

[M(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)_n]的水热法合成及漫反射光谱研究

张丽娟 张 卓

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用 4-氰基吡啶和 Co()、Ni()、Fe() 离子进行溶剂热反应, 合成了两种由配合物形成的超分子化合物 [Co(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)₄] (1)、[Ni(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)₄] (2) 及一种配位聚合物 [Fe(C₅H₄NCOO)₂] (3), 并对其晶体结构和紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 漫反射光谱进行了研究。结果表明, 化合物 1 的晶体结构属于三斜晶系, 空间群 P, $a = 0.63340(13)$ nm, $b = 0.68904(14)$ nm, $c = 9.2428(18)$ nm, $\alpha = 96.0791(3)^\circ$, $\beta = 104.6394(3)^\circ$, $\gamma = 113.2359(3)^\circ$; 化合物 2 的晶体结构属于三斜晶系, 空间群 P, $a = 0.62878(7)$ nm, $b = 0.69008(8)$ nm, $c = 0.92240(10)$ nm, $\alpha = 96.500(10)^\circ$, $\beta = 105.130(10)^\circ$, $\gamma = 113.320(10)^\circ$; 而化合物 3 的晶体结构属于单斜晶系, 空间群 P2₁/n, $a = 0.49562(3)$ nm, $b = 1.31293(9)$ nm, $c = 1.06436(8)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.307(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。UV-Vis-NIR 漫反射光谱结果表明化合物 1 和 2 的能隙值均为 3.5 eV, 属于绝缘体; 化合物 3 的能隙值为 2.5 eV, 属于半导体。

关键词: 4-氰基吡啶; 配位聚合物; 紫外-可见-近红外漫反射光谱

中图分类号: O743.53

近年来, 利用有机配体和过渡金属离子自组装合成具有新颖拓扑结构的超分子化合物和配位聚合物, 并研究其在催化、电化学、光化学和磁性能方面的应用已引起人们的浓厚兴趣。这些拓扑结构和聚集结构独特的金属-有机超分子化合物和配位聚合物是通过配位键以及各种超分子作用力(如氢键、芳香环堆积作用等)构筑而成的^[1]。许多金属-有机超分子化合物和配位聚合物都带有颜色, 具有发色效应, 对光能选择性吸收。这些独特的光电性能是由独特的分子结构决定的^[2]。异烟酸根可以通过吡啶环氮原子和羧基氧原子与金属离子配位, 已有较多利用异烟酸根合成的具有新颖结构的配位聚合物和超分子化合物的报道^[3-7]。本文通过 CoCl₂·6H₂O、NiCl₂·6H₂O、FeCl₃·6H₂O 与 4-氰基吡啶(4-CNpy)在水热条件下的反应合成了超分子化合物 [Co(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)₄]、[Ni(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)₄] 和配位聚合物 [Fe(C₅H₄NCOO)₂], 并进行

单晶结构测定和紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 漫反射光谱研究, 讨论了晶体结构对其能隙值的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

六水氯化钴 (CoCl₂·6H₂O), 试剂纯, 北京化工厂; 六水氯化镍 (NiCl₂·6H₂O), 试剂纯, 北京化工厂; 六水氯化铁 (FeCl₃·6H₂O), 试剂纯, 北京化工厂; 4-氰基吡啶 (4-CNpy), 分析纯, ACROS 公司。

1.2 [M(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)_n]的合成

[Co(H₂O)₄(C₅H₄NCOO)₂] (1) 的合成: 将 CoCl₂·6H₂O (0.1190 g, 0.5 mmol)、4-CNpy (0.3123 g, 3 mmol) 和 13 mL H₂O 均匀混合, 加入容积为 25 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应罐中, 在 130 °C 下反应 60 h, 自然冷却至室温。过滤后, 用水洗涤, 室温下干燥, 得到浅橙色块状晶体。

[Ni(H₂O)₄(C₅H₄NCOO)₂] (2) 的合成: 将 NiCl₂·6H₂O (0.11892 g, 0.5 mmol)、4-CNpy (0.3123 g, 3 mmol) 和 13 mL H₂O 均匀混合, 加入容积为 25 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应罐中, 在 130 °C 下反应 72 h, 然后自然冷却至室温。过滤

收稿日期: 2006-04-04

基金项目: 2005—2006 年度可控化学反应科学与技术基础教育重点实验室开放课题(8)

第一作者: 女, 1965 年生, 副教授

E-mail: dazlj@mail.buct.edu.cn

后,用水洗涤,室温下自然干燥,得到蓝色块状晶体。

[Fe(C₅H₄NCOO)₂](3)的合成:将 FeCl₃·6H₂O (0.5943 g, 2.5 mmol)、4-CNpy (0.5205 g, 5.0 mmol)、3 mL H₂O 和 12 mL EtOH 均匀混合,加入容积为 25 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应罐中,在 130 ℃ 下反应 72 h,冷却至室温,过滤,用水洗涤,室温下干燥,得到红色四方柱晶体。

1.3 [M(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)_n]晶体结构的测定

选取化合物 1 和 2 的单晶,在 Bruker Smart APEX CCD X 射线单晶衍射仪上用石墨单色器单色化的 Mo K 辐射 (λ = 0.071073 nm) 收集衍射数据,测试温度为 293 K。强度数据经还原校正后,用直接法解结构,并经全矩阵最小二乘法进行优化。

用 RIGAKU R-Axis RAPID image plate 衍射仪收集化合物 3 的 X 射线单晶衍射数据,用直接法

解结构,并经全矩阵最小二乘法进行优化。

1.4 UV-Vis-NIR 漫反射光谱

将化合物 1 和 2 的样品研磨后压片,采用积分球直径为 60 mm 的 UV-3100 光谱仪记录化合物 1 和 2 的反射率数据,在室温下,波长范围为 200 ~ 2600 nm,以 BaSO₄ 作参比(反射率定为 100%)。

按文献[8]的方法制备化合物 3。采用积分球直径为 60 mm 的 UV-3100 光谱仪记录反射率数据,波长范围为 200 ~ 2500 nm,以 TiO₂ 作参比(反射率定为 100%)。

2 结果与讨论

2.1 [M(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)_n]的晶体结构

表 1 列出了化合物 1~3 的主要晶体结构数据。化合物 1 的基本结构单元如图 1 所示,Co(1)以

表 1 [M(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)_n]的晶体结构数据

Table 1 Details of data collection and processing for [M(C₅H₄NCOO)₂(H₂O)_n]

分子式	分子量	晶系	空间群	晶胞参数					
				a/ nm	b/ nm	c/ nm	α / (°)	β / (°)	γ / (°)
C ₁₂ H ₁₆ CoN ₂ O ₈	375.20	三斜	P	0.63340(13)	0.68904(14)	0.92428(18)	96.0791(3)	104.6394(3)	113.2359(3)
C ₁₂ H ₁₆ NiN ₂ O ₈	374.98	三斜	P	0.62878(7)	0.69008(8)	0.92240(10)	96.500(10)	105.130(10)	113.320(10)
C ₁₂ H ₈ FeN ₂ O ₄	300.05	单斜	P2 ₁ /n	0.49562(3)	1.31293(9)	1.06436(8)	90	101.307(1)	90

六配位的八面体构型进行配位,在水平位置四个水分子通过四个氧原子 O(2)、O(6)、O(7)和 O(8)参与配位,在轴向位置,两个异烟酸根通过吡啶环的氮

原子 N(1)、N(2)与中心离子配位。其中,O(2)、O(7)和 O(6)、O(8)分别与另两个结构单元的异烟酸根上的两个氧原子形成 O—H...O 氢键,同时,这两个结构单元中的水分子的氧原子又与其它结构单元中的异烟酸根上的氧原子形成 O—H...O 氢键,这种连续的氢键作用构筑了层状结构。处于相邻层的异烟酸上的氧原子和水分子的氧原子形成 O—H...O 氢键,将层与层连接起来,形成一个靠 O—H...O 氢键连接起来的由配合物形成的三维超分子体系。化合物 2 的结构与化合物 1 的结构相似。

图 2 所示为配位聚合物[Fe(C₅H₄NCOO)₂](3)的结构单元,Fe()处于略有变形的六配位八面体的中心。在配位八面体的轴向位置有两个来自异烟酸根的氮原子与 Fe 原子形成 N—Fe 键,而四个水平位置则由四个异烟酸根各提供的一个氧原子所占据,Fe()位于对称中心上。两个相邻的 Fe()之间都由两个异烟酸根通过羧基配位搭桥,形成椅式八元环,这些八元环以 Fe()为接点构成 Fe...Fe 环链。Fe...Fe 环链轴垂直方向上,上下两个配体

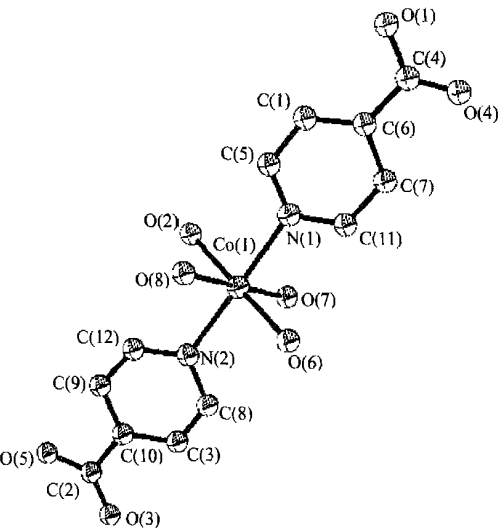


图 1 [Co(H₂O)₄(C₅H₄NCOO)₂](1)的结构单元图

Fig. 1 ORTEP drawing for [Co(H₂O)₄(C₅H₄NCOO)₂](1)

(吡啶 N 原子配位)分别为上下相邻的两个 Fe...Fe 环链中心 Fe() 的水平方向配体(羧基氧原子配位),使 Fe...Fe 环链无限堆积。同时,Fe...Fe 环链水平方向的四个配体(通过羧基氧原子配位)又分别是左右相邻的两个 Fe...Fe 环链的中心 Fe() 的轴向配体(异烟酸根的 N 原子配位),从而构成完整的三维网状结构。

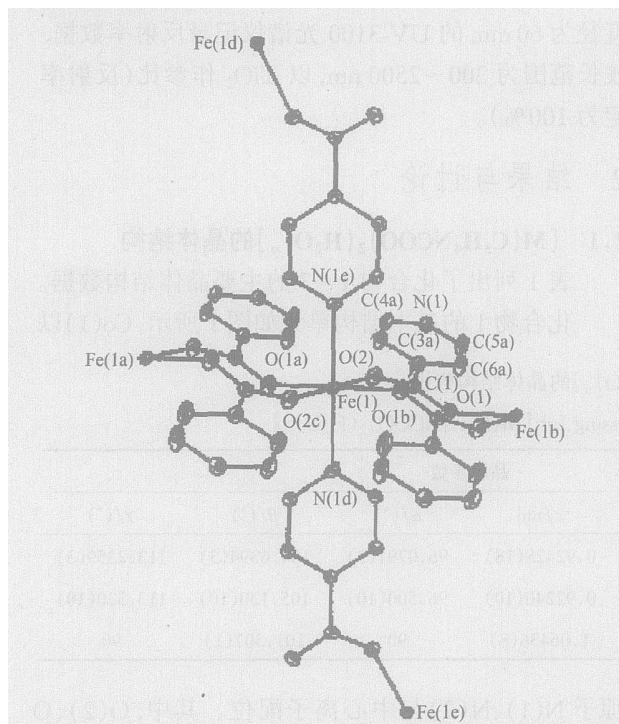


图 2 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2]$ 的结构单元图

Fig. 2 ORTEP drawing for $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2]$ with 50 % probability ellipsoids, showing the atom numbering scheme

2.2 UV-Vis-NIR 漫反射光谱

UV-Vis-NIR 漫反射法主要用于测定化合物表

面上金属离子的电荷转移及 d-d 跃迁,从而可以获得固体能带结构的信息。通过 UV-Vis-NIR 漫反射光谱可得到表示化合物吸收特性的 Kubelka-Munk 函数 $F(R)$ (K-M Function)^[9]。 $F(R)$ 的定义为 $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$, R 是涂层无限厚时的相对反射率。在本实验中,样品压片后的厚度约为 0.5 mm,远远大于单个晶体的尺寸。将 $F(R)$ 对波长(以电子伏特表示)作图,得到化合物 1~3 的吸收特性曲线(如图 3 所示)。当入射光的能量 h 与能隙 E_g 相等时,吸收光谱表现出突变性的增加,样品的能隙 E_g 可用函数 F 产生突变时对应的波长来估计。

图 3 为化合物 1~3 的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱图。图 3(a) 中化合物 1 在 200~370 nm 出现最强吸收峰,能隙值约为 3.5 eV;图 3(b) 中化合物 2 在 200~370 nm 出现最强吸收峰,相应的能隙值 E_g 约为 3.5 eV;化合物 1、2 均表现出绝缘体性质。图 3(c) 中化合物 3 在 375~563 nm 出现最强吸收峰,相应的能隙值约为 2.5 eV,表现出半导体性质。

在配位化合物中,过渡金属离子受到配体的影响而发生 d 轨道能级分裂,不同配体和不同金属产生的分裂能不同,使得分子的 d-d 跃迁所需能量不同,导致不同配体的化合物因电子跃迁情况不同而具有不同的光谱。对比图 3(a) 和图 3(b) 可以看出,化合物 1 和 2 的漫反射光谱吸收带位置基本相同,其原因主要是化合物 1 和 2 的晶体结构相同、配体相同,而且 Co 和 Ni 属同族、同周期的过渡金属,所以两种化合物的配位场作用的大小基本相同,因而化合物 1 和 2 的能隙值基本相同。将图 3(c) 与图 3(a)、图 3(b) 对比可以看出,化合物 3 与化合物 1 和 2 的漫反射光谱吸收带位置不同,能隙值不同,其原

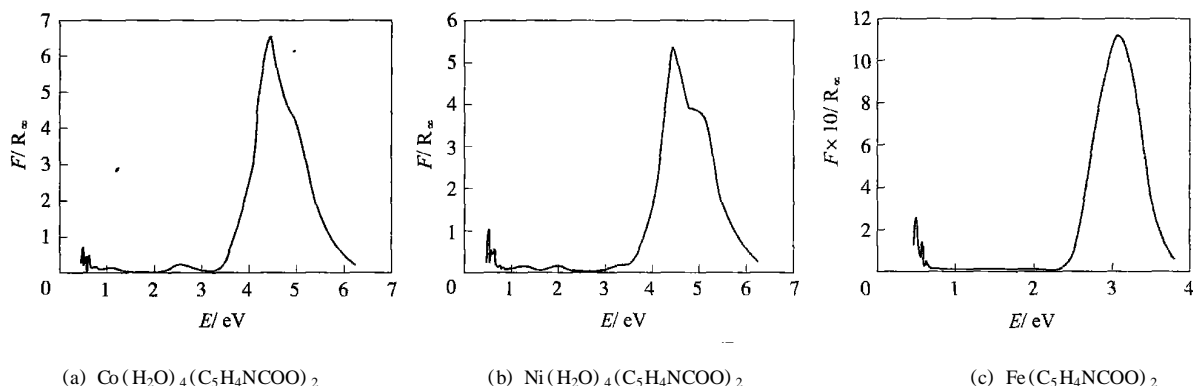


图 3 化合物的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱吸收曲线

Fig. 3 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra of compound

因可能是化合物 1 和 2 中与 $Co()$ 和 $Ni()$ 配位的水分子同化合物 3 中与 $Fe()$ 配位的羧基 COO^- 相比是强场配体,即 H_2O 产生的 d 轨道分裂能大于 COO^- 产生的 d 轨道分裂能,分裂能增大,则跃迁能增大^[10],即 d 电子跃迁所需能量增大,所以表现为化合物 1 和 2 的能隙值大于化合物 3 的能隙值。

3 结论

用水热法合成了两种由配合物形成的超分子化合物 $[Co(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_4]$ (1)、 $[Ni(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_4]$ (2) 及一种配位聚合物 $[Fe(C_5H_4NCOO)_2]$ (3)。UV-Vis-NIR 漫反射光谱分析表明,化合物 1 和 2 的能隙值约为 3.5 eV,化合物 3 的能隙值为 2.5 eV。本论文的结果进一步说明,在配位化合物中,配体不同导致分裂能大小不同,表现为不同晶体结构、不同配体的配位化合物具有不同的光吸收性能。

参 考 文 献

- [1] 国家自然科学基金委员会化学科学部 组编. 21 世纪的无机化学[M]. 北京:科学出版社, 2005:3 - 4.
- [2] 张良辅,丁涪江,赵可清,等. 金属有机配合物的非线性光学特性[J]. 合成化学, 1997, 5(1):17 - 27.
- [3] Gheorghe R, Andruh M, Muller A, *et al.* Heterobinuclear complexes as building blocks in designing extended structures[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(21): 5314 - 5316.
- [4] Tong M L, Li L J, Mochizuki K, *et al.* A novel three-dimensional coordination polymer constructed with mixed valence dimeric copper(,) units[J]. *Chem Comm*, 2003, 3(3):428 - 429.
- [5] Lu J, Shen E H, Yuan M, *et al.* A novel three-dimensional network constructed from tetramolybdate clusters linked via two types of copper complex fragments: synthesis, characterization, and magnetic behavior of $[\{ Cu(2,2-bpy) \} \{ Cu(IN)_2 \} \{ Mo_4O_{12}(OH)_2 \}]$ [J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(22):6956 - 6958.
- [6] Shen L, Liu J G. Synthesis and crystal structure of zinc (II) complex with isonicotinate containing a three-dimensional hydrogen-bond network [J]. *Chinese J Struct Chem*, 2001, 20(4):253 - 255.
- [7] Bai X L, Li Y G, Wang E B, *et al.* A novel three-dimensional hybrid framework based on fishbone-like copper halide inorganic units[J]. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358(9):2571 - 2574.
- [8] 李秀艳,郭洪猷,王如骥,等. 新型三维配位聚合物 $[Fe(C_5H_4NCOO)_2]_n$ 的可控合成、晶体结构和 UV-Vis-NIR 反射光谱研究[J]. 化学学报, 2002, 60(6):964 - 966.
- [9] 尹元根. 多相催化剂的研究方法[M]. 北京:化学工业出版社, 1988:641 - 643.
- [10] 马数人. 结构化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:80 - 82.

Hydrothermal synthesis and diffuse reflectance spectra of $[M(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_n]$

ZHANG Li-juan ZHANG Zhuo

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: $[M(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_n]$ ($M = Co, Ni, n = 4$; $M = Fe, n = 0$) were synthesized hydrothermally from mixtures of 4-CNpy and $MCl_m \cdot 6H_2O$ ($M = Co(), Ni(), Fe()$). The crystal structures of $[M(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_n]$ were determined and their UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra were investigated. The structure of the supramolecular compound $[Co(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_4]$ belongs to the triclinic space group P, $a = 0.63340(13)$ nm, $b = 0.68904(14)$ nm, $c = 0.92428(18)$ nm, $\alpha = 96.0791(3)^\circ$, $\beta = 104.6394(3)^\circ$, $\gamma = 113.2359(3)^\circ$. The structure of the supramolecular compound $[Ni(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_4]$ belongs to the triclinic space group P, $a = 0.62878(7)$ nm, $b = 0.69008(8)$ nm, $c = 0.92240(10)$ nm, $\alpha = 96.500(10)^\circ$, $\beta = 105.130(10)^\circ$, $\gamma = 113.320(10)^\circ$; A UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy study of $[Co(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_4]$ and $[Ni(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_4]$ revealed the insulator nature of the materials with an optical energy gap of 3.5 eV in each case. The structure of the coordination polymer $[Fe(C_5H_4NCOO)_2]$ belongs to the monoclinic space group P21/n, $a = 0.49562(3)$ nm, $b = 1.31293(9)$ nm, $c = 1.06436(8)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.307(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. A UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy study revealed the semiconductor nature of the material with an optical energy gap of 2.5 eV. The reasons for the differences in structure and properties have been discussed.

Key words: 4-cyanopyridine; coordination polymer; UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectrum