

# 新型 $C_n[M(dmit)_2]$ 类导电配位化合物的研究

郝志峰<sup>a</sup> 唐宗薰<sup>b\*</sup> 史启祯<sup>b</sup>

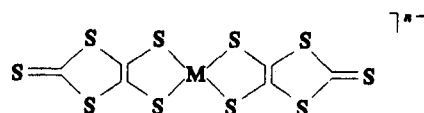
(<sup>a</sup> 兰州大学化学系 兰州 730000 <sup>b</sup> 西北大学化学系 西安 710069)

**摘要** 首次将不饱和杂原子环状阳离子(*N*-甲基吡啶阳离子、*N*-甲基噻啉阳离子和 *N*-甲基苯并噻啉阳离子)及三甲基苯基铵阳离子引入  $[M(dmit)_2]^{n-}$  体系制备得到了 6 个新型的导电配位化合物  $C_n[M(dmit)_2]$  ( $M = Ni, Pd, Pt, n = 2, 1$ ). 对这些新化合物进行了组成和结构的测定, 研究了它们的 IR, UV, ESR 和 XPS, 测定了变温磁化率和室温导电率. 结果表明, 外部阳离子的大小和形状会影响阴离子部分  $[M(dmit)_2]^{n-}$  的荷电量以及电荷分布, 从而导致配合物性能的改变, 说明外部阳离子可以通过另外一种方式来影响配合物的电性能.

**关键词** 配位化合物, dmit, 导电性

由二, 二硫醇金属配合物衍生的导电化合物合成低维导体的研究已引起化学家们极大的兴趣, 其导电性能已有报道<sup>[1]</sup>. 其中二(1, 3-二硫杂环戊-4-烯-2-硫酮-4, 5-二巯基)金属配合物  $[M(dmit)_2]^{n-}$  由于在室温和低温下表现出特殊的电性能而引起人们的关注. 特别是 1984 年发现了无机分子超导体(TTF) $[Ni(dmit)_2]_2$ <sup>[2,3]</sup>以后, 该领域的研究已成为功能配位化合物研究的一个热点.  $[M(dmit)_2]^{n-}$  类配位阴离子的结构可表示为:

近年来的研究表明,  $C_n[M(dmit)_2]$  类导体或超导体中, 外部阳离子并不直接参与导电的过程, 但它的大小和形状会影响阴离子部分  $[M(dmit)_2]^{n-}$  的堆积方式, 因而被认为是



对配合物导电性有次级效应. 本文首次将不饱和杂原子环状阳离子及三甲基苯基铵阳离子引入  $[M(dmit)_2]^{n-}$  体系, 得到了通式为  $C_n[M(dmit)_2]$  的 6 个未见文献报道的新配合物(见表 1).

同时研究发现, 外部阳离子的大小和形状会影响阴离子部分  $[M(dmit)_2]^{n-}$  的荷电量以及电荷分布, 从而导致配合物性能的改变, 说明外部阳离子可以通过另外一种方式来影响配合物的电性能. 到目前为止, 对  $M$ -DMIT 类配合物来说, 此结论是首次报道.

表 1 本文合成的通式为  $C_n[M(dmit)_2]$  的 6 个新配合物

编号	M	C	n
1	Ni	<i>N</i> -甲基吡啶	2
2	Ni	<i>N</i> -甲基噻啉	2
3	Ni	三甲基苯基铵阳离子	1
4	Ni	<i>N</i> -甲基苯并噻啉	2
5	Pt	三甲基苯基铵阳离子	2
6	Pd	<i>N</i> -甲基噻啉	2

## 1 实验

\* 男, 51 岁, 硕士, 教授

收稿日期: 1997-05-26, 南京大学配位化学国家重点实验室资助课题

## 1.1 仪器

所用仪器有岛津 IR-450 型红外光谱仪(日本), 17 型 UV-Vis 分光光度计(美国, PE 公司), PE2400 C, H, N 元素分析仪(美国), WZS-1 阿贝折射仪(上海), Bruker 2000-SRC 型 ESR 波谱仪, ESCA LABMK II 型能谱仪, CAHN2000 Faraday 型磁天平.

## 1.2 配合物的合成

4, 5-二(苯甲酰硫基)-1, 3-二硫-2-硫酮按照文献[4]制备.

下述配合物合成所用溶剂均为 A.R. 级, 使用前经过除水处理. 所有与液相有关的操作都在  $N_2$  气氛下进行.

配合物 1 的制备: 向装有磁力搅拌器的干燥反应体系中加入 0.1 g 切碎的金属钠, 滴加 10 mL 无水甲醇, 反应直至钠全部溶解, 然后加入 1.0 g (2.5 mmol) 4, 5-二(苯甲酰硫基)-1, 3-二硫-2-硫酮, 反应完全后, 再加入 50 mL 溶有 0.24 g (1 mmol)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  的甲醇溶液. 反应 0.5 h 后, 溶液由红色变成褐色, 即生成了  $Na_2[Ni(dmit)_2]$ . 向所得  $Na_2[Ni(dmit)_2]$  溶液中加入溶有 0.51 g *N*-甲基吡啶碘盐的甲醇溶液, 搅拌反应 5 h 后, 抽滤, 得到黑色固体粗产物用丙酮/异丙醇混合溶剂重结晶, 得到黑色针状晶体 0.43 g, 产率 67.6%, m.p. > 260°C.

用类似的方法制备配合物 2, 3, 4. 分别用  $K_2PtCl_6$  和  $[Pd(NH_3)_4Cl_2] \cdot H_2O$  代替  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  得到配合物 5 和 6. 这 6 个配合物均为黑色固体, 易溶于丙酮和乙腈, 难溶于甲醇和异丙醇.

在熔点仪上, 从室温到 300°C, 没有观察到上述 6 个配合物固相→液相的变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物组成的确定

配合物的化学组成由元素分析确定, 有关数据见表 2, 各配合物的实测值与理论值符合较好.

表 2 配合物 1~6 的分子式、产率、元素分析数据表

配合物	分子式	产率/%	元素分析(括号内为理论值)/%		
			C	H	N
1	$C_{18}H_{16}N_2S_{10}Ni$	67.6	33.62(33.79)	2.23(2.52)	3.93(4.37)
2	$C_{26}H_{20}N_2S_{10}Ni$	69.0	42.11(42.21)	2.46(2.72)	3.40(3.79)
3	$C_{15}H_{14}NS_{10}Ni$	54.6	30.51(30.68)	2.18(2.38)	2.30(2.38)
4	$C_{22}H_{16}N_2S_{12}Ni$	63.1	34.82(35.20)	2.23(2.13)	3.93(3.73)
5	$C_{24}H_{28}N_2S_{10}Pt$	40.0	33.01(33.50)	3.40(3.26)	3.05(3.26)
6	$C_{26}H_{20}N_2S_{10}Pd$	35.2	39.34(39.70)	3.05(2.54)	3.48(3.56)

### 2.2 配合物的 IR, UV 谱的研究

配合物红外光谱中一些主要特征吸收峰和 UV 谱中的  $\lambda_{max}$  列于表 3 中. 表 3 中的数据表明, 配合物的 IR 谱中都有阴离子部分的特征吸收峰  $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=S}$  和  $\nu_{C-S}$ . 但是配合物 3 的  $\nu_{C=C}$  为  $1350\text{cm}^{-1}$ , 而其余配合物的  $\nu_{C=C}$  在  $1440 \sim 1448\text{cm}^{-1}$  之间. 对  $[Ni(dmit)_2]^{n-}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) 系列配合物的 IR 谱的研究表明<sup>[5]</sup>,  $\nu_{C=C}$  值随  $n$  递变, 与配合物荷电量  $\rho$  有相当好的线性关系. 本文得到的配合物 3 的  $\nu_{C=C}$  为  $1350\text{cm}^{-1}$ , 这和文献[5]中  $n = 1$  时的  $\nu_{C=C}$  为  $1360\text{cm}^{-1}$  基本一致. 其余配合物  $\nu_{C=C}$  都在  $1440 \sim 1448\text{cm}^{-1}$  范围内, 和文献[5]中  $n = 2$  时  $\nu_{C=C}$  为  $1443\text{cm}^{-1}$  基本一致, 说明这些配合物的荷电量  $\rho$  对应  $n = 2$ , 与元素分析确定的化学组成相符合, 这就表明随着外部阳离子的不同, 阴离子部分  $[Ni(dmit)_2]^{n-}$  的电荷可能不同.

表3 配合物1~6的IR振动频率和乙腈溶液中UV的最大吸收波长

配合物	$\nu/\text{cm}^{-1}$				$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{S}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$	
1	1495w	1448s	1068s, 1034w	915w, 788w	308, 360
2	1520m	1440s	1060s, 1030m	920w, 780w	312, 363
3		1350s	1042s, 1020m	920w, 780w	316, 395
4	1515w	1442s	1065s, 1032m	914w, 784w	310, 364
5		1440s	1065s, 1020m	900w, 760w	312, 365
6	1520m	1440s	1040m, 1020s	900w, 760w	312, 360

在UV图谱中,配合物有相似的吸收带.308~316nm范围内的吸收带是由于配体 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的;另外一个强的吸收带在360~395nm范围内,可以归属为 $\text{M}\leftarrow\text{S}$ 电荷转移.但是配合物3的配体 $\pi-\pi^*$ 吸收带以及 $\text{M}\leftarrow\text{S}$ 电荷转移吸收带又有所差别,配合物3的 $\pi-\pi^*$ 吸收带在316nm处, $\text{M}\leftarrow\text{S}$ 电荷转移引起的吸收带在395nm处,而其余配合物的相应值在308~312nm和360~365nm处.明显地,配合物3的吸收峰波数增大,配体 $\pi-\pi^*$ 迁移所需能量减少,这是由于配合物3的阴离子部分的共轭效应较强的缘故,表明该配合物的电荷分布不同于其余配合物.

### 2.3 配合物的磁学性能

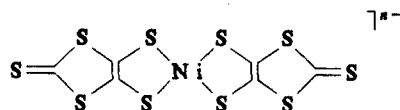
测定了各个配合物在室温下的电子顺磁共振谱(ESR谱),发现只有配合物3的ESR谱中有单电子吸收峰(如图1所示),其余配合物的ESR谱中都没有明显的吸收峰.元素分析,IR,UV的结果已经表明,配合物3是一价阴离子配合物而其余配合物的阴离子部分荷电量为2.阴离子 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 中,Ni的氧化态为+2( $d^8$ ),它对ESR谱没有贡献,配体dmit配位以后也没有单电子,所以这几个二价阴离子配合物的ESR谱中没有单电子吸收峰.配合物3是一价阴离子配合物,说明电荷发生了部分转移.阴离子部分 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 可以写作 $[\text{Ni}^{3+}(\text{d}^7)(\text{dmit}^{2-})_2]$ 或 $[\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)(\text{dmit})_2^{3-}]$ , $\text{Ni}^{3+}(\text{d}^7)$ 意味着金属离子上有一个单电子,而 $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ 意味着有一个单电子在配体上.事实上,对dmit类配合物研究表明, $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 中Ni与4个S配位时形成平面四边形构型,这和 $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ 表观氧化态相一致,说明单电子吸收峰主要来自于配体.

为了进一步确证此结论,研究了配合物1和3的X-光电子能谱(XPS谱).根据谱中结合能的化学位移值可以推断电荷分布情况,测得各原子结合能如表4所示.

表4 配合物1和3中 $\text{C}_{1s}$ , $\text{S}_{2p}$ , $\text{Ni}_{2p}^{3/2}$ 电子结合能(eV)

配合物	$\text{C}_{1s}$		$\text{S}_{2p}$			$\text{Ni}_{2p}^{3/2}$
	I	II	I	II	III	
1	289.2	288.3	167.2	166.2	164.8	857.8
3	289.2	288.1	166.8	165.7	164.0	857.7

配合物阴离子:



存在有两种不同化学环境的 C 原子 ( $C=S$ ,  $C=C$ ) 和三种不同化环境的 S 原子 ( $C=S$ ,  $C-S-Ni$ ,  $C-S-C$ ), 反映在图谱上就表现为各自相应的两组峰和三组峰. 由表 4 中数据可见,  $[Ni(dmit)_2]^{2-}$  和  $[Ni(dmit)_2]^-$  中  $Ni_{2p^{3/2}}$  电子结合能几乎没有变化,  $S_{2p}$  的结合能略有降低. 采用 EHCO 紧束缚能带计算  $[Ni(dmit)_2]$  的能带,  $[Ni(dmit)_2]$  分子的 HOMO 和 LUMO 都是高度离域的  $\pi$  轨道 (图 2)<sup>[6]</sup>, 作为受体, 它得到的电子离域在分子平面的 17 个原子上, 因此, 镍的电子结合能对于配位离子的荷电量是不敏感的, 这表明  $[Ni(dmit)_2]^{2-}$  和  $[Ni(dmit)_2]^-$  中 Ni 的氧化态基本不变, 均为  $Ni^{2+}(d^8)$ , 它对 ESR 谱没有贡献.

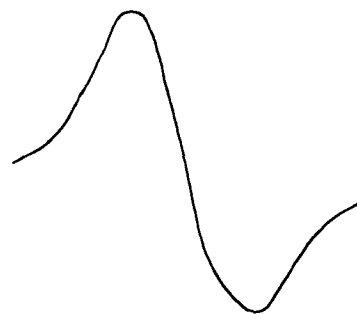
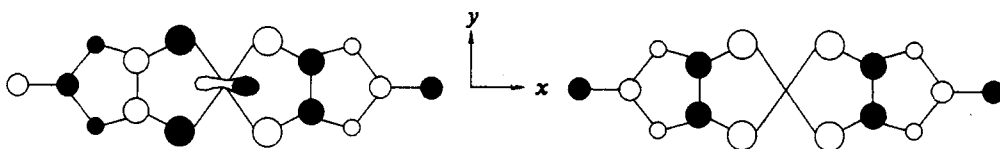
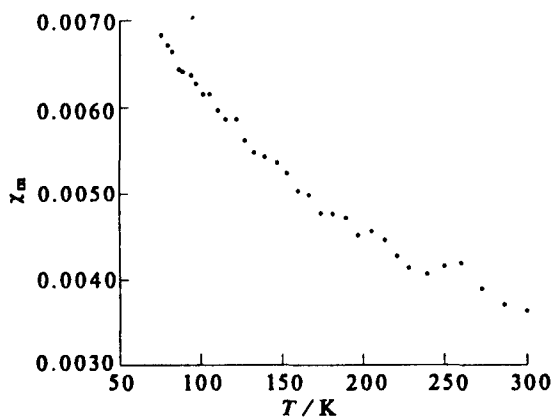
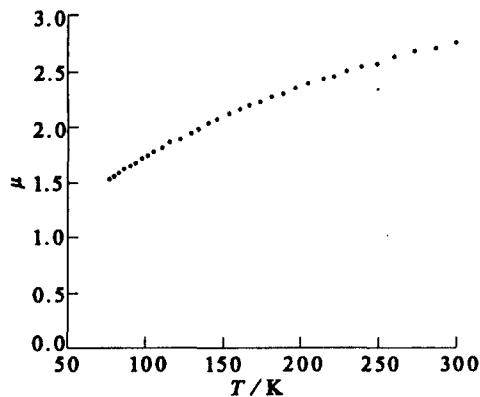


图 1 配合物 3 的 ESR 谱图

图 2  $[Ni(dmit)_2]$  的前线分子轨道

由于配合物 3 表现出特殊的 ESR 谱, 我们研究了在 75 ~ 300K 范围内磁化率和磁矩与温度的关系, 得到的结果如图 3, 4 所示.

图 3 配合物 3 的  $\chi_m - T$  图图 4 配合物 3 的  $\mu - T$  图

从图 3 中可以看出,  $\chi_m$  随  $T$  的升高而降低. 经过修正后,  $1/\chi_m$  对  $T$  作图, 它基本符合 Curie - Weiss 方程  $\chi_m = C_M/(T - \theta)$ ,  $C_M$  为物质的特性常数,  $\theta$  为修正参数, 这就表明配合物 3 在 75 ~ 300K 温度范围内表现出顺磁性物质的特性.

室温 ( $T = 300K$ ) 时,  $\mu_{eff} = 2.74$  B.M., 该数值大于一个未成对电子 ( $S = 1/2$ ) 纯自旋的磁矩 ( $\mu_S = 1.73$  B.M.) 而又小于两个未成对电子 ( $S = 1$ ) 的纯自旋磁矩 ( $\mu_S = 2.82$  B.M.), 是电子的部分转移还是轨道磁矩或自旋 - 轨道耦合产生的磁矩对  $\mu_{eff}$  的贡献, 还有待于进一步研究.

$\mu_{\text{eff}}$  随  $T$  的降低而降低, 说明低温下这些未成对电子之间有一定的偶合作用.

## 2.4 配合物的电学性能

配合物的室温电导率测定结果如下:

配合物	1	2	3	4	5	6
室温电导率/ $(10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$	2.5	3.1	75	3.4	6.4	4.1

由此数据可以看出, 两价阴离子配合物 **1, 2, 4, 5, 6** 的室温电导率都较低, 然而与同类两价阴离子  $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{2-}$  类配合物的室温电导率相比, 不饱和杂原子环状阳离子的引入使室温电导率略有改善. 配合物 **3** 比其余配合物的导电率高, 由 UV 图谱的讨论已经知道, 配合物 **3** 中阴离子部分的共轭效应较大, 阴离子部分的堆积之间的相互作用较强, 电子流动时的阻力相应减小, 从而使电性能有些提高.

## Reference

- 1 M. M. Ahmad, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 6, 1065.
- 2 M. Bousseau, L. Valacle, J. P. Legros, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1908.
- 3 L. Valacle, M. Bousseau, A. Gleizes, P. Cassoux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 6, 110.
- 4 G. Steimeche, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **1979**, 7, 49.
- 5 Fang Qi, Li Dun, Qu Zheng, You Xiao-Zeng, *Acta Chimica Sinica*, **1992**, 50, 365 (in Chinese).
- 6 A. J. Schultz, H. H. Wang, L. C. Soderholm, T. L. Sifter, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3757.

## Study on New Type of Conductive Coordination Compound of $\text{C}_n[\text{M}(\text{dmit})_2]$

HAO Zhi-Feng<sup>a</sup>    TANG Zong-Xun<sup>b\*</sup>    SHI Qi-Zhen<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, 730000)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

**Abstract** A new type of conductive coordination compound of  $\text{C}_n[\text{M}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ,  $n = 2, 1$ ) has been obtained by introducing unsaturated heterocyclic cations ( $N$ -methylpyridine cation,  $N$ -methylquinoline cation and  $N$ -methylbenzothiazole cation) and trimethylphenyl ammonium into the system of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$ . The components and structures of these new compounds have been determined. IR spectra, ESR spectra, XPS spectra, UV spectra, magnetic susceptibilities and conductivities were studied. It is concluded that the charge number and distribution of the anion can be influenced by the outer cations, therefore, the electrical property of the complexes was influenced by the cations through another way.

**Keywords** coordination compound, dmit, conductivity