

Abstract

This report describes the preparation and characterization of Fe(III) and Co(II) complexes with either spin crossover or single-ion magnetism. Six new ligands have been prepared and fully characterized: Hqsal-5-(3-py), Hqsal-5-(4-py), H₂bqimbd, H₂bpmabd, HnaphEen and HnaphBzen.

The heteroleptic complexes [Fe(qsal-Cl)(qsal-Br)]A·sol have been synthesized by layered diffusion and show SCO behaviour intermediate between the homoleptic systems. Structural studies show mostly LS Fe(III) centres. A related series [Fe(qsal-X)(salpm-X)]A have also been prepared which show only gradual or incomplete SCO.

[Fe(qsal-X)₂]OTs·sol, prepared by layered diffusion, show abrupt SCO in all cases with [Fe(qsal-F)₂]OTs exhibiting a hysteresis of 50 K. Structures of [Fe(qsal-X)₂]OTs reveal 1D π - π chains of the [Fe(qsal-X)₂]⁺ cations, strong halogen bonding between the anion and cation, and high cooperativity. [Fe(qsal-X)₂]NTf₂ made from [Fe(qsal-X)₂]NO₃ and LiNTf₂ with [Fe(qsal-I)₂]NTf₂ showing a strongly hysteretic SCO coupled to a change in the conformation of the triflimide anion. The [Fe(qsal-X)₂]₂[1,5-npds] and [Fe(qsal-X)₂]₂[2,6-npds] complexes display either LS and HS character. Despite the large anions most of the structures still contain 1D π - π chains with the Fe(III) centres in the LS state.

The structure of [Fe(qsal-I)₂]OTf·EtOH shows extremely large changes in the unit cell parameters consistent with the very wide hysteresis. EPR studies of [Fe(qsal-I)₂]OTf show rhombic spectra and strongly temperature dependent *g*-values suggesting an unusual relaxation process. Computational studies of [Fe(qsal-I)₂]OTf and [Fe(qsal-Br)₂]NO₃ reveal that the short interactions in the former are responsible for the abrupt SCO, while weaker contacts lead to stepped SCO in the latter compound.

The [Fe(qnal)₂]A compounds show SCO in the NCS and BPh₄ compounds. Structural studies of [Fe(qnal)₂]BPh₄·5H₂O show a HS Fe(III) centre and a combination of π - π and C-H... π interactions leading to strong connectivity. [Fe(qnal)₂]BPh₄ also shows the LIESST effect.

Iron(III) SCO nanomaterials have been prepared using the reverse micelle method with NaAOT as a surfactant. [Fe(qsal-I)₂]OTf and [Fe(qsal-I)₂]NTf₂ nanomaterials exhibit a nanorod morphology while [Fe(qsal-I)₂]OTf forms plate like aggregates. [Fe(qsal-I)₂]OTf has residual HS at low temperature, while the [Fe(qsal-I)₂]NTf₂ nanomaterials exhibit the same magnetic profile as the bulk material.

[Fe(qsal-X)halide] complexes have been made in trying to make Fe(III) SCO dimers. Most of the compounds exhibit halogen bonding between the molecular units to form the extended structure.

[Co(Himap)₂] is found to be a single-ion magnet with relaxation via the Raman process. HF-EPR studies and magnetic modelling of [Fe₄(2-Himap)₆][NO₃]₃ show the compound is a weak SMM with ferromagnetic coupling between the Fe(III) and Fe(II) centres.

The [Fe(naphEen)₂]anion·sol compounds are almost all LS only. Structural studies show the [Fe(naphEen)₂]⁺ cations pack into supramolecular squares held together by C-H...O, π - π and C-H... π interactions. [Fe(naphEen)₂]BPh₄·H₂O·0.5CH₂Cl₂ shows SCO coupled to a change in the orientation of the ethyl group of one of the naphEen ligands.

The related [Fe(naphBzen)₂]A complexes exhibit SCO in most cases with two showing hysteresis. In the [Fe(naphBzen)₂]I, a 50% SCO with 20 K hysteresis is observed and a *hidden hysteresis* of 30 K, revealed by light irradiation. [Fe(naphBzen)₂]BF₄ exhibits stepped SCO with hysteresis in both steps. Structural studies show remarkably varied packing but strong cation-anion interactions through N-H...anion hydrogen bonds. In systems where the SCO is abrupt, the packing involves 2D sheets linked through N-H...anion and C-H...anion interactions.

บทคัดย่อ

ในรายงานฉบับนี้ได้แสดงถึงรายละเอียดการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์สารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก(III) และโคบอลต์(II) ที่มีสมบัติทางแม่เหล็กแบบสปินโครสโอเวอร์หรือแม่เหล็กไอออนเดี่ยว รวมไปถึงลิแกนด์ใหม่จำนวน 6 ชนิด คือ Hqsal-5-(3-py), Hqsal-5-(4-py), H₂bqimbd, H₂bpmabd, HnaphEen และ HnaphBzen

สารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรเลพติก [Fe(qsal-Cl)(qsal-Br)]A·sol ซึ่งสังเคราะห์จากการแพร่ของชั้นสารละลายแสดงสมบัติสปินโครสโอเวอร์ โดยมีสมบัติอยู่ระหว่างสารประกอบโฮโมเลพติก การศึกษาโครงสร้างพบโดยมากโลหะกลางเป็นแบบ LS Fe(III) นอกจากนี้ยังได้ทำศึกษาสารประกอบกลุ่มใกล้เคียงคือ [Fe(qsal-X)(salpm-X)]A พบว่ามีสมบัติสปินโครสโอเวอร์อย่างช้า ๆ หรือแบบไม่สมบูรณ์

สารประกอบเชิงซ้อน [Fe(qsal-X)₂]OTs·sol เตรียมโดยการแพร่ของชั้นสารละลายพบสมบัติสปินโครสโอเวอร์แบบฉับพลันทุกสารประกอบ โดย [Fe(qsal-F)₂]OTs มีฮิสเทอเรซิสขนาด 50 K โครงสร้างของ [Fe(qsal-X)₂]OTs อันตรกิริยาแบบ $\pi-\pi$ ทำให้เกิดสายโซ่ของ [Fe(qsal-X)₂] แบบ 1D มีพันธะฮาโลเจนที่แข็งแรงระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ นอกจากนี้ยังมีโคออร์ดิเนชันที่สี่สูง สารประกอบ [Fe(qsal-X)₂]NTf₂ สังเคราะห์จาก [Fe(qsal-X)₂]NO₃ และ LiNTf₂ สารประกอบมีฮิสเทอเรซิสที่แข็งแรงร่วมกับการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันของทริฟลิไมด์ไอออน สารประกอบ [Fe(qsal-X)₂]₂[1,5-npds] และ [Fe(qsal-X)₂]₂[2,6-npds] แสดงสมบัติแบบ LS และ HS แม้จะมีไอออนลบขนาดใหญ่แต่โครงสร้างก็ยังเป็นแบบ 1D ผ่านอันตรกิริยาแบบ $\pi-\pi$ โดยมีเหล็กแบบ LS

โครงสร้างของสารประกอบ [Fe(qsal-I)₂]OTf·EtOH มีการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์อย่างมากเมื่อมีการเกิดสปินโครสโอเวอร์ที่มีฮิสเทอเรซิสกว้างมาก การศึกษา EPR ของ [Fe(qsal-I)₂]OTf พบรอบบิกสเปกตรัมและค่า g จะขึ้นกับอุณหภูมิเป็นอย่างมากบ่งให้ทราบถึงกระบวนการรีแลกเซชันที่ต่างจากทั่วไปเป็นอย่างยิ่ง การคำนวณทางคอมพิวเตอร์พบว่า [Fe(qsal-I)₂]NO₃ มีอันตรกิริยาที่สั้นกว่า [Fe(qsal-Br)₂]OTf ทำให้มีการเกิดสปินโครสโอเวอร์แบบฉับพลันกว่าในขณะที่อันตรกิริยาที่อ่อนกว่าทำให้เกิดสปินโครสโอเวอร์แบบขั้นบันไดในสารประกอบ [Fe(qsal-Br)₂]OTf

สารประกอบ Fe(qnal)₂A แสดงสมบัติสปินโครสโอเวอร์ในกรณีที่ A = NSC และ BPh₄ การศึกษาโครงสร้างพบว่าสารประกอบ Fe(qnal)₂BPh₄·5H₂O มี Fe(III) แบบ HS โดยมีอันตรกิริยาแบบ $\pi-\pi$ และ C-H... π ที่ทำให้เกิดการตอกันอย่างแข็งแรง นอกจากนี้สารประกอบยังแสดงสมบัติ LIESST อีกด้วย

วัสดุนาโนสปินโครสโอเวอร์เหล็ก(III) สังเคราะห์ด้วยวิธีรีเวอร์สไมเซลล์โดยมี NaAOT เป็นสารลดแรงตึงผิว วัสดุนาโน [Fe(qsal-I)₂]OTf และ [Fe(qsal-I)₂]NTf₂ มีลักษณะเป็นแบบแท่งนาโน ขณะที่ [Fe(qsal-I)₂]OTf มีลักษณะเป็นแผ่น วัสดุนาโน [Fe(qsal-I)₂]OTf แสดงสมบัติแบบ HS ที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่วัสดุนาโน [Fe(qsal-I)₂]NTf₂ แสดงสมบัติสปินโครสโอเวอร์เหมือนสารประกอบเชิงซ้อนระดับโมเลกุล

ในการพยายามสังเคราะห์สารประกอบสปินโครสโอเวอร์ไคโรเมอร์เหล็ก(III) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ สารประกอบ $[\text{Fe}(\text{qsal-X})\text{halide}]$ มีพันธะฮาโลเจนระหว่างหน่วยโมเลกุล

สารประกอบ $[\text{Co}(\text{Himap})_2]$ แสดงสมบัติแบบแม่เหล็กไอออนเดี่ยวที่มีรีเลกเซชันผ่านกระบวนการทางรามาน การศึกษาเพิ่มเติมด้วยเทคนิค HF-EPR และการจำลองทางโมเลกุลของสสารประกอบ $[\text{Fe}_4(2\text{-Himap})_6][\text{NO}_3]_3$ พบว่าสารประกอบแสดงสมบัติแม่เหล็กโมเลกุลเดี่ยวอย่างอ่อนที่มีเฟอร์โรแมกเนติกคัปปลิงระหว่างเหล็ก(II) และ เหล็ก(III)

สารประกอบ $[\text{Fe}(\text{naphEen})_2]\text{anion}\cdot\text{sol}$ ส่วนมากเป็นแบบ LS เพียงอย่างเดียว การศึกษาโครงสร้างพบว่า $\text{Fe}(\text{naphEen})_2^+$ มีการจัดเรียงระดับโมเลกุลแบบซูปราโมเลกุลาร์สแควร์ โดยเกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\pi\cdots\pi$ and $\text{C-H}\cdots\pi$ สารประกอบ $\text{Fe}(\text{naphEen})_2\text{BPh}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ เป็นเพียงสารเดียวในกลุ่มนี้ที่แสดงสมบัติสปินโครสโอเวอร์พร้อมกับการเปลี่ยนทิศทางของหมู่ฮิลในโมเลกุลของลิแกนด์ naphEen

สารประกอบ $[\text{Fe}(\text{naphBzen})_2]\text{A}$ เกิดสปินโครสโอเวอร์เกือบทุกสาร และมีสองชนิดที่มีฮีสเทอเรซิส ในกรณีของ $[\text{Fe}(\text{naphBzen})_2]\text{I}$ เกิดสปินโครสโอเวอร์ 50% ที่อุณหภูมิ 20 K และมีฮีสเทอเรซิสที่ซ่อนอยู่ที่อุณหภูมิ 30 K โดยจะสามารถเข้าถึงได้ด้วยการกระตุ้นด้วยแสง สารประกอบ $[\text{Fe}(\text{naphBzen})_2]\text{BF}_4$ เกิดสปินโครสโอเวอร์แบบขั้นบันไดและมีฮีสเทอเรซิสทั้งในสองขั้น การศึกษาโครงสร้างทำให้ทราบการจัดเรียงที่หลากหลายแต่จะมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงของไอออนบวกผ่านพันธะไฮโดรเจน $\text{N-H}\cdots\text{anion}$ ในระบบที่มีสปินโครสโอเวอร์แบบฉับพลันจะมีการจัดเรียงแบบแผ่น 2D โดยมีอันตรกิริยา $\text{N-H}\cdots\text{anion}$ และ $\text{C-H}\cdots\text{anion}$ เชื่อมระหว่างแผ่น