

三核苯甲酸铁配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OBZ})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)(\text{acetone})_5$ ($\text{OBZ}^- = \text{苯甲酸根}$)的结构和磁性

付德刚 王国雄 唐雯霞
(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210008)
郁开北
(中科院成都分院分析测试中心, 成都 610041)

合成了三核苯甲酸铁配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OBZ})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)(\text{acetone})_5$, 测定了其晶体结构, 其中三个铁形成等边三角形结构. 配合物的变温磁化率表明, 分子内三个铁之间有弱的反铁磁性交换作用, $J = -33.18 \text{ cm}^{-1}$. 分子之间则有更弱的反铁磁性交换作用, $zJ' = -1.14 \text{ cm}^{-1}$.

关键词: 三核铁配合物 苯甲酸 磁性

三核碱式羧酸配合物 $[\text{M}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Cr) 在磁化学上占有一个特殊的地位. 虽然对它们的研究已持续了几十年, 它们的结构和磁性至今仍引起人们的兴趣^[1]. 目前为止, 报道的 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]^+$ 的晶体结构已有许多^[2], 但 R 为芳香基团的配合物还未见文献报道, 本文报道了配合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OBZ})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)(\text{acetone})_5$ 的晶体结构和磁性, 其中 OBZ^- 是 R 为芳香基团的苯甲酸根.

实 验

一. 单晶制备: 按文献方法合成碱式苯甲酸铁^[3]. 取 1 g (ca. 1 mmol) 碱式苯甲酸铁与 0.5 mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 在丙酮溶液中回流 30 分钟, 冷却, 过滤, 滤液室温下静置, 析出块状棕红色晶体. 真空干燥后样品的元素分析值为: C , 48.93; H , 3.51; N , 1.31; Fe , 16.08, 按 $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{NO}_{19}\text{Fe}_3$ 计算: C , 49.12; H , 3.51; N , 1.36; Fe , 16.37.

二. 单晶 X 射线结构分析: 取 $0.24 \times 0.40 \times 0.40 \text{ mm}$ 大小的晶体封于含有母液的毛细管中, 室温下置于 R3M/E 四圆衍射仪上测定晶胞参数. 用 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射数据, 衍射强度未经吸收校正. 首先分析 Patterson 函数得到金属原子坐标, 其他非氢原子坐标通过 Fourier 合成逐步得到. 确定了非氢原子的坐标及各向同性和各向异性热参数后, 氢原子坐标从差值 Fourier 合成和几何分析获得. 最后所有非氢原子的坐标, 各向异性热参数及氢原子的各向同性热参数用块对角矩阵最小二乘法确定. 表 1 给出了配合物的晶体学数据.

三. 磁性测定: 在 Cahn-2000 型磁强计上测定了配合物在 80-300K 范围内的变温磁化率数据. 所加场强为 7000 Oe, 最后数据经抗磁性校正.

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal Data for Title Complex

formula	C ₃₄ H ₃₄ NO ₂₃ Fe ₃
formula weight	1152.13
space group	P1
a(Å)	12.481(3)
b(Å)	13.283(4)
c(Å)	20.707(6)
α(°)	75.80(2)
β(°)	77.33(2)
γ(°)	65.98(3)
V(Å ³)	3012(2)
Z	2
F(000)	1293.81
d _c (gcm ⁻³)	1.38
crystal size (mm)	0.24 × 0.40 × 0.40
μ(Mo-Kα)(cm ⁻¹)	7.86
data collection instrument	R3M / E
radiation monochromated in incident beam (Mo-Kα, Å)	0.71073
scan type and rate	θ-2θ, 8 ° / min
data collection range, 2θ(°)	2 ° < 2θ < 42 °
number of unique data, total	6894
with I > 1, 5σ(I)	4258
number of parameters refined	731
R ^a	0.0759
R _w ^b	0.0627
largest shift / ESD	0.476

$$R^a = [\sum |F_o - F_c|] / \sum F_o$$
$$R_w^b = \sum [|F_o - F_c| \cdot w^{1/2}] / \sum [F_o \cdot w^{1/2}], \quad w = 1 / (\sigma^2(F) + |g| \cdot F^2)$$

结 果 和 讨 论

一. 结构描述: 配合物的结构含有一个[Fe₃O(OBZ)₆(H₂O)₃]⁺阳离子, 一个 NO₃⁻阴离子和五个丙酮溶剂分子. 图 1 示出了配合物的结构. 部分原子坐标及键长、键角数据分别列于表 2、表 3 和表 4 中.

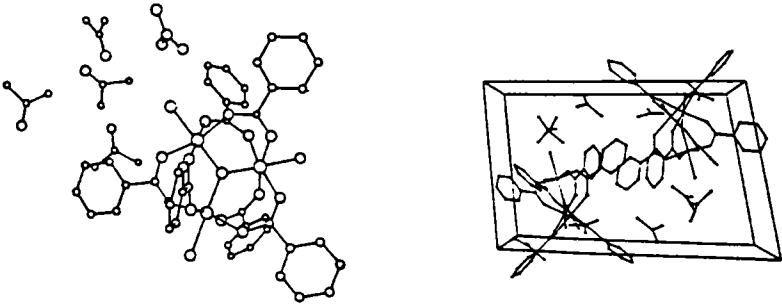


图 1 配合物的结构及晶胞堆积

Fig. 1 Structure of the complex and the packing of cell units

表 2 部分原子坐标及各向同性热参数($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 2 Atomic Coordinates and Isotropic Thermal Parameters($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U
Fe1	0.5129(1)	0.1857(1)	0.7273(1)	37(1)
Fe2	0.5261(1)	0.4038(1)	0.7697(1)	37(1)
Fe3	0.7625(1)	0.1712(1)	0.7664(1)	37(1)
O1	0.5996(5)	0.2546(4)	0.7547(3)	34(3)
O2	0.4215(5)	0.1049(5)	0.7009(3)	50(3)
O3	0.4385(5)	0.5707(5)	0.7846(3)	49(3)
O4	0.9412(5)	0.0820(5)	0.7753(3)	50(3)
O5	0.3551(5)	0.2614(5)	0.7795(3)	50(3)
O6	0.4607(5)	0.3098(4)	0.6498(3)	46(3)
O7	0.6432(5)	0.0950(5)	0.6652(3)	48(3)
O8	0.5520(5)	0.0603(5)	0.8068(3)	41(3)
O9	0.3731(5)	0.3935(5)	0.8195(3)	45(3)
O10	0.4557(5)	0.4591(5)	0.6829(3)	47(3)
O11	0.6596(5)	0.4532(5)	0.7242(3)	46(3)
O12	0.5845(5)	0.3742(5)	0.8595(3)	46(3)
O13	0.8134(5)	0.2931(5)	0.7104(3)	54(3)
O14	0.7546(5)	0.2254(5)	0.8494(3)	55(3)
O15	0.7295(5)	0.0407(5)	0.8259(3)	51(3)
O16	0.8093(5)	0.1001(5)	0.6865(3)	56(3)
O17	0.2251(7)	0.1723(7)	0.6132(4)	98(5)
O18	0.0862(6)	0.1092(7)	0.6605(4)	81(4)
O19	0.1825(7)	0.1450(7)	0.7202(4)	86(5)
O20	0.7988(7)	0.3030(7)	0.2247(5)	109(5)
O21	0.5021(8)	0.0387(7)	0.3956(5)	110(6)
O22	0.4617(8)	0.2726(6)	0.2503(5)	106(5)
O23	0.9482(8)	-0.0377(8)	0.1161(4)	114(6)
C1	0.3138(9)	0.3404(7)	0.8108(4)	44(5)
C8	0.4376(7)	0.4130(7)	0.6420(4)	38(4)
C15	0.7636(8)	0.3988(7)	0.7021(4)	41(4)
C22	0.6810(8)	0.3037(7)	0.8789(4)	39(4)
C29	0.7540(8)	0.0710(7)	0.6538(4)	36(4)
C36	0.6390(8)	0.0162(7)	0.8396(4)	43(4)

表 3 部分键长($\text{\AA}$)

Table 3 Selected Bond Lengths($\text{\AA}$)

Fe1—O1	1.915(7)	Fe1—O2	2.075(8)
Fe1—O5	2.012(5)	Fe1—O6	2.001(5)
Fe1—O7	1.999(5)	Fe1—O8	2.017(5)
Fe2—O1	1.887(5)	Fe3—O1	1.916(5)
O5—C1	1.239(12)	O9—C1	1.274(15)
C1—C2	1.484(13)	C2—C3	1.359(20)
C3—C4	1.382(17)	C4—C5	1.369(22)
C5—C6	1.366(24)	C6—C7	1.388(15)
C7—C2	1.381(14)	O22—C45	1.215(20)
C45—C51	1.416(22)	C45—C52	1.485(21)

表 4 部分键角(°)

Table 4 Selected Bond Angles(°)

O1-Fe1-O2	177.5(2)	O1-Fe1-O5	97.3(3)
O1-Fe1-O6	93.2(3)	O1-Fe1-O7	98.4(3)
O1-Fe1-O8	90.3(3)	O5-Fe1-O6	87.2(2)
O6-Fe1-O7	90.1(2)	O7-Fe1-O8	92.5(2)
O5-Fe1-O8	89.3(2)	O1-Fe3-O4	177.9(2)
O1-Fe2-O3	177.7(3)	Fe1-O5-C1	134.8(8)
O5-C1-O9	124.2(9)	O5-C1-C2	117.6(11)
C3-C2-C7	119.0(9)	C2-C3-C4	121.1(12)
C3-C4-C5	120.1(16)	C4-C5-C6	119.2(12)
O17-N1-O19	118.7(11)	O22-C45-C52	118.5(11)
C51-C45-C52	119.5(18)	Fe1-O1-Fe2	120.5(3)
Fe1-O1-Fe3	119.5(3)	Fe2-O1-Fe3	120.0(4)

在配阳离子中,三个 Fe 之间的距离分别为 Fe1-Fe2: 3.302 Å; Fe2-Fe3: 3.294 Å; Fe1-Fe3: 3.308 Å,三个 Fe 基本上处于一等边三角形的顶点,中间的 μ_3 -O 原子与三个 Fe 原子在同一平面内($\Sigma\text{Fe}-\mu_3\text{-O}-\text{Fe}'=360.4^\circ$)。三个水的氧原子偏离此平面的距离分别为 O2: 0.065 Å; O3: 0.0217 Å; O4: 0.080 Å。桥连同一对铁离子的两个苯甲酸根分别位于该平面的上下方,但与该平面的夹角并不相等,并且六个苯甲酸根也互相错开,这种构型有利于减少分子中的空间张力,是一种稳定的构象。

配合物中每个铁都是八面体配位,其中四个来自苯甲酸的氧原子组成了一配位平面,三个铁的配位平面均与 $3\text{Fe}-\mu_3\text{-O}$ 平面垂直,且相互间的夹角为 120° ,进一步表明配合物中三个铁形成了等边三角形的结构。

$\text{Fe}-\mu_3\text{-O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}(\text{OBZ}^-)$ 、 $\text{Fe}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 的键长与已报道的三铁羧酸配合物的键长一致,其中 $\text{Fe}-\mu_3\text{-O}$ 键长较 $\text{Fe}-\text{O}(\text{OBZ}^-)$ 短约 0.2 Å,并且使 Fe 偏离四个苯甲酸氧原子组成的平面而指向 $\mu_3\text{-O}$ 原子,表明在 $3\text{Fe}-\mu_3\text{-O}$ 平面内可能存在共轭 π 键。

苯甲酸根,硝酸根及丙酮分子中的键长、键角无异常。

在晶体中,配阳离子、硝酸根及溶剂分子可通过氢键相互作用,表 5 给出了晶体中可能存在氢键的氧—氧距离。

表 5 晶体中可能形成氢键的氧—氧距离(Å)

Table 5 Oxygen—Oxygen Distances of Hydrogen Bonds in the Crystal

O19-O2	2.762	O18-O4 ¹	2.699
O21-O2 ²	2.845	O22-O3 ³	2.717
O20-O3 ³	2.769 /	O23-O4 ⁴	2.713

note: Second atoms generated by transformation:

1. $x-1, y, z$; 2. $1-x, -y, 1-z$

3. $1-x, 1-y, 1-z$; 4. $2-x, -y, 1-z$

二. 磁性质: 三铁羧酸配合物的磁性质已有报道^[4]。尽管它们的结构可以描述为一个中心氧原子连结三个形成等边三角形的铁原子,但仅用由式(1)的哈密顿推出的磁化率表达式(方程 2)一即仅考虑分子内三个铁之间的交换,且认为它们之间的交换作用常数均相等,并不能满意地拟合它们的变温磁化率数据。为此,人们又提出了其他模型,例如考虑簇内有不同交换作用

的等腰三角模型, 以及双四极交换模型等, 但它们都有各种缺点^[5].

$$H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_1S_3) \quad (1)$$

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2A}{4kTB} \quad (2)$$

式中 A 、 B 为如下的表达式:

$$A = 1 + 20\exp(3x) + 105\exp(8x) + 210\exp(15x) + 330\exp(24x) + 429\exp(35x) + 455\exp(48x) + 340\exp(63x)$$

$$B = 1 + 4\exp(3x) + 9\exp(8x) + 10\exp(15x) + 10\exp(24x) + 9\exp(35x) + 7\exp(48x) + 4\exp(63x)$$

$$x = J / KT$$

我们也用式(2)对标题配合物的磁化率进行了拟合(见图2中虚线), 误差较大($R = 2.38 \times 10^{-3}$) ($R = \Sigma(\chi_c - \chi_o)^2 / \chi_o^2$), 但如果进一步用分子场模型考虑分子间的相互作用^[6], 并且考虑单核杂质的影响, 即用方程(3)可以很好地拟合磁化率数据.

$$\chi' = \frac{\chi''_M}{1 - (2zJ' / Ng^2\beta^2)\chi''_M} \quad (3)$$

其中 $\chi''_M = \chi_M(1 - \rho) + \rho \frac{4.38}{T}$, zJ' 为分子间的相互作用常数, ρ 为单核杂质的百分数, 并假定其磁性服从居里定律. 固定 $g = 2.0$ 对实验数据进行拟合所得结果为 $J = -33.18\text{cm}^{-1}$, $zJ' = -1.14\text{cm}^{-1}$, $\rho = 0.073$, $R = 9.4 \times 10^{-5}$. 所得 J 值与其他三铁羧酸配合物中的 J 值一致, 表明在这类配合物中 R 基团对分子内铁-铁之间的交换作用无影响, 也进一步证实了铁-铁之间的交换是通过中心的 $\mu_3\text{-O}$ 原子.

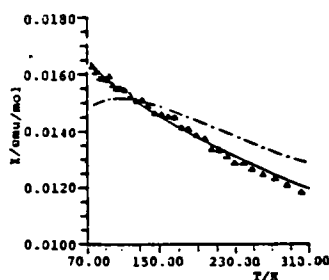
图2 配合物的变温磁化率与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence of susceptibility

(- · - represents fitting to equation 2,

— represents fitting to equation 3,

Δ represents the experimental values)



三核羧酸配合物中铁-铁之间的磁交换相互作用一般认为是通过中心的氧原子^[7], 分子间的相互作用文献中也已提到, 例如在配合物 $[\text{Fe}_3(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中^[8], 用分子场模型拟合磁化率得到分子间的相互作用常数为 $+2.1\text{cm}^{-1}$, 并且认为这种相互作用是通过分子间的氢键连结, 但没有结构证据. 本文配合物的晶体结构数据, 显示出分子间存在着可能的氢键连结. 虽然如此, 分子间磁交换相互作用的机理仍不明确, 并且可能有其他的交换机理, 如低温相变等. 要充分理解三核羧酸配合物中分子间的交换相互作用, 需要更多的结构和磁性数据.

参 考 文 献

- [1] Blake, A. B., Yavari, A., Hatfield, W. E., Sethulckshmi, C. N., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2509(1985).
- [2] (a) Anzenhofer, K., Deboer, J. J., *Rec. Trav. Chim.* **88**, 286(1969).
 (b) Blake, A. B., Frasc, L. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 193(1975).
 (c) Thundathil, R. V., Holt, E. M., Holt, S. J., Watson, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1818(1977).
 (d) Zhang, H. H., Yu, X. F., *J. Struct. Chem.*, **9**, 6(1990).
- [3] Weinland, R. F., Herz, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 2662(1912).
- [4] (a) Earnshaw, A., Figgis, B. N., Lewis, J., *J. Chem. Soc. (A)(Inorg. Phys. Theor.)*, 1657(1966).
 (b) Long, G. J., Robinson, W. T., Tappmeyer, W. P., Bridges, D. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 573(1973).
- [5] Jone, D. H., Sams, J. R., Thompson, R. C., *J. Chem. Phys.*, **81**, 440(1984).
- [6] Myers, B. E., Berger, L., Friedberg, S. A., *J. Appl. Phys.*, **40**, 1149(1969).
- [7] Thich, J. A., Toby, B. H., Powers, D. A., Potenza, J. A., Schugar, H. J., *Inorg. Chem.*, **20**, 3314(1981).
- [8] Dziobkowski, C. T., Wroblewski, J. T., Brown, D. B., *Inorg. Chem.*, **20**, 671(1981).

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTY OF TRINUCLEAR COMPLEX

OF $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OBZ})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)(\text{ACETONE})_5(\text{OBZ}^- = \text{BENZOATE})$

Fu Degang Wang Guoxiong Tang Wenxia

(Key state laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Yu Kaibei

(Analysis Center, Chengdu Branch of Chinese Academy of Science, Chengdu 610041)

The trinucleariron complex of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OBZ})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)(\text{acetone})_5(\text{OBZ}^- = \text{benzoate})$ has been synthesized. Its crystal structure has been determined and shows that three iron atoms in the complex form an equilateral triangle. The variable temperature magnetic susceptibility for the complex shows that there is an antiferromagnetic exchange interaction with $J = -33.18\text{cm}^{-1}$ among three iron atoms, and a more weakly antiferromagnetic exchange interaction with $zJ' = -1.14\text{cm}^{-1}$ intermolecules.

Keywords: trinucleariron complex benzoic acid magnetism