

• 研究论文 •

(H₂teta)₂{[Ni(teta)][Fe(CN)₆]₂}•17H₂O (teta = 5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)超分子化合物的合成、晶体结构和磁性质研究

袁爱华^{*,a} 沈小平^b 周虎^a 陆路德^c

(^a 江苏科技大学材料科学与工程学院 镇江 212003)

(^b 江苏大学化学化工学院 镇江 212013)

(^c 南京理工大学材料化学实验室 南京 210094)

摘要 将 Ni(teta)(ClO₄)₂ (teta = 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)的 DMF 溶液和 K₃[Fe(CN)₆]的水溶液在填充了琼脂冻胶的 U 型管中通过扩散反应, 得到了标题化合物(H₂teta)₂{[Ni(teta)][Fe(CN)₆]₂}•17H₂O, 该化合物晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a=0.9998(2)$ nm, $b=1.5514(3)$ nm, $c=1.6647(4)$ nm, $\alpha=114.15(2)^\circ$, $\beta=100.91(2)^\circ$, $\gamma=93.42(2)^\circ$, $V=2.2863(10)$ nm³, $z=1$, $D_c=1.196$ g•cm⁻³, $F(000)=890$, $\mu=5.84$ cm⁻¹, GOF=0.894, $R_1=0.0582$, $wR_2=0.1446$ [$I>2\sigma(I)$]. 该化合物的基本单元由 2 个 [H₂teta]²⁺ 阳离子、1 个 {[Ni(teta)][Fe(CN)₆]₂}⁴⁻ 阴离子和 17 个水分子组成, 它们之间通过 N—H…N 氢键而形成具有二维平面结构的超分子化合物. 1.8~300 K 变温磁化率研究表明, 化合物中三核体系 Fe ($s=1/2$)-Ni ($s=1$)-Fe ($s=1/2$)中心原子间通过氰基桥联而发生强的铁磁相互作用, 磁参数 $J=4.33$ cm⁻¹, $g=2.6$, $\theta=60$ K. 通过 TG-DTG 测定了配合物的热稳定性.

关键词 [Ni(teta)]²⁺; 氰基桥联; 超分子化合物; 晶体结构; 磁性质

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of a Supramolecule (H₂teta)₂{[Ni(teta)][Fe(CN)₆]₂}•17H₂O (teta = 5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)

YUAN, Ai-Hua^{*,a} SHEN, Xiao-Ping^b ZHOU, Hu^a LU, Lu-De^c

(^a School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

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

Abstract The title compound (H₂teta)₂{[Ni(teta)][Fe(CN)₆]₂}•17H₂O was obtained by slow diffusion of an aqueous solution of K₃[Fe(CN)₆] and a DMF solution of [Ni(teta)](ClO₄)₂ through a U-tube containing agar at room temperature. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=0.9998(2)$ nm, $b=1.5514(3)$ nm, $c=1.6647(4)$ nm, $\alpha=114.15(2)^\circ$, $\beta=100.91(2)^\circ$, $\gamma=93.42(2)^\circ$, $V=2.2863(10)$ nm³, $z=1$, $D_c=1.196$ g•cm⁻³, $F(000)=890$, $\mu=5.84$ cm⁻¹, GOF=0.894, $R_1=0.0582$, $wR_2=0.1446$ [$I>2\sigma(I)$]. Its structure consists of two cations of [H₂teta]²⁺, one trinuclear anion of {[Ni(teta)][Fe(CN)₆]₂}⁴⁻ and seventeen water molecules, which are held together by the N—H…N hydrogen bonds to form a two-dimensional supramolecule. The variable temperature magnetic susceptibility, measured in the 1.8~300 K range, indicates the presence of a strong ferromagnetic interaction through the cyanide bridge in trinuclear system

* E-mail: aihuayuan@163.com

Received February 18, 2005; revised April 26, 2005; accepted June 8, 2005.

江苏省自然科学基金(No. BK2005056)资助项目.

Fe ($s=1/2$)-Ni ($s=1$)-Fe ($s=1/2$) with magnetic parameters $J=4.33 \text{ cm}^{-1}$, $g=2.6$, $\theta=60 \text{ K}$. The thermal stability of the complex was studied by TG-DTG.

Keywords $[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$; cyano-bridged; supramolecule; crystal structure; magnetic property

分子磁性材料的设计与合成多年来一直是化学和材料科学的研究热点^[1-3], 其中氰基桥联室温分子基磁体和变磁材料的研究近年来取得了令人振奋的进展^[4,5]. 氰基合金阴离子, 如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等, 可作为建筑基元与过渡金属的配合物 $[\text{ML}]^{n+}$ (L =大环有机配体, $M=\text{Cu}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Mn^{IV} , Fe^{III} 等)进行组装, 形成具有多维结构的配位聚合物或超分子化合物^[6-10]. 另外, 在晶体工程领域, 人们尝试用氢键来控制分子在晶体中的排列和取向, 氢键独特的强度和取向对分子结构多样性的产生具有重要的意义, 许多结构新颖的超分子化合物都是通过氢键而形成的^[11]. Colacio 等^[12,13]利用 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{CTH})]^{2+}$ 为建筑基元通过溶液反应得到了两种不同的配位聚合物, 分别是一维链状配合物 $\{[\text{Ni}(\text{rac-CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}_4$ ($\text{rac-CTH}=\text{rac-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane}$)和二维蜂窝状配合物 $[\text{Ni}(\text{CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CTH} = d,l-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane$), 并报道了其磁性. 最近, 我们利用 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$ 为建筑基元, 通过自组装反应成功地制得了一个新型氰基桥联双金属三核化合物 $(\text{H}_2\text{teta})_2\{[\text{Ni}(\text{teta})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($\text{teta} = 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane$), 该化合物通过氢键形成二维超分子. 本文报道其合成、晶体结构和磁性质.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有试剂均为分析纯, 没有进一步提纯. 大环配体 *teta* 按文献[14]合成, $\text{Ni}(\text{teta})(\text{ClO}_4)_2$ 按文献[15]方法制得.

C, H, N 元素含量用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定, Fe, Ni 元素含量使用 Jarrell-Ash 1100+2000 电感耦合等离子直读光谱仪(ICP)测定, 单晶在 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上测定, 化合物的红外光谱测定采用 Nicolet FT-170SX 红外光谱仪(KBr 压片), 磁性质在 Quantum Design MPMS-XL SQUID 仪上测定, 化合物的热稳定性测量采用 Perkin-Elmer TG/DTA 6300 型热分析仪.

1.2 标题化合物的合成

取 0.10 g $\text{Ni}(\text{teta})(\text{ClO}_4)_2$ 溶于 5 mL DMF 得橙红色溶液, 另取 0.10 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶于 5 mL H_2O 中得黄色溶液, 两者在填充了琼脂冻胶的 U 型管中通过缓慢扩散反应得红棕色块状单晶. Anal. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{146}\text{Fe}_2\text{N}_{24}\text{Ni}-\text{O}_{17}$: C 43.77, H 8.94, N 20.42, Ni 3.56, Fe 6.78; found C 43.68, H 8.98, N 20.47, Ni 3.57, Fe 6.72. IR $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 2115.15 (vs), 2154.1 (w) cm^{-1} .

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.54 mm × 0.40 mm × 0.38 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 α 射线($\lambda=0.071073 \text{ nm}$), 以 ω 扫描方式在 $1.52^\circ < \theta < 25.00^\circ$ 的范围内共收集衍射强度数据 8310 个, 其中独立衍射点为 7566 个 [$R_{\text{int}}=0.0253$]. 全部强度数据均经过 LP 因子和经验吸收因子校正, 晶体结构由直接法解出. 配合物的所有非氢原子的坐标用矩阵最小二乘法进行各相异性温度因子修正. 氢原子坐标按理想几何位置插入. 这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算, 但不参加修正. 全矩阵最小二乘法精修基于 F^2 , 最终偏离因子 $R_1=0.0582$, $wR_2=0.1446$, 残余电子密度 $(\Delta\sigma)_{\text{max}}=1187 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $(\Delta\sigma)_{\text{min}}=-334 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$. 所有计算在 P2 微机上用 Bruker SHELXTL 结构解析程序进行.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题化合物的红外光谱在 400~4000 cm^{-1} 范围内测定, 在 2115.7 cm^{-1} 处有一很强的氰基吸收峰, 对应于配合物中的端基氰基的伸缩振动吸收峰, 与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中的氰基吸收峰(2118 cm^{-1})相近. 另外配合物在 2154.1 cm^{-1} 处还有一弱的吸收峰, 可归因于配合物中桥联氰基伸缩振动吸收峰. 桥联氰基的吸收峰向高频方向移动主要与配体 CN 的 π -酸性质有关, 反馈电子效应使得桥式 CN 的伸缩振动频率普遍高于端式 CN 的相应频率, 这已为大量报道所证实.

2.2 热稳定性

在升温速率为 20.0 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气保护下研究标题化合物的热稳定性, 其 TG-DTG 曲线如图 1 所示. 从图

中可以看出, 配合物的分解明显的分为四个阶段. 第一阶段失去 11 个结晶水, 分解温度范围为 24~55.5(峰温)~75, 失重率为 12.0% (理论值 12.3%); 第二阶段失去 6 个结晶水, 分解温度范围为 244~274(峰温)~296, 失重率为 6.0% (理论值 6.6%); 第三阶段失去 2 个 H_2teta 分子, 分解温度范围为 296~333(峰温)~425, 失重率为 35.1% (理论值 34.8%); 第四阶段为三核体系 $[\text{Ni}(\text{teta})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 的分解, 分解温度范围为 425~535(峰温)~800, 残余率为 21.2%. 热分析结果与配合物的晶体结构分析相符.

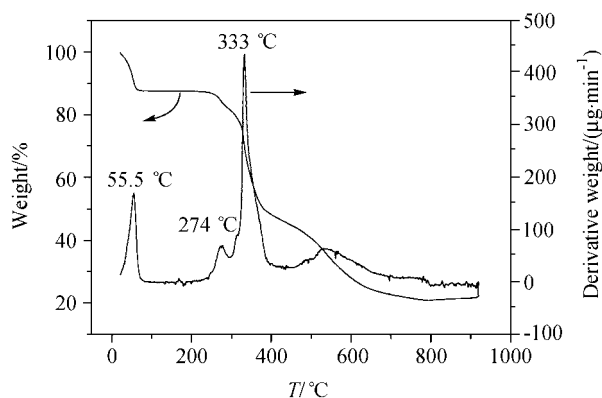


图 1 标题化合物的 TG-DTG 曲线

Figure 1 TG-DTG curves of the title compound ($\beta=20.0\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

2.3 晶体结构

晶体结构分析表明, 标题化合物化学式为 $\text{C}_{60}\text{H}_{146}\text{Fe}_2\text{N}_{24}\text{NiO}_{17}$, $M_r=1646.42$, 该晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a=0.9982(2)\text{ nm}$, $b=1.5514(3)\text{ nm}$, $c=1.6674(4)\text{ nm}$, $\alpha=114.15(2)^\circ$, $\beta=100.91(2)^\circ$, $\gamma=93.42(2)^\circ$, $V=2.2863(10)\text{ nm}^3$, $D_c=1.196\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=1$, $F(000)=890$, $\text{GOF}=0.894$, $\mu=5.84\text{ cm}^{-1}$. 标题化合物的非氢原子坐标及热参数列于表 1, 标题化合物的部分键长和键角的数据列于表 2, 图 2 为标题化合物的原子标示图, 图 3 为标题化合物的晶胞堆积图.

表 1 标题化合物的非氢原子坐标($\times 10^4$)和各向同性热参数(10^5 nm^2)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (10^5 nm^2) for the title compound

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Ni	0	0	0	37(1)
Fe	1101(1)	1444(1)	3462(1)	34(1)
O(1)	1224(5)	2498(3)	7329(2)	67(1)
O(2)	5148(5)	1662(5)	2323(4)	95(2)
O(3)	3674(6)	3391(5)	8679(4)	130(2)
O(4)	4642(10)	3593(6)	10456(6)	144(2)
O(5)	6035(7)	4581(5)	8773(4)	147(2)

续表

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
O(6)	388(8)	4328(5)	8442(4)	169(3)
O(7)	3952(11)	2771(7)	1555(8)	180(3)
O(8)	2020(20)	-4836(11)	2196(15)	127(5)
O(9)	1778(15)	3389(12)	2012(10)	178(7)
O(10)	2782(11)	5503(9)	9582(7)	111(3)
N(1)	-766(5)	-1219(3)	86(3)	58(1)
N(2)	1794(4)	-498(3)	-356(3)	58(1)
N(3)	895(4)	677(3)	1418(3)	50(1)
N(4)	1230(5)	2126(4)	5495(3)	71(1)
N(5)	274(5)	-649(3)	3106(3)	66(1)
N(6)	1847(6)	3541(4)	3794(4)	76(2)
N(7)	-1975(5)	1657(4)	3051(4)	71(1)
N(8)	4135(5)	1113(3)	3713(3)	59(1)
N(9)	6024(4)	-126(3)	3998(3)	43(1)
N(10)	3507(4)	-1013(3)	4057(3)	41(1)
N(11)	-1805(5)	4387(3)	5037(3)	49(1)
N(12)	-1098(4)	5425(3)	4115(3)	48(1)
C(1)	-2699(6)	-308(5)	273(4)	71(2)
C(2)	-1906(7)	-1000(5)	520(5)	82(2)
C(3)	186(8)	-1793(5)	316(5)	86(2)
C(4)	1268(8)	-1973(5)	-209(5)	94(2)
C(5)	2378(6)	-1230(4)	-115(3)	58(2)
C(6)	-440(9)	-2615(5)	437(5)	112(3)
C(7)	3383(8)	-1690(6)	-681(5)	108(3)
C(8)	3257(8)	-755(6)	852(4)	103(3)
C(9)	999(5)	993(3)	2176(3)	40(1)
C(10)	1187(5)	1864(4)	4741(3)	48(1)
C(11)	581(5)	126(4)	3240(3)	42(1)
C(12)	1593(5)	2756(4)	3674(3)	50(1)
C(13)	-830(5)	1581(3)	3214(3)	45(1)
C(14)	3025(5)	1270(3)	3647(3)	39(1)
C(15)	7332(5)	1227(4)	5383(3)	52(1)
C(16)	7423(5)	324(4)	4596(3)	53(1)
C(17)	5969(5)	-994(4)	3136(3)	48(1)
C(18)	4488(5)	-1491(4)	2730(3)	50(1)
C(19)	3753(5)	-1870(3)	3280(3)	47(1)
C(20)	6541(6)	-714(4)	2494(4)	67(2)
C(21)	2390(6)	-2497(4)	2651(4)	70(2)
C(22)	4641(6)	-2459(4)	3641(4)	66(2)
C(23)	-32(6)	4272(4)	6207(4)	62(2)
C(24)	-1260(6)	3763(4)	5454(4)	60(2)
C(25)	-3074(5)	3952(4)	4299(4)	53(1)
C(26)	-3420(5)	4637(4)	3873(4)	60(2)
C(27)	-2388(6)	4878(4)	3399(4)	58(2)
C(28)	-4264(6)	3679(5)	4633(5)	94(2)
C(29)	-3033(7)	5517(5)	2963(5)	91(2)
C(30)	-2054(7)	3975(4)	2696(4)	82(2)

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

表2 标题化合物的部分键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond distances (nm) and angles (°) for the title compound

Ni—N(1)	0.2067(4)	N(11)—C(24)	0.1477(6)
Ni—N(2)	0.2087(4)	N(11)—C(25)	0.1485(6)
Ni—N(3)	0.2130(4)	N(12)—C(23)#3	0.1469(7)
Fe—C(9)	0.1940(5)	N(12)—C(27)	0.1504(6)
Fe—C(10)	0.1937(5)	C(1)—N(2)#1	0.1441(7)
Fe—C(11)	0.1942(5)	C(1)—C(2)	0.1514(8)
Fe—C(12)	0.1933(6)	C(3)—C(4)	0.1484(9)
Fe—C(13)	0.1940(5)	C(3)—C(6)	0.1491(8)
Fe—C(14)	0.1942(5)	C(4)—C(5)	0.1490(9)
N(1)—C(3)	0.1445(8)	C(5)—C(7)	0.1517(8)
N(1)—C(2)	0.1447(7)	C(5)—C(8)	0.1523(8)
N(2)—C(1)#1	0.1441(7)	C(15)—C(16)	0.1498(7)
N(2)—C(5)	0.1469(7)	C(17)—C(20)	0.1497(7)
N(3)—C(9)	0.1133(5)	C(17)—C(18)	0.1518(7)
N(4)—C(10)	0.1142(6)	C(18)—C(19)	0.1538(7)
N(5)—C(11)	0.1140(6)	C(19)—C(22)	0.1526(7)
N(6)—C(12)	0.1154(6)	C(19)—C(21)	0.1539(7)
N(7)—C(13)	0.1150(6)	C(23)—C(24)	0.1482(7)
N(8)—C(14)	0.1146(6)	C(25)—C(28)	0.1513(8)
N(9)—C(16)	0.1491(6)	C(25)—C(26)	0.1522(7)
N(9)—C(17)	0.1503(6)	C(26)—C(27)	0.1527(8)
N(10)—C(15)#2	0.1483(6)	C(27)—C(30)	0.1519(7)
N(10)—C(19)	0.1500(6)	C(27)—C(29)	0.1553(7)
N(1)—Ni—N(1)#1	180.0(2)	C(3)—C(4)—C(5)	124.9(6)
N(2)—Ni—N(2)#1	180.0(3)	N(2)—C(5)—C(4)	111.0(5)
N(1)—Ni—N(2)	95.05(18)	N(2)—C(5)—C(7)	111.6(5)
N(1)#1—Ni—N(2)	84.95(18)	C(4)—C(5)—C(7)	110.2(5)
N(1)—Ni—N(3)	91.34(17)	N(2)—C(5)—C(8)	109.3(5)
N(2)—Ni—N(3)	94.85(17)	C(4)—C(5)—C(8)	110.5(6)
N(3)—Ni—N(3)#1	180.0(2)	C(7)—C(5)—C(8)	104.0(5)
C(12)—Fe—C(10)	89.7(2)	N(3)—C(9)—Fe	175.7(4)
C(12)—Fe—C(9)	91.6(2)	N(4)—C(10)—Fe	178.8(5)
C(10)—Fe—C(9)	178.7(2)	N(5)—C(11)—Fe	179.7(5)
C(12)—Fe—C(13)	89.3(2)	N(6)—C(12)—Fe	178.0(5)
C(10)—Fe—C(13)	91.9(2)	N(7)—C(13)—Fe	178.8(5)
C(9)—Fe—C(13)	88.0(2)	N(8)—C(14)—Fe	175.8(5)
C(12)—Fe—C(11)	179.2(2)	N(10)#2—C(15)—C(16)	110.3(4)
C(10)—Fe—C(11)	90.6(2)	N(9)—C(16)—C(15)	110.1(4)
C(9)—Fe—C(11)	88.12(19)	C(20)—C(17)—N(9)	110.2(4)
C(13)—Fe—C(11)	90.0(2)	C(20)—C(17)—C(18)	111.7(4)
C(12)—Fe—C(14)	91.4(2)	N(9)—C(17)—C(18)	108.7(4)
C(10)—Fe—C(14)	90.8(2)	C(17)—C(18)—C(19)	118.9(4)
C(9)—Fe—C(14)	89.27(19)	N(10)—C(19)—C(22)	109.7(4)
C(13)—Fe—C(14)	177.19(19)	N(10)—C(19)—C(18)	106.8(4)
C(11)—Fe—C(14)	89.3(2)	C(22)—C(19)—C(18)	111.0(4)
C(3)—N(1)—C(2)	119.5(5)	N(10)—C(19)—C(21)	111.6(4)

续表

C(3)—N(1)—Ni	119.1(4)	C(22)—C(19)—C(21)	109.8(5)
C(2)—N(1)—Ni	107.5(4)	C(18)—C(19)—C(21)	107.9(4)
C(1)#1—N(2)—C(5)	119.5(5)	N(12)#3—C(23)—C(24)	111.2(4)
C(1)#1—N(2)—Ni	107.1(4)	N(11)—C(24)—C(23)	111.5(5)
C(5)—N(2)—Ni	121.8(3)	N(11)—C(25)—C(28)	111.6(5)
C(9)—N(3)—Ni	160.9(4)	N(11)—C(25)—C(26)	109.4(4)
C(16)—N(9)—C(17)	116.0(4)	C(28)—C(25)—C(26)	111.8(5)
C(15)#2—N(10)—C(19)	115.3(4)	C(25)—C(26)—C(27)	117.7(4)
C(24)—N(11)—C(25)	115.5(4)	N(12)—C(27)—C(30)	109.5(5)
C(23)#3—N(12)—C(27)	115.6(4)	N(12)—C(27)—C(26)	107.1(4)
N(2)#1—C(1)—C(2)	111.8(5)	C(30)—C(27)—C(26)	110.8(5)
N(1)—C(2)—C(1)	112.0(5)	N(12)—C(27)—C(29)	110.2(4)
N(1)—C(3)—C(4)	112.6(5)	C(30)—C(27)—C(29)	111.6(5)
N(1)—C(3)—C(6)	115.8(6)	C(26)—C(27)—C(29)	107.4(5)
C(4)—C(3)—C(6)	116.9(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1-x, -y, -z; #2-x+1, -y, -z+1; #3-x, -y+1, -z+1.

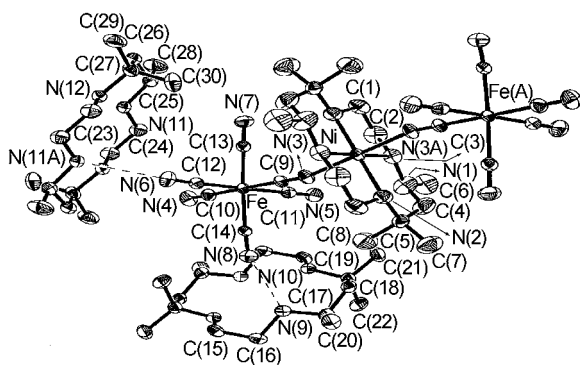


图2 标题化合物的分子结构

Figure 2 Molecular structure of the title compound

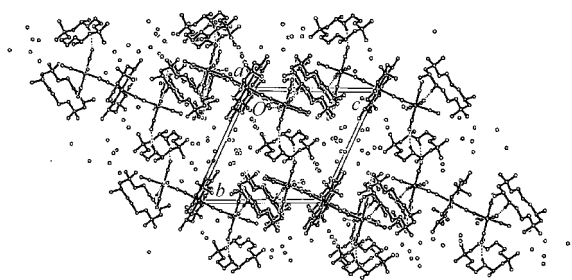


图3 标题化合物的晶胞堆积图

Figure 3 Packing diagram of the title compound (view from a-axis)

由图2可见,标题化合物结构单元由1个 $\{[\text{Ni}(\text{teta})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}^{4-}$ 阴离子、2个 $[\text{H}_2(\text{teta})]^{2+}$ 阳离子和17个 H_2O 分子组成。 $\{[\text{Ni}(\text{teta})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}^{4-}$ 中Fe和Ni之间通过氰基桥联形成Fe-Ni-Fe三中心体系。每个Fe原子与6个氰基碳原子相连,为六配位八面体构型,其中1个氰基利用其N原子与 $[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$ 中的Ni桥联,其余5个为端基氰基。Fe—C键长介于0.1933~0.1942 nm之间,Fe—C—N近似为直线,键角介于175.7°~

179.7°之间。另外,从表2可见,桥式CN的C—N键长(0.1133 nm)短于所有端式CN的相应键长,与IR结果一致。 $[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$ 中的Ni为六配位八面体构型,全部为N原子配位,Ni—N键长介于0.2067~0.2130 nm之间,其中赤道平面上的4个N原子来自于teta配体,键角N(1)—Ni—N(1)#1, N(2)—Ni—N(2)#2均为180°,键角N(1)—Ni—N(2)为95.05(18)°。而在垂直于赤道平面的轴向位上的两个氮原子分别来自于两个 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中桥联氰基, N(3)—Ni—N(3)#1为直线,键角Ni—N≡C为160.9(4)°, N(3)#1—Ni—N(2)为85.15(17)°, N(2)#1—Ni—N(3)#1为94.85(17)°。Ni原子处在对称中心,故 $[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$ 中Ni的八面体只是略微畸变。大环配体teta的结构参数与文献报道一致^[9]。如图2,3所示,三核Fe—Ni—Fe体系中每个 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 单元通过两个端基氰基氮原子分别与两个 $[\text{H}_2(\text{teta})]^{2+}$ 中的N—H键形成N…H—N氢键,而每个 $[\text{H}_2(\text{teta})]^{2+}$ 则以两个N—H键分别与相邻的两个 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 单元中的氰基N原子形成N—H…N氢键。标题化合物中的氢键具体表示如下: N(9)—H(9NA)…N(8), 0.0861(10) nm; 0.210(3) nm; 0.2886(6) nm; 151(5)°; N(11)—H(11A)…N(6), 0.0863(10) nm; 0.221(2) nm; 0.3009(7) nm; 154(4)°。

图3为标题化合物沿a轴方向的俯视图,由图可见,阴、阳离子 $\{[\text{Ni}(\text{teta})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}^{4-}$, $[\text{H}_2(\text{teta})]^{2+}$ 间通过氢键相连而形成交错排列的一维链,链与链之间则通过氢键与 $[\text{H}_2(\text{teta})]^{2+}$ 相连而形成二维平面结构,链内和链间的两种 $[\text{H}_2(\text{teta})]^{2+}$ 的空间取向不同。水分子填充于平面与平面之间的空隙处,整个体系通过氢键而形成超分子化合物。该超分子化合物中的阳离子 $[\text{H}_2(\text{teta})]^{2+}$ 可能是由 $[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$ 与溶液中的少量 H^+ 离子反应而产生,其原因

有待进一步研究.

2.4 磁性质

标题化合物的变温磁化率(1.8~300 K)在 SQUID 仪上测定, 外场为 2000 Oe, 其 $\chi_M \sim T$ 曲线见图 4, $\chi_M T \sim T$ 及 $\chi_M^{-1} \sim T$ 曲线见图 5.

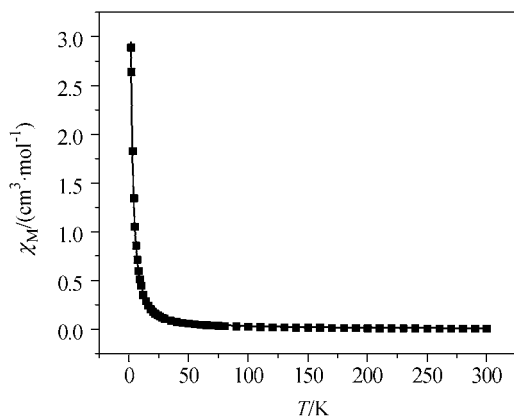


图 4 标题化合物的 $\chi_M \sim T$ 曲线

Figure 4 Plot of χ_M vs. T of the title compound

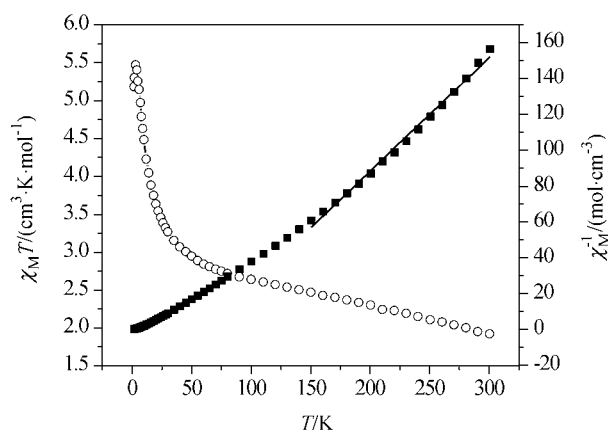


图 5 标题化合物的 $\chi_M T \sim T$ 及 $\chi_M^{-1} \sim T$ 曲线

Figure 5 Plots of $\chi_M T$ (○) and χ_M^{-1} (■) vs. T of the title compound

配合物在 300 K 时的 $\chi_M T$ 为 $1.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (有效磁距 $\mu_{\text{eff}} = 3.92 \mu_B$), 该值较磁稀释 Ni ($s=1$)-Fe₂ ($s=1/2$) 单元对应的理论计算值 $1.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 3.74 \mu_B$) 稍大(计算值设 $g=2.00$). 当温度降低时, $\chi_M T$ 值随温度的下降而升高, 3 K 时 $\chi_M T$ 值达到最大, 为 $5.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 6.61 \mu_B$), 然后突然下降. 根据居里-外斯定律 $\chi_M = C/(T-\theta)$, 利用 $\chi_M^{-1} \sim T$ 数据在 150~300 K 范围内线性拟合得到外斯常数 $\theta=60$ K, 表明配合物中存在强的铁磁相互作用. 3 K 时 μ_{eff} ($6.61 \mu_B$) 比 NiFe₂ 三核体系发生完全铁磁相互作用的理论计算值($4.9 \mu_B$) 要高得多, 说明化合物中除了三核内部存在铁磁相互作用, 三核单元之间还存在短程有序, 这可能与化合物中

存在的氢键网络有关. $\chi_M T$ 值在 3 K 后的下降可归因于零场分裂效应. 实验磁化率数据用下列 Fe ($s=1/2$)-Ni ($s=1$)-Fe ($s=1/2$) 三核体系的磁化率方程拟合:

$$\chi_M = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{5 + \exp(-\frac{4J}{kT}) + \exp(-\frac{2J}{kT})}{5 + 3 \exp(-\frac{4J}{kT}) + \exp(-\frac{6J}{kT}) + 3 \exp(-\frac{2J}{kT})}$$

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 $J=4.33 \text{ cm}^{-1}$, $g=2.6$, 拟合因子 $R=3.6 \times 10^{-4}$ [$R = \sum(\chi_{\text{实测}} - \chi_{\text{计算}})^2 / \chi_{\text{实测}}^2$], 如图 5 所示, 实线为拟合曲线. 由 $J > 0$ 可知, 三核单元内存在铁磁相互作用.

图 6 为标题化合物在低场 10 Oe 下的场冷却曲线和零场冷却曲线, 由图可见, 两者几乎完全重合, 没有磁相变发生. 图 7 为标题化合物的 $M \sim H$ 曲线, 由图可见,

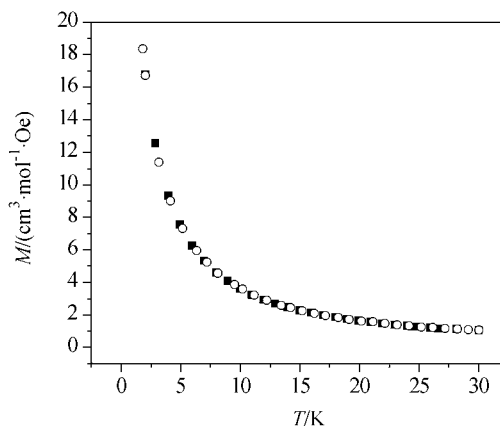


图 6 标题化合物的场冷却曲线(■)和零场冷却曲线(○) (10 Oe)

Figure 6 Thermal dependence of the field-cooled magnetization (FCM) and the zero-field-cooled magnetization (ZFCM) in a 10 Oe applied field H of the title compound

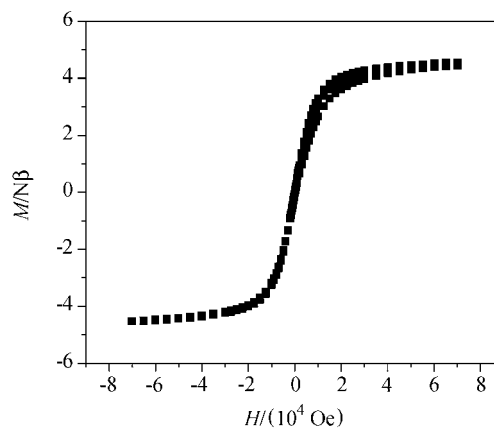


图 7 标题化合物的 $M \sim H$ 曲线

Figure 7 Plot of M vs. H of the title compound

该化合物的饱和磁化强度 $M_s = 4.5 \text{ N}\beta$, 较理论计算值 (4.0 $\text{N}\beta$) 稍大, 其他文献中也有类似报道^[16], 其原因目前尚不太清楚. 图 7 中未观察到明显的磁滞现象, 进一步证实该化合物中虽然存在强的铁磁性相互作用, 但还不能算是铁磁体.

References

- 1 Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Pellaux, R.; Fischer, P.; Hauser, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *305*, 227.
- 2 Miller, J. S.; Manson, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 563.
- 3 Coronado, E.; Palacio, F.; Veciana, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2570.
- 4 Holmes, S. M.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593.
- 5 Ohkoshi, S. J.; Abe, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1285.
- 6 Yuan, A.-H.; Shen, X.-P.; Yu, K.-B.; Lu, L.-D.; Zhou, W.; Zhong, J.-J. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1603 (in Chinese). (袁爱华, 沈小平, 郁开北, 陆路德, 周伟, 钟娟娟, 化学学报, **2003**, *61*, 1603.)
- 7 Shen, X.-P.; Li, B.-L.; Zou, J.-Z.; Hu, H.-M.; Xu, Z. *J. Mol. Struct.* **2003**, *657*, 325.
- 8 Shen, X.-P.; Yuan, A.-H.; Wu, Q.-J.; Huang, Z.-X.; Xu, Z.; Yu, Y.-P. *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*(6), 627.
- 9 Zou, J.-Z.; Hu, X.-D.; Duan, C.-Y.; Xu, Z.; You, X.-Z. *Trans. Met. Chem.* **1998**, *23*, 477.
- 10 Shen, X.-P.; Zou, J.-Z.; Li, B.-L.; Hu, H.-M.; Xu, Z. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*(12), 1472.
- 11 Huang, X.-C.; Zheng, S.-L.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1024.
- 12 Colacio, E.; Doming-Vera, J. M.; Lloret, F.; Rodriguez, A.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6962.
- 13 Colacio, E.; Ghazi, M.; Stoeckli-Evans, H.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Pérez, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4876.
- 14 Hay, R. W.; Lawrance, G. A.; Curtis, N. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 591.
- 15 Curtis, N. F. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2644.
- 16 Dong, W.; Zhu, L.-N.; Song, H.-B.; Lao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Cheng, P.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2465.

(A0502188 SHEN, H.; DONG, H. Z.)