

自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ 的合成和磁性研究

陶建清^{*1} 顾志国² 王天维² 左景林²

(¹ 江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室,盐城师范学院化学系,盐城 224002)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210093)

摘要: 设计制备了一个新的自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ 。通过元素分析、红外光谱、质谱和紫外光谱等方法对该配合物进行结构表征。变温磁化率研究发现该配合物的自旋转换温度为 $T_c \uparrow = 197 \text{ K}$, $T_c \downarrow = 188 \text{ K}$, 回滞宽度 9 K。通过与同体系其他配合物的比较发现,配体的修饰对自旋交叉临界温度以及回滞宽度都有显著影响。

关键词: 配体; 磁化率; 自旋交叉; 自旋转换; 分子材料

中图分类号: 614.81¹; O646.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1471-04

The Synthesis and Magnetic Study of Spin Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$

TAO Jian-Qing^{*1} GU Zhi-Guo² WANG Tian-Wei² ZUO Jing-Lin²

(¹Jiangsu Provincial Key Laboratory of Coastal Wetland Bioresources and Environmental Protection,
Department of Chemistry, Yancheng Teachers College, Yancheng 224002)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: A new spin crossover $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ was prepared. Elemental analysis, infrared spectrum, electrospray ionization mass spectroscopy and ultraviolet spectroscopy were used to study the structure of the complex. The temperature dependence of magnetic susceptibility shows that the temperatures of spin transition are $T_c \uparrow = 197 \text{ K}$ and $T_c \downarrow = 188 \text{ K}$, respectively, and the hysteresis loop is 9 K. By comparing the complex with the other resemble structural complexes, it reveals that the modification of ligand will influence greatly on the critical temperature and hysteresis loop of spin crossover.

Key words: ligand; magnetic susceptibilities; spin crossover; spin transition; molecule materia

0 引言

某些含有 $3d^n (4 \leq n \leq 7)$ 的过渡金属配合物,当其具有八面体构型时,在外场影响下,根据晶体场理论在一级近似中,当外场分裂能 $\Delta < P$ (P 为电子成对能)时,外场为弱场,电子按高自旋(HS)分布;当 $\Delta > P$ 时,外场为强场,电子按低自旋(LS)分布。如果这两种自旋态的基态能级很接近,即 $|E(\text{LS}) - E(\text{HS})|$ 与 $k_B T$

相当, (k_B 为玻兹曼常数; T 为温度),我们称该配合物具有双稳态(即稳态和亚稳态)。那么,在一个适当的外界干扰下(如:温度、压力、光辐射等),这两种状态就可能发生互变,即称为自旋交叉(spin-crossover)或自旋转换(spin-transition)现象。若这种自旋转换是突跃的、可逆的,并伴有一种滞后现象,将对体系授予一种记忆效应。而且这种协同性和效应可在配位单元聚合中得到放大并可能赋予体系光(热)-电(磁)等特

收稿日期:2005-03-06。收修改稿日期:2005-05-09。

国家重大基础研究发展基金(No.G200077500)和江苏省教育厅自然科学基金(No.02KJB150010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jianqingtiao@163.com。

第一作者:陶建清,男,44岁,副教授;研究方向:分子磁性。

殊功能。利用这些性质,可将它们做成多种显示器的活性元件、温度传感器、光开关及信息记忆、储存等多种分子基材料器件^[1-4]。目前,广泛研究的一些 Fe(II)配合物在一定的外界条件(光、热、压力等)影响下呈现了高自旋态 $^5T_2(S=2)$ 与低自旋态 $^1A_1(S=0)$ 的相互转变^[5-8]。尤其是近年来,人们通过调整配体发现了常温区和高温区热致自旋交叉配合物^[7,9-11],以及将自旋交叉配合物组装在 LB 膜中^[12,13],这使得这类配合物的研究更具有理论意义和应用前景^[10-12]。而选择合适的配体作为修饰配位场(晶体场)能的因素和调控手段,是合成自旋交叉配合物的必要手段。在前期工作的基础^[11,14-16]上,本文着重报道一个新的自旋交叉(自旋转换温度 $T_c \uparrow = 197\text{ K}$, $T_c \downarrow = 188\text{ K}$, 回滞宽度 9 K) 配合物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ ($\text{mtt} = 1,4,8,9$ -tetraaza-triphenylene-2-methyl, $\text{phen} = 1,10$ -phenanthroline, $\text{py} = \text{pyridine}$) 的合成,讨论配体的空间效应和配体场强弱在自旋交叉体系中的作用。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Nicolet AVARAT 360 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片,扫描次数 32 次,在 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱)。Perkin-Elmer 2400 II 型元素分析仪(C、H、N、S 模式)。Finnigan LCQTM 电喷雾(ESI)质谱仪(毛细管温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$,毛细管电压 45 V ,喷雾电压 5.2 kV ,进样速度 $0.2\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,碰撞气体为高纯氮气)。GBC UV/VIS 916 紫外可见分光光度计。变温磁化率由 Cahn-2000 法拉第天平测定(温度范围 $75 \sim 300\text{ K}$)。

未经说明的试剂、药品均为分析纯试剂。

1.2 配体 mtt、dpp 的合成

配体 mtt 的合成和表征参见文献^[11],dpp ($\text{dpp} = \text{dipyrido}[3,2\text{-}a:2'3'\text{-}c]\text{phenazine}$)的合成和表征参见文献^[14]。

1.3 配合物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ (a)的合成

$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ ^[17] ($0.24\text{ g}, 0.5\text{ mmol}$) 加吡啶(20 mL),加热溶解,滴加 mtt ($0.125\text{ g}, 0.5\text{ mmol}$)、phen ($0.099\text{ g}, 0.5\text{ mmol}$)与吡啶(20 mL)的混合溶液,回流 70 h ,过滤,少量吡啶洗涤,五氧化二磷真空干燥得紫红色产物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ 。整个操作在 Ar 气氛中进行。元素分析(括号内为计算值,%):C: $60.40(60.27)$; H: $3.51(3.52)$; N: $18.39(18.60)$; S: $9.38(9.46)$; Fe: $8.44(8.24)$ 。Fe 含量用 EDTA 配位滴定法测定。质谱的分子离子峰 $\text{MH}^+(\text{M} = \text{FeC}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{S}_2)$ 为

$599.5(599.5)$ 。

1.4 配合物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{dpp})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b)的合成

$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ ($0.24\text{ g}, 0.5\text{ mmol}$) 加吡啶(20 mL),加热溶解,滴加 mtt ($0.125\text{ g}, 0.5\text{ mmol}$)、dpp ($0.156\text{ g}, 0.5\text{ mmol}$)与吡啶(20 mL)的混合溶液,回流 70 h ,过滤,少量吡啶洗涤,真空干燥得紫红色产物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{dpp})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。整个操作在 Ar 气氛中进行。元素分析(括号内为计算值,%):C: $60.40(60.23)$; H: $3.41(3.41)$; N: $19.49(19.31)$; S: $8.18(8.04)$; Fe: $7.06(7.00)$ 。Fe 含量用 EDTA 配位滴定法测定。质谱的分子离子峰 $\text{MH}^+(\text{M} = \text{FeC}_{35}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{S}_2)$ 为 $701.6(701.5)$ 。

2 结果与讨论

2.1 配合物的光谱研究

配合物(a)、(b)的 IR 数据显示:(1)在 $1450 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内都出现了芳环骨架振动,在 3067.3 cm^{-1} (a)和 3069.5 cm^{-1} (b)出现了不饱和结构的 C-H 伸缩振动($\gamma_{\text{C-H}}$),另外,在 2962.7 cm^{-1} (a)和 2924.6 cm^{-1} (b)处出现的饱和结构的 C-H 伸缩振动($\gamma_{\text{C-H}}$)是由于配体 mtt 配位所致;(2)由于配合物(b)含有结晶水,所以在 3441.0 cm^{-1} 附近出现了 O-H 键的伸缩振动($\gamma_{\text{O-H}}$);(3)配合物在 2065.6 cm^{-1} (a)和 2063.9 cm^{-1} (b)处出现配体 NCS-的强吸收峰($\gamma_{\text{C=N}}$),表明两个 NCS-与 Fe(II)顺式配位^[18],且配合物处于高自旋态^[3,18],配合物(b)在 2107.8 cm^{-1} 处有一吸收峰,说明有一定的低自旋残留^[3,18]。

在乙腈中分别测定配合物(a)、(b)的紫外光谱。配合物(a)在 336.6 nm 和 324.7 nm 、配合物(b)在 371.6 nm 和 362.2 nm 处出现了不同环境氮的 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁而引起的吸收带(R 带);在 289.7 nm (a)和 321.2 nm (b)处出现了苯环本身振动及闭合环状共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁而引起的特征吸收带(B 带);在 265.8 nm (a)和 276.1 nm (b)处出现了共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁引起的吸收带(K 带)。这些吸收带与配体 mtt、phen 和 dpp 的吸收相近,但配位后因共轭性增强而稍有红移^[19]。另外,由于配体 dpp 的共轭性比 phen 强,因而,配合物(b)的红移比配合物(a)明显。此外,配合物在 508.2 nm (a)和 515.0 nm (b)左右出现的宽带,是高自旋配合物的自旋允许 $d \rightarrow d$ 跃迁 $^2T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ ^[20]。

2.2 配合物的自旋交叉特性

配合物(a)的变温摩尔磁化率曲线示于图 1。从

图中可以看出,随着温度的降低,配合物的摩尔磁化率将体现为高自旋态($S=2$)的顺磁性,到 212 K 时其磁化率突然下降,在 159 K 时至底线,显示出高自旋态到低自旋态($S=0$)的转变,然后继续服从居里定理随温度的降低而缓慢上升,说明配合物的高自旋态并未完全转为低自旋态。当再加温时,由图可见其摩尔磁化率回归的曲线没有和降温曲线重复,是到 220 K 时才进一步上升到降温曲线的,形成了明显的具有 9 K 宽度的温滞效应(自旋转换温度为 $T_c \uparrow = 197 \text{ K}$, $T_c \downarrow = 188 \text{ K}$)。配合物的有效磁矩可由摩尔磁化率计算出:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_{\text{mol}} T}$$

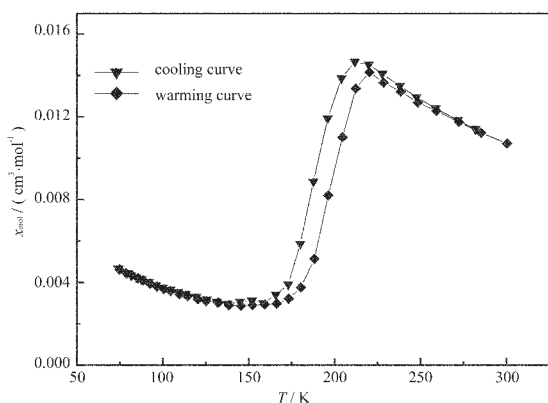


图 1 配合物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ 的变温摩尔磁化率

Fig.1 Temperature dependence of molar magnetic susceptibilities for the complex $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$

从图 2 可见,室温下配合物(a)的 μ_{eff} 近似为 5.1 B.M.,对应典型的八面体环境中 $S=2$ 的 $\text{Fe}(\text{II})$ 离子,在低温(85 K)下配合物的 μ_{eff} 变为 1.7 B.M.左右,高于由纯低自旋态 $S=0$ 产生的有效磁矩 0.5 B.M.(低自旋的摩尔磁化率表现为与温度无关的顺磁性,可取 $200 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。因此,此时尚存在少量的高自旋残留态。参照文献^[16],高自旋残留应归属于同质异构所致。配合物(b)的变温磁矩表明该化合物无自旋转换现象,室温下的 μ_{eff} 近似为 3.2 B.M.,应该是 $\text{Fe}(\text{II})$ 离子的高自旋态与低自旋态共存的结果,这和红外数据所得到的结论是一致的。对比自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[21,22]、 $[\text{Fe}(\text{mtt})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ^[11]可以发现,由于配体 phen、mtt 不同(共轭体系的大小和空间位阻),导致自旋转换的温度不同。phen 的配位场偏弱,使得 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ 的自旋转换温度为 176 K,而 mtt 的配位场偏强,使得 $[\text{Fe}(\text{mtt})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的自旋转换温度高达 347 K。因此,通过 phen 和 mtt

的共同配位可以来修饰配体场,调整配合物的自旋转换温度。 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ 的磁性研究表明这样的想法是可行的。虽然配合物(b)没有达到设计要求,但结合前期工作可以发现影响配合物自旋交叉的因素很多,如配合物的组成、配体的空间位阻、溶剂效应、同质异构、协同效应等^[23-25],这里可能和配合物的组成以及不同配体之间的协同效应有关。由此可见,我们可以通过选择不同的配体(一定大小的共轭体系和合适的空间位阻)、不同的溶剂来修饰配体场,从而得到人们所期望的具有一定回滞宽度和合适自旋转换温度的自旋交叉配合物。

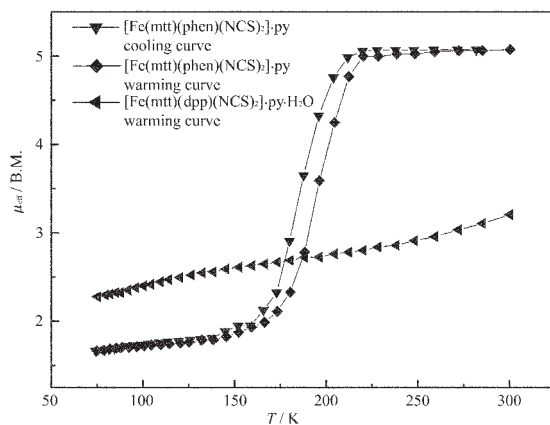


图 2 配合物 $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$, $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{dpp})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的变温磁矩

Fig.2 Temperature dependence of μ_{eff} for the complex $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{phen})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$, $[\text{Fe}(\text{mtt})(\text{dpp})(\text{NCS})_2] \cdot \text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}$

参考文献:

- [1] Kahn O, Jay C M. *Science*, **1998**,**279**:44~48
- [2] WANG Hong-Mei(王红梅), LIAO Dai-Zhen(廖代正). *Huaxue Tongbao(Chin. Chem. Bull.)*, **1997**(10):22~29
- [3] Zhu D R, Xu Y, Yu Z, et al. *Chem.Mater.*, **2002**,**14**(2):838~843
- [4] Kahn O. *Adv.Inorg.Chem.*, **1996**,**43**:179~259
- [5] Létard J F, Capes L, Chastanet G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**,**313**:115~120
- [6] Ikuta Y, Ooidemizu M, Yamahata Y, et al. *Inorg.Chem.*, **2003**,**42**(22):7001~7017
- [7] Kröeber J, Codjovi E, Kahn O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:9810~9811
- [8] Guionneau P, Brigouleix C, Barrans Y, et al. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry*, **2001**,**4**:161~171
- [9] Sugiyarto K H, Goodwin H A. *Aust. J. Chem.*, **1994**,**47**:263~277

- [10]Kröeber J. *Chem. Mater.*, **1994**,**6**:1404~1412
- [11]TAO Jian-Qing(陶建清), YU Zhi(余 智), YOU Xiao-Zeng(游效曾). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**,**62**(5): 489~492
- [12]Armand F, Badoux C, Bonville P, et al. *Langmuir*, **1995**,**11**(9):3467~3472
- [13]Soyer H, Dupart E, Mingotaud C, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**,**171**:275~282
- [14]Zhong Z J, Tao J Q, Yu Z, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**,327~328
- [15]Yu Z, Liu K, Tao J Q, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**74**: 4029~4031
- [16]TAO Jian-Qing(陶建清), SHI Wei-Zhong(施卫忠), ZHUAN Xiao(庄 晓), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(3):255~258
- [17]Erickson N E, Sutin N. *Inorg. Chem.*, **1966**,**5**:1834~1935
- [18]Herber R, Casson L M. *Inorg. Chem.*, **1986**,**25**(6):848~852
- [19]YIN Fu-Lin(尹富玲), SHEN Jia(申 佳), ZOU Jia-Jia(邹佳嘉), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61**(4):556~561
- [20]Kahn O, Kröeber J, Jay C. *Adv. Mater.*, **1992**,**4**:718~728
- [21]König E, Madeja K. *Inorg. Chem.*, **1967**,**6**(1):48~55
- [22]Gallois B, Real J A, Hauw C, et al. *Inorg. Chem.*, **1990**,**29**(4):1152~1158
- [23]TAO Jian-Qing(陶建清), YU Zhi(余 智), SHA Ting(邵挺), et al. *Yingyong Huaxue(Chin. Appl. Chem.)*, **2003**,**20**(9):1102~1104
- [24]TAO Jian-Qing(陶建清), YU Zhi(余 智), SHA Ting(邵挺), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(11):1011~1014
- [25]TAO Jian-Qing(陶建清), YU Zhi(余 智), SHA Ting(邵挺), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(6):582~586