

# 氰根桥联 Fe(III)-Cu(II) 双金属配合物的合成及磁性研究

崔爱莉, 倪为为, 寇会忠  
(清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要** 基于五氰构筑单元  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  [ $\text{L} = 1\text{-甲基咪唑}(1\text{-Meim}), \text{咪唑}(\text{Him})$ ] 和铜大环配离子合成了 3 个氰根桥联 Fe(III)-Cu(II) 双金属配合物, 并研究了它们的晶体结构和磁性. 单晶结构分析表明, 3 个化合物为一维链状的  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  配合物, 铜离子的配位构型为拉长八面体结构, 轴向由 2 个  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  上的氰根氮原子配位, 而每个  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  用 2 个氰根桥联 2 个铜离子, 得到 1 个交替一维链结构. 磁性研究表明, 其中 2 个配合物呈铁磁相互作用, 1 个呈少见的反铁磁耦合.

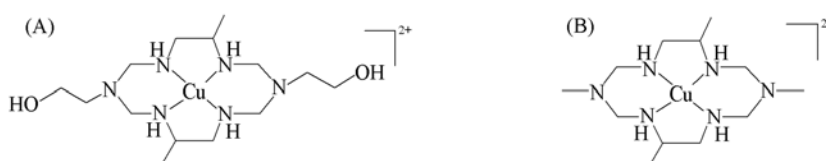
**关键词** 铜; 铁; 氰根; 晶体结构; 磁性

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)02-0215-06

共轭配体氰根作为桥基能传递强的磁耦合, 而且磁耦合性质容易预测, 所以多被用于分子磁体的合成<sup>[1,2]</sup>. 在氰根桥联配合物的合成中关键步骤是寻找合适的  $[\text{M}(\text{L})(\text{CN})_x]^{q-}$  构筑单元并以此进行分子组装. 在这些含氰根的前驱体中, 五氰构筑单元  $[\text{M}(\text{L})(\text{CN})_5]^{q-}$  的报道尚不多见, 仅有的文献也大多局限于  $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$  构筑单元上, 对其它更多含五氰构筑单元  $[\text{M}(\text{L})(\text{CN})_5]^{q-}$  的研究还有待开展. 常见的  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) 以及  $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$  基团均为 -3 价, 而 -2 价的  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  作为构筑单元参与氰根桥联配合物的设计、合成与电荷的调节有可能使产物具有更加新颖的多维结构<sup>[3,4]</sup>. 由于 Cu(II) 离子本身可以形成四、五或者六配位的构型, 因而可以期待四配位氮杂大环 Cu(II) 化合物与氰根构筑单元的组装能够形成结构多样的氰根桥联配合物<sup>[1,5~10]</sup>. 基于此, 本文选用  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  ( $\text{L} = 1\text{-Meim}, \text{Him}$ ) 和 2 个铜(II) 大环配离子 (Scheme 1) 作为构筑单元, 设计组装了一维氰根桥联异金属配合物, 并进行了结构与磁性研究.



Scheme 1 Structural diagrams of  $[\text{CuL}^+]^{2+}$  (A) and  $[\text{CuL}^2]^{2+}$  (B)

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝普钠  $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\}$ 、1-甲基咪唑(1-Meim)、咪唑(Him)、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 均为市售分析纯试剂. 配合物  $[\text{Ca}(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Him})]$ ,  $[\text{CuL}^+](\text{ClO}_4)_2$  和  $[\text{CuL}^2](\text{ClO}_4)_2$  分别参照文献<sup>[3,11,12]</sup>方法合成.

Nicolet 7199B 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片); Elementar Vario EL 元素分析仪; SQUID(超导量子干涉器件)磁强计; 在 Rigaku R-Axis RIPID IP(293 K) 上测定配合物 1~3 的单晶数据, 并用直接

收稿日期: 2009-07-16.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2009CB623301)和国家自然科学基金(批准号: 20671055)资助.

联系人简介: 寇会忠, 男, 博士, 教授, 主要从事功能配位化学研究. E-mail: kouhz@mail.tsinghua.edu.cn

法解析单晶结构, 用 SHELX97(Sheldrick, 1997) 程序基于  $F^2$  全矩阵最小二乘法进行精修.

## 1.2 实验过程

[Ca(1-Meim)(H<sub>2</sub>O)][Fe(CN)<sub>5</sub>(1-Meim)] 参照文献[13]的方法合成, 但合成方法略有改进. 将 2 g Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)]·3H<sub>2</sub>O(6 mmol) 溶于 50 mL 去离子水, 加入 2.5 g 1-Meim(30 mmol), 搅拌均匀. 逐滴加入稀 HCl, 控制溶液的 pH 值在 7~8 之间. 待 pH 值稳定后滴加 1.5 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 于避光处放置 1 h. 然后向溶液中加入等体积的饱和 CaCl<sub>2</sub> 溶液, 过滤放置. 溶液经缓慢挥发, 数周之后得到 1.55 g 立方体型的红色单晶. 产率 63.3%. 元素分析实测值(% , C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub>CaFe 计算值): C 38.02(38.25), H 3.50(3.46), N 30.92(30.88). FTIR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2130s[ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ].

配合物[CuL<sup>1</sup>][Fe(CN)<sub>5</sub>(1-Meim)]·H<sub>2</sub>O(**1**)的合成: 室温下, 缓慢混合[CuL<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(0.1 mmol)与配合物[Ca(1-Meim)(H<sub>2</sub>O)][Fe(CN)<sub>5</sub>(1-Meim)](0.1 mmol)的乙腈-水溶液(体积比为1:5), 将所得混合溶液置于避光处缓慢挥发, 得红色柱状晶体. 元素分析实测值(% , C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>N<sub>13</sub>O<sub>3</sub>FeCu 计算值): C 40.96(41.35), H 6.56(6.34), N 26.84(27.26). FTIR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2111s[ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ].

配合物[CuL<sup>1</sup>][Fe(CN)<sub>5</sub>(Him)]·2.5H<sub>2</sub>O(**2**)的合成: 配合物**2**的合成方法与配合物**1**相同, 只是在五氰构筑单元原料中用配合物[Ca(Him)(H<sub>2</sub>O)][Fe(CN)<sub>5</sub>(Him)]代替[Ca(1-Meim)(H<sub>2</sub>O)][Fe(CN)<sub>5</sub>(1-Meim)]. 元素分析实测值(% , C<sub>22</sub>H<sub>43</sub>N<sub>13</sub>O<sub>4.5</sub>FeCu 计算值): C 38.39(38.80), H 6.01(6.36), N 26.39(26.73). FTIR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2112s[ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ].

配合物[CuL<sup>2</sup>][Fe(CN)<sub>5</sub>(Him)]·2H<sub>2</sub>O(**3**)的合成: 缓慢混合[CuL<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(0.1 mmol)与配合物[Ca(Him)(H<sub>2</sub>O)][Fe(CN)<sub>5</sub>(Him)]的乙腈-水溶液(体积比为1:5), 得到红色柱状晶体. 元素分析实测值(% , C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>N<sub>13</sub>O<sub>2</sub>FeCu 计算值): C 39.53(39.25), H 5.96(6.26), N 29.98(29.75). FTIR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2108s[ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ].

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

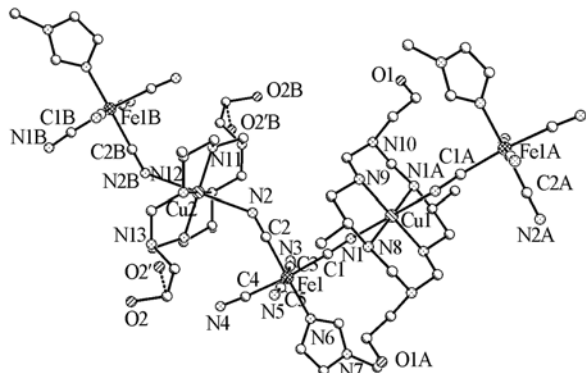
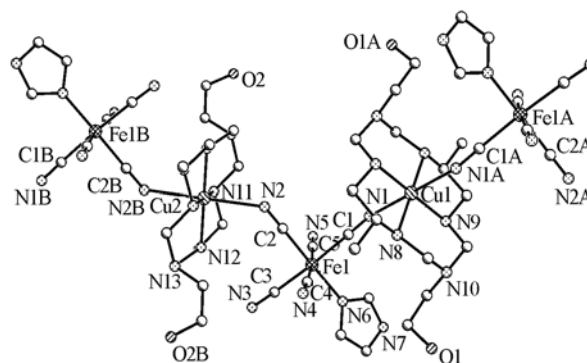
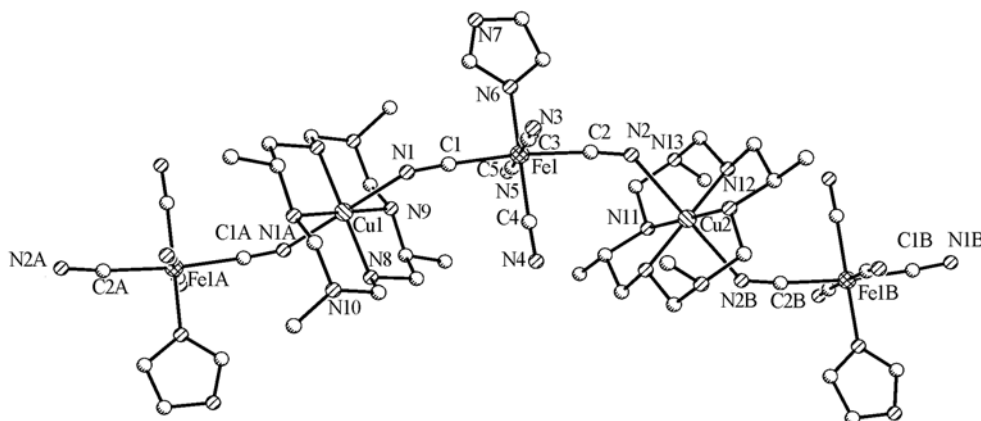
配合物**1**~**3**的晶体数据列于表1, 部分键长和键角数据列于表2, 晶体结构见图1~图3. 在配合物**1**中, 大环配体L<sup>1</sup>上的乙醇胺氧原子O2存在晶体学无序(图1中虚线所示).

Table 1 Crystal data for complexes 1—3

Complex	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formula	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> N <sub>13</sub> O <sub>3</sub> FeCu	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> N <sub>13</sub> O <sub>4.5</sub> FeCu	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>13</sub> O <sub>2</sub> FeCu
$M_r$	668.09	681.08	612.02
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{nm}$	1.00913(14)	1.0067(2)	1.0208(14)
$b/\text{nm}$	1.15512(16)	1.1536(2)	1.0797(13)
$c/\text{nm}$	1.50457(18)	1.5393(3)	1.2744(15)
$\alpha/(\circ)$	105.423(10)	105.81(3)	88.79(5)
$\beta/(\circ)$	100.850(9)	98.43(3)	82.65(6)
$\gamma/(\circ)$	100.155(10)	99.60(3)	87.05(6)
$V/\text{nm}^3$	1.6123(4)	1.6608(6)	1.391(3)
$Z$	2	2	2
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.376	1.362	1.461
$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.155	1.126	1.329
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	3331	3766	4249
Goodness-of-fit on $F^2$	0.964	0.955	1.048
Data/restraint/parameter	5568/5/402	6460/0/382	4869/0/347
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0754	0.0678	0.0465
$wR_2$ (all data)	0.2069	0.1471	0.1133
Largest diff. peak and hole/( $\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ )	758/-515	657/-528	928/-515

**Table 2** Selected bond distances (nm) and bond angles ( $^{\circ}$ ) for complexes 1—3

Bond	1	2	3	Bond	1	2	3
Fe1—C1	0.1936(4)	0.1949(6)	0.1937(5)	Cu1—N8	0.2043(3)	0.2035(4)	0.2022(5)
Fe1—C2	0.1926(4)	0.1920(6)	0.1937(5)	Cu1—N9	0.2001(3)	0.2007(4)	0.2037(4)
Fe1—C3	0.1943(4)	0.1952(6)	0.1960(5)	Cu2—N11	0.1985(4)	0.2028(5)	0.2031(4)
Fe1—C4	0.1951(5)	0.1934(6)	0.1939(5)	Cu2—N12	0.2015(4)	0.2001(5)	0.2015(4)
Fe1—C5	0.1954(5)	0.1940(6)	0.1957(5)	Cu1—N1	0.2525(3)	0.2492(4)	0.2493(4)
Fe1—N6	0.1986(3)	0.1986(4)	0.1987(4)	Cu2—N2	0.2498(3)	0.2544(4)	0.2546(4)
Cu1—N1—C1	143.47(9)	146.57(8)	137.77(11)	Cu2—N2—C2	132.32(9)	133.27(8)	135.74(10)

**Fig. 1** One-dimensional structure for complex 1**Fig. 2** One-dimensional structure for complex 2**Fig. 3** One-dimensional structure for complex 3

配合物 **1** 和 **2** 是同晶化合物, 配合物 **1**~**3** 的结构比较类似, 均为  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  与  $[\text{CuL}^n]^{2+}$  通过氰根交替连接而成的一维链. 在配合物 **1**~**3** 中, 每个  $[\text{CuL}^n]^{2+}$  均在 2 个反式配位位置连接 2 个  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  基团. 不同的是, 在配合物 **1** 和 **2** 中每个  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  通过顺式的 2 个氰根(一个轴向氰根和一个赤道平面上的氰根)连接 2 个  $[\text{CuL}^n]^{2+}$  单元, 而在配合物 **3** 中, 每个  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{Him})]^{2-}$  通过 2 个反式的氰根连接 2 个  $[\text{CuL}^n]^{2+}$  单元.  $\text{Fe}^{3+}$  的配位构型为扭曲的八面体,  $\text{Fe}-\text{C}$  键长均在 0.1920(6)~0.1960(5) nm 范围内, 而  $\text{Fe}-\text{N}$  键稍长, 在 0.1986 nm 附近.  $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$  的平均键角分别为  $177.2(5)^{\circ}$ (**1**),  $178.3(7)^{\circ}$ (**2**)和  $176.1(4)^{\circ}$ (**3**), 均接近于直线.

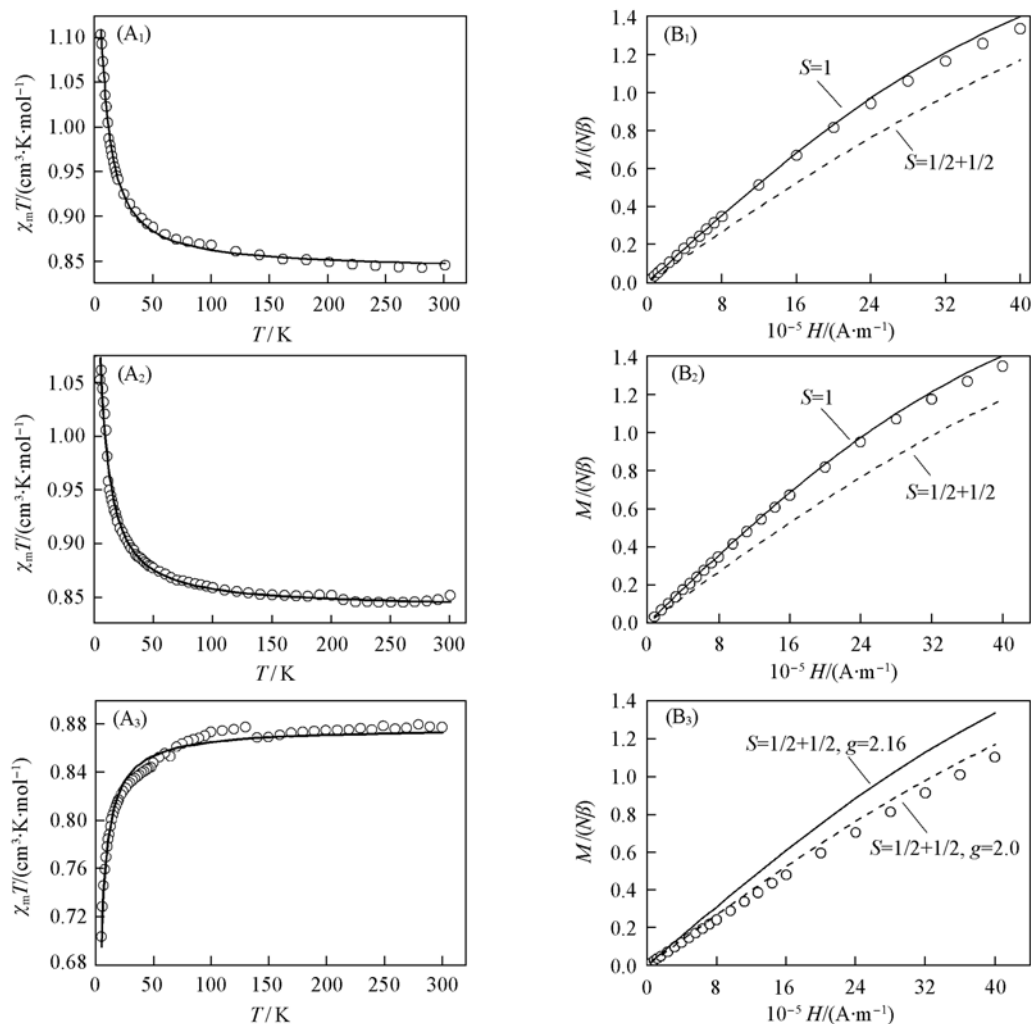
$\text{Cu}^{2+}$  配位环境为拉长的八面体, 赤道平面上被大环配体  $\text{L}^1$  或  $\text{L}^2$  的 4 个 N 原子配位, 平均  $\text{Cu}-\text{N}$  大环键长为 0.2011(4) nm(**1**), 0.2018(5) nm(**2**)和 0.2026(5) nm(**3**); 而轴向位置由氰根的 N 原子占据, 桥联  $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ -键明显偏长: 配合物 **1**,  $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ -为 0.2525(3) nm, 0.2498(3) nm; 配合物 **2**,  $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ -为 0.2492(4) nm, 0.2544(4) nm; 配合物 **3**,  $\text{Cu}-\text{N}_{\text{CN}}$ -为 0.2493(4) nm, 0.2546(4) nm.  $\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}$  呈弯曲排列, 桥联键角远远偏离  $180^{\circ}$ : 配合物 **1**,  $\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}$  为  $143.47(9)^{\circ}$ ,  $132.32(9)^{\circ}$ ; 配合物 **2**,  $\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}$  为  $146.57(8)^{\circ}$ ,  $133.27(8)^{\circ}$ ; 配合物 **3**,  $\text{Cu}-\text{N}\equiv\text{C}$  为  $137.77(11)^{\circ}$ ,  $135.74(10)^{\circ}$ . 配合物 **1**~**3** 中的桥联键长与键角数据与文献[5~10]中已报道的其它  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}$  大环类配合物比较接近. 链内通过氰根桥联  $\text{Cu}\cdots\text{Fe}$  之间的距离为 0.5328, 0.5090 nm(**1**); 0.5350, 0.5125

nm(**2**); 0.5156, 0.5127 nm(**3**).

在配合物**1**和**2**中,水分子与未桥联氰根氮原子以及相邻链的大环配体上的OH基团通过氢键相连,形成三维超分子网络结构.对于配合物**3**,相邻链存在着咪唑上的N—H基团与大环配体上叔胺氮原子间的氢键相互作用,得到二维层.层间通过晶格水分子与未桥联氰根氮原子的氢键连成三维网络结构.

## 2.2 磁性研究

图4分别显示了配合物**1**~**3**在 $1.6 \times 10^5$  A/m外场下于5~300 K范围内的变温磁化率曲线和它们在5 K时的变场磁化强度曲线.



**Fig. 4**  $\chi_m T$ - $T$  plot ( $A_1$ — $A_3$ ) and field dependence of magnetization at 5 K ( $B_1$ — $B_3$ ) for complexes **1**—**3**, respectively

( $A_1$ )—( $A_3$ ) The solid lines represent the fitting results based on the parameters discussed in the text;

( $B_1$ )—( $B_3$ ) the solid and the dotted lines are Brillouin curves.

配合物**1**和**2**的 $\chi_m T$ 值都是 $0.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,略高于双自旋体系( $S_{\text{Cu}}, S_{\text{Fe}}$ ) = (1/2, 1/2)的理论仅自旋值 $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (假定 $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Fe}} = 2.00$ ).随着温度的降低,配合物**1**和**2**的 $\chi_m T$ 值平缓上升,直到温度低于50 K时才迅速上升,并于5.0 K时达到极大值 $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**1**)及 $1.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**2**),这表明配合物**1**和**2**通过氰根桥联 $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Cu}^{\text{II}}$ 之间存在铁磁相互作用.配合物**1**和**2**的磁化率在10 K以上遵守居里-外斯定律,测得居里常数和外斯常数分别为:配合物**1**, $C = 0.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\theta = 2.45 \text{ K}$ ;配合物**2**, $C = 0.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\theta = 1.92 \text{ K}$ ,外斯常数 $\theta$ 的正值进一步验证了 $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Cu}^{\text{II}}$ 之间的铁磁耦合.

由于配合物 **1** 和 **2** 为铁磁的  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  一维链结构, 磁化率数据通过一维铁磁链公式<sup>[14]</sup> 进行拟合, 并考虑链间磁相互作用[中间场近似(Mean-field approximation)] ( $zJ'$ ) 来处理, 得到曲线如图 4(A<sub>1</sub>) 和 (A<sub>2</sub>) 中实线所示, 磁耦合参数为配合物 **1** 的  $J=2.31(5) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2.12(1)$ ,  $zJ'=-0.48(2) \text{ cm}^{-1}$ ; 配合物 **2** 的  $J=2.01(8) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2.12(1)$ ,  $zJ'=-0.46(3) \text{ cm}^{-1}$ .  $J$  为小的正值说明链内金属离子间存在弱的铁磁耦合, 其强度与文献[15~18]报道的氰根桥联  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  配合物数据吻合.

配合物 **1** 和 **2** 的铁磁相互作用可进一步通过变场磁化强度 ( $0 \sim 4 \times 10^6 \text{ A/m}$ ) 数据加以证实 [图 4(B<sub>1</sub>) 和 (B<sub>2</sub>)]. 在整个测量范围内, 配合物 **1** 和 **2** 的磁化强度实验点均在基于  $g=2.0$  及  $S=1/2+1/2$  所得的 Brillouin 函数曲线上方, 并与基于  $g=2.0$  及  $S=1$  所得的 Brillouin 函数曲线吻合. 这进一步表明配合物 **1** 和 **2** 中  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  通过氰根桥是铁磁耦合的.  $H=4 \times 10^6 \text{ A/m}$  时磁化强度的值还在上升, 表明还未达到其饱和值 ( $S_r=1$  时, 期望值为  $2N\beta$ ).

配合物 **3** 的  $\chi_m T$  值为  $0.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 略高于双自旋体系 ( $S_{\text{Cu}}, S_{\text{Fe}} = (1/2, 1/2)$ ) 的理论值  $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (假定  $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Fe}} = 2.00$ ). 随着温度的降低, 配合物 **3** 的  $\chi_m T$  值在一个很小的范围内浮动并趋于减小, 直到温度低于  $50 \text{ K}$  时迅速减小并于  $5.0 \text{ K}$  达到极小值  $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 磁化率在  $10 \text{ K}$  以上遵守居里-外斯定律, 得到居里常数  $C=0.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  和外斯常数  $\theta = -1.73 \text{ K}$ .  $\chi_m T$ - $T$  曲线特征及负的外斯常数表明氰根桥联的  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  之间是反铁磁耦合的.

由于配合物 **3** 为反铁磁的  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  一维链结构, 通过反铁磁一维链模型进行拟合. 近似把所有的 Fe-Cu 连接视为等同, 根据哈密顿算符  $\hat{H} = -2J \sum_i (S_i^z S_{i+1}^z + S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)$  得到的磁化率公式为

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left[ \frac{0.25 + 0.1495 \times \left(\frac{|J|}{kT}\right) + 0.30094 \times \left(\frac{|J|}{kT}\right)^2}{1 + 1.9862 \times \left(\frac{|J|}{kT}\right) + 0.66854 \times \left(\frac{|J|}{kT}\right)^2 + 6.0626 \times \left(\frac{|J|}{kT}\right)^3} \right]$$

配合物 **3** 磁化率数据通过公式进行拟合得到磁耦合参数为  $J = -0.70(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.16(1)$ . 较小的  $J$  值也表明  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  之间的反铁磁耦合较弱, 其大小与文献[12]报道的氰根桥联  $\text{CuFe}_2$  三核配合物的  $J$  值 ( $-0.59 \text{ cm}^{-1}$ ) 很接近.

配合物 **3** 的变场磁化强度曲线如图 4(B<sub>3</sub>) 所示, 在整个测量范围内, 磁化强度实验点均在基于  $g=2.16$  (根据前面拟合得出) 及  $S=1/2+1/2$  所得的 Brillouin 函数曲线下方. 这进一步证明了配合物 **3** 中  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  通过氰根桥是反铁磁耦合的.

综上所述, 配合物 **1~3** 具有相似的结构, 氰根桥联键长键角也比较接近, 然而配合物 **1** 和 **2** 表现为  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  常见的铁磁耦合, 配合物 **3** 则表现为反铁磁耦合. 大多数氰根桥联  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  配合物都是铁磁耦合的, 这可以通过磁轨道正交理论很好地解释<sup>[19]</sup>. 对于八面体场的低自旋  $\text{Fe}(\text{III})$ , 其电子构型为  $(d_{xz} d_{yz})^1$  或  $(d_{xz})^{[4]}$ , 磁轨道具有  $\pi$  对称性. 而对于拉长八面体构型的  $\text{Cu}(\text{II})$ , 单电子处于  $d_{x^2-y^2}$  轨道上, 磁轨道具有  $\sigma$  对称性. 从对称性匹配角度来看, 对称性不同的  $\sigma$  和  $\pi$  型轨道不能通过共轭桥基进行轨道重叠, 属于正交轨道, 为铁磁相互作用. 从晶体结构中可以看到, 配合物 **3** 与 **1** 及 **2** 的区别在于参与桥联的氰根位置不同 (**1** 和 **2** 为顺式, **3** 为反式). 另外, 配合物 **3** 拥有较小的桥联  $\text{Cu-N}\equiv\text{C}$  键角, 也可能导致  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  间的磁耦合从铁磁变为反铁磁<sup>[19]</sup>.

## 参 考 文 献

- [1] KOU Hui-Zhong(寇会忠), ZHOU Bei-Chuan(周北川). Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报) [J], 2004, **20**: 497—507
- [2] Beltran L. M. C., Long J. R. Acc. Chem. Res. [J], 2005, **38**: 325—334
- [3] Zhao C. C., Ni W. W., Tao J., et al. Cryst. Eng. Commun. [J], 2009, **11**: 632—637
- [4] Ni W. W., Ni Z. H., Cui A. L., et al. Inorg. Chem. [J], 2007, **46**: 22—33
- [5] Shen X. P., Gao S., Yin G., et al. New J. Chem. [J], 2004, **28**: 996—999
- [6] Cha M. J., Shin J. W., Lee Y. H., et al. Inorg. Chem. Commun. [J], 2009, **12**: 520—522
- [7] Rodriguez-Dieguez A., Kivekas R., Sillanpaa R., et al. Inorg. Chem. [J], 2006, **45**: 10537—10551
- [8] 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) [J],

2000, **21**(1): 187—189

- [ 9 ] Kou H. Z. , Jiang Y. B. , Zhou B. C. , *et al.* . J. Inorg. Chem. [J], 2004, **43**: 3271—3276
- [10] Kou H. Z. , Gao S. , Bu W. M. , *et al.* . J. Chem. Soc. , Dalton Trans. [J], 1999: 2477—2480
- [11] ZHANG Bing(张冰), KOU Hui-Zhong(寇会忠), CUI Ai-Li(崔爱莉), *et al.* . Chinese J. Struct. Chem. (结构化学)[J], 2005, **24**: 1259—1263
- [12] Zhang B. , Ni Z. H. , Cui A. L. , *et al.* . New J. Chem. [J], 2006, **30**: 1327—1332
- [13] Johnson C. R. , Shepherd R. E. . Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. [J], 1984, **14**: 339—353
- [14] Kahn O. . Molecular Magnetism[M], New York: Wiley-VCH, 1993
- [15] Parker R. J. , Lu K. D. , Batten S. R. , *et al.* . J. Chem. Soc. , Dalton Trans. [J], 2002: 3723—3730
- [16] Toma L. M. , Lescouezeca R. , Cangussu D. , *et al.* . Inorg. Chem. Commun. [J], 2005, **8**: 382—385
- [17] Gu Z. G. , Liu W. , Yang Q. F. , *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2007, **46**: 3236—3244
- [18] Oshio H. , Tamada O. , Onodera H. . Inorg. Chem. [J], 1999, **38**: 5686—5689
- [19] Zhang S. W. , Duan C. Y. , Sun W. Y. , *et al.* . Transition Met. Chem. [J], 2001, **26**: 127—130

## Synthesis and Magnetic Property of Cyanide-bridged Fe(III)-Cu(II) Complexes

CUI Ai-Li, NI Wei-Wei, KOU Hui-Zhong\*

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

**Abstract** Three cyanide-bridged Fe(III)-Cu(II) complexes derived from  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$  [L = 1-methylimidazole(1-Meim) or imidazole(Him)] and Cu(II) macrocyclic building blocks were synthesized and their crystal structures and magnetic properties were studied. Structural analysis shows that they have one-dimensional chain structures. Each Cu(II) ion possesses an elongated coordination geometry with two cyanide nitrogen atoms situated at the *trans* axial positions, and in turn each Fe(III) connects two Cu(II) ions with two cyanide ligands, generating alternate chainlike structures. Magnetic measurements show that two complexes display ferromagnetic interaction, and one compound exhibits unusual antiferromagnetic property.

**Keywords** Copper; Iron; Cyanide ligand; Crystal structure; Magnetic property

(Ed. : F, G)