

## 手性自旋转换铁(II)席夫碱配合物的合成、结构及其磁性研究

任冬红<sup>1</sup> 刘志明<sup>1</sup> 孙晓利<sup>1</sup> 顾 玲<sup>1</sup> 邱 丹<sup>1</sup> 顾志国<sup>\*,1,2</sup> 李在均<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

(<sup>2</sup> 食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** 通过高氯酸亚铁, 4-(咪唑-2-甲醛)丁腈和光学纯苯乙胺衍生物的自组装成功合成了 2 个纯手性单核自旋转换铁(II)化合物 *fac*- $\Lambda$ -[Fe(*R*-L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**1**), *fac*- $\Lambda$ -[Fe(*R*-L<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**2**)。利用 X-射线单晶衍射、元素分析(EA)、红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)、紫外光谱(UV)、圆二光谱(CD)等手段对配合物结构进行了表征。X-射线单晶衍射表明在化合物 **1** 和 **2** 中, 铁(II)金属中心与 3 个不对称双齿手性席夫碱配体中的 6 个氮原子配位形成八面体配位环境。每个结构基元中包含 1 个 [Fe(L)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 阳离子和 2 个高氯酸根阴离子。由于铁(II)中心周围手性配体的螺旋协调配位使 [Fe(L)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 形成单一手性  $\Lambda$  构型。Fe(II)-N 键长表明配合物 **1** 和 **2** 中的铁(II)在低自旋状态。在 [Fe(L)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 中, 相邻配体中的苯环和咪唑环形成分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用。配合物 **1** 和 **2** 通过分子间 C-H $\cdots$  $\pi$  相互作用形成三维超分子结构。CD 光谱证实配合物 **1** 和 **2** 在溶液中的光学活性。磁性测试表明配合物 **1** 和 **2** 分别在 232 和 250 K 发生自旋转换。由于配合物 **1** 和 **2** 具有相同的手性空间群和类似的堆积方式和分子间相互作用, 导致 **1** 和 **2** 表现出不同自旋转换温度的原因主要是取代基效应。

**关键词:** 纯手性; 自旋转换; 铁(II)配合物; 席夫碱

中图分类号: O614.81\*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)03-0536-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.040

## Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Homochiral Spin-Crossover Iron(II) Schiff-Base Complexes

REN Dong-Hong<sup>1</sup> LIU Zhi-Ming<sup>1</sup> SUN Xiao-Li<sup>1</sup> GU Ling<sup>1</sup> QIU Dan<sup>1</sup> GU Zhi-Guo<sup>\*,1,2</sup> LI Zai-Jun<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

(<sup>2</sup>The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract:** Two homochiral mononuclear spin-crossover iron(II) complexes, namely, *fac*- $\Lambda$ -[Fe(*R*-L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**1**), *fac*- $\Lambda$ -[Fe(*R*-L<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**2**) have been successfully synthesized by subcomponent self-assembly of Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 4-(imidazole-2-carboxaldehyde)butyronitrile and optical phenylethylamine derivatives. The two complexes have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, elemental analysis, IR spectra, <sup>1</sup>H NMR spectra, UV spectra and CD spectra. X-ray crystallography revealed that the iron(II) center in **1** and **2** assumed an octahedral coordination environment with six N donor atoms from three unsymmetrical bidentate chiral schiff-base ligands. Each unit contained one [Fe(L)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> cation and two ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions. [Fe(L)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> components were chiral with  $\Lambda$  configuration due to the screw coordination arrangement of the chiral ligand around Fe(II) centers. The Fe(II)-N bond distances indicated that the Fe(II) sites of **1** and **2** were in low-spin state. As for [Fe(L)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, intramolecular  $\pi$ - $\pi$  interactions were present between phenyl group and imidazole ring of an adjacent ligand. In **1** and **2**, 3D supramolecular architectures were formed through intermolecular C-H $\cdots$  $\pi$  interactions. Circular dichroism spectra confirmed the presence of non-racemic chiral metal centers in solution for complexes **1** and **2**. Magnetic

收稿日期: 2014-10-17。收修改稿日期: 2014-11-10。

国家自然科学基金(No.21101078, 21276105)、新世纪优秀人才计划(No.NCET-11-0657)、江苏省自然科学基金(No.BK2011143)资助。

\*通讯联系人。E-mail: zhiguogu@jiangnan.edu.cn; 会员登记号:。

measurements revealed that **1** and **2** displayed obviously spin-crossover behaviour at 232 and 250 K, respectively. Complexes **1** and **2** crystallized in the same chiral space group with similar packing modes and intermolecular interactions, therefore their different SCO behaviors mainly resulted from substitution effect. CCDC: 1020956, **1**; 1020957, **2**.

**Key words:** homochiral; spin-crossover; iron(II) complexes; schiff-base

## 0 引言

自旋转换是分子双稳态的代表性例子,它是指某些含有  $3d^n(4 \leq n \leq 7)$  的过渡金属配合物在一个适当的外干扰下(如:温度、压力、光辐射等)其两种自旋态(即高自旋态和低自旋态)发生互变的现象<sup>[1-3]</sup>。近年来,自旋转换系统由于在信息存储、分子开关、分子电子和光学器件等领域有潜在的应用而越来越受关注<sup>[4-6]</sup>。众所周知,配体结构、晶体堆积方式、协同作用

包括  $\pi$ - $\pi$  堆积、氢键和范德华力都对自旋转换行为有很大的影响<sup>[7-9]</sup>。最近,多功能自旋转换材料因其导电性、液晶性、荧光性和非线性光学性质等附加功能的引入应用而引起了广泛的兴趣<sup>[10-15]</sup>。手性是分子的一个非常重要的特征并且是化学、药学和生物学的重要研究主题<sup>[15-18]</sup>。手性自旋转换配合物能够提供潜在的新性质,比如磁手性二向色性和铁电性等<sup>[16-20]</sup>。然而要在分子结构和晶体结构中同时控制自旋转换性质和手性仍然是一项具有挑战性的研究。

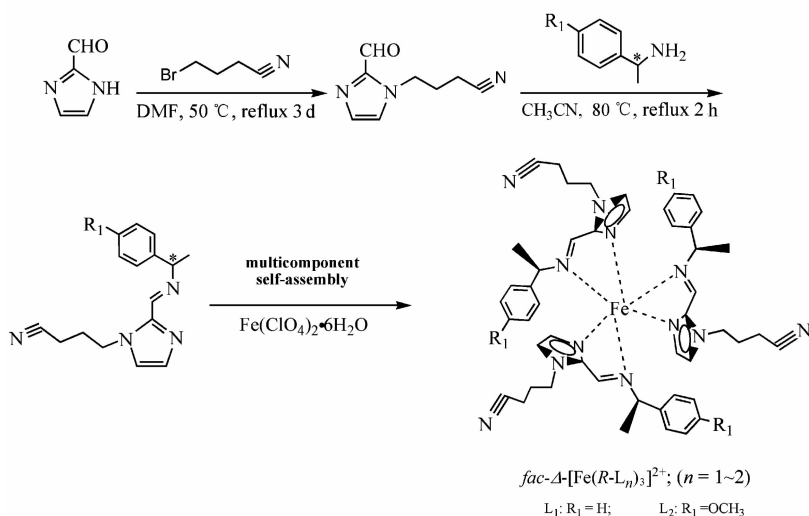


图1 配合物 **1** 和 **2** 的合成路线

Fig.1 Preparation routes of complexes **1** and **2**

为了开发手性自旋转换分子材料,我们将研究集中在基于光学纯咪唑席夫碱为配体的三(二亚胺)铁(II)化合物上。咪唑环有很高的酸性并且很容易被功能基团修饰而产生具有不同自旋转换行为的取代咪唑化合物。在我们的合成路线中(图1),首先用丁腈基去修饰咪唑环,其次通过改变能够影响自旋转换行为的4-苯乙胺取代( $\text{R}_1$ )组分,得到2个手性咪唑席夫碱配体  $\text{L}_1$  和  $\text{L}_2$ ,进一步将其与亚铁离子反应成功合成了2个手性单核亚铁配合物,并通过X-射

线单晶衍射、元素分析(EA)、红外光谱(IR)、核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)、紫外光谱(UV)、圆二光谱(CD)等手段对配合物结构进行了表征,并对其自旋转换性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

FTLA2000 型傅立叶红外光谱仪,扫描范围  $4\,000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ ; AVANCE III 400 MHz 全数字化核

磁共振谱仪;Elementar Corporation Vario EL III 元素分析仪;TU1900 型双光束紫外可见分光光度计;MOS-450/AF-CD 圆二色谱仪;MPMS-XL-7 超导量子干涉仪磁性测量系统;APEX II DUO CCD 衍射仪;1-甲基-1*H*-咪唑-2-甲醛;4-溴丁腈;(R)-(+)- $\alpha$ -甲基苄胺;(R)-(+)-对甲氧基苄胺;六水合高氯酸亚铁;*N,N*-二甲基甲酰胺;乙腈;无水乙醚;所用试剂均为分析纯。

## 1.2 合成

### 1.2.1 4-(咪唑-2-甲醛)丁腈的合成

称取 10 mmol 1-甲基-1*H*-咪唑-2-甲醛(0.96 g)、12 mmol 4-溴丁腈(1.77 g)、12 mmol 无水碳酸钾(1.65 g),加入到 20 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中,此反应液在氮气保护下 50 °C 搅拌 3 d。冷却过滤,滤液加 10 mL 水并用 40 mL 乙酸乙酯萃取 4 次,收集有机层并用饱和氯化钾水溶液洗涤,接着用无水硫酸镁干燥,最后旋转蒸发去除溶剂。所得粗产品在 40 °C 真空干燥箱中干燥得到黄色油状液体。产率:75%。IR(KBr,  $\nu$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 117, 2 948, 2 41, 2 253, 1 680, 1 483, 1 421, 1 338, 765。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ ): 9.700 (s, 1H<sup>1</sup>), 7.360 (s, 2H<sup>2</sup>), 7.242 (s, 2H<sup>3</sup>), 4.395 (t,  $J=1.7$  Hz, 2H<sup>4</sup>), 2.369 (m, 2H<sup>6</sup>), 2.111 (m, 2H<sup>5</sup>)。元素分析,计算值(%):C 58.88;H 5.56;N 25.75;实验值(%):C 58.82;H 5.62;N 25.71。

### 1.2.2 配合物 1 和 2 的合成

称取 0.3 mmol (R)-(+)- $\alpha$ -甲基苄胺(0.366 g)或 0.3 mmol (R)-(+)-对甲氧基苄胺(0.453 g)与 0.3 mmol 4-(咪唑-2-甲醛)丁腈(0.447 g),加入 10 mL 乙腈溶剂,此反应液在氮气保护下 80 °C 下搅拌回流 2 h。反应充分完成后,将反应液冷却至室温并加入 0.1 mmol 的六水合高氯酸亚铁(0.363 g),反应溶液立即变成

紫红色,于室温下继续搅拌 2 h。反应完全后,过滤除去杂质,滤液经乙醚扩散,得到配合物 1 和 2。配合物 *fac*- $\Lambda$ -[Fe(*R*-L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(1):深紫色晶体,产率:75%。UV-Vis( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}}$ :222,283,545 nm。IR (KBr,  $\nu$  /  $\text{cm}^{-1}$ ):3 137,2 988,2 935,2 255,1 614,1 575,1 498,1 439,1 384,1 090,706,616。元素分析,计算值(%):C 54.71;H 5.17;N 15.95;实验值(%):C 54.78;H 5.25;N 15.90。配合物 *fac*- $\Lambda$ -[Fe(*R*-L<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(2):深紫色晶体,产率:77%。UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\lambda_{\text{max}}$ :222,280,545 nm。IR (KBr,  $\nu$  /  $\text{cm}^{-1}$ ):3 016,2 987,2 929,2 253,1 611,1 575,1 502,1 451,1 384,1 250,1 091,753,695。元素分析,计算值(%):C 53.55;H 5.29;N 14.69;实验值(%):C 53.60;H 5.20;N 14.73。

## 1.3 配合物的 X-射线单晶衍射

配合物 1 和 2 的单晶衍射测试是在 173 (2) K 温度下,使用 APEX II DUO CCD 衍射仪测定。采用石墨单色化的 Mo  $K\alpha$  射线( $\lambda=0.071\ 073$  nm),以  $\omega$  扫描方式收集数据。晶胞参数用 SMART 软件还原并采用 SAINT 软件<sup>[21]</sup>进行数据精修。实验过程中设置  $\omega$  扫描步进为 0.30°,衍射强度数据经 SADABS 软件校正<sup>[22]</sup>。晶体结构运用 SHELX-97 程序采用直接法解出并基于  $F^2$  对所有非氢原子坐标及其各向异性参数进行了全矩阵最小二乘法精修<sup>[23]</sup>。实验过程中设置扫描宽度为,剩余大量数据集采用 SAINT 消减或修正洛仑兹和极化效应消减。运用 Bruker 公司提供的 SADABS 软件进行吸收补偿修正。晶体结构运用 SHELXS-97 程序采用直接法解出并用全矩阵最小二乘法进行精修,对所有非氢原子做了各向异性精修。

CCDC: 1020956, 1; 1020957, 2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes 1 and 2

| Complex          | 1                                                                | 2                                                                   |
|------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Chemical formula | $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_8$ | $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_{11}$ |
| Formula weight   | 1 053.78                                                         | 1 143.86                                                            |
| Temperature / K  | 173(2)                                                           | 173(2)                                                              |
| Crystal system   | Cubic                                                            | Cubic                                                               |
| space group      | $P2_13$                                                          | $P2_13$                                                             |
| $a$ / nm         | 1.721 3(2)                                                       | 1.737 70(4)                                                         |
| $b$ / nm         | 1.721 3(2)                                                       | 1.737 70(4)                                                         |
| $c$ / nm         | 1.721 3(2)                                                       | 1.737 70(4)                                                         |

续表 1

|                                         |                                                             |                                                              |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $V / \text{nm}^3$                       | 5.100 0(10)                                                 | 5.247 2(2)                                                   |
| $Z$                                     | 4                                                           | 4                                                            |
| $D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.372                                                       | 1.448                                                        |
| $\mu / (\text{mm}^{-1})$                | 0.465                                                       | 0.462                                                        |
| $F(000)$                                | 2 200                                                       | 2 392                                                        |
| $\theta$ range / ( $^\circ$ )           | 3.35~26.00                                                  | 3.32~25.03                                                   |
| Index ranges                            | $-19 \leq h \leq 7, -17 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 14$ | $-19 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 18$ |
| Reflections collected                   | 4 313                                                       | 15 148                                                       |
| $R_{\text{int}}$                        | 0.008 8                                                     | 0.084 6                                                      |
| GOF ( $F^2$ )                           | 1.090                                                       | 1.041                                                        |
| Flack                                   | 0.01(3)                                                     | -0.04(5)                                                     |
| $R_1^a, wR_2^b$ ( $I > 2\sigma(I)$ )    | 0.053 7, 0.125 0                                            | 0.066 0, 0.173 4                                             |
| $R_1^a, wR_2^b$ (all data)              | 0.058 1, 0.126 4                                            | 0.109 2, 0.219 1                                             |

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

表 2 配合物1和2的主要键长(nm)和键角( $^\circ$ )Table 2 Main bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ) data of 1 and 2

| 1                                     |            |                                        |            |                                        |            |
|---------------------------------------|------------|----------------------------------------|------------|----------------------------------------|------------|
| Fe1-N2 <sup>v</sup>                   | 0.192 3(4) | Fe1-N1                                 | 0.200 9(4) | Fe1-N2 <sup>vi</sup>                   | 0.192 3(4) |
| Fe1-N1 <sup>vi</sup>                  | 0.200 9(4) | Fe1-N2                                 | 0.192 3(4) | Fe1-N1 <sup>v</sup>                    | 0.200 9(4) |
| N2 <sup>v</sup> -Fe1-N2 <sup>vi</sup> | 87.93(18)  | N2-Fe1-N1 <sup>vi</sup>                | 90.60(17)  | N2 <sup>v</sup> -Fe1-N2                | 87.93(18)  |
| N1-Fe1-N1 <sup>vi</sup>               | 99.94(14)  | N2 <sup>vi</sup> -Fe1-N2               | 87.93(18)  | N2 <sup>v</sup> -Fe1-N1 <sup>v</sup>   | 81.13(16)  |
| N2 <sup>v</sup> -Fe1-N1               | 90.60(17)  | N2 <sup>vi</sup> -Fe1-N1 <sup>v</sup>  | 90.60(17)  | N2 <sup>vi</sup> -Fe1-N1               | 169.00(18) |
| N2-Fe1-N1 <sup>v</sup>                | 169.00(18) | N2-Fe1-N1                              | 81.13(16)  | N1-Fe1-N1 <sup>v</sup>                 | 99.94(14)  |
| N2 <sup>v</sup> -Fe1-N1 <sup>vi</sup> | 169.00(18) | N1 <sup>vi</sup> -Fe1-N1 <sup>v</sup>  | 99.94(14)  | N2 <sup>vi</sup> -Fe1-N1 <sup>vi</sup> | 81.13(16)  |
| 2                                     |            |                                        |            |                                        |            |
| Fe1-N1 <sup>v</sup>                   | 0.195 5(5) | Fe1-N3                                 | 0.204 0(5) | Fe1-N1 <sup>vi</sup>                   | 0.195 5(5) |
| Fe1-N3 <sup>v</sup>                   | 0.204 0(5) | Fe1-N1                                 | 0.195 5(5) | Fe1-N3 <sup>vi</sup>                   | 0.204 0(5) |
| N1 <sup>v</sup> -Fe1-N1 <sup>vi</sup> | 88.8(2)    | N1-Fe1-N3 <sup>v</sup>                 | 168.5(2)   | N1 <sup>v</sup> -Fe1-N1                | 88.8(2)    |
| N3-Fe1-N3 <sup>v</sup>                | 101.17(18) | N1 <sup>vi</sup> -Fe1-N1               | 88.8(2)    | N1 <sup>v</sup> -Fe1-N3 <sup>vi</sup>  | 168.5(2)   |
| N1 <sup>v</sup> -Fe1-N3               | 89.8(2)    | N1 <sup>vi</sup> -Fe1-N3 <sup>vi</sup> | 79.8(2)    | N1 <sup>vi</sup> -Fe1-N3               | 168.5(2)   |
| N1-Fe1-N3 <sup>vi</sup>               | 89.8(2)    | N1-Fe1-N3                              | 79.8(2)    | N3--Fe1-N3 <sup>vi</sup>               | 101.17(18) |
| N1 <sup>v</sup> -Fe1-N3 <sup>v</sup>  | 79.8(2)    | N3 <sup>v</sup> -Fe1-N3 <sup>vi</sup>  | 101.17(18) | N1 <sup>vi</sup> -Fe1-N3 <sup>v</sup>  | 89.8(2)    |

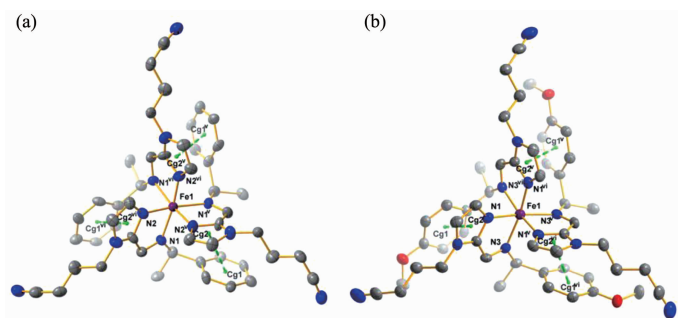
Symmetry codes: for **1**: <sup>i</sup>  $-z+1/2, -x+1, y-1/2$ ; <sup>ii</sup>  $-y+1, z+1/2, -x+1/2$ ; <sup>iii</sup>  $y, z, x$ ; <sup>iv</sup>  $z, x, y$ ; <sup>v</sup>  $y+1/2, -z+1/2, -x+1$ ; <sup>vi</sup>  $-z+1, x-1/2, -y+1/2$ ;  
for **2**: <sup>i</sup>  $-y+3/2, -z+1, x-1/2$ ; <sup>ii</sup>  $z+1/2, -x+3/2, -y+1$ ; <sup>iii</sup>  $y+1/2, -z+1/2, -x+1$ ; <sup>iv</sup>  $-z+1, x-1/2, -y+1/2$ ; <sup>v</sup>  $y, z-1, x+1$ ; <sup>vi</sup>  $z-1, x, y+1$

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构描述

为了直观说明手性席夫碱配合物的结构,我们测定了配合物 **1** 和 **2** 的 X-射线单晶结构,晶体结构信息和键长键角见表 1 和 2。两种配合物的晶体结

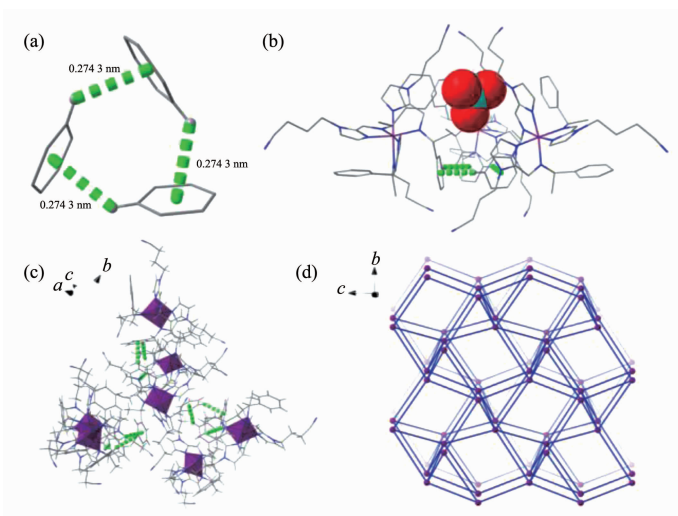
构见图 2、3 及 S1,为了简明起见,图中省略了  $\text{ClO}_4^-$  阴离子以及所有的氢原子。X-射线单晶结构清晰地显示了手性铁(II)化合物 **1** 和 **2** 的形成。虽然配合物 **1** 和 **2** 在 4-苯乙胺上的取代基团不同,但是它们的结构非常相似且结晶于相同的手性空间群  $P2_13$ 。每个结构基元中包含 1 个  $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$  阳离子和 2 个高氯



All H atoms and lattice perchlorate anions have been removed for clarity; Intramolecular interactions are illustrated as dashed line

图 2 配合物 **1(a)** 和 **2(b)** 的晶体结构椭球图

Fig.2 ORTEP diagrams showing the structures of complexes **1(a)** and **2(b)** with the atom numbering scheme at the 30% probability levels



Intermolecular C-H... $\pi$  interactions are illustrated as dashed line

图 3 (a) 配合物 **1** 中的 C-H... $\pi$  作用以尾尾相连的方式连接; (b) 3 个邻近的  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$  阳离子形成 1 个超分子笼; (c) 每个  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$  阳离子与周围 6 个阳离子连接; (d) 配合物 **1** 的三维网络拓扑结构

Fig.3 (a) Tail-to-tail fashion of intermolecular C-H... $\pi$  interactions for **1**; (b) Three adjacent  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$  species formed an artificial cage; (c) Each  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$  cation linked with six surrounding cations; (d) 3D network topology for **1**

酸根阴离子。在每个化合物中,铁(II)与 3 个不对称双齿手性席夫碱配体中的 6 个氮原子配位形成 1 个八面体配位环境。由于铁(II)中心周围手性配体的螺旋协调配位使  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$  形成手性构型。配合物 **1** 和 **2** 中,每个  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$  阳离子中包含 3 个双齿配体,形成 *fac*- $\Delta$  单一构型。在八面体配位几何中,通过非对映选择性过程,光学纯咪唑席夫碱配体的手性信息能够传递给铁(II)金属中心使得其形成单一构型<sup>[24]</sup>。在 173 K 时配合物 **1** 和 **2** 的 Fe-N 键长在 0.192 3~0.204 0 nm 范围内,表明铁(II)在低自旋态,这与已报道的自旋转换化合物中描述的相一致<sup>[25-26]</sup>。在配合物 **1** 中, C1-C6、C1<sup>v</sup>-C6<sup>v</sup>、C1<sup>vi</sup>-C6<sup>vi</sup> 组成 3 个苯环  $\pi$  平面,

质心分别为 Cg1、Cg1<sup>v</sup>、Cg1<sup>vi</sup>。N2<sup>v</sup>-N3<sup>v</sup> 与 C10<sup>v</sup>-C12<sup>v</sup>、2<sup>vi</sup>-N3<sup>vi</sup> 与 C10<sup>vi</sup>-C12<sup>vi</sup>、2-N3 与 C10-C12 组成 3 个咪唑环平面,质心分别为 Cg2、Cg2<sup>v</sup>、Cg2<sup>vi</sup>。在配合物 **2** 中, C6-C11、C6<sup>v</sup>-C11<sup>v</sup>、C6<sup>vi</sup>-C11<sup>vi</sup> 组成 3 个苯环  $\pi$  平面,质心分别为 Cg1、Cg1<sup>v</sup>、Cg1<sup>vi</sup>。N1<sup>v</sup>-N2<sup>v</sup> 与 C1<sup>v</sup>-C3<sup>v</sup>、N1<sup>vi</sup>-N2<sup>vi</sup> 与 C1<sup>vi</sup>-C3<sup>vi</sup>、N1-N2 与 C1-C3 组成 3 个咪唑环  $\pi$  平面,质心分别为 Cg2、Cg2<sup>v</sup>、Cg2<sup>vi</sup>。每个咪唑环与相邻配体上的苯环形成 1 个分子内  $\pi$ - $\pi$  作用,质心间距的平均长度分别为 0.421 5 和 0.414 3 nm。2 个平面的二面角的范围分别为 17.130°~17.624°和 13.447°~13.491°。与 **1** 相比,**2** 因为苯乙胺的对位取代是甲氧基而比 **1** 表现出更强的分子内相互作用。

虽然配合物 **1** 和 **2** 的结构中没有溶剂分子,但它们仍然形成复杂而有趣的分子间相互作用。如图 3(a) 和 S1 中所示,在配合物 **1** 和 **2** 中,每个苯环与相邻的 2 个苯环以尾尾相连的方式形成分子内 C-H $\cdots\pi$  相互作用, **1** 和 **2** 的 C-H $\cdots\pi$  作用距离的平均长度分别为 0.274 3 和 0.265 2 nm。3 个相邻的  $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$  阳离子通过 3 分子内 C-H $\cdots\pi$  作用连接起来形成 1 个超分子笼子,高氯酸根阴离子位于笼子的中心。此外,每个  $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$  阳离子与其周围的 6 个阳离子通过分子内 C-H $\cdots\pi$  作用形成 1 个三维超分子网络结构。如果将每个  $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$  阳离子看作 1 个节点, C-H $\cdots\pi$  键看作 1 个连接杆,那么这个 3D 超分子结构可以看作是一个 (6,6)-连接的网络。在配合物 **1** 和 **2** 中,分子内的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用对其单一构型具有巩固作用,分子间的 C-H $\cdots\pi$  作用稳固了整个晶体的手性堆积,从而使其结晶于手性空间群。

## 2.2 光谱研究

配合物 **1-2** 的紫外光谱和圆二色谱在乙腈溶液中(浓度为  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )测定,结果见图 4。从图中可以看出,CD 光谱有强烈的科顿效应,且其出峰位置与紫外光谱的出峰位置相一致。手性配体的  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁发生在低波数 225~315 nm 区域。MLCT 迁移时产生的强耦合激子在 560 nm 左右出峰,证明了配合物在溶液中的纯手性。与已报到的  $\Lambda$  和  $\Delta$  构型  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  对映体的 CD 图谱比较可知,配合物 **1** 和 **2** 在溶液中是单一的  $\Lambda$  构型<sup>[27]</sup>。

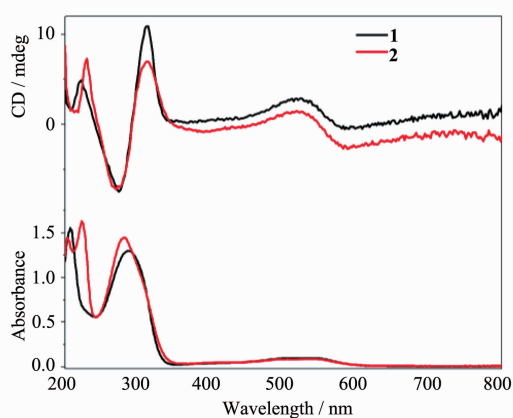


图 4 配合物 **1** 和 **2** 在乙腈溶液中的 CD(顶部)谱图和 UV-Vis(底部)谱图

Fig.4 CD (top) and UV-Vis (bottom) spectra of complexes **1** and **2** in  $\text{CH}_3\text{CN}$

## 2.2 磁性

在 1 000 Oe 的外加磁场下,利用 MPMS-XL7

SQUID 磁测量仪以  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率收集配合物 **1** 和 **2** 的多晶样品在 2~400 K 温度范围内升降温的磁性数据。直流磁化率结果如图 5 所示,配合物 **1** 和 **2** 因结构相似而表现出相似的磁性质。升温曲线和降温曲线相互重叠表明配合物 **1** 和 **2** 没有出现回滞现象。配合物 **1** 和 **2** 均表现为一步可逆自旋转换行为,自旋转换的温度分别为 232 和 250 K。在此仅对配合物 **1** 的磁性测试结果进行详细探讨。配合物 **1** 在 141~350 K 温度范围内发生自旋转换。升温时,磁化率的值从 2 K 时的  $0.04 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  缓慢升高至 141 K 时的  $0.255 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,数值表明配合物 **1** 中的铁(II)金属中心在低温时处于低自旋状态<sup>[28]</sup>。接着磁化率值逐步升高至 350 K 时的  $3.29 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,说明 **1** 在 232 K 时铁(II)金属中心从  $S=0$  的低自旋态向  $S=2$  的高自旋态发生转变<sup>[29]</sup>。当温度升至 400 K 时,磁化率的值达到最大值  $3.37 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,与常温下高自旋铁(II)金属中心的磁化率值相近<sup>[30]</sup>。在 298 K 时,磁化率的值为  $2.98 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,表明在室温下有 88.4% 的铁(II)金属中心处于高自旋状态。众所周知,取代基效应对铁(II)配合物的自旋转换行为有显著的影响,配合物 **2** 比 **1** 表现出更高的自旋转换温度归因于苯乙胺对位上取代基的作用。当供电子强的对甲氧基苯乙胺取代苯乙胺时,导致配合物 **2** 的配体场强度增强,从而使自旋转变向高温区移动。

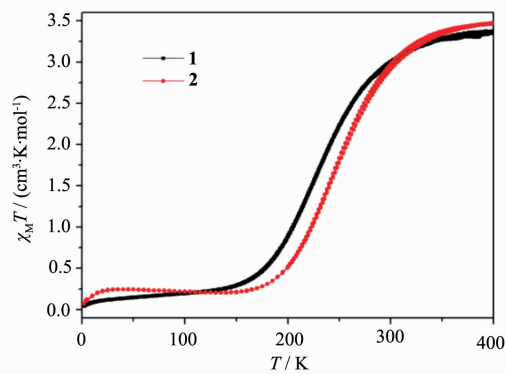


图 5 配合物 **1** 和 **2** 的变温磁化率

Fig.5 Plots of  $\chi_M T$  versus  $T$  for complexes **1** and **2**

## 3 结论

通过高氯酸亚铁,4-(咪唑-2-甲醛) 丁腈和光学纯苯乙胺衍生物的多组分自组装成功合成了 2 个纯手性单核自旋转换铁(II)化合物 **1** 和 **2**。通过 X-射线单晶衍射和圆二色谱探究其选择性的起源,证明在

配合物 **1** 和 **2** 中, *R* 型配体诱导  $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$  阳离子只形成单一 *fac-A*-构型。结构研究进一步表明  $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$  阳离子形成特殊的分子内  $\pi \cdots \pi$  相互作用, 并通过分子间  $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$  作用向空间延伸形成三维超分子结构。磁性研究表明配合物 **1** 和 **2** 均表现出一步自旋转换行为, 自旋转换的温度分别为 232 和 250 K, 证实了取代基效应对配合物的自旋转换行为有显著的影响。**1** 和 **2** 是为数不多的兼具手性和自旋转换的分子材料, 为后续多功能分子磁性材料的研究提供了有益的思路。

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at [www.wjhxxb.cn](http://www.wjhxxb.cn). CCDC 1020956-1020957 contains the supplementary crystallographic data for this paper. The data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

#### 参考文献:

- [1] Halcrow M A. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**:4119-4142
- [2] Gütlich P, Hauser A, Spiering H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, **33**:2024-2054
- [3] Guionneau P. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**:382-393
- [4] Tian H, Feng Y L. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**:1617-1622
- [5] Ferrere S, Gregg B A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:843-844
- [6] Bousseksou A, Molnár G, Salmon L, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**:3313-3335
- [7] Verdejo B, Gil-Ramirez G, Ballester P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:3178-3179
- [8] Matouzenko G S, Jeanneau E, Verat A Y, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**:9608-9618
- [9] Takahashi O, Kohno Y, Nishio M. *Chem. Rev.*, **2010**, **110**:6049-6076
- [10] Nihei M, Takahashi N, Nishikawa H, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**:2154-2156
- [11] Faulmann C, Jacob K, Dorbes S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:8548-8559
- [12] Gaspar A B, Seredyuk M, Gütlich P. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:2399-2413
- [13] Hayami S, Danjobara K, Inoue K, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**:869-872
- [14] Nihei M, Sekine Y, Suganami N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:3592-3600
- [15] (a) Salmon L, Molnar G, Zitouni D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:5499-5503
- (b) Gaspar A B, Ksenofontov V, Seredyuk M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:2661-2676
- (c) Lacroix P G, Malfant I, Real J A, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 615-627
- [16] Rikken G L J A, Raupach E. *Nature*, **1997**, **390**:493-494
- [17] Barron L D. *Nature*, **2000**, **405**:895-896
- [18] (a) Marcelo C, Sara G F, Ramon G M J. *Adv. Mater.*, **2012**, **24**:3120-3123
- (b) Cai H L, Zhang Y, Fu D W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:18487-18490
- (c) Xu G C, Zhang W, Ma X M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:14948-14951
- [19] Train C, Gheorghe R, Krstic V, et al. *Nat. Mater.*, **2008**, **7**:729-734
- [20] (a) Fu D W, Zhang W, Cai H L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**:11947-11951
- (b) Liu C M, Xiong R G, Zhang D Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:4044-4045
- (c) Cui H B, Wang Z M, Takahashi K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:15074-15075
- (d) Ohkoshi S I, Tokoro H, Matsuda T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 3302-3305
- [21] SAINT-Plus, Version 6.02, Bruker Analytical X-ray System, Madison, WI, **1999**.
- [22] Sheldrick G M. *SADABS An Empirical Absorption Correction Program*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, **1996**.
- [23] Sheldrick G M. *SHELXTL-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [24] Ulrich K, Alex V Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:302-322
- [25] Nishida Y, Kino K, Kida S. *Dalton Trans.*, **1987**, **5**:1157-1161
- [26] Koenig E. *Prog. Inorg. Chem.*, **1987**, **35**:527-623
- [27] Vankó G, Glatzel P, Pham V T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**:5910-5912
- [28] Niel V, Martinez-Agudo J M, Muñoz M C. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:3838-3839
- [29] Yamada M, Hagiwara H, Torigoe H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **12**:4536-4549
- [30] Nishi K, Matsumoto N, Iijima S. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**:11303-11305