

# 含钴钠混合金属的一维链配合物的合成及其结构

王会生,潘志权\*

(武汉工程大学化工与制药学院 绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**由于单链磁体在信息储存设备、量子计算机及磁冰箱等方面的潜在应用,对该领域的研究仍然受到国内外科学家的重视.为了提高它的能垒以便能够付诸应用,需要选择适当的多齿螯合配体来构建相应的单链磁体配合物.首次选择多齿螯合配体水杨醛肟,并使之与叠氮钠、六水合氯化钴在甲醇溶液中反应得到一个结构新颖的铝钠混合金属一维链配合物,并对其进行单晶结构分析、红外光谱及元素分析表征.晶体结构研究表明该配合物中两个钴原子通过两个水杨醛肟上的肟基氧、氮原子及一个叠氮根离子的端基氮相连,再通过这两个水杨醛肟上的酚基氧原子和肟基氧原子与一个钠离子形成一个由 2 个钴和 1 个钠构成的结构单元,然后这些单元通过另一水杨醛肟上的肟基氧原子连接成一维链.此外,配合物中两个钴离子为+3 价,所以该一维链是一个抗磁性链.

**关键词:**水杨醛肟;配合物;合成;晶体结构;抗磁性链

**中图分类号:**O614.81

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.10.003

## 0 引 言

自从 2001 年人们首次发现含有顺磁性离子的链状化合物具有单链磁体性质以来,对该领域的研究一直受到国内外科学家的重视,原因在于这类化合物在高密度信息存储设备、量子计算机及磁冰箱等方面存在潜在的应用<sup>[1-5]</sup>.相比 0 维的单分子磁体化合物,一维的单链磁体化合物具有更高的能垒,这是由于单分子磁体的能垒除了与基态自旋值和负的磁各向异性有关外,还与链内重复单元间的磁交换导致的磁尺寸相关效应有关<sup>[6]</sup>.为了合成更高能垒的单链磁体,人们使用不同的合成方法合成出许多含顺磁性离子的一维链化合物.

选择适当的多齿螯合配体是设计这类化合物的关键,一般地,选择的配体要满足两个条件:a.配体的某一区域有较多的配位点,而另外区域有不参与配位的基团,满足这一条件的配体可使其与几个顺磁性离子发生螯合,并由于不参与配位的基团的位阻而使形成的化合物向一维链方向生长;b.配体不参与配位部分不要有电负性较大的原子如 F、O、N 等,以避免所形成的一维链之间产生氢键等链间作用,否则会失去单链磁体性质而

使之变成自旋玻璃.对于水杨醛肟配体,文献仅报道了几例 Mn、Fe 零维簇合物<sup>[7-9]</sup>,1D 链状化合物还没报道.基于以上原因,笔者认为水杨醛肟是一个很好的构建单链磁体的配体,因此,本研究首次使用这一配体构建一个 $[\text{Co}_2\text{Na}(\text{HL})_2(\text{L})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ( $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{L}$  为水杨醛肟),但由于两个 Co 离子都是+3 价的,该化合物是一个抗磁性链,本研究对该化合物的合成与晶体结构进行阐述.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

本实验所用试剂均来源于试剂公司,为分析纯,没进一步提纯. C、N 和 H 元素分析测试用的仪器为 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪. IR 红外光谱数据在 VECTOR 22 光谱仪上测定(KBr 压片),测量范围为  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ .

### 1.2 配合物的合成

取 0.215 6 g(1.57 mmol)水杨醛肟、0.129 1 g(1.57 mmol)乙酸钠及 0.048 4 g(0.74 mmol)叠氮钠并溶解在 10 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  中,然后与含有 0.124 0 g(0.52 mmol)六水合氯化钴的 5 mL

收稿日期:2013-09-07

基金项目:国家自然科学基金(21201136);武汉工程大学科学研究基金(10122012)

作者简介:王会生(1980-),男,安徽临泉人,讲师,博士,硕士研究生导师.研究方向:分子磁体的结构与性能之间的关系. \* 通信联系人

CH<sub>3</sub>OH 溶液混合,并继续搅拌 5 min,溶液由紫色变成黑色,再搅拌 30 min,过滤,滤液静置 7 d 后析出黑色块状晶体,过滤,并用无水乙醚洗涤 3 次,空气中干燥,依据 Co 的量产率约为 70%。元素分析:按分子式 C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>7</sub>NaO<sub>14</sub>,计算值(%)C 44.50,H 5.05%,N 10.68;实验值(%)C 44.24,H 5.01,N 10.45。红外光谱 IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3 278(m),2086(s),1 640(m),1 601(s),1 552(m),1 446 (s),442(m),1 270(s),1 144(w),920(s),850(w),813 (m),754 (s),734 (m),673 (m),622(s),570(m),547(m),522(m)。

### 1.3 配合物 1 · 3CH<sub>3</sub>OH 晶体结构的测定与解析

0.22 mm × 0.18 mm × 0.15 mm 大小的单晶置于 Bruker APEX CCD 单晶衍射仪上,Mo/K $\alpha$  辐射(0.071 073 nm)及  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式,并用 SMART 程序在室温下收集衍射数据,再用 SAINT 还原数据和 SADABS 程序进行经验吸收校正<sup>[10]</sup>。结构用直接法解出,对所有非氢原子采用全矩阵最小二乘法并基于  $F^2$  精修,所有氢原子均为理论加氢并采用各向同性参数及跨式模型修正,

且  $U_{iso}$  是母原子的 1.2 或 1.5 倍。需要指出的是, N<sup>3-</sup> 上未配位的端基 N7 在晶胞内有一定范围的热扰动,所以如图 1 所示,其各向异性球显得比较大。配合物 1 · 3CH<sub>3</sub>OH 的晶体学数据和部分键长键角分别如表 1 和表 2 所示。

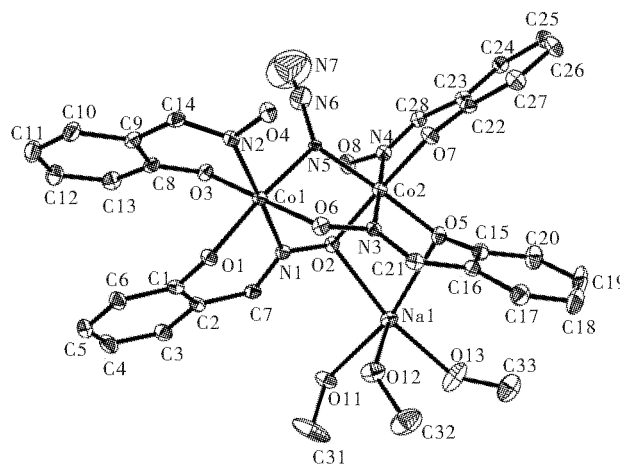


表 2 一维链  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  的晶体学数据  
Table 2 Crystal data for 1D chain  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$

化合物	$1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$
分子式	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{N}_7\text{NaO}_{14}$
分子量	917.63
温度	293(2) K
波长(nm)	0.071 073
晶系	斜晶系
空间群	Pi
$a(\text{nm})$	0.863 50(8)
$b(\text{nm})$	1.301 23(12)
$c(\text{nm})$	1.844 48(18)
$\alpha(^{\circ})$	100.424(10)
$\beta(^{\circ})$	94.722(10)
$\gamma(^{\circ})$	96.093(10)
$V(\text{nm}^3)$	2.015 8(3)
$Z$	2
$D_c(\text{g}/\text{cm}^{-3})$	1.512
吸收系数	$0.908 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	952
晶体大小(mm)	$0.20 \times 0.18 \times 0.15$
$\theta$ 角范围( $^{\circ}$ )	$2.66 - 26.43$
衍射指标	$-10 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 12$ $-22 \leq l \leq 22$
可观测点的 $S$ 值	1.052
可观测点的 $R_1$ 值和 $R_2$ 值	$R_1 = 0.043 4$ $wR_2 = 0.123 9$

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成

本实验水杨醛肟:乙酸钠:叠氮钠:六水合氯化钴按物质的量比 6:6:3:2 的比例进行混合并在甲醇溶液中反应.从下面结构讨论可知,晶体结构中没有醋酸根离子,如果重做去掉乙酸钠的实验,没有生长出晶体.可能原因是,在本实验中醋酸钠可作为弱碱参与水杨醛肟脱除酚羟基上的 H 原子.在以后的实验中,如果加入更强的碱如  $\text{NMe}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  可能会使得所有水杨醛肟上的酚羟基和肟基上的羟基都脱去 H 原子,丰富其配位模式,以便形成其它结构类型的化合物.

### 2.2 晶体结构

单晶结构分析表明,化合物  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  属于三斜晶系,  $\text{Pi}$  空间群,该化合物由  $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Na}(\text{HL})_2(\text{L})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_3]$  结构单元(如图 1 所示)通过水杨醛肟上肟基 O4 原子桥连成一个一维链(如图 2)所示.一维链结构单元核结构中两个 Co 原子通过两个水杨醛肟上的肟基 O 原子和 N 原子(N1、N3、O2 和 O6)及一个  $\text{N}_3^-$  离子的端基 N 原子 N5 连接起来,然后这两个水杨醛肟通过酚羟基 O5 或肟基 O2 与 Na1 原子桥连.结构单元的外围配体由四个水杨醛肟配体、一个  $\mu_2\text{-N}_3^-$  离子和三个端基配位甲醇分子构成.

有趣的是,这四个水杨醛肟配位模式各不相同(如图 3 所示):a.第一种水杨醛肟上的肟基 O6 与 Co1 配位而肟基 N3 与 Co2 配位,酚羟基 O5 与 Co2 和 Na1 配位,其配位模式为  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^2, \mu_3$ ; b.第二种水杨醛肟上的肟基 O2 与 Co2 和 Na1 配位,而肟基 N1 和酚羟基 O1 都与 Co1 配位,故其配位模式为  $\eta^2 : \eta^1 : \eta^1, \mu_3$ ; c.第三种水杨醛肟上

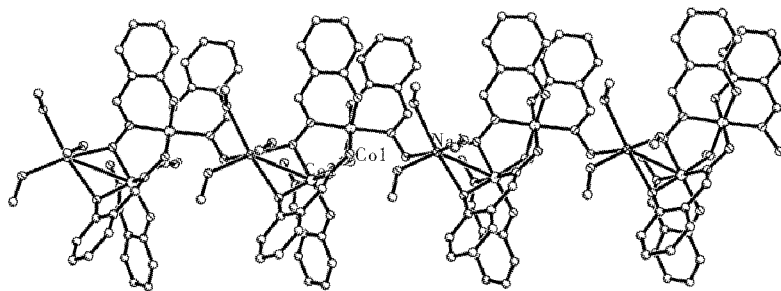
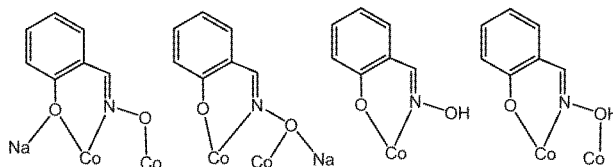


图 2  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  的一维链结构

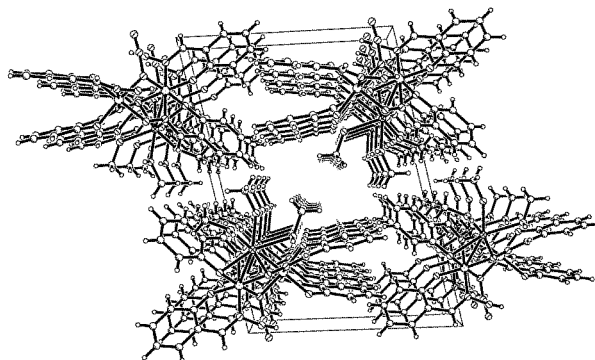
Fig. 2 The structure of 1D chain  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$

图 3 一维链  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  中水杨醛肟的四种配位模式Fig. 3 Four coordination modes of salicylaldehyde oxime in the 1D chain  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ 

的酚羟基 O7 和肟基 N4 均与一个 Co2 原子配位, 肟基 O8 没参与配位, 配位模式为  $\eta^1 : \eta^1, \mu_2$ ; d. 第四种水杨醛肟除了其上肟基 O4 参与链的结构单元桥连外, 其它均与第三种水杨醛肟相同, 故其配位模式为  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1, \mu_2$ . 调研文献发现, 这是第一个水杨醛肟同时出现四种配位模式的配合物.

配合物中, Co 离子的价态和配体上 O 原子的质子化水平通过仔细检查键参数、价键和计算<sup>[11-12]</sup>和电荷平衡确认, 结果表明, 两个 Co 离子都是 +3 价的, 配体上氧原子除 O1、O2、O3、O5、O6 和 O7 脱去质子外, 其它所有氧原子都是没有脱去质子. 结构单元中所有 Co 离子和 Na 离子都是六配位八面体构型. 对于 Co1 和 Co2, Co1—O 和 Co1—N 键长范围分别为 0.188 6(2)~0.190 3(2) nm 和 0.190 0(2)~0.192 7(2) nm; Co2—O 和 Co2—N 键长范围分别为 0.188 2(2)~0.190 7(2) nm 和 0.190 3(2)~0.192 4(3) nm, 这些键长数据进一步说明 Co1 和 Co2 均是 +3 价的. Na1 周围有六个配位 O 原子, 八面体构型, Na1—O 键长范围为 0.230 5~0.249 1 nm, 说明这些配位比较弱.

晶胞内链之间的 Co—Co 最短距离为 0.895 1 nm, Co—Na 最短距离为 0.966 0 nm, 此外从图 4 晶胞堆积图可看出, 垂直纸面的不同一维链上的苯环之间没有交叠区域, 说明没有  $\pi-\pi$  堆积作用. 链内配位的  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子通过氢键也与配体上 N 或 O 作用, 而晶胞内未配位  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子有氢键与近邻的一维链作用(如表 3 所示), 但链与链之间没有氢键作用. 因此, 该一维链之间满足单链磁体相互作用较小的要求, 然而, 由于链内 Co 原子都是 +3 价的, 该一维链是抗磁性的, 所以没有进行磁性测试.

图 4 一维链  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  的晶胞堆积图Fig. 4 Packing of the 1D chain  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  in a unit cell表 3 一维链  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  的氢键数据Table 3 Data of hydrogen-bonding of 1D chain  $1 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ 

D—H...A	$d(\text{D—H})/\text{nm}$	$d(\text{H...A})/\text{nm}$	$d(\text{D...A})/\text{nm}$	$\angle(\text{D—H...A})/(^{\circ})$
O(4)—H(4A)...O(10) <sup>a</sup>	0.085	0.179	0.260 8(3)	160.9
O(8)—H(8A)...O(9)	0.092	0.203	0.280 0(3)	140.7
O(11)—H(11A)...O(1) <sup>b</sup>	0.085	0.195	0.278 7(3)	167.3
O(11)—H(11A)...N(2) <sup>b</sup>	0.085	0.259	0.302 9(3)	113.2
O(9)—H(9A)...O(3)	0.085	0.187	0.271 8(3)	178.2
O(10)—H(10A)...O(7) <sup>c</sup>	0.085	0.182	0.267 3(3)	175.9
O(14)—H(14A)...O(6) <sup>b</sup>	0.085	0.224	0.285 6(3)	129.3
O(14)—H(14A)...O(1) <sup>b</sup>	0.085	0.225	0.305 2(3)	158.4
O(12)—H(12A)...O(14) <sup>d</sup>	0.074	0.201(4)	0.274 3(4)	168(4)
O(13)—H(13A)...O(6) <sup>b</sup>	0.080	0.214(4)	0.290 0(4)	158(4)

注: 对称操作码中 a 为  $x+1, y-1, z$ ; b 为  $x-1, y, z$ ; c 为  $x-1, y+1, z$ ; d 为  $x+1, y, z$ .

### 3 结 语

本研究首次使用水杨醛肟合成出一个以  $[\text{Co}_2\text{Na}]$  为结构单元的一维链,链间不存在  $\pi-\pi$  堆积作用,晶胞内未配位的  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子也仅与近邻的链存在氢键作用,链间没有氢键作用,满足单链磁体链间作用较小的要求,然而,链内两个 Co 离子都是 +3 价的,是一抗磁性一维链。此外,这是第一个在一维链中水杨醛肟存在四个配位模式的配合物,说明该配体配位模式多样并适合构建单链磁体。今后将使用该配体构建其它顺磁性离子如 Mn、Fe、Ni 等一维链或构建过渡金属-稀土金属混金属一维链。

### 致 谢

感谢国家自然科学基金委和武汉工程大学科技处的资助。

### 参考文献:

- [1] Gatteschi D, Sessoli R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 268-297.
- [2] 胡学雷,姚瑜,肖莉,等. 双酚大环双核锰配合物的合成及其晶体结构 [J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(6): 7-11.  
HU Xue-lei, YAO Yu, XIAO Li, et al. Crystal structure and characterization of new binuclear manganese(II) complex based on polyaza imino macrocyclic ligand [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35(6): 7-11. (in Chinese)
- [3] Miyasaka H, Julve M, Yamashita M, et al. Slow Dynamics of the Magnetization in One-Dimensional Coordination Polymers: Single-Chain Magnets [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48: 3420-3437.
- [4] 许公峰,王庆伦,廖代正,等. 单链磁体及其研究进展 [J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 970-977.  
XU Gong-feng, WANG Qing-lun, LIAO Dai-zheng, et al. Single-Chain Magnets and their Research Progress [J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(6): 970-977. (in Chinese)
- [5] 王小波,姜治平,侯波涛,等. 模板法合成大环单核铅及双核铜(II)配合物 [J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(4): 17-19.  
WANG Xiao-bo, JIANG Zhi-ping, HOU Bo-tao, et al. Study on synthesis of new binuclear copper macrocyclic complex by template reaction involving lead ion as templating agent [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011, 33(4): 17-19. (in Chinese)
- [6] Feng X, Harris T D, Long J R. Influence of structure on exchange strength and relaxation barrier in a series of  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_2$  single-chain magnets [J]. *Chemical Science*, 2011(2): 1688-1694.
- [7] Milios C J, Vinslava A, Wood P A, et al. A Single-Molecule Magnet with "Twist" [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 8-9.
- [8] Gass I A, Milios C J, Whittaker A. G, et al. A Cube in a Tetrahedron: Microwave-Assisted Synthesis of an Octametallic  $\text{Fe}^{\text{III}}$  Cluster [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45: 5821-5283.
- [9] Raptopoulou C P, Boudalis A K, Sanakis Y, et al. Hexanuclear Iron(III) Salicylaldoximate Complexes Presenting the  $[\text{Fe}_6(\mu^3-\text{O})_2(\mu_2-\text{OR})_2]^{12+}$  Core: Syntheses, Crystal Structures, and Spectroscopic and Magnetic Characterization [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45: 2317-2326.
- [10] Bruker, SMART, SAINT, SADABS and SHELXTL [CP]. Version 6. 10. Madison: Bruker AXS Inc, 2000.
- [11] Liu W, Thorp H H. Bond valence sum analysis of metal-ligand bond lengths in metalloenzymes and model complexes. 2. Refined distances and other enzymes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1993, 32: 4102-4105.
- [12] Brown I D, Shannon R D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides [J]. *Acta Crystallographica*, 1973, A29: 266-282.

## Synthesis and crystal structure of 1D mixed-metal chain complex containing cobalt and sodium ions

WANG Hui-Sheng, PAN Zhi-Quan

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The investigation of single chain magnets was received a wide attention from the scientists at home and abroad because the potential application in high-density information storage, quantum computing, magnetic refrigeration and so on. It is very important to choose appropriate chelate ligands to construct a proper 1D chain complex with single chain magnet properties to improve the energy barrier for practical application. A chelate ligand salicylaldehyde oxime was used, and it reacted with sodium azide and cobalt chloride hexahydrate in methanol, obtaining a novel cobalt-sodium mixed metal 1D chain complex. Crystal structural studies indicate that in the complex, two cobalt atoms are linked by oxygen and nitrogen atoms from oximido groups of salicylaldehyde oximes and a terminal nitrogen atom from a azide ion. Then the above two cobalt ions are further linked to a sodium ion by a phenolic group oxygen and a oximido group oxygen of the above salicylaldehyde oxime ligands to form cobalt-sodium units, which are connected to a 1D chain by a oximido group oxygen atom from another salicylaldehyde oxime ligand. Additionally, the valence states of the cobalt atoms in the complex are  $+3$ , so the complex is a diamagnetic chain.

**Key words:** salicylaldehyde oxime; complex; synthesis; crystal structure; diamagnetic chain

本文编辑:张 瑞