

[M(4,4' bpy)(N₃)₂]_n(4,4' bpy 为 4,4' -联吡啶, M = Mn(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II))的合成、表征、晶体结构和磁性研究*

沈昊宇^{①**} 廖代正^① 姜宗慧^① 阎世平^① 孙柏旺^② 王耕霖^①
姚心侃^① 王宏根^①

(①南开大学化学系, 天津 300071; ②中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘要 报道了一个由μ-1, 3-N₃和4,4' -联吡啶桥联的配合物{Mn(4,4' bpy)(N₃)₂}_n的合成、晶体结构和磁性。该配合物具有罕见的脚手架状的三维结构, 磁性测量表明配合物具有弱的反铁磁性 $J(N_3^-) = -5.74 \text{ cm}^{-1}$, $J(4,4' \text{ bpy}) = -0.72 \text{ cm}^{-1}$ 。同时还报道了其衍生物({Ni(4,4' bpy)(N₃)₂}, {Cu(4,4' bpy)(N₃)₂}, {Fe(4,4' bpy)(N₃)₂})_n的合成和表征。

关键词 叠氮桥联 4,4' -联吡啶桥联 三维脚手架状结构 磁性研究

配合物兼有无机化合物和有机化合物的双重性质。研究各种有机配体、桥基与金属离子形成具有特殊光、电、磁特性的三维超分子配合物, 一直是化学领域中的挑战性课题之一^[1~5]。基于叠氮离子和4,4' -联吡啶均具有形成多维配合物和调节顺磁离子间磁相互作用的能力, 迄今, 一些单独以叠氮桥联或单独以4,4' -联吡啶桥联的n维($n = 1 \sim 3$)配合物已有报道^[6, 7], 但未有同时使用4,4' -联吡啶和叠氮为桥基组装的多维配合物报道。本文使用双桥基合成了一系列新型三维配合物[M(4,4' bpy)(N₃)₂]_n (M = Mn(II) (1), Ni(II) (2), Cu(II) (3), Fe(II) (4))。特别是, 晶体结构表明(1)具有三维脚手架状骨架。据我们所知此类结构为文献首报。

1 配合物的合成

所有试剂均为国产分析纯试剂。

[Mn(4,4' bpy)(N₃)₂]_n(1)的合成: 室温下将4,4' -联吡啶(38.44 mg, 0.2 mmol)溶于10 mL甲醇中, 搅拌下缓慢滴加Mn(OAc)₂ · 4H₂O(49 mg, 0.2 mmol)的水溶液(10 mL), 然后缓慢加入10 mL NaN₃(26 mg, 0.4 mmol)水溶液。继续搅拌0.5 h, 得黄色溶液, 室温下静置数日后, 得到浅黄色单晶, 过滤, 晶体分别用少量水, 甲醇和乙醚洗涤, 真空干燥。产率为78%, 熔点>280°C。C₁₀H₈N₈Mn, 计算值(%): C: 40.69; H: 2.73; N: 37.96; Mn: 18.61。实验值(%): C: 40.83; H: 2.84; N: 38.30; Mn: 18.42。主要红外吸收峰(KBr压片): $\nu(N_3^-)$: 2 125, 2 110; $\nu(4,4' \text{ bpy})$: 1 610, 1 420, 820 cm⁻¹。主要电子光谱吸收峰: $\pi-\pi$: 202, 268.2 nm。

1999-11-24 收稿

* 国家自然科学基金(批准号: 29631040(重点资助), 59772020)和天津市自然科学基金(批准号: 983604611)资助项目

** 现通讯地址: 天津开发区天津三环乐喜新材料有限公司, 天津 300457. E-mail: research@teda.tj.cn

[Ni(4,4' bpy)(N₃)₂]_n (2) 和 [Cu(4,4' bpy)(N₃)₂]_n (3) 的合成方法与(1)类似, 分别得到蓝绿色和深绿色粉末。在[Fe(4,4' bpy)(N₃)₂]_n (4)的制备过程中, 金属盐改采用 FeSO₄ · 7H₂O, 并添加约 10 mg 抗坏血酸以防止 Fe(Ⅱ) 离子被氧化, 其余的合成过程与(1)相似, 得到军绿色粉末。产率分别为(2): 62%; (3): 58%; (4): 67%; 熔点均>280 °C. (2): C₁₀H₈N₈Ni, 计算值(%): C: 40.18; H: 2.70; N: 37.49; Ni: 19.63. 实验值(%): C: 39.93; H: 2.37; N: 37.96; Ni: 19.54. 主要红外吸收峰(KBr 压片): **n** (N₃⁻): 2 120, 2 110; **n** (4,4' -bpy): 1 615, 1 415, 815 cm⁻¹; 主要电子光谱吸收峰: π-π: 210, 272.0, d-d: 420(³T_{1g}(P)←³A_{2g}), 732(³T_{1g}←³A_{2g}). (3): C₁₀H₈N₈Cu, 计算值(%): C: 39.54; H: 2.65; N: 36.89; Cu: 20.92. 实验值(%): C: 39.42; H: 2.50; N: 37.78; Cu: 20.84%. 主要红外吸收峰(KBr 压片): **n** (N₃⁻): 2 115, 2 110; **n** (4,4' bpy): 1 620, 1 420, 815 cm⁻¹; 主要电子光谱吸收峰: π-π: 212, 276.4, d-d: 680 (²T_{2g}←²E_g). (4): C₁₀H₈N₈Fe, 计算值(%): C: 40.54; H: 2.72; N: 37.84; Fe: 18.86%. 实验值(%): C: 40.11; H: 2.94; N: 37.38; Fe: 18.98. 主要红外吸收峰(KBr 压片): **n** (N₃⁻): 2 120, 2 110; **n** (4,4' bpy): 1 610, 1 415, 810 cm⁻¹. 主要电子光谱吸收峰: π-π: 208, 270.8; d-d: 475(¹T_{1g}←¹A_{1g})^[8].

2 配合物[Mn(4,4' bpy)(N₃)₂]_n 的晶体结构分析

在 299(±1) K 下, 用 Enraf-Nonius CAD-4 四圆 X 射线单晶衍射仪采用 Mo Kα 辐射($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), $m=1.101\ 2\ \text{mm}^{-1}$, 在 $9.24^\circ \leq q \leq 12.11^\circ$ 范围内寻峰, 找到 25 个衍射点, 经最小二乘法修正确定晶胞参数。以 $w/2q$ 扫描方式, 在 $4.5^\circ \leq q \leq 23^\circ$ 范围内共收集独立衍射 795 个, 其中 758 个 [$I > 3s(I)$] 独立可观测衍射用于结构分析和修正, 确定晶体空间群为 P4₁2₁2(No. 92)。晶体结构由直接法解出(SHELXS-86, SHELXL-93)^[9], 并经全矩阵最小二乘法修正。在加权修正中, 取极小值函数为 $\sum w (|F_0| - |F_c|)^2$, $w = 1/(s^2(F) + 99.0000F^2)$ 。最后的一致性因子 $R = 0.037$, $wR = 0.045$, $S = 1.37$, $(\Delta/s)_{\max} = 0.155$, $(\Delta/s)_{\text{mean}} = 0.05$, 差值 Fourier 合成的最大残余峰 $\Delta r_{\min} = -0.95\ \text{e} \times 10^3/\text{nm}^3$, 最小残余峰 $\Delta r_{\max} = -0.45\ \text{e} \times 10^3/\text{nm}^3$ 。详细的晶体学参数和测定数据列于表 1 中。配合物[Mn(4,4' bpy)(N₃)₂]_n 的键长、键角列于表 2, 非氢原子坐标和等效各向同性热振动参数见表 3。

表 1 [Mn(4,4' bpy)(N₃)₂]_n 晶体学参数和测定数据

分子式	C ₁₀ H ₈ N ₈ Mn
晶体尺寸/mm	0.4 × 0.4 × 0.15
颜色, 形状	浅黄色, 四方形
温度/K	299 ± 1
晶系	四方晶系
空间群	P4 ₁ 2 ₁ 2(No. 92)
a/nm	0.823 6(1)
b/nm	0.823 6(1)
c/nm	1.694 6(1)
V/nm ³	1.149(1)
Z	4
D _v /mg · m ⁻³	1.705
F(000)	596
独立衍射点	795
观测衍射点($I \geq 3s(I)$)	758
R	0.037
WR	0.045
S	1.37

表2 配合物[Mn(4,4' bpy)(N₃)₂]_n的键长(nm)与键角(°)

Mn(1)-N(1)	0.222 1(11)	C(11)-C(12)	0.139 4(7)	N(1)-N(2)	0.117 0(8)
Mn(1)-N(11)	0.226 8(19)	C(12)-C(13)	0.139 7(15)	N(2)-N(3)	0.114 6(8)
Mn(1)-N(21)	0.230 3(19)	C(13)-C(12g)	0.139 7(15)	N(3)-Mn(1a)	0.219 1(11)
Mn(1)-N(1g)	0.222 1(11)	C(13)-C(23f)	0.150 0(19)	N(11)-C(11)	0.133 5(15)
Mn(1)-N(3p)	0.219 1(11)	N(21)-C(21)	0.136 0(22)	N(11)-C(11g)	0.133 5(14)
Mn(1)-N(3t)	0.219 1(11)	N(21)-C(21g)	0.136 0(22)	C(21)-C(22)	0.138 3(8)
C(22)-C(23)	0.141 2(22)	C(23)-C(13e)	0.150 0(19)	C(23)-C(22g)	0.141 2(22)
N(1)-Mn(1)-N(11)	89.8(8)	N(2)-N(3)-Mn(1a)	152.9(6)	N(11)-Mn(1)-N(21)	180.0(16)
N(1)-Mn(1)-N(21)	90.2(8)	Mn(1)-N(11)-C(11)	120.5(9)	N(1)-Mn(1)-N(1g)	179.7(3)
Mn(1)-N(11)-C(11g)	120.5(9)	N(11)-Mn(1)-N(1g)	89.8(8)	C(12)-C(13)-C(12g)	119.1(11)
C(11)-N(11)-C(11g)	119.0(11)	N(21)-Mn(1)-N(1g)	90.2(8)	C(12)-C(13)-C(23f)	120.4(11)
N(11)-C(11)-C(12)	122.7(7)	N(1)-Mn(1)-N(3p)	88.2(5)	C(12g)-C(13)-C(23f)	120.4(11)
C(11)-C(12)-C(13)	118.2(7)	N(11)-Mn(1)-N(3p)	90.9(8)	Mn(1)-N(21)-C(21)	120.8(13)
N(21)-Mn(1)-N(3p)	89.1(8)	N(3p)-Mn(1)-N(3t)	178.2(8)	Mn(1)-N(21)-C(21g)	120.8(12)
N(1a)-Mn(1)-N(3p)	91.8(2)	Mn(1)-N(1)-N(2)	128.5(6)	C(21)-N(21)-C(21g)	118.3(11)
N(1)-Mn(1)-N(3t)	91.8(2)	N(21)-Mn(1)-N(3t)	89.1(8)	N(21)-C(21)-C(22)	122.8(9)
N(11)-Mn(1)-N(3t)	90.9(8)	N(1g)-Mn(1)-N(3t)	88.2(5)	C(21)-C(22)-C(23)	118.6(8)
N(1)-N(2)-N(3)	177.3(6)	C(13e)-C(23)-C(22g)	120.6(17)	C(22)-C(23)-C(13e)	120.6(18)
C(22)-C(23)-C(22g)	118.8(11)				

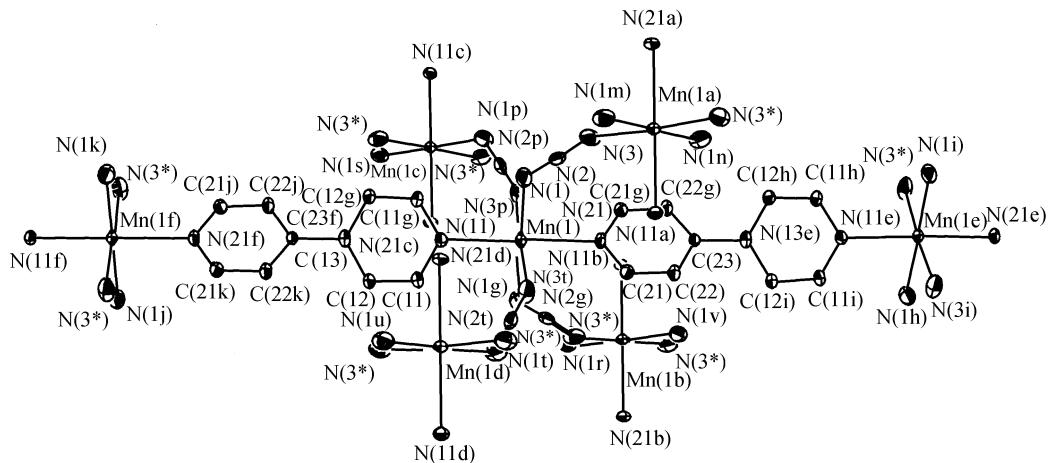
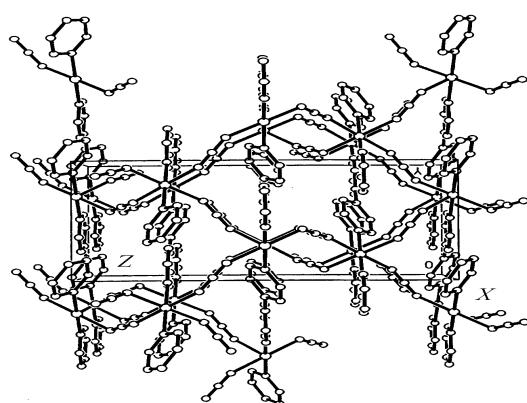
对称操作: $a = 1.5 - x, 0.5 + x, 0.25 + z; b = 0.5 + x, 1.5 - x, -0.25 + z; c = -0.5 + x, 1.5 - x, -0.25 + z; d = 1.5 - x, -0.5 + x, 0.25 + z; e = 1 + x, 1 + x, 0; f = -1 + x, -1 + x, 0; g = y, x, -z; h = 1 + y, 1 + x, -z; I = 1 + x, 1 + y, z; j = -1 + y, -1 + x, -z; k = -1 + x, -1 + y, z; m = 1.5 - y, 0.5 + x, 0.25 + z; n = 1.5 - x, 0.5 + y, 0.25 - z; p = -0.5 + y, 1.5 - x, -0.25 + z; r = 0.5 + x, 1.5 - y, -0.25 - z; s = -0.5 + x, 1.5 - y, -0.25 - z; t = 1.5 - x, -0.5 + y, 0.25 - z; u = 1.5 - y, -0.5 + x, 0.25 + z$

表3 非氢原子坐标($\times 10^4$)和热振动参数($\text{nm}^2 \times 10^3$) $U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

原子	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	7 096(16)	7 096(16)	0	23(1)
N(1)	5 761(7)	8 419(7)	940(3)	50(1)
N(2)	6 159(6)	9 581(6)	1286(3)	32(1)
N(3)	6 485(7)	10 736(7)	1628(4)	56(1)
N(11)	5 148(16)	5 148(16)	0	29(1)
C(11)	5 554(6)	3 579(6)	15(5)	33(1)
C(12)	4 405(6)	2 336(6)	10(4)	30(1)
C(13)	2 763(17)	2 763(17)	0	28(1)
N(21)	9 073(16)	9 073(16)	0	30(1)
C(21)	1 0507(7)	8 836(7)	380(4)	32(1)
C(22)	1 1734(7)	9 983(7)	390(4)	32(1)
C(23)	11 475(17)	11 475(17)	0	23(1)

3 结果

晶体结构分析表明, 配合物[Mn(4,4' bpy)(N₃)₂]_n具有“脚手架状”的三维骨架结构, 其中 Mn²⁺离子由 1,3-方式桥联的 N₃⁻和 4,4' -联吡啶配位。Mn(Ⅱ)处于六配位的畸变八面体的配位环境中。每个 Mn(Ⅱ)离子与两个 4,4' -联吡啶的吡啶环上的 N 和 4 个 N₃⁻阴离子的 4 个 N 原子配位。Mn(1)-N(11) = 0.226 9(19) nm, Mn(1)-N(21) = 0.230 3(19) nm, Mn(1)-N(1) = Mn(1)-N(1g) = 0.222 1(11) nm, Mn(1)-N(3p) = Mn(1)-N(3t) = 0.219 2(11) nm, 其分子结构图见图 1。每个 N₃⁻的另一头 N 原子与相邻的处于另一平面的 Mn(Ⅱ)离子相联, 每个 4,4' -联吡啶的另一个吡啶环上的 N 也与相邻的处于不同平面的 Mn(Ⅱ)离子相联, 由此而形成具有“脚手架状”的三维骨架, Mn(Ⅱ)离子处于骨架的节点上, 其晶胞图见图 2。桥联的 N₃⁻的 3 个 N 原子几乎处于一条直线

图 1 配合物 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ 的分子结构图图 2 配合物 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ 的晶胞图

变的 4,4' - 联吡啶可以桥联处于不同平面的 Mn(II) 离子而形成三维骨架结构。通过 4,4' - 联吡啶和 N_3^- 桥联的 $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ 间的距离分别为 1.164 8 和 0.594 6 nm。这种具有三维“脚手架状”的晶体结构是罕见的。

晶体 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ (1) 在 2 ~ 300 K 温度范围内的变温磁化率如图 3 所示。从图 3 中可知, 室温时 $\chi_m T$ 的实验值为 $4.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略低于自旋为 $S = 5/2$ (Mn(II)) 的理论值 $4.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

随着温度下降, $\chi_m T$ 缓慢减小(4 K 时, $\chi_m T = 0.146 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), 表明体系中存在弱的反铁磁相互作用。

上, $\text{N}(1)\text{-N}(2)\text{-N}(3)$ 的键角为 $177.3(6)^\circ$, $\text{Mn}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)$ 的键角为 $128.5(6)^\circ$, $\text{N}(2)\text{-N}(3)\text{-Mn}(1\text{a})$ 键角为 $152.9(6)^\circ$, 这一结果与 Mn(II)-Mn(II) 间以单个 1,3-N₃⁻ 桥联的配位模式的结果是一致的^[10, 11]。N(1), N(3p), N(1g), N(3t) 形成一个平面(平面 1), Mn(1) 处于该平面的中心, 与 Mn(1) 配位的两个 4,4' - 联吡啶的 N 原子所在吡啶环几乎与平面(1)垂直, 二面角分别为 89.52° 和 90.10° 。N(11)-Mn(1)-N(21) 的键角为 $180.0(16)^\circ$ 。每个 4,4' - 联吡啶的两个吡啶环不在同一平面上, 它们之间的二面角为 32.18° 。两个吡啶环的这种扭曲使得畸

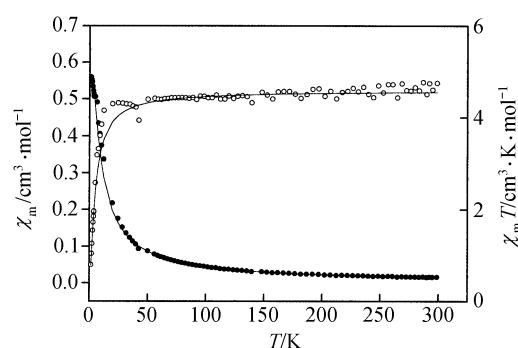


图 3 配合物(1)的变温磁化率

●表示 c_m 的实验值; ○表示 $c_m T$ 的实验值。图中实线为 c_m 和 $c_m T$ 的理论拟合曲线

目前尚无成熟的理论模型来评估三维体系中顺磁离子间的磁相互作用。前文中^[12]我们已提出了一种近似方法合理评估了二维体系中的磁相互作用。本文将此法进一步推广到三维体系。配合物的三维骨架中顺磁离子的磁相互作用可图示如图4。

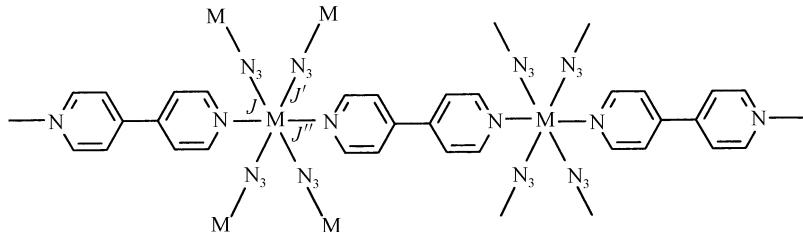


图4 配合物(1)的偶合作用关系的示意图

图4中 J , J' 分别表示沿两个方向通过叠氮桥联的相邻 Mn(II) 离子间的磁相互作用; J'' 表示通过 4,4'-联吡啶桥联相邻 Mn(II) 离子间的磁相互作用。

基于图4, 我们使用下列步骤近似导出评估三维体系摩尔磁化率的理论表达式。

第1步: 如将沿着一种叠氮桥基相联方向的 Mn^{II} 离子视为一维链, 则可由 $S = 5/2$ 一维链公式计算 c_{chain} ^[13]:

$$c_{\text{chain}} = \frac{Ng_{\text{Mn}}^2 \mathbf{b}^2}{KT} \left[A + Bx^2 \right] / \left[1 + Cx + Dx^3 \right], \quad (1)$$

其中 $A = 2.9167$, $B = 208.04$, $C = 15.543$, $D = 2707.2$, $x = |J|/KT$.

进一步, 如将一维链视为一个经典自旋 S_{chain} 的单元, 则 S_{chain} 应服从下式所示的 Curie 关系式($g_{\text{chain}} = 2$):

$$S_{\text{chain}} (S_{\text{chain}} + 1) = 3K(c_{\text{chain}} T) / Ng_{\text{chain}}^2 \mathbf{b}^2. \quad (2)$$

第2步: 如将另一种叠氮桥联方向的 Mn^{II} 离子视为由 S_{chain} 构成的链则可得二维体系的表达式^[14]:

$$c'_m = \left[Ng^2 \mathbf{b}^2 S_{\text{chain}} (S_{\text{chain}} + 1) / 3KT \right] \times (1+u) / (1-u), \quad (3)$$

其中 $u = \coth[J' S_{\text{chain}} (S_{\text{chain}} + 1)/KT] - KT/J' S_{\text{chain}} (S_{\text{chain}} + 1)$.

第3步: 运用分子场近似, 考虑 4,4'-联吡啶桥联的二维体系间的磁相互作用, 得三维体系的表达式

$$c_m = c'_m / \left[1 - 2zJ'' c'_m / (Ng^2 m_B^2) \right], \quad (4)$$

其中 z 为分子场参数, 通常取值为 2.

根据单晶结构数据, 两个方向的叠氮桥联的 Mn(II) 离子间的磁相互作用视为相等(即 $J = J'$)。正如图3所示, 用最佳拟合技术可使变温磁化率 c_m 和 $c_m T$ 的实验值取得和理论值很好的一致。定义为 $F = \sum_i (c_i^{\text{obs}} - c_i^{\text{calcd}})^2 / (c_i^{\text{obs}})^2$ 的拟合因子为 8.86×10^{-5} , 得到磁参数为 $J = J' = -5.74 \text{ cm}^{-1}$, $J'' = -0.72 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.02$ 。这说明体系中存在较弱的反铁磁相互作用, 通过叠氮桥接的 Mn(II)-Mn(II) 的反铁磁相互作用为 -5.74 cm^{-1} , 通过 4,4'-联吡啶桥接的 Mn(II)-Mn(II)

的反铁磁相互作用为 -0.72 cm^{-1} .

文献已报道, 通过 N_3^- 桥联的 Mn^{II} 离子之间的磁相互作用通常与 Mn-N-N 的角度和 Mn-N₃-Mn 的扭曲角有关。在一般情况下, Mn-N-N 的角度和 Mn-N₃-Mn 的扭曲角越大则 J 值越小。表 4 列出了本文与文献[11,12,15]报道的数值。

表 4 配合物(1)与文献报道的二维配合物的磁-结构相关性比较

配合物 ^{a)}	维数及 N_3^- 配位情况	J/cm^{-1}	$t/^\circ$	Mn-N-N/($^\circ$)	$d\text{Mn-Mn}/\text{nm}$	文献
$[\text{Mn}(4\text{-acpy})_2(\text{N}_3)_2]_n$	二维 1, 3 桥联	-3.28	81.9	129.0 151.6	0.599 7	[11]
$[\text{Mn}(\text{minc})_2(\text{N}_3)_2]_n$	二维 1, 3 桥联	-2.24	85.2	128.3 149.7	0.597 3	[12]
$[\text{Mn}(2,2'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]_n$	一维 1, 1-; 1,3-交替	-6.3	41.9	127.0 131.6	0.534 3	[15]
$[\text{Mn}(4,4'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]_n$	三维 1, 3 桥联	-5.47	69.3	128.5 152.9	0.594 5	本文

a) minc = methyl isoicotinate 即甲基异烟酸酯; acpy = acetylpyridine 即乙酰基吡啶

由表 4 可见, 配合物(1)的 Mn-N-N 角度与 $[\text{Mn}(\text{minc})_2(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Mn}(4\text{-acpy})_2(\text{N}_3)_2]_n$ 的相近, 而 Mn-N₃-Mn 之间的扭曲角明显较小, 故 Mn(II)-Mn(II) 之间通过 1,3-N₃⁻ 桥基桥接的反铁磁相互作用较 $[\text{Mn}(\text{minc})_2(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Mn}(4\text{-acpy})_2(\text{N}_3)_2]_n$ 都大; 而配合物 $[\text{Mn}(2,2'\text{-bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ 的 Mn-N₃-Mn 之间的扭曲角及 Mn-N-N 角度均较配合物(1)的小, 故有较大的 J 值。这是由于小的 Mn-N₃-Mn 扭曲角使得 N₃⁻ 桥的 π -MO 非键轨道与 d_{z²} 原子轨道更加有效地重叠和导致了较大的反铁磁偶合的缘故^[16]。

参 考 文 献

- Lehn J M. Supramolecular Chemistry. Weigheim: VCH Press, 1995
- Decurtins S, Gross M, Schmalle H W, et al. Molecular chromium(II)-lanthanide(III) compounds ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) with a polymer, ladder-type architecture: a structure and magnetic study. Inorg Chem, 1998, 37: 2 443 ~ 2 449
- Hernandez-Molina M, Lloret F, Ruiz-Perez C, et al. Weak ferromagnetic in chiral 3-dimensional oxalato-bridged cobalt(II) compounds. Crystal structure of $[\text{Co}(\text{Bpy})_3][\text{Co}(\text{OX})_3]\text{ClO}_4$. Inorg Chem, 1998, 37: 4 131 ~ 4 135
- Kahn O. Magnetism: A Supramolecular Function. Netherlands: Kluwer, 1996
- Shen H Y, Liao D Z, Jiang Z H, et al. A new one-dimensional 4,4'-bipy-bridged compound $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ ($\text{hfac} = \text{hexafluoroactetylacetone}; 4,4'\text{-bipy} = 4,4'\text{-bipyridine}$). Synthesis, crystal structure and magnetic properties. Polyhedron, 1998, 17: 1 953 ~ 1 957
- Aebersold M A, Gillon B, Plantevin O, et al. Spin density maps in the triplet ground state of $[\text{Cu}_2(\text{t-Bupy})_4(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$, ($\text{t-Bupy} = \text{p-tert-butylpyridine}$): a polarized neutron diffraction study. J Am Chem Soc, 1998, 120: 5 238 ~ 5 248
- 沈昊宇, 孙柏旺, 廖代正, 等. 一个含铜(II)四氮大环阳离子和锰(II)一维链阴离子化合物 $\{[\text{Cu}(\text{trans}[14]\text{diene})\text{SCN}]_2 \cdot \text{Mn}(\text{SCN})_4(4,4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成和结构. 高等学校化学学报, 1998, 19(10): 1 533 ~ 1 536
- Lever A B P. Inorganic Electronic Spectroscopy. New York: Elsevier, 1984. 462 ~ 467
- SPD-PLUS, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1985
- Escuer A, Vicente R, Goher M A S, et al. Structure and magnetical behavior of a new two-dimensional antiferromagnetic manganese(II)- $\mu_{1,3}$ -azido system. Inorg Chem, 1995, 34: 5 707 ~ 5 708
- Escuer A, Vicente R, Goher M A S, et al. A new two-dimensional manganese(II)-azido polymer. Synthesis, structure and magnetic properties of $[\text{Mn}(\text{minc})_2(\text{N}_3)_2]_n$ ($\text{minc} = \text{methyl lisonicotinate}$). J Chem Soc, Dalton Trans, 1997, 4 431 ~ 4 434

- 12 Kou H Z, Bu W M, Liao D Z, et al. Magnetic characterization of two two-dimensional bimetallic assemblies, [Ni(diamine)₂]₂[Fe(CN)₆]NO₃*n*H₂O (diamine = 1,3-diaminopropane, *n* = 2; ethylenediamine, *n* = 3), with a square molecular structure. J Chem Soc, Dalton Trans, 1998, 4 161 ~ 4 164
- 13 Goher M A S. Characterization of azido-copper(Ⅱ) complexes of 3-, and 4-, alddehyde-, acetyl-, carbomethoxy-, and carboethoxy- pyridine derivatives. Rev Inorg Chem, 1985, 7(4): 299 ~ 314
- 14 Cortes R, Karmele U M, Lius L, et al. Influence of pseudohalide ions on the molecular structure and magnetic properties of manganese(Ⅱ)-bipyrimidine-pseudohalide system. Inorg Chem, 1997, 36: 5 016 ~ 5 021
- 15 Viau G, Lombardi M G, Munno G D, et al. The azido ligand: a useful tool in designing chain compounds exhibiting alternating ferro- and antiferro-magnetic interaction. J Chem Soc, Chem Commun, 1997, 1 195 ~ 1 196
- 16 Escuer A, Vicente R, Goher M A S, et al. A new family of high-dimensional molecular magnets built from the manganese-azido. System, synthesis, structures and magnetic characterization of two new ferro- antiferromagnetic two-dimensional complexes. Inorg Chem, 1997, 36: 3 440 ~ 3 446