

Abstract

This reports details the synthesis and characterization of several series of Fe(II), Fe(III), Co(II) and Mn(III) compounds which exhibit interesting temperature dependent magnetic behaviour. In the quest for new Fe(II) spin crossover materials we prepared three N-N chelates, benzothiazolymethylene-4-X-phenyl amine (btpa-X), 2-arylimidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline (imidphen-R) and imidazol-X-ylmethylene-aryl amine (X-ima-Ar) which have been fully characterized. In the case of the X-ima-Ar ligands structural studies show extensive N-H...N and C-H... π interactions.

The Fe(II) complexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{btpa-X})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{imidphen-R})_2]$ are prepared from $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ and show in the latter case LS only behaviour with no evidence of spin crossover. In contrast, $[\text{Fe}(\text{X-ima-Ar})_2][\text{Y}]_2 \cdot \text{sol}$ exhibit highly variable spin crossover characteristics with $T_{1/2}$ varying from 100-350 K. Structural studies of $[\text{Fe}(\text{4-ima-Bp})_2][\text{ClO}_4] \cdot 3\text{ROH}$ reveal LS Fe(II) centres with extensive hydrogen bonding and C-H... π interactions while in $[\text{Fe}(\text{4-ima-Fl})_3][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{sol}$ the Fe(II) centres are HS with π - π interactions. Photomagnetic studies prove that two of the compounds undergo almost 100% LIESST up to 50 K.

A series of chelating tridentate N,N,O donor ligands have been prepared: 1-((pyridin-2-ylmethylimino)methyl)naphthalen-2-ol (HpnaI), 2-(benzothiazol-2-ylmethyleneamino)-phenol (Hbap), 2-((1H-imidazol-2-yl)methyleneamino)phenol (2-H₂imap) and 2-((1H-imidazol-4-yl)methylene-amino)phenol (4-H₂imap) and fully characterized. Structures of the Ni(II) complexes, $[\text{Ni}(\text{pnaI})\text{X}]$ (X = NCS and N₃) show a square planar Ni centre with strong π - π stacking observed in both structures. The two ligands, 2-H₂imap and 4-H₂imap are found to be electronically flexible being monoanionic in $[\text{Fe}(\text{X-Himap})_2]\text{Y}$ and $[\text{Co}(\text{2-Himap})_2]$ but mono- and dianionic in $[\text{Fe}(\text{X-imap})(\text{X-Himap})]$. A cluster $[\text{Fe}_4(\text{2-Himap})_3(\text{2-imap})_3][\text{NO}_3]_3$ is high spin $S = 10$ but not a SMM while the $[\text{Co}(\text{2-Himap})_2]$ complex may be a rare example of a single-ion molecule magnet (SIM).

Preparation of $[\text{Fe}(\text{qsal-4-OMe})_2]\text{Y}$ and structural and magnetic characterization reveal essentially high spin only behaviour thought to be due to a loss of the 1D π - π chains and an increase in C-H...O interactions which weakens the ligand field. This result highlights the importance of the position of the substituent group in controlling magnetic characteristics. Synchrotron PXRD of $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf}$ suggests that this highly hysteretic compound undergoes several phase changes upon spin crossover.

The structures of two solvatomorphs, $[(\text{salpn})\text{Fe}(\mu\text{-salpn})\text{Fe}(\text{salpn})] \cdot n\text{MeOH}$ ($n = 0.5$ or 1) reveal a 2D undulating bi-layered structure for the 0.5MeOH solvatomorph and a single layered structure for the MeOH solvatomorph. Incredibly there is weak electronic communication between the Fe(III) centres across the saturated propylene bridge.

Two Mn(II)/(III) redox pairs have been synthesized, $[\text{Mn}(\text{qsal-X})_2]^{0/+}$ with the structures of the Mn(II) complexes revealing weakly connected $[\text{Mn}(\text{qsal-X})_2]$ units via π - π interactions. The magnetic studies reveal only second example of spin crossover in a Mn(III) compound with *cis* O donors.

บทคัดย่อ

ในรายงานฉบับนี้ได้แสดงถึงรายละเอียดการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์สารประกอบเหล็ก(II) เหล็ก(III) โคบอลต์(II) และแมงกานีส(III) ซึ่งแสดงสมบัติทางแม่เหล็กที่น่าสนใจเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ในการทดลองเพื่อหาสารประกอบเหล็ก(II) ชนิดใหม่ได้มีการเตรียมคีเลตลิแกนด์แบบ N-N จำนวน 3 ชนิดคือ เบนโซไฮเอโซลเมธิลีน-4-X-ฟีนอล เอมีน (btpa-X) 2-เอริลอิมิดาโซ[4,5-f]-1,10-ฟีนันโทรีน (imidphen-R) และ อิมิดาโซล-X-อิลเมธิลีน-เอริล เอมีน (X-ima-Ar) ในกรณีของลิแกนด์ X-ima-Ar นั้นพบว่าโครงสร้างของลิแกนด์ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่าง $N-H \cdots N$ และ $C-H \cdots \pi$ จำนวนมาก

การสังเคราะห์สารประกอบเหล็ก(II) คือ $[Fe(NCS)_2(btpa-X)_2]$ และ $[Fe(NCS)_2(imidphen-R)_2]$ นั้น ได้ใช้ $Fe(NCS)_2$ เป็นสารตั้งต้น พบว่า $[Fe(NCS)_2(imidphen-R)_2]$ เป็นสารแบบสปินต่ำ (LS) และไม่เกิดสปินครอสโอเวอร์ ในขณะที่สารประกอบ $[Fe(X-ima-Ar)_2(Y)_2]$ จะแสดงสมบัติสปินครอสโอเวอร์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง $T_{1/2}$ ในช่วง 100-350 K การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบ $[Fe(4-ima-Bp)_2][ClO_4] \cdot 3ROH$ แสดงเหล็ก(II)แบบสปินต่ำที่มีพันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยาระหว่าง $C-H \cdots \pi$ จำนวนมาก แต่สารประกอบ $[Fe(4-ima-Fl)_3][ClO_4]_2$ เหล็ก(II)จะเป็นแบบสปินสูงและมีอันตรกิริยาแบบ $\pi-\pi$ การศึกษาโฟโตแมกเนติกพบว่าสารประกอบทั้งสองนั้นเกิด LIESST เกือบ 100% เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 50 K

นอกจากนี้ได้ทำการสังเคราะห์คีเลตลิแกนด์แบบไตรเดนเตท N,N,O โดเนอร์คือ 1-((พริดีน-2-อิลเมธิลอิมิโน)เมธิล)แนพทาลีน-2-อล (Hpnal), 2-(เบนโซไฮเอโซล-2-อิลเมธิลีนอะมิโน)-ฟีนอล (Hbap), 2-((1H-อิมิดาโซล-2-อิล)เมธิลีนอะมิโน)ฟีนอล (2-H₂imap) และ 2-((1H-อิมิดาโซล-4-อิล)เมธิลีน-อะมิโน)ฟีนอล (4-H₂imap) เมื่อนำมาใช้สังเคราะห์สารประกอบ $[Ni(pnal)X]$ (X = NCS และ N₃) พบว่าโครงสร้างของสารประกอบทั้งสองประกอบด้วยนิกเกิลที่มีรูปร่างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบที่มีการซ้อนกันของอันตรกิริยาแบบ $\pi-\pi$ ส่วนลิแกนด์ 2-H₂imap และ 4-H₂imap จะมีความยืดหยุ่นเชิงอิเล็กทรอนิกส์ค่อนข้างสูงจึงทำให้ได้สารประกอบโมโนแอนไอออนิกสำหรับสารประกอบ $[Fe(X-Himap)_2Y]$ และ $[Co(2-Himap)_2]$ แต่จะได้ โมโน- และไดแอนไอออนิกสำหรับ $[Fe(X-imap)(X-Himap)]$ ส่วนคลัสเตอร์ $[Fe_4(2-Himap)_3(2-ima)_3][NO_3]_3$ เป็นแบบสปินสูง S = 10 แต่ไม่ใช่สารประกอบจำพวกโมเลกุลแม่เหล็กแบบเดี่ยว (SMM) ขณะที่ $[Co(2-Himap)_2]$ อาจจะเป็นสารประกอบจำพวกโมเลกุลไอออนแม่เหล็กแบบเดี่ยว (SIM)

การเตรียมสารประกอบ $[Fe(qsal-4-OMe)_2]Y$ และการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กทำให้ทราบว่าสารประกอบเป็นแบบสปินต่ำเท่านั้นซึ่งน่าจะมาจากการที่สูญเสียอันตรกิริยาแบบ 1D $\pi-\pi$ และการเกิดอันตรกิริยาแบบ $C-H \cdots O$ ที่เพิ่มขึ้นทำให้สนามลิแกนด์ต่ำลง ผลที่สังเกตได้นี้ทำให้ทราบถึงความสำคัญของตำแหน่งของหมู่แทนที่ที่ควบคุมสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบ การศึกษาซินโครตรอน PXRD ของ $[Fe(qsal-I)_2]OTf$ พบว่าสารประกอบนี้มีสมบัติทางฮีสเตอร์เรซิสสูงเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสหลายขั้นตอนในขณะที่เกิดสปินครอสโอเวอร์

โครงสร้างแบบโซเวโตนอร์ฟของสารประกอบ $[(salpn)Fe(\mu-salpn)Fe(salpn)] \cdot nMeOH$ (n = 0.5 หรือ 1) ในกรณีที่มี 0.5MeOH โซเวโตนอร์ฟจะแสดงโครงสร้างแบบ 2 มิติแบบลูกคลื่นแบบสองชั้น และเป็นแบบหนึ่งชั้นในกรณีที่มี 1MeOH นอกจากนี้ยังสามารถพบการสื่อสารระหว่างอิเล็กตรอนผ่านลิแกนด์ที่ทำหน้าที่

เป็นสะพานเชื่อมระหว่างแมงกานีส ส่วนการสังเคราะห์สารประกอบคูรีดอกซ์แมงกานีส(II)/(III) คือ $[\text{Mn}(\text{qsal-X})_2]^{0/+}$ และจากการศึกษาโครงสร้างของ $[\text{Mn}(\text{qsal-X})_2]$ พบอันตรกิริยาแบบ π - π และสมบัติทางแม่เหล็กที่วัดได้พบว่ามีสมบัติสปินครอสโอเวอร์ นับเป็นสารประกอบแมงกานีส(III) ที่มี *cis*-O โดเนอร์ ชนิดที่สองที่มีการรายงานสมบัติดังกล่าว