

文章编号:1000-5641(2009)06-0128-06

配合物 $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的合成、晶体结构与磁性研究

徐 涵¹, 周 权¹, 刘 斌², 李一志³, 白俊峰³

(1. 黄山学院 化学系, 安徽 黄山 245041; 2. 西北大学 化学与材料科学学院
合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069; 3. 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: 用溶液法合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (HNPG = 邻苯二甲酰甘氨酸), 对其进行了元素分析, 红外光谱, 热重分析, 磁性和 X 射线单晶衍射实验. 单晶结构分析表明该晶体属于三斜晶系, P-1 空间群, 晶胞系数 $a = 0.476\ 74(12)\ \text{nm}$, $b = 0.113\ 19(3)\ \text{nm}$, $c = 0.11\ 614(3)\ \text{nm}$, $\alpha = 106.468(4)^\circ$, $\beta = 100.114(5)^\circ$, $\gamma = 94.358(5)^\circ$, $V = 0.586\ 4(3)\ \text{nm}^3$, $Z = 1$. Cu(II) 通过 O-C-O 构成一维链状结构, 分子间氢键将一维链连接为平面结构, 氢键对分子结构稳定起到重要作用; 配合物存在弱的反铁磁性.

关键词: 铜配合物; 晶体结构; 姜-泰勒效应; 氢键; 磁性

中图分类号: O611 **文献标识码:** A

Synthesis, crystal structure and magnetic property of compound $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

XU Han¹, ZHOU Quan¹, LIU Bin², LI Yi-zhi³, BAI Jun-feng³

(1. Department of Chemistry, Huangshan University, Huangshan Anhui 245041, China;
2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry (Ministry of Education),
College of Chemistry & Material, Northwest University, Xi'an 710069, China;
3. State Key Laboratory of Coordination Chemistry, College of Chemistry and Chemical
Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A coordination polymer was synthesized by solution method. Its structure was determined by single crystal X-ray diffraction analysis and further characterized by elemental, IR spectra, TG and magnetic property analysis. The title compound crystallizes in triclinic space group P-1, with $a = 0.476\ 74(12)\ \text{nm}$, $b = 0.113\ 19(3)\ \text{nm}$, $c = 0.116\ 14(3)\ \text{nm}$, $\alpha = 106.468(4)^\circ$, $\beta = 100.114(5)^\circ$, $\gamma = 94.358(5)^\circ$, $V = 0.586\ 4(3)\ \text{nm}^3$, $Z = 1$. Cu(II) ions are linked by O-C-O unit to form one-dimensional chain, the 1D chains are connected by intermolecular hydrogen bonds and resulting in 2D structure. Hydrogen bonds play significant role in stabilization of the struc-

收稿日期:2008-12

基金项目:黄山学院自然科学基金(2007xkj013)

第一作者:徐涵,女,硕士,助教,研究方向为功能配位化学. E-mail: xuhannju@163.com.

ture, weak ferromagnetic interactions are observed in the compound.

Key words: Cu coordination complex; crystal structure; Jahn-Teller effect; hydrogen bond; magnetic property

0 引言

配位聚合物在催化、电化学、光化学、吸附、离子交换和磁性能方面具有潜在的应用前景而受到普遍关注^[1-4]. 通过选择不同的多齿配体和金属离子, 可以组装成具有各种新型骨架结构和特殊物理化学性能的配合物. 有机配体在金属离子之间起着间隔或桥联的作用, 羧基不仅能以多种灵活的配位方式与金属离子键合, 还可以与金属离子组合形成多核金属离子的二级构筑单元, 进而够造出多种新颖有趣的配位聚合物拓扑结构^[5,6]. 羧酸还可以根据去质子化或配位程度的不同, 提供氢键的给体与受体^[7,8]. 本文中用溶液法以含羧基的邻苯二甲酰甘氨酸配体和 $\text{Cu}(\text{II})$ 盐合成配合物 $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 对其进行了单晶结构分析, 并进行了红外光谱(IR), 热重(TG), 磁性质等性质的表征.

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNPG, 乙醇均为市售, 水为蒸馏水. FTIR 仪(VECTOR-22 Bruker 公司), MPMS-XL7 SQUID 磁力计, Bruker Smart Apex CCD 衍射仪(Bruker 公司), PERkin Elmer 240C elemental analyzer 元素分析仪.

1.2 配合物的合成

将配体邻苯二甲酰甘氨酸(11 mg, 0.055 mmol)溶于5 mL乙醇溶液中, 将此溶液慢慢地滴加到溶有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15 mg, 0.05 mmol) 水溶液(5 mL)的试管中, 静置. 四周后, 有天蓝色棍棒状的晶体形成. 将晶体用乙醚洗净, 并在空气中干燥.

1.3 红外光谱测定与元素分析

FTIR(KBr 固体压片 ν/cm^{-1}): 3 454(s, br), 1 768(m), 1 709(s), 1 601(m), 1 422(s), 1 378(m), 1 318(m), 1 118(w), 961(w), 747(w), 715(w), 638(w); 元素分析(%), 按 $\text{CuC}_{22}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{H}_{22}$ 计算(括号内为计算值): C 47.68 (47.70), H 4.02 (4.00), N 5.09(5.06), 由此确定化合物的组成为 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{CuN}_2\text{O}_{11}$.

1.4 晶体结构的测定

选取 $0.28\text{ mm} \times 0.26\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$ 的单晶, 采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 使用经过石墨单色器单色化的 MoK_α 射线 ($\lambda = 0.071\ 073\text{ nm}$), 以 Φ - ω 扫描方式收集衍射数据. 配合物在 $1.89^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$ 的范围内, 应用 Smart 程序收集 5 483 个衍射数据. 采用 SHEXL-97^[9] 和 SHELXS-97^[10] 程序, 由直接法解出并用全矩阵最小二乘法对结构加以精修. 对所有非氢原子做了各向异性精修, 详细参数见表 1.

2 结果与分析

2.1 配合物的晶体结构

配合物 $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的晶体学数据及结构修正数据在表 1 中列

出,主要的键长和键角列于表 2. 由图 1 可见,每个 Cu(II)离子与 4 个来自羧基的 4 个 O 原子配位,羧基的配位方式是 $\mu_2-\eta^1 : \eta^1$ (一个氧原子配位一个金属离子,一个羧基配位两个金属离子). 另外两个配位点被水占据. 在晶胞中还存在一个游离的无序乙醇分子. 在标题化合物中,中心离子采取六配位的变形八面体的配位构型. 2 个配体 HNPG 的羧基氧原子(O3, O3A),配位水分子的 2 个氧原子(O5, O5A)共同构成赤道平面,其键长分别为 0.194 7(10), 0.194 7(10), 0.196 1(9) 和 0.196 1(9) nm, 平均键长为 0.195 4 nm. 轴向位置被相邻配体上的羧基氧原子(O4B, O4C)配位,其键长为 0.259 9 nm. 这三种 Cu(II)-O 键长的不同是因为姜-泰勒效应,姜-泰勒效应降低了整个体系的能量,有利于结构的稳定. 相邻的两个 Cu(II)与其配位的两个羧基(COO²⁻)了一个不规则的八边形,并通过这种方式将相邻的结构单元连接形成一维结构. 分子间氢键 C-H \cdots O 将相邻的链状连接形成平面结构(见图 2),氢键的存在有利于结构的稳定(氢键参数列于表 3).

表 1 标题配合物的晶体学数据

Tab. 1 Crystal data and structure refinement for title compound

参数	数据
化学式	[Cu(NPG) ₂ (H ₂ O) ₂] · CH ₃ CH ₂ OH
经验式	CuC ₂₂ N ₂ O ₁₁ H ₂₂
Mr	553.96
T/K	293(2)
λ (MoK α) /nm	0.071 073
晶系	Triclinic
空间群	P-1
a/nm	0.476 74(12)
b/nm	0.113 19(3)
c/nm	0.116 14(3)
α /(°)	106.468(4)
β /(°)	100.114(5)
γ /(°)	94.358(5)
V/nm ³	0.586 4(3)
Z	1
D/(g · cm ⁻³)	1.569
μ /mm ⁻¹	0.996
F(000)	285.0
晶体尺寸/mm × mm × mm	0.28 × 0.26 × 0.25
收集衍射数方法	$\varphi - \omega$
θ 范围/(°)	1.89 ~ 26.00
收集/独立衍射点数(Rint)	5483 / 2299 (0.0450)
衍射点数 [$I > 2\sigma(I)$]	1985
限制指标	$-5 \leq h \leq 5$ $-13 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 14$
吻合因子	1.036
R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0603, 0.1369
Δ/σ	0.000

注: $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum w(\sum F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

表 2 标题配合物的主要键长和键角

Tab.2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for title compound

Bond	Length/nm	Bond	Angle/(°)	Bond	Angle/(°)
Cu(1)-O(3)	0.1947(10)	Cu(1)-O(5)	0.1961(9)	Cu(1)-O(4) ^{#3}	0.2598(5)
O(3)-Cu(1)-O(3) ^{#2}	180.000(6)	O(5) ^{#2} -Cu(1)-O(4) ^{#2}	88.63(4)	O(3)-Cu(1)-O(4) ^{#3}	88.26(4)
O(3)-Cu(1)-O(5) ^{#2}	91.8(4)	O(4) ^{#1} -Cu(1)-O(3) ^{#2}	88.26(4)	O(4) ^{#1} -Cu(1)-O(5) ^{#2}	88.63(4)
O(3) ^{#2} -Cu(1)-O(5) ^{#2}	88.2(4)	O(3)-Cu(1)-O(4) ^{#1}	91.74(4)	O(5)-Cu(1)-O(4) ^{#3}	91.37(4)
O(5)-Cu(1)-O(5) ^{#2}	180.000(4)	O(4) ^{#1} -Cu(1)-O(4) ^{#2}	180.000(6)	O(4) ^{#3} -Cu(1)-O(5) ^{#2}	88.63(4)

注:对称码操作 #1 $x-1, y, z$; #2 $-x, -y+1, -z+2$; #3 $1-x, 1-y, 2-z$.

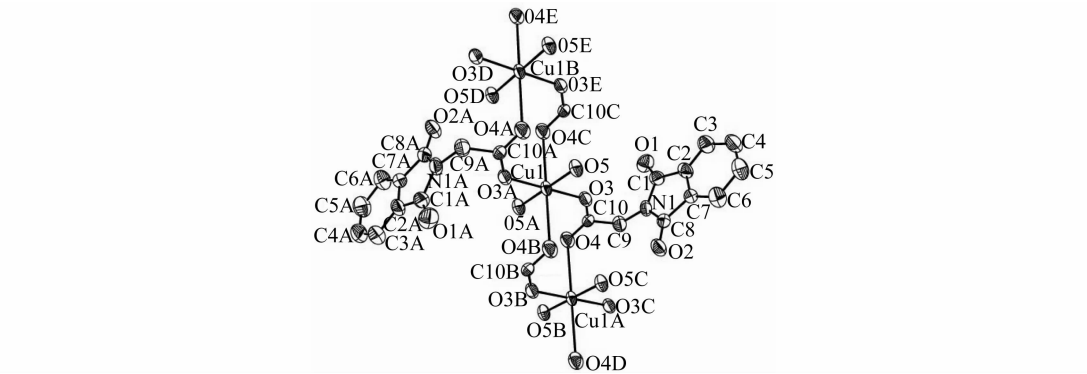


图 1 配合物分子的结构图(椭球几率 30%)

Fig.1 Molecular structure of the compound (probability of ellipsoid is 30%)

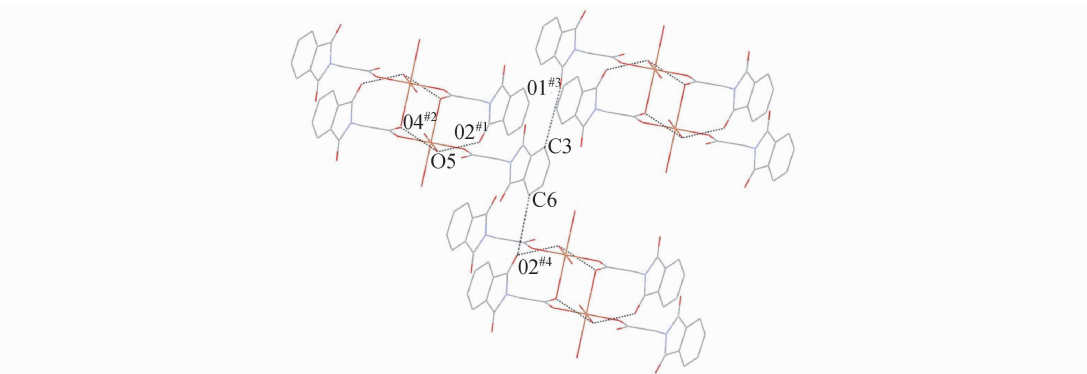


图 2 配合物的氢键图

Fig.2 Hydrogen bonds in the compound

表 3 标题配合物的氢键键长和键角

Tab.3 Hydrogen bonding for title compound

D-H...A	$d(\text{D-H})/\text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle(\text{DHA})/(\text{°})$
O(5)-H(5C)···O2 ^{#1}	0.085	0.194	0.273 81	155
O(5)-H(5A)···O4 ^{#2}	0.082	0.187	0.259 88	148
C(3)-H(3)···O(1) ^{#3}	0.093	0.256	0.347 47	169
C(6)-H(6)···O(2) ^{#4}	0.093	0.254	0.345 13	166

注:对称码操作 #1 $x-1, y, z$; #2 $-x, -y+1, -z+2$; #3 $1-x, -y, 1-z$; #4 $1-x, 1-y, 1-z$.

2.2 配合物的热重分析

配合物的热重曲线(见图 3)表明,配合物在 50~80 °C 失重 15.3% (计算值为 14.8%), 对应失去两个配位水分子及溶剂分子乙醇. 80~350 °C 化合物对热性质稳定, 350 °C 后, 化合物快速分解.

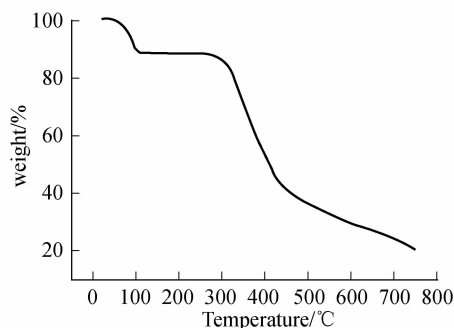


图 3 配合物 $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的热重曲线

Fig. 3 Thermal analysis curves of the complex $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

2.3 配合物的磁性研究

在 2~300 K 范围内对配合物进行了 $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 进行了磁学性质研究. 结果表明, 化合物表现为弱的反铁磁性, 如图 4 所示, 图中实线为拟合值, 方框区为实验值. 配合物磁性研究显示大于 50 K 时, 磁性行为遵守居里-外斯定律且居里常数为 $0.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 外斯常数为 -0.95 K . 在 χ_M 和 $\chi_M T$ 曲线图上连续上升以及在冷却时在 $\chi_M T$ 曲线连续下降都证明化合物具有反铁磁性.

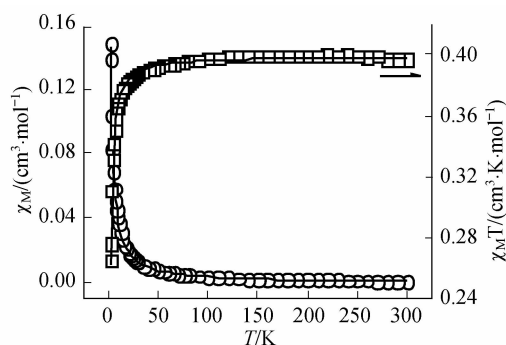


图 4 化合物 $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的磁化率随温度变化的曲线 $\chi_M T-T$

Fig. 4 The χ_M and $\chi_M T$ versus T plot for compound $[\text{Cu}(\text{NPG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

化合物中相邻 Cu(II) 之间的距离为 0.476 7 nm. 测量的反铁磁性自旋相互交换作用主要来源于 Cu. 配合物的磁化数据用铁磁均匀链模型处理 (Heisenberg Hamiltonian $H = -JS_A S_B$) 拟合, 公式为

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} + N_a.$$

得到的参数为 $g = 2.06$, $J = -1.05 \text{ cm}^{-1}$. 与文献报道的类似结构相比较, 如 $[\{\text{Cu}_3(\text{di-2-pyridylamine})_3(\mu\text{-HPO}_4)(\mu\text{-PO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}(\text{PF}_6)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($J = -4.98 \text{ cm}^{-1}$)^[11] 以及 $[\text{Cu}$

$\{(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2\}(J = -2.96 \text{ cm}^{-1})^{[12]}$,化合物的 J 值相对较小.

3 结 论

用溶液法合成一个新颖的配位聚合物,中心离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 为六配位,姜-泰勒效应降低了体系能量.相邻的两个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与配位的两个羧基形成一个不规则的八边形.配合物磁性研究显示配合物具有反铁磁性.

[参 考 文 献]

- [1] HAGRMAN P J, HAGRMAN D, ZUBIETA J. Organic-Inorganic hybrid materials: from "simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(18): 2638-2684.
- [2] FENG S H, XU R R. New materials in hydrothermal synthesis[J]. *Acc Chem Res*, 2001, 34(3): 239-247.
- [3] 高山, 张现发, 霍丽华, 等. 一维链状 4-硝基-3-羧甲基苯异丙酸镉配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{3-CNPP})(\text{Py})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、晶体结构及热稳定性研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(8): 1195-1198.
GAO S, ZHANG X F, HUO L H, et al. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of 1D chain coordination polymer $\{[\text{Cd}(\text{3-CNPP})(\text{Py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ with 2-(3-carboxymethyl-4-nitrophenyl) propionic acid ligand[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2005, 21(8): 1195-1198.
- [4] YAGHI O M, JERNIGAN R, LI H, et al. Construction of a new open-framework solid from 1,3,5-cyclohexanetricarboxylate and zinc(II) building blocks[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1997: 2383-2384.
- [5] CHEN B, OCKWIG N W, MILLWARD A R, et al. High H_2 adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4745-4749.
- [6] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(30): 4670-4679.
- [7] CHEN B, OCKWIG N W, FRONCZEK F R, et al. Transformation of a metal-organic framework from the NbO to PtS net[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(2): 181-183.
- [8] KOSTAKIS G E, CASELLA L, HADJILIADIS N, et al. Interpenetrated networks from a novel nanometer-sized pseudopeptidic ligand, bridging water, and transition metal ions with cds topology[J]. *Chem Commun*, 2005, 30: 3859-3861.
- [9] SHELDRICK G M. SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution [M]. Germany: Göttingen University, 1997.
- [10] SHELDRICK G M. SHELXS-97, Program for the Refinement of Crystal Structures[M]. Germany: Göttingen University, 1997.
- [11] YOUNGME S, PHUENGPHAI P, PAKAWATCHAI C, et al. A novel polymeric trinuclear-based μ_3 -phosphato-bridged $\text{Cu}(\text{II})$ complex containing two different types of monophosphate: synthesis, structure and magnetism of $\{[\text{Cu}_3(\text{di-2-pyridylamine})_3(\mu_3, \eta^3\text{-HPO}_4)(\mu_3, \eta^4\text{-PO}_4)(\text{H}_2\text{O})] (\text{PF}_6)(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ [J]. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358(6): 2125-2128.
- [12] CAO D K, XIAO J, LI Y Z, et al. Metal phosphonates based on $\{[(\text{Benzimidazol-2-ylmethyl})\text{-imino}]\text{bis}(\text{methylene})\}\text{bis}(\text{phosphonic Acid})$: syntheses, structures and magnetic properties of the chain compounds $[\text{M}\{(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2\}](\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Cu, Cd})$ [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006(9): 1830-1837.