

配合物 $[\text{Hpip}][(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OX})]$ 的晶体结构 和异三核配合物的合成与磁性

杨光明 张 磊
(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 合成了含有草酸根(OX)桥基的铁(III)的配合物配体 $[\text{Hpip}][(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OX})]$ (pip = 哌啶; salen = N,N'-二水杨醛缩乙二胺), 并解析了其晶体结构. 利用这一含有草酸根桥基的配合物配体组装了 3 个新的异三核配合物 $[(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OX})_2][\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}^{\text{II}}$ (1), Ni^{II} (2), Fe^{II} (3)], 并进行了结构表征. 变温磁化率 (4.2~300 K) 测定结果均未表现出非正规自旋态的类铁磁行为. 通过计算和分析, 讨论了满足“非正规自旋态”的充分和必要条件.

关键词 草酸根桥; 异三核配合物; 磁性; 非正规自旋态

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)10ZN-183-05

在多核配合物的磁性分子设计中, 桥基配体往往控制着电子交换耦合的结构和化学特性^[1], 如: 轨道相互作用的本质、生物电子传递以及具有潜在生物重要性的长程磁相互作用等. 实验表明, 草酸根(OX)是一个良好的桥基配体^[2-4], 既能传递顺磁离子间的反铁磁相互作用^[5-7], 又能传递铁磁相互作用^[8-11]. 同时 OX 与金属离子配位可以形成双核、三核及多核的一维、二维和三维等多种形式的配合物. 可见 OX 桥联配合物的分子设计在分子基磁体的探寻中起着很重要的作用. 本文设计合成了以 Fe^{III} 的 Schiff 碱为端接配合物配体, 以 OX 为桥基的系列异三核配合物, 通过对该系列配合物的磁性测量和分析, 进一步探讨了磁性分子设计中出现“非正规自旋态”^[12, 13]应满足的充分条件和必要条件.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elementer 240C 型元素分析仪; Shimadzu IR-480 型红外光谱仪(KBr 压片); UV-2101 PC 型紫外-可见分光光度计; DDS-11A 型电导仪; Dupont 1090B 型热分析仪; CF-1 型提拉样品磁强计(温度范围 4.2~300 K), 有效磁矩用公式: $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ 计算, 抗磁部分用 Pascal's 常数校正. 合成中所用化学试剂均为分析纯.

$[(\text{Hpip})_2(\text{OX})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (草酸哌啶盐) 参照文献[14]合成; H_2salen 参考文献[15]合成.

1.2 $[(\text{salen})\text{Fe}(\text{NO}_3)]$ 的合成

在 2.7 g (0.01 mol) 的 H_2salen 、0.6 g (0.015 mol) 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 40 mL 的无水甲醇中, 搅拌下加入溶于 20 mL 的 4.0 g (0.01 mol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 回流 1 h, 冷却过滤, 母液浓缩, 得到黑色微晶产物 $[(\text{salen})\text{Fe}(\text{NO}_3)]$. IR 光谱显示, 在 1 640、1 615 和 1 595 cm^{-1} 有亚胺 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 的特征峰, 在 1 300 cm^{-1} 有 NO_3^- 的特征峰. 该化合物的元素分析结果(% , 计算值)为: C 50.17 (50.03), H 3.67(3.67), N 10.83(10.94).

1.3 含草酸根桥基的配合物配体 $[\text{Hpip}][(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OX})]$ 的合成及晶体结构测定

收稿日期: 2001-07-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 59973008)和天津市自然科学基金(批准号: 013603711)资助.

联系人简介: 杨光明(1958 年出生), 男, 博士, 教授, 从事功能配合物分子设计与磁性研究. Tel: 022-23504430 (O).

在溶有 0.38 g (0.001 mol) [(salen)Fe(NO₃)] 的 50 mL 无水甲醇中, 加入 0.44 g (0.0015 mol) [(hpicl)₂(OX)]·2H₂O, 搅拌下回馏 30 min, 冷却过滤, 分别用甲醇和乙醚洗涤, 真空干燥, 得到棕色针状晶体产物. 将棕色针状晶体产物溶于无水甲醇, 放置一周得到可供 X 射线测定的单晶. IR 光谱在 1 660 cm⁻¹ 有草酸根的 ν_{C=O} 特征峰, 1 620 和 1 595 cm⁻¹ 有亚胺 ν_{C=N} 的特征峰, NO₃⁻ 的特征峰消失. 元素分析结果(% , 计算值)为: C 55.97(55.66), H 5.25(5.28), N 8.58(8.47).

选取大小为 0.75 mm × 0.175 mm × 0.125 mm 的单晶, 于室温下在 Enraf-Nonius CAD 4 四元衍射仪上进行结构测定. 采用 MoK_α 射线(λ=0.71073), 石墨单色器, μ=0.678 mm⁻¹, 在 2° ≤ θ ≤ 25° 范围内收集到 4717 个衍射点, 其中 4554 个独立衍射点(R_{int}=0.076), 3368 个可观察点[I > 3σ(I)], 衍射强度未经吸收校正. 晶体结构由直接法(TEXSAN 程序)解出, 大部分氢原子从差电子云图找到, 少部分理论加氢得到, 氢原子只参加结构因子计算, 以全矩阵最小二乘法修正结构. 精修的参数为 298 个, 最后的偏差因子 R=0.049, wR=0.062, S=1.73, 最终差值 Fourier 图上最高峰 Δρ_{max}=360 e·nm⁻³, 最低峰 Δρ_{min}= -360 e·nm⁻³.

1.4 草酸根桥联异三核配合物的合成

以配合物 [(salen)Fe^{III}(μ-OX)]₂[Cu^{II}(H₂O)₂]·H₂O (1) 的合成例: 在 198.5 mg (0.4 mmol) [Hpicl][(salen)Fe^{III}(OX)] 中加 20 mL 甲醇, 搅拌下加入 74 mg (0.2 mmol) Cu(ClO₄)₂·6H₂O 的甲醇溶液 5 mL, 室温下搅拌 2 h 后过滤, 分别用甲醇和乙醚洗涤, 得到棕色微晶, 真空干燥得棕色微晶产物 1. 配合物 2 和 3 的合成方法与配合物 1 基本相同.

2 结果与讨论

2.1 [Hpicl][(salen)Fe(OX)] 的晶体结构

该化合物的晶体属于单斜晶系, 空间群 P2₁/n, 晶胞参数 a = 1.4056(2) nm, b = 0.6966(1) nm, c = 2.4408(3) nm, β = 99.16(1)°, V = 2.359(1) nm³, D_c = 1.397 g·cm⁻³, Z = 4, F(000) = 400. 表 1 列出部分键长和键角.

Table 1 Selected bond lengths(nm) and bond angle(°) of [Hpicl][(salen)Fe^{III}(OX)] (including hydrogen bonds)

Fe—O5	0.1915(2)	Fe—O1	0.2101(2)	O3—C1	0.1228(4)	N1—C9	0.1277(4)	C1—C2	0.1549(5)
Fe—O6	0.1919(2)	Fe—N1	0.2155(3)	O4—C2	0.1221(4)	N1—C18	0.1474(4)	O3—N3	0.2747(4)
Fe—O2	0.2034(3)	O1—C1	0.1256(4)	O5—C3	0.1308(4)	N2—C16	0.1280(4)	O4—N3	0.2802(4)
Fe—N2	0.2092(3)	O2—C2	0.1262(4)	O6—C10	0.1314(4)	N2—C17	0.1473(4)		
O5—Fe—O6	95.3(1)	O6—Fe—O1	163.6(1)	O1—Fe—N1	81.5(1)	C16—N2—Fe	126.4(2)		
O5—Fe—O2	101.4(1)	O6—Fe—N1	112.8(1)	C1—O1—Fe	115.3(2)	C17—N2—Fe	112.6(2)		
O5—Fe—N2	160.0(1)	O2—Fe—N2	98.6(1)	C2—O2—Fe	117.8(2)	O3—C1—C2	118.8(3)		
O5—Fe—O1	93.7(1)	O2—Fe—O1	77.67(9)	C3—O5—Fe	131.2(2)	O1—C1—C2	114.9(3)		
O5—Fe—N1	86.1(1)	O2—Fe—N1	158.2(1)	C10—O6—Fe	128.4(2)	O2—C2—C1	114.1(3)		
O6—Fe—O2	87.09(9)	N2—Fe—O1	90.4(1)	C9—N1—Fe	125.4(2)	O5—C3—C8	123.3(3)		
O6—Fe—N2	85.7(1)	N2—Fe—N1	75.2(1)	C18—N1—Fe	115.7(2)				

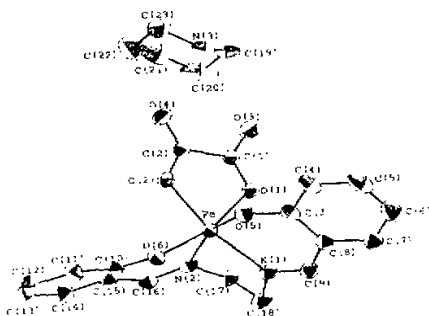


Fig. 1 Molecular structure of [Hpicl][(salen)Fe(OX)]

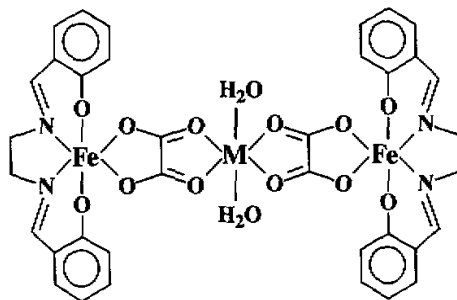


Fig. 2 Proposed structure of complexes

图 1 显示[Hpip][(salen)Fe^{III}(OX)]分子是由[Hpip]⁺ 阳离子和[(salen)Fe(OX)]⁻阴离子两部分组成, [Hpip]⁺ 中的 N 与[(salen)Fe(OX)]⁻中 OX 上的两个 O 形成氢键. 在该分子中 Fe 处在六配位的畸变八面体配位环境中, 分别由配体 salen 的 2 个 O、2 个 N 和 OX 的 2 个 O 与其配位. 由 OX 的 O1、O2、O3 和 O4 构成的平面(1)与配体 salen 的 O5、N1 和 C3 所在的苯环构成的平面(2)的角度为 99.60°; 与配体 salen 的 O6、N2 和 C10 所在的苯环构成的平面(3)的角度为 82.17°; 与配体 salen 的 N1、N2 和 C17、C18 所构成的平面(4)的角度为 78.37°; 与[Hpip]⁺ 环所构成的平面(5)的角度为 63.53°. 其它二面角分别为: (2)-(3) = 38.56°; (2)-(4) = 21.54°; (4)-(3) = 37.79°; (2)-(5) = 44.76°; (5)-(3) = 19.88°; (5)-(4) = 32.65°.

2.2 异三核配合物的结构表征

元素分析结果(表 2)表明[Hpip][(salen)Fe^{III}(OX)]分别与 Cu(II)、Ni(II)和 Fe(II)金属离子反应形成了异三核配合物 1—3, 实验值与计算值基本一致. 所有异三核配合物(DMF 溶液)的摩尔电导值(表 2)表明该系列配合物均为非电解质. 在异三核配合物的红外光谱图中均出现了配合物配体[Hpip][(salen)Fe(ox)]的特征峰, 在 1 660 cm⁻¹ 有草酸根的ν(C=O)特征峰, 1 620 和 1 595 cm⁻¹ 有亚胺ν(C=N)的特征峰, 而未出现 ClO₄⁻的特征峰(~1 100 cm⁻¹). 这与电导的结果相吻合. 基于配合物含有扩展的草酸根桥联结构, 可推测配合物中 M^{II} 离子和 Fe^{III} 离子处在畸变八面体的配位环境中, 该系列配合物具有图 2 的可能结构.

Table 2 Elemental Analysis Data and Relative Properties of the Complexes

No.	Elementary analysis (% , Calc.)					IR / cm ⁻¹		$\Lambda_{\text{m}}^{\text{cal}}$ S·cm ² ·mol ⁻¹
	C	H	N	Fe	M (Cu, Ni)	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	
1	46.45(46.10)	3.76(3.65)	6.21(5.97)	11.40(11.91)	6.21(6.78)	1660	1625, 1595	22.6
2	46.27(46.34)	3.74(3.67)	6.30(6.01)	12.22(11.97)	6.01(6.29)	1660	1620, 1595	36.3
3	45.50(45.60)	3.36(3.83)	5.86(5.91)	17.19(17.67)		1660	1625, 1600	19.2

(1) [(salen)Fe^{III}(μ-OX)]₂[Cu^{II}(H₂O)₂]·H₂O; (2) [(salen)Fe^{III}(μ-OX)]₂[Ni^{II}(H₂O)₂]·H₂O; (3) [(salen)Fe^{III}(μ-OX)]₂[Fe^{II}(H₂O)₂]·2H₂O.

2.3 配合物的磁性

为说明该系列异三核配合物中顺磁离子间磁相互作用的大小和品质, 测定了配合物的变温磁化率 (4.2—300 K), 其χ_MT 随温度 T 的变化如图 3. 由图可见 3 个异三核配合物的χ_MT—T 曲线相似, 现以配合物 1 为例说明如下: 该配合物为 Fe^{III}—Cu^{II}—Fe^{III}体系, 在室温下χ_MT 值为 8.98 emu·K·mol⁻¹, 接近于未耦合的一个 Cu^{II} (S = 1/2)和两个 Fe^{III} (S = 5/2)的纯自旋之和 9.12 emu·K·mol⁻¹ (g = 2). 且随着温度的降低, χ_MT 逐渐减小, 在 4.2 K 时减小到 0.37 emu·K·mol⁻¹, 这与一个 S = 1/2 (g = 2)的自旋值χ_MT = (Nβ²g²/3k)S(S + 1) = 0.375 emu·K·mol⁻¹ 相吻合, 这种结果表明分子内存在反铁磁相互作用, 而没有出现非正规自旋态的类铁磁行为, 基态为 S = 1/2, 而不是 S = 5/2. 为了定量评估这种磁相互作用的大小, 基于该分子的结构 (见图 2), 考虑两端离子间的磁相互作用, 由 Heisenberg 自旋交换算符

$$\hat{H} = -2J_{AB}(\hat{S}_A\hat{S}_B + \hat{S}_B\hat{S}_A) - 2J_{AA}\hat{S}_A\hat{S}_A \quad (S_A = S_{\text{Fe(III)}} = 5/2, S_B = S_{\text{Cu(II)}} = 1/2; J_{AB} \text{ 是相邻顺磁离子间的交换积分, } J_{AA} \text{ 是两端顺磁离子间的交换积分})$$
导出该体系的磁方程与测量值进行最佳拟合, 拟合因子 $F = \sum[(\chi_i^{\text{obs}} - \chi_i^{\text{calc}})^2 / (\chi_i^{\text{obs}})]$ 达到 4.3×10^{-4} , 经拟合过程得到的磁参数为 $2J_{AB} = -8.18 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2J_{AA} = -7.28 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$. 这说明不仅相邻顺磁离子 Cu^{II} 和 Fe^{III} 之间有弱的反铁磁相互作用, 而且两端顺磁离子 Fe^{III} 间也存在着弱的反铁磁相互作用.

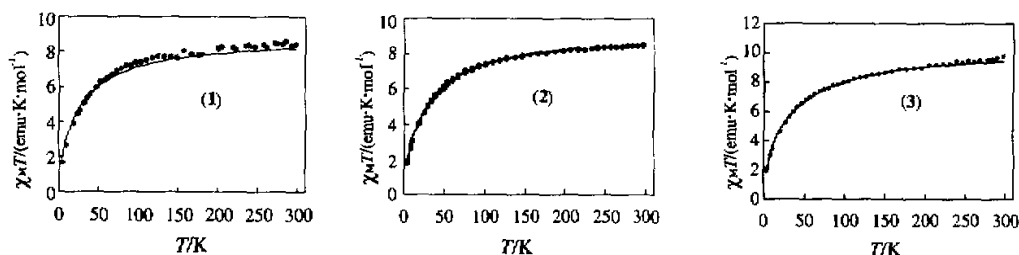
配合物 2 和 3 分别为 Fe^{III}—Ni^{II}—Fe^{III} (5/2, 1, 5/2)和 Fe^{III}—Fe^{II}—Fe^{III} (5/2, 2, 5/2)体系, 均可由自旋交换算符导出其各自的磁方程, 处理过程与配合物 1 相同, 拟合结果列于表 3.

在 1988 年法国科学家 Kahn 提出的“非正规自旋态”(磁轨道反铁磁耦合)理论模型中^[12-13], 对

于 A—B—A 型异三核体系, 忽略两端离子 A...A 间相互作用, 即 $J_{AA}=0$, 在满足 $2S_A>S_B+1/2$ 条件下, 体系应表现出类铁磁行为。但实际体系并非完全如此, 在某些异三核体系中, A...A 间相互作用是不能忽略的(即 $J_{AA}\neq 0$), 如我们合成的草酸根桥联 $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ 的异三核配合物, 虽然均满足 $2S_A>S_B+1/2$ 的条件(见表 3), 但变温磁化率测量结果表明均未表现出类铁磁行为(图 3), 其原因在于: 我们合成的配合物 A...A 间相互作用不能忽略。

Table 3 Magnetic parameters of the Complexes

No.	Complexes	g	$2J_{AB}/\text{cm}^{-1}$	$2J_{AA}/\text{cm}^{-1}$	$\alpha = J_{AA}/J_{AB}$	$10^{-4}F$	$2S_A$	$S_B+1/2$
1	$[(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OX})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	2.08	-8.18	-7.28	0.89	4.3	5	1
2	$[(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OX})_2][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	2.08	-8.94	-7.28	0.81	1.4	5	1.5
3	$[(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OX})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.08	-8.16	-7.28	0.89	2.1	5	2.5

Fig. 3 Plots of $\chi_M T$ vs T for complexes 1-3

根据我们的计算和分析, $2S_A>S_B+1/2$ 仅是满足“非正规自旋态”的必要条件, 但不充分。只有在满足 $2S_A>S_B+1/2$ 条件的同时, J_{AA} 相对于 J_{AB} 在数值上小到可以忽略不计时, 才表现出类铁磁行为, 如对 $5/2, 1, 5/2$ 体系, 当 $\alpha<0.2$ 时, 基态为高自旋 $S=4$; 当 $\alpha>0.2$ 时, 基态不再是高自旋, 而是低自旋 $S<4$, 如 $\alpha=0.5$ 时, 基态 $S=0$ 。本文报导的配合物, J_{AA} 与 J_{AB} 的值接近, 显然 J_{AA} 是不可忽略的, 因此, 均不充分满足出现“非正规自旋态”的条件。

参 考 文 献

- CHENG Peng(程 鹏), LIAO Dai-Zheng(廖代正), Wang Geng-Lin(王耕霖). Chemistry(化学通报)[J], 1994, (2): 9-15
- Farrell R. P., Hambley T. W., Lay P. A. Inorg. Chem. [J], 1995, 34: 757-758
- Yang G. M., Liao D. Z., Jiang Z. H., et al. Transition Met. Chem. [J], 1998, 23: 313-315
- Rochon F. D., Melanson R., Andruh M. Inorg. Chem. [J], 1996, 35: 6 086-6 092
- Sun X. R., Miao M. M., Cheng P., et al. Transition Met. Chem. [J], 1996, 21: 95-96
- Andruh M., Melanson R., Stager C. V., et al. Inorg. Chim. Acta [J], 1996, 251: 309-317
- Shi J., Yang G. M., Cheng P., et al. Polyhedron [J], 1997, 16: 531-534
- Tamaki H., Zhuang J. Z., Matsumoto N., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1992, 114: 6 974-6 979
- Decurtins S., Schmalie H. W., Oswald R., et al. Inorg. Chim. Acta [J], 1994, 216: 65-73
- Zhuang J. Z., Matsumoto N., Okawa H., et al. Chem. Lett. [J], 1990, 87-90
- Pelloux R., Schmalie H. W., Huber R., et al. Inorg. Chem. [J], 1997, 36: 2 301-2 308
- Pei Y., Journaux Y., Kahn O., et al. Inorg. Chem. [J], 1988, 27: 399-405
- MIAO Ming-Ming(缪明明), LIAO Dai-Zheng(廖代正), Wang Geng-Lin(王耕霖). Chemistry(化学通报)[J], 1995, 2: 28-35
- Llore F., Julve M., Mollar M., et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans. [J], 1989, 729-739
- LU Gui(鲁 桂), YAO Ke-Min(姚克敏), CHEN Wei-Guo(陈伟国), et al. Chin. J. Appl. Chem. (应用化学)[J], 1997, 14(4): 1-5

Crystal Structure of Complex $[\text{Hpip}][(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OX})]$ and Synthesis and Magnetism of Heterotrinnuclear Complexes

YANG Guang-Ming*, ZHANG Lei

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract The $\text{Fe}(\text{III})$ complex with oxalate (OX) bridge $[\text{Hpip}][(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OX})]$ has been synthesized and the crystal structure has been determined, where pip is piperidine, salen is ethylenebis(salicylideneimine). Three new heterotrinnuclear complexes were synthesized and characterized with the molecular block, namely $[(\text{salen})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OX})]_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}^{\text{II}}(1), \text{Ni}^{\text{II}}(2), \text{Fe}^{\text{II}}(3)$). The temperature dependence of the magnetic susceptibility of the complexes were measured over the 4.2~300 K range. These results reveal antiferromagnetic, not ferromagnetic-like behaviour (irregular spin state structure) for the complexes. The prerequisite and full condition for the presence of irregular spin state within heterotrinnuclear complexes have been discussed theoretically and experimentally.

Keywords Oxalate bridge; Heterotrinnuclear complexes; Magnetic property; Irregular spin state