

双链状异金属超分子化合物 [Cu(oxbe) Ni(dpt) (H₂ O)] ClO₄ · 0.5H₂ O 的 合成、晶体结构和磁性

李建定¹, 张武¹, 陶偌偲¹, 王庆伦², 程延祥³

(1. 河南大学化学化工学院, 分子与晶体工程研究所, 开封 475001; 2. 南开大学化学系, 天津 300071;
3. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 以 *N*-(2-羧基苯)-*N'*-(氨基)草酰胺根阴离子(oxbe)为桥联配体, 端接二丙烯三胺(dpt), 合成了铜镍异双核配合物[Cu(oxbe) Ni(dpt)(H₂O)] ClO₄ · 0.5H₂O. 通过元素分析和 IR 光谱对配合物进行了表征, 利用 X 射线单晶衍射测定了其晶体结构. 该化合物分子间通过氢键相互作用, 形成双链状超分子结构. 5 ~ 300 K 变温磁化率研究表明, 化合物中双核体系 Cu(*S*_{Cu} = 1/2)-Ni(*S*_{Ni} = 1) 中心原子间通过草酰胺桥联发生较强的反铁磁相互作用(磁参数 $J = -62.3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.11$).

关键词 铜; 镍; 双链状; 超分子化合物; 磁性

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0453-04

异金属多核桥联配合物由于其独特的结构和在材料、双金属催化等领域中的潜在应用^[1~9]而得到广泛研究. 获得异金属体系的有效方法之一是以“配合物作配体”. 草酰胺及其衍生物的单核配合物具有多原子成桥功能, 在分子设计中可以作为“配体”一直备受关注^[10~12].

由于合成上的困难, 有关不对称草酰胺配合物晶体结构和磁性质研究的报道相对较少^[13~17]. 本文利用合成的单核片段 Cu(oxbe)⁻为双齿“配体”, 得到了具有双链状结构的异金属超分子化合物 [Cu(oxbe) Ni(dpt)(H₂O)] ClO₄ · 0.5H₂O, 并对其进行了晶体结构解析和磁性质研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

单核配合物 Na[Cu(oxbe)] · 1.5H₂O [H₃oxbe = *N*-(2-羧基苯)-*N'*-(氨基)草酰胺]按文献方法合成^[15], Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O 按常规方法制备, 其余试剂均为市售分析纯.

C, H, N 的元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 II 元素分析仪测定, 金属含量用 EDTA 滴定; IR 光谱用 Avater 2360 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) 在 400 ~ 4000 cm⁻¹ 范围内测定; UV-Vis 光谱用 UV-540 型光谱仪在 200 ~ 800 nm 范围内测定; 变温磁化率采用超导量子磁强计 SQUID MPMS-7 在 5 ~ 300 K 范围内测定, 反磁部分用 Pascal 常数校正, 按公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_{\text{M}} T)^{1/2}$ 计算磁矩.

1.2 配合物的合成

取 0.362 g (1 mmol) 单核配合物 Na[Cu(oxbe)] · 1.5H₂O 溶于 20 mL 水中, 搅拌下加入含有 0.366 g (1 mmol) Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O 和 0.14 mL (1 mmol) dpt (dpt = 二丙烯三胺) 的 10 mL 水溶液. 所得溶液在常温下搅拌反应 2 h 后过滤, 滤液静止挥发, 21 d 后得到深蓝色块状晶体, 产率 83% (以 Ni 计). 元素分析实验值 (C₁₇H₃₀ClCu₁N₆Ni₁O_{9.5} 计算值, %): Ni 9.61 (9.34), Cu 10.37 (10.12), C 32.83 (32.51), H 4.53 (4.81), N 13.12 (13.38).

收稿日期: 2007-07-30.

基金项目: 河南省科技厅科研基金 (批准号: 0311020800) 和河南省教育厅科研基金 (批准号: 2006150003) 资助.

联系人简介: 陶偌偲, 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事功能配合物研究. E-mail: rjtao@henu.edu.cn

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.23 mm × 0.18 mm × 0.15 mm 的单晶, 置于 Bruker Apex-2 CCD 型 X 射线衍射仪上, 采用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda = 0.071073$ nm), 于(273 ± 2) K 下在 2.23° ≤ θ ≤ 27.50° 范围内收集 15492 个衍射点, 其中独立衍射点 5867 个($R_{int} = 0.0197$), 全部衍射数据经 LP 因子及经验吸收因子校正. 晶体结构由直接法解出, 非氢原子坐标在以后的逐次差值 Fourier 合成中逐步确定, 对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子根据理论添加法得到. 所有计算均用 SHELXL-97 程序完成^[18]. 标题化合物属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a = 1.05077(9)$ nm, $b = 0.98272(8)$ nm, $c = 0.25354(2)$ nm, $\beta = 97.696(1)^\circ$, $V = 2.5945(4)$ nm³, $Z = 2$, $F(000) = 1296$, $D_c = 1.608$ Mg/m³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.706$ mm⁻¹, $R_1 = 0.0525$, $wR_2 = 0.1606$. 晶体的主要键长和键角列于表 1.

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles(°) of the title complex

Cu1—O1	0.1887(3)	Cu1—N3	0.1961(3)	Ni1—N4	0.2070(4)	O1W—Ni1	0.2167(3)
Cu1—N1	0.2019(3)	Ni1—O3	0.2083(3)	Ni1—N5	0.2085(4)		
Cu1—N2	0.1889(3)	Ni1—O4	0.2092(3)	Ni1—N6	0.2068(4)		
O1—Cu1—N2	177.39(14)	N4—Ni1—O3	168.95(16)	O3—Ni1—N5	90.70(15)	O3—Ni1—O4	79.40(10)
N3—Cu1—N1	168.45(14)	N6—Ni1—O4	168.53(14)	N6—Ni1—O1W	87.95(15)	N6—Ni1—O3	90.23(14)
O1—Cu1—N3	95.38(12)	N5—Ni1—O1W	176.48(15)	O3—Ni1—O1W	88.13(13)		
N2—Cu1—N1	83.34(14)	N5—Ni1—O4	89.69(16)	N6—Ni1—N4	98.75(18)		

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

标题化合物中含有 1 个双核配阳离子 [Cu(oxbe)Ni(dpt)(H₂O)]⁺, 1 个 ClO₄⁻ 阴离子和 0.5 个溶剂水分子(图 1). 在双核阳离子中, Cu(II) 和 Ni(II) 离子通过顺式草酰胺桥联作用连接. Cu(II) 离子处于 O1, N1, N2 和 N3 组成的近似平面正方形环境中; 配位原子偏离它们组成的最小二乘平面的距离分别是 -0.00265 nm(O1), -0.00445 nm(N1), 0.00293 nm(N2) 和 0.00265 nm(N3), Cu(II) 离子偏离该平面的距离是 0.00139 nm. 外部 Ni(II) 离子具有 N₃O₃ 变形八面体配位构型. 其中, 配体 dpt 提供 3 个面式配位 N 原子, 铜配离子 [Cu(oxbe)]⁺ 提供两 2 个氧原子, 另一个氧原子来自配位水分子. 晶体中, dpt 配体所含的 2 个正丙基处于无序状态(A 类 C 原子空间占有率为 43.2%, B 类 C 原子

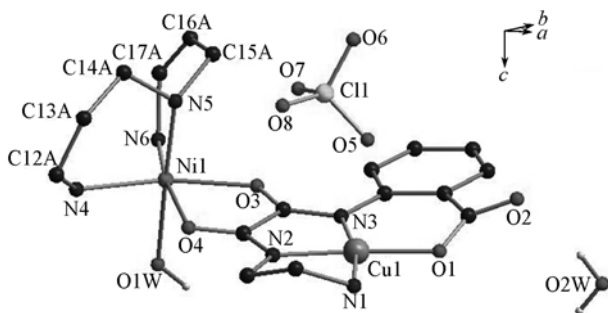


Fig. 1 Molecular structure of the title complex

空间占有率为 56.8%); 同时, 溶剂水分子也处于无序状态(O2W 原子的空间占有率为 50%).

在标题化合物中, 配位水作为氢键给体与 2 个相邻分子中的羧基氧原子(O1, O2) 间形成氢键 O1W—H1WB...O1#1 和 O1W—H1WA...O2#2; 同时, 溶剂水分子和配离子中的羧基氧原子(O2)、酰胺氧原子(O4) 之间也存在氢键: O2W—H2WB...O4#1 和 O2W—H2WA...O2(表 2). 分子中的双核

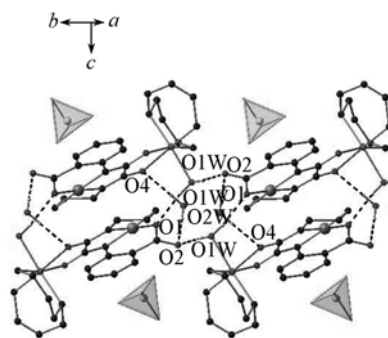


Fig. 2 View of the 1D supramolecular structure of the title complex

Table 2 Geometrical characteristics of hydrogen bonds for the title complex*

D—H...A	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$
O2W—H2WB...O4#1	0.237	0.3160(11)	155.7
O2W—H2WA...O2	0.213	0.2961(10)	167.3
O1W—H1WB...O1#1	0.206	0.2904(4)	171.1
O1W—H1WA...O2#2	0.223	0.3069(6)	169.6

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1. $-x+1, -y+1, -z+1$; #2. $x, y-1, z$.

配阳离子通过氢键彼此连接, 形成 1D 双链状超分子结构(图 2). 由于草酰胺桥基部分 $C_2N_2O_2$ 和 $Cu(II)$ 、 $Ni(II)$ 离子基本共面, 且这些原子的最小二乘平面和配体 dpt 中的 3 个 N 原子所在平面间的二面角为 54.72° , 使 dpt 基团突出在双链结构之外(图 1 和图 2). 由于空间效应, 双链结构在 bc 平面内彼此位错, 相邻链间 3 个 dpt 基团围成 1 个微孔, 作为抗衡 ClO_4^- 阴离子填充在这些微孔内(图 3).

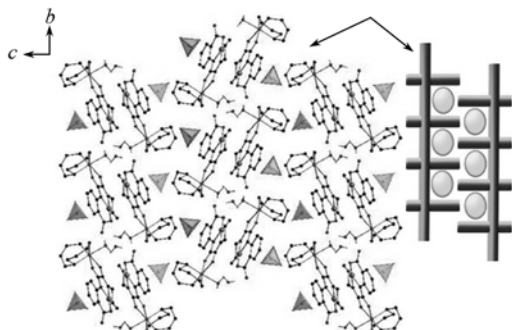


Fig. 3 2D diagram of the title complex viewed along a axis

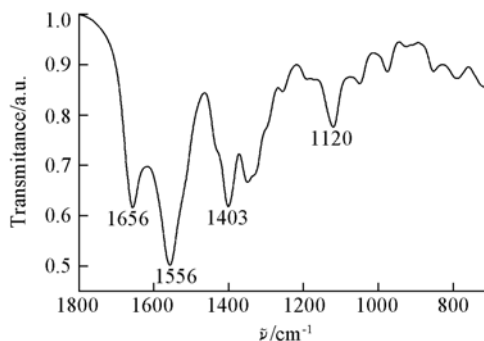


Fig. 4 IR spectrum of the title complex

2.2 IR 和 UV-Vis 光谱表征

配体 H_3oxbe 及单核配合物 $Na[Cu(oxbe)] \cdot 1.5H_2O$ 的红外光谱已有文献报道^[15,17]. 由图 4 可见, 形成标题化合物后, 单核配合物在 1649 cm^{-1} 附近的羰基振动吸收峰蓝移至 1656 cm^{-1} , 而 $\nu_{C=O}$ 的蓝移恰为羰基配位草酰胺桥存在的探针^[19]. 标题化合物在 1556 cm^{-1} 处出现的强吸收峰和在 1556 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于羧酸根基团 (COO^-) 的不对称伸缩振动 [$\nu_{as}(COO)$] 和对称伸缩振动 [$\nu_s(COO)$], 而配体中原来在 1716 cm^{-1} 处的吸收峰[羧酸的 $\nu_{as}(COO)$] 消失, 表明羧酸根基团已与 $Cu(II)$ 离子键合; 同时在 3407 cm^{-1} 附近的氨基 ($-NH_2$) 特征吸收峰与配体 (3304 cm^{-1}) 相比明显蓝移, 说明氨基上 N 原子参与配位^[19]. 另外, 在 1120 cm^{-1} 处的伸缩振动可指认为游离态 ClO_4^- 的振动吸收^[15-17]. 这与标题化合物的晶体结构描述相符.

在 DMF 溶液中测定了标题化合物的 UV-Vis 光谱. 在 602 nm 附近的宽吸收带可归属于两种自旋允许的 $d-d$ 跃迁吸收 $B_2(Cu) \rightarrow B_1(Cu)$ 和 ${}^3A_2(Ni) \rightarrow {}^2T_1(Ni)$ 的叠加. 在 746 nm 附近的弱吸收可以指认为畸变八面体构型中 $Ni(II)$ 离子的自旋禁阻跃迁 ${}^3A_2(Ni) \rightarrow {}^2E_2(Ni)$ ^[17,19], 这与晶体结构描述一致.

2.3 磁性质研究

标题化合物的 μ_{eff} 和 χ_M 与 T 的关系如图 5 所示. 300 K 时 $\mu_{eff} = 2.87 \times 10^{25}\text{ A} \cdot \text{m}^2$, 比 $CuNi$ 体系的纯自旋值 ($3.08 \times 10^{25}\text{ A} \cdot \text{m}^2$) 低. 随着温度的降低, μ_{eff} 值缓慢下降; 温度低于 50 K 后, μ_{eff} 值几乎不再发生变化. 这与文献^[17,20] 报道结果相一致. 从标题化合物的结构分析可以看出, 该体系中主要存在的磁相互作用为 $Cu(II)$ 、 $Ni(II)$ 离子通过草酰胺桥的磁耦合: $Cu-N-O-Ni$. 对整个体系的磁性拟合时, 参照文献^[17] 中近似模型导出的公式, 忽略可能通过氢键作用的磁传递, 作为孤立的线型双核体系, 运用由自旋哈密顿算符 $\hat{H} = -2J\hat{S}_{Cu}\hat{S}_{Ni}$ 推出理论表达式:

$$\chi_M = (Ng^2\beta^2/4KT) \left[\frac{10 + \exp(-3J/KT)}{2 + \exp(-3J/KT)} \right] + N_\alpha, \quad N_\alpha = 200 \times 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\chi'_M = \chi_M(1 - \rho) + (Ng^2\beta^2/3KT) \sum S_i(S_i + 1) \cdot \rho$$

式中, J 为 $Cu(II)$ 和 $Ni(II)$ 离子间的交换积分, N_α 为与温度无关的顺磁性; ρ 为不纯单核杂质含量, 其它符号具有通常含义. 最佳拟合后 $J = -62.3\text{ cm}^{-1}$, $g = 2.11$, $\rho = 4.10 \times 10^{-2}$, 一致性因子 $R = \sum (\chi_{obsd} - \chi_{calcd})^2 / \sum \chi_{obsd}^2$ 为 1.53×10^{-3} . 负的 J 值说明分子中 $Cu(II)$ 和 $Ni(II)$ 离子之间存在反铁磁

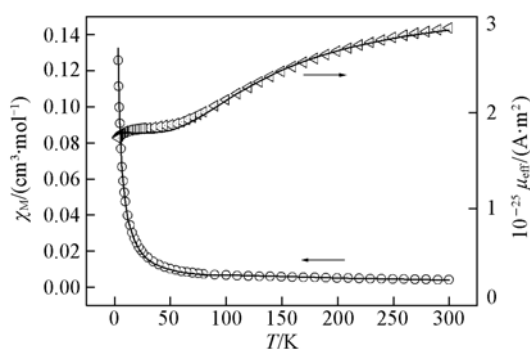


Fig. 5 μ_{eff} and χ_M versus T for the title complex

偶合作用. 与相似的 Cu—Ni 体系(J 值位于 $-107 \sim -47.22 \text{ cm}^{-1}$ 之间)^[17,19] 相比, 标题化合物 J 值较大; 这与分子间存在氢键, 相邻分子中 Cu(II) 和 Ni(II) 离子间距离较短($d_{\text{Cu—Ni}} = 0.530 \text{ nm}$) 有关.

参 考 文 献

- [1] Luo F., Batten S. R., Che Y. X., *et al.*. Chem. Eur. J. [J], 2007, **13**: 4948—4955
- [2] Zhou H. J., Strates K. C., Muñoz M. Á. *et al.*. Chem. Mater. [J], 2007, **19**: 2238—2246
- [3] Pasán J., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**: 7794—7801
- [4] Xie Y. S., Liu X. T., Zhang M., *et al.*. Polyhedron [J], 2005, **24**: 165—171
- [5] Gatteschi D., Kahn O., Miller J. S., *et al.*. Research Frontiers in Magnetochemistry [M], Boston: Kluwer Academic Publishers, 1991: 343—417
- [6] Kahn O. Magnetic Properties of Organic Materials [M], Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996: 657—729
- [7] CHEN Xin-Bin(陈新斌), LIAO Dai-Zheng(廖代正), SUN Yong-Fen(孙咏芬), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(1): 78—80
- [8] TAO Ruo-Jie(陶偌偈), LIU Bao-Lin(刘宝林), LI Fu-An(李付安), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(8): 1400—1403
- [9] WANG Zhao-Long(王兆龙), NIU Shu-Yun(牛淑云), JIN Jing(金晶), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(5): 811—815
- [10] Pardo E., Faus J., Julve M., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 10770—10771
- [11] Ruiz R., Faus J., Lloret F., *et al.*. Chem. Soc. Rev. [J], 1999, **193—195**: 1069—1117
- [12] Liu Z. L., Li L. C., Liao D. Z., *et al.*. Cryst. Growth Des. [J], 2005, **5**: 783—787
- [13] Pei Y., Nakatani K., Kahn O., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 1989, **28**: 3170—3175
- [14] Pei Y., Kahn O., Nakatani K., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1991 **113**: 6558—6564
- [15] Zang S. Q., Tao R. J., Wang Q. L., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2003, **42**: 761—766
- [16] Tao R. J., Zang S. Q., Hu N. H., *et al.*. Inorg. Chim. Acta [J], 2003, **353**: 325—331
- [17] Tao R. J., Zang S. Q., Cheng Y. X., *et al.*. Polyhedron [J], 2003, **22**: 2911—2916
- [18] Sheldrick G. M. SHELXL-97, A Program for Structure Refinement [CP], Göttingen: University of Göttingen, 1997
- [19] Jima H. O., Nonoyama K. Coord. Chem. Rev. [J], 1988, **92**: 85—167
- [20] Gao E. Q., Tang J. K., Liao D. Z., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2001, **40**: 3134—3140

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of a New Double Chainlike Heterobinuclear Supramolecular Architecture [Cu(oxbe)Ni(dpt)(H₂O)] ClO₄ · 0.5H₂O

LI Jian-Ding¹, ZHANG Wu¹, TAO Ruo-Jie^{1*}, WANG Qing-Lun², CHENG Yan-Xiang³

(1. Institute of Molecular and Crystal Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, China; 2. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China; 3. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A new heterobinuclear complex bridged by *N*-benzoato-*N'*-(2-aminoethyl)oxamido trianion(oxbe) and end-capped with dipropylenetriamine(dpt), [Cu(oxbe)Ni(dpt)(H₂O)] ClO₄ · 0.5H₂O, was synthesized and characterized by elemental analyses and IR spectra. The crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction analyses. There are hydrogen bonds in the complex resulting in the formation of the double chainlike supramolecular architecture. The variable temperature magnetic susceptibility measured at 5—300 K indicates the presence of a medial antiferromagnetic interaction through the oxamido bridge in binuclear system Cu($S_{\text{Cu}} = 1/2$)-Ni($S_{\text{Ni}} = 1$) with magnetic parameters $J = -62.3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.11$.

Keywords Copper; Nickel; Double chainlike; Supramolecular architecture; Magnetic property

(Ed.: M, G)