# ● 研究简报

# [Ni(NN)(SS)]混配配合物的合成与性质

## 姚天明\* 谢建军 傅成武 施宪法

(同济大学化学系,上海 200092)

## 关键词: 混配配合物 多硫 1,2-二硫醇烯 合成与性质

分类号: 0614.81\*3

多硫 1, 2- 二硫醇烯配合物如  $[M(dmit)_2]^{n-}$ 、 $[M(dddt)_2]^{n-}$ 、 $[M(pddt)_2]^{n-}$ 等作为分子导体 已有广泛的研究<sup>[1,2]</sup>。多硫 1, 2- 二硫醇烯[M(NN)(SS)]型混配配合物,既含有可作为电子给体 的 1, 2- 二硫醇烯配体,又含有可作为电子受体的二亚胺 (diimine )配体,由于分子内的配体到 配体的电荷转移 (LCT)作用,使得电中性的平面型分子中,两种配体处于极化状态,其新奇的 分子结构,以及由此而来的光电磁等性质,也格外引人关注<sup>[3]</sup>。文献报道这类配合物在适当的 激发波长作用下可被光氧化并发出强光<sup>[4]</sup>。另一方面,由于配体与配体间的电荷作用,混配配 合物可能更容易形成柱状紧密堆积,除了多硫 1, 2- 二硫醇烯配体间的 S-S 近距接触而形成电 子通道,还可形成金属-金属 (如 Ni-Ni)接触作用,从而形成另外一条电子通道<sup>[5]</sup>。已经发现  $[Ni(dmit)(N_2-chelate)]$ 、 $[Ni(C_3Se_5)(N_2-chelate)]$ 等混配配合物具有半导体的特性,如果用 I<sub>2</sub> 掺 杂使它们部分氧化,其电导率还可提高 2~4 个数量级<sup>[3,6]</sup>。我们曾合成[Ni(SS)(NN)](其中: SS 为 pddt、ddt 等多硫 1, 2- 二硫醇烯配体,NN 为联吡啶、邻菲咯啉)等多硫 1, 2- 二硫醇烯混 配配合物,并对其电导性质进行了测定<sup>[7]</sup>。

平面四方型 Pt 配合物,配位体易于进行部分取代,所以中心离子为 Pt 的[Pt(NN)(SS)]型 混配配合物易于合成,目前研究较多。由于 *d*<sup>8</sup> 电子构型的 Ni<sup>2+</sup>同样易于形成平面四方型配位 结构,作为前期研究工作的继续,本文将报道中心离子为 Ni 的[Ni(SS)(NN)]型混配配合物的 合成与表征,并对其性质进行初步研究。



n = 2 or 3

收稿日期 2000-05-04。收修改稿日期: 2000-10-08。 教育部高等学校骨干教师资助计划资助课题。

\* 通讯联系人。

第一作者:姚天明,男,37岁,博士,副教授;研究方向:功能配合物及超分子化学。

第1期

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用化学试剂均为市售分析纯产品,溶剂按标准方法经纯化、干燥后使用。所有反应均在 N<sub>2</sub> 气体保护下进行。

紫外可见分光光度计使用 Perkin Elmer3600 型仪器,元素分析使用 Perkin Elmer 240C 型 仪器 红外光谱使用 Nicolet FT IR 170SX 光谱仪,ESR 使用 Bruker ER200D-SRC 电子顺磁共振 仪 (X-band at 9.5GHz)。

## 1.2 合成部分

1.2.1 合 成

TTBEO(2, 5, 7, 9-tetrathiabicyclo[4, 3, 0] non-1(6)-en-8-one)、TTDEO(2, 6, 8, 11 -tetrathiabicyclo[5, 3, 0]dec-1(7)-en-9-one)等按文献<sup>[2]</sup>方法合成。

1.2.2 [Ni(dddt)(NN)](NN = bpy, phen)的合成

称取 2. 0g KOH(A. R.)和 20. 0mL 无水乙醇 ,加入到 50mL 的三颈瓶中。先在室温下用磁 力搅拌器搅拌使 KOH 完全溶解,后再加入 1. 0g(4.4 mmol)的 TTBEO。用水浴加热,保持温度 在 40~45℃,反应中需一直通氮气(N<sub>2</sub>)保护。反应 3~5 小时后有大量的浅黄色的固体析出。 在氦气(N<sub>2</sub>)保护下倾出三颈瓶中的乙醇液体,再用无水乙醇洗涤上述浅黄色固体数遍。

氮气 (N<sub>2</sub>)保护下将 20.0mL 无水甲醇加入反应体系,使浅黄色固体溶解,并滤去其中的不 溶物杂质。然后从恒压滴液漏斗中慢慢加入 20.0mL 溶有 0.7g 联吡啶 (bpy)和 1.1g NiCl<sub>2</sub>· 6H<sub>2</sub>O 的甲醇混合溶液,立即有黑褐色的沉淀析出。反应 1 小时后停止通氮气,抽滤得到黑褐色 固体产物 [Ni(ddd) (bpy)],用无水甲醇洗涤数遍。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3409,1637,1602,1440, 1370,1278,1229,1110,1032,758,625。元素分析 (%,括号内为理论值):C41.88(42.13), H3.60(3.26),N6.75(7.07)。

所有步骤均与上述 [Ni(dddt) (bpy)] 的合成相同,只是用 0.9g phen 代替 bpy 加入反应体 系,得浅绿色固体 [Ni(dddt) (phen)]。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1510,1433,1356,1222,835,730。元素分 析(%,括号内为理论值):C45.96(46.48),H3.18(2.91),N6.16(6.58)。

1.2.3 [Ni(pddt)(NN)](NN = bpy, phen)的合成

按上述合成[Ni(dddt)(NN)]同样的步骤,以TTDEO 替代TTBEO 加入反应体系,得到黑色 固体产物[Ni(pddt)(bpy)],用无水甲醇洗涤数遍。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>), 3388,1651,1600,1356, 1131,1018,765。元素分析(%,括号内为理论值):C43.89(44.01),H3.73(3.42),N6.05 (6.84)。

与上述[Ni(pddt)(bpy)]的合成相同,只是用 0.9g phen 代替 bpy 加入反应体系,得灰土色 固体为[Ni(pddt)(phen)]。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3388, 1602, 1510,1419,1360,1201,1018, 850, 723, 632。元素分析(%,括号内为理论值):C46.78(47.11), H3.91(3.23),N5.89(6.46)。

1.2.4 [Ni(dddt)(bpy)]与碘的反应

称取 450mg(约 1.50mmol)的单质 I<sub>2</sub> 溶于 20.0mL 的环己烷中,溶液呈现深紫红色。然后将 0.20mmol 混配配合物[Ni(ddd)(bpy)]加入上述溶液中,室温下用磁力搅拌器搅拌此悬浮混合 体系。反应进行约 20 小时左右,体系的紫红色逐渐褪去,得黑色固体沉淀。抽滤,并用环己烷洗 涤数次。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>), 3374, 1637, 1588, 1426, 1215, 1145, 1011, 751, 728, 655。元素分析

(% 括号内为按化学式[Ni(dddt)(bpy)] · I<sub>2.79</sub> 计算值) :C15.08 (15.08 ), H1.99(1.16), N2.35 (2.53)。

# 2 结果与讨论

[Ni(SS)(NN)] 混配配合物的合成与[Pt(SS)(NN)]的合成步骤有所不同。对于铂配合物, 以 K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]为原料,其中 Cl<sup>-</sup>可人为控制被分步取代,即先与二亚胺配体 (NN),如联吡啶等, 形成稳定的  $[PtCl_2(NN)]$ ,再与多硫1,2-二硫醇配体,如 dddt<sup>2-</sup>等进行反应,生成目标产物  $[Pt(SS)(NN)]^{16}$ 。在本论文工作中,我们将 Ni<sup>2+</sup> 与 bpy 一起加入到含多硫1,2-二硫醇烯配体, 如 dddt<sup>2-</sup>的甲醇溶液之中,三种组分混合后,有可能组合成两种不同的产物:[Ni(dddt)(bpy)]或 $[Ni(bpy)_2][Ni(dddt)_2]$ 。由于电中性的[Ni(dddt)(bpy)]在甲醇中的溶解度极小,因此主要产 物为混配配合物,首先沉淀下来。

配合物红外光谱显示:在 1360cm<sup>-1</sup> 附近有较强的吸收峰,此吸收可归属为多硫 1,2- 二硫 醇烯的 C = C 键不对称伸缩振动。研究表明:1,2- 二硫醇烯的 C = C 键不对称伸缩振动的波数 与配离子的电荷数成正比关系<sup>181</sup>。此吸收峰的波数稍小于 [Ni(dddt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[Ni(pddt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的 C = C 吸收 (1381cm<sup>-1</sup>),表明在电中性的混配配合物分子中,多硫 1, 2- 二硫醇烯配体共扼体系的荷 电 (带负电荷数)稍低于负一价的单一配体配合物。这与实际情况相符合。 [Ni(dddt)(bpy)]和 [Ni(pddt)(bpy)] 在 1600cm<sup>-1</sup> 和 760cm<sup>-1</sup> 的吸收峰证明了 bpy 芳环的存在。而 [Ni(dddt) (phen)]和[Ni(pddt)(phen)]在 1420~1430cm<sup>-1</sup>,835~850cm<sup>-1</sup>,730cm<sup>-1</sup> 附近的吸收则来源于 邻菲咯啉配体<sup>[9]</sup>。

四种[Ni(SS)(NN)]混配配合物均不溶于非极性溶剂,如环己烷、苯等。在水、乙醇、氯仿乙 腈、丙酮等极性溶剂的溶解性也不好。但在强极性溶剂 DMF、DMSO 中的溶解度较大。配合物 溶液的颜色较深,表 1 中列出这些配合物在 CHCl<sub>3</sub>和 DMF 溶剂中的吸收峰位置。混配配合物 在这一波长范围内的吸收,可归属为配合物分子内配体到配体的电荷迁移 (LLCT )吸收。由表 1 数据可以看出:(1)混配配合物最大吸收峰位置由 (SS )和 (NN )两种配体所共同决定,即 (SS )和 (NN )的不同,都将引起配合物最大吸收峰波长的改变。这符合电荷迁移吸收的性质。电子迁移 的方向,将是由富电子的多硫 1 2- 二硫醇烯配体到缺电子的二亚胺配体。(2)所有混配配合物 的吸收光谱都具有 "溶剂效应",即最大吸收峰的位置因溶剂极性的减小而向低能量 (长波 )方 向移动。按照 Franck-Condon 原理<sup>1101</sup>,这种溶剂效应是和基态电偶极矩相联系的,即溶剂的极 性减小使得基态的能级升高,从而使跃迁(从基态到激发态)能量 ( $\Delta E$  )减小。

### 表1 [Ni(SS)(NN)]混配配合物的电子吸收光谱

Table 1 Electronic Absorption of Mixed-ligand Complexes of [Ni(SS)(NN)]

complex	absorption in DMF/nm	absorption in CHCl <sub>3</sub> /nm
[Ni(dddt)(bpy)]	605	635
[Ni(pddt)(bpy)]	556	585
[Ni(dddt)(phen)]	609	650
[Ni(pddt)(phen)]	560	595

循环伏安实验表明:上述合成的混配配合物都具有一个典型的可逆氧化-还原过程:

 $[Ni(SS)(NN)]^{0} = [Ni(SS)(NN)]^{+}$ 

其阴极峰与阳极峰的位置相差约 60mV。表 2 列出了这些配合物的循环伏安数据。

由表 2 可以看出:(1) 混配配合物 [Ni(SS)(NN)] 的氧化还原电位 E(+1/0),因 1, 2- 二硫醇

烯配体 (SS) 的不同而有所不同 ,其高低次序 ,与单一配体 1, 2- 二硫醇烯配合物 [Ni(SS)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup>的  $E_{(-1/-2)}$ 高低次序相一致。但二亚胺配体 (NN )对  $E_{(+1/0)}$ 的影响相对较小。这说明分子的氧化轨 道 (HOMO )主要由 1, 2- 二硫醇烯配体 (SS) 轨道所决定。(2)表 2 中循环伏安电位数据与表 1 中 电子光谱的实验结果相符合。即:含有相同二亚胺配体 (NN )的混配配合物 [Ni(SS) (NN)],其 氧化还原电位  $E_{(+1/0)}$ 高低次序 ,与分子内配体到配体的电荷迁移 (LLCT )能 (由电子光谱最大 吸收峰位置反映出来)相一致。表 1 中 :相对于二亚胺配体 (NN ),多硫 1 2- 二硫醇烯配体 (SS ) 对电荷迁移 (LLCT )吸收峰的位置的影响更大。这可从循环伏安数据:由于 HOMO 主要由 1, 2- 二硫醇烯配体 (SS) 轨道所决定 ,相差较大 ,得到解释。

表 2 [Ni(SS)(NN)]混配配合物的循环伏安电位

#### Table 2 Electrochemical Data of Mixed-ligand Complexes of [Ni(SS)(NN)]

complex	$E \angle V$
E(+1/0)	
[Ni(dddt)(bpy)]	0.11
Ni(pddt)(bpy)]	0.24
[Ni(dddt)(phen)]	0.12
[Ni(pddt)(phen)]	0.29
[Ni(dmit)(bpy)]	0.80*
[Ni(mnt)(bpy)]	1.32*

E(-1/-2)	
[Ni(dddt) <sub>2</sub> ] <sup>2</sup> -	- 0. 68*
[Ni(pddt) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	- 0. 69*
[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	- 0. 19*
[Ni(mnt) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	+ 0. 25*

Measured at Pt wire electrode in DMF,  $10 \times 10^{-4}$ mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, sweep rate: 250mV  $\cdot$  s<sup>-1</sup>

\* values taken from Ref. [1, 2]

[Ni(dddt) (bpy)] 电中性配合物可在环己烷 悬浮液中被 I<sub>2</sub> 所氧化,形成非整数氧化态的碘掺 杂物。根据元素分析的结果,其产物的化学式应 为:[Ni(dddt)(bpy)]·I<sub>2.79</sub>。

图 1 为 [Ni(dddt) (bpy)] · I<sub>2.79</sub> 和 [Bu<sub>4</sub>N] [Ni (dddt)<sub>2</sub>] 固体粉末 ESR 图谱。 在配合物 [Ni (dddt) (bpy)] 中,  $d^8$  电子构型 Ni<sup>2+</sup>具有平面四方 形配位结构,所以没有 ESR 信号。但其碘掺杂物 [Ni(dddt) (bpy)] · I<sub>2.79</sub> 在 g = 2.003 处有一明显 的 ESR 信号,且此 ESR 信号与 [Ni(dddt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的 ESR 曲线明显不同,后者有三个变宽的吸收信 号。其原因,是由于 [Ni(dddt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的 HOMO (自旋 轨道)主要是配体轨道特征<sup>[111]</sup>,由于 [Ni(dddt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 几何结构,决定了它在三个方向上 g 值各向异 性,因而其粉末 ESR 图上出现三个吸收信号<sup>[12]</sup>。



 $[Ni(dddt)(bpy)] \cdot I_{2.79} (upper) and \\[Bu_4N][Ni(dddt)_2] (lower)$ 

混配配合物 [Ni(dddt) (bpy)] · I<sub>2.79</sub> 的配位结构与 [Ni(dddt)<sub>2</sub>] <sup>-</sup>有较大的不同,其 HOMO 的性 质也发生了变化,当其自旋主要集中于金属离子,或在其一边的多硫 1, 2- 二硫醇烯配体上时, g 值各向异性不明显,因而在粉末 ESR 图谱上将出现单一信号。

#### 参考文献

- [1] Yao T. M., Zuo J. L., You X. Z., Huang X. Y. Polyhedron, 1995, 14, 1487.
- [2] Yao T. M., You X. Z., Yang Q. C. Chinese Journal of Chemistry, 1994, 12, 248.
- [3] Matsubayashi G., Hiroshige Y. Inorg. Chim. Acta, 1991, 183, 173
- [4] Bevilacqua J. M., Eisenberg R. Inorg. Chem., 1994, 33, 2913
- [5] Vicente R., Ribas J., Cassoux P., Sourisseau C. Synth. Met., 1986, 15, 79.
- [6] Matsubayashi G., Hirao M., Tanaka T. Inorg. Chim. Acta, 1988, 144, 217.
- [7] Yao T. M., Zuo J. L., You X. Z. Transition Metal Chemistry, 1994, 19, 614.
- [8] Zuo J. L., Yao T. M., You F., You X. Z., Fun H. K., Yip B. C. J. Mater. Chem., 1996, 6, 1633.
- [9] Nakanshi K., Solomon P. H. Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd Edt., Holden-Day: San Francisco, 1977, p40.
- [10] Miller T. R., Dance I. G. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 229.
- [11] Welch J. H., Bereman R. D., Singh P. Inorg. Chem., 1988, 27, 3680.
- [12]YOU Xiao-Zeng (游效曾) Properties and Structure of Coordination Compounds (配位化合物的结构和性质), Beijing: Science Press, 1992, p315.

## Syntheses, Properties of [Ni(SS)(NN)]-type Mixed-ligand Complexes

YAO Tian-Ming XIE Jian-Jun FU Cheng-Wu SHI Xian-Fa

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Four new complexes of the general formula [Ni(SS)(NN)], Where SS is dddt (5, 6-dihydro-1, 4-dithiin-2, 3-dithiolate) or pddt(6, 7-dihydro-5H-1, 4-dithiepin-2, 3-dithiolate) and NN is bpy or phen were prepared. The UV/Vis. Spectra exhibit intense intramolecular ligand-to-ligand charge transfer bands ca. 600 nm. Cyclic voltammetry shows a reversible oxidation step assigned to  $[Ni(SS)(NN)]^{\circ} = [Ni(SS)(NN)]^{+}$ . When the complex [Ni(dddt)(bpy)] was partially oxidized by I<sub>2</sub>, a broad ESR signal at g = 2. 003 appeared.

Keywords: mixed-ligand nickel complex multi-sulfur 1, 2-dithiolene synthses and properties