

吡嗪四甲酸构筑的一维链状锰配位聚合物的合成、 晶体结构及磁性研究

翟 滨^{*1} 伊勇玲² 韩楠楠² 张向飞¹

(¹ 商丘师范学院化学化工学院, 商丘 476000)

(² 天津大学化学系, 天津 300072)

摘要: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与吡嗪-2,3,5,6-四甲酸(H_4pztc), 1,10-邻菲罗啉(phen)通过水热反应合成了 1 个 Mn 的配位聚合物 $\{[\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{pztc})\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{Hpztc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), 并对配合物进行了 IR、元素分析、X-射线单晶结构解析及磁性分析等表征。配合物 **1** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=0.955\ 02(19)$ nm, $b=1.323\ 4(3)$ nm, $c=1.515\ 7(3)$ nm, $\alpha=68.95(3)^\circ$, $\beta=77.33(3)^\circ$, $\gamma=81.92(3)^\circ$, $V=1.740\ 3(6)$ nm³, $Z=2$ 。配合物中 Mn(II) 离子为六配位和七配位, 通过配体 pztc 与 phen 的连接形成一维链状结构。变温磁化率测试结果表明, 在配合物 **1** 中, Mn(II) 离子之间存在反铁磁相互作用。

关键词: 一维链; 锰配合物; 晶体结构; 吡嗪-2,3,5,6-四甲酸; 磁性

中图分类号: O614.71¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)12-2535-05

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Research of 1D Chain Manganese Coordination Polymer Based on Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic Acid

ZHAI Bin^{*1} YI Yong-Ling² HAN Nan-Nan² ZHANG Xiang-Fei¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu, Henan 476000, China)

(² Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Coordination polymer $\{[\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{pztc})\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{Hpztc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) has been synthesized by the hydrothermal reaction of $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid (H_4pztc) and 1,10-phenanthroline (phen), which were further characterized by IR, elemental analysis, X-ray diffraction single-crystal structural analysis and magnetic susceptibility. It belongs to triclinic crystal system, $P\bar{1}$ space group with $a=0.955\ 02(19)$ nm, $b=1.323\ 4(3)$ nm, $c=1.515\ 7(3)$ nm, $\alpha=68.95(3)^\circ$, $\beta=77.33(3)^\circ$, $\gamma=81.92(3)^\circ$, $V=1.740\ 3(6)$ nm³, $Z=2$. The manganese (II) ions in the complex are 6-coordinated and 7-coordinated. The Mn (II) ions of complex **1** are connected by pztc and phen, resulting in a 1D chain. Variable temperature magnetic susceptibility measurements reveal the existence of antiferromagnetic interactions in the complex **1**. CCDC: 694108.

Key words: one-dimensional chain; manganese(II) complex; crystal structure; pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid; magnetic property

吡嗪-2,3,5,6-四甲酸(H_4pztc)具有丰富的配位点,高度的结构对称性和刚性,能与绝大多数过渡及镧系金属离子形成稳定的配合物,且其具有灵活多变的配位方式,易与其他配体共同参与配位,构

筑具有新颖结构和性质的配位聚合物。目前,国内外学者在这方面已做了部分研究^[1-3],但对 H_4pztc 的三元配位聚合物的报道较少^[4-5]。一维配位聚合物位于高核簇合物和多维配合物的交界区,由于其独特

收稿日期:2012-02-16。收修改稿日期:2012-07-12。

国家自然科学基金(No.21001071),河南省教育厅自然科学研究计划(No.2010A150018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaibin_1978@163.com

的结构和特殊的功能不断引起人们的研究兴趣。它不仅是研究多维聚合物的理论模型与基础、构筑分子以上层次的分子聚集体的重要部件,而且还呈现出许多独特的性质,在非线形光学材料、单链磁体、催化和分子识别等领域有着广阔的应用前景^[9]。为进一步深入研究该类配合物的性能,本文以吡嗪-2,3,5,6-四甲酸及无支链的双基刚性配体邻菲罗啉作为混和配体与 MnCl_2 在水热条件下合成了一个—维链状配位聚合物: $\{[\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{pzt})\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{Hpzt})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1), 并对其进行了红外、元素分析、热分析、X-射线单晶结构解析及磁性分析等表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

所有试剂均为分析纯。元素分析: C、H、N 的含量分析使用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪; 晶体结构测定: Bruker Smart 1000 型 X-射线单晶衍射仪; 红外光谱: 由 Magna-560 FT-IR 型红外光谱仪用 KBr 压片法在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定; 热稳定性研究采用 NETZSCH TG 209 热重分析仪, 在空气气氛下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度从室温加热至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 配合物 1 的合成

将 0.15 mmol (0.039 g) H_4pzt , 0.1 mmol (0.019 g) phen , 0.1 mmol (0.019 g) $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $10\text{ mL H}_2\text{O}$ 加入到 25 mL 水热反应釜中, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下恒温反应 27 h , 以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降温至室温。所得产物分离出黄色柱状

晶体。基于金属 Mn 计算得到的产率为 61% 。元素分析结果, 实验值(%): C, 43.08; H, 2.65; N, 10.71; 按照 $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Mn}_2\text{N}_7\text{O}_{15}$ 计算的理论值 (%): C, 43.80; H, 2.67; N, 10.84。

1.3 配合物 1 的结构测定

选取大小为 $0.12\text{ mm}\times 0.10\text{ mm}\times 0.06\text{ mm}$ 的单晶用 BRUKER SMART 1000 X-射线单晶衍射仪, 采用石墨单色器的 Mo $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 作为衍射光源, 在 $113(2)\text{ K}$ 温度下, 以 ω 扫描方式, 在 $1.46^\circ\leq\theta\leq 25.02^\circ$ ($-11\leq h\leq 10$, $-14\leq k\leq 15$, $-18\leq l\leq 16$) 范围内, 共收集 $10\,211$ 个衍射点, 其中 $6\,093$ 个独立衍射点 ($I>2\sigma(I)$) ($R_{\text{int}}=0.058\,0$)。晶体结构由直接法解出, 非氢原子由差值 Fourier 合成法得到, 全部计算用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包完成^[7-8]。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的主要晶体学数据列于表 1。

CCDC: 694108。

2 结果与讨论

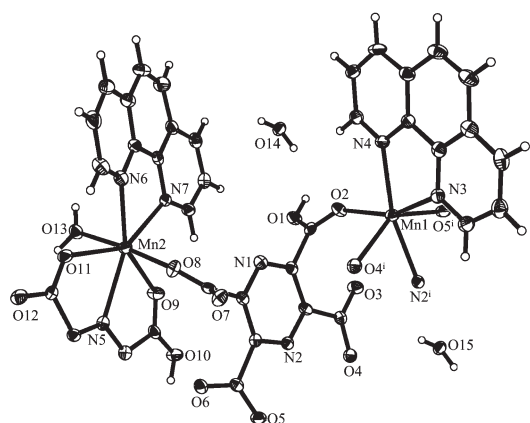
2.1 晶体结构

配合物 1 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 主要晶体学数据列于表 1, 图 1 为配合物的结构图。该配合物结构为无限延伸的一维链, 间隔出现的两种不同配位方式的吡嗪-2,3,5,6-四甲酸配体桥联了金属离子从而使配合物链一维无限延伸, 第三类配体邻菲罗啉配体作为有效的终端配体阻止了分子结构向二维空间的发展。配合物的不对称单元包括 2 个 Mn(II) 离子, 半个 $\text{H}_2\text{pzt}^{2-}$ 离子, 1 个 Hpzt^{3-} 离子, 2 个

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the complex 1

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Mn}_2\text{N}_7\text{O}_{15}$	V/nm^3	1.740 3(6)
Formula weight	904.5	Z	2
Crystal size/mm	$0.12\times 0.10\times 0.06$	$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.726
Temperature / K	113(2)	μ/mm^{-1}	0.815
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	918
Space group	$P\bar{1}$	θ range / ($^\circ$)	$1.46\sim 25.02$
a/nm	0.955 02(19)	Reflections collected / unique	10 211 / 6 093
b/nm	1.323 4(3)	Goodness of fit on F^2	1.058
c/nm	1.515 7(3)	R	0.058 0
$\alpha/^\circ$	68.95(3)	wR	0.141 2
$\beta/^\circ$	77.33(3)	Parameters	558
$\gamma/^\circ$	81.92(3)	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	585, -818



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i -x, 1-y, 1-z$

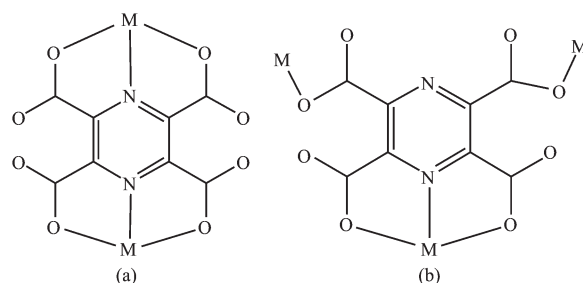
图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex 1

个邻菲罗啉, 1 个配位水分子和 2 个未配位的水分子。

Mn(II) 有两种配位方式: Mn1 为六配位, 处于变形的八面体配位环境中, 赤道平面由来自邻菲罗啉的 2 个 N 原子(N3, N4), 吡嗪-2,3,5,6-四甲酸配体的 1 个 O 原子(O2), 及另 1 个吡嗪-2,3,5,6-四甲酸配体中的 N2 构成, 轴向位置由来自吡嗪-2,3,5,6-四甲酸配体的 O5 及 O4 构成。Mn1 原子与 O 原子的配位键长范围为 0.209 8(3)~0.230 1(3) nm, 平均键长为 0.220 2 nm; Mn1 离子与 N 原子的配位键长范围为 0.221 8(4)~0.226 2(4) nm, 平均键长为 0.221 3 nm。相邻 Mn1 之间的距离为 0.751 8 nm。Mn2 为七配位, 1 个三齿的 $H_2pzd^{2-}(ONO)$ 、1 个双齿的 phen(NN)、1 个单齿的 $Hpzdc^{3-}$ 和 1 个水分子分别与 Mn2

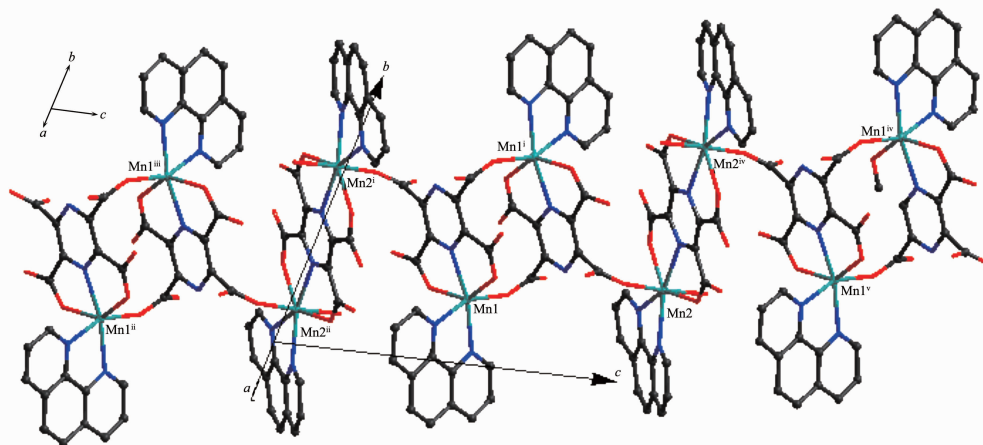
配位, 赤道平面由来自邻菲罗啉的 2 个 N 原子(N6, N7), 来自吡嗪-2,3,5,6-四甲酸配体的 2 个 O 原子(O9, O11)及 N5 构成, 轴向位置由来自另 1 个吡嗪-2,3,5,6-四甲酸配体的 O8 及 1 个配位水的 O13 构成。Mn2 原子与 O 原子的配位键长范围为 0.211 6(3)~0.230 9(3) nm, 平均键长为 0.221 0 nm; Mn2 原子与 N 原子的配位键长范围为 0.231 8(4)~0.241 9(4) nm, 平均键长为 0.235 3 nm, 相邻 Mn2 之间的距离为 0.751 8 nm。比较 Mn1 与 Mn2 的平均键长, Mn2-O 平均键长比 Mn1-O 的略长, Mn2-N 平均键长比的 Mn1-N 的长。配体吡嗪-2,3,5,6-四甲酸采取 2 种配位方式—双三齿和五齿 (式 1a、b)。吡嗪-2,3,5,6-四甲酸的 4 个羧基未完全去质子化, 一种只有 2 个羧基失去氢原子并以双三齿螯合 (如式 1a) 的方式桥联了 2 个 Mn2 离子; 另一种则是 3 个羧基失去氢原子以 1 个三齿和 2 个单齿的方式 (如式 1b) 与金属离子 Mn(II) 配位。



式 1 配体 H_4pztc 在配合物 1 中的配位方式

Scheme 1 Coordination mode of H_4pztc in compound 1

配合物 1 呈一维链状结构 (图 2), 链内吡嗪-2,3,5,6-四甲酸的吡嗪环之间互相平行, 呈阶梯式



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $i -x, 1-y, 1-z$; $ii 1+x, y, -1+z$; $iii 1-x, 1-y, -z$; $iv -1-x, 1-y, 2-z$; $v -1+x, y, 1+z$

图 2 配合物 1 的一维链状结构图

Fig.2 1D chain structure of complex 1

表 2 配合物 1 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 1

Mn(1)-O(2)	0.209 8(3)	Mn(1)-O(4) ⁱ	0.230 1(3)	Mn(2)-N(7)	0.231 8(4)
Mn(1)-O(5) ⁱ	0.220 8(3)	Mn(2)-O(8)	0.211 6(3)	Mn(2)-N(6)	0.232 1(4)
Mn(1)-N(2) ⁱ	0.221 8(4)	Mn(2)-O(13)	0.215 7(3)	Mn(2)-N(5)	0.241 9(4)
Mn(1)-N(4)	0.225 8(4)	Mn(2)-O(9)	0.225 7(3)		
Mn(1)-N(3)	0.226 2(4)	Mn(2)-O(11)	0.230 9(3)		
O(2)-Mn(1)-O(5) ⁱ	98.78(13)	N(2) ⁱ -Mn(1)-O(4) ⁱ	70.66(13)	O(11)-Mn(2)-N(7)	145.53(12)
O(2)-Mn(1)-N(2) ⁱ	104.98(13)	N(4)-Mn(1)-O(4) ⁱ	119.19(13)	O(8)-Mn(2)-N(6)	90.39(14)
O(5) ⁱ -Mn(1)-N(2)	71.41(13)	N(3)-Mn(1)-O(4) ⁱ	89.49(13)	O(13)-Mn(2)-N(6)	92.32(14)
O(2)-Mn(1)-N(4)	84.60(13)	O(8)-Mn(2)-O(13)	175.46(12)	O(9)-Mn(2)-N(6)	151.54(13)
O(5) ⁱ -Mn(1)-N(4)	98.20(13)	O(8)-Mn(2)-O(9)	86.78(13)	O(11)-Mn(2)-N(6)	76.91(13)
N(2) ⁱ -Mn(1)-N(4)	166.60(13)	O(13)-Mn(2)-O(9)	92.56(13)	N(7)-Mn(2)-N(6)	71.54(14)
O(2)-Mn(1)-N(3)	155.37(13)	O(8)-Mn(2)-O(11)	93.23(13)	O(8)-Mn(2)-N(5)	78.51(13)
O(5) ⁱ -Mn(1)-N(3)	95.56(13)	O(13)-Mn(2)-O(11)	83.83(12)	O(13)-Mn(2)-N(5)	97.09(12)
N(2) ⁱ -Mn(1)-N(3)	98.51(14)	O(9)-Mn(2)-O(11)	131.50(12)	O(9)-Mn(2)-N(5)	67.03(12)
N(4)-Mn(1)-N(3)	73.58(14)	O(8)-Mn(2)-N(7)	100.41(13)	O(11)-Mn(2)-N(5)	65.52(12)
O(2)-Mn(1)-O(4) ⁱ	91.37(12)	O(13)-Mn(2)-N(7)	83.92(13)	N(7)-Mn(2)-N(5)	148.16(14)
O(5) ⁱ -Mn(1)-O(4) ⁱ	142.07(11)	O(9)-Mn(2)-N(7)	81.14(13)	N(6)-Mn(2)-N(5)	139.85(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ -x, 1-y, 1-z.

的排列。相间的邻菲罗啉环之间也互相平行,相邻吡嗪环和邻菲罗啉环之间几乎垂直,二面角为 98.5°。

配合物 1 与已报道配合物 $[\text{Mn}_2(\text{pztc})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)^[4]具有显著差别,2 中配体 H_4pztc 为双二齿配位,且 H_4pztc 全部去质子化,邻菲罗啉环全部平行,结构的不同可能是二者反应物的比例及反应温度不同导致的。

2.2 红外光谱

配合物 1 的 IR 谱在 3 351、3 060 cm^{-1} 处有 2 个中等强度的宽峰,归因于分子中配位水和结晶水的振动吸收,而且由于氢键的缔合作用使峰变宽。1 708 cm^{-1} 处的弱吸收峰证明配体的羧基没有完全去质子化。配体吡嗪-2,3,5,6-四甲酸的羧基在 1 700 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 的吸收峰由于与金属配位发生红移至 1 628 cm^{-1} 处, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 的吸收峰在 1 423、1 319 cm^{-1} 处。在含羧基的配合物中, $\text{C}=\text{O}$ 的反对称伸缩的峰位 ν_{as} 与对称伸缩振动的峰位 ν_{s} 的差值 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 可作为判断羧基配位类型的标准。当 $\Delta\nu_{\text{as-s}} > 200 \text{ cm}^{-1}$ 时,认为羧基以单齿配位; $\Delta\nu_{\text{as-s}} < 200 \text{ cm}^{-1}$ 时,则可认为羧基以双齿配位^[6]。配合物 1 的 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 大于 200 cm^{-1} ,因此可以判断羧基以单齿形式配位。邻菲罗啉的 C-H 面外弯曲振动吸收峰出现在

852、725 cm^{-1} 处。配合物 1 的红外光谱分析与其晶体结构分析结果一致^[9]。

2.3 配合物的热重分析

配合物 1 的 TGA 于空气气氛中,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 20~700 $^{\circ}\text{C}$ 范围内进行。水分子的失去于 100 $^{\circ}\text{C}$ 开始至 230 $^{\circ}\text{C}$ 结束,在这个温度范围内总的质量损失为 6.0%,对应于配合物失去 4 个未配位的水分子及 2 个配位水分子(理论值 6.0%)。随后,在 230~525 $^{\circ}\text{C}$ 内损失的重量,对应于配合物中 4 个配位的邻菲罗啉(理论值 40.0%)以及吡嗪四甲酸配体,525 $^{\circ}\text{C}$ 以后剩余物质量保持恒定,说明配合物已完全分解为 MnO_2 , 剩余质量占 18.06 (理论值 19.2%),分析结果在误差范围之内与单晶解析结果一致。

2.4 配合物的磁性分析

使用量子超导干涉仪(SQUID)测定化合物磁化率随温度变化的关系,选取样品(10 mg),温度为 0~300 K,磁场为 1 000 Oe,其 $1/\chi_{\text{M}} \sim T$, $\chi_{\text{M}} T \sim T$ 曲线见图 3。配合物在 300 K 时的 $\chi_{\text{M}} T$ 值为 11.59 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (相应的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 9.62 \text{ B.M.}$),小于 4 个无耦

合锰离子的自旋值 $\chi_{\text{M}} T = \frac{Ng^2 \mu_{\text{B}}^2 S(S+1)}{3k} = 17.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (相应的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 11.84 \text{ B.M.}$,取 $g=2$),说

明此配合物中存在反铁磁相互作用。从 300 到 80 K, $\chi_M T$ 值随温度下降而平缓下降, 基本为一定值。然而, 在 80 K 以下, 随着温度的下降, $\chi_M T$ 值急剧下降, 直至 1.8 K 时降至 $8.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为止。在顺磁情况下, 根据居里-外斯定律 $\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$, 利用 $1/\chi_M \sim T$ 直线关系可拟合得到居里常数 $C = 11.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和外斯常数 $\theta = -1.62 \text{ K}$, 进一步从实验数据上表明配合物中存在反铁磁相互作用。

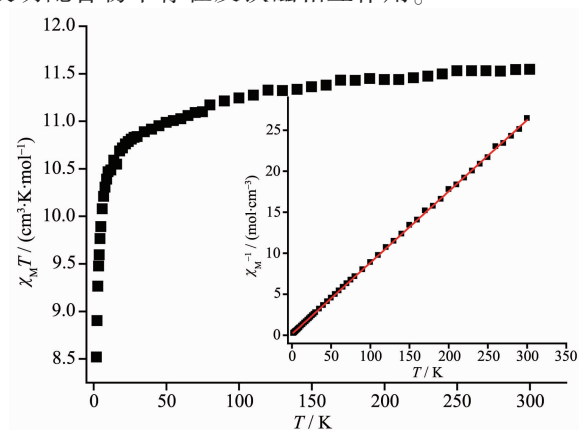


图 3 配合物的 $1/\chi_M \sim T$ 和 $\chi_M T \sim T$ 曲线

Fig.3 $1/\chi_M \sim T$ and $\chi_M T \sim T$ curves of the title complex

参考文献:

- [1] Yigit M V, Wang Y, Moulton B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*:829-832
- [2] Ghosh S K, Bharadwaj P K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:4880-4885
- [3] Ghosh S K, Bharadwaj P K. *Inorg. Chem.*, **2004**, *22*:6887-6889
- [4] Gao H L, Zhang Y P, Yang A H, et al. *J. Mol. Stru.*, **2009**, *918*:97-100
- [5] Yang A H, Quan Y P, Gao H L, et al. *CrystEngComm*, **2009**, *11*:2719-2727
- [6] GAO Hong-Ling(高洪苓), CHENG Peng(程鹏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, *20*(10):1145-1149
- [7] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [8] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [9] Kazuo N, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆), LIAO Dai-Wei(廖代伟). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.