文章编号:2095-0411(2017)01-0074-05

三螺旋铁配合物的制备、结构及自旋转换性质

黄 薇,徐 郡
(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以 4-咪唑甲醛和 4,4′-二氨基二苯醚为原料,分别和过渡金属盐 $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 或者 $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ 经原位合成法反应制备得到两个配合物:$[Fe_2(L)_3]X_4 \cdot solvent$ (X=ClO_4:**1**, BF_4:**2**),晶体结构表明,配合物 **1** 和 **2** 均结晶于单斜晶系 C2/c 空间群,配合物结构为 3 个配体螯合 2 个金属的三螺旋,2 个铁离子位于八面体配位场环境中,主体结构周围游离着阴离子以及溶剂分子。磁性测试表明两种化合物都具有受阴离子调控的不完全自旋转变行为。

关键词:铁;配合物;自旋交叉
中图分类号:O 621.3 **文献标志码**:A **doi**:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.01.013

Synthesis, Structures and Spin Transition in Triple-Helical Iron(II) Complexes

HUANG Wei, XU Jun
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Treatment of Iron(II) salts and 4, 4′-diaminodiphenyl ether, 1H-imidazole-4-carbaldehyde lead to two Fe complexes $[Fe_2(L)_3]X_4 \cdot solvent$ (X=ClO_4:**1**, BF_4:**2**), which were structurally characterized by X-ray single crystal diffraction. Complexes **1** and **2** crystallize in the monoclinic C2/c space group. The complexes have a similar triple helicate structure composed of three organic ligands and two Fe(II) ions in an octahedral coordination geometry. Magnetic measurements confirmed that iron(II) complexes exhibit gradual and incomplete spin crossover(SCO) behavior which is found to be influenced by anion.

Key words: iron; complex; spin crossover

1931 年,德国化学家 Cambi[1] 发现一个 Fe^{III} 配合物的磁矩对温度具有很强的依赖性,这种变化意味着配合物金属中心 Fe^{III} 的电子构型在温度变化过程中发生了改变。随着物理学和许多新测试技术的发展,人们对自旋交叉现象有了更为深刻的理解。正八面体配位场中具有电子构型为 d^4—d^7 的第一过渡金属离子具有高自旋态(High Spin)和低自旋态(Low Spin)两种电子排布方式,从而产生双稳态现象。当晶体场分裂能 Δ 和电子成对能 P 这两种基态能量接近时,电子排布方式受外界的干扰(如温度、压力、光照等)可以实现高低自旋态的转变[2],如图 1 所示。当 $P>\Delta$ 时,电子排布符合洪特规则,表现高自旋态;$P<\Delta$ 时,电子成对所需要能量比较低,因此电子偏向占据能量较低的 t_{2g} 轨道,表现为低自旋态。自旋转变往往伴随着物质磁性和颜色的变化,这些性质在显示器、分子开关器件、信息记忆存储器件等领域都有潜在的应用前景[3]。

收稿日期:2016-06-27。
基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(21471023)。
作者简介:黄薇(1981—),女,安徽安庆人,博士,副教授,主要从事功能配位化学研究。

目前所发现的绝大多数自旋转变配合物都是热致自旋转变，这些配合物的磁化率随着温度的变化而变化。随着对自旋转变现象研究的不断深入，研究者们发现光照、压力等外界因素对自旋转变也可以产生类似的影响。配合物自旋转变的影响因素一般可以分为外部因素和内部因素两个方面，外部因素除了以上的温度[4]、光照[5]和压力[6]外，配合物测试过程中变温速率[7]和结晶形貌[8]也会对自旋交叉性质产生影响；内部因素包括抗衡阴离子、溶剂分子、结构相变、自旋中心的稀释、配体取代基，同位素效应等等。

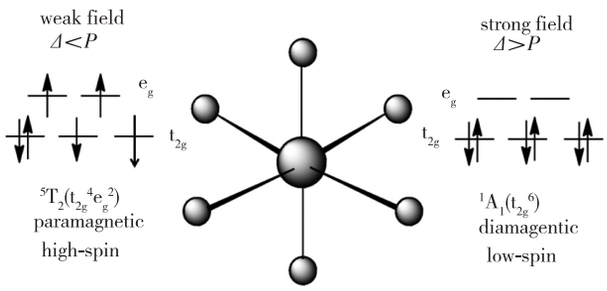

图 1　八面体构型 Fe(II)配合物高低自旋态之间的转变

另一方面，螺旋结构是存在于自然界中最普遍的一种形状，螺旋性可在各种各样的生物学系统中观察到。通常在晶相中，螺旋可以组装成有限的螺旋状化合物，也可以组装成无限的螺旋状配位化合物。组装这些螺旋可以通过分子内、分子间氢键以及金属离子的配位作用来实现。合理设计和构筑螺旋配合物是当前超分子化学研究得热门领域之一，其在不对称催化、选择性分离和光学活性方面的应用也被广泛研究。最近有很多课题组致力于设计具有自旋交叉性质的螺旋配位化合物[9]。尤其是在三螺旋超分子金属化合物中，金属中心可以精确地被固定在合适的位置上，而这一点对于设计具有自旋转变的分子磁体而言尤为重要。M. J. Hannon 等人通过将分子中吡啶基团调控成咪唑基团，成功实现了三螺旋金属超分子内部的自旋转换。在本工作中，选择 4，4′-二氨基二苯醚构筑螺旋结构，通过一步法得到两个新的铁(Ⅱ)配合物并实现了分子内的自旋转变。

1　实验部分

1.1　试剂及仪器

4，4′-二氨基二苯醚，分析纯，安耐吉试剂(中国)有限公司；4-咪唑甲醛，分析纯，Alfa 试剂(中国)有限公司；六水合高氯酸亚铁，分析纯，Alfa 试剂(中国)有限公司；六水合氟硼酸亚铁，分析纯，Alfa 试剂(中国)有限公司；无水乙腈，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；无水乙醇，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司。

SK3300HP 型超声波清洗器，上海科导超声仪器有限公司；MS7-H550-Pro 型磁力搅拌器，美国赛洛捷克公司；APEX II DUO 型 X-ray 单晶衍射仪，德国 Bruker 公司；MPMS-XL 7 型超导量子干涉仪，美国量子设计公司；红外光谱由 Bruker 红外光谱仪测定，溴化钾压片，收集 400～4 000cm^{-1}区间数据。

1.2　配合物$[Fe_2(L)_3](ClO_4)_4\cdot 4CH_3CN\cdot 2H_2O$ (1)的合成

往 100mL 圆底烧瓶中加入 4，4′-二氨基二苯醚(0.2mmol，0.040 2g)和 4-咪唑甲醛(0.4mmol，0.038 4g)，再加入 V(乙醇)/V(乙腈)=2/1 的混合溶剂 20mL，80℃回流搅拌 30min 后，再加入 $Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.13mmol，0.047 1g)，继续回流搅拌 20～30min，反应结束后自然冷却至室温后过滤，乙醚扩散 5d 得到适合 X-射线单晶衍射的红色块状晶体，将其过滤收集，用甲醇洗涤后自然干燥，产率 37％ (基于 Fe(II))，红外数据(KBr，cm^{-1})：549 (w)，625 (m)，768 (w)，836 (w)，861 (w)，1 009 (w)，1 089 (s)，1 201 (m)，1 227 (m)，1 296 (w)，1 437 (w)，1 491 (s)，1 553 (w)，1 617 (s)，2 854 (w)，2 928 (w)，3 134 (m)，3 387 (w)。

1.3　配合物$[Fe_2(L)_3](BF_4)_4\cdot 4CH_3CN\cdot 1.5H_2O$(2)的合成

配合物 **2** 的合成步骤和配合物 **1** 相似，将 $Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ 换为 $Fe(BF_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.13mmol，0.043 7g)，乙醚进行气相扩散，一周后即可得到适合单晶测试的红色块状晶体，将其过滤收集，用甲醇洗涤后自然干燥，产率 33％ (基于 Fe(II))，红外数据(KBr，cm^{-1})：521 (w)，617 (w)，770 (w)，836 (w)，861 (w)，892 (w)，1 010 (m)，1 035 (s)，108 4 (s)，120 1 (m)，1 227 (s)，1 296 (m)，1 439 (w)，1 491

(s), 1 554 (w), 1 617 (s), 2 853 (m), 2 929 (m), 3 128 (s), 3 404 (s)。

1.4 晶体数据收集与解析

由于生长出的配合物单晶较小,且极易风化,所以配合物均是在液氮低温下测试收集数据。配合物 **1** 和 **2** 的 X-射线单晶衍射结构测定采用 BRUKER SMART APEX II DUO 型四圆衍射仪。在 120(2) K 下,用经石墨单色器单色化的 Mo K_α 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm)以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射点,收集的数据通过 SAINT 程序还原并用 SADABS 方法进行半经验吸收校正[10]。结构的解析和修正使用 SHELXTL 完成,采用直接法解出一个原子位置坐标,然后经差值 Fourier 合成法得到非氢原子和氢原子的坐标,采用全矩阵最小二乘方法对全部的非氢原子进行各向异性参数的修正[11]。而氢原子采用各向同性参数修正。其他晶体学参数见表 1,键长(nm)键角(°)数据见表 2。

表 1 化合物的晶体学数据

	1	**2**
Empirical formula	$C_{68}H_{64}Cl_4Fe_2N_{22}O_{21}$	$C_{68}H_{63}B_4F_{16}Fe_2N_{22}O_{4.5}$
T/K	120	120
Formula weight	1778.91	1719.34
Crystal size/mm^3	0.24× 0.21 × 0.18	0.24× 0.22 × 0.19
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
a / nm	2.018 0(7)	20.108 0(18)
b / nm	1.918 0(7)	19.263 3(17)
c / nm	2.106 6(8)	20.836 3(18)
α / (°)	90.00	90.00
β / (°)	107.485(9)	107.115(2)
γ / (°)	90.00	90.00
V / nm^3	7.777(5)	7 713.5(12)
Z	4	4
ρ_{calcd} / (g/cm^3)	1.519	1.481
μ / (cm^{-1})	0.598	0.479
No. of reflections	21 138	20 472
No. of independent	6 840	6 798
R_{int}	0.079 6	0.03 71
$R^{1)}$, $wR^{2)}$	0.065 6, 0.185 4	0.039 5, 0.112 4
GOF$^{3)}$	1.062	0.900

1)$R=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma|F_o|$; 2)$wR=\{\Sigma[w(F_{o2}-F_{c2})^2]/\Sigma[w(F_{o2})^2]\}^{1/2}$; 3)GOF$=\{\Sigma[w(F_{o2}-F_{c2})^2]/(n-p)\}^{1/2}$。

表 2 配合物的主要键长和键角

Metal	M-N_{im}/nm	M-N_{imine}/nm	Bite angle/(°)
1 Fe1, Fe1a	0.213 9(2)	0.223 2(2)	76.68(8)
	0.214 0(2)	0.222 7(2)	76.61(9)
	0.215 4(3)	0.223 6(2)	76.31(9)
	0.214 7(9)	0.222 8(10)	76.48(7)
2 Fe1, Fe1a	0.216 1(11)	0.225 2(9)	76.34(4)
	0.214 6(9)	0.223 8(9)	76.35(7)

1.5 磁性测试研究

配合物 **1** 和 **2** 的磁性是用 Quantum Design SQUID Magneometer MPMS-XL 7 仪器测定,抗磁校正经过 Pascal 常数进行处理。外加磁场为2 500 Oe 下,在 5～300K 的温度区间范围对多晶样品进行测试。

2　结果与讨论

2.1　配合物晶体结构分析

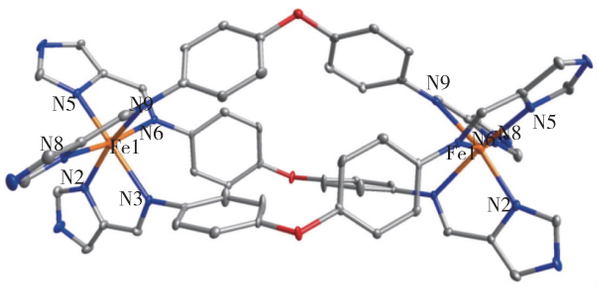

图 2　配合物 1 的晶体结构图

X-射线单晶衍射分析表明配合物 **1** 和 **2** 是同构的，并且都结晶于单斜 C2/c 空间群。配合物结构为 3 个配体螯合 2 个金属的三螺旋，主体结构周围游离着各自的阴离子以及溶剂分子。鉴于这两个铁(Ⅱ)配合物是同构的，所以只描述配合物 **1** 的晶体结构。配体是双边席夫碱，单边提供两个配位点，分别来自于咪唑上的氮原子以及席夫碱 C=N 上的氮原子，3 个配体正好满足过渡金属的六配位的配位要求，形成变形八面体配位构型，主体结构周围游离着 4 个高氯酸根阴离子以及 4 个乙腈分子和 2 个游离水，且 Fe…Fe 之间的距离为1.173 1nm。(配合物 **1** 的结构如图 **2** 所示)。

进一步分析了两个 Fe(II)的配合物的氢键和 π-π 堆积作用，配合物 **1** 存在 C—H…O，N—H…O 氢键将高氯酸根和 Fe(II)的离子相连接，整个分子通过氢键作用堆积为一个三维结构，苯环环心之间的距离为 0.390 3nm。而配合物 **2** 存在 C—H…O，N—H…O，N—H…F 氢键将氟硼酸根和阳离子骨架相连接，整个分子通过氢键作用堆积成一个三维结构，配合物 **2** 的 π-π 堆积的作用距离为0.389 1nm。

2.2　配合物的磁性质研究

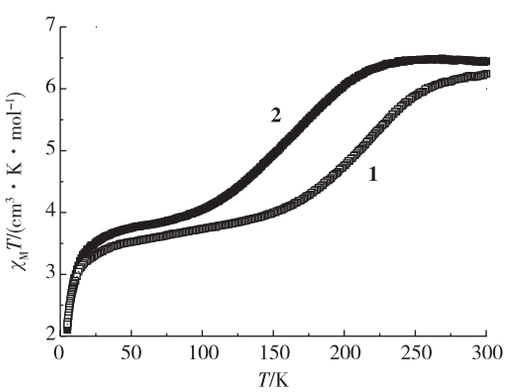

图 3　配合物 1 和 2 的变温磁化率曲线

利用 Quantum Design SQUID Magneometer MPMS-XL 7 仪器，在外加磁场为2 500 Oe 下，5 ～300K 的温度区间对配合物 **1** 和 **2** 的多晶样品进行直流磁化率测试(如图 3 所示)。在室温下(300K)，配合物 **1** 和配合物 **2** 中二价铁是高自旋状态。配合物 **1** 的室温 $\chi_M T$ 值为 6.24cm³ · K/mol，这对应于八面体配位场环境下两个无耦合作用的铁(II)的高自旋值($S=2$)。随着温度的下降，$\chi_M T$ 值先保持不变，当温度降到 250K 时配合物 **1** 的 $\chi_M T$ 值开始缓慢下降，当温度进一步下降到 120K 时 $\chi_M T$ 值降到 3.75cm³ · K/mol，在 30～120K(3.37cm³ · K/mol)温度区间内存在一个平台，这表明配合物 **1** 存在不完全的自旋转变行为，有一半的铁(II)离子中心经历 $S=2 \leftrightarrow S=0$ 的自旋转变过程。随着温度进一步降低(低于 30K)，$\chi_M T$ 值迅速降到 2.19cm³ · K/mol，这是由残余高自旋状态的二价铁零场分裂引起的。配合物 **2** 的磁学性质和配合物 **1** 类似，只是自旋转变发生的温度进一步降低。在 230～300K 温度区间内存在一个平台，$\chi_M T$ 值为 6.45cm³ · K/mol。当温度降为 220K 时，$\chi_M T$ 值缓缓下降，当温度降为 100K 时 $\chi_M T$ 值降到 4.01cm³ · K/mol，随着温度进一步降低，$\chi_M T$ 值不断降低，当温度达到 60K 时，$\chi_M T$ 值降为 3.78cm³ · K/mol，大约有 50%的高自旋状态铁转化成了低自旋状态($S=0$)。当温度继续降低，$\chi_M T$ 值迅速降到 2.04cm³ · K/mol。因此，配合物 **1** 和 **2** 表现为热致不完全自旋转变行为。这两个配合物的不完全转变的临界温度分别为 250K 和 220K。当温度在 2～20K 这个温度区间内，$\chi_M T$ 值迅速降低，是因为剩余的高自旋 Fe^{2+} 离子零场分裂导致的。从四氟硼酸跟到高氯酸根，随着阴离子半径增大，配合物分子间距离增大，分子间相互作用减弱，因此自旋转变过程变得缓慢[12-13]。测试结果表明，对于三螺旋铁配合物，阴离子对自旋转变温度的影响为 $T_{1/2}(ClO_4^-) > T_{1/2}(BF_4^-)$，这一结果和文献[14-17]报道的一致。

3　结　论

以 4-咪唑甲醛和 4，4′-二氨基二苯醚为原料[18]，通过原位合成法制备了两个三螺旋铁配合物：$[Fe_2(L)_3]X_4 \cdot solvent$ ($X=ClO_4^-$：**1**，BF_4^-：**2**)，晶体数据表明，配合物结构为 3 个配体螯合 2 个金属的三螺

旋,2 个铁离子位于八面体配位场环境中,主体结构周围游离着相应的阴离子以及溶剂分子。当外加磁场为 2 500 Oe,在 5～300K 的温度区间范围对多晶样品进行测试,磁性测试结果表明两种化合物都具有受阴离子调控的不完全自旋转变行为。

参考文献:

[1]CAMBI L, CAGNASSO A. Thermal and optical switching of iron(II) complexes[J]. Atti Accad Naz Lincei, 1931, 13: 809-813.

[2]GÜLTLICH P, HAUSER A, SPIERING H. Thermal and optical switching of iron(II) complexes[J]. Angew Chem, 1994, 33(20):2024-2054.

[3]游效曾,孟庆金,韩万书. 配位化学进展[M]. 北京:高等教育出版社,2000.

[4]THIES S, BORNHOLDT C, KÖHLER F, et al. Coordination-induced spin crossover (CISCO) through axial bonding of substituted pyridines to nickel-porphyrins: σ-Donor versus π-Acceptor effects[J]. Chem Eur J, 2010, 16(33):10074-10083.

[5]DECURTINS S, GÜLTLICH P, KÖHLER C, et al. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system[J]. Chem Phys Lett, 1984, 105(1): 1-4.

[6]EWALD A H, MARTIN R L, SINN E, et al. Electronic equilibrium between the $^6A_1$ and $^2T_2$ states in iron(III) dithio chelates[J]. Inorg Chem., 1969, 8(9):1837-1846.

[7]FUJINAMI T, NISHI K, HAMADA D, et al. Scan rate dependent spin crossover iron(II) complex with two different relaxations and thermal hysteresis fac-$[Fe^{II}(HL^{n\text{-}Pr})_3]Cl \cdot PF_6$ ($HL^{n\text{-}Pr}$ = 2-Methylimidazol-4-yl-methylideneamino-n-propyl)[J]. Inorg Chem, 2015, 54(15): 7291-7300.

[8]ZHANG L, WANG J J, XU G C, et al. Tuning size and magnetic thermal hysteresis in a new near room temperature spin crossover compound[J]. Dalton Trans, 2013, 42(23): 8205-8208.

[9]PARAJO Y, MALINA J, MEISTERMANN I, et al. Effect of bridging ligand structure on the thermal stability and DNA binding properties of iron(II) triple helicates[J]. Dalton Trans, 2009, 25:4868-4874.

[10]SMART & SAINT Software Reference Manuals, version 6.45[M]. Madison: Bruker Analytical X-ray Systems, 2003.

[11]SHELDRICKG M. SADABS: Software for Empirical Absorption Correction, version 2.05[M]. Göttingen: University of Göttingen, 2002.

[12]REALA, GASPER A B, and MUÑOZ M C, Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials[J]. Dalton Trans, 2005, 21:2062-2079.

[13]WEBER B. Spin crossover complexes with N_4O_2 coordination sphere-The influence of covalent linkers on cooperative interactions[J]. Coord Chem Rev, 2009, 253: 2432-2449.

[14]YAMADA M, OIDEMIZU M, IKUTA Y, et al. Interlayer interaction of two-dimensional layered spin crossover Complexes$[Fe^{II}H_3L^{Me}][Fe^{II}L^{Me}]X$ (X^- = ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, and SbF_6^-; H_3L^{Me} = tris[2-(((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine)[J]. Inorg Chem, 2003, 42: 8406-8416.

[15]BREUNING E, RUBEN M, LEHN J M, et al. Spin crossover in supramolecular Fe(II)4[2×2]grid triggered by temperature, pressure and light[J]. Angew Chem, 2000, 39: 2504-2506.

[16]GÜLTLICH P, GARCIA Y, GOODWIN H A. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes[J]. Chem Soc Rev, 2000, 29: 419-427.

[17]TAFILI-KRYEZIU M, WEIL M, MURANAKA T, et al. Effect of the counter-anion on the spin-transition properties of a family of Fe(II) tetrazole complexes,$[Fe(i4tz)_6]X_2$ (X = ClO_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, BF_4^-)[J]. Dalton Trans, 2013, 42: 15796-15804.

[18]李正义, 钱纪生, 孙小强, 等. 1,3-氧杂螺环化合物的合成[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(2): 24-28.

(责任编辑:殷丽莉)