

研究简报

配位聚合物 $\{[\text{CoL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]\}_\infty$
的合成、波谱表征和磁学性质

陈友存* 刘光祥 周宏 徐衡

(安庆师范学院化学系, 安庆 246011)

关键词: 草酸根桥联 配位聚合物 合成 波谱表征 磁学性质
 分类号: O611.4 O614.81

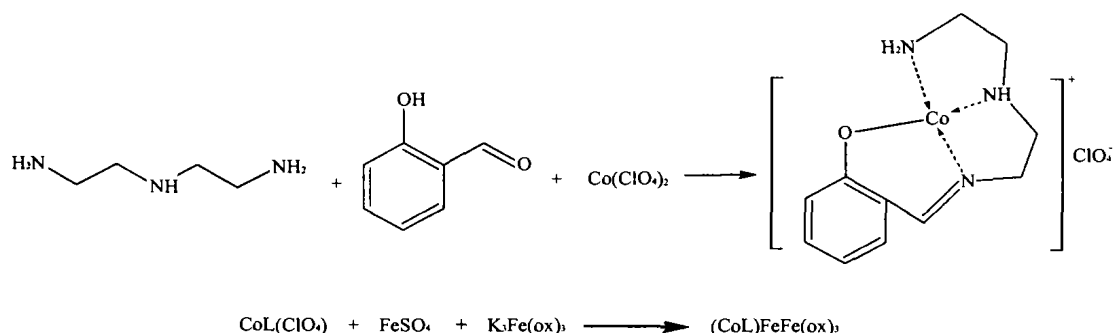
二维层状结构的配位聚合物 $[\text{Cation}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_\infty$ (其中 Cation = 季胺盐、季膦盐) 是一类重要的分子磁体^[1-5], 由于它们有许多优点, 特别是磁性可调性, 即通过改变填充在阴离子层间的阳离子就能获得分子基铁磁体、亚铁磁体以及倾斜的反铁磁体^[6], 引起人们极大注意。但是这类分子基磁体的磁有序临界温度 (T_c) 低^[7], 常见阳离子也仅限于有机阳离子和 $[\text{FeCp}_2]^+$ 、 $[\text{CoCp}_2]^+$ 等金属茂阳离子^[7,8]。根据分子场理论, 提高 T_c 的有效途径之一是增强分子间的协同作用。基于这种思想, 我们合成和表征了金属配合物阳离子 CoL^+ (其中 L = 水杨醛和等摩尔的二乙撑三胺缩合的 Schiff 碱)。由于配体 L 上的活泼 H 原子有可能与草酸根上的 O 原子形成氢键, 增加了结构单元间协同作用, 利用配位化学中有多种键所起的作用, 分子具有丰富的空间结构,

通过分子设计达到提高其 T_c 值的目的。本文合成和表征了 CoL^+ 金属配合物阳离子与 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ 阴离子形成的双金属二维层状配位聚合物 (Scheme 1) $[\text{CoL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 并对其磁性进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所有新化合物的 C、H、N 元素分析使用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪测定。红外光谱使用 Nicolet FT-IR AVATAR 360 光谱仪测定, 样品与 KBr 磨均后压片, 测量范围为 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。Mössbauer 谱在美国 Austin 公司的 S-600 型谱仪上进行, 在室温下采用等加速模式。放射源为 20mCi 的 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ 源, 同质异能位移相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 标定。变温磁化率使



Scheme 1 Synthetic routes of complex cation and layer coordination polymer

收稿日期: 2002-08-16。收修改稿日期: 2002-10-14。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20171001)、安徽省科技厅“十五”攻关项目 (No. 01012038) 和安徽省教育厅基金资助项目 (No. 2001kj162)。

* 通讯联系人。E-mail: huaxue@aqtc.edu.cn

第一作者: 陈友存, 男, 54 岁, 教授; 研究方向: 功能配合物。

用 SQUID MPMS-7 磁强计测量。所用试剂均为分析纯,使用前未做进一步纯化。

1.2 原料的制备

$K_3[Fe(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 按照文献^[9]中的方法制备。

1.3 $CoL(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O(1)$ 的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中,加 40mL 甲醇溶解 366mg $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$,边搅拌边逐滴加入 103mg 二乙撑三胺,加热回流 20min 后,滴加 20mL 含 122mg 水杨醛的甲醇溶液。混合溶液回流近 30min 后就有橙黄色微晶生成。继续回流 40min,冷却后过滤。依次用少量甲醇、无水乙醚洗涤微晶状沉淀,真空干燥后,得产物 344mg(产率 82%)。元素分析结果: C, 31.51%; H, 5.31%; N, 10.01%。按分子式 $C_{11}H_{22}N_3O_8ClCo$ 计算的理论值: C, 31.55%; H, 5.30%; N, 10.04%。

1.4 配位聚合物 $\{[CoL][Fe^I Fe^III(ox)_3] \cdot 1.5H_2O\}_n$ (2) 的合成

在 N_2 气氛下,492mg $K_3[Fe(ox)_3] \cdot 3H_2O$, 278mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶解在 30mL 水和甲醇(体积比为 1:1)混合溶剂中,室温下搅拌 0.5h 后,逐滴加入 30mL 含 419mg 配合物 1 的甲醇溶液,立即有黄褐色沉淀生成。滴加完毕,反应溶液过滤,用甲醇洗涤沉淀,真空干燥后,得产物 567mg(产率 85%)。元素分析结果: C, 30.52%; H, 2.90%; N, 6.27%; 按化学式 $C_{17}H_{19}N_3O_{14.5}Fe_2Co$ 计算的理论值: C, 30.57%; H, 2.87%; N, 6.29%。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1、2 的合成

在热的甲醇中,摩尔比为 1:1:1 的 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、二乙撑三胺和水杨醛一起回流即得到 1 产率高于 80%。1 中的 C、H 和 N 元素分析值与按分子式 $CoL(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 的计算值一致。

在 N_2 气氛下,水和甲醇混合溶剂中,摩尔比为 1:1:1 的 $K_3[Fe(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 1 一锅反应得到高产率的 2。2 中的 C、H 和 N 元素分析结果与按化学式 $C_{17}H_{19}N_3O_{14.5}Fe_2Co$ 计算的结果一致,表明在配位聚合物 2 中,平衡阳离子 $[CoL]^+$ 、 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比是 1:1:1,即,配位聚合物 2 可用结构简式 $[CoL][Fe^I Fe^III(ox)_3] \cdot 1.5H_2O$ 表示。

2.2 配合物 1、2 的 IR 光谱表征

配合物 1、2 的 IR 光谱图分别示于图 1 和图 2,一些特征官能团的 IR 振动频率归纳在表 1 中。

表 1 中的结果清楚地呈现了苯环上的 ν_{C-H} 、烷烃上亚甲基的 ν_{C-H} 、Schiff 碱的 $\nu_{C=N}$ 特征峰,因而证

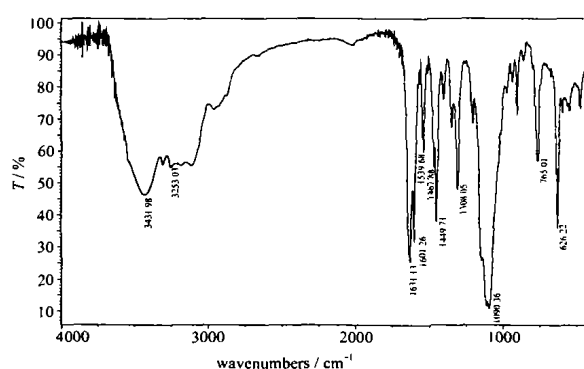


图 1 配合物 1 的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of complex 1

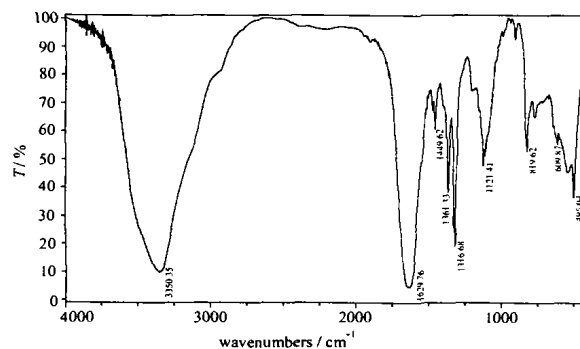


图 2 配合物 2 的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of complex 2

表 1 配合物 1、2 的特征官能团的 IR 振动频率^[10,11]

Table 1 Character Vibrating Frequency for 1 and 2

1		2	
IR/cm ⁻¹	attribute	IR/cm ⁻¹	attribute
3431, 3253(m)	ν_{N-H}, ν_{O-H}	3350(m)	ν_{N-H}, ν_{O-H}
3017(w)	ν_{C-H}	3010(m)	ν_{C-H}
2865(w)	ν_{C-H}	2875(m)	ν_{C-H}
1631(s)	$\nu_{C=N}$	1629(s)	$\nu_{C=O}$
1601 ~ 1449(m)	ν_{C-C}	1611 ~ 1445(m)	ν_{C-C}
1145, 1120, 1089(s)	ν_{Cl-O}	819(m)	δ_{C-O}

明了配合物 **1** 中含二乙撑三胺和水杨醛形成的 Schiff 碱。在 $1100 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ 的强吸收带归属为 ClO_4^- 的特征吸收带 ($\nu_{\text{Cl-O}}$)。水杨醛的酚羟基配位时将失去质子, 根据电荷平衡, 在配合物 **1** 中, 水杨醛和 ClO_4^- 的摩尔比只能是 1:1。综上所述, Schiff 碱 **L** 是由 1:1 摩尔比的二乙撑三胺和水杨醛缩合而成, 而在配合物 **1** 中的 **L** 与 Co^{2+} 的摩尔比也应是 1:1。

结构简式为 $[\text{cation}]^+[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ 的配合物, 具有层状堆积结构, 即 $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ 形成蜂巢状阴离子层, 一价阳离子 $[\text{cation}]^+$ 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 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 谱带和 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带的位置与其配位模式密切相关, 因此, 红外光谱技术是研究草酸根的配位模式的有力手段。草酸根单螯合配位模式的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 谱带、 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带分别在 1700 、 800 cm^{-1} 左右有吸收^[11]; 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 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 谱带红移, 而 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带蓝移^[12]。在 **2** 的红外光谱图中, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 分别在 1626 和 814 cm^{-1} 。上述结果表明, **2** 中的草酸根都是桥式配位的, 即草酸根与 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 形成了二维层状配位聚合物。

2.3 配位聚合物 **2** 的 Mössbauer 谱

^{57}Fe 的 Mössbauer 谱是研究 Fe 的价态和自旋态的最有效的方法之一^[12]。为了确定二维层状配位聚合物 **2** 中含有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} , 我们测定了 **2** 的室温 Mössbauer 谱, 相应结果示于图 3。显然, 配合物 **2** 中含有两种不同状态的铁离子。应用 Origin (Version 5.0) 软件, 对 **2** 中重迭的峰进行分峰拟合, 分别得到两组峰, 即, (I) $\delta = 0.44 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.94 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; (II) $\delta = 1.65 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。较小

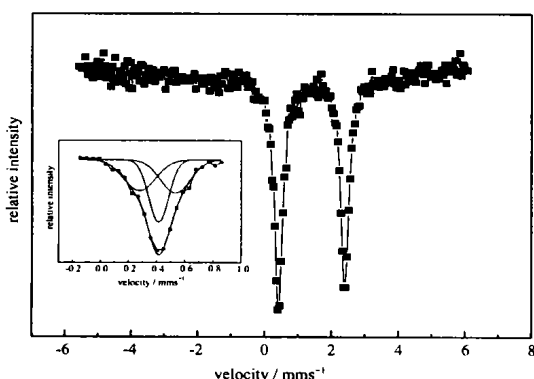


图 3 配合物 **2** 的 Mössbauer 谱

Fig. 3 Mössbauer spectra of complex **2**

的同质异能位移 (和较小的四极矩分裂 ΔE_Q 的双峰是高自旋 Fe^{3+} 离子的 Mössbauer 谱特征, 较大的同质异能位移 δ 和较大的四极矩分裂 ΔE_Q 的双峰是高自旋 Fe^{2+} 离子的 Mössbauer 谱特征^[12]。

2.4 配合物 **2** 的磁学性质

我们测定了配合物 **2** 在 $5 \sim 95 \text{ K}$ 温度范围内的变温磁化率, 相应的 χ_m-T 和 $\chi_m T-T$ 曲线分别见图 4。在 95 K 时, 配合物的 $\chi_m T$ 值为 $0.008 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远小于每个 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 单元的理论值 (假定每个 Co^{II} 、 Fe^{II} 和 Fe^{III} 离子的 S 值分别为 $3/2$ 、 2 和 $5/2$, 这些离子间没有磁交换作用, 那么相应于每个 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 单元的 $\chi_m T$ 应为 $7.25 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$); 随着样品温度的降低, $\chi_m T$ 值逐渐减小, 这些结果都显示了该配合物中比邻的自旋载体之间存在反铁磁交换作用。当样品温度降至大约 10 K 时, $\chi_m T-T$ 曲线出现了转折点, 该转折点对应于 χ_m-T 曲线中的最低点。为了进一步研究该配合物在低温区的磁性, 我们进一步测量了变磁场下的磁化强度 (测量场从 -50 kOe 到 50 kOe , 测量温度为 5 K), 相应的 $M-H$ 曲线示于图 5。插图中的磁滞环表明该配合物在低温

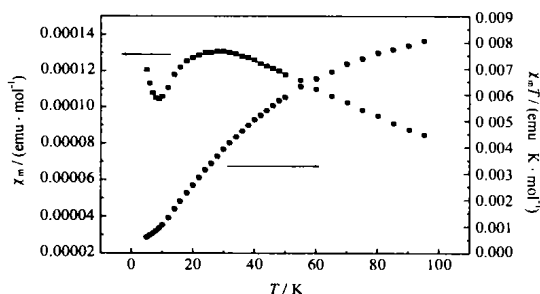


图 4 χ_m-T 和 $\chi_m T-T$ 曲线

Fig. 4 Plots of χ_m and $\chi_m T$ versus T for complex **2**

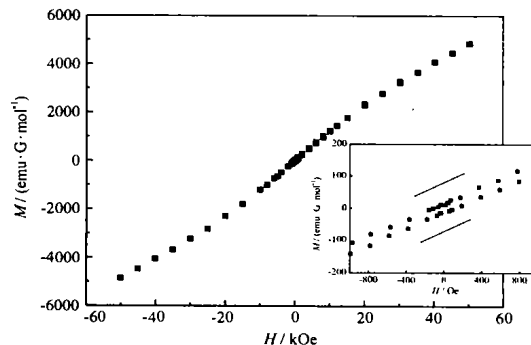


图 5 $M-H$ 曲线 (测量场 -5 kOe 到 5 kOe), 插图中显示磁滞环

Fig. 5 Plot of M versus H between 50 kOe and -50 kOe for complex **2**, inset showing low field expanded part (hysteresis loop)

时可能存在铁磁有序,但是外磁场达到 50kOe 时,该配合物也没有达到磁饱和。低温铁磁有序可能是亚铁磁或自旋倾斜造成的^[13]。

3 结 论

我们合成了一种新的钴 Schiff 碱配合物 **1**,元素分析和红外光谱测定结果表明 Schiff 碱 **L** 是由 1:1 的水杨醛和二乙撑三胺缩合而成,**1** 中 **L** 与 Co^{2+} 的摩尔比是 1:1。 CoL^+ 进一步与 Fe^{2+} 、 $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ 反应得到配合物 **2**, Mössbauer 谱清楚地表明配合物 **2** 中含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种价态的铁离子,红外光谱表明该配合物具有二维层状结构。因此,**2** 是双金属层状配位聚合物。在该配合物中,比邻的自旋载体之间存在反铁磁交换作用。5K 时,该聚合物有弱的磁滞效应,表明该配合物在低温时可能存在铁磁有序,低温铁磁有序可能是亚铁磁或自旋倾斜造成的。

参 考 文 献

- [1] Bhattacharjee A., Miyazaki Y., Sorai M. *Solid State Commun.*, **2000**, **115**, 639.
- [2] Bhattacharjee A., Miyazaki Y., Sorai M. *J. Phys. Soc. Jap.*, **2000**, **69**, 479.
- [3] Bhattacharjee A., Feyerherm R., Steiner M. *J. Phys. Soc. Jap.*, **1999**, **68**, 1679.
- [4] Bhattacharjee A. *J. Matt. Sci. Lett.*, **1996**, **15**, 102.
- [5] Mathoniere C., Nuttal C. J., Carling S. G., Day P. *Inorg. Chem.*, **1995**, **35**, 1201.
- [6] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J. *Synthetic Metals*, **1999**, **102**, 1459.
- [7] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J., Martínez-Agudo J. M. *Synthetic Metals*, **2001**, **122**, 501.
- [8] (a) Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J., Laukhin V. *Nature*, **2000**, **408**, 447;
(b) Pellaux R., Schmalle H. W., Huber R., Fisher P., Hauss T., Ouladdiaf B., Decurtins S. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 2301.
- [9] Baylar J. C., Jones E. M. *Inorg. Synth.*, **1939**, **1**, 37.
- [10] TANG Hui-Tong (唐恢同) *Spectroscopic Identification of Organic Compound* (有机化合物光谱鉴定), Beijing: Peking University Press, **1992**.
- [11] (a) Zhuang J. Z., Matsumoto N., Ōkawa H., Kida S. *Chem. Lett.*, **1990**, 87;
(b) Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley-Interscience: New York, **1970**, p244.
- [12] Coronado E., Galán-Mascarós J. R., Gómez-García C. J., Martínez-Agudo J. M. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 113.
- [13] FONG Duan (冯端), ZHAI Hong-Ru (翟宏如) *Metal Physics* (金属物理学), Beijing: Science Press, **1998**, p386.

Coordination Polymer $\{[\text{CoL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]\}_\infty$: Syntheses, Spectra Characterization and Magnetic Properties

CHEN You-Cun* LIU Guang-Xiang ZHOU Hong XU Heng
(Department of Chemistry, Anqing Normal College, Anqing 246011)

A new Schiff base complex, $\text{CoL}(\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) {**L** represents condensed from equal molar ratio of salicylaldehyde and diethylenetriamine} was synthesized and characterized. Further, a new coordination polymer, $\{[\text{CoL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]\}_\infty$ (**2**), was synthesized and characterized, where $\text{ox}^{2-} = \text{oxalate}$. The results of the IR and Mössbauer spectra of **2** revealed that the coordination polymer exists 2-D layer structure in the solid state, and anions layer was formed by $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ unit. The magnetic properties of **2** have been measured and the results indicate that there is magnetic ordering in the low temperature, which may arise from intermolecular ferromagnetic interactions or spin canted effects.

Keywords: bridging oxalate coordination polymer synthesis spectra characterization
magnetic properties