

• 研究论文 •

配位聚合物 $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ 的合成、晶体结构及性能研究

陆润芹 陈莺莺 周 虎 袁爱华*

(江苏科技大学材料科学与工程学院 镇江 212003)

摘要 以 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 为构筑基元, 与过渡金属离子 Mn^{2+} 通过溶液缓慢扩散法合成出二维 Hofmann 类氰基桥联配位聚合物 $Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ (**1**), 并解析了其晶体结构. 配位聚合物 **1** 属正交晶系, 空间群 $Cmcm$, 晶胞参数 $a=0.73080(5)$ nm, $b=1.21372(8)$ nm, $c=1.40875(9)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, Ni 和 Mn 中心通过氰桥交互连接构成二维波浪形层状结构. 通过混合法得到系列 Hofmann 类配位聚合物 $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cd$) 的粉末样品, 粉末 XRD 结果表明, 系列配位聚合物具有与 **1** 相同的晶体结构; 变温粉末 XRD 和热重分析结果表明, 系列配位聚合物具有较高的热稳定性. 以 $Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ 的脱水样品为构筑模块与柱状配体 pyrazine 组装构筑的三维多孔配位聚合物具有一定的储气性能.

关键词 Hofmann 类; 配位聚合物; $[Ni(CN)_4]^{2-}$; 晶体结构; 吸附

Synthesis, Crystal Structures and Properties of Coordination Polymers $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$

Lu, Runqin Chen, Yingying Zhou, Hu Yuan, Aihua*

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003)

Abstract A 2D Hofmann-type cyano-bridged coordination polymer $Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ (**1**) has been synthesized by self-assembly based on $[Ni(CN)_4]^{2-}$ and Mn^{2+} as building blocks. The single crystals were obtained successfully by slow solution diffusion method and the crystal structure has been solved. **1** belongs to orthorhombic system, space group $Cmcm$, cell parameters: $a=0.73080(5)$ nm, $b=1.21372(8)$ nm, $c=1.40875(9)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Ni and Mn centers are connected by cyano-bridges alternately, resulting in 2D undulate sheets. A series of powder samples $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cd$) have been synthesized by quick mixing method, which are isostructural with **1** confirmed by PXRD patterns. VT-PXRD and TG analysis indicate that these coordination polymers are of high stability. A 3D porous coordination polymer has been constructed with dehydrated sample of $Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ and pillared ligand pyrazine, which exhibits gas storage property.

Keywords Hofmann-type; coordination polymer; $[Ni(CN)_4]^{2-}$; crystal structure; adsorption

Hofmann 类配位聚合物 $M(L)_nM'(CN)_4 \cdot G$ (M =过渡金属离子; $M'=Ni, Pd, Pt$; L =单齿或二齿配体; G =客体分子), 其主体是由平面正方形的氰基构筑基元 $[M'(CN)_4]^{2-}$ 桥联金属离子而形成的无限平面层状结构 $\{M-M'(CN)_4\}_\infty$, 其中金属 M 处于八面体配位场, 其赤道

位置被 $[M'(CN)_4]^{2-}$ 中的 N 原子占据, 轴向位置为一个二齿配体或一对单齿配体. 近年来, 由于 Hofmann 类配位聚合物独特的结构特性而产生的自旋转换现象 (Spin-Crossover, SCO) 和储气性能, 使得这一体系成为当前国内外研究的热点, 在显示器活性元件、温度传感

* E-mail: aihuayuan@163.com

Received September 15, 2009; revised November 17, 2009; accepted February 25, 2010.

江苏省高校自然科学基金(No. 07KJB150030)资助项目.

器、热开关、光开关及信息记忆、储存设备、分子传感器以及分子分离技术等方面具有潜在的应用价值。

第一例 Hofmann 类配位聚合物首先是由 Hofmann 等^[1]在 1897 年发现的, 即 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Hofmann 类配位聚合物 SCO 性质的研究从 2D 的 $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ ^[2]开始, 它在 210 到 170 K 之间发生自旋状态的转变, 并存在滞后现象, 即在温度降低的情况下, 配合物由顺磁性转变为反磁性, 在此基础上发展起来的 3D 配位聚合物 $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 用线性二齿配体 pyrazine 取代单齿配体 pyridine 形成 3D 网络结构, 它具有比前者更优越的 SCO 性质, 即具有更高的转换温度和更宽的磁滞回线^[3], 其光诱导和压力诱导 SCO 也被报道^[4-6], 具有 SCO 性质的 3D Hofmann 类配位聚合物还有 $\{\text{Fe}(\text{azpy})[\text{M}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{azpy} = 4,4'$ -azopyridine; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)^[7].

3D Hofmann 类配位聚合物可以将客体分子包含在层与层之间形成的孔洞中, 并且具有选择性. 如 3D Hofmann- α, ω -二氨基烷烃类主体 $\text{M}(\alpha, \omega\text{-diaminoalkane})\text{Ni}(\text{CN})_4$, 其中线性的 α, ω -二氨基烷烃类二齿配体将层与层连接起来, 形成柱层状结构, 通过改变烷烃碳链的长度, 可以调节孔洞的尺寸, 碳链的加长可以增大主体孔洞中可容纳客体分子的大小, $\text{M}(1,12\text{-diaminododecane})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 主体可以容纳多种客体分子, 如苯、萘、蒽、菲、联苯^[8]以及甲苯和邻、间、对二甲苯^[9].

随着能源问题的日趋严重, 氢气作为一种清洁能源越来越受到人们的重视, 对储氢材料的研究已成为近年来研究的热点, 而纳米多孔配位聚合物的储氢性能研究也受到了广泛的关注^[10-12]. 对 Hofmann 类配位聚合物储氢性能的研究在国际上才刚刚起步, Li 等^[13]报道了 $[\text{M}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的储氢性能, 在压力为 7.7 MPa 下最大吸附量可达 2.34 wt%, 并且未饱和, 继续增大压力可能会有更大吸附量, 这一系列骨架材料的孔径刚好可以容纳两个氢分子, 产生双层吸附. Culp 课题组^[14,15]对 Hofmann 体系做了大量研究工作, 他们研究了 3D Hofmann 体系中由不同配体构建的柱层状结构中, 柱状配体的种类、尺寸和柔韧性等对 N_2 、 CO_2 和 H_2 吸附性能的影响, 在储氢性能的研究中发现, 随着孔径的增大, H_2 吸附量的增大并没有预想中的多, 这是因为 H_2 堆积效率的降低, 因此, 当前需要寻求高比表面积和小孔径的材料使得 H_2 储存效率达到最大化. Kepert^[16]课题组将 3D Hofmann 体系的 SCO 性质和吸附性质结合起来研究, 发现在 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 中 SCO 性质和主客体性质之间存在动态的相互作用, 客体的吸附/脱附可以导致 SCO, 而处于不同自旋状态的

主体会优先吸附不同的客体.

最近, 我们正致力于用 $[\text{M}'(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 作为构筑基元和过渡金属离子 M ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) 以及不同种类的柱状有机配体进行组装, 设计和合成 3D 柱层状 Hofmann 类配位聚合物, 研究其储气性能以及 Fe(II) 配合物的磁性能, 在此过程中, 意外得到了一个 2D 配位聚合物 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的单晶, 解析了其晶体结构, 它与已报道过的一些配合物有类似的结构^[17-20]. 同时, 用粉末 X 射线衍射、红外光谱、热重分析、能谱和扫描电镜等对系列配位聚合物 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) 的粉末样品进行了表征, 上述 2D 配位聚合物可进一步与柱状有机配体自组装得到 3D Hofmann 类多孔配位聚合物, 具有潜在的储气性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯, 未进一步提纯.

元素分析采用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪; 单晶结构测定用 Bruker Smart APEX 单晶衍射仪, 采用石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 射线; 红外光谱测定用 Nicolet FT-1703X 红外光谱仪(KBr 压片), 测试范围在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 之间进行; 变温粉末 X 射线衍射在 AXS 公司的 D8 ADCANCE 型多晶 X 射线衍射仪上进行, 测试条件: 管压 40 kV, 管流 30 mA, 测定范围 $5^\circ \sim 50^\circ$, 速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描模式 $\theta \sim 2\theta$ 连续扫描; 热重分析用 PE 公司的 Pyris Diamond 热分析仪, 测试条件: 氮气保护, 升温区间从室温到 800°C 左右, 升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 金属元素的成分分析采用英国牛津公司的 INCA 能谱仪; 吸附/脱附性质的测定用 ASAP 2020 比表面和孔隙分布测定仪, 测试均在液氮浴中进行(77 K).

1.2 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的合成

1.2.1 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) 单晶的培养

称取 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0099 g, 0.05 mmol) 和 pyrazine (0.0040 g, 0.05 mmol) 于 2 mL 的小瓶中, 称取 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (按文献[21]的方法合成) (0.0129 g, 0.05 mmol) 于 20 mL 的大瓶中, 通过溶液缓慢扩散法, 大约 2 周后有浅黄色块状单晶长出. 实验表明反应物中若不加入 pyrazine 也可以得到同样的晶体. 元素分析结果: Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{MnN}_4\text{NiO}_6$: C 14.75, H 3.71, N 17.20; found C 14.72, H 3.72, N 17.18.

1.2.2 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) 粉末样品的制备

称取 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0198 g, 0.1 mmol) 溶于 5 mL

去离子水, 得溶液 A; 称取 $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (0.0259 g, 0.1 mmol) 溶于 5 mL 去离子水, 得溶液 B; 在磁力搅拌条件下, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 继续搅拌 1 d, 得浅黄色粉末, 过滤, 风干. 将金属盐分别换成 0.1 mmol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $8CdSO_4 \cdot 3H_2O$, 按照同样的方法分别得到浅黄色、粉红色、蓝色和白色粉末(以下用 $MNi \cdot xH_2O$ 简化表示). 能谱分析结果(重量百分比): $MnNi \cdot xH_2O$: Mn 34.27, Ni 38.13; $FeNi \cdot xH_2O$: Fe 34.56, Ni 36.67; $CoNi \cdot xH_2O$: Co 21.44, Ni 22.53; $NiNi \cdot xH_2O$: Ni 62.35; $CdNi \cdot xH_2O$: Cd 50.88, Ni 25.30.

1.3 配合物 1 的晶体结构测定

选取尺寸为 $0.18 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm} \times 0.12 \text{ mm}$ 的浅黄色方形单晶, 置于 Bruker Smart APEX 单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 作为入射线, 用 Bruker XSCANS 程序测定, 以 ω 扫描方式共收集 2580 个衍射强度数据, 其中独立衍射点为 682 个. 衍射数据分别用 SMART 和 SAINT 软件^[22] 进行分析和还原, 洛伦兹因子、极化因子和吸收因子用 SADABS 方法^[23] 校正, 晶体结构用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 软件^[24] 解析和精修. 配合物 1 的所有非氢原子的坐标用全矩阵最小二乘法各向异性温度因子修正, 氢原子坐标按理想几何位置插入. 这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算, 但不参加修正. 全矩阵最小二乘法精修基于 F^2 , 精修参数数目为 47 个, 对 580 个 $I > 2\sigma(I)$ 的独立可观测点数据, 最终偏离因子 $R_1 = 0.0433$, $\omega R_2 = 0.0841$, $S = 1.088$, $\omega = 1/[S^2(F_0^2) + (0.08P)^2 + 1.99P]$, 其中 $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$.

1.4 $Mn(L)[Ni(CN)_4]$ ($L = \text{pyrazine}$) 的合成

在烧瓶中装入粉末样品 $MnNi \cdot xH_2O$ (0.1268 g, 0.5 mmol), 抽真空条件下加热至 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 脱水 1.5 h, 样品冷却至室温后, 加入 pyrazine (0.0400 g, 0.5 mmol) 的丙酮溶液 20 mL (丙酮已经过干燥处理), 在 N_2 保护下, 加热至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 回流 9 h, 产物过滤, 用剩余的溶剂洗涤, 在空气中干燥, 得黄色固体.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配位聚合物 1 的晶体属正交晶系, 空间群 $Cmcm$, 晶胞参数: $a = 0.73080(5) \text{ nm}$, $b = 1.21372(8) \text{ nm}$, $c = 1.40875(9) \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1.24954(1) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.732 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 660$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2.534 \text{ mm}^{-1}$. 配位聚合物 1 的部分键长和键角列于表 1.

表 1 1 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 1 Selected bond distances and angles of 1

C(1)—N(1)	0.1138(5)	Mn(1)—N(1)	0.2179(3)
C(1)—Ni(1)	0.1856(4)	Mn(1)—O(1)	0.2189(3)
N(1)—C(1)—Ni(1)	176.4(4)	O(1)—Mn(1)—O(1)	180.0
N(1)—Mn(1)—N(1)	89.49(1)	C(1)—N(1)—Mn(1)	170.5(3)
N(1)—Mn(1)—O(1)	89.50(1)	C(1)—Ni(1)—C(1)	89.1(3)

图 1 为配合物 1 的非对称单元图, 其基本结构单元由 1 个 Mn^{2+} 、1 个 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 、2 个配位和 4 个结晶 H_2O 构成. 在 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 单元中, 中心 Ni 原子为四方平面构型, 其通过四个桥联氰基与相邻的四个 Mn 原子相连, C(1)—N(1) 键长为 $0.1138(5) \text{ nm}$, Ni(1)—C(1)—N(1) 键接近直线 $176.4(4)^\circ$, 这与文献[17, 18]中报道的值一致. Mn 原子为六配位的八面体构型, 处于倒置中心, 赤道位置被四个氰基中的氮原子占据, 轴向位置被两个配位 H_2O 中的氧原子所占据, Mn(1)—O(1) 和 Mn(1)—N(1) 的键长分别为 $0.2189(3) \text{ nm}$ 和 $0.2179(3) \text{ nm}$, Mn(1)—N(1)—C(1) 键角为 $170.5(3)^\circ$. 处于轴向位置配位 H_2O 中的两个 O 原子连线垂直穿过八面体 Mn 的中心, O(1)—Mn(1)—O(1) 键角为 180° .

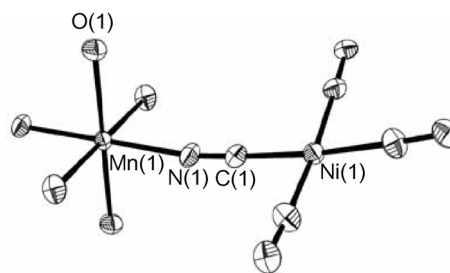


图 1 1 的 ORTEP 图

Figure 1 ORTEP diagram of 1

Hydrogen atoms and clathrated water molecules are omitted for clarity and thermal ellipsoids are presented at the 30% probability level

图 2 为配合物 1 的堆积图, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 作为一个平面正方形连接器与周围的四个 Mn 中心相连, 最终构成一个无限延伸的二维波浪形层状结构(图 2a), 堆积方式为 ABAB 型(图 2b), 沿 x 轴相互错开 0.3654 nm , 相邻层间距为 0.6298 nm (约为 $Mn \cdots Ni$ 间距). 此二维平面由 $[Mn(H_2O)_2]^{2+}$ 和 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 连接而成的正方形网格所组成, 层内 $Mn \cdots Mn$ 和 $Ni \cdots Ni$ 间距分别为 0.7308 nm 和 0.7245 nm . 连接在 Mn 原子上的两个 H_2O 分子分别处于层状结构的两侧, 沿 ac 面呈镜面对称.

2.2 X 射线衍射

图 3 为配位聚合物 1 的单晶模拟 XRD 谱图和系列粉末样品 $MNi \cdot xH_2O$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cd$) 的 XRD 谱

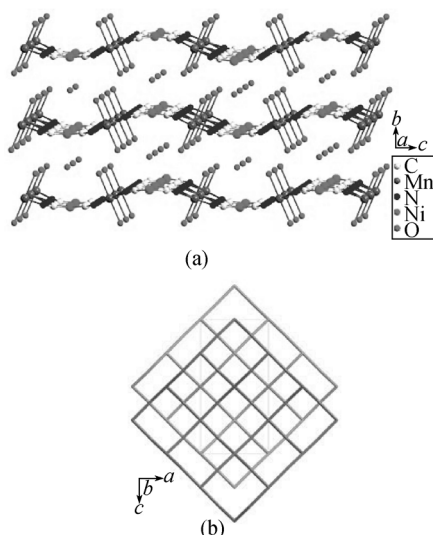


图 2 1 的晶胞堆积图

Figure 2 View of the stacking of 1
(a) along the a axis; (b) along the b axis

图对比。由图可见, 1 的粉末样品与对应单晶具有完全相同的衍射花样, 这表明混合法制得的粉末样品具有与 1 相同的晶体结构。五种配位聚合物的粉末衍射谱图基本吻合, 表明该系列配合物具有相同的点阵结构。值得注意的是, $\text{NiNi}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 配合物具有较宽的衍射峰, 表明该粉末具有较小的粒径。

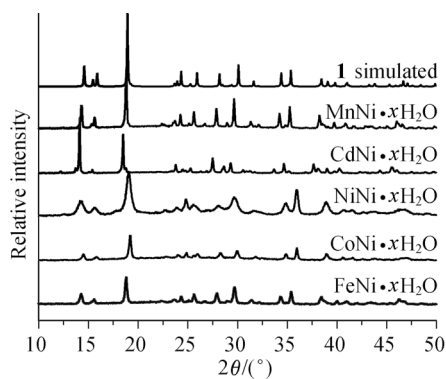


图 3 单晶模拟 X 射线衍射和粉末样品 X 射线衍射谱图对比
Figure 3 Comparison between simulated and powder XRD patterns

图 4 为配位聚合物 1 的变温 XRD 谱图, 样品 1 在抽真空加热的条件下失水, 从 100 到 500 °C 谱图基本一致, 说明在此温度区间内, 失水相结构比较稳定, 继续升温至 700 °C 以上, 配位聚合物的骨架开始分解。

图 5 为常温下样品 1 在真空和空气中的粉末 XRD 谱图对比, 在抽真空条件下得到失水样品, 样品重新回到空气中结构发生了变化, 得到了与含水相和失水相完全不同的第三相, 可能是样品失水后又从空气中得到了部分水分子, 使得结构变为部分含水相, 样品在空气中

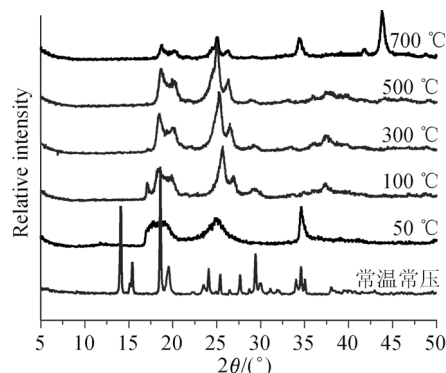


图 4 样品 1 的变温粉末 X 射线衍射谱图
Figure 4 VT-PXRD patterns of 1

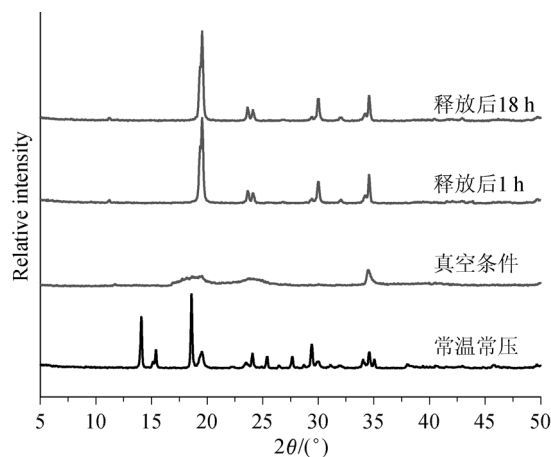


图 5 样品 1 在真空和空气中 PXRD 谱图的对比
Figure 5 Comparison between PXRD patterns under vacuum and in the air of 1

继续放置至 18 h, 结构没有其它变化。

2.3 红外光谱

配位聚合物 1 的红外光谱测定在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 之间进行, 在 2152.55 cm^{-1} 处有强的氰基伸缩振动吸收峰, 与 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中的端基氰基振动吸收峰 (2123.62 cm^{-1}) 相比, 发生了蓝移, 说明结构中氰基与第二种金属中心发生了桥联; 3618.45 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰为水中游离 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 3290.55 cm^{-1} 处宽而强的吸收峰为水中缔合 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 1631.77 cm^{-1} 处为水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰, 435.91 cm^{-1} 处为 $\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N}$ 的弯曲振动吸收峰。对其它几个粉末样品也做了同样的测试, 发现一系列配位聚合物 $\text{MNi}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的红外谱图基本一致, 只是峰位置略有不同, 结果见表 2。

2.4 热重分析

图 6 为系列配位聚合物 $\text{MNi}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) 粉末样品的 TG 曲线, 由于粉末样品和晶体的合

表 2 $MNi \cdot xH_2O$ 的红外吸收峰
Table 2 FT-IR spectrum of $MNi \cdot xH_2O$

配位聚合物	$\nu(CN)/cm^{-1}$	$\nu(OH)/cm^{-1}$	$\delta(HOH)$	$\delta(NiCN)$	
$MnNi \cdot xH_2O$	2152.55	3618.45	3290.55	1631.77	435.91
$FeNi \cdot xH_2O$	2154.48	3612.66	3251.98	1627.92	439.77
$CoNi \cdot xH_2O$	2162.20	3614.59	3267.41	1625.99	441.70
$NiNi \cdot xH_2O$	2167.98	3614.59	3273.19	1624.06	447.48
$CdNi \cdot xH_2O$	2140.98	3630.02	3273.79	1614.41	448.70

成方法不同, 因此结晶水可能会有所不同. 由图 6 可见, 该系列配位聚合物从室温开始随着温度的升高都有一个明显的失重峰, 得到相对较长的平台, 然后再逐渐失重. 计算表明该系列粉末样品除了 $NiNi \cdot xH_2O$ 大约含有两个结晶水, 其它四种均不含结晶水, 理论与实验值基本符合, 完全失水时, 理论失重率分别为 14.2%, 14.1%, 14.0%, 24.5% 和 11.6%, 实验值分别为 14.2%, 11.5%, 12.9%, 24.6% 和 10.3%, 而 $MNi \cdot xH_2O$ ($M=Fe, Co, Cd$) 可能由于金属原子与配位水分子中氧原子的结合能力不够强, 在室温下就已经失去部分配位水, 因此实验值较理论值偏低. 温度升高时, 这些样品首先失去的是水分子, 得到一个相对稳定的中间产物 $M[Ni(CN)_4]$, 温度继续升高, 配位聚合物骨架逐渐分解.

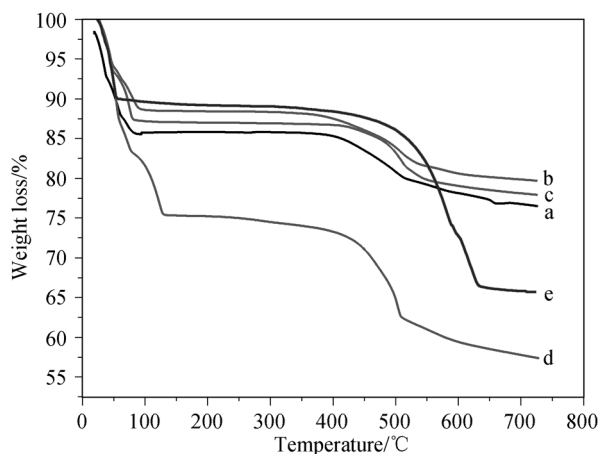


图 6 $MNi \cdot xH_2O$ 的热重曲线

Figure 6 TG curves of $MNi \cdot xH_2O$

(a) $MnNi \cdot xH_2O$; (b) $FeNi \cdot xH_2O$; (c) $CoNi \cdot xH_2O$; (d) $NiNi \cdot xH_2O$; (e) $CdNi \cdot xH_2O$

2.5 $Mn(L)[Ni(CN)_4]$ ($L=pyrazine$) 的吸附性质研究

$MnNi \cdot xH_2O$ 的脱水相 $Mn[Ni(CN)_4]$ 与柱状配体 pyrazine 组装得到 3D 多孔配位聚合物 $Mn(pyrazine)-[Ni(CN)_4]$ (用 $Mn(pz)Ni$ 表示), 同时按照文献[16]合成 $Fe(pyrazine)[Ni(CN)_4]$ 的粉末样品(用 $Fe(pz)Ni$ 表示), 通过粉末 XRD 谱图比对, 两者具有相同的结构(如图 7), $Mn(pz)Ni$ 的热重曲线如图 8. 取 98 mg $Mn(pz)Ni$, 120 °C 下脱气 12 h 后, 在 ASAP 仪上测定其 N_2 和 H_2 的吸附

等温线, 用相同的条件分析了 $Fe(pz)Ni$. 如图 9 所示, 两者的 N_2 吸附曲线均表现为 II 型, 对 N_2 的最大吸附量分别为 1.82606 mmol/g 和 5.48949 mmol/g, 根据 N_2 吸附数据得到的 BET 比表面积分别为 23.5114 m^2/g 和 301.8274 m^2/g , 对 H_2 的最大吸附量分别为 1.2869 mmol/g 和 5.59099 mmol/g, 由于 H_2 吸附实验温度远未达到 H_2 的极限温度(33 K), 因此在高压下将会继续吸附更多的 H_2 , 根据 Toth 方程^[25]拟合 H_2 吸附数据, 相关系数 R^2 分别达到 0.99742 和 0.99893, 得到预测饱和吸附量分别为 2.43 mmol/g 和 8.94 mmol/g, 可见 $Mn(pz)Ni$ 的吸附量和比表面积均明显小于 $Fe(pz)Ni$, 原因可能是由于金属离子的不同, 配位聚合物骨架与气体的结合能力有差异.

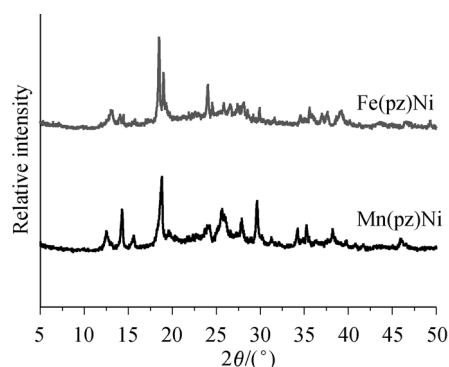


图 7 $M(pz)Ni$ ($M=Fe, Mn$) 粉末衍射谱图

Figure 7 PXRD patterns of $M(pz)Ni$ ($M=Fe, Mn$)

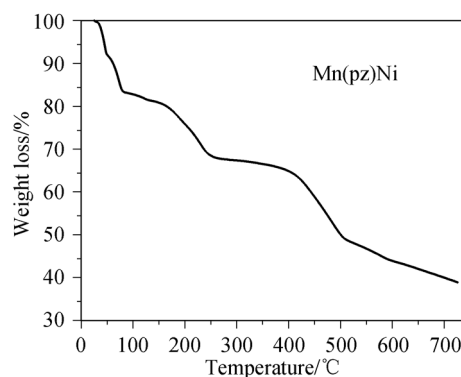


图 8 $Mn(pz)Ni$ 的热重曲线

Figure 8 TG curve of $Mn(pz)Ni$

3 结论

以 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 为构筑基元, 与过渡金属离子 Mn^{2+} 通过自组装成功合成出二维 Hofmann 类配位聚合物 $Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ (1), 解析了其晶体结构, 中心 Mn 和 Ni 通过氰桥连接构成二维波浪形层状结构. 通过混合法得到系列配位聚合物 $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cd$). 粉末 XRD 结果表明, 它们具有相同的点阵结构; 变温粉末 XRD 和热重结果表明,

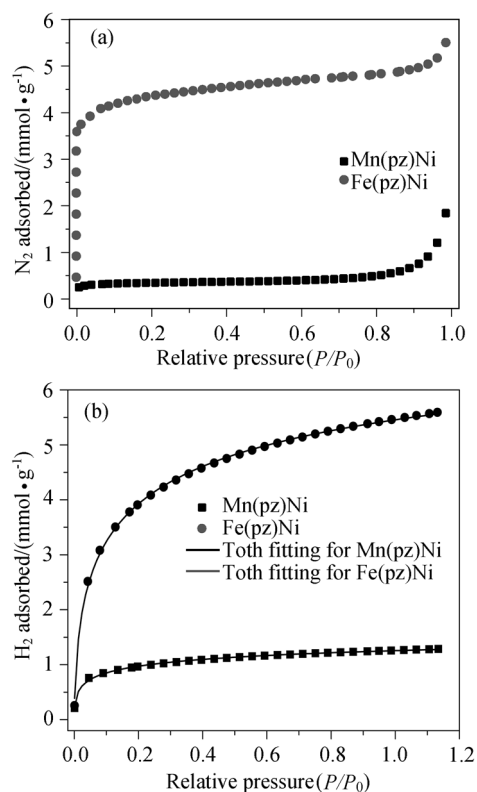


图9 M(pz)Ni (M=Fe, Mn)的吸附等温线

Figure 9 Adsorption isotherms for M(pz)Ni (M=Fe, Mn)

(a) N₂ adsorption isotherms; (b) H₂ adsorption isotherms

系列配位聚合物失水后, 均产生相对稳定的中间产物。以 **1** 的粉末样品为构筑块与柱状配体 pyrazine 自组装构筑的三维多孔配位聚合物具有一定的储气性能。

References

- Hofmann, K. A.; Kuspert, F. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1897**, 15, 204.
- Kitazawa, T.; Gomi, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, T. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 119.
- Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Munoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838.
- Bonhommeau, S.; Molnar, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J. A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 4069.
- Cobo, S.; Ostrovskii, D.; Bonhommeau, S.; Vendier, L.; Molnar, G.; Salmon, L.; Tanaka, K.; Bousseksou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9019.
- Molnar, G.; Niel, V.; Real, J. A.; Dubrovinsky, L.; Bousseksou, A.; McGarvey, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3149.
- Agusti, G.; Cobo, S.; Gaspar, A. B.; Molnar, G.; Moussa, N. O.; Szilagyi, P. A.; Palfi, V.; Vieu, C.; Munoz, M. C. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6721.
- Senyel, M.; Sertbakan, T. R.; Kurkcuoglu, G.; Kasap, E.; Kantarci, Z. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, 39, 175.
- Sertbakan, T. R.; Saglam, S.; Ozbay, A.; Ozcelik, S. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, 49, 235.
- Rowell, J. L. C.; Spencer, E. C.; Eckert, J.; Howard, J. A. K.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, 309, 1350.
- Rowell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 4670.
- Latroche, M.; Surble, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P. L.; Lee, J. H.; Chang, J. S.; Jung, S. H.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8227.
- Li, Y.; Liu, Y.; Wang, Y. T.; Leng, Y. H.; Xie, L.; Li, X. G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3411.
- Culp, J. T.; Natesakhawat, S.; Smith, M. R.; Bittner, E.; Matrangola, C.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7079.
- Culp, J. T.; Smith, M. R.; Bittner, E.; Bockrath, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12427.
- Southon, P. D.; Liu, L.; Fellows, E. A.; Price, D. J.; Halder, G. J.; Chapman, K. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Letard, J. F.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10998.
- Ham, W. K.; Weakley, T. J. R.; Page, C. J. *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 101.
- Niu, T. Y.; Crisci, G.; Lu, J.; Jacobson, A. J. *Acta Cryst.* **1998**, C54, 565.
- Yuge, H.; Kim, C.; Iwamoto, T.; Kitazawa, T. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 257, 217.
- Kitazawa, T.; Fukunaga, M.; Takahashi, M.; Takeda, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 244, 331.
- Cao, H. M. *Synthesis of Inorganic Chemistry (III)*, Chemical Industry Press, Beijing, **1988**, p. 310 (in Chinese). (曹惠民, 无机化合物合成手册第三卷, 化学工业出版社, 北京, **1988**, p. 310.)
- SMART, SAINT and XPREP*, Bruker Analytical Instruments Inc., Madison, WI, **1995**.
- Sheldrick, G. M. *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- Sheldrick, G. M. *SHELXS-97 and SHELXL-97*, Bruker Analytical Instruments Inc., Madison, WI, **1997**.
- Toth, J. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1962**, 35, 416.

(A0909151 Sun, H.)