

4,4'-联苯咪唑及间苯二甲酸根二维锰(II) 配位聚合物的合成、结构及磁性

张春丽¹ 覃 玲² 杨清香² 石智强² 郑和根^{*2}

(¹ 宿州学院化学与生命科学学院, 宿州 234000)

(² 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以 4,4'-联苯咪唑(4,4'-bibp)和间苯二甲酸(H₂MPA)为配体,用水热法合成了 1 个二维锰(II)配位聚合物 {[Mn(4,4'-bibp)(MPA)]·4H₂O}_n (**1**),对其进行了元素分析、红外光谱、X-射线粉末衍射(PXRD)、热重(TGA)和磁性等表征,并用 X-射线单晶衍射法测定了配合物的单晶结构。该配合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,为二维双层结构。配合物 **1** 的变温磁化率测试结果表明在相邻的锰(II)离子之间存在弱的反铁磁相互作用。

关键词: 锰(II)配位聚合物; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2157-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.321

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of the 2D Mn(II) Coordination Polymer Based on 4,4'-Bisimidazolylbiphenyl and *m*-Phthalic Acid

ZHANG Chun-Li¹ QIN Ling² YANG Qing-Xiang² SHI Zhi-Qiang² ZHENG He-Gen^{*2}

(¹ School of Chemistry and Life Science, Suzhou University, Suzhou 234000, China)

(² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A 2D complex {[Mn(4,4'-bibp)(MPA)]·4H₂O}_n (**1**), based on mixed-ligands bibp (bibp=4,4'-bisimidazolylbiphenyl) and H₂MPA (H₂MPA=*m*-phthalic acid), has been synthesized by hydrothermal method and characterized by elemental analysis, IR spectra, XRD, TGA, and the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The complex crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, and features 2D bilayer structure. Magnetic susceptibility measurement of complex **1** indicates the presence of weak antiferromagnetic interactions between the neighboring Mn(II) ions. CCDC: 928642.

Key words: Mn(II) coordination polymer; crystal structure; magnetic property

金属-有机骨架(MOFs)配合物是由无机离子与有机配体,通过共价键或离子-共价键自组装络合形成的具有周期性网络结构的晶体材料,兼备了有机高分子和无机化合物两者的特点,在磁学^[1-2]、光学^[3-4]、气体储存^[5]、催化^[6-7]等方面具有广阔的应用前景。作为一种新型功能材料,它在合成、结构、性能

等方面得到了迅猛发展。含有咪唑功能基的有机配体由于具有较强的配位能力和配位构型多样性的特点,所以倍受材料化学工作者的青睐,对其研究一直呈现良好的发展态势,但精确合成预期的具有一定结构和组成配合物,仍是很大的挑战^[8-16]。本文利用联苯基氯和刚性的咪唑合成了配体 4,4'-联苯

收稿日期: 2013-03-19。收修改稿日期: 2013-06-05。

国家自然科学基金(No.91022011),国家重点基础研究发展计划(No.2010CB923303)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn; 会员登记号: S060015914M。

咪唑(4,4'-bibp)作为主配体,间苯二甲酸(H_2MPA)作辅助配体,通过水热法与锰离子合成了二维双层配合物 $\{[Mn(4,4'-bibp)(MPA)] \cdot 4H_2O\}_n$ (**1**),并详细描述该配合物 **1** 的结构与性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体 4,4'-联苯咪唑(4,4'-bibp)参照文献合成^[17]。其他试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。元素分析用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定;红外光谱用 VECTOR-22 型 FI-IR 光谱仪 (KBr 压片)测定;晶体结构用 Bruker Smart APEX II CCD 型单晶测试仪测定;热重分析(TGA)采用 Perkin Elmer Pyris II 热分析仪;XRD 数据在 Philips X-pert X-ray 衍射仪上测定收集;变温磁化率在场强为 2 kOe 下,用 MPMS-XL7 SQUID 磁化率仪在 1.8~300 K 范围进行测试。

1.2 配合物 **1** 的合成

将 0.028 8 g (0.1 mmol) 4,4'-联苯咪唑,0.016 6 g (0.1 mmol) 间苯二甲酸和 0.019 8 g (0.1 mmol) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶于 8 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)水溶液($V_{DMF}:V_{水}=3:1$)中,室温下搅拌此混合溶液 0.5 h 后,将反应混合液转移到具有 15 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 95 °C 反应 72 h。自然降温至室温后,开釜后得到无色块状晶体。产率 52%(以元素 Mn 计),将产物用蒸馏水洗涤后,在室温下晾干。元素分析按 $C_{26}H_{18}MnN_4O_4$, 计算值(%):C, 53.53; H, 5.07; N, 10.77; 实测值 (%):C, 53.65; H, 4.98; N, 10.75。主要的红外吸收峰:IR (KBr, cm^{-1}): 1 616(s), 1 547(m), 1 511(vs), 1 439(w), 1 387(vs), 1 304(m), 1 062(s), 823(m), 753(m), 711(m)。

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸大小为 0.26 mm×0.24 mm×0.22 mm 的单晶,置于 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 $Mo K\alpha(\lambda=0.071\ 073\ nm)$ 辐射为光源,在 296(2) K 下,以 φ - ω 的扫描方式扫描,在 $1.82^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 9 404 个衍射点,其中独立衍射点 4 465 个($R_{int}=0.0462$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 3 938 个。晶体结构由直接法解出,并对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。碳上的氢原子根据理论加氢获得。晶体中的 4 个水分子已通过 SQUEEZE 程序滤去。配体 4,4'-联苯咪唑的两个咪唑环上的 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{24} 、 C_{25} 以及一个苯环上的 C_{22} 、 C_{23} 为无序原子,占有率均约为 0.5。最终偏离因子 $R_1=0.060\ 7$, $wR_2=0.187\ 3$; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.116\ 2P)^2+1.483\ 5P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta\rho)_{max}=728\ e \cdot nm^{-3}$, $(\Delta\rho)_{min}=-619\ e \cdot nm^{-3}$ 。所有的计算均使用 SHELXL-97 程序包完成。配合物的晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:928642。

2 结果与讨论

2.1 配合物 **1** 的晶体结构

单晶 X-射线分析测定结果表明,配合物 **1** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,为 2D 双层结构,每一个最小的不对称单元中包含 1 个锰离子,1 个 4,4'-bibp 配体和 1 个 MPA^{2-} , 如图 1 所示的中心离子锰离子为六配位构型,锰离子分别与来自于 2 个 4,4'-bibp 配体的 N 原子,以及 3 个 MPA^{2-} 的 4 个 O 原子配位,其中配体 4,4'-bibp 的 2 个 N 原子分别与 2 个锰离子配位,其 $Mn1-N$ 键长分别 0.225 4(7) nm 和

表 1 配合物 **1** 的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of the title complex **1**

Empirical formula	$C_{26}H_{18}MnN_4O_4$	Z	2
Formula weight	505.38	μ / mm^{-1}	0.549
Size / mm	0.26×0.24×0.22	$D_c / (g \cdot cm^{-3})$	1.301
θ range for data collection / (°)	1.82 to 25.00	$F(000)$	518
Crystal system	Triclinic	Reflections collected	9 404
Space group	$P\bar{1}$	Independent reflections (R_{int})	4 465 (0.046 2)
a / nm	1.008 3(2)	Goodness of fit on F^2	1.068
b / nm	1.165 6(3)	$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.060 7, 0.187 3
c / nm	1.301 5(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.066 0, 0.196 1
V / nm^3	1.290 3(5)	$(\Delta\rho)_{max}, (\Delta\rho)_{min} / (e \cdot nm^{-3})$	728, -619

1 个 DMF 的理论值 15.36% 相对应; 在 465 °C 之后配合物骨架逐渐坍塌。此外, 为了验证所用配合物的纯度, 对配合物进行了粉末 XRD 表征, 结果如图 5 所示, 粉末 XRD 图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合, 表明了所得的配合物粉末为纯相。

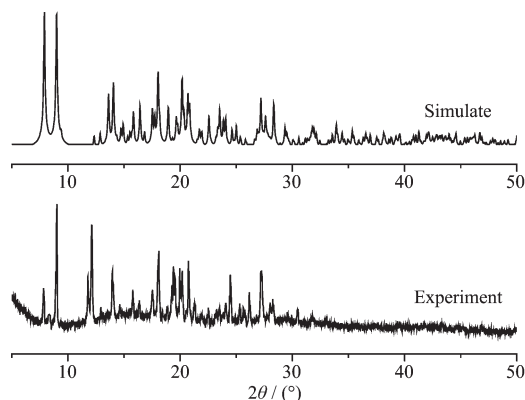


图 5 标题配合物的粉末 X 射线衍射图

Fig.5 Experiment and simulate PXRD spectra of the title complex

2.3 配合物的磁性质

配合物 **1** 的变温磁化率 (1.8~300 K) 在场强为 2 kOe 下, 用 MPMS-XL7 SQUID 磁化率仪测得, 图 6 为配合物 **1** 的 $\chi_M T$ 和 χ_M 随温度 T 的变化曲线图。

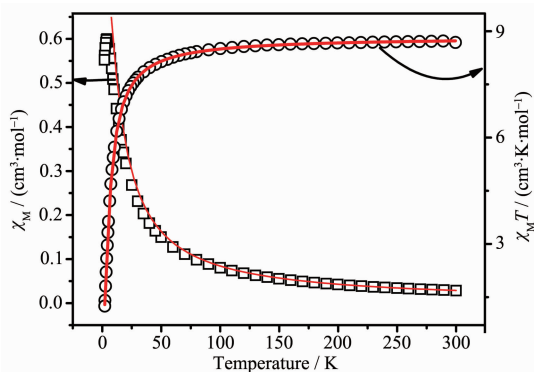


图 6 配合物 **1** 的 $\chi_M T$ 和 χ_M 随温度 T 的变化曲线图

Fig.6 Temperature dependence of $\chi_M T$ and χ_M versus T plots for compound **1**

室温时, $\chi_M T$ 值为 $8.523 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略低于孤立的 $\text{Mn(II)} (S=5/2, g=2)$ 的理论值 $8.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。随着温度的降低, $\chi_M T$ 值缓慢下降, 到 20 K 时为 $6.346 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 然后快速下降, 在 1.8 K 时达到 $0.994 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$; χ_M 则从 300 K 的 $0.02841 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 慢慢增长到 1.8 K 的 $0.55244 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 这些特征表明配合物 **1** 中 Mn(II) 离子之间存在典型的反铁磁性耦合作用。配合物 **1** 可看作 Mn(II) 离子的羧

基桥形成的一个孤立的自旋二聚体系, 磁化率在整个温度范围内符合从自旋哈密顿算符 $H = -2J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ [18] 推导出的公式(1)、(2),

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \times \frac{55e^{\frac{30J}{kT}} + 30e^{\frac{20J}{kT}} + 14e^{\frac{12J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + e^{\frac{2J}{kT}}}{11e^{\frac{30J}{kT}} + 9e^{\frac{20J}{kT}} + 7e^{\frac{12J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 3e^{\frac{2J}{kT}} + 1} \quad (1)$$

$$\chi_M' = \frac{\chi}{1 - \frac{2zj'}{Ng^2\beta^2}\chi} \quad (2)$$

最终拟合结果: $g=2.00$, $J=-0.443 \text{ cm}^{-1}$, $zj'=0.0109 \text{ cm}^{-1}$, $R=6.8 \times 10^{-7}$, 这些结果进一步证明了配合物中通过羧基桥连的 Mn(II) 离子间存在反铁磁性耦合作用 [19]。

3 结 论

在水热条件下, 合成了一个新的锰的配位聚合物 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bibp})(\text{MPA})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 对它进行了元素分析、IR 和 X-射线单晶衍射、热重等表征, 结果表明中心离子 Mn(II) 离子为六配位构型, 配合物通过与两个配体之间配位作用形成了一个二维双层结构。磁性测试结果表明配合物的 Mn -羧基- Mn 之间存在反铁磁性耦合作用。

参考文献:

- [1] Kurmoo M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1353-1379
- [2] Chun H J, Wang X H, Gao S, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*: 1301-1302
- [3] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1330-1352
- [4] Yang J, Yue Q, Li G D, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*:2857-2865
- [5] Li J R, Ma Y, Sculley J, et al. *Chem. Rev.*, **2011**, *255*:1791-1823
- [6] Ma L, Abney C, Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1248-1256
- [7] Barde T E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*:898-904
- [8] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1330-1352
- [9] YANG Juan(杨娟), DAI Jun(戴俊), LI Fei-Fei(李飞飞). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(9): 1605-1611
- [10] Nouar F, Eubank J F, Bousquet T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*:1833-1835
- [11] Ono K, Yoshizawa M, Akita M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:2782-2783

- [12]LI Xiu-Mei(李秀梅), NIU Yan-Ling(牛艳玲), WANG Zhi-Tao(王志涛). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(8):1659-1663
- [13]Ryan P E, Lescop C, Laliberté D, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:2793-2807
- [14]LIU Tong-Fei(刘同飞), CUI Guang-Hua(崔广华), JIAO Cui-Huan(焦翠欢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(7):1417-1422
- [15]DAI Jun(戴俊), YANG Juan(杨娟), CHEN Xi(陈曦). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27** (8):1617-1624
- [16]SHI Zhi-Qiang(石智强), JI Ning-Ning(季宁宁), HE Guo-Fang(何国芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(8):1507-1512
- [17]Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, **34**:4245-4247
- [18]Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH Publishers, **1993**.
- [19](a)Chen Z L, Jiang C F, Yan W H, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:4674-4675
(b)Pan Z R, Song Y, Jiao Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**: 5162-5163
(c)Bouwman E, Huffman J C, et al. *Inorg. Chem.*, **1992**,**31**: 4436-4437