

① 41-44

## 新型[Ni(dmit)<sub>2</sub>]类导电配位化合物的研究

064.4

郝志峰 唐宗薰<sup>✓</sup> 史启祯 杨蓉 霍润兰

(西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者25岁, 女, 博士研究生)

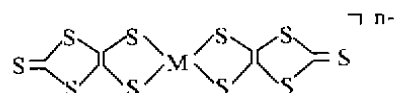
**摘要** 使用不饱和杂原子环状阳离子(N-甲基吡啶阳离子和N-甲基咪唑阳离子)制得一类新型的导电配位化合物C<sub>n</sub>[M(dmit)<sub>2</sub>]并对这些新化合物进行了组成和结构的确定,研究了其IR谱和UV谱,测定了室温电导率。结果表明,不饱和杂原子环状阳离子的引入使配合物的室温导电性能有一定的改善。

**关键词** 配位化合物; 4,5-二硫醇-1,3-二硫-2-硫酮; 导电性, 配合物 镍

**分类号** O626

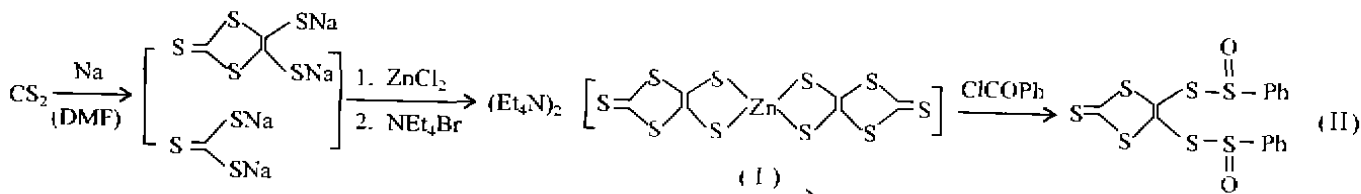
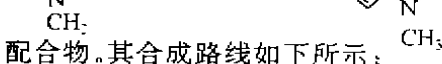
二硫醇

二,二硫醇金属配合物(即BDT)可以作为电子受体,并具有很宽范围的氧化态,这两个不寻常的性质在合成低维导体中引起了特别的兴趣。最近,从二,二硫醇金属配合物衍生出来一类新导电配合物C<sub>n</sub>[M(dmit)<sub>2</sub>]已有了报道(C为阳离子,M为金属,H<sub>2</sub>dmit=4,5-二硫醇-1,3-二硫-2-硫酮)<sup>[1,2]</sup>。特别是1984年发现了无机分子超导体(TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>[3,4]</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)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup>类配位阴离子的结构可表示为:



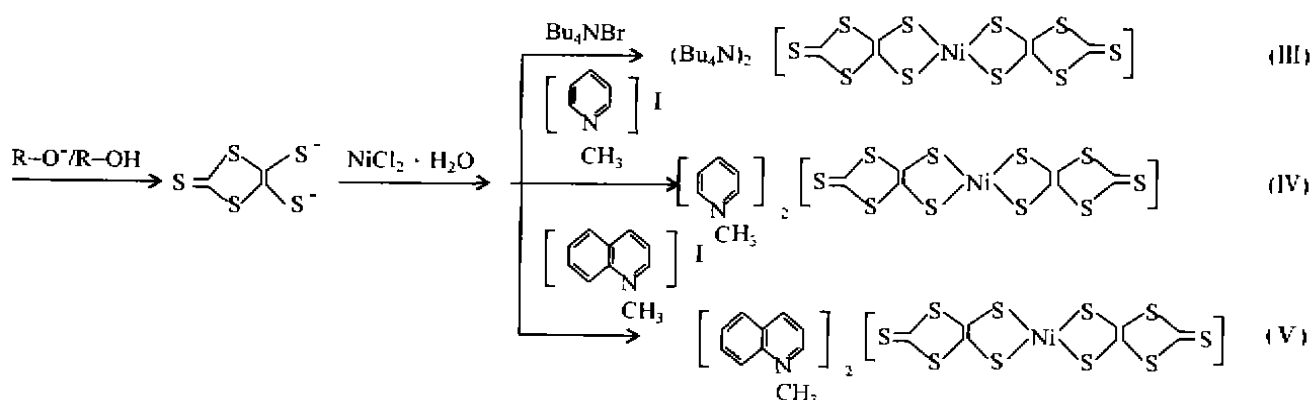
研究表明,这是一种平面型的结构,具有大 $\pi$ 共轭体系,可呈现出多种稳定的氧化态。由于阴离子间的紧密堆积可以形成一个柱状结构,使分子柱d电子轨道重叠,d电子离域化,有利于电子的流动,从而提高配合物的导电性能。

现有文献报道较多的是用四烷基铵盐、四烷基膦盐及饱和的杂原子环状阳离子作为外部阳离子,本文首次将不饱和杂原子环状阳离子引入了[M(dmit)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup>体系,得到了两个未见文献报道的新配合物



• 南京大学配位化学国家重点实验室资助课题

收稿日期: 1996-03-18



## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

所用试剂均为分析纯,溶剂使用前均进行除水处理。所用仪器有岛津 IR-450型红外光谱仪(日本),17型 UV 可见分光光度计(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)。

### 1.2 4,5-二(苯甲酰硫基)-1,3-二硫-2-硫酮(II)的制备

按文献5制备,熔点与文献值相符。

### 1.3 配合物 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (III)的制备

向装有磁子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 绝对甲醇,反应直至钠全部溶解,然后加入1.0 g (2.5 mmol) II,反应完全后,再加入0.24 g (1 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于50 mL 甲醇的溶液和0.74 g 四丁基溴化铵溶于20 mL 甲醇的溶液,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,减压蒸馏得到深绿色针状晶体0.56 g,产率60%,m. p. 196~197 °C,与文献相符。

### 1.4 配合物 $(\text{1-MePy})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (IV)的制备

用0.51 g N-甲基吡啶碘盐代替四丁基溴化铵重复1.3操作,得到黑色针状晶体0.43 g,产率67%,m. p. >260 °C。

### 1.5 配合物 $(\text{1-MeQ})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (V)的制备

用0.63 g N-甲基喹啉碘盐代替四丁基溴化铵重复1.3操作,得到黑色针状晶体0.51 g,产率69%,m. p. >260 °C。

## 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,有关数据见附表,各配合物的实测值与理论值符合较好。

### 2.2 配合物的 IR, UV 谱的研究

表1中数据表明,配合物的 IR 谱中都有阴离子部分的特征吸收峰,而且配合物 IV, V 的 IR 谱中都有阳离子部分的特征 C=C 和 C=N 吸收峰。对  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$  ( $n=0,1,2$ ) 系列配合物的 IR 谱的研究表明<sup>(6)</sup>,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  的红外频率随  $n$  递变与配合物荷电量  $\rho$  有相当好的线性关系,本文得到的各个配合物其  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  都在 1440~1448 nm 范围内,这和文献6中  $n=2$  时的  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  为 1443 nm 基本一致,说明配合物 III~V 的荷电量  $\rho$  对应  $n=2$ ,这与元素分析确定的化学组成相一致。

附表 配合物 III ~ V 的熔点、元素分析、IR 及 UV 数据  
Tab. Melting Point, Elemental Analysis, IR and UV Acta

配合物	m. p. / °C	元素分析(括号内为理论值)/%	IR/ $\text{cm}^{-1}$	UV( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ )
III	196	C: 48.16(48.75) H: 7.44(7.75) N: 2.93(2.79)	1 065 m 1 034 s(C=S) 1 440 s(C=C) 915 w 885 w(C-S)	303, 362
IV	>260	C: 33.62(33.79) H: 2.23(2.52) N: 3.93(4.37)	1 068 s 1 034 w(C=S) 1 495 w(C=N) 1 448 s(C=C) 915 w 788 w(C-S)	308, 360
V	>260	C: 42.11(42.21) H: 2.46(2.72) N: 3.40(3.79)	1 060 s 1 030 m(C=S) 1 520 m(C=N) 1 440 s(C=C) 920 w 780 w(C-S)	312, 363

在 UV 图谱中,配合物 III ~ V 有相似的吸收带。300~310 nm 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 360~365 nm 范围内,可以归属为  $\text{Ni} \leftarrow \text{S}$  电荷转移光谱。因为  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]^{2-}$  配合物在类似的区域也表现出  $\text{M} \leftarrow \text{S}$  电荷转移光谱<sup>[7]</sup>(在乙腈中分别为 360, 397 nm)。但是,配合物 III 与制备的配合物 IV 和 V 的配体  $\pi-\pi^*$  吸收带又有所差别。配合物 III 的  $\pi-\pi^*$  吸收带在 302 nm 处,而配合物 IV 和 V 的相应值在 308 nm 和 312 nm 处。明显地,吸收峰波数增大,说明配体  $\pi-\pi^*$  迁移所需能量减少,即阴离子部分的共轭效应增强,这就说明不饱和杂原子环状阳离子的引入,使阴离子部分的共轭效应增强了。

### 2.3 配合物的电性能

配合物的室温电导率测定结果如下:

配合物	III	IV	V
室温电导率/ $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	1.1	2.5	3.1

由此数据可以看出,两价阴离子  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$  类配合物的室温电导率都较低,然而,将配合物 IV 和 V 与配合物 III 比较可见,不饱和杂原子环状阳离子的引入使配合物的室温电导率略有改善。从 UV 图谱的讨论已经知道,不饱和杂原子环状阳离子的引入使阴离子部分的共轭效应增强了,那么阴离子部分的堆积之间的相互作用增强、电子流动时的阻力相应减少了,从而使电性能有些提高。此结论对进一步提高这类配合物的电性能研究具有一定的指导意义。

### 参 考 文 献

- 1 朱道本,万梅香,王慈萍等.新的二,二硫醇金属络合物衍生物  $\text{M}(\text{dmit})_2$ 、 $\text{M}(\text{dmt})_2$  的电性能.科学通报,1985,13:993~997
- 2 Ahmad M M, Underhill A E. A study of the one-dimensional conductor  $\text{Li}_{1/2}[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{C}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1982(6):1 065~1 068
- 3 Bousseau M, Valacle L, Legros J P, et al. Highly conducting charge-transfer compounds of tetrathiafulvalene and transition metal-"dmit" complexes. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108:1 908~1 916
- 4 Valacle L, Bousseau M, Gleizes A, et al. A new two-dimensional conducting mixed valence compound derived from a nickle bisdithiolale-complex. J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1983(6):110~112
- 5 Steimeche G, Sieler H J, Kirmse R, et al. 1, 3-Dithiol-2-thioan-4,5-dithiolat aus schwefelkohlenstoff and alkalimetall. Phosphorus sulfur, 1979(7):49~55
- 6 方奇,李顿,屈峥等.  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8)_2]_n[\text{M}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}; n=0, 1, 2$ ) 型配合物的合成和表征.化学学报,1992,50:

365~371

- 7 Matsubayashi G. Yokoawa A. Spectroscopy and electrical conductivity of  $[\text{Au}(\text{C}_3\text{S}_3)_2]^{n-}$  and  $[\text{Au}(\text{C}_3\text{Se}_3)_2]^{n-}$  ( $n=0, 1$ ) complexes and X-ray crystal structure of  $[\text{NBu}_4][\text{Au}(\text{C}_3\text{S}_3)_2]$ . J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, 3 535~3 539

责任编辑 叶亚丽

## Study on the New Kind of Coordination Compound of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

Hao Zhifeng Tang Zongxun Shi Qizhen Yang Rong Huo Runlan

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** A new kind of coordination compound of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  has been obtained by introducing unsaturated heterocyclic cations (N-methyl pyridine cation and N-methyl quinoline cation) into the system of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ . The components and structures of these new compounds have been determined. The IR spectra and UV spectra are studied and conductivities at room temperature are determined. It is concluded that the electrical property of the compound has been improved somewhat because of the introducing of unsaturated heterocyclic cations into the system of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ .

**Key words** coordination compound; dmit; conductivity

·学术动态·

### 《北祁连山东段纳缪尔期地层和生物群》一书获奖

由我校地质系博士生导师沈光隆教授参加研究,并为主要执笔人之一完成的地层古生物学专著《北祁连山东段纳缪尔期地层和生物群》获得1995年第七届全国优秀科技图书一等奖。该书是由中国科学院南京地质古生物研究所李星学院士与我校地质系沈光隆教授联合申请的国家自然科学基金资助项目(总号853581)“北祁连山东段纳缪尔期地层和生物群”课题的研究成果。

1985年以来,为迎接第11届国际石炭纪地层和地质大会于1987年秋在我国召开,在国家自然科学基金资助下,针对我国纳缪尔期地层发育良好而又研究工作滞后的现实,他们联合国内有关单位资深专家吴秀元、梁希洛、朱怀诚(南京地质古生物所)和佟再三、李兰(兰州大学地质系)等在石炭纪地层发育良好的北祁连山东段开展了广泛深入的调查研究,先后测量了靖远大水沟等10余条地层剖面,并实地考察和对比了天祝臭牛沟等6条剖面。在系统采集各门类化石的基础上,致力于纳缪尔期地层和生物群的研究,并逐步取得了许多重要成果,终于在1987年8~9月第11届国际石炭纪地层和地质大会在北京召开之际,先后公布了该课题的一些先期成果和重要进展。在《第11届国际石炭纪地层和地质大会论文摘要集》、《地层学杂志》、《古生物学报》等刊物发表论文10余篇。第11届国际石炭纪地层和地质大会之后,他们又多次进行野外考察,补采化石,并经过近年来的室内分析研究,最终完成以此书为代表的课题总结工作。

《北祁连山东段纳缪尔期地层和生物群》系统描述了研究地区的植物、孢粉和头足类等动植物化石218属,494种(2新属50新种),附化石照相图版110幅;系统总结了我国建立的由动植物化石互为印证的海陆交互相纳缪尔期地层柱,提供了石炭系中间界线候选层型剖面。这一专著的诞生,使我国纳缪尔期生物地层学的研究工作又上一个新台阶,跻身于世界先进行列,亦使北祁连山地区成为我国石炭系中间界线层型剖面的候选地区之一。它的获奖,无疑是对有关研究工作的充分肯定。

(王 军)