第 35 卷第 7 期
2019 年 7 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.35 No.7
1183-1187

蒎烯吡啶基吡嗪双核镝(Ⅲ)配合物的合成、晶体结构及磁性

王庭玮 陈星晗 陈洪进 邵峻岩 石 恒 邢洁妮 吕光宇 张 蕊* 刘 建*
(南京林业大学化学工程学院,江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室,南京 210037)

摘要: 采用蒎烯吡啶基吡嗪手性配体(PY)与 $Dy(TTA)_3$ 反应制备了一个新的双核 Dy(Ⅲ)配合物$[Dy_2(PY)(TTA)_3]$ (**1**)。通过 X 射线单晶衍射确定了配合物的单晶结构,结果表明在晶体生长过程中一个蒎烯基团发生了手性翻转,导致双核镝配合物呈中心对称构型。对配合物进行变温磁化率测试表明,双核镝配合物在无外加直流磁场下即表现出明显的慢磁弛豫性质。

关键词: 蒎烯吡啶; β-二酮; 双核镝配合物; 磁性
中图分类号: O614.342 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4861(2019)07-1183-05
DOI: 10.11862/CJIC.2019.136

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Binuclear Pinene Pyridyl Pyrazine Dy(Ⅲ) Complex

WANG Ting-Wei CHEN Xing-Han CHEN Hong-Jin SHAO Jun-Yan
SHI Heng XING Jie-Ni LÜ Guang-Yu ZHANG Rui* LIU Jian*
(*Jiangsu Key Lab of Biomass-Based Green Fuels and Chemicals, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing* 210037, *China*)

Abstract: Single ion magnets based on Dy(Ⅲ) complexes are of particular interest due to their doubly degenerate high spin ground state and strong axial single-ion anisotropy. Herein, a new dinuclear dysprosium (Dy) complex $[Dy_2(PY)(TTA)_6]$ (**1**) was prepared by the reaction between a chiral pinene pyridyl pyrazine ligand (PY) and β-diketone Dy compound ($Dy(TTA)_3$). X-ray single crystal diffraction characterization of the obtained complex indicated that the configuration inversion of chiral pinene group occurred during the crystal growth, which results in a central symmetry configuration. The temperature-dependent susceptibility test revealed that the prepared Dy complex exhibits slow magnetic relaxation in the absence of external dc magnetic field. CCDC: 1874301.

Keywords: pinene pyridyl; β-diketone; dinuclear dysprosium complex; magnetic property

0 引 言

分子磁性材料以其在信息存储与处理方面的独特价值与应用前景已经引起了全世界科学家的关注[1-6]。区别于传统磁体以单原子或离子作为构筑基元,分子磁体是以分子为基本结构单元,通过氢键、π-π 键等非共价键作用、静电作用、范德华力等弱相互作用和(或)配位键构筑而成。分子磁体通常具有以下优点:(1) 合成方法相对简单、多样;(2) 易获得单晶,适于开展磁性机制的理论研究;(3) 体积小,相对密度轻,结构多样化,易于裁剪、调控和加工成型。如何将原子组合成各式各样的分子, 进而合理组装以形成理想结构,并获得优良性质,无疑是化学家们长期面临的机遇和挑战[7]。

收稿日期:2019-01-19。收修改稿日期:2019-04-06。
国家自然科学基金青年基金(No.21502088),江苏省研究生科研与实践创新计划项目(No.SJCX18_0311)和南京林业大学高层次(高学历)人才科研启动基金(No.GXL20180033)资助。
*通信联系人。E-mail:liu.jian@njfu.edu.cn,zhangrui@njfu.edu.cn

稀土离子因其独特电子结构受到化学及材料等领域科学家的广泛关注[8-10]。近年来,在配合物分子中引入稀土离子(如:Tb^{3+},Dy^{3+},Ho^{3+},Er^{3+},Gd^{3+}等)来制备高各向异性能垒单离子磁体受到广泛关注,并取得了很大的进展[11-16]。然而,现有单离子磁体的阻塞温度还远低于室温,离实际应用还有很大的距离。对于稀土单离子磁体,通常其具有较高的磁各向异性能垒,但在低温下量子隧穿效应非常明显,所以如何有效降低或阻止量子隧穿效应,是制备高阻塞温度稀土单离子磁体面临的最大挑战。为此,在合成多核簇合物和提高各向异性能垒上深入研究,与其它学科进一步融合,运用新的测试手段和提出新理论将会促进单离子磁体研究的发展。本文报道了采用蒎烯联吡啶基吡嗪配体与 Dy(Ⅲ)-二酮反应制备的一例新的双核镝配合物[Dy_2(PY)(TTA)$_3$] (**1**),并通过 X 射线单晶衍射确定了其单晶结构,表征了配合物的磁性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

药品均为市售分析纯,未经预处理直接使用。蒎烯吡啶基吡嗪配体(PY)和 Dy(TTA)$_3$·2H_2O 的合成参考文献报道的方法[17-18],所使用的手性源为 Aldrich 公司生产的(1*R*)-(−)-桃金娘烯醛。磁性测试使用单晶培养实验获得的晶体样品,采用美国 MPMS-SQUIDXL-7 超导量子干涉仪,直流磁化率的测量温度为 1.8~300 K,测量磁场为 2 000 Oe,磁化测量温度为 1.8~10.0 K,测量磁场为 1.0~7.0 T。交流磁化率的测量频率为 1、10、100、498、997、1 488 Hz,振荡场为 3.0 Oe,直流场为 0 Oe。

1.2 配合物的合成

将 Dy(TTA)$_3$·2H_2O(0.861 g,1 mmol)、蒎烯吡啶基吡嗪配体(PY)(0.221 g,0.5 mmol)、乙醇(30 mL)置于单口瓶中,常温搅拌反应 12h,析出白色固体,过滤。所得配合物粉末溶解在二氯甲烷和乙醇的混合物溶剂中(体积比为 1:1),常温下缓慢挥发 4 周后得到无色晶体 **1**(0.375 g,收率:36%)。元素分析按 $C_{76}H_{54}Dy_2N_4F_{18}O_{12}S_6$ 计算值 (%):C,44.00;H,2.62;N,2.70。实测值(%):C,44.12;H,2.69;N,2.76。

1.3 单晶结构的测定

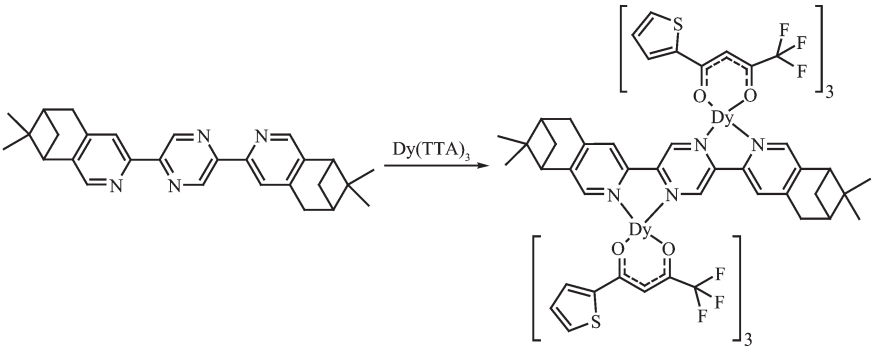
单晶结构分析采用德国 Bruker SMART APEX-Ⅱ CCD X 射线单晶衍射仪,Mo $K\alpha$(λ=0.071 073 nm),管电流 50 kV,管电流 30 mA,室温下采用 SMART 程序收集衍射数据。运用 SAINT 程序还原数据和 SADABS 程序进行经验吸收校正[19-20]。结构解析和精修采用 SHELXTL 程序[21]。

CCDC:1874301。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

双核镝配合物 **1** 的晶体结构如图 1 所示,晶体参数列于表 1,键长键角列于表 2。配合物 **1** 是中性双核 Dy(Ⅲ)配合物,结晶于空间群 $P2_1/n$,每个分子是由 1 个蒎烯吡啶基吡嗪配体、6 个 β-二酮阴离子、2 个 Dy(Ⅲ)阳离子组成。配合物在结晶过程中,手性中心蒎烯部分发生了内消旋化,导致配合物结晶在一个有心的空间群。双核镝配合物 **1** 的不对称单元结构 (图 1 中绿色化学键部分) 包括 1 个 Dy(TTA)$_3$·0.5PY 单元,Dy1、N1、N2、O1、O2、O3、O4、O5 和 O6 通过对称操作分别得到 Dy1A、N1A、N2A、O1A、O2A、O3A、O4A、O5A 和 O6A(Symmetry codes:A:1−x,1−y,2−z)。Dy(Ⅲ)离子与每个 β-二酮阴离子的 2 个氧原子进行配位,另外 2 个位置被手性配体中 2 个



1

Scheme 1 双核镝配合物 **1** 的合成路线

Scheme 1 Synthesis route of complex **1**

表 1　双核镝配合物 1 的晶体学数据

Table 1　Crystallographic data of complex 1

Empirical formula	$C_{76}H_{54}Dy_2N_4F_{18}O_{12}S_6$	F(000)	2 048
Formula weight	2 074.59	θ range / (°)	1.548~24.999
Temperature / K	296(2)	Reflection collected	23 494
Crystal system	Monoclinic	Goodness-of-fit on F^2	0.917
Space group	$P2_1/n$	Unique reflection	7 401
a / nm	1.544 30(14)	R_{int}	0.112 7
b / nm	1.542 76(13)	Reflection with $I>2\sigma(I)$	3 882
c / nm	1.823 90(16)	Number of parameter	534
β / (°)	104.595(2)	R_1[a], wR_2[b] [$I>2\sigma(I)$]	0.062 4, 0.137 0
Volume / nm^3	4.205 2(6)	R_1, wR_2 (all data)	0.141 4, 0.159 9
Z	2	$(\Delta\rho)_{max}$, $(\Delta\rho)_{min}$ / (e·nm^{-3})	1 027, −676
D_c / (g·cm^{-3})	1.638		

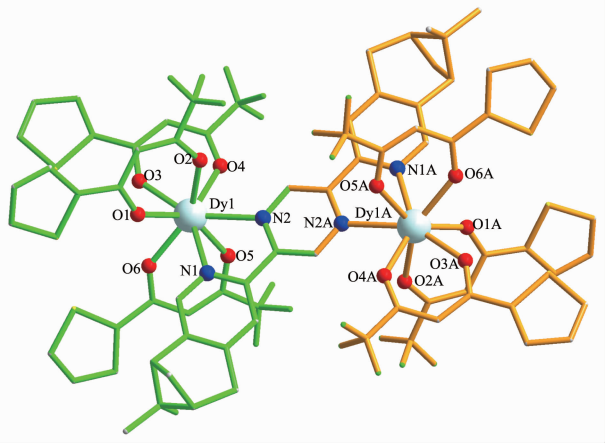
[a] $R_1=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma|F_o|$; [b] $wR_2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

表 2　双核镝配合物 1 的部分键长和键角

Table 2　Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 1

Dy1-O1	0.234 5(7)	Dy1-O2	0.232 3(7)	Dy1-O4	0.233 6(7)
Dy1-O3	0.228 2(6)	Dy1-O6	0.230 4(6)	Dy1-N2	0.256 9(8)
Dy1-O5	0.233 0(7)	Dy1-N1	0.252 5(7)		
O5-Dy1-O4	79.5(2)	O5-Dy1-O1	145.1(2)	O1-Dy1-O6	78.1(2)
O4-Dy1-O1	133.4(2)	O5-Dy1-O6	71.9(2)	O4-Dy1-O6	124.2(2)
O5-Dy1-O2	139.0(2)	O4-Dy1-O2	74.9(3)	O3-Dy1-O2	88.7(2)
O1-Dy1-O2	71.8(2)	O6-Dy1-O2	149.0(2)	N1-Dy1-N2	63.2(2)
O5-Dy1-O3	113.8(3)	O4-Dy1-O3	73.2(2)	O4-Dy1-N1	142.3(2)
O1-Dy1-O3	74.5(2)	O6-Dy1-O3	76.2(2)	O6-Dy1-N1	78.3(2)
O5-Dy1-N1	80.4(3)	O1-Dy1-N1	76.4(3)	O3-Dy1-N1	144.5(2)
O2-Dy1-N1	101.1(3)	O5-Dy1-N2	72.8(2)	O4-Dy1-N2	80.4(2)
O1-Dy1-N2	117.4(2)	O6-Dy1-N2	131.0(2)	O2-Dy1-N2	71.7(2)

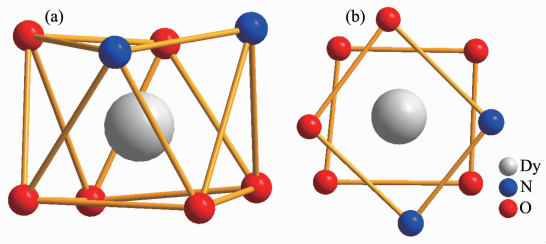
氮原子占据，从而形成了 Dy(Ⅲ)离子的八配位构型。每个配合物分子中的 2 个 Dy(Ⅲ)离子通过共轭体系吡嗪环桥联，位于吡嗪环的两侧。Dy-O 键键长从 0.228 2(6)到 0.234 5(7) nm 不等。Dy-N 键键长分别是 0.252 5(7)到 0.256 9(8) nm。由于键长各不相等，使 Dy(Ⅲ)离子处于扭曲的反四棱柱配位构型中。如图 2 所示，O1-O2-N3-N4(底面) 和 O3-O4-O5-O6(顶面)分别构成了反四棱柱的 2 个基本面。通常，标准的反四棱柱的 2 个基本面是相互平行的，一个面相对另一个面而言，旋转了 45°，而在 **1** 的结构中，旋转了 42.1°。文献中报道的 Dy(Ⅲ)离子构型有 3 种形式：双帽三棱柱，扭曲反四棱柱，扭曲十二面体，配合物 **1** 中的 Dy(Ⅲ)离子的配位构型非常接近反四棱柱，属于扭曲反四棱柱构型[18]。



H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: A: 1−x, 1−y, 2−z

图 1　双核镝配合物 **1** 的晶体结构图

Fig.1　Crystal structure of complex **1**



(a) Slightly distorted square antiprism; (b) Pseudo-D_{4d} local symmetry

图 2 双核镝配合物 **1** 中 Dy(Ⅲ)离子的配位构型

Fig.2 Coordination environment of Dy(Ⅲ) ion

2.2 磁学性质

在 100 Oe 的外加磁场下,表征了配合物 **1** 粉末样品在 1.8~300 K 温度范围的变温磁化率曲线(图 3)。结果表明,配合物 **1** 的 $\chi_M T$ 数值在室温时为 30.58 emu·K·mol^{-1}(大于 2 个顺磁 Dy 离子的理论值 28.34 emu·K·mol^{-1},J=15/2,g=4/3),并随着温度的不断降低而逐渐下降,在 1.8 K 达到最低值 22.49 emu·K·mol^{-1}。配合物 **1** 的 $\chi_M T$ 数值随着温度的下降应归因于 Dy 离子大的轨道贡献导致斯塔克能级的去热布居过程。

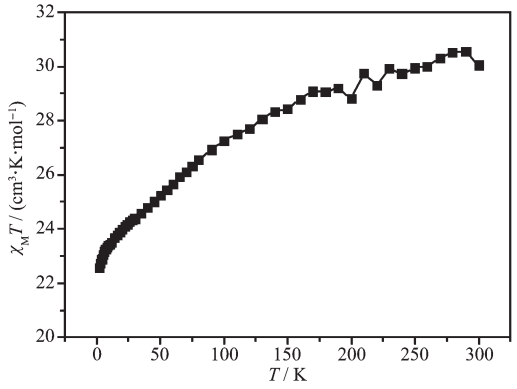
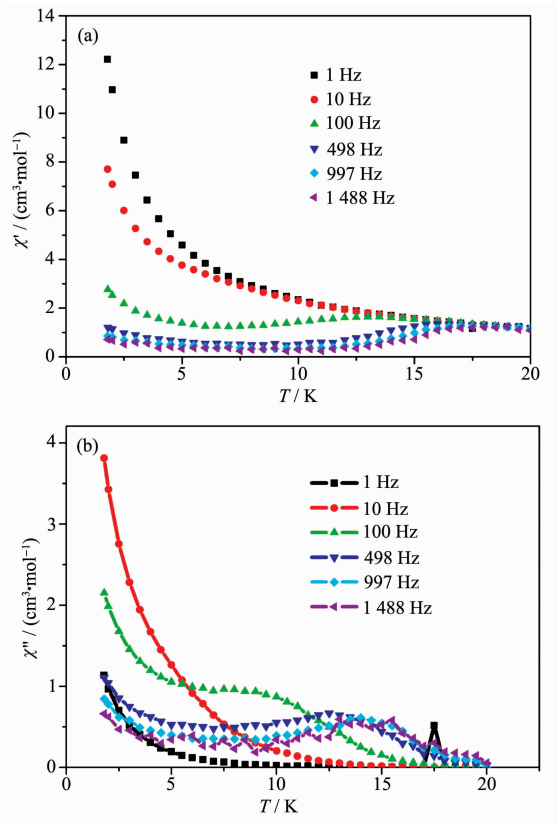


图 3 双核镝配合物 **1** 的变温磁化率曲线

Fig.3 Variable-temperature magnetic susceptibility of complex **1**

在零场下,测试了配合物 **1** 粉末样品的低温交流磁化率曲线(图 4)。测试结果表明,配合物 **1** 交流磁化率的实部和虚部在 0~20 K 的温度下都显示出明显的频率依赖现象,表明材料为单分子磁体。如图 4b 所示,配合物的交流磁化率虚部在 100~1 488 Hz 的频率下,7.5~15.5 K 的温度下都出现了频率依赖峰值。配合物的交流磁化率虚部在频率(1~10 Hz)及温度(小于 6 K)较低时,曲线随温度下降而上升,表明在这些条件下存在快速弛豫过程。通常这些快速弛豫过程来自于材料的量子隧穿效应,并且可以通过外加磁场或者掺杂抗磁性离子(如 Gd 离子)的样品来抑制[22]。因为低频下(100 Hz)交流磁化率的频率依赖峰值与高温下的峰值明显偏离,所以我们将配合物交流磁化率虚部(498~1 488 Hz)高温部分的频率依赖峰值应用阿伦尼乌斯公式($\tau=\tau_0\exp[U_{eff}/(k_BT)]$)曲线拟合,可以得到单分子磁体高温部分的能垒为 71.1 K,指前因子 τ_0 为 6.59 μs(图 5a)。材料的单离子磁体慢磁弛豫行为同时也被样品在外加直流磁场为 0 Oe 时的 Cole-Cole 曲线所证实。如图 5b 所示,将交流磁化率在 1.8、5、10、13、16 K 及 1~1 488 Hz 频率下测定的 χ' 对 χ'' 值作图,即可得到单分子磁体的 Cole-Cole 曲线。曲线通过德拜公式拟合得到参数 a 值分别为 0.31,0.30,0.15,0.15,0.12 (a 值接近于 0 为单弛豫过程),表明此单分子磁体在低温下可能存在多个弛豫过程。该单分子磁体的弛豫中高温部分应该属于 Orbach 过程,低温部分应包含有 Raman 过程。



(a) In-phase; (b) Out-of-phase

图 4 双核镝配合物 **1** 在 3 Oe 交流磁场和 0 Oe 直流磁场下的交流磁化率信号

Fig.4 Dynamic magnetic susceptibilities of complex **1** measured in a 3 Oe AC magnetic field with a zero Oe DC-field

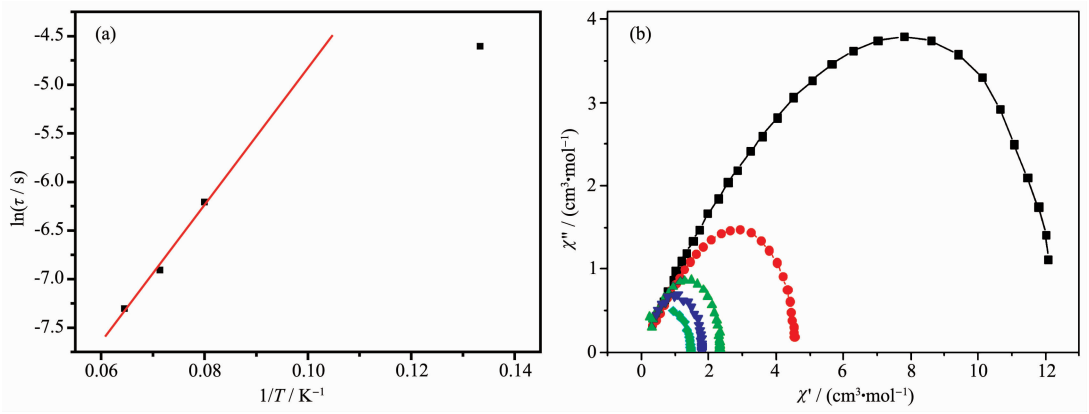


图 5　(a) 双核镝配合物 **1** 的阿伦尼乌斯拟合曲线; (b) 在 3 Oe 交流磁场和 0 Oe 直流磁场下的 Cole-Cole 图

Fig.5　(a) Arrhenius fitting curve for complex **1**; (b) Cole-Cole plots for ac susceptibility of complex **1** collected under a 3 Oe AC magnetic field with a zero Oe DC-field

3　结　论

我们通过将含手性蒎烯吡啶基的嘧啶类衍生物与 $Dy(TTA)_3$ 反应,并采用溶液法生长晶体,制备了双核镝配合物 **1**。配合物的单晶结构解析表明,配合物 **1** 中一个蒎烯基团的构型发生了手性翻转。磁性测试表明配合物 **1** 在无外加直流磁场下表现出明显的慢磁弛豫性质。通过阿伦尼乌斯公式曲线拟合可以得到单分子磁体的能垒为 71.1 K,指前因子 τ_0 为 6.59 μs。上述结果为基于 Dy(Ⅲ)配合物的稀土功能材料的设计合成提供了有益的新思路。

参考文献:

[1] YOU Xiao-Zeng(游效曾). *Molecular-Based Materials*: *Optoelectronic Functional Compounds*(分子材料光电功能化合物). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **2001**.

[2] Yamanouchi M, Chiba D, Matsukura F, et al. *Nature*, **2004**, **428**(6982):539-542

[3] Saitoh E, Miyajima H, Yamaoka T, et al. *Nature*, **2004**,**432**(7034):203-206

[4] Yang L, Li J, Pu T C, et al. *Dalton Trans*., **2017**,**46**(20):6670-6676

[5] Wu D Q, Shao D, Wei X Q, et al. *J. Am. Chem. Soc*., **2017**, **139**(34):11714-11717

[6] Bogani L, Wernsdorfer W. *Nat. Mater*., **2008**,**7**(3):179-186

[7] Leuenberger M N, Loss D. *Nature*, **2001**,**410**(6830):789-793

[8] Hussain B, Savard D, Burchell T J, et al. *Chem. Commun*., **2009**(9):1100-1102

[9] Liu X Q, Zhang Y, Shi W, et al. *Inorg. Chem*., **2018**,**57**(21):13409-13414

[10]WANG Ting-Wei(王庭玮), CHEN Hong-Jin(陈洪进), ZHANG Rui(张蕊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(6):1007-1017

[11]Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, et al. *J. Am. Chem. Soc*., **2003**,**125**(29):8694-8695

[12]Ge J Y, Wang H Y, Li J, et al. *Dalton Trans*., **2017**,**46**(10):3353-3362

[13]Jiang S D, Wang B W, Su G, et al. *Angew. Chem. Int., Ed*., **2010**,**49**(41):7448-7451

[14]Tang J, Hewitt I, Madhu N T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2006**,**45**(11):1729-1733

[15]Takamatsu S, Ishikawa T, Koshihara S Y, et al. *Inorg. Chem*., **2007**,**46**(18):7250-7252

[16]Li D P, Wang T W, Li C H, et al. *Chem. Commun*., **2010**,**46**(17):2929-2931

[17]Li X L, Gao Y L, Feng X L, et al. *Dalton Trans*., **2012**,**41**(38):11829-11835

[18]Li X L, Chen C L, GaoY L. *Chem. Eur. J*., **2012**,**18**:14632-14637

[19]*SAINT-Plus*, *Vers*. 6.02, Bruker Analytical X-ray System, Madison, WI, **1999**.

[20]Sheldrick G M. *SADABS*, *an Empirical Absorption Correction Program*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, **1996**.

[21]Sheldrick G M. *SHELXL*-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[22]Li D P, Zhang X P, Wang T W, et al. *Chem. Commun*., **2011**,**47**(24):6867-6869