

## 不同异构型的双铜配合物的结构、磁性和分子力学研究

程 鹏 廖代正 阎世平 姜宗慧 王耕霖\*

(南开大学化学系 天津 300071)

王磊光 劳学军 姚心侃 王宏根

(南开大学物理系 天津 300071) (南开大学中心实验室 天津 300071)

王国雄

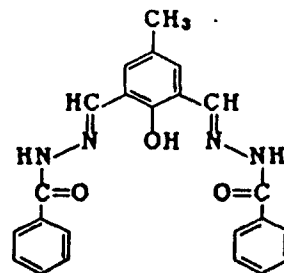
(南京大学化学系 南京 210093)

**摘要** 以 2,6-二甲酰-4-甲基苯酚双缩苯甲酰肼( $H_3L$ )为双核配体,合成并表征了外源桥为  $N_3^-$  的酮式双铜配合物  $[Cu_2(H_2L)(\mu-N_3)](ClO_4)_2 \cdot 1/2C_2H_5OH$  (1) 和酮醇混合式双铜配合物  $[Cu_2(HL)(\mu-N_3)(ClO_4)(C_2H_5OH)(H_2O)]$  (2). 2 的晶体属于单斜晶系,空间群  $P2_1/c$ , 晶胞参数:  $a = 1.0967$  (4),  $b = 0.7684$  (2),  $c = 3.5724$  (7) nm;  $\beta = 90.08$  (2)°;  $V = 3.0103$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.61$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 15.66$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1488$ . 最终的偏差因子  $R = 0.083$  和  $R_w = 0.088$ . 对配合物在 4~300K 的磁化率数据分析表明,铜离子间存在中等强度的反铁磁相互作用,交换参数 ( $2J$ ) 分别为  $-86.8$  cm<sup>-1</sup> (1) 和  $-132.4$  cm<sup>-1</sup> (2). 本文兼用分子力学和量子化学计算讨论了互变异构体对磁交换作用的影响.

**关键词** 双铜配合物,互变异构体,磁性,晶体结构,分子力学

多金属偶合体系的研究领域是近年来无机化学一个非常活跃的领域,它对均相催化、功能材料的分子设计和生物无机化学的研究均有重要影响<sup>[1,2]</sup>. 含酚氧桥的双 Schiff 配合物是一类重要的多金属偶合体系,配体内含有内源的酚氧桥,在形成配合物时可引入一个阴离子作为另一个桥联基团,即外源桥. 改变桥联原子或侧链基团对体系的磁交换作用均有重要影响. 本文以 2,6-二甲酰-4-甲基苯酚双缩苯甲酰肼( $H_3L$ )为双 Schiff 配体,其结构如图式 1 所示.

由于侧链具有酰肼结构,形成配合物时因条件不同,可分别脱掉一至三个氢原子,形成酮式 ( $H_2L^-$ )、酮醇混合式 ( $HL^{2-}$ ) 和醇式 ( $L^{3-}$ ) 三种异构体. 对于外源桥为叠氮的双铜配合物,我们已合成了醇式结构的配合物<sup>[3]</sup>, 本文报道酮式结构和酮醇混合式结构的两个新化合物,并用分子力学和量子化学计算讨论了三种异构体对磁交换作用的影响. 本文合成并从结构上表征了的具有酮醇混合异构型双铜配合物的结构未见文献报道.



图式 1 配体  $H_3L$  的结构

## 1 实验

### 1.1 仪器和测试方法

元素分析用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪. 金属含量采用 EDTA 容量法测定. 红外光谱测定使用 Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, KBr 压片. 电导采用国产 DDS-11A 型电导仪测定. 差热分析采用 DuPont 1090B 型热分析仪. 晶体结构分析用 Enraf-Nonius CAD 4 型衍射仪. 变温磁化率(4~300K)采用 CF-1 型提拉样品磁强计测定, 抗磁部分用 Pascal 常数校正, 有效磁矩用公式  $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$  计算.

### 1.2 试剂

对甲苯酚、苯甲酰肼为化学纯. 高氯酸铜按通常方法自制. 其它试剂均为分析纯.

### 1.3 自由配体的制备

2,6-二甲酰-4-甲基苯酚按文献[4]方法合成, 产品为黄色针状晶体, m. p. 126~128°C,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  (计算值: C, 65.85; H, 4.88. 实测值: C, 65.43; H, 5.25). 将其与苯甲酰肼按 1:2 (摩尔比) 加入到无水乙醇中, 加一滴浓 HCl 催化, 在 60°C 左右反应 4h, 过滤后用无水乙醇洗涤, 室温干燥, 得到 2,6-二甲酰-4-甲基苯酚双缩苯甲酰肼( $\text{H}_3\text{L}$ )的淡黄色针状晶体, 产率: 70%, m. p. 288~289°C,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$  (计算值: C, 69.00; H, 5.00; N, 14.00. 实测值: C, 69.51; H, 5.27; N, 13.70).

### 1.4 酮式双铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\mu-\text{N}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) 的制备

将 0.5mmol 2,6-二甲酰-4-甲基苯酚与 1mmol 的苯甲酰肼溶于 30mL 无水乙醇中, 分别滴加含 1mmol  $\text{NaN}_3$  和 1mmol  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液, 然后再加数滴  $\text{HClO}_4$ , 加热至 60°C 搅拌 2h, 过滤, 无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得到绿色粉末,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_7\text{O}_{17.5}\text{Cl}_2\text{Cu}_2$  (计算值: C, 36.46; H, 2.78; N, 12.40; Cu, 16.08. 实测值: C, 36.84; H, 2.44; N, 12.17; Cu, 16.32).  $\Delta_m$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 194  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $\nu_{\text{max}}$  (KBr): 3140(w,  $\text{NH}_2$ ), 2100(vs,  $\text{N}_3$ ), 1620(vs,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1548(vs,  $\text{C}=\text{N}$ ), 1296(m,  $\text{N}_3$ ), 1100(vs,  $\text{ClO}_4^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.5 酮醇混合式双铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\mu-\text{N}_3)(\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (2) 的单晶制备和结构测定

0.5mmol 2,6-二甲酰-4-甲基苯酚与 1mmol 的苯甲酰肼溶于 30mL 无水乙醇中, 滴加含 1mmol  $\text{NaN}_3$  和 1mmol  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液, 加热至 60°C 搅拌 2h, 然后室温搅拌过夜, 过滤, 母液放置几天后析出适合 X 射线结构分析的绿色块状晶体.

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_7\text{O}_9\text{ClCu}_2$  为绿色透明晶体, 从中选取一粒外形大小近似为  $0.2 \times 0.2 \times 0.2\text{mm}$  的单晶, 并将其固定在一随意取向的玻璃纤维上, 在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上, 使用经过石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0.071073\text{nm}$ ) 射线作为入射辐射, 在  $2^\circ < \theta < 20^\circ$  的范围内, 以  $\omega-2\theta$  扫描方式, 在室温 ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 下收集 3145 个独立衍射点, 其中 1415 个为可观察的衍射点 [ $I > 3\sigma(I)$ ], 全部强度数据用  $Lp$  因子校正及经验吸收校正. 晶体属于单斜晶系, 空间群为  $P 2_1/c$ , 晶胞参数:  $a = 1.0967(4)$ ,  $b = 0.7684(2)$ ,  $c = 3.5724(7)\text{nm}$ ,  $\beta = 90.08(2)^\circ$ ,  $V = 3.0103\text{nm}^3$ ,  $M_r = 731.06$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.61\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 15.66\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1488$ .

晶体结构用直接法 (MULTAN 82) 解出, 根据 E-map 确定两个 Cu 原子的位置, 其余的非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 除对溶剂分子 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 中的非氢原子采用各向同性热参数外, 对其余的非氢原子采用各向异性热参数进行全矩阵最

小二乘法修正,最终的一致性因子为  $R = 0.083$  和  $R_w = 0.088$ , 加权采用等权重方案,在最后一轮差值 Fourier 图上,最高的电子密度峰的高度为  $680\text{e}/\text{nm}^3$ . 全部计算是在 PDP 11/44 计算机上用 SDP-PLUS 程序包完成.

## 2 结果与讨论

元素分析表明配合物 1 的组成为  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\mu - \text{N}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 摩尔电导值说明配合物为 2:1 型电解质,两个  $\text{ClO}_4^-$  均在外界,不参与配位. 自由配体红外光谱中  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{N}$  吸收峰分别在  $1650$  和  $1540\text{cm}^{-1}$ , 形成配合物后分别发生红移和蓝移,配合物在  $3140\text{cm}^{-1}$  仍有  $\text{NH}$  吸收峰,说明形成配合物后侧链的氢没有脱掉,为酮式结构,在  $1100\text{cm}^{-1}$  附近有一宽吸收峰为  $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ , 对照相应的醇式配合物<sup>[3]</sup>,  $\text{NH}$  和  $\text{ClO}_4^-$  的吸收峰均消失.  $\text{N}_3^-$  作桥时有  $\alpha, \alpha$  和  $\alpha, \gamma$  型两种桥联方式,通过红外光谱可以区分这两种方式<sup>[5]</sup>. 配合物在  $2100\text{cm}^{-1}$  的强吸收和  $1300\text{cm}^{-1}$  附近相对较弱的吸收峰分别对应于  $\text{N}_3^-$  的  $\nu_{\text{as}}$  和  $\nu_{\text{s}}$ , 因此,  $\text{N}_3^-$  以  $\alpha, \alpha$  型配位. 配合物的差热分析显示出在  $58 \sim 88^\circ\text{C}$  之间有一明显失重过程,说明溶剂分子处于结晶状态,未参与配位. 该配合物在  $240^\circ\text{C}$  时爆炸分解.

### 2.1 配合物 2 的晶体结构

2 的非氢原子坐标和热参数见表 1. 部分键长和键角列于表 2, 晶体结构示于图 1. 配合物中,  $\text{Cu}(1)$  和  $\text{Cu}(2)$  通过内源的酚氧  $\text{O}(1)$  和外源的叠氮  $\text{N}(5)$  桥联, 桥角  $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{Cu}(2)$  和  $\text{Cu}(1)\text{N}(5)\text{Cu}(2)$  分别是  $99.2(3)^\circ$  和  $99.9(4)^\circ$ . 此外,  $\text{Cu}(1)$  和  $\text{Cu}(2)$  分别与溶剂分子  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  配位, 距离是  $0.2443(7)\text{nm}$  和  $0.2541(6)\text{nm}$ , 高氯酸根中  $\text{O}(11)$  到  $\text{Cu}(1)$  的距离是  $0.281(1)\text{nm}$ , 形成弱的配位键. 因此  $\text{Cu}(1)$  是六配位, 处于畸变的八面体环境中,  $\text{Cu}(2)$  是五配位, 处于四方锥环境中.  $\text{Cu}(1)$  偏离配位平面  $[\text{O}(1)\text{O}(2)\text{N}(1)\text{N}(5)]$   $0.00814\text{nm}$ ,  $\text{Cu}(2)$  偏离配位平面  $[\text{O}(1)\text{O}(3)\text{N}(3)\text{N}(5)]$   $0.0113\text{nm}$ , 两个配位平面之间的两面角为  $2.89^\circ$ . 值得注意的是, 在配合物中两个 Schiff 碱侧链具有不同的异构形式, 靠近  $\text{Cu}(1)$  一侧的苯甲酰肼中的  $\text{C}-\text{O}$  键长为  $0.125\text{nm}$ , 符合碳氧双键的键长, 这一侧是酮式结构; 而靠近  $\text{Cu}(2)$  一侧的苯甲酰肼中的  $\text{C}-\text{O}$  键长为  $0.130\text{nm}$ , 略长于碳氧双键的键长而接近碳氧单键的键长, 是醇式结构. 配位的水和乙醇与金属离子的距离较远, 故考虑为中性分子而非脱去质子的羟基和乙氧基阴离子.

表 1 配合物 2 的非氢原子坐标和热参数

原子	x	y	z	$B_{eq}(10^{-2}\text{nm}^2)$
Cu(1)	0.6792	0.5808	0.3523	3.51(6)
Cu(2)	0.6152(3)	0.6798(4)	0.43015(7)	3.53(6)
Cl(1)	0.5897(6)	0.9709(9)	0.2959(2)	5.3(2)
O(1)	0.539(1)	0.582(2)	0.3857(3)	3.5(3)
O(2)	0.805(1)	0.569(2)	0.3138(3)	4.2(4)
O(3)	0.668(1)	0.795(2)	0.4750(4)	4.2(4)
O(11)	0.647(2)	0.924(4)	0.3264(7)	11.6(8)
O(12)	0.648(2)	1.072(5)	0.2744(8)	14.3(9)
O(13)	0.482(2)	1.074(4)	0.3000(8)	13.1(9)
O(14)	0.514(3)	0.859(4)	0.2833(8)	13.3(9)
N(1)	0.576(1)	0.489(2)	0.3128(4)	2.4(4)
N(2)	0.649(1)	0.470(2)	0.2794(4)	2.6(4)
N(3)	0.465(1)	0.667(3)	0.4562(4)	3.6(4)
N(4)	0.475(1)	0.729(3)	0.4932(4)	3.2(4)
N(5)	0.748(1)	0.704(3)	0.3938(5)	4.5(5)
N(6)	0.847(2)	0.754(3)	0.3997(5)	5.7(6)
N(7)	0.948(2)	0.791(4)	0.4032(7)	9.1(8)
C(1)	0.465(1)	0.450(3)	0.3127(5)	1.7(4)
C(2)	0.762(2)	0.516(3)	0.2835(6)	3.7(6)
C(3)	0.361(2)	0.614(3)	0.4463(5)	3.2(5)
C(4)	0.582(2)	0.789(3)	0.5000(5)	2.9(5)
C(11)	0.430(2)	0.536(3)	0.3800(5)	2.8(5)
C(12)	0.387(2)	0.476(3)	0.3449(5)	2.5(5)
C(13)	0.269(2)	0.423(3)	0.3382(6)	3.2(5)
C(14)	0.178(2)	0.438(3)	0.3667(6)	4.4(6)
C(15)	0.217(2)	0.497(3)	0.4019(6)	3.8(6)
C(16)	0.334(2)	0.546(3)	0.4080(5)	2.3(5)
C(17)	0.047(2)	0.375(4)	0.3599(7)	5.6(7)
C(21)	0.846(2)	0.490(3)	0.2509(5)	3.6(6)
C(22)	0.963(2)	0.560(4)	0.2528(7)	5.4(7)
C(23)	1.048(3)	0.538(4)	0.2214(8)	7.0(8)
C(24)	1.000(3)	0.445(4)	0.1903(7)	6.5(8)
C(25)	0.883(2)	0.374(3)	0.1888(6)	4.7(7)
C(26)	0.803(2)	0.401(4)	0.2174(6)	5.2(7)
C(31)	0.609(2)	0.861(3)	0.5375(6)	4.3(6)
C(32)	0.732(2)	0.912(4)	0.5459(6)	5.4(7)
C(33)	0.757(2)	0.976(4)	0.5825(6)	5.7(7)
C(34)	0.668(3)	0.991(4)	0.6077(6)	6.2(8)
C(35)	0.550(3)	0.946(4)	0.5995(6)	5.7(7)
C(36)	0.509(2)	0.882(3)	0.5646(5)	4.8(6)
O(4)	0.736(2)	0.289(3)	0.3731(6)	9.1(6)*
O(5)	0.7086(2)	0.4039(4)	0.45690(7)	7.2(5)*
C(5)	0.812(2)	0.301(2)	0.468(1)	5.6(6)*
C(6)	0.923(2)	0.383(2)	0.482(1)	15(2)*



## 2.2 磁交换作用

在 4~300K 范围测定了两个配合物的变温磁化率,采用修正的双铜体系的 Bleaney - Bowers 方程处理:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{3KT} [3 + \exp(-2J/KT)]^{-1} \cdot (1 - \rho) + \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \rho + N\alpha$$

其中  $\chi_M$  为分子磁化率,  $\rho$  是少量未偶合铜的百分数,  $N\alpha$  是与温度无关的顺磁性常数,取值为  $1.51 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其它符号具有通常的含义. 所得磁性参数分别为:  $2J = -86.8 \text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.04$ ,  $\rho = 0.038$  (1) 和  $2J = -132.4 \text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.02$ ,  $\rho = 0$  (2), 拟合因子  $R = \sum (\chi_{\text{观察}} - \chi_{\text{计算}})^2 / \chi_{\text{观察}}^{-1}$  分别为  $2.6 \times 10^{-6}$  (1) 和  $1.5 \times 10^{-6}$  (2). 磁化率和有效磁矩的实验值与拟合曲线见图 2.

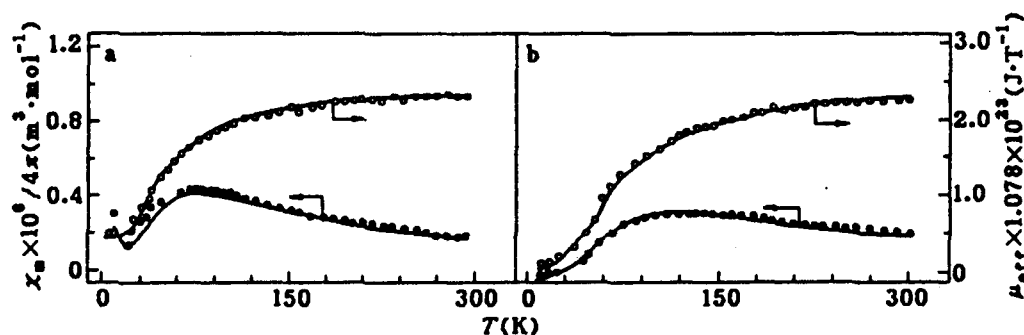


图 2 配合物的磁化率和有效磁矩的实验值与拟合曲线

配合物中金属离子磁交换作用的途径主要通过内源的酚氧桥与外源的叠氮桥,由于对称性匹配,酚氧桥与叠氮桥均能与铜离子最高被占轨道有效重叠<sup>[6]</sup>,增大了前线分子轨道之间的能量差,根据 Hoffmann 理论<sup>[7]</sup>,配合物应有较强的反铁磁相互作用,但同时还应考虑叠氮桥的自旋极化效应<sup>[8]</sup>,自旋极化的结果使  $\alpha, \alpha$  型叠氮桥对体系的铁磁性有贡献,部分地补偿了其反铁磁作用,因此,外源桥为叠氮的配合物具有中等强度的反铁磁交换作用.

对于外源桥均为叠氮的配合物 1, 2 和醇式配合物 3, 由于侧链异构形式不同,其磁交换作用有如下顺序:

$$|2J|_{\text{醇式}} (177 \text{cm}^{-1}) > |2J|_{\text{混合式}} (132 \text{cm}^{-1}) > |2J|_{\text{酮式}} (87 \text{cm}^{-1})$$

说明互变异构体对磁交换作用有明显的影响.

## 2.3 分子力学和量子化学计算

为了进一步探讨偶合体系中结构与磁性的关系,在 2 的单晶结构基础上,对 1 和 3 采用 MMX 程序进行了分子力学计算,得到了 1 和 3 的优化结构.将结构数据输入到 CNDO/2 程序中,进行半经验分子轨道计算,其中 Cu 原子选用 Clark 建议的参数<sup>[9]</sup>,其他原子采用文献<sup>[10]</sup>给出的参数,所得结果列于表 3.

表 3 配合物的 MMX 和 CNDO/2 计算结果

配合物	结构式	异构类型	$2J(\text{cm}^{-1})$	$\text{Cu}-\text{Cu}(\text{nm})$	$\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}(^{\circ})$	酚氧电荷
1	$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\mu-\text{N}_3)]^{2+}$	酮式	-86.8	0.226	77.36	-0.205
2	$[\text{Cu}_2(\text{HL})(\mu-\text{N}_3)]^{+}$	混合式	-132.4	0.297	99.23	-0.275
3	$[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu-\text{N}_3)]$	醇式	-176.7	0.300	99.53	-0.321

磁性研究表明:配位平面的平面度越大,越有利于磁轨道重叠,反铁磁耦合越强<sup>[11]</sup>.本体系统中,分子力学计算结果证实醇式配合物 3 与 2 的单晶结构相似,均有较大的平面度,其 Cu—Cu 距离和 Cu—O—Cu 键角亦相差不大,而酮式配合物 1 中铜离子则偏离配位平面较大,两个侧链向两边扭曲,使 Cu—Cu 距离和 Cu—O—Cu 键角减小,因此,1 的反铁磁交换作用小于 2 和 3.

从电子效应考虑,侧链的氢失去后,碳氧双键变成单键,电荷集中在氧上,由于电子传递的结果,酚氧的电荷密度也是醇式结构大于酮式结构,即  $3>2>1$ . 酚氧桥电子密度的增加,有利于铜离子的磁轨道向桥基的离域,使体系的反铁磁性增强.因此,配合物的反铁磁交换作用有  $3>2>1$  的顺序.

## 参考文献

- 1 P. Zanello, T. Tamburini, P. A. Vigato, G. A. Mazzocchin, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 77, 165.
- 2 程 鹏,廖代正,王耕霖,化学通报, **1994**, (2), 9.
- 3 程 鹏,廖代正,阎世平,姜宗慧,王耕霖,王磊光,劳学军,姚心侃,王宏根,王国雄,中国科学(B 辑),待发表.
- 4 F. Ullmann, K. Brittner, *Ber. Deuts. Chem. Gesell.*, **1909**, 42, 2539.
- 5 J. Nelson, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1597.
- 6 Y. Nishida, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2633.
- 7 P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884.
- 8 M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillt, C. Lanreau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2574.
- 9 D. W. Clark, N. S. Hush, J. R. Yandle, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 52, 3503.
- 10 王志中,李向东,“半经验分子轨道理论与实践”,科学出版社,北京, **1981**, 第 88 页.
- 11 C. J. Cairns, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.*, **1986**, 69, 1.

## Structural, Magnetic and Molecular Mechanics Studies on Dicopper(II) Complexes with Different Tautomers

CHENG Peng      LIAO Dai - Zheng      YAN Shi - Ping

JIANG Zong - Hui      WANG Geng - Lin\*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

WANG Lei - Guang      LAO Xue - Jun

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin, 300071)

YAO Xin - Kan      WANG Hong - Gen

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin, 300071)

WANG Guo - Xiong

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

**Abstract** Two dicopper(II) complexes,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\mu - \text{N}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**) and  $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\mu - \text{N}_3)(\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  (**2**), have been synthesized and characterized, where  $\text{H}_3\text{L}$  is the binucleating ligand 2, 6 - diformyl - 4 - methylphenol di(benzoylhydrazone). The crystal structure of **2** has been determined. Crystal data for **2** are monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a = 1.0967(4)$  nm,  $b = 0.7684(2)$  nm,  $c = 3.5724(7)$  nm,  $\beta = 90.08(2)^\circ$ ,  $V = 3.0103\text{nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.61\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 15.66\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1488$ . The final  $R$  and  $R_w$  values are 0.083 and 0.088, respectively. The analysis of variable - temperature (4 ~ 300K) magnetic susceptibility data indicates that a medium antiferromagnetic interaction occurred between copper(II) ions. The exchange parameters ( $2J$ ) are  $-86.8\text{cm}^{-1}$  for **1** and  $-132.4\text{cm}^{-1}$  for **2**, respectively. The effect of tautomeric isomeride on magnetic interaction was discussed by molecular mechanics and CNDO/2 methods.