

新型氰基桥联二维配位聚合物 $\{ [\text{Fe}(\text{salen})]_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4] \}_n$ 的合成、晶体结构和磁性质

袁爱华^{* a, b} 沈小平^c 郁开北^d 陆路德^b 周伟^a 钟娟娟^a

(^a 华东船舶工业学院材料科学与工程学院 镇江 212003)

(^b 南京理工大学材料化学实验室 南京 210094)

(^c 江苏大学化学化工学院 镇江 212003)

(^d 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610040)

摘要 将 $[\text{Fe}(\text{salen})\text{NO}_3]$ 的甲醇溶液和 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水溶液通过 H 管扩散反应, 得到了一个新型氰基桥联配位聚合物 $\{ [\text{Fe}(\text{salen})]_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4] \}_n$ (H_2salen 为 N, N' -二水杨醛缩乙二胺席夫碱). 该化合物属四方晶系, 空间群 $P4/ncc$, 晶胞参数为 $a = b = 1.4216(2) \text{ nm}$, $c = 1.7471(5) \text{ nm}$, $V = 3.5308(12) \text{ nm}^3$, $Z = 4$. 该配合物通过 $\text{Ni}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{salen})-\text{NC}-\text{Ni}$ 链连接形成二维枕形网格结构, 其中键长 $\text{Ni}-\text{C}$ $0.1876(3) \text{ nm}$, $\text{Fe}-\text{N}$ $0.2170(3) \text{ nm}$, 键角 $\text{Fe}-\text{N}-\text{C}$ $164.9(3)^\circ$, $\text{Ni}-\text{C}-\text{N}$ $178.9(4)^\circ$; 金属中心 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 分别具有正方形和畸变八面体配位构型. 变温磁化率研究表明, 配合物存在分子内反铁磁相互作用, 其 $\text{Fe}(\text{III}) \cdots \text{Fe}(\text{III})$ 交换积分为 -0.041 cm^{-1} .

关键词 镍(II)配合物, 铁(III)配合物, 氰基桥联, 晶体结构, 磁性质

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Cyano-bridged Two-dimensional Coordination Polymer $\{ [\text{Fe}(\text{salen})]_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4] \}_n$

YUAN, Ai-Hua^{*, a, b} SHEN, Xiao-Ping^c YU, Kai-Bei^d LU, Lu-De^b
ZHOU, Wei^a ZHONG, Juan-Juan^a

(^a School of Material Science and Technology, East China Shipbuilding Institute, Zhenjiang 212003)

(^b Material Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(^c School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212003)

(^d Analysis Center, Chengdu Branch of Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610040)

Abstract A cyano-bridged coordination polymer, $\{ [\text{Fe}(\text{salen})]_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4] \}_n$ ($\text{salen} = N, N'$ -ethylenebis(salicylideneimino)-dianion), prepared by slow diffusion of an aqueous solution of $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and a MeOH solution of $[\text{Fe}(\text{salen})\text{NO}_3]$ in an H tube, has been characterized by X-ray structure analysis, IR spectra and magnetic measurements. The complex crystallizes in the tetragonal space group $P4/ncc$ with $a = b = 1.4216(2) \text{ nm}$, $c = 1.7471(5) \text{ nm}$, $V = 3.5308(12) \text{ nm}^3$, $Z = 4$. The product assumes a two-dimensional network structure consisting of pillow-like octanuclear $[-\text{Ni}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{salen})-\text{NC}-]_4$ units with dimensions; $\text{Ni}-\text{C} = 0.1876(3) \text{ nm}$, $\text{Fe}-\text{N} = 0.2170(3) \text{ nm}$, $\text{Fe}-\text{N}-\text{C} = 164.9(3)^\circ$, $\text{Ni}-\text{C}-\text{N} = 178.9(4)^\circ$. The two metal atoms $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ have square and slightly distorted octahedral arrangements, respectively. The variable temperature magnetic susceptibility, measured in the $5 \sim 300 \text{ K}$ range, indicates the presence of a weak intralayer antiferromagnetic interaction and gives an $\text{Fe}(\text{III}) \cdots \text{Fe}(\text{III})$ exchange integral of -0.041 cm^{-1} .

Keywords nickel(II) complex, iron(III) complex, crystal structure, cyano-bridged, magnetic property

* E-mail: Yah888@public.zj.js.cn

Received February 14, 2003; revised April 16, 2003; accepted June 24, 2003.

江苏省教育厅自然科学基金(No. 01KJB150010)资助项目.

设计和合成具有无限伸展结构的配位聚合物是近年来的一个热门研究课题^[1-3], 配位聚合物具有许多非常独特的性质, 在磁性材料、非线性光学材料、超导材料及催化等诸多方面都有极好的应用前景. 利用离子型构筑块, 其中一方包含潜在的桥联配体, 另一方具有潜在的配位空间, 能够产生这种伸展结构. 最近, 由六氰合金属离子 $[M(CN)_6]^{n-}$ ($M = Fe, Cr, Mn, Co$) 和配位不饱和的过渡金属配合物反应所得到的氰根桥联的双金属配位聚合物, 由于其丰富的结构和优异的磁性能而备受人们的关注^[4-8]. 这类配合物可呈现一维、二维或三维结构, 具有铁磁或变磁性质. 例如, 将 $[Mn(BS)]^+$ (BS 为席夫碱配体) 和 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 反应, 根据席夫碱性质、电荷平衡离子和反应溶剂的不同, 可形成一维链状配合物 (如 $[NEt_4]_2[Mn(acacen)][Fe(CN)_6]^{19}$), 二维网状配合物 (如 $[K[Mn(3-MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]^{19}$ 和 $\{Mn(saltmen)\}_4\{Fe(CN)_6\}ClO_4 \cdot H_2O^{19}$) 等. 通常, 这些配合物中相邻的 $Mn(II)$ 和 $Fe(III)$ 离子之间通过氰基桥联而发生铁磁相互作用. 最近, 笔者报道了一个具有二维结构的配位聚合物 $[Mn(salen)]_2[Ni(CN)_4] \cdot 1/2H_2O^{11}$, 其 $Mn(II)$ 间通过抗磁性的 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 而发生反铁磁相互作用. 为了进一步弄清金属离子 d 电子数目和配合物的分子结构对磁交换作用性质的影响, 笔者用 $[Fe(salen)]^+$ 代替 $[Mn(salen)]^+$ 与 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 反应合成了标题配位聚合物 $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$, 本文报道其合成、结构和磁性质.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

合成使用的所有试剂和溶剂均为分析纯. 四齿席夫碱配体 H_2salen 按文献^[12, 13] 方法由水杨醛与乙二胺按物质的量比 2:1 在甲醇中反应制得; $[Fe(salen)NO_3]$ 按文献^[14] 方法在甲醇溶液中将 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, H_2salen 和 $LiOH \cdot H_2O$ 按物质的量比 1:1:1.5 混合而制得.

C, H, N 元素含量用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定; Ni, Fe 元素含量用 Jarell-Ash 1100+2000 电感耦合等离子体直读光谱仪 (ICP) 测定; 红外光谱用 Nicolet FT-170SX 红外光谱仪测量, KBr 压片; 晶体的 X 射线衍射数据在 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上收集. 磁性测量在 MPMS-5 SQUID 磁强计 (Quantum Design) 上进行, 有效磁矩按 $\mu_{eff} = 2.828 (\chi_M \times T)^{1/2}$ 计算, 抗磁部分用 Pascal 常数校正.

1.2 标题化合物的合成

取 0.1 mmol $[Fe(salen)NO_3]$ 溶于 10 mL 甲醇得深棕色溶液, 另取 0.1 mmol $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ 溶于 10 mL 水中得桔黄色溶液, 两者在 H 管中通过缓慢扩散反应, 三周后析出黑色柱状晶体, 晶体用甲醇洗涤后干燥. Anal. calcd for $C_{36}H_{28}Fe_2NiN_8O_4$: C 53.57, H 3.49, N 13.89, Ni 7.27, Fe 13.84; found C 52.93, H 3.65, N 13.27, Ni 7.05, Fe 13.98; IR $\nu_{C=N}$ (亚胺): 1597 (s), 1634 (vs) cm^{-1} ; IR $\nu_{C \equiv N}$ (氰基): 2146 (s) cm^{-1} .

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 $0.40 \text{ mm} \times 0.34 \text{ mm} \times 0.34 \text{ mm}$ 的晶体用于单晶结构分析. 晶体衍射数据在 Siemens P4 四圆衍射仪上收集, 采用石墨单色化 $Mo K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$), 以 ω 扫描方式在 $2.03^\circ \leq \theta \leq 24.99^\circ$ 范围内共收集 3856 个衍射点, 其中独立衍射点 1563 个 ($R_{int} = 0.0470$), 全部强度数据均经 L_p 因子和经验吸收校正. 晶体结构由直接法解出. 配合物所有非氢原子的坐标用全矩阵最小二乘法进行各相异性温度因子修正. 所有氢原子坐标由理论加氢程序找出, 这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算. 全矩阵最小二乘法精修基于 F^2 . 对 1001 个 $D > 2\sigma(I)$ 的独立可观测点数据, 最终偏离因子 $R_1 = 0.0347$, $wR_2 = 0.0695$. 最终的差电子密度图上残余峰为 354 和 -333 e/nm^3 . 全部计算在 P III-450 机上用 SHELXTL 结构解析程序完成^[15].

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题化合物的红外光谱在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定. 在 $2000 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 区间, 有一个强的氰基伸缩振动吸收峰出现在 2146 cm^{-1} 处, 与 $K_2[Ni(CN)_4]$ 中的氰基伸缩振动吸收峰 (2128 cm^{-1}) 相比, 明显向高频方向移动, 与其它的氰基桥联配合物类似, 这一现象表明标题化合物中的氰基发生了桥联作用. 氰基成桥后吸收峰向高频方向移动, 其主要原因是由于桥联氰基的运动受到第二个金属中心的限制而产生动力学耦合^[16]. 配合物红外光谱仅出现一个氰基伸缩振动吸收峰, 说明该配合物 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 中的氰基是等价的, 且均发生了桥联, 这已为晶体结构所证实.

2.2 晶体结构

晶体结构分析表明, 标题化合物化学式为 $C_{36}H_{28}Fe_2NiN_8O_4$, $M_r = 807.08$, 四方晶系, 晶胞参数: $a = b = 1.4216(2) \text{ nm}$, $c = 1.7471(5) \text{ nm}$, $V = 3.5308(12) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.518 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1648$, $\mu(Mo K\alpha) = 13.90 \text{ cm}^{-1}$, $GOF = 0.835$, $P4/ncc$ 空间群. 表 1 列出了配合物的非氢原子坐标和热参数, 表 2 列出了部分键长和键角数据; 图 1 为配合物晶体结构的原子标示图, 图 2 和图 3 分别为配合物的二维平面结构图和三维晶胞堆积图.

配位聚合物结构单元由一个 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 离子和两个 $[Fe(salen)]^+$ 离子组成. 每个 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 离子通过四个氰基氮原子与四个 $[Fe(salen)]^+$ 离子相连接, 而每个 $[Fe(salen)]^+$ 离子与两个 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 离子以反式相连接, 从而形成二维枕形网格结构 (见图 2). $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 部分近似为平面正方形结构, 镍原子位于四重对称轴上, 与四个氰基配位形成四个等价的 $Ni-C$ 键, 其键长为 $0.1876(3) \text{ nm}$, $Ni-C-N$ 键角为 $178.9(4)^\circ$. 铁原子位于二重对称轴上, 该对称轴穿过 $-CH_2-CH_2-$ 键的中央. 铁原子是六配位的, 具有畸变八面体配位构型, 其赤道位置被四齿席夫碱配体 $salen$ 的 N_2O_2 配位原子所占据, 而两个轴向位置分别被两个 CN^- 的 N

表1 配位聚合物 $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$ 的原子坐标($\times 10^4$)和各向同性热参数($nm^2 \times 10^5$)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($nm^2 \times 10^5$) for complex $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Ni	2500	2500	2749(1)	25(1)
Fe	4497(1)	-503(1)	2500	26(1)
O	3775(2)	-905(2)	1642(1)	34(1)
N(1)	5185(2)	464(2)	1775(2)	39(1)
N(2)	3510(2)	629(2)	2722(2)	38(1)
C(1)	3609(2)	-492(2)	976(2)	31(1)
C(2)	2938(2)	-887(3)	478(2)	39(1)
C(3)	2737(2)	-487(3)	-216(2)	46(1)
C(4)	3171(3)	331(3)	-448(3)	56(1)
C(5)	3835(3)	715(3)	16(2)	55(1)
C(6)	4080(3)	320(3)	722(2)	40(1)
C(7)	4857(3)	731(3)	1128(2)	47(1)
C(8)	6025(3)	921(3)	2090(2)	65(1)
C(9)	3122(2)	1336(2)	2739(2)	32(1)

^a U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

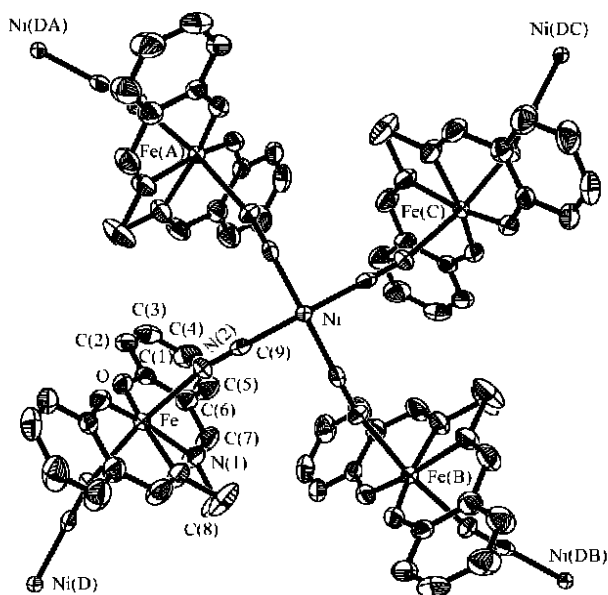


图1 配位聚合物 $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$ 的晶体结构

Figure 1 Molecular structure of the complex $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$

原子占据, 其 $Fe-N(2)$ 键长为 $0.2170(3)$ nm, $Fe-N(2)-C(9)$ 键角为 $164.9(3)^\circ$. $Fe(III)$ 离子与两个 CN^- 基等强度键合, 这与二维 $[Mn(salen)-substituted]^+/[Fe(CN)_6]^{3-}$ ^[10, 17] 及 $[Fe(salen)]^+/[Fe(CN)_6]^{3-}$ ^[18] 加合物中的情况不同, 但与 $[Mn(salen)]_2[Ni(CN)_4] \cdot 1/2H_2O$ ^[11] 中的情况相似. 配体 salen 及其与 Fe 原子的键合参数和相关的文献报道值^[18] 一致.

如图 2 和图 3 所示, 所有 CN^- 配体桥联 Ni 和 Fe 原子形成波形链, 链内 $Ni \cdots Fe$ 和 $Fe \cdots Fe$ 间距分别为 0.5145 nm 和 1.0254 nm, 两个相邻链间的最短距离是 0.8028 nm. 层内和层间 $Fe \cdots Fe$ 间最短的距离分别为 0.7251 nm 和 0.8967 nm.

表2 配位聚合物 $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$ 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) for complex $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n^*$

Ni—C(9)	0.1876(3)	Fe—O	0.1903(2)
Fe—N(1)	0.2110(3)	Fe—N(2)	0.2170(3)
O—C(1)	0.1325(4)	N(1)—C(7)	0.1279(4)
N(1)—C(8)	0.1467(4)	N(2)—C(9)	0.1147(4)
C(1)—C(6)	0.1405(5)	C(1)—C(2)	0.1408(5)
C(2)—C(3)	0.1369(5)	C(3)—C(4)	0.1378(6)
C(4)—C(5)	0.1358(5)	C(5)—C(6)	0.1399(5)
C(6)—C(7)	0.1438(5)	C(8)—C(8) ^d	0.1447(8)
C(9) ^a —Ni—C(9)	89.995(3)		
C(9)—Ni—C(9) ^c	178.9(2)		
O—Fe—O ^d	107.25(14)		
O—Fe—N(1) ^d	164.33(11)		
O—Fe—N(1)	88.41(11)		
O—Fe—N(2) ^d	93.73(10)		
O ^d —Fe—N(1)	164.33(11)		
N(1) ^d —Fe—N(1)	75.92(16)		
N(1)—Fe—N(2) ^d	88.28(11)		
O—Fe—N(2)	90.84(11)		
N(1)—Fe—N(2)	85.63(11)		
N(2)—C(9)—Ni	178.9(4)		
N(2) ^d —Fe—N(2)	172.28(15)		
C(1)—O—Fe	130.9(2)		
C(7)—N(1)—C(8)	119.8(3)		
C(7)—N(1)—Fe	123.7(3)		
C(8)—N(1)—Fe	116.1(2)		
C(9)—N(2)—Fe	164.9(3)		

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: a: $y, -x+1/2, z$; b: $-y+1/2, x, z$; c: $-x+1/2, -y+1/2, z$; d: $y+1/2, x-1/2, -z+1/2$

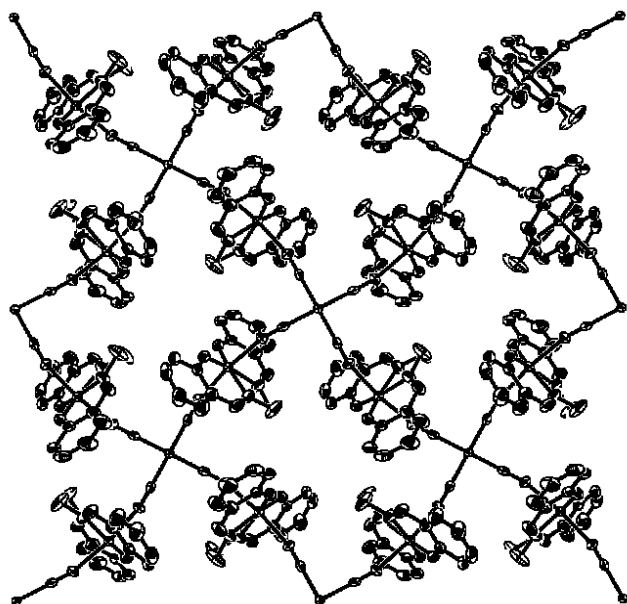


图2 配位聚合物 $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$ 的二维平面网格图

Figure 2 Projection along the c -axis for the complex $\{[Fe(salen)]_2[Ni(CN)_4]\}_n$, showing a 2D network structure

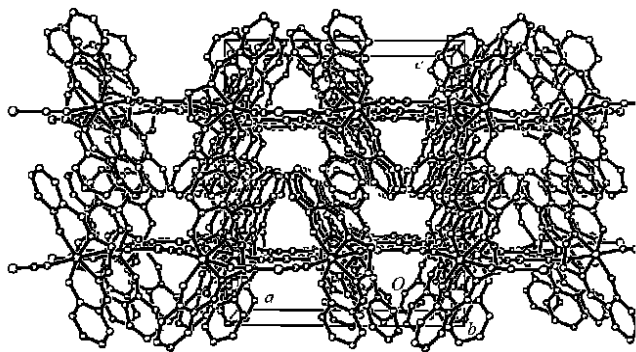


图3 配位聚合物 $\{[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ 的晶胞堆积图

Figure 3 Projection along the b axis for the complex $\{[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$, showing stacking of the layers

2.3 磁性质

标题化合物变温磁化率(5~300 K)在SQUID 仪上测定,外场强度为1T,其摩尔磁化率(χ_M)及有效磁矩(μ_{eff})随温度的变化见图4.每个 Fe_2Ni 单元在300K时的有效磁矩为 $7.63 \mu_B$,该值与磁稀释低自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子 $[(S_{\text{Fe}}, S_{\text{Ni}}, S_{\text{Fe}}) = (1/2, 0, 1/2)]$ 对应的磁矩值($2.45 \mu_B$)不符,而与磁稀释高自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子 $[(S_{\text{Fe}}, S_{\text{Ni}}, S_{\text{Fe}}) = (5/2, 0, 5/2)]$ 对应的磁矩值($8.37 \mu_B$)接近(计算值设 $g_{\text{Fe}} = 2.00$),说明配合物中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 是高自旋的,这与 $[\text{Fe}(\text{salen})]^+ / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 加合物^[18]中的情况类似,其 $[\text{Fe}(\text{salen})]$ 中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 为高自旋.当温度降低时,在300~120 K温度范围内, μ_{eff} 值基本保持不变;随着温度的进一步降低, μ_{eff} 值逐渐减小,30 K时降至 $7.46 \mu_B$,然后急剧下降至5 K时的 $6.54 \mu_B$.根据居里-外斯定律 $\chi_M = C / (T - \theta)$,利用 $1/\chi_M \sim T$ 直线可拟合得到外斯常数 $\theta = -1.93 \text{ K}$ ($R = 0.9998$),表明配合物中存在弱的反铁磁相互作用.由于 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 是抗磁性的,由氰基桥联的 $\text{Ni}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})$ 之间的磁交换作用可以忽略不计.根据晶体结构,有两种可能的磁交换途径,一是层内 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间通过 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 而发生的相互偶合作用,二是层与层之间的磁交换作用.由于层内 $\text{Fe}(\text{III}) \cdots \text{Fe}(\text{III})$ 距(0.7251 nm)比层间 $\text{Fe}(\text{III}) \cdots \text{Fe}(\text{III})$ 距(0.8967 nm)短得多,因此层内磁交换作用是主要的,而层间的磁交换作用可以忽略.按照文献^[19]方法,实验磁化率数据用方程1~4进行拟合.

$$\chi_i = 2Ng^2\beta^2 A / 3kTB \quad (1)$$

其中:

$$A = 330 \exp(30J_i/kT) + 180 \exp(20J_i/kT) + 84 \exp(12J_i/kT) + 30 \exp(6J_i/kT) + 6 \exp(2J_i/kT)$$

$$B = 11 \exp(30J_i/kT) + 9 \exp(20J_i/kT) + 7 \exp(12J_i/kT) + 5 \exp(6J_i/kT) + 3 \exp(2J_i/kT) + 1$$

$$\chi_c = Ng^2\beta^2 S_i(S_i+1) / 3kT \quad (2)$$

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

其中

$$u = \coth[J_c S_i(S_i+1) / kT] - kT / J_c S_i(S_i+1)$$

$$\chi_M = \chi_{\text{chain}} / [1 - \chi_{\text{chain}}(2zJ' / Ng^2\beta^2)] \quad (z=2) \quad (4)$$

式中 J_i , J_c 和 J' 分别表示 Fe_2Ni 三核单元内两个 S_{Fe} ($S=5/2$)自旋之间,三核单元的 S_i 有效自旋之间及链与链之间的交换积分,并假定它们是相等的.符号 N , g , β 和 k 具有通常的意义.通过允许 g 和 J 值变化,经最小二乘法拟合得到的磁参数为 $J_i = J_c = J' = -0.041 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.9$,拟合因子 $R = 6.0 \times 10^{-5}$ [$R = \sum(\chi_{\text{实测}} - \chi_{\text{计算}})^2 / \chi_{\text{实测}}^2$],如图4所示,实线为拟合所得曲线,该拟合结果是相当好的.由 $J_i = J_c = J' < 0$ 可知,每一层中 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间通过 $-\text{NC}-\text{Ni}-\text{CN}-$ 桥联而发生弱的反铁磁相互作用.这可用磁轨道正交理论解释,考虑 $\text{Fe}(\text{III})$ 的电子构型为($t_{2g}^3 e_g^2$),其五个磁轨道按对称性分为 t_{2g} 和 e_g 两组,相邻的 $\text{Fe}(\text{III})$ 通过 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子传递磁相互作用.因 $\langle e_g | t_{2g} \rangle = 0$, e_g 与 t_{2g} 磁轨道之间呈现铁磁相互作用;而 t_{2g} 与 t_{2g} (或 e_g 与 e_g)磁轨道之间由于重叠积分而产生反铁磁耦合,通常,后者要强烈得多,从而使配合物呈现反铁磁性.由于相邻 $\text{Fe}(\text{III}) \cdots \text{Fe}(\text{III})$ 间距较大,反铁磁相互作用相对较弱.

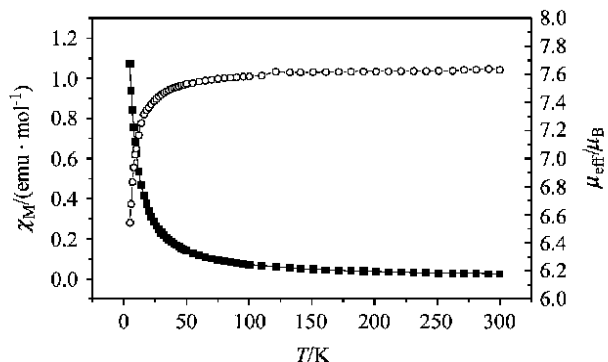


图4 配位聚合物 $\{[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ 的变温磁化率(χ_M) T 和磁矩(μ_{eff}/T)图

Figure 4 Temperature dependence of magnetic susceptibility χ_M (■) and the effective magnetic moment μ_{eff} (○) for complex $\{[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ (The solid line represents the fit discussed in the text)

References

- Cheng, P.; Liao, D.-Z. *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*, 208.
- Sheng, X.-P.; Zou, J.-Z.; Li, B.-L.; Hu, H.-M.; Xu, Z. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 1472.
- Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313.
- Li, S.-N.; Li, J.; Tang, Z.-X.; Zhou, Z.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 78. (in Chinese).

- (李淑妮, 李君, 唐宗薰, 周忠远, 化学学报, **2001**, 59, 78.)
- 5 Kou, H.-Z.; Gao, S.; Bai, O.; Wang, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6287.
- 6 Yan, B.; Chen, Z.-D.; Wang, S.-X. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 1636 (in Chinese).
(闫冰, 陈志达, 王诗玺, 化学学报, **2000**, 58, 1636.)
- 7 Yuan, A.-H.; Zou, J.-Z.; Li, B.-L.; Zhu, Z.-G.; Duan, C.-Y.; Liu, Y.-J.; Xu, Z.; Keizer, S. *Chem. Commun.* **2000**, 1297.
- 8 Shen, X.-P.; Yuan, A.-H.; Wu, Q.-J.; Huang, Z.-X.; Xu, Z.; Yu, Y.-P. *Chin. J. Chem.* **2001**, 19, 627.
- 9 Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C.; Miyasaka, H.; Matsumoto, N. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6004.
- 10 Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 981.
- 11 Yuan, A.-H.; Shen, X.-P.; Wu, Q.-J.; Huang, Z.-X.; Xu, Z. *J. Coord. Chem.* **2002**, 55, 411.
- 12 McCarthy, P. J.; Hovey, R. J.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5820.
- 13 Pfeifer, P.; Hesse, T.; Pfitzner, H. *J. Prakt. Chem.* **1937**, 149, 217.
- 14 Matsumoto, N.; Takemoto, N.; Ohyoshi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2984.
- 15 Sheldrick, G. M. *SHELXT97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, **1997**.
- 16 Zhan, S.-Z.; Guo, D.; Zhang, X.-Y. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 298, 57.
- 17 Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 670.
- 18 Re, N.; Crescenzi, R.; Floriani, C.; Miyasaka, H.; Matsumoto, N. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2717.
- 19 Kou, H.-Z.; Bu, W.-M.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Fan, Y.-G.; Wang, G.-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4161.

(A0302146 SONG, J. P.; FAN, Y. Y.)