

三个异质同晶喹啉-8-氧醚乙酸配位聚合物的合成、结构及磁性质

程小宁^{*,1,2} 张伟雄¹ 薛 玮¹ 陈小明^{*,1}

(¹ 中山大学化学与化学工程学院/教育部生物无机与合成化学重点实验室, 广州 510275)

(² 中山大学测试中心, 广州 510275)

摘要: 本文通过溶剂热反应合成了 3 个异质同晶的配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (**1**, 8-Hqoac=喹啉-8-氧醚乙酸), $[\text{Fe}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (**2**) 和 $[\text{Mn}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (**3**)。单晶结构分析表明, 这些配合物结晶在 *Pbca* 空间群中, 其中八面体配位的金属离子首先被 2 个氯离子桥连形成 1 个双核结构, 双核单元再通过 4 个反-反配位模式的羧酸根与 4 个相邻的双核单元连接, 形成 1 个以双核为节点的 (4,4) 网二维层状结构。磁学表征发现化合物 **1** 表现出类自旋倾斜的磁行为, 而 **2** 和 **3** 只表现出简单的反铁磁行为, 表明了金属离子的各向异性等特点对磁学行为会产生重要的影响。

关键词: 配位聚合物; 异质同晶; 层状; 磁学; 自旋倾斜

中图分类号: O641.4; TQ426.65

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)01-0142-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.087

Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Three Isostructural Coordination Polymers Based on Quinoline-8-oxy-acetate

CHENG Xiao-Ning^{*,1,2} ZHANG Wei-Xiong¹ XUE Wei¹ CHEN Xiao-Ming^{*,1}

(¹ MOE Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, School of Chemistry & Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(² Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Three isostructural coordination polymers, namely $[\text{Ni}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (**1**, 8-Hqoac=quinoline-8-oxy-acetic acid), $[\text{Fe}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (**2**), and $[\text{Mn}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (**3**) were synthesized under solvothermal reaction conditions. Single-crystal X-ray diffraction studies showed that **1~3** crystallize in the same space group *Pbca*, in which the octahedral metal ions are first bridged by two chloride ions to form a dinuclear building blocks, and then each dinuclear building block is connected to four adjacent neighbors via four carboxylate groups with the anti-anti coordination mode, giving a two-dimensional layered (4, 4) network considering the dinuclear building blocks as 4-connected nodes and the carboxylate groups as linkers. Magnetic measurements revealed spin-canting-like behaviors for compound **1**, while **2** and **3** only exhibit simple antiferromagnetic properties, which can be explained by the different magnetic anisotropic behaviors of the transition metal ions. CCDC: 977316, **1**; 977314, **2**; 977315, **3**.

Key words: coordination polymer; isostructure; laminate; magnetism; spin canting

0 引 言

多层结构磁体由于具有可控的结构和性质, 成为分子磁性材料学研究的热点。晶体工程设计在

这个体系中起着很重要的作用, 不同的层状结构和层间相互作用均对材料的磁行为起着决定性作用。许多的研究表明, 通过改变层内磁交换拓扑和层间嵌入体来调控层状材料的结构, 可以得到具有不同

收稿日期: 2013-09-27。收修改稿日期: 2013-11-27。

国家自然科学基金(No.21290173 和 90922031)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chengxn7@mail.sysu.edu.cn, cxm@mail.sysu.edu.cn

磁行为的层状磁体,例如自旋倾斜磁体和变磁体等有趣的磁行为^[1-4]。

处于非线性格子上的 2 个反铁磁作用的自旋往往会产生自旋倾斜磁相互作用,通常在具有(4,4)或者(6,3)磁交换拓扑的层状化合物中出现,表现出的磁行为是类似亚铁磁的温度依赖,外场依赖等^[5-6]。我们设计合成了喹啉-8-氧醚乙酸(8-qoacH)作为配体,它不仅具有较为固定的配位模式,而且具有分子磁体所需要的拓展网络的功能。该配体中 8-羟基喹啉部分的 N、O 配位原子和一个羧酸根的氧原子形成一个很固定的三齿螯合配位,剩余一个羧基的氧原子作为磁交换桥则可以桥连另外一个金属原子,还可以引入第二配体与三齿螯合后的金属配位(如图 1)。因此,该配体的羧基很容易与金属形成三齿螯合,且其中一个羧基氧原子就被固定在反式的位置,只能呈现顺反或者反反的羧基配位模式,而这种非中心对称的交换桥的出现为本论文对自旋倾斜磁体的研究提供了有利的有利的基础。

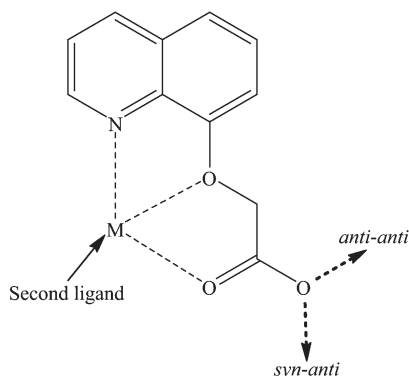


图 1 喹啉-8-氧醚乙酸配体配位模式

Fig.1 Coordination mode of 8-qoac ligand

先前,我们引入叠氮离子为第二配体时得到一个双核钴配合物,该化合物在加热的条件下可以失去配位水,进而与相邻的双核分子连接实现从零维到二维(4,4)网的单晶到单晶的变化,同时伴随着简单铁磁行为到自旋倾斜反铁磁行为的转换^[7]。引入甲酸和乙酸作为第二配体,得到系列的具有(4,4)拓扑的层状配合物,它们展现出可控的自旋倾斜和变磁行为^[8]。

这里,我们引入氯离子作为第二配体,得到具有(4,4)网拓扑的三个层状配合物 $[\text{Ni}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (1), $[\text{Fe}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (2)和 $[\text{Mn}(\text{8-qoac})\text{Cl}]_n$ (3),其中化合物 1 显现出类自旋倾斜行为,而化合物 2 和 3 的自旋倾斜行为不明显,只显现出简单反铁磁现象。

1 实验部分

1.1 实验及试剂

实验所需的试剂未经注明均为 AR 级,未经处理直接使用。使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪进行元素分析;KBr 压片法在 Bruker EQUINOX 55 傅立叶变换红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} 范围)上进行红外光谱表征;Bruker Smart Apex CCD 衍射仪进行 X 射线单晶衍射测定;粉末 X 射线衍射在 Rigaku D/M-2200T 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),以 $2\sim 4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 在 2θ 范围 $4^\circ\sim 55^\circ$ 之间进行扫描,标准粉末 X 射衍射图谱由剑桥公司免费软件 Mercury 1.4.1 产生;Quantum Design MPMS-XL7 SQUID 磁学性质测量仪进行磁性测量,所得数据经 Pascal 常数校正。

1.2 配合物的合成

8-qoacH 配体是按照文献的方法的合成^[9]。

$[\text{Ni}(\text{8-qoac})\text{Cl}]$ (1):将 8-qoacH(0.100 g, 0.5 mmol), $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.119 g, 0.5 mmol), 三乙基胺(5 滴)和甲醇(10 mL)的混合物搅拌均匀,置于 15 mL 的带聚四氟乙烯衬底的反应釜中,密闭加热到 $140\ ^\circ\text{C}$ 并保持 3 d,然后以 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度冷却到 $50\ ^\circ\text{C}$,再自然降温到室温。过滤并洗涤得到绿色块状晶体,产率约 77%。元素分析($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClNiNO}_3$)理论值(%):C 44.58, H 2.72, N 4.73;实验值(%):C 44.60, H 2.67, N 4.66。FT-IR data (cm^{-1}):1 646s, 1 600s, 1 508m, 1 416 m, 1 321m, 1 120w, 1 121s, 827m, 773m, 582w。

$[\text{Fe}(\text{8-qoac})\text{Cl}]$ (2):在与(1)相同的合成条件下,将(1)中的 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 换为 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.149 g, 0.5 mmol),得到深桔红色块状晶体,产率约 65%。元素分析($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClFeNO}_3$)理论值(%):C 45.02, H 2.75, N 4.77;实验值(%):C 45.05, H 2.79, N 4.75。FT-IR data (cm^{-1}):1 647s, 1 600s, 1 508m, 1 472w, 1 417m, 1 382 m, 1 321m, 1 259m, 1 184w, 1 121m, 1 071w, 941w, 827m, 773m, 569w。

$[\text{Mn}(\text{8-qoac})\text{Cl}]$ (3):在与(1)相同的合成条件下,将(1)中的 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 换为 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.149 g, 0.5 mmol),得到浅黄色块状晶体,产率约 58%。元素分析($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClMnNO}_3$)理论值(%):C 45.16, H 2.76, N 4.79;实验值(%):C 45.19, H 2.71, N 4.73。FT-IR data (cm^{-1}):1 647s, 1 600s, 1 507m, 1 472w, 1 418m, 1 382m, 1 321m, 1 259m, 1 184w, 1 121m, 1 071w,

1 016w, 941w, 827m, 773m, 569w, 497w。

1.3 晶体结构测定

配合物 **1**, **2** 和 **3** 的单晶 X 射线衍射数据采用 SHELXTL 程序包进行还原校正, 利用直接法解析, 然后通过差值傅里叶合成法和最小二乘法求出全

部非氢原子坐标并进行结构精修, 有机配体氢原子的位置根据分子几何结构计算定位。配合物的晶体学参数列于表 1, 晶体结构测量实验和结构精修的有关细节可参见 cif 文件。

CCDC: 977316, **1**; 977314, **2**; 977315, **3**。

表 1 化合物 **1**~**3** 的晶体学数据表
Table 1 Crystal data and structure refinement of **1**~**3**

	1	2	3
Formula	C ₁₁ H ₈ ClNiNO ₃	C ₁₁ H ₈ ClFeNO ₃	C ₁₁ H ₈ ClMnNO ₃
Formula weight	296.34	293.48	292.57
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)
Space group	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / nm	0.791 4(1)	0.789 2(1)	0.785 1(2)
<i>b</i> / nm	1.425 0(1)	1.469 0(1)	1.499 3(4)
<i>c</i> / nm	1.902 8(2)	1.913 9(2)	1.933 9(6)
<i>V</i> / nm ³	2.145 9(4)	2.218 9(3)	2.276 5(11)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.835	1.757	1.707
μ / mm ⁻¹	2.049	1.592	1.387
Data collected / unique	7 912 / 2 281	10 604 / 2 182	9 185 / 2 422
<i>R</i> ₁ (>2 σ / all data)	0.032 8 / 0.040 2	0.033 2 / 0.039 4	0.0450 / 0.0509
<i>wR</i> ₂ (>2 σ / all data)	0.074 9 / 0.077 9	0.078 0 / 0.081 1	0.104 2 / 0.107 1
GOF	1.063	1.054	1.197
Residues / (e·nm ⁻³)	-0.224 / 0.495	-0.351 / 0.327	-0.239 / 0.336

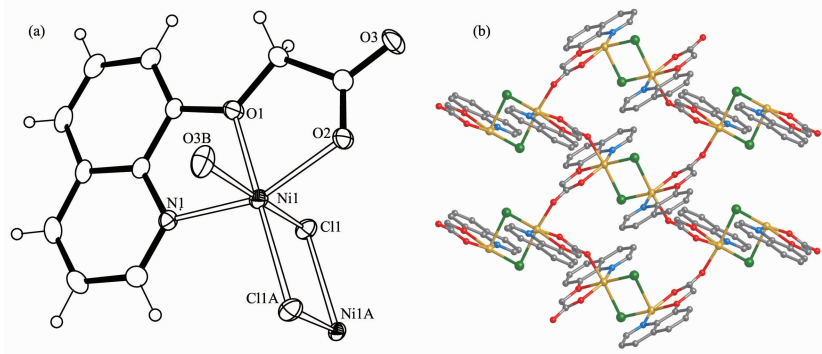
$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}.$$

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

化合物 **1** 结晶在 *Pbca* 空间群中, 不对称单元中包含 1 个八面体构型的镍离子、1 个氯离子和 1

个脱质子的喹啉-8-氧醚乙酸配体。正如配体设计时的构想, 镍离子被喹啉-8-氧醚乙酸配体上的氮原子, 醚氧原子和 1 个羧基氧原子整合配位, 再与 1 个第二配体 Cl 原子配位形成 1 个赤道平面, 配体的另外 1 个羧基氧原子和另外 1 个 Cl 原子占据两



Symmetry code: A: $-x, 2-y, 1-z$; B: $0.5+x, 1.5-y, 1-z$

图 2 (a) 化合物 **1** 中金属原子配位环境图; (b) 从 *c* 方向看 **1** 的二维层结构(黄色为镍, 绿色为氯, 红色为氧, 蓝色为氮, 灰色为碳, 氢原子被忽略)

Fig. 2 (a) Coordination environments of the metal atom and (b) layer structure of **1** viewed down the *c* axis

表 2 化合物 1、2 和 3 结构中的键长键角表
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for 1, 2, and 3

1					
Ni(1)-N(1)	0.205 2(2)	Ni(1)-O(1)	0.205 3(2)	Ni(1)-O(2)	0.204 2(2)
Ni(1)-Cl(1)	0.249 9(1)	Ni(1)-Cl(1)#1	0.232 4(1)	Ni(1)-O(3)#2	0.205 7(2)
N(1)-Ni(1)-O(3)#2	85.80(7)	O(2)-Ni(1)-Cl(1)	90.21(6)	O(2)-Ni(1)-N(1)	156.30(7)
O(1)-Ni(1)-O(3)#2	84.83(8)	N(1)-Ni(1)-Cl(1)	88.83(6)	O(2)-Ni(1)-O(1)	77.52(7)
O(2)-Ni(1)-Cl(1)#1	103.21(5)	O(1)-Ni(1)-Cl(1)	88.42(6)	N(1)-Ni(1)-O(1)	78.78(7)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)#1	100.45(6)	O(3)#2-Ni(1)-Cl(1)	172.08(5)	O(2)-Ni(1)-O(3)#2	92.36(7)
O(1)-Ni(1)-Cl(1)#1	177.14(6)	Cl(1)#1-Ni(1)-Cl(1)	88.81(2)		
O(3)#2-Ni(1)-Cl(1)#1	97.88(6)	Ni(1)#1-Cl(1)-Ni(1)	91.19(2)		
2					
Fe(1)-N(1)	0.215 2(2)	Fe(1)-O(2)	0.204 9(2)	Fe(1)-Cl(1)#1	0.234 6(1)
Fe(1)-O(1)	0.220 1(2)	Fe(1)-Cl(1)	0.262 4(7)	Fe(1)-O(3)#2	0.212 6(2)
O(2)-Fe(1)-O(3)#2	91.27(7)	O(2)-Fe(1)-Cl(1)#1	112.02(5)	N(1)-Fe(1)-Cl(1)	88.77(5)
O(2)-Fe(1)-N(1)	146.48(6)	O(3)#2-Fe(1)-Cl(1)#1	99.03(6)	O(1)-Fe(1)-Cl(1)	87.00(5)
O(3)#2-Fe(1)-N(1)	86.27(6)	N(1)-Fe(1)-Cl(1)#1	101.36(5)	Cl(1)#1-Fe(1)-Cl(1)	89.43(2)
O(2)-Fe(1)-O(1)	73.20(6)	O(1)-Fe(1)-Cl(1)#1	173.62(5)	Fe(1)#1-Cl(1)-Fe(1)	90.57(2)
O(3)#2-Fe(1)-O(1)	84.26(7)	O(2)-Fe(1)-Cl(1)	88.64(6)	N(1)-Fe(1)-O(1)	73.30(6)
O(3)#2-Fe(1)-Cl(1)	170.89(5)				
3					
Mn(1)-N(1)	0.224 5(2)	Mn(1)-O(2)	0.213 2(2)	Mn(1)-Cl(1)#2	0.241 7(1)
Mn(1)-O(1)	0.227 0(2)	Mn(1)-Cl(1)	0.264 2(1)	Mn(1)-O(3)#1	0.212 8(3)
O(3)#1-Mn(1)-O(2)	90.5(1)	O(3)#1-Mn(1)-Cl(1)#2	98.47(8)	N(1)-Mn(1)-Cl(1)	88.95(7)
O(3)#1-Mn(1)-N(1)	87.86(9)	O(2)-Mn(1)-Cl(1)#2	114.95(7)	O(1)-Mn(1)-Cl(1)	86.88(7)
O(2)-Mn(1)-N(1)	142.59(9)	N(1)-Mn(1)-Cl(1)#2	102.24(7)	Cl(1)#2-Mn(1)-Cl(1)	88.42(3)
O(3)#1-Mn(1)-O(1)	86.1(1)	O(1)-Mn(1)-Cl(1)#2	171.62(6)	Mn(1)#2-Cl(1)-Mn(1)	91.58(3)
O(2)-Mn(1)-O(1)	71.85(8)	O(3)#1-Mn(1)-Cl(1)	172.89(8)	N(1)-Mn(1)-O(1)	70.76(8)
O(2)-Mn(1)-Cl(1)	88.18(8)				

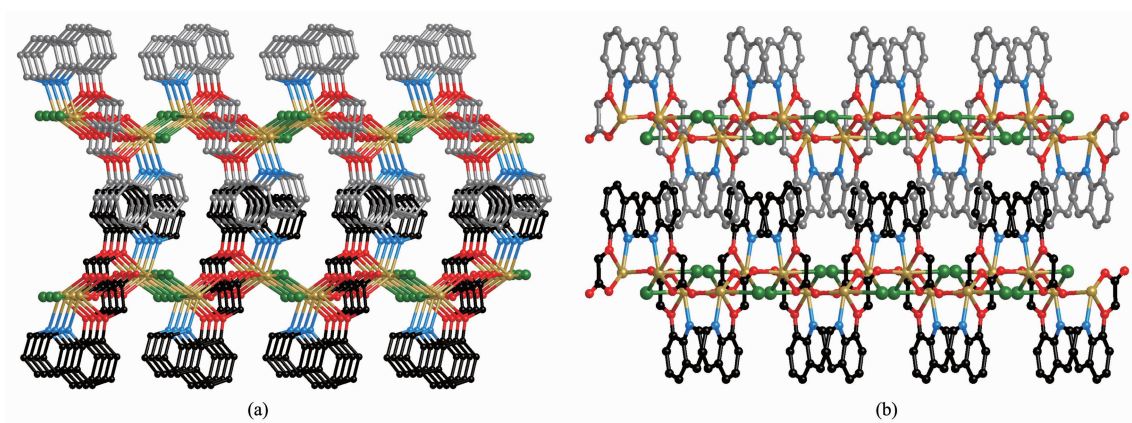
Symmetry code: #1: $-x, -y+2, -z+1$; #2: $x+1/2, -y+3/2, -z+1$ for 1; #1: $-x, -y+1, -z+1$; #2: $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ for 2; #1: $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2: $-x, -y, -z+1$ for 3.

极,形成八面体的配位构型(键长键角表见表 2)。化合物 1 中的 Cl 原子采用桥连配位方式,2 个 Cl 原子连接 2 个中心对称相关的镍形成双核结构。双核单元中 Ni_2Cl_2 环位于 1 个平面内, $\text{Ni}\cdots\text{NiA}$ 距离为 0.345 nm, Ni-Cl-Ni 为 91.2° 。双核单元通过 4 个反-反配位模式的羧酸 ($\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 0.589 nm)与 4 个 2_1 相关的相邻的相同双核单元连接,在 bc 平面内形成 1 个以双核为节点的(4,4)网二维层状结构(图 2)。其中,反-反的羧酸桥连方式比顺-顺的相对要少见一些,它产生的金属间的距离也相对的大一些^[10]。配体的芳香环交替排列在二维层的两面,以相互嵌合的

方式、面对面的 π - π 作用将相邻的两层连成三维结构,其中层间最短的 $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 距离为 0.910 nm(图 3)。

化合物 1 中的层状结构也可以描述为反-反羧酸桥连的镍螺旋链通过双氯桥连接而成的。螺旋链沿 b 轴延伸,螺距为 b 轴的长度(1.425 nm)。链的螺旋性导致镍八面体以两种不同方向沿链交替排列,这种不同取向也是产生自旋倾斜磁行为的特征⁵。

化合物 2 和 3 与 1 是异质同晶的结构,因为金属离子的改变,化合物中的键长键角发生改变。例如,双核单元中 M_2Cl_2 环位于一个平面内, $\text{M}\cdots\text{M}$ 距离在 1 中为 0.345 nm,2 中为 0.354 nm,而 3 中为

图 3 化合物 **1** 从 a(左)和 b(右)方向看堆积图Fig.3 3D framework of **1** viewed down the (a) a and (b) b axis

0.363 nm。锰化合物中的金属间距离较远,这是因为金属锰的配位键长较长的缘故。这种变化同样使得化合物的磁性质具有相应的变化。

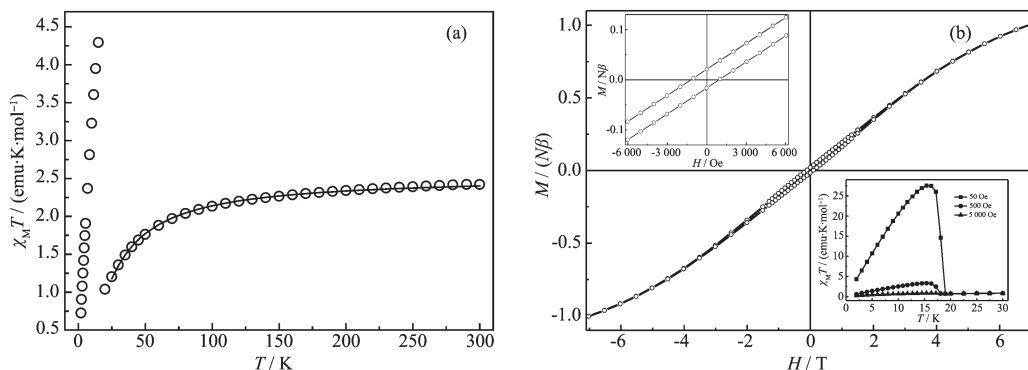
2.2 配合物的磁学性质

羧酸和氯原子都是良好的磁性交换桥,化合物 **1**, **2** 和 **3** 的磁交换拓扑均可简化为以 Ni_2Cl_2 为节点、羧酸为交换桥的(4,4)网结构。因此,我们检测了 3 个化合物的粉晶样品的磁行为,研究具有(4,4)网交换拓扑的磁学现象,及相同交换拓扑和不同的金属离子对磁学性能的影响。

化合物 **1** 的在 1 000 Oe 外场下 $\chi_{\text{M}}T$ 随温度变化 2~300 K 的曲线如图 4a 所示。室温下对应个镍的 $\chi_{\text{M}}T$ 值为 $2.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 对应的有效磁矩 μ_{eff} 为 $6.22\mu_{\text{B}} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略高于纯自旋的镍离子。随着温度的降低, $\chi_{\text{M}}T$ 值缓慢变小至 24 K, 然后忽然上升达到一个最大值 $4.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 然后急剧下降到 2 K。高温部分 $\chi_{\text{M}}T$ 值随温度的下降而下降, 表明 **1** 中镍离子之间主要为反铁磁作用, 低于 24 K 后急剧上

升表明可能存在自旋倾斜导致的类亚铁磁行为。而更低温的急剧下降则应归结为零场分裂或/和饱和效应。居里外斯定律对 50~300 K 之间的 $1/\chi$ 对 T 拟合得到外斯常数为 -20.1 K , 进一步表明反铁磁为该化合物中的主要磁交换作用。

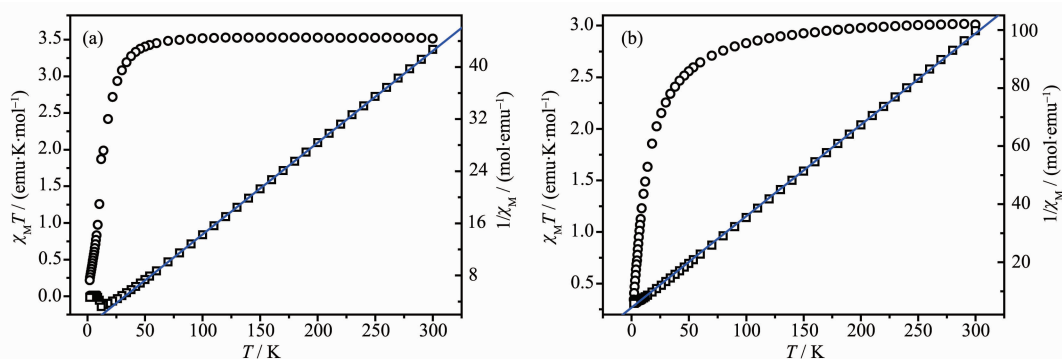
为了进一步研究化合物在低温的磁行为, 我们测量了低温部分在 50、500、5 000 Oe 不同外场下的变温曲线。随着外场的增加, 低温自发磁化越弱。这种场依赖效应是自旋倾斜行为的典型特征, 说明 **1** 具有长程有序的磁行为, 从顺磁性到自旋倾斜的相转变温度为 18 K。具有类似磁交换拓扑的化合物表现出自旋倾斜行为的例子已有不少报道, 但磁性测量样品中可能含有的 NiO 杂质也对磁行为有一定的贡献^[5-8,11-12]。化合物 **1** 的变场曲线随着外场的增加直线增加, 表明自旋间存在反铁磁作用。以一定的斜率增加至 3 000 Oe 后以另外一个更大的斜率直线增加, 直到我们所能测到的最大外场 70 kOe 时对应一个镍原子的磁化率折合电子数为 $0.98 \text{ N}\beta$,



Insets in (b) show the magnified loop at lower fields (upper-left) and field-cooled magnetization curves at different fields (lower-right) for **1**

图 4 化合物 **1** 的磁学表征(a) 1 000 Oe 外场下 $\chi_{\text{M}}T$ - T 曲线; (b) 磁滞回线及低场放大图

Fig.4 $\chi_{\text{M}}T$ - T plot at 1 000 Oe (a), and hysteresis loop at 2 K (b) for **1**

图 5 (a)和(b)分别为 2 和 3 的 $\chi_M T$ - T 和 $1/\chi_M$ - T 曲线Fig.5 $\chi_M T$ - T and $1/\chi_M$ - T plots of 2 (a) and 3 (b)

远未达到饱和值 $2N\beta$ 。2 K 时, 1 表现出典型的自旋倾斜磁体的磁滞回线。在 30 kOe 以内都可以看到磁滞回线, 对于一个镍原子剩余磁矩为 $0.02N\beta$, 矫顽力为 1 250 Oe。

化合物的类自旋倾斜磁行为是和其结构——相关的。虽然双氯桥的双核单元是中心对称的, 但 1 的结构中镍离子通过单羧酸桥连接成一条螺旋链, 自旋之间没有对称中心, 这是自旋倾斜行为产生的根源。

同样, 我们测定了化合物 2 和 3 在 1 000 Oe 外场的变温曲线, 高温部分随着温度的下降而下降, 说明化合物中金属间的反铁磁交换作用, 但并没有出现类似 1 的自发磁化现象(图 5)。居里外斯定律拟合得到 2 个化合物的外斯常数也均较小更证明了金属间弱的交换作用。没有外场依赖现象说明化合物没有出现明显的自旋倾斜行为, 但等温变场曲线呈现的形状又明显表示出化合物内的自旋竞争。金属锰和铁的各向异性均没有镍明显, 另外金属锰的配位键长使得金属间的距离相对增大都是产生不同磁行为的原因。

2.3 磁化曲线拟合

因为二维体系的复杂性, 目前没有特别合适的模型来拟合这样的化合物的磁行为, 所以作者采用了两种不同的模型来尝试拟合 1 中的磁交换: 第一种模型是磁交换为单交换的简单链模型^[3], 其中的 $S=1$ 。反反羧酸交换桥为链内交换常数 J , 而链间的双氯桥则只能作为链间弱作用(zJ')用平均场理论来估算。所以这个模型的缺点就是把羧酸桥强化, 而弱化了氯桥的作用。

$$\chi_{\text{chain}} = [Ng^2\beta^2 S(S+1)/(3kT)][(1+u)/(1-u)] \quad (1)$$

$$\chi_M = \chi_{\text{chain}} / [1 - [zJ'/(Ng^2\beta^2)]\chi_{\text{chain}}] \quad (2)$$

u 是 Langevin 函数 $u = \coth[JS(S+1)/(kT)] - kT/[JS(S+$

1)]。用这个模型对 1 的 25~300 K 间的 $\chi_M T$ 值进行最小二乘拟合, 得出 $J = -11.18 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = 1.71 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.27$, $R = 3.74 \times 10^{-6}$ 。拟合结果中羧酸桥的交换常数 J 由于被强化, 远远超出了文献值, 所以这种模型不适合 1 的磁性质。

第二种拟合模型则是纯自旋双核模型, 即把 1 中双氯桥连双核镍单元看作为内部, 而羧酸桥则看作是双核外的弱作用, 因而, 用这个模型处理的结果可能是强化了氯桥的作用, 而弱化了羧酸桥的作用。纯自旋镍双核模型的 van Vleck 方程为:

$$\chi_{\text{dimer}} = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{e^{\frac{2J/(kT)}{1+3e^{\frac{2J/(kT)}} + 5e^{\frac{6J/(kT)}} + 14e^{\frac{12J/(kT)}}}}}{1+3e^{\frac{2J/(kT)}} + 5e^{\frac{6J/(kT)}} + 7e^{\frac{12J/(kT)}}}} \quad (3)$$

双核间的作用以平均场理论来估价, 其中 z 为最近的相邻双核的个数。

$$\chi = \frac{\chi_{\text{dimer}}}{1 - 2zJ'\chi_{\text{dimer}}/(Ng^2\beta^2)} \quad (4)$$

用这个模型对化合物 1 的 25 K 以上的 $\chi_M T$ 实验数据进行最小二乘拟合得到 $J = -3.47 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0.46 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.991$, $R = 1.32 \times 10^{-6} = \sum_i (\chi_M T_{\text{cal}} - \chi_M T_{\text{obs}})^2 / (\chi_M T_{\text{obs}})^2$ 。正如前面所料, 虽然拟合出的羧酸桥强度与文献报道值相当, 但双核间的双氯桥比文献报道的强度都要强, 且 g 值明显过大。

我们也同样用这 2 个模型对化合物 2 和 3 的磁化曲线进行拟合, 所得结果见表 3。从拟合的结果与化合物的整体性质还是相符的, 可以明显的从 g 值看出, 金属镍的各向异性要比铁和锰强很多, 这也是化合物出现自旋倾斜行为明显的原因。同时, 自旋倾斜行为的出现说明羧酸交换桥的交换能力比氯要强一些。2 个模型的拟合结果比较类似, 但是所得的磁交换 J 值与文献不是很符合, 同时由于二维体系的复杂性, 使得拟合的准确性不高^[14]。

表 3 不同模型对 1, 2 和 3 磁化曲线的拟合结果

Table 3 Fitting results using two different model for 1~3

	1	2	3
1D fisher chain model	$J=-11$ $zJ=1.7$ $g=2.27$ $R=3.74\times10^{-6}$	$J=-3.12$ $zJ=3.45$ $g=2.16$ $R=1.59\times10^{-6}$	$J=0.79$ $zJ=-1.0$ $g=1.69$ $R=1.52\times10^{-6}$
Spin-only dimmer model	$J=-3.47$ $zJ=-0.46$ $g=2.99$ $R=1.32\times10^{-6}$	$J=-2.01$ $zJ=1.16$ $g=2.16$ $R=1.38\times10^{-6}$	$J=-0.99$ $zJ=-0.26$ $g=1.69$ $R=1.30\times10^{-6}$

$$R=\sum_i(\chi_M T_{\text{cal}}-\chi_M T_{\text{obs}})^2/(\chi_M T_{\text{obs}})^2.$$

我们合成了 3 个异质同晶的(4,4)网二维层状配合物,他们由于金属离子的差异导致磁行为的系列变化。顺反和反反羧酸桥以及氯桥都是很弱的磁性交换桥,所以其在高维结构中的协同作用使得它单独的交换作用很难研究。微小的角度和距离变化就对磁性产生很大的影响。另外,每个顺磁性金属离子都有自己的特性,使得配合物的磁性质与结构的构效关系研究相对困难。

参考文献:

- [1] Kurmoo M, Kumagai H, Akita-Tanaka M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:1627-1637
- [2] Ruben M, Rojo J, Romero-Salguero F J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:3644-3662
- [3] Kitagawa S, Uemura K. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**,**34**:109-119
- [4] Zheng Y Z, Xue W, Zheng S L, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:1534-1538
- [5] Wang X Y, Wei H Y, Wang Z M, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:572-583
- [6] Escuer A, Cano J, Goher M A S, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:4688-4695
- [7] Cheng X N, Zhang W X, Chen X M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:15738-15739
- [8] Cheng X N, Xue W, Huang J H, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:5701-5707
- [9] Koelsch C F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**,**53**:304-305
- [10] Christopher J C, Carrell H L, Jonah E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**,**110**:8651-8656
- [11] Lefebvre J, Trudel S, Hill R H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**:7156-7167
- [12] LIU Zhong-Yi(刘忠义), LIU Jing(刘婧), YANG Na(杨娜), et al. *Science China(中国科学:化学)*, **2013**,**43**:1251-1261
- [13] Fisher M E. *Am. J. Phys.*, **1964**,**32**:343-351
- [14] Bai S Q, Gao E Q, He Z, *New J. Chem.*, **2005**,**29**:935-941