

## 新型二维草酸根桥联配合物 $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}_n$ 的合成、结构和磁性

杨光明 寇会忠 廖代正\*  
姜宗慧 阎世平 王耕霖

(南开大学化学系 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

姚心侃 王宏根

(南开大学中心实验室 天津 300071)

**摘要** 合成了一个新型草酸根桥联的二维配合物  $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}_n$ , 并进行了晶体结构测试和磁性研究. 晶体结构分析显示:  $\text{K}^+$  离子为罕见的八配位环境, 2 个  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和 2 个或 1 个  $\text{K}^+$  离子长程桥联 2 个  $\text{Fe}^{\text{III}}$  离子, 形成一个二维网状的  $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$  骨架,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  单元通过 (en)  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)$  氢键与  $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$  骨架连接. 变温磁化率测量表明:  $\text{Fe}^{\text{III}}$  与  $\text{Fe}^{\text{III}}$  间存在着弱的磁相互作用,  $J = -0.17\text{cm}^{-1}$ .

**关键词** 二维结构配合物, 晶体结构, 磁性, 氢键

具有多维多核结构的分子化合物的设计与合成处于超分子化学、生物学、材料科学和分子电子学的交汇点<sup>[1~3]</sup>. 由于  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的配位多样性和传递电子特性, 近年以  $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$  和  $\text{V}$ ) 为构筑单元组装的多维多核化合物特别引人注目<sup>[4~10]</sup>. 本文报道一种异多核配合物  $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}_n$  的合成、结构和磁性, 在该配合物中 2 个  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和 2 个或 1 个抗磁性  $\text{K}^+$  离子长程桥联 2 个  $\text{Fe}^{\text{III}}$  离子, 从而自组装成一种文献尚未见报道的新型二维结构.

## 1 实验部分

### 1.1 配合物的合成

将 0.1 mmol 的  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 0.1 mmol 的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分别放入 H 管的两侧, 沿管壁加入  $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{MeOH}) : V(\text{Me}_2\text{CO}) = 1 : 5 : 5$  的混合溶剂, 通过扩散缓慢反应, 几天后析出红色晶体. 元素分析  $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{O}_{48}\text{Cu}_4\text{Fe}_4\text{K}_4$  (计算值: C, 22.13; H, 2.97; N, 10.32; Cu, 11.71. 实测值: C, 21.88; H, 3.23; N, 9.94; Cu, 12.01).

\* 男, 59 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1998-10-06, 定稿日期: 1998-12-27, 国家自然科学基金 (59772020, 29631040) 和天津市自然科学基金资助项目

## 1.2 单晶结构分析

选取粒度  $0.2\text{mm} \times 0.25\text{mm} \times 0.3\text{mm}$  的单晶, 在 Enraf-Nonius CAD-4 四圆衍射仪上, 用经单色化的 Mo  $K\alpha$  入射线 ( $\lambda = 0.71073$ ), 在  $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$  范围内, 以  $\omega/2\theta$  扫描方式, 共收集到 4966 个独立衍射点, 其中 3723 个可观测衍射点 [ $I \geq 3\sigma(I)$ ], 全部强度数据均经  $L_p$  因子校正 (未做吸收校正). 该晶体属于三斜晶系, 空间群为  $P1$ ,  $a = 0.9154(2)\text{nm}$ ,  $b = 1.3576(3)\text{nm}$ ,  $c = 1.5424(3)\text{nm}$ ,  $\alpha = 94.88(3)^\circ$ ,  $\beta = 91.21(3)^\circ$ ,  $\gamma = 96.56(3)^\circ$ ,  $V = 1.896(1)\text{nm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $D_c = 1.901\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.1754\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1096$ . 晶体结构利用 SDP-PLUS 程序解出, 金属原子的位置由直接法的  $E$  图确定. 所有非氢原子坐标由差值 Fourier 合成得到, 最终  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.057$ . 在最终的 Fourier 图上, 最高电子密度峰的高度为  $840e/\text{nm}^3$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的晶体结构

配合物分子中主要非氢原子坐标和各向同性热参数列于表 1. 表 2 和表 3 为配合物的主要键长和键角. 该配合物由二维网状的  $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$  阴离子通过氢键与  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  阳离子形成组成为  $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}_n$  的晶体, 其分子结构如图 1.

表 1 非氢原子坐标和各向同性热参数 ( $\times 10^2 \text{nm}^2$ )

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Cu(1)	0.7817(5)	0.5049(4)	0.3963(4)	4.0(1)	O(5)	0.6918(11)	0.2720(9)	0.1753(9)	2.4(1)
N(11)	0.8085(13)	0.6342(11)	0.3467(11)	4.4(2)	O(6)	0.4584(11)	0.2847(9)	0.814(9)	3.5(1)
N(12)	0.8727(12)	0.4501(10)	0.2819(10)	3.7(2)	O(9)	0.5430(10)	0.2177(8)	0.3196(8)	2.5(1)
N(13)	0.7411(13)	0.3684(12)	0.4402(12)	4.2(2)	O(10)	0.3950(10)	0.1391(8)	0.1860(8)	2.5(1)
N(14)	0.6919(12)	0.5531(11)	0.5032(10)	4.0(2)	Fe(2)	0.1111(5)	0.2901(4)	0.5980(4)	2.7(1)
Cu(2)	0.5382(7)	0.0323(5)	0.6531(4)	3.4(1)	Fe(3)	0.5935(5)	0.7846(4)	0.988(4)	2.5(1)
Cu(3)	0.2949(5)	0.5603(4)	0.9096(3)	3.4(1)	Fe(4)	-0.0321(5)	0.7735(4)	0.7100(4)	2.5(1)
Cu(4)	0.0382(7)	0.0322(5)	0.1533(5)	3.8(1)	K(1)	-0.2000(7)	0.1483(5)	0.9061(5)	3.6(1)
Fe(1)	0.4857(5)	0.2794(4)	0.2107(4)	2.6(1)	K(2)	0.2667(7)	0.6487(5)	0.3973(5)	3.4(1)
O(1)	0.2874(11)	0.3333(9)	0.2344(9)	2.8(1)	K(3)	-0.1873(7)	0.4159(5)	0.9113(5)	3.1(1)
O(2)	0.5522(10)	0.4140(8)	0.2738(7)	2.5(1)	K(4)	0.2775(7)	0.9141(5)	0.4027(5)	3.2(1)

表 2 主要键长 (nm)

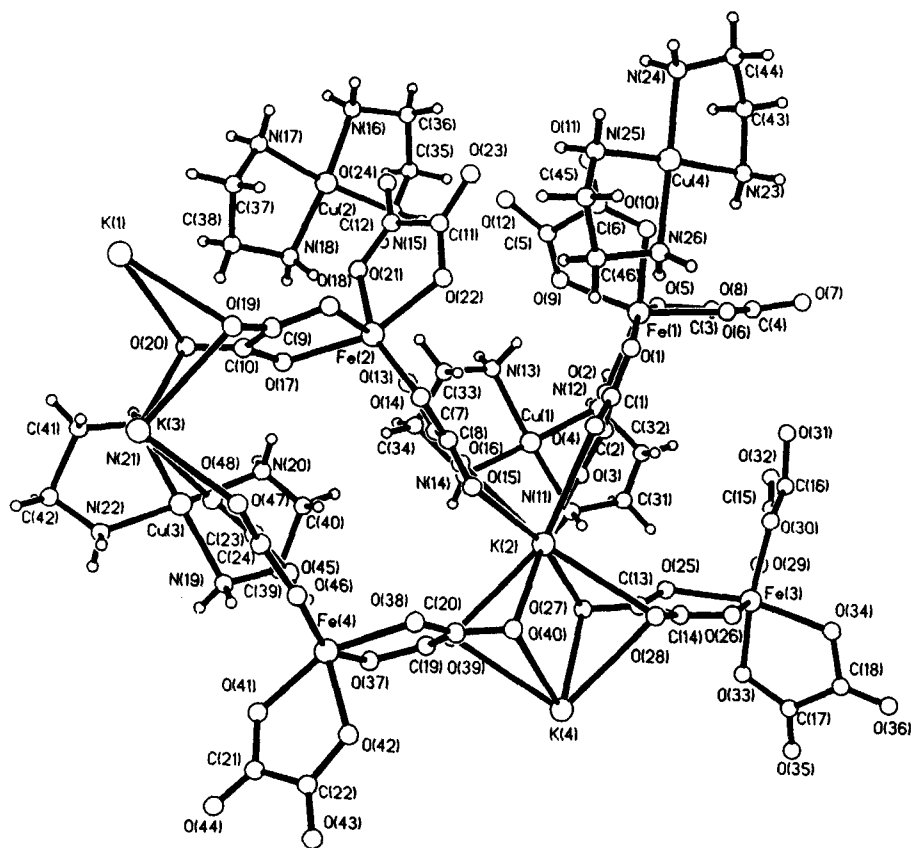
Cu(1)—N(11)	0.1967(17)	Fe(1)—O(5)	0.1986(11)	K(2)—O(15)	0.2773(13)
Cu(1)—N(12)	0.2083(15)	Fe(1)—O(6)	0.2013(15)	K(2)—O(16)	0.2695(14)
Cu(1)—N(13)	0.2024(18)	Fe(1)—O(9)	0.2025(13)	K(2)—O(27)	0.2821(14)
Cu(1)—N(14)	0.1954(15)	Fe(1)—O(10)	0.1991(11)	K(2)—O(28)	0.2891(19)
Fe(1)—O(1)	0.2061(12)	K(2)—O(3)	0.2698(13)	K(2)—O(39)	0.2874(15)
Fe(1)—O(2)	0.2020(11)	K(2)—O(4)	0.2908(13)	K(2)—O(40)	0.2864(14)

在分子结构中,  $\text{K}^+$  离子是由 4 个  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  上的 8 个 O 原子形成八配位, 不同于通常的简单化合物  $[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2n-}$ , 每个  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  中有 1 个  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  桥联 2 个  $\text{K}^+$ , 形成一个二维

网状的 $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ , 见图 2.  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  接近于八面体的配位环境,  $\text{Fe}-\text{O}$  的键长范围为 0.1962 ~ 0.2076 nm.

表 3 主要键角 ( $^\circ$ )

N(11)—Cu(1)—N(12)	85.3(6)	O(17)—Fe(2)—O(21)	85.9(5)	O(15)—K(2)—O(28)	131.7(4)
N(11)—Cu(1)—N(13)	175.5(6)	O(18)—Fe(2)—O(21)	107.6(5)	O(27)—K(2)—O(28)	59.1(4)
N(12)—Cu(1)—N(13)	63.3(6)	O(13)—Fe(2)—O(22)	98.1(5)	O(3)—K(2)—O(39)	125.0(4)
N(11)—Cu(1)—N(14)	95.8(7)	O(14)—Fe(2)—O(22)	85.2(5)	O(15)—K(2)—O(39)	88.2(4)
N(12)—Cu(1)—N(14)	178.4(6)	O(17)—Fe(2)—O(22)	158.6(6)	O(27)—K(2)—O(39)	78.5(4)
N(13)—Cu(1)—N(14)	85.5(7)	O(18)—Fe(2)—O(22)	91.6(5)	O(4)—K(2)—O(40)	118.2(4)
O(13)—Fe(2)—O(14)	80.2(5)	O(21)—Fe(2)—O(22)	78.4(5)	O(16)—K(2)—O(40)	117.7(5)
O(13)—Fe(2)—O(17)	95.0(5)	O(3)—K(2)—O(4)	60.9(3)	O(27)—K(2)—O(40)	110.4(4)
O(14)—Fe(2)—O(17)	113.5(5)	O(3)—K(2)—O(15)	116.5(4)	O(39)—K(2)—O(40)	58.1(4)
O(13)—Fe(2)—O(18)	164.2(5)	O(3)—K(2)—O(16)	67.3(4)	O(3)—K(2)—K(4)	122.3(3)
O(14)—Fe(2)—O(18)	88.3(5)	O(15)—K(2)—O(16)	61.5(4)	O(4)—K(2)—K(4)	148.5(4)
O(17)—Fe(2)—O(18)	79.6(5)	O(4)—K(2)—O(27)	121.0(4)	O(16)—K(2)—K(4)	137.5(4)
O(13)—Fe(2)—O(21)	86.6(5)	O(15)—K(2)—O(27)	165.2(5)	O(28)—K(2)—K(4)	51.5(3)
O(14)—Fe(2)—O(21)	157.3(6)	O(4)—K(2)—O(28)	98.1(4)	O(39)—K(2)—K(4)	51.9(3)

图 1 配合物 $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n$ 的分子结构

$\text{Cu}^{\text{II}}$ 处在2个乙二胺(en)的4个N形成的平面四方的配位环境中, $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 单元通过(en) $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 氢键与 $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ 网连接.有关氢键键长和键角见表4.

表4 有关氢键的键长(nm)和键角( $^\circ$ )

$\text{O}(4)\cdots\text{H}(12\text{g})$	0.2024	$\text{O}(4)\cdots\text{H}(12\text{g})-\text{N}(12\text{g})$	171.6
$\text{O}(18)\cdots\text{H}(15\text{g})$	0.2176	$\text{O}(18)\cdots\text{H}(15\text{g})-\text{N}(15\text{g})$	164.9
$\text{O}(39)\cdots\text{H}(16\text{b})$	0.2015	$\text{O}(39)\cdots\text{H}(16\text{b})-\text{N}(16\text{b})$	166.4
$\text{O}(19)\cdots\text{H}(18\text{g})$	0.2062	$\text{O}(19)\cdots\text{H}(18\text{g})-\text{N}(18\text{g})$	169.5
$\text{O}(34)\cdots\text{H}(19\text{h})$	0.2177	$\text{O}(34)\cdots\text{H}(19\text{h})-\text{N}(19\text{h})$	163.1
$\text{O}(32)\cdots\text{H}(22\text{e})$	0.2172	$\text{O}(32)\cdots\text{H}(22\text{e})-\text{N}(22\text{e})$	156.7
$\text{O}(23)\cdots\text{H}(25)$	0.2173	$\text{O}(23)\cdots\text{H}(25)-\text{N}(25)$	154.6
$\text{O}(10)\cdots\text{H}(26)$	0.2186	$\text{O}(10)\cdots\text{H}(26)-\text{N}(26)$	155.3

$$a = 1 - x, y, -1 + z; b = x, -1 + y, z; c = 1 + x, 1 + y, -1 + z; d = x, 1 + y, z;$$

$$e = -1 + x, y, 1 + z.$$

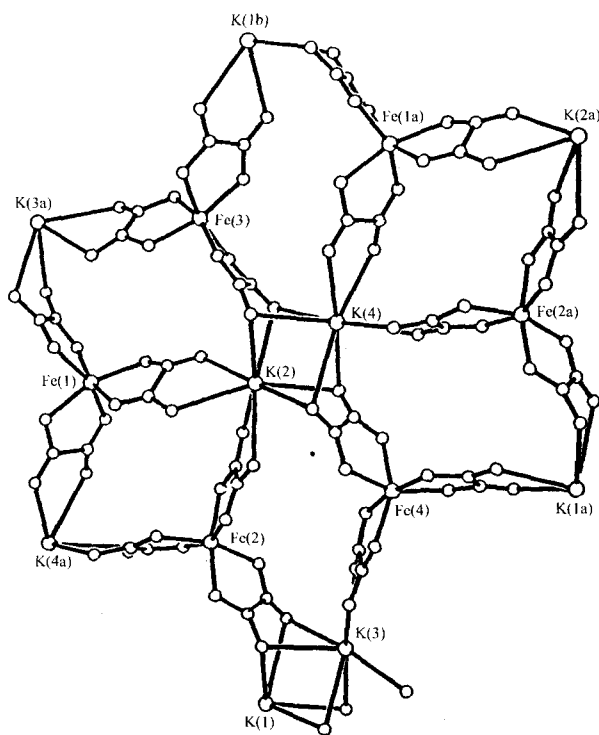


图2  $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$  的二维网状结构

## 2.2 配合物的磁性

用CF-1型提拉样品磁强计测定了4.2~300K范围内的磁化率, $\chi_{\text{M}}T$ 随着温度的变化如图3.在室温下, $\chi_{\text{M}}T$ 值是 $5.29\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,接近于未耦合的 $\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2)$ 和 $\text{Fe}^{\text{III}}(S=5/2)$ 的纯自旋之和 $5.24\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}(g=2.1)$ .且随着温度的降低, $\chi_{\text{M}}T$ 值逐渐减小,直到21K时急剧减小,在4.2K时减小到 $2.28\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ .这种结果表明分子内存在反铁磁相互作用,为了定量评估这种相互作用的大小,基于该分子的结构(见图1),我们可将该网状结构近似表示

为图 4 的偶合体系,即可能存在两种磁相互作用:一是通过  $\text{C}_2\text{O}_4 - \text{K} - \text{C}_2\text{O}_4$  途径的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  与  $\text{Fe}^{\text{III}}$

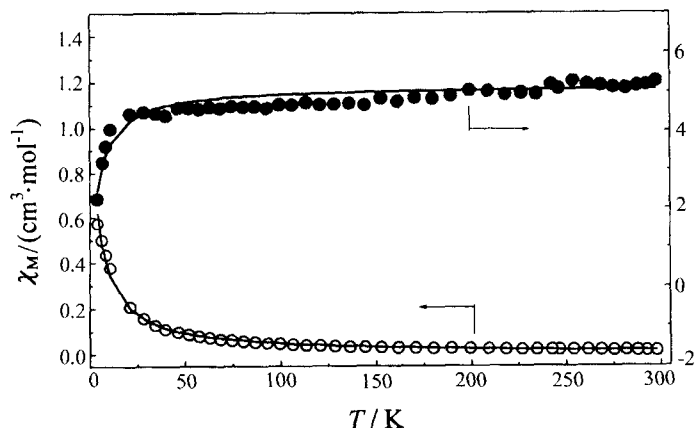


图 3 配合物的  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  随温度的变化  
点为实验值,线为由方程(1)拟合得到

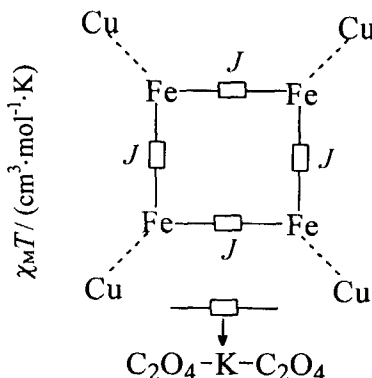


图 4 配合物的近似偶合体系

间偶合;另一个是通过  $(\text{en})\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)$  氢键的  $\text{Cu}^{\text{II}}$  与  $\text{Fe}^{\text{III}}$  的相互作用.通常认为  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  能有效传递磁相互作用,在磁相互作用中起着重要作用.因此,在忽略  $\text{Cu}^{\text{II}}$  与  $\text{Fe}^{\text{III}}$  之间通过氢键的微小相互作用后,体系的磁化率可用 4 核 ( $S = 5/2$ ) 的 Heisenberg 自旋交换算符  $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4)$  来进行分析,于是,由该算符并计入 4 个与温度无关的  $\text{Cu}^{\text{II}}$  的贡献,而推导出的磁方程为

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{12kT} \left[ \left( \frac{A}{B} \right) + 3 \right] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} A &= 2310 + 5130\exp(-20J/kT) + 7344\exp(-32J/kT) + 8400\exp(-54J/kT) \\ &\quad + 8190\exp(-68J/kT) + 6930\exp(-80J/kT) + 4320\exp(-90J/kT) + 2016\exp(-98J/kT) \\ &\quad + 630\exp(-104J/kT) + 90\exp(-108J/kT) \\ B &= 21 + 57\exp(-20J/kT) + 102\exp(-32J/kT) + 150\exp(-54J/kT) + 195\exp(-68J/kT) \\ &\quad + 231\exp(-80J/kT) + 216\exp(-90J/kT) + 168\exp(-98J/kT) + 105\exp(-104J/kT) \\ &\quad + 45\exp(-108J/kT) + 6\exp(-110J/kT) \end{aligned}$$

其中  $\chi_M$  为每个  $\text{CuFe}$  单元的磁化率,其它符号具有通常的意义.使用磁化率方程(1),采用最佳拟合技术拟合实验值,可使拟合因子  $F = \sum_i [(\chi_i^{\text{obs}})^{-1} - \chi_i^{\text{obs}} - \chi_i^{\text{calcd}}]^2$  达到  $1.3 \times 10^{-3}$ ,经拟合过程得到的磁参数为  $J = -0.17\text{cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Fe}} = 2.08$ .由于金属中心是通过 2 个  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和 2 个或 1 个抗磁性  $\text{K}^+$  离子的远距离偶合,因此  $|J|$  是值很小的.

## References

- 1 H. Miyasak, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1565.
- 2 K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1803.
- 3 M. S. Elfallah, E. Rentschler, A. Caneschi, L. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1947.
- 4 S. Decurtins, H. W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gotlich, A. Hanser, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, 65.
- 5 L. M. Zheng, H. W. Schmalle, S. Decurtins, "The First International Symposium on Inorganic Chemistry Chinese Scientists", Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, **1996**, p. 353.
- 6 H. Tamaki, M. Mitsumi, K. Nakamura, N. Matsumoto, S. Kida, H. Okwa, S. Iijima, *Chem. Lett.*, **1992**, 1975.
- 7 H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6974.
- 8 Z. J. Zhong, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.*, **1990**, 87.
- 9 S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gotlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9521.
- 10 S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1888.

## A Novel Two – Dimensional Oxalate – Bridged Complex $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{KFe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}_n$ Synthesis, Structure and Magnetic Properties

YANG Guang – Ming      KOU Hui – Zhong      LIAO Dai – Zheng \*

JIANG Zong – Hui      YAN Shi – Ping      WANG Geng – Lin

(The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,  
 Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

YAO Xin – Kan      WANG Hong – Gen

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin, 300071)

**Abstract** A novel two – dimensional oxalate – bridged complex  $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\}_n$  has been synthesized and structurally and magnetically characterized. In this complex the eight – coordinate environment of  $\text{K}^+$  ions leads to a unique structural arrangement with two  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  bridges and two or one  $\text{K}^+$  ion linking pairs of  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ions. As a consequence, a novel 2D  $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$  network forms. Another feature of the structure is the presence of hydrogen bonding connecting the  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$  entities and  $[\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$  network through  $(\text{en})\text{N} \cdots \text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)$ . The magnetic susceptibility data good fits to the experimental data from room temperature to 4.2K were obtained for  $J = -0.17\text{cm}^{-1}$ .

**Keywords** two – dimensional complex, crystal structure, magnetic properties, hydrogen bond

(Ed. PAN Bing – Feng)