

两个基于 Mn^{III} 席夫碱氰基桥联化合物的合成、结构和磁性

罗新泽¹ 周红波^{*2}

(¹伊犁师范学院化学与生物科学学院, 伊宁 835000)

(²江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

摘要: 本文利用 Mn^{III} 席夫碱配合物作为前驱体, 与含有氰根桥联配体的构筑基块 $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 或 $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ 反应合成了 2 个新的化合物 $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{Salen})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-BrSalen} \cdot \text{N}(\text{CN})_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**2**), 其中 Salen 为二-邻苯甲醛乙二胺。利用红外光谱、元素分析和 X-射线单晶衍射分析对其结构进行了表征并测试了其磁学性质。结构分析表明化合物 **1** 由 1 个七核阳离子簇 $[\text{Mn}_6\text{Co}]^{3+}$ 和一个平衡阴离子 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 组成的离子对化合物。而化合物 **2** 则为由 Mn^{III} 组成的一维中性链结构, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 利用叠氮桥联方式和金属离子配位。磁性研究表明, 化合物 **1** 中 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 几乎不传递磁耦合作用, 所以是一个顺磁体, 但 Mn^{III} 自身的零场分裂导致低 $\chi_{\text{M}}T$ 在低温时随温度下降而减小, 而 **2** 则表现出弱的链内反铁磁性耦合作用。对比化合物 **1** 和 **2** 的磁性得知共轭体系 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 比同样是五原子配体 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 传递较强磁耦合作用。

关键词: 氰基桥联; 席夫碱; 晶体结构; 磁性; 锰配合物

中图分类号: O614.81+1; O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1183-07

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Two Cyano-Bridged Complexes Based on Mn^{III} -Schiff Bases

LUO Xin-Ze¹ ZHOU Hong-Bo^{*2}

(¹College of Chemistry and Biological Science, Yili Normal University, Yining, Xinjiang 835000, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: Based on Mn^{III} -Schiff bases and the building blocks of $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ and $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, two new cyano-bridged assemblies, $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{Salen})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-BrSalen} \cdot \text{N}(\text{CN})_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**2**) [salen = *N,N'*-ethylenebis(salicylideneiminato) dianion] have been synthesized and characterized structurally through IR, elemental analyses and single crystal X-ray structure analysis. The magnetic measurement of complex **1** and **2** were also carried out. The structure analysis reveals that **1** is a ion-pair complex, which is composed of a heptanuclear cation $[\text{Mn}_6\text{Co}]^{3+}$ and a counteranions $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. In contrast to **1**, complex **2** is a 1D neutral chain constructed by Mn^{III} , which is found that $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ bridges between metal ions by a same mode as end-to-end N_3^- . Magnetic investigation indicates the overall paramagnetic nature of complex **1** with the strong zero field splitting (ZFS) effect of Mn^{III} . However, complex **2** exhibits the weak intrachain antiferromagnetic coupling mediated by $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, which implies that the conjugated $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ mediates the stronger magnetic coupling interaction between Mn^{III} ions than $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ although they both are the five-atom bridging ligands. CCDC: 847146, **1**; 847147, **2**.

Key words: cyano-bridged; Schiff base; crystal structure; magnetic property; manganese complex

收稿日期: 2011-10-17。收修改稿日期: 2012-03-08。

新疆维吾尔自治区高校科研计划重点项目(No.Xjedu2007138), 江苏大学高级专业人才培养基金(No.11JDG106)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhouhb@ujs.edu.cn

0 引言

一直以来,分子磁体是人们非常关注的研究领域,这是因为分子磁体将会在高密度信息存储、分子器件、量子计算机等方面表现出巨大的应用前景^[1-4]。世界各国化学研究小组纷纷在这一领域展开大量的理论研究和实验探索,目前已经得到很多包括单分子磁体(SMMs)和单链磁体(SCMs)^[5-8]的分子磁体。构筑分子磁体的方法是选择合适的桥联配体将顺磁性的金属中心连接起来形成低维到多维结构,依靠顺磁性中心之间的磁性相互作用形成短程或者长程磁性有序。具有高居里温度的氰根桥联化合物格外引起重视^[9-11],因为氰根不但可以构筑三维磁体还可以得到低维磁体^[12-13]。具有大的自旋态和磁各向异性金属离子,如 Mn^{III} 、 Co^{II} 、低自旋的 Fe^{III} 等是用来构筑分子磁体的理想自选载体^[14-15],而四齿席夫碱配体 Salen(二-邻苯甲醛乙二胺)及其系列是一个可以用来稳定中心金属自旋态以及调控中心金属反应热力学的理想配体。当利用它来稳定具有高自旋和强磁各向异性的中心金属 Mn^{III} 离子的时候,这样的一个配位体系(以下简称 Mn^{III} -Schiff bases 系列)是构筑分子磁体理想的前驱体^[16-17]。在本工作中,我们选用 Mn^{III} -Salen 作为前驱体与含有氰根桥联配体的构筑基块 $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 或 $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ 反应合成了 2 个新的化合物 $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{Salen})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-BrSalen}) \cdot \text{N}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)。利用红外光谱、元素分析、X-射线单晶衍射分析对其结构进行了表征并测试了其磁学性质。结构分析表明,化合物 1 是由 1 个七核阳离子簇 $[\text{Mn}_6\text{Co}]^{3+}$ 和 1 个平衡阴离子 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 组成的离子对化合物。而化合物 2 则为由 Mn^{III} 组成的一维中性链结构, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 利用叠氮桥联方式和金属离子配位。磁性研究表明,化合物 1 中 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 几乎不传递磁耦合作用,所以是一个顺磁体,但 Mn^{III} 自身的零场分裂导致低 $\chi_{\text{M}}T$ 在低温时随温度下降而减小,而 2 则表现出弱的链内反铁磁性耦合作用。对比化合物 1 和 2 的磁性得知共轭体系 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 比同样是五原子配体 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 传递较强磁耦合作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有的药品和试剂都是分析纯,在使用之前没有进行进一步的纯化, $[\text{Mn}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Mn}(5\text{-Br})\text{Salen}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ 按文献合成^[18]。利用 Perkin Elmer 240C 元素分析仪测试 C、H、N 的含量,并用 VECTOR 22 红外光谱仪在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围通过 KBr 压片收集红外光谱数据。多晶样品磁性的测量是在 MPMP-XL7 SQUIT 仪器上完成的。

利用 Perkin Elmer 240C 元素分析仪测试 C、H、N 的含量,并用 VECTOR 22 红外光谱仪在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围通过 KBr 压片收集红外光谱数据。多晶样品磁性的测量是在 MPMP-XL7 SQUIT 仪器上完成的。

1.2 合成

1.2.1 化合物 1 的合成

45.6 mg (0.1 mmol) $[\text{Mn}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ 与 11.0 mg (0.033 mmol) $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 在乙腈/水 (7.5 mL/2.5 mL) 的混合溶剂中反应、过滤、暗处挥发,一个星期以后长出适合 X-射线衍射的棕黑色块状晶体。产量:25 mg,产率:59.2%,按照分子式 $\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{Co}_2\text{Mn}_6\text{N}_{24}\text{O}_{24}$ 元素分析理论值(%):C,50.64;H,3.78;N,13.12;实验值(%):C,50.24;H,3.56;N,13.05。红外吸收峰(cm^{-1}):3 429(s),2 116(m, ν_{CN}),2 136(m, ν_{CN}),1 627(s, $\nu_{\text{N-C}}$),1 548(m),1 488(w),1 285(m),1 142(s),861(w)。

1.2.2 化合物 2 的合成

61.6 mg (0.1 mmol) 的 $[\text{Mn}(5\text{-Br})\text{Salen}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ 溶于 7.5 mL 的乙腈,然后将 2.5 mL 溶有 8.9 mg (0.1 mmol) $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ 水溶液慢慢地滴加到上述的溶液中,在磁力搅拌器上搅拌 10 min,过滤、放在暗处自然缓慢地挥发,一个星期以后长出适合 X-射线衍射的棕色片状的晶体。小心地用乙腈/水洗涤,得到多晶样品,产量:15 mg,产率:26.6%,按照分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{MnN}_5\text{O}_3$ 元素分析理论值(%):C,38.40;H,2.51;N,12.44;实验值(%):C,38.27;H,2.56;N,12.59。红外吸收峰(cm^{-1}):3 423(s),2 120(m, ν_{CN}),1 621(s, $\nu_{\text{N-C}}$),1 543(m),1 476(w),1 283(m),1 142(s),863(w)。

1.3 单晶结构的测定

选取合适的单晶在室温下置于 Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式,收集衍射数据,全部强度数据经 Lp 校正和吸收校正。晶体结构由 SHELXS-97 软件包^[19]利用直接法解得,所有非氢原子除溶剂氧原子外均进行各向异性参数精修,溶剂氧原子进行各向同性参数精修。采用理论加氢的方法计算晶体结构中的非溶剂氢原子坐标并绑定在对应的非氢原子上进行精修。利用傅里叶合成电子密度确定溶剂氢原子坐标并进行固定精修。化合物 1 C3 和 C4 原子做了无序处理。化合物 1 和 2 的部分晶体数据和结构精修参数列于表 1 中,相应的重要键长键角列于表 2 和表 3 中。

CCDC:847146,1;847147,2。

表 1 化合物 1, 2 的部分晶体数据和结构修正参数

Table 1 Summary of the crystal data and refinement details for complexes 1 and 2

	1	2
Formula	C ₁₀₈ H ₉₆ Co ₂ Mn ₆ N ₂₄ O ₂₄	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ MnN ₅ O ₃
Formula weight	2 561.59	563.1
Crystal system	Trigonal	Orthorhombic
Space group	$R\bar{3}$	$P2_12_12_1$
<i>a</i> / nm	1.489 56(12)	1.115 5(3)
<i>b</i> / nm	1.489 56(12)	1.161 0(3)
<i>c</i> / nm	4.368 5(7)	1.651 1(5)
<i>V</i> / nm ³	8.394 1(16)	2.138 2(10)
<i>Z</i>	3	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.52	1.749
<i>F</i> (000)	3 924	1 104
θ / (°)	1.83~24.99	2.14~27.58
Index ranges	$-17 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -47 \leq l \leq 51$	$-13 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 16$
Reflections collected	14 100	12 628
Independent reflections <i>R_{int}</i>	3 296 (0.065 0)	4 839 (0.044 1)
Reflections observed (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	2 109	4 117
Parameters refined	259	257
<i>S</i>	0.937	1.049
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.060 1	0.046 2
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.176 4	0.12 90

表 2 化合物 1, 2 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for 1 and 2

1					
C18-Co2	0.190 7(4)	Mn1-N3	0.196 4(6)	Mn1-N1	0.233 0(6)
Mn1-O1	0.185 8(4)	Mn1-N2	0.196 9(4)		
Mn1-O2	0.188 0(3)	Mn1-O3	0.228 3(4)		
O1-Mn1-O2	92.30(1)	N3-Mn1-O3	84.59(2)	C2-N2-Mn1	124.96(3)
O1-Mn1-N3	172.89(2)	N2-Mn1-O3	88.95(1)	C3-N2-Mn1	114.21(4)
O2-Mn1-N3	92.45(1)	O1-Mn1-N1	95.74(1)	C5-N3-Mn1	124.74(4)
O1-Mn1-N2	93.12(1)	O2-Mn1-N1	95.95(1)	C4-N3-Mn1	113.45(4)
O2-Mn1-N2	174.5(1)	N3-Mn1-N1	88.99(2)	C6-O1-Mn1	128.27(3)
N3-Mn1-N2	82.22(2)	N2-Mn1-N1	82.65(1)	C12-O2-Mn1	128.81(3)
O1-Mn1-O3	89.98(1)	O3-Mn1-N1	170.06(1)	N1-C1-Co1	177.89(5)
O2-Mn1-O3	91.90(1)	C1-N1-Mn1	151.86(5)	N2-C2-C7	126.06(5)
2					
Br1-C5	0.188 5(5)	Mn1-O1	0.187 7(3)	Mn1-N4 ^{#1}	0.228 9(4)
Br2-C11	0.190 1(4)	Mn1-N2	0.198 2(3)	Mn1-N3	0.252 5(4)
Mn1-O2	0.187 3(3)	Mn1-N1	0.198 2(4)		
O2-Mn1-O1	93.88(1)	N2-Mn1-N4 ^{#1}	89.40(1)	C4-N2-Mn1	125.72(3)
O2-Mn1-N2	91.90(1)	N1-Mn1-N4 ^{#1}	89.39(1)	C3-N2-Mn1	114.99(2)
O1-Mn1-N2	172.55(1)	O2-Mn1-N3	94.18(1)	C17-N3-Mn1	119.90(3)

续表 2

O2-Mn1-N1	172.85(1)	O1-Mn1-N3	86.48(1)	C18-N3-Mn1	120.57(3)
O1-Mn1-N1	92.02(1)	N1-Mn1-N3	82.15(1)	C17-N4-Mn1 ^{#2}	160.11(4)
N2-Mn1-N1	81.89(1)	N4 ^{#1} -Mn1-N3	171.48(1)	C8-O1-Mn1	127.96(3)
O2-Mn1-N4 ^{#1}	94.11(1)	C1-N1-Mn1	125.50(3)	C14-O2-Mn1	128.62(3)
O1-Mn1-N4 ^{#1}	94.83(1)	C2-N1-Mn1	113.24(2)		

Symmetry codes: 2: ^{#1} $-x, 0.5+y, 0.5-z$; ^{#2} $-x, -0.5+y, 0.5-z$.

表 3 化合物 1 中氢键键长与键角

Table 3 Hydrogen bonds lengths and angles for 1

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H-A}) / \text{nm}$	$d(\text{D-A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
O3-H3C-N4	0.086 3	0.208 2	0.288 8	155.2

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

合成化合物 **1** 和 **2** 均在乙腈和水的混合溶剂中进行。溶剂的选择对于合成化合物 **1** 和 **2** 非常重要,因为在尝试使用其他溶剂的情况下得到了不同的物质,但并没有培养出合适的单晶。值得一提的是文献上^[20]仅仅用 $[\text{Mn}(\text{5-CH}_3\text{Salen}(\text{H}_2\text{O})_2)]\text{ClO}_4$ 代替 $[\text{MnSalen}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ 与 $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 反应,得到了与化合物 **1** 完全不同的结构,说明这类反应对一些微小因素的变化非常敏感。

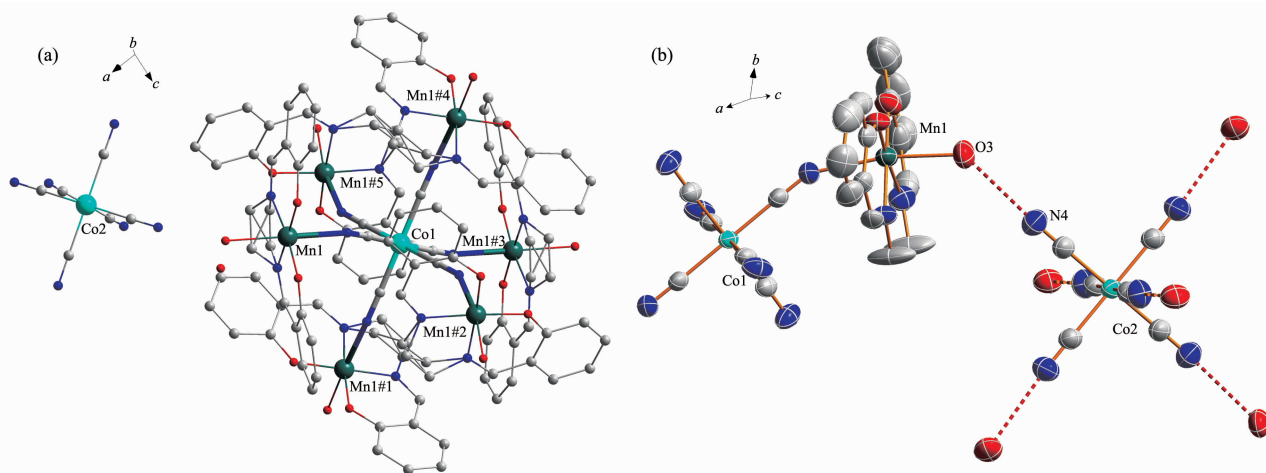
采用 KBr 压片的方法测试了目标化合物红外光谱 ($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)。 3400 cm^{-1} 左右的宽的吸收峰是源于化合物中存在的配位水或者氢键。 $2100\sim 2150\text{ cm}^{-1}$ 可归属为氰基特征伸缩振动。化合物 **1** 中氰基特征吸收的分裂说明了其中存在两种化学环境

不同的氰基基团,即参与配位的桥联氰基和未参与配位的端基氰基^[20]。 $1600\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 对应的是席夫碱上 $\text{N}=\text{C}$ 键的伸缩振动。化合物 **1** 和 **2** 红外吸收谱的相似性是源于它们具有相似的有机配体结构。

2.2 晶体结构

2.2.1 化合物 1 的结构

化合物 **1** 结晶在 $R\bar{3}$ 空间群,结构单元中包含一个七核阳离子簇 $[\text{Mn}_6\text{Co}]^{3+}$, 1 个平衡阴离子 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 6 个晶格水,如图 1(a)所示。化合物 **1** 的结构非常类似于已报道的化合物 $[\text{Mn}_6\text{M}]^{3+}[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}$)^[21-22]。对于七核阳离子簇 $[\text{Mn}_6\text{Co}]^{3+}$ 结构单元而言,中心的 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 通过 6 个氰基氮原子和 6 个 Mn^{III} -(Schiff bases)进行配位,形成了 1 个稍微变形的八面体构型。 Co-C-N 键角接近线性,为 177.9° , 和 M-C-N 键角不同的是,只在轴向和氰根连接的 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-N-C}$ 的键角明显的偏离线性,为 151.9° 。所有的



Dotted lines are the hydrogen bonds; Symmetry codes: #1: $2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z$; #2: $-1/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z$; #3: $2/3-x, 1.33333-y, 1/3-z$; #4: $-x+y, 1-x, z$; #5: $1-y, 1+x-y, z$

图 1 (a) 化合物 **1** 的分子结构图; (b) 化合物 **1** 氢键作用图Fig.1 (a) Structure of complex **1**; (b) Hydrogen bonds of complex **1**

Mn 都由于姜泰勒效应处于拉长的变形八面体配位环境中,这一点从轴向 Mn-N/O 键长(0.228 3~0.233 0 nm)明显长于赤道 Mn-N/O 键长(0.185 8~0.196 9 nm)可以看出。整个 $[\text{Mn}_6\text{M}]^{3+}$ 是中心对称的,外观类似 1 个球体。在阳离子簇的外围游离一个自由的平衡阴离子 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 单元,其 6 个氰基氮原子的都未参与配位,但每 1 个氰基氮原子分别和周围 6 个阳离子外围配位水分子之间产生氢键作用,形成三维超分子结构,如图 1(b)所示。在化合物 **1** 的晶格中,最近的分子内金属与金属之间的距离是 $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Co}^{\text{III}}$, 0.520 5 nm,而最近的分子间阴阳离子间 $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Co}^{\text{III}}$ 的距离为 0.764 1 nm。

2.2.2 化合物 **2** 的结构

化合物 **2** 结晶在 $P2_12_12_1$ 空间群,不对称单元中含有 1 个 Mn^{III} -(Schiff bases)单元和 1 个轴向配位的

$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 单元,如图 2(a)所示,其中 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 未用常规氰基氮原子 N4、N5 配位,而是利用中间的 N3 和 1 个氰基氮原子 N4 进行配位作用,类似叠氮配体^[23]。其中 N-C-N 都是接近线性的(N3-C18-N5 174.4°, N3-C17-N4 171.6°),轴向 C17-N4-Mn1^{#2} (160.1°)连接稍微偏离线性,Mn1-N3 键长是 0.229 0 nm,而 Mn1-N4^{#1} 键长达到 0.252 5 nm,显著地长于前者。同时轴向 Mn-N/O 键长(0.229 0~0.252 5 nm)同样明显长于赤道 Mn-N/O 键长(0.187 3~0.198 2 nm),显示出 $\text{Mn}(\text{III})$ 离子强的姜泰勒效应。相邻的 Mn^{III} -(Schiff bases) 构成的平面几乎互相垂直,形成 1 个 zigzag 链。就链堆积模式来说,如图 2(b)所示,每一条链沿着 *b* 方向平行排列,并未发现有明显的链间相互作用。最近的链内金属间距离是 0.601 1 nm,而最近的链间金属间距离是 0.937 5 nm。

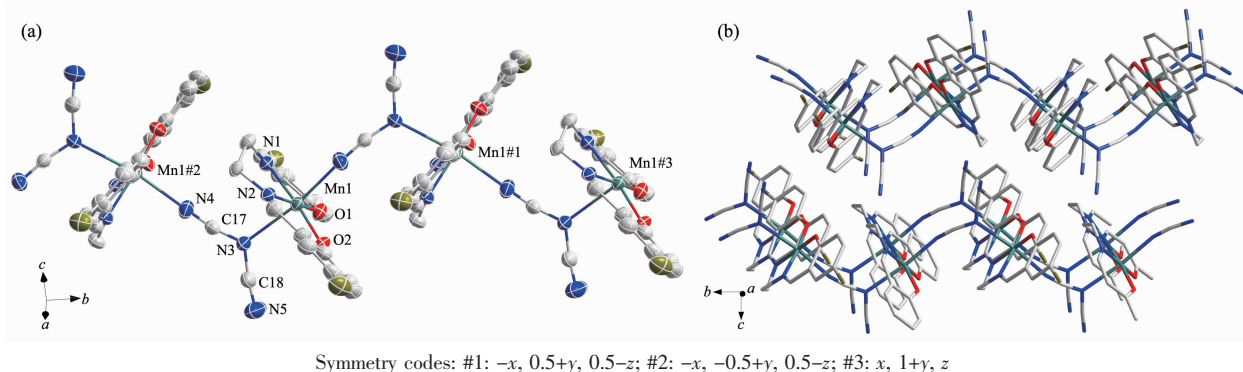


图 2 (a)化合物 **2** 的分子结构图;(b)堆积图

Fig.2 (a) Structure of complex **2**; (b) Packing diagram

2.3 磁学性质

2.3.1 化合物 **1** 的磁学性质

化合物 **1** 的变温磁化率数据是用多晶样品在

1.8~300 K、外加磁场 2 kOe 条件下收集的。如图 3 (a)所示,按照 Mn_6Co_2 磁性单元计算,室温 $\chi_M T$ 值是 $17.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比按照 $g=2$ 、6 个高自旋 Mn^{III}

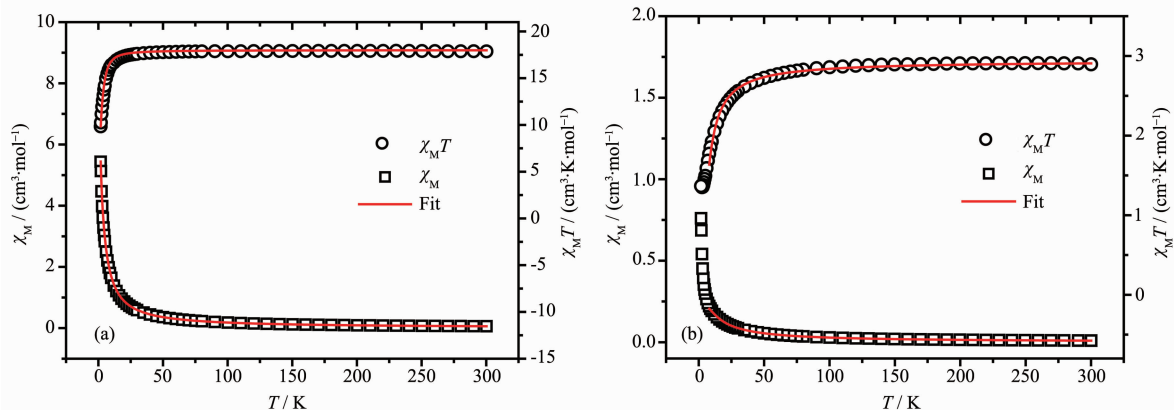


图 3 (a)化合物 **1** (a)和 **2** (b)的变温磁化率曲线

Fig.3 (a) Temperature dependence of $\chi_M T$ and χ_M for complex **1** (a) and **2** (b)

($S_{\text{Mn}}=2$) 计算出来的理论值 $18.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 略小。随着温度的下降, $\chi_{\text{M}}T$ 的值几乎保持恒定。在低温阶段, 逐渐下降直到 1.8 K 时值 $9.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。高温区恒定的 $\chi_{\text{M}}T$ 说明了化合物的顺磁性质, 低温区 $\chi_{\text{M}}T$ 的下降是因为弱反铁磁性作用或者是 Mn^{III} 零场分裂造成的^[16]。假定 D 为 Mn^{III} 离子的零场分裂参数, J 为抗磁性 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 传递 Mn^{III} 离子间的磁性相互作用, 用 Magpack 程序^[24]对化合物 **1** 的变温磁性质进行拟合 ($1.8 \sim 300 \text{ K}$), 结果为 $D = -2.70 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.99$, $J = -0.06 \text{ cm}^{-1}$ 和 $R = 8.4 \times 10^{-5}$ 。拟合结果说明化合物 **1** 内自旋载体 Mn^{III} 之间通过 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 传递非常弱的反铁磁性耦合, 这种作用甚至可以忽略不计, 由此可见 20 K 以下 $\chi_{\text{M}}T$ 值的下降应该主要归结于 Mn^{III} 的零场分裂。其实化合物 **1** 中 $\chi_{\text{M}}T$ 随温度变化的趋势和大小都与文献报导的单核 Mn^{III} 的性质^[25]是一致的, 而且这里用不同于文献的方法拟合得到的 D 值也和文献中单核 Mn^{III} 的接近。

2.3.2 化合物 **2** 的磁学性质

化合物 **2** 的变温磁化率数据也是用多晶样品在 $1.8 \sim 300 \text{ K}$ 、外加磁场 2 kOe 条件下收集的。如图 3(b) 所示, 室温 $\chi_{\text{M}}T$ 值是 $2.90 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比按照 $g=2$ 、一个高自旋 Mn^{III} ($S_{\text{Mn}}=2$) 计算出来的理论值 $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 略小。随着温度的下降, $\chi_{\text{M}}T$ 的值逐渐降低, 50 K 以下下降速度加快并在 3.0 K 时达到最小值 $1.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 随着温度的继续下降, $\chi_{\text{M}}T$ 值达到一个平台, 并有极微小的上升, 在 1.8 K 时达到 $1.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。高温区 $\chi_{\text{M}}T$ 的缓慢下降说明了链内很弱的反铁磁性相互作用, 20 K 到 300 K 之间的值符合居里外斯定律, $[\chi_{\text{M}} = C/(T - \theta)]$, 拟合得到 $C = 3.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta = -5.35 \text{ K}$, 负的 θ 值说明链内是反铁磁性相互作用。把 Mn-Mn 之间的磁相互作用作为 J , 利用 Magpack 拟合 $8 \sim 300$ 磁性数据, 最好的拟合结果是 $J = -0.6 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.98$, $D = -1.77 \text{ cm}^{-1}$, $R = 1.47 \times 10^{-4}$ 。由拟合结果可以看出, $\text{Mn-N}(\text{CN})_2\text{-Mn}$ 中 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 桥传递的也是弱的反铁磁性相互作用, 但说明同样是五原子桥联配体的 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 比 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 传递较强的磁耦合作用, 化合物 **2** 中 $\chi_{\text{M}}T$ 的值开始下降的温度高于化合物 **1** 也充分说明了这一点, 这可能是因为 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 的共轭体系提供了较大的电子离域性, 而这种性质在 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中被 Co^{III} 离子阻断了。通过对比化合物 **1** 的性质可以肯定, 低温区的 $\chi_{\text{M}}T$ 的迅速下降是因为反铁磁性作用和 Mn^{III} 零场分裂造成的。值得注意的是极低温度下 $\chi_{\text{M}}T$ 值达到一个平台然后略

微上升, 这可能是反铁磁性耦合的自旋在非中心对称空间群 $P2_12_12_1$ 下产生的倾斜结果^[26]。

3 结 论

在本工作中, 我们利用 Mn^{III} 席夫碱作为前驱体, 与含有氰根桥联配体的构筑基块 $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 或 $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ 反应合成了 2 个新的化合物。对比化合物 **1** 和 **2** 的磁性得知共轭体系 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 比同样是五原子配体 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 传递较强磁耦合作用。考虑到化合物 **1** 几乎是 Mn^{III} 自旋孤立体系, 和具有明显磁交换作用的类似结构化合物^[20]相比, **1** 是用来研究 Mn^{III} 自身单离子磁性行为贡献的良好的对比模型。而 **2** 所体现的有趣的反铁磁性耦合下的自旋倾斜性质将会为人们进一步理解物质所具有的复杂磁性行为提供实验依据。

参考文献:

- [1] YOU Xiao-Zeng (游效曾). *Molecular-based Materials-Opto-Electronic Functional Compounds* (分子材料-光电功能化合物). Shanghai: Science and Technology Press, **2001**.
- [2] MILON J, DANIEL M C, KAIBA A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:13872-13878
- [3] WANG Tian-Wei (王天维), LIN Xiao-Ju (林小驹), WEI Ji-Zong (韦吉宗), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(11):1071-1080
- [4] RUBEN M, LEHN J M, MÜLLER P. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, **35**:1056-1067
- [5] BELTRAN L M C, LONG J R. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, **38**:325-334
- [6] SONG Y, ZHANG P, REN X M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:3708-3709
- [7] MILLER J S, MANSON J. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**:563-570
- [8] CLÉRAE R, MIYASAKA H, YAMASHITA M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:12837-12844
- [9] SMITH J A, GALÁN-MASCARÓS J R, CLÉRAE R, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:1077-1078
- [10] ZHANG S W, FU D G, SUN W Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:1142-1146
- [11] ATANASOV M, COMBA P, FOIRSTER S, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:7722-7735
- [12] CASTRO S L, SUN Z, GRANT C M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:2365-2375
- [13] MIYASAKA H, YAMASHITA M. *Dalton Trans.*, **2007**:399-406
- [14] MIYASAKA H, CLÉRAE R, WERNSDORFER W, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, **43**:2801-2805

- [15] Bai Y L, Tao J, Wernsdorfer W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:16428-16429
- [16] Miyasaka H, Saitoh A, Abec S. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, **251**:2622-2664
- [17] Visinescu D, Marilena T L, Lloret F, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:37-40
- [18] Przychodzeń P, Lewinski K, Balanda M, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:2967-2974
- [19] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] Zhou H B, Wang J, Wang H S, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**:6868-6877
- [21] Shen X P, Li B L, Zou J Z, et al. *Trans. Met. Chem.*, **2002**, **27**:372-376
- [22] Shen X P, Li B L, Zou J Z, et al. *J. Mol. Struct.*, **2003**, **657**:325-331
- [23] Yoon J H, Ryu D W, Kim H C, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**:3661-3665
- [24] Borrts-Almenar J J, Clemente-Juan J M, Coronado E, et al. *J. Comput. Chem.*, **2001**, **22**:985-991
- [25] Arom G, Telser J, Ozarowski A, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:187-196
- [26] Wang X Y, Wang L, Wang Z M, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:6369-6380