

一个含苯甲酸配体的 Mn-Ce 混合金属簇合物的合成、 晶体结构与磁性研究

王会生 潘志权*

(绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉工程大学化工与制药学院, 武汉 430073)

摘要: 本文使用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 氧化 Mn^{2+} 法合成了 1 个结构新颖的 Mn-Ce 混合金属簇合物 $[\text{Mn}_3\text{Ce}_2(\text{O})_5(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{CH}_3\text{OH})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, HO_2CPh 代表苯甲酸), 并对其进行元素分析、红外光谱、单晶 X-射线结构分析、磁性等表征。结构分析表明, 化合物 $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 结构中 2 个 Mn^{4+} 离子、2 个 Ce^{4+} 离子和 4 个桥连 $\mu_3\text{-O}$ 原子组成 1 个不规则的立方烷, 然后通过另 1 个桥连 $\mu_3\text{-O}$ 原子与另 1 个 Mn^{3+} 离子相连。晶胞内分子间没有氢键作用, 但存在较强的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用。磁性研究表明, 簇合物内 Mn 离子之间存在铁磁性耦合作用, 基态自旋值 $S=5$ 和磁各向异性参数 $D=-0.31 \text{ cm}^{-1}$, 交流磁化率没有频率依赖现象。

关键词: Mn-Ce 混合金属簇合物; 晶体结构; 磁性; 苯甲酸

中图分类号: O614.71⁺1; O614.33⁺2; O646.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)07-1459-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.255

Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Mn-Ce Mixed-Metal Complex Containing Benzoic Ligands

WANG Hui-Sheng PAN Zhi-Quan*

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,
School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: In this paper, a novel Mn-Ce mixed-metal complex $[\text{Mn}_3\text{Ce}_2(\text{O})_5(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{CH}_3\text{OH})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, HO_2CPh is benzoic acid) has been synthesized using the synthetic method of oxidation Mn^{2+} ions by $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. The obtained complex were fully characterized by X-ray single crystal structural diffraction, IR, elemental analysis, and magnetic investigation. The structure analysis indicates that the complex crystallizes in triclinic system, $P\bar{1}$ space group. In the complex, two Mn^{4+} ions, two Ce^{4+} ions and four bridging $\mu_3\text{-O}$ atoms comprise an irregular cubane which is further linked to the other Mn^{3+} ion by another $\mu_3\text{-O}$ atom. There are no hydrogen bonds but slightly strong $\pi\text{-}\pi$ stacking interactions between clusters in the crystal cell. Magnetic investigation shows that weak ferromagnetic interactions between Mn ions are present within the cluster, and the values of the spin ground state S and magnetic anisotropy are 5 and -0.31 cm^{-1} , respectively. The complex do not possess frequency-dependent on alternating-current magnetic susceptibilities. CCDC: 912993.

Key words: Mn-Ce mixed-metal complex; crystal structure; magnetic property; benzoic acid

收稿日期: 2012-12-01. 收修改稿日期: 2013-05-09.

国家自然科学基金(No.21201136)和武汉工程大学科学研究基金(No.10122012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhiqpan@163.com

自从 1993 年以来,含 Mn^{III} 离子的高核 Mn 簇合物单分子磁体引起国内外化学家、物理学家和材料学家的极大的兴趣,主要源于这类材料在高密度信息存储设备、量子计算机等方面存在潜在应用^[1-4]。目前,合成含有 Mn^{III} 高核 Mn 簇合物的方法主要有 MnO_4^- 离子与 Mn^{2+} 的反歧化反应^[5]、 KMnO_4 或 $\text{NBu}_4\text{MnO}_4(\text{Bu}' \text{ 为正丁基})$ 在含有羧酸配体的甲醇溶液中进行的还原聚合反应^[6]、 Mn^{2+} 离子在碱性溶液中进行的氧化反应^[7]、三核(四核或其它核数)的高核 Mn 簇合物前驱体在含有各种螯合配体的有机溶液中的反应^[8]。此外,还有一种合成含 Mn^{III} 离子的 Mn 或 Mn-Ce 混金属簇合物的简易方法是使用 Ce^{IV} 作为氧化剂氧化 Mn^{2+} 进行的反应,截至目前,已通过这种方法合成出 $[\text{Mn}_2\text{Ce}]^{\text{IV}}$ 、 $[\text{Mn}_2\text{Ce}_3]^{\text{IV}}$ 、 $[\text{Mn}_6\text{Ce}]^{\text{IV}}$ 、 $[\text{Mn}_4\text{Ce}_2]^{\text{IV}}$ 、 $[\text{Mn}_8\text{Ce}]^{\text{IV}}$ 、 $[\text{Mn}_{10}\text{Ce}_4]^{\text{IV}}$ 等不同结构构型的 Mn-Ce 混金属簇合物。王会生等也通过这种方法合成出一系列马鞍形骨架 $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_8]^{\text{IV}}$ 簇合物: $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_8(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_8(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_8(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{bzd})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (其中 py 为吡啶配体; bzd 为苯并咪唑配体)^[15]。值得一提的是,上述这些不同核结构的 Mn-Ce 簇合物所使用的合成方法都是 Ce^{4+} 氧化溶解在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 中的 Mn^{2+} 离子,因此得到的都是含醋酸配体的化合物。到目前为止,还没有通过这种方法得到含苯甲酸配体的 Mn-Ce 簇合物。由于反应非常敏感的受到溶剂的质子性、极性等的影响,我们在本工作中使用乙腈-甲醇混合溶剂,使用不含醋酸配体的 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 然后用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 氧化其中的 Mn^{2+} , 获得一个结构新颖的含苯甲酸配体的五核 Mn-Ce 混金属簇合物 $[\text{Mn}_3\text{Ce}_2(\text{O})_5(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{CH}_3\text{OH})_3]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\mathbf{1}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN})$, X-射线单晶结构分析表明其中 2 个 Mn 原子、2 个 Ce 原子及 4 个桥连 O 原子构成不规则的立方烷,然后通过 1 个桥连 O 原子连接到另 1 个 Mn 原子上。磁性研究表明分子内 Mn 离子之间存在铁磁相互作用,该化合物的基态自旋值 $S=5$, $D=-0.31\text{ cm}^{-1}$, 但交流磁化率测试没有发现频率依赖现象。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有药品和化学试剂均为分析纯,使用时没有进行进一步提纯。 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按文献方法合成^[16]。元素 C、H 分析使用 Perkin-Elmer 240C 元素分

析仪测定。红外光谱使用 VECTOR 22 光谱仪,并用 KBr 压片法测定,测量范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。磁性采用多晶样品,在 MPMS-XL7 SQUID 磁测量仪上测定,直流磁化率的测量温度为 $1.8\sim 300\text{ K}$,测量磁场为 $2\,000\text{ Oe}$,抗磁部分用 Pascal 常数校正^[17];磁化测量温度为 $1.8\sim 10.0\text{ K}$,测量磁场为 $1.0\sim 7.0\text{ T}$;交流磁化率的测量频率为 1 、 10 、 100 、 498 、 997 、 $1\,488\text{ Hz}$,振荡场为 3.0 Oe ,直流场为 0 Oe 。

1.2 化合物的合成

$\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.25 g , 0.75 mmol) 和苯甲酸 (0.274 g , 2.25 mmol) 溶解在由 10 mL 乙腈和 5 mL 甲醇组成的混合溶剂中,搅拌,然后逐份加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (0.205 g , 0.375 mmol), 加完后,继续搅拌 30 min , 过滤,滤液为深红色,空气中静置约 5 d , 析出红色晶体,过滤,用冷 MeCN 和冷 Et_2O 各洗涤三次,空气干燥,产率约为 60% (based on Mn)。元素分析:按分子式 $\text{C}_{66}\text{H}_{57}\text{Ce}_2\text{Mn}_3\text{O}_{26}$ (2 个乙腈溶剂分子已失去), 计算值(%): C 46.32, H 3.36; 实测值(%): C 46.33, H 3.42。红外光谱 IR (KBr, cm^{-1}): $3\,060(\text{w})$, $1\,689(\text{m})$, $1\,600(\text{s})$, $1\,535(\text{s})$, $1\,448(\text{m})$, $1\,384(\text{s})$, $1\,174(\text{m})$, $1\,024(\text{m})$, $920(\text{m})$, $842(\text{m})$, $715(\text{s})$, $622(\text{s})$, $560(\text{s})$, $472(\text{s})$, $433(\text{s})$ 。

1.3 单晶结构的测定

单晶结构分析用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪, Mo $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 及 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描方式,采用 SMART 程序在室温下收集衍射数据。运用 SAINT 程序还原数据和 SADABS 程序进行经验吸收校正^[18-19]。结构用直接法解出^[20],并基于 F^2 用全矩阵最小二乘法对结构进行精修。非氢原子采用各向异性热参数精修。所有的氢原子均为理论加氢并采用各向同性热参数及跨式模型进行修正,且 U_{iso} 是母原子的 1.2 或 1.5 倍。化合物 $\mathbf{1}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 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 中。

CCDC: 912993。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

单晶 X-射线分析表明,化合物 $\mathbf{1}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群,晶体结构图如图 1a 所示,核结构如图 1b 所示。该化合物由 1 个 $[\text{Mn}_3\text{Ce}_2(\text{O})_5(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{CH}_3\text{OH})_3]$ 异核金属簇合物和 2 个乙腈分子组成,其中簇合物由 3 个 Mn 原子 (Mn1、Mn2 和

表 1 化合物 $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的部分晶体数据和结构修正参数Table 1 Summary of the crystal data and the refinement details for complex $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Complexes	$1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	$\gamma / (^{\circ})$	113.346(5)
Formula	$\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{Ce}_2\text{Mn}_3\text{N}_2\text{O}_{26}$	V / nm^3	3.667 1(11)
Formula weight	1 793.28	Z	2
Temperature / K	293(2)	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.624
Wavelength / nm	0.071 073	Absorption coefficient / mm^{-1}	1.799
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	1 792
Space group	$P\bar{1}$	Crystal size / mm	0.10×0.20×0.30
a / nm	1.361 3(2)	θ range/ $(^{\circ})$	2.62~26.32
b / nm	1.386 0(2)	Limiting indices	$-14 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -26 \leq l \leq 26$
c / nm	2.193 7(5)	Reflections collected	42 496 / 12 802
$\alpha / (^{\circ})$	100.943(7)	Goodness-of-fit on F^2	1.184
$\beta / (^{\circ})$	95.217(7)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.078\ 4, wR_2=0.156\ 0$

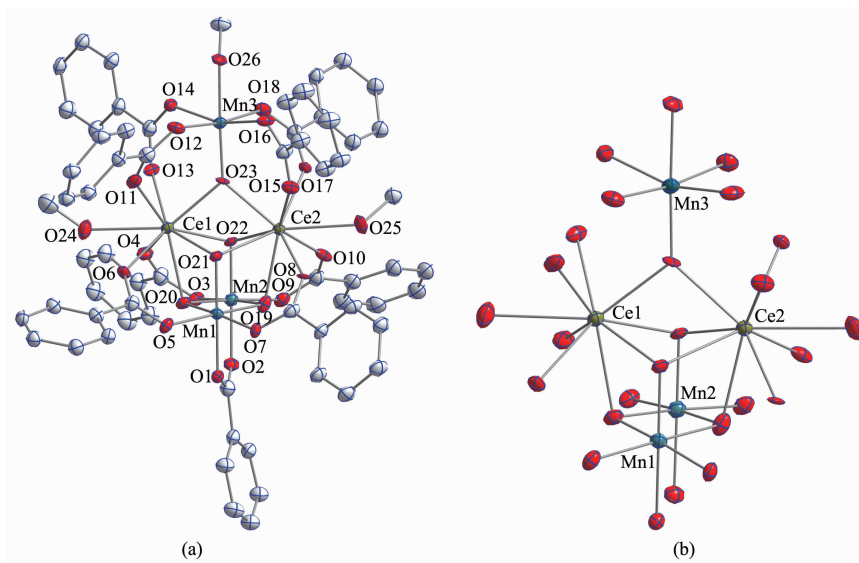
$$^a R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; ^b wR_2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_o|^2)^2]^{1/2}.$$

表 2 化合物 $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的部分键长键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complex $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Ce(1)-O(13)	0.230 2(7)	Mn(1)-O(19)	0.185 0(7)	Mn(2)-O(9)	0.192 6(7)
Ce(1)-O(22)	0.230 1(6)	Mn(1)-O(20)	0.186 6(7)	Mn(2)-O(2)	0.199 1(8)
Ce(1)-O(11)	0.233 0(8)	Mn(1)-O(5)	0.194 0(7)	Mn(3)-O(23)	0.180 7(7)
Ce(1)-O(21)	0.235 0(6)	Mn(1)-O(7)	0.194 5(7)	Mn(3)-O(26)	0.198 8(8)
Ce(2)-O(19)	0.239 4(8)	Mn(1)-O(1)	0.201 0(7)	Mn(3)-O(18)	0.203 2(7)
Ce(2)-O(8)	0.241 3(7)	Mn(2)-O(22)	0.180 5(7)	Mn(3)-O(12)	0.206 7(8)
Ce(2)-O(10)	0.243 3(8)	Mn(2)-O(19)	0.183 5(7)	Mn(3)-O(16)	0.207 4(8)
Ce(2)-O(25)	0.256 7(7)	Mn(2)-O(20)	0.184 9(7)	Mn(3)-O(14)	0.208 9(8)
Mn(1)-O(21)	0.180 4(7)	Mn(2)-O(3)	0.192 3(7)		
O(20)-Ce(1)-O(6)	69.2(2)	O(19)-Ce(2)-O(8)	67.9(2)	O(20)-Mn(2)-O(3)	93.0(3)
O(13)-Ce(1)-O(4)	69.3(3)	O(23)-Ce(2)-O(10)	129.6(2)	O(22)-Mn(2)-O(9)	94.7(3)
O(23)-Ce(1)-O(4)	129.7(2)	O(5)-Mn(1)-O(7)	90.4(3)	O(19)-Mn(2)-O(9)	92.9(3)
O(22)-Ce(1)-O(4)	73.8(2)	O(21)-Mn(1)-O(1)	175.3(3)	O(23)-Mn(3)-O(16)	96.1(3)
O(22)-Ce(1)-O(24)	136.3(3)	O(19)-Mn(1)-O(1)	89.0(3)	O(26)-Mn(3)-O(16)	80.1(3)
O(23)-Ce(2)-O(17)	74.2(2)	O(20)-Mn(1)-O(1)	87.4(3)	O(18)-Mn(3)-O(16)	95.9(3)
O(23)-Ce(2)-O(22)	68.2(2)	O(5)-Mn(1)-O(1)	89.0(3)	O(12)-Mn(3)-O(16)	83.1(3)
O(17)-Ce(2)-O(22)	90.3(2)	O(22)-Mn(2)-O(3)	95.1(3)	O(23)-Mn(3)-O(14)	101.6(3)
O(15)-Ce(2)-O(8)	70.6(3)	O(19)-Mn(2)-O(3)	176.6(3)		

Mn3)和 2 个 Ce 原子(Ce1 和 Ce2)组成,这些金属原子被 5 个 $\mu_3\text{-O}$ 连接而成。其中 2 个 Ce 原子、2 个 Mn 原子和 4 个 $\mu_3\text{-O}$ (O19、O20、O21 和 O22)组成 1 个不规则的立方烷,然后再通过 1 个 $\mu_3\text{-O}$ (O23)连接到 Mn3 上。此外,据作者所知,这种核结构在 Mn-Ce 混合金属簇合物中第一次出现。外围配体由 9 个苯甲酸根配体和 3 个端基配位的甲醇配位分子提供,其中 9 个苯甲酸根配体都是常见的 μ_2 -配位模式。

该化合物中金属离子 Mn 和 Ce 的价态和 O 原子的质子化水平通过电荷平衡、仔细检查相应的键参数及价键和计算确认^[21-23],结果(如表 3 所示)表明 Mn1 和 Mn2 为 +4 价,Ce1 和 Ce2 也为 +4 价,Mn3 为 +3 价,5 个 $\mu_3\text{-O}$ 原子 O19、O20、O21、O22 和 O23 为 O^{2-} 离子,甲醇分子都没失去质子且苯甲酸配体都是脱质子的。化合物中所有 Mn 都是六配位八面体构型,对于 Mn1 和 Mn2 的 Mn-O 键长范围为 0.180 4~0.201 0 nm,其键长值符合 Mn^{IV} 的 Mn-O 键



(a) All hydrogen atoms of ligands and two MeCN have been omitted for clarity

图 1 (a) 簇合物 1 的晶体结构, (b) 簇合物 1 的核骨架

Fig.1 (a) Crystal structure of complex 1 and (b) core of complex 1 with 30% probability level

表 3 化合物 $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 中 Mn 和 Ce 的价键和计算Table 3 Bond valence sum^a for the Mn and Ce atoms of $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

$1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	$1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	Ce(III)	Ce(IV)
Mn1	4.22	3.86	4.05a	Ce1	4.50	3.90
Mn2	4.36	3.99	4.19	Ce2	4.54	3.93
Mn3	3.18	2.91	3.05			

^aThe underline value is the one closest to the charge for which it was calculated. The oxidation state of a particular atom can be taken as the nearest whole number to the underline value.

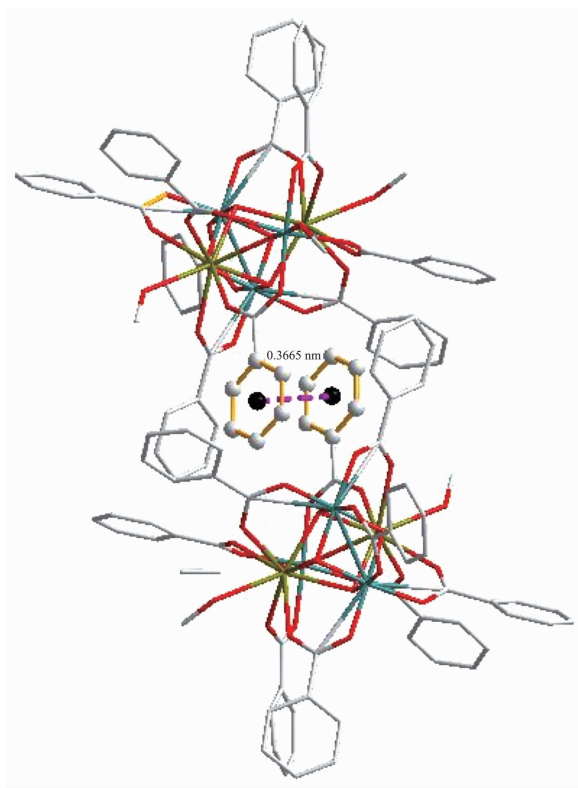
长范围,其次通过没有明显的 Jahn-Teller 轴也说明这 2 个离子为+4 价;而对于 Mn3 原子同其它含 Mn^{III} 离子的化合物一样,也有 Jahn-Teller 效应,但表现出非常罕见的压扁八面体结构,其缩短轴为 O23-Mn3-O26,键长 Mn3-O23 0.180 7 nm 和 Mn3-O26 0.198 8 nm 比该 Mn 原子上其它 4 个键长都短(Mn3-O16 0.207 4 nm, Mn3-O18 0.203 2 nm, Mn3-O12 0.206 7 nm, Mn3-O14 0.208 9 nm)。化合物中 Ce 为九配位三帽三棱柱结构, Ce-O 键长范围为 0.227 4~0.256 7 nm, 其值为 Ce^{IV} 离子的 Ce-O 键长特征。

簇合物中立方烷内 Mn^{IV}-Mn^{IV} 之间的距离为 0.270 6 nm, Ce^{IV}-Ce^{IV} 之间的距离为 0.347 0 nm, Mn^{IV}-Ce^{IV} 之间的距离范围为 0.326 5~0.329 0 nm;连接在立方烷外的另 1 个 Mn^{III} 原子与 2 个 Ce^{IV} 之间的距离分别为 0.371 6 nm 和 0.374 6 nm。由这些金属原子之间的距离可见立方烷内 2 个 Mn^{IV} 离子之间磁耦合作用较强,但由于 Ce^{IV} 离子的 *f* 轨道上电子数为

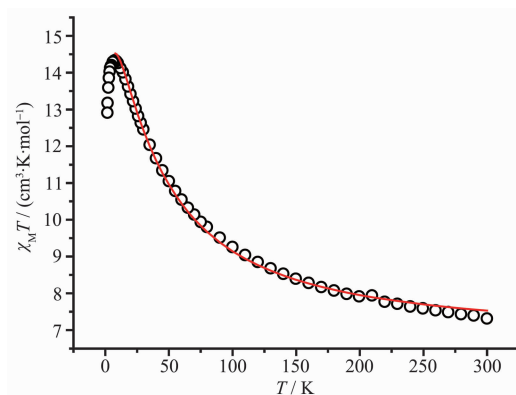
0,不与和它相连的 Mn^{IV}或 Mn^{III}发生磁耦合作用,但可作为介质使得 Mn^{IV}和 Mn^{III}之间发生较弱的磁耦合作用。在晶胞内,不同簇合物上 Ce^{IV}之间的最短距离为 1.154 8 nm, Mn^{III}最短距离为 0.955 6 nm, Mn^{III}-Ce^{IV}最短距离为 1.041 7 nm,此外,除了晶格内不同簇合物苯甲酸上的苯环之间存在一定强度的 π - π 堆积作用(π 环的质心距离为 0.366 5 nm,如图 2 所示)外,没有分子间氢键存在。总之,分子间除 π - π 堆积造成的分子间作用外,其它分子间作用比较微弱。

2.2 磁学性质

化合物 1 的变温磁化率曲线如图 3 所示。在 300 K 时,化合物 1 的 $\chi_{\text{M}}T$ 值为 7.32 cm³·K·mol⁻¹,其值比 2 个 Mn⁴⁺离子、1 个 Mn³⁺离子 $\chi_{\text{M}}T$ 值 6.75 cm³·K·mol⁻¹ 高了一些 (Ce^{IV}的 *f* 轨道电子数为 0,抗磁性的)^[24]。当温度降低时, $\chi_{\text{M}}T$ 值逐渐升高,到约为 8.0 K 时, $\chi_{\text{M}}T$ 达到最大值 14.34 cm³·K·mol⁻¹,然后随着温度进一步降低, $\chi_{\text{M}}T$ 急剧下降,到 1.8 K 时,

图 2 化合物 **1** 晶体中的 π - π 堆积作用Fig.2 π - π stacking interactions in the crystal for **1**

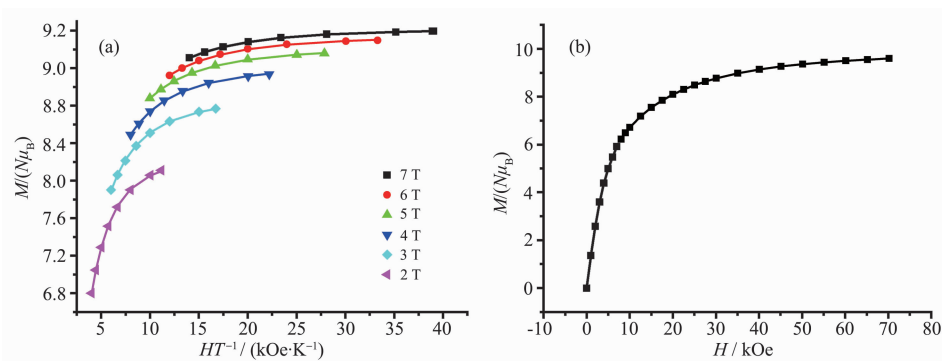
其值为 $12.91 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。直流磁化率曲线随着温度降低而升高,说明该化合物中离子间是铁磁性耦合的。由于 Ce^{IV} 是抗磁性的,因此可以假设 Mn1 、 Mn2 之间的耦合常数为 J_1 、 Mn1 与 Mn3 之间和 Mn2 与 Mn3 之间的耦合常数都为 J_2 ,然后使用 MAGPACK 软件进行拟合^[25],拟合结果为: $J_1=12.45 \text{ cm}^{-1}$, $J_2=1.95 \text{ cm}^{-1}$, $g=1.99$, $R=9.74 \times 10^{-5}$,拟合结果也说明 Mn^{4+} 之间铁磁性耦合确实比 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 之间的大了许多,这与结构分析中磁耦合相对强弱的判断一致。需要说明的是,低于 8.0 K 的 $\chi_{\text{M}}T$ 急剧下降

图 3 化合物 **1** 的变温磁化率曲线Fig.3 Temperature dependence of $\chi_{\text{M}}T$ for **1**

主要由于分子间弱的反铁磁相互作用、Zeeman 效应和/或零场分裂作用导致的。

为了确定该 **1** 的基态自旋值 S 和各向异性参数 D ,化合物的磁化曲线在 2.0~7.0 T 的磁场、1.8~10.0 K 的条件下进行测量,其 $(M/N)\mu_{\text{B}}$ 对 H/T 图和 $M/(N\mu_{\text{B}})$ 对 H 图分别如图 4a 和 4b 所示。其 7 T 的磁化最大值为 $9.59\mu_{\text{B}}$ 。不同磁场时每条磁化曲线不重合,说明存在磁各向异性,其可由图 4b 所示的 7 T 时磁化还没饱和可以看出来。根据 7 T 时的磁化强度为 $9.59\mu_{\text{B}}$,对应基态自旋 $S=5$,则用 ANISOFIT 软件拟合^[26],可得到拟合效果很好的曲线(如图 4a),得到的参数为: $g=1.97$, $S=5$, $D=-0.31 \text{ cm}^{-1}$ 。

为了进一步研究化合物 **1** 是否有单分子磁体性质,我们对该化合物进行交流磁化率测试,其交流磁化率的实部(χ_{M}')和虚部(χ_{M}'')随温度变化曲线如图 5a 和 5b 所示。由图可知,该化合物的实部和虚部在温度高于 1.8 K,频率达到 1 488 Hz 时都没有出现频率依赖现象,说明在我们测量条件下并没有慢弛豫行为,这可能由于化合物的能垒比较低有关。

图 4 (a) 化合物 **1** 的 $(M/N)\mu_{\text{B}}$ 对 H/T 曲线,图中实线代表用 ANISOFIT 软件拟合出的数据;(b) 1.8 K 时 $M/(N\mu_{\text{B}})$ 对 H 曲线Fig.4 (a) Plot of $M/(N\mu_{\text{B}})$ vs H/T for **1**, the solid lines represent the fitted result; (b) Plot of $M/(N\mu_{\text{B}})$ vs H at 1.8 K for **1**

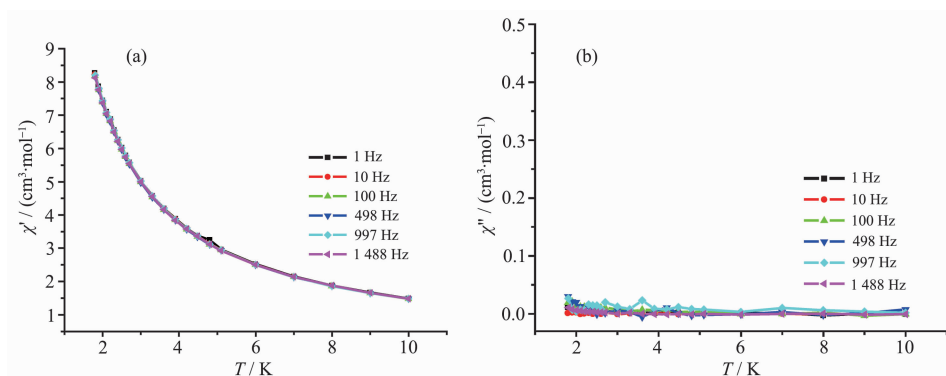


图5 化合物 **1** 的交流磁化率实部(χ'_M , a)和虚部(χ''_M , b)随温度变化曲线,所测频率如该图中内图所示

Fig.5 Plot of the temperature dependence of the in-phase (χ'_M , a) and out-of-phase (χ''_M , b)

AC susceptibility signals for complex **1** at the indicated frequencies

3 结论

在本工作中,我们把苯甲酸配体、 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在甲醇-乙腈混合溶剂中,并用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 氧化溶液中的 Mn^{2+} , 获得一个结构新颖的 $[\text{Mn}_3\text{Ce}_2]$ 混合金属簇合物,并对其进行单晶结构分析、红外光谱、元素分析及磁性表征。磁性研究表明,簇合物内 Mn^{4+} 之间的磁耦合作用 $J_1 = 12.45 \text{ cm}^{-1}$, Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的磁耦合作用 $J_2 = 1.95 \text{ cm}^{-1}$, 基态自旋值和磁各向异性参数分别为 5 和 -0.31 cm^{-1} , 但没有发现交流磁化率虚部的频率依赖现象,可能由于能垒较低造成的。

参考文献:

- [1] Aromí G, Brechin E K. *Struct. Bonding (Berlin)*, **2006**, **122**:1-67
- [2] Gatteschi D, Sessoli R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**:268-297
- [3] Wernsdorfer W, Soler M, Christou G, et al. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **91**:7164-7166
- [4] 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
- [5] Wemple M W, Tsai H L, Claude J P, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**:6437-6449
- [6] Tasiopoulos A J, Wernsdorfer W, Abboud K A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:6338-6342
- [7] Liu C M, Zhang D Q, Zhu D B. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:792-794
- [8] Ma Y S, Song Y, Li Y Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:5459-5461
- [9] Ramalakshmi D, Rajasekharan M V. *Acta Cryst.*, **1999**, **B55**:186-191
- [10] Tasiopoulos A J, Jr P L M, Abboud K A, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:9678-9691
- [11] Tasiopoulos A J, O'Brein T A, Abboud K A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:345-349
- [12] Milios C J, Wood P A, Parsons S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:3932-3940
- [13] Mishra A, Tasiopoulos A J, Wernsdorfer W, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:4832-4843
- [14] Mishra A, Tasiopoulos A J, Wernsdorfer W, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:3105-3115
- [15] Wang H S, Ma C B, Wang M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**, **875**:288-294
- [16] Wemple M W, Tsai H L, Wang S, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**:6437-6449
- [17] Canty A J, Minchin N J, Patrick J M, et al. *Dalton Trans.*, **1983**:1253-1259
- [18] SAINT-Plus, Version 6.02; Bruker Analytical X-ray System: Madison, WI, **1999**.
- [19] Sheldrick G M. *SADABS: An Empirical Absorption Correction Program*; Bruker Analytica X-ray Systems, Madison, WI, **1996**.
- [20] Sheldrick G M. *SHELXTL-97*; Universität of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [21] Liu W, Thorp H H. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**:4102-4105
- [22] Brown I D, Shannon R D. *Acta Crystallogr.*, **1973**, **A29**:266-282
- [23] Roulhac P L, Palenik G J. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:118-121
- [24] Benelli C, Gatteschi D. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**:2369-2387
- [25] Borrás-Almenar J J, Clemente-Juan J M, Coronado E, et al. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**:6081-6088
- [26] Shores M P, Sokol J J, Long J R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:2279-2292