

文章编号:1674-2869(2015)09-0024-05

锰钠混合金属双聚体簇合物的合成、晶体结构与磁性

乐 琳,王会生*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:由于在信息存储、量子计算等方面存在潜在的应用,单分子磁体受到越来越多的国内外化学家、物理学家和材料学家的极大关注. 使用多齿螯合配体设计更高能垒的单分子磁体化合物是目前该领域研究的关键,本文使用两个多齿螯合配体 2,2-二吡啶酮和三羟甲基乙烷与醋酸锰在乙腈溶液里反应,然后结晶、过滤,最终得到一个锰钠混合金属双聚体配合物,并对该化合物进行单晶结构、红外、磁性等表征. 单晶结构分析表明,该化合物属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群,六个中心锰原子和四个钠离子形成一个单体,其中六个锰原子形成一个正八面体,四个钠离子连接在正八面体交替的四个面上,两个单体又通过两个氧原子桥连起来. 磁性研究表明,该化合物中锰原子之间为反铁磁性耦合.

关键词:二聚体;多齿螯合配体;单分子磁体;磁性

中图分类号: O614.7+1

文献标识码: A

doi: 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 09. 004

0 引 言

近年来配位化学及相关领域逐渐引起人们的广泛关注,人们致力于研究具有特定结构和物理功能的分子材料,这类材料渐渐成为配位化学研究的一个重点,其中单分子磁体的特殊性质正吸引着一些研究者们向新的领域开拓^[1]. 单分子磁体可以通过化学方法合成,材料具有可溶性,易于加工等特点,已吸引越来越多国内外研究人员重视,在磁学上,该类材料表现经典磁体所具有的磁滞性质,即给这些材料一个外加电场,撤去电场之后,它们仍能保持磁性^[2-3]. 单分子磁体还具有经典磁体所不具有的量子隧道效应及界面干涉效应,在量子计算方面存在潜在应用. 这类材料的磁性完全来自于单个分子自身,而不是依赖于分子的排列的顺序性和分子之间的相互作用. 此外,高密度信息存储装置的发展也促进了新型单分子磁体的研究,例如,从铁磁性到顺磁性的转变是一个很好的信息存储功能^[4].

要使单个分子磁体具有很慢的磁化强度和量子效应,一般应满足两个基本条件^[5]:一是基态自旋值比较大,二是负各向异性比较明显. 由于上述两个特殊条件,当分子的矢量重新取向时,单分子磁体具有明显的能垒,所以在低温时降低了磁

化强度,因而表现出来的特性与宏观磁体非常相似. 在磁特性方面,单分子磁体是一种具有高各向异性势垒的微能态,它与系统的基态隔离,从而形成一个相对的磁性能的双稳态,因此,在阻塞温度下,可显现出磁滞回线^[6-11]. 据文献报道,人们已经尝试过不同的方法合成分子磁体,但大多选用的配体都是单一配体,因此对于尝试新型分子磁体的合成过于局限,本研究则利用不同对称性的混合配体,更好的与金属原子螯合形成锰钠混合金属二聚体配合物,为单分子磁体的合成与研究提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FA2104(型号)电子天平;IKAC-MAG HS7(型号)搅拌器;乙酸锰(天津市福晨化学试剂厂);二吡啶酮(di-2-pyridyl ketone, DPK);三羟甲基乙烷([1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethane, H₃ thme]);叠氮化钠(NaN₃, 武汉格奥化学技术有限公司);三乙胺;三乙胺乙腈溶液(质量浓度为 0.104 0 g/mL).

1.2 配合物的合成

在天平上依次称取 0.049 6 g (0.2 mmol) 四水乙酸锰、0.038 3 g (0.2 mmol) DPK、0.024 5 g (0.2 mmol) thme、0.013 2 g (0.2 mmol) NaN₃ 于

收稿日期:2015-07-10

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(K201447)

作者简介:乐 琳(1991-),女,湖北赤壁人,硕士研究生. 研究方向:配合物合成与性质研究. * 通信联系人

50 mL 小烧杯中,再用量筒及滴管量取 0.59 mL 0.104 022 g/mL 三乙胺乙腈溶液和 15 mL 乙腈溶液于小烧杯中,加入搅拌子,将该溶液在室温下搅拌 1 h,滤液在室温条件下静置一周,将晶体用乙醚洗涤干燥后,用于磁性测量.

1.3 单晶结构测定

挑选适合大小晶体在 SMART APEX CCD 单晶衍射仪上收集数据, $\lambda=0.710\ 73\ \text{nm}$ 的 $\text{MoK}\alpha$ 辐射及 $\omega/2\theta$ 扫描方式进行,并用 SAINT 程序还原

数据和用 SADABS 对数据进行经验吸收校正^[12-13]. 晶体结构用直接法解析^[14],基于 F^2 对结构进行全矩阵最小二乘法精修,氢原子采用理论加氢,然后进行各向同性热参数修正.

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外分析

本实验的产物 $1.2\ \text{CH}_3\text{CN}$,用红外进行了结构分析,结果如图 1.

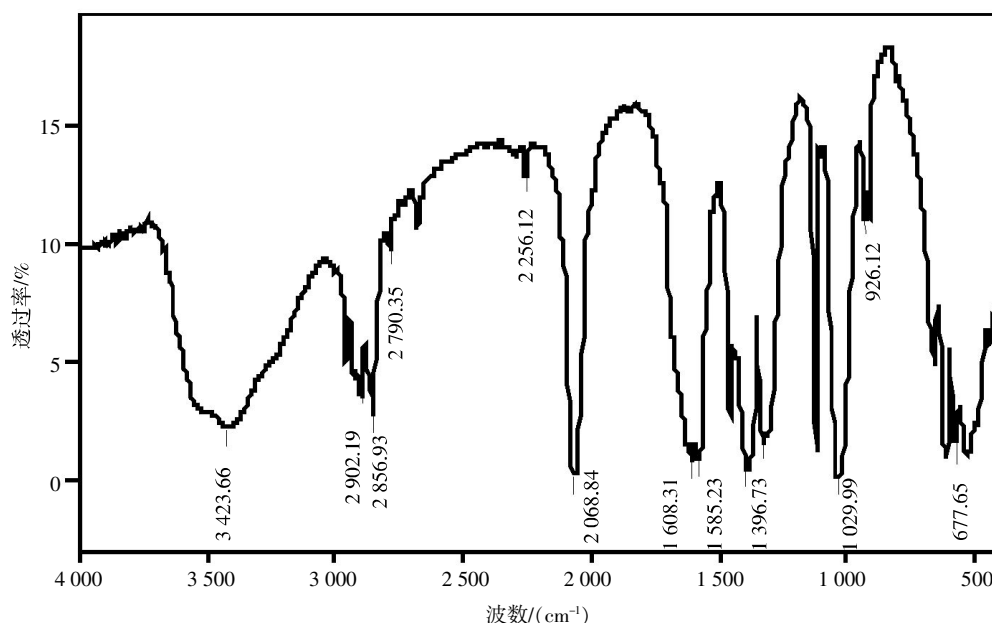


图 1 $1\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of $1\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

图 1 配合物的红外光谱图 (其中主要红外吸收峰为 $3\ 423(\text{m})$, $2\ 902(\text{w})$, $2\ 856(\text{w})$, $2\ 790(\text{w})$, $2\ 256(\text{w})$, $2\ 068(\text{s})$, $1\ 608(\text{m})$, $1\ 585(\text{m})$, $1\ 396(\text{m})$, $1\ 029(\text{s})$, $926(\text{m})$, $577(\text{m})$.) 从谱图可知: 锰簇合物 $[\text{Mn}_{12}\text{Na}_8(\text{O})_4(\text{thme})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 在 $3\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰归属为 $\text{O}-\text{H}$ (或者 H_2O) 基团的伸缩与弯曲振动; 在 $2\ 856\ \text{cm}^{-1}$ 处的最强的吸收峰归属为亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩与弯曲振动; 在 $2\ 068\ \text{cm}^{-1}$ 处的最强的吸收峰归属为羧基 $-\text{COOH}$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩与弯曲振动; 在 $1\ 608\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 396\ \text{cm}^{-1}$ 处尖峰可归属为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的反对称和对称伸缩振动.

2.2 配合物的晶体结构分析

2.3 配合物的晶体结构图及其结构

配合物晶体结构信息列于表 1, 部分键长键角列于表 2 和表 3, 晶体结构图及其单体结构图如图 2 和 Fig.3 所示. 结构图表明, 该晶体为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 根据相关数据可知, 一个晶胞中

包含 4 个二聚体分子和 8 个乙腈溶剂分子, 如图 2 即为晶胞中的一个二聚体分子, 二聚体中两个单体之间通过两个 O^{2-} 离子 ($\text{O}28$ 、 $\text{O}29$) 桥连起来. 由于其中每个单体分子结构完全相同, 在此就详细描述其中一个单体的结构. 以左边的单体为例 (如图 3 所示), 该结构由 6 个中心锰离子和 4 个钠离子组成, 其中 6 个 Mn 原子构成一个正八面体结构, 4 个钠离子占据在八面体交替的四个面上, 核外围由 4 个三羟甲基乙烷配体组成. 在八面体中, 其中 $\text{Mn}4$ 、 $\text{Mn}5$ 、 $\text{Mn}2$ 、 $\text{Mn}3$ 在正八面体赤道面位置, 而 $\text{Mn}1$ 、 $\text{Mn}6$ 在正八面体轴向位置. $\text{O}10$ 、 $\text{O}11$ 、 $\text{O}12$ 来自于三羟甲基乙烷配体, 且 $\text{O}10$ 与金属原子 $\text{Na}1$ 、 $\text{Mn}1$ 、 $\text{Mn}3$ 相连, $\text{O}11$ 与 $\text{Mn}1$ 、 $\text{Na}2$ 、 $\text{Mn}2$ 相连, $\text{O}12$ 与 $\text{Mn}3$ 、 $\text{Na}3$ 、 $\text{Mn}2$ 相连, 其配位模式为 $\mu_3-\eta^3:\eta^3:\eta^3$. 同样的, $\text{O}8$ 、 $\text{O}9$ 、 $\text{O}7$ 来自于三羟甲基乙烷配体, 且 $\text{O}8$ 与 $\text{Na}3$ 、 $\text{Mn}2$ 、 $\text{Mn}6$ 相连, $\text{O}9$ 与 $\text{Mn}2$ 、 $\text{Na}2$ 、 $\text{Mn}4$ 相连, $\text{O}7$ 与 $\text{Mn}6$ 、 $\text{Mn}4$ 、 $\text{Na}4$ 相连; $\text{O}2$ 、 $\text{O}1$ 、 $\text{O}3$ 也来自于三羟甲基乙烷配体, 且 $\text{O}2$ 与

表 1 $[\text{Mn}_{12}\text{Na}_8(\text{O})_4(\text{thme})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$
的数据收集与精修参数信息

Table 1 Details of the data collection and refinement parameters for $[\text{Mn}_{12}\text{Na}_8(\text{O})_4(\text{thme})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} (1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN})$

Complexes	1·2CH ₃ CN
Chemical formula	C ₃₄ H ₇₂ Mn ₆ NNa ₄ O ₃₂
Formula weight	1 428.53
T/K	293(2)
Wavelength (nm)	0.007 107 3
Crystal system	Monoclinic
a/nm	2.114 7(9)
b/nm	1.539 5(7)
c/nm	20.180(8)
α/°	90.00
β/°	115.830(6)
γ/°	90.00
V/nm ³	5.913(4)
Z	4
D _{calc} /(g·cm ⁻³)	1.605
Absorption coefficient	1.358
F(000)	2 932
Crystal size/mm	0.15×0.13×0.10
θ range/(°)	1.32–25.00
Limiting indices	–25≤h≤25, –18≤k≤18 –20≤l≤23
Reflections total	40 626
Reflections unique	10 356
Goodness-of-fit on F ²	0.945
R _{int}	0.18
R ₁ [I>2σ(I)]	0.085 6
wR ₂ (all reflections)	0.186 2

注: $R_1 = \sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$

表 2 配合物中部分键长

Table 2 Selected bond lengths (nm) for coordination compound

Mn(1)–O(10)	2.048(6)	Mn(4)–O(1)	0.195 1(7)
Mn(1)–O(1)	2.050(6)	Mn(4)–O(7)	0.196 9(7)
Mn(1)–O(13)	2.053(7)	Mn(4)–O(9)	0.202 6(6)
Mn(1)–O(11)	2.093(6)	Mn(4)–O(3)	0.203 5(6)
Mn(1)–O(2)	2.127(6)	Mn(4)–O(15)	0.207 4(7)
Mn(1)–O(25)	2.256(6)	Mn(4)–O(25)	0.229 6(6)
Mn(2)–O(12)	1.931(6)	Mn(5)–O(2)	0.192 8(6)
Mn(2)–O(11)	1.948(6)	Mn(5)–O(5)	0.193 6(6)
Mn(2)–O(8)	1.949(6)	Mn(5)–O(4)	0.195 5(6)
Mn(2)–O(9)	1.964(6)	Mn(5)–O(3)	0.196 6(6)
Mn(2)–O(23)	2.125(7)	Mn(5)–O(17)	0.215 1(6)
Mn(2)–O(25)	2.243(5)	Mn(5)–O(25)	0.232 6(5)
Mn(3)–O(10)	1.951(6)	Mn(6)–O(21)	0.203 7(7)
Mn(3)–O(6)	1.949(6)	Mn(6)–O(6)	0.203 7(6)
Mn(3)–O(19)	2.029(7)	Mn(6)–O(7)	0.207 4(6)
Mn(3)–O(25)	2.120(6)	Mn(6)–O(8)	0.211 4(6)
Mn(3)–O(4)	2.129(6)	Mn(6)–O(5)	0.212 9(6)
Mn(3)–O(12)	2.140(6)	Mn(6)–O(25)	0.222 6(6)

Na1、Mn1、Mn5 相连, O1 与 Mn1、Na2、Mn4 相连, O3 与 Na4、Mn4、Mn5 相连; O4、O5、O6 也来自于三羟甲基乙烷配体, 其中 O4 与 Na1、Mn5、Mn4 相连, O5 与 Na4、Mn6、Mn5 相连, O6 与 Na3、Mn6、Mn3 相连, 所以 4 个三羟甲基乙烷配体的配位模式均为 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3$. 此外, 核的外围还与 6 个乙酸根配体及六个端基水分子 (水分子中 O 原子的序号分别是 O26、O27、O30、O31、O32、O33) 配位, 乙酸根配体中有 4 个醋酸根的一个氧与锰配位, 另一个氧与钠配位, 所以配位模式为 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$, 而另 2 个醋酸根配体只用一个氧与锰配位, 另一个氧不参与配位, 所以为端基配位方式. 综上所述, 八面体

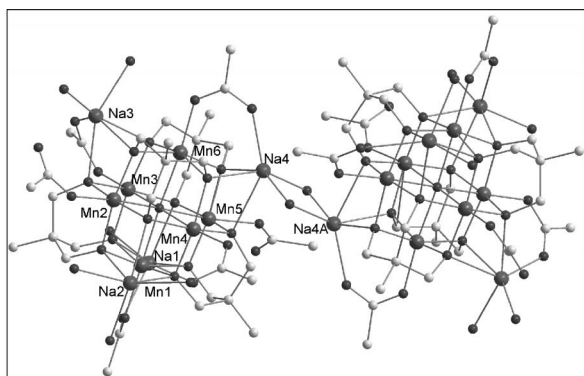
表 3 配合物的部分键角

Table 3 Selected bond angles (°) for coordination compound

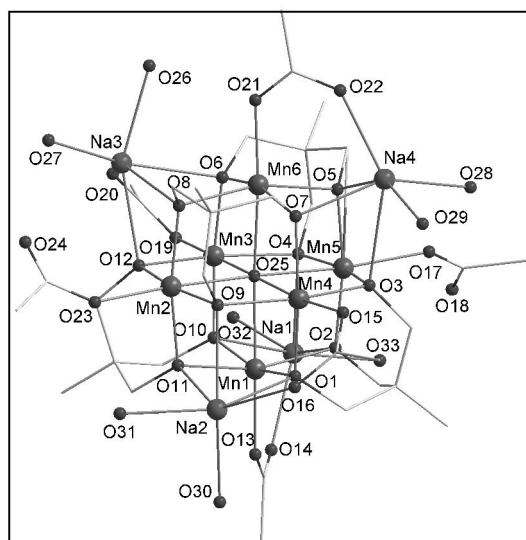
O(10)–Mn(1)–O(13)	100.9(2)	O(9)–Mn(4)–O(15)	100.9(2)
O(10)–Mn(1)–O(25)	79.9(2)	O(3)–Mn(4)–O(15)	94.6(2)
O(13)–Mn(1)–O(25)	178.6(2)	O(15)–Mn(4)–O(25)	174.9(2)
O(12)–Mn(2)–O(8)	87.8(3)	O(2)–Mn(5)–O(17)	102.1(3)
O(11)–Mn(2)–O(8)	168.3(2)	O(5)–Mn(5)–O(25)	84.0(2)
O(9)–Mn(2)–O(23)	91.8(3)	O(17)–Mn(5)–O(25)	170.1(2)
O(6)–Mn(3)–O(19)	95.5(3)	O(21)–Mn(6)–O(7)	101.4(3)
O(19)–Mn(3)–O(25)	179.5(3)	O(7)–Mn(6)–O(8)	87.5(2)
O(25)–Mn(3)–O(12)	82.3(2)	O(21)–Mn(6)–O(25)	174.5(3)

六核锰与面上的 4 个钠原子是通过三羟甲基乙烷上的氧原子连接或醋酸根桥连. 其中 Mn1 与周围 O 原子的键长范围为 2.048~2.0256, Mn2 为 1.931~

2.243, Mn3 为 1.949~2.140, Mn4 为 1.951~2.296, Mn5 为 1.928~2.326, Mn6 为 2.037~2.226.

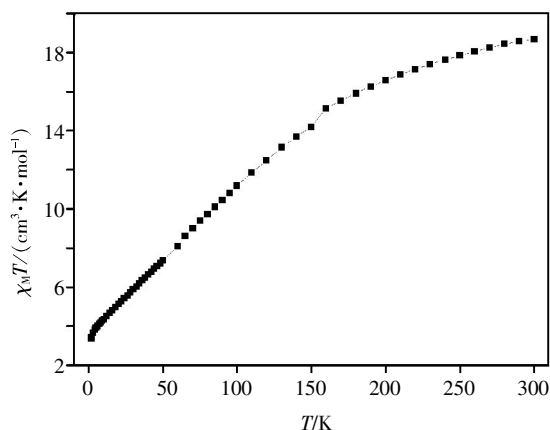
图2 配合物 $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的晶体结构Fig.2 Crystal structure of the $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

注:对称码,A:1-x, y, 1.5-z

图3 配合物 $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 的单体结构Fig.3 Monomer structure of $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

3 磁性表征

在 1.8~300 K 温度范围,配合物的 $\chi_M T-T$ (χ_M 为摩尔磁化率)值随温度的变化,如图 4 所示^[12]. 室

图4 八面体六核锰的直流磁化率曲线 $\chi_M T-T$ 曲线Fig.4 DC magnetic susceptibility curve $\chi_M T-T$ of octahedral hexanuclear manganese clusters

温下,在温度 300 K 时 $\chi_M T$ 值 $18.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$,高于标准的 $\chi_M T$ 值 $18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Mn^{3+} 的自旋值),从 300 K 起,随着温度的下降, $\chi_M T$ 值也呈下降趋势,当温度降到 160 K 时,磁化率曲线有一个更明显的倾斜,当温度降到 1.8 K 时,其 $\chi_M T$ 值为 3.27. $\chi_M T$ 曲线随着温度下降而呈现下降趋势表明配合物中金属离子之间整体为反铁磁耦合作用。

4 结 语

3 d 金属锰的金属盐乙酸锰和两个多齿螯合配体 2-吡啶酮和三羟甲基乙烷反应得到的八面体六核锰的产物,经过滤结晶后得到晶体,与该晶体经红外和结构数据分析可知具有稳定的结构,该晶体中 6 个金属锰和 4 个钠 thme^{3-} 以及乙酸根配体相连,混合的 2 个多齿螯合配体使该晶体的结构更新颖,并经直流磁化率曲线测试可知,该分子的 $\chi_M T$ 值随着温度 T 的下降呈现下降趋势,随着温度的降低, $\chi_M T$ 以直线形式下降,表明铁离子之间存在极强的反铁磁耦合作用。

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] 王天维,林小驹.单分子磁体[J].无机化学学报,2002 (11):1071-1072.
WANG Tian-wei, LIN Xiao-lu. Single-molecular magnets [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2002 (11): 1071-1072. (in Chinese)
- [2] 吴树旗,寇会忠.单分子磁体:基本概念与磁性表征[J].辽宁大学学报,2013(2):135-137.
WU Shu-qi, KOU Hui-zhong. Single-molecule magnets: fundamental theory and magnetic characteristics [J]. Journal of Liaoning University, 2013 (2): 135-137. (in Chinese)
- [3] 张旭红,王淑平.3d-4f 单分子磁体 [J]. 化学进展, 2010(9):1710-1711.
ZHANG Xu-hong, WANG Shu-ping, 3d-4f Single molecular magnets [J]. Chemical Progress, 2010 (9): 1710-1711. (in Chinese)
- [4] 王庆伦,廖代正.单分子磁体及其磁学表征[J].化学进展,2003(5):161-163.
WANG Qing-lun, LIAO Dai-zheng. Single-molecular magnets and their magnetic characterization [J]. Chemical progress, 2003 (5): 161-163. (in Chinese)
- [5] 孟笑天,李永利.单分子磁体的研究进展[J].生物磁

- 学, 2006(6): 61–63.
- MENG Xiao-tian, LI Yong-li. Progress of research on single molecular magnets [J]. *Biomagnetism*, 2006(6): 61–63. (in Chinese)
- [6] REN Min, ZHENG Li-min. Single molecule magnets [J]. *Progress in Physics*, 2014(6): 119–120.
- [7] 向华, 黎戡. 过渡-稀土单分子磁体合成方法综述[J]. *精细石油化工*, 2011(11): 74–75.
- XIANG Hua, LI Yu. Transition - rare earth single - molecule magnet synthesis methods review [J]. *Journal of Fine Petrochemical*, 2011(11): 74–75. (in Chinese)
- [8] 袁梅, 王新益. 分子磁性材料及其研究进展[J]. *大学化学*, 2012(8): 1–3.
- YUAN Mei, WANG Xin-yi. Molecular magnetic materials and its research progress [J]. *University Chemistry*, 2012(8): 1–3. (in Chinese)
- [9] SAHA A, THOMPSON M. Family of double-cubane Mn_4Ln_2 ($Ln=Gd, Tb, Dy, Ho$) and Mn_4Y_2 complexes; A new Mn_4Tb_2 Single-molecule magnet [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50: 10476–10485.
- [10] LIU Sui-jun, ZENG Yong-fei, XUE Li, et al. Tuning the magnetic behaviors in $[Fe^{III}_2Ln^{III}_4]$ clusters with aromatic carboxylate ligands [J]. *Inorg. Chem*, 2014, 1: 200.
- [11] CHANDRASEKHAR V, BAG P, SPELDRICH M, et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of a new family of tetra-nuclear $\{Mn_2^{III}Ln_2\}$ clusters with an arch-type topology [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52: 5035–5044.
- [12] SAINT-Plus. version 6.02, Bruker Analytical X-ray System [M]. Madison: WI, 1999.
- [13] Sheldrick G M. SADABS: An Empirical Absorption Correction Program; Bruker Analytica X-ray Systems [M]. Madison: WI, 1996.
- [14] SHELDRICK G M. SHELXTL-97 [M]. Göttingen: Universität of Göttingen, 1997

Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a manganese-sodium mixed metal dimer cluster

YUE Lin, WANG Hui-sheng

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Due to the potential applications in high-density information storage and in quantum computing, single molecule magnets have been attracted widely interests by chemists, physical scientists and material scientists from all over the world. Currently, the crucial thing is designing novel single molecule magnets complexes with higher blocking temperature using multidentate chelating ligands. Two chelating ligands of di-2-pyridyl ketone, 1,1,1-tris (hydroxymethyl)ethane were reacted with manganese acetate in MeCN, and a manganese-sodium mixed metal dimer cluster was obtained after crystallized and filtered, finally it was characterized by X-ray single crystal structural diffraction, infrared spectrum and magnetic investigation. Structural investigation indicates that the complex crystallizes in the triclinic $P2_1/c$ space group; in the complex, a monomer contains six manganese ions and four sodium ions, in which six manganese ions form an regular octahedron with four sodium ions located on the four alternating faces of the regular octahedron, then two monomers in the complex are linked by two oxygen atoms. Magnetic studies indicate that the overall antiferromagnetic coupling interactions between Mn^{3+} ions within the structure are present.

Keywords: dimer; polydentate chelating ligands; magnetism

本文编辑: 张 瑞