

(FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂] 的合成及表征^①

王晓晖^② 杨建中^a 霍玉洁^b

(内蒙古民族大学化学学院 内蒙古通辽市霍林河大街 22 号 028043)

^a东北电网有限公司通辽供电公司 内蒙古通辽市 028000)^b(通辽职业学院 内蒙古通辽市 028046)

摘 要 合成了一种新型的导电配位型化合物(FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂]。通过元素分析(EA),电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES),核磁共振(¹HNMR),紫外光谱(UV)对该化合物进行了表征。

关键词 导电配位型化合物; (FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂]; 合成

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)01-0120-03

1 前言

电荷转移型导电配位化合物是在研究有机物导电性的过程中发现的,此类化合物的研究为有机超导体的研究提供了一定的途径和方法。其中较为成功的一类新型导电配位化合物是 R_x[M(L)_x]。研究表明,配体的分子结构、外部阳离子或不同的给体分子,中心金属离子的种类和氧化数等对配位化合物的结构和性能都有不同的影响^[1]。本实验在以上思想的指导下,合成了一种新型的导电配位型化合物(FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂]。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

XT4 型显微熔点仪(上海荆和分析仪器有限公司);Perkin-Elmer1730 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片,美国 Perkin-Elmer 公司);FT-80A 核磁共振仪(DMSO 为溶剂,TMS 为内标,美国瓦里安公司);Cario-Erba 1106 元素分析仪(德国 Elementar 公司);ZAB-HS 质谱仪(英国 VG 公司)。

所有试剂均为市售分析纯;其中二硫化碳、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、甲醇使用前均进行除水或重蒸处理。

2.2 双-1,3-二硫杂戊烯-4-烯-2-硫酮-4,5-二硫基(C₆S₁₀)的制备

按文献[2]的方法制备 C₆S₁₀^[2]。

2.3 C₃S₈的制备

称取 2g 所得 C₆S₁₀于 50mL 烧杯中,加入 30mL 乙醇溶液溶解,转置于 150mL 三颈瓶中,搅拌。再称取 0.82g NaOH 溶于 10mL 蒸馏水中,加入 0.52mL N₂H₄·H₂O,和 2.4g 四乙基溴化铵。所得

① 内蒙古民族大学校级计划项目(批准号:MDX2008043)

② 联系人,电话:(0475)81735555;E-mail:wXH1009@126.com

作者简介:王晓晖(1975—),女,内蒙古通辽市人,讲师,硕士,主要从事物理化学的研究与教学工作。

收稿日期:2009-05-22;接受日期:2009-07-25

溶液用 20mL 无水乙醇稀释,置于平衡漏斗中。再将平衡漏斗中的混合液缓慢滴入三颈瓶中,溶液逐渐变成暗红色。于室温下搅拌 8h,减压蒸馏。向上述所得的溶液中加入 1.0mL SCl_2 ,室温下反应 12h,过滤,沉淀分别用蒸馏水和 CS_2 各洗 3 次,于室温下干燥,得暗红色固体粉末。

2.4 $\text{FeCp}_2\text{ClO}_4$ 的制备

按文献[2]的方法制备 $\text{FeCp}_2\text{ClO}_4$ (其中 Cp 是茂环)。

2.5 配合物 $(\text{FeCp}_2)_0.65[\text{Ni}(\text{C}_3\text{S}_7)_2]$ 的合成

将 0.5g 切碎的金属钠溶于 30mL 甲醇溶液中,反应直至金属钠全部溶解,然后在 Ar 气氛下,加入 2.0g C_3S_8 ,于室温下反应搅拌 10h,得深棕色的溶液。

在不断搅拌的情况下,向上述溶液中滴加 10mL 含 0.45g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液,随着 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液的不断加入,溶液呈现黑色,滴加完毕,于室温下反应搅拌 5h,过滤,留取滤液。向滤液中滴加新制的 $\text{FeCp}_2\text{ClO}_4$ 溶液 20mL,于室温下搅拌反应 10h,过滤,得黑色沉淀,沉淀多次用丙酮洗涤,直至溶液无色,并在室温下干燥,得黑色的带有金属光泽的固体 0.72g,产率是 33%。

3 结果和讨论

3.1 配合物的物理性质和 EA、ICP-AES 测定结果

配合物的组成由 EA、ICP-AES 确定,结果如表 1 所示。

表 1 配体及配合物的物理性质和 EA、ICP-AES 数据

化合物	外观	m·p ($^{\circ}\text{C}$)	EA 和 ICP-AES 实验值(理论值)(%)				
			C	H	S	Ni	Fe
配合物	黑色光泽固体	> 300	21.39 (21.42)	1.18 (0.95)	63.55 (64.00)	8.55 (8.43)	5.09 (5.20)

从表中可以看出 $(\text{FeCp}_2)_0.65[\text{Ni}(\text{C}_3\text{S}_7)_2]$ 配合物的 EA、ICP-AES 理论值和实际测量值基本相符。

3.2 配合物的 IR、UV、 $^1\text{HNMR}$ 光谱

配体和配合物的 IR、UV、 $^1\text{HNMR}$ 光谱数据如表 2。

表 2 配体和配合物的 IR、 $^1\text{HNMR}$ 、UV 数据

化合物	IR (cm^{-1})					$^1\text{HNMR}$ δ (ppm)	UV λ (nm)		
	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{S}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$	$\nu_{\text{Ni}-\text{S}}$	$\nu_{\text{Fe}-\text{Cp}}$		250.0	320.0	360.0
配合物	1384.71 _m	1060.71 _s	885.21 _s	420.43 _s	474.43 _s	4.161	250.0	320.0	360.0

对配合物的红外谱图进行分析,结果如下:

IR 谱图中,在 1384.71cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动;在 1060.71cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动;在 885.21cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动;在 420.43cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{Ni}-\text{S}$ 伸缩振动;在 474.43 处的吸收峰归属于 $\text{Fe}-\text{Cp}$ 伸缩振动。

UV 谱图是以 DMF 为溶剂,样品浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从谱图中可以看出 260.0nm 左右有吸收带,应归属于配体 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁;320nm 左右的吸收带归属于离域配体轨道向定域在配合物两端的配体轨道的跃迁,即反应配体的吸收^[3];360nm 左右吸收带归属于 S 与 Ni 电荷转移光谱,电荷转移可以增大配合物的导电性;而 410nm 左右为茂环与 Fe 电荷转移光谱。

$^1\text{HNMR}$ 谱图是以 DMSO 为溶剂,TMS 为内标对配合物进行扫描得到的核磁共振谱,可知谱图中 4.161ppm 归属于 Cp 环上 H 的化学位移。

4 结论

根据配合物的元素分析、ICP-AES 数据和 IR, ¹HNMR 和 UV 谱学数据确定目标化合物为 (FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂]。

参考文献

- [1] 郝志峰, 庞树峰, 李永利等. 电荷转移型导电配位化合物[J]. 化学研究与应用, 1997, **19**(2): 118—125.
 [2] 张文韬, 徐秀廷. (FeCp)₂[M(dmit)₂] 的合成表征与性质研究[J]. 内蒙古民族大学学报, 2003, **18**(3): 9—13.
 [3] 李洪启, 宋燕西, 周宏英等. Rm·M(dmit) 型有机金属配合物的合成和表征[J]. 合成化学, 1997, **15**(2): 165—167.

Synthesis and Token of (FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂]

WANG Xiao-Hui YANG Jian-Zhong^a HUO Yu-Jie^b

(Chemistry College, Inner Mongolia University f or Nationalities, Tongliao, Inner Mongolia 028043, P. R. China)

^a(Tongliao Power Supply Bureau, Northeast Electric Network Limited Company, Tongliao, Inner Mongolia 028000, P. R. China)

^b(Tongliao Vocation College, Tongliao, Inner Mongolia 028046, P. R. China)

Abstract One new conducting coordination compound (FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂] was synthesized, and characterized by EA, ICP-AES, ¹HNMR and UV.

Key words Conducting Coordination Compound; (FeCp₂)_{0.65}[Ni(C₃S₇)₂]; Synthesis

廉价光谱分析资料讯息

1. 《光电光谱分析》, 周开亿主编, 4 册, 16 开, 1236 页, 《光谱实验室》编辑部增刊, 每套 110 元。
2. 《数理统计在化学、光谱分析中的应用》, 纳利莫夫著, 余生等译, 《光谱实验室》编辑部编, 16 开, 396 页, 每册 10 元。
3. 《空心阴极放电及其应用》, 周开亿主编, 《真空科学与技术》杂志社出版, 32 开, 798 页, 上下册, 每套 10 元。
4. 《邮票上的光谱学和化学史》, 周开亿等编, 《科学出版社》1991 年出版, 16 开, 158 页, 附有 67 个国家和地区的彩色邮票(复印件, 下同) 176 枚, 每册 10 元。
5. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 附有 77 个国家和地区的彩色邮票 314 枚, 每册 30 元。
6. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2007 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 196 页, 附有 91 个国家和地区的彩色邮票 533 枚, 每册 70 元。
7. 《邮票上的杰出科学家》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2008 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 240 页, 附有 104 个国家和地区的彩色邮票 515 枚, 每册 90 元。
8. 爱国主义学习基地 刊上《陆达纪念馆》和刊上《卢嘉锡纪念馆》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2009 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 116 页, 附有彩色照片 59 张, 黑白照片 41 张, 共 100 张, 每册 40 元。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址: 北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室 《光谱实验室》编辑部秦丽娟 何霜, 邮政编码: 102100, 电话: (010) 52513126, 电子信箱 (E-mail): gpss@chinajournal.net.cn.

《光谱实验室》编辑部