

以氯醌酸二价阴离子为桥联配体的 Fe(III)-Fe(III) 和 Mn(II)-Mn(II) 双核配合物的合成与磁性

姜宗慧 郝松琪* 廖代正 张智勇** 王耕霖

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 双核配合物 Fe(III)-Fe(III) Mn(II)-Mn(II)

基于铁和锰的双核配合物在生物氧化还原过程中的重要作用及在化学的氧化还原过程中可能做为催化剂的应用前景^[1], 本文合成了两个新的以氯醌酸二价阴离子为桥联配体的 Fe(III) 双核和 Mn(II) 双核配合物: $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4(\mu\text{-CA})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\mu\text{-CA})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) (phen = 1,10 菲咯啉; CA = 氯醌酸二价阴离子)。经元素分析、IR、电子光谱及磁性等测定, 对两配合物进行了表征。

实 验

配合物(1)的合成: 0.055 克 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.1mmol) 溶于适量的无水乙醇中, 在搅拌下将 0.011 克 (CA) H_2 (0.05mmol) 的无水乙醇溶液逐滴加入到上述 Fe(III) 溶液中, 溶液由深黄转为深褐色。然后滴入 0.04 克 phen (0.2mmol) 的无水乙醇溶液, 立即产生红棕色沉淀, 过滤并分别用无水乙醇和无水乙醚洗涤数次, 干燥保存。分析结果: C, 43.52(43.98); H, 2.50(2.44); N, 7.15(7.60); Fe, 7.71(7.58)% (括号内为计算值)。符合配合物 (1) 的分子式。

配合物(2)的合成方法与(1)类似, 只是以甲醇代替乙醇, 以 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。分析结果: C, 49.73(50.20); H, 2.71(2.94); N, 8.85(8.69); Mn, 8.51(8.51)%。符合配合物(2)的分子式。

结 果 与 讨 论

两配合物的 IR 谱基本相同, 在 $1150 \sim 1085\text{cm}^{-1}$ 处都有表征未参加配位的 ClO_4^- 的强吸收峰^[2], 在 $1520\text{cm}^{-1}(\text{vs})$ 和 $1380\text{cm}^{-1}(\text{m})$ 处都有两条表征 CA 的 C-O 伸缩振动的吸收峰, 与具有 D_{2h} 构型的 CA 红外谱相一致^[3]。 3400cm^{-1} 附近的吸收峰表明水分子的存在。

固体散射电子光谱与金属离子具有 O_h 配位环境的光谱相一致(见后面的讨论)。由以上分析推测配合物的可能结构如图 1 所示。

本文于1989年9月5日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 天津第二医学院; ** 长沙铁道学院。

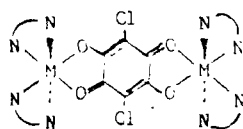


图1 配合物(1)或(2)的可能结构

Fig.1 Structural formula of complex (1) or (2)

Fe(III)和Mn(II)都是 d^5 组态的离子,但它们与相同配体作用形成双核配合物时,Mn(II)形成高自旋配合物而Fe(III)却形成了少见的低自旋配合物。由Gouy法测得的有效磁矩说明了这一点。对于Fe(III) μ_{eff} 值为2.62 B.M.与低自旋Fe(III)的 μ_{eff} 值相一致^[4]。而Mn(II)的 μ_{eff} 值为5.26 B.M.,与高自旋Mn(II)的 μ_{eff} 值一致^[1]。

低自旋Fe(III)在 O_h 场中基态为 $^2T_{2g}$,可能的跃迁为 $^2T_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$, $^2T_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$, 和 $^2T_{2g} \rightarrow ^2A_{2g}$, $^2T_{1g}$, $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ 。固体散射电子光谱上,在510nm和388nm处观察到两个吸收峰,与低自旋Fe(III)在 O_h 场中的跃迁接近^[7],可分别指派为前二个跃迁,后两个更高能量的自旋允许跃迁由于仪器的限制未能观察到。

在Mn(II)的固体散射电子光谱上观察到四个吸收峰,近似高自旋Mn(II)在 O_h 场的跃迁^[7],可分别指派为:590nm(sh)($^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$),520nm($^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$),410nm(sh)($^6A_{1g} \rightarrow ^4A_{1g}$, 4E_g)和346nm($^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$)。

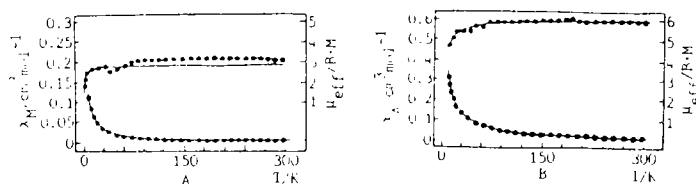


图2 配合物(1)(A)和(2)(B)的变温磁化率和磁矩

Fig.2 Experimental(•) and calculated(—) temperature dependences of χ_M and μ_{eff}

A. for Fe(III)-Fe(III)

B. for Mn(II)-Mn(II)

Fe(III)-Fe(III)和Mn(II)-Mn(II)两配合物的变温磁化率表明,在4-300K温度范围内,未观察到磁化率的极大值,但从有效磁矩随温度变化的图上(图2)可看出,随温度的降低有效磁矩略有下降,表明低温时在两配合物中存在着金属离子间的反铁磁性相互作用。为了定量说明配合物中自旋交换作用,用Heisenberg模型对变温磁化率进行计算和分析,由离子间自旋磁交换作用的哈密顿算符 $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ 推出双核体系的理论磁化率方程^[5,6]。用最佳拟合方法使其与实验值拟合,得到拟合参数分别为:对Fe(III)-Fe(III): $J = -2.02\text{cm}^{-1}$, $g = 2.25$, $\rho = 0.0006$ (少量单核不纯物),拟合因子 $F = 1.5 \times 10^{-4}$ 。对Mn(II)-Mn(II): $J = -5.45\text{cm}^{-1}$, $g = 2.01$, 拟合因子 $F = 3.5 \times 10^{-4}$ 。

由所得 J 值为负值说明在两配合物中均存在反铁磁交换相互作用,但由 $|J|$ 的数值很小说明这种相互作用是很弱的。

参 考 文 献

- (1) Hodgson, D.J., Schwartz, B.J., Sorrell, T.N., *Inorg. Chem.*, **28**, 2226(1989).
- (2) Hathaway, B.J., Underhill, A.E., *J. Chem. Soc.*, 3091(1961).
- (3) Folgado, J.V., Ibanez, R., Coronado, E., *Inorg. Chem.*, **27**, 19(1988).
- (4) Boudreaux, E.A., Mulay, L.N., *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley-Interscience, London, 191(1969).
- (5) Mallah, T., Kahn, O., Gouteron, J., Jeannin, S., Jeannin, Y., O'Connor, C.J., *Inorg. Chem.*, **26**, 1375(1987).
- (6) Chiari, B., Piovesana, O., Tarantelli, T., Zanazzi, P.F., *Inorg. Chem.*, **23**, 3398(1984).
- (7) Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, ed. by Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 446-453(1984).

SYNTHESIS AND MAGNETISM OF BINUCLEAR

Fe(III)-Fe(III) AND Mn(II)-Mn(II) COMPLEXES USING THE
DIANIONS OF CHLORANILIC ACIDS AS BRIDGING LIGANDS

Jiang Zonghui Hao Songqi Liao Daizheng Zhang Zhiyong Wang Genglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Two new binuclear Fe(III)-Fe(III) and Mn(II)-Mn(II) complexes containing the dianions of chloranilic acids (CA) which act as bridging ligand in the complexes, have been synthesized namely $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4(\mu\text{-CA})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\mu\text{-CA})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (phen = O-phenanthroline; CA = dianions of chloranilic acids). They have been characterized by elemental analyses, IR, electronic spectra, susceptibility and variable-temperature magnetic susceptibility. The results indicate that there is a antiferromagnetic interaction between metal ions in the complexes at low temperature. The observed data were well fitted to those from a Heisenberg model. The obtained parameters: $J = -2.02\text{cm}^{-1}$, $g = 2.25$ for Fe(III)-Fe(III) complex; $J = -5.45\text{cm}^{-1}$, $g = 2.01$ for Mn(II)-Mn(II) complex.

Keywords: binuclear complex Fe(III)-Fe(III) Mn(II)-Mn(II)