

两个一维之字链异三金属配位聚合物的合成、结构和磁性

刘 杨¹ 王振平¹ 王庆伦^{*2} 全玉章² 杨 春^{*1}

(¹ 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

(² 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 用分步合成法得到了 2 个结构新颖的一维之字链异三金属配位聚合物 $[\{\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Dy}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**1**) 和 $[\{\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Tb}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**2**) ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{valpn} = N, N'$ -双(3-甲氧基-水杨醛)缩-2,2-二甲基-1,3-丙二胺)。X 射线单晶衍射分析表明每个 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 用顺式的 2 个氰根分别连接 2 个相邻构筑单元 $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Ln}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 的 Cu(II) 和 Ln(III)。除了 Cu(II) 和 Ln(III) 之间的双酚氧桥之外, 链中还包含 $\text{Fe}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{Cu}$ 和 $\text{Fe}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{Ln}$ 两类弯曲的桥联结构。配合物 **1** 在 9.5~300 K 的直流变温磁化率数据符合居里-韦斯定律, 韦斯常数(θ)为 13.17 K, 表明配合物 **1** 总体上表现铁磁相互作用。交流磁化率测试表明配合物 **1** 没有表现出缓慢磁弛豫现象。

关键词: 隔室席夫碱; 异三金属配合物; 配位聚合物; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.121; O614.81⁺1; O614.342; O614.341 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)08-1448-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.179

Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Two One-Dimensional Heterotrimetallic Coordination Polymers

LIU Yang¹ WANG Zhen-Ping¹ WANG Qing-Lun^{*2} TONG Yu-Zhang² YANG Chun^{*1}

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(² Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Two novel heterotrimetallic 1D zigzag chain coordination polymers, $[\{\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Dy}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**1**) and $[\{\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Tb}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**2**) ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{valpn} = N, N'$ -bis(3-methoxysalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-diaminopropane), were prepared by stepwise synthetic approach. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that each $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ is connected with two $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Ln}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ fragments in a *cis*-mode. Accordingly, there are two types of bent bridging linkages ($\text{Fe}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{Cu}$ and $\text{Fe}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{Ln}$) in the chain besides the diphenoxo bridges between Cu(II) and Ln(III). In the temperature range of 9.5~300 K, the dc magnetic susceptibilities of complex **1** are consistent with the Curie-Weiss law and give positive Curie-Weiss constants ($\theta = 13.17$ K), indicating the presence of predominant ferromagnetic interactions. The AC magnetic measurements reveal that complex **1** shows no slow magnetization relaxation. CCDC:1815462, **1**; 1815483, **2**.

Keywords: compartmental Schiff base; heterotrimetallic complex; coordination polymer; crystal structure; magnetic property

收稿日期: 2018-02-09。收修改稿日期: 2018-05-11。

国家自然科学基金(No.21771111, 21601092, 21371104)和河北省自然科学基金(No.B2016202280)资助项目。

*通信联系人。E-mail: ychun@hebut.edu.cn, wangql@nankai.edu.cn

高阻塞温度的单分子磁体有望应用于超高密度信息存储元件,因此近 20 多年来合成新的单分子磁体已经成为分子磁学领域的热门课题。稀土离子因为具有大的磁矩和磁各向异性在合成高阻塞温度的单分子磁体方面扮演着重要角色,如双甲板式配合物 $[\text{Tb}(\text{Pc})(\text{Pc}')]]$ 的逆转能垒达到 652 cm^{-1} [1-2]。

选择 $3d-4f$ 异金属体系是设计合成新型单分子磁体的有效途径之一,理由是:容易设计合成能进一步与稀土离子发生配位反应的包含 $3d$ 金属离子的配合物配体 [3-4]; 容易用较少数目的 $3d$ 和 $4f$ 金属离子获得分子的高自旋基态 [5]; 容易从稀土离子获得分子的磁各向异性 [6]。例如, $3d-4f$ 单分子磁体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ 的各向异性能垒 (U_{eff}) 达到 319 cm^{-1} (459 K) [7]。

近年来,基于隔室席夫碱配体的 $3d-4f$ 异金属配合物引起人们的浓厚兴趣,常见的隔室席夫碱配体的结构和缩写如图 1 所示。以基于隔室席夫碱配体的 $3d-4f$ 双核单元为构筑模块,选用 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ [8-9]、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [10-12]、 $[\text{FeTp}^*(\text{CN})_3]^-$ ($\text{Tp}^* = \text{hydridotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{borate}$) [13]、 $[\text{Fe}(\text{AA})(\text{CN})_4]^-$ [14]、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ [15-16]、 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ [17-19]、 $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ [17-18]、 $[\text{W}(\text{bipy})(\text{CN})_6]^-$ [20]、 N_3^- [21]、草酸根 [8] 和有机自由基 [22] 等不同的桥联配体进行自组装,人们得到了不同核数、维数和性质的体系。

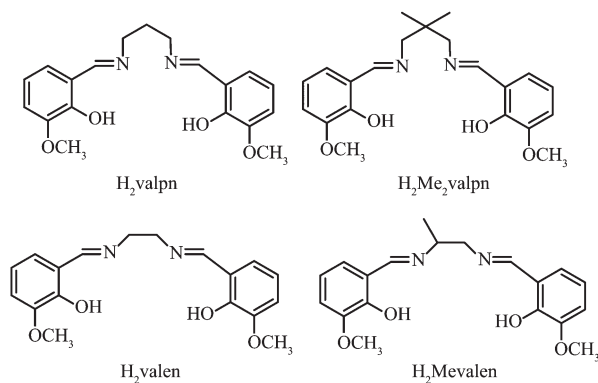


图 1 隔室席夫碱配体的结构

Fig.1 Structures of the compartmental Schiff bases

我们基于隔室席夫碱配体 N,N' -双(3-甲氧基-水杨醛)缩-2,2-二甲基-1,3-丙二胺 ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{valpn}$), 选用具有姜-泰勒效应的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和具有显著磁各向异性的 $\text{Dy}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 合成 $3d-4f$ 构筑模块 $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Ln}]$, 再以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 为桥联配体, 得到了 2 个结构新颖的氰根桥联一维链状 $3d-3d'-4f$ 三金属配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Dy}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**1**) 和 $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Tb}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6]$

$\cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**2**), 对 2 个配合物进行了单晶结构和红外光谱表征, 并研究了配合物 **1** 的磁学性质, 分析了其磁性与其结构之间的关系。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

所用试剂均为市售分析纯。Vector-22 傅立叶红外光谱仪; Bruker Smart 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪 (德国 Bruker 公司); Quantum Design MPMS-7 SQUID 型磁强计 (美国 Quantum Design 公司); Perkin-Elmer 240C 元素分析仪。

1.2 配体和配合物的合成

配体 $\text{H}_2\text{Me}_2\text{valpn}$ 按照文献 [23-24] 方法合成: 在三口烧瓶中加入 3.043 g (20 mmol) 邻香兰素, 用 150 mL 甲醇溶解, 再加入 1.022 g (10 mmol) 2,2-二甲基-1,3-丙二胺, 回流 4 h, 待反应液冷却到室温后, 减压过滤, 以冷的甲醇洗涤沉淀, 真空干燥, 得到 3.163 g 配体 $\text{H}_2\text{Me}_2\text{valpn}$, 产率 85.28%。

配合物 **1** 和 **2** 均采用分步法合成 [25], 以配合物 **1** 为例介绍如下。在圆底烧瓶中加入 1.852 g (5 mmol) $\text{H}_2(\text{Me}_2\text{valpn})$, 用 50 mL 甲醇溶解后, 逐滴加入浓度为 $0.333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液 15 mL , 有绿色沉淀析出, 搅拌反应 6 h, 过滤, 得到 1.825 g 绿色微晶产物 $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})]$, 产率 84.48%。

将 0.05 mmol $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})]$ 溶解在 15 mL 甲醇中, 搅拌下向上述甲醇溶液中逐滴加入浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 乙腈溶液 5 mL , 搅拌 1 h 后, 再逐滴加入浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液 2 mL , 继续搅拌 2 h 后, 滴入 2 mL DMF, 搅拌 2 h。过滤, 滤液常温缓慢挥发, 几天后得到适合 X 射线单晶衍射分析的配合物 **1** 的绿色方块状晶体 0.032 g , 产率 32%。元素分析结果, $\text{C}_{67}\text{H}_{90}\text{Cu}_2\text{Dy}_2\text{Fe}_2\text{N}_{20}\text{O}_{18}$ (2027.36 , 括号内为理论值, %): C, 39.51 (39.69); H, 4.30 (4.47); N, 14.04 (13.82)。配合物 **2** 的合成方法和配合物 **1** 相同, 只是把 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 换成 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 产量 0.029 g , 产率 29%。元素分析结果, $\text{C}_{68}\text{H}_{92}\text{Cu}_2\text{Tb}_2\text{Fe}_2\text{N}_{20}\text{O}_{18}$ (2034.23 , 括号内为理论值, %): C, 39.64 (40.15); H, 4.65 (4.56); N, 13.83 (13.77)。

1.3 配合物的晶体结构测定

单晶 X 射线衍射结构测定在 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪上进行。在 113 K 下, 用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 以 ω -

2 θ 扫描方式收集衍射数据。晶体结构用直接法解出, 然后用最小二乘法对全部非氢原子坐标及其温度因子进行精修。氢原子的位置由理论加氢得到。所有的计算使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包进

行^[26-27]。配合物 **1** 和 **2** 的具体晶体学数据和结构精修参数列于表 1。主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:1815462, **1**; 1815483, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₆₇ H ₉₀ Cu ₂ Dy ₂ Fe ₂ N ₂₀ O ₁₈	C ₆₈ H ₉₂ Cu ₂ Tb ₂ Fe ₂ N ₂₀ O ₁₈
Formula weight	2 027.36	2 034.23
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / nm	1.440 4(4)	1.441 67(16)
<i>b</i> / nm	1.753 4(5)	1.751 74(18)
<i>c</i> / nm	1.629 9(5)	1.629 30(19)
β / (°)	99.371(6)	99.596(2)
<i>V</i> / nm ³	4.061(2)	4.057 1(8)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.658	1.665
μ / mm ⁻¹	2.755	2.660
<i>F</i> (000)	2 036	2 048
Crystal size / mm	0.20×0.18×0.14	0.22×0.18×0.12
θ range for data collection / (°)	3.093 to 25.385	3.093 to 25.017
Limiting indices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflection collected, unique	43 336, 7 419 (<i>R</i> _{int} =0.083 9)	34 885, 7 133 (<i>R</i> _{int} =0.060 4)
Completeness to θ / %	99.7 (θ =25.242°)	99.6 (θ =25.017°)
Max. and min. transmission	1.000 and 0.690	1.000 and 0.626
Data, restraint, parameter	7 419, 28, 536	7 133, 72, 548
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.077	1.060
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.041 3, 0.107 5	0.029 3, 0.078 6
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.048 6, 0.115 4	0.033 1, 0.080 3
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	2 236 and -870	1 247 and -685

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的部分键长(nm)和键角(°)

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

1					
Cu(1)-O(3)	0.196 8(3)	Cu(1)-O(2)	0.199 1(3)	Cu(1)-N(8)	0.198 3(4)
Cu(1)-N(4)#1	0.218 3(4)	Cu(1)-N(7)	0.198 6(4)	N(4)-Cu(1)#2	0.218 3(4)
O(3)-Cu(1)-N(4)#1	98.95(15)	Cu(1)-O(3)-Dy(1)	105.15(13)	N(8)-Cu(1)-N(4)#1	97.67(16)
C(1)-N(1)-Dy(1)	146.2(4)	N(7)-Cu(1)-N(4)#1	95.27(16)	C(4)-N(4)-Cu(1)#2	150.9(4)
O(2)-Cu(1)-N(4)#1	97.95(14)	C(1)-Fe(1)-C(4)	91.45(19)	Cu(1)-O(2)-Dy(1)	104.59(13)
2					
Cu(1)-O(2)	0.197 0(2)	Cu(1)-N(8)	0.198 7(3)	Cu(1)-O(3)	0.198 7(2)
Cu(1)-N(6)#1	0.217 9(3)	Cu(1)-N(7)	0.198 1(3)	N(6)-Cu(1)#2	0.217 9(3)

续表 2

O(2)-Cu(1)-N(6)#1	98.66(10)	Cu(1)-O(3)-Tb(1)	104.77(9)	N(7)-Cu(1)-N(6)#1	97.59(11)
C(1)-N(1)-Tb(1)	146.0(2)	O(3)-Cu(1)-N(6)#1	98.12(10)	C(6)-N(6)-Cu(1)#2	150.5(3)
N(8)-Cu(1)-N(6)#1	95.40(11)	C(1)-Fe(1)-C(6)	91.10(13)	Cu(1)-O(2)-Tb(1)	105.20(9)

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

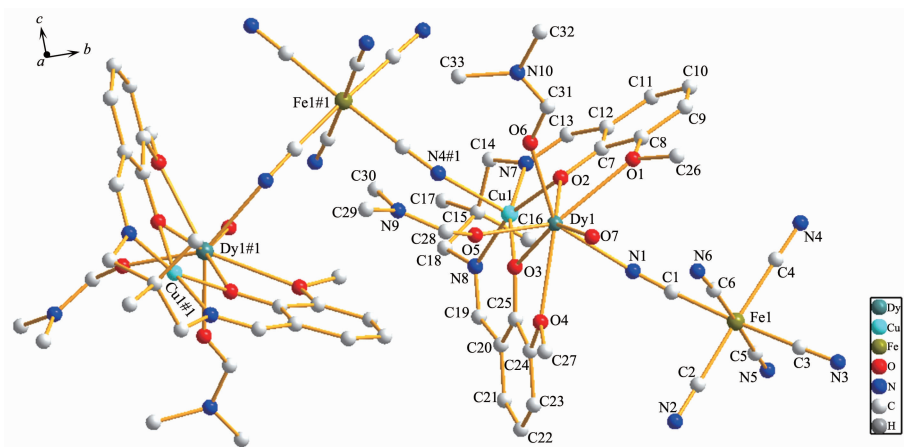
2 结果与讨论

2.1 配合物 1 和 2 的晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 是同构的, 以配合物 **1** 为例说明其晶体结构。如图 2 所示, 在配合物 **1** 的 $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 单元中, Cu^{2+} 首先和来自 $\text{Me}_2\text{valpn}^{2-}$ 配体内室的 N_2O_2 配位(2 个亚胺氮原子 $\text{Cu}(1)-\text{N}(7)$ 0.198 6 nm, $\text{Cu}(1)-\text{N}(8)$ 0.198 3 nm, 2 个酚氧 $\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$ 0.199 1 nm, $\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$ 0.196 8 nm), 亲氧的 Dy^{3+} 除了和来自 $\text{Me}_2\text{valpn}^{2-}$ 配体外室的 O_2O_2 配位之外 (2 个氧原子来自酚氧基 $\text{Dy}(1)-\text{O}(2)$ 0.230 9 nm, $\text{Dy}(1)-\text{O}(3)$ 0.231 5 nm, 另外 2 个氧原子来自甲氧基 $\text{Dy}(1)-\text{O}(1)$ 0.256 9 nm, $\text{Dy}(1)-\text{O}(4)$ 0.254 8 nm), 还与 2 个 DMF 分子的 O 原子($\text{Dy}(1)-\text{O}(5)$ 0.227 6 nm, $\text{Dy}(1)-\text{O}(6)$ 0.233 2 nm)、1 个配位 H_2O 分子的 O 原子($\text{Dy}(1)-\text{O}(7)$ 0.232 4 nm)以及 1 个 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的氰根 $\text{C}(1)\equiv\text{N}(1)$ 的 N 原子配位($\text{Dy}(1)-\text{N}(1)$ 0.243 1 nm), 从而形成 NO_7 的八配位模式。 Cu^{2+} 和 Dy^{3+} 通过双酚氧桥连接, 2 个酚氧桥桥联键角 $\text{Cu}(1)-\text{O}(2)-\text{Dy}(1)$ 和 $\text{Cu}(1)-\text{O}(3)-\text{Dy}(1)$ 分别为 104.59° 和 105.15° , $\text{Cu}(1)\text{O}(2)\text{O}(3)$ 与 $\text{Dy}(1)\text{O}(2)\text{O}(3)$ 两个平面的二面角为 16.9° , 明显比配合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{valpn})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})]$

$(\text{CN})_2\{(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})(\text{CN})_3\}[\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$ 中的相应二面角 8.47° 大^[14], 单元内 $\text{Cu}\cdots\text{Dy}$ 距离为 0.340 76 nm, 与文献值一致^[28]。 Fe^{3+} 与 6 个氰根配位而处在八面体的配位环境中, 6 个 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ 键角在 $173.1^\circ\sim 179.0^\circ$ 范围内, 其中的 $\text{C}(1)\equiv\text{N}(1)$ 和 $\text{C}(4)\equiv\text{N}(4)$ 处在顺式位置上($\angle\text{C}(1)-\text{Fe}(1)-\text{C}(4)=91.45^\circ$)。

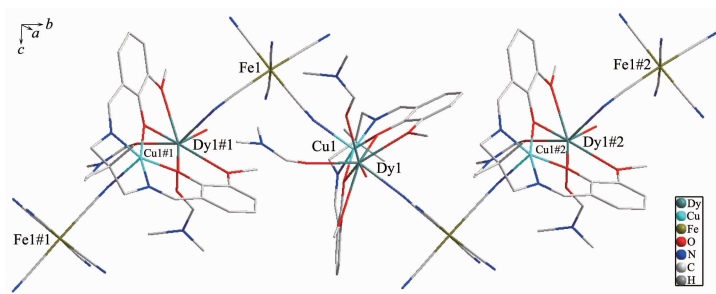
如图 3 所示, $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 单元之间通过来自 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的氰根 $\text{C}(4)\equiv\text{N}(4)$ 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 轴向配位形成之字形 1D 链, 从而使 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位数增加到 5, 在 CuN_3O_2 四方锥配位多面体中, 赤道平面上 $\text{Cu}-\text{N}/\text{O}$ 键长在 0.196 8~0.199 1 nm 之间, 轴向的配位键($\text{Cu}(1)-\text{N}(4)\#1$ 0.218 3 nm)明显比赤道平面内的配位键长, 说明 $\text{Cu}(1)-\text{N}(4)\#1$ 方向是 $\text{Cu}(\text{II})$ 的姜-泰勒轴的方向^[10,16]。需要说明的是, 配合物 **1** 中的轴向 $\text{Cu}-\text{N}$ 配位键明显比梯字形 1D 链配合物 $[\text{Cu}(\text{valen})\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cu}(\text{valen})_2\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{Cu}-\text{N}$ 键(0.258 2 nm)短^[11]。总结发现, 基于多氰根配合物 $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) 或 $[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]^-$ 与 $[\text{M}'(\text{L})(\text{Ln})]^{3+}$ 或 $\{[\text{M}'(\text{L})_2(\text{Ln})]^{3+}\}$ ($\text{M}'=\text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{L}=\text{隔室席夫碱配体}$) 的 1D 链状配位聚合物, 除了每个 $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ 提供 3 个氰根作为桥联配体形成的梯形链外^[8,10-11,15-16], 还有反式的 2 个氰根只与



Hydrogen atoms and lattice solvent molecules are omitted for clarity; Symmetry codes: #1: $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$

图 2 配合物 **1** 中 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Dy}(\text{III})$ 的配位环境图

Fig.2 View of the coordination environment of the $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Dy}(\text{III})$ ions



Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity; Symmetry codes: #1: $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; #2: $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$

图 3 配合物 1 的一维之字链结构

Fig.3 One-dimensional zig-zag chain structure of complex 1

相邻单元的 $M'(II)$ 配位的 $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{valpn})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}]_n$ ^[29], 只与相邻单元的 $\text{Ln}(III)$ 配位的 $[(\text{Mevalen})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[28], 分别与相邻单元的 $M'(II)$ 和 $\text{Ln}(III)$ 配位的 $[\text{Cu}(\text{valen})\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ ^[30]; 也有顺式的 2 个氰根只与相邻单元的 $M'(II)$ 配位的 $[\text{Ni}(\text{valpn})\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_n$ ^[13]。但就我们所知, 配合物 1 和 2 是首例来自 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的顺式的 2 个氰根分别与相邻单元的 $\text{Cu}(II)$ 和 $\text{Dy}(III)$ 或 $\text{Tb}(III)$ 配位的 1D 链状配位聚合物。这是由配体的空间位阻、稀土离子半径的大小、原料物质的量之比和溶剂体系等因素决定的^[12]。

在氰根桥联结构 $\text{Fe}(III)\text{-C}\equiv\text{N-Dy}(III)$ 和 $\text{Fe}(III)\text{-C}\equiv\text{N-Cu}(II)$ 中, $\text{Fe}(III)\cdots\text{Dy}(III)$ 和 $\text{Fe}(III)\cdots\text{Cu}(II)$ 距离分别为 0.522 1 和 0.509 3 nm, 均与文献值一致^[14]。氰根桥联键角 $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-Dy}(1)$ 和 $\text{C}(4)\text{-N}(4)\text{-Cu}(1)\#2$ 分别为 146.2° 和 150.9° , 明显偏离 180° 。配合物 1 中四方锥构型的 $\text{Cu}(II)$ 的孤电子对位于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道, 来自氰根的氮原子坐落在 $\text{Cu}(II)$ 的姜-泰勒轴方向, 氰根桥联键角 $\text{C}(4)\text{-N}(4)\text{-Cu}(1)\#2$ 为 150.9° , 使 $\text{Cu}(II)$ 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道和低自旋的 $\text{Fe}(III)$ 的 d_{xy} 轨道重叠成为可能, 从而使 $\text{Cu}(II)\text{-Fe}(III)$ 通过氰根可能传递反铁磁相互作用^[29]。晶体中相邻的一维链间 $\text{Fe}(III)\cdots\text{Fe}(III)$ 、 $\text{Dy}(III)\cdots\text{Dy}(III)$ 和 $\text{Cu}(II)\cdots\text{Cu}(II)$ 最近距离分别为 0.996 4、0.899 6 和 0.904 3 nm。

2.2 配合物 1 和 2 的红外光谱

在室温下, 对配合物 1 和 2 进行固态红外光谱测试(KBr 压片)。红外光谱中, 自由的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰在 $2\,119\text{ cm}^{-1}$ 。在 $2\,114$ 和 $2\,111\text{ cm}^{-1}$ 处的中等强度吸收峰被分别指认为配合物 1 和 2 中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰。自由 Schiff base 配体的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动在 $1\,675\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 间。在

$1\,633$ 和 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰可分别指认为配合物 1 和 2 的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰^[8,29]。

2.3 配合物 1 的磁学性质

配合物 1 在 $2\sim 300\text{ K}$ 范围内的变温磁化率如图 4 所示, 其 $\chi_M T\text{-}T$ 曲线变化趋势与之字形一维链的配合物 $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{vapln})_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{CH}_3\text{CN}]_n$ 和 $[\text{LCu}(\text{H}_2\text{O})\text{Gd}(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相似^[28,29]。在 300 K 时, 配合物 1 的 $\chi_M T$ 值为 $31.825\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 略高于 2 个孤立的 Cu^{2+} 离子、2 个孤立 Dy^{3+} 离子和 2 个低自旋 Fe^{3+} 离子的 $\chi_M T$ 的加和值 $29.84\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ($g_{\text{Cu}}=g_{\text{Fe}}=2.00, g_{\text{Dy}}=4/3, J_{\text{Dy}}=15/2$), 这与低自旋 $\text{Fe}(III)$ 的一级轨道角动量有关^[16,28-29]。随着温度降低, $\chi_M T$ 值逐渐增大, 在 9.5 K 时达到最大值 $53.158\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 我们认为尽管配合物 1 中 $\text{Cu}(1)\text{O}(2)\text{O}(3)$ 与 $\text{Dy}(1)\text{O}(2)\text{O}(3)$ 两个平面的二面角较大 (16.9°), 可能意味着 $\text{Cu}(II)$ 和 $\text{Dy}(III)$ 之间通过双酚氧桥传递的铁磁相互作用较弱^[14], 但这种铁磁相互作用仍然在配合物中起主导作用^[19,21,28-29,31]。从 9.5 K 开始, $\chi_M T$ 随着温度降低突然减小, 2 K 时减小为 $42.046\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 这可能是由于 Dy^{3+} 离子

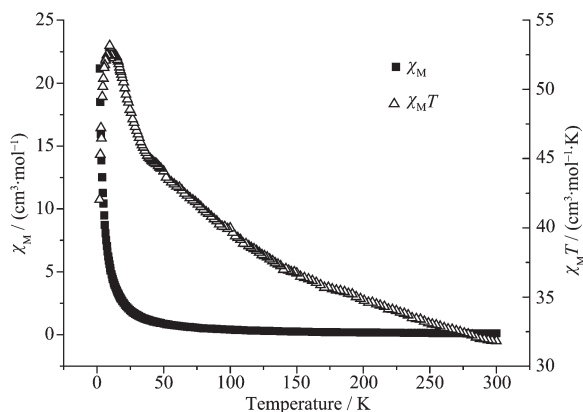


图 4 配合物 1 的 $\chi_M T$ 和 $\chi_M\text{-}T$ 曲线图

Fig.4 Plots of $\chi_M T$ vs T and χ_M vs T for complex 1

Stark 亚能级分裂或链间的反铁磁相互作用造成的^[12,14,29]。在 9.5~300 K 温度范围内,对配合物 **1** 的磁化率数据用 Curis-Weiss 定律 $\chi_M = C/(T-\theta)$ 拟合得到 $C=31.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta=13.17 \text{ K}$ 。Weiss 常数 θ 为正值,也表明配合物 **1** 内的顺磁离子间在高温区整体表现为铁磁相互作用^[29]。

如图 5 所示,在 2 K 时随着外磁场增强,配合物 **1** 的磁化强度逐渐增大。当外磁场为 8 T 时,配合物 **1** 的磁化强度增加到 $10.9N\mu_B$,但远没有达到配合物 **1** 的理论饱和值 $24N\mu_B$,这是由于晶体场效应引起的磁各向异性造成的^[28,31]。

在零直流外场和交流磁场的强度为 3.0 Oe、交流磁场频率分别为 100 和 1 000 Hz 的条件下,对配合物 **1** 进行了低温交流磁化率的测试。如图 6 所示,在 100 和 1 000 Hz 两种频率的交流磁场下,配合物 **1** 虚部交流磁化率数值均接近于零,表明配合物在该条件下不具有单分子磁体行为。证明 Fe(III)-C≡N-Dy(III)桥联结构对成就单分子磁体或单链磁体具有不利影响^[28-29]。配合物 **1** 中含有 Cu^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Fe^{3+} 三种自

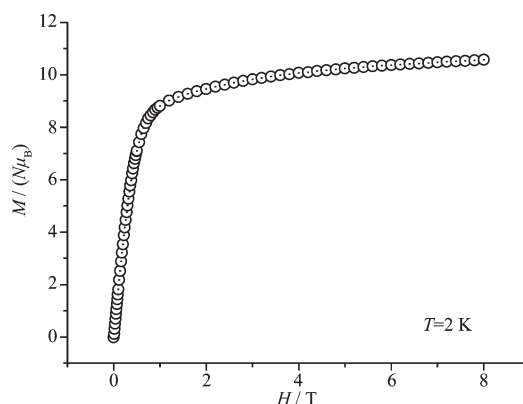


图 5 配合物 **1** 的磁化强度随外场的变化曲线图

Fig.5 Magnetization as a function of the applied magnetic field for complex **1**

旋载体,双酚氧桥和氰根桥 2 种桥联模式,顺磁离子间的磁相互作用复杂,为了更准确地研究其磁性,还有待选用抗磁离子 Y^{3+} 、 La^{3+} 或磁各向同性离子 Gd^{3+} 代替 Dy^{3+} ,或以抗磁性的 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 代替顺磁性的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$,合成一系列同构的配合物,以便详细研究体系的磁学性质^[9]。

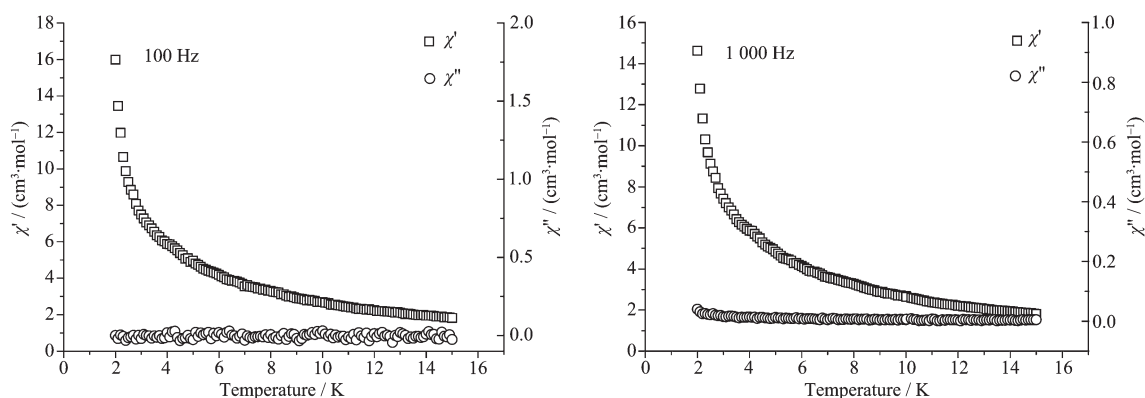


图 6 配合物 **1** 的交流磁化率的实部(χ')和虚部(χ'')随温度和交流磁场频率的变化曲线图

Fig.6 Temperature and frequency dependence of the in-phase (χ') and out-of-phase (χ'') components of the AC magnetic susceptibility for complex **1** with a 3.0 Oe oscillating AC field and a zero static DC field

3 结 论

在 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{DMF}$ 介质中,采用分步法合成了 2 个基于隔室席夫碱配体 $\text{H}_2\text{Me}_2\text{valpn}$ 的氰根桥联配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Dy}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**1**) 和 $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Tb}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**2**)。晶体结构解析表明配合物 **1** 和 **2** 均属于三斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。晶体中 $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 单元之间通过来自 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的氰根与 $\text{Cu}(\text{II})$ 轴向配位形成之字形

1D 链,是首例来自 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的顺式的 2 个氰根分别与相邻的 $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{valpn})\text{Ln}]^{3+}$ 单元的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Dy}(\text{III})$ 或 $\text{Tb}(\text{III})$ 配位的 1D 链状配位聚合物。这为设计合成新的低维异三金属配位聚合物提供了有益的信息。变温磁化率测试表明,在 9.5~300 K,配合物 **1** 中 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Dy}(\text{III})$ 之间通过双酚氧桥传递的铁磁相互作用起主导作用;磁饱和和曲线测试表明配合物 **1** 具有显著的磁各向异性;交流磁化率测试表明,在零直流外场和交流磁场强度为 3.0 Oe,交流磁场频率分别为 100 和 1 000 Hz 的条件下,配合物 **1** 没有表现出

缓慢磁弛豫现象。

参考文献:

- [1] Meng Y S, Jiang S D, Wang B W, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2016**,**49**(11):2381-2389
- [2] Ganivet C R, Ballesteros B, Torre G, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**,**19**(4):1457-1465
- [3] WANG Hong-Sheng(王宏胜), LI Gong-Chun(李公春), WU Yan-Chao(吴艳超), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(4):655-661
- [4] LI Geng(李庚), YAN Wen-Bo(阎文波), HE Cheng(何成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(11):1767-1771
- [5] CHU Zhao-Hua(储召华), CHEN Yan-Min(陈延民), XIE Qing-Fan(解庆范). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(7):1385-1390
- [6] Osa S, Kido T, Matsumoto N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(2):420-421
- [7] Liu J L, Wu J Y, Chen Y C, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**,**53**(47):12966-12970
- [8] Gheorghe R, Cucos P, Andruh M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**, **12**(1):187-203
- [9] Liu M J, Hu K Q, Liu C M, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**(20):6544-6552
- [10] Gheorghe R, Madalan A M, Costes J P, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**(20):4734-4736
- [11] Ding D D, Gao T, Sun O, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**,**51**:21-25
- [12] Hu K Q, Jiang X, Wu S Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**(4):1206-1208
- [13] Yao M X, Zheng Q, Qian K, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**,**19**(1):294-303
- [14] Alexandru M G, Visinescu D, Andruh M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2015**,**21**(14):5429-5446
- [15] Bridonneau N, Gontard G, Marvaud V. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(11):5170-5178
- [16] Gheorghe R, Andruh M, Costes J P, et al. *Chem. Commun.*, **2003**(22):2778-2779
- [17] Dhers S, Costes J P, Guionneau P, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(37):7875-7878
- [18] Visinescu D, Alexandru M G, Madalan A M, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(38):16713-16727
- [19] Visinescu D, Madalan A M, Andruh M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**(44):11808-11814
- [20] Alexandru M G, Visinescu D, Madalan A M, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**(9):4906-4908
- [21] Huang X C, Zhao X H, Shao D, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46**(22):7232-7241
- [22] Wang Z X, Zhang X, Zhang Y Z, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**,**53**(43):11567-11570
- [23] Béreau V, Bolvin H, Duhayon C, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**,**31**:4988-4995
- [24] Dhers S, Sahoo S, Costes J P, et al. *CrystEngComm*, **2009**, **11**(10):2078-2083
- [25] Visinescu D, Alexandru M G, Madalan A M, et al. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**(18):7642-7649
- [26] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [27] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [28] Sun W B, Yan P F, Li G M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**,**13**(1):171-174
- [29] Liu M J, Hu K Q, Liu C M, et al. *New J. Chem.*, **2016**,**40**(10):8643-8649
- [30] Zhou H B, Chen C, Wu K, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016** (30):4921-4927
- [31] Towatari M, Nishi K, Fujinami T, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**(10):6160-6178