

[Cu II (BTAH)₂ (NCS)₂] · 2H₂O (BTAH= 苯并三唑) 的合成、晶体结构及其光学性能^①

李秀艳^② 郭洪猷^a 傅吉全^b

(北京市服装材料研究开发与评价重点实验室 北京市 100029)

^a(北京化工大学材料科学与工程学院 北京市北三环15号 100029)

^b(北京服装学院材料工程学院 北京市朝阳区和平街北口 100029)

摘 要 通过水热法, 合成了[Cu II (BTAH)₂ (NCS)₂] · 2H₂O 晶体。对其进行了元素分析、红外光谱以及热重分析, 并通过单晶X 射线衍射确定了其晶体结构。该晶体属于三斜晶系, 空间群为 *P*1̄, 晶胞参数为 *a*= 0.64174(6) nm, *b*= 0.83749(8) nm, *c*= 0.92831(5) nm, α = 71.982(5)°, β = 72.522(6)°, γ = 77.068(4)°。通过UV-VIS-NIR 反射光谱研究了其光学性质, 能隙值为2.5eV, 吸光系数(ϵ)为0.0294 μm^{-1} 。

关键词 铜系络合物, 合成, 晶体结构, 太阳辐射吸收, 能隙。

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)04-0858-05

1 前言

近年来, 金属有机配位聚合物由于其独特的电学、磁学、催化和光学性能而受到普遍关注。通过选择不同的多齿配体和金属离子, 可以组装成具有各种新型骨架结构和特殊物理化学性能的配位聚合物^[1]。

虽然关于苯并三唑在防腐方面的研究论文很多^[2], 但至今仅有很少关于铜-苯并三唑配位聚合物的研究报道^[3-6]。我们在课题中对含BTAH 的配位聚合物的合成和结构进行了认真研究, 并得到了分子式为[Cu II (BTAH)₂ (NCS)₂] · 2H₂O 的一维链状结构配位聚合物, 并进行了元素分析、红外光谱表征, 单晶结构测定和UV-VIS-NIR(紫外-可见-近红外)反射光谱研究。

2 实验

2.1 试剂和仪器

除苯并三唑(BTAH)为分析纯外, 其他所有用于合成的试剂和化学药品都是化学纯的并未进一步纯化。

Bruker Smart APEX-CCD 单晶X-射线衍射仪(德国布鲁克公司); Elementar Vario EL 微量有机元素分析仪(德国华嘉公司); Nicolet Magne 750 红外光谱测定仪(美国尼高力公司); Q50 TGA 热重分析仪(美国TA 仪器公司)。

2.2 [Cu (BTAH)₂ (NCS)₂] · 2H₂O 晶体的合成-均相法

室温下, 25mL Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (0.302g, 1.25mmol) 在搅拌条件下缓慢加入到 50mL 含 BTAH(0.298g, 2.5mmol) 和 KSCN(0.243g, 2.5mmol) 的丙酮-水混合溶液中, 艳绿色粉状固体很

① 北京市教委资助项目(No. 2005-06), 北京市服装材料与纤维开发重点实验室开放课题资助项目(2004ZK-3)

② 联系人, 手机: (0) 13691480569; E-mail: li_xyan02@sina.com

作者简介: 李秀艳(1970—), 女, 河北省保定市人, 北京服装学院副教授, 博士, 从事有机化合物和配位化合物的合成与应用。

收稿日期: 2006-03-20; 接受日期: 2006-04-17

快出现。继续搅拌 30 min 后, 过滤。滤液在 30°C 下自然挥发。静置一周后, 滤液中生成深绿色片状晶体。将单晶用丙酮清洗后烘干, 用以测定晶体结构和性能。得 0.363 g (64%)。元素分析证明该化合物分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{CuS}_2\text{O}$ 。实验数据为: C, 37.00; N, 24.67; H, 3.08, 理论计算数据为: C, 37.03; N, 24.79; H, 3.20。

对均相粉状样品 (7.81 mg) 的热重分析表明, 在 70°C 时样品重量损失为 7.88%, 相应于每分子单位失去 2 mol 水 (理论计算值为 7.92%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3136(m), 3110(m), 3056(m), 2998(w), 2960(w), 2906(w), 2806(w), 2102(vs), 1621(vw), 1598(vw), 1508(vw), 1458(vw), 1408(vw), 1219(m), 1130(vw), 1035(w), 811(vw), 752(s)。

2.3 X 射线衍射

在室温下, 取 $0.28 \times 0.22 \times 0.06 \text{ mm}$ 的单晶置于 Bruker Smart APEX-CCD 衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}(\lambda = 0.071073 \text{ nm})$ 辐射为光源, 共收集衍射点 2038 个。强度数据经 LP 因子和经验吸收校正。应用 SHELX97 程序包进行结构解和优化。用直接法解结构, 经全矩阵最小二乘法优化。最终偏差因子 $R_1 = 0.0371$, $\omega R_2 = 0.0793$ 。晶体结构图用 SCHAKAL92 绘制。该晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 0.64174(6) \text{ nm}$, $b = 0.83749(8) \text{ nm}$, $c = 0.92831(5) \text{ nm}$, $\alpha = 71.982(5)^\circ$, $\beta = 72.522(6)^\circ$, $\gamma = 77.068(4)^\circ$ 。

2.4 UV-VIS-NIR 反射光谱

样品按 [7] 的方法制备。采用积分球直径为 60 mm 的 UV-VIS-NIR (250—2500 nm) 的反射率数据, 以 TiO_2 作为参比 (反射率定为 100%)。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构描述

该晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $[\text{Cu II}(\text{BTAH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的配位结构示于图 1。

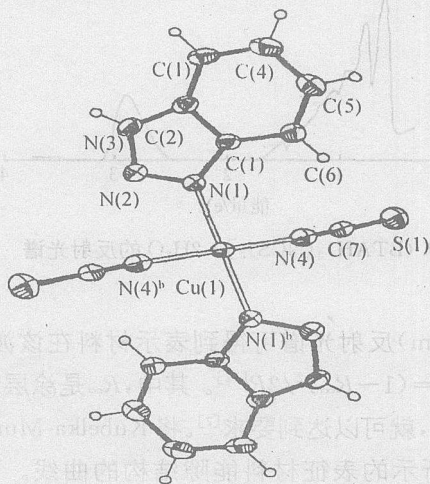


图 1 $[\text{Cu II}(\text{BTAH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的配位结构图

选择的键长 (nm) 和键角 ($^\circ$): $\text{Cu}(1) - \text{N}(4)$ 0.1949(2), $\text{Cu}(1) - \text{N}(1)$ 0.2003(2), $\text{Cu}(1) - \text{S}(1)$ 0.385(1), $\text{N}(4) - \text{Cu}(1) - \text{N}(4)^b$ 180.0, $\text{N}(4) - \text{Cu}(1) - \text{N}(1)$ 89.57(9), $\text{N}(4) - \text{Cu}(1) - \text{N}(1)^b$ 90.43(9), $\text{N}(1) - \text{Cu}(1) - \text{N}(1)^b$ 180.0, $\text{N}(4) - \text{Cu}(1) - \text{S}(1)$ 97.1(3), $\text{N}(4) - \text{C}(7) - \text{S}(1)$ 179.3(3)。

从图1可以看出, Cu^{2+} 周围有两个 BT AH 和两个 NCS^- 配体, 并与 N 原子配位形成近乎几何平面结构的 $[\text{CuN}_4]$ 构型。Cu(II) 与 BT AH 中 N 的配位键长为 $[\text{Cu-N}(1) = 0.2003(2) \text{ nm}]$, 与 NCS^- 基团中的 N 的配位键长 $[\text{Cu-N}(4) = 0.1949(2) \text{ nm}]$ 。已经知道, NCS^- 离子与过渡金属离子 (M^+) 主要以 N 原子参与配位^[8]。一般而言, N—M 键较 S—M 键更稳定。虽然如此, 在许多配位聚合物中, NCS^- 也可以作为双齿配体参与配位, 即同时形成 N—M 键和 S—M 键^[9, 10]。

图2是晶胞结构单元沿 c 方向的堆积图。每个 NCS^- 配体分别与相邻分子的两个 Cu^{2+} 配位, 轴向位置则通过 S...Cu 键 ($\text{S} \dots \text{Cu} = 0.3385(1) \text{ nm}$) 垂直于 $[\text{CuN}_4]$ 平面, 形成沿 a 轴无限伸展的链。在链中, 每一个 Cu^{2+} 处于变形八面体 $[\text{CuN}_4\text{S}_2]$ 中心。这些链由晶体中的水分子通过氢键连接起来, 并沿 b 轴和 c 轴伸展, 形成三维网状结构。其中 $\text{H}_2\text{O}(1\text{W})$ 形成三个氢键, $\text{N}(2) \dots \text{H}-\text{O}(1\text{W})$ [$\text{O}(1\text{W}) \dots \text{N}(2), 0.2903(3) \text{ nm}$], $\text{O}(1\text{W}) \dots \text{H}-\text{N}(3)^b$ [$\text{O}(1\text{W}) \dots \text{N}(3)^b, 0.2713(3) \text{ nm}$], 和 $\text{O}(1\text{W})-\text{H} \dots \text{S}(1)$ [$\text{O}(1\text{W}) \dots \text{S}(1), 0.3418(3) \text{ nm}$]。这三个氢键与另外的 $\text{H}_2\text{O}(1\text{W})^b$ 所形成的氢键是中心对称的。

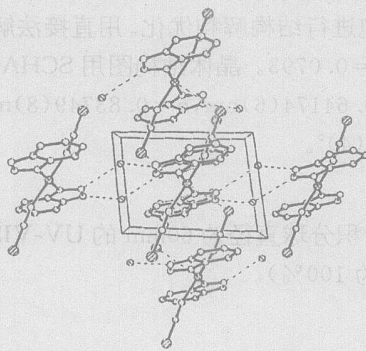


图2 晶胞沿 c 方向的堆积图

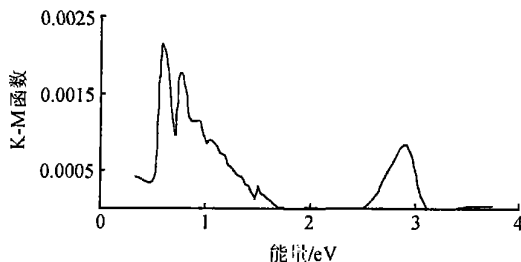


图3 $[\text{Cu II}(\text{BT AH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的反射光谱

3.2 UV-VIS-NIR 反射光谱

通过 UV-VIS-NIR (200—2500 nm) 反射光谱可得到表示材料在该波段吸波特性的 Kubelka-Munk 函数 $F(K-M \text{ 函数})$ 。F, 即 $F = (1 - R_\infty)^2 / 2R^{[11]}$ 。其中, R_∞ 是涂层无限厚时的反射率。在本实验中, 只要涂层厚度超过 $124 \mu\text{m}$ 时, 就可以达到要求^[7]。将 Kubelka-Munk 函数 F 对波长 (以电子伏特表示) 作图, 就可以得到图3所示的表征材料能隙结构的曲线。可以看出, 该材料在 700 (0.5 eV) — 2500 nm (1.5 eV) 出现强烈吸收峰, 表明该材料在近红外区域具有强吸收。固体样品的能隙 E_g 可用函数 F 产生突变时对应的波长来估计^[12]。该有机-无机杂化材料的能隙 E_g 约为 2.5 eV, 具有半导体性质^[13]。

根据[7]所得到的定量表征粉体材料对太阳辐射的吸收能力的经验方法,在低浓度范围($V_{\text{colored}}/V_{\text{TiO}_2} \times 100 < 5$)内,以 $\lg 1/R$ 对 $V_{\text{colored}}/V_{\text{TiO}_2}$ 作图,得一条直线,如图4所示。从直线部分的斜率 $s = 2.91$ 和 $l(l_{\text{max}} = 99 \mu\text{m})$,可得出 $[\text{Cu II}(\text{BTAH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的吸收系数 ϵ ($\epsilon = s/l$) 为 $0.0294 \mu\text{m}^{-1}$ 。 ϵ 是选择可控太阳辐射材料的有效常数。

4 结论

通过单晶 X 射线衍射,一种新型 1-D 链状配位聚合物 $[\text{Cu II}(\text{BTAH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 被表征为是由弱 Cu—S 配位键和 2—D 氢键网络连接而成。并通过测定漫反射光谱研究了其光学性质。此化合物具有 2.5 eV 的能隙值,表明具有半导体性质。

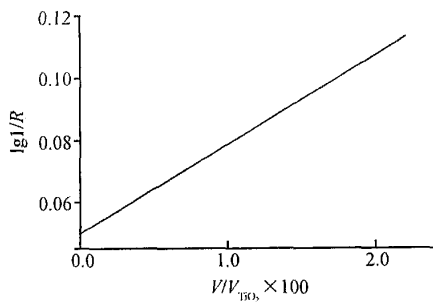


图 4 $\lg 1/R$ 和 $[\text{Cu II}(\text{BTAH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度的关系

参考文献

- [1] Mansfeld F, Smith T, Parry E P. Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper[J]. *Corrosion*, 1971, **27**(7): 289—294.
- [2] Siedle A R, Velapoldi R A, Erickson N. Surface Formation of Cuprous Benzotriazole[J]. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1979, **15**: 33—36.
- [3] Cotton J B, Scholes I R. Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors for Copper[J]. *Brit. Corros. J.*, 1967, **2**(1): 1—5.
- [4] Marshall J H. Preparation and Characterization of Tetrakis(2,4-Pentanedionato) Hexakis(Benzotriazolato)-Pentacopper(II)[J]. *Inorganic Chemistry*, 1978, **17**(12): 3711—3713.
- [5] Himes V L. Synthesis and Structure of $\text{Cu}_5(\text{BTA})_6(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4$, A Mixed-Valent Copper-Nitrogen Cluster Containing Benzotriazolato[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**(1): 211—212.
- [6] Brown L D, James S, Allen R. Iridium(III) and Rhodium(III) Complexes of Benzotriazole. Structure of Bis(Triphenylphosphine) Carbonyl Benzotriazole Iridium(III)[J]. *Inorganic Chemistry*, 1978, **17**(11): 3026—3030.
- [7] Guo H Y, Li X Y, Wang P. Characterization of Absorptivities to Solar Radiation for Colored Pigments in Coatings[J]. *J. Coat. Technol.*, 2001, **73**(923): 71—75.
- [8] Basolo F, Burmeister J L, Poe A J. Bonding Properties of Thiocyanate Groups in Copper Complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**: 1700—1704.
- [9] Navarro J A, Romero M A, Salas J M, Quiros M, Tiekink E R T. First Example of Equatorial-Equatorial Disposition of end-to-end Thiocyanate Bridges in a Polynuclear Copper(II) Complex and Its Relation to the Very Efficient Transmission of the Magnetic Interaction[J]. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**: 4988—4991.
- [10] Diaz C, Ribas J, Sans N, Solans X, Font-Bardia M. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Catene-Poly[2,2'-Bipyridylcopper]-di-Thiocyanato and Bis(2,2'-Bipyridyl)-Thiocyanatocopper(II) Perchlorate[J]. *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **286**: 169—174.
- [11] Wendlandt W W, Hecht H G. *Reflectance Spectroscopy*[M]. New York: Interscience Publishers, 1996.
- [12] McCarthy T J, Ngeyi S P, Liao J H, DeGroot D C, Hogan T, Kannewurf C R. One-Dimensional Coordination Polymers: Application to Material Science[J]. *Chem. Mater.*, 1993, **331**(5): 83—88.
- [13] Chen X, Huang X Y, Fu A H, Li J, Zhang L D, Guo Y H. From 1D Chain to 3D Network: Synthesis, Structures, and Properties of K_2MnSe_6 , $\text{K}_2\text{MnSnSe}_6$ and $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{MnSe}_4$ [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **23**(12): 178—182.

Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of Copper Coordination Polymer of Benzotriazole and Thiocyanate, [Cu II (BTAH) ₂ (NCS) ₂] • 2H₂O (BTAH= Benzotriazole)

LI Xiu-Yan GUO Hong-You^a FU Ji-Quan^b

(College of Material Engineering, Beijing University of Clothing Technology,

Beijing 100029, Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing 100029, P. R. China)

^a(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

^b(College of Material Engineering, Beijing University of Clothing Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract The title compound was synthesized by the reaction of benzotriazole, KSCN with Cu (NO₃)₂ and characterized by elemental analysis, IR spectrometry and thermogravimetric analysis. The crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction. The crystal belongs to triclinic crystal system, parameters of $a = 0.64174(6)$ nm, $b = 0.83749(8)$ nm, $c = 0.92831(5)$ nm, $\alpha = 71.982(5)^\circ$, $\beta = 72.522(6)^\circ$, $\gamma = 77.068(4)^\circ$. The optical properties were studied by UV-VIS-NIR diffuse reflectance spectrum. The energy gap value of the compound is 2.5eV and absorption coefficient(ϵ) is $0.0294\mu\text{m}^{-1}$.

Key words Copper Complex, Synthesis, Crystal Structure, Adsorption to Solar Radiation, Energy Gap.

致本期及以往各期每篇论文的联系 人 拟赠 2004 年 1- 6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1- 6 期已出版完毕, 共发表论文 349 篇, 涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有参考价值的话, 可以赠送你一套, 净重 2.2kg, 邮资自付(普通印刷品 11 元, 挂号另加 3 元, 请用邮票支付), 有意者请来信告知收件人和详细地址, 同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

2006 年 7 月 25 日

电话: (010) 62452937, 电邮: gsys@263.net; gsys81@citiz.net; gsys@public.sti.ac.cn。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2005 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>