

研究简报

自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{ttd})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成和磁性研究陶建清^{*,1} 余智² 邵挺² 王天维²⁽¹⁾ 盐城师范学院化学系, 盐城 224002⁽²⁾ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093

关键词: 分子材料 自旋交叉 磁化率 配体 ttd
 分类号: O614.81+1 O646.8

0 引言

众所周知, 以单个分子或分子集合体作为信息储存元件, 是分子材料研究的一个挑战性课题^[1,2]。在化学体系中, 作为此类器件的物质应具备的一个重要条件是该分子存在两个不同稳定(或亚稳定)态, 如果分子在一定的外界微扰下(温度、压力、光辐射等)会导致两种状态的互相突变和出现滞后现象, 该体系就有可能实现光开关和信息储存功能^[3-5]。处于无机、有机交汇点的配合物, 由于其中中心离子和配体的多样性, 配体环境的可调性使之成为分子材料中最有潜在应用前景的一类体系。而自旋交叉(spin-crossover)配合物是实现此目标的理想体系^[6-9]。近10年来对自旋交叉配合物的研究已成为分子材料研究的一个重要领域。自旋交叉体系中其转换温度、相变的尖锐性、温滞效应的存在等特性既是表达其自旋交叉的重要因素, 又是这种材料应用的前提条件和基础。而选择合适的化学配体来修饰配位场(晶体场)能是合成自旋交叉配合物的关键。因此, 开展这方面研究是非常有价值的。在我们前期工作的基础上^[5,7-9], 本文着重报道配体 ttd(ttd = 1,4,8,9-tetraaza-triphenylene-2,3-dicarbonitrile)和自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{ttd})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成工作并讨论配体的空间效应和配体场强弱在自旋交叉体系中所起的作用。

1 实验部分

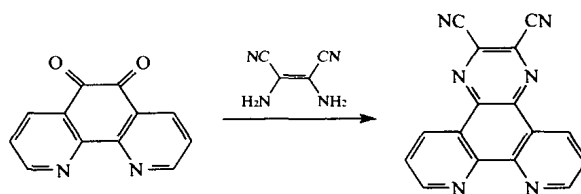
1.1 仪器及试剂

Perkin-Elmer 2400 II型元素分析仪。红外光谱采用 Nicolet AVARAT 360 FT-IR 光谱仪, KBr 压片, 扫描次数 32 次, 在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱。紫外光谱采用 GBC UV-Vis 916 紫外可见分光光度计。质谱用 Finnigan LCQ Advantage 电喷雾(ESI)质谱仪(毛细管温度 220°C , 毛细管电压 45V, 喷雾电压 5.2kV, 进样速度 $0.2\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 碰撞气体为高纯氮气)。变温磁化率由 Cahn-2000 法拉第天平测定。

试剂: 二氨基顺式丁烯二腈(diaminomaleonitrile 98% ACROS ORGANICS), 其它未经说明的试剂均为 A. R. 级。

1.2 配体 ttd 的合成

称取 phen-5,6-dione^[10] 2.1g(10mmol) 和 $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_4$ 2.1g(20mmol) 与 125mL 冰醋酸一起回流 2 h, 过滤。滤饼用无水乙醇洗涤后, 以乙腈作溶剂, 采用索氏提取法(回流速度 $1 \sim 2\text{drop} \cdot \text{s}^{-1}$) 得黄色针状产物 $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_6 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 。元素分析(括号内为计算值, %): C: 66.82(66.67); H: 2.56(2.33); N:



收稿日期: 2003-03-18。收修改稿日期: 2003-04-29。

国家自然科学基金资助项目(No. G2001004)和江苏省教育厅自然科学基金资助项目(No. 02KJB150010)。

* 通讯联系人。E-mail: jianqingtiao@163.com

第一作者: 陶建清, 男, 42岁, 副教授; 研究方向: 分子磁性。

28.96(29.15)。产量 1.9g, 产率 65.9%。质谱的分子离子峰 MH^+ ($M = C_{16}H_6N_6$) 为 283.3 (理论值 283.3), 阳离子二级谱是失去 -CN 基团的离子峰 ($M^+ = C_{15}H_6N_5$) 为 256.1 (理论值 256.2)。

1.3 配合物 $[Fe(ttd)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ 的合成

$[Fe(py)_4(NCS)_2]^{[11]}$ (py = pyridine) 0.24g (0.5 mmol) 加吡啶 (20mL), 加热溶解, 滴加 ttd 0.28g (1mmol) 与吡啶 (20mL) 的混合溶液, 反应回流 90h, 过滤, 吡啶洗涤, 真空干燥得紫红色产物 $[Fe(ttd)_2$

$(NCS)_2] \cdot H_2O$ 。整个操作在 Ar 气氛中进行。元素分析 (括号内为计算值, %): C: 54.06(53.97); H: 4.29(4.26); N: 25.63(25.91); S: 8.35(8.47)。

2 结果与讨论

在合成配体的过程中, 由于选用的二氨基顺式丁烯二腈 ($C_4N_4H_4$) 中含有比较强的吸电子基团 -CN, 因此, 和我们以前曾经报道的配体 dpq 的合成方法^[8] (dpq = dipyrazine[2, 3f: 2'3'h] quinoxaline) 不

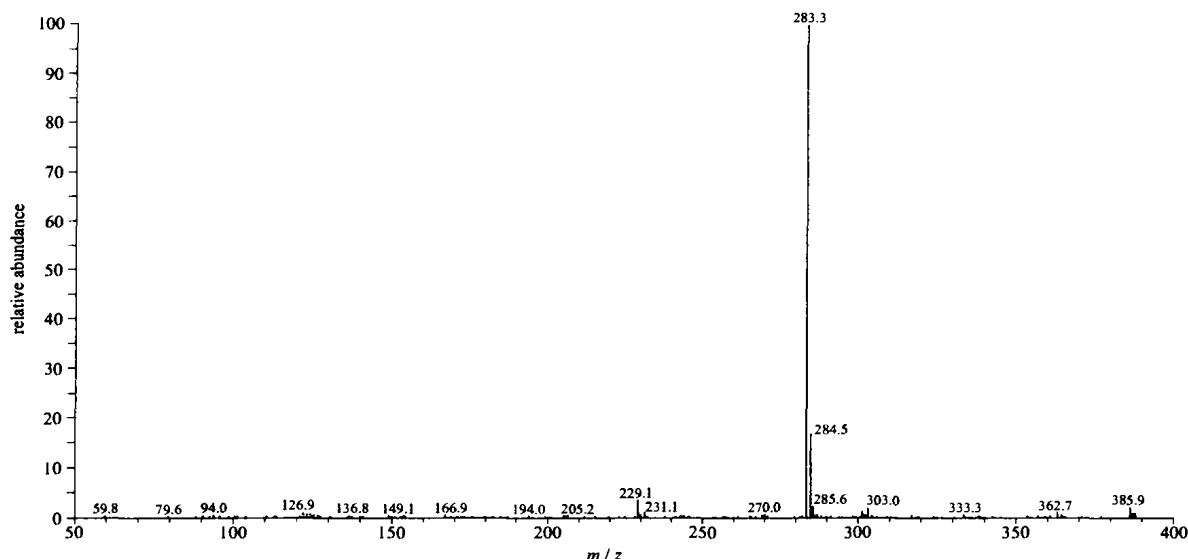


图 1 1,4,8,9-四氮杂-三苯基-2,3-二腈的质谱图

Fig. 1 MS spectrum of the 1,4,8,9-tetraaza-triphenylene-2,3-dicarbonitrile

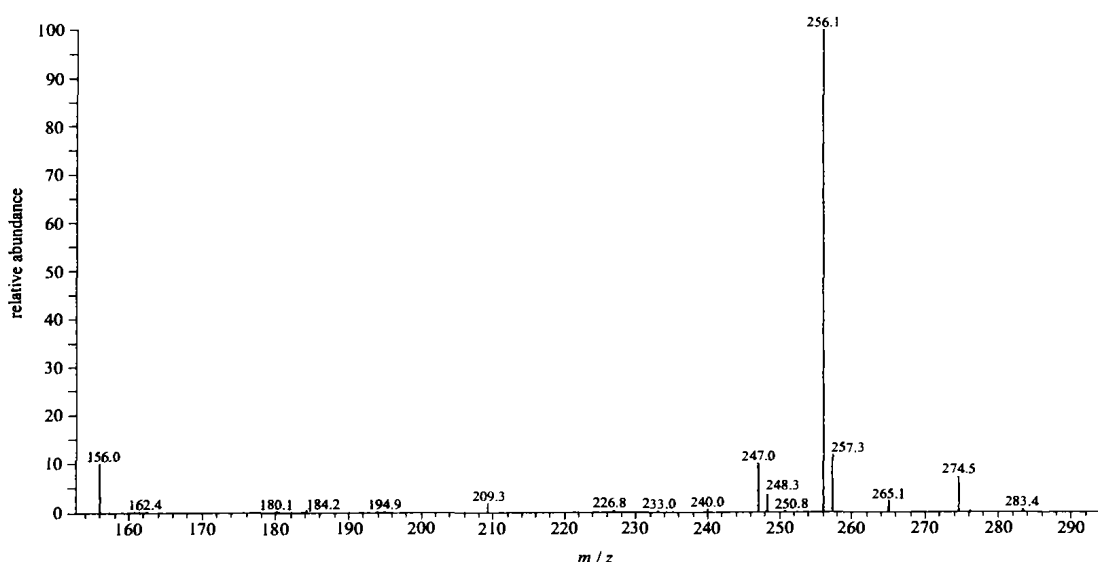


图 2 1,4,8,9-四氮杂-三苯基-2,3-二腈的二级质谱图

Fig. 2 MS² spectrum of the 1,4,8,9-tetraaza-triphenylene-2,3-dicarbonitrile

同, 必须在乙腈溶剂中采用索氏提取法来得到产物^[12]。否则, 产率很低。

我们在乙腈中分别测定了配体 ttd 和配合物的紫外光谱 (图 3)。从图中可以看出, 配体和配合物 (括号内数据是配合物的吸收峰) 在 342.3nm (344.0nm) 和 362.8nm (361.9nm) 处分别出现了不同环境氮的 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁而引起吸收带 (R 带); 在 303nm (306.5nm) 处出现了苯环本身振动及闭合环状共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁而引起的特征吸收带 (B 带); 在 263.8nm (263.8nm) 处出现了共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁引起的吸收带 (K 带)。由于配体 ttd 和配合物中均有较大共轭体系的存在, 使 π 电子云束缚变小, 从而引起 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量变小, 使所有 B 带 K 带红移 (一般芳环的 B 带和 K 带分别在 270nm 和 240nm 左右)。另外, 通过比较配体 ttd 与 dpq 的紫外图谱^[8]可以发现: 由于氰基的 $n-\pi$ 共轭效应影响小于它的诱导效应, 而使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量变大, 所以使 K 带 (由 $\lambda_{\text{max}} = 285\text{nm}$ 移至 $\lambda_{\text{max}} = 263.8\text{nm}$) B 带 (由 $\lambda_{\text{max}} = 322\text{nm}$ 移至 $\lambda_{\text{max}} = 303.0\text{nm}$) 蓝移。配合物在 444.7nm 处出现的宽带是高自旋配合物的自旋允许 $d-d$ 跃迁 ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ^[13]。

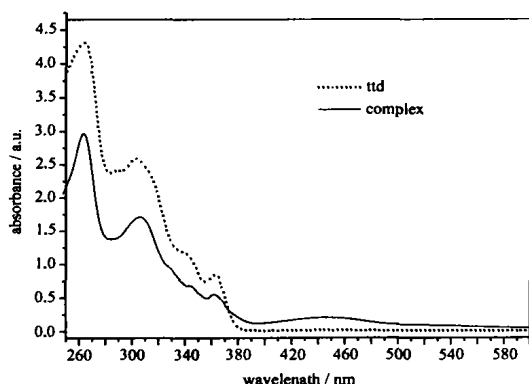


图 3 配体和配合物的紫外吸收图谱

Fig. 3 UV spectra of the ligand and the complex

另外, 通过 phen-5, 6-dione 和配体 ttd 的 IR 图谱比较我们也发现: 由于反应的发生, 原料 phen-5, 6-dione 中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰 ($\gamma_{\text{C}=\text{O}} = 1686\text{cm}^{-1}$) 和二氨基顺式丁烯二腈的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰 ($\gamma_{\text{N}-\text{H}} = 3442\text{cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{N}-\text{H}} = 3369\text{cm}^{-1}$) 消失, 反映了配体的合成很彻底, 产物很纯, 这点已被元素分析和质谱所证明。在配体和配合物中, 在 $1450 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 范围内都出现了芳环骨架的振动, 由于配

体和配合物含有结晶水, 在 3459cm^{-1} 和 3445cm^{-1} 附近都出现了 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动 ($\gamma_{\text{O}-\text{H}}$)。配合物在 2069cm^{-1} 处出现了配体 NCS^- 的强吸收峰 ($\gamma_{\text{C}=\text{N}}$), 表明是氮原子配位^[8]。

配合物的有效磁矩变温曲线示于图 4。在低温下, 配合物体现为低自旋态 ($S=0$), 随着温度的升高, 在 $150 \sim 190\text{K}$ 之间配合物的有效磁矩随着温度升高而出现了的一个小的突变, 在 $190 \sim 240\text{K}$ 之间有效磁矩随温度的变化趋势变小, 出现了一个宽度为 50K 的平台。比自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(5\text{-NO}_2\text{-sal-N}(1, 4, 7, 10))]^{[14]}$ 的平台稍宽, 但是, 没有其平台平, 有效磁矩随温度的变化稍有上升。随着温度的继续升高, 配合物的有效磁矩缓慢上升并渐渐向高自旋态转变, 但没有达到完全高自旋状态 ($S=2$, $\mu_{\text{eff}} \approx 5.2\text{B.M.}$), 预测完全高自旋状态可能在常温以上。和我们前期合成的自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{dpq})_2(\text{NCS})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[8]、 $[\text{Fe}(\text{dpq})(\text{py})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ ^[15, 71] ($\text{dpp} = \text{dipyrido}[3, 2\text{-a}: 2'3'\text{-c}] \text{phenazine}$) 相比, 配体 ttd 比 dpq、dpp 多了两个吸电子基团 $-\text{CN}$, 显然, 配体的空间效应和配位场强弱是不一样的。因而出现了不同的自旋交叉现象。在自旋交叉配合物 $[\text{Fe}(\text{dpq})_2(\text{NCS})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ 中, 自旋转换分别发生在 $145 \sim 160\text{K}$ 和 $105 \sim 155\text{K}$ 之间, 出现了 15K 和 50K 的回磁宽度。其自旋交叉类型属于回磁型^[15]。而 ttd 形成的配合物 $[\text{Fe}(\text{ttd})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 其自旋交叉类型则属于阶梯型^[15]。由此可见, 我们可以通过改变配体场的强弱来实现我们所期望的自旋交叉转变的可能, 这正是我们研究的重

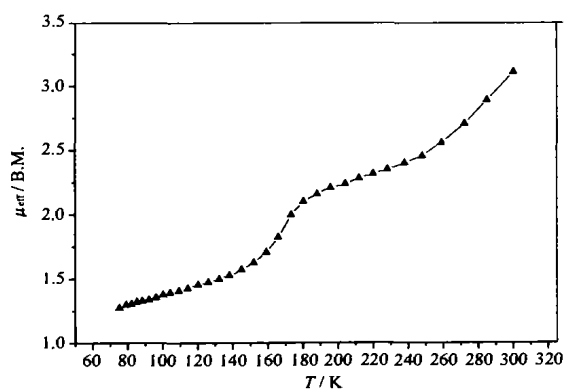


图 4 配合物的变温磁矩

Fig. 4 Temperature dependence of μ_{eff} for the complex

参 考 文 献

- [1] Kahn O. *Comments Cond. Mater. Phys.*, **1994**, **17**, 39.
 [2] Kahn O. *Adv. Inorg. Chem.*, **1996**, **43**, 179.
 [3] Kahn O., Jay C. M. *Science*, **1998**, **279**, 44.
 [4] Jung O. S., Pierpont C. G. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 2227.
 [5] Yu Z., Liu K., Tao J. Q., Zhang Z. J., You X. Z., Siu G. G. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**, 4029.
 [6] Kahn O. *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 179.
 [7] Zhuang J. Z., Tao J. Q., Yu Z., Dun C. Y., Liu Y. J., You X. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 327.
 [8] TAO Jian-Qing (陶建清), SHI Wei-Zhong (施卫忠), ZHUAN Xiao (庄晓), YU Zhi (余智), YOU Xiao-Zeng (游效曾) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(3), 255.
 [9] TAO Jian-qing (陶建清), YU Zhi (余智), SHAO Ting (邵挺) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(6), 582.
 [10] Amonyal E., Homsí A., Chambron J. C. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1841.
 [11] Erickson N. E., Sutin N. *Inorg. Chem.*, **1966**, **5**, 1834.
 [12] Rademacher J. T., Kanakarajan K., Czarnik A. W. *Synthesis*, **1994**, 378.
 [13] Kahn O., Kroeber J., Jay C. *Adv. Mater.*, **1992**, **4**, 718.
 [14] Boinnard D., Bousseksou A., Dworkin A. et al *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 271.
 [15] Gütlich P., Hauser A. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, **97**, 1.

The Synthesis and Magnetic Study of Spin Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{ttd})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ TAO Jian-Qing¹ YU Zhi² SHAO Ting² WANG Tian-Wei²⁽¹⁾ Department of Chemistry, Yancheng Teachers College, Yancheng 224002⁽²⁾ Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093

The ligand ttd (ttd = 1, 4, 8, 9-Tetraaza-triphenylene-2, 3-dicarbonitrile) and a novel spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{ttd})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ were synthesized, and characterized by elemental analysis, IR, MS, and UV-vis spectroscopy. The temperature dependence of magnetic susceptibility shows that there are a little break between 150 ~ 190K and an unusual step transition with a 50K width between 190 ~ 240K. Compared with the other complexes with the resemble structure, it can be found that the influence of ligand is very notable.

Keywords: molecule material spin crossover magnetic susceptibilities ligand ttd