

一种新奇的 $d-f$ 异双核配合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2[\text{FeCe}(\text{tiron})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成、晶体结构和磁性

解庆范* 陈延民 黄妙龄

(泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

摘要: 硝酸铁, 硝酸铈, 邻菲咯啉(phen)和钛铁试剂(Tiron)通过水热方法合成了一种 $d-f$ 异双核配合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2[\text{FeCe}(\text{tiron})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{tiron}=\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8\text{S}_2$ 。X-射线单晶衍射分析表明, 晶体属立方晶系, $P2_13$ 空间群, 晶胞参数为: $a=2.194\,09(4)\text{ nm}$, $V=10.562\,4(3)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=4\,648$, $R_1=0.045\,1$, $wR_2=0.107\,7$, $S=1.072$ 。在具有 C_3 对称性的 $[\text{FeCe}(\text{tiron})_3]^{6-}$ 单元中, $\text{Fe}(\text{III})$ 与 6 个酚氧配位形成一个反三棱柱配位多面体, $\text{Ce}(\text{III})$ 则与 3 个桥联的酚氧 $\mu_2\text{-O}$ 和 3 个磺酸基的氧形成另一个与 FeO_6 共用底面的反三棱柱配位多面体 CeO_6 。配阳离子通过 phen-phen 之间的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用和与配阴离子间的静电引力等作用组装成一种三角梅状准主/客体型的超分子。在 2~300 K 温度范围内测试了配合物的变温磁化率, 结果表明, $\text{Ce}(\text{III})\text{-Fe}(\text{III})$ 之间存在典型的反铁磁性相互作用。

关键词: 铈; 钛铁试剂; 异双核配合物; 晶体结构; 水热合成

中图分类号: O614.81*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0263-06

A Novel $d-f$ Heterodinuclear Complex: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2[\text{FeCe}(\text{tiron})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

XIE Qing-Fan* CHEN Yan-Min HUANG Miao-Ling

(College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000)

Abstract: A $d-f$ heterodinuclear complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2[\text{FeCe}(\text{tiron})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{tiron}=\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8\text{S}_2$) was isolated from the hydrothermal reaction of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1,10-phenanthroline and 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonate, and characterized by elemental analysis, IR, UV, TG and single-crystal X-ray diffraction analysis. The complex crystallized in the cubic system, space group $P2_13$ with the cell parameters: $a=2.194\,09(4)\text{ nm}$, $V=10.562\,4(3)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=4\,648$, $R_1=0.045\,1$, $wR_2=0.107\,7$, $S=1.07$. In $[\text{FeCe}(\text{tiron})_3]^{6-}$ unit with symmetry of C_3 was revealed that the Fe^{3+} ion is in a FeO_6 distorted trigonal anti-prism coordination polyhedron completed by six phenolate O atoms from three tiron⁻ ligands, and Ce^{3+} in a CeO_6 distorted trigonal anti-prism coordination polyhedron completed by three phenolate $\mu_2\text{-O}$ atoms and three O atoms from sulfonic group of three ligands. The $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ cations and $[\text{FeCe}(\text{tiron})_3]^{6-}$ anions via $\pi\text{-}\pi$ interaction between phen ligands and electric attraction between cations and anions was assembled into pseudo Host-guest type supramolecule in bougainvillea glabra-like. The magnetic properties of the complex has been determined in the temperature range 2~300 K, indicating that the antiferromagnetic interaction between the central $\text{Ce}(\text{III})\text{-Fe}(\text{III})$ ions. CCDC: 728509.

Key words: cerium; tiron; heterodinuclear complex; crystal structure; hydrothermal synthesis

收稿日期: 2009-07-17。收修改稿日期: 2009-11-14。

福建省教育厅科技基金(No.JA08212)和福建省科技厅科技项目(No.2008F5053)资助。

*通讯联系人。E-mail: xqf360@sohu.com

第一作者: 解庆范, 女, 44 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

自 1985 年, Bencini 发现 Gd-Cu 异核配合物分子中 Gd(III)和 Cu(II)离子间呈铁磁性交换作用^[1], 引起人们研究 *d-f* 异核配合物的广泛兴趣^[2-4]。*d-f* 异核配合物中由于 *d*-金属离子和 *f*-金属离子相互作用, 常呈现不同于稀土均双核和单核稀土配合物的性能, 这对于研究金属-金属间的相互作用, 设计新的分子磁体、光转换材料, 以及模拟酶的活性中心和研制新型高效催化剂等方面具有重要的意义。目前, *d-f* 异核配合物研究较多的还是 Cu-Gd 类型配合物, 关于 Ln(III)-Fe(III 或 II)体系的异核配合物晶体结构的研究报道为数不多^[5-13], 而且其中多数是以 CN⁻为桥联的配位聚合物。钛铁试剂(Tiron), 即 1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠, 是一种重要的金属螯合剂, 与 Fe(III)或 Ln(III)都能形成稳定的配合物^[14-15], 它既可以采用羟基配位^[16-17], 也可以采用磺酸基配位^[17-18]。苯环上 1,2,3 位连续的配位点和磺酸基立体结构的特点, 为双核配合物的构建创造了条件。但是迄今为止, 仅有一例关于钛铁试剂构筑的稀土均双核配合物[Tb₂(C₆H₃S₂O₈)₂·6DMF]_n 的报道^[19], 而其异核金属配合物更未见报导; Haddad 和 Raymond^[10]曾报导了 Ce(IV)的单核配合物 Na₁₂[Ce(C₆H₃S₂O₈)₄](H₂O)₉(DMF)₆。本文通过水热方法合成了一种新的含 CeFe 结构单元的 3*d-4f* 异核配合物[Fe(phen)₃]₂[FeCe(tiron)₃]·6H₂O。晶体结构分析表明, Ce(III)呈现少见的六配位模式, [Fe(phen)₃]³⁺与[FeCe(tiron)₃]⁶⁻组装成一种准主/客体类型超分子化合物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Nicolet avatar 360 型 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片, 摄谱范围 400~4 000 cm⁻¹); 德国 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪; 德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪(在 N₂ 气氛中, 升温速率 10 °C·min⁻¹); 德国 Elmentar Vario EL 元素分析仪; 日本岛津 UV-260 型紫外-可见分光光度计。美国 MPMS-

SQUID-XL-5 磁学测量系统, 反磁校正帕斯卡常数为 -5.2×10⁻⁵ cm³·mol⁻¹。硝酸亚铈, 硝酸铁, 邻菲咯啉和钛铁试剂等均为分析纯试剂。

1.2 配合物[Fe(phen)₃]₂[FeCe(tiron)₃]·6H₂O 的制备

将 Ce(NO₃)₃·6H₂O(0.5 mmol)、Fe(NO₃)₃·9H₂O(0.5 mmol)、Tiron(1 mmol)、phen(1 mmol)、NaOH(2 mmol)、5 mL 乙醇和 8 mL 蒸馏水置于 18 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢自升压反应釜中, 于 175 °C 下反应 4 d 后, 自然冷却至室温, 获得黑褐色块状单晶, 产率约 75%。过量的 Ce³⁺和 Tiron 对于获取适于单晶衍射分析的纯相晶体是有利的。以 2,2'-联吡啶代替 phen 在相同的条件下则未能获得单晶。元素分析结果(C₉₀H₆₆CeFe₃N₁₂O₃₀S₆): 计算值(%): C 47.09; H 2.90; N 7.32; 实测值(%): C 47.37; H 3.10; N 7.49。配合物的 IR(cm⁻¹): 3 447(vs); 1 635(s); 1 591vw; 1 458(s); 1 426(m); 1 266(m); 1 190(s); 1 094(vs); 1 050(s); 1 033(vs); 849(m); 724(m)。Tiron 的 IR(cm⁻¹): 3 493; 3 385; 3 277; 1 635s; 1 590m; 1 470s; 1 378m; 1 293s; 1 220vs; 1 185vs; 1 105s; 1 046vs; 858s。

1.3 X-射线衍射单晶结构测定

选取 0.28 mm×0.37 mm×0.45 mm 单晶置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上, 用石墨单色化的射线(λ=0.071 073 nm)在 2.3°<θ<26.0°范围内以 φ~ω 扫描方式于 291 (2) K 下收集到 54 894 个衍射点, 其中独立衍射点 6 926 个(R_{int}=0.087), 可观察点 6 128 个。全部强度数据均经 Lp 因子校正, 并进行了经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 所有计算工作均用 SHELXTL^[20]程序包进行。最终偏差因子 R₁=0.045 1, wR₂=0.105 6 [*I*>2σ(*I*); R₁=0.052 6, wR₂=0.107 7[所有数据], GOF=1.072。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 728509。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the title complex

Formula	C ₉₀ H ₆₆ CeFe ₃ N ₁₂ O ₃₀ S ₆	Crystal size / mm	0.28×0.37×0.45
Formula weight	2 295.58	Range of θ / (°)	2.3~26.0
T / K	291(2)	Limiting indices	-27 ≤ h ≤ 24, -27 ≤ k ≤ 26, -23 ≤ l ≤ 26
λ / nm	0.071 073	Reflections collected	54 894
Crystal system	Cubic	Independent reflections (R _{int})	6926 (0.087)
Space group	P2 ₁ 3	Max. and min. transmission	0.639 and 0.753

续表 1

a / nm	2.194 09(4)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
V / nm^3	10.562 4(3)	Data / restraints / parameters	6 929 / 0 / 458
Z	4	Goodness-of-fit on F^2	1.072
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.444	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.045 1, 0.105 6
$\mu (\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.024	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.052 6, 0.107 7
$F(000)$	4 648	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	284 and -471

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和性质

配合物的元素分析结果与理论值一致。配合物在空气中稳定,难溶于水、乙醇和乙腈,微溶于 DMF 和 DMSO。在 DMSO 中测定的摩尔电导为 $139 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,表明配合物为 1:2 型电解质。热重分析表明,45~122 $^{\circ}\text{C}$ 失去 6 个结晶水,失重 4.6% 与理论值一致(理论失重 4.7%),339 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,说明配合物在 339 $^{\circ}\text{C}$ 以下是热稳定的。

2.2 红外光谱和电子光谱

在配合物的 IR 中,3 447 cm^{-1} 处的宽吸收($\nu_{\text{O-H}}$)是含结晶水的依据,元素分析和热重分析也证明晶体中含有 6 个 H_2O 分子;1 635 cm^{-1} 附近的吸收属于 $\delta_{\text{H-O-H}}$,强而宽的吸收掩盖了芳环骨架的部分吸收峰。1 600~1 420 cm^{-1} 一组吸收峰为芳环骨架的 $\nu_{\text{C=C}}$,

而 phen 的特征吸收-面外弯曲振动(853 和 736 cm^{-1})^[21]红移至 849 和 724 cm^{-1} ,是 phen 与金属配位的特征。1 220~1 020 cm^{-1} 范围一组强吸收是磺酸基特征吸收峰^[22]。1 190 cm^{-1} 为磺酸基的 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$,磺酸基的 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$ 与游离的 Tiron(1 046 cm^{-1})相比则分裂为 1 050 和 1 033 cm^{-1} 。 $\nu_{\text{asC-O}}$ (1 266)和 $\nu_{\text{sC-O}}$ (1 094 cm^{-1})与 Tiron (1 293 和 1 105 cm^{-1}) 相比红移了 27 和 11 cm^{-1} ,这些现象都是 Tiron 参与配位特征^[19,22]。

以 DMSO 为溶剂测定了 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 配合物的紫外-可见光谱, $\pi-\pi^*$ 跃迁和 $f-f$ 跃迁分别位于 263 nm($\varepsilon=481 950 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)(有宽右肩)和 512 nm($\varepsilon=6 885 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。 $\pi-\pi^*$ 跃迁与 Phen(268 nm)和 Tiron(293 nm)相比发生了蓝移。

2.3 晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 2 中。分子结

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for the complex

Ce(1)-O(2)	0.244 7(3)	Fe(1)-O(2)#1	0.209 1(3)	Fe(1)-O(2)#2	0.209 1(3)
Ce(1)-O(8)	0.258 9(4)	Fe(1)-O(2)	0.209 1(3)	Fe(1)-O(1)	0.198 2(3)
Ce(1)-O(2)#1	0.244 7(3)	Fe(1)-O(1)#1	0.198 2(3)	Fe(1)-O(1)#2	0.198 2(3)
Ce(1)-O(2)#2	0.244 7(3)	Fe(2)-N(2)	0.196 7(4)	Ce(1)-Fe(1)	0.344 2(13)
Ce(1)-O(8)#1	0.258 9(4)	Fe(2)-N(2)#3	0.196 7(4)	Fe(2)-N(1)#4	0.195 3(4)
Ce(1)-O(8)#2	0.258 9(4)	Fe(2)-N(2)#4	0.196 7(4)	Fe(2)-N(1)	0.195 3(4)
Fe(2)-N(1)#3	0.195 3(4)	Fe(3)-N(3)	0.197 5(4)	Fe(3)-N(3)#5	0.197 5(4)
Fe(3)-N(3)#6	0.197 5(4)	Fe(3)-N(4)	0.199 1(4)	Fe(3)-N(4)#5	0.199 1(4)
Fe(3)-N(4)#6	0.199 1(4)				
O(8)-Ce(1)-O(8)#1	115.84(14)	O(2)#2-Ce(1)-O(8)	103.10(12)	N(3)-Fe(3)-N(4)	82.43(15)
O(8)-Ce(1)-O(8)#2	115.84(14)	O(2)-Ce(1)-O(2)#2	62.74(11)	N(3)-Fe(3)-N(4)#5	94.93(15)
O(2)-Ce(1)-O(2)#1	62.74(11)	O(2)#2-Ce(1)-O(8)#2	68.16(12)	N(3)-Fe(3)-N(3)#5	90.84(15)
O(2)#1-Ce(1)-O(8)#1	68.16(12)	O(2)-Ce(1)-O(8)#2	129.87(12)	N(3)-Fe(3)-N(4)#6	171.19(16)
O(2)-Ce(1)-O(8)#1	103.10(12)	O(2)-Ce(1)-O(8)	68.16(12)	N(4)-Fe(3)-N(4)#5	92.44(15)
O(2)#1-Ce(1)-O(2)#2	62.74(11)	N(1)-Fe(2)-N(2)	82.69(16)	O(1)-Fe(1)-O(2)	79.13(12)
O(2)#1-Ce(1)-O(8)#2	103.10(12)	N(1)-Fe(2)-N(1)#4	94.55(16)	O(2)-Fe(1)-O(2)#1	75.04(12)
O(2)#1-Ce(1)-O(8)	129.87(12)	N(1)-Fe(2)-N(2)#4	90.37(16)	O(1)-Fe(1)-O(1)#1	97.85(13)
O(2)#2-Ce(1)-O(8)#1	129.87(12)	N(1)-Fe(2)-N(2)#3	174.55(16)	O(1)-Fe(1)-O(2)#2	111.52(12)
O(8)#1-Ce(1)-O(8)#2	115.84(14)	N(2)-Fe(2)-N(2)#3	92.60(16)	O(1)-Fe(1)-O(2)#1	150.62(12)

Symmetry code: #1: $-1/2+z, 1/2-x, 1-y$; #2: $1/2-y, 1-z, 1/2+x$; #3: $1-z, 1/2+x, 3/2-y$; #4: $-1/2+y, 3/2-z, 1-x$; #5: $1/2+z, 1/2-x, -y$; #6: $1/2-y, -z, -1/2+x$.

构如图 1 和 2 所示, 配合物由 2 个配阳离子 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 和 1 个配阴离子 $[\text{CeFe}(\text{Tiron})_3]^{6-}$ 及 6 个结晶水组成。其中, 配阴离子是一种新颖的以 Ce-Fe 键为轴心、具有 C_3 对称性的三脚架式的 $d-f$ 异双核配位单元(图 1a)。Fe(2)和 Fe(3)均处于略有畸变的 FeN_6 八面体配位环境, Fe-N 键长在正常范围(0.195 3(4)~0.199 1(4) nm)内, 键角 N-Fe-N(2)为 $82.43(15^\circ \sim 174.55(16)^\circ$ 。Fe(1)处于严重畸变的 FeO_6 八面体配位环境, 6 个配原子 O 分别来自 3 个 Tiron 的 2 个酚羟基, 它们与 Fe(1)形成 3 个等价的五元环。Fe(1)-O(1)键长(0.198 2(3) nm)比 $[\text{Fe}(\text{tiron})_3]^{9-}$ 中的 Fe-O 键长(0.204 nm)^[14]短, 而 Fe(1)-O(2)键长(0.209 1(3) nm)则略长, 这种差异产生的原因是 O(2)为 $\mu_2\text{-O}$ 。键角 O-Fe(1)-O 为 $75.04(12)^\circ \sim 150.62(12)^\circ$ 。Ce³⁺和 Fe³⁺通过 O(2)桥联, Ce^{III}(1)-Fe^{III}(1)距离为 0.344 23(13) nm, 小

于二者的范德华半径^[23]之和。Ce 原子采用罕见的 CeO_6 六配位方式, 除 3 个桥联酚羟基氧外, 另 3 个氧分别来自 3 个 Tiron 的磺酸基。Ce-O(2)键长为 0.244 7(3) nm, 比 $\text{Na}_{12}[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_4)_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ ^[16] 的平均 Ce-O 键长(0.234 5 nm)长 0.010 2 nm; Ce-O(8) (SO_3^-)键长为 0.258 9(4), 比我们曾报道的配合物 $[\text{Ce}(\text{O}-p\text{-Abs})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[21] 的 Ce-O(SO_3^-)键长(0.242 9 nm)长 0.016 nm; Ce-O 平均键长(0.251 8 nm)也比 Tb(III)的 Tiron 双核配合物^[19]Tb-O 平均键长(0.238 1 nm)长 0.013 7 nm。铈原子的配位几何 是一种反三棱柱 (trigonal anti-prism), O(8), O(8)a 和 O(8)b 构成正三角形下底, Ce(III)偏离底面 0.053 6 nm, O(2), O(2)a 和 O(2)b 构成正三角形上底, 2 个三角形相互扭转约 25° 。实际上, FeO_6 也可以描述为反三棱柱构型, 与 CeO_6 共用 O(2)-O(2)a-O(2)b

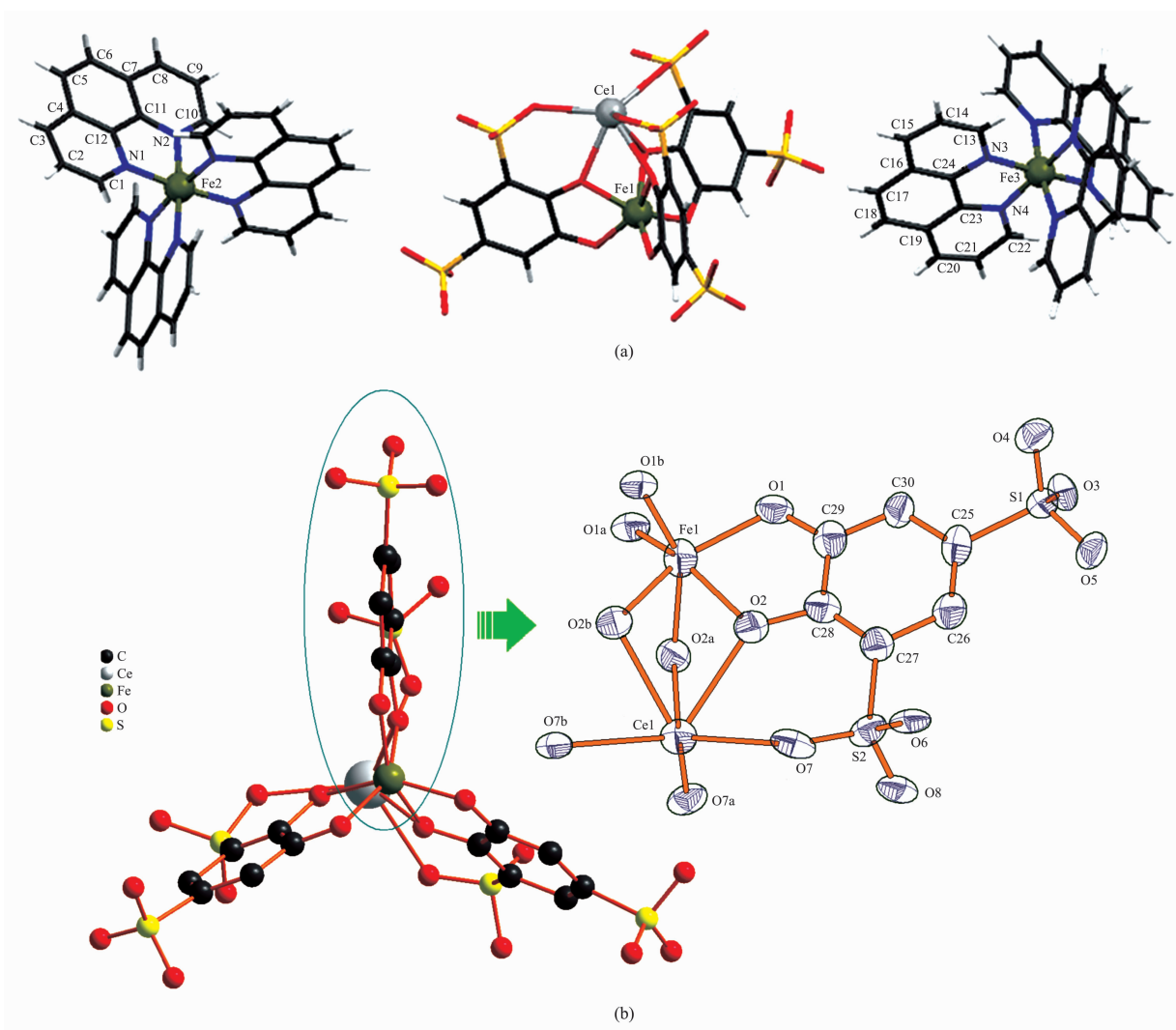
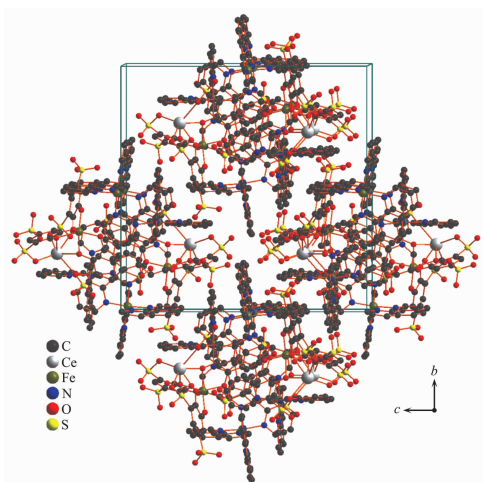


图 1 (a)标题配合物的分子结构; (b)[$\text{CeFe}(\text{tiron})_3]^{6-}$ 中金属的配位环境

Fig.1 (a) Molecular structure of the complex; (b) coordination environment of metals in $[\text{CeFe}(\text{tiron})_3]^{6-}$



All the hydrogen atoms and free water molecules are omitted for clarity

图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the complex

面, $\text{O}(1)$, $\text{O}(1)_a$ 和 $\text{O}(1)_b$ 构成另一底面, 两底面的扭转角为 30° 。整个双核金属配位 O 原子呈现具有 D_{3h} 对称性分布的三棱柱多面体。稀土元素的这种六配位模式的形成显然与 Fe^{3+} 配位的模板导向有关。由于空间效应等因素的影响, $\text{Ce}(\text{III})$ 的端位空缺。而在 $\text{Na}_{12}[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2)_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ 中, 2 个酚羟基均与铈配位, 中心原子 $\text{Ce}(\text{IV})$ 呈现常见的 10 配位^[16]。 $[\text{Tb}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_8)_2 \cdot 6\text{DMF}]_n$ 中 $\text{Tb}(\text{III})$ 的端位则被 3 个 DMF 封闭^[19]。在有机羧酸和 phen 与稀土元素组成

的双核配合物中端位经常被 phen 封闭。在配合物的合成过程中, 我们曾研究了 DMF-乙醇溶剂热法, 试图引入 DMF 作为封闭端, 但结果发现 DMF 的存在不利于单晶的生长。

在含 phen 等大 π 键配体的金属配合物中, 分子间存在 π - π 作用是非常普遍的现象。Dance 等在总结了 527 种邻菲咯啉配合物 $[\text{M}(\text{phen})_n]^{x-}$ ($x=2$ 或 3, $n=1\sim3$) 的基础上, 归纳出 10 种芳环堆积模式^[24]。在这些配合物中 $[\text{M}(\text{phen})_n]^{x-}$ 通过面对面 (OFF)、边对面 (EF) 和 P4AE (OFF-EF) 芳环堆积形成了各式各样结构的超分子, 如 Z 形链、二维层、六角形网络等。而在标题配合物中, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 间的芳环堆积结构与已报导的完全不同, 呈现出一种 D_{3h} 花篮式结构 (图 3a~c)。每个 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 均与 3 个相邻的 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 通过 OFF 类型 π - π 相互作用 (芳环间距约 0.354 5 nm), 形成一种花篮式的带正电荷的疏水性空腔, 每个 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 都是一个花篮的篮底 (同时又是另一花篮的框边)。花篮与具有相同对称性的异双核单元 $[\text{FeCe}(\text{tiron})_3]^{6-}$ 通过静电引力和弱的 π - π 相互作用等, 巧妙地组合成一种三角梅状准主/客体型超分子 (图 3d (Ce $\rightarrow$ Fe 轴向俯视) 和 3e (侧视)), 这种结构对于稳定异双核结构可能具有一定的作用。由于未配位磺酸基的空间位阻作用, Tiron 的苯环与腔内 phen 片段呈 32° 夹角。 $[\text{FeCe}(\text{tiron})_3]^{6-}$ 犹如一个三角

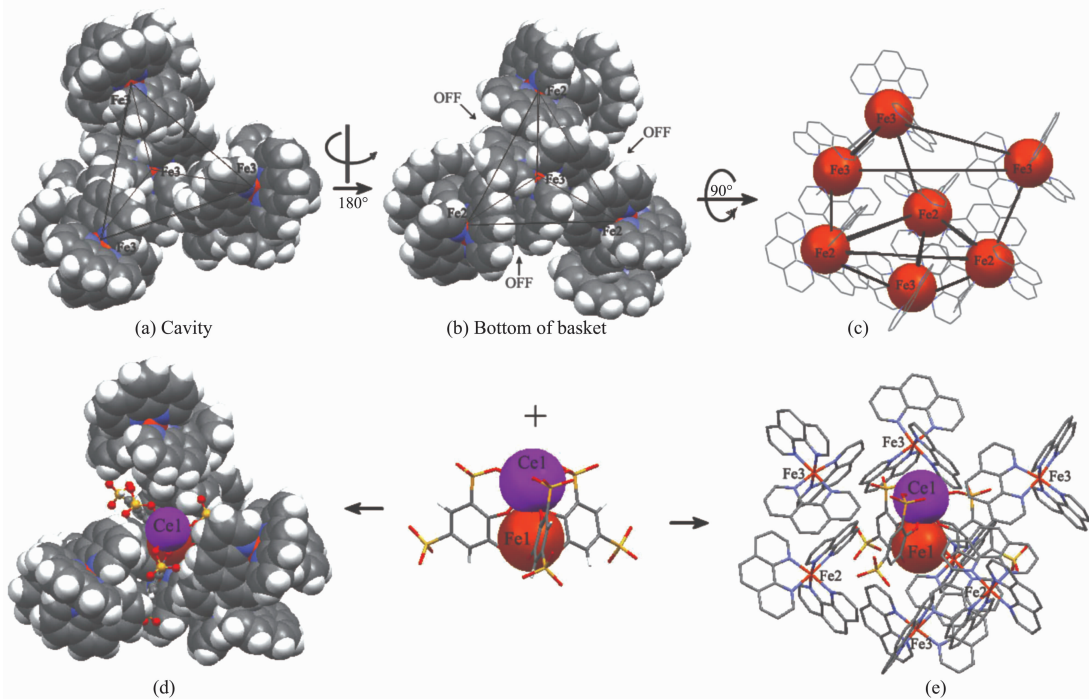


图 3 三角梅状准主/客体型超分子的组装

Fig.3 Assemble view of supramolecule with pseudo Host-guest units in bougainvillea glabra-like

架,作为三足的未配位的磺酸基伸出腔外,与游离水分子 H_2O 形成氢键, $\text{O}(5)\cdots\text{O}(5_{\text{w}})$ 距离为 0.295 2 nm。键角 $\text{O}(5)\cdots\text{H}(5)-\text{O}(5_{\text{w}})$ 为 157.47° 。注意到 $\text{Ce}(1)-\text{Fe}(1)$ 间距为 0.344 23(13) nm,这表明配合物中金属间可能存在较复杂的 L-S 相互作用。

2.4 配合物的磁性

配合物在 300 K 时 $\chi_{\text{m}}T$ 等于 $5.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图 4),有效磁矩为 $6.77\mu_{\text{B}}$ ($\mu_{\text{B}}=2.828(\chi_{\text{m}}T)^{1/2}$),小于未耦合的 $\text{Ce}(\text{III})(S=1/2)$ 和 $\text{Fe}(\text{III})(S=5/2)$ 预期的有效磁矩 $10.1\mu_{\text{B}}$ ($g=2.00$)。 $\chi_{\text{m}}T$ 值随着温度的降低而逐渐减小,10 K 时突然下降,到 2 K 时达最小值 $3.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\chi_{\text{m}}T$ 随温度变化的趋势是反铁磁作用的特征;根据居里-外斯定律 $\chi_{\text{m}}=C/(T-\theta)$,利用 $\chi_{\text{m}}^{-1}-T$ 数据在 60~300 K 范围内线性拟合得到居里常数 $C=5.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,外斯常数 $\theta=-23.14 \text{ K}$,也表明配合物中存在反铁磁性相互作用,这可能是体系内金属离子间自旋轨道耦合共同作用的结果^[25]。图 5 是配合物在 2 K 下的磁化强度随磁场的变化曲线,在 5 T 下 CeFe 单元的磁化强度值为 $4.7N\beta$, M/H 曲线较大的斜率也支持了配合物为反铁磁耦合的事实。

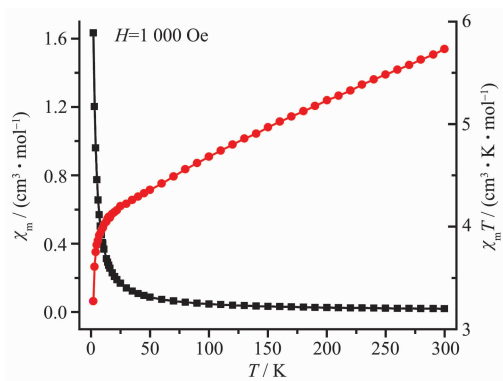


图 4 配合物的 χ_{m} 和 $\chi_{\text{m}}T$ 随温度的变化

Fig.4 Thermal variations of χ_{m} and $\chi_{\text{m}}T$ for complex

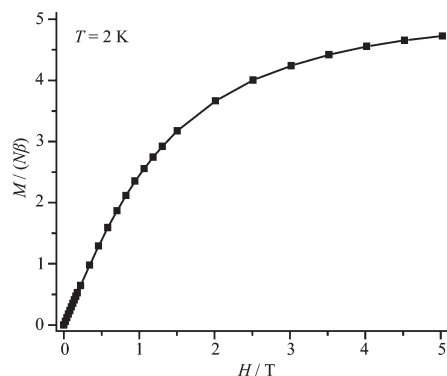


图 5 在 2 K 时磁化强度随场强的变化

Fig.5 Field dependence of the magnetization at 2 K for complex

参考文献:

- [1] Bencini A, Benelli C, Caneschi A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*:8128-8136
- [2] Liu Q D, Li J R, Ma B Q, et al. *Journal of Rare Earths*, **2000**, *18*(3):161-164
- [3] CHEN Qiu-Yun(陈秋云). *Journal of Huangshan University (Huangshan Xueyuan Xuebao)*, **2005**, *7*(3):33-37
- [4] MA Shu-Lin(马书林), MA Yue(马越), LIAO Dai-Zheng(廖代正), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(8):1290-1293
- [5] Edder C, Piguet C, Bunzli J C G, et al. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *14*(7):3014-3024
- [6] Yang Y Y, Wong W T. *Chem. Commun.*, **2002**:2716-2717
- [7] Bunzli J C G, Piguet C. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*:1897-1928
- [8] Figuerola A, Diaz C, Ribas J, et al. *Inorganic Chemistry*, **2003**, *42*(2):641-649
- [9] Figuerola A, Ribas J, Llunell M, et al. *Inorganic Chemistry*, **2005**, *44*(20):6939-6948
- [10] Figuerola A, Diaz C, Ribas J, et al. *Inorganic Chemistry*, **2003**, *42*(17):5274-5281
- [11] Figuerola A, Ribas J, Casanova D, et al. *Inorganic Chemistry*, **2005**, *44*(20):6949-6958
- [12] Kautz J A, Mullica D F, Cunningham B P, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2000**, *523*(1/2/3):175-182
- [13] Li G M, Akitsu T, Sato O, et al. *Journal of Coordination Chemistry*, **2004**, *57*(10):855-864
- [14] Ozutsumi K, Uchima Y, Kawashima T. *Analytical Sciences*, **1990**, *6*(4):573-577
- [15] ZHANG Pei-Xun(张佩勋), REN Yin(任英). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1986**, *44*(9):920-926
- [16] Haddad S F, Raymond K N. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *122*:111-118
- [17] Sheriff T S, Carr P, Piggott B. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *348*:115-122
- [18] Côté A P, Shimizu G K H. *Chem. Commun.*, **2001**:251-252
- [19] Sun H Y, Huang C H, Xu G X. *Polyhedron*, **1995**, *14*(7):947-951
- [20] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [21] XIE Qing-Fan(解庆范), HUANG Miao-Ling(黄妙龄), CHEN Yan-Min(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(2):249-255
- [22] Zhao Y, Sun B, Xu Y Z, et al. *J. Mol. Struct.*, **2001**, *560*:115-120
- [23] HU Sheng-Zhi(胡盛志), ZHOU Chao-Hui(周朝晖), CAI Qi-Rei(蔡启瑞). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**, *19*(11):1073-1077
- [24] Russell V, Scudder M, Dance I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:789-799
- [25] Kahn O. *Molecular Magnetism*. VCH: Weinheim, **1993**.