

双金属层状配位聚合物 $\{[\text{NO}_2 \text{BzQl}][\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_\infty$ 的合成、光谱表征和磁性研究*

陈友存**, 刘光祥, 任小明

(安庆师范学院化学系, 安庆 246011)

摘要: 合成了两种新的草酸根桥联的双金属层状配位聚合物, $\{[\text{NO}_2 \text{BzQl}][\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_\infty$, 其中 $[\text{NO}_2 \text{BzQl}]^{+}$ 为 1-(*p*-nitrobenzyl)quinolinium, ox^{2-} 为 Oxalate, M 为 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} , 并经元素分析、红外光谱表征。变温磁化率测定结果表明, 在这两种层状配位聚合物中, 相邻的金属离子之间存在反铁磁耦合作用。应用 Curie-Weiss 公式拟合相应的变温磁化率数据为: $C = 0.662 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -1.658 \text{ K}$, $R = 2.0 \times 10^{-5} (\text{Ni}^{2+})$; $C = 0.17 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -0.693 \text{ K}$, $R = 1.86 \times 10^{-6} (\text{Cu}^{2+})$ 。

关键词: 草酸根桥联; 配位聚合物; 合成; 磁性

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A

1 前言

由于电子器件、信息存储介质、热开关、光开关等材料科学迅速发展的需要, 分子组装磁性材料(分子基磁体)的研究成为当代科学中的前沿领域^[1]。具有高临界温度 T_c 和较大的矫顽性 H_c 的分子基铁磁体(molecule-based ferromagnet)是新型的信息存储介质。因此, 设计、合成具有高 T_c 和大的 H_c 值的分子基铁磁体是分子基材料研究领域中最具挑战性的课题之一^[2, 3]。目前, 这方面的研究工作主要集中在两方面:(1)设计和制备新的分子基铁磁体, 研究新体系的磁性-结构相关性;(2)对已知的分子基铁磁体, 通过调节分子结构, 提高铁磁体的铁磁相变临界温度和增大矫顽性。理论上, 宏观铁磁性是铁磁性材料在三维空间长程磁有序的协同结果, 因此, 在设计新的分子基铁磁性体系时, 力求增强分子间的相互作用。磁性配位聚合物能满足这一要求, 因而, 设计和合成磁性配位聚合物就成为分子基铁磁体研究的热点^[2]。草酸根具有独特的分子结构, 可与过渡金属离子形成具有二维层状结构的配位聚合物, 近年来, 草酸根桥联的异核过渡金属配位聚合物的磁性已引

起了人们的极大兴趣^[2, 4-7]。本工作中, 我们合成和表征了 CrNi 和 CrCu 两种双金属配位聚合物, 研究了这两种配位聚合物的磁学性质。

2 实验

2.1 仪器和试剂

使用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪测定所合成的新化合物的 C、H、N 的质量分数。使用 Bruker 公司的 IFS66V 型 FT-IR 光谱仪, 并用 KBr 压片法测定了两种配合物的红外光谱。使用 MagLab 2000 型磁强计测定了两种配合物的变温磁化率, 并用 Pascal 常数对配合物的抗磁性进行了校正。所有试剂均为分析纯, 使用前未作进一步纯化。

2.2 原料的制备

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按文献^[8]中的方法制备。

对-硝基苄基喹啉盐酸盐($[\text{NO}_2 \text{BzQl}]\text{Cl}$)的合成^[9]: 将 1.70 g 对-硝基苄氯和 1.30 g 喹啉溶解在 50 mL 丙酮中, 混合溶液回流 20 min 后就有白色微晶生成。继续回流 40 min, 冷却后过滤, 依次用少量丙酮、无水乙醚洗涤微晶状沉淀, 真空干燥后, 得产物 $[\text{NO}_2 \text{BzQl}]\text{Cl}$ 2.76 g (产率 92%)。元素分析结果:

* 国家自然科学基金资助项目(20171001)和安徽省科技厅“十五”科技攻关资助项目(01012038)。

** 通讯联系人, E-mail: huaxue@aqtc.edu.cn

收稿日期: 2001-09-20; 修回日期: 2002-01-07。

C, 63.71; H, 4.50; N, 9.14. 按分子式 $C_{16}H_{13}ClN_2O_2$ 计算的理论值: C, 63.90; H, 4.36; N, 9.31.

2.3 配位聚合物的合成

$\{[NO_2BzQl][NiCr(ox)_3]\}_n$ (A) 的合成: 用 487 mg $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 、240 mg $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 300 mg $[NO_2BzQl]Cl$ 溶解在 30 mL 水和甲醇(体积比为 1:1)混合溶剂中,保温在 60°C,搅拌 0.5 h 后即有绿色微晶生成. 反应溶液冷却后过滤,用甲醇洗涤微晶状沉淀,真空干燥后,得产物 556 mg (产率 88%). 元素分析结果: C, 40.88; H, 2.42; N, 4.21; 按化学式 $CrNiC_{22}H_{13}N_2O_{14}$ 计算的理论值: C, 41.29; H, 2.05; N, 4.38. 红外光谱数据(KBr 压片法): 1644 和 815 cm^{-1} .

$\{[NO_2BzQl][CuCr(ox)_3]\}_n$ (B) 的合成: 用类似于制备 A 的方法合成 B,产率高于 84%. 元素分析结果: C, 40.69; H, 2.35; N, 4.18. 按化学式 $CrCuC_{22}H_{13}N_2O_{14}$ 计算的理论值: C, 40.97; H, 2.03; N, 4.34. 红外光谱数据 1635 和 811 cm^{-1} .

3 结果与讨论

3.1 合成和光谱表征

在水和甲醇混合溶剂中,摩尔比为 1:1:1 的 $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 、 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 氯化物和对-硝基苄基喹啉盐酸盐一锅反应得到 A 和 B. A 和 B 的元素分析结果与分别按化学式 $CrNiC_{22}H_{13}N_2O_{14}$ 和 $CrCuC_{22}H_{13}N_2O_{14}$ 计算的结果一致,表明在这两种配位聚合物中,有机平衡阳离子($[NO_2BzQl]^+$)、 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 的摩尔比是 1:1:1,即,两种配位聚合物分别可用结构简式 $[NO_2BzQl][NiCr(ox)_3]$ 、 $[NO_2BzQl][CuCr(ox)_3]$ 表示.

结构简式 $[cation]^+[M'(II)M(III)(ox)_3]^-$ 配合物为层状分子堆积结构, $[M'(II)M(III)(ox)_3]^-$ 形成蜂巢状阴离子层, $[cation]^+$ 填充在阴离子层间^[4]. 此外,在草酸根配位的配合物中,草酸根的 $\nu_{as}(C=O)$ 谱带和 $\delta(C=O)$ 谱带的位置与其配位模式密切相关,因此,用红外光谱技术是研究草酸根的配位模式的有力手段. 草酸根单整合配位模式的 $\nu_{as}(C=O)$ 、 $\delta(C=O)$ 谱带分别在 1700、800 cm^{-1} 左右有吸收^[10];若草酸根作为四齿配体,即桥联配位模式与过渡金属离子配位,那么相应的 $\nu_{as}(C=O)$ 谱带红移,而 $\delta(C=O)$ 谱带蓝移^[11]. 在 A 和 B 的红外光谱图中, A 的 $\nu_{as}(C=O)$ 、 $\delta(C=O)$ 分别在

1644 和 815 cm^{-1} 、B 的 $\nu_{as}(C=O)$ 、 $\delta(C=O)$ 分别在 1635 和 811 cm^{-1} . 上述结果表明, A 和 B 中的草酸根都是桥式配位的,即草酸根与 Cr^{3+} 、 M^{2+} (Ni^{2+} 或 Cu^{2+}) 形成了双金属二维层状配位聚合物.

3.2 配位聚合物的磁性

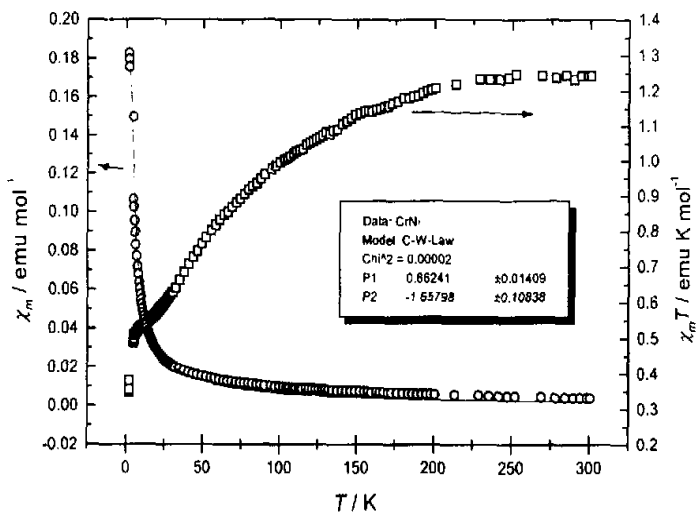
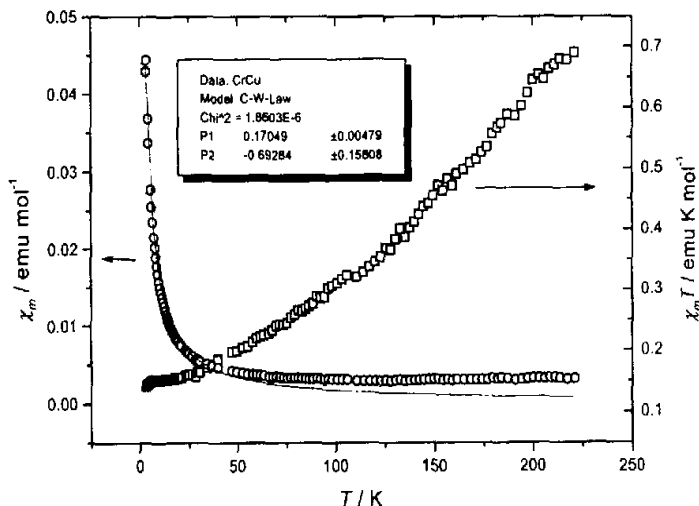
我们分别测定了聚合物 A (2~300 K) 和 B (2~220 K) 的变温磁化率,经 Pascal 常数校正后的顺磁性磁化率按 Curie-Weiss 公式拟合,

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

式中, χ_m 为摩尔磁化率; C 为 Curie-Weiss 常数; T 为绝对温度; θ 为 Curie 温度. 实验数据和拟合结果分别示于图 1 和图 2. 每个 MCr 单元的有效磁矩按方程 $\mu_{eff} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$ 计算,聚合物 A 中每个 CrNi 单元的室温有效磁矩 μ_{eff} 为 3.15 μ_B ,其值高于 $S=1/2$ ($S=S_{Cr}-S_{Ni}$) 的唯一自旋值 1.732 μ_B ,低于 $S=5/2$ ($S=S_{Cr}+S_{Ni}$) 的唯一自旋值 5.916 μ_B . 随着温度降低, μ_{eff} 减小,说明在配位聚合物层内,相邻的 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 之间存在反铁磁交换作用. 当温度降至 4.8 K 时, μ_{eff} 值仍为 2.021 μ_B ;继续降低温度, μ_{eff} 值急剧减小,到 2.0 K 时, μ_{eff} 值几乎为 0. 这种现象可能是配位聚合物层间反铁磁偶合引起的,或者是 Ni^{2+} 的零场分裂造成的. 聚合物 B 中的每个 CrCu 单元的室温有效磁矩是 2.94 μ_B ,其值略高于 $S=1$ ($S=S_{Cr}-S_{Cu}$) 的唯一自旋值 2.828 μ_B ,远低于 $S=2$ ($S=S_{Cr}+S_{Cu}$) 的唯一自旋值 4.899 μ_B . 当温度降至 2 K 时, μ_{eff} 降到 1.071 μ_B ,表明配合物 B 的层内和层间都存在反铁磁交换作用. 应用 Curie-Weiss 公式,经非线性最小平方二乘法拟合两种配合物的变温磁化率数据,获得相应的参数值: A 的 $C=0.662$ emu K/mol, $\theta=-1.658$ K,一致性因子 R

$$R = \frac{\sum_i (\chi_{exp}^i - \chi_{calc}^i)^2}{\sum_i (\chi_{exp}^i)^2} = 2.0 \times 10^{-5}$$

配合物 B 的 $C=0.170$ emu K/mol, $\theta=-0.693$ K,一致性因子 $R=1.86 \times 10^{-6}$. 在 $[cation][MCr(ox)_3]$ ($M=$ 二价过渡金属离子) 类二维层状分子基磁体中,通常得到的都是分子基铁磁体,或亚铁磁体. 但是,配合物 A 和 B 的变温磁化率结果表明,配合物的层内和层间都存在着反铁磁相互作用,显然,阳离子对阴离子层间的磁相互作用有一定的影响. 因此,研究这类二维层状分子基磁体的磁性和结构相关性,对研究新的二维层状分子基磁体是有意义的.

图1 配合物A的 $\chi_m - T$ 和 $\chi_m T - T$ 曲线Fig. 1 The plots of $\chi_m - T$ and $\chi_m T - T$ for A图2 配合物B的 $\chi_m - T$ 和 $\chi_m T - T$ 曲线Fig. 2 The plots of $\chi_m - T$ and $\chi_m T - T$ for B

参 考 文 献

- [1] Alivisatos A P, Barbara P F, et al. *Adv. Mater.*, 1998, **10**: 1297
- [2] Tamaki H, Zhuang Z J, Matsumoto N, Kida S, Koikawa M, Achiwa N, Hashimoto Y, Okawa H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 6974
- [3] Stumpf H O, Ouahab L, Pei Y, Bergerat P, Kahn O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**: 3866
- [4] (a) Bhattacharjee A, Miyazaki Y, Sorai M. *Solid State*

Commun., 2000, **115**: 639

- (b) Coronado E, Galán-Mascaró's J R, Co'mez-García C J, Laukhin V. *Nature*, 2000, **408**: 447
- (c) Coronado E, Galán-Mascaró's J R, Co'mez-García C J, Martí'nez-Agudo J M. *Synthetic Metals*, 2001, **122**: 501, 507
- [5] Pellaux R, Schmalte H W, Huber R, Fisher P, Hauss T, Ouladdiaf B, Decurtins S. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**: 2301
- [6] Ohba M, Tamaki H, Matsumoto N, Okawa H, Kida S. *Chem. Lett.*, 1991: 1157

- [7] Coronado E, Galán-Mascarós J R, Gómez-García C J, Martínez-Agudo J M. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**: 113
- [8] Bulgarevich S B, Bren D V, Movshovic D Y, Finocchiaro P, Failla S. *J. Mol. Struct.*, 1994, **317**: 147
- [9] Baylar J C, Jones E M. *Inorg. Synth.*, 1939, **1**: 37
- [10] Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed., Wiley - Interscience, New York, 1970. 244
- [11] Zhuang J Z, Matsumoto N, Okawa H, Kida S. *Chem. Lett.*, 1990: 87

Bimetallic Coordination Polymers with Layer Structure

$\{ [\text{NO}_2 \text{BzQI}] [\text{MCr}(\text{ox})_3] \}_\infty$: Syntheses, Spectra

Characterization and Magnetic Properties*

Chen Youcun**, Liu Guangxiang, Ren Xiaoming

(Department of Chemistry, Anqing Normal College, Anqing 246011)

Abstract Two new bimetallic coordination polymers, $\{ [\text{NO}_2 \text{BzQI}] [\text{MCr}(\text{ox})_3] \}_\infty$, where $[\text{NO}_2 \text{BzQI}]^+$ = 1-(*p*-nitrobenzyl)quinolinium, ox^{2-} = oxalate, $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ (A) or Cu^{2+} (B), were synthesized, and characterized by elemental analysis, infrared spectra. The bonds of $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{C}=\text{O})$ are at 1644 cm^{-1} , 815 cm^{-1} for complex (A), and 1635 cm^{-1} , 811 cm^{-1} for complex (B), respectively. The results of IR for (A) and (B) indicated that two complexes form 2-D layer structures in the solid state. The results of the variable temperature magnetic susceptibilities for (A) and (B) revealed that there exist antiferromagnetically coupled interactions both intra- and interlayer. The best fit parameters using Curie - Weiss formula are as follows: $C = 0.662 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -1.658 \text{ K}$, and agreement factor $R = 2.0 \times 10^{-5}$ for (A). $C = 0.17 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -0.693 \text{ K}$, and $R = 1.86 \times 10^{-6}$ for (B).

Key words Bridging oxalate, Coordination polymer, Synthesis, Magnetic properties

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20171001) and the Science and Technology Department of Anhui province (01012038).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: huaxue@aqtc.edu.cn