

# 新型 $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$ ( $\text{bpp} = 1,3$ -联(4-吡啶基)丙烷) 桥连镍配合物的水热合成

马倩雪 张丽丹\*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘 要:** 文中通过水热法,合成了二维、三维互穿的结构新颖的含氮杂环桥连配合物  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  ( $\text{bpp} = 1,3$ -联(4-吡啶基)丙烷),用单晶 X 射线衍射法测定晶体结构,该晶体属于正交晶系,晶胞常数为  $a = 1.70677(7) \text{ nm}$ ,  $b = 1.70677(7) \text{ nm}$ ,  $c = 4.2066(3) \text{ nm}$ 。采用元素分析、IR、SEM 和漫反射光谱对其组成和性质进行了表征,并对反应物摩尔比、pH 值、反应温度等合成反应的各种影响因素进行了研究,确定最佳反应条件。

**关键词:**  $\text{Ni}(\text{II})$  配合物; 1,3-联(4-吡啶基)丙烷; 水热法; 反应条件

**中图分类号:** O622

借助金属和有机配体间的配位作用来设计和构筑的配位聚合物,既保持了有机化合物的特性,又具有无机化合物的特性,是一类结构新颖、性能奇特的多孔材料,成为具有热、电、磁、催化或生物等效应的功能材料,是当今无机化学、材料化学以及生命科学等领域中最具有吸引力的研究方向之一<sup>[1-2]</sup>。

在金属有机配位聚合物中,有机配体一般要求具有双齿或多齿,起构件作用,控制着金属和金属之间的距离和晶体结构维数<sup>[3]</sup>。人们广泛使用具有双功能团的刚性有机配体,例如含 N、含 O 配体,其中又以 N,N-类型有机配体应用最为广泛,如 4,4'-联吡啶(bpy),1,2-联(4-吡啶基)乙烷(bpe),1,3-联(4-吡啶基)丙烷(bpp),前两种为配体的金属配位聚合物已有报导<sup>[4]</sup>,但以 bpp 为配体的报导还不多见<sup>[5]</sup>。本文合成新的配位聚合物  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$ 的合成

将 50 mg (0.21 mmol) 的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 28 mg (0.21 mmol) 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 83 mg (0.42 mmol) 1,3-联(4-吡啶基)丙烷, 70 mg (0.21 mmol)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  以及 13 mL 的  $\text{H}_2\text{O}$  (摩尔比 1:1:1:1:1950), 用磷酸调节 pH = 7, 搅拌 1 h 均匀混和后, 放入容积为 25 mL 的

内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应罐中,在 170 °C 下反应 3 d,程序降温 2 d 至 30 °C。过滤后用水洗涤,室温下自然干燥,得到绿色菱形产物(图 1)。

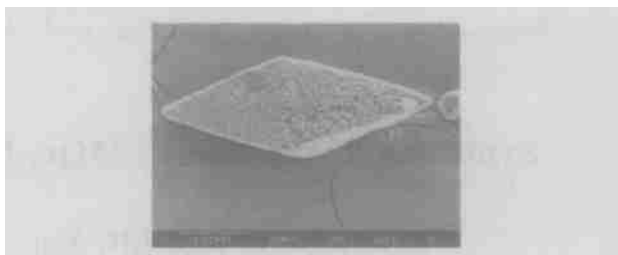


图 1  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$

### 1.2 分析鉴定

**1.2.1 红外光谱的分析** 采用 Nicolet-210-FT 红外光谱仪(美国)对产物进行红外鉴定,与 KBr 磨匀后压片,测量范围  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。实验结果如图 2 所示,在  $3064.42, 3029.99 \text{ cm}^{-1}$  出现的两个特征峰,是 C—H 伸缩振动的特征峰,一般于  $1611.91, 1558, 1424.37 \text{ cm}^{-1}$  处出现的这 3 条谱带就是吡啶

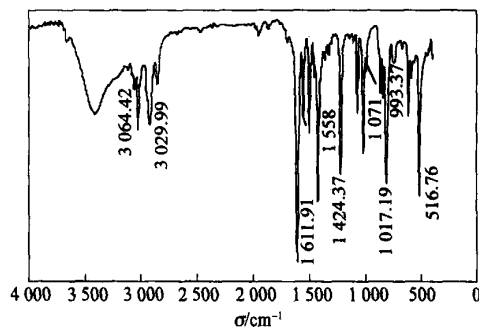


图 2  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  的红外谱图

Fig. 2 IR spectrograph of  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$

收稿日期: 2005-04-13

基金项目: 分子动态与稳态结构国家重点实验室开放基金项目(PK2002-01)

第一作者: 女, 1977 年生, 硕士生

\*通讯联系人

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

环的特征峰。可以初步的确定在所合成的化合物中含有吡啶环,也说明配体成功的进入到了体系中。

**1.2.2 化学组分的分析** 采用 Elementar Vario EL (Germany) 元素分析仪,对产物晶体进行组分分析。实验结果表明,各元素的质量分数分别为:  $w(\text{N}) = 10.22\%$ ,  $w(\text{C}) = 56.43\%$ ,  $w(\text{H}) = 5.31\%$ ,  $\text{C:H:N}$  的摩尔比与配体  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$  中的理论值是相符的,实验结果表明在产物中含有配体  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 。

### 1.3 晶胞常数测定

选取大小为  $0.10\text{ nm} \times 0.10\text{ nm} \times 0.10\text{ nm}$  的晶体颗粒用于 X 射线晶胞常数测定。在室温 ( $298 \pm 2$ ) K 下,用 Bruker Smart APEX-CCD 衍射仪 (Mo K 辐射,  $\lambda = 0.071\ 073\text{ nm}$ ) 收集数据。 $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  的晶胞常数为  $a = 1.706\ 77(7)\text{ nm}$ ,  $b = 1.706\ 77(7)\text{ nm}$ ,  $c = 4.206\ 6(3)\text{ nm}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , 该晶体属于正交晶系。

### 1.4 反射光谱研究

为了研究标题化合物的本征导电性能,测定粉末样品在 UV-Vis-NIR 区的漫反射光谱,在积分球直径为  $60\text{ nm}$  的 UV-3100 光谱仪上记录波长为  $200 \sim 600\text{ nm}$  的反射率数据,以  $\text{BaSO}_4$  为参比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成反应的各种影响因素

在水热反应中,反应物摩尔比、pH 值、温度、反应时间等都会对结果产生影响。

**2.1.1 反应物的摩尔比** 原则上,反应物之间的摩尔比是影响反应结果最重要的因素,不同的摩尔比应组装成不同的共价骨架<sup>[5]</sup>。

本合成的目标化合物是  $\text{Ni}_x(\text{bpp})_y(\text{PO}_4)_z$ ,在本体系中 bpp 是中性配体,为了保持电荷平衡,产物晶体中的金属离子和负离子尽量显示电中性。反应物的摩尔比为  $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 3 : 2$ ,而配体 bpp 的量可以任意调节,在本实验中,分别以  $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{bpp}) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 3 : 3 : 2$  和  $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{bpp}) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 3 : 6 : 2$  摩尔比进行了反应,结果生成了相同的晶体。表明配比的影响在一定范围内不很明显。这是因为,在反应过程中各种反应物的浓度,为反应过程中的瞬间浓度,即真正能溶解在溶剂中的一部分,和加入反应物的量没有直接关系。所以本实验将中心离子与配体的摩尔比定于  $1 : 1$ 。

在加有  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  实验中,生成大量晶型完整的绿色晶体;而不加  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,则没有任何晶体生成。实验结果表明稀土氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  在反应过程中起到催

化剂的作用。在反应物中加有  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,但产物中却不含有磷酸根,这是因为磷酸根的配位能力没有 bpp 的配位能力强,而且 bpp 的分子体积比较大<sup>[6]</sup>,从空间上阻碍了磷酸根与镍的接触。

**2.1.2 pH 值对反应结果的影响** 在反应体系中,pH 值的影响是很大的。如果选择合适的 pH 值,不仅可以得到结构新颖的晶体,而且产物的产率是非常高的<sup>[7]</sup>。在保持其他条件不变的情况下,分别将 pH 值控制在酸性范围内,都生成绿色片状晶体,通过 XRD 鉴定该化合物为  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,不是目标产物。在酸性介质中, $\text{Ni}^{2+}$  与过量的  $\text{PO}_4^{3-}$  生成不溶于水的沉淀  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,不利于产物的生成。pH 值在碱性范围内时, $\text{Ni}^{2+}$  以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉淀析出, $\text{Ni}(\text{OH})_2$  是很稳定的,影响了配合物的形成,不利于目标产物的生成。在  $\text{pH} = 7$  时,生成绿色菱形晶体即目标产物,结果表明中性条件有利于产物的生成。

**2.1.3 温度对反应结果的影响** 反应温度不同会导致晶体结构不同<sup>[8]</sup>,一般要控制在  $200^\circ\text{C}$  以内,因为起到构件作用的配体 bpp 在高温下会分解。在能够反应的前提下,要尽量降低温度,因为较低的温度有利于介稳相的生成,有利于晶核长大成为较大的单晶<sup>[8]</sup>。综合考虑溶剂的沸点 ( $100^\circ\text{C}$ ) 和配体的分解温度 ( $230^\circ\text{C}$ ) 等因素,在保持其他条件不变的情况下,在  $130, 150, 170, 190^\circ\text{C}$  四个温度下进行实验,结果在  $130^\circ\text{C}$  下没有任何晶体出现;反应温度为  $190^\circ\text{C}$

时,溶液变为黑色油状物质,初步判断是因为温度过高,配体断裂分解了;在  $150$  和  $170^\circ\text{C}$  的时候,都有绿色晶体出现,但  $150^\circ\text{C}$  时的晶体在  $25$  倍显微镜下观察,为细小的晶体粉末,只有  $170^\circ\text{C}$  生成的晶体最完整,并且产率最高。从而可以看出,温度过低配体和金属离子不能充分反应,温度太高,会使配体断裂,也不利于反应进行。

**2.1.4 温度变化速率对反应结果的影响** 控温速率对晶体的形成也起到了很大的作用,尤其是降温速率<sup>[9]</sup>。为了讨论其对产物的影响,分别对比了降温速率为:  $1\text{ d}$  从  $170^\circ\text{C}$  降至  $30^\circ\text{C}$ ;  $2\text{ d}$  从  $170^\circ\text{C}$  降至  $30^\circ\text{C}$ ;  $3\text{ d}$  从  $170^\circ\text{C}$  降至  $30^\circ\text{C}$  这三种条件下的实验结果。在温度、摩尔比、pH 相同的条件下,实验结果表明:降温速率为  $1\text{ d}$ ,晶体非常细小,这是因为温度下降过快,降温速率大于晶体的生长速率,不利于大晶体的生长;降温速率为  $2\text{ d}$  和  $3\text{ d}$  的条件下晶体比较完整,为了减短反应周期,确定降温速率为  $21^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 2.2 光吸收性能

UV-Vis-NIR 漫反射光谱是测定粉末样品固体

能隙 ( $E_g$ ) 来判断样品的本征导电性能的有效方法。

Kubelka-Munk 函数,  $F = (1 - R)^2 / 2R$ , 其中  $R$  是无限厚试样对各种波长入射光的反射率, 是入射光波长或光子能量  $E$  的函数。K-M 函数  $F$  可以从反射率  $R$  的实验数据计算<sup>[10]</sup>。将 K-M 函数  $F$  对光子能量  $E(\text{eV})$  作图, 得  $F-E$  曲线(图 3),  $F-E$  曲

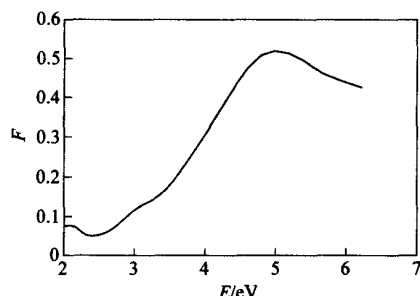


图 3 化合物  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  的 K-M 函数-能量  $E$  曲线

Fig. 3 Diffuse reflectivity of  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$

线最大突跃的直线部分外推, 与  $E$  轴得交点能量, 即为试样能隙  $E_g$  的近似值, 称为光学能隙。从图中可以看出标题化合物的  $E_g$  近似值为 2.7 eV。

### 3 结论

通过单晶 X-射线衍射法对产物晶体进行晶胞常数测定, 实验结果表明  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  的晶胞常数为:  $a = 1.70677(7) \text{ nm}$ ,  $b = 1.70677(7) \text{ nm}$ ,  $c = 4.2066(3) \text{ nm}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , 该晶体属于正交晶系。合成  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  的最佳条件为: 反应温度在 170 °C, pH = 7,  $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{HPO}_4^{2-}) : n(\text{配体}) = 1 : 1 : 1$  反应 2 d, 程序降温至 30 °C。通过 UV-Vis-NIR 漫反射实验, 可以确定晶体  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  的光学能隙为 2.7 eV 是一种半导体。

### 参 考 文 献

- [1] Hoskins B F, Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked segments[J]. J Am Chem Soc 1989, 111: 5962 - 5964
- [2] Batten S R, Robson R. Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement[J]. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 1460 - 1494
- [3] Hagrman P J, Hagrman D, Zubieta J. Organic-Inorganic hybrid materials: from "simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 2638 - 2684
- [4] Moulton B, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids[J]. Chem Rev, 2001, 101: 1629 - 1658
- [5] 李增和, 银陈, 郭洪猷. 无机-有机杂化化合物  $[\text{Co}(\mu_2\text{-bpy})\text{V}_2\text{O}_6]$  (bpy = 4,4'-联吡啶) 的水热合成和晶体结构[J]. 物理化学学报, 2003, 19: 1133 - 1137
- [6] 李激扬, 于吉红, 徐如人. 微孔化合物生成中的结构导向与模板作用[J]. 无机化学学报, 2004, 20(1): 1 - 16
- [7] 赵劲松, 郑德, 陈鸣才, 等. 稀土钕 (Nd) 在聚氯乙烯加工中的热稳定性研究[J]. 塑料, 2004, 33(2): 5 - 11
- [8] Xu L, Li M, Wang E. Nanosized inorganic-organic hybrid between polyoxometalate anion  $[\text{PW}_9\text{Co}_3\text{O}_{37}]^{9-}$  and p-phenylenediamine [J]. Materials Letters, 2002, 54: 303 - 308
- [9] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M. New polymeric networks from the self-assembly of silver( ) salts and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers based on bpp[J]. Cryst Eng Comm, 2002: 121 - 129
- [10] 李春辉, 司书峰, 李亚栋. 新型一维配位聚合物  $[\text{Ni}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  的合成与晶体结构[J]. 无机化学学报, 2004, 20(5): 536 - 539

## Hydrothermal synthesis of novel coordination bridged compound $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$ (bpp = 1,3-Di(4-pyridyl)propane)

MA Qian-xue ZHANG Li-dan

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The hydrothermal technique was used for the synthesis of novel coordination bridged compound  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  (bpp = 1,3-Di(4-pyridyl)propane) with an interpenetrated structure between 2-D and 3-D. Its crystal structure was determined by X-ray single crystal structure analysis.  $\text{NiCl}_2(\text{bpp})_4$  belongs to the orthorhombic system with the unit cell parameters,  $a = 1.70677(7) \text{ nm}$ ,  $b = 1.70677(7) \text{ nm}$ , and  $c = 4.2066(3) \text{ nm}$ . The title compound was characterized by element analysis, SEM and IR spectroscopy techniques, the optimal reaction conditions of molar ratio, temperature and pH were found.

**Key words:** coordination bridged compound; bpp; waterthermal technique; reaction conditions

(责任编辑 曾宪玉)