

三个基于 3-(2,5-二羧基苯基)-吡啶羧酸的 Cu(II)、Mn(II) 配合物的结构及磁性

王淑菊 蔺明明 熊 刚 由立新* 丁 茯 孙亚光
(沈阳化工大学辽宁省无机分子基化学重点实验室, 沈阳 110142)

摘要: 通过水热法合成了 3 个新型配位聚合物: $[\text{Cu}(\text{Hdppa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**)、 $[\text{Cu}_2(\text{dppa})(\mu_2\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) 和 $[\text{Mn}_3(\text{dppa})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (H_3dppa =3-(2,5-二羧基苯基)-吡啶羧酸), 并对其进行了元素分析、红外光谱、粉末 X 射线衍射和热重分析表征。X 射线单晶衍射分析结果表明: 化合物 **1** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.371(2)$ nm, $b=0.805(11)$ nm, $c=1.266(19)$ nm, $\beta=112.74(3)^\circ$, $Z=4$; 化合物 **2** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=0.839(4)$ nm, $b=1.039(5)$ nm, $c=1.110(5)$ nm, $\alpha=98.31^\circ$, $\beta=110.630(3)^\circ$, $\gamma=111.90(3)^\circ$, $Z=2$; 化合物 **3** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=0.881(6)$ nm, $b=0.939(6)$ nm, $c=1.038(7)$ nm, $\alpha=100.29^\circ$, $\beta=97.990(10)^\circ$, $\gamma=111.13(7)^\circ$, $Z=1$ 。化合物 **1** 以配体 Hdppa^{2-} 桥联 Cu(II) 形成一维链状结构; 化合物 **2** 和 **3** 以配体 dppa^{3-} 分别桥联 Cu(II) 和 Mn(II) 形成二维层状结构, 并进一步通过氢键形成三维超分子结构。变温磁化率研究表明在化合物 **1** 和化合物 **2** 中存在较强的铁磁耦合作用, 其磁交换常数分别为 4.44 和 8.94 cm^{-1} ; 而化合物 **3** 中 Mn(II) 离子之间存在反铁磁相互作用。

关键词: 配位聚合物; 3-(2,5-二羧基苯基)-吡啶羧酸; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.121; O614.7*11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1783-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.222

Three Coordination Polymers of Cu(II)/Mn(II) Based on 3-(2,5-Dicarboxylphenyl)picolinic Acid: Structure and Magnetism

WANG Shu-Ju LIN Ming-Ming XIONG Gang YOU Li-Xin* DING Fu SUN Ya-Guang
(Key Laboratory of Inorganic Molecule-Based Chemistry of Liaoning Province, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Three coordination polymers $[\text{Cu}(\text{Hdppa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\text{dppa})(\mu_2\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{Mn}_3(\text{dppa})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (H_3dppa =3-(2,5-dicarboxylphenyl) picolinic acid) have been synthesized by hydrothermal method and characterized by elemental analysis, IR spectra, PXRD and TGA. The single-crystal X-ray diffraction analysis showed that compound **1** crystalized in monoclinic system, $P2_1/c$ space group, $a=1.371(2)$ nm, $b=0.805(11)$ nm, $c=1.266(19)$ nm, $\beta=112.74(3)^\circ$, $Z=4$. Compound **2** crystalized in triclinic system, $P\bar{1}$ space group, $a=0.839(4)$ nm, $b=1.039(5)$ nm, $c=1.110(5)$ nm, $\alpha=98.31^\circ$, $\beta=110.63(3)^\circ$, $\gamma=111.90(3)^\circ$, $Z=2$. Compound **3** crystalized in triclinic system, $P\bar{1}$ space group, $a=0.881(6)$ nm, $b=0.939(6)$ nm, $c=1.038(7)$ nm, $\alpha=100.29^\circ$, $\beta=97.99(10)^\circ$, $\gamma=111.13(7)^\circ$, $Z=1$. For **1**, Cu(II) were bridged by Hdppa^{2-} ligands to form a 1D chain structure. For **2** and **3**, Cu(II) and Mn(II) were respectively linked by dppa^{3-} ligands to form 2D layers and further extend to a 3D supramolecular structure through the hydrogen bonding interaction. Magnetic susceptibility measurement indicated there were strong ferromagnetic interactions in **1** and **2**, and their magnetic exchange constant was 4.44 and 8.94 cm^{-1} respectively. There was antiferromagnetic interaction between the neighboring Mn(II) ions in **3**. CCDC: 1442371, **1**; 1442366, **2**; 1442367, **3**.

Keywords: coordination polymers; 3-(2, 5-dicarboxylphenyl) picolinic acid; crystal structure; magnetism

收稿日期: 2016-05-09。收修稿日期: 2016-08-11。

国家自然科学基金(No.21201123)、辽宁省博士启动基金(No.201501075)、辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(No.LJQ2014043)和辽宁特聘教授项目(No.2013204)资助。

*通信联系人。E-mail: youlx@syuct.edu.cn

0 引言

配位聚合物的设计与合成是近些年配位化学领域研究的热点之一,不仅因为它们多样的结构,还因为它们具有高比表面积、高孔隙率、高化学稳定性和热稳定性,使其在光、磁、催化以及吸附等领域显示出诱人的应用前景^[1-6]。作为一种新型的功能材料,构成配位聚合物的金属和有机配体均可灵活选择。氮杂环羧酸类配体由于具有多个配位点和良好的配位能力,常被用来构筑新型的配合物,已经引起了研究人员的广泛关注^[7-10]。

吡啶羧酸类物质(如 3-(2,4-二羧基苯基)-2,6-吡啶二羧酸和 3-(4-羧基苯基)-2,6-吡啶二羧酸)作为配体构筑的系列配位聚合物已先后被报道^[11-13]。而 3-(2,5-二羧基苯基)-吡啶羧酸(H₃dppa)作为吡啶羧酸类衍生物,含有吡啶环和 3 个羧基,具有丰富的配位点和多种配位方式,容易构筑新颖结构的化合物;同时,芳环上的羧基能够参与形成氢键,易于构筑高维配位聚合物^[14-16]。

分子基磁性材料的研究一直是化学、物理、材料和信息等多学科领域热门的研究课题之一。配位聚合物结构稳定并易于合成,使其在分子磁学和分子磁体设计领域中具有重要地位^[17-18]。本文以 H₃dppa 为配体,与硝酸铜在不同溶剂体系中作用得到 2 种新型配位聚合物[Cu(Hdppa)(H₂O)]_n(**1**)和{[Cu₂(dppa)(μ₂-OH)(H₂O)]·H₂O}_n(**2**);与氯化锰作用得到配位聚合物{[Mn₃(dppa)₂(H₂O)₄]·2H₂O}_n(**3**),并进一步研究 3 个化合物的结构和磁性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯试剂,未经进一步纯化处理。元素分析使用 Perkin-Elmer 470 型元素分析仪;红外光谱测定使用 Nicolet IR-6700 型红外光谱仪;粉末 X 射线衍射使用 BRUKER D8 ADVANCE 粉晶衍射仪,Cu Kα 射线(λ=0.154 184 nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 5°~55°;热重分析使用 NETZSCH TG 209 热重分析仪;金属配合物的变温磁化率测定使用 Quantum Design MPMS-7 SQUID 型磁量计,所有数据均经 Pascals 常数进行反磁校正;晶体结构测定使用 Rigaku Pilatus 200K 型 X 射线衍射仪和 Bruker SMART 1000 CCD 面探测器。

1.2 化合物 1~3 的合成

[Cu(Hdppa)(H₂O)]_n(**1**)的合成及元素分析:取 H₃dppa 0.028 7 g (0.1 mmol),Cu(NO₃)₂·3H₂O 0.024 2 g (0.1 mmol),9 mL 蒸馏水和 1 mL NaOH (0.1 mol·L⁻¹)水溶液,搅拌 10 min 后置于密封 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 150 °C 下反应 72 h,然后冷却到室温,得到蓝色晶体。基于 Cu(NO₃)₂·3H₂O 计算的产率为:56.4%。元素分析(C₁₄H₉CuNO₇)理论值(%):C 45.85;H 2.47;N 3.82。实验值(%):C 45.36;H 2.12;N 3.18。

{[Cu₂(dppa)(μ₂-OH)(H₂O)]·H₂O}_n(**2**)的合成及元素分析:除了将 1 mL NaOH(0.1 mol·L⁻¹)水溶液换成 1 mL DMF,其余步骤与 **1** 相同,得到深蓝色晶体。基于 Cu(NO₃)₂·3H₂O 计算的产率为:61.8%。元素分析(C₁₄H₁₀Cu₂NO₉)理论值(%):C 36.29;H 2.18;N 3.02。实验值(%):C 36.19;H 2.03;N 2.99。

{[Mn₃(dppa)₂(H₂O)₄]·2H₂O}_n(**3**)的合成及元素分析:取 H₃dppa 0.057 6 g (0.2 mmol),MnCl₂·4H₂O 0.059 4 g(0.3 mmol),9 mL 蒸馏水和 0.5 mL DMF,搅拌 10 min 后置于密封 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 120 °C 下反应 48 h,然后在 48 h 内程序冷却到室温,得到无色透明晶体。基于 MnCl₂·4H₂O 计算的产率为:46.6%。元素分析(C₂₈H₂₄Mn₃N₂O₁₈)理论值(%):C 39.97;H 2.88;N 3.33。实验值(%):C 39.88;H 2.65;N 3.12。

1.3 晶体结构测定

化合物 **1** 的晶体结构在 113K 下使用 Rigaku Pilatus 200K 型 X 射线衍射仪进行测定;化合物 **2** 和 **3** 的晶体结构在 293 K 下使用 Bruker SMART 1000 型 X 射线衍射仪进行测定,均采用石墨单色器单色化 Mo Kα 射线(λ=0.071 703 nm)作辐射源,以 φ-ω 扫描方式收集衍射点。晶体结构使用 Olex2 程序由直接法解出^[19];用 Olex2 程序对非氢原子坐标及其各向异性热参数基于 F² 进行全矩阵最小而乘法精修;氢原子为理论加氢。在化合物 **2** 中,由于配位水分子具有较大热振动参数,因此将其分裂为 2 个原子 O8 和 O8',其占有率由软件自动分配。在化合物 **3** 中,游离水分子同样具有较大的热振动参数,因此将其分裂为 2 个原子 O9a 和 O9b,其占有率由软件自动分配,难以找到合适的氢原子位置。化合物 **1**~**3** 的晶体学数据在表 1 列出,部分键长和键角列于表 2。

CCDC: 1442371, **1**; 1442366, **2**; 1442367, **3**。

表 1 化合物 1~3 的晶体学数据表
Table 1 Crystal data and structure refinement of 1~3

	1	2	3
Empirical formula	C ₁₄ H ₉ CuNO ₇	C ₁₄ H ₁₁ Cu ₂ NO ₉	C ₂₈ H ₂₄ Mn ₃ N ₂ O ₁₈
Formula weight	366.76	481.33	841.31
Temperature/K	113	293	293
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.371(2)	0.839(4)	0.881(6)
<i>b</i> / nm	0.805(11)	1.039(5)	0.939(6)
<i>c</i> / nm	1.266(19)	1.110(5)	1.038(7)
α / (°)	90.00	98.31	100.29
β / (°)	112.74(3)	110.63(3)	97.99(10)
γ / (°)	90.00	111.90(3)	111.13(7)
<i>Z</i>	4	2	1
μ / mm ⁻¹	1.735	2.721	1.305
<i>F</i> (000)	740	464	425
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.096	0.994	1.019
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.019 2, <i>wR</i> ₂ =0.055 4	<i>R</i> ₁ =0.046 5, <i>wR</i> ₂ =0.122 7	<i>R</i> ₁ =0.037 0, <i>wR</i> ₂ =0.100 7
Final <i>R</i> indexes (all data)	<i>R</i> ₁ =0.020 1, <i>wR</i> ₂ =0.055 9	<i>R</i> ₁ =0.053 3, <i>wR</i> ₂ =0.127 3	<i>R</i> ₁ =0.040 5, <i>wR</i> ₂ =0.103 5
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	420 and -370	1 300 and -760	1 250 and -710

表 2 化合物 1~3 结构中部分键长键角
Table 2 Selected bond lengths(nm)and angles(°)for 1~3

1					
Cu(1)-O(3)	0.198(10)	Cu(1)-O(2)	0.201(10)	Cu(1)-N(1)	0.198(11)
Cu(1)-O(5)	0.214(11)				
N(1)-Cu(1)-O(2)	91.92(4)	O(3)-Cu(1)-O(2)	135.67(4)	O(1)A-Cu(1)-O(2)	87.95(4)
O(2)-Cu(1)-O(5)	98.45(4)	O(3)-Cu(1)-O(5)	125.87(4)	O(1)A-Cu(1)-N(1)	167.94(4)
N(1)-Cu(1)-O(3)	83.00(4)	O(1)A-Cu(1)-O(3)	88.67(4)	O(1)A-Cu(1)-O(5)	93.59(4)
N(1)-Cu(1)-O(5)	98.35(4)				
2					
Cu(1)-O(6)	0.208(3)	Cu(1)-O(2)	0.204(3)	Cu(2)-O(4)C	0.196(3)
Cu(1)-O(7)	0.189 (3)	Cu(1)-O(3)A	0.206(3)	Cu(2)-O(1)	0.197(3)
Cu(1)-N(1)	0.197(3)	Cu(2)-O(7)B	0.191(3)	Cu(2)-O(8')	0.198(6)
Cu(2)-O(8)	0.197(6)				
O(7)-Cu(1)-O(6)	94.06(11)	N(1)-Cu(1)-O(3)A	92.94(11)	O(7)B-Cu(2)-O(8')	174.63(16)
O(7)-Cu(1)-N(1)	173.32(12)	O(2)-Cu(1)-O(6)	129.81(12)	O(7)B-Cu(2)-O(8)	159.90(17)
O(7)-Cu(1)-O(2)	89.13(11)	O(2)-Cu(1)-O(3)A	121.62(12)	O(4)C-Cu(2)-O(1)	174.34(12)
O(7)-Cu(1)-O(3)A	93.19(11)	O(3)A-Cu(1)-O(6)	108.21(12)	O(4)C-Cu(2)-O(8')	86.67(19)
N(1)-Cu(1)-O(6)	81.50(11)	O(7)B-Cu(2)-O(4)C	97.25(12)	O(4)C-Cu(2)-O(8)	81.51(19)
N(1)-Cu(1)-O(2)	89.92(12)	O(7)B-Cu(2)-O(1)	88.22(12)	O(1)-Cu(2)-O(8')	87.96(19)
O(8)-Cu(2)-O(1)	92.85(19)	O(8)-Cu(2)-O(8')	24.35(19)		

Continued Table 2

3					
Mn(1)-O(1)A	0.212(19)	Mn(1)-O(3)C	0.221(18)	Mn(1)-O(7)D	0.219(2)
Mn(1)-O(7)E	0.219(2)	Mn(2)-O(2)	0.207 (17)	Mn(2)-N(1)E	0.232(18)
Mn(2)-O(4)B	0.217(18)	Mn(2)-O(6)E	0.218(19)	Mn(2)-O(8)E	0.227(2)
O(1)A-Mn(1)-O(1)	180.00(1)	O(8)E-Mn(2)-N(1)E	100.24(7)	O(4)B-Mn(2)-N(1)E	146.41(5)
O(1)-Mn(1)-O(3)B	90.36(7)	O(6)E-Mn(2)-O(8)E	171.24(6)	O(4)E-Mn(2)-N(1)E	70.95(6)
O(1)A-Mn(1)-O(7)D	89.03(6)	O(6)E-Mn(2)-O(4)E	97.37(7)	O(2)-Mn(2)-O(8)E	82.89(7)
O(3)C-Mn(1)-O(3)B	180.00(1)	O(6)E-Mn(2)-N(1)E	82.66(6)	O(2)-Mn(2)-O(6)E	104.49(6)
O(7)E-Mn(1)-O(3)B	89.66(7)	O(4)B-Mn(2)-O(8)E	85.30(7)	O(2)-Mn(2)-N(1)E	104.57(7)

Symmetry codes: A: $2-x, 0.5+y, 0.5-z$ for **1**; A: $-x, 2-y, -z$; B: $-x, 2-y, 1-z$; C: $x, y, 1+z$ for **2**; A: $2-x, 3-y, 3-z$; B: $1+x, 1+y, 1+z$; C: $1-x, 2-y, 2-z$; D: $x, y, 1+z$; E: $2-x, 3-y, 2-z$ for **3**

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物的表征

红外光谱分析表明, 化合物 **1** 在 $3\,489\text{ cm}^{-1}$ 处的强宽峰为水的 O-H 伸缩振动吸收峰, $1\,715\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基中 C=O 振动吸收峰, $1\,581$ 和 $1\,549\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环碳骨架的振动吸收峰, 见图 S1。化合物 **2** 在 $3\,568\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基的 O-H 伸缩振动吸收峰, $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基中 C=O 振动吸收峰, $1\,577\text{ cm}^{-1}$ 为芳环碳骨架的振动吸收峰, 见图 S2。化合物 **3** 在 $3\,392\text{ cm}^{-1}$ 处的强宽峰为水的 O-H 伸缩振动吸收峰, $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基中 C=O 振动吸收峰, $1\,600$ 和 $1\,572\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环碳骨架的振动吸收峰, 见图 S3。

化合物 **1~3** 的粉末 X 射线衍射图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合, 见图 S4~6, 表明本实验得到的 3 个化合物样品均为纯相。

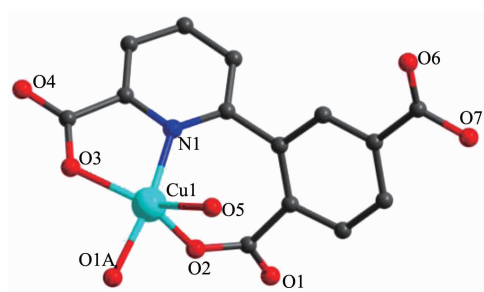
热重分析(TGA)是在氮气保护下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, $25\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 在 NETZSCH TG

209 热重分析仪上测定的, 见图 S7。化合物 **1** 在 $30\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内失重率为 4.51% , 与每分子单元失去 1 个配位水的理论值 4.91% 相对应, 当温度高于 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时化合物开始分解。化合物 **2** 在 $30\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重率为 11.36% , 为 1 个游离水和 2 个配位水 (理论值 11.57%), 当温度高于 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时化合物开始分解。化合物 **3** 在 $30\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内失重 4.12% , 为 2 个游离水 (理论值 4.34%), 继续升高温度到 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失重 12.39% , 为 4 个配位水 (理论值 13.03%), 当温度升高到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 化合物分解。

2.2 配位聚合物晶体结构

2.2.1 $[\text{Cu}(\text{Hdppa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) 晶体结构描述

X 射线单晶衍射分析表明化合物 **1** 结晶在 $P2_1/c$ 空间群, 属于单斜晶系。化合物 **1** 的不对称单元包含 1 个 Cu(II) 离子, 1 个 Hdppa²⁻ 配体和 1 个配位 H₂O 分子。Cu1 采用五配位模式, 与其配位的原子来自 1 个 Hdppa²⁻ 配体中的 2 个羧基氧原子和吡啶环上的氮原子(O2、O3、N1)和另一个配体中的氧原子(O1A), 以及配位水中的氧原子(O5), 如图 1 所示。



Symmetry codes: A: $2-x, 0.5+y, 0.5-z$

图 1 化合物 **1** 中 Cu(II) 的配位环境

Fig.1 Coordination environment of the Cu(II) in compound **1**

其中, O2、O3 和 O5 占据赤道平面的配位点, O1A 和 N1 占据轴向上的配位点, 形成一个略微变形的三角双锥结构, Cu-O 键长范围为 0.190~0.220 nm, Cu1-

N1 键长为 0.198(15) nm, 部分键长和键角见表 2。每个 Hdppa²⁻桥联 2 个 Cu(II) 离子沿 b 轴方向无限延伸, 形成一维链状结构, 如图 2 所示。

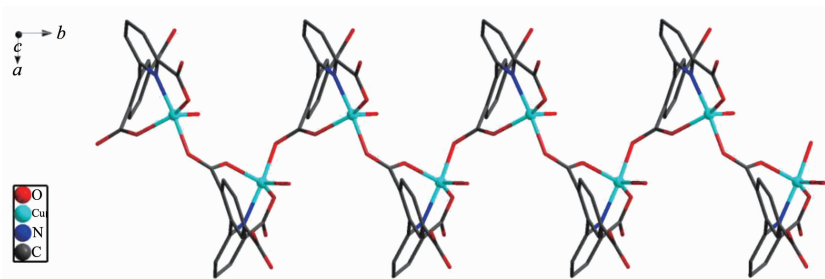


图 2 化合物 1 的一维链状结构

Fig.2 1D chain structure of the compound 1

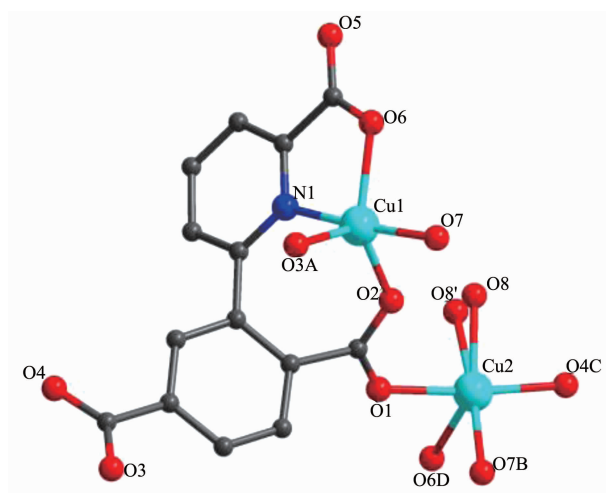
2.2.2 $[\text{Cu}_2(\text{dppa})(\mu_2\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) 晶体结构描述

X 射线单晶衍射分析表明化合物 1 结晶在 $P\bar{1}$ 空间群, 属于三斜晶系, Cu(II) 配位环境如图 3 所示。化合物 2 的不对称单元包含 2 个 Cu(II) 离子, 1 个 dppa³⁻ 配体, 1 个 OH⁻, 1 个配位 H₂O 分子和 1 个游离 H₂O 分子。Cu1 采用三角双锥结构的五配位模式, 占据赤道平面配位点的 O2、O3A 和 O6 来自 dppa³⁻ 配体中的羧基; 占据轴向配位点的 N1 来自 dppa³⁻ 配体的吡啶环, O7 来自配位水。Cu2 也采用五配位模式, 分别来自 dppa³⁻ 配体中的羧基氧原子 (O1、O4C 和 O6D), 以及配位水的氧原子 (O7B 和 O8/O8'), 其中 O1、O4C、O7B 和 O8 占据赤道平面的配位点, O6D 则占据轴向上的配位点, 形成变形的四棱锥结构, Cu-O 的键长范围为 0.180~0.210 nm, Cu1-N1 键长为 0.197(3) nm, 部分键长和键角见表 2。dppa³⁻ 配体桥联

Cu1 和 Cu2 沿 a 轴方向延伸形成一维链状结构, 如图 4a 所示。配体中苯环上 2-COO⁻ 的 O1 和 O2 以双齿顺-反(*syn-anti*)桥联方式连接相邻的 2 条一维链, 形成二维层状结构(图 4b)。二维层状结构通过羧基的氢键(O8-H8...O5)作用形成三维超分子结构(图 4c)。

2.2.3 $[\text{Mn}_3(\text{dppa})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) 晶体结构描述

X 射线单晶衍射分析表明化合物 3 结晶在 $P\bar{1}$ 空间群, 属于三斜晶系, Mn(II) 配位环境如图 5 所示。化合物 3 的不对称单元包含 1.5 个 Mn(II) 离子, 1 个 dppa³⁻ 配体, 2 个配位 H₂O 分子和 1 个游离 H₂O 分子。Mn1 采用六配位模式, 与其配位的原子来自 dppa³⁻ 配体中羧基上的氧原子 (O1、O1A、O3B 和 O3C) 和配位水上的氧原子 (O7D 和 O7E)。其中 O1、O1A、O7D 和 O7E 占据赤道平面的配位点, O3B 和 O3C 则占据轴向上的配位点, 形成畸变的八面体。



Symmetry codes: A: $-x, 2-y, -z$; B: $-x, 2-y, 1-z$; C: $x, y, 1+z$; D: $-1+x, y, z$

图 3 化合物 2 中 Cu(II) 的配位环境

Fig.3 Coordination environment of the Cu(II) in compound 2

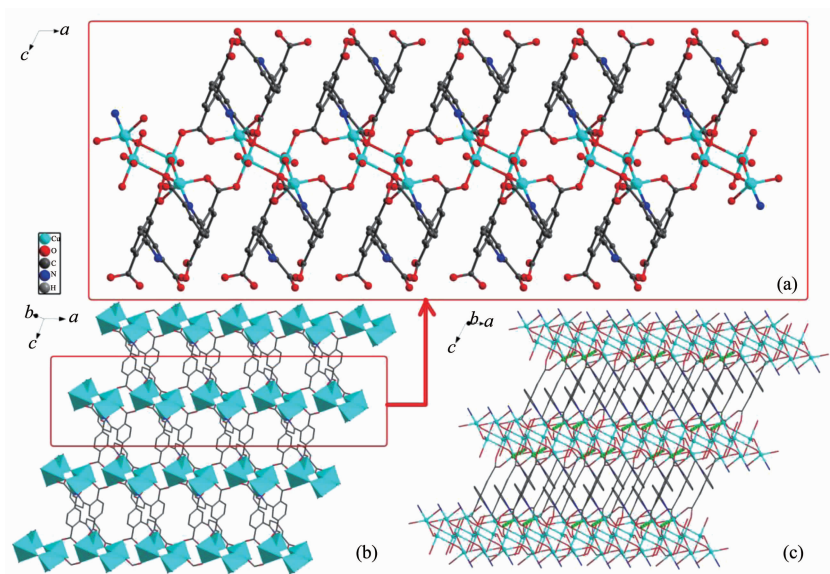
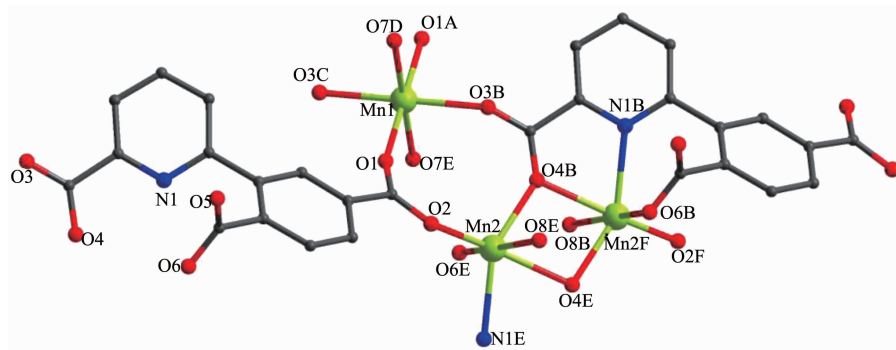


图 4 化合物 2 的一维(a)、二维(b)和三维(c)结构

Fig.4 Views of 1D(a), 2D(b) and 3D(c) structure of the compound 2



Symmetry codes: A: 2-x, 3-y, 3-z; B: 1+x, 1+y, 1+z; C: 1-x, 2-y, 2-z; D: x, y, 1+z; E: 2-x, 3-y, 2-z; F: 3-x, 4-y, 3-z

图 5 化合物 3 中 Mn(II)的配位环境

Fig.5 Coordination environment of the Mn(II) in compound 3

Mn2 也采用八面体的六配位模式,占据赤道平面配位点的 O2、O4E 和 O6E 来自 dppa³⁻配体中的羧基, O8E 来自配位水; 占据轴向上配位点的 O4B 来自 dppa³⁻配体中羧基, N1E 来自 dppa³⁻配体的吡啶环, Mn-O 键长范围为 0.200~0.230 nm, Mn2-N1E 键长为 0.232(18) nm, 部分键长和键角见表 2。dppa³⁻配体吡啶环上 6-COO⁻的 O3B、O4B 以双齿顺-反(*syn-anti*)方式桥联 Mn1 和 Mn2 形成沿 *a* 轴方向上的一维链状结构,如图 6a 所示。苯环上 5-COO⁻的 O1、O2 以顺-顺(*syn-syn*)方式桥联相邻的两条一维链形成二维层状结构(图 6c),二维层状通过羧基的氢键(O7-H7-O5)作用进一步形成三维超分子结构(图 6c)。

2.3 磁性

化合物 1~3 的变温磁化率是采用粉晶样品在

10000e 场强下, 2~300 K 温度变化范围内测定的, 其 $\chi_m T$ 对 *T* 曲线如图 7~9 所示。当 *T*=300 K 时, 化合物 1 的 $\chi_m T$ 值为 0.367 cm³·K·mol⁻¹, 与没有耦合作用的 1 个 Cu(II)离子 (*D*_{5/2}, *g*=2) 所对应的仅自旋值 0.375 cm³·K·mol⁻¹ 十分相近。温度在 150~300 K 之间, 化合物 1 的 $\chi_m T$ 值几乎保持不变, 随着温度继续下降, $\chi_m T$ 迅速上升到 2K 时的 0.826 cm³·K·mol⁻¹。化合物 1 的 χ_m^{-1} 对 *T* 的曲线如图 7 所示, 该曲线是一条直线, 符合 Curie-Weiss 定律 $\chi_m^{-1}=(T-\theta)/C$ 。利用 $\chi_m^{-1} (T-\theta)/C$ 对实验数据进行最小平方拟合得出的直线(图 7 的实线), 最佳拟合参数 Weiss 常数 $\theta=6.221$ K, Curie 常数 $C=0.367$ cm³·K·mol⁻¹。 $\chi_m T$ 值随 *T* 下降而上升的变化趋势和正的 Weiss 常数 θ 都表明化合物 1 存在铁磁耦合作用。由于在化合物 1 中存在

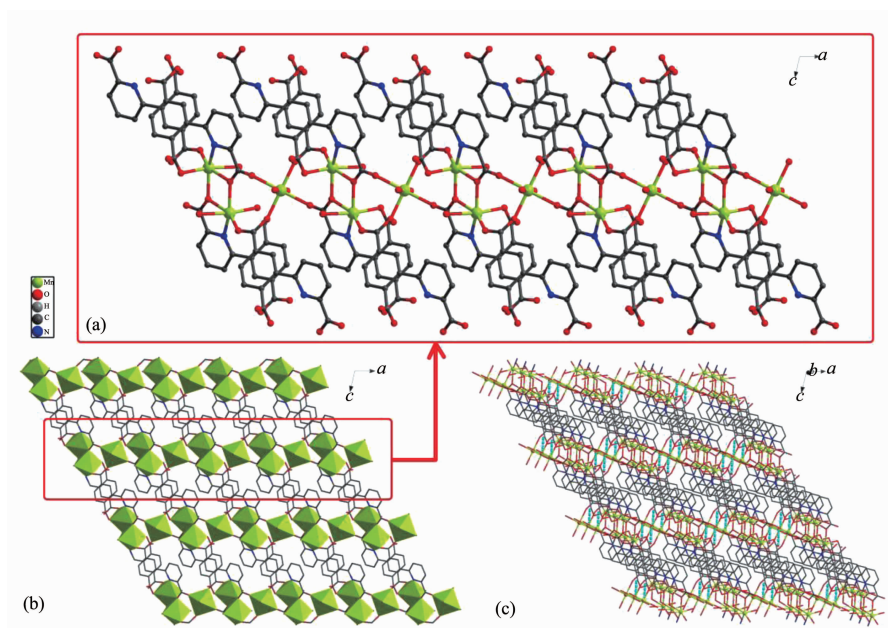
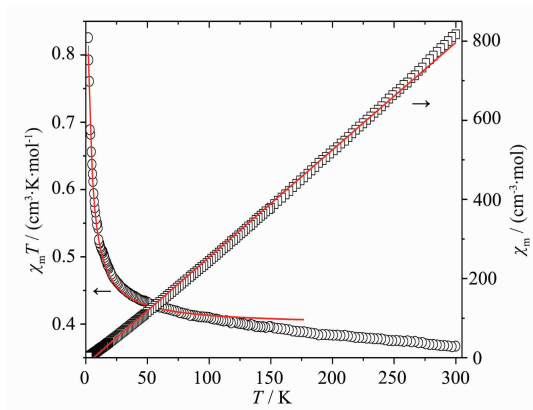


图 6 化合物 3 的一维(a)、二维(b)和三维(c)结构

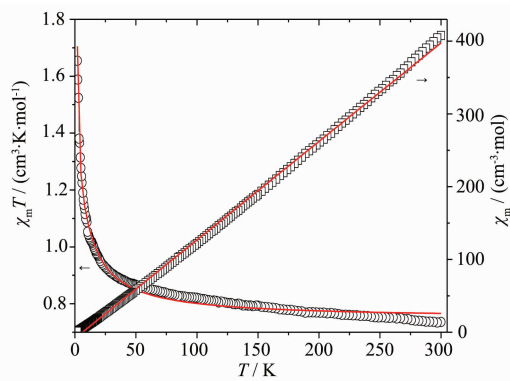
Fig.6 Views of 1D(a), 2D(b) and 3D(c) structure of the compound 3

图 7 化合物 1 的 $\chi_m T$ 对 T 和 χ_m^{-1} 对 T 曲线Fig.7 Plots of $\chi_m T$ vs T and χ_m^{-1} vs T for 1

Cu-COO-Cu 链,按各向同性的 Heisenberg 线性链磁交换模型^[20]和引入分子场近似(为估算自旋中心间的磁相互作用),采用一个附加耦合参数 zJ ^[21],拟合的结果得到 Cu-Cu 之间的超交换磁耦合常数 J 为 4.44 cm^{-1} ,朗德因子 $g=2.01$,Cu-COO-Cu 链间的耦合常数 zJ 为 -0.52 cm^{-1} ,一致性因子 $R=2.55 \times 10^{-4}$ ($R = \sum (\chi_{\text{obsd}} - \chi_{\text{calcd}})^2 / \sum \chi_{\text{obsd}}^2$)。

对于化合物 2,当 $T=300 \text{ K}$ 时,2 的 $\chi_m T$ 值为 $0.736 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,比没有耦合作用的 2 个 Cu(II) 离子($^2D_{5/2}$, $g=2$) 所对应的仅自旋值之和 $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 略小。温度在 $20 \sim 300 \text{ K}$ 之间,化合物 2 的 $\chi_m T$ 值几乎保持不变,随着温度进一步下降, $\chi_m T$ 迅速上

升到 2 K 时的 $1.654 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。化合物 2 的 χ_m^{-1} 对 T 曲线如图 8 所示,该曲线是一条直线,符合 Curie-Weiss 定律 $\chi_m^{-1} = (T - \theta)/C$ 。利用 $\chi_m^{-1} = (T - \theta)/C$ 对实验数据进行最小平方拟合得出的直线(图 8 的实线)。最佳拟合参数 Weiss 常数 $\theta=6.201 \text{ K}$,Curie 常数 $C=0.739 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\chi_m T$ 值随 T 下降而上升的变化趋势和正的 Weiss 常数 θ 都表明化合物 2 存在铁磁耦合作用。由于在化合物 2 中存在着双核 Cu 和 Cu-COO-Cu 链,采用各向同性的 Heisenberg 磁交换模型^[22]和分子场近似^[21],得到双核 Cu1-Cu2 之间的超交换磁耦合常数 J 为 8.94 cm^{-1} ,Cu1-Cu1 之间的耦合常数为 0.45 cm^{-1} ,朗德因子 $g=1.99$,Cu-COO-Cu 链之间的耦合常数 zJ 为 -0.24 cm^{-1} , $R=5.8 \times 10^{-5}$ 。

图 8 化合物 2 的 $\chi_m T$ 对 T 和 χ_m^{-1} 对 T 曲线Fig.8 Plots of $\chi_m T$ vs T and χ_m^{-1} vs T for 2

当 $T=300\text{ K}$ 时, 化合物 **3** 的 $\chi_m T$ 值为 $13.13\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与没有耦合作用的 3 个 Mn(II) 离子($^6\text{S}_{5/2}$, $g=2$)所对应的仅自旋值之和($13.15\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$)十分相近。随着温度的下降, 化合物 **3** 的 $\chi_m T$ 缓慢降到 2 K 时的 $6.66\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。化合物 **3** 的 χ_m^{-1} 对 T 曲线如图 9 所示, 是符合 Curie-Weiss 定律 $\chi_m^{-1}=(T-\theta)/C$ 的一条直线。利用 $\chi_m^{-1}=(T-\theta)/C$ 对实验数据进行最小平方拟合得出的直线(图 9 的实线)。最佳拟合参数 Weiss 常数 $\theta=-5.86\text{ K}$, Curie 常数 $C=13.27\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。负的 Weiss 常数 θ 表明化合物 **3** 存在反铁磁耦合作用。由于化合物 **3** 结构较为复杂, 没有找到合适的模型进行磁交换常数的拟合。

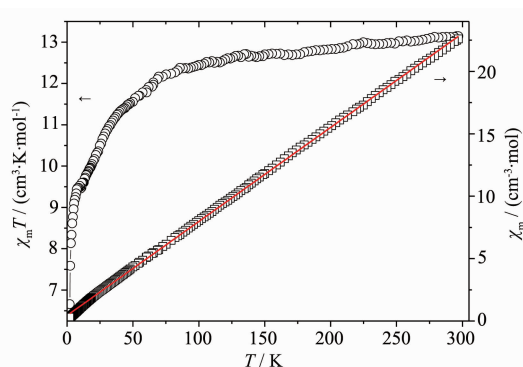


图 9 化合物 **3** 的 $\chi_m T$ 对 T 和 χ_m^{-1} 对 T 曲线

Fig.9 Plots of $\chi_m T$ vs T and χ_m^{-1} vs T for **3**

3 结 论

本文报道了 3 个基于 3-(2,5-二羧基苯基)-吡啶羧酸配体的 Cu(II) 、 Mn(II) 配合物, 化合物 **1** 具有一维链状结构, 化合物 **2** 和 **3** 具有二维层状结构并进一步通过氢键形成三维超分子网络。磁性研究表明, 化合物 **1** 和化合物 **2** 中存在较强的铁磁耦合作用, 化合物 **3** 中 Mn(II) 离子之间存在反铁磁相互作用。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] White K A, Chengelis D A, Gogick K A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:18069-18071
- [2] Zhang Q J, Li B H, Chen L. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*:9356-9362
- [3] Shultz A M, Farha O K, Hupp J T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:4204-4205
- [4] Alezi D, Belmabkhout Y, Suyetin M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*:13308-13318
- [5] Black C A, Costa J S, Fu W T, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*:1062-1068
- [6] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*:734-777
- [7] Crees R S, Cole M L, Hanton L R, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*:1712-1719
- [8] He Y P, Tan Y X, Zhang J. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*:6-9
- [9] Pham T, Forrest K A, Hogan A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*:1460-1471
- [10] Hu Z C, Pramanik S, Tan K, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*:4204-4207
- [11] You L X, Wang S J, Xiong G, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*:17385-17394
- [12] You L X, Li Z G, Ding F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *46*:340-343
- [13] YOU Li-Xin (由立新), WANG Shu-Ju (王淑菊), XIONG Gang (熊刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, *31*:323-328
- [14] Massoud S S, Junk T, Herchel R, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, *60*:1-3
- [15] Liu B, Yu Y H, Jiang W H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, *54*:12-15
- [16] Dai C, Zhou X Y, Jing X M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, *52*:69-72
- [17] ZHANG Chun-Li (张春丽), QIN Ling (覃玲), YANG Qing-Xiang (杨清香), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, *29*:2157-2161
- [18] YU Mei-Hui (于美慧), HU Ming (胡明), FENG Zhan-Yu (冯占宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, *30*:1261-1666
- [19] Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, et al. *J. Appl. Cryst.*, **2009**, *42*:339-341
- [20] Oshio H. *Chem. Lett.*, **1991**, *20*:227-230
- [21] Kou H Z, Zhou B C, Liao D Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*:6887-6891
- [22] Drillon M, Cornado E, Belaiiche M, et al. *J. Appl. Phys.*, **1988**, *63*:3551-3553