



IXING CAILIAOYANJIU

陈友存 | 著

FENZIJ CIXINGCAILIAOYANJIU

C 1 5

a



FENZIJ CIXINGCAILIAOYANJIU

C 1 1

a

LIAOYANJIU

FENZIJ CIXINGCAILIAOYANJIU

C 1 2

a

FENZIJ CIXINGCAILIAOYANJIU

分子 基 磁 性 材 料 研 究

FENZIJ CIXINGCAILIAOYANJIU

C 1 3

a

合肥工业大学出版社

本书由安庆师范学院出版基金资助出版



分子基磁性材料研究

陈友存 著

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

分子基磁性材料研究/陈友存著. —合肥:合肥工业大学出版社, 2006. 11

ISBN 7-81093-508-9

I. 分... II. 陈... III. 磁性材料—研究 IV. TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 139302 号

分子基磁性材料研究

陈友存 著

责任编辑 疏利民

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2006 年 11 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2006 年 11 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710×1000 1/16
电 话	总编室:0551-2903038	印 张	12.5
	发行部:0551-2903198	字 数	204 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	中国科学技术大学印刷厂
E-mail	press@hfutpress.com.cn	发 行	全国新华书店

ISBN 7-81093-508-9/TM·5

定价:25.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

前言

由于电子器件、电子线路、信息存储介质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研究中最具挑战性的前沿领域之一。分子基磁体在分子水平上的热开关、光开关、新型存储介质等材料方面具有潜在的应用前景。世界各国,特别是美、法、德、日、英等发达国家对该领域的研究十分重视,并投入大量的人力和物力开展该领域的研究工作。分子基磁体的分子设计、合成、性质研究和功能性开发等方面的研究工作已成为当前化学家、物理学家、材料科学家等共同感兴趣的焦点。

我们对分子基磁性材料的研究得到两项国家自然科学基金、安徽省科技厅“十五”科技攻关项目和安徽省教育厅自然科学基金重点项目的资助,在该领域研究中顺利地完成了课题计划,取得了一定的成果,并获得安徽省高等学校省级优秀科技成果二等奖。

本文集收录了我在此研究领域中的主要科研成果,分为三个专题,第一专题:二维磁性可调配位聚合物;第二专题:自旋双稳分子磁体;第三专题:分子自旋梯磁体。共计收录了25篇专题学术论文,已全部在国内外出版物上公开发表。在此研究领域中,课题组研究成员任小明教授、刘光祥副教授、徐衡副教授等做了大量研究工作,在此表示感谢!

需要说明的是,本文集收录了本人作为第一作者或通讯联系人发表的论文,并未收录该课题组在此研究领域的全部成果以及本人在其他研究领域的成果。

出版本文集的目的,一是总结本人此研究领域中的成果,为学校学科建设做出贡献,二是由于本人与众多的同行相比,相距甚远,以便向众多同行请教。

本文集收录的论文和文集的编辑难免存在错误,不当之处,欢迎读者批评指正,不胜感谢。

本文集的出版得到安庆师范学院学科建设基金的资助,在此表示感谢!

作者

2006年9月8日于安庆师范学院

目 录

前 言	(1)
-----------	-----

第一专题

二维磁性可调配位聚合物

硫氮西夫碱配体及其金属配合物的合成与表征	(3)
双金属层状配位聚合物 $\{[\text{NO}_2\text{BzQI}][\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_\infty$ 的合成、 光谱表征和磁性研究	(7)
双金属层状配位聚合物 $\{[\text{ML}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ 的合成和波谱表征	(14)
自旋交叉配合现象与分子电子器件	(22)
一种新的席夫碱配合物的合成、结构和磁性研究	(31)
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	(33)
双金属层状配位聚合物 $\{[\text{ML}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ 的 合成和波谱表征	(42)

多维分子基铁磁体 $\text{Co}(\text{phen})_3[\text{LiFe}(\text{ox})_3]$ 的合成与光谱表征	… (50)
基于席夫碱配合物的分子磁体:合成、结构和磁学性质	… (56)

第二专题

自旋双稳分子磁体

Molecule – Based Magnets with 1D Chain Structure of Bifurcated H-Bonding: Syntheses, Structure, and Magnetic Properties ¹	… (67)
Spontaneous magnetization below 7.7 K based on an extended 3 – D H-bonding network material: synthesis, crystal structure and magnetic properties	… (77)
The 1 : 2 Bis(maleonitriledithiolato)– palladium(II) Complex of the N – (2 – fluoro – 4 – bromobenzyl) Pyridinium Cation	… (89)
3D H-bonding Networks Self – assembly from Pyridinium Derivatives and Bis (maleonitriledithiolato) Zincate(II)	… (96)
两种新型电荷转移盐的合成和光谱研究	… (107)
β – Phase of 1 – (4 – bromobenzyl)Pyridinium Bis(1,2 – dicyanoethene – 1,2 – dithiolato – $\kappa^2\text{S}, \text{S}'$)Platinate(III)	… (114)
An Ion – pair Complex Composed of Two N – (4 – Cyanobenzyl)Quinolinium Cations, Two 7,7,8,8 – Tetracyanoquinodimethane Anions and One neutral 7,7,8,8 – tetracyanoquinodimethane Molecule	… (121)

Mixed – valence Molecular Magnets Based on [TCNQ] ₃ ²⁻ Building Block: Structures, Magnetic Properties and DFT Analyses	(127)
具有分子双稳性的一维自由基磁相变材料的研究	(129)
Mixed-valence Molecular Magnets Based on [TCNQ] ₃ ²⁻ Building Block: Structures, Magnetic Properties and DFT Analyses	(138)

第三专题

分子自旋梯磁体

八面体配合物取代反应的反应动力学	(155)
双-(2,2'-联吡啶)和二硫烯钨(II)混配配合物合成、光谱 表征和电化学性质	(164)
分子基磁体[NCBzPy][Ni(dmit) ₂]的合成、表征和磁学性质	(170)
Self – assembly from 1D to 2D Molecular Magnets Based on [Ni(dmit) ₂] ⁻ Building Blocks: Structures, Magnetic Properties and Spin Dimer Analyses	(175)
一维链状配合物[BrBzPy][Ni(dmit) ₂]的合成和 红外光谱研究	(177)
Molecular spin ladders self – assembly from [Ni(dmit) ₂] ⁻ building blocks: Syntheses, structures and magnetic properties	(184)

第一专题

二维磁性可调配位聚合物

具有层状结构的化合物是备受材料学家青睐的物质之一。通过层间插入功能性分子,可赋予材料多功能性。我们开展了由草酸根桥连的、具有层状结构的一类分子基磁性材料的研究工作,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。这类层状配位聚合物的磁性是可调的,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;虽然这类分子基磁体的临界温度(T_c)较低(5K 到 44K 之间),但是矫顽力的大小可以从小于 10Oe 到大于 16kOe。人们对这类层状结构的配位聚合物的研究,仅限于阳离子是有机阳离子和 $[\text{FeCp}_2^+]$ 、 $[\text{CoCp}_2^+]$ 等金属茂类阳离子,而上述阳离子分子间只有弱的 van de Waals 力,因而限制了提高层状分子基磁体的维数。根据分子场理论,提高分子基材料的维数是提高 T_c 的有效途径之一。基于这种思想,我们已合成金属配合物阳离子 ML^+ (其中 $\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ 等; 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,从而有望实现将此类分子基磁体的维数从二维扩展到三维,达到提高其 T_c 值的目的。上述工作在本部分中收录了发表的学术论文 9 篇,其中被 SCI 收录 4 篇。

硫氮西夫碱配体及其金属配合物的合成与表征

摘 要:合成了 1,7-二(2'-苯甲酰)-1,4,7-三氧庚烷双缩胍基二硫代甲酸苄酯西夫碱配体及其 Cu(II), Ni(II), Zn(II) 的配合物, 并通过元素分析、IR 和 UV-vis 对其进行了表征。

关键词:西夫碱; 过渡金属配合物; 合成; 表征

近年来, 二硫代甲酸衍生物的西夫碱及其金属配合物由于具有抗菌、抗病毒和抗癌活性^[1,2]引起了人们的极大兴趣。合成与检测此类西夫碱配合物对于寻求更高活性的抗癌药物有着重要意义, 也成为配位化学工作者的研究热点^[3,4]。我们合成了未见文献报道的 1,7-二(2'-苯甲酰)-1,4,7-三氧庚烷双缩胍基二硫代甲酸苄酯西夫碱配体(简记为 H₂L)及其 Cu(II), Ni(II), Zn(II) 的配合物, 研究了它们的组成, IR 和 UV-vis 光谱性质以及配位模式。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE-2400CHN 型自动元素分析仪; 美国 Nicolet FT-IR 170SX 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片); 日本岛津 UV-260 型紫外可见分光光度计。1,7-二(2'-苯甲酰)-1,4,7-三氧庚烷按文献^[5]方法合成, 物理性质和文献值一致。所用其他试剂均为分析纯。

1.2 配体(H_2L)及配合物(ML)的合成

H_2L 的合成是在电磁搅拌下,将胍基二硫代甲酸苄酯 3.96g(20mmol)的无水乙醇溶液滴加到 1,7-二(2'-苯甲酰)-1,4,7-三氧庚烷 3.53g(10mmol)的无水乙醇溶液中,回流 3h,得黄色沉淀,趁热过滤,用热无水乙醇洗沉淀至洗涤液颜色很浅,干燥后即得黄色产物 H_2L 6.29g,产率 84.1%, m. p. 182℃。

ML 的合成将 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 2.38g(10mmol)的乙醇溶液滴加到含等摩尔的 H_2L 乙醇-DMF 溶液($V_{乙醇} : V_{DMF} = 1 : 5$)中,回流即得棕色晶状固体,趁热过滤,用热乙醇洗涤、干燥,得配合物 NiL 6.56g。将沉淀溶解在 THF 中,室温缓慢挥发溶剂后得到 NiL 配合物(棕黑色单晶)。同法合成了配合物 CuL (红色单晶)和 ZnL (淡黄色单晶)。

2. 结果与讨论

H_2L 几乎不溶于水、甲醇和乙醇,但能溶于 DMF, DMSO, 二氯甲烷和 THF 等试剂。 NiL , CuL 和 ZnL 三种配合物都能培养出单晶, NiL 和 ZnL 配合物单晶在空气中稳定,但 CuL 配合物单晶在空气中风化。配合物晶体结构测定工作仍在继续。

实验结果列于表 1。从表 1 可以看出 $Ni(II)$, $Cu(II)$ 和 $Zn(II)$ 与四齿配体 H_2L 形成 $mol_M : mol_L = 1 : 1$ 的配合物。元素分析结果与理论计算值一致。

表 1 产物的分析结果

Comp	Analysis (%) (Calcd)			IR(cm^{-1})				产率 (%)
	C	H	N	K-H	C=O	C=N	C=S	
H_2L	54.7(55.2)	3.9(4.3)	8.3(8.0)	3112	1598	1522	1096	84.1
NiL	55.9(55.8)	4.4(4.7)	8.2(7.7)		1596	1496		95.0
CuL	55.6(55.5)	4.1(4.4)	7.4(7.6)		1597	1485		94.3
ZnL	54.3(55.5)	4.0(4.7)	7.1(7.6)		1597	1477		96.1

在合成西夫碱 H_2L 金属配合物时发现, H_2L 与金属离子配位反应速率与金属离子有关。 $Zn(II)$ 的反应速率比 $Ni(II)$ 和 $Cu(II)$ 快。

配合物的红外光谱很相似, 各峰位移亦不大, 但与配体 H_2L 的红外光谱有很大差异。有关振动频率及归属见表 1。在 H_2L 的红外光谱中, 观察到了 $N-H$ 和 $C=S$ 吸收带, 在 $2750cm^{-1}$ 附近未见 $S-H$ 吸收。而配合物 ML 的红外光谱中, $N-H$ 和 $C=S$ 带消失, 说明西夫碱 H_2L 在固态时主要以酮式结构存在。而 H_2L 与金属离子配位后烯醇结构比较稳定。 H_2L 两种互变异构和配合物配位模式如图 1 所示。比较 H_2L 和 ML 的红外光谱, 发现 $C=N$ 频率有下列规律: $H_2L > NiL > CuL > ZnL$ 。 ML 中由于形成了更大的共轭体系, 导致了配合物的 $\mu_{C=N}$ 比 H_2L 的 $\mu_{C=N}$ 低。 4 种化合物在 $1597cm^{-1}$ 处强红外吸收带受 M 影响很小, 归属为芳环 $\mu_{C=C}$ 。

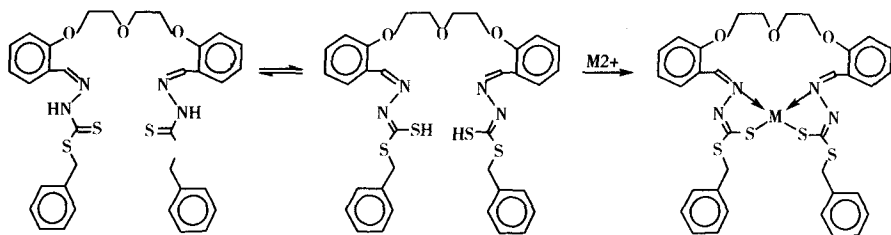


图 1 H_2L 两种互变异构体及 ML 配位模式

我们将 4 种化合物配制成浓度约为 $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 的二氯甲烷溶液, 表 2 列出了在 $200nm \sim 700nm$ 的电子吸收光谱。 H_2L 在此区间可能发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 而 ML 的 UV-vis 光谱除配体内电子跃迁外, 还可能发生金属离子 M^{2+} 的 $d-d$ 跃迁及 $M \rightarrow L$ 或 $L \rightarrow M$ 电荷转移跃迁等。比较 UV-vis 光谱, 3 种配合物 ML 光谱相似, H_2L 中不明显的肩峰在 3 种配合物的谱图中变得明显。

表 2 产物的二氯甲烷溶液 UV-vis 光谱数据

Comp	$\lambda(nm) (lg\epsilon)$			
	λ_{max}	λ_1	λ_2	λ_2
H_2L	226(4.40)		349(4.66)	
N_2L	214(4.45)	280(4.46)	340(4.30)	386(3.92)
CuL	228(4.37)	300Sh	323(4.55)	
ZnL	229(4.99)	302(4.80)	363(4.92)	

以上情况说明, 1,7-二(2'-苯甲酰)-1,4,7-三氧庚烷双缩脲基二硫代

甲酸苄酯是一种良好的西夫碱配体,可与 $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ 等金属离子形成稳定的配合物,其生物活性我们正在进一步研究。

参考文献

- [1] Kirschner S., Wei Y. K., Francis D., et al. J. Med. Chem. [J], 1966, 9:369~370.
- [2] Das M., Livingstone S. E.. In org. Chim. Acta. [J], 1976, 19:5~7.
- [3] Duan C. Y., Wu B. M., Mak Thomas C. K.. J. Chem. Soc. Dalton Trans. [J], 1996:3485~3486.
- [4] Tian Y. P., Duan C. Y., Lin Z. L., et al.. Polyhedron [J], 1996, 15 (13):2263~2264.
- [5] Kenneth R. A., Anthony J. L., Leonard F. L., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1983, 105 (13):4645~4646.

Synthesis and Characterization of Schiff Base Containing N,S and It's Metal Complexes

Abstract: The novel schiff base ligand was prepared via the reaction of S-benzyl dithio carbazate with 1,7-bis (2'-formylphenyl)-1,4,7-trioxahep tane in a 2 : 1 molar ratio. Both the ligand and its complexes with copper (II), nickel (II), and zinc (II) were characterized by elemental analysis, IR and UV-vis spectra. It was found that the schiff-base ligand acts as a doubly negatively-charged quaridentate.

Key Words: schiff-base; complex; synthesis; characterization

本文原载于《合成化学》2001年第9卷第1期

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

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偶合作用。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

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

$K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 按文献^[8]中的方法制备。

对-硝基苄基喹啉盐酸盐($[NO_2BzQl]Cl$)的合成^[9]:将 1.70g 对-硝基苄氯和 1.30g 喹啉溶解在 50mL 丙酮中,混合溶液回流 20min 后就有白色微晶生成。继续回流 40min,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 $[NO_2BzQl]Cl$ 2.76g(产率 92%)。元素分析结果: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

$\{[NO_2BzQl][NiCr(ox)_3]\}_\infty$ (A) 的合成:用 487mg $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ 、240mg $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 300mg $[NO_2BzQl]Cl$ 溶解在 30mL 水和甲醇(体积比为 1:1)混合溶剂中,保温在 60℃,搅拌 0.5h 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 556mg

(产率 88%)。元素分析结果: C, 40.88; H, 2.42; N, 4.21; 按化学式 $\text{CrNiC}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_{14}$ 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 815cm^{-1} 。

$\{[\text{NO}_2\text{BzQl}][\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_{\infty}$ (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 $\text{Cr}_2\text{CuC}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_{14}$ 计算的理论值: C, 40.97; H, 2.03; N, 4.34。红外光谱数据 1635 和 811cm^{-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 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 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 $\text{CrNiC}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_{14}$ 和 $\text{CrCuC}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_{14}$ 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 $([\text{NO}_2\text{BzQl}]^+)$ 、 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 $[\text{NO}_2\text{BzQl}][\text{NiCr}(\text{ox})_3]$ 、 $[\text{NO}_2\text{BzQl}][\text{CuCr}(\text{ox})_3]$ 表示。

结构简式 $[\text{cation}]^+ [\text{M}^{(\text{II})} \text{M}^{(\text{III})} (\text{ox})_3]^-$ 配合物为层状分子堆积结构, $[\text{M}^{(\text{II})} \text{M}^{(\text{III})} (\text{ox})_3]^-$ 形成蜂巢状阴离子层, $[\text{cation}]^+$ 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, 用红外光谱技术是研究草酸根的配位模式的有力手段。草酸根单螯合配位模式的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带分别在 1700 、 800cm^{-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 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 谱带红移, 而 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带蓝移^[11]。在 A 和 B 的红外光谱图中, A 的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 分别在 1644 和 815cm^{-1} , B 的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 分别在 1635 和 811cm^{-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(2~300K)和 B(2~220K)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 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$ 计算, 聚合物 A 中每个 CrNi 单元的室温有效磁矩 μ_{eff} 为 $3.15\mu_B$, 其值高于 $S=1/2$ ($S=S_{\text{Cr}}-S_{\text{Ni}}$) 的唯自旋值 $1.732\mu_B$, 低于 $S=5/2$ ($S=S_{\text{Cr}}+S_{\text{Ni}}$) 的唯自旋值 $5.916\mu_B$. 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 4.8K 时, μ_{eff} 值仍为 $2.021\mu_B$; 继续降低温度, μ_{eff} 值急剧减小, 到 2.0K 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 $2.94\mu_B$, 其值略高于 $S=1$ ($S=S_{\text{Cr}}-S_{\text{Cu}}$) 的唯自旋值 $2.828\mu_B$, 远低于 $S=2$ ($S=S_{\text{Cr}}+S_{\text{Cu}}$) 的唯自旋值 $4.899\mu_B$. 当温度降至 2K 时, μ_{eff} 降到 $1.071\mu_B$. 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 $C = 0.662 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -1.658 \text{ K}$, 一致性因子 $R = \frac{\sum_i (\chi_{\text{exp}}^i - \chi_{\text{calc}}^i)^2}{\sum_i (\chi_{\text{exp}}^i)^2} = 2.0 \times 10^{-5}$, 配合物 B 的 $C = 0.170 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -0.693 \text{ K}$, 一致性因子 $R = 1.86 \times 10^{-6}$. 在 $[\text{cation}][\text{MCr}(\text{ox})_3]$ ($M = \text{二价过渡金属离子}$) 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.