

双金属层状配位聚合物

{ ML [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃] · H₂O }_∞ 的合成和波谱表征*

刘光祥, 陈友存**, 周宏, 任小明

(安庆师范学院化学系, 安庆 246011)

摘要: 合成和表征了两种新的 Schiff 碱配合物 [ZnI(ClO₄) · 4H₂O (A) 和 CdI(ClO₄) · 3H₂O (B)] 其中 L = 2-[2-(Aminomethyl-amino)-ethylimino]-methyl }-phenol. A (或 B), FeSO₄ · 7H₂O 和 K₃[Fe(ox)₃] · 3H₂O 进一步反应, 生成了配位聚合物 { ML [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃] · H₂O }_∞ 其中 M = Zn²⁺ (C) 或 Cd²⁺ (D). 红外光谱和 Mössbauer 谱测定结果表明, C 和 D 具有二维层状结构, 其阴离子层由 [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃]⁻ 单元构成.

关键词: 草酸根桥联; 配位聚合物; 合成; 波谱表征

中图分类号: O641.4 文献标识码: A

Syntheses and Spectra Characterization of Bimetallic

Coordination Polymers with Layer Structure

{ ML [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃ · H₂O] }_∞ *

Liu Guangxiang, Chen Youcun**, Zhou Hong, Ren Xiaoming

(Department of Chemistry, Anqing Normal College, Anqing 246011)

Abstract Two new Schiff base complexes, ZnI(ClO₄) · 4H₂O (A) and CdI(ClO₄) · 3H₂O (B), where L = 2-[2-(Aminomethyl-amino)-ethylimino]-methyl }-phenol, have been synthesized and characterized by elemental analysis and infrared spectra. Further, two new bimetallic coordination polymers, { ML [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃ · H₂O] }_∞ were synthesized and characterized, in which ox²⁻ = oxalate, M = Zn²⁺ (C) or Cd²⁺ (D). The bonds of ν_{as}(C = O), δ(C = O) were at 1635, 818 cm⁻¹ for complex C and 1646, 820 cm⁻¹ for complex D, respectively. The results of Mössbauer spectra of C and D revealed that there exist two kinds of valence ions. The two bimetallic coordination polymers feature the 2-D layer structure in the solid state, and their anions layer was formed by the [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃]⁻ unit.

Key words Bridged oxalate, Coordination polymer, Synthesis, Spectra characterization

1 引言

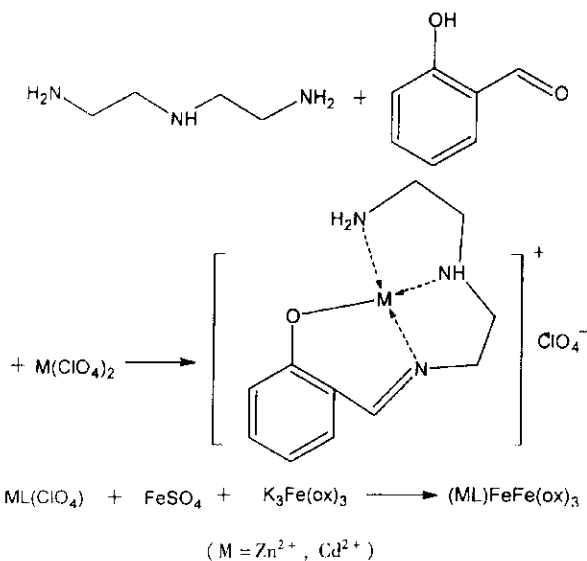
近年来,人们对具有二维层状结构的配位聚合

物 A [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃] (其中 A = 季胺盐、季膦盐) 的磁性性质产生了极大兴趣^[1-5]. 其重要原因之一是, 通过改变填充在 [Fe^{II} Fe^{III}(ox)₃]⁻ 阴离子层间的平

* 国家自然科学基金(20171001), 安徽省科技厅“十五”攻关项目(01012038)和安徽省教育厅基金(2001kj162)资助.

** 通讯联系人, E-mail: huaxue@aqtc.edu.cn 收稿日期: 2002-03-25; 修回日期: 2002-08-11.

衡阳离子可以调节这类层状配位聚合物的磁性,从而获得分子基铁磁体、亚铁磁体以及倾斜的反铁磁体^[6,7]. 研究表明,对这类具有二维层状结构的配位聚合物的研究,其阳离子仅限于有机阳离子和 $[\text{FeCp}_2^*]^+$ 、 $[\text{CoCp}_2^*]^+$ 等金属茂类阳离子^[7]. 最近,制备具有多种性质的分子基材料成为化学、物理学和材料科学领域中的热点之一,具有超导性的二维铁磁体以及具有强的二阶非线性的二维铁磁体均已见报道^[8]. 但是,至今还没有发现对具有发射荧光性质的铁磁体或亚铁磁体的研究. 一些 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的配合物具有发射蓝色荧光的性质^[9],如果在这类二维层状配位聚合物的阴离子层间插入能发射荧光的配合物阳离子,那么有可能得到具有发光和铁磁双功能性质的分子基材料. 鉴于此种设想,我们合成并表征了 ZnL^+ 和 CdL^+ 两种金属配合物阳离子,并进一步合成和表征了它们与 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ 形成的双金属二维层状配位聚合物 $[\text{ZnL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{CdL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$,研究了这两种配位聚合物的 Mössbauer 谱. 配阳离子及层状配位聚合物的合成路线为:



2 实验

2.1 仪器和试剂

所有新化合物的 C、H、N 元素含量用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪测定. 红外光谱使用 Nicolet FT-IR AVATAR 360 光谱仪测定,样品与 KBr 磨均后压片,测量范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$. 配位聚合物室温下的 Mössbauer 谱测试在 Austin-S600 型等加速的 Mössbauer 谱仪上进行, ^{57}Co (Pd) 为放射

源,同质异能位移相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 标定. 合成反应中的所用试剂均为分析纯,使用前未作进一步纯化.

2.2 原料的制备

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按照文献[10]中的方法制备.

$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按照文献[11]中的方法制备.

2.3 $\text{ZnL}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 $\text{CdL}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B) 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入 40 mL 甲醇溶解 372 mg 的 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,边搅拌边逐滴加入 103 mg 的二乙烯三胺,加热回流 20 min 后,滴加 20 mL 含 122 mg 水杨醛甲醇溶液. 混合溶液回流近 30 min 后就有淡黄色微晶生成. 继续回流 40 min,冷却后过滤. 依次用少量甲醇、无水乙醚洗涤微晶,真空干燥后,得产物 367 mg (以原料二乙烯三胺计算,该反应产率为 83%). 元素分析结果: C, 29.77%; H, 5.48%; N, 9.46%. 按分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_9\text{ClZn}$ 计算的理论值为: C, 29.81%; H, 5.46%; N, 9.48%.

用类似于制备配合物 A 的方法合成黄色配合物 B. 以原料二乙烯三胺计算,反应产率为 82%. 元素分析结果为: C, 27.41%; H, 4.63%; N, 8.69%. 按分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_8\text{ClCd}$ 计算的理论值则为: C, 27.46%; H, 4.61%; N, 8.73%.

2.4 配位聚合物的合成

$[\text{ZnL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C) 的合成: 在 N_2 气氛下,将 492 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、278 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 30 mL 体积比为 1:1 的水和甲醇中,室温下搅拌 30 min 后,逐滴加入 30 mL 含 443 mg 配合物 A 的甲醇溶液,立即有深黄色沉淀生成. 滴加完毕,继续搅拌 10 min 后,过滤反应溶液,并用甲醇洗涤沉淀. 最后真空干燥,得最终产物 565 mg (以 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 原料计算,反应为产率 85%). 元素分析结果: C, 30.59%; H, 2.75%; N, 6.27%. 按化学式 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Fe}_2\text{Zn}$ 计算的理论值: C, 30.68%; H, 2.73%; N, 6.31%.

$[\text{CdL}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D) 的合成: 用类似于制备 C 的方法合成 D,以 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 原料计算,反应产率高于 80%. 元素分析结果为: C, 28.61%; H, 2.58%; N, 5.87%. 按化学式 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Fe}_2\text{Cd}$ 计算的理论值为: C, 28.66%; H, 2.55%; N, 5.90%.

3 结果与讨论

3.1 配合物 A-D 的合成

将 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶解在热的甲醇中,然后依次滴加摩尔比为 1:1:1 的二乙烯三胺和水杨醛,回流过程中即得到浅黄色(黄色)微晶,以二乙烯三胺计算,A 和 B 的产率均高于 80%。元素分析结果和按分子式 $\text{ZnL}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{CdL}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 的计算值一致。

在 N_2 气氛下,水和甲醇混合溶剂中,摩尔比为 1:1:1 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 A

或 B 反应得到 C 和 D。元素分析结果与分别按化学式 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Fe}_2\text{Zn}$ (C) 和 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Fe}_2\text{Cd}$ (D) 计算的结果一致,表明在配位聚合物 C 和 D 中,平衡阳离子 $[\text{ZnL}]^+$ (或 $[\text{CdL}]^+$)、 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比是 1:1:1,即配位聚合物 C 和 D 分别可用结构简式 $\text{ZnL}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{CdL}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示。

3.2 配合物 A-D 的 IR 光谱表征

配合物 A-D 的 IR 光谱图分别示于图 1 和图 2,一些特征官能团的 IR 振动频率归纳在表 1 中。

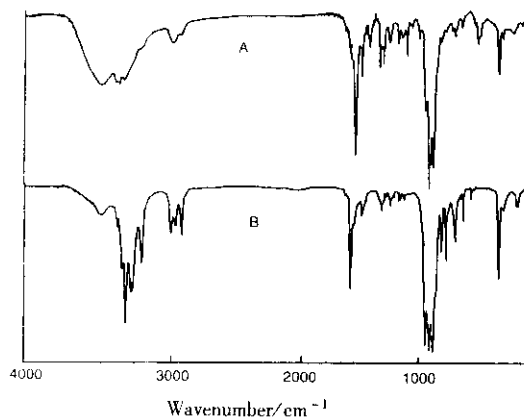


图 1 配合物 A 和 B 的红外光谱

Fig. 1 The infrared spectra of A and B

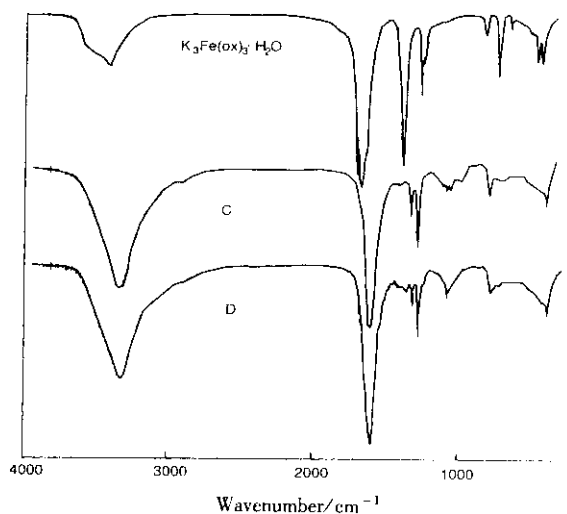


图 2 配合物 C、D 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱

Fig. 2 The infrared spectra of C, D and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

表 1 配合物 A-D 的特征官能团的 IR 振动频率^[12,13]

Table 1 The character vibrating frequencies for A-D^[12,13]

| | IR/cm ⁻¹ | Functional group | | IR/cm ⁻¹ | Functional group |
|---|---------------------|-----------------------------------------|---|---------------------|-----------------------------------------|
| A | 3433, 3328 (m) | $\nu_{\text{N-H}}$ 、 $\nu_{\text{O-H}}$ | B | 3431、3257 (m) | $\nu_{\text{N-H}}$ 、 $\nu_{\text{O-H}}$ |
| | 3055 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (phenyl) | | 3039 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (phenyl) |
| | 2982 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (alkyl) | | 2939、2863 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (alkyl) |
| | 1642 (s) | $\nu_{\text{C=N}}$ | | 1639 (s) | $\nu_{\text{C=N}}$ |
| | 1600 ~ 1400 (m) | $\nu_{\text{C=C}}$ (phenyl) | | 1600 ~ 1400 (m) | $\nu_{\text{C=C}}$ (phenyl) |
| | 1120 (s) | $\nu_{\text{Cl=O}}$ | | 1142 (s) | $\nu_{\text{Cl=O}}$ |
| C | 3369 (m) | $\nu_{\text{N-H}}$ 、 $\nu_{\text{O-H}}$ | D | 3365 (m) | $\nu_{\text{N-H}}$ 、 $\nu_{\text{O-H}}$ |
| | 2977 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (phenyl) | | 3011 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (phenyl) |
| | 2874 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (alkyl) | | 2865 (w) | $\nu_{\text{C-H}}$ (alkyl) |
| | 1646 (s) | $\nu_{\text{C=O}}$ | | 1635 (s) | $\nu_{\text{C=O}}$ |
| | 1600 ~ 1400 (m) | $\nu_{\text{C=C}}$ (phenyl) | | 1600 ~ 1400 (m) | $\nu_{\text{C=C}}$ (phenyl) |
| | 820 (m) | $\delta_{\text{C=O}}$ | | 818 (m) | $\delta_{\text{C=O}}$ |

表 1 中的结果清楚地呈现了苯环上的 ν_{C-H} 、烷烃上亚甲基的 ν_{C-H} 、Schiff 碱的 $\nu_{C=N}$ 特征峰,因而证明了配合物 A 和 B 中含二乙烯三胺和水杨醛形成的 Schiff 碱. 在 $1120 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ 的强吸收带归属为 ClO_4^- 的特征吸收带 ($\nu_{C=O}$). Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的配位数一般不超过 6, 水杨醛的酚羟基配位时将失去质子, 根据电荷平衡, 在配合物 A 和 B 中, 水杨醛和 ClO_4^- 的摩尔比只能是 1:1. 综上所述, Schiff 碱 L 是由 1:1 摩尔比的二乙烯三胺和水杨醛缩合而成, 而在配合物 A 和 B 中的 L 与 M ($M = \text{Zn}^{2+}$ 和 Cd^{2+}) 的摩尔比也应是 1:1.

结构简式为 $[\text{cation}]^+[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ 的配位聚合物, 具有层状结构, 即 $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$ 形成蜂巢状阴离子层, 一价阳离子 $[\text{cation}]^+$ 填充在阴离子层间^[4]. 此外, 在含草酸根配体的配合物中, 草酸根的 $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 和 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带的位置与其配位模式密切相关. 因此, 红外光谱技术是研究草酸根配位模式的有力手段. 单螯合草酸根的 $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 和 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带分别在 1700 、 800 cm^{-1} 左右有吸收^[13,14]; 而作为四齿桥联配体的草酸根的 $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 谱带将红移, $\delta(\text{C}=\text{O})$ 谱带将蓝移^[13,14]. 在 C 和 D 的红外光谱图中, C 的 $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 分别在 1635 和 818 cm^{-1} , D 的 $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 、 $\delta(\text{C}=\text{O})$ 分别在 1646 和 820 cm^{-1} . 上述结果表明, 配合物 C 和 D 中的草酸根都是桥式配位的, 即草酸根与 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 形成二维层状配位聚合物.

3.2 配位聚合物 C 和 D 的 Mössbauer

^{57}Fe 的 Mössbauer 谱是研究 Fe 的价态和自旋态的最有效的方法之一^[15]. 为了确定二维层状配位聚合物 C 和 D 中含有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 两种不同价态的离子, 我们测定了 C 和 D 的室温 Mössbauer 谱. 配合物 C 和 D 的 Mössbauer 谱极其相似, 并且都显示了 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的特征, 代表性的 Mössbauer 谱示于图 3. 应用 Origin (Version 5.0) 软件, 对配位聚合物 C 和 D 中重迭的峰进行分峰拟合, 分别得到两组峰, 即, 配合物 C (I) $\delta = 0.49 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.93 \text{ mm/s}$; (II) $\delta = 1.69 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.47 \text{ mm/s}$. 配合物 D: (I) $\delta = 0.50 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.95 \text{ mm/s}$; (II) $\delta = 1.68 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.48 \text{ mm/s}$. 第一组双峰具有较小的同质异能位移 δ 和较小的四极矩分裂 ΔE_Q , 是

高自旋 Fe^{3+} 的 Mössbauer 谱特征; 第二组双峰具有较大的同质异能位移和较大的四极矩分裂, 是高自旋 Fe^{2+} 的 Mössbauer 谱特征^[15].

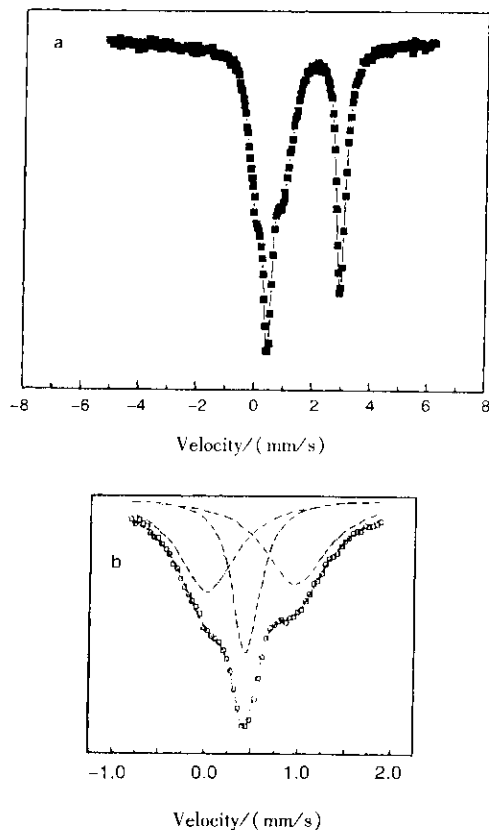


图 3 a. 配合物 C 的 Mössbauer 谱;
b. 多重峰的理论拟合曲线

Fig. 3 a. The Mössbauer spectra of C;
b. The theoretical fit curve of multi-peaks

4 结 论

我们合成了两种 Schiff 碱配合物 A 和 B, 元素分析和红外光谱测定结果表明 Schiff 碱 L 是由 1:1 的水杨醛和二乙烯三胺缩合而成, A 和 B 中 L 与 M ($M = \text{Zn}^{2+}$ 和 Cd^{2+}) 的摩尔比也是 1:1. ML^+ ($M = \text{Zn}^{2+}$ 和 Cd^{2+}) 进一步与 Fe^{2+} 、 $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ 反应得到 C 和 D, 红外光谱测定结果表明它们具有二维层状结构, Mössbauer 谱清楚地表明, 配位聚合物 C 和 D 中都含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} . 因此, C 和 D 是双金属层状配位聚合物.

参 考 文 献

- [1] Bhattacharjee A , Miyazaki Y , Sorai M. *Solid State Commun.* ,2000 ,**115** :639
- [2] Bhattacharjee A , Miyazaki Y , Sorai M. *J. Phys. Soc. Jap.* , 2000 ,**69** :479
- [3] Bhattacharjee A , Feyerherm R , Steiner M. *J. Phys. Soc. Jap.* ,1999 ,**68** :1679
- [4] Bhattacharjee A. *J. Matt. Sci. Lett.* ,1996 ,**15** :102
- [5] (a) Mathoniere C , Nuttal C J , Carling S G , Day P. *Inorg. Chem.* ,1995 ,**35** :1201
(b) Lu Guangsheng (罗广圣) , Guo shun (郭舜). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2001 ,**14** :699
- [6] Coronado E , Galán-Mascarós J R , Gómez-García C J. *Synthetic Metals* ,1999 ,**102** :1459
- [7] Coronado E , Galán-Mascarós J R , Gómez-García C J , Martínez-Agudo J M. *Synthetic Metals* ,2001 ,**122** :501
- [8] (a) Coronado E , Galán-Mascarós J R , Gómez-García C J , Laukhin V. *Nature* ,2000 ,**408** :447
(b) Bénard S , Yu P , Audière J P , Rivière E , Clément R , Guilhem J , Tchertanov L , Nakatani K. *J. Am. Chem. Soc.* , 2000 ,**122** :9444
(c) Bénard S , Yu P , Coradin T , Rivière E , Nakatani K , Clément R. *Adv. Mater.* ,1997 ,**9** :981
- [9] Zhu H G , Ströbele M , Yu Z , Wang Z , Meyer H J , You X Z. *Inorg. Chem. Commun.* ,2001 ,**4** :557
- [10] Baylar J C , Jones E M. *Inorg. Synth.* ,1939 ,**1** :37
- [11] Ear L Muttertites. *Inorg. Synth.* ,1977 ,**10** :30
- [12] Tanghuitong (唐恢同). *Spectroscopic Identification of Organic Compound (有机化合物光谱鉴定)*. Beijing (北京): Beijing University Press (北京大学出版社). 1992. 7
- [13] (a) Zhuang J Z , Matsumoto N , Ōkawa H , Kida S. *Chem. Lett.* ,1990 ,87
(b) Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* ,2nd Ed. ; Wiley-Interscience : New York ,1970. 244
- [14] Chen Youcun (陈友存) , Liu Guangxiang (刘光祥) , Ren Xiaoming (任小明). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2002 ,**15** :153
- [15] Coronado E , Galán-Mascarós J R , Gómez-García C J , Ensling J , Gütllich P. *Chem. Eur. J.* ,2000 ,**6** :552