

# 叠氮阴离子 $\mu$ -1,1桥联双核Co(II)配合物的合成及其晶体结构和磁性

祖丽皮亚·阿不力孜\* 王 莉 沙拉买提·托乎提 张艳慧 王英波

(新疆师范大学化学化工学院 乌鲁木齐 830054)

**摘 要** 用水热法合成了以邻菲啰啉(phen)为辅助配体叠氮桥联 $\text{Co}^{2+}$ 配位聚合物: $[\text{Co}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{phen})_2(\text{N}_3)_2]$ 。用IR和元素分析进行了表征,用单晶XRD测定晶体结构,属于三斜晶系,PI空间群, $a = 0.69272(14) \text{ nm}$ ,  $b = 1.0318(2) \text{ nm}$ ,  $c = 1.0381(2) \text{ nm}$ ,  $\alpha = 6.447(3)^\circ$ ,  $\beta = 71.02(3)^\circ$ ,  $\gamma = 85.79(3)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $V = 0.6312(2) \text{ nm}^3$ ,  $D = 1.701 \text{ mg/mm}^3$ ,  $F(000) = 326$ 。确定 $\text{N}_3^-$ 为 $\mu$ -1,1桥联配位。测定了配合物固体的变温磁化率,证明配合物为亚铁磁性物质,其临界温度为15 K。

**关键词** 配位聚合物,叠氮,单晶结构,分子磁性

中图分类号:O627; O737

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)08-0938-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00211

配位聚合物具有高度规律性无限扩展的网络结构。既保持了有机分子的特性,又兼有无机金属的特点。对配位聚合物性质的研究涉及超分子化学、分子识别、催化化学、磁性材料和纳米材料等领域。在配位聚合物中,由于金属离子配位数不同,可使配体在空间有特定的排列方向。而桥联或端基配体也可使金属离子有特定空间配位方式。因此,通过改变金属离子或配体种类,可调控配合物的结构和性能。

近年来,配位聚合物的分子磁性已成为该领域的研究热点。由于叠氮阴离子( $\text{N}_3^-$ )具有多变的桥联配位方式和磁性传递行为,由叠氮阴离子桥联的配合物合成和性质研究受到重视。

由于含氮杂环配体如咪唑、邻菲啰啉、吡啶、联吡啶、吡唑和异烟酸等及其衍生物能与过渡金属离子形成稳定配合物,具有不同功能的配合物已有不少报道<sup>[1-8]</sup>。但含邻菲啰啉的叠氮阴离子桥联金属配合物报道较少<sup>[9]</sup>。为此,本文合成并研究了含邻菲啰啉辅助配体的叠氮阴离子配位的端位N桥联双核 $\text{Co}^{2+}$ 配合物,测定了它的晶体和分子结构,研究了其磁学性质。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaN}_3$ 和邻菲啰啉均为分析纯试剂(天津市化学试剂厂),实验用水为去离子水。Perkin-Elmer 240C型元素分析仪(德国Bruker公司);Nicolet Magna-IR 560型红外光谱仪(MagLab日本九州大学);KBr压片;Bruker SMART 1000CCD面探衍射仪(德国Bruker公司);Quantum Design MPMS SQUID型和Maglab System 2000型磁强计,低温用液He冷却。

### 1.2 配合物的合成

将237 mg(1.0 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、130 mg(2.0 mmol)  $\text{NaN}_3$ 和198 mg(1.0 mmol)邻菲啰啉加到10 mL去离子水中,用1.2 mol/L的KOH溶液调pH值为7~8之间,搅拌10 min后转移到25 mL水热釜中,将釜置马福炉中180℃恒温加热72 h后,降至室温。所得产物用10 mL水洗涤2次,得到适合单晶衍射的红褐色块状晶体,按 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 计算产率为45%。元素分析(按 $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{N}_{16}$ 计算值)/%: C 44.72(44.60), N 34.78(34.67), H 2.47(2.50)。IR:2084  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\nu(\text{N}_3^-)$ 特征峰,3115、1600、1468和1447  $\text{cm}^{-1}$ 为邻菲啰啉的特征峰。

2011-05-16收稿,2011-11-15修回

国家自然科学基金(21065012)、新疆师范大学博士科研启动基金(XJnubs1102)、新疆维吾尔自治区高校科研计划(XJEDU2011S32)资助项目

通讯联系人:祖丽皮亚·阿不力孜,讲师;Tel:0991-2885700; E-mail:zulifeiya828@yahoo.cn;研究方向:功能配合物

1.3 配合物单晶的结构分析

选取一定尺寸的晶体,在 293 K 下以石墨单色化  $\text{MoK}\alpha(\lambda = 0.071073 \text{ nm})$  射线为光源,以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式,收集衍射数据。衍射数据经 Lp 校正和吸收校正,以直接法进行晶体结构解析,用差值 Fourier 合成法确定非氢原子坐标,与碳原子相连的氢原子坐标由理论计算确定。用 SHELXS-97 程序以全矩阵最小二乘法对非氢原子的坐标及其各向异性热参数进行修正。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体和分子结构

配合物的晶体数据列于表 1,主要键长键角数据列于表 2,配合物结构图如图 1 所示。配合物晶体属于三斜晶系,  $P1$  空间群。叠氮离子上的  $\text{N}(3)$  通过 EO 桥联模式将 2 个相同的  $\text{Co}(\text{phen})(\text{N}_3)_2$  单元连接在一起,形成常见的双核结构。五配位的  $\text{Co}^{2+}$  为拉长的四方锥构型,2 个来自邻菲啰啉的配位 N 原子 ( $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(2)$ ) 和 2 个来自叠氮离子的配位 N 原子 ( $\text{N}(3)$ ,  $\text{N}(6)$ ) 共同构成四方锥的底面,键长分别为  $\text{Co}^{2+}-\text{N}(1)/0.2025 \text{ nm}$ ,  $\text{Co}^{2+}-\text{N}(2)/0.02033 \text{ nm}$ ,  $\text{Co}^{2+}-\text{N}(3)/0.1988 \text{ nm}$ ,  $\text{Co}^{2+}-\text{N}(6)/1.967 \text{ nm}$ , 平均键长为  $0.02003 \text{ nm}$ 。另外 1 个来自  $\text{N}_3^-$  的配位 N 原子  $\text{N}(3)_c$ , ( $c = 1 - x, 1 - y, 1 - z$ ) 位于四方锥的顶点,键长  $\text{Co}-\text{N}(3)_c/0.2446(3) \text{ nm}$ 。标记为  $\text{N}(6)-\text{N}(7)-\text{N}(8)$  的叠氮离子仅一端配位,起到平衡

表 1 配合物的晶体学数据  
Table 1 Crystal data of the complex

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{N}_{16}$	$b/\text{nm}$	1.031 8(2)	$V/\text{nm}^3$	0.631 2(2)
Fw	646.39	$c/\text{nm}$	1.038 1(2)	Density/( $\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$ )	1.701
$T/\text{K}$	298(2)	$\alpha/(\text{^\circ})$	64.47(3)	$F(000)$	326
$\lambda/\text{nm}$	0.071 073	$\beta/(\text{^\circ})$	71.02(3)	GOF on $F^2$	1.045
Cryst syst	Triclinic	$\gamma/(\text{^\circ})$	85.79(3)	Final $R$ indices[ $I > 2(I)$ ]	$R_1:0.0331, wR_2:0.1060$
Space group	$P1$	$Z$	1	$10^3$ Largest diff. peak and hole/( $\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ )	0.563 and $-0.255$
$a/\text{nm}$	0.692 72(14)				

表 2 配合物的主要键长 (nm) 与键角 ( $^\circ$ )  
Table 2 The bond length (nm) and angle ( $^\circ$ ) of the complex

$\text{Co}(1)-\text{N}(6)$	0.196 7(3)	$\text{N}(4)-\text{N}(3)-\text{Co}(1)$	129.6(2)	$\text{N}(6)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)\#1$	98.10(12)
$\text{Co}(1)-\text{N}(3)$	0.198 7(3)	$\text{N}(4)-\text{N}(3)-\text{Co}(1)\#1$	128.1(2)	$\text{N}(3)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)\#1$	80.33(11)
$\text{Co}(1)-\text{N}(1)$	0.202 5(2)	$\text{Co}(1)-\text{N}(3)-\text{Co}(1)\#1$	99.67(11)	$\text{N}(1)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)\#1$	94.62(10)
$\text{Co}(1)-\text{N}(2)$	0.203 3(2)	$\text{N}(3)-\text{Co}(1)-\text{N}(1)$	173.52(10)	$\text{N}(2)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)\#1$	88.14(10)
$\text{Co}(1)-\text{N}(3)\#1$	0.244 6(3)	$\text{N}(6)-\text{Co}(1)-\text{N}(2)$	169.66(10)	$\text{N}(5)-\text{N}(4)-\text{N}(3)$	176.0(3)
$\text{N}(3)-\text{Co}(1)\#1$	0.244 6(3)	$\text{N}(3)-\text{Co}(1)-\text{N}(2)$	94.61(11)	$\text{N}(7)-\text{N}(6)-\text{Co}(1)$	118.3(2)
$\text{N}(6)-\text{Co}(1)-\text{N}(3)$	94.56(12)	$\text{N}(1)-\text{Co}(1)-\text{N}(2)$	81.09(10)	$\text{N}(8)-\text{N}(7)-\text{N}(6)$	177.4(3)
$\text{N}(6)-\text{Co}(1)-\text{N}(1)$	90.16(11)				

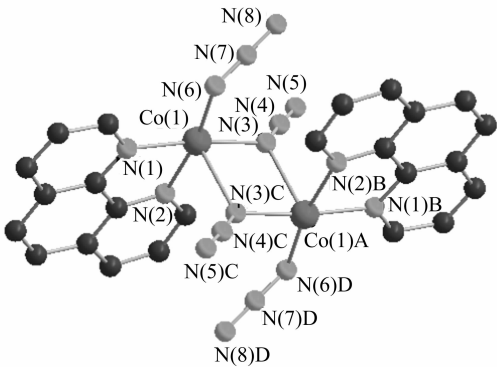


图 1 配合物的分子结构图  
Fig.1 Molecular structure of the complex

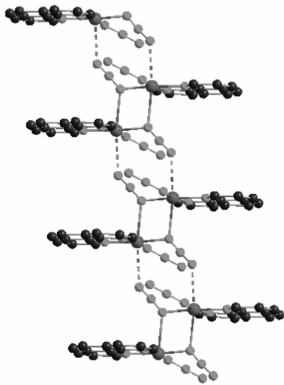


图 2 弱作用连接成的一维链  
Fig.2 One-dimensional chain resulted from weak effect

价态的作用;标记为 N(3)—N(4)—N(5) 的叠氮离子的配位 N 原子  $\mu$ -1,1(EB) 采取桥联模式, N(3) 分别与 2 个  $\text{Co}^{2+}$  连接, 形成双核结构。核内 2 个  $\text{Co}^{2+}$  之间的距离为 0.3401 nm, 核间距为 0.6927 nm。

这些分散的双核单元, 通过 Co 与 N(5) 之间的弱作用 ( $\text{Co}(1) \cdots \text{N}(5) = 0.2717 \text{ nm}$ ) 连接起来, 形成一维链状结构 (图 2), 钴原子的配位构型可看作假变形八面体结构<sup>[10]</sup>。在配合物中, 叠氮阴离子存在 2 种桥联模式, 即核内的  $\mu$ -1,3(EO) 与核间的  $\mu$ -1,1(EE) 模式。N(3)—N(4)—N(5) 几乎在一条直线上 (键角 N(3)—N(4)—N(5) 为  $176.0(3)^\circ$ ), N(3) 与 2 个  $\text{Co}^{2+}$  之间的桥键键角为  $99.67(1)^\circ$ 。

## 2.2 配合物的磁性质

在 2 ~ 300 K 范围内, 采用 1000 Oe 的外磁场测定配合物的磁化率, 其变温磁化率曲线如图 3 所示。

300 K 时,  $\chi_{\text{M}}T$  值为  $4.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ , 大于未耦合的纯自旋双核钴体系 ( $S = 3/2$ ,  $g = 2$ ) 的理论值  $3.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ , 这是由高自旋的  $\text{Co}(\text{II})$  离子较大的轨道贡献引起的<sup>[11]</sup>。随着温度降低,  $\chi_{\text{M}}T$  值缓慢降低, 在 90 K 附近达到最小值  $3.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ 。此后,  $\chi_{\text{M}}T$  曲线随温度降低缓慢上升, 在 50 K 左右, 曲线急剧上升, 至 15 K 时达最大值  $8.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ , 15 K 以上的变温磁性具有亚铁磁体的特征。磁化率在 15 K 以下急剧下降, 可能是由链间反铁磁相互作用或磁饱和效应造成的。

在 140 ~ 300 K 温度范围内, 磁化率变化符合居里-外斯  $\chi_{\text{M}} = C/(T - \theta)$  定律 (图 4), 外斯常数为  $-45.9 \text{ K}$  (负的外斯常数也表明了  $\text{Co}^{2+}$  之间存在反铁磁耦合), 居里常数  $C = 4.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ 。 $\chi_{\text{M}}T$  曲线从室温至 90 K 缓慢下降的现象可归因于八面体构型的  $\text{Co}^{2+}$  离子自旋-轨道耦合与 EE 桥联的  $\text{Co}^{2+}$  离子之间的反铁磁耦合的相互作用。

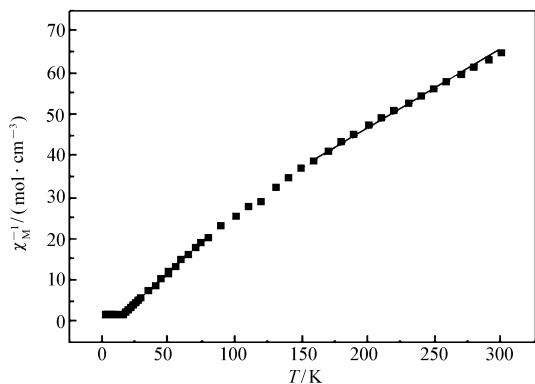


图 4 配合物  $\chi_{\text{M}}^{-1}$  随温度变化曲线

Fig. 4 The curve of complex  $\chi_{\text{M}}^{-1}$  at different temperature

在直流场为零, 交流场为 1000 Hz, 2 ~ 30 K 温度范围测定配合物的交流磁化率, 作交流磁化率实部 (in-phase,  $\chi_{\text{M}}'$ ) 和虚部 (out-of-phase,  $\chi_{\text{M}}''$ ) 对温度的变化曲线, 如图 5 所示。交流磁化率实部的最高点出现在 15 K, 虚部虽然几乎为一条直线, 但仍能观察到交流磁化率在 15 K 时也有最高点出现, 因此, 可进一步确定该配合物的亚铁磁性体的临界温度  $T_{\text{N}}$  为 15 K<sup>[12]</sup>。

## 3 结 论

采用水热法, 由  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaN}_3$  和邻菲啰啉 (phen) 合成了  $\text{Co}_2(\text{N}_3)_4(\text{phen})_2$  型双核混配合物。经单晶 XRD 分析确定: 配合分子中, 每个  $\text{Co}^{2+}$  分别与 1 个  $\text{N}_3^{-1}$  端位 N 原子和邻菲啰啉的 2 个 N 原子配

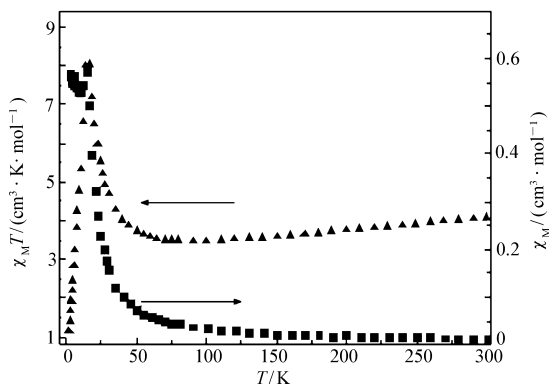


图 3 配合物  $\chi_{\text{M}}T$  随温度  $T$  的变化曲线

Fig. 3 The temperature-dependent susceptibility of the complex

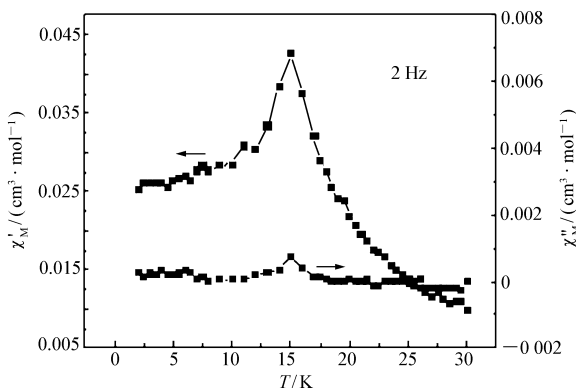


图 5 聚合物的交流磁化率

Fig. 5 The temperature dependency of ac susceptibility of the complex

位,另2个 $\text{N}_3^-$ 离子均以端位 $\mu$ -1,1桥式与2个 $\text{Co}^{2+}$ 配位。配合物的变温磁化率测试表明,配合物分子中存在 $\text{Co}^{2+}$ 自身的自旋-轨道耦合作用和桥联 $\text{Co}^{2+}$ 间的反铁磁耦合作用,配合物属于亚铁磁性物质,其临界温度为15 K。

## 参 考 文 献

- [1] SUN Weiyin. Coordination Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2005: 120-131 (in Chinese).  
孙为银编. 配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 120-131.
- [2] YOU Xiaozeng, MENG Qingjin, HAN Wanshu. Progress in Coordination Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 289 (in Chinese).  
游效曾, 孟庆金, 韩万书. 配位化学进展[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 289.
- [3] LIU Yu, YOU Changcheng, ZHANG Hengyi. Supramolecular Chemistry[M]. Tianjin: Nankai University Press, 2001: 163 (in Chinese).  
刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学[M]. 天津: 南开大学出版社, 2001: 163.
- [4] CHEN Xiaoming, CAI Jiwen. Crystal Structure Analysis Principles and Practice[M]. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 2007: 30-125 (in Chinese).  
陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2007: 30-125.
- [5] Desiraju G R. Crystal Engineering: The Design of Organic Solids[M]. Elsevier: New York, 1989.
- [6] Abrahams B F, Moylan M, Orchard S D, *et al.* Zinc Saccharate: A Robust, 3D Coordination Network with Two Types of Isolated, Parallel Channels, One Hydrophilic and the Other Hydrophobic[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, **42**(16): 1848-1851.
- [7] Bonhommeau S, Molór G, Galet A, *et al.* One Shot Laser Pulse Induced Reversible Spin Transition in the Spin-Crossover Complex  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_4]\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}$  at Room Temperature[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**(26): 4069-4073.
- [8] Kressge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism[J]. *Nature*, 1992, **359**: 710-714.
- [9] Cortés R, Uriaga K, Lezama L, *et al.* Crystal Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Two *cis*-Azido Catenas of Nickel(II): *cis*-Catena-( $\mu$ - $\text{N}_3$ )[Ni(bipy)<sub>2</sub>](X) (X =  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{PF}_6$ )[J]. *J Inorg Chem*, 1994, **33**: 4009-4015.
- [10] Triki S, Gómez-García C J, Ruiz E, *et al.* Asymmetric Azido-Copper(II) Bridges: Ferro- or Antiferromagnetic? Experimental and Theoretical Magneto-Structural Studies[J]. *J Inorg Chem*, 2005, **44**: 5501-5508.
- [11] Abu-Youssef M A M, Mautner F A, Vicente R, *et al.* 1D and 2D End-to-End Azide-Bridged Cobalt(II) Complexes: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties[J]. *J Inorg Chem*, 2007, **46**: 4654-4659.
- [12] Retting S J, Thompson R C, Trotter J, *et al.* Polybis(formamide) bis( $\mu$ -formato) cobalt(II): An Extended Two-Dimensional Square Lattice Material Which Exhibits Spontaneous Magnetization below 9 K[J]. *J Inorg Chem*, 1999, **38**(6): 1360-1363.

# Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Characterization of Azido-bridged Binuclear Cobalt(II) Coordination Polymer

Zulipiya·Abulizi, WANG Li, Shalamaiti·Tuohuti, ZHANG Yanhui, WANG Yingbo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumuqi 830054, China)

**Abstract** Using phenanthroline(phen) as an auxiliary azide-bridging ligand, a  $\text{Co}^{2+}$  coordination polymer  $[\text{Co}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{phen})_2(\text{N}_3)_2]$ , was prepared hydrothermally. The complex was characterized by IR, elemental analysis, X-ray single crystal diffraction. The bridging manner of azide in this complex was discussed and the magnetic properties were measured. The complex belongs to the triclinic system(space group of P1) with  $a = 0.69272(14)$  nm,  $b = 1.0318(2)$  nm,  $c = 1.0381(2)$  nm,  $\alpha = 64.47(3)^\circ$ ,  $\beta = 71.02(3)^\circ$ ,  $\gamma = 85.79(3)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $V = 0.6312(2)$  nm<sup>3</sup>,  $D = 1.701$  mg/m<sup>3</sup>,  $F(000) = 326$ .

**Keywords** coordination polymer, azide, crystal structures, molecular magnetism