450.5(3)$ Å ³ , 4
Density (calculated)	1.706 Mg/mm ³
Absorption coefficient	2.065 mm ⁻¹
$F(000)$	1812
Crystal size	$0.25 \times 0.20 \times 0.20$ mm
θ range for data collection	1.85° to 25.03°
Limiting indices	$-18 \leq h \leq 25$, $-15 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 11$
Reflections collected	13935
Independent reflections	5353 [$R(\text{int}) = 0.0368$]
Observed reflections	4552 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	99.6 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.6829 and 0.6263
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5353 / 1 / 424
Goodness-of-fit on F^2	1.038
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0403$, $wR2 = 0.0989$
R indices (all data)	$R1 = 0.0516$, $wR2 = 0.1069$
Largest diff. peak and hole	0.990 and -0.332 e.Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0668P)^2 + 0.1306P]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 3-14. Bond lengths [Å] and angles [°] for 44

Cu(1)-N(1)	1.930(4)	Cu(1)-N(2)	1.933(4)
Cu(1)-O(1)	1.973(4)	Cu(1)-O(2)	1.989(5)
Cu(1)-O(9)	2.684(6)	Cu(2)-O(4)	1.961(4)
Cu(2)-O(3)	1.998(4)	Cu(2)-N(3)	2.027(5)
Cu(2)-N(4)	2.028(4)	Cu(2)-O(8)	2.285(5)
Cu(3)-O(6)	1.964(4)	Cu(3)-O(5)	1.984(4)
Cu(3)-N(5)	2.004(5)	Cu(3)-N(6)	2.009(5)
Cu(3)-O(7A)	2.453(4)	C(1)-C(2)	1.538(7)
O(1)-C(1)	1.250(7)	O(3)-C(1)	1.231(7)
O(4)-C(2)	1.273(6)	N(1)-C(2)	1.299(7)
O(2)-C(7)	1.253(7)	O(5)-C(7)	1.242(7)
O(6)-C(6)	1.287(6)	N(2)-C(6)	1.288(7)
C(6)-C(7)	1.541(7)		
N(1)-Cu(1)-N(2)	94.84(18)	N(1)-Cu(1)-O(1)	85.07(17)
N(2)-Cu(1)-O(1)	179.6(2)	N(1)-Cu(1)-O(2)	178.0(2)
N(2)-Cu(1)-O(2)	85.32(17)	O(1)-Cu(1)-O(2)	94.75(16)
N(1)-Cu(1)-O(9)	91.49(18)	N(2)-Cu(1)-O(9)	90.4(2)
O(1)-Cu(1)-O(9)	90.0(2)	O(2)-Cu(1)-O(9)	90.5(2)
O(4)-Cu(2)-O(3)	83.99(16)	O(4)-Cu(2)-N(3)	92.90(18)
O(3)-Cu(2)-N(3)	166.8(2)	O(4)-Cu(2)-N(4)	167.61(19)
O(3)-Cu(2)-N(4)	92.91(17)	N(3)-Cu(2)-N(4)	87.39(18)
O(4)-Cu(2)-O(8)	91.59(19)	O(3)-Cu(2)-O(8)	91.5(2)
N(3)-Cu(2)-O(8)	101.4(2)	N(4)-Cu(2)-O(8)	100.5(2)
O(6)-Cu(3)-O(5)	84.30(16)	O(6)-Cu(3)-N(5)	92.1(2)
O(5)-Cu(3)-N(5)	159.3(2)	O(6)-Cu(3)-N(6)	171.8(2)
O(5)-Cu(3)-N(6)	92.54(19)	N(5)-Cu(3)-N(6)	88.1(2)
O(6)-Cu(3)-O(7A)	91.60(17)	O(5)-Cu(3)-O(7A)	104.47(19)
N(5)-Cu(3)-O(7A)	96.0(2)	N(6)-Cu(3)-O(7A)	96.52(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A = -x+1, -y+1, z+1/2.

化合物 44 晶体结构中包含草胺酸根桥联的三核铜配离子单元 $[(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{pbaOH})(\text{ClO}_4)\}\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ 、高氯酸根离子和未配位的溶剂水分子，图 2-13 为三核配位单元的分子结构及原子标号。配离子中三个金属离子呈不对称的近似线形排列。三个铜(II)离子均处于变形四方锥配位环境，Cu1 的锥底位置由双草胺酸根配体 pbaOH^{4-} 的两个草酰胺基氮原子 (N1、N2) 和两个羧酸根氧原子 (O1、O2) 占据 [Cu1-O, 1.981(4) Å; Cu1-N, 1.932(4) Å], O1、O2、N1、N2 偏离锥

底平面的距离均约为 ± 0.014 Å, 一个弱配位的 ClO_4^- 离子占据其轴向位置[Cu1-O9, 2.684(6) Å], 铜离子向锥顶位移 0.021 Å。一个草胺酸根 的两个羧基氧原子 (O3、O4) 和一个 tmen 配体的两个叔胺氮原子 (N3、N4) 构成 Cu2 的锥底[Cu2-O, 1.980(4) Å; Cu2-N, 2.028 (5) Å], 配位原子偏离锥底平面的距离为 $\pm 0.008 \sim 0.009$ Å。锥顶位置由一个水分子占据[Cu2-O8, 2.285(5) Å], 金属离子向锥顶方向位移 0.222 Å。Cu3 的锥底配位原子与 Cu2 相同 [平均键长: Cu3-O, 1.974(4) Å; Cu3-N, 2.006(5) Å], 但锥底的平面性较差, 呈现出较明显的四面体变形, 四个配位原子偏离其最小二乘平面的距离为 ± 0.106 Å (N5、N6)、 ± 0.112 Å (O5、O6), 锥顶配位位置由相邻的通过 2_1 螺旋轴操作产生的另一个三核单元中 pbaOH^+ 配体的羟基氧原子配位 (Cu3-O7A), 2.453(4) Å], 铜原子明显偏离锥底, 向锥顶方向位移 0.248 Å。Cu1 的锥底平面与 Cu2、Cu3 的锥底平面之间的二面角分别为 8.6° 和 24.3° 。两个草胺酸根桥基 C1-C2-N1-O1-O3-O4 和 C6-C7-N2-O1-O5-O6 均具有较好的平面性, 组成原子相对最小二乘平面的最大偏离分别为 0.046 Å (O3) 和 0.057 Å (N2), 它们与 N1-N2-O1-O2 平面的二面角分别为 2.7° 和 3.0° , 两个桥基平面之间的二面角为 3.7° 。Cu1 和 Cu2 基本处于二者之间的桥基平面内, 分别偏离 -0.008 Å 和 0.010 Å, Cu1 和 Cu3 偏离另一个桥基平面的距离分别为 0.037 Å 和 0.266 Å, Cu1...Cu2 和 Cu1...Cu3 距离分别为 5.180 Å 和 5.161 Å。

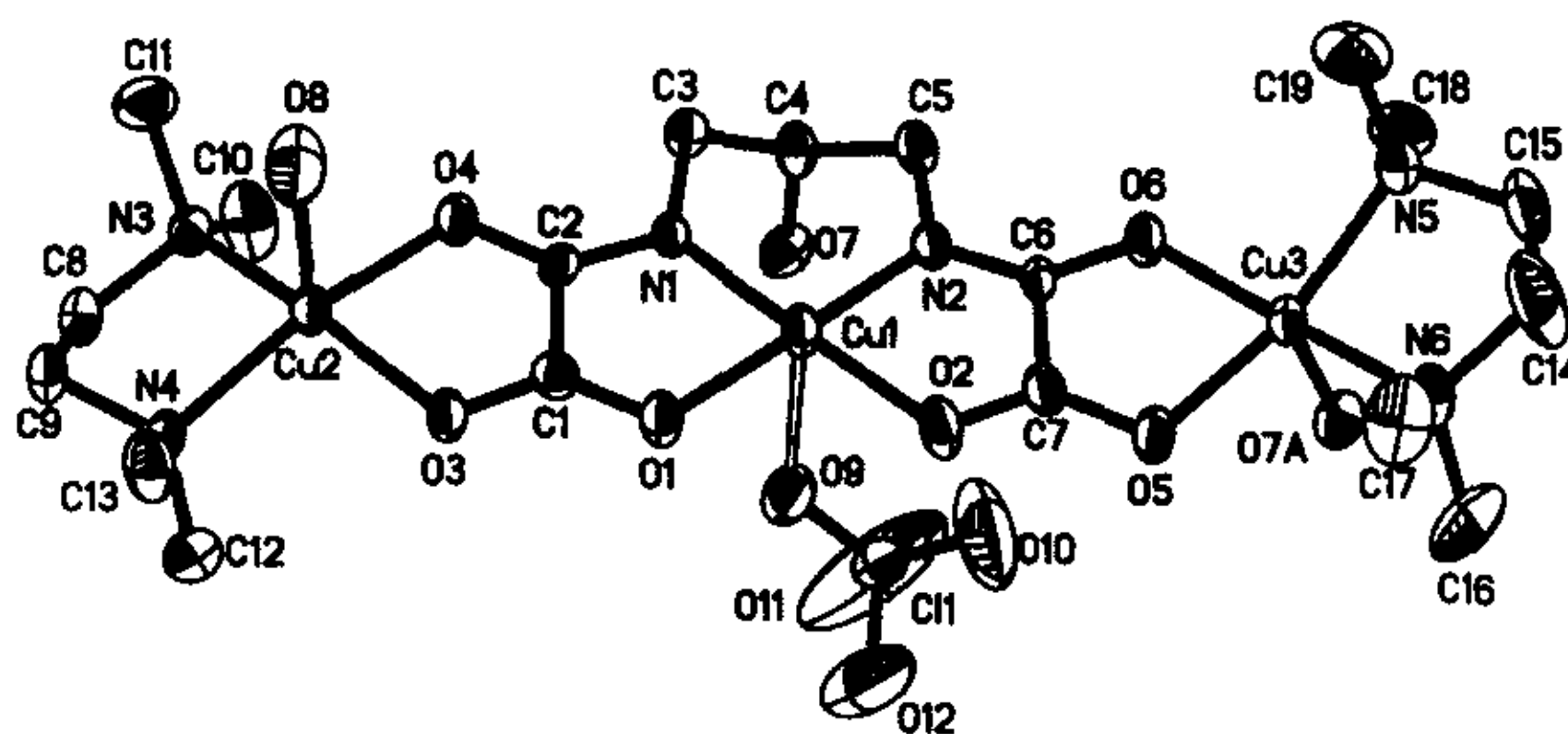


Fig. 3-13. An ORTEP view of the trinuclear cation in 44

在晶格中, Cu3 与另一三核单元中配体 pbaOH^+ 的羟基之间形成的配位键将相邻的通过 2_1 螺旋轴相关的三核单元连接起来, 形成一种独特的沿 c 轴方向无限延伸的螺旋状配位聚合链, 如图 3-14 所示。未配位的水分子和高氯酸根离子处于螺旋链之

间,前者与 Cu2 的配位水分子之间形成氢键 (O8---O17, 2.666 Å), 同时与另一链中与 Cu1 配位的一个氧原子形成氢键 (O2---O17, 2.903 Å), 从而将各条链连接成一种二维的超分子氢键网络。

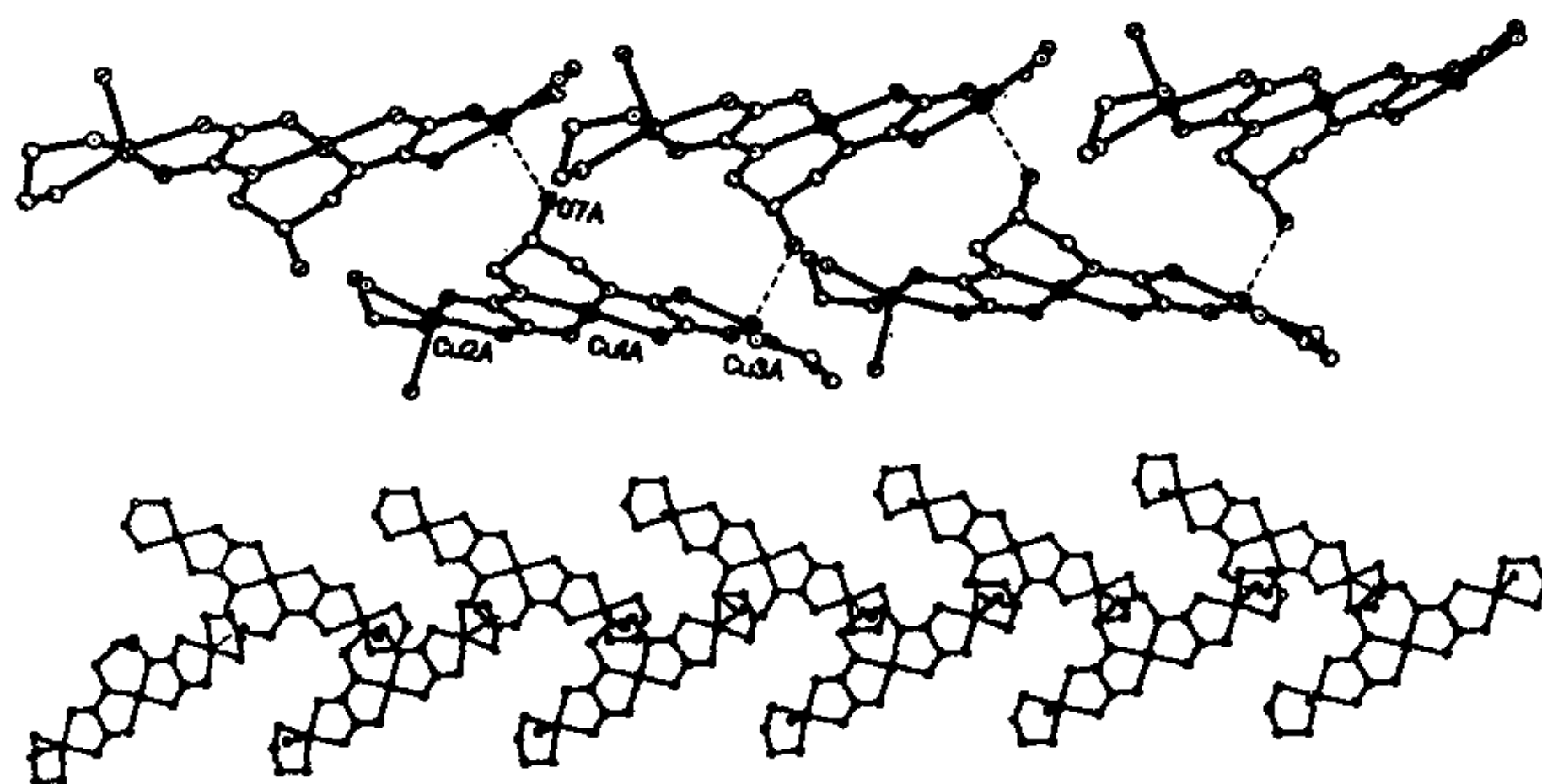


Fig. 3-14. Side views of the one-dimensional coordination polymer structure in 44

3.2 配合物 45

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 3-15 中列出。表 3-16 给出一些重要的键长和键角。

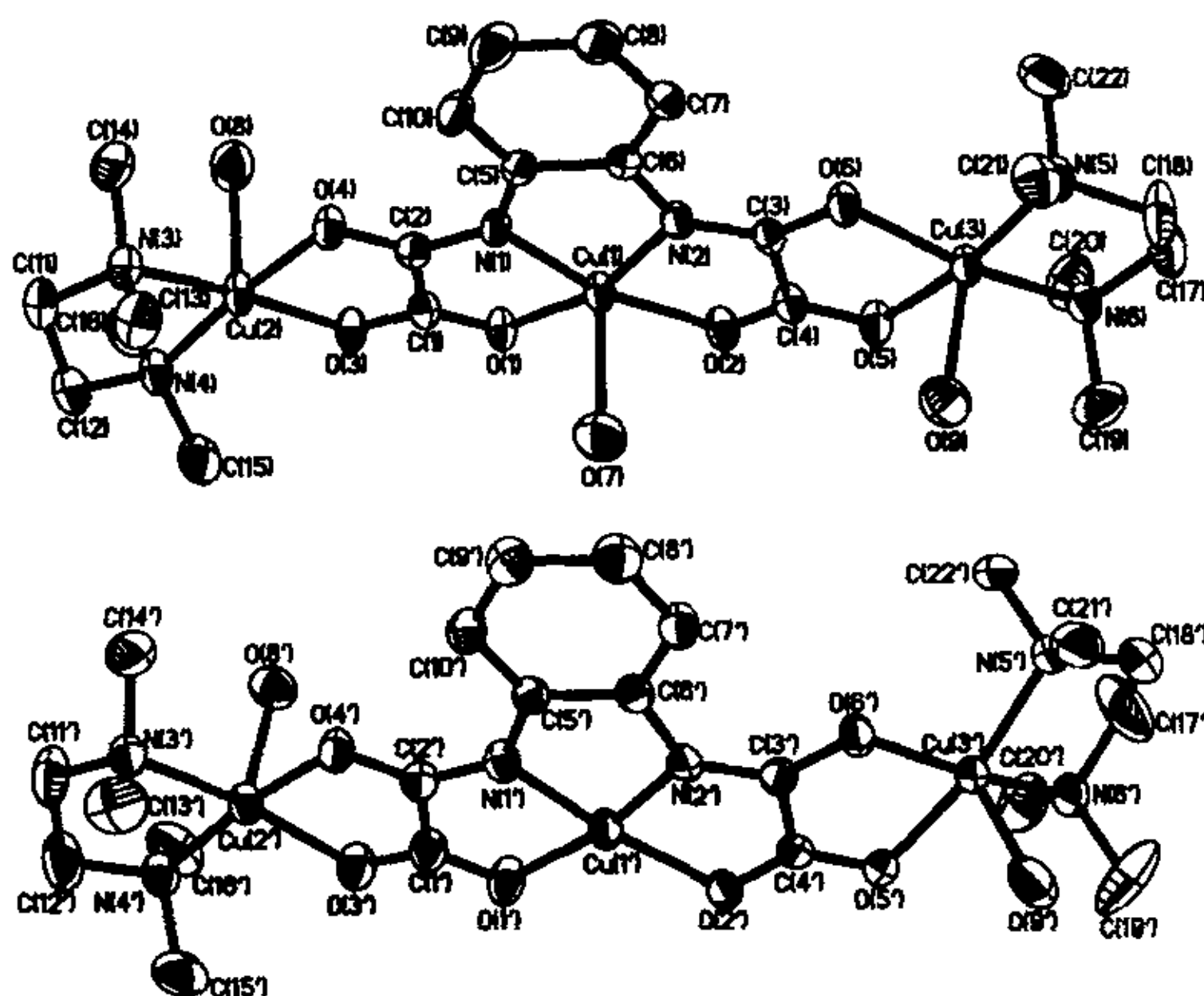
化合物 45 的晶体中包含两种不同的异三核铜(II)配离子单元 $[(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})\}\text{Cu}(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (以 45a 表示)和 $[(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{opba})\}\text{Cu}(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (以 45b 表示)、高氯酸根离子和未配位的溶剂水分子,图 3-15 为两种三核配位单元的分子结构及原子标号。两种配离子中三个金属离子均呈不对称的近似线形排列。在 45a 中,草胺酸根桥联的三个铜(II)离子均处于变形四方锥配位环境,锥顶均为配位水分子占据[Cu(1)-O(7), 2.321(4) Å; Cu(2)-O(8), 2.392(4) Å; Cu(3)-O(9), 2.324(4) Å]。双草胺酸根配体 opba⁴⁻的两个草酰胺基氮原子和两个羧酸根氧原子构成中间铜离子[Cu(1)]的锥底[Cu(1)-O, 2.005(3) Å; Cu(1)-N, 1.924(4) Å],另外两个铜离子[Cu(2)和 Cu(3)]的锥底位置各由草胺酸根的两个氧原子和配体 tmen 的两个叔胺氮原子占据[平均键长: Cu(2)-O, 1.981(3) Å; Cu(3)-O, 1.986(3) Å; Cu(2)-N, 2.018(4) Å; Cu(3)-N, 2.004(4) Å]。三个铜原子均明显偏离锥底四个配位原子的最小二乘平面,分别向配位水分子方向位移 0.137 Å[Cu(1)]、0.165 Å[Cu(2)]和 0.200 Å[Cu(3)]。Cu(1)的

Table 3-15. Crystal data and structure refinement for 45

Empirical formula	C ₄₄ H ₈₈ Cl ₄ Cu ₆ N ₁₂ O ₃₆
Formula weight	1884.30
Temperature	293(2) K
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å
Monochromator	Graphite
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	$a = 20.2579(13)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.1410(11)$ Å, $\beta = 102.6130(10)^\circ$ $c = 22.1609(14)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	7509.5(8) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.667 Mg/mm ³
Absorption coefficient	1.905 mm ⁻¹
$F(000)$	3864
Crystal size	0.35 × 0.25 × 0.20 mm
θ range for data collection	1.54 to 25.03°
Limiting indices	-24 ≤ h ≤ 22, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	30423
Independent reflections	13088 [$R(\text{int}) = 0.0308$]
Observed reflections	8736 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	98.5 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.7019 and 0.5553
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	13088 / 0 / 919
Goodness-of-fit on F^2	1.014
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0509$, $wR2 = 0.1321$
R indices (all data)	$R1 = 0.0828$, $wR2 = 0.1560$
Largest diff. peak and hole	0.986 and -0.535 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0898P)^2 + 2.6795P]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	Geom
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SAINT'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 3-16. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for 45

Cu(1)-N(2)	1.923(4)	Cu(1')-N(1')	1.916(4)
Cu(1)-N(1)	1.925(3)	Cu(1')-N(2')	1.917(4)
Cu(1)-O(1)	2.005(3)	Cu(1')-O(1')	1.967(4)
Cu(1)-O(2)	2.005(3)	Cu(1')-O(2')	1.974(3)
Cu(1)-O(7)	2.321(4)		
Cu(2)-O(4)	1.969(3)	Cu(2')-O(4')	1.987(3)
Cu(2)-O(3)	1.993(3)	Cu(2')-O(3')	1.990(4)
Cu(2)-N(3)	2.016(4)	Cu(2')-N(3')	2.016(4)
Cu(2)-N(4)	2.020(4)	Cu(2')-N(4')	2.018(4)
Cu(2)-O(8)	2.392(4)	Cu(2')-O(8')	2.276(4)
Cu(3)-O(6)	1.977(3)	Cu(3')-O(6')	1.980(3)
Cu(3)-O(5)	1.996(3)	Cu(3')-O(5')	2.005(3)
Cu(3)-N(5)	2.002(4)	Cu(3')-N(5')	2.015(4)
Cu(3)-N(6)	2.006(4)	Cu(3')-N(6')	2.029(5)
Cu(3)-O(9)	2.324(4)	Cu(3')-O(9')	2.288(4)
N(2)-Cu(1)-N(1)	82.21(15)	N(1')-Cu(1')-N(2')	82.88(16)
N(2)-Cu(1)-O(1)	163.43(15)	N(1')-Cu(1')-O(1')	84.74(15)
N(1)-Cu(1)-O(1)	83.61(13)	N(2')-Cu(1')-O(1')	167.57(15)
N(2)-Cu(1)-O(2)	84.05(14)	N(1')-Cu(1')-O(2')	166.98(15)
N(1)-Cu(1)-O(2)	165.19(14)	N(2')-Cu(1')-O(2')	84.49(14)
O(1)-Cu(1)-O(2)	109.02(12)	O(1')-Cu(1')-O(2')	107.81(14)
O(4)-Cu(2)-O(3)	84.27(12)	O(4')-Cu(2')-O(3')	84.28(14)
O(4)-Cu(2)-N(3)	92.16(14)	O(4')-Cu(2')-N(3')	93.04(15)
O(3)-Cu(2)-N(3)	169.80(15)	O(3')-Cu(2')-N(3')	167.52(18)
O(4)-Cu(2)-N(4)	170.81(17)	O(4')-Cu(2')-N(4')	168.27(18)
O(3)-Cu(2)-N(4)	94.18(15)	O(3')-Cu(2')-N(4')	92.80(16)
N(3)-Cu(2)-N(4)	87.83(16)	N(3')-Cu(2')-N(4')	87.37(17)
O(4)-Cu(2)-O(8)	90.81(16)	O(4')-Cu(2')-O(8')	91.39(15)
O(3)-Cu(2)-O(8)	89.36(15)	O(3')-Cu(2')-O(8')	91.76(16)
N(3)-Cu(2)-O(8)	100.26(16)	N(3')-Cu(2')-O(8')	100.51(17)
N(4)-Cu(2)-O(8)	98.24(18)	N(4')-Cu(2')-O(8')	100.07(18)
O(6)-Cu(3)-O(5)	84.52(12)	O(6')-Cu(3')-O(5')	84.01(13)
O(6)-Cu(3)-N(5)	91.88(14)	O(6')-Cu(3')-N(5')	91.91(16)
O(5)-Cu(3)-N(5)	168.76(17)	O(5')-Cu(3')-N(5')	167.16(16)
O(6)-Cu(3)-N(6)	167.95(17)	O(6')-Cu(3')-N(6')	166.9(2)
O(5)-Cu(3)-N(6)	94.00(14)	O(5')-Cu(3')-N(6')	93.46(17)
N(5)-Cu(3)-N(6)	87.30(16)	N(5')-Cu(3')-N(6')	87.77(19)
O(6)-Cu(3)-O(9)	90.71(15)	O(6')-Cu(3')-O(9')	93.41(18)
O(5)-Cu(3)-O(9)	89.80(15)	O(5')-Cu(3')-O(9')	92.25(15)
N(5)-Cu(3)-O(9)	100.91(16)	N(5')-Cu(3')-O(9')	100.16(17)
N(6)-Cu(3)-O(9)	101.26(17)	N(6')-Cu(3')-O(9')	99.5(2)
N(2)-Cu(1)-O(7)	98.45(16)	O(1)-Cu(1)-O(7)	92.83(15)
N(1)-Cu(1)-O(7)	101.87(16)	O(2)-Cu(1)-O(7)	85.60(16)

Fig. 3-15. An ORTEP view of the two trinuclear cations in **45**

锥底平面与 Cu(2)、Cu(3)的锥底平面之间的二面角分别为 17.94° 和 3.17° 。两个草胺酸根桥基 C(1)C(2)N(1)O(1)O(3)O(4)和 C(3)C(4)N(2)O(1)O(5)O(6)均具有较好的平面性，每个草胺酸根桥联的两个金属离子处于桥基平面的同一侧，Cu(1)和 Cu(2)分别偏离其桥基平面 $0.235 \text{ \AA}$ 和 $0.182 \text{ \AA}$ ，Cu(1)和 Cu(3)分别偏离其桥基平面 $0.212 \text{ \AA}$ 和 $0.107 \text{ \AA}$ ，Cu(1)⋯Cu(2)和 Cu(1)⋯Cu(3)距离分别为 $5.179 \text{ \AA}$ 和 $5.191 \text{ \AA}$ 。另一个三核单元 **45b** 的结构与 **45a** 基本类似，但中间的铜离子为四配位，Cu(1')偏离配位原子最小二乘平面的距离($0.040 \text{ \AA}$)明显小于 Cu(1)，而且配位键略短[Cu-O, $1.970(4) \text{ \AA}$; Cu-N, $1.916(4) \text{ \AA}$]。Cu(2')和 Cu(3')向配位水分子占据的锥顶位置分别位移 $0.209 \text{ \AA}$ 和 $0.224 \text{ \AA}$ ，Cu(1')的配位平面与 Cu(2')、Cu(3')的锥底平面之间的二面角分别为 9.49° 和 27.98° ，大于 **45a** 中的相应角度。**45b** 中桥联部分的结构也与 **45a** 中有所不同，Cu(1')(C₂N₂O₂)Cu(2')部分 Cu(1')与桥基共面，Cu(2')也仅偏离桥基平面 $0.032 \text{ \AA}$ ，而 Cu(1')和 Cu(3')分别向其桥基平面的同一侧偏离 $0.217 \text{ \AA}$ 和 $0.305 \text{ \AA}$ ，Cu(1')⋯Cu(2')和 Cu(1')⋯Cu(3')距离分别为 $5.188 \text{ \AA}$ 和 $5.143 \text{ \AA}$ 。

两个单元中的[Cu(opba)]²⁺均有较好的平面性：opba⁴⁻中每个碳原子和每个氮原子周围三个键角之和均等于或非常接近 360° 。**45a** 中 Cu(1)周围的 N(1)N(2)O(1)O(2)配位平面与苯环的夹角仅为 3.55° (**45b** 中对应角度为 3.23°)，苯环与两个桥基平面之

间的二面角仅为 5.12° 和 5.07° (**45b** 中为 4.13° 和 4.86°)，根据这些数据，可以认为在 $[\text{Cu}(\text{opba})]$ 内存在离域程度较大的 π 共轭体系。

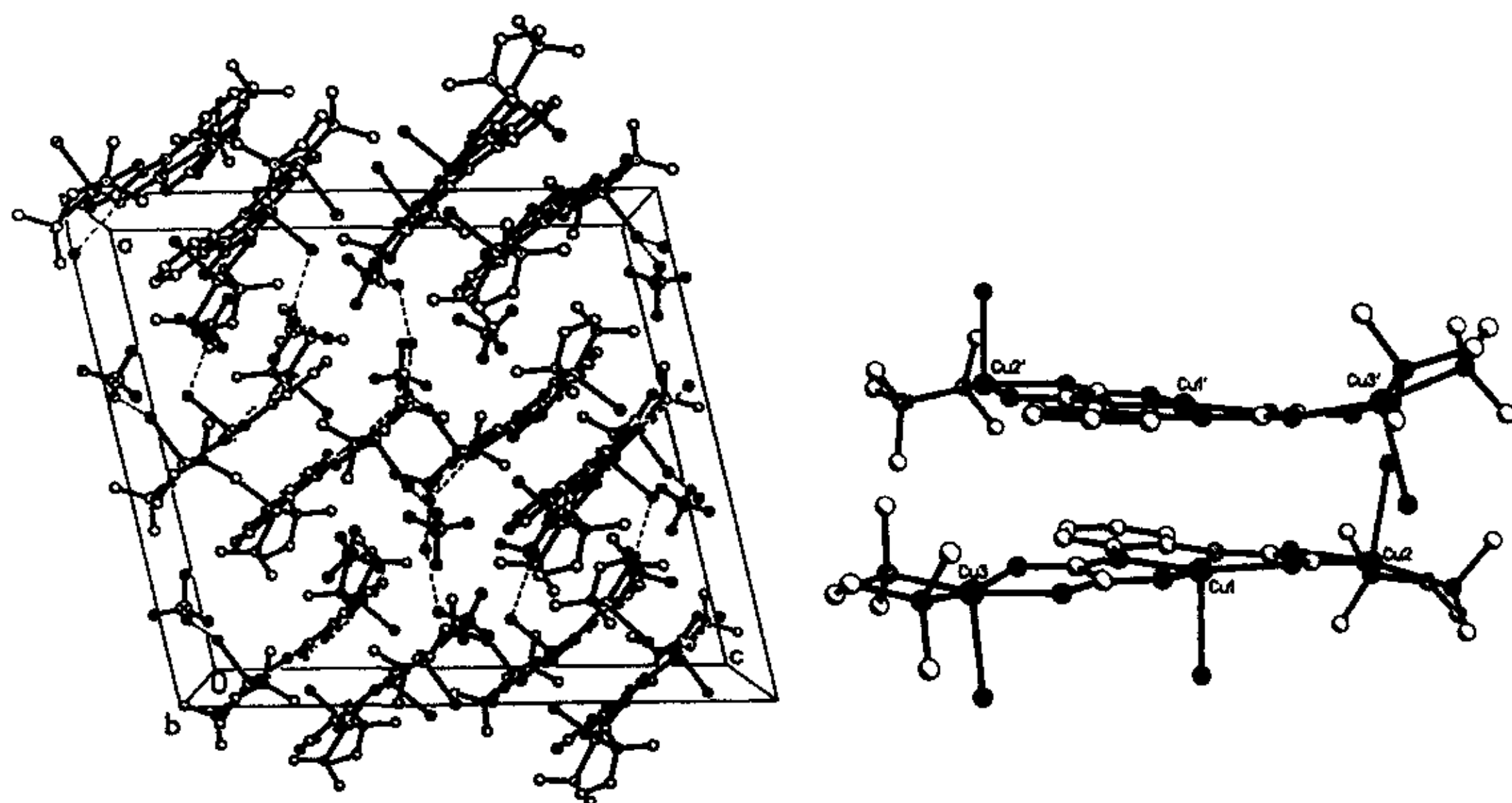


Fig. 3-16. Drawings showing the packing and interaction between trinuclear cations

图 3-16 给出化合物 **45** 的分子堆积图，在晶格中 **45a** 和 **45b** 总是成对出现，有趣的是两个三核单元距离很近，尽管 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(1')$ 之间没有桥联原子或基团，但二者之间的距离 ($4.122 \text{ \AA}$) 比三核单元内部通过草胺酸根桥联的两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子之间的距离小很多。进一步考察发现相邻的一对三核单元之间基本相互平行，包括 opba^{4-} 中所有 C 和 N 原子在内的最小二乘平面(最大偏离为 $0.072 \text{ \AA}$)之间的二面角仅为 0.9° ，平面之间的平均垂直距离为 $3.44 \text{ \AA}$ ，我们认为在两个三核单元之间存在 π - π 相互作用。尽管两个苯环取向不同，不存在苯环之间的 π - π 重叠作用，但两个单元中的扩展 π -共轭体系有重叠，从而产生 π - π 相互作用。由于这种超分子相互作用，使得两个具有相同电荷的三核离子单元结合在一起，形成一种超分子“双聚体”。

4 配合物的磁性和 ESR 谱

4.1 变温磁性

在 $5 \sim 300 \text{ K}$ 范围内测定了配合物 **44** 和 **45** 的变温磁化率，图 3-17 给出 $\chi_{\text{M}}-T$ 和 $\chi_{\text{M}}T-T$ 曲线。配合物的室温 $\chi_{\text{M}}T$ 值分别为 0.60 和 $0.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ，明显低于无偶合

Cu^{II} 体系的仅自旋理论值($1.13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), 随温度的降低, $\chi_{\text{M}}T$ 值很快减小, 在 110 K 以下 $\chi_{\text{M}}T$ 随温度降低而减小的幅度明显变缓, 几乎形成一个平台, 在 110 ~ 20 K 区间, $\chi_{\text{M}}T$ 从 $0.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 减小到约 $0.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, 在约 20 K 以下继续冷却时 $\chi_{\text{M}}T$ 值又迅速减小。20 K 以上的磁行为表明配合物 **44** 和 **45** 为典型的相邻金属离子间强反铁磁耦合的 1/2-1/2-1/2 自旋体系, 平台区 $\chi_{\text{M}}T$ 值对应于自旋双重态, 在极低温度下 $\chi_{\text{M}}T$ 的降低来自三核单元间的分子间反铁磁相互作用。

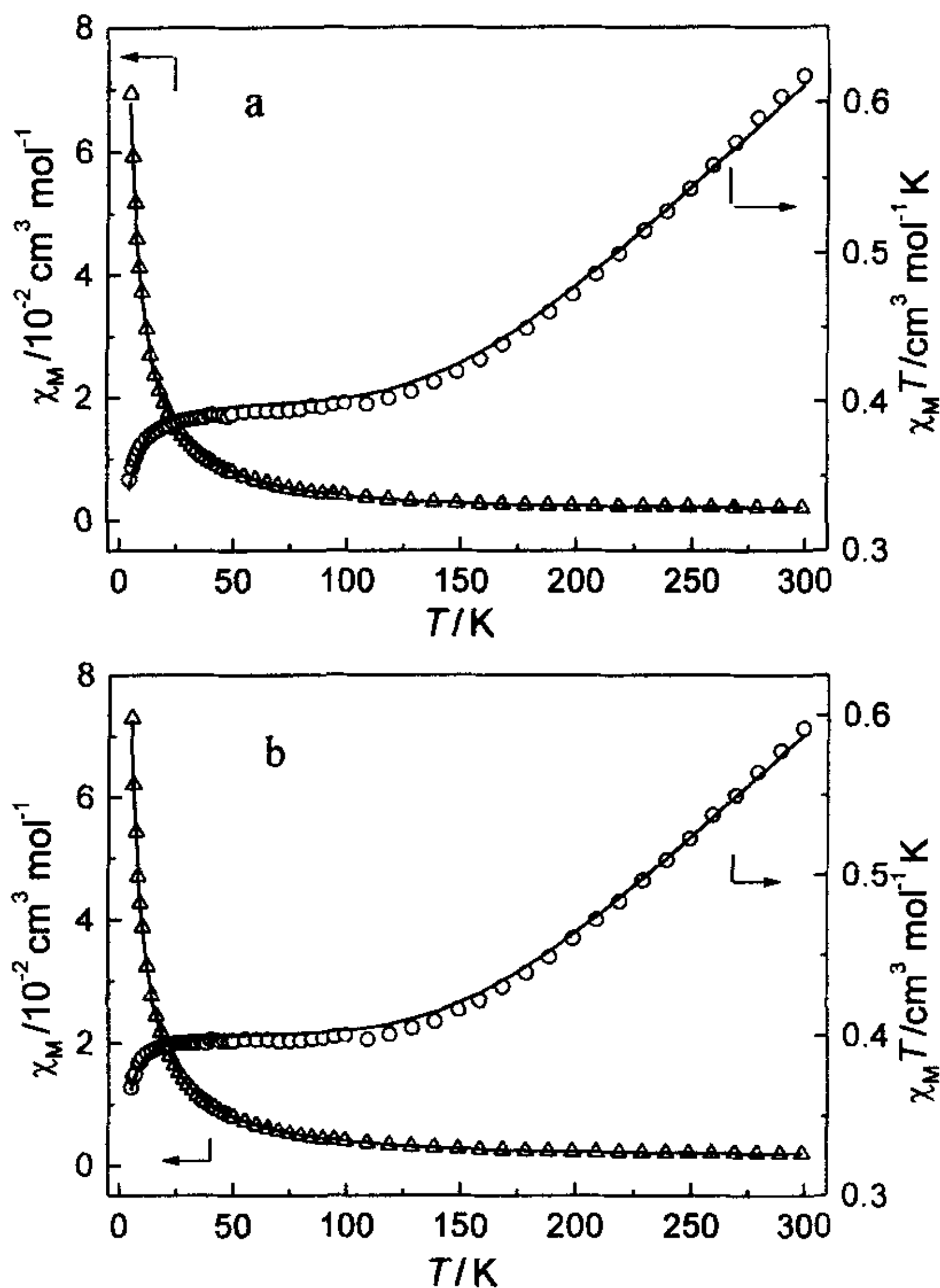


Fig 3-17. χ_{M} vs. T and $\chi_{\text{M}}T$ vs. T plots for the binuclear complex **44**(a) and **45** (b)

为了评估磁相互作用的大小, 使用三核铜体系的 Heisenberg 自旋交换模型^[20]

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu3}}) - J'\hat{S}_{\text{Cu2}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu3}} \quad (\text{式中 } J \text{ 和 } J' \text{ 分别为相邻金属离子之间})$$

和两端金属离子之间的交换积分), 并用分子场近似模型 $\chi'_M = \chi_M / [1 - 2zJ'\chi_M / Ng^2\beta^2]$ 校正分子间相互作用(zJ')对低温行为的影响, 对两个化合物的实验数据进行拟合。拟合过程中发现上述理论模型对 J' 的变化很不敏感, 例如对于配合物 **45**, 当 J' 在 $0 \sim -30 \text{ cm}^{-1}$ 范围时拟合因子 R 均小于 7×10^{-5} , 而且得到的其他参数基本不变 (如 $J = 176 \sim 179 \text{ cm}^{-1}$), 因此不能得到可靠的 J' 值。在最后的拟合中没有计入 J' , 得到的参数为 **44**, $J = -167.2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$, $zJ' = -1.3$, $R = 9.89 \times 10^{-5}$; $J = -178.3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$, $zJ' = -0.72$, $R = 5.28 \times 10^{-5}$ 。

配合物 **44**、**45** 的晶体中三核单元是不对称的, 相邻金属离子 Cu(1)-Cu(2)之间和 Cu(1)-Cu(3)之间的磁相互作用可能有所不同, 为简化起见, 在上述模型中近似地认为 $J_{\text{Cu1Cu2}} = J_{\text{Cu1Cu3}} = J$ 。对于配合物 **45**, 也忽略了两种三核单元中相邻金属离子之间相互作用的差别。

4.2 磁性-结构关系讨论

上述磁性分析表明三核单元内相邻金属离子间有较强的反铁磁相互作用, 而三核单元之间的相互作用很弱。前者是由于铜离子处于四方锥或平面四方形配位环境, 单占轨道均为处于配位底面或平面的 $d_{x^2-y^2}$, 而草胺酸根桥基基本与配位底面或平面共面, 因而磁轨道向桥基的离域程度较大, 相邻金属离子的磁轨道之间的重叠较大。根据晶体结构测定结果, 配合物 **44** 并非存在为分立的三核配合物, 而是相邻三核配位单元之间通过配体 pbaOH^+ 上羟基的配位而形成的一种一维配位聚合物。但是由于 $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$ 中羟基不参与配位, 该断片中磁轨道向羟基的离域非常小, 更重要的是, 羟基从轴向向另一个铜离子配位, 处于配位底面的磁轨道 (以 $d_{x^2-y^2}$ 为中心) 不能向羟基离域, 两个铜离子的磁轨道不因羟基的配位而产生非零重叠密度, 因此可以认为相邻三核单元之间不通过 2-羟基丙二亚胺基传递超交换磁相互作用, 就磁性性质而言, 配合物表现为分立的三核体系, 而磁性分析所得到的分子间相互作用参数 zJ' 与羟基的配位并没有直接关系。

同样, 在配合物 **45** 中, 尽管三核单元之间通过 π - π 相互作用形成一种超分子双聚体, 使得分子间 Cu...Cu 距离甚至小于分子内距离, 但由于这种相互作用是轴向的, 而且两个单元中配位原子的取向不同, 所以并不导致磁轨道之间的有效重叠。我们认为, 如果两个铜离子的配位原子采取相同的取向 (类似于 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 的重叠构型),

两个磁轨道之间有可能发生一定的相互作用,从而导致反铁磁耦合,这种相互作用类似于 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 四重键中的 δ 键,只是要弱得多。目前还没有得到能证实上述预测的体系,这种体系应该是由配合物(最好是单核)分子(或离子)之间通过 π - π 相互作用(和其他弱相互作用)形成的分子聚集体,而且产生 π - π 相互作用的共轭体系应包含铜离子的配位平面。

4.3 ESR 谱

在室温下测定了配合物的X波段多晶ESR谱(图3-18)。两个化合物均在 $g = 2.10$ 处出现一个基本对称的宽共振信号,表明 Cu(II) 离子间存在磁相互作用。三个 $s = 1/2$ 的 Cu(II) 离子偶合产生两个自旋双重态和一个四重态,在相邻离子间反铁磁耦合情况下,四重态能量最高,根据Kambe模型,四重态与基态之间的能差为 $|3J| \approx 500 \text{ cm}^{-1}$,明显大于室温 kT 值($\approx 205 \text{ cm}^{-1}$),因此室温下四重态的布居很少,因而观察到的ESR信号主要来自双重态,没有观察到四重态的零场分裂信号。

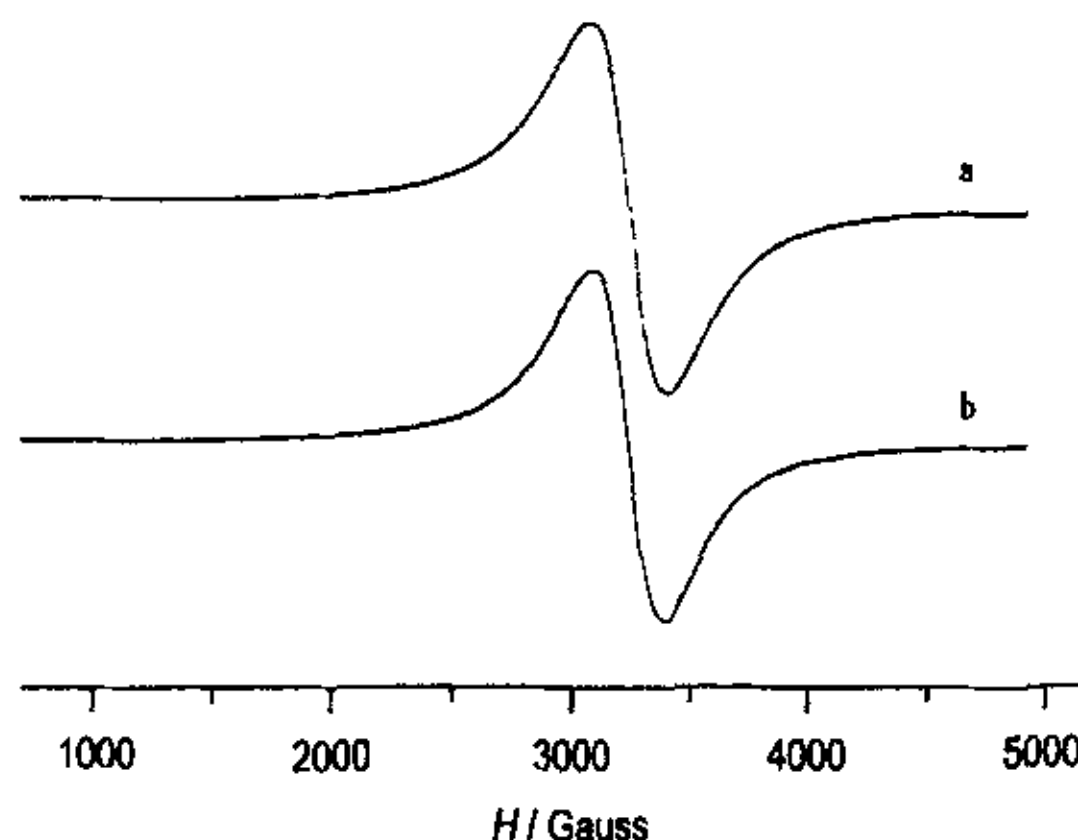


Fig. 3-18. ESR spectra for 44 (a) and 45 (b)

参考文献

- [1] O. Kahn *Adv. Inorg. Chem.*, 1996, **4**, 179
- [2] K. Nonoyama, H. Ojima, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta*, 1976, **20**, 127.
- [3] (a) Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7428. (b) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 782.
- [4] S. Turner, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6428.
- [5] M. Fettouhi, L. Ouahab, A. Boukhari, O. Cador, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4932.
- [6] M. L. Kahn, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3692.
- [7] (a) Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, A. Dei, D. Getteschi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1300. (b) Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 399.
- [8] J. Ribas, C. Diaz, R. Costa, Y. Journaux, C. Mathonière, O. Kahn, A. Gleizes, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 2042.
- [9] M. M. Miao, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan, G. L. Wang, *Transition Met. Chem.* 1996, **21**, 127

- [10] H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6738.
- [11] C.-M. Che, W.-T. Tang, C.-H. Li, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3735.
- [12] J. G. Gibson, E. D. Mckenzie, *J. Chem. Soc.(A)*, 1971, 1666.
- [13] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed. Part B, John Wiley, New York, 1997.
- [14] D. Gatteschi, A. Bencini, in R. D. Willett, Gatteschi, O. Kahn (eds.), *Magneto-Structural Coorelation in Exchange Coupled Systems*, NATO SAI Series, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1985, p. 241.
- [15] B. Cervera, J. L. Sanz, M. J. Ibáñez, G. Vila, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, X. Ottenwaelde, A. Aukauloo, S. Poussereau, Y. Journaux, J. Cano and M. C. Muñoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 781.
- [16] T. Sanada, T. Suzuki, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 959.
- [17] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1950, **5**, 48.
- [18] R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, *Polyhedron*, 1992, **11**, 857.
- [19] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, J. Jaud, B. Raynaud, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **216**, 139.
- [20] C. B. Singh, B. Sahoo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 1259.

第四章 含配合物构件的超分子晶体的构筑与性质

第一节 结构新颖的含两种配合物单元的稳定多孔性氢键网络

通过氢键将分子（或离子）组装成具有一维或多维结构的分子聚集体是超分子晶体工程及相关领域的一个重要研究课题^[1-6]。在近年来研究较多的超分子体系中，含有内部通道或空腔的氢键超分子网络尤其引人注目，这种微孔性分子材料在选择性客体包结和交换、分离和催化技术等方面具有潜在的应用价值^[7-14]。如 Munakata 等报道了几种通道中含有不同抗衡阴离子的多孔性三维氢键超分子铜(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{Hcmp})_4]\text{X}$ ($\text{Hcmp} = 3\text{-氰基-6-甲基-1-氮杂-2(1H)-吡啶酮}$, $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$)，这些化合物中，为了适应不同大小的抗衡离子，通道的大小通过改变氢键结合方式和距离进行调整^[7]。Wuest 等研究了有机多孔性三维氢键网络的分子构筑学，他们发现通过增加每个分子成氢键的数目，可以提高材料的稳定性：在一种含多个氨基和氮杂环的化合物晶体中，每个分子形成 16 个氢键，由此产生的三维网络具有足够的稳定性，即使失去大部分客体分子，仍能保持其多孔结构的完整性^[10]。Beer 等用有机阴离子 $\text{H}_2(\text{TC-TTF})^{2-}$ (四羧基四硫代富瓦烯离子)和水合 Co(II) 离子通过氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用组装的有机-无机杂化型多孔超分子网络 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2(\text{TC-TTF})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在可逆的脱水-吸水过程中发生结构重组，氢键数目和结合方式以及 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用均发生变化，但仍保持晶态和多孔性^[13]。据我们所知，由两种不同配合物单元组装成的多孔性超分子网络还未见文献报道。本节以带相反电荷的两种配离子 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 和 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ [$\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$] 为构筑元件组装了一类含有一维通道的新型氢键超分子晶体，通过 X 射线衍射和热重分析等方法研究了对水分子的包结性质。结果表明这种通过氢键、离子间力和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用相互配合而形成的多孔网络在脱水-吸水过程中结构保持不变，而且具有较高的热稳定性，为稳定多孔性超分子材料的晶体工程提供了一种新的途径。

1 设计

构筑元件的选择基于如下考虑：

(i) 大环多胺配合物 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 含有四个仲胺基团($-\text{NH}-$)，可以作为质子给予体，草胺酸根配合物 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 则含有六个氢键结合部位（氧原子），因此这两种配

离子之间有可能通过氢键结合。

(ii) 尽管外消旋异构体 $[\text{Ni}(\text{rac-cth})]^{2+}$ 可以与螯合配体以折叠方式配位(参见第二章第三节, 图 2-19), 但由于大环上甲基之间的位阻效应, 内消旋的 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 不能以同样方式配位, 只能在个别情况下在 NiN_4 平面的两侧与配体以单齿方式配位^[15], 因此 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 中的氧原子至少不会全部与 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子配位而影响氢键的形成。

(iii) 配离子 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 和 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 带有相反电荷, 可以形成组成为 1:1 的电中性化合物。离子单元之间的静电力与氢键相互配合, 往往产生更稳定的结构^[5]。

(iv) $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 中含有苯环, 有可能存在 π - π 相互作用。尽管较弱, π - π 相互作用往往在多维结构的构筑中起辅助作用。

2 化合物的合成与一般表征

配合物 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})](\text{ClO}_4)_2$ 按文献方法合成^[15]。 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按合成 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的文献方法合成^[16], 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

$[\text{Ni}(\text{meso-cth})][\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (46): 将含 0.3 mmol $[\text{Ni}(\text{meso-cth})](\text{ClO}_4)_2$ (163 mg) 的乙腈溶液 (20 mL) 和含等量 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (123 mg) 的水溶液 (20 mL) 分别置于 H 形管的两臂, 中间以乙醇连通, 静置, 约两个月后将生成的深红色晶体过滤出来, 依次用水和乙醇洗涤, 在空气中干燥, 产率: 96 %。元素分析实验结果为: C, 45.50; H, 6.75; N, 12.41%。计算结果为: C, 45.20; H, 6.42; N, 12.16%。重要的 IR 吸收带(cm^{-1}): 3400 (m, br), 3050 (s), 1660 (s), 1620 (s, br), 1570 (s), 1470 (m), 1400 (m), 1285 (m), 1155 (m), 1050 (m), 1030 (m), 860(m), 770 (m), 740 (s)。

$[\text{Ni}(\text{meso-cth})][\text{Ni}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (47) : 以 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按上法合成, 得橙红色晶体, 产率: 90 %。元素分析实验结果为: C, 45.74; H, 6.67; N, 12.56%。计算结果为: C, 45.52; H, 6.46; N, 12.25%。重要的 IR 吸收带(cm^{-1}): 3400 (m, br), 3040 (s), 1660 (s), 1625 (s, br), 1570 (s), 1475 (m), 1406 (m), 1285 (m), 1150 (m), 1048 (m), 1026 (m), 875(m), 775 (s), 736 (s)。

两种化合物的红外光谱几乎完全相同, 3400 cm^{-1} 处的宽带为水分子的吸收, 3050 cm^{-1} 附近的吸收为成氢键的仲胺 NH 基团的伸缩振动吸收, $1600 \sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收可归因于草胺酸根的羰基振动。

两种化合物均不溶于普通溶剂, 如水、醇、丙酮、乙腈、DMF、DMSO 等。

Table 4-1. Crystal data and structure refinement for compound 46

Empirical formula	C ₂₆ H ₄₄ N ₆ O ₈ CuNi
Formula weight	690.92
Temperature	293(2) K
Measurement instrument	Siemens P-4 diffractometer
Wavelength	0.71073 Å (Mo-Kα)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 10.0630(9)$ Å, $\alpha = 92.240(6)^\circ$ $b = 12.4015(9)$ Å, $\beta = 110.244(6)^\circ$ $c = 12.8640(9)$ Å, $\gamma = 99.344(8)^\circ$
Volume, Z	1478.3(2) Å ³ , 2,
Density (calculated)	1.552 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.414 mm ⁻¹
$F(000)$	726
Crystal size	0.19 × 0.22 × 0.4 mm
θ range for data collection	1.67° to 25.00°
Limiting indices	$-1 \leq h \leq 11$, $-14 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 14$
Reflections collected	6239
Independent reflections	5202 [$R(\text{int}) = 0.0380$]
Observed reflections	3453 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorption correction	semi-empirical from psi-scan
Max. and min. transmission	0.786, 0.325
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5201 / 0 / 391
Goodness-of-fit on F^2	0.960
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0454$, $wR2 = 0.1082$
R indices (all data)	$R1 = 0.0598$, $wR2 = 0.1173$
Largest diff. peak and hole	0.460 and -0.567 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom
Computing data collection	'Siemens XSCANS'
Computing cell refinement	'Siemens XSCANS'
Computing data reduction	'Siemens SHELXTL'
Computing structure solution	'SHELXS-86'
Computing structure refinement	'SHELXL-93'

Table 4-2. Selected Bond distances (Å) and Angles (deg) for compounds 46 and 47

46		47	
Ni(1)-N(3)	1.938(4)	Ni(1)-N(3)	1.947(2)
Ni(1)-N(4)	1.956(4)	Ni(1)-N(4)	1.957(2)
Ni(2)-N(6)	1.946(5)	Ni(2)-N(6)	1.951(2)
Ni(2)-N(5)	1.961(5)	Ni(2)-N(5)	1.961(2)
Cu-N(2)	1.889(4)	Ni(3)-N(2)	1.8159(19)
Cu-N(1)	1.896(5)	Ni(3)-N(1)	1.819(2)
Cu-O(2)	1.934(4)	Ni(3)-O(2)	1.8790(18)
Cu-O(1)	1.958(4)	Ni(3)-O(1)	1.8935(18)
O(1)-C(2)	1.285(8)	O(1)-C(2)	1.293(4)
O(2)-C(3)	1.310(8)	O(2)-C(3)	1.293(4)
O(3)-C(4)	1.223(7)	O(3)-C(4)	1.237(3)
O(4)-C(3)	1.221(7)	O(4)-C(3)	1.219(3)
O(5)-C(2)	1.226(7)	O(5)-C(2)	1.226(3)
O(6)-C(1)	1.235(7)	O(6)-C(1)	1.228(3)
N(1)-C(1)	1.332(7)	N(1)-C(1)	1.325(3)
N(2)-C(4)	1.340(7)	N(2)-C(4)	1.325(3)
C(1)-C(2)	1.557(9)	C(1)-C(2)	1.539(4)
C(3)-C(4)	1.554(9)	C(3)-C(4)	1.549(4)
N(3)-Ni(1)-N(3A)	180.0	N(3)-Ni(1)-N(3A)	180.000(1)
N(3)-Ni(1)-N(4)	93.6(2)	N(3)-Ni(1)-N(4)	93.79(9)
N(3)-Ni(1)-N(4A)	86.4(2)	N(3)-Ni(1)-N(4A)	86.21(9)
N(4)-Ni(1)-N(4A)	180.000(1)	N(4)-Ni(1)-N(4A)	180.000(1)
N(6)-Ni(2)-N(6B)	180.0	N(6)-Ni(2)-N(6B)	180.00(16)
N(6)-Ni(2)-N(5)	93.6(2)	N(6)-Ni(2)-N(5)	93.68(9)
N(6)-Ni(2)-N(5B)	86.4(2)	N(6)-Ni(2)-N(5B)	86.32(9)
N(5B)-Ni(2)-N(5)	180.0	N(5B)-Ni(2)-N(5)	180.00(11)
N(2)-Cu-N(1)	83.9(2)	N(2)-Ni(3)-N(1)	86.54(9)
N(2)-Cu-O(2)	85.8(2)	N(2)-Ni(3)-O(2)	86.58(9)
N(1)-Cu-O(2)	169.0(2)	N(1)-Ni(3)-O(2)	173.10(9)
N(2)-Cu-O(1)	168.6(2)	N(2)-Ni(3)-O(1)	172.77(9)
N(1)-Cu-O(1)	84.9(2)	N(1)-Ni(3)-O(1)	86.25(9)
O(2)-Cu-O(1)	105.1(2)	O(2)-Ni(3)-O(1)	100.62(9)
N(1)-C(1)-C(2)	109.6(5)	N(1)-C(1)-C(2)	108.8(2)
O(1)-C(2)-C(1)	117.3(5)	O(1)-C(2)-C(1)	116.0(2)
O(2)-C(3)-C(4)	116.8(5)	O(2)-C(3)-C(4)	115.3(2)
N(2)-C(4)-C(3)	109.8(5)	N(2)-C(4)-C(3)	109.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A = -x+1, -y+1, -z+1; B = -x, -y, -z.

3 晶体结构

3.1 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})][\text{Cu}(\text{opba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (46)

有关 X 射线衍射分析的实验条件、数据收集、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 4-1 中列出。表 4-2 列出一些重要的键长和键角。

46 的晶体结构中包含通过氢键相互结合的 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 阳离子、 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 阴离子和溶剂水分子。图 4-1 为各个构筑单元的结构及原子标号。阴离子 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 中铜离子与双草胺酸根配体 opba^{4-} 两个草酰胺基氮原子 (N1、N2) 和两个羧酸根氧原子 (O1、O2) 配位 [Cu-O, 1.946(4) Å; Cu-N, 1.893(5) Å], 构成有轻微四面体畸变的平面四方配位环境, 四个配位原子偏离其平均平面的距离最大为 0.012 Å, 铜离子与该平面的距离为 0.060 Å, 苯环与该平面之间的二面角为 1.7°。晶胞中存在两个晶体学上相互独立的 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 阳离子, 两个镍离子 Ni1、Ni2 分别处在不同的晶体学反演中心, 均处于四氮

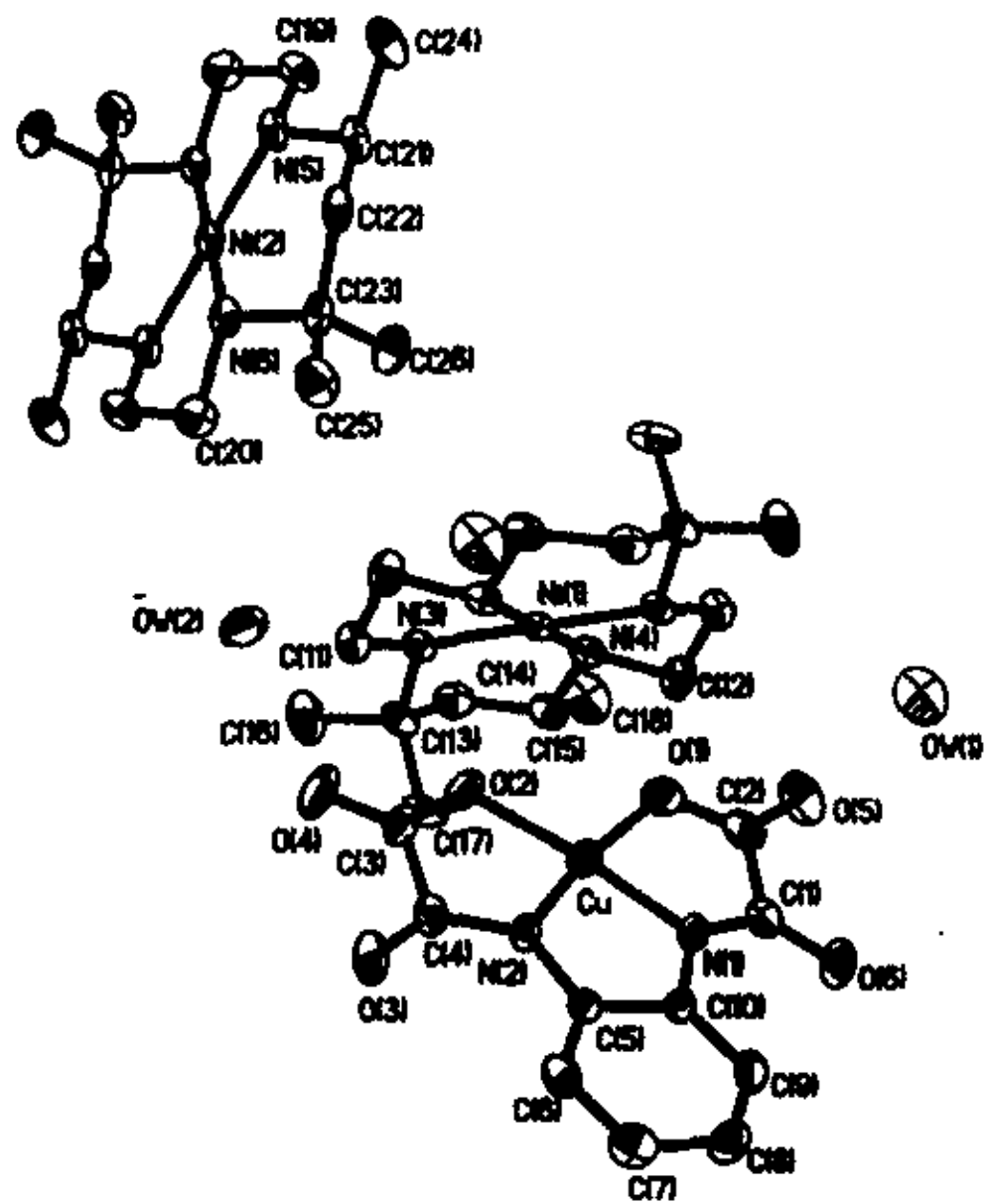


Fig. 4-1. ORTEP diagram of the building blocks for 46

大环配体 *meso-cth* 的四个仲胺氮原子所构成的四方形配位环境, 由于镍离子处于反演中心, 金属离子与四个配位原子严格共面。Ni1、Ni2 配位平面与 Cu1 配位平面之间的二面角分别为 57.0°和 73.2°。两个阳离子中的 Ni-N 键长稍有差别, Ni1-N 键的平均键长小于 Ni2-N 键, 这可能是由于两个阳离子成氢键的方式不同。

该化合物的特点在于各种构筑单元之间的弱相互作用。阳离子单元中的所有 NH 基团和阴离子单元中的所有氧原子都参与氢键的形成。表 4-3 列出有关氢键距离及键角。Ni1 所属的阳离子单元通过四个氢键与两个 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 阴离子单元相结合 (Cu---Ni1, 4.564 Å), Ni2 所属的阳离子单元通过四个氢键与四个 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 阴离子单元相结合 (Cu---Ni2C, 7.637 Å, Cu---Ni2D, 6.537 Å), 即每一个阴离子单元通过两个羧酸根上与铜配位的氧原子 (O1, O2) 与一个 Ni1 单元中的两个氨基 (N3A, N4A) 形成

DD=AA 类型的双重氢键(N $\cdots$ O, 2.925(5) Å)。又通过酰胺羰基氧原子(O3, O6)与两个相邻Ni²⁺单元中的氨基(N6C, N5D)形成两个单重氢键(O3 $\cdots$ N6C, 2.888(5)Å; O6 $\cdots$ N5D, 2.962(5) Å)。这些氢键将[Ni(*meso-cth*)]²⁺阳离子和[Cu(*opba*)]²⁻阴离子连接成一种与<-110>晶面平行的异双金属中性超分子层状网络, 如图 4-2 所示。

Table 4-3. Hydrogen Bond Distances (D $\cdots$ A, Å) and Angles (<D-H $\cdots$ A, deg)

	46	47	symmetry code
O(1) $\cdots$ N(3A)	2.921(7)	2.955(4)	A: -x+1, -y+1, -z+1
O(2) $\cdots$ N(4A)	2.927(7)	2.918(4)	A: -x+1, -y+1, -z+1
O(3) $\cdots$ N(6C)	2.892(7)	2.897(4)	C: -x+1, -y+1, -z
O(6) $\cdots$ N(5D)	2.959(7)	2.944(4)	D: x+1, y+1, z+1
Ow(1) $\cdots$ O(5)	2.872(8)	2.917(6)	
Ow(2) $\cdots$ O(4)	2.820(8)	2.855(6)	
Ow(2') $\cdots$ O(4C)	2.857(8)	2.881(6)	C: -x+1, -y+1, -z
Ow(1)-Ow(1E)	2.805(11)	2.777(8)	E: -x+2, -y+1, -z+2
Ow(1)-Ow(2F)	2.800(10)	2.836(8)	F: -x+2, -y+1, -z+1
Ow(1)-Ow(2'F)	2.945(11)	2.904(8)	F: -x+2, -y+1, -z+1
Ow(2)-Ow(2C)	2.831(12)	2.788(9)	C: -x+1, -y+1, -z
Ow(2')-Ow(2'C)	2.781(12)	2.734(8)	C: -x+1, -y+1, -z
O(1) $\cdots$ H-N(3A)	161.5(6)	158.6(3)	A: -x+1, -y+1, -z+1
O(2) $\cdots$ H-N(4A)	176.3(5),	174.6(3)	A: -x+1, -y+1, -z+1
O(3) $\cdots$ H-N(6C)	147.5(6)	145.0(4)	C: -x+1, -y+1, -z
O(6) $\cdots$ H-N(5D)	155.9(7)	152.6(3)	D: x+1, y+1, z+1
O(5) $\cdots$ H-Ow(1)		146.8(4)	

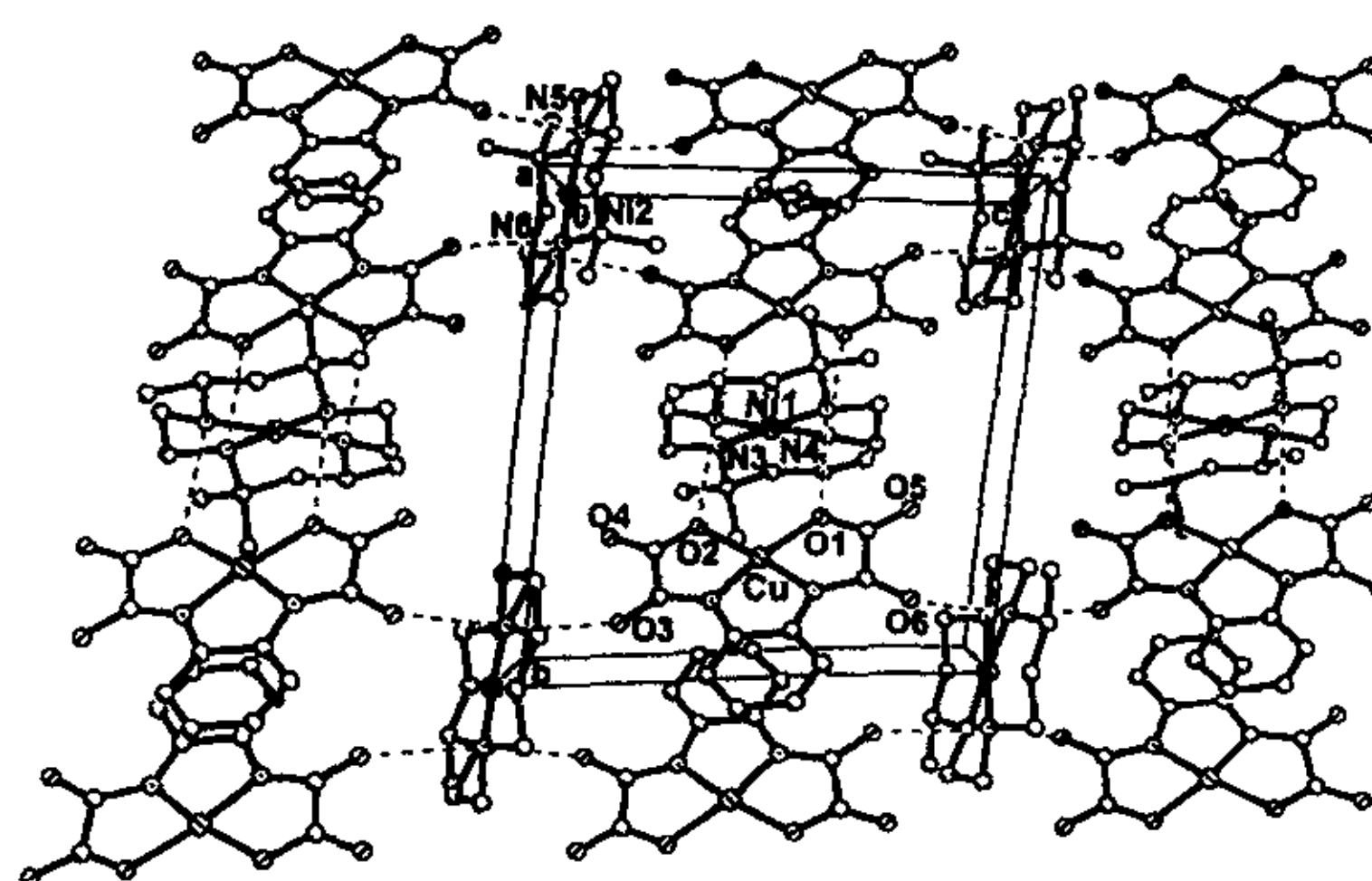


Fig. 4-2. Projection of the heterobimetallic hydrogen-bonded sheet in 46 down the *a* axis. Water molecules are omitted for clarity.

在这种独特的二维层中, 通过氢键连接的四个阴离子单元和四个阳离子单元围成一个空洞。空洞中沿 c 轴方向的最小宽度为 $6.63 \text{ \AA}$ [O4---O5G ($x, y, z-1$), 核间距], 沿 b 轴方向的最小宽度为 $7.09 \text{ \AA}$ [O4---O5A, 核间距]。层与层之间沿 a 轴方向堆积, 形成了一种沿 a 轴方向伸展的一维通道, 如图 4-3 所示。通道中填充着溶剂水分子 (Ow1, Ow2), 其中 Ow2 占据两个无序位置。所有水分子与 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 中的羧基氧原子 (O4, O5) 形成氢键 (Ow---O 平均距离为 $2.860(8) \text{ \AA}$), 从而结合在通道壁上。此外, 通道中每个水分子还与相邻的两个水分子形成氢键 (Ow---Ow 平均距离为 $2.80 \text{ \AA}$), 从而形成沿通道延伸的一种类似螺旋状的一维水分子链, 如图 4-4 所示。这些涉及水分子的氢键将各层之间通过水分子连接起来, 形成一种三维氢键超分子网络。

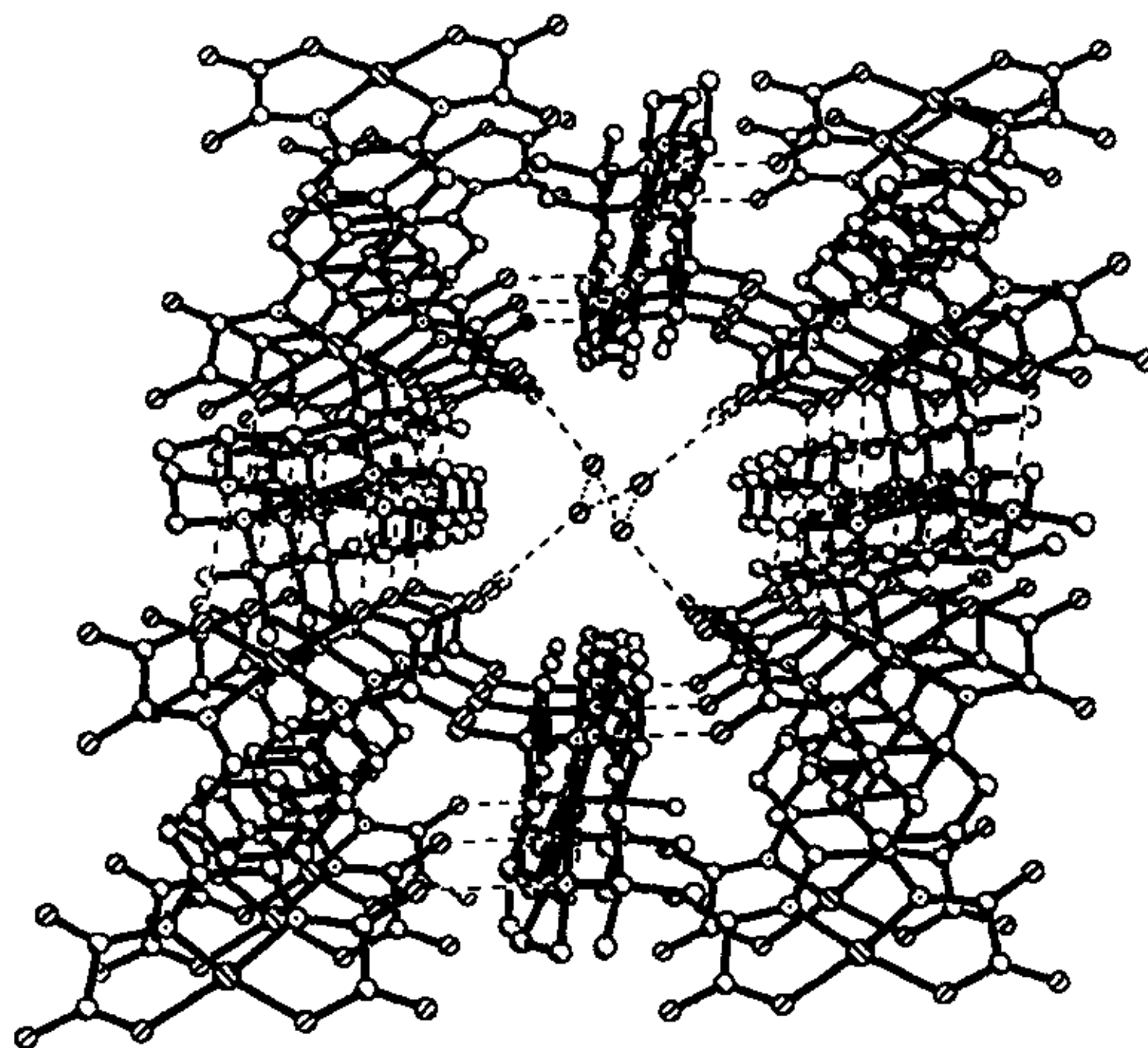


Fig. 4-3. Top view of the water-filled channel in 46 down the a axis.

对晶体结构进一步考察后发现, 层内和层间相邻的阴离子单元中的苯环相互平行, 沿 a 轴方向形成一维堆积, 苯环平面间距离为 $3.29 \text{ \AA}$ (层内) 和 $3.28 \text{ \AA}$ (层间), 可以认为存在 π - π 芳香堆积作用, 尽管这种相互作用只局限于苯环的边沿部分, 如图 4-5 所示。在 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 单元中苯环平面与 N_2O_2 平均平面之间的二面角仅为 1.7° , 说明存在离域程度较大的 π -共轭体系, 因此层内 π - π 相互作用并不局限于苯环之间。 π - π 相互作用进一步加强了化合物 46 的三维超分子结构。

Table 4-4. Crystal data and structure refinement for compound 47

Empirical formula	$C_{26}H_{44}N_6Ni_2O_8$
Formula weight	686.09
Measurement instrument	298(2) K
Temperature	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a=10.0460(8)$ Å, $\alpha=92.488(2)^\circ$, $b=12.4964(10)$ Å, $\beta=110.247(2)^\circ$, $c=12.7901(10)$ Å, $\gamma=99.408(2)^\circ$
Volume, Z	1477.5(2) Å ³ , 2
Density (calculated)	1.542 Mg/mm ³
Absorption coefficient	1.333 mm ⁻¹
$F(000)$	724
Crystal size	0.30 × 0.15 × 0.10 mm
θ range for data collection	1.66° to 25.03°
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 8$, $-14 \leq k \leq 14$, $-10 \leq l \leq 15$
Reflections collected	6157
Independent reflections	5173 [R(int) = 0.0150]
Observed reflections	4408 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 25.03^\circ$	99.3 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8783 and 0.6906
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5173 / 5 / 411
Goodness-of-fit on F^2	1.043
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0322$, $wR2 = 0.0870$
R indices (all data)	$R1 = 0.0398$, $wR2 = 0.0913$
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.250 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0545P)^2 + 0.3612P]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom for C-H and difmap for N-H
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing cell refinement	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

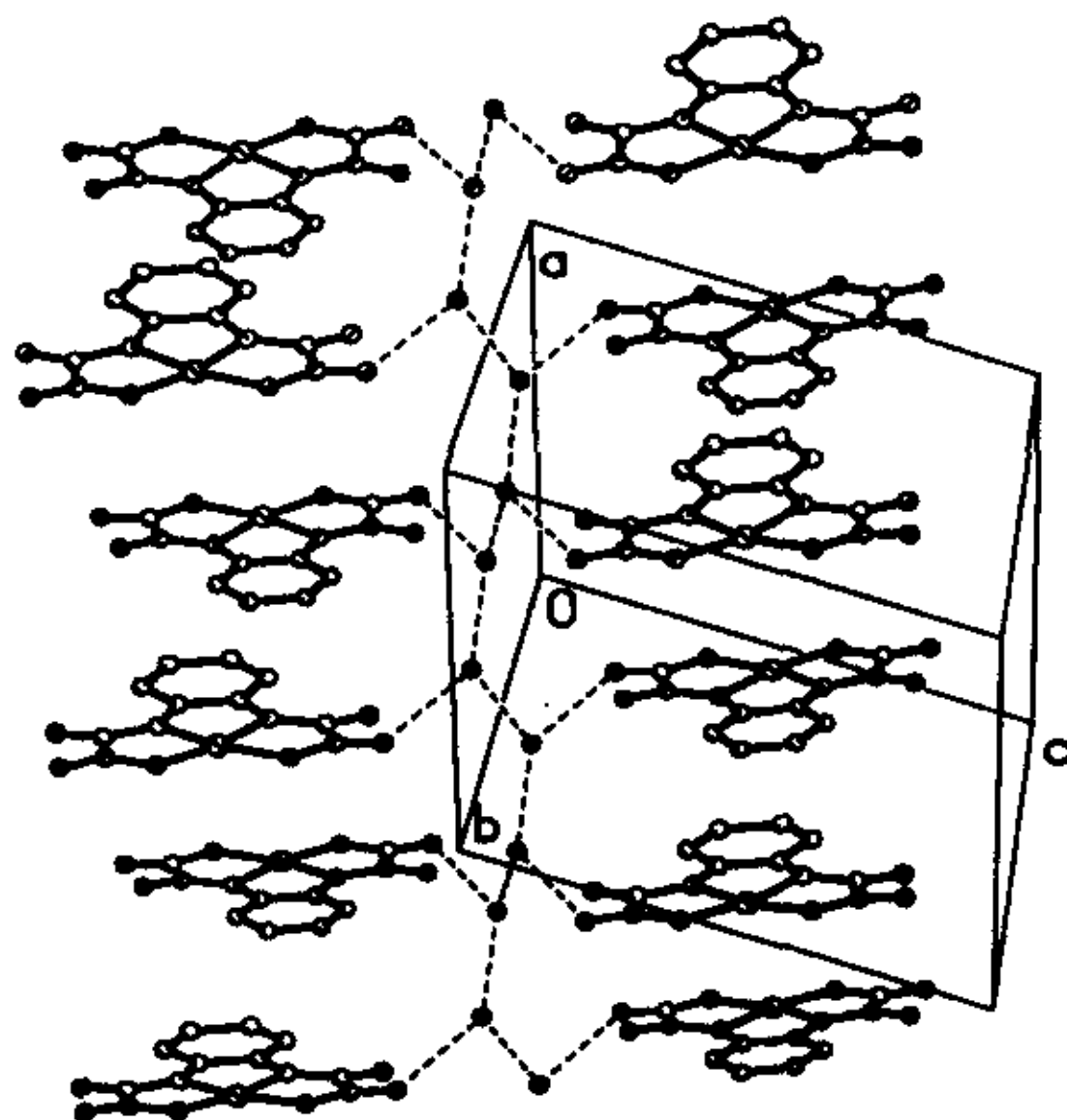


Fig. 4-4. (left) Side view of the hydrogen-bonded helix-like chain of water molecules included in a channel of **46**. For clarity, $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ is omitted.

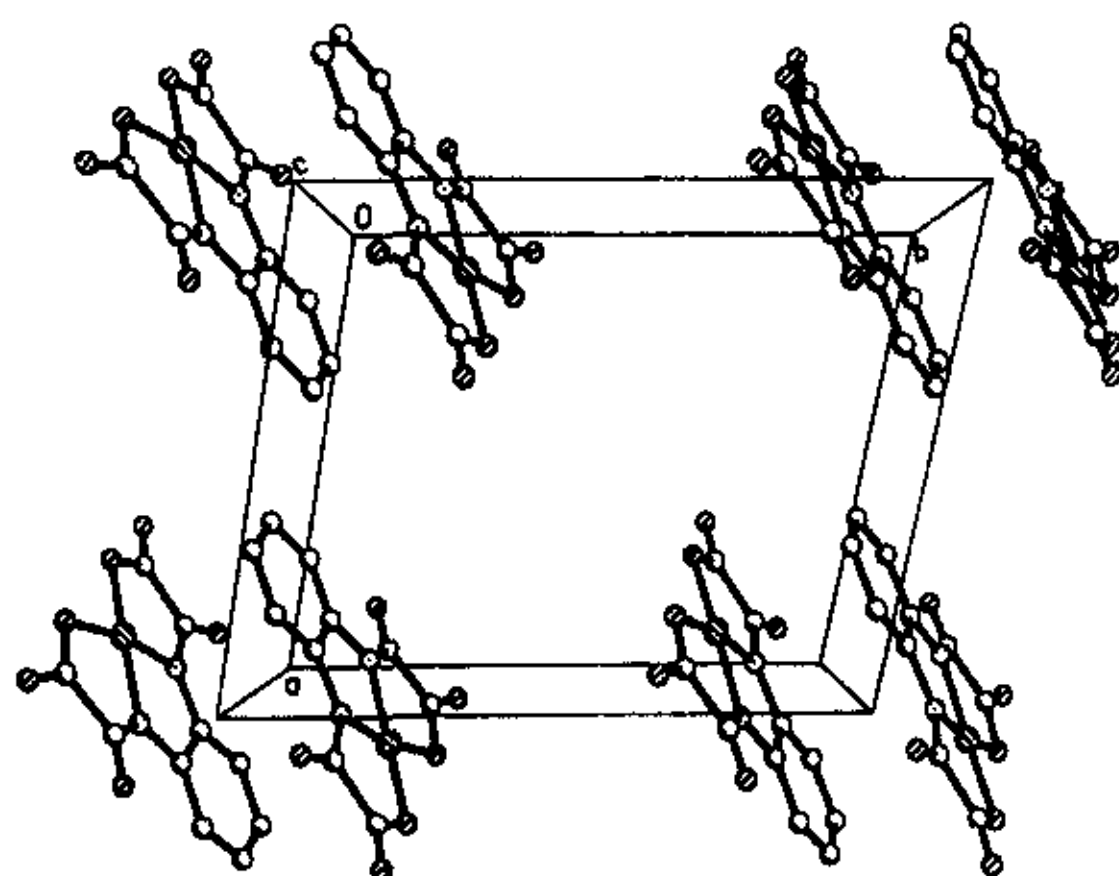


Fig. 4-5. (right) Side view of the π - π stacking interactions between the $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ anions in **46**, drawn down the c axis.

3.2 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})][\text{Ni}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**47**)

47 的晶体衍射数据在 Bruker Smart 1000 CCD 面探衍射仪上收集。有关实验条件、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 4-4 中列出。所有氮原子上的氢原子和 Ow1 上的一个氢原子由差值傅立叶合成方法从电子云密度图中确定，所有碳原子上的氢原子采用几何加氢方法。

化合物 **47** 与 **46** 同晶，只是晶体中的阴离子 $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ 被 $[\text{Ni}(\text{opba})]^{2-}$ 取代，阴阳离子单元之间及其与水分子之间氢键连接的方式与 **46** 完全相同。为了便于比较，一些重要的键长及键角数据（包括氢键）列于表 4-2 和 4-3。图 4-6 给出各种构筑单元的结构和原子标号，由于铜离子被半径较小的镍离子（Ni3）取代，阴

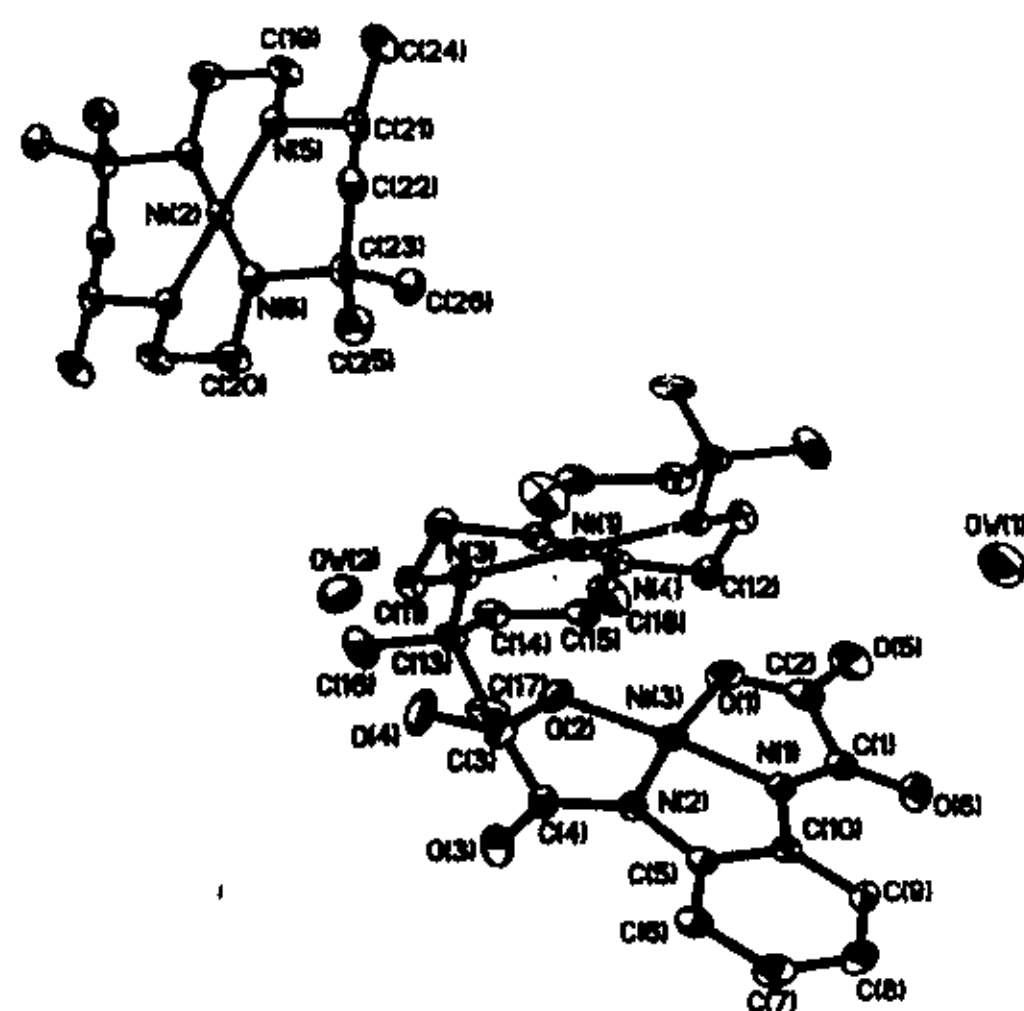


Fig. 4-6. ORTEP diagram of the building blocks in **47**

离子部分的结构参数发生了变化。Ni3-O (平均为 1.886 Å) 和 Ni3-N (平均为 1.817 Å) 键长小于相应的 Cu-O 和 Cu-N 键长, Ni3 的四个配位原子几乎严格共面, 对最小二乘平面的偏差均不超过 0.001 Å, Ni3 仅偏离该平面 0.01 Å, 该平面与苯环之间的二面角为 2.6°, 与 Ni1、Ni2 配位平面的二面角分别为 58.8° 和 72.4°。图 4-7 给出超分子通道的正面透视堆积图, 以核间距计, 空洞的大小为 6.92×6.71 Å。图 4-8 给出通道的侧面剖视图及其中水分子链、 π - π 芳香堆积作用的示意图, 层内和层间苯环平面之间的距离分别为 3.34 Å 和 3.24 Å。

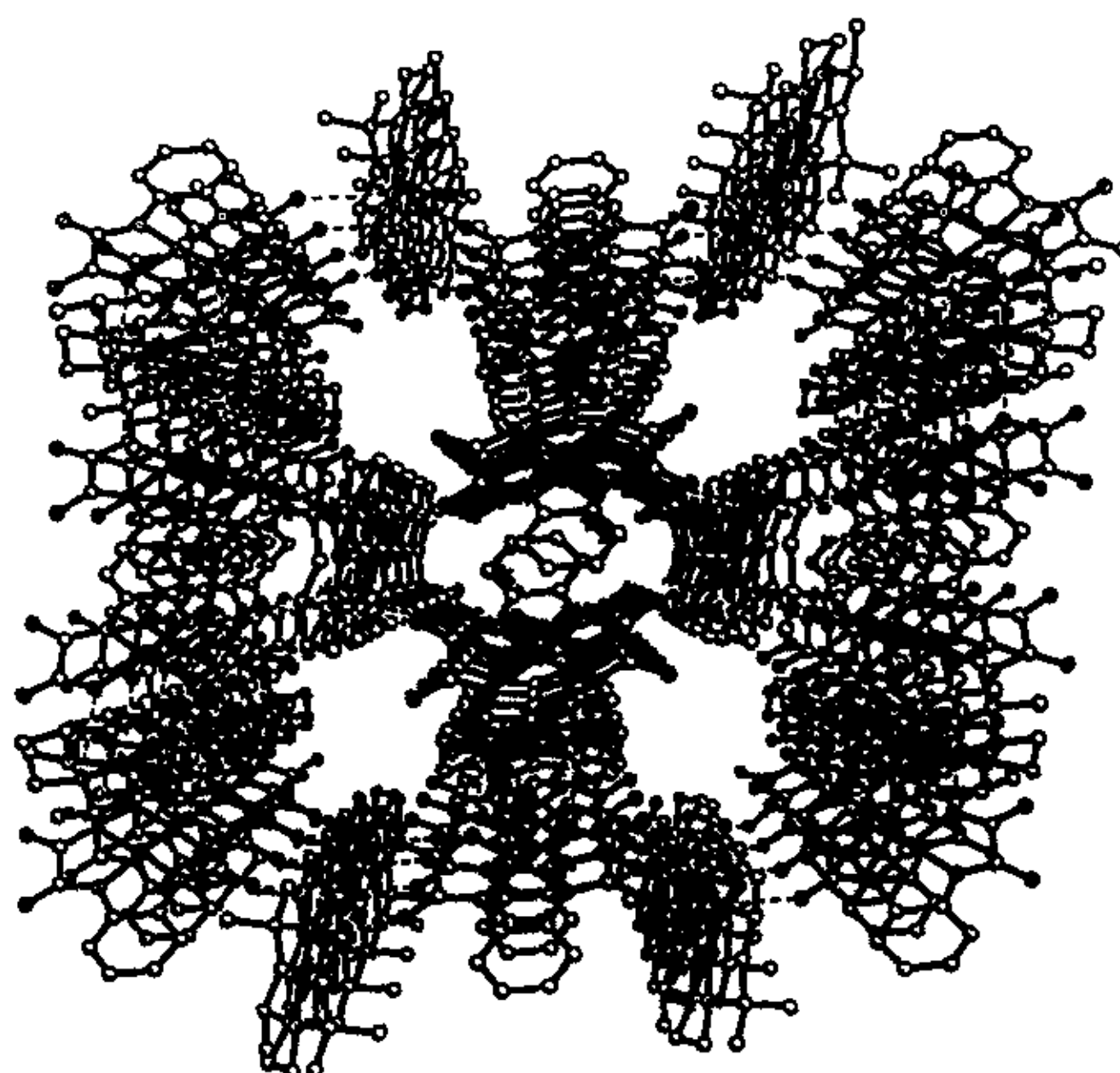


Fig. 4-7. Packing diagram of the hydrogen-bonded network of 47, drawn down the *a* axis. Water molecules are omitted for clarity.

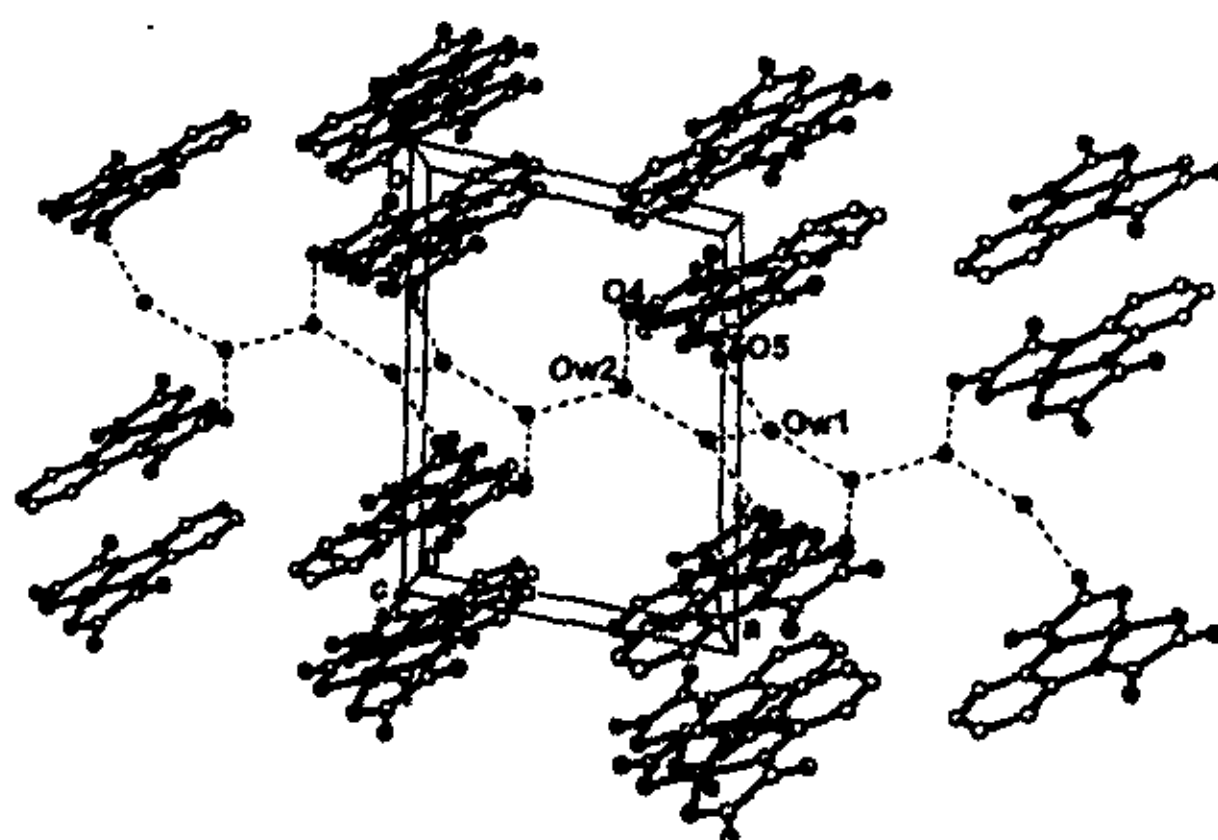


Fig. 4-8. Diagram drawn down the *c* axis, showing the π - π stacking interactions and the helix-like linkage of water molecules in 47.

4 热重分析和 X 射线粉末衍射分析

用 WCT-1 型差热天平对化合物 **46** 进行了热重分析。化合物在 90 ~ 100 °C 范围内失去水分子, 继续升温, 直到 300°C 以上才观察到明显的失重现象, 表明脱水相具有较高的热稳定性。

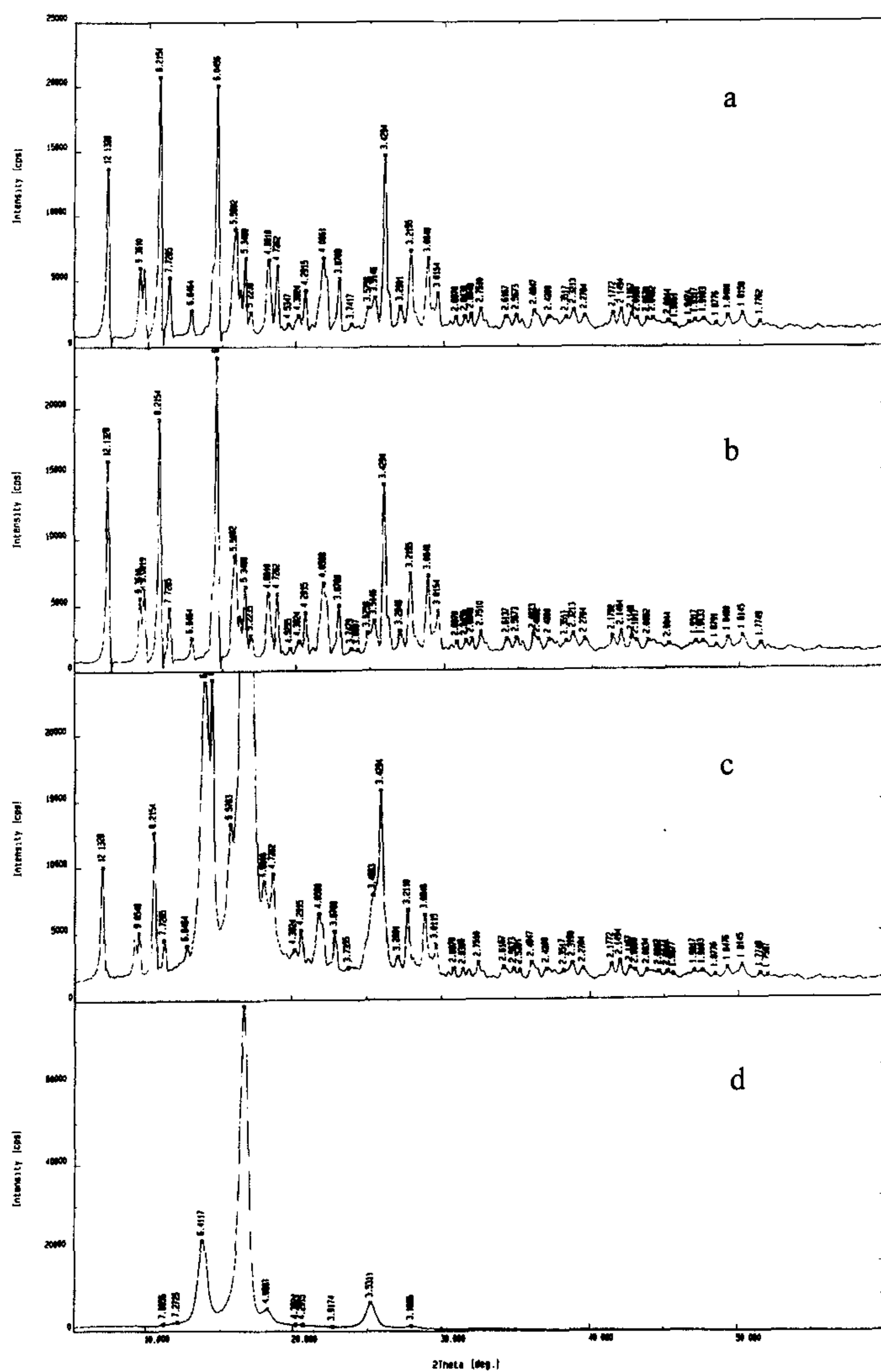
用 X 射线衍射技术对化合物 **46** 进行了初步研究。将化合物 **46** 在 120°C 真空加热 3 h, 得到颜色不变的脱水样品, 室温下将脱水样品在水中放置 4 h, 使之吸水。对脱水前的样品、脱水样品 (胶带保护)、经过上述脱水-吸水处理的样品进行了 X 射线粉末衍射测定, 谱图如图 4-9 所示。从图中可以看到, 三种样品为同一物相。

5 讨论

失去包结的客体分子后仍保持其结构的分子基化合物对于开发新型多孔材料有重要意义。一般来说, 由于氢键较弱, 易受外界因素影响 (如加热、溶剂化等), 通过氢键组装的分子基多孔材料或分子沸石不如通过化学键形成的沸石或类似无机材料稳定^[10]。化合物 **46** 和 **47** 不溶于包括 DMF、DMSO 等强极性溶剂在内的普通溶剂, 根据粉末衍射分析, 化合物 **46** 能可逆地脱水和吸水, 即使水分子完全失去, 仍能保持其多孔性有序结构的完整。这些结果表明两种构筑单元之间的结合很牢固, 所形成的多孔性超分子网络结构具有很高的稳定性。

这种稳定性主要来自两种离子单元之间静电力和氢键的协同作用。在由离子单元构筑成的体系中, 静电作用的重要性是不言而喻的, 一般来说, 两种单元之间的亲和力大部分是由静电力提供的。氢键不仅提供了结合力, 更重要的提供了两种单元之间结合的方向性和选择性, 从而使组装具有再现性。在由离子单元构筑成的体系中, 静电作用的重要性是不言而喻的, 一般来说, 两种单元之间的亲和力大部分是由静电力提供的。在化合物 **46** 和 **47** 中, $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 上的正电荷增强了质子给予基团 (NH) 的亲电性, 而 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 上的负电荷增强了作为氢键受体的氧原子的亲核性, 这种电荷效应使两种离子单元之间的氢键得到加强 (相对于中性单元之间的氢键)。因此可以说, 离子电荷使氢键获得额外的强度, 反过来也可以说氢键为离子间静电作用提供了一种传递途径, 并使其获得方向性。

$\pi-\pi$ 堆积作用对化合物 **46** 和 **47** 中超分子结构的构筑也有重要作用, 我们曾经用与 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 类似但不含苯环的 $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ 或 $[\text{Cu}(\text{pbaOH})]^{2-}$ (参见第三章) 与 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 离子在完全相同的条件下反应, 没有得到固体产物, 反应混合溶液缓



慢挥发, 则分别析出两种起始原料的晶体。这个实验说明与化合物 46 和 47 类似的假想化合物 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})][\text{Cu}(\text{pba})]$ 或 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})][\text{Cu}(\text{pbaOH})]$ 不能稳定存在, 至少可以说它们的溶解度大于反应物, 因此可以认为苯环或者 π - π 相互作用对稳定超分子化合物 46 和 47 的形成和结晶起着很重要的作用。尽管 π - π 相互作用对 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{meso-cth})]^{2+}$ 之间的结合力没有直接贡献, 但这种具有方向性和选择性的弱相互作用使相邻的 $[\text{M}(\text{opba})]^{2-}$ 阴离子单元之间相互识别, 并以特定方式组装。

超分子的稳定性不仅取决于分子间相互作用, 也取决于构筑单元的稳定性。Beer 等人报道的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2(\text{TC-TTF})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在晶体结构、通道结构以及分子间力方面与本节两个化合物非常类似, 但由于水合 $\text{Co}(\text{II})$ 离子的柔性和不稳定性, 化合物在脱水-吸水过程中发生可逆的结构重组, 而且热稳定性较低, 在 80°C 以上脱去部分配位水后, 结构发生不可逆的变化, 失去客体包结性质。化合物 46 和 47 中两种组分均具有较大的刚性和稳定性, 因而形成刚性的结构, 在脱水-吸水过程中保持不变, 而且热稳定性较高。

总之, 氢键、离子间静电力和 π - π 堆积等超分子作用力之间相互协调, 相互补充, 使两种配离子组装成一种新型的三维多孔性超分子网络。这种多孔材料呈现可逆的水分子包结性质, 而且有足够的刚性和稳定性, 在脱水-吸水过程中结构保持完整性。尽管孔径较小, 本节所得到的结果为稳定多孔性超分子材料的晶体工程提供了一种新的途径。

第二节 有机-无机杂化型三维氢键超分子配合物

由于在氢键超分子体系中引入过渡金属离子有可能产生新颖的光、电、磁等性质, 近年来含过渡金属配合物或有机金属化合物的氢键超分子引起了化学家的兴趣^[3-7], 对同时含无机和有机单元的有机-无机杂化型氢键网络已有较多报道^[3,4,13], 但其中大部分体系由无机配合物(有机金属化合物)阳离子和有机阴离子构成, 含有机阳离子和无机配合物阴离子的体系则比较少见^[17]。鉴于大环多胺中含有可作为氢键给予体或接受体的 NH 基团, 本文描述一种含质子化大环四胺阳离子的有机-无机杂化型超分子化合物 $[\text{H}_3(\text{meso-cth})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (48) 的合成和晶体结构。该化合物中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子和部分质子化的内消旋 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十

四烷离子 $[\text{H}_3(\text{meso-cth})^{3+}]$ 之间通过氢键形成二维超分子结构,而水分子所形成的氢键使化合物呈现三维超分子网络。

1 化合物的合成

内消旋 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷 $[(\text{meso-cth})]$ 按文献方法合成^[15]。

在搅拌下向含 0.3 mmol *meso-cth* 的水悬浮液 (20mL) 中逐滴加入 36% 的乙酸水溶液,直至全部溶解 (注意: 乙酸不宜多加,否则在下一步反应中有可能产生剧毒的 HCN!); 另取 0.3 mmol $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶于 20 mL 水; 将上述两份溶液分别置于 H 管的两臂,中间以纯水连通,密闭,于暗处放置,约 20 天后得到黄色透明单晶。若将上述两种溶液直接混合,则立即生成黄色微晶粉末,其元素分析结果和红外光谱与单晶一致。

2 一般表征

化合物 48 的元素分析结果 (%) 为: C 48.14 (47.73), H 8.32 (8.19), N 25.57 (25.30), 括号内为按化学式 $[\text{H}_3(\text{meso-cth})][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{FeN}_{10}\text{O}_3$) 计算的结果。

与自由的大环四胺相比,标题化合物红外光谱中 2100 cm^{-1} 处的尖强峰为特征的 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 吸收, 3300 cm^{-1} 附近的宽强峰为成氢键的水分子伸缩振动吸收, 3200 cm^{-1} 处的肩峰可归属为仲胺的 $\nu(\text{NH})$ 振动, $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ 的宽强峰及延伸到 2300 cm^{-1} 的多重肩峰群为质子化仲胺的 $\nu(\text{NH}_2^+)$ 吸收 (宽强峰中含 C-H 振动吸收), 而 1610 cm^{-1} 处的中强峰可归属为 NH_2^+ 的剪式振动^[18]。

该化合物难溶于普通溶剂,如水、醇、酮、腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等。

3 化合物的晶体结构

3.1 结构测定

化合物 48 的晶体衍射数据在 Bruker Smart 1000 CCD 面探衍射仪上收集。有关实验条件、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 4-5 中列出。所有氮原子上的氢原子由差值傅立叶合成方法从电子云密度图中确定,所有碳原子上的氢原子采用几何加氢方法找出。表 4-6 列出部分键长、键角和有关氢键的结构数据。

Table 4-5. Crystal data and structure refinement for $[\text{H}_3(\text{meso-cth})][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (48)

Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}_{10}\text{O}_3\text{Fe}$
Formula weight	553.53
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 9.3097(9)$ Å, $\alpha = 101.077(2)^\circ$ $b = 10.5160(11)$ Å, $\beta = 90.860(2)^\circ$ $c = 16.3847(17)$ Å $\gamma = 111.671(2)^\circ$
Volume, Z	1456.4(3) Å ³ , 2
Density (calculated)	1.262 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.558 mm ⁻¹
$F(000)$	594
Crystal size	0.25 × 0.20 × 0.15 mm
θ range for data collection	2.36° to 25.03°
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 8$, $-12 \leq k \leq 12$, $-19 \leq l \leq 19$
Reflections collected	7462
Independent reflections	5065 [$R(\text{int}) = 0.0368$]
Observed reflections	3753 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	98.3 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.9210 and 0.8731
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5065 / 10 / 368
Goodness-of-fit on F^2	1.010
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0415$, $wR2 = 0.1003$
R indices (all data)	$R1 = 0.0625$, $wR2 = 0.1098$
Largest diff. peak and hole	0.389 and -0.302 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0617P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom for C-H and difmap for N-H
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 4-6.
Selected bond lengths (nm) and angles (°) (including hydrogen bonds) for **48**

Fe1-C17	0.1929(3)	C10-N1	0.1470(3)
Fe1-C19	0.1939(3)	N1...N2	0.2811
Fe1-C18	0.1942(3)	N3...N7	0.2829
Fe2-C21	0.1944(2)	N4...N9	0.2868
Fe2-C20	0.1947(3)	N4...N10a	0.3029
Fe2-C22	0.1954(3)	N2...O1	0.2761
C1-N1	0.1477(3)	N3...O2	0.2714
C3-N2	0.1536(3)	N5a...O2	0.2833
C4-N2	0.1499(3)	N6...O3	0.2843
C5-N3	0.1495(3)	N8...O3	0.2803
C6-N3	0.1504(3)	O1...O2b	0.2708
C8-N4	0.1518(3)	O2...O3c	0.2583
C9-N4	0.1503(3)		
C17-Fe1-C19	87.93(11)	C5-N3-C6	117.3(2)
C17-Fe1-C18	87.24(11)	C9-N4-C8	117.43(19)
C19-Fe1-C18	89.99(11)	N2-H...N1	134.52
C21-Fe2-C20	92.12(10)	N3-H...N7	173.40
C21-Fe2-C22	94.20(10)	N4-H...N9	161.27
C20-Fe2-C22	91.34(11)	N4-H...N10a	172.01
C10-N1-C1	113.2(2)	N2-H...O1	165.05
C4-N2-C3	118.8(2)	N3-H...O2	177.24

Symmetry codes: a (x+1, y, z), b (2-x, 1-y, 1-z), c (x+1, y+1, z)

3.2 结构描述

化合物的晶体结构中包含部分质子化的四氮大环[$\text{H}_3(\text{meso-cth})$] $^{3+}$ 、六氰合铁(III)配阴离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和三个水分子。图 4-10 示出构筑单元的结构及原子编号。大环中的 4 个氮原子基本共面, 各个氮原子偏离最小二乘平面的距离分别为 0.0079 nm (N1)、-0.0074 nm (N2)、0.0049 nm (N3)和-0.0054nm (N4)。N1 与相邻的 C 原子之间的键长(平均为 0.147 nm)小于大环中其它 C-N 键长(平均为 0.151 nm), 这种差别可能是由于 N1 没有质子化, 而其它 3 个氮原子均已质子化。N1 和 N2 之间形成分子内氢键, 因而 N1 的配位数也是 4。晶体中存在两种处在不同的晶体学对称中心的八面体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子, Fe1-C 和 Fe2-C 的平均键长分别为 0.194 和 0.195 nm。

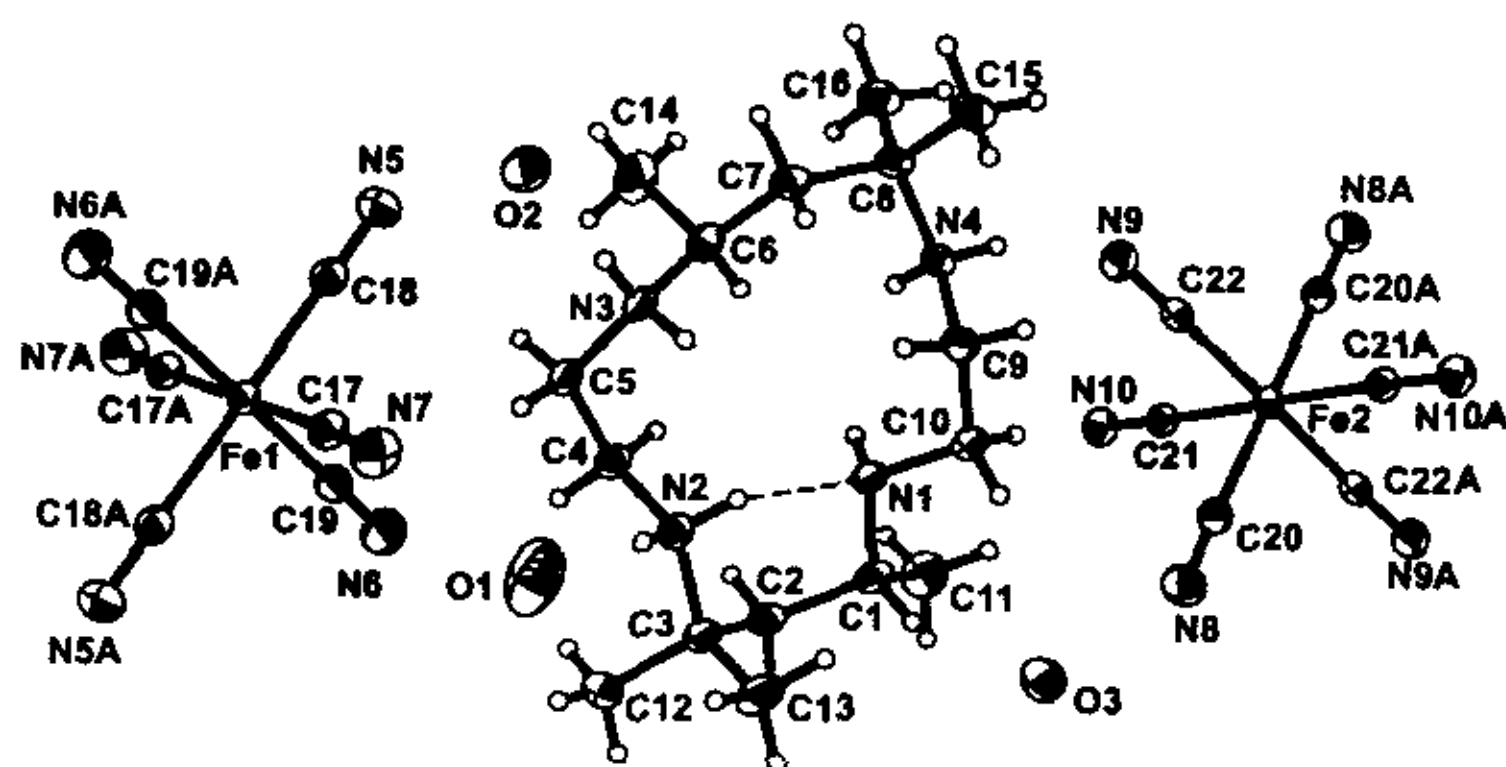
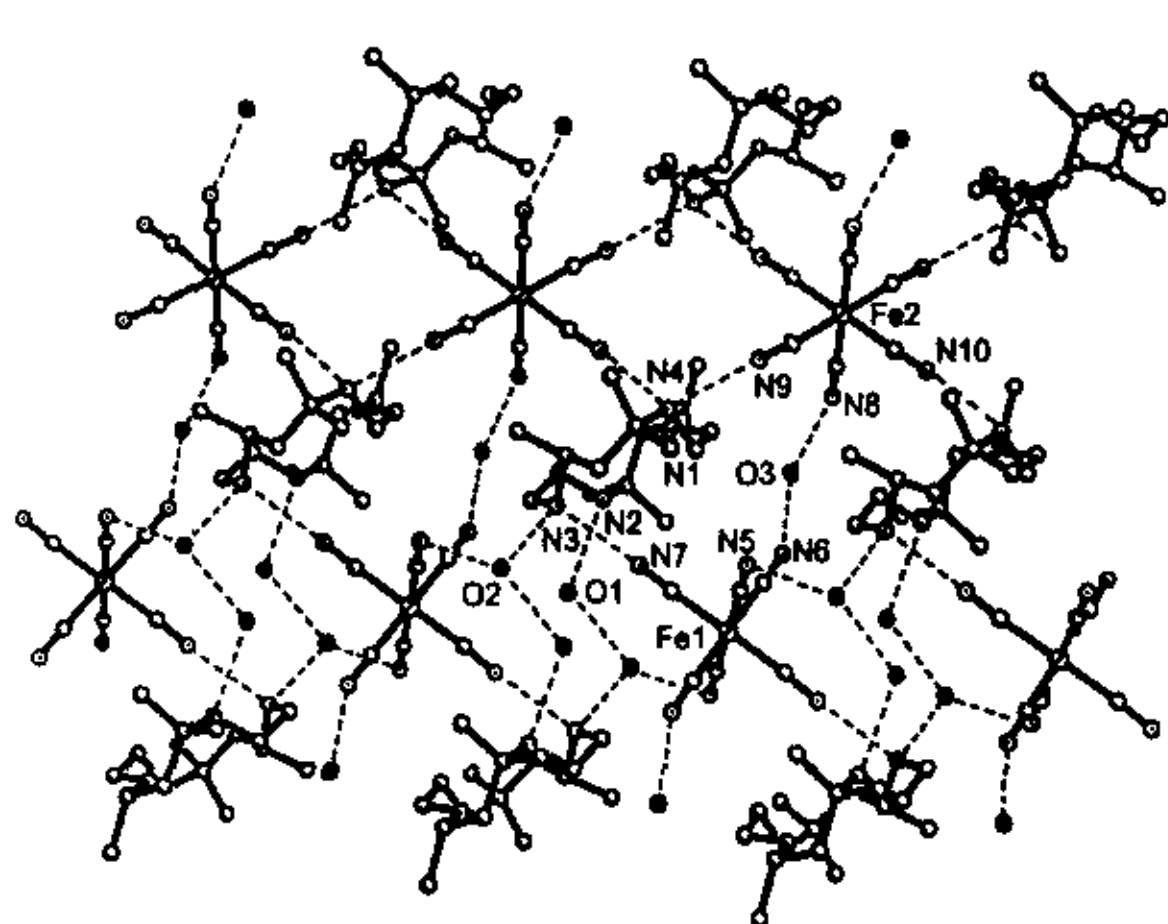
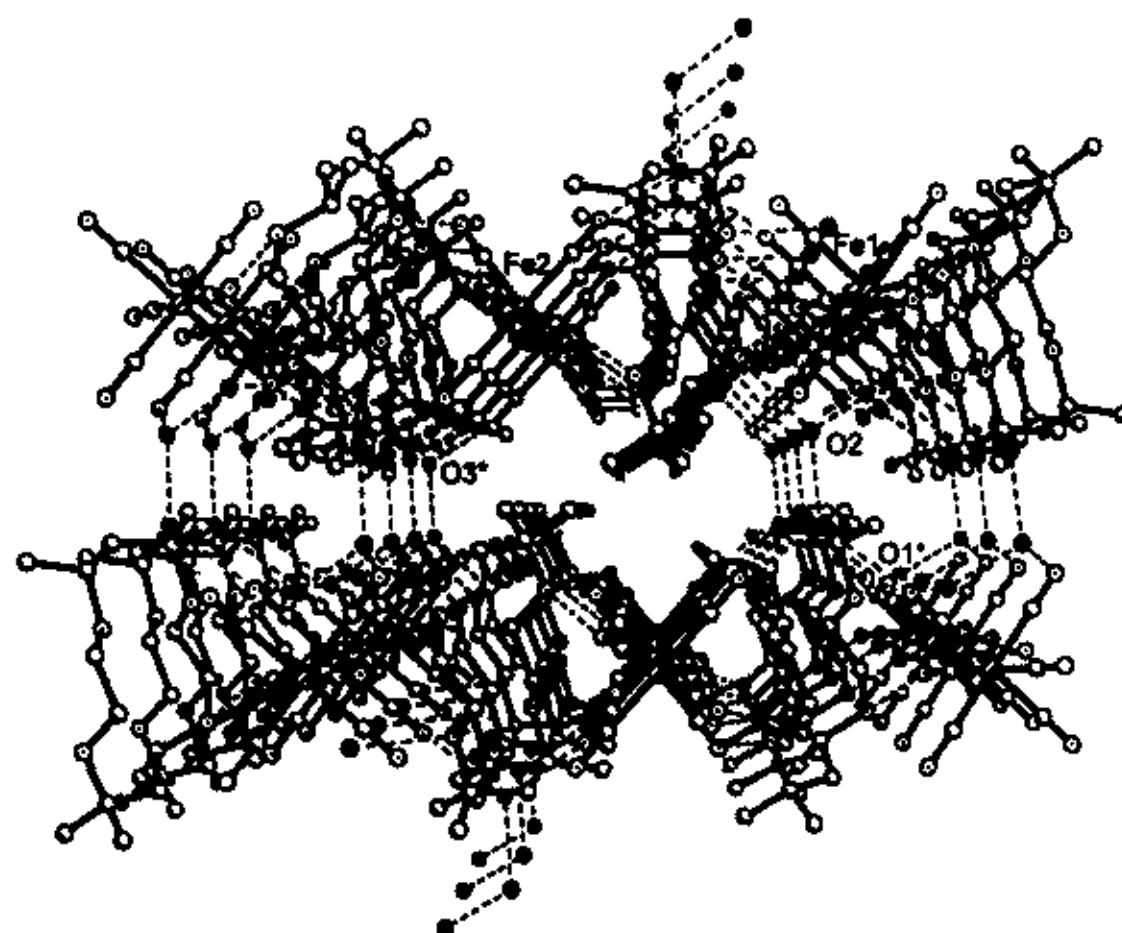


Fig. 4-10. ORTEP view of the building blocks of 48

构筑单元之间的氢键连接方式是超分子晶体工程研究中的重点。在化合物 48 中, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中的氮原子可以作为氢键接受体, 而大环中的 NH 基团可以作为氢键给予体。晶体结构测定表明, Fe1 所属的六氰合铁离子与相邻的两个大环以氢键相连 $[\text{N3} \cdots \text{N7}]$, 而 Fe2 所属的六氰合铁离子与相邻的 4 个大环以氢键相连 $[\text{N4} \cdots \text{N9}$ 、 $\text{N4} \cdots \text{N10a}]$, 因此每个大环与 3 个 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 形成氢键, 这些氢键将两种单元连接成一种沿 $\langle 011 \rangle$ 晶面扩展的二维超分子层状结构, 如图 4-11 所示, 层内铁原子之间的距离为 0.931 nm (Fe1–Fe1 和 Fe2–Fe2)、0.898 nm (Fe1–Fe2)。除上述氢键外, 在大环与水分子 $[\text{N2} \cdots \text{O1}$ 、 $\text{N3} \cdots \text{O2}]$ 、六氰合铁离子与水分子 $[\text{N8} \cdots \text{O3}$ 、 $\text{N5a} \cdots \text{O2}$)、 $\text{N6} \cdots \text{O3}]$ 以及水分子与水分子 $[\text{O1} \cdots \text{O2b}$ 、 $\text{O2} \cdots \text{O3c}]$ 之间均生成氢键, 这些相互作用加强了层内两种离子单元间的结合 (图 4-11), 同时将相邻的层连接起来, 形成三维的氢键网络, 如图 4-12 所示。由图 4-12 可以看到沿 a 轴方向形成了一维通道, 通道壁由氢键结合的大环、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和水分子构成。层间铁原子之间的距离为 1.052 nm (Fe1–Fe1 和 Fe2–Fe2)、1.077 nm (Fe1–Fe2)。

与上节所描述的化合物 46 和 47 类似, 化合物 48 的三维超分子结构是两种离子单元之间静电力和氢键共同作用的结果。离子电荷决定了晶体中两种单元的比例, 两种构筑单元间的结合力主要来自离子间的静电相互作用, 而氢键使两种单元之间的结合具有方向性和选择性。另一方面, 大环质子化所带来的正电荷增强了 NH 基团的亲电性, 从而使氢键获得了附加的强度。这种氢键和离子间力之间的协同作用使超分子结构具有较高的稳定性, 难以被溶剂化所破坏。

Fig. 4-11. Top view of a hydrogen-bonded sheet in **48** (left)Fig. 4-12. A diagram down the *a* axis showing the linkage of the sheets in **48** (right)

第三节 一种结构独特的以高氯酸钠为构筑单元之一的配位聚合物

与含有限分子的单核或多核配合物（零维配合物）相比，以配位键为结合力将金属离子和有机配体组装起来而形成的一维或多维配位聚合物往往具有独特的结构和新颖的光、电、磁或催化、吸附等物理化学性质，为开发新型功能分子材料提供了一个新途径，因而近年来具有特殊结构的配位聚合物的组装引起了化学工作者的广泛关注^[19-22]。目前，由过渡金属配合物组装成的一维、二维及三维配位聚合物已有大量文献报道，而由于主族金属离子的配位能力较弱，以主族金属离子为配位中心之一的配位聚合物体系的研究较少^[23-26]。在这些体系中，尽管主族金属离子本身对材料的功能性一般没有直接的贡献，但它们对特定聚合结构的形成往往是不可缺少的，或者说它们将具有功能性的其他构筑成分连接成各种各样的独特结构，从而有可能间接地影响材料的功能性。在所报道的主族-过渡金属配合物中，由于其本身的性质，主族金属元素大都与电负性较大的氧原子配位，但其中以主族金属高氯酸盐为配位聚合物构筑单元的报道仅有一例^[26]。

高氯酸根离子是一种较弱的配体，但在特定情况下也可以以许多方式配位，它一般作为单齿或双齿的端基配体与一个金属配位，在某些化合物中也有可能作为桥基配体与两个或两个以上的金属离子配位。据我们所知，目前已见文献报道的高氯酸根桥联方式有如下几种^[26-30]： $\mu_2-(O:O')$ 、 $\mu_2-(O:O,O')$ 、 $\mu_2-(O,O':O',O'')$ 、 $\mu_3-(O:O':O'')$

和 $\mu_3-(O:O':O'',O''')$, 如图 4-13a-e 所示, 其中只有前两种和最后一种方式为 X 射线晶体结构研究所证实^[26,30]。

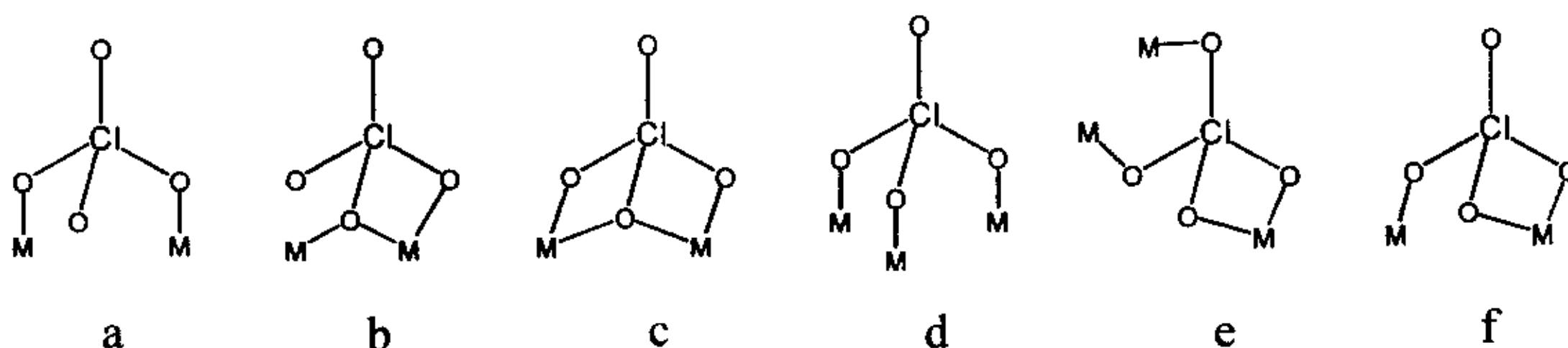


Fig. 4-13. The bridging coordination modes of the perchlorate ion

我们通过草酰胺大环-铜(II)配合物 $[CuL^2]$ (第二章第一节) 和 $NaClO_4$ 的组装得到一种结构新颖的配位聚合物 $\{[CuL^2Na(ClO_4)] \cdot H_2O\}_n$ (**49**)。单晶结构测定表明, 配合物中 $[CuL]$ 通过 Na^+ 离子连接成一种 Na_2Cu_2 环状单元, 这种环状单元通过 ClO_4^- 离子连接成一种一维链, 链与链之间通过 $\pi - \pi$ 相互作用和弱配位键结合而构筑成一种独特的准二维超分子结构, 其中高氯酸根离子以一种新的桥联方式 $[\mu_2-(O:O',O'')]$, 图 4-13, f, $M = Na$)配位。

1 配合物的制备与一般表征

将单核铜配合物断片 $[CuL^2]$ 与 $NaClO_4$ 各 0.5 mmol 溶于 10 mL 乙腈中, 在室温下缓慢挥发, 一个月后得到红色晶体, 产率, 78%。元素分析实验结果为: C, 43.02; H, 3.72; N, 8.67%。按 $C_{24}H_{24}ClCuN_4NaO_{11}$ 的计算结果为: C, 43.25; H, 3.63; N, 8.41%。重要的 IR 吸收带(cm^{-1}): 3370 (br), 1730 (s), 1645 (s), 1620 (s), 1550 (m), 1440 (s), 1375 (m), 1335 (m), 1305(s), 1195 (s), 1090 (vs), 745 (m)。

化合物 **49** 的红外光谱与单核配合物 $[CuL^2]$ 基本相同, 但在 3350 cm^{-1} 处有一个中等强度的宽带, 在 1090 cm^{-1} 处有一个很强的宽峰, 可分别归属为水分子和高氯酸根离子的振动吸收。

2 配合物的晶体结构

2.1 结构测定

有关实验条件、结构解析和修正方法以及晶体学数据在表 4-7 中列出。表 4-8 中列出部分键长和键角。

Table 4-7. Crystal data and structure refinement for $\{[\text{CuL}^2\text{Na}(\text{ClO}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (49)

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClCuN}_4\text{NaO}_{11}$
Formula weight	666.45
Temperature	298(2) K
Measurement instrument	BRUKER SMART 1000
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Monochromator	Graphite
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a=9.0213(19)$ Å, $\alpha=115.358(4)^\circ$, $b=12.612(3)$ Å, $\beta=101.782(6)^\circ$, $c=14.182(3)$ Å, $\gamma=97.325(5)^\circ$
Volume, Z	1384.6(5) Å ³ , 2
Density (calculated)	1.599 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.968 mm ⁻¹
$F(000)$	682
Crystal size	0.05 × 0.1 × 0.15 mm
θ range for data collection	2.63° to 25.03°
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 12$,
Reflections collected	7209
Independent reflections	4801 [R(int)= 0.1033]
Observed reflections	1751 [$I > 2\sigma(I)$]
Completeness to $\theta = 26.46^\circ$	98.3 %
Absorption correction	SADABS
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4801 / 0 / 374
Goodness-of-fit on F^2	0.875
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0698$, $wR2 = 0.0931$
R indices (all data)	$R1 = 0.2051$, $wR2 = 0.1202$
Largest diff. peak and hole	0.387 and -0.451 e Å ⁻³
Weighing scheme [$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$]	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0150P)^2]$
Primary method of solution	Direct
Secondary method of solution	Difmap
Method of locating and refining H atoms	geom
Computing data collection	'BRUKER SMART'
Computing cell refinement	'BRUKER SMART'
Computing data reduction	'BRUKER SAINT'
Computing structure solution	'SHELXS-97'
Computing structure refinement	'SHELXL-97'

Table 4-8. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) for 1

Cu(1)-N(1)	1.913(5)	Cu(1)-N(2)	1.943(6)
Cu(1)-N(3)	1.939(5)	Cu(1)-N(4)	1.927(6)
O(1)-Na(1)	2.327(6)	O(2)-Na(1)	2.271(6)
O(7)-Na(1)	2.543(7)	Na(1)-O(10a)	2.349(6)
O(9)-Na(1)	2.707(7)	Na(1)-O(6b)	2.417(6)
N(1)-Cu(1)-N(4)	175.1(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)	93.5(3)
N(4)-Cu(1)-N(3)	85.5(3)	N(1)-Cu(1)-N(2)	88.2(3)
N(4)-Cu(1)-N(2)	93.3(3)	N(3)-Cu(1)-N(2)	174.0(2)
O(2)-Na(1)-O(1)	69.06(19)	O(2)-Na(1)-O(10a)	154.3(2)
O(1)-Na(1)-O(10a)	85.5(2)	O(2)-Na(1)-O(6b)	97.6(2)
O(1)-Na(1)-O(6b)	92.0(2)	O(10a)-Na(1)-O(6b)	87.0(2)
O(2)-Na(1)-O(7)	101.0(2)	O(1)-Na(1)-O(7)	139.2(2)
O(10b)-Na(1)-O(7)	95.6(2)	O(6a)-Na(1)-O(7)	128.8(2)
O(2)-Na(1)-O(9)	86.9(2)	O(1)-Na(1)-O(9)	154.7(2)
O(10a)-Na(1)-O(9)	118.8(2)	O(6b)-Na(1)-O(9)	83.1(2)
O(7)-Na(1)-O(9)	51.1(2)		

Symmetry codes, a: -x,-y-1,-z-1; b: -x+1,-y,-z.

2.2 结构描述与讨论

单晶 X 射线衍射分析表明化合物 **49** 包含草酰胺根桥联的中性单核配合物[CuL]和 NaClO₄。图 4-14 给出化合物中双核单元的结构和原子编号。与单核断片类似,铜(II)离子处于大环配体的四个氮原子所构成的近似平面四边形配位环境中,平均 Cu-N 键长为 1.931 Å,配位原子偏离 N₄ 最小二乘平面的最大距离仅为 0.09 Å,铜原子偏离该平面的距离为 0.006 Å。CuN₄ 配位平面与两个苯环基本共面,有关的二面角为 3.28°, 3.32 and 3.98°, 这表明在大环配合物中存在较大范围的 π 共轭离域作用。钠原子为六配位,其中两个氧原子来自大环配体的草酰胺基(平均 Na—O, 2.30 Å),一个氧原子来自另一个大环配体侧臂上的酯羰基(Na—O6B, 2.42 Å),另外三个配位原子分别来自两个对称性相关的高氯酸根离子(平均 Na—O, 2.53 Å)。钠离子的配位构型介于八面体和五角锥(O6B 处于锥顶)之间。钠离子的上述配位方式使得两个[CuL²]配合物分子连接起来,形成一种四核环状单元(18 员 Na₂Cu₂ 金属杂大环),如图 4-15 所示。环内金属离子之间的距离为: Cu $\cdots$ Na, 5.56 Å; Cu $\cdots$ Cu, 5.19 Å 和 Na $\cdots$ Na, 10.02 Å。两个[CuL²]分子中的 π 共轭体系相互平行,相距 3.50 Å,可以认为存在 π - π 相互作用。

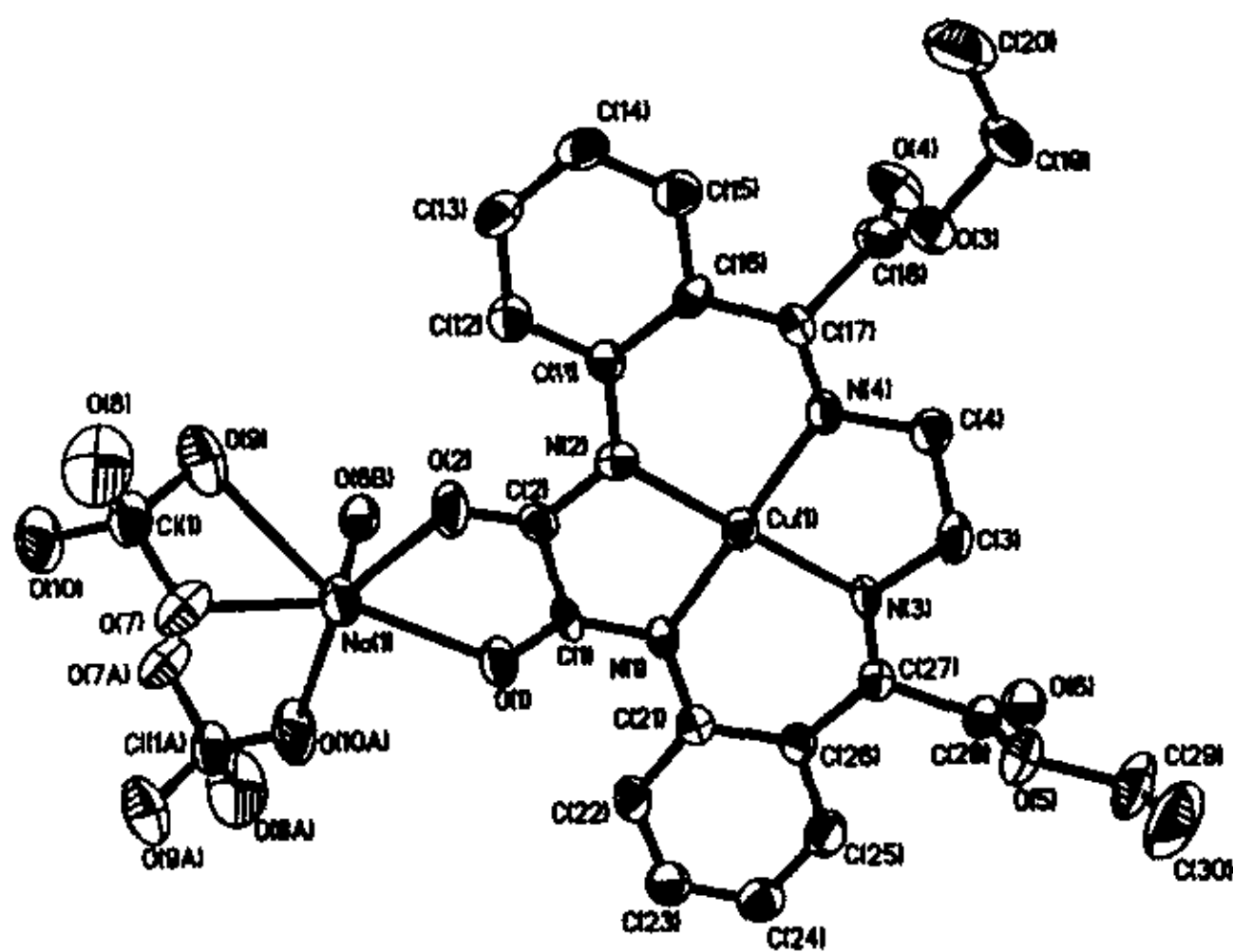


Fig. 4-14. ORTEP view of the asymmetric unit for complex **49**

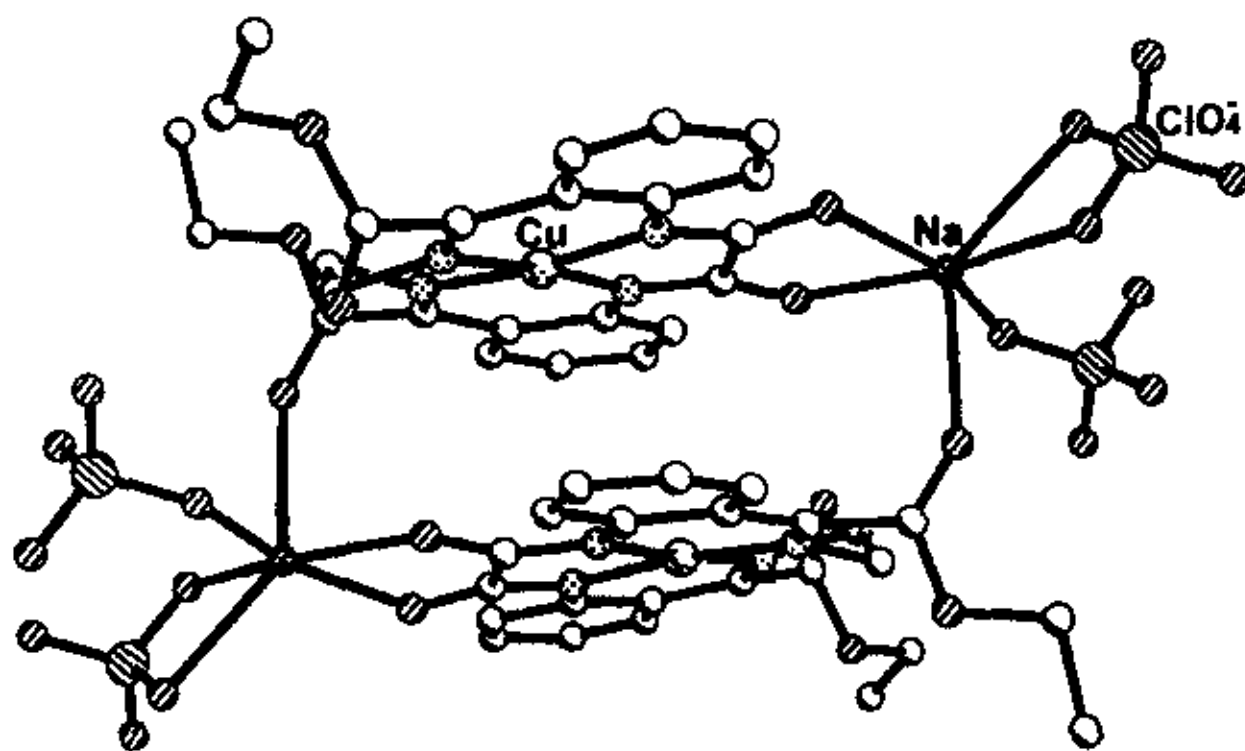


Fig. 4-15. A diagram of the tetranuclear cyclic unit in 49

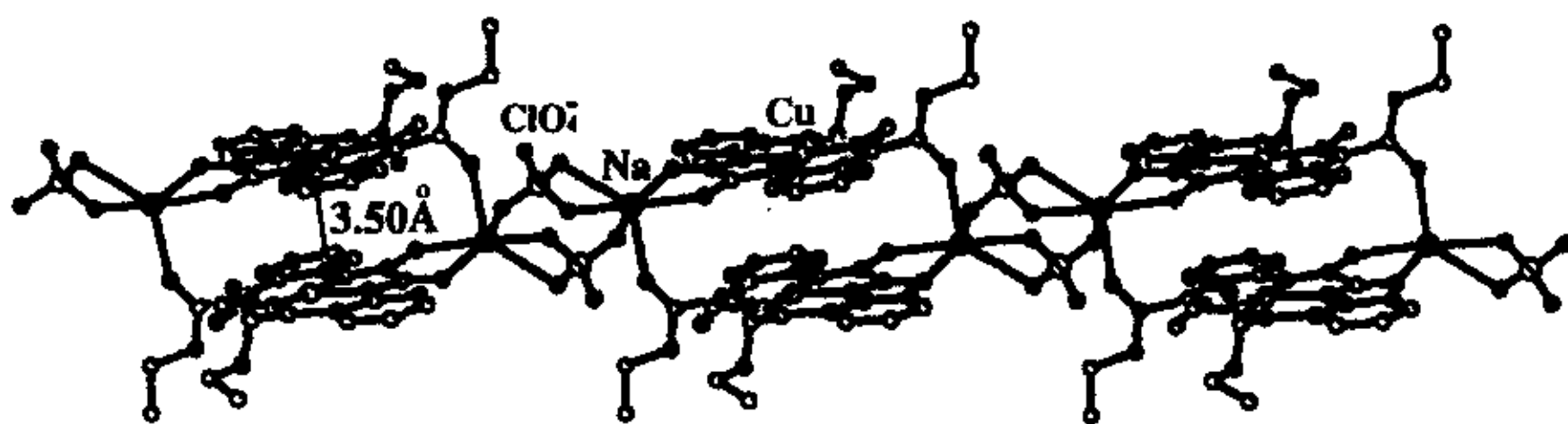


Fig. 4-16. Views of the 1D chain along the [111] direction in 49

从图 4-16 中可以看到, 高氯酸根离子以三个氧原子向两个钠离子配位, 这种新的桥联配位方式可表示为 $\mu_2-(O:O',O'')$ 。由于这种特殊的配位方式, 四核环状单元通过两个高氯酸根连接起来, 形成一种沿[111]方向伸展的无限一维链。高氯酸根离子桥联的两个钠离子之间的距离为 4.70 Å。

进一步考察发现大环配体除了以草酰胺基氧原子和一个侧臂上酯羰基氧原子分

别向链内的两个钠离子配位以外, 另一个侧臂上的乙氧基氧原子(O3)恰好指向相邻链中钠离子[Na(-x, -y, -z)]的“空”的配位位置(变形五角锥的锥底), Na...O 距离为 3.197(7) Å, 可以认为形成了弱配位键。如图 4-17 所示, 这种弱相互作用将沿 a 轴方向排布的链连接起来, 形成了一种沿 $\langle 011 \rangle$ 晶面无限扩展的准二维超分子片。除了这种链间的弱配位作用外, 相邻链中铜配合物断片中的共轭部分相互平行, 平面间距离为 3.54 Å, 表明链间也存在 π - π 堆积作用。链内和链间的 π - π 相互作用使得 $[\text{CuL}^2]$ 断片沿 a 轴方向形成一维堆积, 如图 4-18 所示。

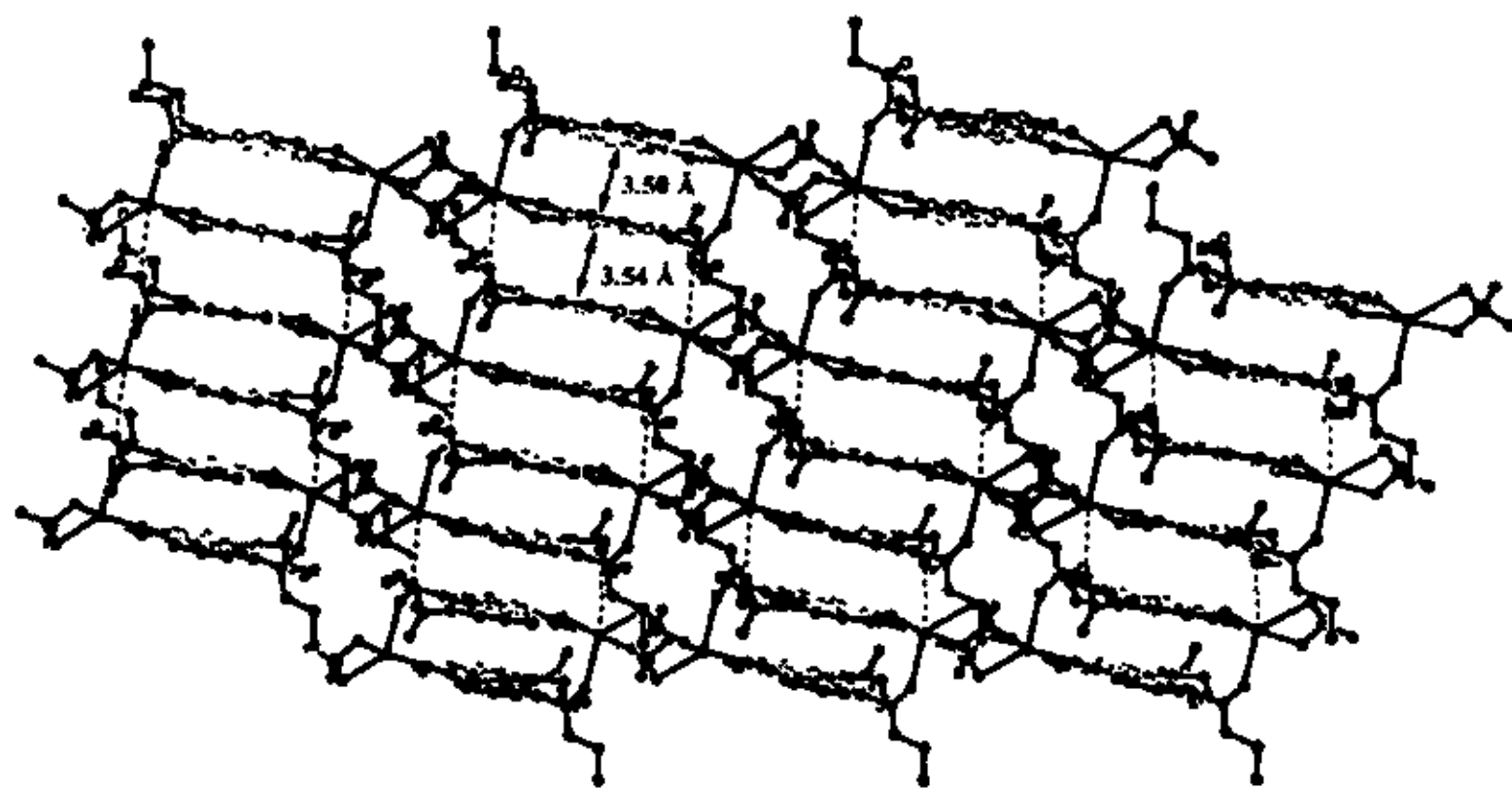


Fig. 4-17. The quasi-2D network in 49

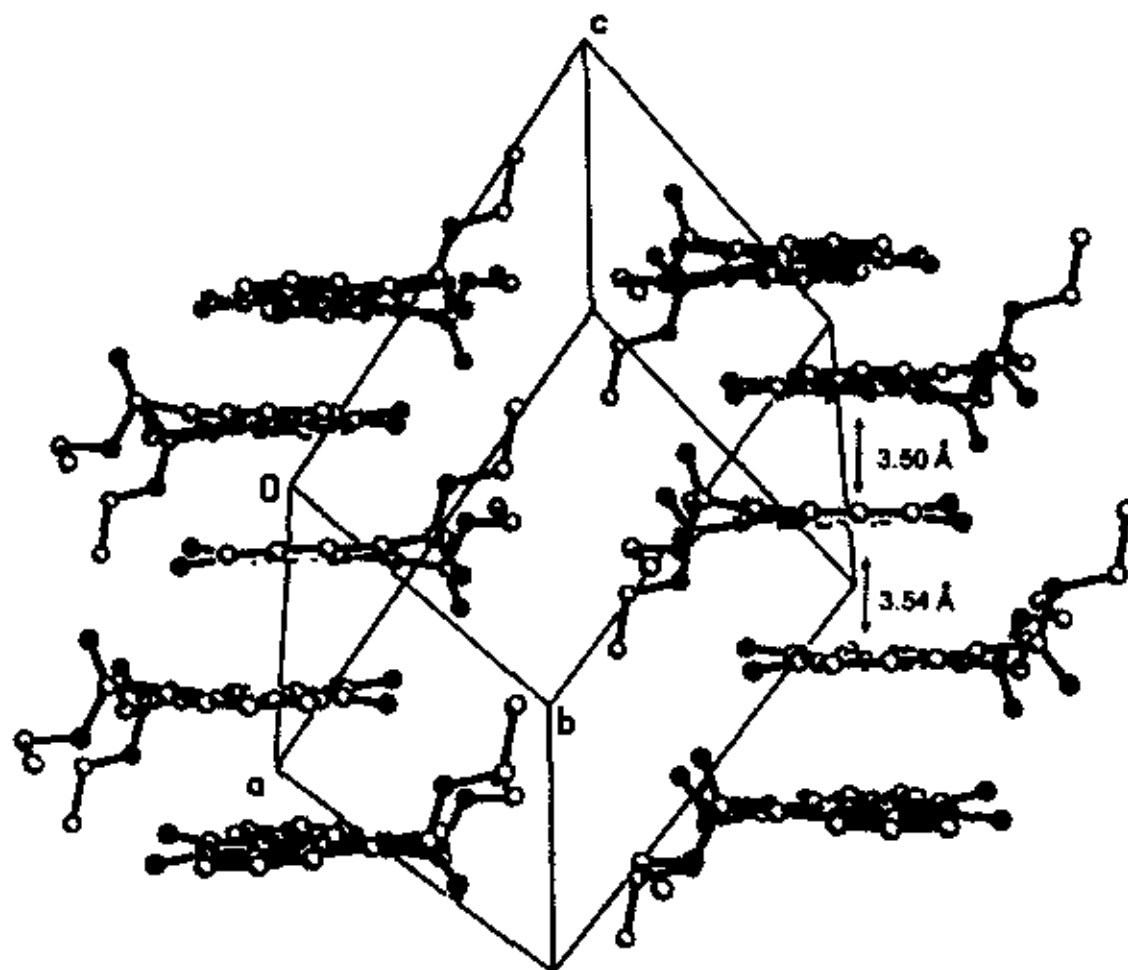


Fig. 4-18. A diagram showing the π - π stacking in 49

综上所述, 化合物 49 向我们展示了一种独特的含主族金属无机盐为构筑单元的配位聚合和超分子结构, 也是高氯酸根离子采取 μ_2 -(O:O',O'') 配位方式的第一个例子。

参考文献

- [1] J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol and F. Vögtle (eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1996. Vol. 6 is devoted to crystal engineering.
- [2] J. C. MacDonald and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2383
- [3] A. D. Burrows, C.-W. Chen, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady and D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, 329.
- [4] D. Braga, F. Grepioni and G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 1375.
- [5] D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1.
- [6] P. Holý, J. Závada, I. Císarová and J. Podlaha, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 381
- [7] M. Munakata, L. P. Wu and T. Kuroda-sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 1727.
- [8] M. Tadokoro, K. Isobe, H. Uekusa, Y. Ohashi, J. Toyoda, K. Tashiro and K. Nakasuji, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 95
- [9] C. V. K. Sharma, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 1996, 2655.
- [10] P. Brunet, M. Shimard and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2737
- [11] K. Beketov, E. Weber, J. Seidel, K. Köhnke, K. Makhkamov and B. Ibragimov, *Chem. Commun.*, 1999, 91.
- [12] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 972
- [13] C. J. Kepert, D. Hesek, P. D. Beer and M. Roseinsky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 3158.
- [14] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 1405.
- [15] A. M. Tait, D. H. Bush, *Inorg. Synth*, 1978, **18**, 10
- [16] H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6738.
- [17] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 2639.
- [18] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, New York: John Wiley, 1981, 127
- [19] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, 1995, **374**, 792
- [20] G. K. H. Shimizu, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, D. D. M. Wayner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 1407
- [21] B. F. Abraham, S. R. Batten, M. J. Grannas, H. Hamit, B. M. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, **38**, 1475
- [22] H. J. Choi, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 10622
- [23] T. K. Ly, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 2501
- [24] J. Heo, S.-Y. Kim, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, **38**, 641.
- [25] W. Clegg, S. J. Liddle, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* 1999, 511
- [26] L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1021.
- [27] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed. Part B, John Wiley, New York, 1997, p. 83
- [28] J.-L. Pascal, J. Potier, C. S. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 297.
- [29] M. Fourati, M. Chaabouni, J.-L. Pascal, J. Potier, *Can. J. Chem.* 1987, **65**, 2783.
- [30] M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Sugimoto, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 4903.

结 论

本论文围绕配位化学中的两个研究热点——多核配合物分子磁学和超分子配合物的晶体工程,合成了 49 个配合物,使用元素分析、红外光谱、电子光谱、顺磁共振谱、循环伏安、变温磁化率、X 射线粉末衍射、热重分析等手段对配合物进行了表征和性质研究,用理论方法评估了部分化合物的磁参数和光谱参数,用 X 射线单晶衍射技术解析了 16 个配合物的晶体结构,探讨了结构-性质关系。本论文的主要贡献如下:

1. 采用金属离子模板方法合成了 4 个新的单核铜-大环草酰胺配合物,在单晶结构测定、光谱表征和电化学测试基础上讨论了该系列配合物的光谱、氧化还原性质与结构之间的相关性,首次发现同时含酰胺基和亚胺基的大环配体既能稳定 Cu(I)氧化态,也能稳定 Cu(III)氧化态,为生物配合物的化学模拟提供了新的研究途径和体系。

2. 将草酰胺桥联多核配合物磁性研究扩展到草酰胺大环体系,利用上述大环草酰胺配合物为配合物配体,设计合成了 33 个新的草酰胺桥联的异多核配合物,其中有 4 个文献罕见的同时含有两种不同大环配体的双核配合物(23 ~ 26);尽管草酰胺桥联的 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$ 配合物已有大量报道,但有相同自旋结构的 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 配合物未见公开报道,我们得到了 3 个 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 四核配合物,为磁交换机理研究提供了实验依据。

3. 尽管草胺酸根桥联的异三核配合物在分子磁学研究中占有重要地位,但文献中晶体结构报道极为罕见(仅有一例),我们解析了 3 个该类型的 $\text{Ni}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})\text{Ni}(\text{II})$ 配合物的结构,为磁-构关系研究提供了实验基础。

4. 得到了两个结构新颖的三核或“准三核” $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物。(1)配合物 45 中两个三核单元通过扩展的共轭体系之间的 π - π 相互作用形成一种独特的超分子双聚体;(2)配合物 44 中三核单元之间通过配位键连接成一种特殊的螺旋链状配位聚合结构。

5. 在常规表征和晶体结构测定基础上,选择有代表性的配合物,重点研究了配合物中金属离子之间的磁交换作用,总结了不同金属离子与铜(II)离子间

磁交换作用的变化规律, 分析了磁交换作用与分子结构(如配位构型、桥联结构)、电子结构(如金属离子的电子构型、配位原子的电负性、端基配体的电子结构等)之间的关系, 得到了一些有价值的结果和结论, 对磁偶合机理研究和磁性分子设计有一定指导意义。

6. 分析了三核铜配合物 **44**、**45** 的磁-构关系。首次探讨了通过 π - π 相互作用传递磁交换作用的可能性。

7. 筛选出 9 个具有高自旋基态的配合物, 其中 3 个基于铁磁偶合的磁轨道正交模型, 1 个基于铁磁偶合的电荷转移模型, 5 个基于反铁磁偶合的非正规自旋态结构。高自旋分子的合成对分子基磁体的设计有重要意义。

8. 用含有互补氢键功能团并带有相反电荷的不同配合物为构件设计和组装了两个含有一维通道的新型氢键超分子网络, 为用异金属配合物组装超分子多孔材料的首例。通过热重分析、X 射线粉末衍射技术研究了这种多孔性网络对水分子的包结性质, 这种超分子结构在脱-吸水过程中保持其完整性, 而且具有较高的热稳定性, 从分子间力(氢键、离子间力和 π - π 相互作用)的角度进行了分析。这一研究为稳定超分子多孔材料的晶体工程提出了新的途径。

9. 以主族金属无机盐为构件组装配位聚合物的报道极为罕见, 我们用大环草酰胺-铜(II)配合物和高氯酸钠组装了一种结构独特的一维链状配位聚合物, 链内及链间 π - π 堆积产生二维超分子结构。在这种结构中发现了高氯酸根的一种新的桥联配位方式。

10. 用质子化的大环多胺化合物和铁氰离子组装了一种新颖的有机-无机杂化型三维氢键超分子。。

测试方法和仪器

1. 元素分析

Perkin-Elmer 240 型元素分析仪

2. 红外光谱

Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, 波长 $4000-650\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片

3. 紫外-可见电子光谱

Shimadzu UV-2101 PC 型紫外-可见分光光度计; Shimadzu UV-240 紫外-可见分光光度计; Hitachi UV-330 型紫外-可见-近红外分光光度计,

4. ESR 谱

ER 200D-SRC 型 ESR 光谱仪 (南京大学配位化学国家重点实验室, 清华大学化学系测试中心); JES-FEIXG 型 ESR 光谱仪 (南开大学)。

5. 变温磁化率

Quantum Design MPMS-7 SQUID 型磁强计, CF-1 型提拉样品磁强计 (中科院物理所磁学国家重点实验室); MagLab System 2000 型磁强计 (北京大学稀土中心国家重点实验室); Cahn 2000 型磁天平 (南京大学配位化学国家重点实验室)。实验数据用 Pascal's 常数进行抗磁校正。

6. 晶体结构测定

Bruker SMART 1000 CCD 面探衍射仪 (南开大学), Enraf-Nonius CAD-4 四圆衍射仪 (南开大学); Siemens P4 四圆衍射仪 (吉林大学)

7. 循环伏安

BAS-100B 电化学分析仪, $0.1\text{M (n-Bu)}_4\text{NClO}_4$ 为支持电解质; 三电极系统: 工作电极为铂电极 ($\Phi = 200\text{ }\mu\text{m}$), 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂丝电极

8. 摩尔电导

DDS-11 型电导仪, 电极常数: 1.09。

9. 粉末衍射

Rigaku DMAX 型 X 射线粉末衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 石墨单色器。

10. 热重分析

WCT-1 型差热天平, $25 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

致 谢

本论文工作是在廖代正教授的悉心指导和亲切关怀下完成的, 谨向先生表示最诚挚的感谢。在工作中得到了王耕霖教授、姜宗慧教授、阎世平教授、程鹏教授的多方指导和热情关心, 借此机会向各位先生表示深深的谢意。在这短暂而难忘的三年中, 时时处处都凝聚着恩师的心血, 先生们渊博的学识、严谨的治学风尚、孜孜不倦的敬业精神和为人师表的道德风范使我受到了良好熏陶, 使我受益终生, 在此说感谢已不能表达我的感激之情, 学生将永铭于怀。

在论文工作期间, X 射线结构分析测试得到了南开大学翁林红老师、姚心侃老师、王宏根老师、冷雪冰老师和吉林大学卜卫名博士的热心帮助; 磁化率测试得到了中科院物理所樊世勇老师、北京大学稀土中心孙柏旺博士、南京大学配位化学国家重点实验室王天维老师的帮助; ESR 测试得到了南开大学白令君老师、南京大学李意勉老师和睦云霞老师以及清华大学化学系李勇老师的帮助; 电子光谱的测试得到南开大学高分子化学重点实验室宋正纪老师和刘晓航老师的大力支持; 在实验工作中得到了本课题组杨光明老师、崔建中、寇会忠等师兄和赵琦华、唐金魁、张雷、李春辉等同学的帮助; 在论文写作期间得到本课题组唐金魁、刘志亮、司书峰、王庆伦、谢承志等同学的热心帮助。借此机会向各位老师和同学表示衷心的感谢。在工作中也得到了其他许多老师、同学和朋友的帮助, 在此一并表示感谢。

最后我要感谢我的家人, 感谢父母的养育之恩, 感谢岳父母对我的支持和关心, 感谢我的姐妹代我负起为人子女的责任, 特别要感谢我的妻子在我攻读博士学位期间不辞辛苦, 代我负起为人父母的责任, 并给予我各方面的支持, 使我得以顺利完成学业。

高 恩 庆

2000 年 5 月于南开园

作者情况简介和攻读博士学位期间论文发表情况

一、作者简介

高恩庆, 1967 年出生, 1992 年获理学硕士学位, 1997 年考入南开大学化学系攻读博士学位。攻读博士学位期间分别于 1998 和 1999 年度获南开大学优秀研究生二等和特等奖学金, 1999 年获中国大学生跨世纪发展基金建昊杯“五四”奖学金。

二、已发表或正在出版中的论文

1. **En-Qing Gao**, Wei-Ming Bu, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, "Crystal structure, redox and spectral properties of copper(II) complexes with macrocyclic ligands incorporating both oxamido and imine groups", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, (9), 1431.
2. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Jin-Kui Tang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, "Synthesis and magnetism of the first tetranuclear copper(II)-iron(III) complexes of macrocyclic oxamides", *Polyhedron*, 1999, 18, 3643.
3. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, "Synthesis and magnetic properties of new tetranuclear Cu(II)-Ni(II) complexes of macrocyclic oxamides", *J. Chem. Research*, 1999, (4), 278.
4. **高恩庆**, 廖代正, "多原子桥联异核配合物的分子磁性研究进展", *高等学校化学学报*, 1999, 20 (8), 1179.
5. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, Hui-Zhong Kou, "Magnetic properties of new copper(II) and [copper(II)]₃-manganese(II) complexes of [14]N₄ macrocyclic oxamides", *Transition Met. Chem.*, 1999, 24 (2), 244.
6. **高恩庆**, 唐金魁, 冷雪冰, 廖代正, 姜宗慧, 阎世平, "三维氢键超分子化合物 [H₃cth][Fe(CN)₆] $\cdot$ 3H₂O 的合成与结构", *高等学校化学学报*, 2000, in press
7. **高恩庆**, 廖代正, "分子磁学——一个新兴的前沿研究领域", *物理*, 2000, 29 (4), 202.
8. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, "Synthesis and characterization of new Cu(II) and [Cu^{II}₃Mn^{II}] complexes of macrocyclic oxamides" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1999, 29, 1053.
9. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, "Synthesis and magnetic properties of tetranuclear copper(II)-cobalt(II) complexes of macrocyclic oxamides", *Polish J. Chem.*, 2000, in press
10. Hao-Yu Shen, Wei-Ming Bu, **En-Qing Gao**, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, "New alternating ferro- and antiferromagnetic one dimensional complexes. Synthesis, characterization, crystal structure and magnetic properties of [M(4,4'-dmbpy)(N₃)₂]_n (4,4'-dmbpy = 4,4'-dimethylbipyridine, M = Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(II))", *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 396.

11. Hui-Zhong Kou, **En-Qing Gao**, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, "A new copper(II)-iron(II) Complex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{py})]_2\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ Based on Nitroprusside: Synthesis, Structure and Spectroscopic Studies", *Acta Chem. Scand.*, 1999, 53, 542.
12. Jin-Kui Tang, **En-Qing Gao**, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, "Synthesis and crystal structure of oxalato-bridged dicopper(II) complex with hydrogen bonds $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ ", *J. Mol. Struct.*, 2000, in press.
13. Jin-Kui Tang, **En-Qing Gao**, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, "Synthesis and crystal structure of $[\text{Cu}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (L = 1,4,7-triazacyclononane)" *Polish J. Chem.* 2000, 74, 137.

三、投出待审的论文

1. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao et al. "An unusual coordination polymer incorporating NaClO_4 and a macrocyclic oxamidocopper(II) complex", submitted to *Inorg. Chem.*.
2. **En-Qing Gao**, Wei-Ming Bu, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, "Construction and water inclusion of novel hydrogen-bonded microporous frameworks", submitted to *Inorg. Chem.*.
3. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao et al. "Spin topology and ferromagnetic coupling: synthesis and magnetic properties of $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}]$ tetranuclear complexes of $[14]\text{N}_4$ macrocyclic oxamides" submitted to *Trans. Metal Chem.*
4. **En-Qing Gao**, Guang-Ming Yang, Dai-Zheng Liao et al. "Crystal structure and magnetic properties of heterobinuclear copper(II)-nickel(II) complexes incorporating two different macrocyclic ligands". submitted to *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*.
5. **En-Qing Gao**, Li-Hua Yin, Dai-Zheng Liao et al. "Synthesis, crystal structure and properties of a dialkoxo-bridged diiron(III) complex", submitted to *Inorg. Chem. Commun.*

四、国际会议论文

1. **En-Qing Gao**, Jin-Kui Tang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, " Crystal Structure of a Novel Hydrogen-Bonded Microporous Supramolecular framework $[\text{Ni}(\text{meso-cth})][\text{Cu}(\text{opba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ". *International Huaxia Symposium on Inorganic Solid State Chemistry and Synthesis Chemistry*, Wuhan, China, 31 Mar.-6 Apr., 2000.
2. **En-Qing Gao**, Li-Hua Yin, Dai-Zheng Liao, " Synthesis, Structure and Magnetism of a Dialkoxo-bridged Diiron(III) Complex". *The 3rd World-wide Symposium on Inorganic Chemistry for Chinese Scientists*, Taipei, Taiwan, 1-4, Aug., 2000.
3. **En-Qing Gao**, Xin-Kan Yao, Dai-Zheng Liao, "Structure and properties of mononuclear copper(ii) and binuclear copper(II)-nickel(II) complexes of macrocyclic oxamides", *Solid State Chemistry 2000*, Rez, Czech Republic, Sept. 2000.