

Ferrum Derivatives of pzC(Me)NOH Ligand: Synthesis, Structure and Magnetic Study

Honggang Zhang*, Hua Yang, Dacheng Li, Jianmin Dou*

Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, School of Chemical and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng Shandong
Email: *373621901@qq.com, *jmdou@lcu.edu.cn

Received: May 6th, 2019; accepted: May 21st, 2019; published: May 28th, 2019

Abstract

Two Fe^{III}-complexes based on pzC(Me)NOH (Hpyzaox): [Fe₂(pyzaox)₃(H₂O)₃]·2(NO₃)·(OH)·5(H₂O) (1), [Fe₃(pyzaox)₆]·6(TfO)·3(H₃O)·10(H₂O)·2(MeOH) (2) have been synthesized. The complex 1 contains two Fe^{III} ions, and one of Fe^{III} ions connects with three Hpyzaox ligands. The complex 2 contains three Fe^{III} ions, and the two bipolar Fe^{III} ions connect with three Hpyzaox ligands respectively. Analysis of the magnetic properties of complex 2 reveals that under 1000 Oe dc field the complex 2 shows significant frequency-dependent in-phase (χ') and out-of phase (χ'') ac signal. This slow magnetic relaxation phenomenon at low temperature reveals that the complex 2 exhibits single molecular magnetic behavior.

Keywords

Pyrazinyloximato, Ferrum Complexes, Magnetic Study

吡嗪酮肟铁金属衍生物的合成、结构及磁性研究

张宏刚*, 杨 华, 李大成, 窦建民*

聊城大学, 化学化工学院, 山东省化学储能与新型电池技术重点实验室, 山东 聊城
Email: *373621901@qq.com, *jmdou@lcu.edu.cn

收稿日期: 2019年5月6日; 录用日期: 2019年5月21日; 发布日期: 2019年5月28日

摘 要

以吡嗪酮肟为配体合成了两个铁金属配合物: [Fe₂(pyzaox)₃(H₂O)₃]·2(NO₃)·(OH)·5(H₂O) (1),

*通讯作者。

[Fe₃(pyzaox)₆]·6(TfO)·3(H₃O)·10(H₂O)·2(MeOH) (2)。配合物1是一个双核铁配合物, 其中一个铁离子与三个吡嗪酮肟配体连接。配合物2是一个三核铁配合物, 两端的铁离子分别与三个吡嗪酮肟配体连接。对配合物2进行了磁学性质的测试, 测试结果表明: 配合物2在1000 Oe外加直流磁场下表现出了频率依赖的实部(χ')和虚部(χ'')交流信号, 这种低温下的慢磁弛豫现象证明了配合物2表现出单分子磁体行为。

关键词

吡嗪肟, 铁配合物, 磁性研究

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属配合物作为一种包含了过渡、稀土等金属中心的功能化材料, 受到了越来越多的关注。通过选择不同的配体以及金属中心, 可以在一定程度上调控配合物的分子结构以实现其在荧光[1]、催化[2]、生物活性[3]以及磁性[4]等方面的应用。自从单分子磁体以及其低温下的超顺磁现象被发现以来, 设计并合成出结构新颖、阻塞温度高的单分子磁体, 以扩展纳米级磁性材料和磁储存材料领域, 已成为科学家们所研究的一个热点[5] [6] [7]。

吡嗪肟类配体由于其结构中包含了多个配位原子, 在反应中表现出十分优异的配位能力而受到诸多科学家的关注。因此, 近年来有诸多研究报道了基于吡嗪肟类配体所构筑的金属配合物。Ivana Martinić等[8]通过使用吡嗪羟肟酸配体合成出了具有三层夹心结构的多核金属配合物, 并研究了其红外光学成像性质。Xiao-Ting Wang等[9]通过使用吡嗪酮肟配体合成出了新型 3d-4f 金属配合物, 通过研究其磁学性质发现该配合物表现出单分子磁体行为。Hui-Ming Dong等[10]通过使用吡嗪胺肟配体合成出了一系列具有蝴蝶型结构的新型 3d-4f 金属配合物, 并通过对其磁性的研究证实了该系列配合物是新型的单分子磁体。

本文选择吡嗪酮肟作为配体, 与过渡金属盐、稀土金属盐进行反应利用溶液挥发法制得了两个具有单晶结构的铁金属配合物, 并对配合物进行了 X-射线单晶衍射、磁学性质等表征和测试。测试结果表明, 配合物 2 在 1000 Oe 外加直流场下表现出了显著的单分子磁体行为。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

乙酰吡嗪(试剂纯), 山东吉田香料股份有限公司。无水甲醇(分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司。Fe(NO₃)₃·9H₂O (98%), Dy(NO₃)₃·6H₂O (98%), Fe(TfO)₂ (98%), Dy(TfO)₃ (98%), 萨恩化学技术有限公司。三乙胺(分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司。实验用水为重蒸水。

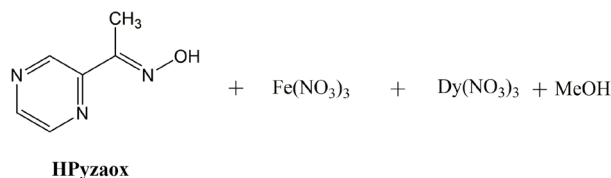
Agilent Gemini E 单晶衍射仪, 美国安捷伦公司。MPMS-XL7 磁化强度测量仪, Quantum Design 公司。

2.2. 吡嗪酮肟配体的合成

称取乙酰吡嗪(6.50 g, 0.06 mol)溶于 120.0 mL H₂O 中。称取 4.0 g (0.120 mol)盐酸羟胺、4.6 g (0.120 mol) NaOH 在冰浴环境下溶于 20.0 mL H₂O 中。将盐酸羟胺和 NaOH 的混合溶液加入到 120.0 mL 乙酰吡嗪的水溶液中, 在室温下反应 6.0 h。然后向此溶液中加入稀盐酸调节 pH 为 5-6, 产生粉色沉淀, 将沉淀过滤后使用 MeOH 重结晶后得到 16.75 g 白色毛絮状产物。产率约 57.43%。

2.3. 配合物 $[\text{Fe}_2(\text{pyzaox})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2(\text{NO}_3)\cdot (\text{OH})\cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ 1 的制备

称取 0.07 g (0.50 mmol) 吡嗪酮肟配体、0.20 g (0.50 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.0456 g (0.10 mmol) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.40 mmol 三乙胺溶于 20.0 mL MeOH 中, 室温下搅拌反应 5.0 h 后过滤, 滤液在室温环境下自然挥发。一个月后得到黑色块状晶体, 产率约为 11.0% (方案 1)。

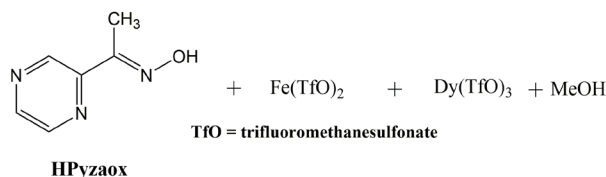


Scheme 1. The synthetic of complex 1

方案 1. 配合物 1 的合成方法

2.4. 配合物 $[\text{Fe}_3(\text{pyzaox})_6]\cdot 6(\text{TfO})\cdot 3(\text{H}_3\text{O})\cdot 10(\text{H}_2\text{O})\cdot 2(\text{MeOH})$ 2 的制备

称取 0.07 g (0.50 mmol) 吡嗪酮肟配体、0.178 g (0.50 mmol) $\text{Fe}(\text{TfO})_2$ 、0.06 g (0.10 mmol) $\text{Dy}(\text{TfO})_3$ 、0.40 mmol 三乙胺溶于 20.0 mL MeOH 中, 室温下搅拌反应 5.0 h 后过滤, 滤液在室温环境下自然挥发。一个月后得到黑色块状晶体, 产率约为 11.0% (方案 2)。



Scheme 2. The synthetic of complex 2

方案 2. 配合物 2 的合成方法

2.5. 晶体数据收集与结构解析

X-射线单晶衍射结构测定在室温下进行。用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)以 ω 扫描方式收集衍射点, 收集的数据通过 SAINT 程序还原并用 SADABS 方法进行半经验吸收校正。结构解析和精修分别采用 SHELXTL 程序的 SHELXS 和 SHELXL 完成。先用重原子法确定金属原子的位置, 然后用差值函数法和最小二乘法得到全部非氢原子的坐标及各向异性参数, 并用理论加氢法得到氢原子的位置, 最后用最小二乘法对晶体结构进行精修。详细晶体学数据列于表 1。

Table 1. Crystallographic data and structure refinement summary for complexes 1, 2

表 1. 配合物 1、2 的晶体学数据表

Complex	1	2
Chemical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{N}_{11}\text{O}_{14}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{Fe}_3\text{N}_{18}\text{O}_{39}\text{S}_6\text{F}_{18}$
CCDC number	1847050	1874579
M, g mol ⁻¹	734.21	2170.52
Crystal system	Orthorhombic	Trigonal
a/Å	8.9614 (8)	14.1200 (13)
b/Å	20.4341 (16)	14.1200 (13)

Continued

c/Å	31.607 (2)	89.410 (6)
Unit cell volume/Å ³	5787.8 (8)	15438 (2)
Temperature/K	298 (3)	298 (3)
Space group	Pbca	R -3 c
Z	8	6
Absorption coefficient, μ/mm ⁻¹	1.089	0.445
Rint	0.0808	0.1195
R1 a (I > 2σ(I))	0.0564	0.0999
wR2 b (all data)	0.1366	0.2582
Goodness of fit on F 2	1.042	0.782
Largest diff. peak and hole / e.Å ⁻³	1.060 and -0.526	0.909 and -0.498

3. 结果与讨论

3.1. 晶态配合物[Fe₂(pyzaox)₃(H₂O)₃]·2(NO₃)·(OH)·5(H₂O) 1 的晶体结构

X-射线单晶衍射结果表明, 配合物 **1** 是一个双核铁金属配合物, 该配合物属于正交晶系, Pbca 空间群。如图 1 所示, 配合物中包含了 2 个铁离子以及 3 个吡嗪酮肟配体。其中三个吡嗪酮肟配体脱掉肟基上的一个 H 原子并通过吡嗪环内侧的 N 原子以及肟基 N 原子共同螯合了一个铁离子, 肟基的氧原子则螯合了第二个铁离子。由肟基所螯合的铁离子上还有三个水分子参与配位。这是一个正三价的阳离子, 分子外界有两个硝酸根离子和一个氢氧根离子参与电荷平衡。

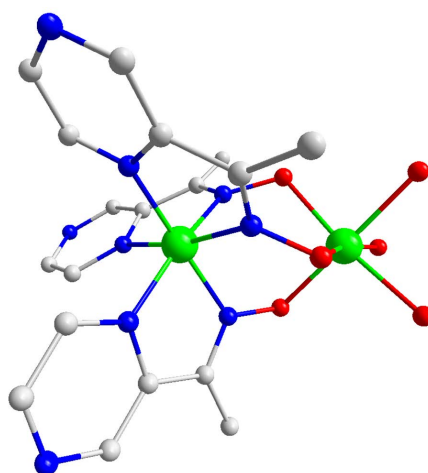


Figure 1. The molecular structure of complex 1
图 1. 配合物 1 的分子结构

3.2. 晶态配合物[Fe₃(pyzaox)₆]·6(TfO)·3(H₃O)·10(H₂O)·2(MeOH) 2 的晶体结构

X-射线单晶衍射结果表明, 配合物 **2** 是一个三核铁配合物, 属于三方晶系, R-3c:H 空间群。如图 2 所示, 该配合物中包含了三个铁离子, 位于两极的六个吡嗪酮肟配体各自脱掉肟基上的 H 原子并利用吡嗪 N 原子和肟基 N 原子在两端分别螯合一个铁离子, 两极的六个吡嗪酮肟中的肟基 O 原子在中心位置螯

合了一个铁离子。这样一来，三个铁离子呈直线型排列。六个吡嗪酮肟配体分布于两端。此外，分子整体是一个正三价的阳离子，外界游离有六个三氟甲烷磺酸根离子以及3个水合氢离子参与电荷平衡。

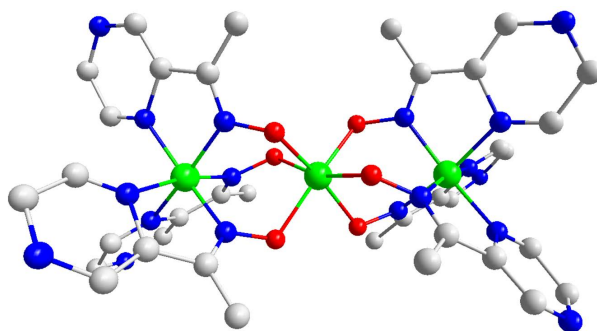


Figure 2. The molecular structure of complex 2
图 2. 配合物 2 的分子结构

3.3. 配合物 2 的磁性研究

对配合物 2 进行了磁性性质的测试，在 1000 Oe 直流场下，1.8 K~300 K 温度区间内的变温磁化率测试结果如图 3 所示：在 50 K 以上的高温区间内， $\chi_M T$ 值随着温度的下降而保持平稳且缓慢的降低，50 K 以下低温区间内 $\chi_M T$ 值随温度的下降而发生迅速的降低，这说明配合物 2 中可能存在着塞曼分裂和零场分裂的相互作用。

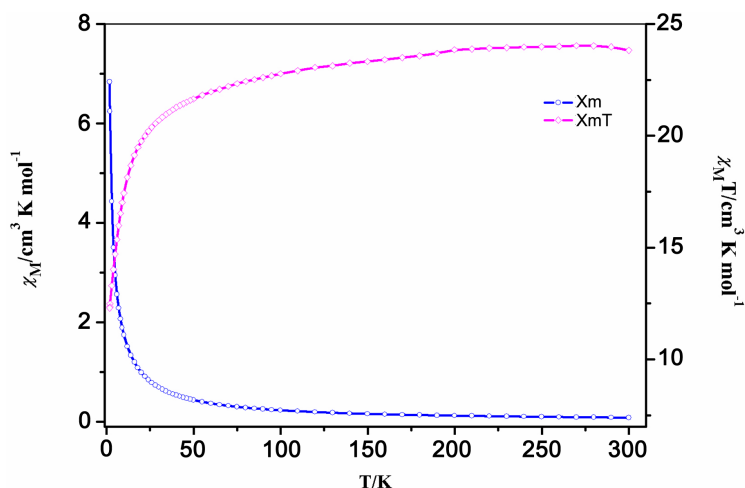


Figure 3. The variable-temperature magnetic susceptibility for complex 2
图 3. 配合物 2 的变温磁化率

在 2 K~12 K, 1 Hz~1000 Hz 条件下对配合物 2 进行了交流磁化率的测试。测试结果表明，在零场下配合物 2 未能表现出频率依赖的实部信号(χ')或虚部信号(χ'')。如图 4 所示，通过对配合物 2 施加一个 1000 Oe 的外加直流磁场来进一步测试后发现，配合物 2 表现出了明显的频率依赖的实部(χ')和虚部(χ'')交流信号。这种在低温下表现出的慢磁弛豫现象证实了配合物 2 具有单分子磁体行为[11] [12] [13]。由于测试仪器限制，未能在 2K 温度以上获得虚部信号(χ'')的峰值。在此情况下，利用 Debye 公式 $\ln(\chi''_M/\chi'_M) = \ln(\omega\tau_0) + \Delta E_{\text{eff}}/k_B T$ 对数据进行拟合，获得如图 5 所示的 $\ln(\chi''_M/\chi'_M)$ vs. $1/T$ 曲线，并计算出其能垒 ΔE_{eff} 为 5.11 K，弛豫时间 τ_0 为 4.41×10^{-6} s。

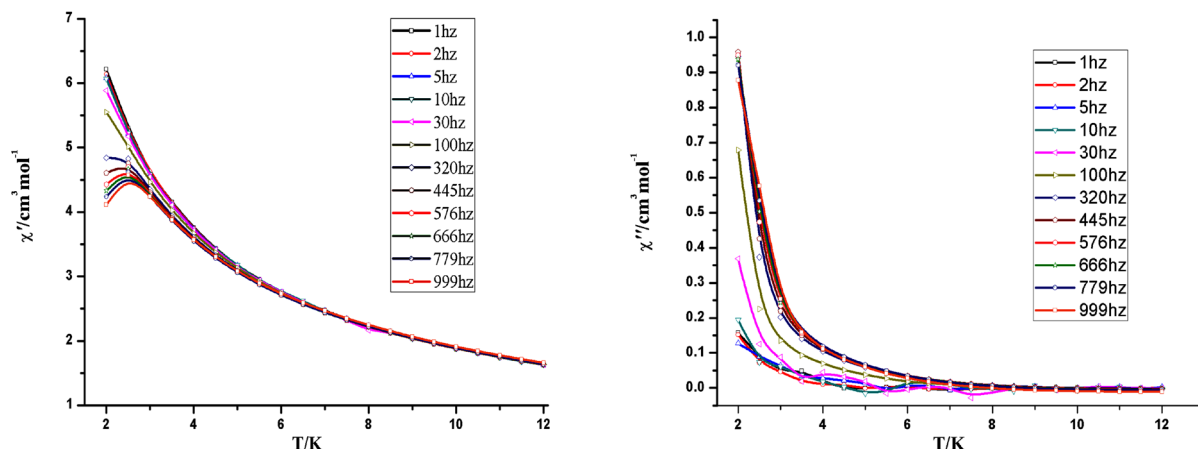


Figure 4. The plots of in-of-phase (χ') (left) and out-of-phase (χ'') (right) signals in zero dc field for complex **2**
图 4. 在 1000 Oe 外加直流磁场下配合物 **2** 的虚部磁化率信号(左: 实部, 右: 虚部)

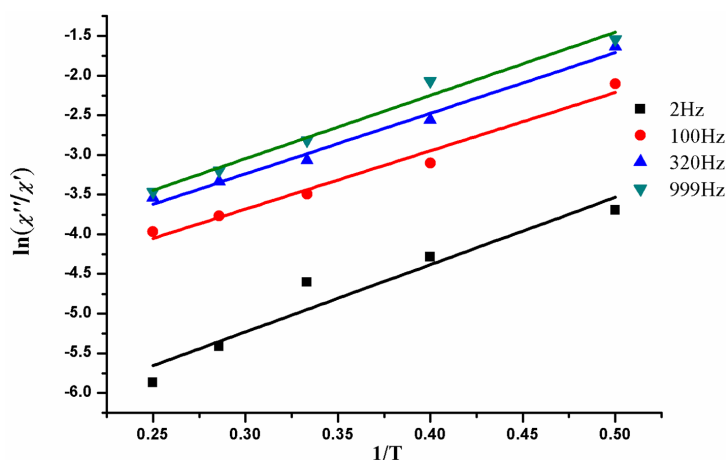


Figure 5. Plot of $\ln(\chi''M/\chi'M)$ vs. $1/T$ for **2**
图 5. 配合物 **2** $\ln(\chi''M/\chi'M)$ vs. $1/T$ 拟合曲线

4. 结论

本文选择吡嗪酮肟为配体, 与过渡、稀土盐反应获得了两个具有单晶结构的金属配合物。并对其单晶结构、磁学性质进行表征和测试。结果表明, 配合物 **1** 是一个双核铁配合物, 配合物 **2** 是一个三核铁配合物, 两者在溶液中均能稳定存在。通过对配合物 **2** 的磁学性质研究后发现, 在 1000 Oe 外加直流磁场下, 该配合物表现出单分子磁体行为, 通过对数据进行拟合后获得其有效能垒为 5.11 K, 弛豫时间为 4.41×10^{-6} s。本实验以吡嗪酮肟为配体合成了新的具有单分子磁体行为的金属配合物, 为寻找新型单分子磁体提供了借鉴和思路。

致谢

本研究获得山东省化学储能与新型电池技术重点实验室国家自然科学基金项目(21671093, 21271097)的资助。感谢聊城大学化学化工学院提供的实验环境与科研氛围。

参考文献

- [1] Nguyen, T.N., Chow, C.Y., Eliseeva, S.V., Trivedi, E.R., Kampf, J.W., Martinić, I., Petoud, S. and Pecoraro, V.L.

- (2018) One-Step Assembly of Visible and Near-Infrared Emitting Metallacrown Dimers Using a Bifunctional Linker. *Chemistry A European Journal*, **24**, 1031-1035. <https://doi.org/10.1002/chem.201703911>
- [2] Si, T.K., Chakraborty, S., Mukherjee, A.K., Drew, M.G.B. and Bhattacharyya, R. (2008) Novel Supramolecular Network in Tri- and Mono-Nuclear Oxovanadium(V)-Salicyl-Hydroximate: Synthesis, Structure and Catalytic Oxidation of Hydrocarbons Using H₂O₂ as Terminal Oxidant. *Polyhedron*, **27**, 2233-2242. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.03.031>
- [3] Panda, G., Selim, M., Pal, R. and Mukherjee, K.K. (2009) Biophysical, Spectroscopic vis-a-vis Biochemical Investigation on DNA-Metalloprotein Interaction: A Model Study Involving Cobalt(II)-Glutathione Complex. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **140**, 281-286. <https://doi.org/10.1007/s00706-008-0016-3>
- [4] Thaddeus, T. and Pecoraro, V.L. (2010) A Mixed 3d-4f 14-Metallacrown-5 Complex That Displays Slow Magnetic Relaxation through Geometric Control of Magnetoanisotropy. *Inorganic Chemistry*, **49**, 9104-9106. <https://doi.org/10.1021/ic101121d>
- [5] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. and Novak, M.A. (1993) Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature*, **365**, 141-143. <https://doi.org/10.1038/365141a0>
- [6] Sessoli, R., Tsai, H.L., Schake, A.R., Wang, S.Y., Vincent, J.B., Folting, K., Gatteschi, D., Christou, G. and Hendrickson, D.N. (1993) High-Spin Molecules: [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄]. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 1804-1816. <https://doi.org/10.1021/ja00058a027>
- [7] Guo, F.S., Day, B.M., Chen, Y.C., Tong, M.L., Mansikkamäki, A. and Layfield, R.A. (2018) Magnetic Hysteresis up to 80 Kelvin in a Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet. *Science*, **362**, 1400-1403. <https://doi.org/10.1126/science.aav0652>
- [8] Martinić, I., Eliseeva, S.V., Nguyen, T.N., Pecoraro, V.L. and Petoud, S. (2017) Near-Infrared Optical Imaging of Necrotic Cells by Photostable Lanthanide-Based Metallacrowns. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 8388-8391. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01587>
- [9] Wang, X.T., Dong, H.M., Wang, X.G., Yang, E.C. and Zhao, X.J. (2016) Two Oxime-Based {Ln^{III}₃Ni^{II}₃} Clusters with Triangular {Ln₃(μ₃-O₂)}⁷⁺ Core: Solvothermal Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties. *Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie*, **642**, 1166-1172. <https://doi.org/10.1002/zaac.201600253>
- [10] Dong, H.M., Zhang, Z.C., Li, Y.H., Liu, Z.Y., Yang, E.C. and Zhao, X.J. (2018) High-Nuclear Heterometallicoxime Clusters Assembled from Triangular Subunits: Solvothermalsyntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties. *Dalton Transactions*, **47**, 169-179. <https://doi.org/10.1039/C7DT03692B>
- [11] Mereacre, V.M., Ako, A.M., Clerac, R., Wernsdorfer, W., Filoti, G., Bartolome, J., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2007) A Bell-Shaped Mn₁₁Gd₂ Single-Molecule Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 9249. <https://doi.org/10.1021/ja071073m>
- [12] Zhao, X.Q., Wang, J., Bao, D.X., Xiang, S., Liu, Y.J. and Li, Y.C. (2017) The Ferromagnetic [Ln₂Co₆] heterometallic Complexes. *Dalton Transactions*, **46**, 2196-2203. <https://doi.org/10.1039/C6DT04375E>
- [13] Liu, S.J., Zeng, Y.F., Xue, L., Han, S.D., Jia, J.M., Hu, T.L. and Bu, X.H. (2014) Tuning the Magnetic Behaviors in [Fe^{III}₁₂Ln^{III}₄] Clusters with Aromatic Carboxylate Ligands. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **1**, 200-206. <https://doi.org/10.1039/C3QI00083D>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org