

## 三核铁配合物 $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{CH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成、结构和性能的研究

郑瑜 黄致盈 谢伟文 张琳娜\*

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002)

朱自莹 傅桂香

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 200032)

本文合成了含 $\mu_3\text{-O}$ 的三核铁甲酸配合物 $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{CH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。进行了元素分析、红外与 Raman 光谱、核磁与顺磁共振波谱分析和磁化率测定, 并作了配合物的 X 射线单晶结构分析。比较了同系物的结构, 且讨论了波谱及其它性能的研究结果。

一系列含 $\mu_3\text{-O}$ 桥的三核过渡金属羧酸配合物的结构特点及某些特殊性质引起不少化学工作者的兴趣<sup>[1]</sup>, 致使对此类化合物的研究自 1908 年合成第一个醋酸铬配合物以来常盛不衰。我们在对这一系列配合物的研究中培养出一种与该系列化合物不同的晶体, 本文报道其合成、性质和 X 射线单晶结构测定结果。

### 实 验

**合成** 按文献[2, 3]的方法, 将 4.8 g  $\text{HCO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与 5.4 g  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 100 mL 水, 不断搅拌下于 55°C 加热反应 1.5 h, 滤出生成的红棕色絮状沉淀, 用水洗涤至无  $\text{Cl}^-$  被检出(以 1%  $\text{AgNO}_3$  溶液检验)再将沉淀物溶于水, 置 5°C 环境下, 数日后析出红褐色针状晶体, 洗涤、干燥, 产率 39%。  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_{19}\text{Fe}_3$  (计算值: O, 14.71; H, 2.64; Fe, 29.43. 实测值: O, 14.47; H, 2.72; Fe, 29.64)。

**衍射实验** 取大小为  $0.15\times 0.15\times 0.30\text{ mm}^3$  的红褐色晶体, 使用石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda=0.071013\text{ nm}$ ), 在 CAD-4 四圆衍射仪上测定晶胞参数和收集衍射强度数据。 $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{CH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体属三斜晶系, 空间群为  $P\bar{1}$ ,  $M_r=570.73$ ,  $F(000)=574$ , 晶胞参数  $a=0.6698(2)$ ,  $b=1.1159(2)$ ,  $c=1.3978(2)\text{ nm}$ ;  $\alpha=103.12(1)$ ,  $\beta=103.48(2)$ ,  $\gamma=91.76(2)^\circ$ ;  $V=0.98566(77)\text{ nm}^3$ ,  $D_c=1.923\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=22.7\text{ cm}^{-1}$ , 每个单胞的分子数为 2; 以  $\omega$ - $2\theta$  方式扫描, 在  $1^\circ\leq 2\theta\leq 50^\circ$  范围内共收集 3788 个独立衍射数据, 其中  $I\geq 3.0\sigma(I)$  的衍射点有 2694 个。强度数据经  $\psi$  因子校正和经验吸收系数校正。晶体结构使用 Patterson 法和差电子云 Fourier 合成解出, 并经全矩阵最小二乘法修正, 精修之参数为全部非氢原子的坐标参数, 最后偏离因子  $R=0.060$ ,  $R_w=0.072$ 。

**红外和 Raman 光谱** 在 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计 ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) 和 Digilab FTS-20B/D-V 真空型 Fourier 变换红外光谱仪 ( $500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ ) 上, 用 KBr 及 CsI 压片法和油糊法测得红外吸收光谱。Raman 光谱是在 Jobin Yvon T-800 型激光 Raman 光

1990 年 12 月 19 日收到。修改稿于 1991 年 4 月 10 日收到。中国科学院福州结构化学开放实验室和福建省自然科学基金资助的项目。本文曾在第四届 BOEIA 会上报告。

谱仪上记录, 使用 RCA-C 31034-04 型光电倍增管为光源, 采用 He-Ne 和 Ar 激光器, 波长 632.8, 514.5 和 488.0 nm, 功率 50—100 mW, 直接压片法制样, 于 90° 方向上收集散射光, 波数精度为  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

**顺磁与核磁共振谱** 使用 Bruker ER-420 型顺磁波谱仪, 在室温和 77 K 条件下测得固体的顺磁共振波谱. 同时, 常温下使用 Varian FT-80A 谱仪测定核磁共振谱.

**磁化率** 在自装的磁天平上, 于 291 K 下用 Faraday 粉末法测得样品的磁化率.

## 结果与讨论

**晶体结构** 结构分析所得的原子坐标及其等效温度因子列于表 1, 主要的原子间距列于表 2.

表 1 非氢原子坐标和热参数

原 子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup> )
Fe(1)	0.2777(2)	0.0197(1)	0.2021(1)	2.38(3)
Fe(2)	0.2901(2)	0.3165(1)	0.2070(1)	2.40(3)
Fe(3)	0.5663(2)	0.2226(1)	0.4017(1)	2.35(3)
O(1)	0.3806(9)	0.1864(5)	0.2695(4)	2.2(1)
O(2)	0.168(1)	0.8353(6)	0.1308(6)	4.7(2)
O(3)	0.199(1)	0.4635(6)	0.1419(6)	4.8(2)
O(11)	0.316(1)	0.0314(6)	0.0663(5)	3.8(2)
O(12)	0.321(1)	0.2320(7)	0.0689(5)	4.5(2)
O(21)	-1.021(1)	0.0559(6)	0.1651(5)	3.5(2)
O(22)	-1.010(1)	0.2554(6)	0.1646(6)	4.2(2)
O(31)	0.554(1)	0.9517(6)	0.2286(5)	3.6(2)
O(33)	0.741(1)	0.0849(6)	0.3648(5)	3.5(2)
O(41)	0.217(1)	-1.0246(6)	0.3248(5)	3.7(2)
O(43)	0.401(1)	0.1142(6)	0.4572(5)	3.5(2)
O(52)	0.236(1)	0.4242(6)	0.3325(5)	3.3(2)
O(53)	0.406(1)	0.3580(6)	0.4619(5)	3.3(2)
O(62)	0.576(1)	0.4000(6)	0.2362(5)	3.9(2)
O(63)	0.757(1)	0.3432(6)	0.3698(5)	3.4(2)
O(71)	0.239(1)	0.7372(6)	0.4590(5)	3.6(2)
O(72)	0.868(2)	0.710(1)	0.3694(7)	8.8(3)
O(1)	0.324(2)	0.118(1)	0.0268(8)	3.8(3)
O(2)	0.896(2)	0.1502(9)	0.1545(7)	3.4(3)
O(3)	0.716(2)	-1.0120(9)	0.2959(7)	2.6(2)
O(4)	0.271(2)	0.0239(8)	0.4165(7)	3.0(2)
O(5)	0.284(2)	0.4236(9)	0.4245(7)	2.7(2)
O(6)	0.736(2)	0.4019(9)	0.3029(7)	3.0(2)
O(7)	0.011(4)	0.728(2)	0.442(1)	13.4(8)
O(W1)	0.409(1)	0.6892(8)	0.2902(6)	6.2(2)
O(W2)	0.855(2)	0.705(1)	0.168(1)	3.6(3)*
O(W3)	0.405(3)	0.672(2)	0.045(1)	7.2(5)*

\* 各向同性修正.

表 2 分子中主要的原子间距(0.1 nm)

原子 1	原子 2	原子间距	原子 1	原子 2	原子间距
Fe(1)	O(1)	1.909(5)	O(11)	O(1)	1.23(1)
Fe(1)	O(2)	2.099(7)	O(12)	O(1)	1.27(1)
Fe(1)	O(11)	2.005(7)	O(21)	O(22)	2.23(1)
Fe(1)	O(21)	2.022(8)	O(21)	O(41)	2.768(9)
Fe(1)	O(31)	2.006(7)	O(21)	O(2)	1.23(1)
Fe(1)	O(41)	2.013(8)	O(22)	O(52)	2.790(8)
Fe(2)	O(1)	1.903(7)	O(22)	O(2)	1.28(1)
Fe(2)	O(3)	2.091(8)	O(31)	O(33)	2.213(8)
Fe(2)	O(12)	2.008(8)	O(31)	O(3)	1.24(2)
Fe(2)	O(22)	2.011(7)	O(33)	O(71)	2.763(8)
Fe(2)	O(52)	2.003(7)	O(33)	O(3)	1.25(2)
Fe(2)	O(62)	2.013(7)	O(41)	O(43)	2.204(8)
Fe(3)	O(1)	1.919(6)	O(41)	O(4)	1.23(2)
Fe(3)	O(33)	2.008(7)	O(43)	O(53)	2.705(9)
Fe(3)	O(43)	2.010(8)	O(43)	O(71)	2.741(9)
Fe(3)	O(53)	2.024(8)	O(43)	O(4)	1.25(1)
Fe(3)	O(63)	2.016(8)	O(52)	O(53)	2.193(9)
Fe(3)	O(71)	2.020(7)	O(52)	O(5)	1.25(1)
O(2)	O(11)	2.78(1)	O(53)	O(71)	2.74(1)
O(2)	O(21)	2.80(2)	O(53)	O(5)	1.22(1)
O(2)	O(31)	2.76(1)	O(62)	O(63)	2.211(9)
O(2)	O(41)	2.747(9)	O(62)	O(6)	1.24(1)
O(3)	O(12)	2.78(2)	O(63)	O(71)	2.73(2)
O(3)	O(22)	2.79(2)	O(63)	O(6)	1.24(1)
O(3)	O(52)	2.75(1)	O(71)	O(72)	2.48(1)
O(3)	O(62)	2.76(2)	O(71)	O(7)	1.49(3)
O(11)	O(12)	2.23(1)	O(72)	O(7)	1.20(2)
O(11)	O(31)	2.79(1)			

结果表明, 题目配合物的晶体为中性分子型晶体, 带两个结晶水(统计分布), 三个 Fe 原子呈近似的等边三角形分布. 其结构如图 1 所示. Fe... Fe 之间的距离分别为 0.3319, 0.3317 和 0.3291 nm. 一个 O 原子位于三个 Fe 原子所组成的三角形之中心, 形成 Fe—( $\mu_3$ -O) 桥联结构, 且与 Fe(3) 平面共面. 其键长分别为 Fe(1)—( $\mu_3$ -O) 0.1909, Fe(2)—( $\mu_3$ -O) 0.1903, Fe(3)—( $\mu_3$ -O) 0.1919 nm. 每两个 Fe 原子均由两个桥式的  $O_2CH$  基团通过 O 原子联结, Fe—( $\mu$ -O) 的平均键长为 0.2011 nm. 此外, 有两个 Fe 原子还各有一个端基水分子通过 O 与其配位, Fe— $O_t(H_2O)$  平均键长为 0.2095 nm; 另一 Fe 原子的端基则为甲酸基, Fe— $O_t(OOH)$  键长为 0.2020 nm. 总之, 每个 Fe 原子通过周围的六个 O 原子构成畸变的八面体构型, 位于  $Fe_3$  平面中心的  $\mu_3$ -O 为三个八面体之公共顶点, 它与三个 Fe 及三个端配位上的 O 原子构成分

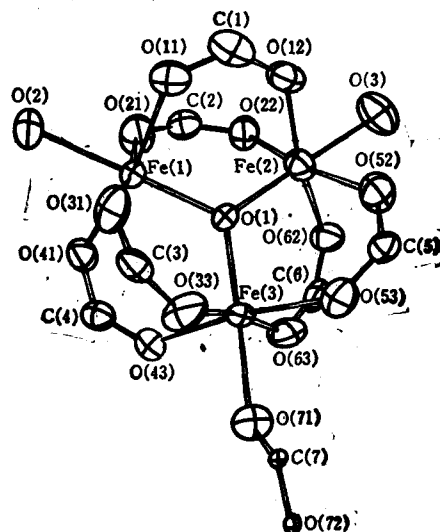


图 1 配合物的分子结构

子的赤道面;而每对 Fe 原子又与一对 OCO 桥基形成两个平面,六个 Fe—O—C—O—Fe 平面与赤道面间的夹角均为  $46^\circ$ 。

由于中心原子中,有一个 Fe 原子的端配位是  $O_2OH$  而不是  $H_2O$ ,致使分子的对称性从  $D_{3h}$  降为  $C_1$ ,从键长数值中  $Fe—O_t > Fe—(\mu-O) > Fe—(\mu_3-O)$  的事实,  $Fe—(\mu_3-O)$  比  $Fe—(\mu-O)$  短了 0.011 nm,说明 Fe 与  $\mu_3-O$  原子之间除了  $\sigma$  键外,尚存在离域的  $\pi$  键;而 Fe 与端 O 原子键长的增加则因  $Fe—(\mu-O)$  的对位效应所致。

迄今报道的研究含  $\mu_3-O$  的三核 Fe 羧酸配合物的文章甚多,然而测定了晶体结构者尚不多见,只有  $[Fe_3O(MeCO_2)_6(H_2O)_3] \cdot ClO_4$ <sup>[4]</sup>,  $[Fe_3O(glycine)_6(H_2O)_3] \cdot (ClO_4)_7$ <sup>[5]</sup>,  $[Fe_3O \cdot (Me_3CO_2)_6(MeOH)_3] \cdot Cl$ <sup>[6]</sup>,  $K_5[Fe_3O(SO_4)_6 \cdot (H_2O)_3] \cdot 6H_2O$ <sup>[7]</sup> 及  $[Fe_3O(EtCO_2)_3(MeCO_2)_3 \cdot (H_2O)_3] \cdot NO_3 \cdot H_2O$ <sup>[8]</sup> 等。而上述这些均属于离子型化合物,题目化合物中的  $O_2OH$  离子以单齿配位于一个 Fe 端基上使分子呈中性,但它的基本结构参数与  $D_{3h}$  对称性的此类配合物并无显著差异,如表 3 所示。

表 3 类似物的主要结构参数对比

化 合 物	键 长 (nm)				键角( $^\circ$ )
	Fe—Fe	Fe—( $\mu_3-O$ )	Fe—( $\mu-O$ )	Fe— $O_t(H_2O)$	O—C—O
题目化合物	0.3312	0.191	0.201	0.210	126
$[Fe_3O(MeCO_2)_6(H_2O)_3] \cdot ClO_4$	0.329	0.191	0.202	0.208	120
$[Fe_3O(glycine)_6(H_2O)_3] \cdot (ClO_4)_7$	0.332	0.193		0.207	
$[Fe_3O(MeCO_2)_6(Py)_3] \cdot NO_3$	0.329	0.191	0.204	0.219	
$[Fe_3O(EtCO_2)_3(MeCO_2)_3(H_2O)_3] \cdot NO_3 \cdot H_2O$	0.328	0.191	0.199—0.204	0.206—0.208	124

### 谱学及其它性能研究

**红外和 Raman 光谱** 根据上述晶体结构,参考同系物的振动光谱归属<sup>[2,3,9-11]</sup>,对标题配合物的骨架进行了简正坐标分析(详细结果另文发表)。在此基础上获得了红外及 Raman 光谱归属,表 4 列出其主要的伸缩振动频率及其归属。

表 4  $[Fe_3O(\mu-O_2CH)_6(H_2O)_2(O_2CH)] \cdot 2H_2O$  的主要振动频率及其归属

效 率 ( $cm^{-1}$ )	IR Raman	1620 (vs)	1570 (vs)	1368 (vs)	1302 (m)	590 (b. ms)	394 (b. s)	332 (ms)	311 (w)	357 (w)	152 (w)
							338 (s)	304 (w)		225 (w)	
归 属		$\nu_{C=O_b}^a$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C-O_b}^a$	$\nu_{C-O_t}$	$\nu_{Fe-O(\mu_3-O)}^a$	$\nu_{Fe-O_b}$		$\nu_{Fe-O(H_2O)}$		$\nu_{Fe-O_t}$

b—宽; v—很; s—强; m—中; w—弱;  $O_b$ —桥配位氧原子;  $O_t$ —端配位氧原子。

**顺磁、核磁谱** 标题配合物的 EPR 数据如表 5 所示。

表 5  $[Fe_3O(\mu-O_2CH)_6(H_2O)_2(O_2CH)] \cdot 2H_2O$  在不同温度下的  $g$  值和线宽

温 度 (K)	$g$ 值	线 宽 (T)
293	1.996	0.140
77	2.397	0.255

上述结果与单核 Fe 配合物顺磁谱中线宽与温度的关系相反,低温线宽 0.255T 为高温值 0.140T 的 1.8 倍,说明低温时未配对电子的自旋晶格或自旋-自旋之间的能量交换增加,弛豫

时间变短, 这种反常现象可能是多核 Fe 配合物电子的离域性所致, 这值得进一步研究。

另外, 我们也测定该配合物的 NMR 谱, 由于配位甲酸盐的氢离子与金属核的距离较近, 铁的顺磁性对 H 谱的影响较大, 导致线宽加宽到与噪音同一数量级而无法检出。

$\chi$  值 测得标题配合物的磁化率  $\chi_m = 25.6 \times 10^{-6}$  (c. g. s), 计算其磁矩  $\mu = 3.40$  B.M., 说明该化合物的三个 Fe 原子之间存在较强的反铁磁耦合, 表现为弱顺磁性<sup>[12]</sup>。按 Pauling 价键理论它属于低自旋配合物, Fe<sup>3+</sup> 离子以  $d^2sp^3$  杂化轨道构成八面体的构型, 这与单晶结构测定结果一致。

溶解性 标题配合物易溶于水、甲醇、乙醇、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、四氢呋喃及醋酸乙酯。但不溶于乙醚、二氯甲烷和苯。这显然与其由于端甲酸盐配位而增加分子的极性相一致。

本工作承中国科学院福建物质结构研究所洪茂椿、林恩水、王丽珠、郑曼娜、何玲洁、蔡素华、孙琼丽、林后松及吴达旭同志的大力协助, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Catterick, J.; Thornton, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1977**, *20*, 291.
- [2] Johnson, M. K.; Pomell, D. B.; Cannon, R. D., *Spectrochim. Acta, Part A*, **1981**, *37*, 995.
- [3] Shimanaka-Bizar, T.; Zyulkovski, Yu. Yu., *Koord. Khim.*, **1976**, *2*, 1172.
- [4] Anzenhofer, K.; De Boer, J. J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **1969**, *88*, 286.
- [5] Holt, E. M.; Holl, S. L.; Tucker, W. F.; Asplund, R. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2621.
- [6] Blake, A. B.; Fraser, L. R., *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, **1975**, p. 193.
- [7] Giacomazzo, O.; Scordari, F., *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **1975**, *31*, 2171.
- [8] Zhang, H.-H. Yu, X.-F., *J. Struct. Chem.*, **1990**, *9*, 6.
- [9] Patron, L.; Contescu, A.; Munteanu, G.; Brezeanu, M.; Segal, E., *Rev. Roum. Chim.*, **1986**, *31*, 811.
- [10] Deacon, G. B.; Phillips, R. J., *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, *33*, 227.
- [11] Zhang, L.-N.; Lin, Z.-P.; He, L.-J.; Cai, S.-H.; Jiang, F.-Y., *Acta, Chim. Sin. (English Edition)*, **1989**, *219*.
- [12] 游效曾, “结构分析导论”, 科学出版社, 北京, **1980**, 第 329 页。

## Synthesis, Crystal Structure and Properties of Oxo-Trinuclear Iron Formate Complex $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{CH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zheng, Yu\* Huang, Zhi-Ying Xie, Wei-Wen Zhang, Lin-Na  
(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou, 350002)

Zhu, Zi-Ying Fu, Gui-Xiang  
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, 200032)

### Abstract

The complex of oxo-trinuclear iron formate,  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{CH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, Raman,  $^1\text{H}$  NMR, EPR spectroscopies and magnetic susceptibility studies. The structure of the complex has been determined by X-ray single crystal diffraction analysis. And the structure relevance between structural feature and chemistry properties is also discussed.