

新型 4d-4f 双金属亚铁磁一维链 $\{[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{DMF})_4(\text{MeOH})_2][\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}_n$ (DMF=N,N'-二甲基甲酰胺): 晶体结构和磁性

马书林 马 越 廖代正* 阎世平 姜宗慧 王耕霖
(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 本文基于八氰基合钼(V)阴离子和稀土 Gd^{III} 离子合成了一种 4d-4f 双金属配合物, 并进行了结构和磁性的研究。结果表明: 配合物为一维亚铁磁链。

关键词: 氰根桥联; $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Gd}^{\text{III}}$; 亚铁磁链; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.24²; O614.61²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1290-04

Novel 4d-4f Bimetallic Ferrimagnetic 1D Chain $\{[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{DMF})_4(\text{MeOH})_2][\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}_n$: Crystal Structure and Magnetic Properties

MA Shu-Lin MA Yue LIAO Dai-Zheng* YAN Shi-Ping JIANG Zhong-Hui WANG Geng-Lin
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: A 4d-4f bimetallic one-dimensional chain based on anionic octacyanomolybdate(V) and rare earth Gd^{III} ion has been synthesized and characterized structurally and magnetically, indicating that the complex is a ferrimagnetic chain. CCDC: 658854.

Key words: cyano-bridged; $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Gd}^{\text{III}}$; antiferromagnetic chain; crystal structure; magnetism

分子基磁性材料是近年新兴的热门课题之一^[1~7]。利用六氰金属盐作为构筑单元已成功地组装了大量的具有高 T_c 温度和新颖结构的一维、二维和三维氰根桥联配合物^[8~12]。利用八氰金属盐 $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$, $\text{M}=\text{W}$ 或 Mo , $n=3$ 或 4) 作为一种新的断片, 在组装双金属配合物过程中可采取多样化的空间构型, 例如: 四方反锥(D_{4h}), 十二面体(D_{2d}) 和双帽三角锥体(C_{2v}), 并由于其 4d 或 5d 磁轨道具有较大的电子离域作用, 预期其双金属配合物将具有多变的空间构型和较好的磁交换作用而倍受科学家们的青睐^[13]。另外, 由于镧系金属离子常常具有较高的配位数和显著的自旋-轨道耦合, 又被磁学研究者所关注。然而, 由于 $[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ [$\text{M}=\text{W}$ 和 Mo] 与稀土配合物在合成上存在一定难度, 目前结构与磁性完全表征

的此类实例为数并不多^[14~19], 其中以 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ 作为构筑基元的 $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-}$ 稀土双金属配合物的报道则更少, 到目前仅见报两例 $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[14] ($\text{pzam}=\text{吡啶-2-羧基胺}$) 和 $\text{Tb}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ ^[19]。据此, 本文利用 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ 作为配合物桥基和稀土 Gd^{III} 离子构筑了一个氰根桥联亚铁磁双金属链, $\{[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{DMF})_4(\text{MeOH})_2][\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}_n$, 并对其进行了结构和磁性表征。据我们所知, 这是首例 $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\text{-Gd}^{\text{III}}$ 双金属配合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有化学试剂均为分析纯试剂, 使用时不需进一步提纯。 $\text{Cs}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 根据文献方法合成^[20]。

收稿日期: 2008-04-24。收修改稿日期: 2008-06-12。

国家自然科学基金资助项目(No.20631030, 20601014)。

*通讯联系人。E-mail: liaodz@nankai.edu.cn

第一作者: 马书林, 男, 52 岁, 教授; 研究方向: 功能配合物。

红外光谱用 PE-983G 分光光度计测定,扫描范围为 $4000\sim 200\text{ cm}^{-1}$,使用 KBr 压片。C、H 和 N 元素分析用 PE-240C 元素分析仪测定。变温磁化率用 SQUID 磁强计测定,温度范围 $2\sim 300\text{ K}$,磁场 2 kOe ,反磁部分用 Pascal's 常数校正。

1.2 配合物 $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{DMF})_4(\text{MeOH})_2][\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_n$ 的合成

在一个试管中将 $\text{Cs}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 73.9 mg) 和 $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 37.2 mg) 溶于 5 mL DMF/ H_2O (1:1)中,然后慢慢加入 15 mL 甲醇。于暗柜中静置 2 个月后得适合于 X-射线衍射的黄色针状单晶。产率:大约 30%。元素分析理论值(%) $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{GdMoN}_{12}\text{O}_6$:C, 32.3;H, 4.4;N, 20.6。实验值(%):C, 31.9;H, 4.7;N, 20.5。IR 光谱(KBr 压片): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 2144 cm^{-1} 。

1.3 X-射线衍射单晶结构测定

选取大小为 $0.22\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$ 的晶体用于晶体结构分析。晶体的 X 射线衍射数据在 Bruker SMART CCD 1000 衍射仪上收集,用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在 $2.74^\circ\leq 2\theta\leq 25.00^\circ$ 的范围内以 ω - 2θ 扫描方式,共收集 23 857 个衍射点,独立衍射点为 6 034 个, $R_{\text{int}}=0.0488$ 。全部强度数据均经过 L_p 因子校正。使用 SHELXS-97 程序^[20]解出晶体结构,所有非氢原子坐标采用直接法和差值傅立叶合成法获得。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修,使用 SHELXL-97 程序^[22]。最后一致性因子 $R_1=0.0280$, $wR_2=0.0701$ [$I>2\sigma(I)$], $R_1=0.0298$, $wR_2=0.0709$ (所有数据), $\text{GOF}=1.029$ 。残峰最大值为 $1\,206\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最小值为 $-1\,537\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。结果表明:晶体属正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群,晶胞参数: $a=1.068\,36(18)\text{ nm}$, $b=1.111\,34(19)\text{ nm}$, $c=2.918\,5(5)\text{ nm}$, $\beta=90^\circ$, $V=3.465\,1(10)\text{ nm}^3$, $D_c=1.568\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $Z=4$, $M_c=817.82$, $F(000)=1\,624$ 。

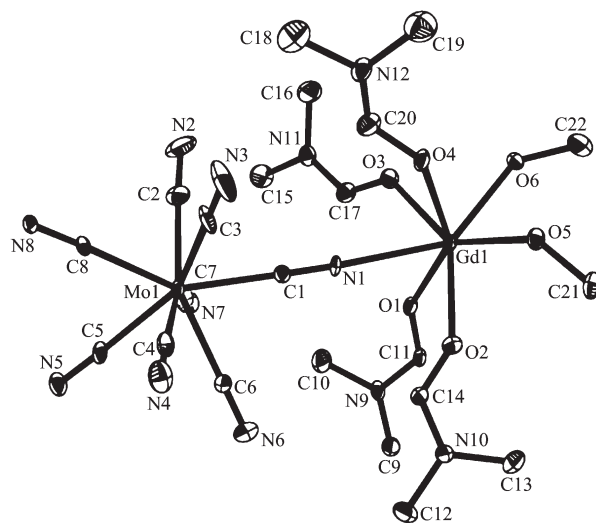
CCDC:658854。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 是配合物的基本结构单元,表 1 列出了配合物的部分键长和键角。晶体结构表明:该化合物是一维无限链状配位聚合物,具有交替的-Gd-Mo-结构单元。其中 Gd 原子是八配位的,键合了 4 分子 DMF 和 2 分子甲醇,形成 1 个变形的四方反锥构

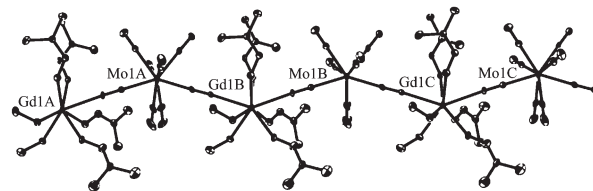
型。另外, $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ 中 2 个氰根桥联了邻近的 2 个 Gd(1) 原子,形成一维链状结构,其余的 6 个氰根均为端基(见图 2)。晶体结构中, Mo-CN 键长区域为 $0.214\,8(5)\sim 0.217\,1(5)\text{ nm}$, C-N 键长在 $0.113\,0(7)\sim 0.115\,3(7)\text{ nm}$ 之内。Mo-C-N 键角几乎是线性的,角度范围在 $175.2(7^\circ)\sim 179.9(7^\circ)$,其中 2 个桥联氰根中的 2 个角度分别为 $\text{N}(1)\text{-C}(1)\text{-Mo}(1)=178.6(5)^\circ$, $\text{N}(8)\text{-C}(8)\text{-Mo}(1)=177.5(6)^\circ$ 。配合物中 Gd(1) 原子的配位环境也是变形四方反锥,其中 6 个配位位置被 6 个氧原子占据,它们来自于 2 个甲醇分子[O(5)和 O(6)],和 4 个 DMF 分子[O(1), O(2), O(3)和 O(4)],另外 2 个配位位置被 2 个桥联氰根的氮原子[N(7)和 N(8)]占据。如图 2 所示, $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{DMF})_4(\text{MeOH})_2]$ 和 $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ 单元通过共享氰根而形成一维链状骨架结构。链内 $\text{Gd}^{\text{III}}\cdots\text{Mo}^{\text{V}}$ 的距离分别为 $0.583\,03(9)$ 和 $0.582\,92(9)\text{ nm}$,并交替出现。链内 $\text{Mo}^{\text{V}}\cdots\text{Mo}^{\text{V}}$, $\text{Gd}^{\text{III}}\cdots\text{Gd}^{\text{III}}$ 的距离均为 $1.111\,34(19)\text{ nm}$ 。链间最短的距离 $\text{Mo}^{\text{V}}\cdots\text{Mo}^{\text{V}}$ 是 $1.020\,55(11)\text{ nm}$, $\text{Gd}^{\text{III}}\cdots\text{Gd}^{\text{III}}$ 的距离均为 $0.973\,59(10)\text{ nm}$ 。图 3 是配合物在 b 方向的投影。如图 3 所示,每



All the hydrogen atoms are removed for clarity

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex



All the hydrogen atoms are removed for clarity

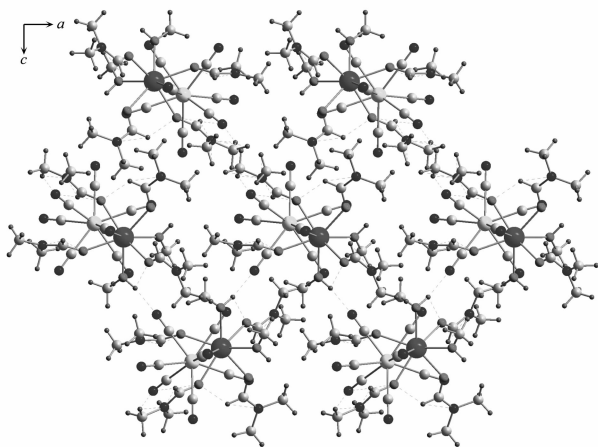
图 2 配合物的一维链结构

Fig.2 1D chain structure of the complex

表 1 配合物的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for the complex

Gd(1)-O(6)	0.236 2(3)	Mo(1)-C(2)	0.214 8(5)	Mo(1)-C(7)	0.216 8(6)
Gd(1)-O(3)	0.236 5(3)	Mo(1)-C(5)	0.215 2(5)	Mo(1)-C(6)	0.217 1(5)
Gd(1)-O(5)	0.238 7(3)	Mo(1)-C(4)	0.215 6(6)		
O(2)-Gd(1)-O(1)	77.23(12)	O(6)-Gd(1)-N(1)	141.77(14)	C(3)-Mo(1)-C(7)	140.1(2)
O(2)-Gd(1)-O(4)	110.10(14)	O(3)-Gd(1)-N(1)	75.62(14)	C(2)-Mo(1)-C(6)	140.4(2)
O(1)-Gd(1)-O(4)	143.34(13)	O(5)-Gd(1)-N(1)	118.41(14)	C(5)-Mo(1)-C(6)	74.62(19)
O(2)-Gd(1)-O(6)	143.06(14)	N(8) ^{#1} -Gd(1)-N(1)	142.38(11)	C(4)-Mo(1)-C(6)	72.8(2)
O(1)-Gd(1)-O(6)	115.69(13)	C(2)-Mo(1)-C(5)	116.6(3)	C(8)-Mo(1)-C(6)	139.4(2)
O(4)-Gd(1)-O(6)	80.70(13)	C(2)-Mo(1)-C(4)	143.7(2)	C(1)-Mo(1)-C(6)	72.4(2)
O(2)-Gd(1)-O(3)	142.93(13)	C(5)-Mo(1)-C(4)	80.8(2)	C(3)-Mo(1)-C(6)	122.5(2)
O(1)-Gd(1)-O(3)	75.01(12)	C(2)-Mo(1)-C(8)	76.1(3)	C(7)-Mo(1)-C(6)	76.7(2)
O(4)-Gd(1)-O(3)	79.98(13)	C(5)-Mo(1)-C(8)	71.0(2)	C(11)-O(1)-Gd(1)	138.5(3)
O(6)-Gd(1)-O(3)	72.47(12)	C(4)-Mo(1)-C(8)	80.9(2)	C(14)-O(2)-Gd(1)	140.1(3)
O(2)-Gd(1)-O(5)	72.91(13)	C(2)-Mo(1)-C(1)	80.3(3)	C(17)-O(3)-Gd(1)	129.5(3)
O(1)-Gd(1)-O(5)	141.25(12)	C(5)-Mo(1)-C(1)	142.4(2)	C(20)-O(4)-Gd(1)	130.5(4)
O(4)-Gd(1)-O(5)	71.76(12)	C(4)-Mo(1)-C(1)	105.7(2)	C(21)-O(5)-Gd(1)	130.5(3)
O(6)-Gd(1)-O(5)	77.80(12)	C(8)-Mo(1)-C(1)	146.07(15)	C(1)-N(1)-Gd(1)	177.4(5)
O(3)-Gd(1)-O(5)	141.69(12)	C(2)-Mo(1)-C(3)	74.6(2)	C(8)-N(8)-Gd(1) ^{#2}	177.0(5)
O(2)-Gd(1)-N(8) ^{#1}	78.89(17)	C(5)-Mo(1)-C(3)	140.5(2)	N(1)-C(1)-Mo(1)	178.6(5)
O(1)-Gd(1)-N(8) ^{#1}	74.57(15)	C(4)-Mo(1)-C(3)	72.8(2)	N(2)-C(2)-Mo(1)	175.2(7)
O(4)-Gd(1)-N(8) ^{#1}	141.52(14)	C(8)-Mo(1)-C(3)	76.1(2)	N(3)-C(3)-Mo(1)	179.1(6)
O(6)-Gd(1)-N(8) ^{#1}	72.48(14)	C(1)-Mo(1)-C(3)	74.4(2)	N(4)-C(4)-Mo(1)	177.9(5)
O(3)-Gd(1)-N(8) ^{#1}	116.00(15)	C(2)-Mo(1)-C(7)	70.9(2)	N(5)-C(5)-Mo(1)	177.2(6)
O(5)-Gd(1)-N(8) ^{#1}	75.91(14)	C(5)-Mo(1)-C(7)	75.0(2)	N(6)-C(6)-Mo(1)	179.9(7)
O(2)-Gd(1)-N(1)	73.67(16)	C(4)-Mo(1)-C(7)	145.1(2)	N(7)-C(7)-Mo(1)	178.2(5)
O(1)-Gd(1)-N(1)	74.64(15)	C(8)-Mo(1)-C(7)	113.4(2)	N(8)-C(8)-Mo(1)	177.5(6)
O(4)-Gd(1)-N(1)	73.46(14)	C(1)-Mo(1)-C(7)	80.4(2)		

Symmetry codes: ^{#1} $x, y+1, z$; ^{#2} $x, y-1, z$.图 3 配合物在 b 方向的投影Fig.3 A projection in the b direction of the complex个一维 $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Mo}^{\text{V}}$ 链与环绕的 6 条邻近链之间通过

氢键相互作用而形成三维网络结构。其中 Mo^{V} 离子的 6 个端基氰根中的 1 个作为 μ_2 -桥与邻近链上 O(4) 和 O(5) 形成氢键, 键长为 $\text{O}(4)\cdots\text{N}(4)=0.364\ 44(4)$, $\text{O}(5)\cdots\text{N}(4)=0.274\ 8\ \text{nm}$ (对称操作: $x+1/2, -y+1/2, -z$), 同时配位的甲醇分子也涉及到这种分子间氢键, 键长为 $\text{O}(6)\cdots\text{O}(7)=0.262\ 41(3)\ \text{nm}$ 。由此导致三维网络结构。

2.2 变温磁化率

在磁场 2 kOe, 温度 2~300 K 范围内, 测定了配合物的变温磁化率。图 4 显示了 $\chi_{\text{M}}T$ 随温度的变化, 室温下 $\chi_{\text{M}}T$ 值为 $8.23\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$, 略低于未耦合的 Gd^{III} 离子 ($S_{\text{Gd}}=7/2$, 基态 $^8S_{7/2}$) 和 Mo^{V} 离子 ($S_{\text{Mo}}=1/2$) 的仅自旋值 $8.25\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ ($g=2.0$), 暗示配合物中 Gd^{III} 和 Mo^{V} 离子间存在反铁磁相互作用。由于双金属离

子间的反铁磁作用, 配合物在 300~24 K, $\chi_{\text{M}}T$ 值随温度的降低而减小(见图 4), 到 24 K 时达到最小值为 $8.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 低于 24 K 由于链内未补偿自旋($S=3$)间的铁磁相互作用(即所谓类铁磁作用)导致 $\chi_{\text{M}}T$ 的缓慢上升, 低于 8 K, $\chi_{\text{M}}T$ 重新下降, 可能由于链间反铁磁相互作用、零场分裂或磁饱和的原因。另外, 配合物的磁化率在 24 K 以上遵循 Curie-Weiss 定律(见图 4 插入部分), 由关系式 $\chi_{\text{M}}^{-1} = (T - \theta)/C$ 求得配合物的外斯常数 $\theta = -0.38 \text{ K}$, 居里常数 $C = 8.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ 。 θ 值的数值和符号进一步确认了 Mo^{V} 离子和 Gd^{III} 离子间存在弱的反铁磁相互作用。图 5 为 2 K 下配合物的磁化强度随磁场的变化, 在 20 kOe 时磁化强度值为 $5.96N\beta$, 非常接近于 $S=3$ 具有的预期饱和值 $6N\beta$, 并和 $S=3$ 的 Brillouin 函数计算的曲线基本一致(见图 5 中实线)。因此, 饱和磁化强度的测定也支持了配合物为反铁磁耦合的事实。为了确认配合物是否具有单链磁体行为, 测定了配

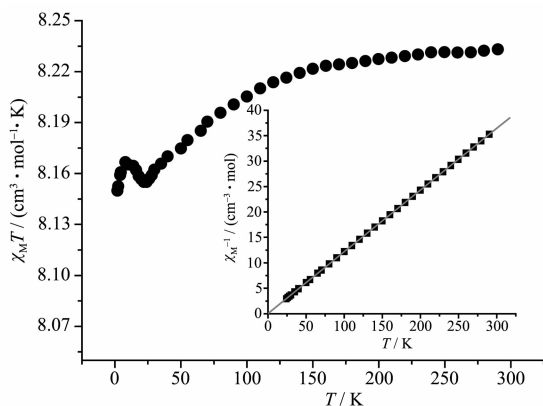
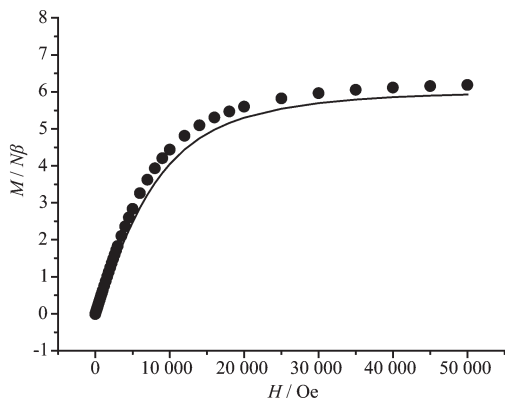


图 4 配合物的 $\chi_{\text{M}}T$ 和 χ_{M}^{-1} 随温度的变化

Fig.4 Temperature dependence of $\chi_{\text{M}}T$ and χ_{M}^{-1} of the complex



Solid line is corresponding to the Brillouin function $S=3$ with $g=2$

图 5 在 2 K 下磁化强度 $M(\bullet)$ 随场强的变化

Fig.5 Field dependence of the magnetization $M(\bullet)$ at 2 K of the complex

合物在不同频率下的交流磁化率。结果表明, χ_{M}' 仅随温度的降低而单调的升高, 没有出现最大值, 而且在温度 2~20 K 区域内, 几乎不依赖于频率。从而表明配合物在 $T \geq 2 \text{ K}$ 时不具有单链磁体行为。

参考文献:

- [1] Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH, 1993.
- [2] Miller J S, Epstein A J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**:385~415
- [3] Miller J S. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:4392~4408
- [4] Gütlich P, Garcia Y, Woike T. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, **219**~**221**:839~879
- [5] Pejaković D A, Manson J L, Miller J S, et al. *Synth. Met.*, **2001**, **122**:529~533
- [6] Lim J H, Yoo H S, Yoon J H, et al. *Polyhedron*, **2008**, **27**:299~303
- [7] Ohba M, Ökawa H. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **198**:313~328
- [8] Mallah T, Thiébaud S, Verdager M, et al. *Science*, **1993**, **262**:1554~1557
- [9] Ferlay S, Mallah T, Quahès R, et al. *Nature*, **1995**, **378**:701~703
- [10] Ohba M, Usuki N, Fukita N, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, **38**:1795~1798
- [11] Inoue K, Imai H, Ghalsasi P S, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, **40**:4242~4245
- [12] Kou H Z, Gao S, Zhang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:11809~11810
- [13] Herrera J M, Bleuzen A, Dromzée Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:7052~7059
- [14] Prins F, Pasca E, Jongh L J D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**:6081~6084
- [15] Ikeda S, Hozumi T, Hashimoto K, et al. *Dalton Trans.*, **2005**: 2120~2123
- [16] Przychodzeń P, Pelka R, Lewiński K, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:8924~8938
- [17] Kosaka W, Hashimoto K, Ohkoshi S I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, **80**:2350~2356
- [18] Hozzumi T, Ohkoshi S I, Arimoto Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:11571~11574
- [19] Chelebaeva E, Larionova J, Guari Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:775~777
- [20] Bok L D C, Leipoldt J G, Basson S S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, **415**:81~83
- [21] Sheldrick G M. *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [22] Sheldrick G M. *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.