

研究简报

草酸根桥联 Cr(III)-Ni(II)配合物的合成和磁性

刘琦*

(江苏石油化工学院应用化学系,常州 213016)

邹建忠

(东南大学化学化工系,南京 210018)

铬 镍

铁磁性交换 关键词:

草酸根

异多核配合物

磁性

Cr(III)-Ni(II)

铁磁性

设计合成不同于金属、氧化物等无机磁体的分子基磁体近年来一直受到许多化学研究者的极大关注。为了合成出具有铁磁性的配合物,不少研究小组采用了以配合物作配体的方法,如 $\{NBU_4[CuCr(ox)_3]\}_x$ ^[1]和 $[MnCu(PhaOH)(H_2O)_3]_n$ ^[2]等的合成。考虑到 $[Cr(ox)_3]^{3-}$ 具有明确的几何构型,草酸根可以作为四齿、三齿、双齿及单齿配体同金属离子配位,我们利用配阴离子 $[Cr(ox)_3]^{3-}$ 作为配体同金属离子配位合成了二种新的异多核配合物 $[Ni(phen)_2]_3[Cr(ox)_3]_2 \cdot 8H_2O$ (1)和 $[Ni(bipy)_2]_2[Cr(ox)_3]NO_3 \cdot 4H_2O$ (2), phen代表1,10-邻二氮菲,ox代表草酸根,bipy代表2,2-联吡啶,研究了它们的光谱及变温磁化率,发现配合物(1)中的Cr(III)与Ni(II)离子间存在铁磁性交换作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯,未作进一步纯化处理。元素分析用 Perkin-Elmer 240型仪,金属含量测定使用电感耦合等离子直读仪。红外光谱利用 KBr 压片法由 Nicolet FT-IR 170仪测定,波数扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,差热-热重分析使用 Rigaku-TG-DTA 仪测定,紫外漫反射光谱使用日本岛津 UV-240型分光光度仪,变温磁化率使用 CAHN-2000型法拉第精密磁强计在 $73.6 \sim 300K$ 温度范围测定,抗磁部分经 Pascal 常数校正,有效磁矩利用 $\mu_{eff} = 2.828(X_M T)^{1/2}$ 计算得到, X_M 是摩尔磁化率。

1.2 合成

$K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 的合成:参照文献^[3]方法合成。

$[Ni(phen)_2]_3[Cr(ox)_3]_2 \cdot 8H_2O$ (1)的合成:往含218 mg $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 的2 ml CH_3OH-H_2O (体积比约为1:1)溶液中加入4 ml含297.3 mg, 1,10-邻二氮菲一水合物的 CH_3OH-H_2O (体积

收稿日期:1997-08-07。 收修改稿日期:1998-01-16。

* 通讯联系人。

第一作者:刘琦,男,35岁,讲师;研究方向:多核配合物的合成和性质研究。

比约为1:1)溶液,然后滴加4 ml 含121.8 mg $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 的 CH_3OH-H_2O (体积比约为1:1)溶液,搅拌一小时后,过滤。所得灰色固体分别用水、甲醇、乙醚洗涤、真空干燥。该物质不溶于一般的有机溶剂。 $C_{84}H_{64}N_{12}O_{32}Cr_2Ni_3$ 元素分析,实测值(%)C: 49.15, H: 2.47, N: 8.00, Cr: 5.07, Ni: 8.56。理论值(%)C: 49.52, H: 3.15, N: 8.26, Cr: 5.11, Ni: 8.66。

$[Ni(bipy)_2][Cr(ox)_3]NO_3 \cdot 4H_2O$ (2)的合成:往含121.8 mg $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 的4 ml 水溶液中加入4 ml 含218 mg $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的水溶液,然后再逐滴加入4 ml 含234.3 mg 2,2-联吡啶的甲醇溶液,搅拌,静置,过滤。所得灰色固体分别用水、甲醇、乙醚洗涤,真空干燥。该物质不溶于一般的有机溶剂。 $C_{46}H_{40}N_9O_{19}CrNi_2$ 元素分析,实测值(%)C: 46.00, H: 3.35, N: 10.02, Cr: 4.64, Ni: 9.36。理论值(%)C: 46.30, H: 3.35, N: 10.57, Cr: 4.36, Ni: 9.85。

2 结果和讨论

2.1 差热-热重分析

配合物(1)的 DTA 曲线上,失水吸热峰出现在82℃,相应 TG 曲线上有失重台阶,失重率为6.53%(理论值为7.08%),应归属于配合物(1)中8个结晶水的失去。配合物(2)DTA 曲线上,失水吸热峰出现在127℃,相应 TG 曲线上有失重台阶,失重率为6.42%(理论值为6.04%),应归属于配合物(2)中4个结晶水的失去。

2.2 紫外漫反射光谱和红外光谱

$K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 在大约420 nm, 580 nm 和700 nm 的三个特征的 $d-d$ 的谱带在配合物(1)、(2)的紫外漫反射光谱谱中都可以观察到,这说明 $Cr(Ⅲ)$ 离子仍然保持了同三个草酸根六配位的八面体构型。六配位的 $Ni(Ⅱ)$ 的自旋允许的 $d-d$ 跃迁带可能与强的 $Cr(Ⅲ)$ 的谱带重叠而难以分辨^[4]。

配合物(1)的红外光谱(IR)中,结晶水的 OH 振动峰出现在3439 cm^{-1} , 1528, 1427, 1106, 728 cm^{-1} 则归属于1,10-邻二氮菲的特征峰^[5]。草酸根的反称伸缩振动频率 ν_{as} 在1705, 1655 cm^{-1} 处,弯曲振动频率 $\delta(o-c=O)$ 在810 cm^{-1} , 相对于 $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 中草酸根的 $\nu_{as}(c=O)$ (1708, 1684, 1660 cm^{-1}) 和 $\delta(810 \text{ } cm^{-1})$ ^[6] 发生了较小的位移,暗示 $[Cr(ox)_3]^{3-}$ 中的草酸根可能是同 $Ni(Ⅱ)$ 离子发生了配位^[1]。配合物(2)的 IR 谱中,结晶水的 OH 振动峰出现在3346 cm^{-1} , 1472, 1439, 1312, 779 cm^{-1} 则归属于2,2-联吡啶的特征峰^[5], 出现在1380 cm^{-1} 左右的峰难以用来确定配合物(2)中的 NO_3^- 离子是否参与了配位,因为草酸根的 $\nu(c=O)$ 和 $\nu(c-c)$ 对称振动峰也出现在这一范围,草酸根的 ν_{as} 出现在1705, 1665, 1605 cm^{-1} , $\delta(o-c=O)$ 在816 cm^{-1} , 相对于 $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 中草酸根的 $\nu_{as}(c=O)$ 和 δ 发生了较小的位移,暗示 $[Cr(ox)_3]^{3-}$ 中的草酸根可能是同 $Ni(Ⅱ)$ 离子发生了配位^[1]。考虑到配合物(1)的元素分析结果,IR 谱,紫外漫反射光谱,变温磁化率(见下文)以及溶解性,配合物(1)比较合理的配位环境应是 $Cr(Ⅲ)$ 离子同三个草酸根六配位的八面体保持不变外,三个草酸根可能再各用一个氧原子与三个 $Ni(Ⅱ)$ 离子配位,形成聚合结构。草酸根以这种配位方式桥联金属离子形成聚合结构已在类似配合物^[7]的单晶结构分析中得到证实。配合物(2)的详细配位环境还不清楚。

2.3 配合物(1)和(2)的磁学性质

从配合物(1)的摩尔磁化率倒数 $1/X_M$ 与温度(T)的关系曲线(见图1)来看,直线不过坐标原点,表明配合物(1)的磁学性质遵守居里-外斯定律 $X_M = C/(T-Q)$ 。 $Q = 12.5K$, 说明配合物

(1)中的Ni(II)与Cr(III)离子之间存在着铁磁性磁交换作用,这也进一步验证了Ni(II)离子与配阴离子 $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ 发生了配位作用。配合物(1)的居里常数 C 的实测值为 $6.33 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右,Ni(II)离子自旋量子数 $S=1$,若其朗德因子 g 取2.25,Cr(III)离子的 $S=3/2$, g 值取1.98^[8],据 $C=0.125 g^2 S(S+1)$ 计算得到的居里常数的理论值为7.46,与实测值大致相近。配合物(1)的有效磁矩在298.2 K时 $7.36 \mu_B$ (见图1)与只考虑唯自旋 Ni_3Cr_2 五核体系的磁矩 $7.35 \mu_B$ 几乎一致,随着温度降低,有效磁矩逐渐增大至76.5 K时的 $7.82 \mu_B$,这种磁性源于Ni(II)离子与Cr(III)之间的铁磁性磁交换作用。

配合物(2)的摩尔磁化率倒数 $1/X_M$ 与温度(T)的关系曲线(见图2)表明配合物的磁学性质遵守居里定律。居里常数的实测值为 $4.04 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,若Ni(II)离子的 g 值取2.25, $S=1$,Cr(III)离子的 g 值取1.98^[8], $S=3/2$,则居里常数的理论值为4.37,与实测值接近。配合物(2)的有效磁矩300K时为 $5.67 \mu_B$ (见图2),略高于只考虑唯自旋 Ni_2Cr 三核体系的磁矩($5.57 \mu_B$),在整个变温过程中有效磁矩基本保持不变。

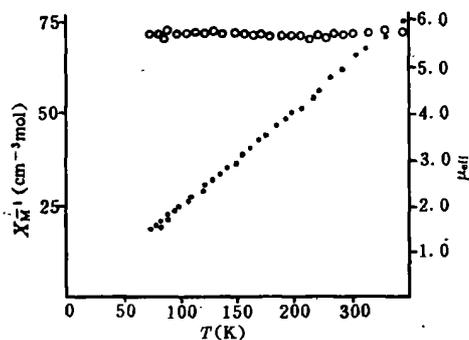


图1 配合物(1)的变温磁化率的倒数和磁矩

Fig. 1 $1/X_M$ vs T (●) and μ_{eff} vs T (○) curves of complex (1)

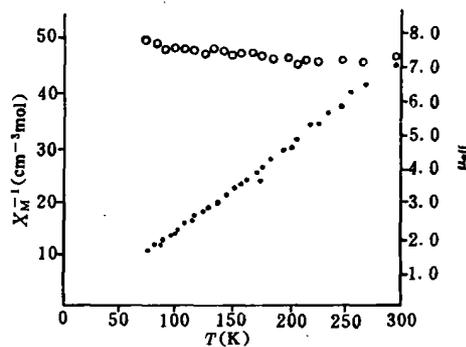


图2 配合物(2)的变温磁化率的倒数和磁矩

Fig. 2 $1/X_M$ vs T (●) and μ_{eff} vs T (○) curves of complex (2)

参 考 文 献

- [1] Zhuang, J. Z.; Naohide, M.; Hisashi, O. et al *Chemistry Letters*, 1990, 90, 87.
- [2] Kahn, O.; Pei, Y.; Verdaguer, M. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 782.
- [3] Foster, L. S., 无机合成, 第一卷, 北京: 科学出版社, 1959, 第32页.
- [4] Hiroko, T.; Zhuang, J. Z.; Naohide, M. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6974.
- [5] Inskip, R. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, 24, 763.
- [6] 中本一雄, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 黄德如, 汪庆译, 第三版, 北京: 化学工业出版社, 1986, 第239页.
- [7] Hiroki, O.; Umpei, N. *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 3295.
- [8] Carlin, R. L., 磁化学, 万纯娣译, 南京: 南京大学出版社, 1990, 第82页.