

Abstract

The following report details the synthesis and characterization of two types of organic ligands namely, (4-X-phenyl)-pyridin-2-ylmethylene-amine (ppa^{X}) {X = H, Me, OMe, Et, F, Cl, Br and I} and the bridging ligands: bispyridylmethylene-1,3-benzeneamine (1,3-bpmba), bispyridylmethylene-1,4-benzeneamine (1,4-bpmba), bispyridylmethylene-1,5-naphthaleneamine (1,5-bpmna) and bis(pyridyl)methylene-hydrazone (bpmhd).

The reaction between ppa^{X} ligand and desired metal β -diketonate complexes yield monomeric complexes, $[\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2(\text{ppa}^{\text{X}})]$ (M = Ni and Co; β -diketonate = dbm, tmhd and hfac). The electron transfer studies show that these complexes are redox active. The oxidation potential is found to be dependent on the type β -diketonate ligand but essentially independent of the substituent, X, on the ppa^{X} ligand which has been confirmed by DFT calculation of $[\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2(\text{ppa}^{\text{X}})]$ complexes. Interestingly, the Co complexes exhibit the redox coupled spin-crossover behavior. Further investigation has been explored by isolation the redox paired of $[\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2(\text{ppa}^{\text{X}})]$ and $[\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2(\text{N-N})]$ (β -diketonate = dbm and tmhd; N-N = phen, bipy and dmae). Sharp signals in ^1H NMR indicate that cationic complexes are Co(III) d^6 .

The reaction of bridging ligands and metal β -diketonate complexes yield dimeric complexes, $[(\beta\text{-diketonate})_2\text{M}(\mu\text{-L})\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2]$ (M = Ni and Co; β -diketonate = dbm and tmhd; L = bispyridylmethylene-1,3-benzeneamine (1,3-bpmba), bispyridylmethylene-1,4-benzeneamine (1,4-bpmba), bispyridylmethylene-1,5-naphthaleneamine (1,5-bpmna) and bis(pyridyl)methylene-hydrazone (bpmhd). The cyclic voltammetry studies show that all Ni and Co complexes are redox active. The shorter bridging ligand give more communication between two metals. Furthermore, in case of Co complexes still exhibit redox coupled spin-crossover behavior.

บทคัดย่อ

ในรายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะกล่าวถึงการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของลิแกนด์อินทรีย์ชนิดใหม่ (4-X-phenyl)-pyridin-2-ylmethylene-amine (ppa^X) {X = H, Me, OMe, Et, F, Cl, Br and I} และลิแกนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสะพาน bispyridylmethylene-1,3-benzeneamine (1,3-bpmba), bispyridylmethylene-1,4-benzeneamine (1,4-bpmba), bispyridylmethylene-1,5-naphthaleneamine (1,5-bpmna) and bis(pyridyl)methylene-hydrazone (bpmhd).

ปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์ ppa^X ligand และสารประกอบโลหะเบต้าไดคีโตนจะได้สารประกอบเชิงซ้อนแบบโมโนเมอร์ $[\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2(\text{ppa}^X)]$ (M = Ni and Co; $\beta\text{-diketonate}$ = dbm, tmhd and hfac) การศึกษาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงให้เห็นว่าสารประกอบเหล่านี้มีสมบัติแบบรีดอกซ์แอคทีฟ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันจะขึ้นอยู่กับชนิดของเบต้าไดคีโตนแต่จะไม่ขึ้นกับชนิดของหมู่แทนที่ X ในลิแกนด์ ppa^X มากนัก ซึ่งได้รับการยืนยันด้วยการคำนวณ DFT และสิ่งที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่งสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนกลุ่มนี้คือ เมื่อโลหะเป็นโคบอลต์จะแสดงสมบัติรีดอกซ์แคตเฟลสปีนโครสโอเวอร์ การศึกษาเพิ่มเติมทำโดยการแยกสารประกอบรีดอกซ์ของ $[\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2(\text{ppa}^X)]$ และ $[\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2(\text{N-N})]$ ($\beta\text{-diketonate}$ = dbm and tmhd; N-N = phen, bipy and dmae) พบว่าสัญญาณใน ^1H NMR นั้นชัดเจนซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารประกอบไอออนบวกนี้เป็น $\text{Co(III)} d^6$

ปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์ที่เป็นสะพานกับโลหะเบต้าไดคีโตนจะได้สารประกอบไดเมอร์ $[(\beta\text{-diketonate})_2\text{M}(\mu\text{-L})\text{M}(\beta\text{-diketonate})_2]$ (M = Ni and Co; $\beta\text{-diketonate}$ = dbm and tmhd; L = bispyridylmethylene-1,3-benzeneamine (1,3-bpmba), bispyridylmethylene-1,4-benzeneamine (1,4-bpmba), bispyridylmethylene-1,5-naphthaleneamine (1,5-bpmna) และ bis(pyridyl)methylene-hydrazone (bpmhd) การศึกษาโดยไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่าทั้งสารประกอบนิกเกิลและโคบอลต์มีสมบัติแบบรีดอกซ์แอคทีฟ และลิแกนด์ที่มีขนาดสั้นก็จะสามารถทำให้เกิดการสื่อสารระหว่างโลหะทั้งสองได้ดีกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบโคบอลต์ก็ยังแสดงสมบัติรีดอกซ์แคตเฟลสปีนโครสโอเวอร์