

Cu₂(ASA)₄ 配合物的电子光谱^①

刘伟平 熊惠周 杨一昆 谌喜珠

(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

陈植和 沈志强 李玲

(昆明医学院, 昆明 650031)

摘要 采用紫外/可见分光光谱法, 结合其他分析技术, 研究了 tetrakis[μ -acetylsalicylato-O¹O²]dicopper(II) (简称 Cu₂(ASA)₄) 配合物的电子光谱。实验结果表明, 该配合物有三种类型特征吸收谱带, 分别归属为 $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}d-d$ 电子跃迁, Cu²⁺ Cu²⁺ $d-d$ 电子迁移和 RCOO⁻ Cu 的电荷转移。

关键词 乙酰水杨酸 铜配合物 电子光谱

Tetrakis[μ -acetylsalicylato-O¹O²]dicopper(II) (简称 Cu₂(ASA)₄) 为乙酰水杨酸的铜配合物, 据报道它有很高的抗炎活性且毒性很小^[1, 2], 我们还发现它对 AA、ADP 和 PAF 诱导的血小板聚集也有显著的抑制作用^[3]。因此, Cu₂(ASA)₄ 在治疗关节炎和血栓性疾病方面有重大的开发应用前景。Cu₂(ASA)₄ 具有羧桥双核叠式的立体化学结构, 这种异常结构往往引起很有趣的电子光谱特性, 而电子光谱特性对认识物质的化学性质起着重要的作用。目前对 Cu₂(ASA)₄ 电子光谱的研究尚无报道, 为此本文将采用紫外/可见光谱, 结合其他分析技术, 对该配合物的电子光谱作系统研究。

1 实验部分

将 Cu₂(ASA)₄ 配合物按文献报道的方法^[1]合成, 并对所合成出来的配合物进行 MS-FAB⁺ 和 IR 谱测定, 结果与前人报道的相同, 证实了它符合羧桥双核叠式的化学结构。

将 Cu₂(ASA)₄ 晶状固体磨成细粉, 压片, 以 BaSO₄ 作参比, 用 Shimadzu UV2201 光谱仪的积分球装置测定 Cu₂(ASA)₄ 固体状态的

电子光谱。

将 Cu₂(ASA)₄ 溶于溶剂介质中, 以介质作参比, 按照常规法在 Shimadzu 光谱仪上测定 Cu₂(ASA)₄ 溶剂介质中的电子光谱。

表1 Cu₂(ASA)₄ 的电子光谱谱带和强度

溶剂介质	谱带(λ _{max}) 和强度/nm		
固体	667 (W)	375 (M)	310 (S)
吡啶	664 (W)		301 (S)
二甲基亚砷	665 (W)		306 (S)
二甲基甲酰胺	668 (W)		304 (S)
氨水溶液	750 (W)		278 (S)
乙二胺水溶液	740 (W)		278 (S)
乙腈水溶液	733 (W)		278 (S)

注: W—弱吸收; M—中等强度吸收; S—强吸收。

2 实验结果与讨论

Cu₂(ASA)₄ 不溶于水, 也不溶于一般的有机溶剂, 但可溶于具有一定配位能力的溶剂介质中, 其电子光谱的谱带和强度列于表1中。Cu₂(ASA)₄ 的化学结构如图1所示。Cu²⁺ 为 d^9 电子构型, 进行 dsp^2 杂化, 与配位原子(氧)形成平面正方形构型, 因此 Cu₂(ASA)₄ 是由二个 Cu(ASA)₂ 平面通过羧桥叠加而成的双核配合物。Cu(II) 的 d 电子排布为 $t_{2g}^6 e_g^3$, 在

① 云南省自然科学基金资助课题(94CO46Q)

收稿日期: 1996-07-15; 修回日期: 1996-10-18

刘伟平, 男, 32岁, 硕士, 副研究员

配位场内, 只存在一种电子跃迁, 即 ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g} d-d$, 这种跃迁所需的激发能量小, 一般发生在 600~ 800 nm 之间, 而且受电子自旋的禁阻, 谱带强度弱。因此, $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 在 667 nm 处的弱吸收应归属为该类型的电子跃迁, 参见图 2。

当 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 溶于吡啶(Py)、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)时, 由于 Py、DMSO、DMF 具有一定的配位能力, 可使双核配合物解离, 并可从溶剂中分离出溶剂化的单核配合物 $\text{trans}[\text{Cu}(\text{ASA})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Py}, \text{DMSO}, \text{DMF}$)。此时, $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 在 375 nm 处的中等强度谱带消失, 说明此处的吸收只在双核配合物中存在。测定 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 的磁性可知, 其波尔磁子 $\mu = 1.44 \text{ B. M.}$, 而理论上 $\text{Cu}(\text{II})$ 只存在一个未成对的电子, $\mu = 1.73 \text{ B. M.}$ ^[4], 说明该配合物分子中, 两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 的单电子已发生相互偶合作用, 它们之间靠羧基相连接, 羧基存在着大 π 键, 两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 之

间的 d 电子可以相互通过羧桥的大 π 键发生迁移和偶合(参见图 1)。因此, $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 在 375 nm 处的谱带为 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu} d-d$ 电子迁移, 这是双核羧桥配合物的特征, 可用于定性鉴别 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 配合物。

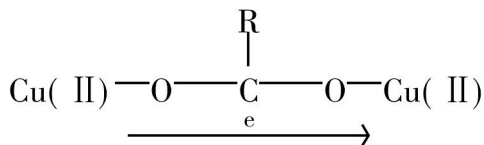


图 1 两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 的相互偶合

当 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 溶于具有很强配位能力的氨水溶液、乙二胺水溶液和乙腈水溶液中时, 在 750、740 和 733 nm 处分别出现了 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ 的特征吸收谱带。用氯仿萃取以上溶液, 此时 278 nm 处的谱带消失, 同时在萃取液中出现了 278 nm 的谱带, 为乙酰水杨酸(ASA)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的特征吸收, 说明 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 配

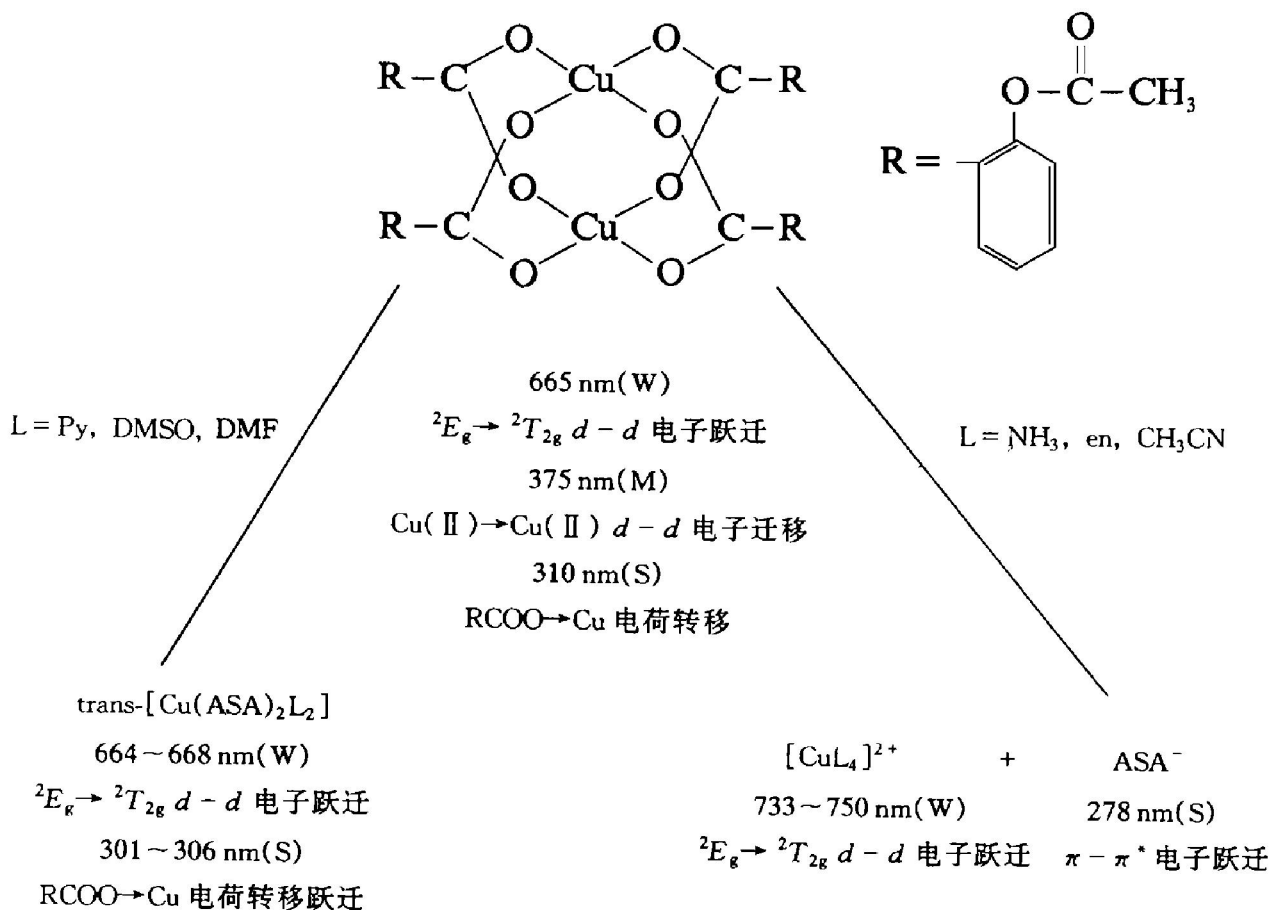


图 2 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 电子光谱的归属

合物已完全被破坏, 生成了新的铜配合物。也就是说, 当 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 分子中的 ASA 被强的含氮配体完全取代时, 310 nm 处的谱带消失, 说明该谱带与 $\text{Cu}(\text{II})$ —羧基的作用有关。 $\text{Cu}_2(\text{ASA})_4$ 分子中的配体在 ASA 处无吸收带, 根据该谱带的位置和强度, 将它归属于 $\text{RCOO}^- \rightarrow \text{Cu}$ 的电子转移, 因为这种跃迁所需的激发能量最大, 而且不受自旋的禁阻, 强度也极大, 而 310 nm 处的谱带正具有这两个特点。同时, 在 310 nm 处的强吸收带还掩蔽了 ASA 的相对

较弱的 $n \rightarrow \pi^*$ 特征吸收带。

参考文献

- 1 Sorenson J R J. *Prog Med Chem*, 1989, 26: 437.
- 2 刘伟平, 李玲等. *昆明医学院学报*, 1996, 17(3): 212.
- 3 Liu Weiping, Yang Y K. In: *Proceedings of the Fifth Europe Asia Conference on Chemical Sciences*. Zhongshan University Press, 1996: 594.
- 4 Kishita M Kubo. *Cryst Acta*, 1963, 16: 699.

ELECTRONIC SPECTRA OF TETRAKIS- $[\mu\text{-ACETYLSALICYLATO-O}^1\text{O}^2]$ DICOPPER(II) COMPLEX

Liu Weiping, Xiong Huizhou, Yang Yikun, Chen Xizhu
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221
Chen Zhihe, Shen Zhiqiang, Li Ling
Kunming Medical College, Kunming 650031

ABSTRACT The spectra of tetrakis- $[\mu\text{-acetylsalicylato-O}^1\text{O}^1]$ dicopper(II) complex were studied by using ultra visible spectrum, combined with other analytical techniques. The results showed that the complex has three kinds of absorption bands, which are ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ $d-d$ transition, $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}$ $d-d$ shift and $\text{RCOO}^- \rightarrow \text{Cu}$ charge transfer.

Key words acetylsalicylate copper(II) complex electronic spectrum

(编辑 李 军)