

钴(II)、锰(II)与 4-吡啶甲醛缩 4-氨基安替比林 配合物的合成、晶体结构与磁性

庞海霞^{1,2} 袁曦明^{*,1} 王贤文² 何 雄²

(¹ 中国地质大学材料与化学学院,教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心,武汉 430074)

(² 湖北工业大学轻工学部,武汉 430068)

摘要: 以希夫碱衍生物 4-氨基安替比林缩吡啶-4-甲醛为配体 (L), 采用溶剂热合成法, 成功合成了 2 个 Schiff 碱 Co(II)配合物 [CoLCl₂] (**1**)、Mn(II)配合物 [MnLCl₂] (**2**), 通过元素分析、红外光谱 IR、XRD、TG 和磁性分析等测试手段对 2 个配合物进行表征, 并用 X-射线单晶衍射测得 Co(II)、Mn(II)配合物的晶体结构。单晶结构表明, 配合物 **1** 的晶体属于单斜晶系, 空间群为 *Cc*; 配合物 **2** 的晶体属于三斜晶系, 空间群为 *P* $\bar{1}$ 。配合物 **1** 是以 Co(II)为中心的扭曲四面体构型, 配合物 **2** 是以 Mn(II)为中心的扭曲八面体构型。

关键词: Schiff 碱; 溶剂热法; 吡啶-4-甲醛; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.81²; O614.71¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)10-2008-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.243

Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Co(II) and Mn(II) Complexes with 4-(4-Pyridinemethyleneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydropyrazol-3-one

PANG Hai-Xia^{1,2} YUAN Xi-Ming^{*,1} WANG Xian-Wen² HE Xiong²

(¹Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of the Ministry of Education, Faculty of Material
Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(²Department of light industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Two complexes [CoLCl₂] (**1**) and [MnLCl₂] (**2**) (L=4-(4-pyridinemethyleneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydropyrazol-3-one) were solvothermally synthesized and structurally characterized by elemental analysis, IR, XRD, TG, single-crystal X-ray diffraction and magnetic analysis. The complexes **1** and **2** are determined by X-ray structural analysis and the structure parameters are analyzed as follows: **1**, monoclinic, *Cc*; **2**, triclinic, *P* $\bar{1}$. The X-ray diffraction results suggest that the complex **1** exhibits distorted tetrahedral configuration, and the complex **2** exhibits distorted octahedral configurations. CCDC: 913873, **1**; 913872, **2**.

Key words: Schiff base; solvothermal method; pyridine-4-formaldehyde; crystal structure; magnetic properties

0 引 言

钴离子是生命体中的一种重要元素。钴元素可以激发生物酶的活性, 从而实现生物酶在生物体内的作用, 鉴于此, 钴的配合物合成及其生物活性的

研究已成为化学和生物学领域的研究热点^[1]。

希夫碱 4-氨基安替比林及其配合物因具有广泛的活性及特殊的性质, 不仅被广泛用于不同的分支科学和不同结构的可修饰性等方面, 而且在生物建模应用程序、分子铁磁体的设计和材料、化学催

收稿日期: 2015-03-18。收修改稿日期: 2015-06-23。

国家自然科学基金(No.51173039, 51202064), 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心开放课题(No.CUGNGM201412)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xmyuan@foxmail.com, Tel: 15827512578

化等领域,具有广泛应用前景^[2-5],尤其是某些金属的希夫碱配合物具有特殊的性质和应用^[6-9]。然而,目前关于 4-氨基安替比林衍生配体及其金属配合物的结构表征数据报道的只有少部分^[10-15],因此仍有很大的探索空间。

本文主要利用溶剂热合成法反应,成功合成出了希夫碱衍生物 4-氨基安替比林缩吡啶-4-甲醛(L)与 Co(II), Mn(II)的 2 个配合物单晶[CoLCl₂] (1)、[MnLCl₂] (2);并通过红外光谱、元素分析、热重分析、X-粉末衍射和磁性分析等手段,对所得配合物进行表征及性质研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:安替比林购买于希思恩试剂有限公司,吡啶-4-甲醛购买于 FLUKA 公司,其余试剂都是分析纯。所有化学药品均为市售分析纯试剂,未经进一步纯化。

仪器:Bruker 公司 EQUINOX 55 红外光谱仪(KBr 压片),摄谱范围 4 000~400 cm⁻¹;Carlo ERBA1106 型全自动量有机元素分析仪;单晶 X-射线衍射用 Bruker 公司 CCD 面探衍射仪;荷兰 X'Pert PRO 粉晶衍射仪;在 25~800 °C 用粉状样品对配合物进行热量和差热分析 (Pyris1 TGA, PerkinElmer Instruments),在氮气流下加热速度控制在 10 °C·min⁻¹;美国 Physical Property Measurement System (PPMS-9T) With VSM Option 型磁性测试仪,测试温度为 300~2 K,磁场强度为 1 000 Oe。

1.2 配合物的合成

1.2.1 L 的合成^[16]

取 4-氨基安替比林 4.065 0 g (20 mmol),溶于 160 mL 无水乙醇中,磁力搅拌,80 °C 加热至回流;再缓慢滴加含 1.90 mL (20 mmol) 吡啶-4-甲醛的乙醇溶液 20 mL;加完后回流 5 h,冷却至室温,有黄色的针状晶体析出,产率 92%。m.p. 238~241 °C。

1.2.2 配合物的合成

配合物 1 的合成:取 0.060 1 g (0.25 mmol) CoCl₂

·6H₂O、0.093 0 g (0.3 mmol) L 放入 25 mL 高压釜中,加入少量的无水乙醇和二氯甲烷作溶剂;摇匀后密封,置于 90 °C 的烘箱中 7 d 后降温,得蓝色菱形晶体,产率:78%。元素分析(C₁₉H₂₂Cl₂N₄O₂Co) 理论值 (%):C,48.76;H,4.72;N,11.98;测定值 (%):C,48.74;H,4.70;N,11.97。IR(KBr,cm⁻¹):3 030w,1 608vs,1 587w,1 549s,1 506s,1 493w,1 468m,1 431m,1 388w,1 378w,1 346m,1 325w,1 261m,1 217s,1 203w,1 190s,1 178w,1 086s,1 058s,1 038w,1 026w,993m,972m,960w,931s,906s,891m,862m,835w,802w,771w,754w,739w,702w,687w,611w,577w。

配合物 2 的合成:将 CoCl₂·6H₂O 换为 MnCl₂·4H₂O (0.060 0 g),再按 1 的合成条件置于 92 °C 的烘箱中 7 d 后降温,得红色块状晶体,产率:79%。元素分析(C₁₉H₂₂Cl₂MnN₄O₂)理论值(%):C,49.15;H,4.74;N,12.07;测定值(%):C,49.19;H,4.79;N,12.09。IR(KBr,cm⁻¹):3 051w,1 612vs,1 589w,1 545s,1 501s,1 491w,1 466m,1 425m,1 385w,1 364w,1 340m,1 325w,1 254m,1 215s,1 205w,1 180m,1 093m,1 053m,1 032m,1 011s,993m,964m,953w,924m,907m,889m,862m,829m,773s,685s,638w,565s。

1.3 配合物的晶体结构测定

取尺寸大小分别为 0.12 mm×0.10 mm×0.10 mm (1)、0.23 mm×0.16 mm×0.15 mm (2) 的晶体置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 φ - ω 扫描方式,在 298(2) K,分别在 2.00°~28.00°和 1.72°~25.01°范围内共收集到 9 613、13 262 个衍射数据,其中 4 586、7 387 个独立衍射点衍射数据 ($I>2\sigma(I)$) 用于晶体结构解析,全部强度数据经 Lp 因子及吸收校正。所有计算均采用 SHELXS-97^[17]程序和 SHELXL-97^[18]程序,理论加氢,全部非氢原子的坐标和各向异性热参数经全矩阵最小二乘法修正收敛。配合物的晶体数据列于表 1,配合物的部分键长和键角列于表 2。

CCDC:913873,1;913872,2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据和结构精修参数

Table 1 Crystallographic data for complexes 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₂ Cl ₂ CoN ₄ O ₂	C ₁₉ H ₂₂ Cl ₂ MnN ₄ O ₂
Formula weight	468.24	464.25
Crystal system	Monoclinic	Triclinic

续表 1

Space group	<i>Cc</i>	$P\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.016 37(12)	0.931 02(5)
<i>b</i> / nm	2.036 3(3)	1.221 41(7)
<i>c</i> / nm	1.175 37(14)	1.914 85(11)
α / (°)	90	85.025 0(10)
β / (°)	115.62	88.379 0(10)
γ / (°)	90	76.647 0(10)
<i>V</i> / nm ³	2.193 4(5)	2.110 6(2)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.418	1.461
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.047	0.901
<i>F</i> (000)	964	956
Index ranges	$-12 \leq h \leq 13, -26 \leq k \leq 26, -13 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$
Independent reflections	4 586 ($R_{\text{int}}=0.028$ 1)	7 387 ($R_{\text{int}}=0.040$ 6)
Completeness ($\theta=24.99^\circ$) / %	99.50	99.30
Absorption correction	None	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4 586 / 2 / 286	7 387 / 0 / 543
Goodness-of-fit on F^2	1.028	1.094
Final <i>R</i> indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.032$ 7, $wR_2=0.087$ 3	$R_1=0.044$ 4, $wR_2=0.109$ 0
<i>R</i> indices (all data)	$R_1=0.036$ 6, $wR_2=0.089$ 9	$R_1=0.046$ 7, $wR_2=0.110$ 5

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes 1 and 2

Complex 1					
Co1-O1	0.193 74(19)	Co1-Cl1	0.223 53(8)	N1-Co1 ⁱⁱ	0.203 9(2)
Co1-N1 ⁱ	0.203 9(2)	Co1-Cl2	0.225 43(10)		
O1-Co1-N1 ⁱ	107.19(10)	Cl1-Co1-Cl2	115.87(4)	Cl1-N1-Co1 ⁱⁱ	121.71(17)
O1-Co1-Cl2	101.21(6)	O1-Co1-Cl1	116.49(7)	C5-N1-Co1 ⁱⁱ	120.68(17)
N1i-Co1-Cl2	110.68(7)	N1i-Co1-Cl1	105.21(7)	C9-O1-Co1	147.18(19)
Complex 2					
Mn1-O2	0.214 78(18)	Mn1-Cl2	0.258 35(7)	Mn2-Cl1	0.252 78(8)
Mn1-N4	0.226 8(2)	Mn2-O1	0.210 9(2)	Mn2-Cl1 ⁱⁱⁱ	0.261 19(9)
Mn1-O4	0.230 5(2)	Mn2-N8 ⁱⁱ	0.227 5(2)	Cl1-Mn2 ⁱⁱⁱ	0.261 19(9)
Mn1-Cl3	0.249 43(8)	Mn2-O3	0.231 3(18)	Cl2-Mn1 ⁱ	0.253 43(7)
Mn1-Cl2 ⁱ	0.253 44(7)	Mn2-Cl4	0.246 31(10)	N8-Mn2 ^{iv}	0.227 5(2)
O2-Mn1-N4	91.46(7)	Cl2 ⁱ -Mn1-Cl2	88.82(2)	O1-Mn2-N8 ⁱⁱ	95.16(10)
O2-Mn1-O4	91.67(8)	O1-Mn2-Cl1 ⁱⁱⁱ	90.14(9)	O1-Mn2-O3	178.6(7)
N4-Mn1-O4	85.89(8)	N8 ⁱⁱ -Mn2-Cl1 ⁱⁱⁱ	89.62(7)	C7-O1-Mn2	171.7(3)
O2-Mn1-Cl3	97.06(6)	O3-Mn2-Cl1 ⁱⁱⁱ	91.2(6)	C24-O2-Mn1	168.1(2)
N4-Mn1-Cl3	98.83(6)	Cl4-Mn2-Cl1 ⁱⁱⁱ	174.81(3)	Mn2-O3-H3A	80.3
O4-Mn1-Cl3	169.94(5)	Cl1-Mn2-Cl1 ⁱⁱⁱ	81.83(3)	C36-O3-Mn2	139.3(19)
O2-Mn1-Cl2 ⁱ	94.22(5)	N8 ⁱⁱ -Mn2-O3	84.8(4)	C38-O4-Mn1	119.05(18)
N4-Mn1-Cl2 ⁱ	166.24(6)	O1-Mn2-Cl4	91.84(9)	Mn1-O4-H4A	105(3)

续表 2

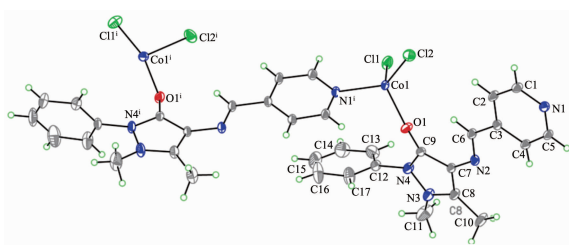
O4-Mn1-Cl2 ⁱ	81.42(5)	N8 ⁱⁱ -Mn2-Cl4	94.97(7)	Mn2-Cl1-Mn2 ⁱⁱⁱ	98.17(3)
Cl3-Mn1-Cl2 ⁱ	92.91(3)	O3-Mn2-Cl4	86.8(6)	Mn1 ⁱ -Cl2-Mn1	91.18(2)
O2-Mn1-Cl2	171.55(6)	O1-Mn2-Cl1	99.87(8)	C16-N4-Mn1	122.66(19)
N4-Mn1-Cl2	83.91(6)	N8 ⁱⁱ -Mn2-Cl1	162.68(7)	C15-N4-Mn1	119.87(18)
O4-Mn1-Cl2	80.98(5)	O3-Mn2-Cl1	80.4(5)	C33-N8-Mn2 ^{iv}	122.7(2)
Cl3-Mn1-Cl2	90.64(3)	Cl4-Mn2-Cl1	93.11(3)	C32-N8-Mn2 ^{iv}	121.64(19)

Symmetry codes: for **1**: ⁱ $-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$; ⁱⁱ $0.5+x, 1.5-y, -0.5+z$; for **2**: ⁱ $1-x, -y, 1-z$; ⁱⁱ $x, y, -1+z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y, -z$; ^{iv} $x, y, z+1$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 **1** 的晶体结构见图 1。在配合物 **1** 中, 金属钴离子中心采用 CoONCl_2 的四配位形式, 形成一个轻微变形的四面体空间构型。配位原子分别来自于 1 分子的配体 L 中的羰基氧原子、另一个相邻的配体 L 吡啶环上的氮原子以及 2 个氯原子。Cl1-Co1-Cl2 键角为 $115.87(4)^\circ$ 。N1-Co1ⁱⁱ 键长为 $0.2039(2) \text{ nm}$; Co1-N1ⁱ 键长为 $0.2039(2) \text{ nm}$, 与文献^[19-20]报道相似; Co1-O1 键长为 $0.19374(19) \text{ nm}$, 与文献^[21]报道相似; Co1-Cl1 键长为 $0.22353(8) \text{ nm}$, Co1-Cl2 键长为 $0.22543(10) \text{ nm}$ 。其余的键长和键角均在正常范围内^[22]。



Symmetry code: ⁱ $x-1/2, 3/2-y, 1/2+z$

图 1 化合物 **1** 的分子结构图(50%热椭球率)

Fig.1 Molecular structure of complex **1** shown as 50% thermal ellipsoid probability

配合物分子在晶胞中的堆积见图 2。在配合物晶体堆积结构中形成了一维链状结构, 链状结构平行于[001]方向。相邻的一维结构通过 Platon 数据分析不存在 $\text{C-H}\cdots\pi$ 或 $\pi\cdots\pi$ 作用, 只存在 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ 键作用。

配合物 **2** 的晶体结构如图 3 所示。在配合物 **2** 中, 金属锰离子中心采用 MnO_2NCl_3 的六配位形式, 形成一个畸变的八面体空间构型。锰与 1 个配体 L 中吡啶氮原子, 另一个配体 L 中羰基氧原子, 1 个游离氯离子和 1 个无水乙醇分子中的氧原子配位; 同时 2 个等价锰与 2 个等价氯离子以桥接的方式配

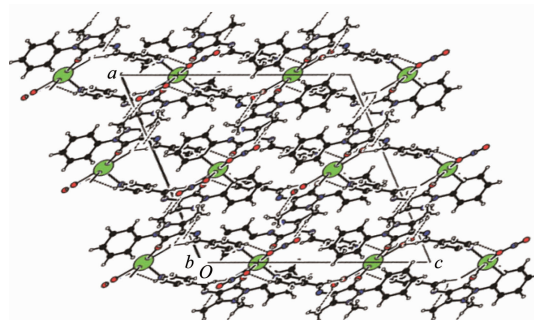
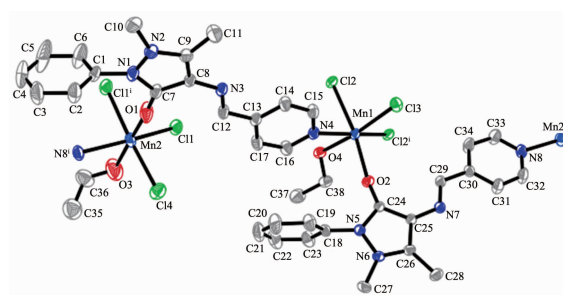


图 2 配合物 **1** 的三维空间堆积图(其中虚线代表 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氢键)

Fig.2 Part of the crystal packing diagram for the complex **1** (dashed lines: $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds)



Hydrogen atoms were omitted for clarity; Symmetry code: ⁱ $x, y, z-1$

图 3 配合物 **2** 的分子结构图(50%热椭球率)

Fig.3 Molecular structure of complex **2** shown as 50% thermal ellipsoid probability

位, 形成四边环状 Mn_2Cl_2 结构。双核锰具有相同的六配位方式, 并且配位原子也相同。Mn1-O2 键长为 $0.21478(18) \text{ nm}$, Mn1-O4 键长为 $0.2305(2) \text{ nm}$, Mn2-O1 键长为 $0.2109(2) \text{ nm}$, Mn2-O3 键长为 $0.2313(18) \text{ nm}$; Mn1-N4 键长为 $0.2268(2) \text{ nm}$, Mn2-N8ⁱⁱ 键长为 $0.2275(2) \text{ nm}$, Mn2-N8ⁱⁱ 键长为 $0.2275(2) \text{ nm}$, 比文献^[23-24]报道的 Mn-N 键长 $0.2280(2) \text{ nm}$ 和 $0.2301(2) \text{ nm}$ 、 $0.2347(2) \text{ nm}$ 短; 比文献^[25]报道的 Mn-N 键长 $0.2262(1) \text{ nm}$ 长; Mn1-Cl3 键长为 $0.24943(8) \text{ nm}$, Mn1-Cl2ⁱ 键长为 $0.25344(7) \text{ nm}$, Mn1-Cl2 键长为 $0.25835(7) \text{ nm}$, Mn2-Cl4 键长为

0.246 31(10) nm, Mn2-Cl1 键长为 0.252 78(8) nm, Mn2-Cl1ⁱⁱⁱ 键长为 0.261 19(9) nm, Mn1-Cl2ⁱ 键长为 0.253 43(7) nm, 与文献^[24]报道的相差不大。其余的键长和键角均在正常范围内^[22]。

分子在晶胞中的堆积见图 4, 在配合物晶体堆积结构中, 首先配合物配位金属连接形成一维链状结构, 链状结构平行于[001]方向。相邻的一维结构通过 Platon 数据分析不存在 C-H $\cdots$ π 或 $\pi\cdots\pi$ 作用。只存在 C-H $\cdots$ O 和 C-H $\cdots$ Cl 键作用。

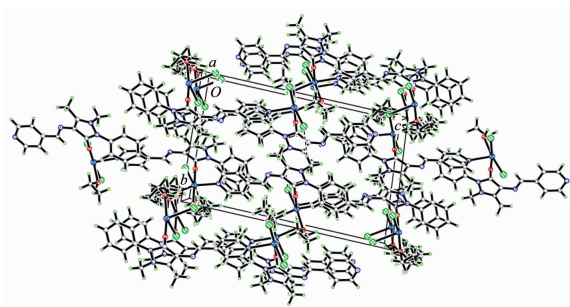


图 4 配合物 2 的三维空间堆积图(虚线代表 C-H $\cdots$ O 氢键)

Fig.4 Part of the crystal packing diagram for the complex 2 in which C-H $\cdots$ O hydrogen bonds were represented by dashed lines

2.2 配合物 1,2 的粉末 X-射线衍射

我们对配合物 1,2 做粉末 X-射线衍射分析, 配合物 1,2 粉末 X-射线衍射图分别如图 5、6 所示。从图可以看出本实验得到的晶态样品是纯净物, 实验测试得到的 X-射线衍射图与通过单晶 X-射线衍射结构解析所得数据进行模拟所得的衍射图峰位(2 θ)

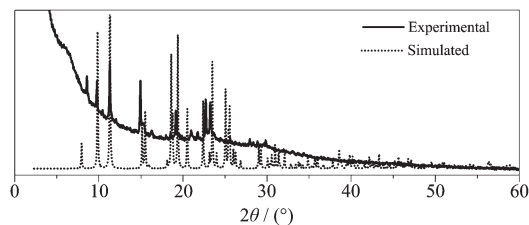


图 5 配合物 1 的 PXRD 图

Fig.5 PXRD partterns for the complex 1

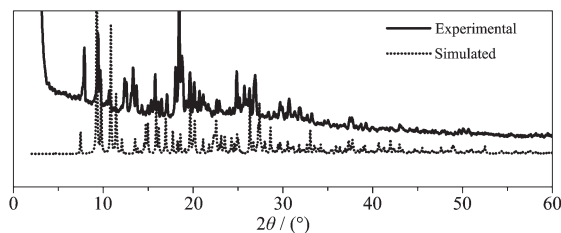


图 6 配合物 2 的 PXRD 图

Fig.6 PXRD partterns for the complex 2

完全一致, 其衍射强度差异主要由于粉末 X-射线衍射强度数据收集时的样品晶体取向不同造成。

2.3 配合物 1,2 的热量和差热分析

配合物 1 的热重分析如图 7 所示, 由图可知配合物 TG 曲线显示, 温度在低于 315 $^{\circ}\text{C}$ 时, 曲线趋于平稳, 说明在该温度范围内, 重量基本没有损失。在 334 $^{\circ}\text{C}$ 温度下检测重量损失 9.8%, 与理论计算失去 1 个无水乙醇分子重量损失 9.82% 相差不大。温度继续升高至 565.6 $^{\circ}\text{C}$ 时, 配体框架基本坍塌, 检测重量损失 62.43%, 继续升温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 残留 1 mol CoO 的重量为 32.47%, 与残留的 1 mol CoO 的理论值 34.4% 相近, 说明 1 受热分解残留物为 CoO。

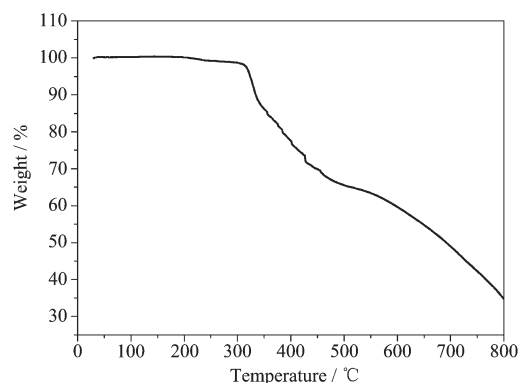


图 7 配合物 1 的热重分析图

Fig.7 Thermogravimetric analysis diagram for the complex 1

配合物 2 的热重分析如图 8 所示, 由图可知配合物 TG 曲线显示, 温度在低于 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 曲线趋于平稳, 说明在该温度范围内, 重量基本没有损失。在 140 $^{\circ}\text{C}$ 温度下检测重量损失 9.9%, 与理论计算失去 1 个无水乙醇分子的重量损失 9.9% 相差不大。温度继续升高至 793 $^{\circ}\text{C}$ 时, 检测重量损失 75.5%, 与理论

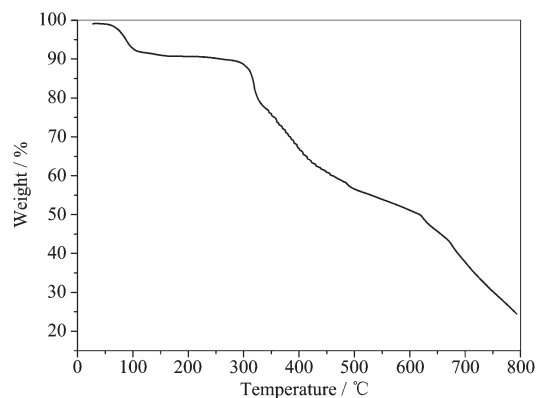


图 8 配合物 2 的热重分析图

Fig.8 Thermogravimetric analysis diagram for the complex 2

计算残留 1 mol MnCl_2 的重量损失 72.8% 相近, 说明 2 受热分解残留物为 MnCl_2 (理论值为 27.3%)。

2.4 配合物 1, 2 的磁性分析

在 3~300 K 的温度范围内测定了配合物的变温磁化率。由有效摩尔磁化率对温度作图, 如图 9 所示。配合物 1 从 300~14 K 范围内随着温度的下降有效摩尔磁化率显著减小, 其最大有效摩尔磁化率为室温值 $\chi_m T = 3.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 钴原子间存在反铁磁相互作用; 从 14 K 开始, 随温度下降有效摩尔磁化率显著增大, 由 $\chi_m T = 2.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 增大到 8 K 时的 $\chi_m T = 2.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 配合物中 Co(II) 原子间存在铁磁相互作用; 随后随着温度的下降有效摩尔磁化率显著减小, 到 3 K 时 $\chi_m T$ 达到最小值 $1.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 配合物中 Co(II) 原子间表现出反铁磁相互作用, 这可能是由于配体场的影响所致。

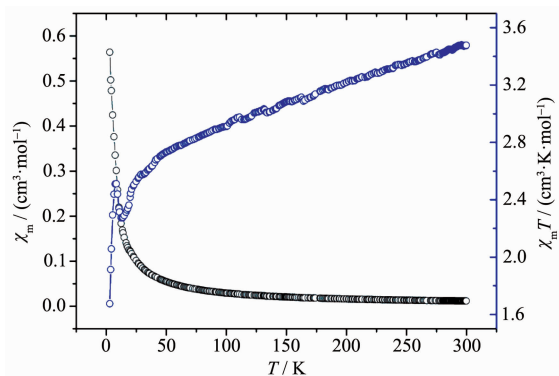


图 9 配合物 1 的 χ_m -T 和 $\chi_m T$ -T 图

Fig.9 Plots of χ_m vs T and $\chi_m T$ vs T for complex 1

配合物 2 的有效摩尔磁化率对温度作图, 如图 10 所示。配合物 2 从 300~75 K 范围内随着温度的下降有效摩尔磁化率变化不大, 其最大有效摩尔磁化率为室温值 $\chi_m T = 3.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$; 从 75 K 开始, 随温度下降有效摩尔磁化率显著减小, 到 3 K 时

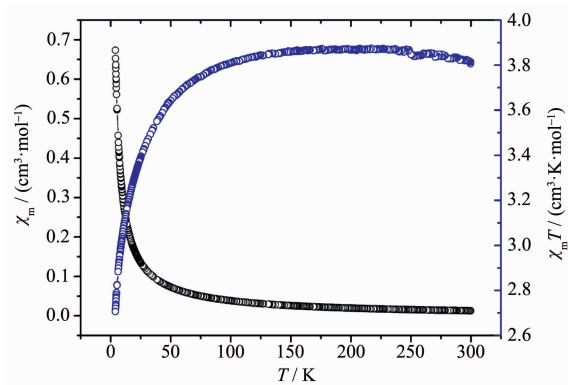


图 10 配合物 2 的 χ_m -T 和 $\chi_m T$ -T 图

Fig.10 Plots of χ_m vs T and $\chi_m T$ vs T for complex 2

$\chi_m T$ 达到最小值 $2.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。配合物中 Mn(II) 原子间存在反铁磁相互作用。

3 结 论

本文选用以含功能官能团 4-氨基安替比林的吡啶类中性希夫碱吡啶-4-甲醛缩 4-氨基安替比林为桥联配体, 合成出了 2 个新型的 Co(II), Mn(II) 配合物。配合物 1 和 2 都表现出反铁磁相互作用。对 4-氨基安替比林衍生物的结构化学研究、性质研究提供有用信息。

参考文献:

- [1] Lin H B, Wang Q X, Zhang C M, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2011**, **22**(8):969-972
- [2] Sambasivarao Kotha. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, **36**(5):342-351
- [3] Martin J, Donnell O'. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, **37**(8):506-517
- [4] Geeta B, Shravan Kumar K, Muralidhar Reddy P, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2010**, **77**:911-915
- [5] Evangelisti F, Guettinger R, More R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(50):18734-18737
- [6] Bi C F, Fan Y H, Sun G X, et al. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2001**, **31**(2):219-225
- [7] Patel K M, Patel K N, Pael N H, et al. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2001**, **31**(2):239-246
- [8] Fan Y H, Bi C F, Li J Y. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2002**, **254**(3):641-644
- [9] Wang J L, Ding F, Miao F M. *Acta Cryst.*, **2003**, **E59**(3):m128-m130
- [10] Wang X W, Zheng Y Q. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**(6):709-712
- [11] Wang X W, Zheng Y Q. *J. Coord. Chem.*, **2007**, **60**(7):763-769
- [12] HE Xiong(何雄), PANG Hai-Xia(庞海霞). *J. Central China Normal University*(华中师范大学学报), **2013**, **47**(5):653-657
- [13] PANG Hai-Xia(庞海霞), YUAN Xi-Ming(袁曦明), WANG Xian-Wen(王贤文), et al. *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2013**, **42**(12):2720-2725
- [14] PANG Hai-Xia(庞海霞), XU Bao-Ming(徐保明), CHEN Yan-Guo(陈彦国), et al. *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2014**, **43**(1):242-247
- [15] PANG Hai-Xia(庞海霞), WANG Xian-Wen(王贤文), HE Xiong(何雄). *J. Wuhan University*(武汉大学学报), **2014**, **60**(4):311-316
- [16] Montalvo-González R, Ariza-Castolo A. *J. Mol. Struct.*, **2003**, **655**(3):375-389

- [17]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19]Kuheli Das, Amitabha Datt, Liu Pei-Hsin, et al. *Polyhedron*, **2014**,**71**:85-90
- [20]Zhu W X, Zhang S, Cui C M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**,**46**:315-319
- [21]Manas Layek, Mahendra Ghosh, Saugata Sain, et al. *J. Mol. Struct.*, **2013**,**1036**:422-426
- [22]Akbar Ali M, Mirza A H, Bakar Hjh J, et al. *Polyhedron*, **2011**,**30**(4):556-564
- [23]WANG Xian-Wen(王贤文). *Thesis for the Master of Guangxi Normal University*(广西师范大学硕士论文). **2004**.
- [24]Garoufis A, Kasselouri S, Boyatzis S, et al. *Polyhedron*, **1999**,**18**(11):1615-1620
- [25]Edwards D A, Hoskins G M, Mahon M F, et al. *Polyhedron*, **1998**,**17**(13):2321-2326