

基于水杨醛类席夫碱构筑的 Fe(Ⅲ)、Co(Ⅲ)、混价 Mn(Ⅱ)/Mn(Ⅲ) 配合物的合成、晶体结构及磁性

高喜凤¹ 刘敬松² 杨培培³ 刘艳明^{*1} 张喜琦¹ 祝建华^{*1}

(¹ 山东省食品药品检验研究院, 济南 250101)

(² 齐鲁制药有限公司, 济南 250101)

(³ 淮北师范大学化工系, 淮北 235000)

摘要: 以3-甲氧基水杨醛与乙醇胺缩合得到席夫碱化合物 hmmpH₂(hmmpH₂=2-[(2-羟乙基亚氨基)甲基]-6-甲氧基苯酚), 以hmmpH₂为配体合成了配合物[Fe₂(hmmp)₂(hmmpH₂)₂]·1.5CH₃CN·0.5H₂O (**1**)和[Co₂Na(hmmp)₂(N₃)₂(CH₃O)(CH₃OH)₂] (**2**)。以3,5-二溴水杨醛与乙醇胺缩合得到化合物 hmdbrpH₂(hmdbrpH₂=2-[(2-羟乙基亚氨基)甲基]-4,6-二溴苯酚), 以hmdbrpH₂为配体合成了一个混价三核配合物[Mn(Ⅱ)Mn(Ⅲ)₂(hmdbrp)₂(O₂CPh)₄(CH₃OH)₂]·2CH₃CN·2CH₃OH (**3**) (HO₂CPh为苯甲酸)。对配合物分别进行了元素分析、X射线单晶衍射分析, 还对**1**和**3**进行了磁性研究。单晶结构分析表明配合物**1**中2个六配位的Fe(Ⅲ)离子通过2个醇羟基氧原子相连形成二聚体结构, 配合物**2**中Co(Ⅲ)也为六配位, 通过2个甲醇中氧原子相连形成双核结构, 配合物**3**为一混价三核锰结构, 3个Mn离子呈线性排列。磁性测试表明配合物**1**中Fe(Ⅲ)离子之间存在反铁磁相互作用, 配合物**3**的三核锰单元内Mn(Ⅱ)、Mn(Ⅲ)离子之间存在反铁磁相互作用。

关键词: 席夫碱; 混价; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.81¹; O614.81²; O614.71¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0630-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.074

Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Fe(Ⅲ), Co(Ⅲ) and Mixed Valence Mn(Ⅱ)/Mn(Ⅲ) Complexes Based on a Schiff Base Ligand Derived From Salicylaldehyde

GAO Xi-Feng¹ LIU Jing-Song² YANG Pei-Pei³ LIU Yan-Ming^{*1} ZHANG Xi-Qi¹ ZHU Jian-Hua^{*1}

(¹Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, China)

(²Qilu Pharmaceutical Co., LTD, Jinan 250101, China)

(³Department of Chemical Engineering, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000, China)

Abstract: The Schiff base hmmpH₂ (hmmpH₂=2-[(2-hydroxyethylimino)methyl]-6-methoxyphenol) was synthesized by *o*-vanillin and ethanolamine. Complexes [Fe₂(hmmp)₂(hmmpH₂)₂]·1.5CH₃CN·0.5H₂O (**1**) and [Co₂Na((hmmp)₂(N₃)₂(CH₃O)(CH₃OH)₂)] (**2**) were synthesized by using hmmpH₂ ligand. The Schiff base hmdbrpH₂ (hmdbrpH₂=2-[(2-hydroxyethylimino)methyl]-4,6-dibromophenol) was synthesized by 3,5-dibromosalicylaldehyde and ethanolamine. Complex [Mn(Ⅱ)Mn(Ⅲ)₂(hmdbrp)₂(O₂CPh)₄(CH₃OH)₂]·2CH₃CN·2CH₃OH (**3**) was synthesized by using hmdbrpH₂ ligand. These complexes were fully characterized by elemental analysis and X-ray single crystal diffraction, and complexes **1** and **3** were also studied by magnetic investigation. The structural analysis indicates that in complex **1** two six-coordinated Fe(Ⅲ) ions are bridged by two alcoholic hydroxyl atoms to form a dimer structure. In complex **2**, Co(Ⅲ) is six-coordinated with an octahedral coordination environment and the two Co(Ⅲ) ions are

收稿日期: 2016-12-12。收修改稿日期: 2017-02-27。

安徽省高校省级自然科学基金重点项目(No.KJ2015A066)资助。

*通信联系人。E-mail: msymliu@163.com; zhujianhua9@sina.com

bridged by two O atoms from CH₃OH constructing a binuclear complex. The complex **3** is a mixed valence trinuclear structure, with three Mn ions in linear array. Magnetic study indicates that the antiferromagnetic interaction exist between Fe(III) ions in complex **1**, and in complex **3** antiferromagnetic interactions exist between the Mn(II) and Mn(III) ions in the trinuclear manganese unit. CCDC: 1534804, **1**; 1534805, **2**; 1534806, **3**.

Keywords: Schiff base; mixed valence; crystal structure; magnetic property

近年来,在生命科学及材料科学的推动下,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前沿研究领域之一^[1-7]。而当今配合物分子磁学研究的重点主要为多自旋载体的多核配合物及配位聚合物。人们对桥联多核配合物,特别是该类配合物中金属离子之间由于电子传递而引起的磁相互作用的研究日趋重视,其主要原因在于这些体系中金属离子之间通过电子传递产生相互作用(磁耦合作用)以及它们与桥基、端基配体的相互协调和影响使它们呈现出许多不同于单核配合物的物理性质、化学性质和生理活性^[8]。含 N、O 的多齿席夫碱类配体是较多用于设计合成分子簇合物的配体之一^[9-20],主要由于其既能够与金属离子螯合,也能桥连金属离子,具有丰富的配位多样性。而本论文选取过渡金属离子 Fe(II)、Co(II)、Mn(II),以水杨醛类席夫碱为配体,成功设计、合成了 Fe(III) 和 Co(III) 的双核配合物 [Fe₂(hmmpH)₂][·]1.5CH₃CN[·]0.5H₂O (**1**) 和 [Co₂Na(hmmp)₂(N₃)₂(CH₃O)(CH₃OH)₂] (**2**) (hmmpH₂=2-[2-羟乙基亚氨基]甲基]-6-甲氧基苯酚) 和一个混价三核锰配合物 [Mn(II)Mn(III)₂(hmdbrp)₂(O₂CPh)₄(CH₃OH)₂][·]2CH₃CN[·]2CH₃OH (**3**)(hmdbrpH₂=2-[2-羟乙基亚氨基]甲基]-4,6-二溴苯酚, HO₂CPh=苯甲酸), 解析了配合物的单晶结构,进行了元素分析及磁学性质研究。这对发现新的磁性材料具有理论和实践意义。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

所用试剂均为分析纯。元素 C、H、N 的含量分析使用 Perkin-Elemer 240 型元素分析仪;晶体结构使用 Rigaku mercury CCD 面探衍射仪测定;变温磁化率使用 SQUID MPMS XL-7 Magnetometer 测定,测量温度为 2~300 K,测量磁场为 2 000 Oe。

1.2 配合物的合成

配体 hmmpH₂ 和 hmdbrpH₂ 的合成方式参考文献^[21-22]方法。

配合物 1 的合成: 在搅拌条件下,向 20 mL 含有 Fe(ClO₄)₂·6H₂O(0.025 6 g, 0.1 mmol) 的 CH₃CN 溶液中加入含有 hmmpH₂(0.019 6 g, 0.1 mmol) 的 10 mL CH₃OH 溶液,滴加 2 滴 Et₃N 后,室温搅拌反应 3 h,得到黑红色溶液。室温下缓慢蒸发,一周后得到适合单晶衍射分析的黑红色块状晶体。收集晶体,所得收率约为 41%。元素分析按 C₄₃H_{51.5}Fe₂N_{5.5}O_{12.5} 计算值(%):C 53.91; H 5.42; N 8.05; 实验值(%):C 53.82; H 5.38; N 8.17。

配合物 2 的合成: 搅拌条件下,向 20 mL 含有 Co(ClO₄)₂·6H₂O(0.036 6 g, 0.1 mmol) 的 CH₃OH 溶液中加入含有 hmmpH₂ (0.019 6, 0.1 mmol) 的 10 mL CH₃OH 溶液,滴加 2 滴 Et₃N 后,室温搅拌反应 0.5 h,再加入固体 NaN₃(0.039 6 g, 0.6 mmol) 继续搅拌反应 4 h,得红棕色溶液。在室温下缓慢蒸发,一周后析出红棕色块状晶体。收集晶体,所得收率约为 38%。元素分析按 C₂₃H₃₃Co₂N₈NaO₉ 计算值 (%):C 39.07; H 4.71; N 15.86; 实验值(%):C 39.11; H 4.61; N 15.88。

配合物 3 的合成: 称取 Mn(ClO₄)₂·6H₂O(0.109 7 g, 0.3 mmol) 与 PhCOOH(0.073 3 g, 0.6 mmol) 溶于 10 mL CH₃CN 溶液,室温搅拌 4 h,加入含有 hmdbrpH₂ (0.042 0 g, 0.15 mmol) 的 10 mL CH₃OH 溶液,继续搅拌 2 h,过滤除去不溶物得棕黑色溶液,滤液在低温下静置,2 d 后得到适合 X 射线衍射分析的红棕色晶体。将晶体收集,用冷甲醇洗涤 3 次,室温下空气干燥。产率约为 33%。元素分析按 C₅₄H₅₆Br₄Mn₃N₄O₁₆ 计算值 (%):C 43.16; H 3.73; N 3.73。实验值(%):C 43.61; H 3.69; N 3.56。

1.3 晶体结构的测定

选取合适大小的配合物 **1**、**2** 和 **3** 的晶体分别在 113(2)、293(2)、113(2) K 下,在 Rigaku mercury CCD 面探衍射仪上收集衍射数据,经石墨单色器单色化的 Mo K α 辐射作为入射光源 ($\lambda=0.071\text{ }073\text{ nm}$),以 ω -2 θ 扫描方式收集衍射点。衍射数据经 Lp 因子和经验吸收校正后,由直接法初步解出各原子

位置坐标, 继而经差值 Fourier 合成及最小二乘法修正和各向异性温度因子修正, 全部计算应用 SHELXTL-97 程序包完成^[23]。配合物 1 中水上的氢原子通过傅立叶图找到, 其它氢原子采用理论加氢。配合物 1 中的 O12 和 C40 原子以及配合物 2 中的 C8 和 C9 原子由于摆动存在严重无序现象, 在精

修时使用了一些限制命令。根据配合物 1 中 N6、C43、C44 三个原子的热振动参数, 在精修时将其占有率为 0.5。配合物 1、2 和 3 的主要晶体学数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2、3 和 4。

CCDC: 1534804, 1; 1534805, 2; 1534806, 3。

表 1 配合物 1、2 和 3 的主要晶体学数据

Table 1 Crystal data and structural refinements for the complexes 1, 2 and 3

Complex	1	2	3
Empirical formula	C ₄₃ H _{51.5} Fe ₂ N _{5.5} O _{12.5}	C ₂₂ H ₃₃ Co ₂ N ₈ NaO ₉	C ₅₄ H ₅₆ Br ₄ Mn ₃ N ₄ O ₁₆
Formula weight	957.1	706.42	1 501.49
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P <bar{1}< bar=""></bar{1}<>	Cmc2 ₁	P <bar{1}< bar=""></bar{1}<>
a / nm	1.024 2(2)	1.601 1(3)	0.779 62(16)
b / nm	1.380 8(3)	1.745 5(3)	1.182 0(2)
c / nm	1.663 6(3)	1.104 1(2)	1.702 6(3)
α / (°)	87.38(3)	90	78.18(3)
β / (°)	84.49(3)	90	88.46(3)
γ / (°)	74.23(3)	90	75.67(3)
Volume / nm ³	2.253 32(200)	3.085 7(10)	1.487 4(5)
Z	2	4	1
D _c / (g·cm ⁻³)	1.411	1.521	1.676
μ / mm ⁻¹	0.712	1.15	3.383
F(000)	1 000	1 456	751
Crystal size / mm	0.18×0.14×0.10	0.14×0.12×0.10	0.18×0.16×0.10
θ range / (°)	2.46~25.02	3.45~25.02	1.82~25.02
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -14 ≤ l ≤ 19	-19 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -11 ≤ l ≤ 13	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 20
Reflections collected, unique	15 295, 7 889	12 029, 2 697	10 200, 5 206
Completeness to θ=25.02° / %	99.20	99.70	99.20
Max. and min. transmission	0.932 2 and 0.882 5	0.893 7 and 0.855 6	0.728 5 and 0.581 1
Data, restraints, parameters	7 889, 55, 605	2 697, 40, 228	5 206, 6, 371
GOF on F ²	1.046	1.01	0.883
R ₁ , wR ₂ (I>2σ(I))	0.044 9, 0.137 1	0.027 8, 0.070 5	0.030 8, 0.066 3
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.053 3, 0.144 2	0.031 5, 0.074 5	0.045 0, 0.068 1
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	1 275 and -415	270 and -175	649 and -552

表 2 配合物 1 的主要键长键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex 1

Fe(1)-O(5)	0.194 3(2)	Fe(1)-O(2)	0.194 8(2)	Fe(2)-N(4)	0.215 1(3)
Fe(1)-O(6)	0.201 0(2)	Fe(1)-O(3)	0.201 3(2)	Fe(2)-N(3)	0.215 3(3)
Fe(1)-N(2)	0.215 3(3)	Fe(1)-N(1)	0.215 3(3)	Fe(2)-O(6)	0.200 8(2)
Fe(2)-O(8)	0.193 6(2)	Fe(2)-O(11)	0.194 1(2)	Fe(2)-O(3)	0.203 5(2)
O(5)-Fe(1)-O(2)	102.53(10)	O(5)-Fe(1)-O(6)	156.07(9)	O(3)-Fe(2)-N(3)	90.08(10)

续表 2

O(2)-Fe(1)-O(6)	93.72(10)	O(5)-Fe(1)-O(3)	97.53(10)	N(4)-Fe(2)-N(3)	172.12(10)
O(2)-Fe(1)-O(3)	152.13(9)	O(6)-Fe(1)-O(3)	74.23(9)	O(11)-Fe(2)-N(3)	90.45(10)
O(5)-Fe(1)-N(2)	84.64(10)	O(2)-Fe(1)-N(2)	94.11(10)	O(6)-Fe(2)-N(3)	95.33(9)
O(6)-Fe(1)-N(2)	76.69(10)	O(3)-Fe(1)-N(2)	106.94(9)	O(3)-Fe(2)-N(4)	97.58(10)
O(5)-Fe(1)-N(1)	87.95(10)	O(2)-Fe(1)-N(1)	84.67(10)	O(8)-Fe(2)-N(3)	86.44(10)
O(6)-Fe(1)-N(1)	111.21(10)	O(3)-Fe(1)-N(1)	76.86(9)	O(6)-Fe(2)-N(4)	88.62(10)
N(2)-Fe(1)-N(1)	172.06(10)	O(8)-Fe(2)-O(11)	101.16(10)	O(11)-Fe(2)-N(4)	87.56(10)
O(8)-Fe(2)-O(6)	94.3(1)	O(11)-Fe(2)-O(6)	163.80(9)	O(6)-Fe(2)-O(3)	73.80(9)
O(8)-Fe(2)-O(3)	167.25(9)	O(11)-Fe(2)-O(3)	91.11(9)	O(8)-Fe(2)-N(4)	86.47(10)
C(7)-O(2)-Fe(1)	134.4(2)	C(10)-O(3)-Fe(1)	113.18(18)	C(10)-O(3)-Fe(2)	128.23(18)
Fe(1)-O(3)-Fe(2)	105.16(10)	C(17)-O(5)-Fe(1)	135.3(2)	C(20)-O(6)-Fe(2)	129.5(2)
C(20)-O(6)-Fe(1)	114.36(19)	Fe(2)-O(6)-Fe(1)	106.25(10)	C(27)-O(8)-Fe(2)	134.8(2)
C(37)-O(11)-Fe(2)	132.2(2)	C(8)-N(1)-Fe(1)	127.6(2)	C(9)-N(1)-Fe(1)	113.81(19)
C(18)-N(2)-Fe(1)	127.7(2)	C(19)-N(2)-Fe(1)	114.1(2)	C(28)-N(3)-Fe(2)	124.7(2)
C(29)-N(3)-Fe(2)	119.7(2)	C(38)-N(4)-Fe(2)	123.5(2)	C(39)-N(4)-Fe(2)	120.2(2)

表 3 配合物 2 的主要键长键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complex 2

Co(1)-N(1)	0.187 2(3)	Co(1)-O(2)	0.188 3(2)	Co(1)-N(2)	0.194 6(3)
Co(1)-O(3)	0.192 2(2)	Co(1)-O(4)	0.191 9(16)	Co(1)-O(5)	0.193 8(17)
Na(1)-O(1)	0.252 1(3)	Na(1)-O(2)	0.227 6(2)	Na(1)-O(5)	0.251 3(3)
Na(1)-O(6)	0.232 7(6)				
O(2)-Co(1)-O(4)	92.37(11)	N(1)-Co(1)-O(3)	86.01(11)	O(2)-Co(1)-O(3)	178.30(9)
O(4)-Co(1)-O(3)	86.05(10)	N(1)-Co(1)-O(5)	174.62(11)	O(2)-Co(1)-O(5)	87.66(10)
O(4)-Co(1)-O(5)	80.56(8)	O(3)-Co(1)-O(5)	91.44(10)	N(1)-Co(1)-N(2)	91.78(12)
O(2)-Co(1)-N(2)	90.42(12)	O(4)-Co(1)-N(2)	172.87(11)	O(3)-Co(1)-N(2)	91.07(11)
O(5)-Co(1)-N(2)	93.01(11)				

表 4 配合物 3 的主要键长键角

Table 4 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complex 3

Mn(1)-O(1)	0.188 9(2)	Mn(2)-O(2)	0.216 5(2)	Mn(1)-O(2)	0.189 3(2)
Mn(2)-O(4)	0.217 4(2)	Mn(1)-O(3)	0.194 2(2)	Mn(2)-O(6)	0.218 3(2)
Mn(1)-N(1)	0.199 2(2)	Mn(1)-O(7)	0.220 8(2)	Mn(1)-O(5)	0.218 9(2)
O(1)-Mn(1)-O(2)	172.83(9)	O(1)-Mn(1)-O(3)	88.74(10)	O(2)-Mn(1)-O(3)	97.63(10)
O(1)-Mn(1)-N(1)	89.72(11)	O(2)-Mn(1)-N(1)	83.84(11)	O(3)-Mn(1)-N(1)	177.98(11)
O(1)-Mn(1)-O(5)	91.97(10)	O(2)-Mn(1)-O(5)	91.25(10)	O(3)-Mn(1)-O(5)	90.90(9)
N(1)-Mn(1)-O(5)	90.45(10)	O(1)-Mn(1)-O(7)	89.91(10)	O(2)-Mn(1)-O(7)	87.01(10)
O(3)-Mn(1)-O(7)	87.99(9)	N(1)-Mn(1)-O(7)	90.70(10)	O(5)-Mn(1)-O(7)	177.80(9)

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 1 的晶体结构

单晶衍射分析表明, 配合物 1 属于三斜晶

系, $P\bar{1}$ 空间群, 包含 1 个中性的双核 $[Fe_2(hmmp)_2(hmmpH)_2]$ 单元、1.5 个乙腈分子和 0.5 个水分子, 其分子结构如图 1 所示, 其中配体 hmmpH 上的乙醇胺氧原子 O12 存在晶体学无序。由于在碱性条件下 Fe^{II} 被氧化成 Fe^{III} , 六配位的 Fe^{III} 离子采取的是

轴向拉长的畸变八面体构型。在配合物 **1** 中配体 hmmpH₂ 有 2 种存在形式 hmmp²⁻ 和 hmmpH⁻ 及 2 种配位方式: 来自 2 个 hmmp²⁻ 中的 O(O3、O6) 参与配位, 桥联 2 个 Fe 原子; 而 hmmpH⁻ 中的醇羟基上的 O(O9、O12) 不参与配位。Fe1 的 4 个配位点被 2 个配体 hmmp²⁻ 上的 N1、N2、O2、O5 所占据。Fe2 的 4 个配位点被 2 个配体 hmmpH⁻ 上的 N3、N4、O8、O11 所占据, Fe1-O3、Fe1-O6、Fe2-O3、Fe2-O6 的键长分别为 0.201 3(2)、0.201 0(2)、0.203 5(2) 和 0.200 8(2) nm。配位角 Fe1-O3-Fe2 为 105.16(10), Fe1-O6-Fe2 的键角为 106.25(10)[°], 近似等于 Fe1-O3-Fe2 的键角。Fe1 与 Fe2 的距离为 0.321 44 nm。如图 2 所示, 双核铁单元通过分子间 O12-H12…O9、C39-H39A…O9 氢键作用连接形成一维链结构, 然后该一维链状结构又通过 C1-H1A…O1、C15-H15…O1 氢键

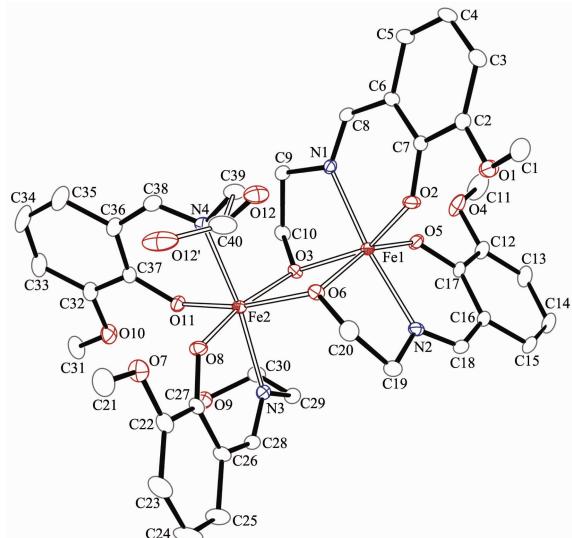


图 1 配合物 **1** 的晶体结构(30%概率水平)

Fig.1 Crystal structure of complex **1** with thermal ellipsoids at 30% probability level

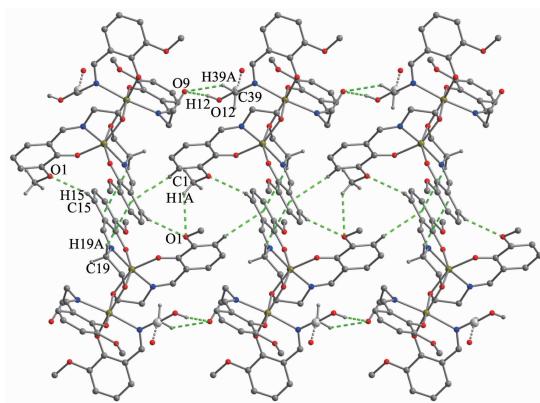


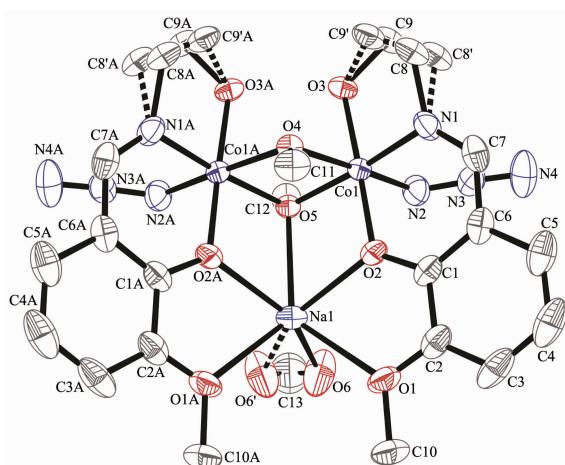
图 2 配合物 **1** 的氢键作用

Fig.2 Hydrogen bonding interactions in complex **1**

作用连接成二维网状结构。

2.1.2 配合物 **2** 的晶体结构

配合物 **2** 属于正交晶系, *Cmc2*₁ 空间群, 由 2 个主配体 hmmp²⁻、2 个端基配体 N₃⁻、2 个 CH₃OH 构成双核结构, 其结构如图 3 所示, 其中配体 hmmp²⁻ 上的乙醇胺 C 原子(C8、C9、C8A、C9A)以及甲氧基上的 O(O6) 存在晶体学无序。Co(III) 为六配位, 处于八面体配位环境中, Co1 的 6 个配位点有 3 个来自配体 hmmp²⁻ 中的 O2、O3、N1, 1 个来自端基配体 N₃⁻ 上的 N2, 另外 2 个配位点被 CH₃OH 上的 O(O4、O5) 所占据, O4 和 O5 桥联 2 个 Co 原子, 形成双核结构。Co(1)-O(2)、Co(1)-O(3)、Co(1)-N(1)、Co(1)-N(2) 的键长分别为 0.188 3(2)、0.192 2(2)、0.187 2(3) 和 0.194 6(3) nm。Co(1)-O(4) 和 Co(1)-O(5) 的键长分别为 0.191 9(16) 和 0.193 8(17) nm。O(4)-Co(1)-O(5) 的键角为 80.56(8)[°]。如图 4 所示, 双核钴单元通过分子间 O6-H6…N4



All hydrogen atoms of ligands and all solvent molecules have been omitted for clarity; Symmetry codes: A: -x+2, y, z

图 3 配合物 **2** 的晶体结构(30%概率水平)

Fig.3 Crystal structure of complex **2** with thermal ellipsoids at 30% probability level

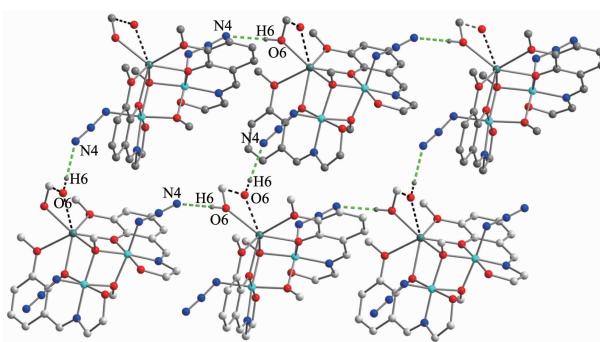


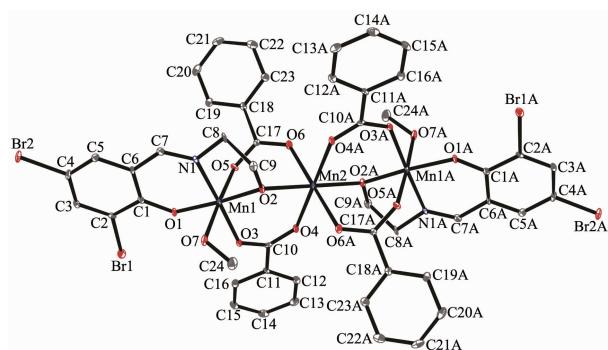
图 4 配合物 **2** 的氢键作用

Fig.4 Hydrogen bonding interactions in complex **2**

氢键作用连接形成一维链结构,进而该一维链状结构又通过 O6···H6···N4 氢键作用连接形成二维网状结构。

2.1.3 配合物 3 的晶体结构

配合物 3 属于三方晶系, $P\bar{1}$ 空间群。晶体结构解析表明,配合物 3 的分子包含 1 个中性的三核锰 $[\text{Mn}(\text{II})\text{Mn}(\text{III})_2(\text{hmdbrp})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ 单元、2 个 CH_3OH 分子和 2 个 CH_3CN 分子。三核锰单元的结构如图 5 所示,3 个锰离子呈线形排列,根据电荷平衡和 BVS 计算结果,表明中间 1 个锰原子 Mn2 是 +2 价的,Mn1 是 +3 价的,Mn1···Mn2 之间的距离是 0.352 0 nm,Mn1-Mn2-Mn3 夹角是 180° 。3 个锰原子都是六配位,Mn(III)(Mn1)赤道平面的配位点由 hmdbrp²⁻中的 3 个原子和 1 个羧基氧原子占据,轴向上的配位点则由 1 个羧酸氧原子和 1 个甲醇氧原子占据,Jahn-Teller 轴为 O5-Mn1-O7,轴向上的 Mn-O 键长为 (0.218 8(2)~0.220 8(2) nm) 明显长于赤道平面的 Mn-O 键长,Mn-N 键长为 (0.188 9(2)~



All hydrogen atoms of ligands and all solvent molecules have been omitted for clarity, Symmetry codes: A: $-x+2$, $-y+2$, $-z$

图 5 配合物 3 的晶体结构(30%概率水平)

Fig.5 Crystal structure of complex 3 with thermal ellipsoids at 30% probability level

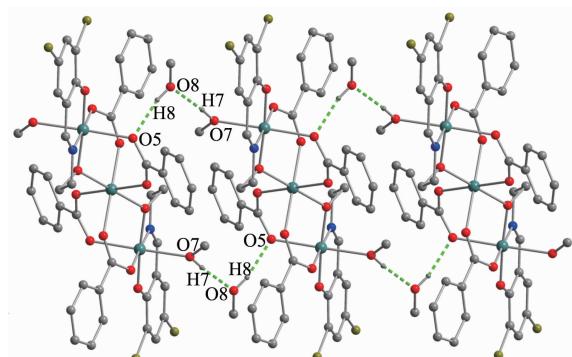


图 6 配合物 3 的氢键作用

Fig.6 Hydrogen bonding interactions in complex 3

0.199 3(2) nm),因此 Mn1 处于轴向拉长的八面体构型中。Mn2 的 6 个配位点分别是 2 个 hmdbrp²⁻中的氧原子(O2、O2A)和 4 个羧酸氧原子(O6、O6A、O4、O4A)。如图 6 所示,三核锰单元通过分子间 O8-H8···O5 氢键和 O7-H7···O8 氢键连接形成二维网状结构。

2.2 磁学性质

在 2~300 K 范围内,2 000 Oe 外加磁场条件下测定了配合物 1 的变温磁化率,图 7 为其 $\chi_M T$ -T 曲线,其中的实线为拟合曲线。如图所示, $\chi_M T$ 在 300 K 时为 $7.26 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低于体系的仅自旋值 $8.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($S=5/2, g=2$)。在 300~2 K 范围内, $\chi_M T$ 一直下降,在 2 K 时达到最小值 $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明 Fe(III) 离子之间存在反铁磁相互作用。根据晶体结构,对配合物 1 的磁性分析采用 Hamiltonian 算符 $\hat{H} = -2J\hat{S}_a\hat{S}_b(S_1=S_2=5/2)$,其磁化率表达式为:

$$\begin{aligned}\chi_M &= 2[Ng^2\beta^2/(kT)](A/B) \\ A &= 55+30\exp[-10J/(kT)]+14\exp[-18J/(kT)]+ \\ &\quad 5\exp[-24J/(kT)]+\exp[-28J/(kT)] \\ B &= 11+9\exp[-10J/(kT)]+7\exp[-18J/(kT)]+ \\ &\quad 5\exp[-24J/(kT)]+3\exp[-28J/(kT)]+ \\ &\quad \exp[-30J/(kT)] \\ \chi_M' &= \chi_M/[1-2zj'\chi_M/(Ng^2\beta^2)]\end{aligned}$$

最佳拟合参数为: $J=-7.88 \text{ cm}^{-1}, g=2.02, R=2.56 \times 10^{-3}, zj'=-0.27 \text{ cm}^{-1}$ 。 $J<0$,进一步表明 Fe(III) 离子之间存在着反铁磁相互作用。

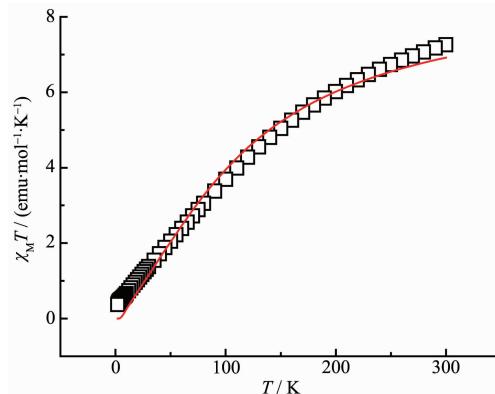
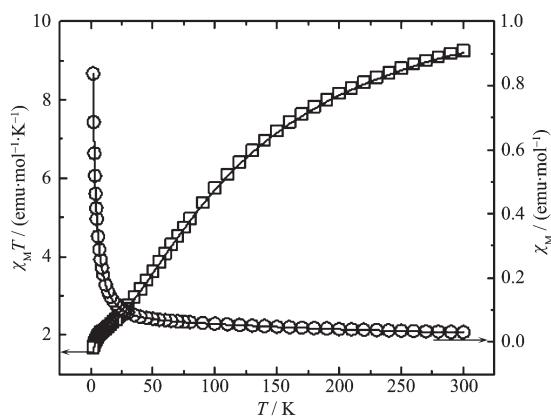


图 7 配合物 1 的 $\chi_M T$ -T 曲线图

Fig.7 Plot of χ_M vs T for complex 1

2.2.2 配合物 3 的磁学性质

在 2~300 K 范围内,2 000 Oe 外加磁场条件下测定了配合物 3 的变温磁化率,图 8 为 $\chi_M T$ -T 曲线。室温时, $\chi_M T$ 值为 $9.26 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低于无相互作用的 1 个 Mn(II) 离子和 2 个 Mn(III) 离子仅自旋所对

图8 配合物3的 $\chi_M T$ -T和 χ_M -T曲线图Fig.8 Plots of $\chi_M T$ vs T and χ_M vs T for complex 3

应的 $\chi_M T$ 值 $10.38\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}(g=2)$,随着温度的降低 $\chi_M T$ 值逐渐减小,2 K时的最小值为 $1.68\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明配合物3中存在着反铁磁性相互作用。

使用线形三核混价锰公式对配合物3的磁化率数据进行拟合,如图8所示,我们得到2~300 K实验数据与理论曲线的最佳吻合,拟合得到参数为 $J=-6.58\text{ cm}^{-1}, g=2.03, R=3.69\times 10^{-4}$,接近于文献报道的三核线形 $\text{Mn(III)}_2\text{Mn(II)}$ 配合物 $[\text{Mn}_3(\text{Hsaladhp})_2(\text{OAc})_2(5\text{-Cl-sal})_2(\text{thf})_2]$ 的拟合结果($J=5.6\text{ cm}^{-1}, g=1.95$)^[24]。负的J值表明三核锰单元内的Mn(II)、Mn(III)离子之间存在反铁磁性相互作用。

3 结 论

以合成的席夫碱类化合物2-[2-羟乙基亚氨基]甲基]-6-甲氧基苯酚(hmmpH₂)和2-[2-羟乙基亚氨基]甲基]-4,6-二溴苯酚(hmdbrpH₂)为配体合成了3个新颖的Fe(III)、Co(III)和混价Mn配合物,并解析了晶体结构。晶体结构分析表明配合物1和2为双核结构,配合物3为混价三核结构。对配合物1和3的磁性研究表明,2个配合物中心离子之间均存在反铁磁相互作用,对发现新的磁性材料具有一定的理论和实践意义。hmmpH₂和hmdbrpH₂配体均具有丰富的配位点,以其为配体的更多新颖配合物正在研究当中。

参考文献:

- [1] Williams A F, Floriani C, Merbach A E. *Perspectives in Coordination Chemistry*. Weinheim: VCH Publisher, 1992.
- [2] Bruce D W, O'Hare D. *Inorganic Materials*. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [3] Ciardelli F, Tsuchida E, Wohrle D. *Macromolecule-Metal Complexes*. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [4] Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH Publisher, 1993.
- [5] Chen C T, Suslick K S. *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**:293-322
- [6] Day P. *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**:827-839
- [7] YOU Xiao-Zeng(游效曾), MENG Qing-Jin(孟庆金), HAN Wan-Shu(韩万书). *Progress in Coordination Chemistry(配位化学进展)*. Beijing: Higher Education Press, 2000.
- [8] Lippard S J, Bers J M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*. California: University Science Books, 1994.
- [9] Hewitt I J, Tang J K, Madhu N T, et al. *Chem. Commun.*, 2006:2650-2652
- [10] Wu G, Hewitt I J, Mameri S, et al. *Inorg. Chem.*, 2007, **46**: 7229-7231
- [11] Boskovic C, Güdel H U, Labat G, et al. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**:3181-3189
- [12] Boskovic C, Russanov E, Stoeckli-Evans H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**:881-886
- [13] Rasler R, Boskovic C, Chaboussant G, et al. *ChemPhysChem*, 2003, **4**:910-926
- [14] Beghida C, Rogez G, Kortus J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**:3140-3141
- [15] Lin J, Tu C, Lin H. *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**:262-265
- [16] Boskovic C, Sieber A, Chaboussant G, et al. *Inorg. Chem.*, 2004, **43**:5053-5068
- [17] Koizumi S, Nihei M, Shiga T, et al. *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**: 8445-8453
- [18] Yang E C, Wernsdorfer W, Edward R S, et al. *Polyhedron*, 2003, **22**:1727-1733
- [19] Oshio H, Hoshino N, Ito T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 12602-12603
- [20] Oshio H, Hoshino N, Ito T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 8805-8812
- [21] Hazra S, Koner R, Lemoine P, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009:3458
- [22] Pooransingh N, Pomerantseva E, Ebel M, et al. *Inorg. Chem.*, 2003, **42**:1256
- [23] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [24] Li X, Kessissoglou D P, Kirk M L, et al. *Inorg. Chem.*, 1988, **27**:1-3