

酚氧桥联多核铜(II)配合物的合成、结构和磁性

谢齐威 崔爱莉 寇会忠*
(清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 利用柔性酚胺类配体 N,N' -二甲基- N,N' -(2-羟基-4,5-二甲基苄基)乙二胺(H_2L)与 $Cu(II)$ 反应, 合成了 2 个新的酚氧桥联多核 $Cu(II)$ 配合物 $[Cu^II_3(L)_2(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$ (**1**), $[Cu^II_3(L)_2(Cu^ICl_2)_2]$ (**2**)。配合物 **1~2** 中, 3 个 Cu^{2+} 之间通过 2 个酚氧桥连接, 形成线性三核结构。两边的铜离子分别被配体 L^{2-} 上的 N_2O_2 螯合配位, 轴向与甲醇分子的氧(配合物 **1**)或 $[CuCl_2]^-$ 的氯(配合物 **2**)配位, 形成四方锥配位构型。中间铜离子与两侧 L^{2-} 上的 4 个酚氧原子以平面四边形配位。 $Cu^{II}-O-Cu^{II}$ 键角为 $100.14^\circ \sim 101.79^\circ$ 。对配合物 **1~2** 进行变温磁化率测量表明, 铜离子之间通过酚氧桥存在强的反铁磁耦合, 磁耦合常数 J 分别为 $-277(9) \text{ cm}^{-1}$ (配合物 **1**)和 $-299(3) \text{ cm}^{-1}$ (配合物 **2**) (基于自旋哈密顿算符 $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$)。 J 值与酚氧桥桥联键角有一定相关性, 即 $Cu-O-Cu$ 桥联键角越大, 反铁磁耦合越强。

关键词: 柔性配体; 铜; 多核配合物; 磁性; 混合价

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)09-1798-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.219

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Phenoxo-Bridged Polynuclear $Cu(II)$ Complexes

XIE Qi-Wei CUI Ai-Li KOU Hui-Zhong*
(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Two polynuclear copper complexes containing the flexible ligand N,N' -dimethyl- N,N' -(2-hydroxy-4,5-dimethylbenzyl)ethylenediamine (H_2L) have been prepared and characterized structurally and magnetically. The complexes have the formula $[Cu^II_3(L)_2(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$ (**1**) and $[Cu^II_3(L)_2(Cu^ICl_2)_2]$ (**2**). X-ray single-crystal structure analyses show that both complexes contain linear $Cu^{II}-Cu^{II}-Cu^{II}$ cores where adjacent $Cu(II)$ ions are doubly bridged by phenolate groups of L^{2-} . The coordination sphere of the terminal $Cu(II)$ ions is square pyramidal with the methanol oxygen (complex **1**) or the chloride ion of $[CuCl_2]^-$ (complex **2**) situated at the apical position, whereas the central $Cu(II)$ has a square coordination environment. The $Cu^{II}-O-Cu^{II}$ bridging bond angles are in the range of $100.14^\circ \sim 101.79^\circ$. Magnetic studies show that both complexes exhibit strong antiferromagnetic interaction with the spin exchange coupling constants (J) of $-277(9) \text{ cm}^{-1}$ (**1**) and $-299(3) \text{ cm}^{-1}$ (**2**) ($\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$). The antiferromagnetic interactions have been found to be mainly related to the $Cu^{II}-O-Cu^{II}$ bond angles. Larger $Cu-O-Cu$ bond angles correspond to stronger antiferromagnetic interaction (more negative J values). CCDC 1057549, **1**; 1057550, **2**.

Key words: flexible ligand; copper; polynuclear; magnetism; mixed-valent

收稿日期: 2014-05-07。收修改稿日期: 2015-06-02。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(No.2013CB933403)和国家自然科学基金(No.91222104, 21771103, 20121318518)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: kouhz@mails.tsinghua.edu.cn

分子磁性材料研究是配位化学的研究热点之一,已引起了化学、物理和材料等研究工作者的广泛关注。分子磁性材料在信息存储、量子计算机和分子自旋电子学等领域都有重要的研究价值^[1-7]。其中, Cu(II)特殊的电子结构和配位构型以及 Jahn-Teller 效应使得 Cu(II)基分子磁性材料被大量合成和研究^[8-11]。例如,电子构型为 $3d^9$ 的 Cu(II)仅含有一个未成对电子,可以方便用来进行磁性相互作用强度的评估,有利于进行铜多核配合物磁性与其结构的相关性研究^[12-14]。

近十年来,酚氧桥联的多核铜配合物已有较多报道,人们对其磁性与其结构的相关性的认识也逐渐深入^[14]。但迄今为止,大多数酚氧桥联铜配合物是基于不饱和希夫碱类配体的,导致结构类型的单一。本文使用了一个饱和柔性 N_2O_2 四齿配体(H_2L),与 Cu(II)反应得到了 2 个新型三核 Cu(II)配合物,表征了其结构,研究了配合物的结构与磁性相关性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,4-二甲基苯酚、甲醛 37%水溶液、 N,N' -二甲基乙二胺、二水合氯化铜、六水合高氯酸铜、无水甲醇、去离子水、无水乙醇均从试剂公司直接购买得到。 N,N' -二甲基- N,N' -(2-羟基-4,5-二甲基苄基)乙二胺(H_2L)按文献方法合成^[15]。红外光谱数据在 Nicolet 7199B 型 Fourier 变换红外光谱仪(KBr 压片)上测试。磁性测量在 MPMS-7 SQUID 磁强计(Quantum Design 公司)上进行,样品为直接收集的晶体样品。

1.2 实验过程

配合物 $[Cu^{\text{II}}_3(L)_2(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$ (**1**): 将 0.2 mmol (72.0 mg) H_2L 配体溶于 20 mL 无水甲醇中,加入 0.4 mmol (144.0 mg)的 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 固体,混合均匀后缓慢加入 0.1 mmol (14.0 μ L)的三乙胺,溶液变为深红色。在空气中搅拌 1 h 后过滤,滤液在空气中缓慢挥发溶剂结晶。2 d 后得到深红色长方块状晶体。产率 35%。元素分析($C_{46}H_{68}Cl_2Cu_3N_4O_{14}$)测定值(%): C, 47.8; H, 6.2; N, 5.0; 理论值(%): C, 47.5; H, 5.9; N, 4.8。IR(KBr, cm^{-1}): 3 591, 3 486, 2 920, 2 858, 1 617, 1 498, 1 455, 1 362, 1 211, 1 096, 927, 752, 623。

配合物 $[Cu^{\text{II}}_3(L)_2(Cu^{\text{I}}Cl_2)_2]$ (**2**): 配合物 **2** 的合成与配合物 **1** 类似,只是使用 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 代替了 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 。得深红色块状晶体。产率 30%。元素分析($C_{44}H_{60}Cl_4Cu_5N_4O_4$)测定值(%): C, 45.5; H, 5.2; N,

4.5; 理论值(%): C, 45.2; H, 5.2; N, 4.8。IR(KBr, cm^{-1}): 3 219, 2 912, 1 612, 1 566, 1 405, 1 288, 1 209, 1 092, 879, 750, 572。

1.3 单晶 X-射线结构测定

配合物 **1~2** 的单晶 X 射线衍射实验在 Rigaku R-Axis RAPID IP 衍射仪上采用石墨单色化的 $Mo K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$)作为入射辐射在室温下进行。

配合物 **1~2** 的晶体结构模型由直接法解出,非氢原子坐标通过差值 Fourier 合成确定,并对非氢原子的坐标及其各向异性热参数进行限制性最小二乘法修正。氢原子采用几何加氢方法确定,各向同性修正。结构解析和精修分别采用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序^[16-17]。

CCDC: 1057549, **1**; 1057550, **2**。

2 结果与讨论

柔性配体 H_2L 与铜盐以 1:2 的物质的量之比反应,碱性条件下形成酚氧桥联三核 Cu(II)配合物阳离子单元 $[Cu_3(L)_2]^{2+}$ 。配合物 **1** 中 2 个高氯酸根作为阴离子平衡电荷,而配合物 **2** 中原位形成的 2 个 $[Cu^{\text{I}}Cl_2]^-$ 阴离子维持电荷平衡,得到 2 个中性配合物。值得一提的是,反应均在空气中进行,通过缓慢挥发反应溶液得到了目标配合物的晶体。说明了在形成配合物 **2** 过程中发生了 Cu^{2+} 氧化 L 的反应,形成了 $[CuCl_2]^-$ 配离子,这种形成 $[CuCl_2]^-$ 的现象还未见文献报道。配合物 **1** 红外数据中 1 096 cm^{-1} 处强宽吸收峰为高氯酸根的红外特征峰,其余对应的配体红外谱峰与文献报道的混合价 Mn_3-L^2- 配合物相似^[18]。

2.1 晶体结构

配合物 **1~2** 的晶体学数据如表 1,配合物 **1~2** 的结构示意图如图 1~2 所示,部分键长和键角列于表 2。

2 个配合物均为中心对称的结构,都包含了 2 个酚氧基桥联的直线型 Cu^{II}_3 三核单元 $[Cu_3(L)_2]^{2+}$ 。配体 L^2- 采用了与刚性席夫碱配体类似的平面配位模式,配体 4 个配位原子 N_2O_2 处于 Cu(II)离子平面位置配位。不同的是柔性 L^2- 配体整体与所螯合的铜离子的共面性较差,如图 1 侧视图所示。类似情况也见于还原希夫碱形成的三核铜配合物^[19-21]。

在配合物 **1,2** 中, Cu(I) 处于对称中心位置,由 4 个酚氧配位形成平面四方配位构型, Cu-O 键长处

表 1 配合物1和2的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complexes 1 and 2

	1	2
Formula	C ₄₆ H ₆₈ Cl ₂ Cu ₃ N ₄ O ₁₄	C ₄₄ H ₆₀ Cl ₄ Cu ₅ N ₄ O ₄
Formula weight	1 162.56	1 168.46
<i>T</i> / K	293	293
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.308 65(12)	1.193 81(7)
<i>b</i> / nm	1.584 45(17)	2.632(7)
<i>c</i> / nm	1.371 58(14)	2.889 5(11)
β / (°)	115.68(3)	102.342(2)
<i>V</i> / nm ³	2.562 9(4)	2.500 3(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.506	1.552
Data/restraints/parameters	5 753/0/314	5 696/0/277
<i>R</i> _{int}	0.063 4	0.051 8
Reflections [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	3 642	4 323
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.043	1.070
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.062 4	0.036 3
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.205 3	0.108 8

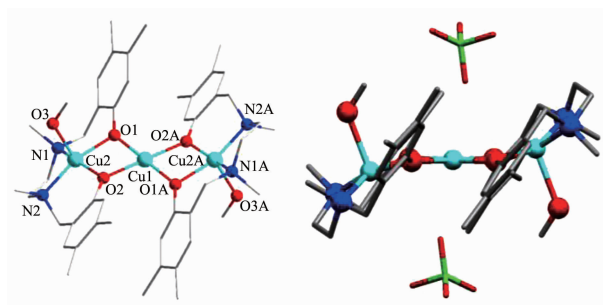
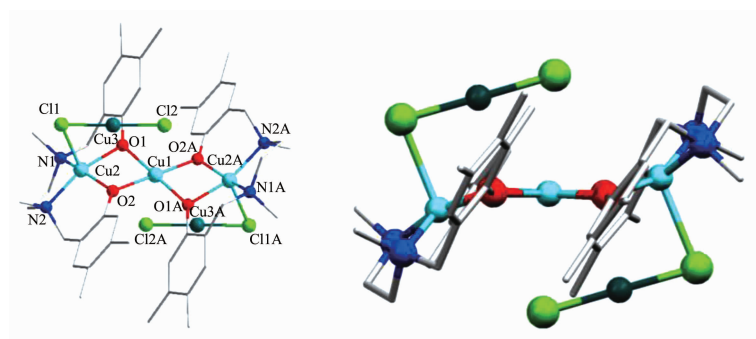
表 2 配合物1、2的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles (°) for Complexes 1~2

Complex 1					
Cu(1)···Cu(2)	0.299 09(5)	Cu(2)-N(1)	0.201 8(4)	Cu(1)-O(1)	0.192 3(3)
Cu(2)-N(2)	0.202 5(4)	Cu(1)-O(2)	0.194 5(3)	Cu(2)-O(3)	0.226 4(5)
Cu(2)-O(2)	0.192 1(3)	Cu(2)-O(1)	0.193 1(3)		
O(2)-Cu(2)-N(1)	158.78(16)	O(2)-Cu(2)-O(1)	77.25(12)	O(1)-Cu(1)-O(2A)	103.12(13)
O(1)-Cu(2)-N(1)	94.52(15)	O(1)-Cu(2)-O(3)	92.46(17)	O(2)-Cu(2)-N(2)	94.97(15)
N(1)-Cu(2)-N(2)	87.85(16)	O(1)-Cu(2)-N(2)	163.97(16)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	101.79(13)
Cu(1)-O(2)-Cu(2)	101.36(13)				
Complex 2					
Cu(1)···Cu(2)	0.298 98(3)	Cu(2)-O(2)	0.194 55(18)	Cu(1)-O(1)	0.193 02(18)
Cu(2)-N(1)	0.201 2(3)	Cu(1)-O(2)	0.195 33(17)	Cu(2)-N(2)	0.203 4(3)
Cu(2)-O(1)	0.194 54(18)	Cu(2)-Cl(1)	0.260 13(9)	Cu(3)-Cl(2)	0.212 15(10)
Cu(3)-Cl(1)	0.214 16(10)				
O(1A)-Cu(1)-O(2A)	77.41(7)	N(1)-Cu(2)-Cl(1)	107.66(10)	O(1)-Cu(1)-O(2A)	102.59(7)
N(2)-Cu(2)-Cl(1)	104.14(8)	O(1)-Cu(2)-Cl(1)	91.98(6)	N(1)-Cu(2)-Cu(1)	123.65(8)
O(2)-Cu(2)-Cl(1)	94.42(6)	Cu(1)-O(2)-Cu(2)	100.14(8)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	100.97(8)

于 0.192 3(3)~0.195 33(17) nm 的范围。两端的 Cu^{II} 离子处于四方锥的五配位环境, 配合物 **1** 中四方锥顶点由甲醇的氧原子配位, Cu-O 键长为 0.226 4(5)

nm, 比平面配位原子键长要明显长一些。配合物 **2** 中则为 [Cu^ICl₂]⁻ 上的氯离子占据四方锥顶点位置, Cu-Cl 键长为 0.260 13(9) nm。配合物 **2** 中 Cu^I 离子

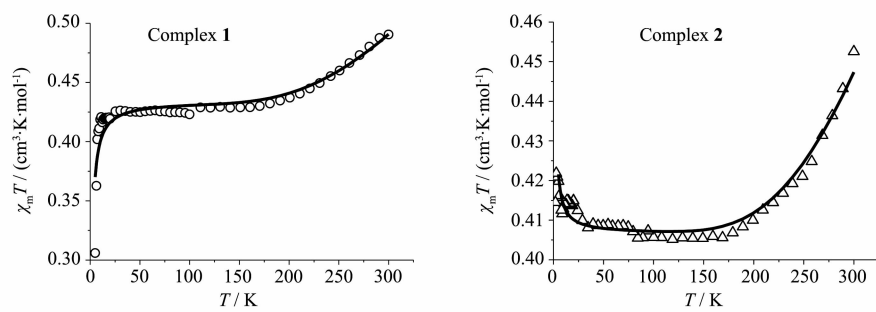
Symmetry code: A: $-x, -y, 1-z$ 图1 左: 配合物 **1** 的晶体结构; 右: 分子侧视图(显示了弯曲的配体 L^{2-})Fig.1 Left: Crystal structure of complex **1**; Right: side view of the molecule showing the curved ligands L^{2-} Symmetry code: A: $-x, -y, 1-z$ 图2 左: 配合物 **2** 的晶体结构; 右: 配合物分子侧视图Fig.2 Left: Crystal structure of complex **2**; Right: side view of the molecule

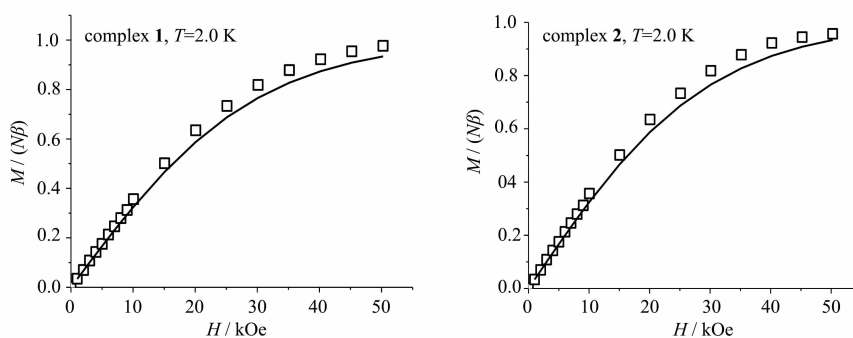
处于直线二配位环境, Cu-Cl 键长为 $0.212\ 15\ (10) \sim 0.214\ 16(10)\ \text{nm}$, 为线形 Cu(I)-Cl 配位键的典型键长^[22-23]。在配合物 **1** 和 **2** 中, 分子堆积时没有出现分子间的 $\pi \cdots \pi$ 相互作用。配合物 **1** 中的 2 个高氯酸根阴离子上的氧原子与 Cu^{II} 离子有弱配位相互作用, Cu-O 键长为 $0.283\ 3(7)\ \text{nm}$ 。

2.2 磁学性质

配合物 **1**、**2** 的变温摩尔磁化率在外场 $2\ 000\ \text{Oe}$ 下测定, $\chi_m T$ 对温度 T 作图如图 3 所示。随着温度的

降低, $\chi_m T$ 值随着温度的降低而减小, 说明了分子内 Cu^{II} 离子之间为反铁磁相互作用。室温时, 配合物 **1**、**2** 的 $\chi_m T$ 均接近 $0.46\ \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 Cu_3^{II} 三核自旋体系无相互作用时的理论值 $1.125\ \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (取 $g=2.0$) 要小, 这是由于强烈的反铁磁作用导致的。2 个配合物在 $170\ \text{K}$ 以下 $\chi_m T$ 达到一个平台, 数值为 $0.43\ \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (配合物 **1**) 和 $0.405\ \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (配合物 **2**), 与单个 Cu^{II} 离子的理论 $\chi_m T$ 值基本相当 ($0.375\ \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 取 $g=2.0$)。说明此时酚氧桥联的

Solid line represents the best fit results ($5 \sim 300\ \text{K}$) using the parameters discussed in the text图3 配合物 **1**、**2** 的 $\chi_m T \sim T$ 图Fig.3 Temperature dependence of $\chi_m T$ for complexes **1** and **2**



Solid line represents the calculated Brillouin curves for $s=1/2$ with $g=2.0$

图 4 配合物 1、2 在 2 K 下的饱和磁化强度曲线

Fig.4 Field dependence of magnetization at 2 K for complexes 1 and 2

表 3 双酚氧桥联铜(II)配合物的磁性比较

Table 3 Comparison of the magnetic property for bis(phenoxo)-bridged Cu(II) complexes

Compound	$2J / \text{cm}^{-1}$	$\angle \text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}} / (^{\circ})$	$\theta_{\text{avg}} / (^{\circ})^a$	$d(\text{Cu}-\text{O}) / \text{nm}$	$\varphi / (^{\circ})^b$	Ref.
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_2][\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}(\text{ClO}_4)$	-801	102.4~107.5	104.7	0.192 5~0.200 1(0.196 3)	0.98,4.4	28
$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{F}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	-784	103.65	103.65	0.198 24,0.198 42(0.198 33)	0	28
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	-689	98.8	98.8	0.191 9,0.188 4(0.190 2)	0	28
2	-598	100.14/100.97	100.55	0.193 02~0.195 33(0.194 33)	19.88	This work
1	-574	101.79/101.36	101.57	0.192 1~0.214 5(0.193 0)	15.77	This work
$[\{\text{Cu}(\text{L}^4)(\text{MeOH})\}_2\text{Cu}](\text{ClO}_4)_2$	-511	101.15,101.08	101.12	0.191 0~0.195 8(0.193 4)	14.85	19
$[\{\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Cl}\}_2\text{Cu}]$	-482	98.7/98.0	98.4	0.190 7~0.197 9(0.194 3)	25.42	20
$[\{\text{Cu}(\text{L}^6)(\text{CH}_3\text{CN})\}_2\text{Cu}]$	-474	99.9/99.2	99.55	0.192 3~0.197 3(0.194 7)	14.82	21
$[\{\text{Cu}(4,4\text{-bipy})_{0.5}(\text{L}^6)\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	-442	98.9/98.7	98.8	0.195 1~0.197 4(0.196 3)	32.9	24
$[\{\text{Cu}(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Cu}](\text{NO}_3)_2$	-414	97.2/98.1	97.65	0.194 8~0.198 8(0.197 2)	33.47	24
$[\{\text{Cu}(\text{L}^7)\text{Cl}\}_2\text{Cu}]$	-370	97.2/97.7	97.45	0.194 2~0.201 9(0.195 2)	23.70	25
$[\{\text{Cu}(\text{L}^7)\text{Cl}\}_2\text{Cu}]$	-345.5	98.3,96.9	97.6	0.190 0~0.200 5(0.195 3)	27.48	26
$[\{\text{Cu}(\text{L}^8)(\text{Br}_3)\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]$	-330	96.6,97.1	96.85	0.194 2~0.198 3(0.196 6)	34.44	24
$[\{\text{Cu}(\text{L}^9)(\text{MeOH})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	-323	96.5,96.1	96.3	0.195 0~0.197 7(0.196 0)	36.47	24
$[\{\text{Cu}(\text{L}^8)\}_2\text{Cu}](\text{ClO}_4)_2$	-314	98.3,98.4	98.35	0.192 7~0.195 6(0.194 1)	9.38	27
$[\{\text{Cu}(\text{L}^5)(\text{MeOH})\}_2\text{Cu}](\text{ClO}_4)_2$	-303	101.4,100.6	101.0	0.191 4~0.196 6(0.193 5)	13.2	20
$[\{\text{Cu}(\text{L}^9)(\text{MeOH})\}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	-295	96.5,96.1	96.3	0.195 4~0.197 4(0.196 2)	36.43	24

^a θ_{avg} is the average value of the $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}$ bond angles. ^b φ is the dihedral angle for the CuO_2 planes. $\text{L}^1=1:1$ condensation of 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,4-butanediamine, $\text{L}^2=1:1$ condensation of 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,3-diaminopropane, $\text{L}^3=1:1$ condensation of 4-methyl-2,6-diacetylphenol and 1,2-diaminoethane, $\text{L}^4=\text{bis}$ (2-hydroxybenzyl)-1,3-diamino-2-propane, $\text{L}^5=1,7\text{-bis}$ (2-hydroxyphenyl)-2,6-diaza-4-hydroxylheptane, $\text{L}^6=\text{N}, \text{N}'\text{-dimethyl-N,N}'\text{-bis}$ (2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)-ethylenediamine, $\text{L}^7=1,5\text{-bis}$ (2-hydroxybenzyl)-1,5-diazacyclooctane, $\text{L}^8=\text{N}, \text{N}'\text{-bis}$ (2-hydroxybenzyl)-1,4-diazacycloheptane.

三核铜已经形成短程磁有序反平行排列。在 20 K 以下 $\chi_{\text{m}}T$ 值的降低或升高应该是源于分子间的弱磁相互作用。

配合物 1、2 的各向同性自旋哈密顿算符为 $(\hat{H}=-2J(\hat{S}_1\cdot\hat{S}_2+\hat{S}_2\cdot\hat{S}_3))$, 对应 Cu^{2+} 的 S 值为 $S_1=S_2=S_3=1/2$ 。由于配合物 1、2 的 Cu^{2+} 为中心对称的线性三核

结构,可以忽略两端 Cu^{2+} 离子之间的磁相互作用。基于该哈密顿算符推导出的磁化率公式为:

$$\chi_{\text{m}} = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \cdot \frac{10\exp[(J/(kT))+\exp[-2J/(kT)]+1]}{2\exp[(J/(kT))+\exp[-2J/(kT)]+1]}$$

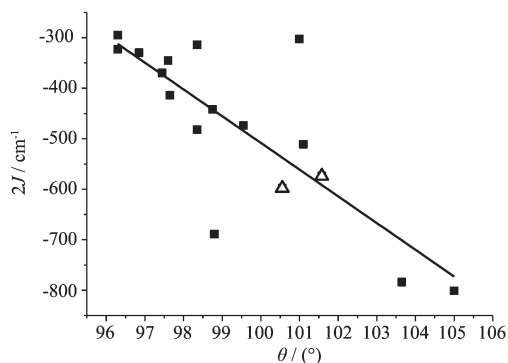
曲线拟合时使用 3 个变量 J 、 g 和 zJ 拟合, zJ 为分子间磁耦合常数。在 5~300 K 温度范围内的数据

能够得到满意的拟合,如图3中实线所示。相应的拟合参数为: $J=-277(9) \text{ cm}^{-1}$, $g=2.15(1)$, $zJ=-1.2(2) \text{ cm}^{-1}$ (配合物1), 和 $J=-299(3) \text{ cm}^{-1}$, $g=2.08(1)$, $zJ=0.25(2) \text{ cm}^{-1}$ (配合物2)。说明相邻 Cu(II)-Cu(II)间存在强反铁磁相互作用, 而分子间存在较弱的反铁磁或铁磁相互作用。

配合物在 2 K 温度下的 $M-H$ 曲线在 0~50 kOe 场强范围内测定,结果如图4所示。配合物1、2的磁化强度随着外场场强增大缓慢增加,50 kOe 时配合物1的磁化强度为 $0.98N\beta$, 配合物2的为 $0.96N\beta$ 。实验值对应于反平行 Cu^{II} 体系残余 1 个 Cu^{II} 的理论值 $N\beta$, 实验点与单核 Cu^{II} 离子布里渊曲线吻合得比较好(图4)。

为了研究该结构下 Cu^{II} 离子之间磁耦合作用与结构之间的关系,将配合物1、2结构、磁性数据与文献报道类似结构配合物进行了对比^[19-21,24-28],这些多核 Cu^{II} 配合物中 Cu^{II} 离子之间均以 2 个酞氧桥连接,具体配合物的结构和磁性数据列于表3中。由于拟合时所用哈密顿算符不同,所有配合物的磁耦合常数统一取 $2J$ 进行比较。可以看出,配合物都呈现反铁磁耦合,即通过桥联双酞氧原子相邻铜离子 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的单电子进行轨道重叠。因此,反铁磁耦合强度主要取决于下面几个因素^[24]: (1) Cu-O-Cu 桥联键角; (2) Cu-O_{phenoxo} 键长; (3) CuO₂Cu 二面角,其中 Cu-O-Cu 键角起主要作用。

表3数据显示, $2J$ 值与 Cu-O 键长和二面角没有好的相关性,而与 Cu-O-Cu 键角密切相关。图5



Empty triangles are the data for complexes 1 and 2; The solid line represents the linear fitting result

图5 双酞氧桥联铜(II)配合物的磁耦合常数 $2J$ 与 Cu-O-Cu 键角的相关性

Fig.5 Relationship between the coupling constant $2J$ and the Cu-O-Cu bond angles for diphenoxo-bridged Cu(II) complexes

为根据表3中数据画出的 $2J$ 与 Cu-O-Cu 平均键角的相关图。从图中可看出,随着 Cu^{II} -O-Cu^{II} 键角的增大,配合物反铁磁效应增强^[14]。根据现有数据进行拟合得到关系式: $2J=4\ 785.5-52.9\theta$, 其中 J 的量纲为 cm^{-1} 。

3 结 论

利用柔性配体 H_2L , 合成了 1 个三核 Cu^{II}_3 及 1 个五核 $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Cu}^{\text{I}}_2$ 配合物,表征了配合物的结构和磁性。结果表明,2 个配合物均存在强烈的反铁磁耦合。与文献报道酞氧桥联铜(II)配合物进行对比分析,发现由双酞氧桥桥联的铜(II)离子之间磁耦合常数与 Cu^{II} -O-Cu^{II} 桥联键角相关: Cu^{II} -O-Cu^{II} 桥联键角越大,传递的反铁磁作用越强,而 CuO_2Cu 二面角和 Cu-O 键长起到次要作用,一定程度上影响磁耦合强度的大小。

参考文献:

- [1] Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH, 1993.
- [2] GAO En-Qing(高恩庆), LIAO Dai-Zheng(廖代正). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1999,20(8):1179-1185
- [3] GAO Song(高松), BAI Ou(白欧), YI Tao(易涛), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), 2000,58(12):1666-1669
- [4] FENG Xiao-Jia(冯小佳), LI Yang-Guang(李阳光), ZHANG Zhi-Ming(张志明), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), 2013,71(12):1575-1588
- [5] LIN Shuang-Yan(林双燕), GUO Yun-Nan(郭云南), XU Gong-Feng(许公峰), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), 2010,27(12):1365-1371
- [6] WANG Qing-Lun(王庆伦), LIAO Dai-Zheng(廖代正). *Prog. Chem.*(化学进展), 2003,15(3):161-169
- [7] WANG Tian-Wei(王天维), LIN Xiao-Ju(林小驹), WEI Ji-Zong(韦吉宗), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2002,18(11):1071-1080
- [8] LIANG Shu-Hui(梁淑惠), CHE Yun-Xia(车云霞), ZHENG Ji-Min(郑吉民). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2005,21(7):1035-1038
- [9] LU Tong-Bu(鲁统部), XIANG Hua(向华), LI Xiao-Yan(李晓燕), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2000,21(2):187-189
- [10] Fu D G, Chen J, Tan X S, et al. *Inorg. Chem.*, 1997,36:220-225
- [11] Kou H Z, Gao S, Zhang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123:11809-11810

- [12]CHENG Peng(程鹏), LIAO Dai-Zheng(廖代正), YAN Shi-Ping(闫世平), et al. *Chemistry* (化学通报), **1995**,**58**(8):51-52
- [13]Bai Y L, Tangoulis V, Huang R B, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**:23772383
- [14]WANG Qing-Lun(王庆伦), LIAO Dai-Zheng(廖代正). *Chem. Res.* (化学研究), **2003**,**14**(2):74-80
- [15]Tshuva E T, Gendeziuk N, Kol M. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**: 6405-6407
- [16]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Automatic Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, German, **1997**.
- [17]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, German, **1997**.
- [18]Xie Q W, Chen X, Hu K Q, et al. *Polyhedron*, **2012**,**38**:213-217
- [19]Song Y F, Gamez P, Roubeau O, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:2924-2928
- [20]Song Y F, Gamez P, Roubeau O, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**,**358**:109-115
- [21]Song Y F, Albada G A, Quesada M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**,**8**:975-978
- [22]Cui Y, Chen J, Chen G, et al. *Acta Cryst.*, **2001**,**C57**:349-351
- [23]Siemeling U, Vorfeld U, Neumann B, et al. *Chem. Commun.*, **1997**:1723-1724
- [24]Botana L, Ruiz J, Seco J M, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**: 12462-12471
- [25]Song Y F, van Albada G A, Tang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:4944-4950
- [26]Bu X H, Du M, Shang Z L, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**: 4190-4199
- [27]Du M, Zhao X J, Guo J H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**,294-304
- [28]Thomspson L K, Mandal S K, Tandon S S, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**:3117-3125