

นาเดีย นาถปุตริ : การศึกษาโครงสร้าง และสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อน
เหล็ก(III) ซาล-อาร์-เอน สปินคrossover (STRUCTURAL AND MAGNETIC STUDIES
OF IRON(III) SAL-R-EN SPIN CROSSOVER COMPLEXES).

อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.เดวิด เจมส์ ฮาร์ดิง, 95 หน้า.

คำสำคัญ : สปินคrossover สารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก(III) การเปลี่ยนแปลงสมมาตร การเลี้ยวเบน
รังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยว การวัดสนามแม่เหล็ก

สารประกอบประเภทสปินคrossoverจัดอยู่ในกลุ่มวัสดุเชิงโมเลกุลที่สามารถเปลี่ยนสถานะ
ได้ โดยกระบวนการเปลี่ยนสถานะสปินของอิเล็กตรอนระหว่างสปินต่ำและสปินสูง ในงานวิจัยเรื่องนี้
มุ่งศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กและโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเหล็กที่มีหมู่แทนที่ของลิแกนด์
และไอออนลบที่แตกต่างกัน $[\text{Fe}(\text{salRen-5-OMe})_2]\text{A}$ (R = benzyl, A = Cl^- 1, Br^- 2, I^- 3, NO_3^- 4,
 ClO_4^- 5; R = Propyl, A = Cl^- 6, Br^- 7, I^- 8, NO_3^- 9, ClO_4^- 10) สารประกอบเหล่านี้ถูกสังเคราะห์
และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอินฟราเรด ยูวีวิสิเบิล นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี
การวิเคราะห์ธาตุ แมสสเปกโตรเมตรี การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผง การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผลึก
เดี่ยว ไซคลิกโวลแทมเมตรี และการวัดสนามแม่เหล็ก สเปกตรัมยูวีวิสิเบิลของสารประกอบเชิงซ้อน
ทั้งหมดแสดงการดูดกลืนความยาวคลื่นที่แตรอนลิชันแบบ LMCT จำนวน 2 สัญญาณ ซึ่งบ่งถึงการเกิด
สปีซีของทั้งสปินต่ำและสปินสูงในสารละลายที่อุณหภูมิห้องจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ
สารประกอบกลุ่ม salBzen ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผลึกเดี่ยวพบว่าสารประกอบ
เหล่านี้ตกผลึกในโครงสร้างโมโนคลินิก ($\text{P2}_1/\text{n}$ หรือ $\text{P2}_1/\text{c}$ สำหรับ 1 2 4 5) หรือ เตตระโกนอล
(P4_32_12 สำหรับ 3) ที่อุณหภูมิห้องการศึกษาทางโครงสร้างของสารประกอบ 1 2 และ 4 แสดงสมบัติ
แบบสปินสูง ในขณะที่ 3 และ 5 แสดงสมบัติสปินแบบต่ำ นอกจากนี้สารประกอบ 1 ยังแสดง
พฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงสมมาตร ซึ่งเกิดขึ้นแยกจากกระบวนการเกิดสปินคrossover อันตร
กิริยาระหว่างโมเลกุล เช่น $\text{C-H}\cdots\pi$, $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{C-H}\cdots\text{anion}$ และ $\text{N-H}\cdots\text{anion}$ ได้เชื่อมต่อกับ
โครงสร้างเข้าด้วยกันจนเกิดเป็นโครงสร้างซูปราโมเลกุลสามมิติ จากการศึกษาสนามแม่เหล็กพบว่า 1
และ 2 ยังคงอยู่ในสถานะสปินสูงจนถึงอุณหภูมิ 10 เคลวิน ขณะที่ 5 มีการเปลี่ยนสถานะสปินคrossover
โอเวอร์อย่างรวดเร็วพร้อมเกิดฮิสเทอรีซิสเล็กน้อย (6 เคลวิน) โดยเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะของ
เหล็ก 20% ส่วน 3 และ 4 มีการเปลี่ยนสถานะสปินคrossoverแบบค่อยเป็นค่อยไปที่อุณหภูมิสูง
กว่า 350 เคลวิน สำหรับสารประกอบกลุ่ม salPren (6-10) แม้ว่าจะไม่สามารถตกผลึกได้ แต่
การศึกษาด้านแม่เหล็กแสดงให้เห็นการเปลี่ยนสถานะสปินคrossoverที่ค่อยเป็นค่อยไปและไม่
สมบูรณ์ การศึกษาทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบ 1-5 และ 6-10 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างลิแกนด์
และแอนไอออนมีอิทธิพลอย่างมากต่อพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

สารประกอบกลุ่ม salBzen แสดงความแปรปรวนของศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์มากกว่า เนื่องจากมีปฏิสัมพันธ์กับแอนไอออนที่แข็งแรงภายในโครงสร้างที่แข็งแรง ในขณะที่สารประกอบกลุ่ม salPren แสดงศักย์ไฟฟ้าที่คงที่มากกว่า ซึ่งบ่งชี้ถึงความคล่องตัวของแอนไอออนที่สูงขึ้น นอกจากนี้ สารประกอบ salPren ยังแสดงศักย์ไฟฟ้าในการเกิดออกซิเดชันที่สูงกว่าเล็กน้อยและการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่รวดเร็วกว่า แสดงถึงบทบาทของความยืดหยุ่นของลิแกนด์และการประสานงานของแอนไอออนในการควบคุมสมบัติการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารประกอบเหล็ก (III) ชนิดซีฟฟ์เบส

ผลการวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าหมู่แทนที่ของลิแกนด์และไอออนลบที่แตกต่างกัน มีบทบาทสำคัญในการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติแม่เหล็ก พร้อมทั้งแสดงให้เห็นว่าการควบคุมความสมมาตรและกระบวนการเกิดสปินครอสโอเวอร์ สามารถแยกออกจากกันได้ งานวิจัยนี้เสนอข้อมูลเชิงลึกที่สำคัญสำหรับการออกแบบวัสดุฟังก์ชันขั้นสูงในด้านสปินทรอนิกส์เชิงโมเลกุลและวิทยาศาสตร์วัสดุ



สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2567

ลายมือชื่อนักศึกษา Nardira Natputree

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา [Signature]

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม [Signature]

NADIA NATPUTREE : STRUCTURAL AND MAGNETIC STUDIES OF IRON(III) SAL-R-
EN SPIN CROSSOVER COMPLEXES. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. DAVID J.
HARDING, Ph.D. 95 PP.

Keywords : Fe(III) complexes; Spin crossover; symmetry breaking; X-Ray diffraction;
SQUID magnetometry

Spin crossover (SCO) compounds are a unique class of molecular switchable materials. SCO involves switching between a high spin (HS) and a low spin (LS) state. This study reports a new series of Fe(III) complexes, $[\text{Fe}(\text{salRen-5-OMe})_2]\text{A}$, where the effects of substituent groups on a tridentate ligand platform and the counterions (R = benzyl, A = Cl^- **1**, Br^- **2**, I^- **3**, NO_3^- **4**, ClO_4^- **5**; R = propyl, A = Cl^- **6**, Br^- **7**, I^- **8**, NO_3^- **9**, ClO_4^- **10**) are investigated. The complexes were synthesized and characterized using IR, UV-Vis, and NMR spectroscopy, elemental analysis, mass spectrometry, powder X-ray diffraction, X-ray crystallography, cyclic voltammetry, and SQUID magnetometry. Crystal structures of the salBen series, determined via X-ray diffraction, show that the complexes crystallize in monoclinic ($\text{P2}_1/\text{n}$ or $\text{P2}_1/\text{c}$ for **1**, **2**, **4**, **5**) or tetragonal (P4_32_12 for **3**) phases. The X-ray crystal structures at room temperature reveal HS Fe(III) centers in **1**, **2** and **5**, and LS Fe(III) centers in **3** and **4**. Notably, complex **1** demonstrates symmetry breaking, decoupling the phenomenon from spin crossover. A variety of intermolecular interactions, including $\text{C-H}\cdots\pi$, $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{C-H}\cdots\text{anion}$, and $\text{N-H}\cdots\text{anion}$, are responsible for linking the cations and forming a 3D supramolecular network. SQUID magnetometry revealed that **1** and **2** remain HS down to 10 K, while **5** undergoes abrupt spin crossover with slight hysteresis (6 K), involving 20% Fe switching. In contrast, **3** and **4** display gradual SCO above 350 K. The salPren series **6**–**10** exhibited gradual, incomplete SCO, although recrystallization was unsuccessful. The electrochemical studies of complexes **1**–**5** and **6**–**10** reveal that ligand structure and counteranions significantly influence redox behavior. The salBen complexes show greater redox potential variation due to strong anion interactions within a rigid binding pocket, while the salPren complexes exhibit more consistent potentials, indicating higher anion mobility. Additionally, salPren complexes display slightly higher oxidation

potentials and faster electron transfer, highlighting the role of ligand flexibility and anion coordination in tuning the redox properties of Fe(III) Schiff base complexes.

These findings highlight the crucial role of counterions and ligand platform in tuning magnetic properties and demonstrate independent control of symmetry breaking and spin crossover. This work provides valuable insights for designing advanced functional materials for molecular spintronics and materials science.



School of Chemistry
Academic Year 2024

Student's Signature Nadira Natputree
Advisor's Signature [Signature]