



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108516954 A

(43)申请公布日 2018.09.11

(21)申请号 201810308771.5

(22)申请日 2018.04.09

(71)申请人 南京大学

地址 210046 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号南京大学

(72)发明人 王新益 皮倩 申福星

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所  
(普通合伙) 32204

代理人 黄天天

(51)Int.Cl.

C07D 213/77(2006.01)

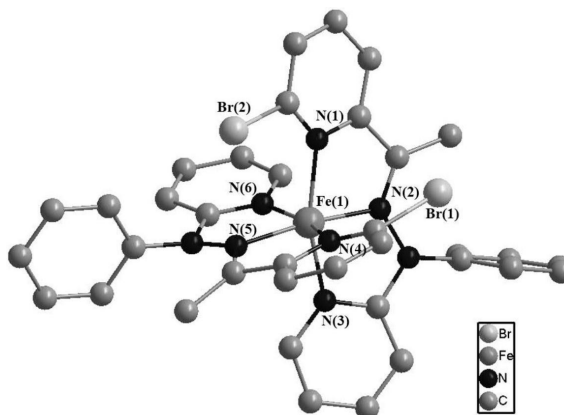
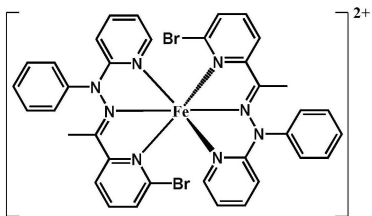
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

## (54)发明名称

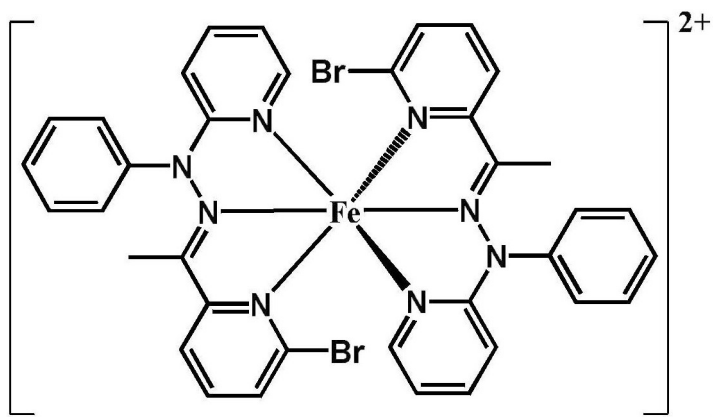
一种自旋交叉配合物晶体及其制备方法

## (57)摘要

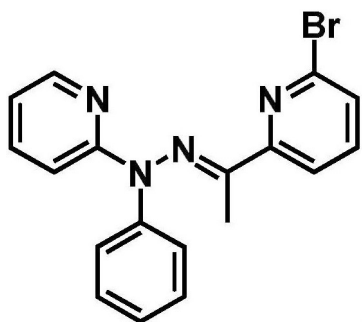
本发明公开了一种自旋交叉配合物晶体及其制备方法,它涉及一种自旋交叉材料及其制备方法。本发明的目的是要解决现有自旋交叉配合物配体多样性,制备方法繁琐和产率低的问题。一种自旋交叉配合物晶体的表达式为 $\{[\text{Fe}(\text{Br-Ppheap})_2] \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,其结构式如下:



1. 一种自旋交叉配合物晶体, 其特征在于, 所述自旋交叉配合物晶体的表达式为  $\{[\text{Fe}(\text{Br-Ppheap})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , 其结构式如下:

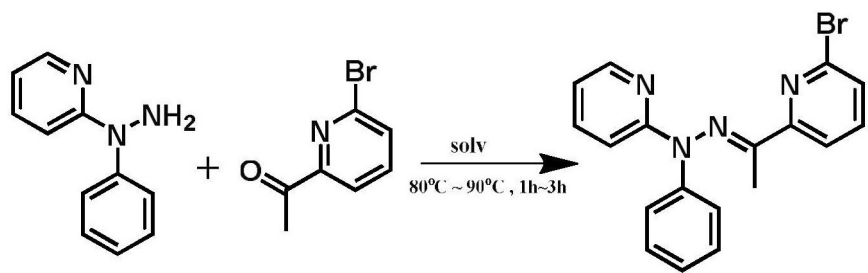


其中, 所述的  $\{[\text{Fe}(\text{Br-Ppheap})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  中的 Br-Ppheap 为 (反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚肼基)乙基)吡啶, 其结构式如下:



2. 权利要求1所述的自旋交叉配合物晶体的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 将 2-(1-苯基)吡啶与 2-乙酰基-6-溴吡啶按照物质的量比为 0.7:1~1.3:1 加入到一定溶剂中, 在  $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  下搅拌回流反应 1h~3h, 冷却旋蒸, 得到红棕色油状液体 (反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚肼基)乙基)吡啶, 其反应方程式为:



(2) 室温下, 制备晶体培养溶剂;

(3) 将 (反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚肼基)乙基)吡啶和九水高氯酸亚铁盐按照物质的量比为 3:1~1:1 加入到步骤 (3) 所述的晶体培养溶剂中, 室温下搅拌反应 10min~30min, 再过滤, 得滤液;

(4) 将步骤 (3) 得到的滤液滴加入小试管, 将小试管放入盛有适量乙醚的大玻璃瓶中, 并将大玻璃瓶密封, 静置若干天, 试管壁上析出晶体, 即得到一种自旋交叉配合物晶体。

3. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中, 所述的一定溶剂为甲醇、乙醇、乙腈中的任意一种溶剂或多种溶剂的混合物。

4. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 中, 所述一定溶剂的体积与 2-

(1-苯胼)吡啶的物质的量比为10.0mL:0.01mol~50.0mL:0.01mol。

5.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的晶体培养溶剂为甲醇、乙腈、二氯甲烷中的任意一种或多种的混合物。

6.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述的晶体培养溶剂的体积与九水高氯酸亚铁盐的物质的量比为1.0mL:0.05mmol~10.0mL:0.05mmol。

7.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,室温搅拌速度为200r/min~250r/min。

8.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述的静置时间为2d~10d。

## 一种自旋交叉配合物晶体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,具体涉及一种自旋交叉配合物晶体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 当八面体配合物的中心离子的电子组态为 $d^4 \sim d^7$ 并且处于强度合适的配体场中时,如果配合物的晶体场分裂能 $\Delta$ 与电子成对能 $P$ 相接近,高低自旋态之间的能级差与 $kT$ 处于同一数量级,则在一个适当及可控的外界微扰(如温度、压力、光辐射等)下配合物分子可发生高自旋态与低自旋态之间的转换,这种现象称为自旋交叉,或自旋转换。

[0003] 以 $Fe(II)$ 为例,简并的5个 $d$ 轨道在八面体场作用下分裂成两组,分别为三重简并态的 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 和 $d_{xz}$ ,用 $t_{2g}$ 表示,以及两重简并态 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{z^2}$ ,用 $e_g$ 表示。在弱场中, $\Delta < P$ ,电子组态为 $t_{2g}^4 e_g^2$ ,高自旋态(HS)稳定,自旋量子数 $S=2$ ;在强场中, $\Delta > P$ ,电子组态为 $t_{2g}^6$ ,低自旋态(LS)稳定,自旋量子数 $S=0$ 。

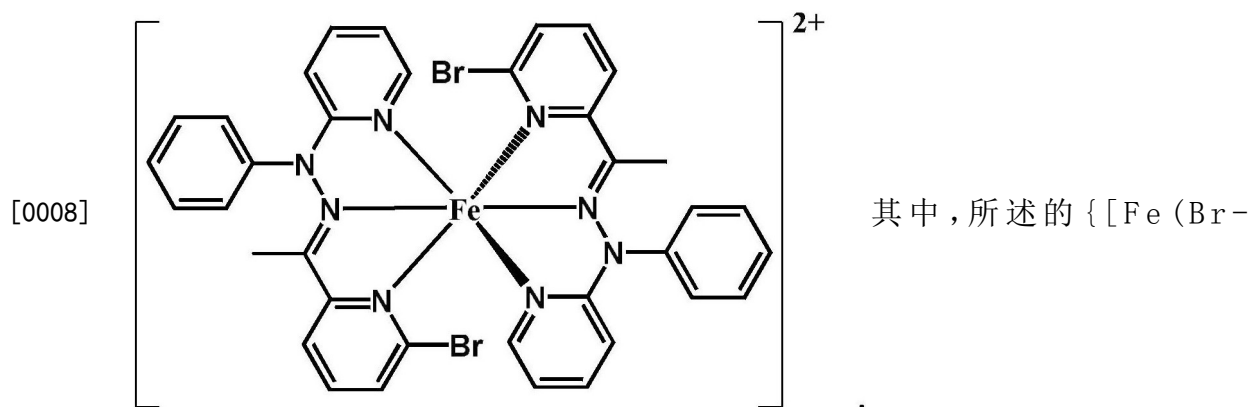
[0004] 有关自旋交叉配合物的研究始于1931年Cami等(Cambi L, Cagnasso A. Atti. Accad. Naz. Lincei., 1931, 13: 809)对一类 $Fe(III)$ 配合物的研究,1964年Baker等(Baker W A, Bobonich H M. Inorg. Chem., 1964, 3: 1184-1188)发现了第一个由温度引起的 $Fe(II)$ 自旋交叉配合物 $[Fe(phen)_2(NCX)_2]$ ,此后,人们对自旋交叉配合物的研究逐渐增多。由于自旋交叉配合物在一种持久外界微扰下(如温度、压力、光辐射等),能发生一种稳定态向另一种稳定态的转变,从而起到了信息存储和开关的作用。利用此性质可将其做成显示器的活性元件、温度传感器、光开关及信息记忆、存储等多种分子基材料器件。

[0005] 目前已有的关于自旋交叉配合物的报道集中于 $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 的配合物,其中 $Fe(II)$ 能发生 ${}^1A_1(T_{2g}^6) \rightleftharpoons {}^5T_2(t_{2g}^4 e_g^2)$ 的 $LS \rightleftharpoons HS$ 转变,因此设计合成此类自旋交叉配合物晶体对于制作分子开关材料器件有很大的意义。

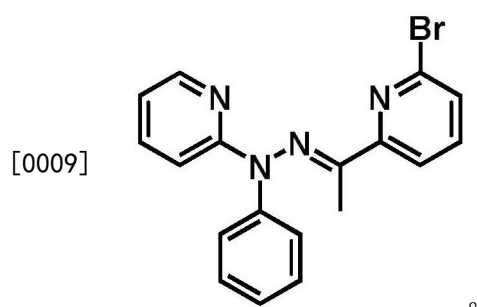
### 发明内容

[0006] 发明目的:为解决现有技术中存在的技术问题,本发明提出了一种自旋交叉配合物晶体及其制备方法。

[0007] 技术方案:本发明提出的自旋交叉配合物晶体,其表达式为 $\{[Fe(Br-Ppheap)_2] \cdot (C_{10}H_8)_2\} \cdot CH_3CN$ ,其结构式如下:

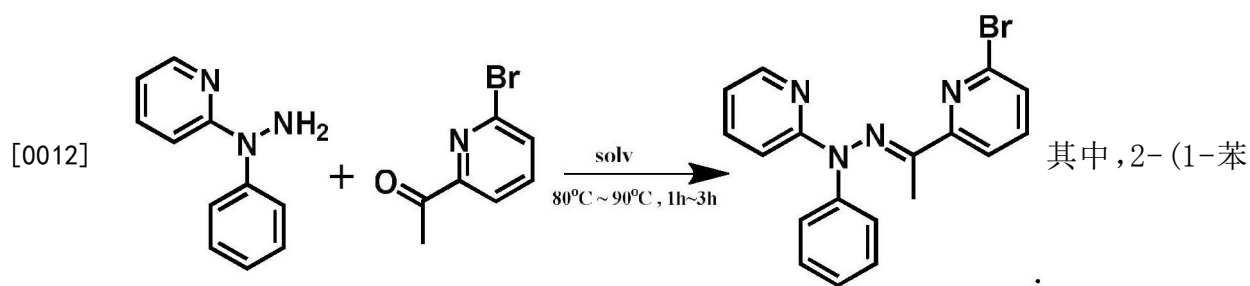


PpPhep)<sub>2</sub>]·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CN中的Br-PpPhep为(反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚肼基)乙基)吡啶,其结构式如下:



[0010] 本发明进一步提出了所述的自旋交叉配合物晶体的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (1) 将2-(1-苯肼)吡啶与2-乙酰基-6-溴吡啶按照物质的量比为0.7:1~1.3:1加入到一定溶剂中,在70℃~90℃下搅拌回流反应1h~3h,冷却旋蒸,得到红棕色油状液体(反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚肼基)乙基)吡啶,其反应方程式为:



肼)吡啶按文献所述方法(K.Ghosh,N.Tyagi,P.Kumar,Inorg.Chem.Commun.2010,13,380-383)合成。

[0013] (2) 室温下,制备晶体培养溶剂;

[0014] (3) 按(反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚肼基)乙基)吡啶和九水高氯酸亚铁盐的物质的量比为3:1~1:1加入到步骤(2)所述的晶体培养溶剂中,室温搅拌反应10min~30min,再过滤,得滤液;

[0015] (4) 将步骤(3)得到的滤液滴加入小试管,将小试管放入盛有适量乙醚的大玻璃瓶中,并将大玻璃瓶密封,静置多天,晶体在试管壁上析出,即得到一种自旋交叉配合物晶体。

[0016] 其中,步骤(1)中,所述的一定溶剂为甲醇、乙醇、乙腈中的一种溶剂或多种混合溶剂。

[0017] 步骤(1)中,所述一定溶剂的体积与2-(1-苯肼)吡啶的物质的量比为10.0mL:

0.01mol~50.0mL:0.01mol。

[0018] 步骤(2)中,所述的晶体培养溶剂为甲醇、乙腈、二氯甲烷中的任意一种或多种的混合物。步骤(3)中所述的晶体培养溶剂的体积与九水高氯酸亚铁盐的物质的量比为1.0mL:0.05mmol~10.0mL:0.05mmol。

[0019] 步骤(3)中,室温搅拌速度为200r/min~250r/min。

[0020] 步骤(4)中所述的静置时间为2d~10d。

[0021] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0022] (1)本发明中制备的一种自旋交叉配合物晶体,拥有配体场适宜的新型配体,具有良好的自旋交叉性质;

[0023] (2)本发明的制备方法,配合物合成方法简易、成本低,产物稳定在常温下化学性质稳定;

[0024] (3)本发明提供的制备方法,经过多种试验筛选最优合成路径,能获得晶型规整,晶体数据良好的一种自旋交叉配合物晶体;

[0025] (4)本发明制备的一种自旋交叉配合物晶体的产率为73%~75%。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明具体实施方式一制备的一种自旋交叉配合物晶体利用X-射线单晶衍射仪确定的分子结构图;

[0027] 图2为本发明具体实施方式一制备的一种自旋交叉配合物晶体的变温直流磁化率曲线,其中外磁场为10000e;

[0028] 图3为本发明具体实施方式一制备的一种自旋交叉配合物晶体的X-射线粉末衍射数据图;

[0029] 图4为本发明具体实施方式一制备的一种自旋交叉配合物晶体的红外光谱图。

## 具体实施例

[0030] 下面结合附图和实施例进一步详细描述本发明。在本发明中所使用的术语,除非另有说明,一般具有本领域普通技术人员通常理解的含义。通过下述实施例将有助于进一步理解本发明,但不限制本发明的内容。

[0031] 具体实施方式一:本实施方式是一种自旋交叉配合物晶体的制备方法,是按以下步骤制备的:

[0032] (1)按文献所述方法(K.Ghosh,N.Tyagi,P.Kumar,Inorg.Chem.Comm.2010,13,380-383)合成2-(1-苯胼)吡啶;

[0033] (2)按2-(1-苯胼)吡啶与2-乙酰基-6-溴吡啶的物质的量比为1:1加入到溶剂乙醇中,在85℃下搅拌回流反应3h,冷却旋蒸,得到红棕色油状液体(反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚胼基)乙基)吡啶;

[0034] 步骤(2)中所述的溶剂乙醇的体积与2-(1-苯胼)吡啶的物质的量比为20.0mL:0.01mol;

[0035] (3)室温下,将溶剂乙腈作为晶体培养溶剂;

[0036] (4)按(反)-2-溴-6-(1-(2-苯基-2-(2-吡啶基)亚胼基)乙基)吡啶和九水高氯酸

亚铁盐的物质的量比为2:1加入步骤(3)所述的晶体培养溶剂中,室温下搅拌反应10min,再过滤,得滤液;

[0037] 步骤(4)中所述的晶体培养溶剂的体积与九水高氯酸亚铁盐的物质的量比为4.0mL:0.05mmol;

[0038] (5)将步骤(4)得到的滤液滴加入小试管,将小试管放入盛有适量乙醚的大玻璃瓶中,并将大玻璃瓶密封,静置5天,晶体在试管壁上析出,即得到一种自旋交叉配合物晶体;

[0039] 步骤(5)中所述的乙醚与滤液的体积比为3:1。

[0040] 本实施方式中2-乙酰基-6-溴吡啶的分子式为 $C_7H_6BrNO$ ;

[0041] 本实施方式中九水高氯酸亚铁盐的分子式为 $Fe(ClO_4)_2 \cdot 9H_2O$ 。

[0042] 具体实施方式一的优点:

[0043] 一、本实施方式中制备的一种自旋交叉配合物晶体,具有良好的自旋交叉性质,其磁性质表征见图2;

[0044] 二、本实施方式中制备的一种自旋交叉配合物晶体,在常温下化学性质稳定,为深红色块状晶体;

[0045] 三、本实施方式经过多种试验筛选最优合成路径,能获得晶型规整,晶体数据良好的一种自旋交叉配合物晶体;

[0046] 四、本实施方式制备的一种自旋交叉配合物晶体的产率为75%。

[0047] 本实施方式可获得一种自旋交叉配合物晶体及其制备方法。

[0048] 具体实施方式一中得到的一种自旋交叉配合物晶体,经检测,产率为75%,其分子结构图如图1所示;图1为具体实施方式一中制备的一种自旋交叉配合物晶体利用X-射线单晶衍射仪确定的分子结构图。

[0049] 图2为具体实施方式一中制备的一种自旋交叉配合物晶体的变温直流磁化率曲线,其中外磁场为10000e;由图2可确定其为自旋交叉配合物,随温度变化发生高低自旋态的转变;通过研究磁性质,表明其具有自旋交叉性质,在分子基磁体开关等领域具有实际应用价值。

[0050] 图3为具体实施方式一中制备的一种自旋交叉配合物晶体的X-射线粉末衍射数据图。从图3可知,具体实施方式一中制备的一种自旋交叉配合物晶体的粉末衍射数据与单晶拟合数据相吻合,说明试验一中制备的一种自旋交叉配合物晶体是高纯度的。

[0051] 图4为具体实施方式一中制备的一种自旋交叉配合物晶体的红外光谱图。从图4可知,具体实施方式一中制备的一种自旋交叉配合物晶体的特征红外光谱峰(KBr,  $cm^{-1}$ )为3443(m), 3085(m), 1584(s), 1538(m), 1450(b, s), 1303(s), 1086(vs), 775(m), 623(s), 其中 $1584cm^{-1}$ 为 $R-C=C-R'$ 的特征伸缩振动峰, $1450cm^{-1}$ 左右的双峰为溶剂乙腈分子中甲基的C-H的弯曲振动峰, $1086cm^{-1}$ 为苯环上的C-H的指纹吸收峰。

[0052] 具体实施例二:本实施方式与具体实施方式一的不同点是:步骤(2)中将2-(1-苯基)吡啶与2-乙酰基-6-溴吡啶按照物质的量比为1:1加入到溶剂甲醇中,在80℃下搅拌回流反应2h;步骤(3)中,在室温下将溶剂甲醇和乙腈按体积比为1:1混合得到晶体培养溶剂。其他与具体实施方式一相同。

[0053] 具体实施方式二中得到的一种自旋交叉配合物为深红色针状和棒状晶体,产率为56%。

[0054] 对比例一：本对比例与具体实施方式二的不同点是：步骤(3)中，在室温下将溶剂甲醇、乙腈和二氯甲烷按体积比为1:1:2混合得到晶体培养溶剂。其他与实施方式二相同。

[0055] 本对比例与具体实施方式二相比，得到的一种自旋交叉配合物为深红色针状晶体，产率为51%。

[0056] 具体实施例三：本实施方式与具体实施方式一或二的不同点是：步骤(3)中，在室温下将溶剂乙腈和二氯甲烷按体积比为1:1混合得到晶体培养溶剂。其他与实施方式一或二相同。

[0057] 具体实施方式三中得到的一种自旋交叉配合物为深红色针状晶体，产率为62%。

[0058] 具体实施例四：本实施方式与具体实施方式一、二或三的不同点是：步骤(3)中，在室温下将溶剂甲醇和二氯甲烷按体积比为1:1混合制得晶体培养溶剂。其他与具体实施方式一、二或三相同。

[0059] 具体实施方式四中得到深红色针状晶体，产率为37%，所得的自旋交叉配合物的晶格中所含溶剂与本发明所述的一种自旋交叉配合物的晶格溶剂不同。

[0060] 对比例二：本对比例与具体实施方式四的不同点是：步骤(3)中，在室温下将溶剂甲醇作为晶体培养溶剂。其他与实施方式四相同。

[0061] 本对比例与具体实施方式四相比，得到的深红色针状晶体产率为24%。

[0062] 综上所述，通过选择合适的晶体培养溶剂，使用本发明的方法可以制备出一种自旋交叉配合物晶体，拥有配体场适宜的新型配体，具有良好的自旋交叉性质。

[0063] 以上所述的仅是本发明的实施方式，在此应当指出，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明创造构思的前提下，还可以做出改进，但这些均属于本发明的保护范围。



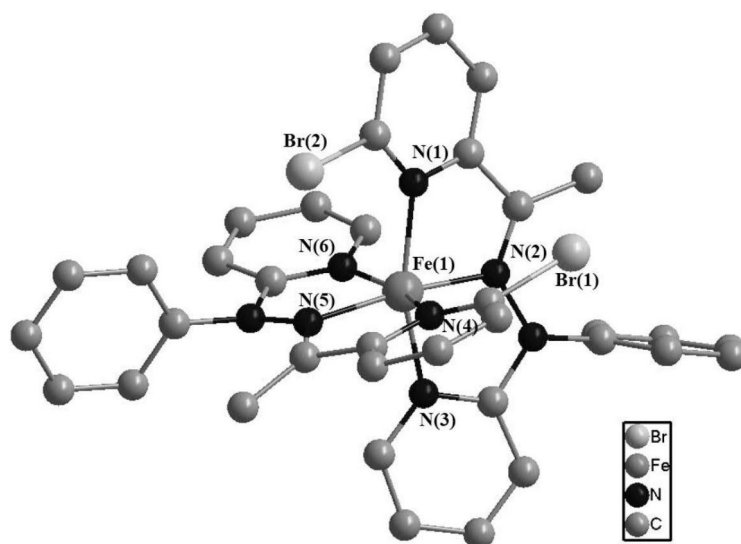


图1

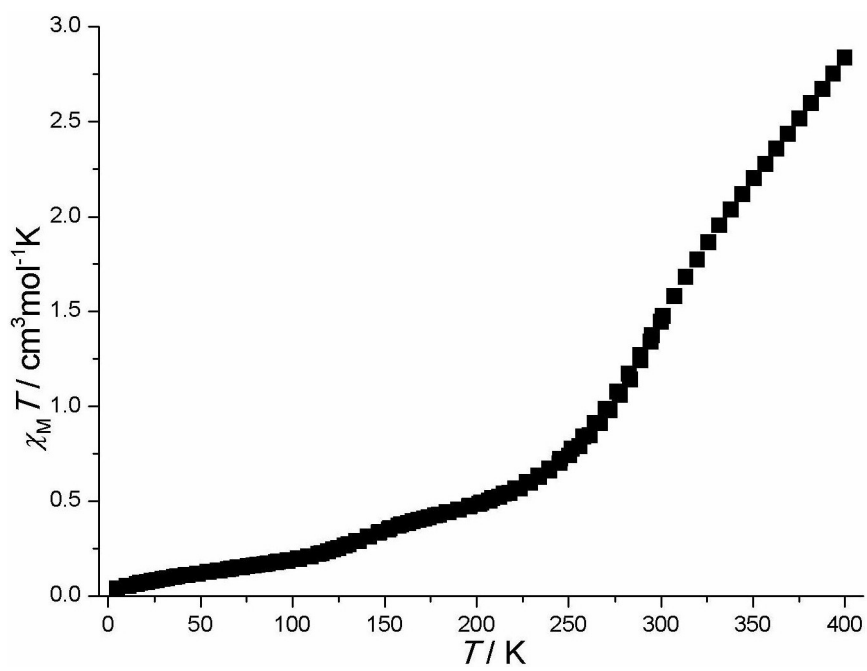


图2

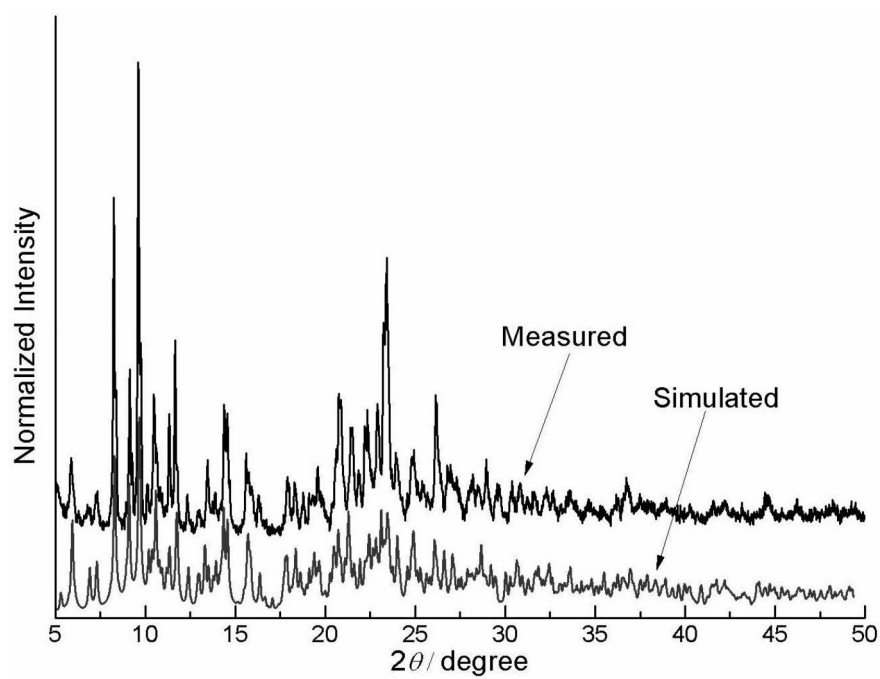


图3

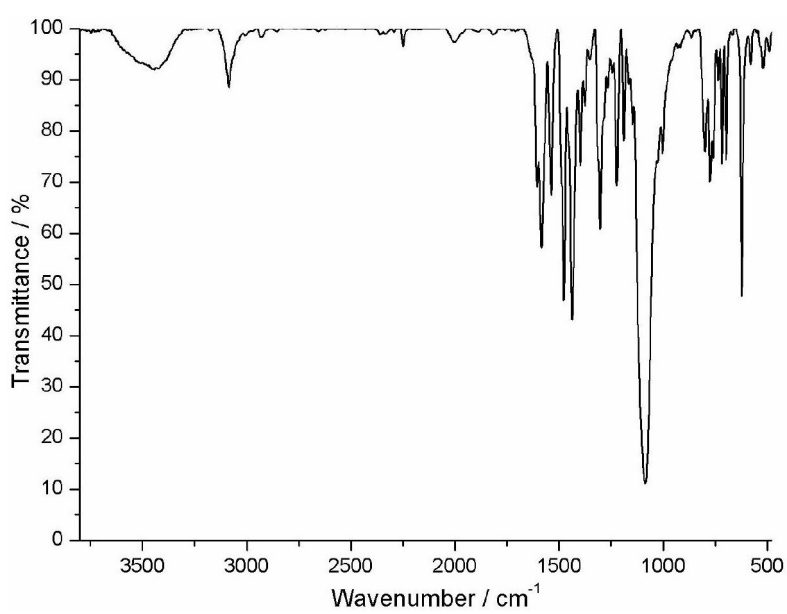


图4