

## 新型氰基桥联配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{en})_2]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构和磁性质

袁爱华<sup>1,2</sup> 杨绪杰<sup>1</sup> 刘孝恒<sup>1</sup> 郁开北<sup>3</sup> 陆路德<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

(<sup>2</sup> 华东船舶工业学院材料科学与工程学院, 镇江 212003)

(<sup>3</sup> 中国科学院成都分院分析测试中心, 成都 610040)

关键词: 镍(II)配合物 氰基桥联 晶体结构 磁性质  
分类号: O643.11

分子组装在材料科学、催化和生物化学中具有潜在的应用前景, 所以分子组装引起了化学、固体物理学和生物学等领域科学家们的普遍关注<sup>[1]</sup>。分子组装常用的方法是使用具有配位能力的金属配合物作为建筑块与过渡金属阳离子反应。氰基桥联多核配合物由于其结构的多样性和具有特别优异的磁性质, 近 10 年来在配位化学领域倍受关注<sup>[2-8]</sup>。在系列配合物  $[\text{M}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$  等) 中,  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  和  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  的晶体结构已经通过单晶衍射的方法测得<sup>[9, 10]</sup>。在  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  中, Cu 原子为六配位八面体结构, 其中 2 个乙二胺分子在赤道平面分别与 Cu 原子反式螯合, 2 个桥联氰基在轴向与 Cu 原子以反式相连<sup>[9]</sup>; 在  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  中, 中心原子 Cd 原子为六配位, 其中 2 个乙二胺分子分别与 Cd 原子顺式螯合而形成 2 个相互垂直的平面, 2 个桥联氰基以顺式与 Cu 原子相连而形成变形八面体结构<sup>[10]</sup>, 我们以 Ni 原子取代 Cu、Cd 而得到了标题化合物  $[\text{Ni}(\text{en})_2]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。晶体结构测定表明该配合物中四配位 Ni 原子和六配位 Ni 原子交替排列,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  为顺式桥联, 乙二胺与六配位 Ni 原子之间既有顺式螯合, 又有反式螯合。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

合成使用的所有药品和试剂均为分析纯试剂。Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪; Jarrell-Ash 1100 + 2000 电感耦合等离子直读光谱仪 (ICP); Nicolet FT-1703X 红外光谱仪 (KBr 压片); MPMS-5 SQUID 磁强计; Siemens P4 X 射线四圆衍射仪。

#### 1.2 标题化合物的合成

通过  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  与乙二胺按物质的量比 2:1 溶于水反应制得  $[\text{Ni}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$  蓝紫色溶液, 将 0.1g  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶于 5mL 水中得桔黄色溶液, 两者在 U 型管中通过缓慢扩散反应, 三周后析出紫红色针状晶体。元素分析按  $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{Ni}_4\text{O}_5$  的理论值 (%): C, 24.85; H, 5.47; N, 28.98; Ni, 30.36; O, 10.34; 实测值 (%): C, 24.93; H, 5.50; N, 28.87; Ni, 30.40; O, 10.30。

#### 1.3 晶体结构的测定

将尺寸为  $0.52 \times 0.44 \times 0.14\text{mm}^3$  的单晶置于 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上, 用经过石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.071073\text{nm}$ ) 作为入射射线, 在  $1.57^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$  的范围内, 以  $\omega$  扫描方式共收集衍射强度数据 3710 个, 其中独立衍射点 3029 个 ( $R_{\text{int}} = 0.0238$ )。  $I > 2\sigma(I)$  的可观察衍射点

收稿日期 2003-03-04。收修改稿日期: 2003-04-25。

江苏省教育厅自然科学基金资助项目 (No. 01KJB150010)。

\* 通讯联系人。E-mail: LuLude@public1.ppt.js.cn

第一作者: 袁爱华, 女, 35 岁, 副教授; 研究方向: 材料化学。

1836 个用于结构计算, 全部强度数据均经过 LP 因子和经验吸收因子校正。晶体结构由直接法解出, 配合物的所有非氢原子的坐标用矩阵最小二乘法进行各相异性温度因子修正。氢原子坐标按理想几何位置插入。这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算, 但不参加修正。全矩阵最小二乘精修基于  $F^2$ , 精修参数数目为 198 个。最终偏离因子  $R_1 = 0.0456$ ,  $wR_2 = 0.1019$ 。所有计算在 PC-586 微机上用 SHELXTL 结构解析程序进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

标题化合物的红外光谱测定范围在  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 红外光谱数据 ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{OH})$ ,  $3350.50(\text{ws})$ ;  $\nu(\text{NH})$ ,  $3297.02(\text{s})$ ;  $\delta(\text{NH}_2)$ ,  $1587(\text{s})$ ;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ,  $2148.94(\text{s})$ 、 $2133.21(\text{s})$ 。其中  $2148.94\text{cm}^{-1}$  为桥联氰基伸缩振动吸收峰,  $2133.21\text{cm}^{-1}$  为非桥联氰基伸缩振动吸收峰。

### 2.2 晶体结构

晶体结构分析表明, 标题化合物为正交晶系,  $Pnna$  空间群, 晶胞参数:  $a = 2.8189(5) \text{ nm}$ ,  $b = 0.8407(2) \text{ nm}$ ,  $c = 1.4554(2) \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 3.4491(11) \text{ nm}^3$  和  $Z = 4$ ,  $F(000) =$

$1608$ ,  $D_c = 1.490\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 2.200\text{mm}^{-1}$ ,  $\text{GOF} = 0.889$ , 标题配合物的主要键长和键角列于表 1, 图 1、图 2 分别为标题配合物的分子结构和晶胞堆积图。

CCDC: 207329。

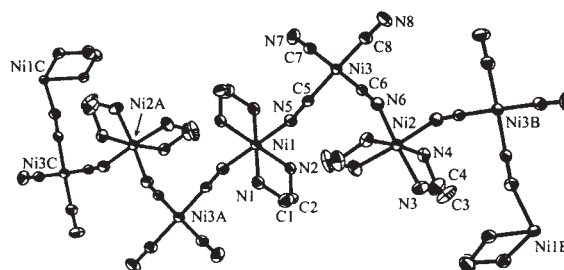


图 1 标题配合物的分子结构

Fig. 1 Perspective drawing of the title complex

由图 1、图 2 可知, 该配合物由  $trans\text{-Ni}(\text{en})_2\text{-}\mu\text{-}(\text{NC})_2$ ,  $cis\text{-}\mu\text{-}(\text{NC})_2\text{Ni}(\text{CN})_2$  和  $cis\text{-}\mu\text{-}(\text{NC})_2\text{Ni}(\text{en})_2$  三部分通过  $[-\text{Ni}(\text{en})_2\text{-NC-Ni}(\text{CN})_2\text{-CN-Ni}(\text{en})_2\text{-NC-Ni}(\text{CN})_2\text{-CN}]_n$  链无限伸展形成一维链状结构, 其中结构单元  $cis\text{-}\mu\text{-}(\text{NC})_2\text{Ni}(\text{CN})_2$  为顺式平面四方结构, 结构单元  $\text{CN-Ni}(\text{en})_2\text{-NC}$  中中心 Ni 原子为六配位, 具有八面体结构, 且顺式与反式交替排列。反式  $\text{CN-Ni}(\text{en})_2\text{-NC}$  中 2 个乙二胺分子在赤道平面以反

表 1 配合物的部分键长和键角

Table 1 Selected Bond Distances (nm) and Bond Angles ( $^\circ$ )

Ni(1)-N(1)	0.2098(4)	Ni(1)-N(2)	0.2100(4)	Ni(1)-N(5)	0.2148(4)
Ni(2)-N(6)	0.2092(4)	Ni(2)-N(3)	0.2111(5)	Ni(2)-N(4)	0.2113(5)
Ni(3)-C(6)	0.1852(5)	Ni(3)-C(5)	0.1855(6)	Ni(3)-C(8)	0.1858(6)
Ni(3)-C(7)	0.1882(5)	N(1)-C(1)	0.1464(7)	N(2)-C(2)	0.1466(7)
N(3)-C(3)	0.1448(8)	N(4)-C(4)	0.1452(7)	N(5)-C(5)	0.1146(6)
N(6)-C(6)	0.1136(6)	N(7)-C(7)	0.1118(6)	N(8)-C(8)	0.1150(7)
C(1)-C(2)	0.1462(8)	C(3)-C(4)	0.1448(8)		
N(1)#1-Ni(1)-N(1)	180.00(18)	N(1)#1-Ni(1)-N(2)	97.39(17)	N(1)-Ni(1)-N(2)	82.61(17)
N(2)-Ni(1)-N(2)#1	180.0(3)	N(1)#1-Ni(1)-N(5)#1	91.72(17)	N(1)-Ni(1)-N(5)#1	88.28(17)
N(2)-Ni(1)-N(5)#1	90.02(17)	N(2)-Ni(1)-N(5)	89.98(17)	N(5)#1-Ni(1)-N(5)	180.0(3)
N(6)#2-Ni(2)-N(6)	93.0(2)	N(6)-Ni(2)-N(3)#2	86.30(18)	N(6)-Ni(2)-N(3)	173.7(2)
N(3)#2-Ni(2)-N(3)	95.0(3)	N(6)-Ni(2)-N(4)#2	92.62(18)	N(3)-Ni(2)-N(4)#2	93.71(18)
N(6)-Ni(2)-N(4)	91.71(18)	N(3)-Ni(2)-N(4)	82.02(18)	N(4)#2-Ni(2)-N(4)	173.7(3)
C(6)-Ni(3)-C(5)	91.8(2)	C(6)-Ni(3)-C(8)	88.9(2)	C(5)-Ni(3)-C(8)	176.8(3)
C(6)-Ni(3)-C(7)	176.7(3)	C(5)-Ni(3)-C(7)	87.3(2)	C(8)-Ni(3)-C(7)	92.2(2)
C(1)-N(1)-Ni(1)	108.7(4)	C(2)-N(2)-Ni(1)	107.3(4)	C(3)-N(3)-Ni(2)	107.5(4)
C(4)-N(4)-Ni(2)	107.8(4)	C(5)-N(5)-Ni(1)	155.5(4)	C(6)-N(6)-Ni(2)	156.4(4)
C(2)-C(1)-N(1)	110.4(5)	C(1)-C(2)-N(2)	111.7(6)	C(4)-C(3)-N(3)	111.7(5)
C(3)-C(4)-N(4)	111.5(6)	N(5)-C(5)-Ni(3)	175.2(5)	N(6)-C(6)-Ni(3)	178.4(5)
N(7)-C(7)-Ni(3)	176.9(6)	N(8)-C(8)-Ni(3)	178.2(5)		

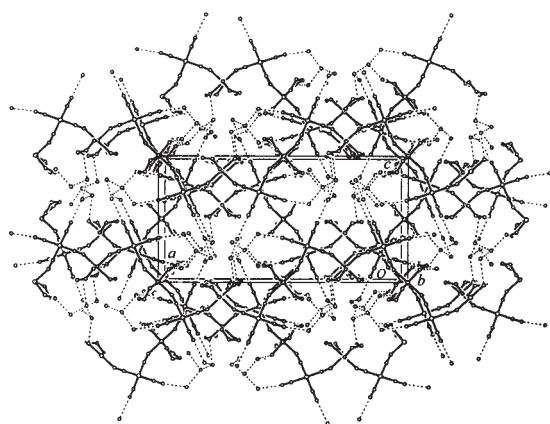


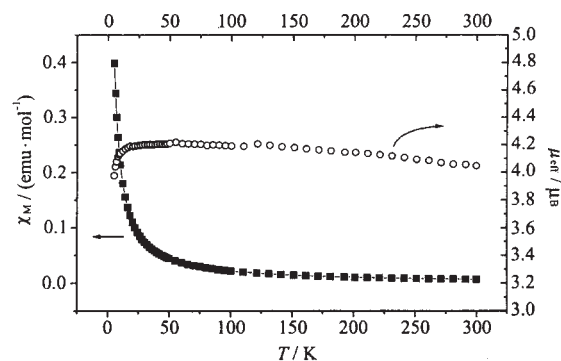
图 2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of the title complex in unit cell

式分别与 Ni 原子螯合, 2 个桥联氰基在轴向与 Ni 原子以反式相连而形成拉长的正八面体结构; 顺式  $\text{CN-Ni}(\text{en})_2\text{-NC}$  中 2 个乙二胺分子分别与 Ni 原子以顺式螯合而形成 2 个相互垂直的平面, 2 个桥联氰基以顺式与 Ni 原子相连而形成变形八面体结构。这种排列方式既不同于  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (反式), 也不同于  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (顺式), 而是介于两者之间。这主要可能是由于中心原子的原子半径不同所致, Ni 原子的原子半径 (0.072nm) 介于 Cu 原子 (0.069nm) 和 Cd 原子 (0.097nm) 之间<sup>[9, 10]</sup>。链与链之间通过与  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间形成的氢键而形成二维平面结构, 具体氢键和对称操作如下:  $\text{N1-H}\dots\text{O1}$ :  $-X, -0.5+Y, -0.5+Z$ ;  $\text{N3-H}\dots\text{O3}$ :  $0.5-X, -Y, -1+Z$ ;  $\text{O1-H}\dots\text{N7}$ :  $X, Y, Z$ ;  $\text{O1-H}\dots\text{N8}$ :  $-X, -Y, 1-Z$ 。

### 2.3 磁性质

配合物的变温磁化率 (5~300K) 在 SQUID 仪上测定, 外场为 1T, 其摩尔磁化率 ( $\chi_M$ ) 及有效磁矩 ( $\mu_{\text{eff}}$ ) 随温度的变化见图 3。配合物在 300K 时的有效磁矩为  $4.05\mu_B$ , 该值与磁稀释  $\text{Ni}_2(S=1)$ 、 $\text{Ni}_2(S=0)$  单元对应的纯自旋磁矩值 ( $4.0\mu_B$ ) 相一致 (计算值设  $g_{\text{Ni}}=2.00$ )。当温度降低时,  $\mu_{\text{eff}}$  值先逐渐增加, 至 55K 时为  $4.22\mu_B$ ; 此后随着温度的进一步降低,  $\mu_{\text{eff}}$  值逐渐减小, 5K 时降至  $3.98\mu_B$ 。根据居里-外斯定律  $\chi_M = C/(T-\theta)$ , 利用  $1/\chi_M \sim T$  直线可拟合得到外斯常数  $\theta = 2.56\text{K}$  ( $R = 0.9995$ ), 表明配合物中

图 3 标题配合物的变温磁化率 ( $\chi_M \sim T$ ) 和磁矩 ( $\mu_{\text{eff}} \sim T$ ) 图Fig. 3 Plots of  $\chi_M \sim T$  and  $\mu_{\text{eff}} \sim T$  of the title compound

存在弱的铁磁相互作用。由于  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  是逆磁性的, 由氰基桥联的  $\text{Ni}(S=1)\text{-Ni}(S=0)$  之间的磁交换相互作用可以忽略不计; 但  $\text{Ni}(S=1)$  之间可通过  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  桥联而发生铁磁偶合作用。由于相邻的  $\text{Ni}(S=1)\text{-Ni}(S=1)$  间距离较大, 故铁磁相互作用较弱。至于低温下  $\mu_{\text{eff}}$  值随温度的降低而逐渐减小可归因于链与链间的反铁磁相互作用。

### 参 考 文 献

- [1] Veggel F. C. M. Van., Verboom W., Reinhoudt D. N. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 279.
- [2] Zhan S. Z., Guo D., Zhang X. Y. et al *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, **298**, 57.
- [3] Juraj C., Janusz L. *Monatshfte Fur Chemie*, **1999**, **130**, 1195.
- [4] Juraj C., Janusz L. Ivan P. et al *Monatshfte Fur Chemie*, **2001**, **132**, 193.
- [5] Verdaguer M., Blenzen A., Marvand V. et al *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **190 ~ 192**, 1023.
- [6] Kou H. Z., Liao D. Z., Jiang Z. H. et al *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, **3**, 151.
- [7] Yuan A. H., Shen X. P., Wu Q. J. et al *J. Coord. Chem.*, **2002**, **55**(4), 411.
- [8] Shen X. P., Yuan A. H., Wu Q. J. et al *Chinese J. Chem.*, **2001**, **19**(6), 627.
- [9] Dunaj J. M., Garaj J., Chomic J., Haluska V. et al *Proc. 6<sup>th</sup> Conf. Coord. Chem., Smolenice*, **1976**, 45.
- [10] Jameson G. B., Bachmann W., Oswald H. R. et al *Acta Cryst.*, **1981**, **A35**, C88 ~ C89.

## Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a New Cyano-bridged Assembly $[\text{Ni}(\text{en})_2]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

YUAN Ai-Hua<sup>1,2</sup> YANG Xu-Jie<sup>1</sup> LIU Xiao-Heng<sup>1</sup> YU Kai-Bei<sup>3</sup> LU Lu-De<sup>\*.1</sup>

(<sup>1</sup>Material Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(<sup>2</sup>School of Material Science and Engineering, East China Shipbuilding Institute, Zhenjiang 212003)

(<sup>3</sup>Analysis Center, Chengdu Branch of Chinese Academy of Science, Chengdu 610040)

A new cyano-bridged assembly,  $[\text{Ni}(\text{en})_2]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , prepared by slow diffusion of an aqueous solution of  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  and an aqueous solution of  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{ClO}_4$  in an U tube, has been characterized by X-ray structure analysis, IR and magnetic measurements. The crystal crystallizes in orthorhombic, space group  $Pnna$ ,  $a = 2.8189(5)\text{nm}$ ,  $b = 0.8407(2)\text{nm}$ ,  $c = 1.4554(2)\text{nm}$ ,  $V = 3.4491(11)\text{nm}^3$  and  $Z = 4$ . The complex is built up of infinite chains which are formed by *trans*- $\text{Ni}(\text{en})_2$ - $\mu$ -( $\text{NC}$ )<sub>2</sub>, *cis*- $\mu$ -( $\text{NC}$ )<sub>2</sub> $\text{Ni}(\text{CN})_2$  and *cis*- $\mu$ -( $\text{CN}$ )<sub>2</sub> $\text{Ni}(\text{en})_2$  groups. The variable temperature magnetic susceptibility has been measured in the 5 ~ 300K range. A magnetic susceptibility study indicates the presence of a weak antiferromagnetic interaction and gives its weiss constant  $\theta = 2.6\text{K}$ . CCDC: 207329.

**Keywords:** nickel (II) complex    cyanide-bridged    crystal structure    magnetic properties