

基于双齿咪唑席夫碱配体的两个手性自旋转换铁(II)配合物

顾 玲¹ 任冬红¹ 刘志明¹ 孙晓利¹ 邱 丹¹ 顾志国^{*,1,2} 李在均¹

(¹ 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

(² 食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 以含有苯环和咪唑环的手性双齿席夫碱为配体, 合成了 2 个纯手性单核自旋转换铁(II)配合物 *fac*- Δ -[Fe(S-L₁)₃][ClO₄]₂ (**1**), *mer*- Λ -[Fe(R-L₂)₃][ClO₄]₂·Et₂O (**2**) (L₁=1-对氯苯基-*N*-(1-正丙烯基-1*H*-咪唑-2-亚甲基)乙胺; L₂=1-苯基-*N*-(1-异丙烯基-1*H*-咪唑-2-亚甲基)乙胺)。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(¹H 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配合物 **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。配合物 **1** 中每个结构基元中包含 1 个 [Fe(L_n)₃]²⁺ 阳离子和 2 个高氯酸根阴离子。而配合物 **2** 中每个结构基元中包含 2 个 [Fe(L_n)₃]²⁺ 阳离子、4 个高氯酸根阴离子和 1 个乙醚分子。由于铁(II)中心周围手性配体的螺旋协调配位使 [Fe(L_n)₃]²⁺ 形成单一构型。Fe(II)-N 键长表明配合物 **1** 中的铁(II)在低自旋状态, 而配合物 **2** 中的铁(II)在高自旋状态。在 [Fe(L_n)₃]²⁺ 中, 相邻配体中的苯环和咪唑环形成分子内 π - π 相互作用。配合物 **1** 和 **2** 通过分子间 C-H $\cdots$ π 和 C-Cl $\cdots$ π 相互作用形成超分子结构。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 372 K 和 146 K 发生自旋转换。由于配合物 **1** 和 **2** 具有不同的堆积方式和分子间相互作用, 导致 **1** 和 **2** 表现出不同的自旋转换温度。

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)07-1357-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.183

Two Homochiral Spin-Crossover Iron(II) Complexes Based on Bidentate Imidazole Schiff Base Ligands

GU Ling¹ REN Dong-Hong¹ LIU Zhi-Ming¹ SUN Xiao-Li¹ QIU Dan¹ GU Zhi-Guo^{*,1,2} Li Zai-Jun¹

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

(² The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: Based on the bidentate schiff base ligands involving phenyl and imidazole groups, two homochiral mononuclear spin-crossover iron(II) complexes, *fac*- Δ -[Fe(S-L₁)₃][ClO₄]₂ (**1**), *mer*- Λ -[Fe(R-L₂)₃][ClO₄]₂·Et₂O (**2**) (L₁=1-parachlorophenyl-*N*-(1-*n*-propylenyl-1*H*-imidazol-2-ylmethylene)ethanamine; L₂=1-phenyl-*N*-(1-iso-butenyl-1*H*-imidazol-2-ylmethylene)ethanamine) have been synthesized. The two complexes have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, elemental analysis, IR spectra, ¹H 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 6 N donor atoms from three unsymmetrical bidentate chiral schiff base ligands. Each unit contained one [Fe(L_n)₃]²⁺ cation and two ClO₄⁻ anions in **1**. While **2** contained two [Fe(L_n)₃]²⁺ cation, four ClO₄⁻ anions and one diethyl ether molecular. [Fe(L_n)₃]²⁺ components were chiral with single 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** were in low-spin state, while the Fe(II) centers of **2** were in high-spin state. As for [Fe(L_n)₃]²⁺, intramolecular

收稿日期: 2015-03-04。收修改稿日期: 2015-05-08。

国家自然科学基金(No.21101078, 21276105), 新世纪优秀人才计划(No.NCET-11-0657), 江苏省双创团队资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhiguogu@jiangnan.edu.cn

π - π interactions were present between phenyl group and imidazole ring of an adjacent ligand. In **1** and **2**, supramolecular architectures were formed through intermolecular C-H $\cdots\pi$ and/or C-Cl $\cdots\pi$ interactions. Circular dichroism spectra confirmed the presence of non-racemic chiral metal centers in solution for complexes **1** and **2**. Magnetic measurements revealed that **1** and **2** displayed obviously spin-crossover behaviour at 372 K and 146 K, respectively. Complexes **1** and **2** crystallized in different packing modes and intermolecular interactions, therefore their SCO behaviors were different. CCDC: 1020959, **1**; 1020960, **2**.

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

0 引言

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)能发生自旋转换(即高自旋态和低自旋态),这种磁双稳态现象由于在信息存储、温度开关和传感等领域的潜在应用而越来越受到关注^[1-3]。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^[4-8]。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。如图 1(a)所示,当合成 1 个含有 3 个不对称双齿配体的三螯合八面体配合物时,会形成 *mer* 构型和 *fac* 构型 2 种几何异构体, $n_{mer}:n_{fac}$ 趋向于 3:1(图 1a)。此外,三螯合八面体金属中心还存在对应异构体 Δ 和 Λ 构型(图 1a),从而导致 *fac*- Δ , *fac*- Λ , *mer*- Δ 和 *mer*- Λ 共存的复杂异构问题^[9-10]。由于拆分这 4 种构型配合物既费力又低效益,因而简单有效地合成单一构型八面体配合物成为长久的挑战^[11-13]。当采用纯手性配体时,如果邻近

的手性基团之间有选择性相互作用,手性就能够扩展到更高范围,发生配体到金属中心的手性传递,这样就可能得到单一构型的三螯合配合物^[14-17]。为了得到期望的纯手性自旋转换配合物,将带有苯环和咪唑环的手性二齿席夫碱配体引入到金属化合物中,此类含咪唑双齿席夫碱配体能够为自旋转换的发生提供适当的配体场。此外,手性席夫碱配体在金属配合物形成过程中起到构型诱导作用,通过配位、 $\pi\cdots\pi$ 和 C-H $\cdots\pi$ 相互作用协同控制金属中心的最终构型^[18-20]。

在本文中,我们通过简单的多组分自组装方法一步合成了 2 个纯手性铁(II)自旋转换配合物。如图 1(b)所示,通过改变 2 个能够影响自旋转换行为的 1-咪唑取代(R_1)组分和 4-苯乙胺取代(R_2)组分,成功合成了含手性咪唑席夫碱配体 $L_n (n=1, 2)$ 的 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(1H 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。

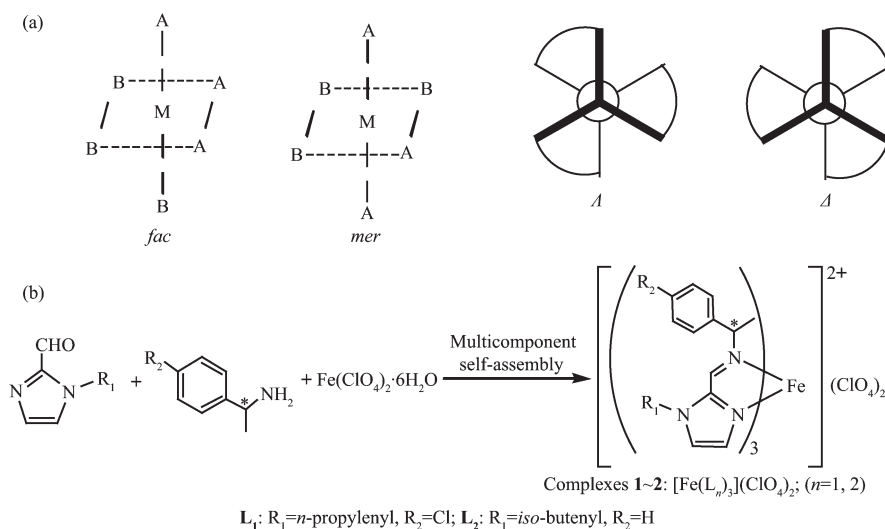


图 1 (a) 八面体配合物的手性构型, (b) 配合物 **1** 和 **2** 的合成路线

Fig.1 (a) Chiral configurations of octahedral complexes; (b) Preparation route of complexes **1** and **2**

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 4 000~500 cm^{-1} ; AVANCE III 400MHz 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; 3-溴丙烯; 3-溴-2-甲基丙烯; (*R*)-(+)- α -甲基苄胺; (*S*)-(-)-对氯苯乙胺; 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 3-(咪唑-2-甲醛)丙烯和 2-甲基-3-(咪唑-2-甲醛)丙烯的合成

称取 10 mmol 1-甲基-1*H*-咪唑-2-甲醛 (0.96 g)、12 mmol 烯丙基溴 (1.45 g) 或 12 mmol 3-溴-2-甲基丙烯 (1.45 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥得到黄色油状液体。3-(咪唑-2-甲醛)丙烯的产率: 59%。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 117, 2 845, 1 684, 1 478, 1 406, 1 336, 765。 ^1H NMR(400 MHz; CD_3CN , δ): 9.704 (s, 1H¹), 7.330 (s, 2H²), 7.25 (s, 2H³), 6.023 (m, 1H⁵), 5.197 (d, $J=2.3$ Hz, 2H⁴), 5.008 (d, $J=1.7$ Hz, 2H⁴)。C₇H₈N₂O 的元素分析计算值(%): C 61.75; H 5.92; N 20.58; 实验值(%): C 61.70; H 5.90; N 20.54。2-甲基-3-(咪唑-2-甲醛)丙烯的产率: 65%。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 114, 2 986, 2 935, 2 859, 1 694, 1 470, 1 412, 1 335, 1 169, 766。 ^1H NMR(400 MHz; CD_3CN , δ): 9.704 (s, 1H¹), 7.310 (s, 2H²), 7.262 (s, 2H³), 4.949 (s, 2H⁵), 4.461 (s, 2H⁴), 1.700 (s, 3H⁶)。C₈H₁₀N₂O 元素分析计算值 (%): C 63.98; H 6.71; N 18.65; 实验值(%): C 63.92; H 6.67; N 18.61。

1.2.2 配合物 1 和 2 的合成

称取 0.3 mmol (*S*)-(-)-对氯苯乙胺 (0.046 8 g), 0.3 mmol 3-(咪唑-2-甲醛)丙烯 (0.447 g) 或 0.3 mmol (*R*)-(+)- α -甲基苄胺 (0.366 g), 0.3 mmol 2-甲基-3-(咪唑-2-甲醛)丙烯, 加入 10 mL 乙腈溶剂, 此反应液在氮气保护下 80 $^{\circ}\text{C}$ 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*- Δ -[Fe(*S*-L₁)₃][ClO₄]₂ (1): 深紫色晶体 1, 产率: 82%。UV-Vis(CH₃CN) λ_{max} : 218, 287, 545 nm。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 116, 2 986, 2 935, 1 575, 1 496, 1 451, 1 384, 1 098, 697, 631。C₄₅H₄₈Cl₃FeN₉O₈ 的元素分析计算值(%): C 50.23; H 4.50; N 11.72; 实验值(%): C 50.40; H 4.41; N 11.59。配合物 *mer*- Λ -[Fe(*R*-L₂)₃][ClO₄]₂·Et₂O (2): 红色晶体 2, 产率: 77%。UV-Vis (CH₃CN) λ_{max} : 206, 290, 545 nm。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 187, 2 986, 2 923, 1 623, 1 489, 1 457, 1 384, 1 112, 704, 625。C₅₀H₆₂C₁₂FeN₉O_{8.50} 的元素分析计算值(%): C 57.09; H 5.94; N 11.98; 实验值(%): C 57.01; H 5.86; N 11.89。

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 BRUKER SMART APEX II DUO CCD 单晶衍射仪测定。采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm), 以 φ - ω 扫描方式收集数据。衍射数据用 SAINT 软件^[24]还原, 用 SADABS 软件进行吸收校正。晶体结构用 SHELXS-97 程序采用直接法解出并基于 F^2 用 SHELXL-97 程序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^[25]。

CCDC: 1020959, 1; 1020960, 2。

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。X-射线单晶结构清晰地显示手性铁(II)配合物 1 和 2 由于取代基 R₁ 与 R₂ 的不同形成了 2 种不同的结构。如图 2a, 2b 所示, 配合物 1 结晶于手性空间群 $P2_12_12_1$ 并形成 *fac*- Δ 构型的 [Fe(*S*-L₁)₃]²⁺。每个结构基元中包含 1 个 [Fe(L₁)₃]²⁺ 阳离子和 2 个高氯酸根阴离子。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。在 173 K 时配合物 1 的 Fe-N 平均键长为 0.197 8 nm, 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^[24-25]。在配合物 1 中, C6~C11、C36~C41、C21~C26 组成 3 个苯环 π 平面, 质心分

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	C ₄₅ H ₄₈ Cl ₃ FeN ₉ O ₈	C ₅₀ H ₆₂ Cl ₂ FeN ₉ O _{8.50}
Formula weight	1 076.02	1 051.84
Temperature / K	173(2)	173(2)
Wavelength / nm	0.71 073	0.71 073
Crystal system	Orthorhombic	Tetragonal
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 4 ₃
<i>a</i> / nm	1.120 77(5)	1.349 91(7)
<i>b</i> / nm	1.317 66(8)	1.349 91(7)
<i>c</i> / nm	3.328 08(19)	5.785 6(6)
<i>V</i> / nm ³	4.914 9(5)	10.54 29(13)
<i>Z</i>	4	8
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.454	1.325
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.640	0.449
<i>F</i> (000)	2 224	4 424
<i>θ</i> range / (°)	3.01~25.00	2.56~25.25
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 69
Reflections collected	19 838	19 698
<i>R</i> _{int}	0.055 7	0.054 5
GOF (<i>F</i> ²)	1.000	1.159
Flack <i>χ</i>	0.00(2)	0.0(3)
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.048 5, 0.105 6	0.089 2, 0.196 0
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (all data)	0.080 0, 0.116 3	0.151 2, 0.224 5

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

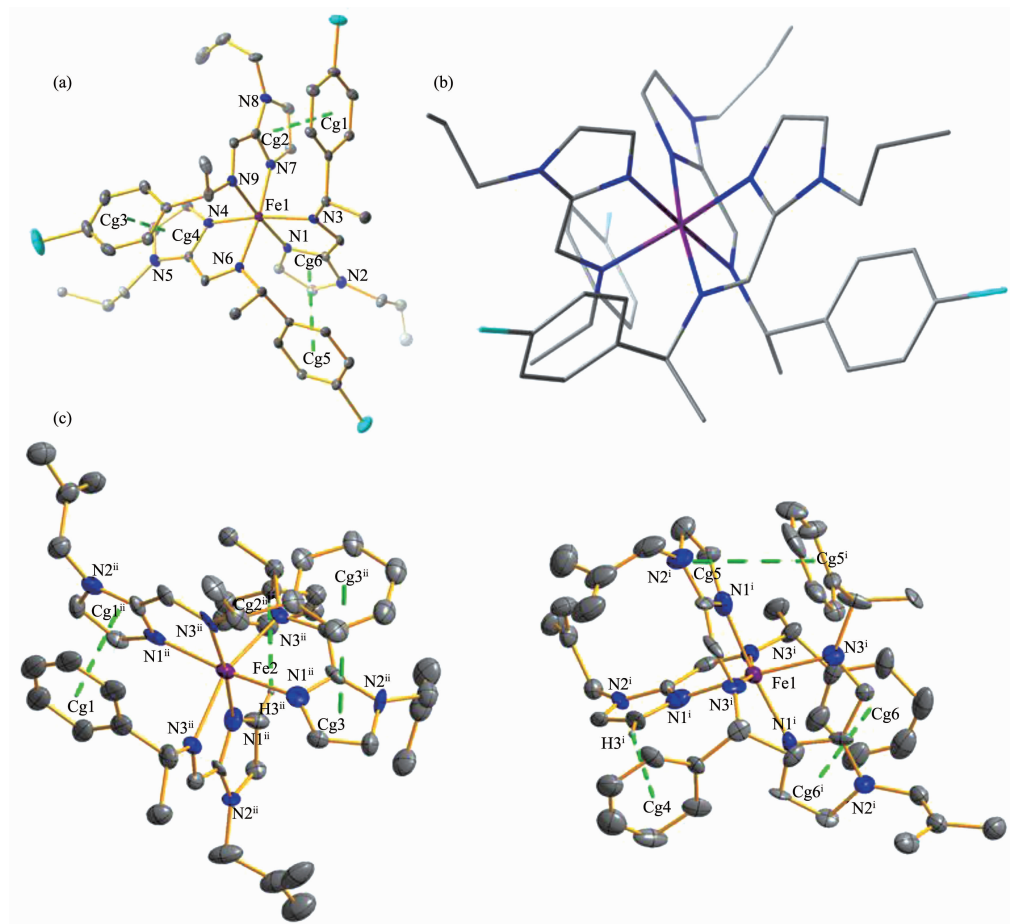
表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Main bond lengths (nm) and bond angles (°) data of 1 and 2

1					
Fe(1)-N(1)	0.195 3(4)	Fe(1)-N(6)	0.198 8(4)	Fe(1)-N(4)	0.195 4(4)
Fe(1)-N(9)	0.199 2(4)	Fe(1)-N(7)	0.196 1(4)	Fe(1)-N(3)	0.202 1(4)
N(1)-Fe(1)-N(4)	89.86(16)	N(7)-Fe(1)-N(9)	80.90(17)	N(1)-Fe(1)-N(7)	94.49(17)
N(6)-Fe(1)-N(9)	94.87(16)	N(4)-Fe(1)-N(7)	93.00(16)	N(1)-Fe(1)-N(3)	80.85(15)
N(1)-Fe(1)-N(6)	89.84(16)	N(4)-Fe(1)-N(3)	169.87(17)	N(4)-Fe(1)-N(6)	81.15(15)
N(7)-Fe(1)-N(3)	91.77(16)	N(7)-Fe(1)-N(6)	172.72(17)	N(6)-Fe(1)-N(3)	94.70(15)
N(1)-Fe(1)-N(9)	175.25(17)	N(9)-Fe(1)-N(3)	98.06(16)	N(4)-Fe(1)-N(9)	91.52(16)
2					
Fe(1)-N1 ⁱ	0.205 7(9)	Fe(2)-N1 ⁱⁱ	0.209 0(9)	Fe(1)-N1 ⁱ	0.206 4(9)
Fe(2)-N1 ⁱⁱ	0.209 3(10)	Fe(1)-N1 ⁱ	0.207 6(9)	Fe(2)-N1 ⁱⁱ	0.212 4(9)
Fe(1)-N3 ⁱ	0.213 7(9)	Fe(2)-N3 ⁱⁱ	0.220 9(9)	Fe(1)-N3 ⁱ	0.217 8(9)
Fe(2)-N3 ⁱⁱ	0.221 6(10)	Fe(1)-N3 ⁱ	0.220 0(9)	Fe(2)-N3 ⁱⁱ	0.221 7(8)
N1 ⁱ -Fe(1)-N1 ⁱ	172.7(3)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N1 ⁱⁱ	172.3(4)	N1 ⁱ -Fe(1)-N1 ⁱ	97.8(3)
N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N1 ⁱⁱ	89.1(3)	N1 ⁱ -Fe(1)-N1 ⁱ	89.0(3)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N1 ⁱⁱ	89.7(5)
N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	77.5(3)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	98.6(4)	N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	96.0(4)

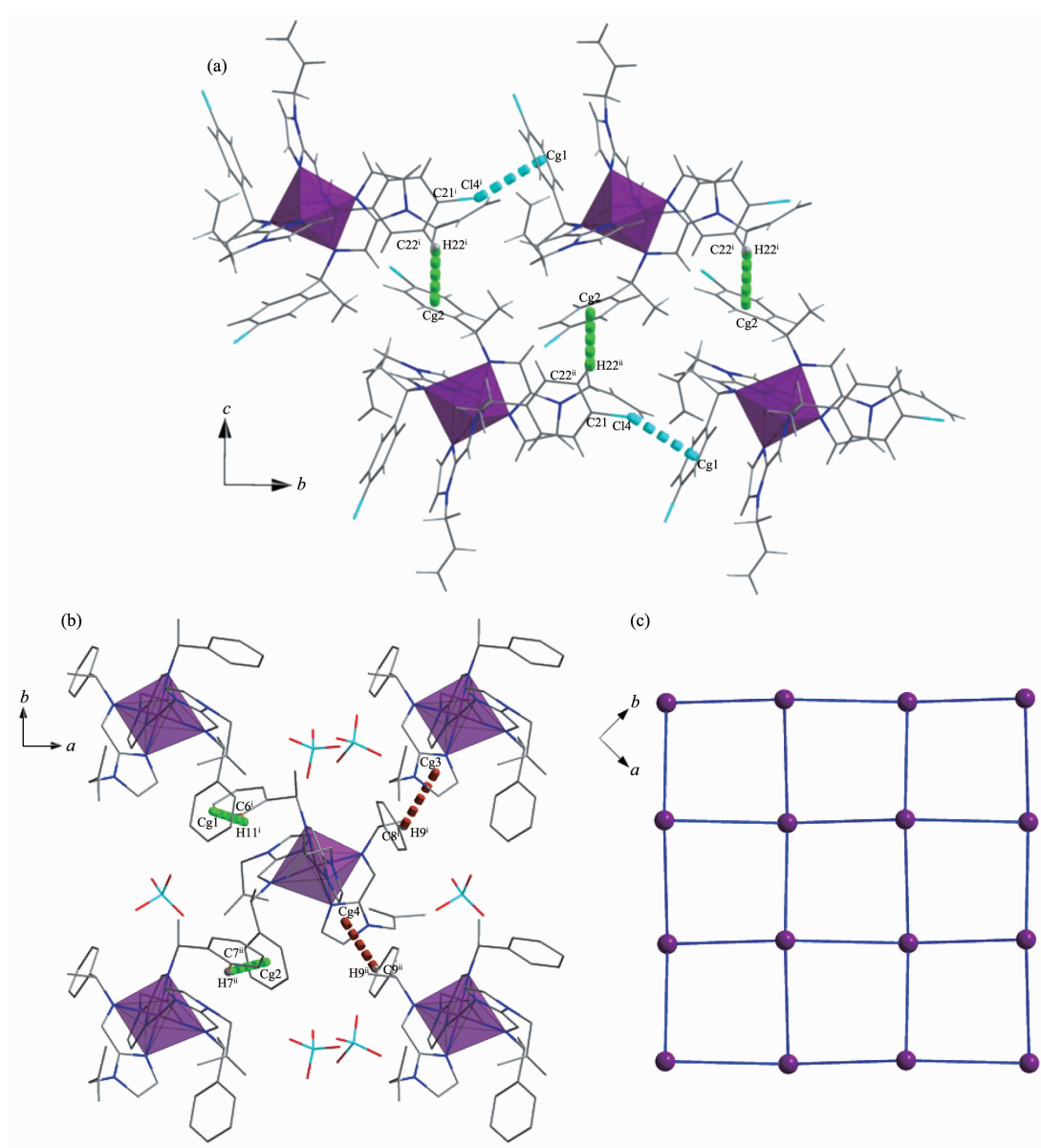
续表 2

N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	86.5(3)	N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	173.4(4)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	95.8(3)
N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	94.4(3)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	77.0(3)	N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	89.8(3)
N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	95.4(4)	N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	78.2(3)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	77.0(4)
N3 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	97.5(3)	N3 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	174.4(4)	N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	98.5(3)
N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	99.7(3)	N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	78.6(3)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	78.2(3)
N1 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	90.2(3)	N1 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	101.2(3)	N3 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	95.0(3)
N3 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	159.4(3)	N3 ⁱ -Fe(1)-N3 ⁱ	163.7(3)	N3 ⁱⁱ -Fe(2)-N3 ⁱⁱ	95.4(3)

Symmetry codes for complex **2**: ⁱ 2-x, 2-y, 0.5+z; ⁱⁱ 1-x, 1-y, 0.5+xSymmetry operation of complex **2**: ⁱ 2-x, 2-y, 0.5+z; ⁱⁱ 1-x, 1-y, 0.5+x图 2 配合物 **1** (a)和 **2** (c)的晶体结构椭球图,概率水平为 30%;配合物 **1** 中 *fac*- Δ -[Fe(L₁)₃]²⁺阳离子的侧面图(b)Fig.2 ORTEP diagrams showing the structures of complexes **1** (a) and **2** (c) with the atom numbering scheme at the 30% probability levels; (b) Side view of the *fac*- Δ -[Fe(L₁)₃]²⁺ cation in **1**

别为 Cg1、Cg3、Cg5。N7~N8 与 C31~C33、N4~N5 与 C16~C18、N1~N2 与 C1~C3 组成 3 个咪唑环 π 平面,质心分别为 Cg2、Cg4、Cg6。每个咪唑环与相邻配体上的苯环形成 1 个分子内 π - π 作用,质心间距的平均长度为 0.375 5 nm。2 个 π 平面的二面角的范围为 5.135°~12.606°。虽然配合物 **1** 的结构中没有溶剂分子,但它仍然形成复杂而有趣的分子间相互作用。如图 3a 所示,在配合物 **1** 中,苯环上的 C-H

或 C-Cl 与相邻的苯环中心形成分子间 C-H $\cdots\pi$ 和 C-Cl $\cdots\pi$ 相互作用,C-H $\cdots\pi$ 和 C-Cl $\cdots\pi$ 作用距离的平均长度分别为 0.339 8 nm 和 0.330 0 nm。[Fe(L₁)₃]²⁺ 阳离子通过分子间 C-H $\cdots\pi$ 和 C-Cl $\cdots\pi$ 相互作用沿 *b* 轴形成 1 维超分子结构。在配合物 **2** 的 Fe2 中,C6ⁱⁱ~C11ⁱⁱ 组成苯环 π 平面,质心为 Cg1ⁱ; N1ⁱⁱ~N2ⁱⁱ 与 C1ⁱⁱ~C3ⁱⁱ 组成咪唑环 π 平面,质心为 Cg1ⁱⁱ。同理,另外 2 个苯环 π 平面的质心为 Cg2ⁱⁱ 和



Symmetry codes: for **1**: ⁱ 0.5+x, 0.5-y, 1-z; ⁱⁱ 0.5-x, 1-y, 0.5+z; for **2**: ⁱ 2-x, 2-y, 0.5+z; ⁱⁱ 1-x, 1-y, 0.5+x

图 3 (a) 配合物 **1** 的一维 C-H... π 和 C-Cl... π 的超分子结构; (b) 配合物 **2** 的二维 C-H... π 超分子结构; (c) 配合物 **2** 的 4^4 超分子网络拓扑结构

Fig.3 (a) 1D C-H... π and C-Cl... π supramolecular structure of **1**; (b) 2D C-H... π supramolecular network structure of **2**; (c) View of the 4^4 supramolecular network topology for **2**

Cg3ⁱⁱ, 另外 2 个咪唑环 π 平面的质心为 H3ⁱⁱ 和 Cg3。配合物 **2** 的 Fe1 中, C6ⁱ~C11ⁱ 组成苯环 π 平面, 质心为 Cg5ⁱ; N1ⁱ~N2ⁱ 与 C1ⁱ~C3ⁱ 组成咪唑环 π 平面, 质心为 Cg5。同理, 另外 2 个苯环 π 平面的质心为 Cg4 和 Cg6, 另外 2 个咪唑环 π 平面的质心为 H3ⁱ 和 Cg6ⁱ。与 **1** 相比, 配合物 **2** 形成了一个非常独特的结构。如图 2c 所示, 配合物 **2** 结晶于手性空间群 $P4_3$ 。每个结构基元中包含 2 个 $[\text{Fe}(\text{L}_2)_3]^{2+}$ 阳离子、4 个

高氯酸根阴离子和 1 个乙醚分子。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 个氮原子配位形成一个八面体配位环境。咪唑基团在八面体的子午线上使配合物 **2** 形成 *mer* 构型。Fe(1)和 Fe(2)与 6 个 N 原子形成的键长范围分别为 0.205 7~0.220 0 nm 和 0.209 0~0.221 7 nm, 表明配合物 **2** 在 173 K 时为高自旋态。每个 $[\text{Fe}(\text{L}_2)_3]^{2+}$ 基元中有 2 种不同类型的分子间作用力: 咪唑环与相邻

配体上的苯环形成2个分子内 π - π 作用及咪唑环上的C-H与相邻配体上的苯环形成1个分子内C-H $\cdots\pi$ 作用。Fe(1)和Fe(2)的 π - π 作用质心间距的平均长度分别为0.364 1和0.366 5 nm, π 平面的二面角的范围为3.962°~12.911°。C-H $\cdots\pi$ 作用的平均长度分别为0.250 3和0.250 7 nm。配合物2的阳离子之间存在广泛的分子间相互作用形成了超分子网络结构。如图3b,每个[Fe(L₂)₃]²⁺阳离子与周围相邻的4个阳离子通过4个分子间C-H $\cdots\pi$ 作用在 ab 平面上形成一个二维超分子网络结构。这4个分子间作用中2个来自于苯环与苯环的C-H $\cdots\pi$ 作用(作用距离的长度分别为0.306 1 nm和0.324 6 nm),2个来自于苯环与咪唑环的C-H $\cdots\pi$ 作用(作用距离的长度分别为0.297 5 nm和0.312 9 nm)。如果将每个[Fe(L₂)₃]²⁺阳离子看作1个4-连接节点,那么这个2D超分子结构可以看作是一个4⁴网络拓扑结构(图3c)。在配合物1和2中,分子内的 π - π 堆积作用对其单一构型具有巩固作用,分子间的C-H $\cdots\pi$ 和C-Cl $\cdots\pi$ 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^[26]。

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 mol·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。手性配体上的咪唑环和苯环的 π - π^* 跃迁发生在低波数207~290 nm区域。光谱图中560 nm左右出现了 d - d 跃迁的金属配体电荷转移(MLCT)吸收峰,证明了配合物在溶液中的纯手性。与已报道的 Λ 和 Δ 构型[Fe(bpy)₃]²⁺

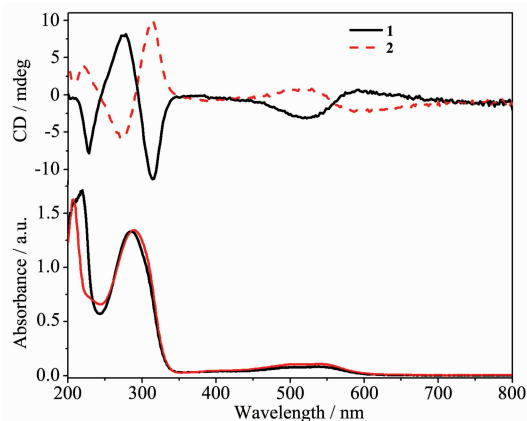


图4 配合物1,2在乙腈溶液中的CD(顶部)谱图和UV-Vis(底部)谱图

Fig.4 CD (top) spectra and UV-Vis (bottom) of complexes 1 and 2 in CH₃CN

对映体的CD图谱比较得知,配合物1和2在溶液中是单一的 Δ 和 Λ 构型^[27]。

2.3 磁性

利用MPMS-XL7 SQUID磁测量仪,在1 000 Oe的外加磁场下,以3 K·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因结构不同而表现出不同的磁性质。配合物1在高于298 K的高温区发生一步可逆自旋转换行为。降温时,磁化率的值从400 K时的3.42 cm³·K·mol⁻¹迅速降低至300 K时的0.52 cm³·K·mol⁻¹。表明配合物1在300~400 K温度区间发生自旋转换,自旋转换温度为372 K^[28]。继续降温时,磁化率的值缓慢降低至2 K时的0.10 cm³·K·mol⁻¹。与配合物1相比,配合物2表现出截然不同的一步自旋转换行为。2 K时,配合物2的磁化率值为0.18 cm³·K·mol⁻¹。升温时,直到73 K磁化率的值几乎保持不变,然后迅速升高至232 K时的3.12 cm³·K·mol⁻¹,接着缓慢升高至400 K时的3.39 cm³·K·mol⁻¹。配合物2在73~232 K温度区间发生自旋转换,自旋转换温度为146 K。298 K时,配合物1和2的磁化率的值分别为3.24 cm³·K·mol⁻¹和0.52 cm³·K·mol⁻¹,表明在室温下配合物1中的铁(II)金属中心处于低自旋状态,而配合物2中的铁(II)金属中心处于高自旋状态^[29]。众所周知,堆积方式和分子间作用对铁(II)配合物的自旋转换行为有显著的影响,配合物1比2表现出更高的自旋转换温度归因于以上2个作用的协同影响^[30-33]。配合物1比2结晶于对称性更低的手性空间群,且配合物1中存在强于C-H $\cdots\pi$ 作用的C-Cl $\cdots\pi$ 分子间作用力,导致配合物1的自旋转变向高温区移动。

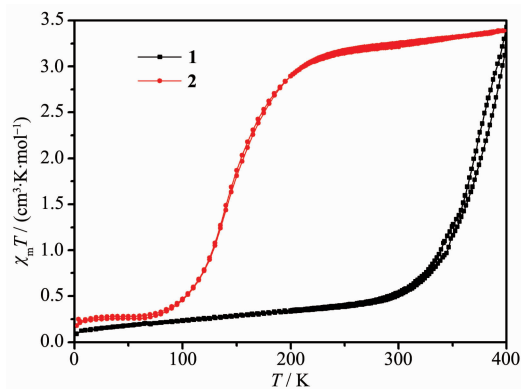


图5 配合物1和2的变温磁化率

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

3 结 论

在本文中,通过高氯酸亚铁,1-取代咪唑-2-甲醛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-ray 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,*S* 型配体诱导 $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$ 阳离子形成单一 *fac*- Δ 构型,*R* 型配体诱导 $[\text{Fe}(\text{L}_2)_3]^{2+}$ 阳离子形成单一 *mer*- Λ 构型。结构研究进一步表明 $[\text{Fe}(\text{L}_1)_3]^{2+}$ 阳离子形成特殊的分子内 $\pi \cdots \pi$ 相互作用,并通过分子间和 $\text{C}-\text{Cl} \cdots \pi$ 作用向空间延伸形成一维和二维超分子结构。 $[\text{Fe}(\text{L}_2)_3]^{2+}$ 阳离子形成特殊的分子内 $\pi \cdots \pi$ 和 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 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二维超分子结构。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 372 K 和 146 K,证实了堆积方式和分子间作用对配合物的自旋转换行为有显著的影响。**1** 和 **2** 的合成方法为纯手性自旋转换化合物的设计合成打开了新视角。

参考文献:

- [1] Halcrow M A. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:4119-4142
- [2] Gütlisch P, Hauser A, Spiering H. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1994**,**33**:2024-2054
- [3] Guionneau P. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:382-393
- [4] Rikken G L J A, Raupach E. *Nature*, **1997**,**390**:493-494
- [5] Barron L D. *Nature*, **2000**,**405**:895-896
- [6] (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
- [7] Train C, Gheorghe R, Krstic V, et al. *Nat. Mater.*, **2008**,**7**:729-734
- [8] (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
- [9] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendation*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, **1990**.
- [10] Cynthia P S, Suzanne E H, Guy J C, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:4447-4454
- [11] Alexander J. M, William C, Andrew S, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:71-84
- [12] Suzanne E H, Peter S. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:10268-10277
- [13] Lacour J, Torche-Haldimann S, Jodry J J, et al. *Chem. Commun.*, **1998**:1733-1734
- [14] Gao E Q, Yue Y F, Bai S Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:1419-1429
- [15] Tabellion F M, Seidel S R, Arif A M, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**,**40**:1529-1532
- [16] Rajesh C, Partha S M, Peter J S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:6810-6818
- [17] Wu J J, Cao M L, Bao H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:3687-3689
- [18] Suzanne E H, Laura E N, Nikola P C, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:10416-10433
- [19] Suzanne E H, Laura E N, Nikola P C, et al. *Chem. Commun.*, **2009**:1727-1729
- [20] Suzanne E H, Guy J C, Alan D F, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**:14967-14981
- [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, Göttingen, Germany, **1997**.
- [24] Nishida Y, Kino K, Kida S. *Dalton Trans.*, **1987**,**5**:1157-1161
- [25] Koenig E. *Prog. Inorg. Chem.*, **1987**,**35**:527-623
- [26] Crassous J. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:830-845
- [27] Vankó G, Glatzel P, Pham V T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:5910-5912
- [28] Yamada M, Hagiwara H, Torigoe H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**,**12**:4536-4549
- [29] Nishi K, Matsumoto N, Iijima S. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:11303-11305
- [30] Verdejo B, Gil-Ramirez G, Ballester P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:3178-3179
- [31] Matouzenko G S, Jeanneau E, Verat A Y, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:9608-9618
- [32] Takahashi O, Kohno Y, Nishio M. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**:6049-6076
- [33] Zhang W, Zhao F, Liu, T, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:2541-2555