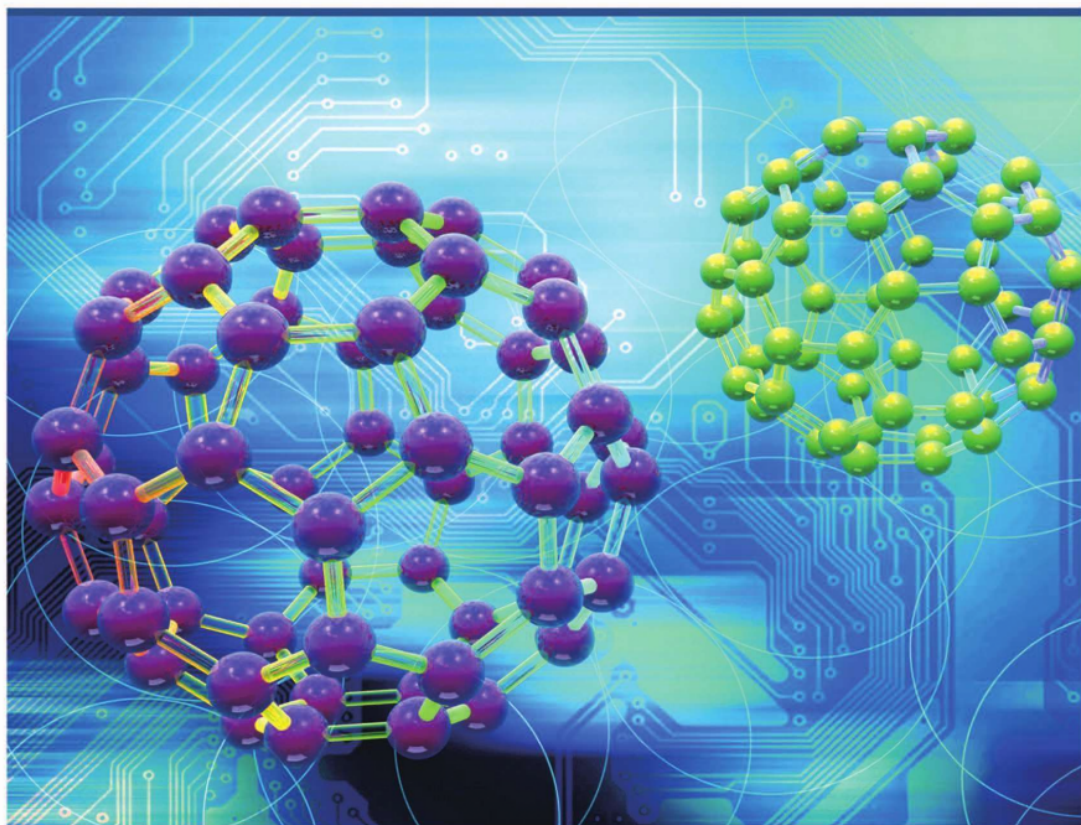


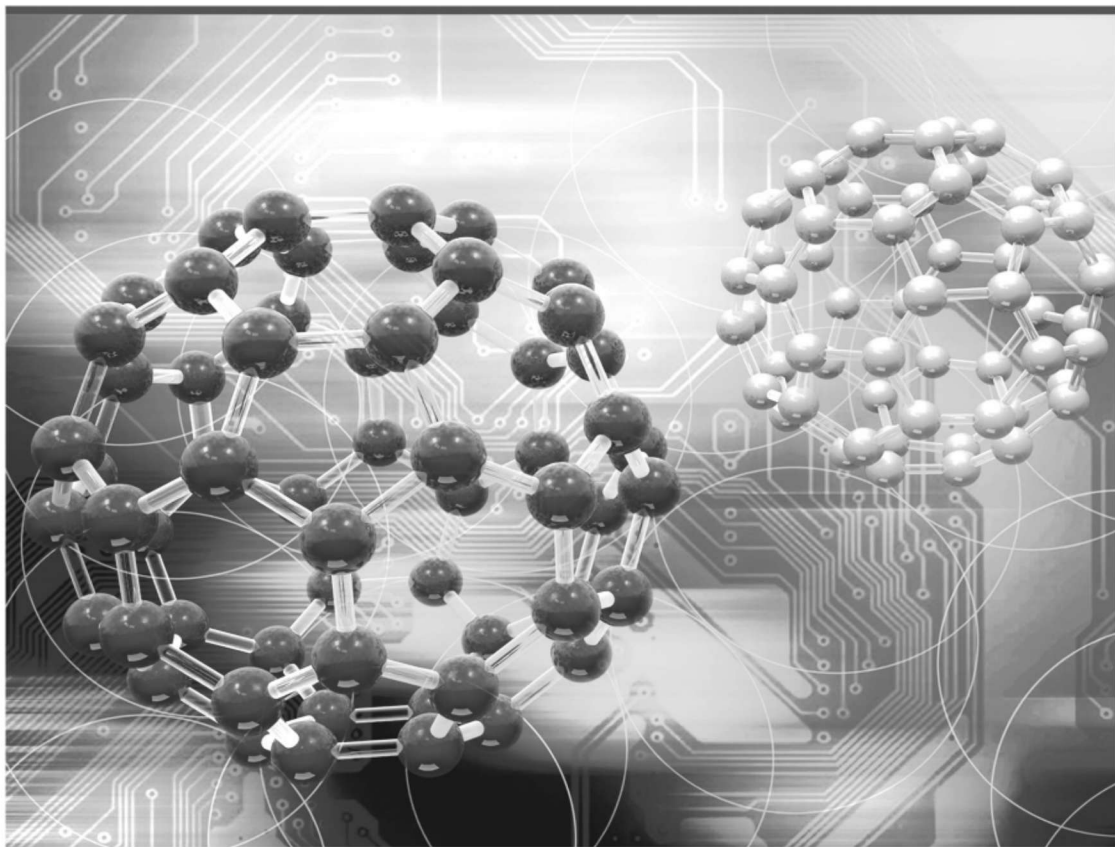
溶剂诱导的取代基苯甲酸-叠氮铜 配合物分子磁体的合成、结构及性能

(Solvent-Induced Synthesis, Structures and Properties of
Azido-Cu(II) Magnetic Coordination Polymers with Substituted
Aromatic Carboxylic Acids Ligands)



溶剂诱导的取代基苯甲酸-叠氮铜 配合物分子磁体的合成、结构及性能

(Solvent-Induced Synthesis, Structures and Properties of
Azido-Cu(II) Magnetic Coordination Polymers with Substituted
Aromatic Carboxylic Acids Ligands)



图书在版编目(CIP)数据

溶剂诱导的取代基苯甲酸-叠氮铜配合物分子磁体的合成、结构及性能 / 刘翔宇, 陈三平, 岑培培主编. --
银川: 宁夏人民教育出版社, 2016.6

ISBN 978-7-5544-1604-4

I. ①溶… II. ①刘… ②陈… ③岑… III. ①磁性材料—研究 IV. ①TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 143208 号

溶剂诱导的取代基苯甲酸——叠氮铜
配合物分子磁体的合成、结构及性能

刘翔宇 陈三平 岑培培 主编

责任编辑 姜楠 王慧

封面设计 晨皓

责任印制 殷戈



黄河出版传媒集团 出版发行
宁夏人民教育出版社

地址 宁夏银川市北京东路 139 号出版大厦(750001)

网址 <http://www.yrpubm.com>

网上书店 <http://www.hh-book.com>

电子信箱 jiaoyushe@yrpubm.com

邮购电话 0951-5014284

经销 全国新华书店

印刷装订 银川银选印刷有限公司

印刷委托书号 (宁) 0001254

开本 787 mm×1092 mm 1/16

印张 9.5 字数 120 千字

版次 2016 年 7 月第 1 版

印次 2016 年 7 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-5544-1604-4/G·3328

定价 26.80 元

版权所有 侵权必究

本书以探索高性能分子基磁体的设计和合成策略为目的,着眼于溶剂效应在构筑配位聚合物时扮演的重要角色,选择金属Cu离子作为顺磁中心、叠氮基作为传递磁耦合的桥梁配体,引入具有刚性结构的取代基苯甲酸作为辅助配体,成功合成了数例叠氮铜磁性配合物,讨论了配合物的磁构关系,探究了溶剂体系对苯甲酸-叠氮铜配合物结构和磁性的调控机制,主要内容如下:

一、以乙醇溶剂为反应环境,成功合成了一例新颖的叠氮铜配合物1(4-fba为4-氟苯甲酸),对其结构和磁性进行了详细的表征。结构分析表明,配合物1的最小不对称单元只包含一个二价Cu离子,六配位的Cu离子呈现了拉伸的八面体几何构型,两个叠氮N原子和两个羧酸O原子位于赤道平面位置,两个乙醇O原子占据了顶点位置。交替的三重桥(EO-叠氮、*syn, syn*-羧酸和 μ_2 -乙醇分子)共同桥连Cu离子形成了化合物的一维链状结构。磁性研究表明,铜链之间显示了铁磁相互作用,表现出铁磁有序($T_c = 7.0$ K)。链内相邻的Cu离子间强的铁磁耦合是由超交换作用的反补偿效应而产生的,导致了铁磁链间的长程磁有序,这极有可能是由配位的乙醇分子与相邻链上的叠氮基形成的链间氢键作用而引起的。此外,运用DFT计算对配合物1中Cu离子之间的铁磁耦合作用进行了研究。

二、合成了三个叠氮铜配合物2, 3和4(2-na表示2-萘甲酸)。结构分析表明,三个配合物中的Cu(II)离子分别呈现了

四、五、六配位的几何构型。配合物2和配合物3互为同分异构体,*syn-syn*-羧基和 μ -1,1-(EO) 叠氮双重桥构成了配合物2的1D铜链结构,而配合物3是含有 μ -1,1,3-(EE)-叠氮的二维层状配合物。DFT计算阐释了配合物2处于热力学亚稳态,配合物3处于稳态。浸泡在乙醇中,配合物2经历了一个单晶到单晶转化的过程,得到了包含三重桥的1D铜链配合物4,加热配合物4可得粉末态的配合物2。磁性测试表明,三个配合物的铜链内均表现出强的铁磁耦合,出现了长程磁有序和慢磁弛豫现象。配合物2表现为变磁行为,转变温度为15 K,而配合物3和配合物4具有自旋玻璃特征,转变温度分别是15 K和12 K。

三、以4-三氟甲基苯甲酸为辅助配体分别在水、甲醇、乙醇和丙醇中合成了四例叠氮铜配合物:5,6,7和8(4-tfmba表示4-三氟甲基苯甲酸)。结构分析表明,配合物5是由特殊的四核铜单元组成的二维层状配合物,Cu离子之间存在复杂的多重混合桥: μ 3-羟基, (μ 2-O, O') 和 (μ 3-O, O, O')-羧酸以及(μ -1,1)和(μ -1,1,3)-叠氮。配合物6—配合物8具有相似的1D链状结构, μ -1,1-叠氮,*syn-syn*-羧酸以及不同的溶剂分子共同桥连相邻的Cu离子。四个配合物中的金属离子之间都呈现了强的铁磁耦合作用,配合物5中错综的桥连模式导致了复杂的磁传递行为。不同碳链长度的醇类溶剂的桥接使得配合物6—配合物8显示了不同弛豫时间的慢磁弛豫现象。

四、在甲醇溶剂中,合成了两例叠氮铜配合物:9,10(4-NBA表示4-硝基苯甲酸,3,5-DNBA表示3,5-二硝基苯甲酸)。单晶结构分析表明,由于甲醇分子作为配体与金属连接,配合物9具有与之前得到的三重桥连的1D铜链化合物类似的链内结构,不同的是,链间的氢键由硝基取代基的氧原子与甲醇分子形成。在配合物10中,五配位的Cu离子呈现了四角锥的几何构型,与两个叠氮基团和三个3,5-二硝基苯甲酸连接,Cu离子之间通过叠氮基和羧基桥连。值得注意的是,一个硝基氧原子与Cu离子配位将配合物的结构扩展为3D框架。两个配合物的链内Cu离子间均存在铁磁耦合,但是配合物不具备超顺磁体特征。另外,热重分析发现,集多硝

基配合物和叠氮基团于一体的配合物10表现出了爆炸特性、良好的热稳定性和钝感,具备高能量密度含能材料的潜质。

本书利用溶剂效应合理地调控了芳香羧酸-叠氮铜磁性配合物的结构和磁性,丰富了叠氮铜体系的研究,为该类配合物的定向合成和磁性研究提供了参考。

全书由五个章节构成,在编写过程中,得到西北大学高胜利教授、谢钢教授、杨奇副教授,宁夏大学胡奇林副教授、宋伟明教授等有关专家学者的帮助,并获得宁夏大学优秀学术著作出版基金的资助,在此,一并表示衷心的感谢。本书在撰写的过程中参考了有关国内外文献资料,在此向有关著作者表示深切的感谢。

本书内容涉及多学科领域,一些问题还有待进一步研究,加之作者水平所限,书中难免存在不足或错误,敬请读者提出批评和建议。

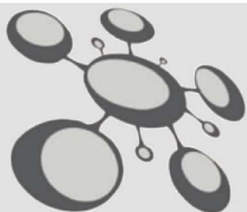
编 者

2016年1月

第一章	一维铜基磁性配合物的合成策略	001
1.1	配合物分子基磁体	002
1.2	叠氮磁性桥的研究现状及常见的桥连模式	006
1.3	羧酸调控的叠氮铜磁性配合物的研究进展	014
1.4	选题依据、研究思路及研究内容	023
第二章	乙醇溶剂配位的4-氟苯甲酸-叠氮铜配合物的合成、晶体结构及磁性	047
2.1	实验部分	048
2.2	配合物的合成及其晶体结构	049
2.3	配合物的磁性研究	052
2.4	金属离子耦合作用的计算研究	055
2.5	磁构关系讨论	056
2.6	小结	057
第三章	溶剂诱导的2-萘甲酸-叠氮铜配合物的合成、结构、单晶转化及磁性	063
3.1	实验部分	064
3.2	配合物的合成及其晶体结构	064

3.3	配合物4的热重分析	071
3.4	配合物的磁性研究	072
3.5	配合物2和配合物3热力学稳定性的DFT计算	080
3.6	磁构关系讨论	081
3.7	小结	083
第四章	溶剂调控的4-三氟甲基苯甲酸-叠氮铜配合物的合成、结构及磁性	092
4.1	实验部分	093
4.2	配合物的合成及其晶体结构	093
4.3	配合物的磁性研究	102
4.4	磁构关系讨论	111
4.5	小结	112
第五章	甲醇中硝基取代的苯甲酸-叠氮铜配合物的合成、磁性及含能性质	117
5.1	实验部分	118
5.2	配合物的合成及其晶体结构	119
5.3	配合物9—配合物10的磁性研究	124
5.4	配合物10的热重分析	126
5.5	配合物10的感度测试	128
5.6	配合物10的非等温动力学分析	128
5.7	配合物10的标准摩尔生成焓	129
5.8	小结	130
后记		136
附录		139

第一章



一维铜基磁性配合物的合成策略

1986年,Miller等^[1]报道了首例分子基磁体,将磁学研究从凝聚态物理的理论研究引入到了化学领域的实验研究。由于具有独特的性质,分子基磁体很快成为了物理学和化学相关领域的研究热点,引起了研究者的广泛关注^[2]。相比其他类磁性材料,分子基磁体具有较小的质量和密度、良好的可溶性和化学调控性、强的可塑性等特点,有望作为一种新型的软磁材料应用于未来的磁感应、信息记录、微波材料和航天等领域^[3]。同时,分子基磁体以分子为基本单元构筑而成,结构信息易得,有助于探寻磁构关系和磁交换机理^[4]。此外,利用分子基磁体良好的化学可控性,通过合理的分子设计可将一些特定功能的分子单元引入分子基磁体中,易于得到具有多种化学、物理特性的多功能材料^[5]。

1.1 配合物分子基磁体

与传统原子组成的以共价键或金属键连接而成的磁性材料不同,分子基磁体(molecule-based magnet)是运用化学方法使特定的基团或者有机配体,以共价键和非金属键的方式与顺磁金属离子或自由基组合而成的、具有自发磁化能力的化合物^[6-8]。根据自旋载体的不同,分子基磁体可以分为以下三类:(1)有机自由基磁体;(2)分子聚合物磁体;(3)配合物分子基磁体。其中,利用配位化学手段将金属离子和有机配体结合而成的配合物分子基磁体在结构和磁性方面显示出良好的可控性,受到了研究者的广泛关注^[9-13]。

1.1.1 配合物分子基磁体的研究现状

近三十年来,以追求高性能的分子基磁性材料为驱动力,科学家制备了多种配合物分子基磁体。目前为止,已报道的配合物分子基磁体包括:自旋交叉化合物(SCO)、自旋玻璃(SG)、单分子磁体(SMM)、单链磁体(SCM)等^[14-18]。

(1)高居里温度(T_c)的分子磁体

一些含有氰基基团的普鲁士蓝类分子基磁体显示了较高的居里温度 T_c ^[19]。持续的研究发现,钒铬氰基配合物的 T_c 大多都高于室温,然而,一个不可避免的缺陷制约了其走向实际应用,即在空气中很不稳定。

(2)自旋交叉化合物

自旋交叉现象是指在适当的配位场作用和外界微扰下(如压力、光照和温度等),呈现八面体构型的 3d 金属离子,可能出现低自旋态(LS)与高自旋态(HS)的可逆转换,呈现双稳态。20 世纪 30 年代,Cambi 等^[20]发现了首例具有温度导致的自旋交叉现象的 Fe(III)配合物,但是研究结果未得到足够的重视。随着科技的发展,该类化合物在信息储存和分子开关领域显示了应用潜力,近年来,关于这类化合物的研究工作才逐渐活跃起来^[21-25]。

(3) 自旋玻璃

近年来,在一些分子基材料中观察到了通常出现在固体氧化物和金属合金体系中的自旋玻璃(SG)现象。自旋玻璃和超顺磁体都能表现出磁弛豫行为,但是二者的交流磁化率对于频率的依赖程度有明显不同,自旋玻璃比超顺磁体的偏移参数小很多,在 0.01 数量级以下,弛豫时间很短。

(4) 单分子磁体

单分子磁体(SMM)是分子磁性研究领域近 30 年来最重大的发现之一。1993 年 9 月,意大利科学家 Gatteschi 和 Sessoli 报道了首例单分子磁体,也就是著名的十二核锰簇单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[26],自此之后,许多金属离子的簇状单分子磁体被报道^[27-30]。这种通过化学方法获得的金属簇合物单分子磁体具有结构可控、尺寸均一等特点,同时,较大的单轴各向异性和自旋基态使其在低温下能表现出超顺磁的典型特征:慢磁弛豫现象和量子隧穿效应。

对于单分子磁体的研究聚焦于以下两点:(1)提高自旋基态 S_T ; (2)提高阻塞温度 T_B 和增加磁反转能垒 ΔE 。截至目前,在提高 S_T 方面已经有了较大进展,一例 Mn₁₉ 化合物显示了最高的基态自旋值($S=83/2$)^[29]。然而,在提高阻塞温度和增加能垒方面没有太大进展。多年来,阻塞温度最高的单分子磁体一直是首例 Mn₁₂ 簇合物,直到 2007 年,一例 Mn₆ 簇合物也呈现了高的阻塞温度,但也仅比 Mn₁₂ 高 1.5K^[31]。

综上,当前在分子基磁体领域的研究工作面临以下挑战:首先,如何提高其阻塞温度 T_B 。从理论上来说,想要提高分子磁体的阻塞温度,需要提高其零场分裂能和自旋基态,通过何种方式才能良性地协调团簇的单轴各向异性、负零场分裂能和高自旋基态仍然是研究中面临的最大问题;其次,如何增大磁反转能垒 ΔE 。磁性粒子之间的相互作用是影响磁性体系反转能垒的最大因素,合理调控分子基磁体中顺磁中心之间的磁耦合极为重要;最后,获得的分子基磁体不仅能展现出优良的磁性能,同时需要在正常条件下能够保持稳定的存在,为常态下实现实际应用提供可能。

Glauber^[32]在 20 世纪 60 年代利用理论方法预测 Ising 链在低温下会出现

慢磁弛豫现象(slow relaxation of the magnetization),换言之,在某一特定低温下和方向上,整个体系的磁化强度可能被冻结或阻塞,具备超顺磁体的特征,因此,利用化学方法将化合物中顺磁金属中心离子排列成一条金属链是制备高性能磁性材料的可能途径。根据 Glauber 公式: $\Delta E/k_B = 8J_f S_T^2$, 通过增强链内的磁耦合作用能有效地提高弛豫能垒,从而有助于提高 T_B , 假设 $J_F = 30K$ 、 $S_T = 3$, 那么 T_B 将会超过 100K。理论上,链状化合物的自旋不能完全抵消,其自旋基态 S_T 可达到无穷大,表明提高链状磁性化合物的 T_B 比金属簇状单分子磁体更容易,以金属链为结构基元构筑配合物分子基磁体并进行深入的研究十分必要。2001 年, Gatteschi 等^[33]利用实验手段合成了首例 Ising 链状分子基磁体,称之为“单链磁体”(single-chain magnet, SCM)。2003 年,高松等^[34]合成了首例叠氮基单链磁体 $[\text{Co}(2,2\text{-bithiazoline})(\text{N}_3)_2]_n$ 。Sessoli^[35]合成了首例自旋倾斜的单链磁体 $\{[\text{Mn}(\text{TPP})\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}]\text{H}_2\text{O}\}_n$, 截至目前,已报道的单链磁体的 T_B 最高达到 15K。单链磁体的构筑必须注意以下几方面的因素:第一, Ising 磁链必需尽可能的选择具有各向异性或者自旋电子的金属中心;第二, Ising 磁链在低温下能出现自发磁化行为,也就是具有净的磁化,即在冻结状况下链内磁矩不会互相抵消,如弱铁磁链、亚铁磁链和铁磁链等;第三,链间的相互作用要尽量弱于链内的磁耦合作用。

研究表明,大的单轴磁各向异性、链内金属离子的磁耦合和链间相互作用的协同效应导致了单链磁体的磁滞和慢磁弛豫行为,使得单链磁体在信息储存材料和超导材料领域具有潜在的应用可能,成为了近几年研究者关注的热点。

1.1.2 影响设计和合成配合物分子磁体的因素

在磁性固体中,自旋中心通过多种相互作用的协同效应产生磁性。其中,主要包括以下几种作用:直接交换作用,间接交换作用以及偶极-偶极作用^[36]。其中,直接和间接交换作用两种最重要的耦合作用,后者又包含超交换作用(是配合物中最重要的一种作用,主要是指通过桥连配体传递的耦合作用)。配合物分子磁体的磁性是由分子中顺磁中心之间的自旋耦合作用产生的,而这种耦合作用包括分子内或者分子间的相互作用,分子内的耦合作用一般需要依靠“化学桥”(即桥连配体)来传递。对于配合物分子磁体来说,以具

有未成对电子的金属离子作为顺磁中心,如 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等,这些顺磁中心之间由桥连配体连接起来实现超交换耦合作用,因此,决定配合物分子磁体性能的关键因素有两点:顺磁中心本身的性质、桥连配体的化学性质。

根据配合物分子基磁体的基本特点,在设计和合成磁性金属配合物时,首先应当充分考虑以下两点:(1)金属自旋中心的选择。不同的自旋中心具有不同的磁各向异性,而自旋中心的多种配位构型会导致不同的电子状态;从理论角度,不同自旋中心之间产生的磁耦合作用也各不相同,导致最终合成的目标化合物展现出的磁行为也具有多样性。研究表明,最外层有一个单电子的二价铜离子通常会呈现四配位、五配位和六配位环境,尤以六配位的八面体构型最为稳定和常见,铜离子无疑是构筑分子基磁体中顺磁中心的优秀候选者。(2)有机桥连配体的选择。性能优良的桥连配体不但需要具备良好的配位能力和传递电子的能力,而且能够保持相邻的金属顺磁中心之间处于合适的距离,从而达到分子轨道最大重叠的效果^[37],也就是说,桥连配体作为“结构桥”和“磁性桥”具有良性调控配合物结构和磁性的双重特点。目前,最受研究者青睐的桥连配体是具有多种类型的共轭小分子桥连配体,常见的小分子桥连配体有叠氮根桥(N_3^-)、硫氰根桥(SCN^-)、草酸根桥($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)和甲酸根桥(HCOO^-)等^[38-50]。在为数不多的小分子桥连配体中,叠氮阴离子显示了良好的配位能力、独特并多样的配位模式和杰出的磁传递能力。

除上述决定性因素之外,选择恰当的设计和合成策略是调控目标配合物结构和磁性的重要手段:首先,引入第二配体。通过选择不同类型的第二配体,调整添加比例并对其结构进行修饰,对目标配合物的结构和磁性进行调控。为了避免三维有序,确保磁性链的相对孤立性,可以在第二配体中引入体积较大的非配位基团(如带芳香环的羧酸),用于阻断分子间反铁磁耦合作用。其次,在配合物的合成过程中,反应条件对配合物结构和性能的影响不可忽视,如反应溶剂体系、反应温度、反应压力、pH、配料比例等。其中,溶剂效应引发结构转化和性能调节的研究时有报道^[51]。例如,2014年,杨进等^[51a]利用不同尺寸溶剂分子的客体交换行为微调了孔洞 MOFs 材料的结构和磁性质。研究表明,在金属磁性配

合物的构筑中,配合物的自组装行为受到溶剂体系的影响颇大;其一,不同类型的溶剂可以导致有机配体不同的配位模式;其二,溶剂分子可以作为配体与中心离子配位,改变金属离子的配位构型;其三,溶剂能够作为客体分子存在于化合物主体骨架中,利用其灵活的释放及插入能力影响化合物的结构和性能。因此,溶剂诱导效应很大程度上会影响目标物的整体结构,包括分子内和分子间结构,进而改变链内金属中心之间的磁耦合作用和链间的磁传递行为,最终实现对金属链分子基磁体的可控合成。

1.2 叠氮磁性桥的研究现状及常见的桥连模式

传递磁交换的“化学桥”是指具有良好的桥连配位能力和传递电子能力,使顺磁中心分子轨道更好重叠,实现顺磁中心之间的耦合作用的桥连配体,合理的选择桥连配体是构筑性能优良的分子基磁体的关键。作为类卤素离子的代表, N_3^- 具有多种配位模式,可以有效地传递铁磁或反铁磁耦合,在配位化学和磁化学领域始终占领着研究的制高点,多年来获得了数以千计的叠氮金属配合物,这也对后续的研究提出了更高的要求,需要面对的最大挑战是对于这类研究成熟的体系,如何赋予其新的生命力。

能够提供多对电子的叠氮是配位化学领域公认的优秀桥连配体,它能以多种桥连模式与多个金属离子结合(如图 1.1 所示),从而为金属顺磁中心间的耦合作用提供磁传递通道^[52-54],当叠氮以不同的配位模式与金属离子连接时,会呈现出多样化的结构和磁学性质。其中, $\mu_2-1,3$ (End-to-End,EE)桥连模式^[55], $\mu_2-1,1$ (End-On,EO)桥连模式^[56]以及三齿桥连模式 $\mu_3-1,1,3$ ^[57]和 $\mu_3-1,1,1$ ^[58]是最常见的连接形式,还有一些独特少见的连接形式,如四齿的 $\mu_4-1,1,3,3$ 桥连模式^[59]和 $\mu_4-1,1,1,1$ 桥连模式^[60]以及六齿的 $\mu_6-1,1,1,3,3,3$ 桥连模式^[61]。由于叠氮离子桥连方式的多样性,使其在配合物中以多种模式连接中心离子,形成了许多具有不同维数结构网络的叠氮-金属配合物。从另一个角度来看,叠氮基的这一特点也给叠氮-金属配合物的构筑造成了困难,以当前的知识水平和研究能力,想要准确预测叠氮基团在特定的体系中采取何种配位方式,形成何种结构的金属配合物仍然难以实现。

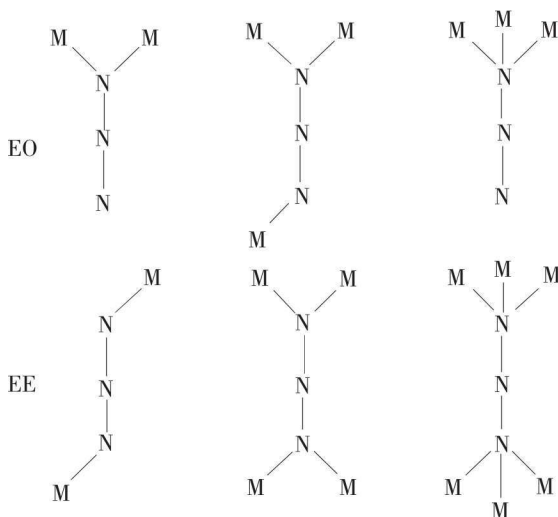


图 1.1 常见叠氮基配位模式

近年来,叠氮离子以桥连配体的身份多次出现在构筑分子基磁性材料的研究报道中,数以千计的新型叠氮金属配合物被设计合成,包括文献中已经报道的许多 0D 分子、1D 链状、2D 层状和 3D 框架化合物^[62]。综合大量磁性研究发现,叠氮桥在传递磁耦合方面具备明显的特征。除极个别的特例^[63],EO-叠氮通常传递铁磁耦合作用(Ferromagnetic couple, FM),而 EE-叠氮通常传递反铁磁耦合作用(Antiferromagnetic couple, AF)^[64],根据叠氮配体的这一特征,通过叠氮配合物的结构参数就可以初步预测配合物的磁学性质。以叠氮铜体系为例,影响金属离子间磁耦合的因素不仅包含叠氮配体的配位模式和铜离子的几何构型,而且包括叠氮基与铜离子形成的桥连键角、键长、二面角等结构参数^[63,65]。在 EO-叠氮-金属桥连配合物体系中,Ruiz 等^[66,67]通过对 EO-叠氮铜配合物的研究,总结出其磁耦合作用转换与 $\angle\text{Cu}-\text{N}-\text{Cu}$ 角度关系密切,磁转化的临界角度为 104° 。当 $\angle\text{Cu}-\text{N}-\text{Cu}$ 角度大于 104° 时,金属间的 EO-叠氮桥传递反铁磁交换作用;当 $\angle\text{Cu}-\text{N}-\text{Cu}$ 角度小于 104° 时,叠氮桥传递铁磁交换作用。而 Thompson 等^[62a,62b]研究发现叠氮金属磁耦合作用的转换临界角度 $\angle\text{Cu}-\text{N}-\text{Cu}$ 为 108° ,确凿的研究结论仍然需要实验的不断检验,具体问题要具体分析。另外,如果金属

一叠氮配合物中存在辅助配体,叠氮在金属离子间所传递的磁耦合作用会更复杂,还需要充分考虑由此引起的补偿与反补偿效应^[68],以及对叠氮配体与辅助配体所形成的轨道对称性等问题进行探究。

截至目前,许多磁学性质优秀的叠氮-金属配合物被报道,尤其是显示出慢弛豫现象的分子基磁体,如单分子磁体、单链磁体和磁有序体系等^[69]。尽管叠氮离子具有丰富多样的配位桥连模式,但是叠氮基作为独立配体获得的金属-叠氮化合物的结构都比较单调,因此,通过引入辅助配体构筑结构丰富的金属-叠氮类配合物是常用的手段。一方面,辅助配体具有支撑、扩展和增强配合物框架结构的作用;另一方面,辅助配体与金属离子的配位对配合物的磁学性质也具有调节作用。合理的选择辅助配体是决定金属-叠氮配合物的结构和磁学性质的重要因素之一。

根据报道,以有机胺类作为辅助配体构筑得到了大量的叠氮-金属配合物^[70-74],在结构和磁学性质方面显示了不同的特点。例如,游效曾等^[75]将苄胺的溴化盐、叠氮化钠和氯化铜混合后,采用溶液法合成了一例配合物 $[\{\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{L})\}]_n$ (L代表苄胺配体),该配合物呈现了二维层结构(图 1.2)。其中,叠氮配体分别采取了单 EE 和双 EO 两种桥连模式。磁性测试表明,叠氮在相邻的铜离子间传递铁磁耦合作用,自发磁化温度在 7 K 左右,配合物在 9 K 以下表现出长程有序行为(图 1.3)。

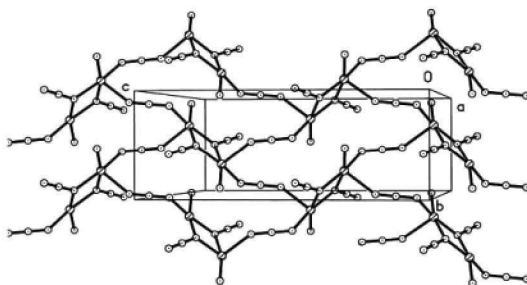
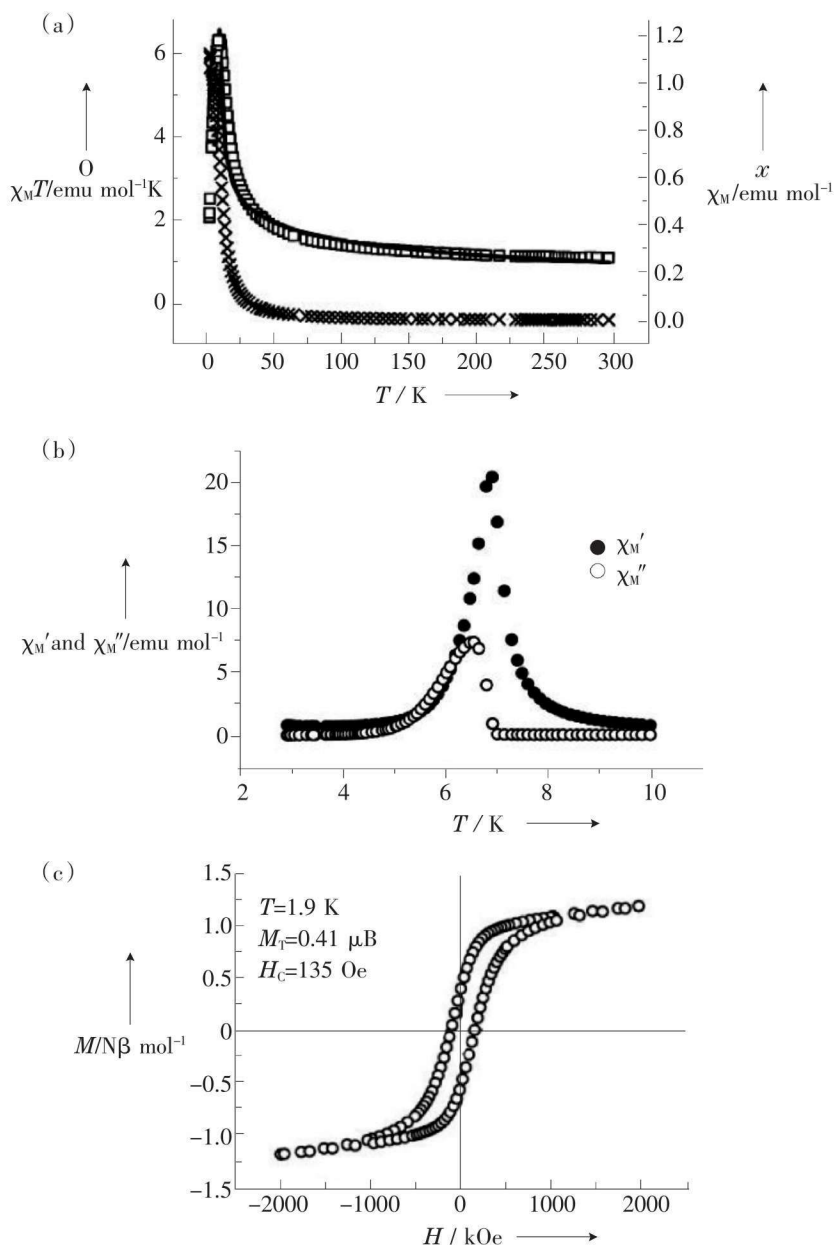


图 1.2 配合物 $[\{\text{Cu}(\text{L})(\text{N}_3)_2\}]_n$ 的结构图

图 1.3 配合物 $[\text{Cu}(\text{L})(\text{N}_3)_2]_n$ 的磁性图