

氰根桥联手性双核、三核 Fe(III)-Cu(II) 配合物的合成、结构及磁性研究

曹桐 郝晓云 兰文龙 周振 杨璐 张道鹏

(山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255049)

摘要 采用 $mer\text{-}[PPh_3][Fe(mpcq)(CN)_3]$ ($mpcq=8\text{-}(\text{pyridine-3-methyl-6-carboxamido})\text{quinoline anion}$) 与 $[Cu(R,R\text{-}Chxn)](ClO_4)_2$ ($R,R\text{-}Chxn=R,R\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexane}$) 通过挥发或者 H-型双管扩散的方法获得两种手性氰根桥联异金属 Fe-Cu 配合物 $\{[Cu(R,R\text{-}Chxn)[Fe(mpcq)(CN)_3]][Fe(mpcq)(CN)_3]\}$ (1) 和 $\{Cu(R,R\text{-}Chxn)[Fe(mpcq)(CN)_3]\}_2 \cdot 2CH_3OH \cdot CH_3CH_2OH \cdot 3H_2O$ (2), 利用元素分析、红外光谱、PXRD、X 射线单晶衍射等方法对其结构进行了表征. 单晶结构分析表明, 在配合物(1)中, 氰根前驱体作为单齿配体利用赤道平面位置的氰根与铜离子发生配位, 从而形成氰根桥联阳离子型 Fe-Cu 双核结构. 在配合物(2)中, 两个氰根前驱体分别作为单齿配体, 利用其轴向氰根与铜配合物单元发生配位, 从而形成氰根桥联中性三明治型 Fe_2Cu 三核结构. 配合物(1),(2)的变温磁化率和变场磁化强度研究表明, 通过氰根桥联的低自旋三价铁离子和二价铜离子之间呈现反铁磁或者铁磁耦合效应. 本文研究结果表明, 对相同反应底物可以通过采用不同的结晶方法对目标产物结构进行调控, 同时也进一步证明了面式吡啶基喹啉酰胺三氰基金属前驱体可以用来组装不同结构的异金属磁性配合物.

关键词 氰根桥联; 手性; 晶体结构; 磁性

中图分类号 O641.4

文献标识码 A

0 引言

在过去的二三十年中, 因为分子基磁性材料丰富的拓扑结构和有趣的磁学性质, 分子磁学领域的科研工作者对分子磁性材料的结构调控和磁性应用展开了深入的研究^[1-9]. 由于具备众多新颖的磁学性质, 比如自旋交叉(SCO)^[10-12]、单分子磁体(SMMs)^[13,14]、单链磁体(SCMs)^[15,16]、光磁材料^[17,18]、手性磁材料^[19,21]等, 分子基磁性材料在诸如信息存储、量子计算、分子开关等方面具有非常重要的潜在应用价值. 这其中, 作为分子基磁性材料的重要分支, 氰根桥联高维配位聚合物(普鲁士蓝类似物)由于其优异的磁学性质一直是该领域的热门研究方向.

氰根基团具有独特的共轭结构和丰富多变的配位特点, 不但可以通过桥联相同或者不同金属离子形成不同的拓扑结构, 而且在材料的磁交换、磁耦合、拓扑结构调控等方面也能发挥重要作用. 利用氰根前驱体与顺磁性金属离子进行一步或者逐步组装反应, 已经得到了大量结构丰富的氰根桥联磁性配合物, 包括零维多核结构、一维链、二/三维网状结构等. 已经报道的研究结果表明, 有机配体修饰的氰根前驱体, 配体的空间位阻、氰根基团的数目和空间排列方式以及前驱体所带电荷数目等因素会对目标产物的结构和磁学性质产生明显的影响. 用配体修饰型氰根前驱体和顺磁性化合物反应, 已经被证明是用来制备氰根桥联低维配合物的最有效策略之一. 基于酰胺类配体的面式三氰基铁配合物前驱体通常由螯合型含 N 三齿酰胺配体和三个氰

收稿日期: 2020-05-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21671121)资助

通讯作者: 张道鹏, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 功能配合物、分子功能材料, E-mail: dpzhang73@126.com.

根基团构成,其中有两个氰根处于轴向反式位置,另一个位于赤道平面.清华大学的 Kou 课题组最先用 $K[Fe(pcq)(CN)_3]$ 与二价锰化合物反应得到了氰根桥联三核 Fe_2Mn 配合物^[22];韩国 Hong 课题组利用希夫碱锰和 $[PPh_4][Fe(pzcq)(CN)_3]$, $[PPh_4][Fe(qcq)(CN)_3]$, $[PPh_4][Fe(iqc)(CN)_3] \cdot 0.5H_2O$ 等几种面式三氰根铁进行组装反应,得到了一系列多核和一维双金属配合物^[23-25];江苏大学的 Shen 课题组基于此类前躯体也报道了几例一维链配合物^[26,27]. 我们课题组以 $mer-[PPh_4][Fe(pcq)(CN)_3]$ ($pcq = 8-(pyridine-2-carboxamido)quinoline$ anion) 和 $Mn((S,S/R,R)-Salcy(Salcy = N, N'-(1,2-cyclohexane-diylethylene) bis(salicylideneiminato) dianion))$ 合成了两个光学纯手性对映体配合物 $[Mn((R,R)-Salcy)Fe(pcq)(CN)_3]_{2n} \cdot 1.5nDMF$ 和 $[Mn((S,S)-Salcy)Fe(pcq)(CN)_3]_{2n} \cdot 1.5nDMF$. 磁性研究表明,两种配合物中存在链内铁磁耦合和链间较强的 $\pi-\pi$ 堆积作用导致的低温变磁行为. 最近,我们又基于一个新的面式三氰基铁前躯体报道了一系列多核和一维氰根桥联 Fe-Mn 磁性配合物^[28-30]. 为了进一步丰富基于此类面式三氰根前躯体的磁性配合物,我们研究了 $mer-[PPh_4][Fe(mpcq)(CN)_3]$ ($mpcq = 8-(pyridine-3-methyl-6-carboxamido)quinoline$ anion) 与手性铜胺化合物 $[Cu(R,R-Chxn)](ClO_4)_2$ ($R,R-Chxn = R,R-1,2-diaminocyclohexane$) 的反应,在缓慢挥发或者扩散的条件下得到了氰根桥联双核和三核 Fe-Cu 配合物 $\{[Cu(R,R-Chxn)[Fe(mpcq)(CN)_3][Fe(mpcq)(CN)_3]\}$ (1) 和 $\{Cu(R,R-Chxn)[Fe(mpcq)(CN)_3]_2\} \cdot 2CH_3OH \cdot CH_3CH_2OH \cdot 3H_2O$ (2). 利用元素分析、红外光谱、X 射线单晶衍射等方法对两个配合物的结构进行了表征,并对两种配合物的磁性进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:吡啶, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 乙腈, 甲醇, 5-甲基-2-甲酸吡啶, 8-氨基喹啉, 亚磷酸三苯酯, 六水合三氯化铁, 六水合高氯酸铜, (R,R)-1,2-环己二胺, 以上试剂均为市售分析纯. 所有实验均在空气环境条件下进行, 实验中所用到的化学试剂均为分析纯度, 无需进一步纯化处理.

仪器: Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪; APEX CCD 型单晶 X-射线衍射仪; Elementary Vario E1 型元素分析仪; Quantum Design MPMS-5SQUID 型磁强计.

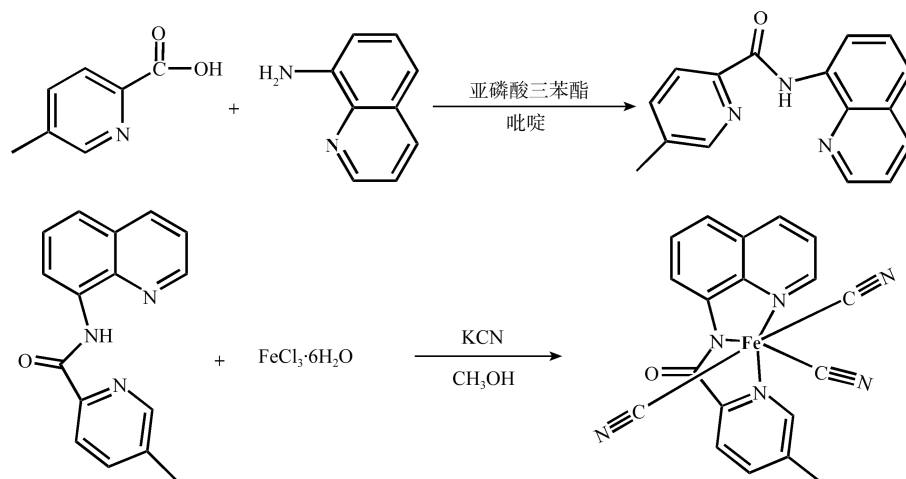


图1 配体及配合物的合成示意图

1.2 合成方法

1.2.1 配体的合成. Hmpcq 配体的合成(图1):将 5-甲基-2-甲酸吡啶(0.686 g, 5 mmol)和 8-氨基喹啉(0.72 g, 5 mmol) 分别溶于 2 mL 吡啶中,将两份吡啶溶液混合搅拌反应 10 min,随后快速加入亚磷酸三苯酯(1.55 g, 5 mmol),水浴加热至 90-100 °C,并在此温度下搅拌反应约 8 h.将反应混合液冷却至室温,过滤,得到暗黄色固体.将所得产物通过 CH_2Cl_2 重结晶两次得到黄色针状物,将重结晶产物溶于 CH_2Cl_2 中,以乙酸乙酯和石油醚(体积比 1:3)为洗脱液,经硅胶柱层析纯化得到亮黄色微晶化合物,产率约 60%(熔点 190-192 °C).

$mer-[PPh_4][Fe(mpcq)(CN)_3]$ 的合成(图1):将 mpcq(2.63 g, 10.0 mmol)与 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2.70 g, 10.0 mmol)分别溶于 20 mL 和 60 mL 甲醇溶剂中,将两者混合后搅拌回流 1 h 后,加入 KCN(3.91 g, 60.0

mmol)的水溶液(40 mL)继续回流 8 h,直到溶液变成深棕色.反应液经过冷却、过滤处理后,利用旋转蒸发器减压浓缩至约 30 mL,之后向滤液中缓慢加入 $[PPh_4]Br$ (4.19 g,10 mmol),产生深棕色结晶固体经收集、过滤、洗涤(蒸馏水 2×10 mL)后室温真空干燥 24 h,产率约 50%.主要的红外吸收峰(cm^{-1}): 2115(s, $\nu C \equiv N$).其红外光谱见图 2(a).

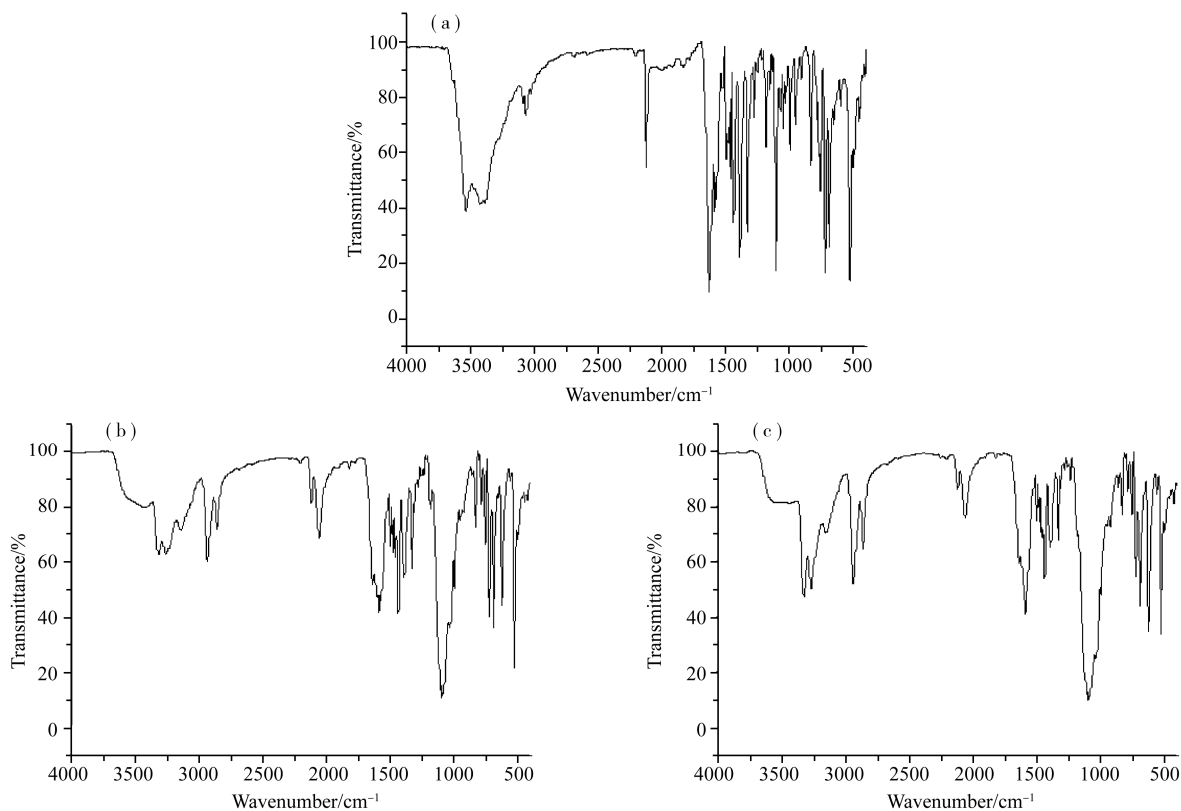


图 2 氰根前驱体(a)和配合物1(b)和2(c)的红外光谱图

1.2.2 配合物(1)、(2)的合成. 配合物(1)采用缓慢挥发法制备.称取 $mer-[PPh_4][Fe(mpcq)(CN)_3]$ (73.50 mg,0.1 mmol)溶于 10 mL DMF 中形成暗红色溶液.称取 $[Cu(ClO_4)_2] \cdot 6H_2O$ (18.5 mg,0.05 mmol)和 *R,R*-1,2-环己二胺(11.4 mg,0.1 mmol)溶于 CH_3CN 和 CH_3OH 的混合溶剂中(10 mL,体积比为 2:1)形成蓝色溶液.将两种溶液混合于室温下搅拌 15 min,然后将反应液中少量不溶性物质滤除后,滤液置于黑暗僻静处室温下缓慢蒸发.大约两周后,将采集到的深棕色晶体利用甲醇洗涤并在室温下干燥.产率:30 mg,55.3%.

对该晶体进行元素分析的测定.计算值(w/%):C,55.39;H,4.83;N,20.67.实验值(w/%):C,55.48;H,4.92;N,20.58.主要的红外吸收峰(cm^{-1}):3300-3250(s, $\nu N-H$),2055,2120(s, $\nu C \equiv N$).其红外光谱和合成示意图分别见图 2(b)和图 3.

配合物(2)采用 H-型双管扩散法制备.称取 $mer-[PPh_4][Fe(mpcq)(CN)_3]$ (73.50 mg,0.1 mmol)溶于 DMF(10 mL)中形成溶液后取置于 H-型双管左侧.称取 $[Cu(ClO_4)_2] \cdot 6H_2O$ (18.5 mg,0.05 mmol)和 *R,R*-1,2-环己二胺(11.4 mg,0.1 mmol)溶于 CH_3CN 和 CH_3OH 的混合溶剂中(10 mL,体积比为 2:1)形成蓝色溶液置于 H-型双管右侧,然后将 C_2H_5OH 、 CH_3OH 、DMF 按照体积比为 1:1:1 混合得到的混合溶液缓慢加入并充满 H-型管,用封口膜将 H-型试管两端密封后置于黑暗僻静处,两周后得到深棕色晶体,过滤,用甲醇冲洗并在室温下干燥.产率:28 mg,44.9%.对该晶体进行元素分析的测定.计算值(w/%):C,51.95;H,5.81;N,17.95.实验值(w/%):C,52.05;H,5.92;N,17.87.主要的红外吸收峰(cm^{-1}):3300-3250(s, ν

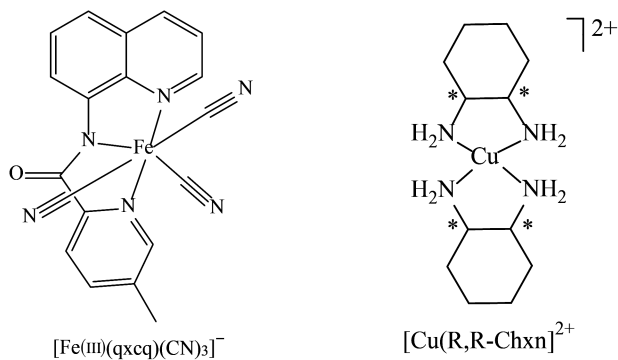


图 3 合成配合物(1)、(2)的氰根前驱体和铜配合物的结构示意图

N-H), 2053, 2125(s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$). 其红外光谱和合成示意图分别见图 2(b) 和图 3.

表 1 配合物(1)、(2)的晶体学数据及相关结构参数

参数	配合物(1)	配合物(2)
Formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{CuFe}_2\text{N}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{CuFe}_2\text{N}_{16}\text{O}_8$
Fw	1084.32	1248.52
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P1	P1
a/ \AA	9.8550(13)	10.0619(6)
b/ \AA	11.5206(16)	11.9934(8)
c/ \AA	12.620(2)	12.4854(7)
α/deg	71.752(14)	74.754(5)
β/deg	67.543(14)	87.517(5)
γ/deg	86.651(11)	83.100(5)
Z	1	1
V/ \AA^3	1254.51(30)	1443.03(15)
F(000)	561.0	653.0
Goodness-of-fit	1.057	1.008
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0484	0.0449
wR_2 (all data)	0.1229	0.1237

1.3 配合物晶体结构的测定

在室温条件下,使用经石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 光源($\lambda=0.07713\text{nm}$)在 Bruker Smart APEX II CCD 型单晶 X-射线衍射仪上测试配合物(1)、(2)的晶体结构,并以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据,经验吸收校正正在 SADABS 程序上完成.目标产物的晶体结构在 SHELXTL 程序上利用直接法解析得到.金属原子位置用电子密度图直接指定,利用差值傅立叶合成法得出其他非氢原子的位置.所有非氢原子热振动参数利用最小二乘法进行各项异性精修,并采用各向异性的方式进行修正.主体结构 C、N 原子键连的氢原子由理论加氢得到,并用骑式模型进行精修.甲醇、乙醇、水等客体溶剂分子中的氢原子,可以从 Fourier 电子云密度图上根据 Q 峰的高度与距离找到.为了使其键长等参数更具合理性,溶剂分子的精修过程中采用了 Difix、Afix 等合理的限制命令.本文中配合物的结构图采用 Diamond 3.1 软件进行绘制,所有结构示意图采用 ChemDraw 11.0 进行绘制.配合物(1)、(2)的晶体学数据和结构精修参数见表 1,主要的键长、键角数据见表 2, PXRD 见图 4.

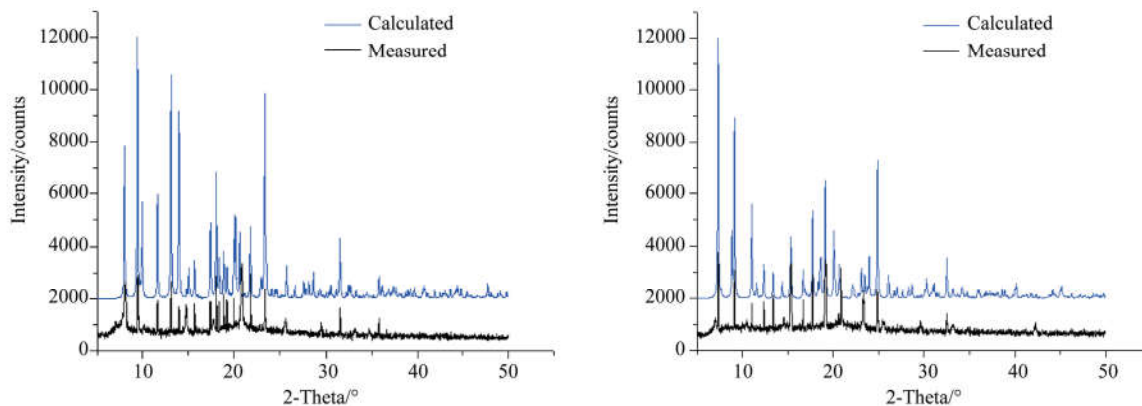


图 4 配合物(1)(左)和(2)(右)的 PXRD 图

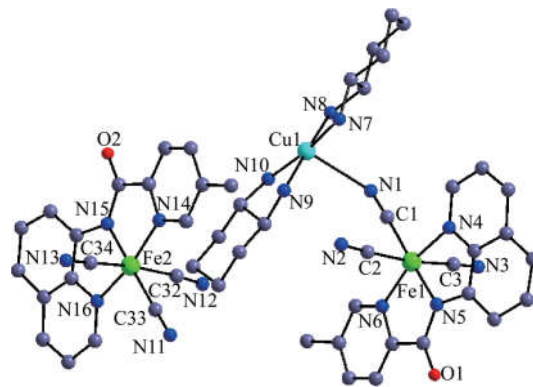
2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物(1)的晶体结构和由氢键构成的环状超分子一维链结构分别见图 5 和图 6. 配合物(2)的晶体结

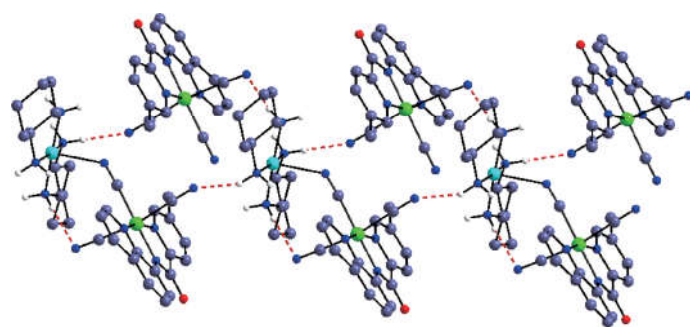
构和沿 b 轴方向的堆积结构图分别见图 7 和图 8。

单晶结构分析表明,配合物(1)结晶于三斜晶系手性空间群 $P1$ 。如图 5 所示,配合物(1)的晶体结构由氰根桥联双核 $\{[\text{Cu}(\text{R},\text{R}\text{-Chxn})[\text{Fe}(\text{mpcq})(\text{CN})_3]^+\}$ 阳离子和平衡阴离子 $[\text{Fe}(\text{mpcq})(\text{CN})_3]^-$ 组成。与氰根前驱体的红外光谱中氰根的吸收单峰相比,配合物(1)由于存在桥联氰根和端基氰根,因而出现了氰根吸收的双峰。端基氰根吸收峰由 2115 cm^{-1} 移动到 2120 cm^{-1} ,桥联氰根吸收峰位于 2055 cm^{-1} 。 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子的配位构型属于六配位八面体结构,其中赤道平面方向的四个配位位置由吡啶基喹啉酰胺配体的三个 N 原子和一个氰根 C 原子占据,轴向位置则与另外两个氰根 C 原子配位。对 Fe^{III} 离子周围相关键参数进行分析(表 2), Fe-N 和 Fe-C 的键长范围分别为 $1.889(7)\text{ \AA}$ – $1.993(8)\text{ \AA}$ 和 $1.920(10)\text{ \AA}$ – $1.966(9)\text{ \AA}$,轴向 $\text{C}_2\text{-Fe}_1\text{-C}_3$ 的键角为 $170.6(4)^\circ$,说明 Fe^{III} 处于稍微扭曲的八面体配位环境当中。配合物(1)中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与五个 N 原子形成五配位结构,其中四个 N 原子来自两个环己二胺配体,另外一个 N 原子来自铁基氰根前驱体赤道平面上的氰根基团。 Cu 原子位于环己二胺中四个 N 原子形成的平面之外,其中 $\text{Cu-N}_{\text{amino}}$ 平均键长约为 2.007 \AA ,明显短于与氰根前驱体相连的 $\text{Cu-N}_{\text{cyanide}}$ 键长 $2.541(8)\text{ \AA}$,说明铜离子处于变形四方锥的几何构型之中。相比于 $\text{N}\equiv\text{C-Fe}$ 的键角平均值 176.9° , $\text{Cu-N}\equiv\text{C}$ 的键角仅仅为 $132.9(6)^\circ$,说明 $\text{Cu-N}\equiv\text{C}$ 单元已经严重地偏离了线性结构。氰根桥联 Fe-Cu 之间的距离为 $5.114(2)\text{ \AA}$ 。由图 6 可以看出,借助于分子间的 $\text{N-H}\cdots\text{N}$ 氢键作用,配合物(1)的不对称孤立单元可以形成有趣的超分子环状一维链结构。



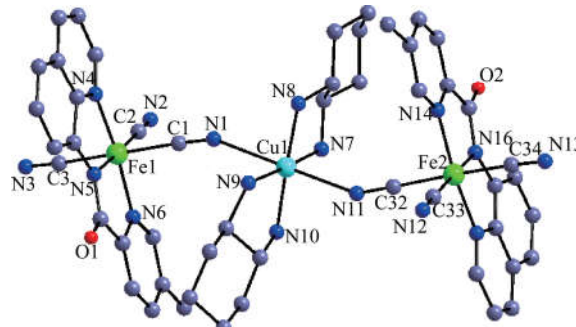
注:清晰起见删除所有氢原子。

图 5 配合物(1)的晶体结构



注:清晰起见删除所有 C-H 键氢原子。

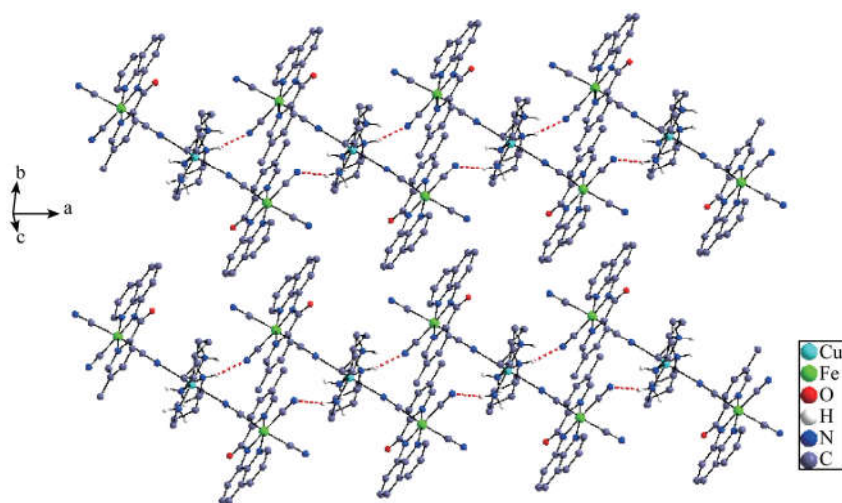
图 6 配合物(1)由分子间氢键作用形成的超分子一维链结构



注:清晰起见删除所有氢原子和溶剂分子。

图 7 配合物(2)三核晶体结构

与配合物(1)相同,配合物(2)也结晶于三斜晶系手性空间群 $P1$ 。配合物(2)的不对称独立单元由氰根桥联中性 Fe_2Cu 三核结构和两分子甲醇、一分子乙醇、三分子水组成。在配合物(2)中,两个铁基氰根前驱体作为单齿配体,利用其轴向氰根与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子配位形成 Fe-Cu-Fe 三核夹心型三明治结构(图 7)。与氰根前驱体的红外光谱中氰根的吸收单峰相比,配合物(2)由于存在桥联氰根和端基氰根,因而出现了氰根吸收的双峰。端基氰根吸收峰由 2115 cm^{-1} 移动到 2125 cm^{-1} ,桥联氰根吸收峰位于 2053 cm^{-1} 。对两个 Fe^{III} 离子周围相关键参数进行分析(表 2), $\text{Fe}_1\text{-N}$ 的键长分别



注:清晰起见删除溶剂分子。

图 8 配合物(2)的晶胞堆积图

为 1.876(8) Å, 1.941(6) Å, 1.979(7) Å, Fe₁-C 的键长为 1.960(9) Å, 1.981(8) Å, 1.985(9) Å, 轴向的 C₁-Fe₁-C₃ 之间的夹角为 172.2(4)°; Fe₂-N 键长分别为 1.885(7) Å, 1.976(6) Å, 1.979(6) Å, Fe₂-C 的键长为 1.942(10) Å, 1.949(10) Å, 1.962(11) Å, 轴向 C₃₂-Fe₂-C₃₄ 之间的夹角呈 172.3(4)°。这些键参数和配合物(1)中的相应参数值非常接近,说明 Fe(III)离子配位几何构型也是稍微变形的八面体结构。与配合物(1)中的五配位模式不同,配合物(2)中的 Cu(II)离子是六配位,其中在赤道平面上与两分子环己二胺中的四个 N 原子结合,而轴向上两个配位点则由两个氰根前驱体的氰根 N 原子占据,从而形成八面体的几何构型。Cu-N_{ciano} 键长分别为 2.631(8) Å 和 2.565(8) Å,明显比 Cu-N_{amino} 键长 1.981(8), 1.998(7), 2.040(8), 2.013(6) Å 要长,表明 Cu 原子处于明显拉长八面体配位场中。这和铜离子具有典型的姜-泰勒效应是相吻合的。配合物(2)中 C≡N-Cu 键角明显比配合物(1)中的要大一些,分别为 154.8(7)°和 151.2(7)°。氰根桥联 Fe-Cu 之间的最短距离为 5.515(3) Å。依靠分子间 N-H...N 氢键作用,接近互相平行的三核线型结构可以被连接成超分子一维结构(图 8)。

表 2 配合物(1),(2)的部分键长(Å)及键角(°)

Complex (1) 键	键长/Å	Complex (1) 键	键角/°
Fe(1)-N(4)	1.993(8)	N(1)-C(1)-Fe(1)	175.5(8)
Fe(1)-N(6)	1.953(8)	N(3)-C(3)-Fe(1)	178.1(9)
Fe(1)-C(2)	1.920(10)	C(1)-N(1)-Cu(1)	132.9(6)
Cu(1)-N(7)	2.009(9)	N(2)-C(2)-Fe(1)	177.1(7)
Cu(1)-N(9)	1.996(6)	C(2)-Fe(1)-C(3)	170.6(4)
Cu(1)-N(1)	2.541(8)		
Fe(1)-N(5)	1.889(7)		
Fe(1)-C(1)	1.948(9)		
Fe(1)-C(3)	1.966(9)		
Cu(1)-N(8)	2.026(7)		
Cu(1)-N(10)	1.997(9)		
N(1)-C(1)	1.149(11)		
Complex (2) 键	键长/Å	Complex (2) 键	键角/°
Cu(1)-N(1)	2.631(8)	C(1)-Fe(1)-C(3)	172.2(4)
Cu(1)-N(8)	1.998(7)	C(1)-N(1)-Cu(1)	154.8(7)
Cu(1)-N(10)	2.013(6)	C(34)-Fe(2)-C(32)	172.3(4)
Fe(1)-N(4)	1.979(7)	C(32)-N(11)-Cu(1)	151.2(7)
Fe(1)-N(6)	1.941(6)		
Fe(1)-C(2)	1.960(9)		
Fe(2)-C(32)	1.949(10)		
Fe(2)-C(34)	1.942(10)		
Fe(2)-N(15)	1.979(6)		
N(1)-C(1)	1.141(11)		
Cu(1)-N(7)	1.981(8)		
Cu(1)-N(9)	2.040(8)		
Cu(1)-N(11)	2.565(8)		
Fe(1)-N(5)	1.876(8)		
Fe(1)-C(1)	1.981(8)		
Fe(1)-C(3)	1.985(9)		
Fe(2)-C(33)	1.962(11)		
Fe(2)-N(14)	1.976(6)		
Fe(2)-N(16)	1.885(7)		
N(11)-C(32)	1.191(13)		

2.2 配合物磁性分析

配合物(1)和(2)的磁化率性质在温度区间 2-300 K,外场为 2000 Oe 条件下进行了测试. 它们的摩尔磁化率温度积随温度变化的曲线如图 9 所示. 变场磁化强度见图 9 的插图. 由图中可知,室温时,配合物(1)和(2)的摩尔磁化率约为 $1.19 \text{ emu K mol}^{-1}$,比两个低自旋三价铁离子与一个二价铜离子的仅自旋值和 $1.125 \text{ emu K mol}^{-1}$ 稍微高一点. 这可能与低自旋三价铁离子的轨道贡献有关. 随着温度的降低,在 300-50 K 范围内,配合物(1),(2)摩尔磁化率变化相对较小;在 50 K 以下,配合物(1)的摩尔磁化率快速减小,到 2K 时达到它的最小值 $0.61 \text{ emu K mol}^{-1}$. 对配合物(2)而言,在 50-15 K 的温度区间内,摩尔磁化率随温度的降低而呈现缓慢增加的趋势,15 K 以下摩尔磁化率快速减小直至温度为 2 K 时达到其最小值 $0.95 \text{ emu K mol}^{-1}$. 这两个配合物的摩尔磁化率随温度变化的趋势初步说明:在配合物(1)中,氰根桥联 Fe(III)-Cu(II) 之间呈反铁磁耦合,而在配合物(2)中则呈铁磁耦合. 在 2-300 K 之间,这两个配合物的磁化率倒数与温度呈现出较好的线性关系,用居里外斯定律拟合得到的居里常数和外斯常数分别为 $C=1.17 \text{ emu K mol}^{-1}, \theta=-4.81 \text{ K}$ ((1)) 和 $C=1.18 \text{ emu K mol}^{-1}, \theta=1.61 \text{ K}$ (2). 对配合物(1),(2)而言,外斯常数分别为负值和正值,也可以说明金属离子之间分别存在反铁磁和铁磁相互作用.

为了进一步证明这两个配合物中金属离子之间的磁耦合性质,对配合物(1)和(2)的变场磁化强度进行了测试. 如图 9 插图所示,这两个配合物的磁化强度随磁场强度的变化趋势比较类似. 在低场区时,磁化强度随磁场的增强而快速增大;而在高场区时,磁化强度随磁场的增强而增大的趋势变得比较缓慢. 当磁场增加到 50 kOe 时,配合物(1)的磁化强度增加到 2.27 Nb,明显低于两个孤立的低自旋态三价铁离子和一个二价铜离子的磁化强度饱和值 3.0,说明配合物(1)中 Fe(III)-Cu(II) 之间的磁相互作用为反铁磁耦合. 配合物(2)的磁化强度在磁场强度达到 50 kOe 时增加到 3.62 Nb,其磁化强度随磁场强度的变化曲线与基于铁磁耦合 Fe(III)-Cu(II)-Fe(III) 模型计算出的理论曲线基本一致,从而进一步证明了氰根桥联的 Fe(III)-Cu(II) 之间的铁磁耦合.

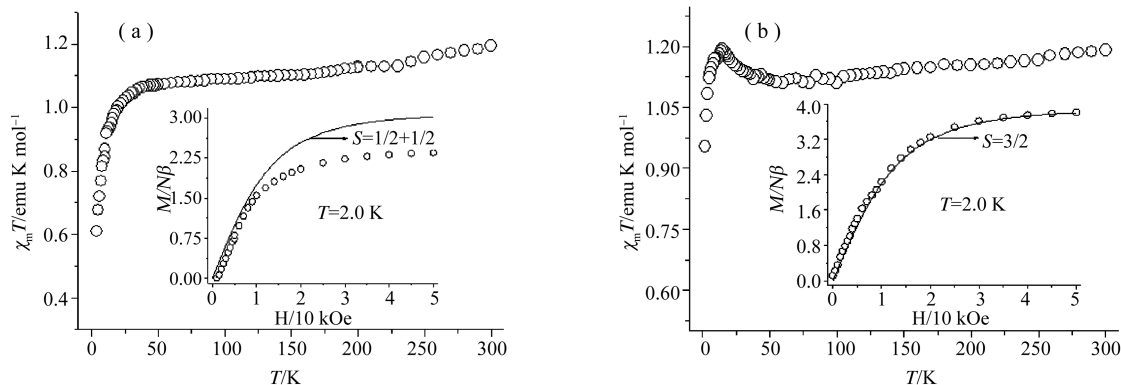


图 9 配合物(1)(a),(2)(b)的变温磁化率. 插图为对应配合物的变场磁化强度

3 结论

利用三价铁离子和平面三齿螯合型 8-(吡啶-3-甲基-6-羧酰胺基)喹啉,制备获得了面式铁基三氰根前驱体 $mer-[PPh_4][Fe(mpcq)(CN)_3]$,并利用其与手性胺铜化合物 $[Cu(R,R-Chxn)](ClO_4)_2$ 进行组装反应,采用缓慢挥发法和 H-型双管扩散法制得了两种新的氰根桥联异金属铁铜配合物. X-射线单晶衍射结果表明,配合物(1)含有氰根桥联异金属双核阳离子结构,而配合物(2)则属于氰根桥联中性 Fe_2Cu 三核三明治型结构,说明结晶方法对于配合物的结构类型有明显的影响. 对配合物(1)和(2)的变温磁化率和变场磁化强度测量结果表明,氰根桥联双核结构中铁离子与铜离子之间存在着反铁磁耦合作用,而三核结构中铁离子与铜离子之间则为铁磁耦合作用.

参 考 文 献

[1] 从宪玲,葛博,赵利民,等. Ni/Fe-C₃N₄/Ag 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2018,31(3):12-18.

- [2] 赵银龙,周绍雯,李倩玉,等. FeOOH/碳布柔性薄膜电极的制备及其超级电容器性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2018,31(3): 7-11.
- [3] Bogani L, Cavigli L, Bernot K, et al. Evidence of intermolecular π -stacking enhancement of second-harmonic generation in a family of single chain magnets[J]. J Mater Chem A, 2006, 16(26): 2587-2592.
- [4] Kumagai H, Inoue K. A chiral molecular based metamagnet prepared from manganese ions and a chiral triplet organic radical as a bridging ligand[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(11): 1601-1603.
- [5] Zhang D, Wang H, Chen Y, et al. Hydrogen-bond directed cyanide-bridged molecular magnets derived from polycyanidemetalates and Schiff base manganese(III) compounds: synthesis, structures, and magnetic properties[J]. Inorg Chem, 2009, 48(23): 11215-11225.
- [6] Xue S, Guo Y N, Zhao L, et al. Molecular magnetic investigation of a family of octanuclear [Cu₆L_nZ] nanoclusters[J]. Inorg Chem, 2014, 53(15): 8165-8171.
- [7] Miyasaka H, Saitoh A, Abe S. Magnetic assemblies based on Mn(III) salen analogues[J]. Coord Chem Rev, 2007, 251(21-24): 2622-2664.
- [8] Senapati T, Pichon C, Ababei R, et al. Cyanido-bridged Fe(III)-Mn(III) heterobimetallic materials built from Mn(III) Schiff base complexes and di- or tri-cyanido Fe(III) precursors[J]. Inorg Chem, 2012, 51(6): 3796-3812.
- [9] Wei R J, Huo Q, Tao J, et al. Spin-crossover Fe^{II} squares: two-step complete spin transition and reversible single-crystal-to-single-crystal transformation[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(38): 8940-8943.
- [10] Trzop E, Zhang D P, Piniro-Lopez L, et al. First step towards a devil's staircase in spin-crossover materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(30): 8675-8679.
- [11] Lan W, Valverde-Muñoz F J, Dou Y, et al. A thermal- and light-induced switchable one-dimensional rare loop-like spin crossover coordination polymer[J]. Dalton Trans, 2019, 48(45): 17014-17021.
- [12] Zhang D, Trzop E, Valverde-Muñoz F J, et al. Competing phases involving spin-state and ligand structural orderings in a multistable two-dimensional spin crossover coordination polymer[J]. Cryst Growth Des, 2017, 17(5): 2736-2745.
- [13] Jeon I R, Clérac R. Controlled association of single-molecule magnets(SMMs) into coordination networks: towards a new generation of magnetic materials[J]. Dalton Trans, 2012, 41(32): 9569-9586.
- [14] Jenkins T A, Garnero M, Corrales S A, et al. Controlled dimerization of Mn₁₂ single-molecule magnets[J]. Inorg Chem, 2017, 56(24): 14755-14758.
- [15] Lee J W, Lim K S, Yoon J H, et al. Cyanide-bridged W^VMn^{III} single-chain magnet based on an octacoordinate [W(CN)₆(phen)]⁻ anion[J]. Sci China Chem, 2012, 55(6): 1012-1017.
- [16] Drahos B, Herchel R, Travnicek Z. Single-chain magnet based on 1D polymeric azido-bridged seven-coordinate Fe(II) complex with a pyridine-based macrocyclic ligand[J]. Inorg Chem, 2018, 57(20): 12718-12726.
- [17] Korzeniak T, Sasmal S, Pinkowicz D, et al. Chiral photomagnets based on copper(II) complexes of 1,2-diaminocyclohexane and octacyanidomolybdate(IV) ions[J]. Inorg Chem, 2020, 59(9): 5872-5882.
- [18] Cai L Z, Chen Q S, Zhang C J, et al. Photochromism and photomagnetism of a 3d-4f hexacyanoferrate at room temperature[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(34): 10882-10885.
- [19] Shiga T, Maruyama K, Newton G N, et al. Chiral Single-Chain Magnet: Helically Stacked [Mn^{III}Cu^{II}] Triangles[J]. Inorg Chem, 2014, 53(9): 4272-4274.
- [20] Zhang D, Zhuo S, Zhang H, et al. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of *mer*-cyanideiron(III)-based 1D heterobimetallic cyanide-bridged chiral coordination polymers[J]. Dalton Trans, 2015, 44(10): 4655-4664.
- [21] Zhang D, Kong L, Zhang H, et al. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of three pairs of chiral cyanide-bridged Fe(III)-Cu(II) enantiomeric complexes[J]. J Coord Chem, 2015, 68(22): 3969-3981.
- [22] Ni Z H, Kou H Z, Zhang L F, et al. *mer*-[Fe(pcq)(CN)₃]⁻: A novel cyanide-containing building block and its application to assembling cyanide-bridged trinuclear Fe^{III}Mn^{II} complexes[pcq=8-(Pyridine-2-carboxamido) quinoline Anion][J]. Inorg Chem, 2005, 44(26): 9631-9633.
- [23] Kim J I, Yoo H S, Koh E K, et al. Ferrimagnetic Fe^{III}-Mn^{III} zigzag chain formed by a new *mer*-positioned iron(III) cyanide precursor[J]. Inorg Chem, 2007, 46(21): 8481-8483.
- [24] Kim J I, Kwak H Y, Yoon J H, et al. Cyanide-bridged Fe^{III}-Mn^{III} bimetallic complexes with dimeric and chain structures constructed from a newly made *mer*-Fe tricyanide: structures and magnetic properties[J]. Inorg Chem, 2009, 48(7): 2956-2966.
- [25] Yoo I Y, Ryu D W, Yoon J H, et al. Syntheses, structures, and magnetic characterizations of cyanide-bridged Fe^{III}Mn^{III} chains constructed by *mer*-Fe(III) tricyanide and Mn(III) Schiff bases: Magnetostructural relationship[J]. Dalton Trans, 2012, 41(6): 1776-1785.
- [26] Shen X, Zhou H, Yan J, et al. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of four new cyano-bridged bimetallic complexes based on the *mer*-[Fe^{III}(qcq)(CN)₃]⁻ building block[J]. Inorg Chem, 2014, 53(1): 116-127.

- [27] Zhou H, Wang Y, Shen X, et al. Tuning the structures of manganese(III)(Schiff base) complexes; Syntheses, crystal structures and magnetic properties[J]. *Inorganica Chim Acta*, 2014, 423:115-122.
- [28] Zhang D, Bian Y, Qin J, et al. The supramolecular interaction mediated chiral 1D cyanide-bridged metamagnet; synthesis, crystal structures and magnetic properties[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43(3):945-949.
- [29] Lan W, Zhou Z, Li J, et al. A cyanide-bridged Fe(III)-Mn(II) heterobimetallic one-dimensional coordination polymer; synthesis, crystal structure, experimental and theoretical magnetism investigation[J]. *Acta Crystallogr C Struct Chem*, 2019, 75(11):39-45.
- [30] Lan W, Hao X, Dou Y, et al. Various structural types of cyanide-bridged Fe(III)-Mn(III) bimetallic coordination polymers(CPs) and polynuclear clusters based-on a new *mer*-tricyanoiron(III) building block; synthesis, crystal structures, and magnetic properties[J]. *Polymers*, 2019, 11(10):1585-1592.

Cyanide-Bridged Chiral bi-and Trinuclear Bimetallic Fe(III)-Cu(II) Complexes: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property

CAO Tong HAO Xiao-yun LAN Wen-long ZHOU Zhen
YANG Lu ZHANG Dao-peng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract In this paper, the *mer*-tricyanoiron(III) building block $[\text{PPh}_4][\text{Fe}(\text{mpcq})(\text{CN})_3]$ (mpcq=8-(pyridine-3-methyl-6-carboxamido)quinoline anion) and chiral copper(II) compound $[\text{Cu}(\text{R}, \text{R}\text{-Chxn})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R}, \text{R}\text{-Chxn}=\text{R}, \text{R}\text{-1}, 2\text{-diaminocyclohexane}$) have been employed to assemble cyanide-bridged heterometallic complexes under slow evaporation or diffusion conditions, resulting in two chiral cyanide-bridged Fe(III)-Cu(II) complexes, $\{[\text{Cu}(\text{R}, \text{R}\text{-Chxn})[\text{Fe}(\text{mpcq})(\text{CN})_3]\} [\text{Fe}(\text{mpcq})(\text{CN})_3]$ (**1**) and $\{\text{Cu}(\text{R}, \text{R}\text{-Chxn})[\text{Fe}(\text{mpcq})(\text{CN})_3]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Both of the two complexes have been characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray structure determination. Single X-ray diffraction analysis shows that complex **1** belong to cyanide-bridged cationic binuclear structure with the anionic cyanide building block as balance anion, while complex (**2**) can be structurally characterized as neutral sandwich-like trinuclear Fe_2Cu entity. The magnetic investigation reveals the weak antiferromagnetic coupling in complex (**1**) and the weak ferromagnetic interaction in complex (**2**) between the neighboring Fe(III) and Cu(II) ions through the bridging cyanide group. The current research results show that the crystallization method play an important role on tuning the structure type of the target complexes, and on the other hand, the *mer*-tricyanometallates are really good candidate for assembling low-dimensional cyanide-bridged magnetic metal complexes with different structural conformations.

Key words cyanide-bridged; chiral; crystal structure; magnetic property