

以邻菲罗啉为辅助配体的 一维 Cu(II) 配合物结构及磁性表征*

高素云, 祖丽皮亚·阿不力孜, 王英波

(新疆师范大学 化学化工学院无机化学研究所 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 采用水热法合成了以叠氮钠和邻菲罗啉为配体的一维链状 Cu(II) 配合物, 并通过元素分析、红外光谱、X 射线单晶衍射和变温磁化率等技术对配合物进行了表征. 该配合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 1.0364(2)$, $b = 1.1993(2)$, $c = 1.5481(3)$ nm, $\alpha = 87.70(3)^\circ$, $\beta = 84.58(3)^\circ$, $\gamma = 79.38(3)^\circ$, $Z = 1$, $V = 1.8823(7)$ nm³, $\rho = 1.735$ mg/m³, $F(000) = 900$. 对该配合物的磁学性质进行了讨论.

关键词: 配位聚合物; 叠氮; 设计; 单晶结构; 分子磁性

中图分类号: O 614. 121 文献标志码: A 文章编号: 0258 - 7971(2014) 03 - 0400 - 05

根据 A. Werner 的理论发展起来的配位化学是 20 世纪最活跃的研究领域之一. 他打破了传统的有机化学和无机化学之间的界线, 与物理化学、有机化学、生物化学、固体化学、环境化学等相互渗透, 成为贯穿众多学科的交叉点^[1-2]. 配合物花样繁多的空间结构引起了结构化学和理论化学家们的广泛关注, 设计并合成具有特定结构和物理功能的分子材料是近年来配位化学研究的一个重要方向. 近年来, 随着研究手段和测试技术的迅速提高, 该领域得到了突飞猛进的发展^[3].

目前, 对配位聚合物的研究主要集中在两个方面, 一是配位聚合物迷人的多样的拓扑结构; 二是配位聚合物的性能, 因为配位聚合物既保持了有机分子的特性, 又兼有无机金属的特色. 配位聚合物具有性质独特, 结构多样化, 不寻常性质等特点, 所以它们非线性材料, 磁性材料, 催化材料, 分子载体, 存储气体, 生物工程等多领域具有广泛的应用前景^[4-8], 因此对配合物的研究具有理论意义和潜

在应用价值. 其中, 有关铜离子以邻菲罗啉为配位聚合物的结构已有大量的报道, 包括一维链状, 二维网状以及三维超分子等各种空间构型, 铜离子可形成五配位的多核空间构型的配合物.

此外, 由于叠氮阴离子(N_3^-) 具有多变的桥联配位方式和磁性传递行为, 由叠氮阴离子桥联的配合物合成和性质研究受到重视. 配位聚合物的分子磁性已成为该领域的研究热点.

本论文采用水热法合成了以叠氮阴离子为主配体(叠氮钠) 和邻菲罗啉为辅助配体的一维链状 Cu(II) 配合物, 因为邻菲罗啉双齿配体, 能与多种过渡金属形成配合物, 由于形成的配合物为螯合物, 所以比较稳定. 并通过红外光谱、元素分析、X 射线单晶衍射和变温磁化率等技术对配合物进行了表征. 该配合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群. 采用 8×10^4 A/m 的外磁场对配合物进行了变温磁化率测试.

* 收稿日期: 2013 - 04 - 12

基金项目: 无机化学重点学科 2013 年招标课题(13XSXZ0704) ; 新疆维吾尔自治区高校科研计划资助(XJEDU2011S32) .

作者简介: 高素云(1963 -), 女, 河北人, 实验师, 主要从事无机合成方面的研究. E - mail: 1579849134@ qq. com.

通信作者: 祖丽皮亚·阿不力孜(1963 -), 女, 维吾尔族, 新疆人, 讲师, 主要从事功能配位化合物方面的研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), NaN_3 (分析纯) 和邻菲罗啉 (分析纯), 实验室用去离子水. Perkin - Elmer 240C 型元素分析仪, Nicolet Magna - IR 560 型红外光谱仪, 波长 4 000 ~ 400 cm^{-1} , KBr 压片, Bruker SMART 1000CCD 面探衍射仪, Quantum Design MPMS SQUID 型磁强计; MagLab System 2000 型磁强计.

1.2 配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$ 的合成 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17 g 1 mmol), NaN_3 (0.13 g 2 mmol), 邻菲罗啉 (0.16 g 1 mmol) 溶解在 8 mL 水中, 室温下搅拌 10 min, 然后转入 25 mL 的水热釜, 在马弗炉中 170 $^\circ\text{C}$ 恒温 72 h, 降至室温. 过滤, 所得产物用 10 mL 水洗涤 2 次, 得到适合单晶衍射的蓝色块状晶体. 基于 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计算得到的产率为 41%.

配合物的碳、氢、氮元素用 Perkin - Elmer 240C 型元素分析仪测定. 对配合物 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CuN}_8$ (327.80) 计算值 ($w/\%$): C 36.61; H 2.44; N 34.17. 实验值 ($w/\%$): C 36.35; H 2.61; N 34.45.

红外光谱测定采用 KBr 压片, 在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内测定, 主要吸收峰为 (cm^{-1}): 3 440 (m), 2 066 (vs), 2 034 (vs), 1 532 (m), 1 515 (m), 1 431 (s), 1 336 (m), 850 (s), 723 (s). 大约在 2 066, 2 034 cm^{-1} 的 2 个尖峰表明配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$ 中叠氮有 2 种桥联模式, 高频的吸收峰归属为 EO 桥的特征吸收, 低频的吸收峰归属为 $\mu - 1, 1, 3$ 桥的特征吸收. 位于 1 532, 1 515, 1 431 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 是邻菲罗啉的特征峰.

1.3 配合物的晶体结构解析 选取一定尺寸的单晶体, 于 298 K 下在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000 X - ray 衍射仪上进行衍射实验. 用 Mo K_α ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 射线, 以 $\omega - 2\theta$ 方式扫描, 收集衍射数据. 衍射数据经 Multi - Scan 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 合成法确定非氢原子坐标, 用 SHELXS - 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. 与碳原子相连的氢原子坐标由理论计算加入, H_2O 中的氢原子从差值 Fourier 图中找出, 并绑定在母原子上进行精修. 表 1 列出了配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$ 的主要晶体学数据, 主要键长和键角数据见表 2.

表 1 配合物的晶体学数据

Tab. 1 Crystal data of the complex

项目	指标
配合物实验式	$2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CuN}_8)$
相对分子质量	327.80
T/K	296(2)
λ/nm	0.071073
晶系	三斜晶系
空间群	$P\bar{1}$
a/nm	1.0364(2)
b/nm	1.1993(2)
c/nm	1.5481(3)
α	$87.70(3)^\circ$
β	$84.58(3)^\circ$
γ	$79.38(3)^\circ$
Z	1
V/nm^3	1.8823(7)
$d/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.735
$F(000)$	990
GOF on F^2	0.864
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0981$, $wR_2 = 0.2631$
最大残余峰/最小残余峰 (e/nm^3)	0.0018/ -0.0011

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构讨论 单晶 X 射线衍射显示: 配合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群. 每个单元中包含一个晶体学独立的铜原子, 2 个叠氮阴离子和一个邻菲罗啉配体 (图 1). 铜原子是六配位的 (以 $\text{Cu}3$ 为例), 配位环境由 2 个来自邻菲罗啉的氮原子 ($\text{N}1, \text{N}2$) 和 4 个来自叠氮阴离子的氮原子 ($\text{N}7, \text{N}10, \text{N}16, \text{N}18$) 构成, 呈现变形八面体构型. 该八面体的赤道面由 2 个邻菲罗啉上的氮原子 ($\text{N}1, \text{N}2$) 和 2 个叠氮离子上的氮原子 ($\text{N}7, \text{N}16$) 共同构成, 其键长分别为 $\text{Cu}3 - \text{N}1/0.2018 \text{ nm}$, $\text{Cu}3 - \text{N}2/0.2051 \text{ nm}$, $\text{Cu}3 - \text{N}7/0.1954 \text{ nm}$, $\text{Cu}3 - \text{N}16/0.1974 \text{ nm}$, 平均键长为 $0.199(9) \text{ nm}$. $\text{N}10$ 和

N18 分别位于变形八面体的 2 个顶点,键长分别为 Cu3—N10/0.244 2 nm, Cu3—N18/0.270 3 nm.

2 个叠氮离子,其中一个仅一端与铜原子相连,起到平衡价态作用;另一个采取 $\mu-1,1,3$ 桥联方式连接铜原子(Cu1—N16/0.246 6 nm, Cu1—N10/0.200 4 nm, Cu3—N18/0.270 3 nm, Cu3—N10/0.244 2 nm, 键角 Cu1—N16—Cu3 = Cu1—N10—Cu3 = 99.3(5)°),无限延伸形成一维链状结

构(图 2). 但是 Cu3 和 N18 之间的键长为 0.270 3 nm,超出了正常的键长范围,属于弱作用,在图 2 中表现为虚线.

2.2 配合物的磁性分析 采用 1000Oe 的外磁场对配合物进行了变温磁化率测试,如图 3. 在 300 K 时 $\chi_m T$ 为 $1.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,随着温度降低, $\chi_m T$ 逐渐升高,在 22 K 左右达到最大值 $2.81 \text{ cm}^3 \cdot$

表 2 配合物的主要的键长与键角

Tab.2 The bond length and angle of the complex

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
Cu(1) - N(3)	0.202 8(15)	N(16) - Cu(1) - N(10)	79.5(5)
Cu(1) - N(4)	0.198 1(16)	N(13) - Cu(1) - N(16)	97.5(6)
Cu(1) - N(10)	0.200 4(15)	N(13) - Cu(1) - N(3)	90.0(6)
Cu(1) - N(16)	0.2466(13)	N(3) - Cu(1) - N(4)	81.4(7)
Cu(1) - N(13)	0.196 9(16)	N(3) - Cu(1) - N(16)	95.2(5)
Cu(3) - N(1)	0.201 8(14)	N(4) - Cu(1) - N(16)	88.2(5)
Cu(3) - N(2)	0.205 1(14)	N(1) - Cu(3) - N(2)	79.6(6)
Cu(3) - N(7)	0.195 3(17)	N(7) - Cu(3) - N(16)	94.8(6)
Cu(3) - N(16)	0.197 4(13)	N(10) - Cu(3) - N(7)	97.0(6)
Cu(3) - N(18)	0.270 3	N(16) - Cu(3) - N(10)	81.2(5)
Cu(3) - N(10)	0.244 2(14)	N(8) - N(7) - Cu(3)	117.9(14)
		N(14) - N(13) - Cu(1)	118.1(13)
		Cu(3) - N(16) - Cu(1)	99.3(5)
		N(17) - N(18) - Cu(3)	13.69(3)
		N(17) - N(16) - Cu(3)	13.36(12)

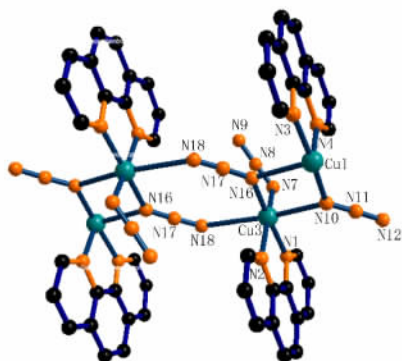


图 1 配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$ 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$

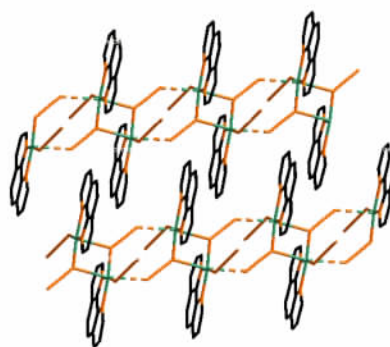


图 2 配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$ 的链状结构

Fig.2 One-dimensional chain structure of the complex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$

$\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 此后开始随温度下降而急剧降低. 在温度降至 2 K 时 $\chi_m T$ 达到最小值为 $0.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\chi_m T - T$ 曲线的总体变化表明铜离子间存在铁磁交换. 这一结论在图 4 给出的 χ_m^{-1}/T 变化关系中得到了证实. χ_m 在 50 ~ 300 K 范围内符合居里 - 外斯定律 $\chi_m = C/(T - \theta)$, 外斯常数 θ 为 +27.39 K

(正的外斯常数也表明了铜离子之间存在铁磁交换) 居里常数 C 为 $1.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这与室温下测得的 $\chi_m T$ 值 $1.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相接近. 且 $\chi_m - T$ 曲线中没有出现最大值(图 3(b)), 说明该化合物中不存在长程磁有序.

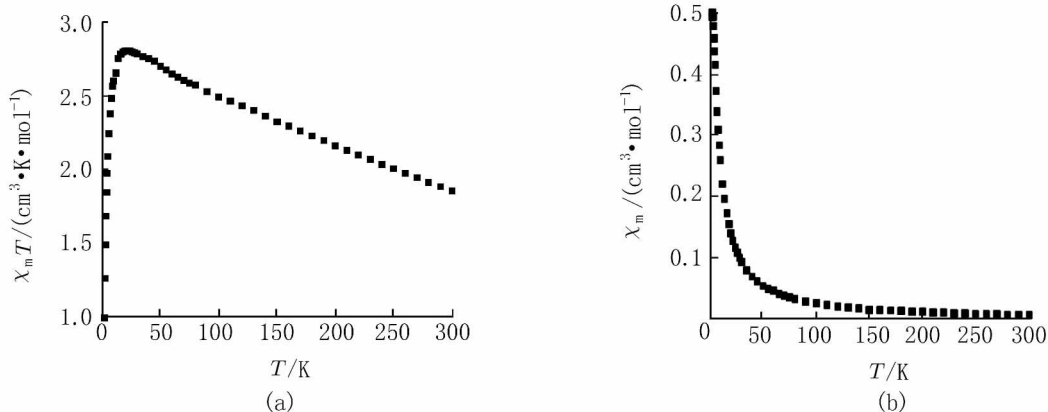


图3 配合物的 $\chi_m T$ 和 χ_m 随温度变化曲线

Fig3. The curve of complexes $\chi_m T$ in different temperature

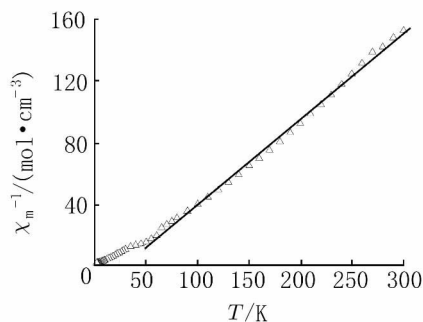


图4 配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_n$ 的 χ_m^{-1} 随温度变化曲线

Fig. 4. The curve of complexes χ_m^{-1} in different temperature

3 结论

邻菲罗啉是一个缺电子基团, 氮原子上有一对孤电子. 根据红外光谱、元素分析、X 射线单晶衍射和变温磁化率等技术中叠氮有 2 种桥联模式, 铜原子是六配位, 配位环境由 2 个来自邻菲罗啉的氮原子和 4 个来自叠氮阴离子的氮原子构成, 呈现变形八面体构型. 该配合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 我们采用 $8 \times 10^4 \text{ A/m}$ 的外磁场对配合物进行了变温磁化率测试, 随着温度的变化, T 曲线的总体变化表明铜离子间存在铁磁交换.

参考文献:

- [1] 祖丽皮亚·阿不力孜, 王莉, 沙拉买提·托乎提, 等. 叠氮阴离子 $\mu - 1, 1$ 桥联双核 Co(II) 配合物的合成及其晶体结构和磁性 [J]. 应用化学, 2012, 29(8): 938-941.
Zulipiya · ABULIZI, WANG L, Shalamaiti · TUOHU-TI, et al. Synthesis, crystal structure and magnetic characterization of azido-bridged binuclear cobalt(II) coordination polymer [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry 2012, 29(8): 938-941.
- [2] ABRAHAMS B F, BATTEN S R, HAMIT H, et al. A Cubic (3 Å) - connected net with large cavities in solvated $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ (tpt = 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine) [J]. Chem Int Ed Engl, 1996, 35: 1690.
- [3] VALLEE B L, AULD D S. Zinc: biological functions and coordination motifs [J]. Acc Chem Res., 1993, 26: 543.
- [4] EVANS O R, XIONG R, WANG Z, et al. Crystal engineering of acentric diamondoid metal-organic coordination networks [J]. Chem Int Ed, 1999, 38: 536-538.
- [5] KAHN O. Chemistry and physics of supramolecular magnetic materials [J]. Acc Chem Res, 2000, 33(10): 647-657.

- [6] YAGHI O M ,LI H ,DAVIS C ,et al. Synthetic strategies ,structure patterns ,and emerging properties in the chemistry of modular porous solids [J]. *Acc Chem Res* ,1998 ,31(8) :474-484.
- [7] KONDO M ,YOSHITOMI T ,SEKI K ,et al. Three - dimensional framework with channeling cavities for small molecules { $[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O$ }_n (M Co ,Ni ,Zn) [J]. *Angew Chem Int Ed* ,1997 ,36: 1 725-1 727.
- [8] BU W M ,YE L ,FAN Y G ,et al. A three - dimensional neutral framework of a novel decavanadium cluster bridged by an AsO₄ tetrahedron [AsVIV₈VV₂O₂₆(μ - H₂O)] · 8H₂O [J]. *Chem Commun* ,2000 ,14: 1 279-1 280.

Synthesis and magnetic properties of one dimensional Cu(II) complexes with phenanthroline as auxiliary ligands

GAO Su-yun , ZULIPIYA Abulizi ,WANG Ying-bo

(The College of Chemistry and Chemical Engineering in Xinjiang Normal University 830054 Urumqi ,China)

Abstract: A novel one - dimensional Cu (II) complex has been synthesized with sodium azide and phenanthroline as ligands by hydrothermal method and characterized by IR spectroscopy ,elemental analyses ,X - ray crystallography and magnetic susceptibility in this paper. The single crystal of this complex belongs to the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 1.0364(2)$ $b = 1.1993(2)$ $c = 1.5481(3)$ nm $\alpha = 87.70(3)^\circ$ $\beta = 84.58(3)^\circ$, $\gamma = 79.38(3)^\circ$ $Z = 1$, $V = 1.8823(7)$ nm³ , $d = 1.735$ mg/m³ , $F(000) = 900$. Magnetic properties of this complex has been discussed.

Key words: coordination polymer; azide; design; crystal structures; molecular magnetism