含席夫碱类配体Fe(II)配位聚合物的合成及自旋交叉性质研究

仇亚茹¹, 葛景园², 李佳茜¹, 苏剑^{1*}, 左景林^{1*}

1. 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023

2. 温州大学化学与材料工程学院, 温州 325035

*通讯作者, E-mail: zuojl@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-07-11; 接受日期: 2020-08-04; 网络版发表日期: 2020-09-14

国家重点研发计划(编号: 2018YFA0306004)、国家自然科学基金(编号: 21801054)和中国博士科学基金(编号: 2019M661788)资助项目

摘要 通过常用的溶剂挥发法合成了四例含四齿席夫碱类配体的Fe(II)配位聚合物: $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_1)(4\text{-abpt})]$ (**1**)、 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_2)(4\text{-abpt})]$ (**2**)、 $[(\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{L}_3)_2(4\text{-abpt})\cdot\text{MeOH}]\cdot[(\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{L}_3)_2(4\text{-abpt})]$ (**3**)和 $[(\text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{L}_4)_3(4\text{-abpt})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (**4**) ($\text{H}_2\text{L}_1=3,3'-((1,2\text{-亚苯基双(亚胺基))双(亚甲烯))双(2,4\text{-戊二酮})$, $\text{H}_2\text{L}_2=2\text{-乙基-2,2'-}((\text{萘-2,3-双(亚胺基))双(亚甲烯))$ ($2E,2'E$)-双(3-氧丁酸甲酯), $\text{H}_2\text{L}_3=2\text{-乙基-2,2'-}((1,2\text{-亚苯基双(亚胺基))双(亚甲烯))$ ($2E,2'E$)-双(3-氧丁酸甲酯), $\text{H}_2\text{L}_4=2\text{-乙基-2,2'-}(((4,5\text{-二氟-1,2-亚苯基})双(亚胺基))双(亚甲烯))$ ($2E,2'E$)-双(3-氧丁酸甲酯), 4-abpt=3,5-二(吡啶-4-基)-4-氢-1,2,4-三氮唑-4-胺). 对化合物**1**~**4**进行了元素分析、X射线粉末衍射等表征, 并利用X射线单晶衍射仪测定了它们的单晶结构. 晶体结构分析表明, **1**~**4**均为一维链状结构. 利用两电极法对**1**~**4**进行了变温电子导电性测试. 变温磁学性质测试结果表明, **3**呈现出一步自旋转换($T_{1/2}=115\text{ K}$), **4**呈现两步自旋转换($T_{1/2}=188$ 和 95 K)的性质.

关键词 Fe(II)配位聚合物, 自旋交叉, 晶体结构, 席夫碱配体

1 引言

自旋交叉(SCO)配合物由于可能在温度传感、光开关和信息存储等方面得到应用而备受瞩目^[1-7]. 配合物的自旋交叉行为包括多种不同的类型, 如渐变型、突变型、阶梯型、滞回型和不完全型, 其中热滞效应具有记忆功能^[8-10]. 研究发现, 分子间相互作用(氢键、 $\pi\cdots\pi$ 和范德华力等)与自旋转换之间可能存在协同作用^[11-13]. 理论和实验研究表明, 协同作用越强越容

易导致滞回型的自旋转换现象. 迄今为止, 科研人员通过修饰配体或改变溶剂、抗衡离子等方法制备出一些具有较大热滞回温度的自旋交叉配合物^[9,13-15]. 尽管如此, 自旋交叉体系的结构设计和磁性质调控仍然是一大挑战. 配体设计是优化这种协同作用的有效途径之一, 本文通过调节四齿席夫碱配体的取代基以改善这种协同作用.

辅助桥联配体的合理选择也可以改变配合物的自旋交叉性质. 3,5-二(吡啶-4-基)-4-氢-1,2,4-三氮唑-4-胺

引用格式: Qiu YR, Ge JY, Li JQ, Su J, Zuo JL. Spin-crossover iron(II) coordination polymers with tetradentate Schiff-base ligands. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1737-1744, doi: 10.1360/SSC-2020-0128

(4-abpt)及其衍生物是一类具有独特的V型结构的刚性配体. 与4,4'-联吡啶相比, 其具备更多的配位点. 该有机分子及其衍生物被成功用于多例自旋交叉化合物的组装. 例如, 2017年, 童明良课题组^[16]利用 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4-abpt和 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 合成了一例具有四步自旋转换行为的自旋交叉配合物. 2019年, 童明良课题组^[17]又报道了一例新型的自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{dpoda})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ (dpoda=2,5-二(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑), 磁性测试结果表明该配合物同样呈现出四步自旋转换行为.

我们选择了4种结构相近的席夫碱配体($\text{H}_2\text{L}_1=3,3'-((1,2\text{-亚苯基双(亚胺基))双(亚甲烯))双(2,4\text{-戊二酮})$ 、 $\text{H}_2\text{L}_2=2,2'-((\text{萘-2,3-双(亚胺基))双(亚甲烯))双(2E,2'E)-双(3-氧丁酸甲酯)}$ 、 $\text{H}_2\text{L}_3=2,2'-((1,2\text{-亚苯基双(亚胺基))双(亚甲烯))双(2E,2'E)-双(3-氧丁酸甲酯)}$ 、 $\text{H}_2\text{L}_4=2,2'-(((4,5\text{-二氟-1,2-亚苯基})双(亚胺基))双(亚甲烯))双(2E,2'E)-双(3-氧丁酸甲酯)}$)与V型的刚性配体4-abpt合成了4例新颖的一维链状Fe(II)配位聚合物(图1). 本文主要介绍了其合成、晶体结构和磁学性质, 并探讨了晶体中不同的弱相互作用对配位聚合物的磁学性质的影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验中所用试剂未经特别说明均为化学纯或分析

图1 配位聚合物1~4的合成路线图(网络版彩图)

Figure 1 Synthetic pathway of spin-crossover coordination polymers 1-4 (color online).

纯, 未经进一步纯化处理. H_2L 、 $[\text{FeL}(\text{MeOH})_2]$ 和4-abpt按照文献报道方法制备^[18,19].

实验中所用仪器: C、H和N元素的元素分析在Perkin-Elmer 240C元素分析仪(美国)上测得. 粉末衍射仪器为Bruker Advance D8 (40 kV, 40 mA, 德国), 测试为铜靶, 测试温度为室温, 扫描速率为0.1 s/step, 每步间隔为0.02°. 计算的粉末衍射由Mercury 3.0软件模拟而来. 磁性测试结果由超导量子干涉仪磁性测试系统Quantum Design MPMS SQUID VSM获得, 所有磁化率数据均经Pascal常数进行抗磁校正. 导电性质由超导量子干涉仪磁性测试系统Quantum Design PPMS测得. 粉末样品压片压力小于1吨, 小圆片样品由银胶、银线联结成二电极(由于结晶溶剂的快速流失, 用于磁性测量的都是使用完全脱溶剂的样品).

2.2 配位聚合物1~4的合成

$[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_1)(4\text{-abpt})]$ (1)的合成: 氮气保护下, 将 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_1)(\text{MeOH})_2]$ (50 mg, 0.10 mmol)和4-abpt (12 mg, 0.05 mmol)溶于5 mL甲醇和5 mL二氯甲烷, 室温反应过夜. 过滤, 静置, 得到红棕色棒状晶体1. 将1置于真空干燥箱50°C干燥6 h, 产率为24 mg (70%, 基于4-abpt). 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FeN}_8\text{O}_4$ (分子量 $M_r=620.43$ g/mol). 元素分析的理论结果为: C 58.08%, H 4.55%, N 18.06%; 实际实验值为: C 57.87%, H 4.49%, N 18.16%.

$[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_2)(4\text{-abpt})]$ (2)的合成: 合成方法与1类似, 用 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_2)(\text{MeOH})_2]$ (56 mg, 0.10 mmol)替代上述 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_1)(\text{MeOH})_2]$, 得到黑色菱形晶体2. 将2置于真空干燥箱50°C干燥6 h, 产率为26 mg (60%, 基于4-abpt). 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{FeN}_8\text{O}_6$ (分子量 $M_r=730.55$ g/mol). 元素分析的理论结果为: C 59.19%, H 4.69%, N 15.34%; 实际实验值为: C 58.98%, H 4.55%, N 15.42%.

$[(\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{L}_3)_2(4\text{-abpt}) \cdot \text{MeOH}] \cdot [(\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{L}_3)(4\text{-abpt})]$ (3)的合成: 合成方法与1类似, 用 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_3)(\text{MeOH})_2]$ (51 mg, 0.10 mmol)替代上述 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_1)(\text{MeOH})_2]$, 得到黑色菱形晶体3. 将3置于真空干燥箱50°C干燥6 h, 产率为81 mg (65%, 基于4-abpt). 分子式为 $\text{C}_{106}\text{H}_{116}\text{Fe}_4\text{N}_{20}\text{O}_{26}$ (分子量 $M_r=2309.55$ g/mol). 元素分析的理论结果为: C 55.12%, H 5.06%, N 12.13%; 实际实验值为: C 54.91%, H 5.01%, N 12.12%.

$[(\text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{L}_4)_3(4\text{-abpt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**4**)的合成: 合成方法与**1**类似, 用 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_4)(\text{MeOH})_2]$ (54 mg, 0.10 mmol)替代上述 $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_1)(\text{MeOH})_2]$, 得到黑色菱形晶体**4**. 将**4**置于真空干燥箱50℃干燥10 h, 产率为65 mg (65%, 基于4-abpt). 分子式为 $\text{C}_{84}\text{H}_{82}\text{F}_6\text{Fe}_3\text{N}_{18}\text{O}_{19}$ (分子量 $M_r=1929.19$ g/mol). 元素分析的理论结果为: C 52.30%, H 4.28%, N 13.07%; 实际实验值为: C 52.08%, H 4.19%, N 13.15%.

3 结果与讨论

3.1 配位聚合物**1**~**4**的结构分析

配位聚合物**1**~**4**的晶体学参数列于表S1和S2 (网络版补充材料), 主要键长和键角列于表S3~S6.

100 K时, **1**结晶属于单斜晶系, 属于 $P2_1/c$ 空间群. 其最小不对称单元包含一个Fe(II)、一个席夫碱配体和一个4-abpt配体(图2(a)). 中心Fe(II)处于 $\{\text{FeN}_4\text{O}_2\}$ 的

图 2 (a) **1**的晶体结构; (b) 金属中心Fe(II)离子的配位环境; (c) 一维链状结构图; (d) 二维网状结构图(为清晰可见, 非必要氢原子已被略去, 碳原子-灰色, 氮原子-蓝色, 氧原子-红色, 铁原子-青色) (网络版彩图)

Figure 2 (a) The crystal structure of **1**; (b) coordination environment of central Fe(II); 1D chain (c) and 2D network (d) of **1** (All of the unnecessary hydrogen atoms are omitted for clarity, carbon-gray, nitrogen-blue, oxygen-red, iron-teal) (color online).

八面体配位环境中, 席夫碱配体(N1、N2、O1和O2)位于赤道平面, 两个吡啶N原子(N3和N8A)占据八面体的轴向位置(图2(b)). Fe1-O和Fe1-N的平均键长分别为1.937和1.943 Å, 键角O1-Fe1-O2是88.34°, 它们与文献报道的低自旋Fe(II)离子的键长和键角数值相符^[20-22]. 每个Fe(II)原子与末端的吡啶N原子分别相互连接形成 $\cdots\text{Fe-py-Fe-py}\cdots$ 交替的一维链状结构(图2(c)). 此外, 相邻的一维链状结构通过分子间的弱作用(C25-H25 $\cdots$ O4: 2.526 Å, 135.58°)相互连接形成二维网状结构(图2(d)).

配合物**2**的配位环境和自组装空间结构与**1**相似(图S1(b), 网络版补充材料), 相邻的一维链状结构通过分子间的弱作用(N7-H7A $\cdots$ O6: 2.119 Å, 141.50°)相互连接形成二维网状结构(图3(a)). 此外, 通过分子间的弱作用(C17-H17C $\cdots\pi$ (py ring: C32, C33, C34, C35, C36, N8): 3.813 Å, 171.49°)二维网状结构可进一步构筑成三维结构(图3(b)).

配合物**3**中有两个单体(分子A和分子B), 除了键长和键角的微小差异, 两个独立分子的配位模式是一样的(图4(a)). 因此, 我们选择A分子来详细描述. 分子A由两个独立的Fe(II)离子、一个席夫碱配体和一个4-abpt配体组成, 每一个中心Fe(II)都是六配位, 呈微微扭曲的八面体构型(图4(b)). 在100 K时, **3**的中心原子Fe1: 席夫碱配体中的两个氮原子和两个氧原子占据了赤道位置($\text{O}_{\text{eq}}\text{-Fe-O}_{\text{eq}}$ 角: O1-Fe1-O4 90.52°), 4-abpt

图 3 (a) **2**的二维网状结构; (b) 三维结构图(为清晰可见, 非必要氢原子已被略去, 碳原子-灰色, 氮原子-蓝色, 氧原子-红色, 铁原子-青色) (网络版彩图)

Figure 3 The 2D network (a) and 3D structure (b) of **2** (All of the unnecessary hydrogen atoms are omitted for clarity, carbon-gray, nitrogen-blue, oxygen-red, iron-teal) (color online).

图4 (a) 3的晶体结构; (b) 金属中心Fe(II)离子的配位环境; (c) 一维链状结构图(为清晰可见, 氢原子已被略去, 碳原子-灰色, 氮原子-蓝色, 氧原子-红色, 铁原子-青色) (网络版彩图)

Figure 4 The crystal structure (a) and coordination environment of independent central Fe(II) (b) and 1D chain (c) of 3 (All of the hydrogen atoms are omitted for clarity, carbon-gray, nitrogen-blue, oxygen-red, iron-teal) (color online).

桥联配体中的两个氮原子占据了轴向位置(轴向角: $N9-Fe1-N10A$ 176.85°), 中心原子Fe2: 赤道位置也是被来自于席夫碱配体的两个氮原子和两个氧原子占据着($O_{eq}-Fe-O_{eq}$ 角: $O7-Fe2-O10$ 109.73°), 轴向位置被一个来自于配位甲醇的氧原子和一个来自于4-abpt配体的氮原子占据($N5-Fe2-O25$ 176.22°). 中心原子Fe1与Fe3的配位环境相似, 轴向角: $N19-Fe3-N20B$ 175.65° ; $O_{eq}-Fe-O_{eq}$ 角: $O13-Fe3-O16$ 91.89° ; 中心原子Fe4与Fe2的配位环境相似, 轴向角: $N15-Fe4-O26$ 174.21° ; $O_{eq}-Fe-O_{eq}$ 角: $O19-Fe4-O22$ 111.90° . 从 $O_{eq}-Fe-O_{eq}$ 角的大小可知, Fe1、Fe3与文献报道的低自旋Fe(II)离子的键长、键角一致, 而Fe2与Fe4都处于高自旋(表1)^[21,22]. 此外, 对中心原子Fe1与Fe3: Fe-O和Fe-N的平均键长分别为1.944、1.970 Å和1.949、1.951 Å, 对中心原子Fe2与Fe4: Fe-O和Fe-N的平均键长分别为2.065、2.152 Å和2.069、2.155 Å, 这些键长数据也可以证实中心原子Fe1与Fe3处于低自旋, 中心原子Fe2与Fe4处于高自旋(表1)^[20-22]. 当温度升至250 K, 所有键长都变得更长, 平均键长 $d(Fe-N)=2.175$ Å, $d(Fe-O)=2.53$ Å; 所有的键角都变得更大, Fe1、Fe2、Fe3和Fe4的 $O_{eq}-Fe-O_{eq}$ 角度分别为 106.90° 、 109.20° 、 108.60° 和

表1 配位聚合物3的中心Fe(II)原子的平均键长(Å)和键角($^\circ$)列表

Table 1 The average bond lengths (Å) and angles ($^\circ$) of central Fe(II) in coordination polymer 3

3	100 K	250 K
Fe1-O	1.944 Å	2.020 Å
Fe1-N	1.970 Å	2.174 Å
$O1-Fe1-O4$	90.52°	106.90°
Fe2-O	2.065 Å	2.084 Å
Fe2-N	2.152 Å	2.166 Å
$O7-Fe2-O10$	109.73°	109.20°
Fe3-O	1.949 Å	2.020 Å
Fe3-N	1.951 Å	2.189 Å
$O13-Fe3-O16$	91.89°	108.6°
Fe4-O	2.069 Å	2.087 Å
Fe4-N	2.155 Å	2.170 Å
$O19-Fe4-O22$	111.90°	111.0°

111.00° , 这些晶体数据都说明Fe1、Fe2、Fe3和Fe4均处于高自旋. 对于中心原子Fe1, 每个Fe(II)原子与末端的吡啶N原子分别相互连接形成 $\cdots Fe-py-Fe-py \cdots$ 交替的一维链状结构(图4(c)). 相邻的一维链状结构通过分子间的弱作用($C51-H51 \cdots O12$: 2.490 Å, 159.71°)相互连接形成二维网状结构(图S2). 单晶结构分析表明3存在热诱导自旋转换性质.

配位聚合物4也有两个单体(分子A和分子B). 其中, 分子A的中心铁原子(Fe1)的配位环境和1的相似, 而分子B的中心铁原子(Fe2和Fe3)的配位环境和3的相似(图5(a, b)). 在100 K, 4的平均键长 $Fe1-O$ 1.944 Å, $Fe1-N$ 1.954 Å, $Fe2-O$ 2.107 Å, $Fe2-N$ 2.134 Å, $Fe3-O$ 1.948 Å, $Fe3-N$ 1.951 Å; 键角 $O_{eq}-Fe-O_{eq}$: $O3-Fe1-O6$ 89.58° , $O9-Fe2-O12$ 109.68° 和 $O16-Fe3-O19$ 90.54° (表2). 基于这些晶体参数, Fe1和Fe3处于低自旋, 而Fe2处于高自旋. 随着温度的升高, 键长变得越来越长, 键角变得越来越大, 通过相应的键长、键角的变化可以准确地判断中心金属原子Fe的高低自旋状态^[20]. 当温度升至160 K, 平均键长 $d(Fe-N)=2.031$ Å, $d(Fe-O)=2.002$ Å; 所有的键角Fe1、Fe2和Fe3的 $O_{eq}-Fe-O_{eq}$ 角分别为 92.36° 、 110.26° 和 91.59° ; 当温度升至250 K, 平均键长 $d(Fe-O)=2.046$ Å, $d(Fe-N)=2.161$ Å, 所有的键角Fe1、Fe2和Fe3的 $O_{eq}-Fe-O_{eq}$ 角分别为 108.58° 、 107.98° 和 106.74° ; 此时Fe1、Fe2和Fe3均处于高自旋;

图 5 (a) 4 的晶体结构; (b) 金属中心 Fe(II) 离子的配位环境; (c) 一维链状结构图(为清晰可见, 氢原子已被略去, 碳原子-灰色, 氮原子-蓝色, 氧原子-红色, 铁原子-青色) (网络版彩图)

Figure 5 The crystal structure (a) and coordination environment of independent central Fe(II) (b) and 1D chains (c) of 4 (All of the hydrogen atoms are omitted for clarity, carbon-gray, nitrogen-blue, oxygen-red, iron-teal) (color online).

表 2 配位聚合物 4 的中心 Fe(II) 原子的平均键长(Å)和键角(°)列表

Table 2 The average bond lengths (Å) and angles (°) of central Fe(II) in coordination polymer 4

4	100 K	160 K	250 K	298 K
Fe1–O	1.944 Å	1.951 Å	2.007 Å	1.992 Å
Fe1–N	1.954 Å	1.978 Å	2.186 Å	2.189 Å
O3–Fe1–O6	89.58°	92.36°	108.58°	107.1°
Fe2–O	2.107 Å	2.103 Å	2.127 Å	2.101 Å
Fe2–N	2.134 Å	2.148 Å	2.129 Å	2.119 Å
O9–Fe2–O12	109.68°	110.26°	107.98°	108.10°
Fe3–O	1.948 Å	1.951 Å	2.003 Å	2.014 Å
Fe3–N	1.951 Å	1.968 Å	2.167 Å	2.162 Å
O16–Fe3–O19	90.54°	91.59°	106.74°	109.0°

同样地, 当温度升至 298 K, 平均键长 $d(\text{Fe–O})=2.035 \text{ Å}$, $d(\text{Fe–N})=2.157 \text{ Å}$, 所有的键角 Fe1、Fe2 和 Fe3 的

$\text{O}_{\text{eq}}\text{–Fe–O}_{\text{eq}}$ 角分别为 107.1° 、 108.1° 和 109.0° ; 此时的 Fe1、Fe2 和 Fe3 均处于高自旋^[20–22]. 对于中心原子 Fe1 和 Fe3, 每个 Fe(II) 原子与末端的吡啶 N 原子分别相互连接形成 $\cdots\text{Fe–py–Fe–py}\cdots$ 交替的一维链状结构(图 5(c)). 和 3 一样, 4 中也发生了热诱导的自旋转换行为.

3.2 X射线粉末衍射

如图 S6 所示, 配位聚合物 1~4 的粉末 X 射线衍射花样与单晶结构模拟的结果基本一致, 说明它们的多晶状态同单晶结构一致, 并且不含其它杂质相.

3.3 磁学性质

在温度为 300~2 K、外加磁场 1 kOe 下, 对配位聚合物 1~4 的变温磁化率进行了测试. 此外, 我们也对 3 和 4 从 2~300 K 的升温曲线进行了测试, 升温与降温曲线重合, 并没有观察到热滞回现象(图 6).

在测试的整个温度区间内, 1 始终处于低自旋的状态, 室温(300 K)下, 1 的摩尔磁化率 $\chi_{\text{M}}T$ 实验值近似为 $0.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. 这一结果与 X 射线单晶结构分析的结果一致. 室温(300 K)下, 2 的摩尔磁化率 $\chi_{\text{M}}T$ 实验值为 $3.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 与一个高自旋态 Fe(II) 离子的理论值吻合^[20–22]. 在 300~30 K, $\chi_{\text{M}}T$ 值逐渐缓慢地减小, 在 30 K 时达 $3.03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. 随后在 30 K 以下, $\chi_{\text{M}}T$ 值迅速减小, 在 2 K 时达 $2.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 可能是高自旋态 Fe(II) 离子的零场分裂导致的. 300 K 时, 3 的摩尔磁化

图 6 温度 2~300 K、外加磁场 1 kOe 下, 1~4 (a~d) 的变温磁化率曲线(网络版彩图)

Figure 6 Temperature dependence of $\chi_{\text{M}}T$ data in warming and cooling modes for 1~4 (a~d) under 1 kOe applied dc field and 2~300 K (color online).

率 $\chi_M T$ 实验值为 $12.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 这说明每一个Fe(II)都处于高自旋态. 在300~180 K, $\chi_M T$ 从12.09降为 $11.68 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 在180~65 K, $\chi_M T$ 迅速减小, 然后再缓慢减小, 直到25 K, $\chi_M T$ 减小为 $7.18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 这表明3具有渐变且不完全的自旋交叉行为. 随后在25 K以下, $\chi_M T$ 迅速下降, 这可能是由残留高自旋态Fe(II)离子的零场分裂导致的, 而不是来自分子间的反铁磁相互作用(由于分子内Fe...Fe最短距离为 $7.543 \text{ \AA}$, 金属离子之间的相互作用很弱)^[8]. 3的降温 and 升温测试曲线重合, 自旋转换温度 $T_{1/2}$ 为115 K. 室温下, 4的 $\chi_M T$ 值为 $8.76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 在300~2 K之间包含两步自旋转换. 第一步自旋转换: 在300~165 K区间, $\chi_M T$ 值呈先慢后快的降低趋势, 在165 K达 $6.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 自旋转换的温度 $T_{1/2}$ 为188 K. 第二步自旋转换: 温度低于165 K, $\chi_M T$ 值仍然降低, 先是迅速降低, 然后逐渐缓慢降低, 在20 K时达 $4.46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. 这一步的自旋转换温度 $T_{1/2}$ 为95 K, 此时依然约有50%的Fe(II)离子处于高自旋态, 表明4具有渐变且不完全的自旋交叉行为. 20 K以下, $\chi_M T$ 迅速下降, 2 K时, $\chi_M T$ 为 $3.70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

配位聚合物1~4的磁学性质与X射线衍射单晶结构特征基本一致. 这一系列的数据证实了晶体结构和磁学性质之间的强相关性. 取代基的不同会导致铁中心配体场强度的差异, 配合物中存在两个或两个以上的不等价的铁中心会引起阶梯式自旋跃迁^[23]. 此外, 协同作用的数量以及强度对配合物的自旋交叉性质有一定的影响^[22,24]. 配位聚合物1代表了理想的一维链状结构, 1在磁性测量的温度范围内处于低自旋. 配位聚合物2表现出顺磁性, 这很可能是由于配体基团的微小变化改变了中心Fe(II)原子的配体场整体强度, 从而导致1和2的磁性有所差异. 而分子间相互作用的研究对理解磁性质具有重要意义. 尤其是相互作用间的差异极易导致配合物的磁性差异. 在配位聚合物3和4中, 不仅存在多个不对称的铁中心, 还具有多种强度不同的氢键作用(表S7和图S4, S5). 对于3, “之”字链结构的一维链和链与链之间的氢键作用, 使铁中心呈现出一步自旋转换现象^[25,26]. 对于4, 一维链状的“之”字链结构、链与链之间的氢键作用以及分子内的经典氢键作用, 使铁中心呈现出两步自旋转换现象^[25,26]. 此外, Fe(II)中心的整体配体场强度可能是它们自旋交叉特性不同的一个关键因素.

3.4 变温电子导电性质

配位聚合物1~4压片样品(薄片的厚度为0.1 cm, 表面积为 0.1256 cm^2)的变温电阻率的测量条件和方法是: 零场下, 在300~2 K温度范围内使用双电极法测试获得(图7).

室温下, 1~4的电阻率分别为 4.409×10^7 、 4.593×10^7 、 4.609×10^7 和 $4.414 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$. 变温电阻率曲线表明, 在测试的温度范围内, 随着温度的降低, 电阻率逐渐降低. 3和4的电阻率分别在265~185 K和265~75 K的温度范围内明显降低, 其变化趋势与自旋转变相吻合(图7), 这表明配位聚合物的磁学性质和导电性质之间存在着某种相互作用. 配位聚合物3和4的变温晶体测试表明, 键长、键角和Fe(II)高、低自旋态的改变会导致配位聚合物的电导率也发生相应的变化. 与自旋交叉相关的几何和电子因素以及相互作用需要全面考虑, 才可能理解结构与性质、导电和磁性之间的关系^[24].

4 结论

本文以4种结构相近的四齿席夫碱配体, 分别与 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 和桥联配体4-abpt结合得到了4例Fe(II)配位聚合物, 并对其进行了X射线单晶衍射、元素分析、磁性以及导电等一系列表征. 结果表明, 配位聚合物1~4均是一维链状结构; 1处于低自旋, 2是顺磁性的材料, 3呈现一步自旋转换, 4呈现两步自旋转换. 不同类

图7 温度2~300 K、零场下, 1~4 (a~d)的变温电子导电测试

Figure 7 Temperature dependence of electrical data 1-4 (a-d) under zero dc field and 2-300 K.

型的磁作用归因于它们结构上的微小差异, 结构中多个不对称铁中心的存在使得配合物呈现多步自旋转

变. 1~4 的变温电导率的变化与其磁性变化相吻合, 表明电学性质与磁学性质之间存在着相互作用.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Kumar KS, Ruben M. *Coord Chem Rev*, 2017, 346: 176–205
- 2 Bousseksou A, Molnár G, Salmon L, Nicolazzi W. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3313–3335
- 3 Meng YS, Liu T. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 1369–1379
- 4 Sato O. *Nat Chem*, 2016, 8: 644–656
- 5 Gaspar AB, Ksenofontov V, Seredyuk M, Gütllich P. *Coord Chem Rev*, 2005, 249: 2661–2676
- 6 Nan CW. *Sci Sin-Technol*, 2015, 45: 339–357 (in Chinese) [南策文. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 339–357]
- 7 Scott HS, Staniland RW, Kruger PE. *Coord Chem Rev*, 2018, 362: 24–43
- 8 Ge JY, Chen Z, Zhang L, Liang X, Su J, Kurmoo M, Zuo JL. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 8789–8793
- 9 Yuan J, Wu SQ, Liu MJ, Sato O, Kou HZ. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9426–9433
- 10 Harding DJ, Harding P, Phonsri W. *Coord Chem Rev*, 2016, 313: 38–61
- 11 Gütllich P, Goodwin HA. *Spin Crossover in transition Metal Compounds I-III*. Berlin/Heidelberg: Springer, 2004
- 12 Halcrow MA. *Spin Crossover Materials*. Chichester: Wiley, 2013
- 13 Bauer W, Schlamp S, Weber B. *Chem Commun*, 2012, 48: 10222–10224
- 14 Wang HY, Ge JY, Hua C, Jiao CQ, Wu Y, Leong CF, D'Alessandro DM, Liu T, Zuo JL. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5465–5470
- 15 Lochenie C, Schötz K, Panzer F, Kurz H, Maier B, Puchtl F, Agarwal S, Köhler A, Weber B. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 700–709
- 16 Liu W, Peng YY, Wu SG, Chen YC, Hoque MN, Ni ZP, Chen XM, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14982–14986
- 17 Zhang CJ, Lian KT, Wu SG, Liu Y, Huang GZ, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 911–917
- 18 Jäger EG, Häussler E, Rudolph M, Schneider A. *Z Anorg Allg Chem*, 1985, 525: 67–85
- 19 Bentiss F, Lagrenée M, Barbry D. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41: 1539–1541
- 20 Gómez V, de Pipaón CS, Maldonado-Illescas P, Waerenborgh JC, Martin E, Benet-Buchholz J, Galán-Mascarós JR. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11924–11927
- 21 Rosario-Amorin D, Dechambenoit P, Bentaleb A, Rouzières M, Mathonière C, Clérac R. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 98–101
- 22 Nihei M, Yanai Y, Hsu IJ, Sekine Y, Oshio H. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 591–594
- 23 Neville S, Leita B, Halder G, Kepert C, Moubaraki B, Létard JF, Murray K. *Chem Eur J*, 2008, 14: 10123–10133
- 24 Halcrow MA. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 4119–4142
- 25 Muñoz MC, Gaspar AB, Galet A, Real JA. *Inorg Chem*, 2007, 46: 8182–8192
- 26 Rodríguez-Velamazán JA, Castro M, Palacios E, Burriel R, Kitazawa T, Kawasaki T. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 1256–1261

Spin-crossover iron(II) coordination polymers with tetradentate Schiff-base ligands

Ya-Ru Qiu¹, Jing-Yuan Ge², Jia-Qian Li¹, Jian Su^{1*}, Jing-Lin Zuo^{1*}

¹ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

² College of Chemistry & Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

*Corresponding author (email: zuojl@nju.edu.cn)

Abstract: A series of iron(II) coordination polymers, named $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_1)(4\text{-abpt})]$ (**1**), $[(\text{Fe}^{\text{II}})(\text{L}_2)(4\text{-abpt})]$ (**2**), $[(\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{L}_3)_2(4\text{-abpt})\cdot\text{MeOH}]\cdot[(\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{L}_3)_2(4\text{-abpt})]$ (**3**) and $[(\text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{L}_4)_3(4\text{-abpt})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (**4**) ($\text{H}_2\text{L}_1=3,3'-((1,2\text{-phenylenebis(azanediyl))bis(methanylylidene))bis(pentane-2,4-dione)}$, $\text{H}_2\text{L}_2=\text{diethyl } 2,2'-((\text{naphthalene-2,3-diylbis(azanediyl))bis(methanylylidene))}(2E,2'E)\text{-bis(3-oxobutanoate)}$, $\text{H}_2\text{L}_3=\text{diethyl } 2,2'-((1,2\text{-phenylenebis(azanediyl))bis(methanylylidene))}(2E,2'E)\text{-bis(3-oxobutanoate)}$, $\text{H}_2\text{L}_4=\text{diethyl } 2,2'-(((4,5\text{-difluoro-1,2-phenylenebis(azanediyl))bis(methanylylidene))}(2E,2'E)\text{-bis(3-oxobutanoate))}$), with tetradentate Schiff-base ligands and 3,5-di(pyridin-4-yl)-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine (4-abpt) as a bridging ligand were obtained by solvent evaporation method and characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction, magnetic measurements, electrical resistivity and single-crystal X-ray diffraction. Compound **1–4** are one-dimensional (1D) chains. Magnetic measurements reveal that **3** possesses a one-step spin transition ($T_{1/2}=115$ K), and compound **4** features two-step spin transitions ($T_{1/2}=188$ and 95 K, respectively) at higher temperatures.

Keywords: Fe(II) coordination polymer, spin crossover, crystal structure, Schiff-base ligand

doi: [10.1360/SSC-2020-0128](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0128)