

• 研究论文 •

## 四硫富瓦烯四硫纶桥联金属邻菲啰啉配合物的合成与性质

王运宏<sup>a</sup> 任利华<sup>a</sup> 沈玉芳<sup>a</sup> 李中经<sup>a</sup> 彭正合<sup>\*a</sup> 袁 斌<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 武汉大学化学系 武汉 430072)

(<sup>b</sup> 武汉七五二厂 武汉 430056)

**摘要** 以 2,3,6,7-四(2'-氰乙硫基)四硫富瓦烯为桥配体的前驱物, 合成了标题配合物  $\mu$ -(ttft)-[M(phen)]<sub>2</sub> (M=Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>). 配合物的结构和性质经由元素分析、核磁共振波谱、红外光谱、紫外-可见光谱、荧光光谱、摩尔电导率和量子化学计算表征, 研究了电氧化还原和对 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池的催化特性. 发现铁和钴配合物具有较高的催化活性且有利于电池的大电流和低温放电, 在 25 °C 和电流密度 25 mA/cm<sup>2</sup> 条件下铁配合物使电池的电压和容量分别提高了 133 mV 和 218 mAh.

**关键词** 四硫富瓦烯四硫纶; 金属邻菲啰啉; 合成; 电催化; 量子化学计算

## Synthesis and Properties of Metal 1,10-Phenanthroline Complexes Bridged by Tetrathiafulvalene Tetrathiolate

Wang, Yunhong<sup>a</sup> Ren, Lihua<sup>a</sup> Shen, Yufang<sup>a</sup>

Li, Zhongjing<sup>a</sup> Peng, Zhenghe<sup>\*a</sup> Yuan, Bin<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

(<sup>b</sup> Wuhan 752 Works, Wuhan 430056)

**Abstract** The title complexes  $\mu$ -(ttft)-[M(phen)]<sub>2</sub> (M=Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>) were synthesized by using 2,3,6,7-tetrakis(2'-cyanoethylthio)tetrathiafulvalene tetrathiolate as the precursor of bridge ligand. The structure and properties were characterized by using elemental analysis, NMR, IR, UV-Vis spectra, fluorescence spectra, mole electrical conductivities and quantum chemistry theoretical calculation. The electrochemical oxy-reduction and electrocatalysis for the Li/SOCl<sub>2</sub> cell was studied, discovering that the increases of voltage and capacity of the cell containing the  $\mu$ -(ttft)-[Fe(phen)]<sub>2</sub> are 133 mV and 218 mAh at 25 °C by current density 25 mA/cm<sup>2</sup>.

**Keywords** tetrathiafulvalene tetrathiolate; metal 1,10-phenanthroline; synthesis; electrocatalysis; quantum chemistry calculation

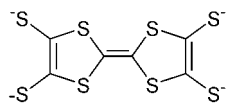
对过渡金属离子而言,  $\alpha,\alpha'$ -二亚胺和 *cis*-二硫烯离子(dithiolene, 简称二硫纶)是两大类配位能力很强的双齿配体. 二者既能生成均一配体型的配合物离子及其电荷转移盐, 又能生成混合配体型的电中性配合物, 还能与其它物种组装成超分子或者主客体化合物. 由于这两类配体的过渡金属配合物大多具有光敏化、光催化和识

别有机小分子等电子功能, 因而一直是化学家感兴趣的研究对象<sup>[1~5]</sup>. 作者在研究了混合配体型的金属配合物、均一配体型的金属配合物离子对的基础上<sup>[6~10]</sup>, 新近合成、表征了一系列标题配合物, 其中桥配体四硫富瓦烯四硫纶离子(ttft<sup>4-</sup>)如图 1 所示, 本文报道一些主要结果.

\* E-mail: pengzh136@yahoo.com.cn

Received May 31, 2008; revised and accepted March 12, 2009.

国家自然科学基金(No. 20573078)资助项目.

图 1 tftt<sup>4-</sup>示意图Figure 1 Scheme of the tftt<sup>4-</sup>

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和原料

所有试剂均为市售分析纯;电化学性质测量所用高氯酸四丁基铵(TBAP)由四丁基溴化铵和高氯酸反应制得<sup>[11]</sup>,使用前经过丙酮多次重结晶,100 °C下真空干燥.

原料:二(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基)合锌酸四乙基铵(**1**)参照文献方法<sup>[12,13]</sup>合成,产率 29% (按 Na 计算), m.p. 200~201 °C; 4,5-二(2'-氰乙硫基)-1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮(**2**)参照文献方法<sup>[12,13]</sup>以 **1** 为原料合成,产率 84.6% (按 **1** 计算), m.p. 82.5~83.0 °C; 4,5-二(2'-氰乙硫基)-1,3-二硫杂环戊烯-2-酮(**3**)参照文献方法<sup>[12,13]</sup>以 **2** 为原料合成,产率为 98% (按 **2** 计算), m.p. 64.5~65.2 °C.

### 1.2 仪器和方法

熔点由上海产 WRS-1A 数字熔点仪测定(温度计未校正);<sup>1</sup>H NMR 波谱用 Varian Mercury VX-300 型核磁共振仪测定(内标 TMS, 溶剂 DMSO-*d*<sub>6</sub>, 测试温度 30 °C);红外光谱使用美国产 Perkin-Elmer FTIR 光度计测量和记录(KBr 压片, 4000~400 cm<sup>-1</sup>); C, H, N, S 元素含量由德国产 VarioEL III 型 CHNS 元素自动分析仪测定,金属含量采用 EDTA 滴定法测定;紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱使用北京产 TU-1901 分光光度计测量和记录(190~900 nm);荧光光谱使用美国产 Perkin Elmer LS 55 luminescence 光度计测定,所用溶剂均经过荧光预检测,对配合物的荧光无干扰.

电化学还原性质使用 CHI 600C 型电化学分析仪测定:工作电极为铂电极(Φ 0.5 mm),参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为铂片电极;溶剂为 DMF,支持电解质为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (TBAP),样品浓度为 1×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>,测试温度(25±0.5) °C,高纯氩气保护.电催化特性,使用 ER14505M 型 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池,电解液为含适量 LiAlCl<sub>4</sub> 的 SOCl<sub>2</sub>,其中配合物按其与电解液的质量分数 *w* 约 7.0×10<sup>-5</sup> 加入电解液中溶解;电池性能测试使用武汉力兴公司产 PCBT-138-8D-A 电池程控测试仪, MTC-63CS11C 高低温箱控温.

### 1.3 配体前驱物 2,3,6,7-四(2'-氰乙硫基)四硫富瓦烯(**4**)的合成

参考文献[12, 13], 取 2.892 g (0.01 mol)原料 **3** 加入

到 100 mL 甲苯中,在 N<sub>2</sub> 气氛中,搅拌、加热至回流后加入亚磷酸三乙酯 10 mL, **3** 逐渐溶解,溶液逐渐由橙黄变为橙红色,约 15 min 后出现絮状沉淀,反应 2 h 后冷却至室温,加入 50 mL 甲醇,静置过夜.过滤,滤饼用甲醇洗涤至洗出液无色,所得固体于 60 °C 下真空干燥 24 h,得橙红产物 1.886 g,产率 70% (按 **3** 计算), m.p. 209.0~209.5 °C (文献值为 209.0~210.0 °C). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 2.879 (t, 4H), 3.158 (t, 4H). Anal. calcd for C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>8</sub>: C 39.68, H 2.96, N 10.28, S 47.08; found C 39.85, H 2.96, N 10.37, S 46.82.

### 1.4 配合物 μ-(tftt)-[M(phen)]<sub>2</sub> 的合成

四硫富瓦烯四硫纶桥联金属邻菲啰啉 μ-(tftt)-[M(phen)]<sub>2</sub> 按照下列反应路线合成.

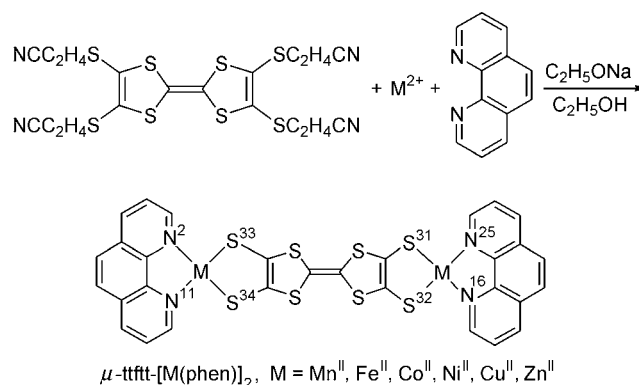


图 2 配合物的合成反应路线及结构示意图(配位原子的编号来自于理论计算)

Figure 2 Scheme for the synthesis route and molecular structure of the complexes (the serial number of coordination atoms are determined from the theoretical calculation)

配合物 μ-(tftt)-[Zn(phen)]<sub>2</sub>: 在 N<sub>2</sub> 气氛中和强力搅拌下,将 0.044 g (1.92 mmol)金属钠加入 30 mL 乙醇中,待金属钠全部溶解后加入 0.260 g (0.48 mmol)配体前驱物 **4**,室温下搅拌 4 h,直到 **4** 完全溶解,得亮黄色溶液 **A**.另取 0.216 g (0.98 mmol) Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶于 20 mL 乙醇,再加入溶有 0.190 g (0.96 mmol)邻菲啰啉的 10 mL 乙醇溶液,搅拌 2 h,得无色溶液 **B**.将溶液 **B** 缓慢滴入溶液 **A** 中,立即有棕色沉淀生成,搅拌 3 h 后,静置过夜.过滤,滤饼依次用水、甲醇、乙醇和丙酮洗涤至洗出液无色.于 80 °C 下 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上真空干燥 24 h,得棕色固体 0.235 g,产率 60% (按 **4** 计算);<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 8.904 (s, 2H), 8.760 (s, 2H), 8.281 (s, 2H), 8.033 (s, 2H).

其余 5 个配合物按照上述相同方法合成: μ-(tftt)-[Mn(phen)]<sub>2</sub> (黑色),产率 66%; μ-(tftt)-[Fe(phen)]<sub>2</sub> (红色),产率 65%; μ-(tftt)-[Co(phen)]<sub>2</sub> (黑褐色),产率为

59%;  $\mu$ -(ttftt)-[Ni(phen)]<sub>2</sub> (深褐色), 产率为 62%;  $\mu$ -(ttftt)-[Cu(phen)]<sub>2</sub> (黑色粉末), 产率为 67%.

所合成的六种配合物在温度高于 260 °C 时出现变色现象; 不溶于水, 难溶于醇、醚、丙酮, 可溶于 DMF, DMSO, SOCl<sub>2</sub>, 吡啶和乙腈.

### 1.5 理论计算

量子化学理论计算在一台 PC 机(P4 2.4GHz, 80GB, 1.024GB)上应用 HyperChem 7.01 软件包<sup>[14]</sup>完成. 使用自洽场分子轨道理论(SCF-MOT)半经验的 PM3 方法, 对气态配合物的分子结构进行完全几何优化, 收敛极限  $1 \times 10^{-8}$  kcal·mol<sup>-1</sup>, 均方根梯度 RMS=0.0001 kcal·(mol·Ang)<sup>-1</sup>. 根据 M(mnt) (5-NO<sub>2</sub>-phen)等单核配合物实测磁矩<sup>[8]</sup>推得的自旋量子数  $S$  (Mn 3/2, Fe 1, Co 3/2, Ni 1, Cu 1/2), 考虑自旋耦合所得可能的总自旋量子数  $S$  (Mn 0, 1, 2, 3; Fe 0, 1, 2; Co 0, 1, 2, 3; Ni 0, 1, 2; Cu 0, 1), 对所合成的每一个双核配合物, 均按这些量子数  $S$  所给定的基态自旋多重性( $2S+1$ )分别进行几何优化, 取总能量最小且振动分析所得红外频率无负值者作为确定的结构. 在此基础上, 进行振动分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成

从表 1 中元素分析数据可知, 所合成配合物的组成符合桥配体为 ttftt<sup>4-</sup>、端配体为 phen 的表达式:  $\mu$ -(ttftt)-[M(phen)]<sub>2</sub>. 配合物在 DMF 介质中的摩尔电导率按金属 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 顺序依次为 32.93, 10.46, 27.12, 31.38, 23.27, 22.29 S·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>, 这表明它们确为非电解质型的电中性配合物<sup>[15]</sup>.

### 2.2 前驱物 4 和配合物 $\mu$ -(ttftt)-[Zn(phen)]<sub>2</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 波谱

配体前驱物在化学位移值  $\delta=2.879$  (t, 4H), 3.158 (t, 4H)处出现的两组亚甲基质子峰, 这两组质子峰在配合

物  $\mu$ -(ttftt)-[Zn(phen)]<sub>2</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图中并没有检测到.  $\mu$ -(ttftt)-[Zn(phen)]<sub>2</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 谱中呈现出两个端配体 phen 的四组质子峰:  $\delta=8.904$  (s, 2H), 8.760 (s, 2H), 8.281 (s, 2H)和 8.033 (s, 2H). 该谱与混配型配合物 Cd(dmid)(phen)<sub>2</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 谱 [ $\delta=8.982$  (s, 1H), 8.657 (s, 1H), 8.092 (s, 1H), 7.894 (s, 1H)] 很相似, 但与 Zn(dmid)(phen)的 <sup>1</sup>H NMR 谱<sup>[16]</sup>明显地不同. 由于 Zn-(dmid)(phen) 在 DMSO 中部分解离, 导致其 <sup>1</sup>H NMR 谱呈现为峰形不规则的多于四组质子峰<sup>[16]</sup>. 由于富电子的硫原子参与配位, 配合物中 phen 的共轭 $\pi$ 电子离域化程度比自由 phen 大, 其环电流效应增强, 环电流磁场增强了外磁场, 氢核被去屏蔽, 因此  $\mu$ -(ttftt)-[Zn(phen)]<sub>2</sub> 的 <sup>1</sup>H NMR 谱质子峰相比自由 phen (8.11, 7.19, 6.70, 6.58) 整体移向低场. 结果表明, 所合成的  $\mu$ -(ttftt)-[Zn(phen)]<sub>2</sub> 在 DMSO 介质中以分子形式存在, 其结构与分子设计相符合.

### 2.3 分子结构与成键

几何优化所得配合物分子结构表明: 镍、铜、锌配合物分子的对称性都属于点群  $D_{2h}$ ,  $\mu$ -(ttftt)-[Cu(phen)]<sub>2</sub> 和  $\mu$ -(ttftt)-[Ni(phen)]<sub>2</sub> 为平面型,  $\mu$ -(ttftt)-[Zn(phen)]<sub>2</sub> 分子则具有三维结构(2 个端配体 phen 处于同一平面, 桥配体 ttftt 平面与之垂直); 锰、铁、钴配合物分子几何结构相当于锌配合物的畸变(phen 在前二者中处于同一平面、在后者中存在一个夹角, 桥配体 ttftt 在后二者中为平面、在前者中近似曲面), 对称性分别属于点群  $C_{2v}$ ,  $C_{2v}$  和  $C_s$ . 相应的结构及能量数据, 列在表 2 中. 从该表可以看出, 除锌配合物(计算中锌原子的 3d-轨道及其电子考虑在实芯中)外, 气态分子的总能量随金属 d 电子数的增大而降低, 原子的结合能和生成热按照锰、铜、镍、铁、钴顺序依次降低, 说明其热稳定性按此次序增强. 这 6 个配合物的 M—S 键键长小于原子半径之和、略大于共价半径之和, M—N 键键长很接近于共价半径之和, 显然 M—S 键和 M—N 键属于典型的配位键, 并具有明显的 $\pi$ -电子共轭效应.

表 1 配合物的元素分析数据(计算值按化学式 C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>8</sub>M<sub>2</sub>)

Table 1 Data of the element analysis for the complexes (calculated data is based on the formula C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>8</sub>M<sub>2</sub>)

配合物	实验值(计算值)(%)				
	C	H	N	S	M
$\mu$ -(ttftt)-[Mn(phen)] <sub>2</sub>	45.25 (45.10)	2.07 (2.02)	6.89 (7.01)	31.91 (32.11)	13.72 (13.88)
$\mu$ -(ttftt)-[Fe(phen)] <sub>2</sub>	45.15 (45.00)	2.06 (2.01)	6.88 (7.00)	31.85 (32.04)	13.89 (14.05)
$\mu$ -(ttftt)-[Co(phen)] <sub>2</sub>	44.93 (44.66)	2.07 (2.00)	6.87 (6.94)	31.59 (31.99)	14.40 (14.54)
$\mu$ -(ttftt)-[Ni(phen)] <sub>2</sub>	45.05 (44.70)	2.14 (1.99)	6.84 (6.95)	31.54 (31.79)	14.98 (14.56)
$\mu$ -(ttftt)-[Cu(phen)] <sub>2</sub>	44.33 (44.17)	2.06 (1.96)	7.01 (6.87)	31.02 (31.41)	15.93 (15.57)
$\mu$ -(ttftt)-[Zn(phen)] <sub>2</sub>	44.36 (43.97)	2.23 (1.95)	7.05 (6.84)	31.37 (31.26)	16.34 (15.97)

**表 2** 配合物  $\mu$ -(ttftt)-[M(phen)]<sub>2</sub> 的分子总能量  $E_{\text{tot}}$ 、结合能、生成热  $E_{\text{hfr}}$  (kcal/mol) 及键长  $R$  (nm)  
**Table 2** The total energy  $E_{\text{tot}}$ , binding energy  $E_{\text{bid}}$ , heat of formation  $E_{\text{hfr}}$ , bond length  $R$  (nm) of the  $\mu$ -(ttftt)-[M(phen)]<sub>2</sub>

金属 M, 总自旋 S 和对称性	$E_{\text{tot}}$	$E_{\text{bid}}$	$E_{\text{hfr}}$	$R(\text{M}-\text{S}^1)$	$R(\text{M}-\text{S}^2)$	$R(\text{M}-\text{N}^1)$	$R(\text{M}-\text{N}^2)$	Dipole/DB
Mn, S=1, $C_{2v}$	-155005.7	-7067.9	10.9	0.21703	0.21703	0.18410	0.18430	9.16
Fe, S=0, $C_{2v}$	-161512.5	-7352.2	-210.1	0.21816	0.21811	0.17759	0.18030	9.29
Co, S=1, $C_s$	-173497.6	-7473.5	-325.2	0.20666	0.21589	0.18507	0.18509	3.19
Ni, S=0, $D_{2h}$	-184990.4	-7235.3	-86.2	0.22250	0.22250	0.18474	0.18474	0
Cu, S=1, $D_{2h}$	-191715.5	-7139.7	-34.7	0.21383	0.21383	0.18883	0.18883	0
Zn, S=0, $D_{2h}$	-138274.1	-6851.1	154.8	0.22896	0.22896	0.20939	0.20939	0

注:  $R(\text{M}-\text{S}^1)$  为  $\text{M}-\text{S}^{31}$ ,  $\text{M}-\text{S}^{33}$ ;  $R(\text{M}-\text{S}^2)$  为  $\text{M}-\text{S}^{32}$ ,  $\text{M}-\text{S}^{34}$ ;  $R(\text{M}-\text{N}^1)$  为  $\text{M}-\text{N}^2$ ,  $\text{M}-\text{N}^{25}$ ;  $R(\text{M}-\text{N}^2)$  为  $\text{M}-\text{N}^{11}$ ,  $\text{M}-\text{N}^{16}$ .

## 2.4 红外光谱

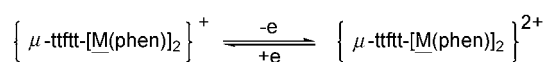
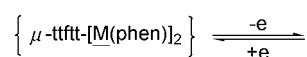
所合成的 6 种配合物的实测红外光谱, 均显示出了端配体 phen 和桥配体 ttftt<sup>4-</sup>的特征吸收峰. 对比自由 phen 和配体前驱物 4 发现, 配位作用而导致了 phen 的  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  和 ttftt<sup>4-</sup> 的  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{S})$  伸缩振动吸收带略向低频移动. 按照文献[10, 17]方法, 根据计算所得相应正则模的三维动态图象指定了在本质上属于配位键伸缩振动的吸收带, 相关数据摘要列在表 3 中. 对比该表和表 2 可知, 配位键的伸缩振动与其生成热的大小基本相符.

## 2.5 电子吸收与发射光谱

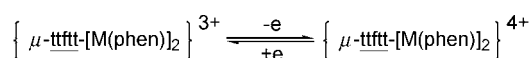
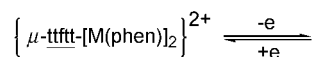
从表 4 中的数据可以看出, 在 DMF 和 DMSO 介质中配合物在紫外区和 400 nm 附近的吸收光谱本质上属于配体内的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁、金属与配体、配体与另外配体之间电荷跃迁的叠加, 受金属离子的影响不大; 在可见光区, 铁配合物呈现出一个宽而弱的吸收, 其余配合物的弱吸收难于分辨. 这与二硫纶和二亚胺单核金属配合物的情况基本相似<sup>[8]</sup>. 在 DMF 和 DMSO 介质中, 在紫外光激发下六种配合物于 350~550 nm 区域均呈现出一个(或劈裂成的一组)较强的荧光发射带, 在 DMF 介质中的相对发射强度  $I_a$ (任意单位)大. 在 DMF 介质中, 发射带的峰半宽和中心  $\lambda_{\text{em}}$  按金属锰、铁、钴、镍、铜、锌的次序依次减小, 发射强度  $I_a$  按该次序依次增大. 由激发谱带并联系气态分子几何优化所得前线分子轨道分析可知, 该荧光发射带对应于紫外区和 400 nm 附近的强吸收谱带.

## 2.6 电氧化还原特性

实测配合物的循环伏安结果表明, 锰、铁、钴、镍和锌配合物均在 -660~-780 mV 和 -940~-1100 mV 范围、300~400 mV 和 -200~-400 mV 范围内呈现出了两对氧化/还原峰, 铜配合物则分别落在  $\approx -140$ , -310, 284, 145 mV. 这两对氧化/还原峰可指定为在本质上属于中心金属的电氧化/还原<sup>[18]</sup>.



6 个配合物均在 810~860 mV 和 710~790 mV 范围、1180~1200 mV 和 1040~1100 mV 范围内呈现出了两对基本可逆的氧化/还原峰. 对比配体前驱物可知, 这两对氧化/还原峰可指定为在本质上属于桥配体的电氧化/还原:



相对于镍、铜和锌配合物, 锰、铁和钴配合物的第二还原峰被劈裂成了可辨认的两个峰, 可能是由于对称性较低(见表 2)所致. 除钴配合物的两个氧化峰容易辨认外, 其余配合物都有一个氧化峰难以辨认, 其原因可能在于配合物分子大而在溶液中的迁移和扩散速率较低. 从理论计算中几何优化所得结果可知, 桥配体的原子轨道对配合物 HOMO 和 LUMO 有较大的贡献, 其相对大小显然影响了中心金属失去电子的行为.

## 2.7 电催化特性

在恒电流密度 13 mA/cm<sup>2</sup> 条件下, 含和不含配合物添加剂的 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池的放电性能测试结果表明: 常温 (25 °C) 同类 2 电池的平均容量(mAh)按配合物的金属顺序 Fe(905)>Mn(897)>Co(878)>Ni(812)>Cu(742.5)依次减小, 前四者明显大于无添加剂电池的平均容量(805 mAh); 低温(-20 °C)容量(mAh)按配合物的金属顺序 Co(487)>Fe(484)>Cu(480)>Mn(470)>Ni(459)依次减小, 后者略小于无添加剂电池的容量(464 mAh). 在恒电流密度 25 mA/cm<sup>2</sup> 条件下, 含配合物添加剂电池容量(mAh)按配合物的金属顺序 Fe(747)>Co(656)>Mn(609)>Cu(592)>Ni(572)依次减小, 且远大于无添加剂电池容量(529 mAh). 从图 3 至图 5 可以看出, 铁配合物对提高电池放电电压的催化活性最高. 相对于不含添

表3 指定为配位键伸缩振动的红外频率( $\text{cm}^{-1}$ )  
Table 3 The IR frequency of the designated complexes stretching vibrations

配合物	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{S})$		$\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{S})^a$		$\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{N})$	
	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值
$\mu\text{-(ttftt)-[Mn(phen)]}_2$	513	528	474	459	444	432
$\mu\text{-(ttftt)-[Fe(phen)]}_2$	526	464	476	445	451	422
$\mu\text{-(ttftt)-[Co(phen)]}_2$	509	543	474	490	445	483
$\mu\text{-(ttftt)-[Ni(phen)]}_2$	520	530	485	490	426	483
$\mu\text{-(ttftt)-[Cu(phen)]}_2$	513	483	474	461	421	421
$\mu\text{-(ttftt)-[Zn(phen)]}_2$	544	486	475	455	427	451

<sup>a</sup> M—S 键的  $\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{S})$  振动伴随有 M—N 键弱的对称伸缩振动。

表4 配合物及其配体前驱物溶液的电子吸收光谱( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ )和荧光发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ )

Table 4 UV-Vis and fluorescence spectra of the complexes and precursor 4

化合物	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		DMF		DMSO	
	DMF	DMSO	$\lambda_{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{em}}(I_a)$	$\lambda_{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{em}}(I_a)$
前驱物 4	310, 329, 395, 416	272, 311, 330, 393	350	400	380	430
$\mu\text{-(ttftt)-[Mn(phen)]}_2$	270, 357(sh), 418(sh)	267, 326	369	413(148), 436(187), 465(sh)	317	354(47), 365(46)
$\mu\text{-(ttftt)-[Fe(phen)]}_2$	269, 425, 351~540(wid)	275, 323, 518	369	412(137), 435(173), 463(sh)	341	432(90)
$\mu\text{-(ttftt)-[Co(phen)]}_2$	270, 403(sh), 534(w)	288	340	431(97)	342	440(70)
$\mu\text{-(ttftt)-[Ni(phen)]}_2$	270, 297(sh), 379, 503	291, 383	342	428(366)	340	440(50)
$\mu\text{-(ttftt)-[Cu(phen)]}_2$	270, 297(sh), 331(sh), 394, 466(sh)	280, 380, 535	350	420(292)	340	381(75), 399(79), 419(75)
$\mu\text{-(ttftt)-[Zn(phen)]}_2$	266, 330, 380, 469(w)	273, 325, 480	341	428(458)	338	430(132)

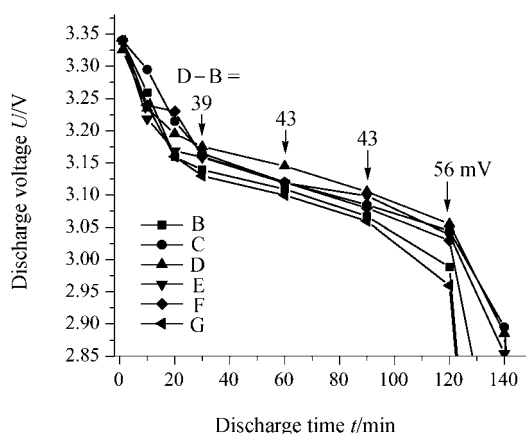


图3 实验 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池常温(25 °C)放电曲线(电流密度: 13 mA/cm<sup>2</sup>)

■ 不含配合物, ● Mn, ▲ Fe, ▼ Co, ◆ Ni, ◄ Cu

Figure 3 Discharge curve of experiment Li/SOCl<sub>2</sub> cell at 25 °C (by current density 13 mA/cm<sup>2</sup>)

■ not complex, ● Mn, ▲ Fe, ▼ Co, ◆ Ni, ◄ Cu

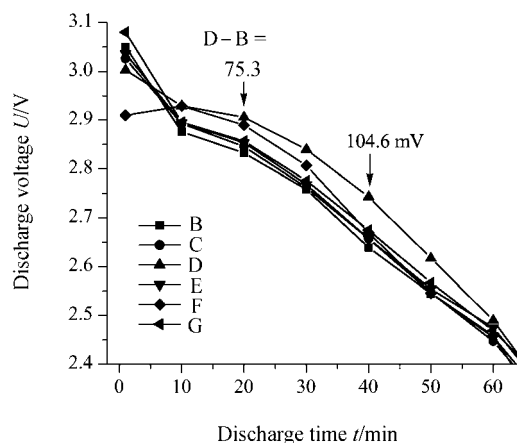


图4 实验 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池低温(-20 °C)放电电压-时间关系(电流密度: 13 mA/cm<sup>2</sup>)

■ 不含配合物, ● Mn, ▲ Fe, ▼ Co, ◆ Ni, ◄ Cu

Figure 4 Discharge curve of experiment Li/SOCl<sub>2</sub> cell at -20 °C (by current density 13 mA/cm<sup>2</sup>)

■ not complex, ● Mn, ▲ Fe, ▼ Co, ◆ Ni, ◄ Cu

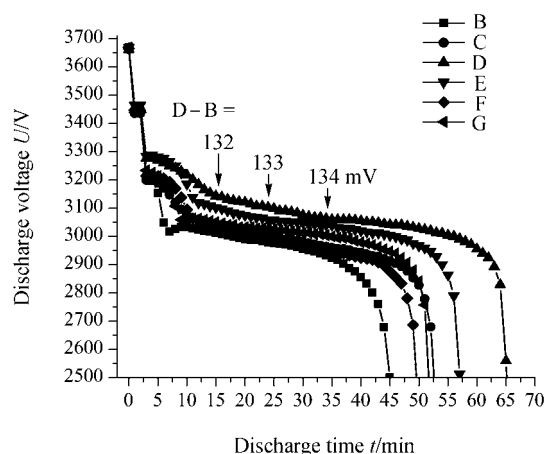


图 5 实验 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池常温(25 °C)放电曲线(电流密度 25 mA/cm<sup>2</sup>)

■ 不含配合物, ● Mn, ▲ Fe, ▼ Co, ◆ Ni, ◀ Cu

Figure 5 Discharge curve of experiment Li/SOCl<sub>2</sub> cell at 25 °C (by current density 25 mA/cm<sup>2</sup>)

■ not complex, ● Mn, ▲ Fe, ▼ Co, ◆ Ni, ◀ Cu

加剂的电池, 含铁配合物电池在常温和低温条件下电流密度 13 mA/cm<sup>2</sup> 放电电压平台分别提高了约 50 和 90 mV, 而电流密度 25 mA/cm<sup>2</sup> 常温放电电压平台提高了 133 mV. 从提高 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池的容量和电压两种性能综合考虑, 铁和钴配合物具有较高的催化活性, 并且有利于大电流和低温放电, 这与过渡金属酞菁的情况相似<sup>[19]</sup>.

综上所述, 本工作合成、表征了 6 个新的电中性双核金属配合物  $\mu\text{-(ttftt)-[M(phen)]}_2$  ( $M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ ), 理论推测的热稳定性按照锰、铜、镍、铁、钴顺序依次增强. 发现配位键的  $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{S})$  和  $\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{S})$  分别落在 509~544 cm<sup>-1</sup> 和 474~485 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{N})$  落在 421~451 cm<sup>-1</sup>; 在紫外区和 400 nm 附近显示出一个强吸收的荷移跃迁带, 在紫外光激发下于 350~550 nm 区域呈现出一个(或劈裂成的一组)较强的荧光发射带, 峰半宽和中心  $\lambda_{\text{em}}$  按金属锰、铁、钴、镍、铜、锌的次序依次减小, 发射强度  $I_{\text{a}}$  按该次序依次增大; 除锌配合物外, 所试验的其余 5 个金属配合物对 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池反应都有一定的催化活性, 其中以铁和钴配合物为优.

## References

- Cocker, T. M.; Bachman, R. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1550.
- Robertson, N.; Cronin, L. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 93.
- Aragoni, M. C.; Arca, M.; Caironi, M.; Denotti, C.; Devillanova, F. A.; Grigiotti, E.; Isaia, F.; Laschi, F.; Lippolis, V.; Natali, D.; Pala, L.; Sampietro, M.; Zanello, P. *Chem. Commun.* **2004**, (4), 1882.
- Waters, T.; Wang, X.-B.; Yang, X.; Zhang, L.-Y.; O'Hair, R. A. J.; Wang, L.-S.; Wedd, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5119.
- Dautel, O. J.; Fourmigue, M.; Canadell, E.; Senzier, P. A. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 693.
- Yang, L.-F.; Peng, Z.-H.; Cheng, G.-Z.; Peng, S.-M. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3547.
- Wang, C.-G.; Peng, Z.-H.; Guo, W.-Y.; Zhou, Y.-H.; Cheng, G.-Z. *J. Mol. Struct.* **2004**, *702*, 1.
- (a) Pan, Q.-C.; Peng, Z.-H.; Ren, X.-M. *Wuhan University Journal of Natural Sciences* **2000**, (special issue), 225 (in Chinese). (潘庆才, 彭正合, 任小明, 武汉大学学报(自然科学版), **2000**, (化学专刊), 225.)  
(b) Gan, X.; Xie, Y.; Ren, X.-M.; Shen, Y.-F.; Peng, Z.-H.; Zhou, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1307 (in Chinese). (甘雄, 谢音, 任小明, 沈玉芳, 彭正合, 周运鸿, 化学学报, **2005**, *63*, 1307.)
- Guo, W.-Y.; Peng, Z.-H.; Li, D.-C.; Zhou, Y.-H. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1701.
- Yuan, C.-Q.; Peng, Z.-H.; Pan, Q.-C. *J. Mol. Struct.* **2006**, *789*, 52.
- House, H. O.; Feng, E.; Peet, N. P. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2372.
- Simonsen, K. B.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Kristensen, G. J.; Becher, J. *Synthesis* **1996**, *3*, 407.
- Svenstrup, N.; Rasmussen, K. M.; Hansen, T. K.; Becher, J. *Synthesis* **1994**, *7*, 809.
- Hypercube, Inc., *HyperChem* Release 7. 01 for Windows, Molecular Modeling System, **2000**.
- Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.
- Guo, W.-Y. *Ph.D. Thesis*, Wuhan University, Wuhan, **2004** (in Chinese). (郭文勇, 博士论文, 武汉大学, 武汉, **2004**.)
- Li, D.-C.; Peng, Z.-H.; Deng, L.-Z.; Shen, Y.-F.; Zhou, Y.-H. *Vib. Spectrosc.* **2005**, *39*, 191.
- Vance, C. T.; Bereman, R. D.; Bordner, J.; Hatfield, W. E.; Helms, J. H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2905.
- Zagal, J. H. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 89.

(A0805311 Cheng, F.; Dong, H.)