

# 三维开放骨架结构混配型铜羟亚乙基二膦酸化合物的合成、结构和磁性研究

殷平<sup>1</sup> 郑丽敏<sup>\*1</sup> 高松<sup>2</sup> 忻新泉<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(<sup>2</sup> 北京大学稀土材料与应用国家重点实验室, 北京 100871)

采用水热方法合成了一个具有新型三维骨架结构的混配型铜羟亚乙基二膦酸化合物  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{hedp})_2(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{hedp} = 1$ -羟亚乙基二膦酸), 并对其进行了初步表征。X-射线单晶结构分析表明它属于三斜晶系, 空间群为  $P\bar{1}$ , 晶胞参数为  $a = 6.2435(17)\text{Å}$ ,  $b = 7.100(2)\text{Å}$ ,  $c = 11.998(3)\text{Å}$ ,  $\alpha = 84.400(4)^\circ$ ,  $\beta = 86.060(5)^\circ$ ,  $\gamma = 81.580(4)^\circ$ , 晶胞体积  $V = 522.8(3)\text{Å}^3$ ,  $Z = 1$ 。磁性研究发现该化合物中  $\text{Cu}(\text{II})$  之间通过 O-P-O 桥存在着弱的反铁磁相互作用。

关键词: 二膦酸铜(II) 晶体结构 磁性研究 吡嗪  
分类号: O611.4 O614.121

## 0 引言

为了模拟传统沸石的性质, 并进一步探索新型具有优异的物理或化学性质的有机类沸石材料, 近年来, 设计并合成新的具有多孔或开放骨架结构的无机/有机杂化物或固体配合物引起了人们广泛的兴趣<sup>[1, 2]</sup>。而金属有机膦酸化合物因其在吸附、离子交换、传感器以及非线性光学领域中的潜在应用前景而得到了迅速的发展<sup>[3-6]</sup>。

有机膦酸金属配合物与传统无机多孔材料相比有着制备条件温和, 结构可以预测以及具有不同寻常的结构多样性等显著特点。研究表明不同价态的金属可与有机膦酸形成层状、层柱状及其它结构类型的化合物, 其中还包括孔道结构<sup>[3, 7-9]</sup>。对于有机膦酸铜化合物的合成而言, 较多使用铜盐和适当的单膦酸或二膦酸直接反应的方法<sup>[10-14]</sup>和模板剂法<sup>[15, 16]</sup>, 而混配型的有机膦酸铜化合物的文献报道还较少<sup>[17, 18]</sup>。我们采用引入第二配体的设计方法合成了一系列混配型铜羟亚乙基二膦酸( $\text{hedpH}_4$ )化合物, 包括  $\text{Cu}_4(\text{hedp})_2(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $\text{pz} = \text{吡嗪}$ )<sup>[19]</sup>,  $\text{Cu}_3(\text{hedpH}_2)_2(4, 4'\text{-bpy})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $4, 4'\text{-bipy} = 4, 4'$ -

联吡啶)<sup>[20]</sup>,  $\text{Cu}_3(\text{hedpH})_2(4, 4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_3(\text{hedpH})_2(4, 4'\text{-azpy})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  ( $4, 4'\text{-azpy} = 4, 4'$ -偶氮吡啶)<sup>[21]</sup>。

本文报道了一个新的具有三维骨架结构的混配型铜羟亚乙基二膦酸化合物  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{hedp})_2(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2$ , 通过 X 射线粉末衍射、红外光谱及差热-热重对其进行了初步表征, 通过 X-射线单晶结构分析确定其晶体结构, 发现该化合物具有三维开放骨架结构, 其中膦酸铜层结构由  $\{\text{Cu}_3(\text{hedp})_2(\text{H}_2\text{O})\}$  梯形双链通过桥连配体吡嗪连接而成, 层与层之间借助共边的  $\text{NaO}_6$  八面体和  $\text{CuO}_4$  四边形组成三维网络结构, 并在  $[100]$  方向产生一维孔道。此外还对其进行了磁学性质的测试, 结果表明该化合物中  $\text{Cu}(\text{II})$  之间通过 O-P-O 桥存在着弱的反铁磁相互作用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

所用的试剂均为化学纯或分析纯, 未经进一步的纯化。元素分析在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上测定; 红外光谱在 Nicolet 170SX FT-IR 光谱仪上, KBr 压片法获得; 差热-热重曲线通过 TGA-DTA

收稿日期: 2002-09-30。收修改稿日期: 2002-10-22。

国家自然科学基金资助项目(No. 20131020, No. 90101028)和江苏省自然科学基金资助项目(No. BK2002078)。

\* 通讯联系人。E-mail: lmzheng@netra.nju.edu.cn

第一作者: 殷平, 女, 31岁, 博士; 研究方向: 固体配位化学。

V1. 1B TA Inst 2100 热分析仪测定, N<sub>2</sub> 气氛, 升温速率为 5°C · min<sup>-1</sup>, 温度范围 15 ~ 600°C; XRD 在 XD-3A X 射线衍射仪上测定, Cu 靶; 变温磁化率采用多晶样品, 在 MagLab System 2000 磁测定仪上进行测定, 温度范围 2 ~ 300K, 抗磁部分用 Pascal 常数校正<sup>[22]</sup>。

### 1.2 Na<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(1) 的合成

将 1mmol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0.2414g), 1mmol pz (0.0821g), 1mL 50% hedpH<sub>4</sub> 和 1mol · L<sup>-1</sup> NaOH 8mL 的混合物 (pH = 3.79) 封入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 于 150°C 恒温反应 48h 后取出, 自然冷却至室温, 产物经水洗涤并于空气中自然干燥, 得到蓝色片状晶体, 用 X-射线粉末衍射判断其纯度。产率: 51.9%。元素分析值(理论计算值)%: C: 13.35(12.69); H: 2.65(2.11); N: 3.60(3.70)。红外光谱 (KBr): 3473w, 3209br, 3062m, 1659m, 1461w, 1421m, 1371w, 1172s, 1106s, 1019s, 980s, 962s, 903m, 806s, 581s, 410s cm<sup>-1</sup>。

该化合物的单晶结构在带有石墨单色器的 Bruker SMART APEX CCD 衍射仪上测定, 晶体大小为: 0.25 × 0.06 × 0.06mm<sup>3</sup>。用 Mo Kα 射线 (λ = 0.7173Å) 和 ω-2θ 扫描方式, 用 SAINT<sup>[23]</sup> 程序进行数据还原, 并对 L<sub>p</sub> 因子、空气吸收进行了强度校正。在 3.42° < 2θ < 47.08° 范围内收集到 1523 个衍射点, 其中 1383 个 I ≥ 2σ(I) 的衍射数据用于结构分析, 该配合物进行了经验吸收校正。

分子结构由直接法解出, 用 SHELXTL 全矩阵最小二乘法精修<sup>[24]</sup>。所有的非氢原子采用各向异性热参数精修, 所有的氢原子在电子密度图上确定并采用各向同性的固定模型修正。晶体学数据列于表 1, 原子坐标列于表 2, 部分键长和键角数据列于表 3。

CCDC: 195009。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Na<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(1) 的合成及初步表征

我们研究了各种实验条件如反应物的摩尔比、pH 值、反应时间等对产物组成、结构以及结晶度影响, 借助于 XRD 图以及一些初步的表征工作来确定产物。结果发现当 Cu<sup>2+</sup>: pz: hedp 的摩尔比为 0.5 ~ 1.5: 1: 2.5, 0.5 ~ 1.5: 1: 1.25 时, 若 pH 值较高 (4

表 1 化合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Compound 1

molecular formula	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>16</sub> P <sub>4</sub>
formula weight	756.7
crystal system	trilinic
space group	P $\bar{1}$
unit cell dimension	a = 6.2435(17)Å, b = 7.100(2)Å, c = 11.998(3)Å, α = 84.400(4)°, β = 86.060(5)°, γ = 81.580(4)°, V = 522.8(3)Å <sup>3</sup>
Z	1
density	2.403g · cm <sup>-3</sup>
F(000)	375
μ(Mo Kα) / cm <sup>-1</sup>	34.57
goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
R <sub>1</sub> , w R <sub>2</sub> <sup>a</sup> (I ≥ 2σ(I))	0.0327, 0.0867
R <sub>1</sub> , w R <sub>2</sub> <sup>a</sup> (all data)	0.0354, 0.0881
largest diff. peak and hole (Δρ) <sub>max</sub> , (Δρ) <sub>min</sub> / (e · Å <sup>-3</sup> )	0.578, -0.479

$$a: R_1 = \sum ||F^0| - |F_c|| / \sum |F_o|,$$

$$w R_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

左右), 将得到化合物 1, 而在 pH 值较低 (2、3 左右) 时得到化合物 Cu<sub>4</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>[19]</sup>。其中在 T = 150°C, Cu<sup>2+</sup>: pz: hedp 为 1: 1: 2.5, pH = 3.79 的反应条件下得到的配合物 1 产量较高 (51.9%), 并且物相单一, 被用来进行表征以及性质测试。

该化合物的红外光谱中在 3000 ~ 3500cm<sup>-1</sup> 范围内的强宽峰为水分子、磷酸的 α-OH 以及质子化的磷酸中 OH 的伸缩振动, 3020 ~ 3070cm<sup>-1</sup> 范围内的中等强度峰为第二刚性配体中的 =C-H 伸缩振动, 1650 ~ 1680cm<sup>-1</sup> 和 1440 ~ 1410cm<sup>-1</sup> 范围内的中等强度的峰为第二刚性配体中 C=C 与 N=N 的伸缩振动, 1000 ~ 1200cm<sup>-1</sup> 范围内的峰为 POO<sup>-</sup> 的对称和反对称伸缩振动, 900cm<sup>-1</sup> 附近的峰为 (P-O) M 和 (P-O) H 的伸缩振动<sup>[25]</sup>。Cu(II) d<sup>9</sup> 组态的基谱项为 E<sub>g</sub>, 激发态谱项为 T<sub>2g</sub>, 在紫外可见漫反射光谱图中 14880cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰对应于 <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>2</sup>T<sub>2g</sub><sup>[26]</sup>。在 15 ~ 300°C 温度范围内该配合物失重为 16.2%, 这比失去两分子水以及一分子吡嗪的百分比 15.3% 略大, 高于 320°C 以上的失重归因于有机磷酸的分解, 同时晶格坍塌。

### 2.2 Na<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(1) 的晶体结构

该配合物的结构单元图和晶胞堆积图可参见图 1 和图 2。配合物 1 中的阴离子链是由对称的 Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 结构单元组建的, 其中明显存在两种类型的铜原子, Cu(1) 原子处于对称中心位置,

表 2 化合物 1 的非氢原子坐标参数和各向同性热参数

Table 2 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalence Isotropic Temperature Factors ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for Compound 1

atom	X	Y	Z	U(eq) <sup>a</sup>	atom	X	Y	Z	U(eq) <sup>a</sup>
Cu(1)	0	0	5000	17(1)	Cu(2)	4266(1)	-1030(1)	8098(1)	15(1)
Na(1)	-1875(3)	-3984(2)	5889(1)	24(1)	P(1)	-677(2)	-557(1)	7589(1)	15(1)
P(2)	2024(2)	2360(1)	6557(1)	14(1)	O(1)	-568(5)	-1366(4)	6453(2)	23(1)
O(2)	1258(4)	-1325(4)	8289(2)	20(1)	O(3)	-2759(5)	-828(4)	8264(2)	23(1)
O(4)	2270(5)	1140(4)	5556(2)	22(1)	O(5)	3792(4)	1615(4)	7372(2)	17(1)
O(6)	1904(5)	4452(4)	6175(2)	22(1)	O(7)	-2217(5)	2771(4)	6486(3)	26(1)
O(1W)	4576(5)	-2750(5)	6444(3)	26(1)	N(1)	4751(5)	-3418(5)	9218(3)	16(1)
C(1)	-586(6)	2004(6)	7292(3)	17(1)	C(2)	-973(8)	3020(7)	8353(4)	31(1)
C(3)	3579(7)	-4857(6)	9206(4)	21(1)	C(4)	3833(7)	-6423(6)	9983(3)	20(1)

a:  $U(eq) = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j$

表 3 化合物 1 的主要键长和键角

Table 3 Selected Bond Distances ( $\text{\AA}$ ) and Bond Angles ( $^\circ$ ) for Compound 1<sup>a</sup>

Cu(1)-O(4)	1.919(3)	Cu(1)-O(1)	1.948(3)	Cu(2)-O(3B)	1.909(3)
Cu(2)-O(2)	1.916(3)	Cu(2)-O(5)	1.982(3)	Cu(2)-N(1)	2.057(3)
Cu(2)-O(1W)	2.412(3)	Cu(2)-O(1W)	2.412(3)	Na(1)-O(1)	2.312(3)
Na(1)-O(1WB)	2.338(4)	Na(1)-O(7B)	2.381(3)	Na(1)-O(6B)	2.487(3)
Na(1)-O(4A)	2.524(3)	Na(1)-O(6A)	2.531(4)	P(1)-O(3)	1.511(3)
P(1)-O(1)	1.523(3)	P(1)-O(2)	1.523(3)	P(1)-C(1)	1.827(4)
P(2)-O(6)	1.504(3)	P(2)-O(5)	1.527(3)	P(2)-O(4)	1.535(3)
P(2)-C(1)	1.837(4)	O(7)-C(1)	1.463(5)	N(1)-C(4B)	1.334(5)
N(1)-C(3)	1.343(6)	C(1)-C(2)	1.511(6)	C(3)-C(4)	1.377(6)
O(4A)-Cu(1)-O(4)	180.0	O(4)-Cu(1)-O(1)	92.15(12)	O(4)-Cu(1)-O(1A)	87.85(12)
O(3B)-Cu(2)-O(2)	167.21(12)	O(3B)-Cu(2)-O(5)	90.60(11)	O(2)-Cu(2)-O(5)	95.69(11)
O(3B)-Cu(2)-N(1)	85.72(12)	O(2)-Cu(2)-N(1)	85.39(12)	O(5)-Cu(2)-N(1)	165.26(13)
O(3B)-Cu(2)-O(1W)	100.52(12)	O(2)-Cu(2)-O(1W)	89.51(12)	O(5)-Cu(2)-O(1W)	98.99(11)
N(1)-Cu(2)-O(1W)	95.71(13)	O(1)-Na(1)-O(1WB)	91.20(12)	O(1)-Na(1)-O(7B)	141.32(13)
O(1WB)-Na(1)-O(7B)	95.71(13)	O(1)-Na(1)-O(6B)	82.81(11)	O(1WB)-Na(1)-O(6B)	155.63(13)
O(7B)-Na(1)-O(6B)	75.37(10)	O(1)-Na(1)-O(4A)	67.21(10)	O(1WB)-Na(1)-O(4A)	83.09(12)
O(7B)-Na(1)-O(4A)	151.40(13)	O(6B)-Na(1)-O(4A)	115.61(11)	O(1)-Na(1)-O(6B)	120.45(11)
O(1WB)-Na(1)-O(6A)	106.21(12)	O(7B)-Na(1)-O(6A)	93.98(11)	O(6B)-Na(1)-O(6A)	97.11(11)
O(4A)-Na(1)-O(6A)	59.50(10)	P(1)-O(1)-Cu(1)	126.15(17)	P(1)-O(1)-Na(1)	131.75(16)
Cu(1)-O(1)-Na(1)	100.10(12)	P(1)-O(2)-Cu(2)	132.41(16)	P(1)-O(3)-Cu(2)	141.87(19)
P(2)-O(4)-Cu(1)	125.43(16)	P(2)-O(4)-Na(1A)	94.21(14)	Cu(1)-O(4)-Na(1A)	93.93(12)
P(2)-O(5)-Cu(2)	124.35(16)	P(2)-O(6)-Na(1A)	94.71(15)	C(4B)-N(1)-Cu(2)	121.9(3)

a: Symmetry code: A:  $-x, -y, -z+1$ ; B:  $x+1, y, z$ .

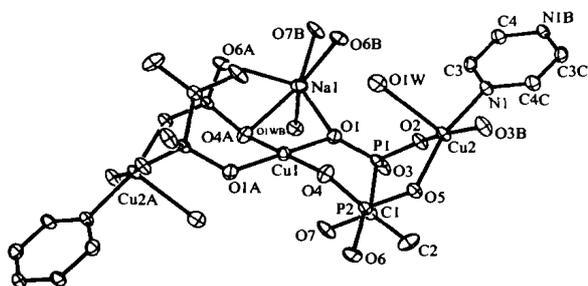


图 1 化合物 1 的单元结构图

Fig. 1 View of structure for the unit of compound 1

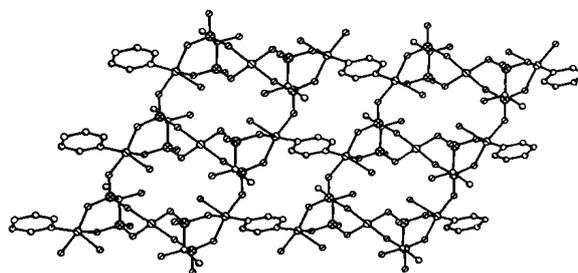


图 2 化合物 1 沿 b 轴的单层结构图

Fig. 2 One layer of structure 1 viewed along the b-axis

与 hedp 提供的四个磷氧原子 [O(1), O(4), O(1A), O(4A)] 配位形成平面四边形的配位环境。Cu(1)-O 的平均键长为 1.934(3) Å, 同 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> 中的 Cu-O 平均键长 [1.963(3) Å] 相比略小<sup>[27]</sup>。Cu(2) 原子具有畸变的四方锥配位环境, 由 O(2), O(5), N(1), 和 O(3B) 原子组成基准平面, 水分子中的 O(1W) 占据了顶点的位置。Cu(2)-O(1W) 的键长 [2.412(3) Å] 比其它 Cu(2)-O 键的键长 [1.909(3) ~ 1.982(3) Å] 要长。

Hedp<sup>4-</sup> 配体是以两个 {CPO<sub>3</sub>} 组分中的四个氧原子通过双-双齿的方式桥连 Cu(1) 和 Cu(2) 原子, 剩余的两个氧原子之一 O(6) 同 Na(1A) 原子相配位, 另一个氧原子 O(3) 进一步同相邻的三聚体 Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 单元连接形成了类似于 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>[27]</sup> 中的梯形阴离子链。相邻的梯形链进一步通过桥联配体吡嗪与 Cu(2) 配位连接成为 Z 形层状结构 (参见图 3)。Na(1) 原子是畸变八面体的配位环境, 分别与 O(1), O(4A), O(6B), O(6A), O(7B) 和 O(1WB) 配位, Na(1)-O 的键长变化范围是 2.312(3) ~ 2.531(4) Å, 这些键长和 Na<sub>2</sub>Cu<sub>15</sub>(hedp)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>[28]</sup> 相比非常接近。NaO<sub>6</sub> 八面体与相邻 {Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 层中的 CuO<sub>4</sub> 平面四边形共边而组成三维网络结构, 并在 [100] 方向产生一维孔道。

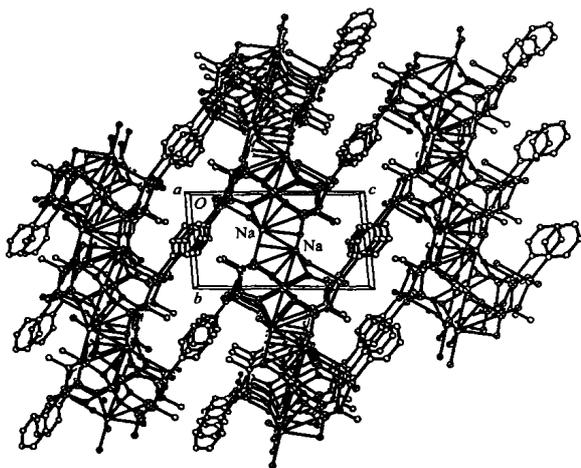


图 3 化合物 1 沿 *a* 轴的晶胞堆积图

Fig. 3 Structure of compound 1 packed along the *a*-axis

该结构与 Cu<sub>4</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>[19]</sup> 的三维骨架结构类似, 不同的是在 Cu<sub>4</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>[19]</sup> 中是 CuO<sub>4</sub> 单元与 {Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 层中的

CPO<sub>3</sub> 四边形共顶而形成三维骨架结构。同样地在化合物 Cu<sub>3</sub>(hedpH)<sub>2</sub>(4, 4'-bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>3</sub>(hedpH)<sub>2</sub>(4, 4'-azpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> · 1.6H<sub>2</sub>O<sup>[21]</sup> 也存在类似的由梯形双链和第二配体构成的 {Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(L)} 层, 所不同的是层与层间主要通过 {Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} 链中的磷酸氧和羟基氧之间的氢键作用, 从而形成了三维网络结构。

### 2.3 Na<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(1) 的磁性质

图 4 所示为标题化合物的  $\chi_M T$  和  $\chi_M$  随温度 *T* 的变化曲线。在 275K 时根据  $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_M T)^{1/2}$  所计算的有效磁矩是每 Cu<sub>3</sub> 单元为 3.10 μ<sub>B</sub>, 这与独立的三个 *S* = 1/2 自旋的理论计算数值 3.00 μ<sub>B</sub> 一致。随着温度的降低, 样品的  $\chi_M T$  不断减少, 并趋近于零, 在  $\chi_M \sim T$  图中则未观察到极大值, 这表明 Cu(II) 之间通过 O-P-O 桥存在着弱的反铁磁相互作用。此外, 由 50 ~ 300K 温度范围内的磁化率数据得到的 Weiss 常数 ( $\theta$ ) 为负值 (-29.93K), 进一步确证了反铁磁相互作用的存在。

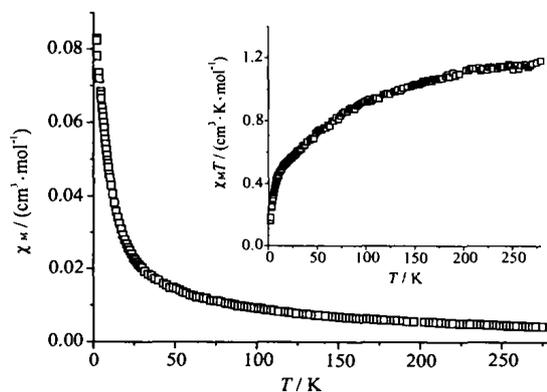


图 4 化合物 1 的  $\chi_M T \sim T$  和  $\chi_M \sim T$  图

Fig. 4  $\chi_M T \sim T$  and  $\chi_M \sim T$  plot for compound 1

## 3 结 论

本文报道了一个新颖的混配型铜羟亚乙基二磷酸化合物 Na<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (hedp = 1-羟亚乙基二磷酸) 的合成和表征, 其晶体结构中磷酸铜层是由 {Cu<sub>3</sub>(hedp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 梯形双链通过桥连配体吡嗪连接而成, 层与层之间借助共边的 NaO<sub>6</sub> 八面体和 CuO<sub>4</sub> 四边形组成三维开放骨架结构, 并在 [100] 方向产生一维孔道。磁性测试结果表明该化合物中 Cu(II) 离子之间通过 O-P-O 桥存在着弱的反铁磁相互作用。

## 参 考 文 献

- [1] Hagrman P. J., Hagrman D., Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 2639.
- [2] Cheetham A. K., Ferey G., Loiseau T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 3268.
- [3] Cao G., Hong H., Mallouk T. E. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, **25**, 420.
- [4] Alberti G. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Lehn J. M. Ed., Pergamon, Elsevier Science, Ltd., Oxford, UK, **1996**, Vol. 7.
- [5] Snover J. L., Byrd H., Suponeva E. P., Vicenzi E., Thompson M. E. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 1490.
- [6] Huan G., Johnson J. W., Jacobson A. J., Merola J. S. *J. Solid State Chem.*, **1990**, **89**, 220.
- [7] Clearfield A. *Comments Inorg. Chem.*, **1990**, **10**, 114.
- [8] Alberti G., Marmottini F., Murcia-Mascaros S., Vivani R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, 1594.
- [9] Poojary D. M., Grohol D., Clearfield A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 1508.
- [10] Le Bideau J., Payen C., Palvadeau P., Bujoli B. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 4885.
- [11] Drumel S., Janvier P., Deniaud D., Bujoli B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1051.
- [12] Akimoto J., Kiyozumi Y., Mizukami F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 1199.
- [13] Lohse D. L., Sevov S. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 1619.
- [14] Riou-Cavellec M., Sanselme M., Ferey G. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**, 745.
- [15] Soghomonian V., Chen Q., Haushalter R. C., Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 223.
- [16] Zheng L. -M., Song H. -H., Xin X. -Q. *Comments Inorg. Chem.*, **2000**, **22**, 129.
- [17] Clearfield A., Poojary D. M., Zhang B., Zhao B., Derecskei-Kovacs A. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**, 2745.
- [18] Finn R. C., Zubieta J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1821.
- [19] Yin P., Zheng L. -M., Gao S., Xin X. -Q. *Chem. Commun.*, **2001**, 2346.
- [20] Zheng L. -M., Yin P., Xin X. -Q. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**, 4084.
- [21] YIN Ping (殷平) *Thesis for the Doctorate of Nanjing University (南京大学博士学位论文)*, **2002**.
- [22] Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc.: New York, **1993**.
- [23] SAINT, *Program for Data Extraction and Reduction*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI 53719, **1994 ~ 1996**.
- [24] SHELXTL (version 5.0), *Reference Manual*, Siemens Industrial Automation, Analytical Instrumentation, Madison, WI, **1995**.
- [25] Nash K. L., Rogers R. D., Ferraro J., Zhang J. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **269**, 211.
- [26] CHEN Hui-Lan (陈慧兰), YU Bao-Yuan (余宝源) *Theoretical Inorg. Chem. (理论无机化学)*, Shanghai: Higher Education Publishing House, **1998**, p123.
- [27] Zheng L. -M., Song H. -H., Duan C. -Y., Xin X. -Q. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 5061.
- [28] Zheng L. -M., Duan C. -Y., Ye X. -R., Zhang L. -Y., Wang C., Xin X. -Q. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 905.

## Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Mixed-Ligated Copper (II) 1-Hydroxyethylidenediphosphonate with an Open Framework Structure

YIN Ping<sup>1</sup> ZHENG Li-Min<sup>\*1</sup> GAO Song<sup>2</sup> XIN Xin-Quan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>2</sup> State Key Laboratory of Rare Earth Materials and Applications, Peking University, Beijing 100871)

A new copper diphosphonate,  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{hedp})_2(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2$  (hedp = 1-hydroxyethylidenediphosphonate), was synthesized by hydrothermal method, and was characterized by IR, XRD, TGA and EA. The crystal structure of the compound was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to triclinic system with space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.2435(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.100(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.998(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84.400(4)^\circ$ ,  $\beta = 86.060(5)^\circ$ ,  $\gamma = 81.580(4)^\circ$ ,  $V = 522.8(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ . The study of magnetic property shows that weak antiferromagnetic interactions are mediated between copper (II) ions through O-P-O bridges. CCDC: 195009.

**Keywords:** Copper (II) diphosphonate crystal structure magnetic property pyrazine