

[Cu(II)(DETA)]₃[Cr(CN)₆]₂·5H₂O (DETA=二乙烯三胺) 氰桥配合物的结构和磁性研究

梁淑惠 车云霞 郑吉民*
(南开大学化学学院, 天津 300071)

关键词: 氰桥配合物; Cu(II)-Cr(III)配合物; 晶体结构; 磁交换

中国分类号: O614.121; O614.61[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1035-04

Crystal Structure and Magnetic Behavior of the Cyano-Bridged Complex [Cu(II)(DETA)]₃[Cr(CN)₆]₂·5H₂O (DETA=Diethylenetriamine)

LIANG Shu-Hui CHE Yun-Xia ZHENG Ji-Min*
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: A new coordination complex [Cu(II)(DETA)]₃[Cr(CN)₆]₂·5H₂O (DETA=diethylenetriamine) was synthesized, its crystal structure and magnetic properties were determined. The crystal crystallizes in monoclinic space group $P2_1/c$, with unit cell constants $a=2.056\ 6(7)$ nm, $b=1.440\ 7(5)$ nm, $c=1.513\ 3(5)$ nm, $\beta=95.996(6)^\circ$, and $V=4.459(3)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.499$ g·cm⁻³, $F(000)=2\ 060$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.936$ mm⁻¹, $R_1=0.052\ 3$, $wR_2=0.106\ 2$. The structure consists of a one-dimensional chain of [Cu(DETA)]₂[Cr(CN)₆]⁺ and binuclear [Cu(DETA)][Cr(CN)₆]⁻. The coordination geometries around Cu²⁺ atoms are distorted square-based pyramidal and distorted square, respectively. Magnetism studies show that there are ferromagnetic interactions between Cu²⁺ and Cr³⁺ ions. CCDC: 272213.

Key words: cyano-bridged complex; Cu(II)-Cr(III) complex; crystal structure; magnetic interaction

近十几年来,以氰根为配体的双过渡金属配合物在分子磁、微电子领域的研究呈现出广泛的应用前景^[1-4],该领域已成为各国科学家关注的焦点。其中普鲁士蓝类双过渡金属配合物是分子磁领域的一个重要分支^[5-8],在已发现的这个系列配合物中有的其相转变温度 T_c 值高达 376 K^[9]。目前该领域的研究除了以上分支外,采用双配体与双过渡金属形成的结构新颖的分子磁体是该领域的又一个研究热点。本文拟报道一种具有双配体的一维氰桥配合物 [Cu(DETA)]₃[Cr(CN)₆]₂·5H₂O(简称 Cu₃Cr₂)的晶体结构和磁性能。实验结果表明:标题配合物的分子结构

是由一维链的 [Cu(DETA)]₂[Cr(CN)₆]⁺和双核的 [Cu(DETA)][Cr(CN)₆]⁻两个独立部分组成,二者间又通过分子间氢键相连接形成三维的网络结构。在 300~5 K 温度区间,标题配合物呈现铁磁交换,深入了解这类材料的微观结构与宏观磁性变化的内在联系和规律性是十分重要的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

K₃[Cr(CN)₆](A.R.级)为 aldrich 公司产品,二乙烯三胺(A.R.级),CuSO₄·5H₂O(A.R.级)为天津化学试剂

收稿日期:2004-06-08。收修改稿日期:2005-04-28。

国家自然科学基金资助项目(No.50242001)。

*通讯联系人。E-mail:jmzheng@public.tpt.tj.cn

第一作者:梁淑惠,女,25岁,硕士研究生;研究方向:配位化学。

公司产品,以上试剂未经处理直接使用。

Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪,Bruker SMART 1000 X-射线衍射仪,Nicolet Magna-IR 560 红外光谱仪(测试范围:4 000~400 cm⁻¹,KBr 压片),MPMS SQUID 磁测量仪。

1.2 配合物的合成

将 0.075 g CuSO₄·5H₂O 与 0.02 mL 二乙烯三胺在 12 mL 水中,加热回流反应 30 min 后,冷却至室温。将 0.065 g K₃[Cr(CN)₆]溶于 12 mL 水中。然后分别把两种溶液加入 H 管中,采用溶液扩散法进行反应,两周后得到黑色单晶体[Cu(DETA)]₃[Cr(CN)₆]₂·5H₂O。

1.3 配合物的晶体结构分析

选取大小为 0.22 mm × 0.20 mm × 0.16 mm 的

单晶,于 293 K 下在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000X-射线衍射仪上进行衍射实验。用 Mo Kα(λ=0.071 073 nm)射线,以 ω-2θ 方式扫描,在 1.00°≤θ≤26.42°范围内共收集了 25 049 个衍射数据,其中 9 153 个为独立衍射数据(*R*_{int}=0.076 7),可观测衍射数据为 5 204 个[*I*>2σ(*I*)]。衍射数据经 Lp 校正和吸收校正,以直接法进行晶体结构解析,随后用差值 Fourier 合成法确定除与碳原子相连的氢原子外的所有原子坐标,与碳原子相连的氢原子坐标由理论计算加入。用 SHELXL-97 程序以全矩阵最小二乘法对非氢原子的原子坐标及其各项异性热参数进行修正。末轮修正最大位移值(Δρ)_{max}=0.001,最终差值电子密度最大值为 656 e·nm⁻³,最小值为-468 e·nm⁻³。表 1 给出了配合物的晶体学数据。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	C ₂₄ H ₄₉ Cr ₂ Cu ₃ N ₂₁ O ₅	Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.936
Formula weight	1006.46	θ range for data collection / (°)	1.00 to 26.42
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	0.22 × 0.20 × 0.16
Wavelength / nm	0.071073	Limiting indices	-23≤ <i>h</i> ≤25, -10≤ <i>k</i> ≤18, -16≤ <i>l</i> ≤18
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected / unique	25 049 / 9 153 [<i>R</i> (int)=0.076 7]
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Completeness to θ=26.42°	99.9%
<i>a</i> / nm	2.056 6(7)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
<i>b</i> / nm	1.440 7(5)	Max. and min. transmission	1.000 00 and 0.838 56
<i>c</i> / nm	1.513 3(5)	Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
β / (°)	95.996(6)	Data / restraints / parameters	9 153 / 0 / 505
Volume / nm ³	4.459(3)	Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.052 3, <i>wR</i> ₂ =0.106 2
<i>Z</i>	4	<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.120 3, <i>wR</i> ₂ =0.132 8
Density / (Mg·m ⁻³)	1.499	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	656 and -468
<i>F</i> (000)	2 060		

CCDC:272213。

2 结果与讨论

2.1 配合物的化学组成测定和红外光谱

配合物的碳、氢、氮元素用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定。实验值:C,28.12%;H,4.98%;N,29.04%。计算值:C,28.64%;H,4.91%;N,29.23%。

IR 光谱分析表明:C≡N 对应的振动峰为:2 171.8 和 2 124.2 cm⁻¹,由于 C≡N 桥连了 Cu²⁺与 Cr³⁺两种金属离子,所以使得其相对于纯的 K₃[Cr(CN)₆]分子中相应的 C≡N 峰发生了紫移。配合物在 3 442 cm⁻¹ 和 1 610 cm⁻¹ 附近出现了 H₂O 分子伸缩振动吸收峰,表明有水分子存在,同时在 838 cm⁻¹ 和

520 cm⁻¹ 处出现水分子的面内摇摆振动和面外摇摆振动,表明有水分子参与了配位。由于二乙烯三胺参与了配位,所以与纯的二乙烯三胺分子的吸收峰相比较发生了向低波数位移。

2.2 晶体结构

标题配合物的分子结构和晶胞密堆积图分别见图 1 和图 2,图 2 中的虚线表示氢键等原子间存在的弱相互作用。主要键长和键角数据列于表 2,氢键数据列于表 3。

标题配合物的晶体中,在一个不对称单位中包括了 3 个独立的 Cu²⁺离子,2 个独立的[Cr(CN)₆]³⁻离子,3 个独立的二乙烯三胺分子和 5 个独立的水分子。由图 1 可以看出,该分子结构包括一维链的

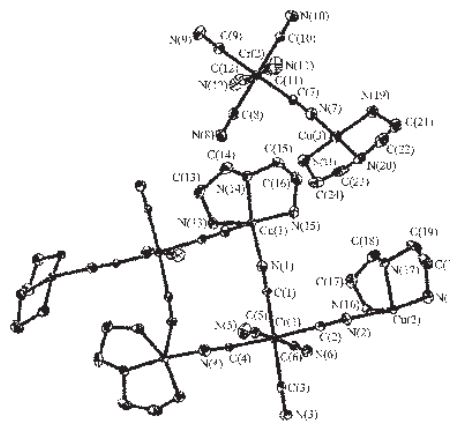


图 1 配合物分子结构图

Fig.1 Crystal structure of the complex

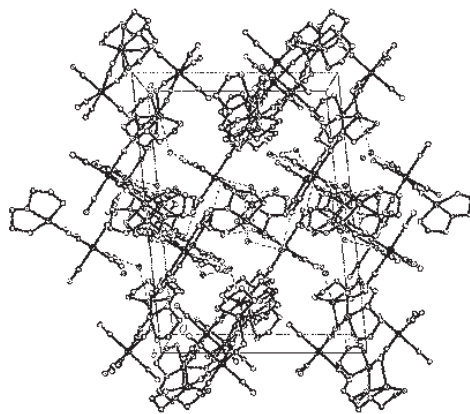


图 2 配合物堆积图

Fig.2 Packing drawing of the complex

表 2 主要键长和键角

Table 2 Select bond distance (nm) and bond angle (°)

Cu(1)-N(1)	0.199 1(5)	Cr(2)-C(9)	0.207 4(6)	Cr(1)-C(2)	0.208 0(6)
Cu(1)-N(3)#1	0.228 1(5)	Cr(2)-C(10)	0.207 8(6)	Cr(1)-C(5)	0.208 6(6)
Cu(2)-N(4)#2	0.198 7(5)	Cr(2)-C(11)	0.208 5(6)	C(1)-N(1)	0.114 5(6)
Cu(2)-N(2)	0.232 0(5)	Cr(1)-C(1)	0.205 6(5)	C(2)-N(2)	0.113 9(6)
Cu(3)-N(7)	0.197 9(5)	Cr(1)-C(4)	0.205 7(5)	C(3)-N(3)	0.114 9(6)
Cr(2)-C(12)	0.205 6(7)	Cr(1)-C(6)	0.207 1(5)	C(4)-N(4)	0.113 3(6)
Cr(2)-C(8)	0.207 2(6)	Cr(1)-C(3)	0.207 9(6)	C(7)-N(7)	0.114 9(6)
Cr(2)-C(7)	0.204 9(6)				
N(1)-Cu(1)-N(3)#1	98.40(18)	N(5)-C(5)-Cr(1)	176.5(5)	N(1)-C(1)-Cr(1)	176.5(5)
N(4)#2-Cu(2)-N(2)	95.09(18)	N(6)-C(6)-Cr(1)	174.1(5)	C(1)-N(1)-Cu(1)	171.3(5)
C(1)-Cr(1)-C(4)	88.3(2)	N(8)-C(8)-Cr(2)	177.6(6)	C(2)-N(2)-Cu(2)	138.9(4)
C(1)-Cr(1)-C(6)	90.5(2)	N(10)-C(10)-Cr(2)	177.7(6)	N(4)-C(4)-Cr(1)	176.2(5)
C(1)-Cr(1)-C(3)	175.57(19)	N(11)-C(11)-Cr(2)	178.1(6)	C(4)-N(4)-Cu(2)#1	174.7(5)
C(1)-Cr(1)-C(2)	88.9(2)	C(7)-Cr(2)-C(12)	86.8(2)	N(7)-C(7)-Cr(2)	171.6(5)
C(1)-Cr(1)-C(5)	93.6(2)	C(7)-Cr(2)-C(8)	89.5(2)	C(7)-N(7)-Cu(3)	165.9(5)
N(2)-C(2)-Cr(1)	174.2(4)	C(7)-Cr(2)-C(9)	175.8(2)	N(9)-C(9)-Cr(2)	177.3(6)
N(3)-C(3)-Cr(1)	173.5(4)	C(7)-Cr(2)-C(10)	89.8(2)	N(12)-C(12)-Cr(2)	179.1(6)
C(3)-N(3)-Cu(1)#2	139.9(4)	C(7)-Cr(2)-C(11)	94.2(2)		

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

表 3 主要的氢键数据

Table 3 Distances (nm) and angles (°) involving hydrogen bonding

D-H	A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$\angle \text{DHA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$
N13-H13D	N2 ⁱ	0.090 0	0.216 4	162.61	0.303 5
N14-H14	N8	0.091 0	0.223 0	153.19	0.307 0
N15-H15C	N5 ⁱⁱ	0.090 0	0.230 8	151.14	0.312 7
N15-H15D	N11 ⁱⁱⁱ	0.090 0	0.239 4	152.47	0.321 9
N16-H16D	N6	0.090 0	0.244 9	154.35	0.328 4
N17-H17	N5 ^{iv}	0.091 0	0.220 0	151.17	0.303 0
N18-H18D	N8 ^v	0.090 0	0.219 9	159.45	0.305 8
N21-H21C	O5	0.090 0	0.224 1	157.85	0.309 4

Symmetry transformations: ⁱ $-x+2, -y, -z+1$; ⁱⁱ $-x+2, -y, -z+1$; ⁱⁱⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$; ^{iv} $-x+2, -y, -z+1$; ^v $x, y-1, z$.

$[\text{Cu}(\text{DETA})]_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]^+$ 和双核的 $[\text{Cu}(\text{DETA})][\text{Cr}(\text{CN})_6]^-$ 两部分。在一维链状部分, Cu^{2+} 离子为五配位,其中 1 个二乙烯三胺的 3 个 N 原子和 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的 1 个氰根的 N 原子位于变形正方形的水平方向($\text{Cu}(1)-\text{N}(1)=0.199\,1(5)\text{nm}$, $\text{Cu}(2)-\text{N}(4)\#2=0.198\,7(5)\text{nm}$, $\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{Cu}(1)=171.3(5)^\circ$, $\text{C}(4)-\text{N}(4)-\text{Cu}(2)\#1=174.7(5)^\circ$), 来自另一个 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 桥连的氰根的 N 原子位于轴向位置($\text{Cu}(1)-\text{N}(3)\#=0.228\,1(5)\text{nm}$, $\text{Cu}(2)-\text{N}(2)=0.232\,0(5)\text{nm}$, $\text{C}(3)-\text{N}(3)-\text{Cu}(1)\#2=139.9(4)^\circ$, $\text{C}(2)-\text{N}(2)-\text{Cu}(2)=138.9(4)^\circ$), 其配位环境是一个变形的四方锥。对应的 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 利用其中的 4 个氰根的 N 原子分别与 2 个不同的 Cu^{2+} 离子配位, 其余 2 个氰根是独立的。 $\text{Cr}-\text{C}$ 距离在 $0.205\,6\sim 0.208\,6\text{nm}$ 范围内, 是一个稍微变形的八面体。金属离子间的距离分别为: $\text{Cu}(1)\cdots\text{Cr}(1)0.519\,2\text{nm}$, $\text{Cu}(2)\cdots\text{Cr}(1)0.553\,9\text{nm}$ 。在双核部分, Cu^{2+} 离子是一个变形的平行四边形, 配位原子分别来自于二乙烯三胺的 3 个 N 原子和 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 氰根的 1 个 N 原子($\text{Cu}(3)-\text{N}(7)0.197\,9\text{nm}$, $\text{C}(7)-\text{N}(7)-\text{Cu}(3)165.9(5)^\circ$)。 $\text{Cu}(3)\cdots\text{Cr}(2)$ 距离为 $0.517\,7\text{nm}$ 。而文献^[10] Cu_3Fe_2 配合物中的 Cu^{2+} 离子仅存在五配位的一种配位方式。

2.3 铁磁性能

图 3 给出了 $\chi_m T(\chi_m)-T$ 变化关系, 其中 χ_m 为摩尔

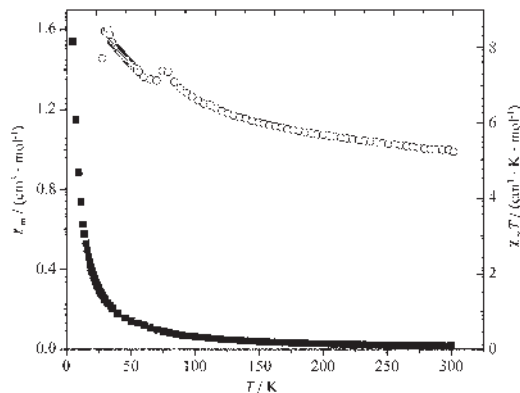


图 3 $\chi_m T(\chi_m)$ 随温度变化关系

Fig.3 Temperature dependence of $\chi_m T(\chi_m)$

磁化率。由 χ_m-T 图可看出, χ_m 随着温度降低而逐渐增大, 由室温下的 $0.017\,5\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 增大到 5 K 时的 $1.54\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\chi_m T-T$ 图中, 在 300 K 时, $\chi_m T$ 为 $5.24\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 稍高于常温下的计算值 $4.875\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($g=2.0$)。

随着温度降低 $\chi_m T$ 逐渐增大, 在 55.6 K 达到 $7.38\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 出现一个小峰包, 然后随着温度继续降低 $\chi_m T$ 逐渐增大, 在 9.57 K 时达到 $8.48\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 紧接着又开始随着温度下降而降低, 在 5 K 时 $\chi_m T$ 为 $7.71\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\chi_m T$ 随着温度的变化趋势表明: Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 之间为铁磁交换。从上述实验结果以及相关的文献报道可以得出, Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 间的铁磁交换符合配位场轨道正交理论, 而低温下的反铁磁交换可能是来自于分子间通过氢键相互作用。

参考文献:

- [1] Miller J S, Epstein A J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**:385~415
- [2] Stumpf H O, Ouahab L, Pel Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**:3866~3874
- [3] Kahn O. *Nature*, **1995**, **378**:667~668
- [4] Hatlevik O, Buschmann W E, Zhan J, et al. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:914~918
- [5] Sato O, Iyoda T, Fujishima A, et al. *Science*, **1996**, **271**:49~51
- [6] Smith J A, Galan-Mascaros J R, Clerac R, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:1077~1078
- [7] ZHANG Si-Wei, FU De-Gang, SUN Wei-Yin, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:1142~1146
- [8] KOU Hui-Zhong, GAO Song, ZHANG Jin, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:11809~11810
- [9] Holmes S M, Girolami G S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:5593~5594
- [10] KOU Hui-Zhong, LIAO Dai-Zheng, CHENG Peng, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:1503~1506