

过渡金属 Fe 与四硫富瓦烯四硫醇盐导电性配位 高分子化合物的合成、表征及性能测定

唐 瑜 甘新民 冯银厂 谭民裕*
(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

在绝对乙醇介质中制备出以 Fe^{3+} 为中心金属离子、有机小分子四硫富瓦烯四硫醇盐 ttftt^{4-} 作为配体、过渡金属或稀土离子作为抗衡阳离子的导电性配位高分子化合物。化合物的组成为 $[(\text{Fe ttftt})\text{M}_x]_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Hg}; x = 1, 2, 0.5, 0.7, 0.9$) 及 $[(\text{Fe ttftt})\text{Ln}_y]_n$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, y = 0.3; \text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, y = 0.4$)。它们均为能够在空气中稳定存在且难溶的无定形粉末状固体。用元素分析、红外光谱、热分析和穆斯堡尔谱对化合物的性质进行了研究,并在室温下用双极压片法测定了该类化合物的粉末电导率。实验结果表明,抗衡阳离子的性质对以铁作为中心金属离子的聚合物的粉末电导率有着重要的影响,而且抗衡阳离子主要是通过影响聚合物链的结构对称性来影响其导电性能。

关键词: 四硫富瓦烯四硫醇盐 铁离子 配位高分子化合物

分类号: O614.81

近年来,过渡金属与有机配体四硫富瓦烯四硫醇盐 ttftt^{4-} (结构见图1)配位高分子化合物的研究引起了科学家们的广泛关注^[1~6]。考虑到在一些相关的高分子化合物中出现的高导电性,这类化合物在作为新的分子导体方面还是很有前景的。到目前为止,在所合成的高分子配合物中,以 Ni^{2+} 作为中心金属离子的化合物室温电导率最高 ($\sigma_{\text{RT}} = 30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[7]。从以往的研究工作中我们可以看出,聚合物的导电性能不仅取决于链内的相互作用,同时也取决于链之间的相互作用^[3]。因此,位于聚合物链之间的抗衡阳离子的性质,如离子半径、形状、电荷以及结合能等都是影响聚合物导电性能的重要因素。到目前为止,有关这方面的研究大多集中在用碱金属或四烷基铵阳离子作为抗衡阳离子上。

本论文中我们将详细报道以 Fe^{3+} 为中心金属离子、 ttftt^{4-} 为配体、过渡金属和稀土离子为抗衡阳离子的高分子化合物的制备和性质表征。为了考察抗衡阳离子的性质对聚合物导电性能的影响,我们使用了穆斯堡尔谱来获得有关抗衡阳离子对聚合物结构和导电性能影响作用方面更多的信息。

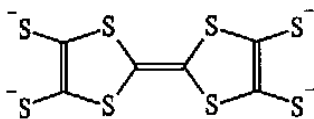


图1 ttftt^{4-} 分子结构

Fig. 1 Molecular structure of ttftt^{4-}

收稿日期: 1999 10 08。

国家自然科学基金(29671015)、国家教育部回国人员科研基金及甘肃省自然科学基金(ZR-97-009)资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 唐 瑜, 女, 28 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 配位化学。

1 实验部分

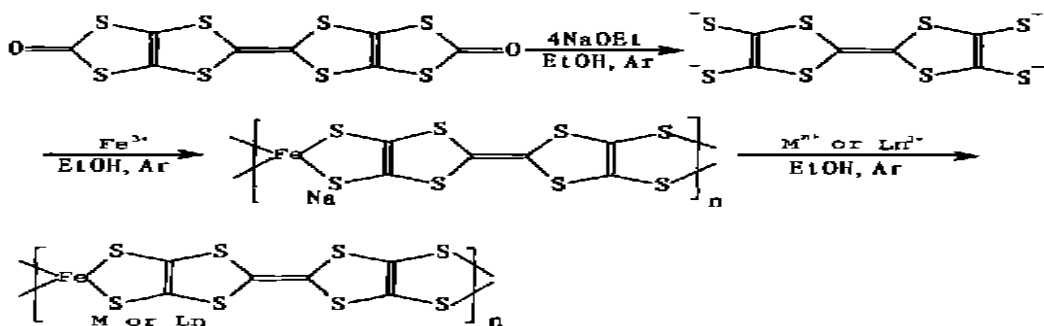
1.1 试剂与仪器

稀土氯化物由相应的稀土氧化物和盐酸反应制得。实验所用其他试剂均为分析纯,使用前经过脱水处理。所有反应均在氩气保护下进行。

碳、氢和硫含量用 Elementar Vario EL 型元素分析仪测定; 红外光谱用 KBr 压片, 在 170 SX FTIR 红外光谱仪上测定, 测定范围为 $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$; 热重-差热分析 (TG 和 DTA) 在 Perkin Elmer TGA7 和 DTA7 型热分析仪上进行, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Al_2O_3 参比, 静态空气介质; 穆斯堡尔谱 (Mössbauer spectra) 在室温下测定, ^{57}Co 源, 参比为 $\alpha\text{-Fe}$, 误差小于 $\pm 0.02\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; 粉末电导率的测量利用常规的二探针技术进行, 样品圆片的大小为直径 4 mm , 厚度为 $1\sim 2\text{ mm}$ ^[8]。

1.2 配合物的制备

配合物的制备过程如下列方程式所示:



氩气保护下,向溶有 0.4mmol 乙醇钠的绝对乙醇溶液中加入 0.1mmol 的双(碳酰二硫基)四硫富瓦烯 $C_8S_8O_2$ ^[9],回流 2h。向得到的黑色溶液(ttftrNa₄)中,加入含有 0.1mmol 氯化铁的绝对乙醇溶液,继续回流 15min。待黑色溶液冷却后,再向其中加入含有 0.1mmol 过渡金属盐或稀土氯化物(见元素分析表)的绝对乙醇溶液,室温下搅拌 3h。抽滤得到黑色的固体配合物,将沉淀用乙醇、水、乙醇和丙酮分别洗涤三次,P₂O₅ 真空干燥 48h,产率约 85%。所得高分子配合物均为能在空气中稳定存在的黑色无定形粉末状固体。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

从聚合物的元素分析数据(见表 1)可以看出,当抗衡阳离子为过渡金属时,聚合物可以用如下通式来表示: $[(\text{Fe}^{\text{ttftt}})\text{M}_x]_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Hg}; x = 1.2, 0.6, 0.7, 0.9$); 对于以稀土离子作为抗衡阳离子的聚合物而言,稀土与铁的比值为 $0.3 (\text{Ln} = \text{Nd})$ 和 $0.4 (\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb})$ 。由于所形成的聚合物难溶于任何有机试剂中,因此使得对其结构的表征变得比较困难。根据已知线性聚合物 $[(\text{Ni}^{\text{ttftt}})\text{Na}_{0.3}]_n^{[3]}$ 以及 ttftt 配合物 $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{TFS}_2]\text{Ti}(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6^{[10]}$ 的晶体结构,我们推测在这些新合成的聚合物中,也存在着以 Fe^{ttftt} 作为重复单元的聚合链状结构,而抗衡阳离子则位于链和链之间。聚合物中氢的出现是由于与抗衡阳离子结合的溶剂分子乙醇所引入的。

2.2 红外光谱

部分化合物的红外光谱数据列于表 2。

表 1 聚合物的元素分析及电导率数据

Table 1 Elemental Analysis and Electrical Conductivity Data for the Polymers

compound	salt	% C	% S	% H	σ_{RT}
		found (Calc.)	found (Calc.)	found (Calc.)	$/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Co}_{0.5} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.38(22.20)	46.54(46.48)	2.02(2.30)	6.6×10^{-4}
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$	$\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24.04(23.74)	50.27(50.71)	2.02(2.39)	2.9×10^{-4}
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Cu}_{0.7} \cdot 1.7\text{EtOH}]_n$	$\text{CuAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22.28(22.27)	50.57(50.61)	1.87(2.03)	9.5×10^{-4}
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Hg}_{0.9} \cdot 1.4\text{EtOH}]_n$	HgCl_2	17.09(16.79)	40.84(40.76)	1.18(1.35)	9.6×10^{-6}
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Nd}_{0.3} \cdot 1.7\text{EtOH}]_n$	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.29(22.31)	50.64(50.70)	1.87(2.03)	1.3×10^{-7}
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5\text{EtOH}]_n$	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21.10(21.04)	50.32(49.94)	1.65(1.77)	1.0×10^{-6}
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Eu}_{0.4} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.55(22.35)	47.79(47.74)	1.82(2.25)	9.8×10^{-7}
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Tb}_{0.4} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.57(22.23)	48.08(47.50)	2.08(2.24)	9.0×10^{-7}

大部分能够观察到的 IR 振动吸收峰都属于参与配位的配体。其中最特征的是出现在 1200~ 1300 cm^{-1} 之间的一个宽的振动吸收带,它属于典型的 $\nu(\text{C} \cdots \text{S})$ 振动吸收^[11]。这表明在配合物中,配体是以双齿配位的形式与每一个金属铁离子配位,而且在聚合物链上存在着电荷转移。这种类型的宽吸收带是导电性电荷转移化合物的特征之一^[12]。聚合物在约 1410 cm^{-1} 处出现的弱振动峰应归属为配体的 $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ 伸缩振动。相对较低的 $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ 振动频率也表明在化合物中存在着被氧化的配体 ttftt^{4-} 。在化合物的远红外光谱中,320 cm^{-1} 处出现的弱振动吸收峰应归属于 Fe-S 键的伸缩振动峰^[13]。

表 2 聚合物的主要红外光谱数据

Table 2 Data of Infra-Red Spectra of the Polymers cm^{-1}

compound	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$	$\nu_{\text{Fe-S}}$
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$	1410w	1241s, br	326w
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Hg}_{0.9} \cdot 1.4\text{EtOH}]_n$	1402w	1170s, br	328w
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5\text{EtOH}]_n$	1425w	1241s, br	303w
		1284s	

2.3 热分析

配合物 $[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$ 和 $[(\text{Ni}-\text{ttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5\text{EtOH}]_n$ 的热分析结果列于表 3。

表 3 聚合物的热分析数据

Table 3 Data of Thermal Analysis for the Polymers

compound	endothermic process			exothermic process		
	DTA peak / $^{\circ}\text{C}$	Et%		DTA peaks / $^{\circ}\text{C}$		
		found	calc.			
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$	126	17.39	18.21	280	384	530
$[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5\text{EtOH}]_n$	118	12.67	13.45	314		500

从表中数据可以看出化合物 $[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0\text{EtOH}]_n$ 和 $[(\text{Ni}-\text{ttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5\text{EtOH}]_n$ 分别于 126 和 118 $^{\circ}\text{C}$ 吸热失去乙醇分子,失重率与计算失重率相近。相对较高的吸热峰温度可能是由于抗衡阳离子与乙醇分子之间较强的相互作用造成的。在整个热分解过程中不伴随熔化过程,也就是说化合物没有熔点。在升温至 900 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中,化合物 $[(\text{Fe}-\text{ttftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0$

$\text{EtOH}]_n$ 共出现三个放热峰, 而化合物 $[(\text{Nrttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5 \text{EtOH}]_n$ 只出现两个放热峰。放热峰温度如表 3 所示。从放热峰的温度来看, 以稀土离子作为抗衡阳离子的化合物的热稳定性略高于以过渡金属作为抗衡阳离子的化合物。

2.4 穆斯堡尔谱的测定

为进一步了解抗衡阳离子对聚合物结构和导电性的影响作用, 我们在室温下测定了化合物 $(\text{Fettftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0 \text{EtOH}]_n$ 和 $(\text{Nrttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5 \text{EtOH}]_n$ 的穆斯堡尔谱。表 4 列出这两个化合物及一个相关化合物 $(\text{Fettftt})\text{Na}]_n$ 的数据。

两个化合物的穆斯堡尔谱都表现为四极裂分的双重峰(见图 2)。用最小二乘法对信号峰进行处理后, 得到两个双峰。这些谱图与化合物 $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{dmit})_2]$ 的谱图^[14]之间存在着明显的差异, 因此我们推测在我们新合成的这些化合物中确实存在着聚合的链状结构。

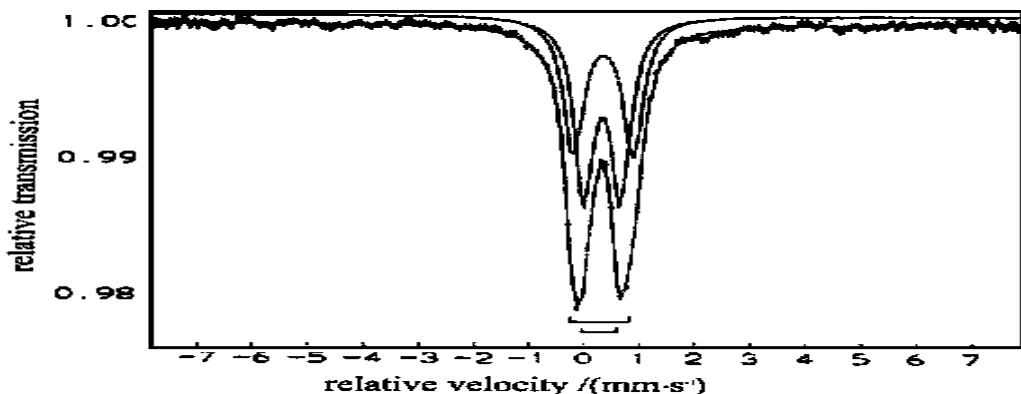


图 2 聚合物 $(\text{Fettftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0 \text{EtOH}]_n$ 的穆斯堡尔谱

Fig. 2 Mössbauer spectrum of the polymer $[(\text{Fettftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0 \text{EtOH}]_n$

众所周知, 在穆斯堡尔谱中化学异构体位移(chemical isomershift) δ 是铁核处 s 电子密度的一个标尺, 它受 $3d$ 电子数的直接影响。表中所列三个化合物的化学位移值基本相同, 因此我们推测在这三个含有不同抗衡阳离子(分别为碱金属、过渡金属、稀土离子)的化合物中, Fe 的有效 d 电子数没有变化。这意味着在这几个系列的聚合物中, 配体 $\rightarrow$ 铁的电荷转移程度是相等的。也就是说, 抗衡阳离子的改变并没有影响到沿着 Fettftt 聚合链上的电荷转移程度。所测化合物的化学位移值属于典型的与 S 配位的三价铁^[15, 16]的化学位移。

这两个化合物的四极裂分(quadrupole splitting) Δ 的数值属于典型的变形八面体配位^[14, 17]。化合物 $(\text{Fettftt})\text{Ni}_{0.5} \cdot 2.0 \text{EtOH}]_n$ 的四极裂分值小于化合物 $(\text{Nrttftt})\text{Sm}_{0.4} \cdot 1.5 \text{EtOH}]_n$ 的四极裂分值, 说明前者中铁原子的配位环境的对称性要高于后者。以往的研究结果表明, 结构的规整性是影响化合物导电性能的重要因素^[3]。在这些新合成出来的铁的聚合物中, 以稀土离子作为抗衡阳离子所引起的结构扭曲要高于过渡金属离子的, 因此我们推测前者的电导率要比后者的低。

2.5 电导率的测定

表 1 中列出了聚合物的室温电导率数值。从表中的数据我们可以看出, 当抗衡阳离子为第一过渡系的过渡金属时, 聚合物的电导率要高于其它聚合物的电导率。这与穆斯堡尔谱的推测结果是一致的。由此看来, 抗衡阳离子的性质对以铁作为中心金属离子的聚合物的粉末

表 4 聚合物的穆斯堡尔谱数据
Table 4 Moessbauer Parameters of the Polymers

compound	Fe component	$\delta^a/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Delta^b/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Gamma^c/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$I^d/\%$
[(Fe-ttftt)Ni _{0.5} · 2.0EtOH] _n	Fe Ⅲ	0.38	1.07	0.44	45
	Fe Ⅱ	0.37	0.66	0.41	55
[(Fe-ttftt)Sm _{0.4} · 1.5EtOH] _n	Fe Ⅲ	0.46	1.33	0.69	74
	Fe Ⅱ	0.37	1.15	0.57	26
[(Fe-utftt)Na] _n	Fe Ⅲ	0.37	0.76	0.56	91
	Fe Ⅱ	0.37	1.21	0.78	9

a: Relative to Fe metal. b: Quadrupole splitting. c: Linewidths at half-maximum intensity. d: Relative absorption.

电导率有着重要的影响。从穆斯堡尔谱的结果我们推测, 当以过渡金属作为抗衡阳离子时所引起的聚合物结构的扭曲要小于稀土离子引起的结构扭曲, 因此前者的导电性较后者高。

综上所述, 与平面四方形配位的镍离子^[18]不同, 当以八面体配位的铁离子 Fe³⁺ 作为中心金属离子时, 聚合物的粉末电导率与聚合物中抗衡阳离子的性质有着密切的关系。以过渡金属作为抗衡阳离子的聚合物导电性要优于以碱金属和稀土离子作为抗衡阳离子的聚合物, 这其中又以抗衡阳离子为 Ni²⁺ 和 Cu²⁺ 的聚合物导电性最好。根据穆斯堡尔谱研究的结果, 我们推测, 在聚合物中抗衡阳离子主要影响的是聚合物链的结构对称性, 而不是沿着 Fe-ttftt 聚合链上的电荷转移。

参 考 文 献

[1] MuCullough R. D., Belot J. A., Seth J., Rheingold A. L., Yap G. P. A., Cowan D. O. J. *Mater. Chem.*, **1995**, **5**(10), 1581.

[2] McCullough R. D., Belot J. A. *Chem. Mater.*, **1994**, **6**, 1396.

[3] Vogt T., Faulmann C., Soules R., Lecante P., Mosset A., Caston P., Cassoux P., Galy J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 1833.

[4] Poleschner H., John W., Hoppe F., Fanghaenel E., Roth S. J. *Prakt. Chem.*, **1983**, **325**, 957.

[5] Ribas J., Vicente R. *An. Quim., Ser. B*, **1985**, **81**(2), 190.

[6] Yoshioka N., Nishida H., Inagaki K., Tschida E. *Polym. Bull. (Berlin)*, **1990**, **23**, 631.

[7] Rivera N. M., Engler E. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 184.

[8] Araki S., Ishida K., Tanaka T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, **51**, 407.

[9] Schumaker R. R., Engler E. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**, 5521.

[10] MuCullough R. D., Belot J. A., Rheingold A. L. Yap G. P. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 9913.

[11]Steimecke G., Seiler H. J., Kirmse R., Hoyer E. *Phosphorus Sulfur*, **1979**, **7**, 49.

[12]Torrance J. B., Scott B. A., Kaufman F. B. *Solid State Commun.*, **1975**, **17**, 1369.

[13]Dave L. D., Rao V. P. *Indian J. Chem.*, **1988**, **27A**, 156.

[14]Poleschner H., Fanghaenel E., Mehner H. J. *Prakt. Chem.*, **1981**, **323**, 919.

[15]Greenwood N. N., Gibb T. C. *Mössbauer-Spectroscopy*, Chapman & Hall Ltd.: London, **1971**.

[16]Frank E., Abeledo C. R. *Inorg. Chem.*, **1966**, **5**, 1453.

[17]Sellmann D., Mahr G., Knoch F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, **30**, 1477.

[18]Tang Y., Gan X. M., Tan M. Y., Zheng X. Q. *Synth. Met.*, **1998**, **97**, 43.

Synthesis and Characterization of Conductive Amorphous Iron Tetrathiafulvalene Tetrathiolate Polymers

TANG Yu GAN XirMin FENG YirChang TAN MirYu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Two series of polymers based on iron complexes of the tetrathiafulvalenetetrathiolate (ttftt^{4-}) of the stoichiometry $[(\text{Fe-ttftt})\text{M}_x]_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Hg}; x = 1.2, 0.5, 0.7, 0.9$) and $[(\text{Fe-ttftt})\text{Ln}]_n$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, y = 0.3; \text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, y = 0.4$) are prepared in absolute ethanol. These insoluble amorphous polymeric complexes have been characterized by elemental analysis, IR spectra, TG-DTA techniques, Mössbauer spectroscopy and conductivity measurements. The spectroscopic results are discussed in relation to the structure of these compounds. In the Mössbauer spectra of the investigated complexes, the isomer shift shows trivalent iron ions as the main component in the samples, and the quadrupole splitting is typical for distorted octahedral coordination geometry. The complexes behave as semiconductors at 25 °C as compacted pellets.

Keywords: tetrathiafulvalene tetrathiolate iron ions coordinative polymers