

一维链状配合物[BrBzPy][Ni(dmit)₂]的合成和红外光谱研究

陈友存, 束庆海

安庆师范学院化学系, 安徽 安庆 246003

摘要 合成了一种新的化合物[BrBzPy][Ni(dmit)₂](1), 并进行了红外光谱表征。晶体的结构结果表明它的空间点群为 $P2_1/c$, $a = 0.6275(1)$ nm, $b = 1.7438(3)$ nm, $c = 2.2839(3)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 9.187(1)$ nm, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2.497(7)$ nm³, $Z = 4$, $Mr = 700.57$, $D_c = 1.863$ g · cm⁻³。晶体中[Ni(dmit)₂]⁻非常接近平面, 共轭性相当显著, 且成为一维链状结构。

主题词 Dmit; 分子磁体; 红外光谱; 结构表征

中图分类号: O614.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)01-0054-03

分子磁学是近年来迅速发展的一个新兴前沿领域^[1-3], 它涉及化学、物理、材料和生命科学等诸多领域。自由基金属一维链状配合物的合成和功能性研究已成为分子材料的一个热点课题。20世纪80年代中后期以来, 各国科学家竞相研制分子基磁体, 大大推动了分子磁学的发展^[4]。由于一维配合物位于零维分子向多维聚合物过渡的结构区间, 所以它兼具二者的一些特点, 如既具有扩展的磁结构体系, 又保持了可溶性、可塑性和透光性等分子特性, 特别是一维链状配合物还呈现出比三维磁性材料更为突出的量子力学效应。分子磁学的研究体系有多核金属配合物体系、自由基体系^[5]和金属-自由基体系^[6]。分子磁性理论的每一步跨越都将给材料科学、生命科学甚至计算机的发展带来革命性的影响, 未来分子磁性理论的应用必将深远地影响我们的生活^[7]。开发新型的非线性光学材料和优异分子基铁电材料, 特别是合成高 T_c 的分子铁磁体引起人们的关注。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

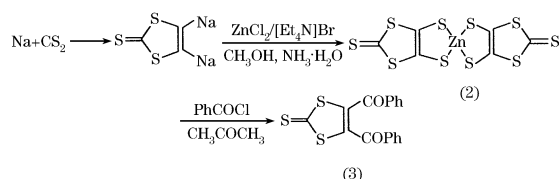
吡啶、氯化镍、无水甲醇、二硫化碳、二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿(上海化学试剂公司), 对溴苄基氯(美国), 以上试剂均为 AR 级。使用前没做进一步纯化。

配合物(1)的化学组成由 PE-2400 元素分析仪确定, 红外光谱使用 Nicolet FTIR AVATAR 360 光谱仪, 并用 KBr 压片法测定了该种配合物的红外光谱。

1.2 配合物的合成

1.2.1 (PhCO)₂dmit(dmit²⁻ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)的合成^[7]

配合物的合成如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 The compound synthesis

将 DMF 滴加到 9 mL CS₂ 和 2g Na 组成的回流混合物中, 溶液变红色, 在浴温为 40 °C 的条件下回流 2 h, 加数滴绝对无水乙醇, 溶液变暗红色, 减压除去溶剂, 用无水甲醇处理得血红色溶液, 过滤, 将溶液倒入一由 25 mL 甲醇、25 mL 氨水和 1 g ZnCl₂ 组成的溶液中, 析出红色沉淀, 再加入含 2.7g [NBu₄]Br 的 12.5 mL 水溶液, 静置 18 h, 析出红色固体, 过滤, 用甲醇洗涤, 真空干燥, 得终产物为血红色固体(2)。将 35.67 mL 左右 PhCOCl 边搅拌边滴加到由 36.35 g 化合物(2)溶于 133.76 mL 丙酮过滤得到的液体中, 最终析出针状晶体, 过滤得桔红色固体, 用丙酮和无水甲醇洗涤至无色, 真空干燥, 加入一定量氯仿, 回流, 稍冷, 过滤, 得棕红色液体, 加入等体积的无水甲醇, 析出黄色固体, 再加热回流 0.5 h, 使固体全部溶解, 冷却, 放置过夜(约 18 h), 使之结晶, 过滤, 用甲醇, 乙醇洗涤, 得终产物桔黄色针状晶体(3)。

1.2.2 [BrBzPy]Cl(4) ([BrBzPy]⁺ = 1-(4'-Br-benzyl) Pyridinium)的合成

将 2.04 g 对溴苄基氯和 0.79 g 吡啶溶解在 40 mL 丙酮中, 混合溶液回流 20 min 后就有白色微晶生成, 继续回流 40 min, 冷却后过滤, 并依次用少量丙酮、无水乙醚洗涤微晶状

收稿日期: 2004-11-09, 修订日期: 2005-02-15

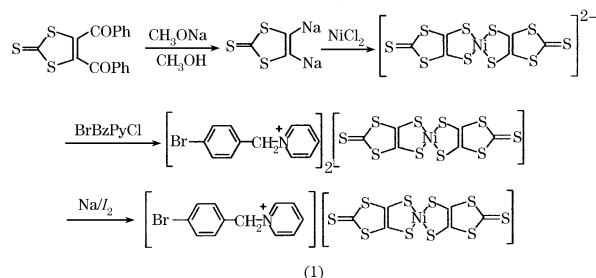
基金项目: 国家自然科学基金(20371002)和安徽省教育厅自然科学基金(2002kj251)资助项目

作者简介: 陈友存, 1946年生, 安徽安庆师范学院化学系教授

沉淀, 真空干燥后, 得产物 2.29 g $[\text{BrBzPy}][\text{Cl}]$ (产率 85%)。元素分析结果: C, 48.55%; H, 3.50%; N, 5.07%。按化学式 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NClBr}$ 计算的理论值: C, 48.79%; H, 3.33%; N, 5.17%。

1.2.3 配合物(1)的制备

制备过程见 Scheme 2,



Scheme 2 Preparation process

在氮气保护下, 将 9 mmol CH_3ONa 和 20 mL CH_3OH 组成的溶液滴加到 2 mmol $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$ 中, 搅拌 30 min, 溶液变成紫红色, 再加入由 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 20 mL CH_3OH 组成的溶液, 反应 20 min, 加入 2 mmol BrBzPyCl , 约 20 min 后过滤, 用甲醇洗涤, 得墨绿色固体, 用 60 mL 丙酮溶解后, 加入 Na/I_2 (184/116 mg) 氧化溶液由墨绿色变亮绿色。自然挥发, 大约需要 2 天时间即可获得适合 X 衍射分析的单晶。元素分析结果: C, 48.55%; H, 3.50%; N, 5.07%。按化学式 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NClBr}$ 计算的理论值: C, 48.79%; H, 3.33%; N, 5.17%。

2 结果与讨论

2.1 配合物(1)的红外光谱

配合物(1)的红外光谱^[8]如图 1 所示, 3 434 ~ 2 957 cm^{-1} 为苯环上和吡啶环上 C—H 伸缩振动, 1 633 cm^{-1} 为吡啶环上 C=N 双键伸缩振动, 1 484 cm^{-1} 为苯环上和吡啶环上 C=C 双键的伸缩振动, 1 163 cm^{-1} 为 C—C 的弯曲振动, 826 cm^{-1} 为 C—Br 伸缩振动, 1 352, 918, 473 cm^{-1} 为 C—S 伸缩振动, 1 163 cm^{-1} 为 C—C 伸缩振动, 1 050 cm^{-1} 为 S—C—S 弯曲振动, 1 025 cm^{-1} 为 C=S 双键的伸缩振动。红外光谱分析说明配合物(1)已形成^[9]。

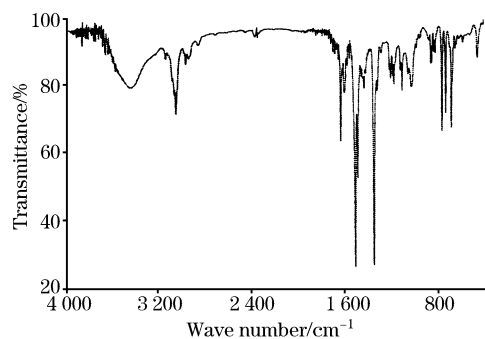


Fig. 1 Infrared spectrum of complex 1

2.2 配合物(1)的结构描述

X 射线单晶衍射显示, $[\text{BrBzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 为单斜晶型, Ni—S 键长在 2.1504 至 2.1707 范围内, 两端的 C=S 键比典型的双键略长, 其余的 C—S 键比典型的单键略短, C=C 比典型的双键略长, 这种键长平均化的倾向及近完美的平面构型, 说明 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 具有较好的共轭性。经仔细比较, 发现含 Ni 的内侧大五元环中的 C—S 键略短于不含 Ni 的外侧大五元环中的 C—S 键, 图 1 中有两部分, 一部分是 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 阴离子, 另一部分是取代的吡啶环阳离子。图 2 是标题配合物的分子结构。图 3 和图 4 是标题配合物的晶胞

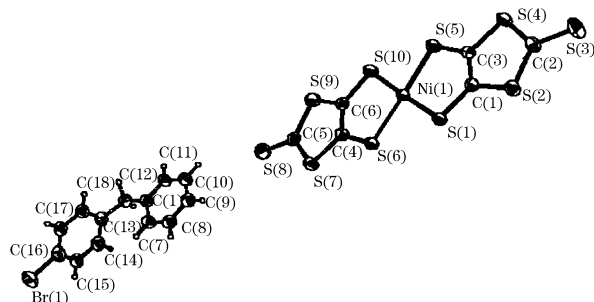


Fig. 2 Models of overlapping of $[\text{BrBzPy}]^+$ cation (left) and $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ anion

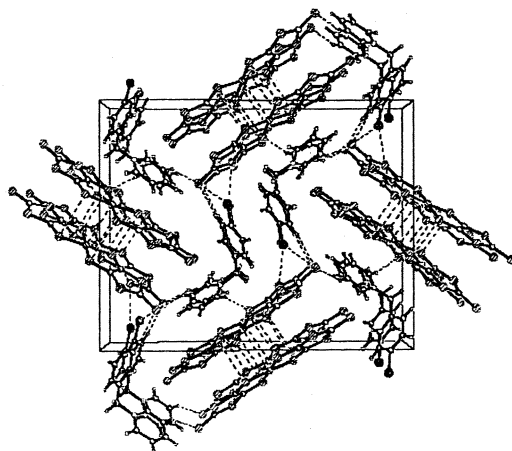


Fig. 3 Perspective view of $[\text{BrBzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ down the a-axis, showing the alternating of anions and cations

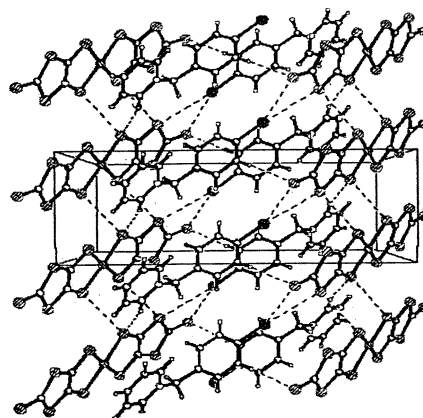


Fig. 4 Perspective view of $[\text{BrBzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ down the c-axis, showing the alternating of anions and cations

堆积图, 分别从 a 轴和 c 轴反映了配合物各原子之间的相互作用。阴离子形成双层堆积结构, 与 $[\text{NO}_2\text{BzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 的结构有所不同, 阴离子部分形成一维链, 层内不同离子间存在弱的 S—S 相互作用。图 4 是标题化合物的晶体结构, 阴离子形成双层堆积结构, 与 $[\text{NO}_2\text{BzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 的结构有所不同, 阴离子部分形成一维链, 层内不同离子间存在弱

的 S—S 相互作用。

综上所述, 合成了一种链状配合物 $[\text{BrBzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, 用元素分析和 IR 进行了表征, 结构数据显示, 该化合物阴离子部分形成了一维链状结构。化合物的导电性和磁学性质正在研究中。

参 考 文 献

- [1] Kahn O. Molecular Magnetism. New York: VCH Publishers, 1993.
- [2] Kahn O. Adv. Inorg. Chem., 1996, 43: 179.
- [3] GAO En-qing, LIAO Dai-zheng(高恩庆, 廖代正). Chem. J. Chin. Universities(高等学校化学学报), 1999, 20: 1179.
- [4] Chiarelli R, Novak M A, Russat A. Nature, 1993, 363: 147.
- [5] Kahn O. Struct. Bond., 1987, 68: 89.
- [6] Miller J S. Inorg. Chem., 2000, 47: 4392.
- [7] DAI Yao-dong, YU Zhi(戴耀东, 余 智). Ziran Zazhi(自然杂志), 2002, 24(1): 15.
- [8] WU Xiao-yuan, ZHANG Han-hui, HUANG Chang-cang, SUN Rui-qing, YANG Qi-yu, LIN Zhi-hua(吴小园, 张汉辉, 黄长沧, 孙瑞卿, 杨齐渝, 林志华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 694.
- [9] XIAO Li-ren, GAO Feng, TANG Jie-yuan, ZHANG Wen-gong(肖荔人, 高 锋, 唐洁渊, 章文贡). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 756.

Synthesis and Infrared Spectroscopic Study of 1-D Magnetic Chain Compound Based on $[\text{BrBzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

CHEN You-cun, SHU Qing-hai

Department of Chemistry, Anqing Normal College, Anqing 246011, China

Abstract The synthesis and functional study of one-dimensional free radical-metal chain compound has been a hotspot task in molecule material, especially in composing high T_c molecule ferromagnet. A new compound $[\text{BrBzPy}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ has been prepared and characterized. The crystal structure at room temperature was determined. The crystal is triclinic with space group $P2_1/c$, $a = 0.627\ 5(1)$ nm, $b = 1.743\ 8(3)$ nm, $c = 2.283\ 9(3)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.87(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2.497(7)$ nm³, $Z = 4$, $Mr = 700.57$, and $D_c = 1.863$ g \cdot cm⁻³. The planar $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ is nearly perfect, which shows that it has good conjugate characteristic and is a 1-D magnetic chain compound.

Keywords Dmit; Molecular magnets; Infrared spectra; Structure characterization

(Received Nov. 9, 2004; accepted Feb. 15, 2005)