

研究简报

一维链 $\{[\text{Mn}_2(2,2'\text{-bipy})_4(3,3'\text{-tda})]\cdot 2\text{ClO}_4\}_n$ 配合物的合成、结构与磁性研究

刘艳华^{1,2} 李 冰² 顾 文^{*2} 刘 欣²

(¹ 赤峰学院化学系, 赤峰 024001)

(² 南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: Mn(II)配合物; 丙二酸硫醚; 2,2'-联吡啶; 磁性

中图分类号: O614.71⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1889-04

Synthesis, Structure and Magnetic Property of 1D Complex $\{[\text{Mn}_2(2,2'\text{-bipy})_4(3,3'\text{-tda})]\cdot 2\text{ClO}_4\}_n$

LIU Yan-Hua^{1,2} LI Bing² GU Wen^{*2} LIU Xin²

(¹Department of Chemistry, Chifeng College, Chifeng, Neimenggu 024001)

(²Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: By using 3,3'-thiodipropionic acid (3,3'-tdaH₂) as typical ligand and 2,2'-bipyridine (2,2'-bipy) as supporting ligand, a 1D complex $\{[\text{Mn}_2(2,2'\text{-bipy})_4(3,3'\text{-tda})]\cdot 2\text{ClO}_4\}_n$ (**1**) was synthesized and characterized by X-ray diffraction single crystal structure analysis, elemental analysis and IR spectra. Variable-temperature magnetic susceptibility was measured in the range 2~300 K. Research of magnetism shows weak antiferromagnetic interaction between the adjacent manganese(II) ions in the complex. CCDC: 600473

Key words: Mn(II) complex; 3,3'-thiodipropionic acid; 2,2'-bipyridine; magnetic property

由于柔性羧酸配体具有丰富多样的配位方式和灵活多变的分子结构,可以用来设计合成多种具有新颖结构和性质的配位聚合物,因而正逐渐引起研究者的关注^[1-6]。丙二酸硫醚(3,3'-tdaH₂),其结构式如图 1a 所示,它不仅拥有 2 个羧基,且其 S 原子也可参与配位,是典型的柔性羧酸配体。近年来,文献报道了大量以乙二酸硫醚(H₂tda)为配体设计合成的零维、一维和多维结构的金属配合物^[7-13],其中某些配合物由于配体采用不同的桥联方式而表现出不同的磁学性质^[14,15],为分子磁学研究提供了新的途径。乙二酸硫醚的结构如图 1b 所示。相对于 H₂tda 而言,3,3'-tdaH₂ 增加了 2 个 σ 键,具有更大

的柔性,因此,以 3,3'-tdaH₂ 为配体组装的金属配合物结构可能更加难以预料,性质可能更为丰富。目前,以 3,3'-tdaH₂ 为配体合成的配合物结构和性质研究的报道还十分有限,因此本文选用柔性羧酸 3,3'-tdaH₂ 为主要配体,以 2,2'-bipy 为辅助配体,合成了一种新颖的配合物 $\{[\text{Mn}_2(2,2'\text{-bipy})_4(3,3'\text{-tda})]\cdot 2\text{ClO}_4\}_n$ 。

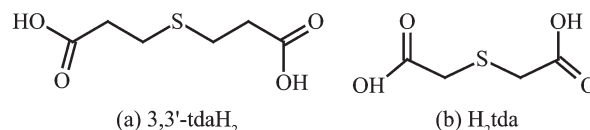


图 1 配体结构图

Fig.1 Structure of the ligand

收稿日期:2009-06-03。收修改稿日期:2009-07-25。

国家自然科学基金(No.20771062)、天津市重点自然科学基金(No.08JCZDJC21100)及南京大学配位化学国家重点实验室资助。

*通讯联系人。E-mail: guwen68@nankai.edu.cn

第一作者: 刘艳华, 女, 39 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

tda)]·2ClO₄]_n (**1**), 并通过 X 射线单晶结构分析、元素分析以及红外光谱对配合物进行了表征, 研究了配合物的磁性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为市售分析纯。晶体结构: BRUKER SMART 1000 CCD 单晶衍射仪; 元素分析: Perkin-Elmer 240 型元素分析仪; 红外光谱: Bruker Tensor 27 型红外光谱仪, 波长 4 000~400 cm⁻¹, KBr 压片; 变温磁化率: Quantum Design MPMSXL-7 SQUID 型磁强计。

1.2 配合物的合成

依次称取 3,3'-tdaH₂(0.178 g, 1 mmol) 和 Na₂CO₃ (0.106 g, 1 mmol) 放入烧瓶中, 向烧瓶中加入 10 mL 水, 搅拌过程中向反应体系中滴加 5 mL 含有 Mn(ClO₄)₂·6H₂O (0.362 g, 1 mmol) 的水溶液, 加热至 60 °C。60 °C 恒温搅拌 30 min 后, 滴加 5 mL 含有 2,2'-bipy (0.192 g, 1 mmol) 的乙醇溶液, 继续 60 °C 恒温搅拌 2 h 后, 冷却至室温, 得淡黄色混浊液。将混浊液过滤, 滤液放入烧杯中, 室温下静置 1 个月, 得到适合 X 射线分析的黄色片状晶体。产率为 46% (以 Mn 计)。元素分析结果: (实验值%) C, 48.78; H, 3.52; N, 10.29; (理论值%) C, 48.79; H, 3.55; N, 10.25。

1.3 晶体结构的测定

选取 0.22 mm×0.16 mm×0.10 mm 尺寸的晶体,

在 294(2) K 用 BRUKER SMART 1000 型 X 射线单晶衍射仪, 采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 作入射光源, 以 ω - 2θ 扫描方式收集单晶的衍射数据, 在 $1.34^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内共收到 12 678 个衍射点, 其中独立衍射点 8 681 个 ($R_{\text{int}}=0.021\ 0$), 而可用于晶体结构解析的可观测衍射点 [$I > 2\sigma(I)$] 为 5 931 个。非氢原子用直接法解出, 并对他们的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正, 氢原子的位置由理论加氢得到。所有的计算使用 SHELXS-97^[16] 和 SHELXL-97 程序包进行^[17]。配合物 **1** 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶体学参数: $a=1.203\ 1(2)\ \text{nm}$, $b=1.355\ 0(2)\ \text{nm}$, $c=1.565\ 3(3)\ \text{nm}$, $\alpha=102.611(2)^\circ$, $\beta=93.213(3)^\circ$, $\gamma=93.556(3)^\circ$, $V=2.479\ 2(7)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $S=1.02$, 由可观测衍射点计算得到残差因子 $R_1=0.042\ 5$, $wR_2=0.09\ 3$, 由全部衍射点计算得到残差因子 $R_1=0.074\ 3$, $wR_2=0.122\ 2$ 。

CCDC: 600473。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构描述

配合物晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 主要的键长、键角数据见表 1, 其配位环境如图 2 所示, 中心锰离子与 4 个 N 原子、2 个 O 原子形成六配位结构, 4 个 N 原子分别来自 2 个螯合的 2,2'-bipy 配体 [$\text{Mn-N}=0.223\ 6(2)\sim 0.229\ 3(2)\ \text{nm}$], 2 个氧原子由不同 3,3'-tda²⁻ 配体的 2 个羧基提供 [$\text{Mn-O}=0.212\ 4(0)$, $0.212\ 1(6)\ \text{nm}$], 轴向上 N2-Mn1-O1 夹角为 165.16° ,

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complex **1**

Mn(1)-O(2)#1	0.212 2(2)	Mn(1)-N(3)	0.225 5(3)	Mn(2)-N(6)	0.226 4(3)
Mn(1)-O(1)	0.212 4(2)	Mn(1)-N(2)	0.229 3(3)	Mn(2)-N(5)	0.229 9(3)
Mn(1)-N(1)	0.223 4(3)	Mn(2)-O(3)	0.211 2(2)	Mn(2)-N(7)	0.230 0(3)
Mn(1)-N(4)	0.223 6(3)	Mn(2)-N(8)	0.225 4(3)	O(2)-Mn(1)#1	0.212 2(2)
O(2)#1-Mn(1)-O(1)	97.97(10)	O(4)#2-Mn(2)-N(6)	96.44(11)	N(1)-Mn(1)-N(2)	72.36(10)
O(2)#1-Mn(1)-N(1)	87.07(10)	O(3)-Mn(2)-N(6)	104.82(10)	N(4)-Mn(1)-N(2)	95.56(11)
O(1)-Mn(1)-N(1)	93.12(10)	N(8)-Mn(2)-N(6)	161.93(10)	N(3)-Mn(1)-N(2)	90.07(10)
O(2)#1-Mn(1)-N(4)	95.13(11)	O(4)#2-Mn(2)-N(5)	165.22(11)	O(4)#2-Mn(2)-O(3)	98.49(10)
O(1)-Mn(1)-N(4)	98.74(10)	O(3)-Mn(2)-N(5)	92.93(10)	O(3)-Mn(2)-N(8)	90.11(10)
N(1)-Mn(1)-N(4)	167.50(10)	N(8)-Mn(2)-N(5)	98.12(11)	O(4)#2-Mn(2)-N(6)	96.44(11)
O(2)#1-Mn(1)-N(3)	166.06(11)	N(6)-Mn(2)-N(5)	71.44(11)	O(3)-Mn(2)-N(6)	104.82(10)
O(1)-Mn(1)-N(3)	90.45(10)	O(4)#2-Mn(2)-N(7)	90.43(10)	N(8)-Mn(2)-N(6)	161.93(10)
N(1)-Mn(1)-N(3)	103.61(11)	N(8)-Mn(2)-N(7)	72.12(10)	O(3)-Mn(2)-N(5)	92.93(10)
N(4)-Mn(1)-N(3)	72.52(11)	N(6)-Mn(2)-N(7)	91.44(10)	N(8)-Mn(2)-N(5)	98.12(11)

续表 1

O(1)-Mn(1)-N(2)	165.16(10)	N(5)-Mn(2)-N(7)	81.67(10)	N(6)-Mn(2)-N(5)	71.44(11)
N(1)-Mn(1)-N(2)	72.36(10)	O(1)-Mn(1)-N(3)	90.45(10)	O(4)#2-Mn(2)-N(7)	90.43(10)
N(4)-Mn(1)-N(2)	95.56(11)	N(1)-Mn(1)-N(3)	103.61(11)	O(3)-Mn(2)-N(7)	160.34(10)
N(3)-Mn(1)-N(2)	90.07(10)	N(4)-Mn(1)-N(3)	72.52(11)	N(8)-Mn(2)-N(7)	72.12(10)
O(4)#2-Mn(2)-O(3)	98.49(10)	O(2)#1-Mn(1)-N(2)	84.62(10)	N(6)-Mn(2)-N(7)	91.44(10)
O(3)-Mn(2)-N(8)	90.11(10)	O(1)-Mn(1)-N(2)	165.16(10)	N(5)-Mn(2)-N(7)	81.67(10)

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

从而构成畸变的八面体构型。3,3'-tda²⁻配体的 2 个羧基以双 *syn-anti* 配位模式分别与 4 个 Mn(II) 配位, 由此延伸成一维链状结构, 如图 3 所示。羧基 *syn-anti* 桥联的 2 个中心 Mn(II) 离子(Mn1, Mn1A)间距离为 0.476 93 nm。

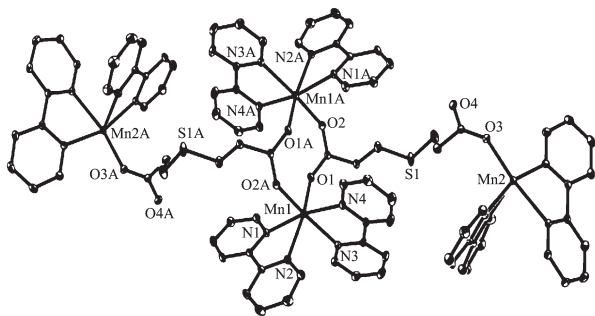


图 2 配合物 1 的分子结构

Fig.2 Molecular structure of the complex 1

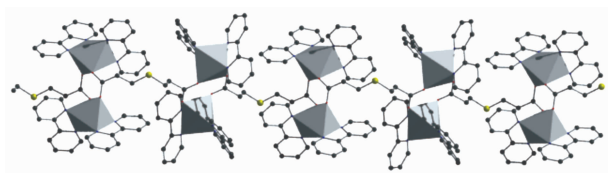
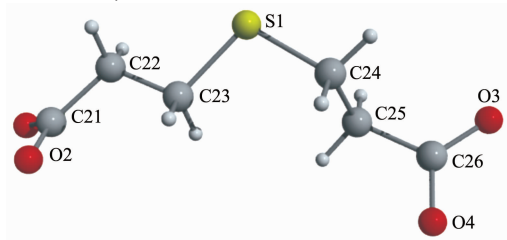


图 3 配合物 1 的一维链结构

Fig.3 1D chains structure of the complex 1

在晶体结构中配体 3,3'-tda²⁻亚乙基(-CH₂-CH₂-)两端与之相连的羧基基团和 S 原子呈反-反构象, $\angle \text{C}(13)\text{-S}(1)\text{-C}(14)=102.8^\circ$, 两端羧基 C 原子间距离为 0.709 1 nm, 如图 4 所示。

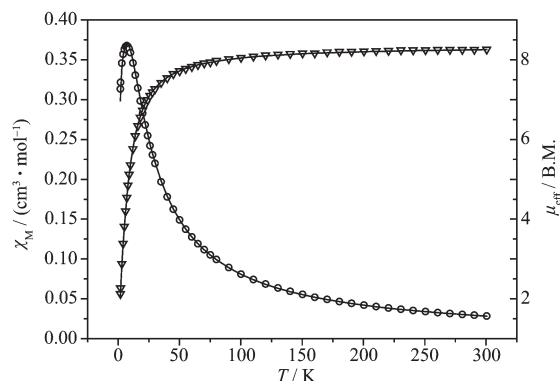
图 4 配合物 1 中 3,3'-tda²⁻的空间结构Fig.4 Space structure of 3,3'-tda²⁻ in the complex 1

2.2 配合物的红外光谱

配合物在 1 595 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为配体 3,3'-tda²⁻配位后发生红移的 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ 吸收峰(通常未配位的羧基 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ 吸收峰出现在 1 700 cm⁻¹ 处), 1 439 cm⁻¹ 的吸收峰归属为 $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$ 的吸收峰, 715 cm⁻¹ 的吸收峰归属为 $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$ 吸收峰^[7-11], 而 1 450~1 478 cm⁻¹ 处的吸收峰均可归属为 C=C 和 C=N 伸缩振动^[18]。配合物在 1 092 cm⁻¹ 处观察到的强峰是典型的未分裂的高氯酸根吸收峰, 表明高氯酸根未参与配位。

2.3 配合物的磁性研究

在 2~300 K 范围内测定了配合物的变温磁化率, 如图 5 所示。

图 5 配合物 1 的 χ_M 和有效磁矩随温度变化的曲线Fig.5 χ_M (○) vs T and μ_{eff} (▽) vs T theoretical values for complex 1 (solid lines)

配合物的室温有效磁矩 $\mu_{\text{eff}}=8.25$ B.M., 略小于未耦合双核 Mn 的仅自旋值 8.37 B.M., μ_{eff} 随温度的降低而缓慢减小, 表明在 Mn 离子之间存在弱的反铁磁相互作用。由于 3,3'-tda²⁻链较长, 这里只考虑由羧基 *syn-anti* 桥联的双核 Mn 之间的作用。使用哈密顿算符 $H=-J\mathbf{S}_A\cdot\mathbf{S}_B$ ($S_A=S_B=5/2$) 推导出该体系的磁化率表达式^[19]:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{\exp[2J/(kT)] + 5\exp[6J/(kT)] + 14\exp[12J/(kT)] + 30\exp[20J/(kT)] + 55\exp[30J/(kT)]}{1 + 3\exp[2J/(kT)] + 5\exp[6J/(kT)] + 7\exp[12J/(kT)] + 9\exp[20J/(kT)] + 11\exp[30J/(kT)]}$$

使用最小二乘法对实验值与理论值进行最佳拟合,得到最佳参数为: $J=-0.87\text{ cm}^{-1}$, $g=1.99$,一致性因子 $R=2.07\times 10^{-4}$ 。 $J<0$ 表明双核金属离子之间存在弱的反铁磁相互作用。

参考文献:

- [1] HOU Xiang-Yang(侯向阳), WANG Xiao(王 潇), LI Dong-Sheng(李东升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(6):913~918
- [2] HUANG Liang(黄 亮), ZHANG Li-Ping(张利萍), JIN Lin-Pei(金林培). *Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**, **25**(3):413~417
- [3] Li X, Wu X S. *Journal of Coordination Chemistry*, **2008**, **61**(24):3973~3980
- [4] Gou L, Zhang B, Hu H M, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2008**, **889**(1~3):244~250
- [5] GAO Hong-Ling(高洪苓), CHENG Peng(程 鹏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(10):1145~1149
- [6] ZHANG Xing-Jing(张兴晶), XING Yong-Heng(邢永恒), WANG Chun-Guang(王春光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(3):407~411
- [7] Shan X P, Ellern A, Guzei I A, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:2363~2367
- [8] Zhang Y Z, Li J R, GAO S, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, **5**:28~31
- [9] Kopel P, Trávníček Z, Marek J, et al. *Polyhedron.*, **2004**, **23**:1573~1578
- [10] Kopel P, Trvnek Z, Marek J, et al. *Polyhedron.*, **2003**, **22**:411~418
- [11] Grrirane A, Pastor A, Alvarez E, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:463~466
- [12] Grrirane A, Pastor A, Eleuterio, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:453~456
- [13] Alarcón-Payer C, Pivetta T, Choquesillo-Lazarte D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, **358**:1918~1926
- [14] Baggio R, Maria T, Garland, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **286**:74~79
- [15] Grrirane A, Pastor A, Galindo A, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:512~513
- [16] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure Refinement [CP/CD]*, Göttingen, University of Göttingen, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure [CP/CD]*. Göttingen, University of Göttingen, **1997**.
- [18] Román P, Guzmán-Miralles C, Luque A, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**:3741~3751
- [19] Evans W J, Seibel C A, Ziller J W. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**:770~776