

二苯基四硫富瓦烯-十二钨杂多酸
自由基盐的合成、性质和结构

陈亚光 朱志平 刘景福*

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

林永华 邢燕 贾恒庆

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

0614.613

用电结晶法合成了二苯基四硫富瓦烯(DBTTF)-十二钨杂多酸自由基盐, $(\text{DBTTF})_6\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{DBTTF})_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,并用红外光谱、电子光谱和ESR谱进行了表征。测定了两个盐的磁化率、电导率和 $(\text{DBTTF})_6\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的单晶结构以及X-射线粉末衍射图。晶体属三斜晶系, $P1$ 空间群;晶胞参数为: $a=13.774(2)\text{Å}$, $b=14.196(2)\text{Å}$, $c=15.628(3)\text{Å}$, $\alpha=104.48(1)^\circ$, $\beta=103.97(1)^\circ$, $\gamma=95.82(1)^\circ$, $V=2828.4(8)\text{Å}^3$, $Z=1$, $D_c=2.789\text{mg}/\text{m}^3$, $R=0.0615$ 。两种盐均为顺磁性物质,具有半导体的电传导性。

自由基盐

关键词: 钨杂多阴离子 二苯基四硫富瓦烯 晶体结构 电传导性

四硫富瓦烯(TTF)及其衍生物作为 π 分子给予体可以和有机接受体或无机接受体形成一系列电荷转移化合物。自从在第一个荷移化合物(TTF)(TCNQ)上观察到高导电性后,该类化合物的研究受到了广泛的关注。杂多阴离子是很好的电子接受体,将杂多阴离子作为无机接受体引入荷移化合物中,会得到性质不同的物质。本文报道由二苯基四硫富瓦烯(DBTTF)和十二钨杂多阴离子制得的两种自由基盐的光谱、性质和结构。

1 实验部分

1.1 原料的合成

按文献[1]方法合成DBTTF并进行纯化。产品的熔点和 ^1H NMR谱与文献值一致。

按文献[2]方法合成 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,在乙腈中重结晶。产品用红外光谱和极谱进行检验。

1.2 自由基盐的制备

在U型电解槽中电解DBTTF($2 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)和 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{X}=\text{P}$, $n=3$; $\text{X}=\text{Si}$, $n=4$ ($4 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的乙腈-二氯乙烷的混合液,电流密度为 $2.0\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,铂丝

收稿日期:1997-05-12。 收修改稿日期:1997-12-23。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:陈亚光,女,40岁,副教授,博士;研究方向:多酸化学。

($\Phi=1$ mm) 电极。四周后收集在铂丝上生成的黑色、有光泽的片状晶体。用乙腈清洗晶片, 在空气中晾干。晶体的化学组成由单晶结构解析确定。由热重法测定的水分子的含量与结构解析结果相同。两种盐的化学式确定为: $(\text{DBTTF})_6 \cdot \text{HSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{DBTTF})_6 \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分别略写为 DBTTF-SiW 和 DBTTF-PW)。

1.3 仪器与试剂

红外光谱用美国产 Nicolet 5DX 型光谱仪测定 (KBr 压片); 电子光谱用日本产岛津 3100 分光光度计记录 (BaSO_4 压片); ESR 谱, JES-TE-3AX ESR 摄谱仪 (多晶样品, 77K 和 298K); 磁化率测定使用 MIB-2 磁天平; 热重分析在 PE 公司热分析仪上进行。

所用试剂全部为分析纯。

1.4 单晶结构测定和解析

选用大小约为 $0.50 \times 0.48 \times 0.16$ mm 的黑色片状晶体, 在 Siemens P4 衍射仪上, 使用 $\text{MoK}\alpha$ 衍射源 ($\lambda=0.7107 \text{ \AA}$), 以 ω 扫描方式收集衍射数据。在 $3^\circ \leq 2\theta \leq 50.1^\circ$ 范围内共收集 11245 个衍射数据, 其中可观察衍射点 [$I \geq 2\sigma(I)$] 为 9065 个。衍射数据经 LP 因子校正和吸收校正。由 30 个衍射点确定出晶胞参数: 三斜晶系, $P1$ 空间群; $a=13.774(2) \text{ \AA}$, $b=14.196(2) \text{ \AA}$, $c=15.628(3) \text{ \AA}$, $\alpha=104.48(1)^\circ$, $\beta=103.97(1)^\circ$, $\gamma=95.82(1)^\circ$, $V=2828.4(8) \text{ \AA}^3$, $Z=1$, $D_c=2.789 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

由直接法确定出重原子的坐标, 经多次 Fourier 合成得到其他非氢原子坐标。所有原子坐标和各向异性热参数都经全矩阵最小二乘法修正收敛, 最后偏差因子 $R=0.0615$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

两个杂多酸盐的红外光谱数据列于表 1。从表 1 可以看出, 杂多阴离子在 $750 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 的振动吸收峰几乎与相应的四丁基铵盐的完全相同, 这表明两个杂多阴离子的结构在所合成的盐中保持不变。相比之下, DBTTF 分子的振吸收频率改变较大, 这种改变是 DBTTF 分子带正电荷的结果。

表 1 杂多酸盐的红外光谱数据 (cm^{-1})

Table 1 IR Spectral Data of Heteropolyacidic Salts (cm^{-1})

DBTTF	674, 742, 1118, 1259, 1281, 1384, 1442, 1486, 1565
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{[2]}$	522, 810, 895, 976, 1080
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{[2]}$	479, 542, 797, 883, 920, 967
DBTTF-PW	477, 523, 595, 810, 895, 975, 1079
	676, 747, 1103, 1293, 1385, 1434, 1553
DBTTF-SiW	477, 533, 798, 883, 919, 968
	677, 750, 1103, 1272, 1385, 1405, 1435, 1552

2.2 电子光谱

两种盐在 $4000 \sim 45000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的电子反射光谱呈现出两个有机单元的电子跃迁吸收峰。电子在 DBTTF 自由基阳离子之间的跃迁吸收出现在 10560 cm^{-1} (SiW₁₂) 和 9000 cm^{-1} (PW₁₂)^[3]; 电子在 DBTTF 阳离子和中性分子之间的跃迁吸收出现在 7330 cm^{-1} 和 7690 cm^{-1} 处。另外, 两种盐都在 38000 cm^{-1} 附近呈现出杂多阴离子的 $W \leftarrow O$ 荷移跃迁峰, 但其强度较低。

2.3 ESR 谱和磁化率

在 298 K 多晶样品的 ESR 谱上,两个盐都只给出一个共振信号,见图 1, $g=2.008$, $\Delta H=8.75$ Hz (SiW-DBTTF); $g=2.004$, $\Delta H=18.75$ Hz (PW-DBTTF)。当温度降低到 77K 时,ESR 信号变得各向异性:DBTTF-SiW, $g_1=2.008$, $g_2=2.006$, $g_3=2.003$; DBTTF-PW, $g_1=2.012$, $g_2=2.007$ 。无论在 298K 还是 77K 都没有观察到还原态杂多阴离子的信号[W(V)]。这表明,在两个盐中杂多阴离子仍是抗磁性的,这与红外光谱的结果相符合。因此,所看到的 ESR 信号是由有机阳离子自由基 DBTTF⁺ 产生的。

磁化率测定实验表明,两种盐都是顺磁性物质。磁化率测定值经 Pascal 常数校正和抗磁性物质[(C₄H₉)₄N]₄SiW₁₂O₄₀校正后,计算得到的有效磁矩 μ_{eff} : DBTTF-SiW 1.2 B. M.; DBTTF-PW 1.01 B. M., 这两个有效磁矩均低于对应 1 个单电子的磁矩,其原因可能是:基态为 $S=1/2$ 的分子间弱的反铁磁相互作用所致。ESR 信号在低温时变为各向异性的现象也表明存在着这样的相互作用。

2.4 电传导性

用四探针法测定了两个盐的室温电导率,数据重复性好。它们的电导率为:DBTTF-SiW, $\sigma=0.0088$ S · cm⁻¹; DBTTF-PW, $\sigma=0.0030$ S · cm⁻¹。DBTTF-XW 盐的电导率比对应的 TTF-XW 体系的电导率高 1—2 个数量级,但低于相应的 BEDT-TTF-XW₁₂ 体系的电导率。

2.5 单晶结构的描述和讨论

(DBTTF)₄HSiW₁₂O₄₀ · 2H₂O 晶体的部分键长、键角数据列于表 2。图 2 是晶体的单胞分子堆积图。由图 2 可以看出,晶胞由 6 个 DBTTF 分子、1 个杂多阴离子和 2 个水分子组成。在晶胞中,杂多阴离子分布在晶胞的角顶位置上,并保持原来的 Keggin 阴离子结构。6 个 DBTTF 分子基本上保持 D_{3h} 对称的平面分子结构。它们可分为两组。第一组有两个 DBTTF 分子,它们位于在 ac 平面上的 4 个杂多阴离子的中间,彼此平行,分子平面间距离(以 S...S 距离表示)为 3.70(4) Å,其分子内长轴与晶轴 a 成 19° 角。第二组有 4 个 DBTTF 分子。它们在由第一组 DBTTF 分子和杂多阴离子构成的通道中,沿着与晶轴 a 与 7° 角的方向面对面地排列成一维有机体系。在这个一维体系中,分子之间的面间距不同。将 4 个分子分别用 A(S₁-S₄), B(S₅-S₁₂), C(S₃-S₈)和 D(S₁₇-S₂₀)表示(括号中为硫原子元素符号,表示 A 分子中含有序号为 1 至 4 的硫原子和序号为 1 至 14 的碳原子,依此类推),则 4 个分子彼此之间的面间距为:A-B, 3.58(8); B-C, 3.51(2); C-D, 3.52(2) Å。这些面间距比硫原子的范德华半径之和(3.70 Å)小,因此可以认为在这些分子之间存在着相互作用。从图 2 可以看出在 A 和 D 分子之间是在 b 轴方向错开排列的,重叠的硫原子之间的距离是 4.164 Å,远大于 3.70 Å。所以将

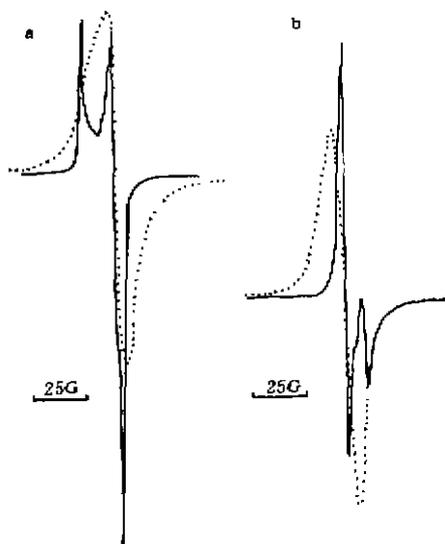


图 1 杂多酸盐的 ESR 谱

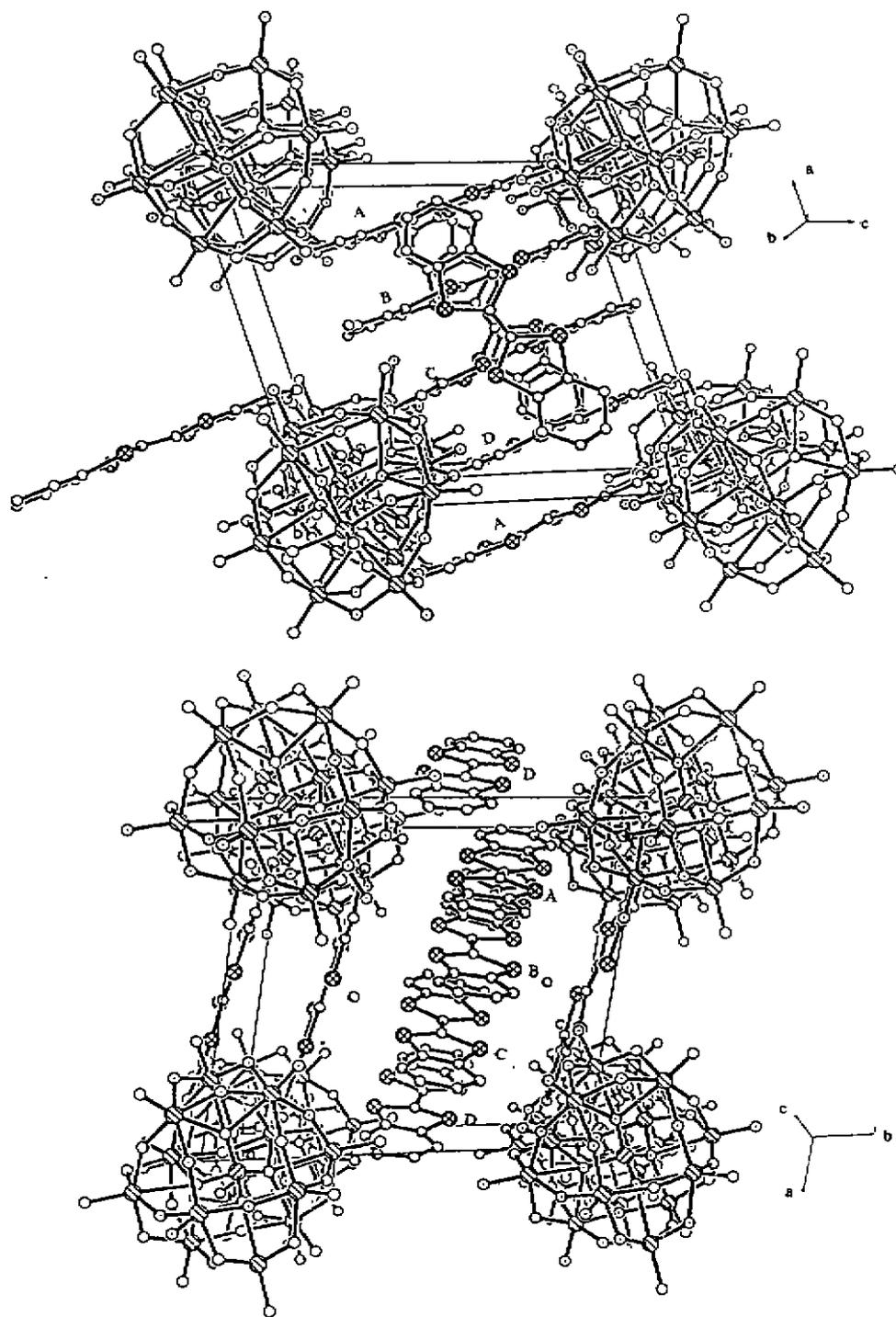
Fig. 1 ESR spectra of the heteropolyacidic salts
room temperature (···) 77K (—)
a. DBTTF-SiW b. DBTTF-PW

ABCD 分子看做是四聚体。这个四聚体位于晶胞的中间。从图 2 还可以看出,四聚体内的 *B*、*C* 分子发生扭转。它们的分子内长轴与 *A*、*D* 分子的分子内长轴成 26° 角。这种不完全重迭排列和四聚体的错开排列都不利于电子的传导,因此导致荷移盐的半导体性质。DBTTF 分子在杂多酸盐中的这种排列方式与在已报道的荷移盐中的排列方式^[4]完全不同。

表 2 (DBTTF)₆HSiW₁₂O₄₀ · 2H₂O 的部分键长(Å)和键角(°)Table 2 Partial Bond Lengths (Å) and Angles (°) for (DBTTF)₆HSiW₁₂O₄₀ · 2H₂O

SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻										
Si	O14	1.51(2)	O14	Si	O39	109.2(11)	O33	W11	O22	158.7(9)
Si	O39	1.69(2)	O14	Si	O29	113.1(12)	O25	W11	O22	87.2(10)
Si	O29	1.54(2)	O39	Si	O29	108.4(11)	O38	W11	O28	97.9(12)
Si	O23	1.59(2)	O14	Si	O23	110.1(12)	O33	W11	O28	88.6(10)
W11	O38	1.82(3)	O39	Si	O23	105.5(12)	O25	W11	O28	158.5(10)
W11	O33	2.00(2)	O29	Si	O23	110.2(12)	O22	W11	O28	86.1(11)
W11	O25	1.88(2)	O38	W11	O33	98.9(11)	O38	211	O23	169.0(11)
W11	O22	1.89(2)	O38	W11	O25	103.4(12)	O33	W11	O23	75.3(8)
W11	O28	2.00(3)	O33	W11	O25	90.4(10)	O25	W11	O23	86.1(9)
W11	O23	2.33(2)	O38	W11	O22	102.3(12)	O22	W11	O23	83.4(9)
							O28	W11	O23	72.8(9)
DBTTF molecule labeled "A"										
S1	C1	1.67(4)	C5	C6		1.44(3)	C1	C6	S2	119.1(23)
S1	C7	1.70(3)	C7	C8		1.43(4)	C8	C7	S2	117.5(24)
S2	C7	1.73(3)	C9	C14		1.36(3)	C8	C7	S1	124.0(24)
S2	C6	1.74(3)	C9	C10		1.41(3)	S2	C7	S1	118.4(18)
S3	C8	1.68(3)	C10	C11		1.40(4)	C7	C8	S3	123.2(24)
S3	C9	1.76(3)	C11	C12		1.41(4)	S3	C8	S4	117.7(18)
S4	C14	1.77(3)	C12	C13		1.35(4)	C14	C9	C10	119.9(29)
S4	C8	1.76(3)	C13	C14		1.35(4)	C14	C9	S3	120.1(23)
C1	C2	1.38(4)	C6	C1	S1	115.1(24)	C11	C10	C9	119.3(31)
C1	C6	1.39(3)	C1	C2	C3	123.9(34)	C12	C11	C10	119.3(36)
C2	C3	1.43(4)	C4	C3	C2	117.7(30)	C13	C12	C11	117.9(37)
C3	C4	1.37(3)	C3	C4	C5	121.3(33)	C14	C13	C12	123.8(34)
C4	C5	1.38(4)	C4	C5	C6	118.7(31)	C9	C14	C13	119.5(30)
			C1	C6	C5	121.9(29)	C9	C14	S4	113.3(22)

晶体结构解析还发现, DBTTF 分子的一些键长发生了变化。在中性 DBTTF 分子中,中心 C=C 双键的键长为 1.336 \AA , 与之相邻的 S-C 键的键长为 1.758 \AA ^[6]。而在杂多酸盐晶体中, 有 4 个分子的中心 C=C 双键的键长有不同程度的增加: *A* 分子, $1.46(3) \text{ \AA}$, *C* 分子, $1.40(4) \text{ \AA}$, *B* 分子, $1.37(4) \text{ \AA}$, 第一组中的一个分子, $1.41(4) \text{ \AA}$ 。与中心 C=C 键相邻的 C-S 键的键长则有不同程度的缩短: *A*, $1.72(1) \text{ \AA}$; *C*, $1.73(2) \text{ \AA}$; *B*, $1.74(2) \text{ \AA}$ 和 $1.73(3) \text{ \AA}$ 。这种键长的改变是 DBTTF 分子带电荷的标志。Umland 等^[6]研究发现, 键长的改变程度与带电荷量成正比。因此, 晶体中 4 个带电荷的 DBTTF 分子所带电荷量不同。结合红外光谱、磁化率和 ESR 结果, 将晶体中的有机体系表示为 (DBTTF)₆³⁺。为使体系成为电中性的, 将杂多酸盐的化学式写做 (DBTTF)₆HSiW₁₂O₄₀ · 2H₂O。

图 2 (DBTTF)₆HSiW₁₂O₄₀ · 2H₂O 的单胞分子堆积图Fig. 2 Unit cell stacking of (DBTTF)₆HSiW₁₂O₄₀ · 2H₂O

为确定(DBTTF)-PW 的结构和组成,测定了两个有机盐的 X-射线粉末衍射图。结果表明,两个盐的衍射峰位置、衍射峰相对强度基本相同,可以认为它们具有相同的晶体结构。综合红外光谱,磁化率和 ESR、导电性等实验结果,将其化学式写做 $(\text{DBTTF})_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

参 考 文 献

- [1] Nakayama, J. *Synthesis*, **1975**, 168.
 [2] Rocchiccioli-Delecheff, C.; Fourier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 207.
 [3] Tanaka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 3439.
 [4] Shimizu, R.; Matrubayashi, G.; Tanaka, T. *Inorg. Chem. Acta*, **1986**, *122*, 37.
 [5] Emge, T. J.; Wiygul, F. M.; Chappell, J. S. et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, *87*, 137.
 [6] Umland, T. C.; Allie, S.; Kuhlmann, T.; Coppens, P. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 6456.

SYNTHESIS, PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF
DIBENZOTETRATHIOFULVALENE-HETEROPOLYTUNGSTATE RADICAL SALTS

Chen Yaguang Zhu Zhiping Liu Jingfu

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Lin Yonghua Xing Yan Jia Hengqing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

The dibenzotetrathiofulvalene-heteropolytungstate radical salts, $(\text{DBTTF})_6\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{DBTTF})_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, were synthesized by electrocrystallization and characterized by IR, electronic spectroscopy and ESR technology. Their susceptibility and electronic conductivity were examined. The crystal structure of $(\text{DBTTF})_6\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was determined and it crystallized in a triclinic system with $P1$ space group and cell parameters: $a=13.774(2)\text{ \AA}$, $b=14.196(2)\text{ \AA}$, $c=15.628(3)\text{ \AA}$, $\alpha=104.48(1)^\circ$, $\beta=103.97(1)^\circ$, $\gamma=95.82(1)^\circ$, $V=2828.4(8)\text{ \AA}^3$, $Z=1$ and $D_c=2.789\text{ Mg/m}^3$. The final $R=0.0615$.

Keywords; heteropolytungstate dibenzotetrathiofulvalene crystal structure conductivity