

四吡唑取代的 $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ 簇合物的合成、晶体结构与磁构关系研究

王会生* 潘志权

(绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉工程大学化学与环境工程学院, 武汉 430074)

摘要: 向 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、吡唑和醋酸的乙腈/甲醇溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 得到 1 个四吡唑取代的 $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ 混金属簇合物 $[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pyr})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} (2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}, \text{pyr}$ 为吡唑配体), 并对其进行单晶结构分析、红外、元素分析和磁性研究。单晶结构研究表明, 该化合物属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 8 个 Mn 原子形成 1 个不在同一平面的八元环, 然后通过 8 个 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 与位于环中心的 1 个 Ce^{IV} 连接起来。磁性研究表明, 化合物中 Mn^{3+} 离子之间是弱的铁磁性作用, 基态自旋值 $S=6$, 交流磁化率虚部仅显示较微弱的频率依赖现象。通过研究系列 $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ 簇合物的磁构关系发现, 配合物中随着含孤立 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 的 $\angle \text{MnOMn}$ 键角的增大和随着含桥连羧基 O 的 $\angle \text{MnOMn}$ 键角的减小, Mn^{3+} 间的铁磁性耦合增强, 并进而导致化合物基态自旋值 S 的增大。

关键词: 磁构关系; 晶体结构; 单分子磁体; 磁性调控; Mn-Ce 簇合物

中图分类号: O614.7⁺11; O646.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1104-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.188

Synthesis, Crystal Structure and Magneto-Structural Correlation of a $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ Cluster Substituted by Four Pyrazoles

WANG Hui-Sheng* PAN Zhi-Quan

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemistry
and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: One $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ mixed metal cluster, namely, $[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pyr})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} (2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}, \text{pyr} = \text{pyrazole})$ has been obtained by adding $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ to the acetonitrile/methanol solution containing $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pyrazole and acetic acid. The complex was fully characterized by X-ray single crystal structural diffraction, IR, elemental analysis and magnetic investigation. The structural analysis indicates that the complex crystallized in the monoclinic system, $P2_1/c$ space group, and the eight Mn^{III} ions formed a nonplanar loop, which was further attached to the central Ce^{IV} ion via eight $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ions. Magnetic studies indicate that, within the cluster, the magnetic coupling interactions between Mn^{3+} ions are weak ferromagnetic, with the ground state S being 6. Moreover, there are only very weak frequency-dependent signals from ac magnetic susceptibility investigations. By analyzing magneto-structural correlation of a series of $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ complexes, we found that with the angles at monoatomically bridging O^{2-} increasing and with the angle at monoatomically bridging carboxylate O decreasing, the ferromagnetic interactions between Mn atoms will be strengthened, which further lead to larger S . CCDC: 963166.

Key words: magneto-structural correlation; crystal structure; single molecule magnet, magnetic control; Mn-Ce cluster

收稿日期: 2013-11-28。收修改稿日期: 2014-01-27。

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: wangch198201@163.com; 会员登记号: S06N3619M1308。

自从1993年人们首次发现[Mn₁₂]化合物具有单分子磁体(single molecule magnets, SMMs)性质以来,过渡金属簇合物^[1]、过渡-稀土混合金属簇合物^[2]、单核或多核稀土金属簇合物^[3-4]、氰基体系簇合物^[5]等就一直受到国内外研究人员的关注,原因在于SMMs在高密度存储设备、量子计算机、自旋电子学等方面具有潜在的应用^[6-8]。SMMs的能垒取决于基态自旋值 S 和负的磁各向异性(一般用零场分裂参数 D 表示)的大小,能垒大小表达式为 $S^2|D|$ (S 为整数)或 $(S^2-1/4)|D|$ (S 为半整数)^[9]。根据以往的研究发现, S 和 D 的大小与分子的对称性、磁性离子配位环境、磁性离子之间的距离和角度关系(如M...M之间的键长、M-氧/或氮-M的夹角)等因素有关。因此,为了获得高能垒的SMMs化合物以使之能得到实际应用,人们提出了一些合成策略^[10]。

其中一个合成策略是在不改变单分子磁体簇合物骨架结构的情况下:(1)通过配体取代反应置换簇合物内的部分或全部配体,(2)通过电化学反应或氧化还原反应改变部分金属离子的氧化态,目的是研究这些簇合物的 S 、 D 与能垒的变化及研究这些磁性参数与结构或氧化态变化的关系。例如经典的SMMs簇合物[Mn₁₂O₁₂(O₂CMe)₁₆(H₂O)₄]·2(CH₃COOH)·4H₂O中16个醋酸根离子曾经有人使用EtCO₂⁻、PhCO₂⁻、Bu^tCO₂⁻、C₆F₅CO₂⁻、BrCH₂CO₂⁻、Cl₂CHCO₂⁻、Ph₂PO₂⁻、Bu^tCH₂CO₂⁻等离子部分或全部取代^[11-18];也有人通过电化学或氧化还原方法把其中的部分Mn³⁺转化成Mn²⁺离子^[19-20]。我们认为,另一个可调节的簇合物是[Ce^{IV}Mn^{III}₈O₈(O₂CMe)₁₂(H₂O)₄]·4H₂O (**1**),其最初由Christou等在2003年用(NH₄)₂Ce(NO₃)₆为模板剂与聚合物{[Mn^{III}(OH)(O₂CMe)₂]·(MeCO₂H)·(H₂O)}_n反应得到,属于四方晶系 $\bar{4}$ 空间群, $S=16$ ^[21]。我们于2008年使用另外两种合成方法也可得到**1**,但属于单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群,若加入吡啶或苯并咪唑分别还可得到[Ce^{IV}Mn^{III}₈O₈(O₂CMe)₁₂(H₂O)(py)₃]·6.5H₂O和[Ce^{IV}Mn^{III}₈O₈(O₂CMe)₁₂(H₂O)₂(bzd)]·10H₂O(py为吡啶,bzd为苯并咪唑),有趣的是,这些化合物的 S 值大约为8,是Christou等报道的化合物的一半^[22]。后来,Christou等用其它合成方法把**1**中4个配位水成功的用4个吡啶分子取代,但 $S=5$;也用Ph₂CHCO₂⁻取代**1**中12个CH₃CO₂⁻,而 $S=6$ ^[23]。这些研究结果说明,这类化合物的 S 值与空间群、取代配位水分子的其它分子的共轭情况、金属离子配位环境等因素有关。为了对该化合物进一步

研究,本文报道1个五元环吡唑配体取代的簇合物[Mn₈O₈Ce(O₂CCH₃)₁₂(pyr)₄]·2CH₃OH (**2**·2CH₃OH,pyr为吡唑配体),并对该配合物进行红外光谱、元素分析、单晶X-射线衍射分析和较详细的磁性分析,另外还比较该配合物与其它[CeMn₈]配合物在结构上的差异,以期找到影响 S 的因素。

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。元素C、H、N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400~4 000 cm⁻¹。磁性测试采用实验获得的多晶样品,没有进一步脱溶剂处理,在MPMS-XL7 SQUID磁测量仪上测定,直流磁化率的测量温度为1.8~300 K,测量磁场为500 Oe,抗磁部分用Pascal常数校正^[24];磁化测量温度为1.8~10.0 K,测量磁场为1.0~7.0 T;交流磁化率的测量频率为1、10、100、498、997、1 488 Hz,振荡场为3.0 Oe,直流场为0 Oe。

1.2 化合物的合成

将0.249 9 g (1.02 mmol) Mn(O₂CCH₃)₂·4H₂O, 0.068 1 g (1.0 mmol)吡唑和1 mL醋酸溶解在由15 mL乙腈和2 mL甲醇构成的混合溶剂中,搅拌,然后逐份加入0.279 6 g (0.51 mmol) (NH₄)₂Ce(NO₃)₆,加完后再搅拌30 min,形成暗红色均匀溶液,过滤,滤液空气中静置1 d后,有深红色晶体析出,过滤,晶体用冷MeCN和冷乙醚各洗涤3次,自然干燥,依据Mn的量产率约为70%。元素分析:按分子式C₃₈H₆₀CeMn₈N₈O₃₄(2个甲醇溶剂分子没有失去),计算值(%)C 26.04, H 3.45, N 6.39;实测值(%)C 25.95, H 3.48, N 6.30。红外光谱IR(KBr压片, cm⁻¹): 4 096(w), 3 185(w), 1 539(m), 1 439(s), 1 153(w), 1 041(m), 676(m), 579(m), 540(m), 442(w)。

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 α 辐射($\lambda=0.071\ 073$ nm)及 φ - ω 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^[25]。结构用直接法解出^[26],并基于 F^2 用全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行精修。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

表 1 化合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 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 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Complex	$2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.862
Formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{CeMn}_8\text{N}_8\text{O}_{34}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	2.368
Formula weight	1 752.58	$F(000)$	3 495
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	0.25×0.20×0.15
Wavelength / nm	0.071 073	θ range / ($^\circ$)	2.63~26.85
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	$-15 \leq h \leq 15, -25 \leq k \leq 26, -28 \leq l \leq 28$
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected	10 970
a / nm	1.262 50(3)	Independent reflections	6 755 ($R_{\text{int}}=0.085$ 8)
b / nm	2.238 42(6)	Data / restraints / parameters	10 970 / 574 / 816
c / nm	2.407 07(7)	Goodness-of-fit on F^2	1.09
β / ($^\circ$)	113.238(2)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.050$ 2, $wR_2=0.084$ 7
V / nm^3	6.250 5(3)	R indices (all data)	$R_1=0.102$ 5, $wR_2=0.094$ 4
Z	4	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	-1 269 and 2 035

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

Mn(1)-O(1)	0.189 4(4)	Mn(4)-O(21)	0.214 4(4)	Mn(7)-O(28)	0.223 8(4)
Mn(1)-O(13)	0.195 7(4)	Mn(4)-O(23)	0.197 9(4)	Mn(8)-O(8)	0.186 4(4)
Mn(1)-N(1)	0.223 5(4)	Mn(5)-O(4)	0.185 0(4)	Mn(8)-O(14)	0.195 4(5)
Mn(2)-O(2)	0.185 6(4)	Mn(5)-O(5)	0.189 6(4)	Mn(8)-O(32)	0.196 3(4)
Mn(2)-O(2)	0.188 3(4)	Mn(5)-O(24)	0.196 8(5)	Mn(8)-O(10)	0.212 4(4)
Mn(2)-O(17)	0.196 7(4)	Mn(6)-O(26)	0.196 9(4)		
Mn(3)-N(3)	0.225 7(4)	Mn(6)-O(27)	0.216 2(5)		
O(8)-Ce(1)-O(4)	138.36(14)	O(2)-Mn(3)-N(3)	91.4(2)	O(5)-Mn(6)-O(27)	92.10(17)
O(4)-Ce(1)-O(2)	97.73(14)	O(2)-Mn(3)-O(16)	95.47(17)	O(6)-Mn(7)-N(7)	92.4(2)
O(8)-Mn(1)-O(1)	85.64(18)	O(4)-Mn(4)-O(20)	167.62(18)	N(7)-Mn(7)-O(28)	172.1(2)
O(8)-Mn(1)-O(11)	177.5(2)	O(20)-Mn(4)-O(21)	93.88(18)	O(8)-Mn(8)-O(28)	83.83(16)
O(1)-Mn(1)-N(1)	93.77(19)	O(4)-Mn(5)-N(5)	90.59(19)	O(14)-Mn(8)-O(32)	90.32(19)
O(2)-Mn(2)-O(1)	86.29(17)	O(4)-Mn(5)-O(22)	95.06(17)	O(8)-Mn(8)-O(10)	102.26(17)
O(1)-Mn(2)-O(17)	177.19(19)	O(6)-Mn(6)-O(5)	86.77(17)		

母原子的 1.2 或 1.5 倍。化合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 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:963166。

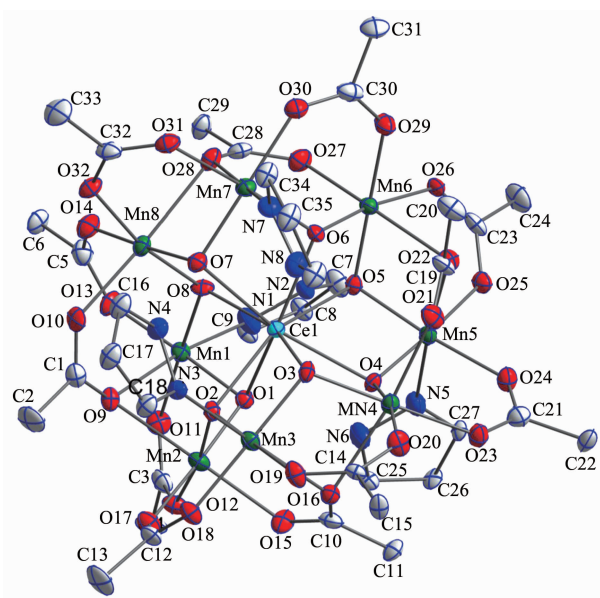
2 结果与讨论

2.1 晶体结构

单晶 X-射线衍射分析表明,配合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶体结构及其核结构图分别如图 1 及图 2 所示。配合物由 8 个 Mn 原子与 1 个 Ce 原子组成。这 8 个 Mn 原子通过 $\mu_3\text{-O}$ 或羧酸 O 原子连接成 1 个非平面的八元环,然后再通

过 $\mu_3\text{-O}$ 原子与处于环中心的 Ce 连接起来。外围配体由 12 个醋酸根离子和 4 个端基配位的吡唑分子构成,其中 12 个醋酸根离子的配位模式分成两类:第一种有 8 个醋酸根,其上的每个 O 原子仅与 1 个 Mn 原子配位,是经典的 $\eta^1:\eta^1;\mu_2$ -配位模式;第二种有 4 个醋酸根,其上的 1 个 O 与 2 个 Mn 配位,另 1 个 O 与 1 个 Mn 配位,为 $\eta^2:\eta^1;\mu_3$ -配位模式。

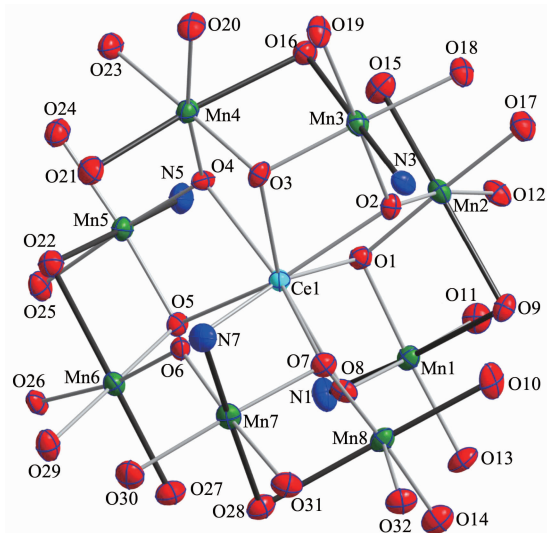
配合物中 Mn 和 Ce 的价态及 O 和 N 原子的质子化水平通过分子的电荷平衡、仔细检查相应的键参数和价键和计算确定^[7],结果表明,所有 Mn 原子都是 +3 价、Ce 为 +4 价 $\mu_3\text{-O}$ 为 O^{2-} 离子、4 个吡唑 N 上的 H 都没脱去。Ce 原子采取八配位双帽三棱柱



All hydrogen atoms of ligands, all solvent molecules have been omitted for clarity, 30% probability level

图1 配合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of the complex $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$



Thick black lines show JT axes

图2 配合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 的核结构

Fig.2 Core structure of complex $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

构型, Ce-O 键长范围为 0.229 1~0.239 2 nm, 符合 Ce^{IV} -O 的键长范围。所有 Mn 都是六配位八面体构型, 同其他配合物中 Mn^{3+} 离子一样, 也采取伸长的八面体形式。如图 2 所示, 与吡唑配位的 Mn 原子的伸长轴为吡唑 N 及与其对位上的与 2 个 Mn 配位的羧基 O, 而未与吡唑配位的 Mn 伸长轴为上述的羧基 O 及与其对位上的与 1 个 Mn 配位的羧基 O (Jahn-Teller 轴的 Mn-O 和 Mn-N 键长范围分别为 0.212 3~0.234 8 nm 和 0.222 9~0.224 0 nm, 非 Jahn-Teller 轴 Mn-O 范围为 0.184 2~0.198 2 nm)。容易发现, 这些 Jahn-Teller 轴几乎相互交叉, 从而使得该配合物的磁各向异性较低。

此外, 分子内的同侧的 2 个吡唑环间存在较弱的 π - π 堆积作用, 环的质心距离为 0.407 1 和 0.411 6 nm, 使得相应的 Mn 原子之间的距离比其他类似的配合物稍短一些。这个差异进一步导致桥连的 O 原子与和它相连的 2 个 Mn 的键角发生微弱变化(见表 3)。

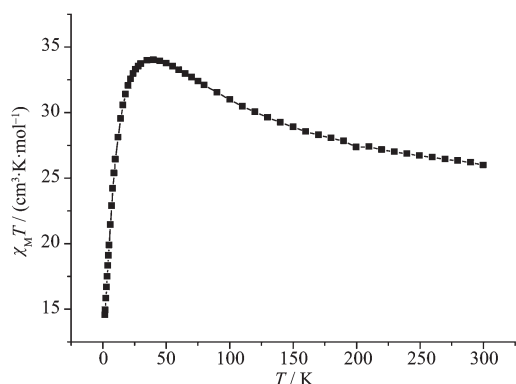
2.2 磁学性质

配合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 的直流磁化率的 $\chi_{\text{M}}T$ - T 图如图 3 所示。300 K 时, $\chi_{\text{M}}T$ 值为 $25.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比无耦合的 8 个 Mn^{3+} 的 $\chi_{\text{M}}T$ 数值 $24.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 稍高(Ce^{IV} 的 f 轨道电子数为 0, Mn^{3+} ; $S=2$, $g=2.0$)。当温度降低时, $\chi_{\text{M}}T$ 逐渐升高, 到约为 24.0 K 时, $\chi_{\text{M}}T$ 数值达到最大 $32.97 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 进一步降低温度, $\chi_{\text{M}}T$ 急剧下降, 到 1.8 K 时, $\chi_{\text{M}}T$ 值为 $14.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这种曲线行为说明 Mn^{3+} 之间存在弱的铁磁性耦合耦合, 低温区域 $\chi_{\text{M}}T$ 随温度降低急剧下降可能由于分子间的弱的反铁磁作用、零场分裂和/或 Zeeman 效应造成的。此外, 配合物在 0.5~7 T 及 1.8~10.0 K 条件下测量的 $M/(N\mu_{\text{B}})$ 对 H 和 $M/(N\mu_{\text{B}})$ 对 H/T 图如图 4 所示。如 $M/(N\mu_{\text{B}})$ 对 H 图所示, 7 T 时磁化曲线还在上升, 说明还没达到饱和。这一现象和 $M/(N\mu_{\text{B}})$ 对 H/T 图所示的不同磁场下各条磁化曲

表 3 系列 $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ 结构参数和磁参数

Table 3 structural and magnetic parameters for a series of $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ complexes

Complex	Space group	$\alpha / (^{\circ})$	$\beta / (^{\circ})$	$\gamma / (^{\circ})$	Ground state spin S
$[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\bar{I}4$	103.51	83.92	118.41	$16^{[21]}$
$[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	$\bar{I}4$	103.40	83.82	117.80	$16^{[23]}$
$[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{py})_4] \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$P4_2/n$	107.35	81.89	122.50	$6^{[23]}$
$[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	106.73	82.98	121.99	$8^{[22]}$
$[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_3] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{3}$	107.83	81.70	121.93	$8^{[22]}$
$[\text{Mn}_8\text{O}_8\text{Ce}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pyr})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$P2_1/c$	106.58	82.26	123.08	6

图 3 配合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 在 500 Oe 下的 $\chi_M T$ vs T 曲线Fig.3 $\chi_M T$ vs T plot for complex $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ at 500 Oe

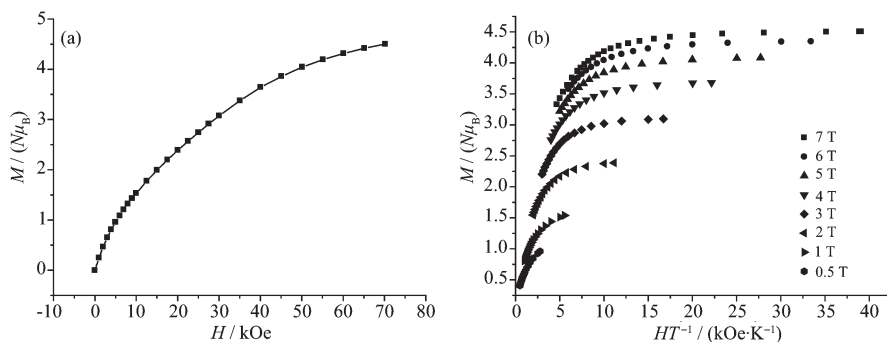
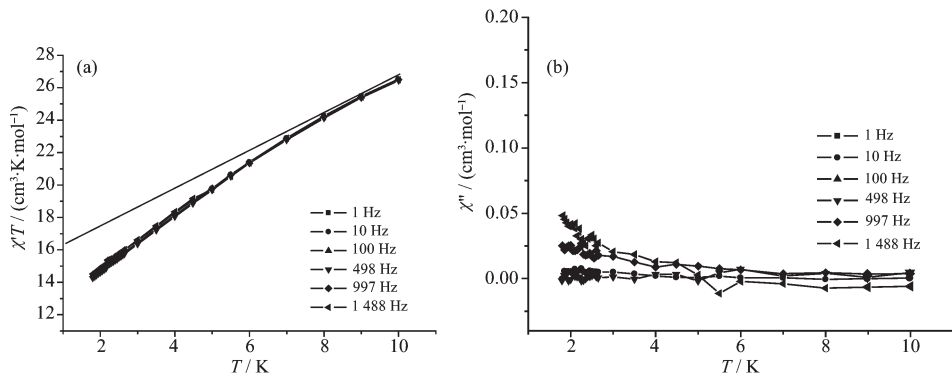
线没有重合都说明分子内存在一定的磁各向异性或由弱磁作用导致的基态和激发态能级差较近。我们尝试使用 ANISOFIT 拟合 $M/(N\mu_B)$ 对 H/T 图的各项曲线以获得基态自旋 S 、 D 及 g 因子等磁参数^[28], 但没有得到合适的数值, 这种情况在基态和激发态能级较近的高核 Mn 配合物中比较常见^[29]。

为了研究 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 在低温下是否具有频率依赖现象, 我们对其进行交流磁化率测试, 其交流磁化率实部($\chi_M' T$)和虚部(χ_M'')对 T 的曲线如图 5 所

示。根据文献报道, 根据 $\chi_M' T$ 外延到温度为 0 K 时的值可比较准确确定配合物的 S ^[29], 而本配合物外延到 0 K 时, $\chi_M' T$ 的大小约为 $16.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对应于 $S=6$ 。从 χ_M'' 对 T 图可以看出, 在所测试条件下, 仅有比较微弱的随频率依赖的交流磁化率信号, 说明该配合物可能为单分子磁体。需要指出的是, $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 是 $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ 系列配合物中第一个出现 χ_M'' 信号的化合物, 从表 3 可知, 该配合物 S 是这类化合物中较低的, 所以出现 χ_M'' 信号的可能原因是 Jahn-Teller 轴的方向发生微弱变化导致磁各向异性稍微增大并进而导致化合物能垒提高了一些。然而在测试条件下, 没有观测到 χ_M'' 的峰值, 故没办法通过阿伦尼乌斯公式 $\tau = \tau_0 \exp[U_{\text{eff}}/(k_B T)]$ 拟合来获得有效能垒 U_{eff} 和指前因子 τ_0 的数值。

2.3 分析 $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ 配合物基态自旋值 S 不同的原因

如前所述, $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ 系列簇合物的基态自旋值会随着分子对称性、醋酸根或配位水分子的取代而发生变化, 这里我们简略分析一下产生这种变化的原因。仔细分析 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 的结构, 配合物内主要存在两种最近邻的 $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ 磁耦合作用, 第一种如

图 4 配合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 的 (a) $M/(N\mu_B)$ vs H 图和 (b) $M/(N\mu_B)$ vs H/T 图Fig.4 (a) $M/(N\mu_B)$ vs H plot and (b) $M/(N\mu_B)$ vs H/T plot for $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 图 5 零外场条件下, 配合物 $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 在不同频率下交流磁化率实部($\chi_M' T$, a)和虚部(b)信号随温度变化图Fig.5 Plot of the in-phase (as $\chi_M' T$, a) and out-of-phase (χ_M'' , b) ac susceptibility signals for $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ under zero-dc field

Mn1...Mn2 那样的耦合,Mn 原子间有 1 个 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ($\angle\text{Mn1O1Mn2}$ 设定为 α)、1 个桥连的羧基 O 原子 ($\angle\text{Mn1O9Mn2}$ 设定为 β) 和 1 个醋酸根;另一类如 Mn2...Mn3 那样的耦合,Mn 原子间有 1 个 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ($\angle\text{Mn2O2Mn3}$ 设定为 γ) 和 2 个醋酸根。从表 3 可以看出,全部铁磁性导致基态自旋值 $S=16$ 的 2 个化合物 $\alpha\approx 103.45^\circ$, $\beta\approx 83.85^\circ$, $\gamma\approx 118.2^\circ$;而弱铁磁性导致的 S 较小的化合物 α 为 $106.58^\circ\sim 107.83^\circ$, β 为 $81.70^\circ\sim 82.98^\circ$, $\gamma\approx 121.93^\circ\sim 123.08^\circ$ 。这说明随着 α 、 γ 的增大和 β 的减小,配合物铁磁性耦合作用减小而导致 S 的降低,但不能通过这些角度的变化确定 S 的具体数值。如果把顺磁性离子间磁耦合看成几个磁传递的加和,Mn³⁺间通过羧酸根传递的一般为弱的反铁磁性耦合,桥连的 O 原子传递的是较强铁磁性的,涉及桥连 O 原子的角度越小(如 α 、 γ),铁磁性耦合较大,抵消反铁磁作用后还剩余较强的铁磁性,而角度增大铁磁性传递减小,抵消羧酸根传递的反铁磁作用后仅剩余较弱的铁磁性。对于 β 的变化而导致的铁磁性变化,可通过 1 个醋酸根传递的较弱的反铁磁性和 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 导致的较强铁磁性来平衡。需要说明的是,分子内通过抗磁性 Ce^{IV} 离子传递次近邻 Mn 原子作用可以忽略,否则不能解释,同样的化合物为什么对称性不同而 S 不同。此外,分子内不会出现由不同磁传递作用的抵消而使 Mn 之间出现反铁磁性,否则偶数 Mn 原子的环状化合物的 $S=0$,这与实验事实不符。

3 结 论

在本论文中,向 Mn(O₂CCH₃)₂·4H₂O、吡唑和醋酸的乙腈/甲醇溶液中加入 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 得到 1 个四吡唑取代的 [Mn₈Ce] 簇合物 [Mn₈O₈Ce(O₂CCH₃)₁₂(pyr)₄]·2CH₃OH,晶体结构研究表明,配合物中 8 个 Mn 原子围成 1 个不在同一平面的八元环,然后通过 8 个 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 与位于环中心的 Ce 原子连接起来。磁性研究表明配合物内 Mn 原子间存在弱的铁磁性相互作用,依据 χ_M/T 外推到 0 K 的数值确定该配合物基态自旋值 $S=6$ 。进一步研究系列配合物结构发现,与 $S=16$ 的类似物进行结构比较, S 较小的配合物的 $\angle\text{Mn1O1Mn2}$ 和 $\angle\text{Mn2O2Mn3}$ 都明显增大,而 $\angle\text{Mn1O9Mn2}$ 较都明显减小,进而导致这些配合物中 Mn 之间的铁磁性耦合降低。这一研究也说明,配合物基态自旋值与配合物的对称性、配位 H₂O 或 CH₃CO₂⁻ 的取代有很大关系。因此,在以后工作中,

我们考虑用其它的羧酸配体或多齿螯合配体如 2-吡啶甲醇,2-甲基吡啶酮肟等取代,也考虑氧化部分 Mn³⁺ 的价态以更系统的研究上述角度的变化与 S 和能垒的关系。

参考文献:

- [1] Sessoli R, Tsai H L, Schake A R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,115:1804-1816
- [2] (a)Zaleski C M, Depperman E C, Kampf J W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,43:3912-3914
(b)WANG Hui-Sheng(王会生), PAN Zhi-Quan(潘志权). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,29(7):1459-1464
- [3] Lin P H, Burchell T J, Clerac R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,47:8848-8851
- [4] Chilton N F, Langley S K, Moubaraki B, et al. *Chem. Sci.*, **2013**,4:1719-1730
- [5] Przychodzeń P, Korzeniak T, Podgajny R, et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2006,250:2234-2260
- [6] Leuenberger M, Loss D. *Nature*, **2001**,410:789-793
- [7] Aromi G, Aguila D, Gamez F, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41:537-546
- [8] Ardavan A, Rival O, Morton, J J L, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**,98:057201(1-4)
- [9] Christou G, Gatteschi D, Hendrickson D N, et al. *MRS Bull.*, **2000**,25:66-71
- [10]Wang H S, Zhang Z C, Song X J, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, 40:2703-2706
- [11]Miyazaki Y, Bhattacharjee A, Nakano M, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,40:6632-6636
- [12]Schake A R, Tsai H L, de Vries N, et al. *Chem. Commun.*, **1992**:181-183
- [13]King P, Wernsdorfer W, Abboud K A, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,44:8659-8669
- [14]Chakov Ni E, Soler M, Wernsdorfer W, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,44:5304-5321
- [15]Chakov N E, Lee S C, Harter A G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,128:6975-6989
- [16]Soler M, Artus P, Folting K, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,40: 4902-4912
- [17]Boskovic C, Pink M, Huffman J C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,123:9914-9915
- [18]Artus P, Boskovic C, Yoo J, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,40: 4199-4210
- [19]Soler M, Wernsdorfer W, Abboud K A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,125:3576-3588

- [20]Soler M, Chandra S K, Ruiz D, et al. *Polyhedron*, **2001**,**20**: 1279-1283
- [21]Tasiopoulos A J, Wernsdorfer W, Moulton B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:15724-15725
- [22]Wang H S, Ma C B, Wang M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**, **875**:288-294
- [23]Mishra A, Tasiopoulos A J, Wernsdorfer W, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:4832-4843
- [24]Canty A J, Minchin N J, Patrick J M, et al. *Dalton Trans.*, **1983**:1253-1259
- [25]SAINT-Plus, Version 6.02; Bruker Analytical X-ray System, Madison, WI, **1999**.
- [26]Sheldrick G M. *SHELXTL-97*, Universitt of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [27](a)Liu W, Thorp H H. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32**:4102-4105
(b)Brown I D, Shannon R D. *Acta Crystallogr.*, **1973**,**A29**: 266-282
(c)Rouilhac P L, Palenik G J. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:118-121
- [28]Shores M P, Sokol J J, Long J R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:2279-2292
- [29]Scott R T W, Parsons S, Murugesu M, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**,**44**:6540-6543