

一维 4, 4'-联吡啶桥联噻吩甲酰三氟丙酮过渡金属配合物的合成、结构和磁性

李明星 徐正* 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京, 210008)

陈成刚

(杭州大学中心实验室, 杭州, 310028)

本文合成了六个 4, 4'-联吡啶桥联配合物: $[M(TTA)_2(\mu-4, 4'-bipy)]_n$, $[M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); TTA=噻吩甲酰三氟丙酮]$, 经元素分析、IR、 1H NMR 和晶体结构分析, 确定配合物具有一维无限链状结构。Mn(II)配合物的晶体属三斜晶系, 空间群 $P1$, 晶胞参数: $a=0.9549(2)$, $b=0.9600(3)$, $c=1.1556(3)nm$; $\alpha=65.99(3)$, $\beta=83.96(4)$, $\gamma=68.89(3)^\circ$; $V=0.9017(4)nm^3$; $Z=1$; $D_c=1.417 g\cdot cm^{-3}$; $\mu=5.3 cm^{-1}$; $F(000)=393$; 最终 $R=0.067$ 。Mn(II)处于畸变八面体配位环境中。由 Cu(II)配合物的 ESR 谱近似计算了分子轨道系数和键合参数。Mn(II)、Cu(II)配合物的变温磁化率表明, 金属离子间磁行为服从 Curie 定律。

关键词: 4, 4'-联吡啶, 桥联配合物, 晶体结构, 磁性。

多核配合物的合成和磁性研究是近年来无机化学的重要课题之一。按照 Hückel 扩展分子轨道理论, 具有长程离域 π 轨道的一维桥联配合物应具有电子传递的可能性及不寻常的磁性性质。咪唑、吡嗪等桥联配合物的研究表明, 顺磁金属离子的未偶电子可借助离域 π 轨道进行传递而呈现出磁交换性质^[1, 2]。为了研究 4, 4'-联吡啶作桥基对金属离子磁交换过程的影响, 本文合成了一系列新的 4, 4'-联吡啶桥联的一维配合物, 并研究了它们的结构和磁性。

实 验

仪器和测试方法 元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 型仪。红外光谱使用 Nicolet-170 SX 型 FT-IR 光谱仪 (KBr 压片)。 1H NMR 用 Bruker AM500 型仪, DMSO- d_6 作溶剂, TMS 作内标。ESR 用 Bruker ER200-D-SRC 型仪, 以 DMF 作溶剂, 于 X 波段, 在室温和液氮温度下测定。晶体结构分析用 Enraf-Nonius CAD-4 型衍射仪。变温磁化率 (75~300 K) 用美国 Cahn 2000 型磁强计测定, 抗磁部分经 Pascal 常数校正, 有效磁矩采用公式 $\mu_{eff}=2.828(\chi_m T)^{1/2}$ 计算。

试剂 $M(TTA)_2\cdot 2H_2O$ [$M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$] 参照文献 [3] 方法合成, 4, 4'-联吡啶为化学纯, 其余试剂均为分析纯。

配合物制备 将 2 mmol 4, 4'-联吡啶加入到 1 mmol $M(TTA)_2\cdot 2H_2O$ 的乙醇溶液中, 搅拌回流 1 h, 冷却至室温, 有沉淀析出。过滤, 乙醇洗涤, 真空干燥, 得到下列产物。

Mn(II)配合物 黄色微晶, 产率 65%, $C_{26}H_{16}F_6N_2O_4S_2Mn$ (计算值: C, 47.79; H, 2.47;

N, 4.29. 实测值: C, 48.21; H, 2.41; N, 4.42). ν_{\max} : 1602(vs, C=O), 817(m, OH) cm^{-1} .

Fe(II)配合物 蓝紫色粉末, 产率 62%, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$ (计算值: C, 47.72; H, 2.46; N, 4.28. 实测值: C, 48.09; H, 2.67; N, 4.15). ν_{\max} : 1599(vs, C=O), 817(m, OH) cm^{-1} .

Co(II)配合物 黄色粉末, 产率 77%, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Co}$ (计算值: C, 47.60; H, 2.45; N, 4.28. 实测值: C, 47.60; H, 2.52; N, 3.93). ν_{\max} : 1602(vs, C=O), 819(m, O—H) cm^{-1} .

Ni(II)配合物 蓝色粉末, 产率 74%, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Ni}$ (计算值: C, 47.52; H, 2.45; N, 4.26. 实测值: C, 47.85; H, 2.51; N, 3.99). ν_{\max} : 1604(vs, C=O), 820(m, OH) cm^{-1} .

Cu(II)配合物 在乙醇溶液中仅得到双核配合物 $\text{Cu}_2(\text{TTA})_4(\mu\text{-4, 4'-bipy})$, 双核结构已得到晶体结构分析的证实^[4]. 采用 DMF 代替乙醇作溶剂后, 得到了标题 Cu(II)配合物, 为黄绿色微晶, 产率 71%, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}$ (计算值: C, 47.18; H, 2.42; N, 4.23. 实测值: C, 46.78; H, 2.55; N, 4.38). ν_{\max} : 1615(vs, C=O), 823(m, O—H) cm^{-1} .

Zn(II)配合物 白色粉末, 产率 70%, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$ (计算值: C, 47.04; H, 2.43; N, 4.22. 实测值: C, 47.10; H, 2.50; N, 3.86). ν_{\max} : 1605 (vs, C=O), 820 (m, O—H) cm^{-1} .

晶体结构测定 将 Mn(II)配合物溶于丙酮, 室温下自然挥发, 半月后得到红色菱形单晶. 该晶体含有结晶溶剂, 易风化.

选取大小为 $0.3\text{ mm} \times 0.4\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ 的单晶封在玻璃管中, 置于 Enraf-Nonius CAD-4 型衍射仪上, 采用经石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.07093\text{ nm}$), 以 ω - 2θ 扫描方式在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ 范围内收集到 3522 个独立衍射点, 其中 $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ 的可观测点 2990 个. 晶体 $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O})_2]_n$, $M_r=769.65$, 属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$. 晶胞参数: $a=0.9549(2)$, $b=0.9600(3)$, $c=1.1556(3)\text{ nm}$; $\alpha=65.99(3)$, $\beta=83.96(4)$, $\gamma=68.89(3)^\circ$; $V=0.9017(4)\text{ nm}^3$; $D_c=1.417\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $Z=1$; $\mu=5.3\text{ cm}^{-1}$; $F(000)=393$.

数据经过吸收因子、 L_p 因子校正和强度还原, 用 Patterson 法结合差值 Fourier 合成解出晶体结构. 所有非氢原子参加坐标和各向异性温度因子的全矩阵最小二乘法修正. 最终的 $R=0.067$, $R_w=0.078$, 最后一轮差值 Fourier 图上最高电子密度峰为 $680\text{ e}/\text{nm}^3$. 所有计算采用 SDP/VMS 程序在 Digital Micro-VAXII 型计算机(美国 VAX 计算机公司生产)上完成.

结果与讨论

IR 元素分析表明 $\text{M}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 4, 4'-联吡啶反应生成桥联配合物 $[\text{M}(\text{TTA})_2(\mu\text{-4, 4'-bipy})]_n$, 其红外光谱由 $\text{M}(\text{TTA})_2$ 的红外吸收峰和在 820 cm^{-1} 附近的一个新中强峰组成, $3500 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 的配位水峰完全消失.

4, 4'-联吡啶的配位情况可用 IR 来鉴别^[5]. 一端配位的 4, 4'-联吡啶在 1589, 1402, 1215, 800 cm^{-1} 出现特征吸收峰, 形成桥联配合物后, 分子以 1, 1'-碳键中点为对称中心, 对称性明显提高, 使得 1589 cm^{-1} 的环骨架伸缩振动、 1402 cm^{-1} 的 C—C 伸缩振动和 1215 cm^{-1} 的面内 C—H 弯曲振动成为红外非活性的, 800 cm^{-1} 的 C—H 面外弯曲振动也随之减弱并向高频移动. 本文报道的六个配合物仅在 820 cm^{-1} 附近出现中等强度的 C—H 面外弯曲振动峰, 表明 4, 4'-联吡啶已取代了 $\text{M}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的轴向配位水分子, 形成了一维桥联配合物.

^1H NMR 一端配位的 4, 4'-联吡啶, 由于两个吡啶环上的质子受金属离子的影响不同, 致使两个吡啶环上的 $\alpha\text{-H}$ (或 $\beta\text{-H}$) 产生不同的化学位移. 在桥联配合物中, 两个吡啶环处在相同的配位环境中, 四个 $\alpha\text{-H}$ (或 $\beta\text{-H}$) 具有相同的化学位移值^[6]. Zn(II) 配合物的 ^1H NMR 谱显示, 四个 $\alpha\text{-H}$ (或 $\beta\text{-H}$) 具有相同的配位环境, 化学位移分别为 8.73 ppm 和 7.86 ppm, 这进一步证明了 Zn(II) 配合物为 4, 4'-联吡啶桥联的一维线性配合物. 其余五种配合物因受中心离子的顺磁性影响, 在 $-10\sim 20$ ppm 范围内未出现核磁信号.

4, 4'-联吡啶的质子化学位移向低场移动的原因, 可归结于吡啶环上的 π 电子受正电中心的吸引而略向 Zn(II) 移动的结果. 按照 Lavalley 给出的经验公式: $\delta(\sigma) = \alpha \cdot q$ [$\delta(\sigma)$ 是化学位移的变化值, q 为质子所在碳原子上的 π 电荷变化值, α 为常数, 对于 4, 4'-联吡啶可取 9.2], 可以粗略估算出 $\alpha\text{-O}$ 失去 0.020 个 π 电荷, $\beta\text{-O}$ 失去 0.028 个 π 电荷.

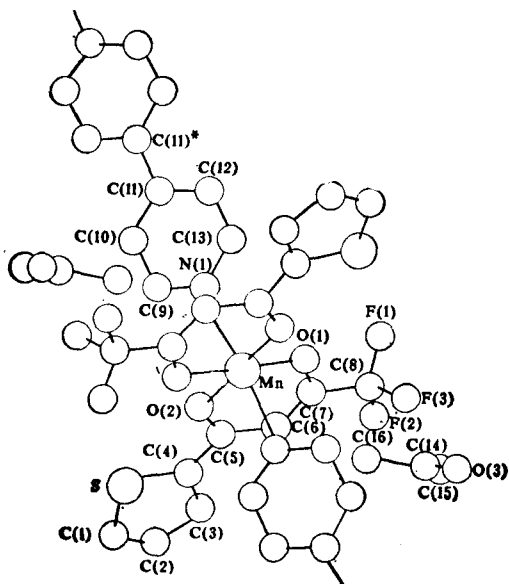
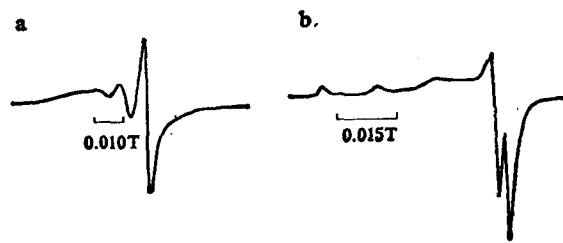
晶体结构 Mn(II) 配合物的原子坐标参数、部分键长和键角分别列于表 1, 2, 分子结构示于图 1. 中心 Mn(II) 离子位于拉伸八面体配位环境中, Mn(TTA)_2 单元基本呈平面结构, 两个氮原子轴向配位, Mn-N 键长为 0.2278 nm, 四个 Mn-O 键长在 0.2129~0.2140 nm 范围. 4, 4'-联吡啶的两个吡啶环共平面 (两面角 0.03°), 并垂直于 Mn(TTA)_2 平面 (两面角 89.91°), 整个分子为一维无限直链结构. 每个重复结构单元含有两个丙酮分子.

表 1 $[\text{Mn(TTA)}_2(\mu\text{-4, 4'-bipy})]_n$ 的原子坐标和等效各向同性温度因子

原子	x	y	z	$B(\text{nm}^2)$
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0297(2)
S	0.5240(2)	-0.3314(2)	0.0111(2)	0.0547(4)
F(1)	0.0663(6)	0.3565(5)	0.1743(5)	0.107(2)
F(2)	0.2413(5)	0.1720(5)	0.2996(4)	0.113(1)
F(3)	0.0230(6)	0.1705(7)	0.3193(4)	0.133(2)
O(1)	0.0269(3)	0.1442(4)	0.0908(3)	0.0370(8)
O(2)	0.2392(3)	-0.0915(4)	0.0041(3)	0.0362(8)
O(3)	0.4647(7)	0.2356(9)	0.5201(6)	0.110(2)
N(1)	-0.0096(4)	0.1975(4)	-0.1969(4)	0.035(1)
C(1)	0.7020(7)	-0.4310(7)	0.0783(6)	0.058(2)
C(2)	0.7279(6)	-0.3736(7)	0.1575(6)	0.058(2)
C(3)	0.6028(5)	-0.2475(6)	0.1720(5)	0.045(1)
C(4)	0.4806(5)	-0.2134(5)	0.0966(5)	0.034(1)
C(5)	0.3267(5)	-0.0977(5)	0.0833(4)	0.031(1)
C(6)	0.2870(5)	-0.0038(6)	0.1554(5)	0.038(1)
C(7)	0.1451(5)	0.1069(5)	0.1529(5)	0.038(1)
C(8)	0.1229(7)	0.1980(7)	0.2372(6)	0.062(2)
C(9)	0.0970(7)	0.1680(6)	-0.2761(5)	0.048(2)
C(10)	0.1045(6)	0.2820(7)	-0.3947(5)	0.049(2)
C(11)	-0.0024(5)	0.4358(5)	-0.4364(4)	0.030(1)
C(12)	-0.1135(6)	0.4666(5)	-0.3548(5)	0.038(1)
C(13)	-0.1125(6)	0.3454(6)	-0.2375(5)	0.040(1)
C(14)	0.5735(8)	0.246(1)	0.4591(8)	0.076(3)
C(15)	0.681(1)	0.307(1)	0.495(1)	0.105(3)
C(16)	0.608(1)	0.188(1)	0.3559(9)	0.132(4)

表 2 $[\text{Mn}(\text{TTA})_2(\mu\text{-4, 4'-bipy})]_n$ 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

Mn—O(1)	0.2140(4)	Mn—O(2)	0.2129(3)
Mn—N(1)	0.2278(3)	O(1)—C(7)	0.1260(3)
O(2)—C(5)	0.1273(7)	C(5)—C(6)	0.1396(8)
C(6)—C(7)	0.1383(6)	C(7)—C(8)	0.151(1)
C(4)—C(5)	0.1467(5)	S—C(1)	0.1706(6)
S—C(4)	0.1708(6)	C(1)—C(2)	0.133(1)
C(2)—C(3)	0.1415(8)	C(3)—C(4)	0.1392(8)
N(1)—C(9)	0.1327(7)	N(1)—C(13)	0.1323(5)
C(9)—C(10)	0.1377(7)	C(10)—C(11)	0.1376(6)
O(11)—C(12)	0.1375(7)	C(12)—C(13)	0.1380(6)
O(1)—Mn—O(2)	85.2(1)	O(1)—Mn—N(1)	92.4(1)
O(2)—Mn—N(1)	91.1(1)	C(9)—N(1)—C(13)	116.5(4)
O(1)—C(7)—C(6)	129.8(6)	O(1)—C(7)—C(8)	113.0(4)
O(2)—C(5)—C(4)	115.5(5)	O(2)—C(5)—C(6)	125.2(4)
C(3)—C(4)—C(5)	130.0(5)	C(4)—C(5)—C(6)	119.2(5)
C(5)—C(6)—C(7)	124.5(5)	C(6)—C(7)—C(8)	117.2(5)

图 1 $[\text{Mn}(\text{TTA})_2(\mu\text{-4, 4'-bipy})]_n$ 的分子结构图 2 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(\mu\text{-4, 4'-bipy})]_n$ 在 DMF 中的 ESR 谱
(a) 298 K (b) 110 K

ESR 波谱 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的 DMF 溶液在室温和低温(110 K)下的 ESR 谱如图 2 所示。由室温 ESR 谱求得 g_{iso} , A_{iso} , 由低温 ESR 谱求得 g_{\parallel} , A_{\parallel} , 再根据 $g_{\text{iso}} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$, $A_{\text{iso}} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$ 求得 g_{\perp} , A_{\perp} , 结果列于表 3 中。 ΔE_{xy} 为 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 电子跃迁峰。

表 3 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物自旋 Hamilton 参数

g_{iso}	g_{\parallel}	g_{\perp}	$ A_{\text{iso}} (\text{cm}^{-1})$	$ A_{\parallel} (\text{cm}^{-1})$	$ A_{\perp} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_{xy} (\text{cm}^{-1})$
2.165	2.222	2.137	6.0658×10^{-3}	14.5263×10^{-3}	1.8356×10^{-3}	14388

由图3所示的坐标系,利用生成轨道方法,写出与 ESR 吸收有关的几个分子轨道.

$$\Psi_{A_1} = \alpha_1 d_{(x^2-y^2)} - \frac{1}{2} \alpha'_1 (\sigma_{x_1} - \sigma_{y_1} + \sigma_{x_2} - \sigma_{y_2}) - \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha''_1 (\phi_{x_1} + \phi_{x_2}) \quad (1)$$

$$\Psi_{B_1} = \beta_1 d_{xy} - \frac{1}{2} \beta'_1 (p_{y_1} + p_{x_2} - p_{y_2} - p_{x_1}) \quad (2)$$

其中 ϕ_{x_1} , ϕ_{x_2} 为 4, 4'-联吡啶的 HOMO 轨道, 原子轨道的下标数字为原子编号.

考虑到来自拉伸八面体 z 轴方向的 4, 4'-联吡啶的轨道贡献较小, 近似按 O_h 对称性处理^[7]. 参照 Kivelson^[8] 对 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的处理方法, 得到下式:

$$\alpha_1^2 = -(A_1/P) + (g_{\parallel} - g_e) + (3/7)(g_{\perp} - g_e) + 0.04 \quad (3)$$

$$g_{\parallel} - g_e = -8\lambda_0\alpha_1\beta_1/\Delta E_{xy} [\alpha_1\beta_1 - \alpha'_1\beta_1S - \alpha'_1(1-\beta_1^2)^{1/2}T(n)/2] \quad (4)$$

其中 $g_e = 2.0023$, $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$, $S = 0.076$, $\lambda_0 = -828 \text{ cm}^{-1}$, $T(n) = 0.220$ ^[8].

利用式(3)求得 σ 键参数 $\alpha_1^2 = 0.72$, 结合归一化条件 $\alpha_1^2 + (\alpha'_1)^2 - 2\alpha_1\alpha'_1S = 1$, 代入 α_1 和重叠积分 S , 计算出 $(\alpha'_1)^2 = 0.36$. 当 Cu—O 键为纯离子键时, $\alpha_1^2 = 1$, $(\alpha'_1)^2 = 0$; 为纯共价键时, $\alpha_1^2 \approx 0.5$, $(\alpha'_1)^2 \approx 0.5$. 因此, Cu(II) $d_{(x^2-y^2)}$ 与配位氧原子的 s 轨道间的 σ 键具有较多的共价键成分. 将 α_1 , α'_1 , ΔE_{xy} , 径向积分 $T(n)$ 和旋-轨偶合常数 λ_0 代入式(4)中, 求得平面内 π 键参数 $\beta_1^2 = 0.74$, 表明 Cu(II) d_{xy} 轨道与氧原子的 p 轨道间的 π 键介于共价键和离子键之间.

磁学性质 在 75~300 K 范围内测定 Mn(II), Cu(II) 配合物的变温磁化率, 结果表明, 摩尔磁化率倒数 ($1/\chi_m$) 与温度 (T) 的关系服从 Curie 定律: $1/\chi_m = OT$, O 为常数. 在变温过程中, 有效磁矩 μ_{eff} 几乎不变, Mn(II) 配合物为 $5.62 \mu_B$, 接近于自由 Mn(II) 离子 (自旋量子数为 5/2) 的有效磁矩 ($5.92 \mu_B$); Cu(II) 配合物为 $2.02 \mu_B$, 接近于自由 Cu(II) 离子 (自旋量子数为 1/2) 的有效磁矩 ($1.73 \mu_B$). 这表明金属离子间实际不存在磁交换相互作用.

一般认为, 咪唑、吡嗪和 4, 4'-联吡啶桥联配合物的磁交换途径是通过芳香环的离域 π 轨道实现的. 文献[9]认为, 4, 4'-联吡啶的两个吡啶环共平面以及吡啶环与金属离子的磁轨道有较大的倾角这两个条件对于磁交换起决定的作用. 本文中 Mn(II) 配合物的中心离子为高自旋, 五个 d 轨道各占有一个单电子, 4, 4'-联吡啶的两个吡啶环共平面, 且与 d_{xz} , d_{yz} 磁轨道有较大的倾角, 可是, 该配合物并没有明显的磁交换相互作用.

Julve 等对 4, 4'-联吡啶桥联配合物的磁性做过较深入的研究^[10]. $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\mu-4, 4'\text{-bipy})(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ 的晶体结构显示, 4, 4'-联吡啶的两个吡啶环共平面, 且与 Cu(II) 离子的磁轨道间的夹角为 56.4° 但分子内磁交换作用很弱, 磁交换常数 J 值不超过 -0.9 cm^{-1} . Haddad 等^[11] 也曾对 4, 4'-联吡啶桥联双核铜配合物的磁性做过测定, 认为 4, 4'-联吡啶桥太长, 难以有效地传递磁交换作用.

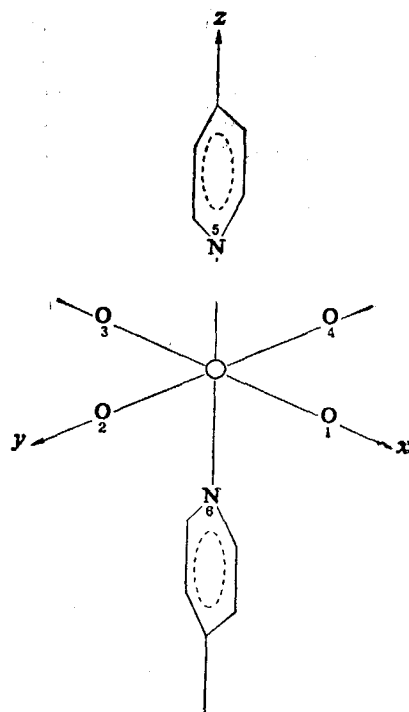


图3 $[\text{Cu}(\text{TTA})_2(\mu-4, 4'\text{-bipy})]_n$ 的配位坐标图

我们注意到, 4, 4'-联吡啶的两个吡啶环间的 1, 1' 碳键的键长为 0.150 nm, 接近于 C—O 单键(0.154 nm), 与 C=C 双键(0.135 nm)相距甚远, 表明两个吡啶环之间不能有效共轭. 这使得磁交换途径在 1, 1' 碳键处受阻, 因而不能有效传递磁交换相互作用. 据我们所知, 至今尚未有明显磁交换相互作用的 4, 4'-联吡啶桥联配合物的报道.

参 考 文 献

- [1] Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2622.
- [2] Richardson, H. W.; Hatfield, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 835.
- [3] Eugene, W. B.; Joseph, T. T., *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 487.
- [4] Li, M. X.; Xu, Z.; You, X. Z.; Chen, C. G., *Acta Cryst., Sec. C*, 待发表.
- [5] Metz, J.; Schneider, O.; Hanack, M., *Spectrochim. Acta*, **1982**, *38A*, 1265.
- [6] Lavalley, D. K.; Fleischer, E. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2583.
- [7] 韩世莹, 姚元根, 游效曾, 卞正炜, 戴安邦, 化学物理学报, **1989**, *2*, 53.
- [8] Kivelson, D.; Neiman, R., *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 149.
- [9] 徐端钧, 陈成刚, 程朝荣, 徐元植, 科学通报 **1992**, *37*, 35.
- [10] Julve, M.; Verdager, M.; Faus, J.; Tinti, F.; Moratal, J.; Monge, A.; Gutierrez-Puebla, E., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3520.
- [11] Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N.; Cannady, J. P.; Drago, R. S.; Bieksza, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 898.

Synthesis, Structure and Magnetic Property of One-dimension Thenoyltrifluoroacetate Transition Metal Complexes Bridged by 4, 4'-Bipyridine

Li, Ming-Xing Xu, Zheng* You, Xiao-Zeng

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory, of Coordination Chemistry
Nanjing University, Nanjing, 210008)

Chen, Cheng-Gang

(Central Laboratory, Hangzhou University, Hangzhou, 310028)

Abstract

Six one-dimensional complexes with the 4, 4'-bipyridine as bridging ligand, of formula $[M(TTA)_2(\mu-4, 4'-bipy)]_n$ ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$; TTA = thenoyltrifluoroacetone), have been prepared and characterized by elemental analysis, IR, 1H NMR and X-ray crystal structural analysis. It is confirmed that the $M(TTA)_2$ and 4, 4'-bipy form one-dimensional infinite linear structure. The crystals of $Mn(II)$ complex belong to triclinic system, and space group is $P\bar{1}$. Its unit cell parameters are: $a = 0.9549(2)$, $b = 0.9600(3)$, $c = 1.1556(3)$ nm; $\alpha = 65.99(3)$, $\beta = 83.96(4)$, $\gamma = 68.89(3)^\circ$; $V = 0.9017(4)$ nm³, $Z = 1$; $D_c = 1.417$ g·cm⁻³; $\mu = 5.3$ cm⁻¹; $F(000) = 398$. Final $R = 0.067$. The local coordination geometry around $Mn(II)$ is a distorted octahedron. From ESR spectral parameters, the coefficients of molecular orbitals and bond parameters are calculated approximately. The determination of variable-temperature magnetic susceptibility shows that the magnetic susceptibility of $Mn(II)$ and $Cu(II)$ complexes obeys the Curie law.