第5期 2003年5月 Vol. 19, No. 5 May, 2003

研究简报

[Zn(en)₃]SO₄ 配合物大尺寸单晶的水热法生长和表征

高远浩^{1,2} 周春明¹ 陈乾旺*,1

(1中国科技大学材料科学与工程系,合肥 230026) (2平顶山师专化学系,平顶山 467002)

关键词:	单晶	水热法	配合物	[Zn(en)3]SO4
分类号:	0614. 24 *	0611.4		

0 引 言

早期的理论和实验研究表明、锌的含氮配合物 与生物无机化学材料有着密切关系[1-4],研究其配 合物单晶的物理化学特性将是一件十分有意义的 工作。乙二胺(NH₂-CH₂-CH₂-NH₂)和 Zn (II)易形成六 配位的八面体配合物 [Zn(NH2-CH2-CH2-NH2)3] SO4 早已为人们所熟知,然而关于该配合物单晶的 生长和光谱研究一直未见报道。这主要是因为 [Zn(en)₃]SO₄的溶解度较大、溶解度温度系数较小 且熔点低、存在稳定性问题,使其大尺寸单晶的生 长相对困难,现有的晶体溶液生长法^[5]、熔体生长 法[6-7]、气相生长法[8]等均不利于生长大尺寸高质 量的[Zn(en)₃]SO₄ 单晶。本文作为一种新方法的尝 试,以CuSO4·5H2O、乙二胺、还原Zn粉作为反应前 驱物、利用水热氧化还原反应造成过饱和溶液, 160℃恒温水热处理 24h, 成功生长了 [Zn(en)₃] SO₄ 大尺寸单晶, 直径约 0.5~1.0mm, 长度达 20mm, 并 通过 XRD、IR、UV-Vis 对单晶进行了品质鉴定和光 谱吸收研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

CuSO4・5H2O(A. R.), 乙二胺(A. R.), 还原 Zn 粉(A. R.);

18kW- 精密转靶 X 射线衍射仪 (Cu Kα 线, λ=

0.154056nm);

UV-240 紫外可见光谱仪, MAGNA-IR 型傅立 叶变换红外光谱仪, KBr 压片。 1,2 [Zn(en)₃]SO4 单晶的生长

取 2.0g CuSO4 · 5H₂O 溶于 20mL 蒸馏水中, 磁 力搅拌下逐滴加人乙二胺, 直至出现 [Cu(en)₃] SO4 白色沉淀时,继续补加 0.5mL 乙二胺,最后加人还 原 Zn 粉 1.5g,搅拌均匀后转人高压釜(容积 80 mL),置于 160℃烘箱中恒温水热处理 24h。自然冷 却至室温,从釜底沉淀物中挑出大单晶,依次用乙 醇、乙醚洗涤,空气中自然晾干。晶体样品无色晶莹 透明,长度达 20mm,直径约 0.5~1.0mm(如图 1)。





收稿日期:2002-06-25。收修改稿日期:2003-02-25。

国家杰出青年科学基金资助项目(No. 20125103)。

^{*} 通讯联系人。E-mail: cqw@ ustc. edu. cn

第一作者:高远浩,男,35岁,平顶山师专讲师;研究方向:无机合成。

· 510 ·

第 19 卷

2 结果与讨论

2.1 单晶的 XRD 分析

为确定所获得单晶的物相,我们将单晶研成粉 末,作 X-射线粉末衍射研究。图 2 为粉末的 X-射线 衍射图,由图中可见,其峰位置及峰强度与 JCPDS 标准卡 (25-1670) 三方晶系 [Zn(en)₃]SO₄(空间群: $P\bar{3}1c$)的粉末衍射数据一致。根据 XRD 数据计算单 晶 [Zn(en)₃] SO₄ 的格子常数 a = 0.89866nm, c =0.95942nm,与 JCPDS 卡标准值 ($a_0 = 0.8998$ nm, $c_0 = 0.9610$ nm)能较好的吻合。因此可以确认单晶 为三方[Zn(en)₃]SO₄。



图 2 [Zn(en)3]SO4 粉末的 XRD 衍射图 Fig. 2 XRD pattern of [Zn(en)3]SO4 powder

为检验单晶的完整性和均匀性,使用高分辨率 X-射线衍射仪对[Zn(en)₃]SO₄单晶进行了系统的 分析。图 3a示出了单晶沿[100]方向的多级 X-射线 衍射图,(100)、(200)、(300)、(400)、(500)和(600) 衍射峰清晰可见,且峰形尖锐。图 3b 为(200)衍射峰



图 3 [Zn(en)3]SO4 单晶的 XRD 衍射图

Fig. 3 XRD pattern of [Zn(en)3]SO4 single-crystal (a), and rocking curve of 200 diffraction (b)

的摇摆曲线,采用 Cu 的 Kα 射线, 2θ 角为 22.8°,半 高宽为 6.5 弧秒。表明晶体结晶好。

2.2 红外光谱(IR)分析

[Zn(en)3]SO4 单晶的红外光谱用 MAGNA-IR 型傅立叶变换红外光谱仪测定, KBr 压片, 分辨率 4cm⁻¹、扫描次数 10 次、扫描范围 400~4000cm⁻¹。 单晶[Zn(en)₃]SO₄的红外光谱如图 4。与 NH₂-CH₂-CH2-NH2 和 ZnSO4 的红外光谱标准卡^[9, 10]比较存在 一定的差异。在单晶[Zn(en)]SO4的红外光谱图中、 3500cm⁻¹ 及 1640cm⁻¹ 附近没有出现水的吸收峰, 说明配合物晶体中不含结晶水; 3292.8cm⁻¹和 3163.3cm⁻¹ 的吸收峰分别对应于 N-H 键的不对称 伸缩振动吸收和对称伸缩振动吸收、比较配体 NH₂-CH₂-CH₂-NH₂的 ν_{N-H} (3345cm⁻¹和 3260cm⁻¹) 吸收,配合物单晶的 ν_{Ν.Η} 吸收峰明显向低波数位移 且吸收峰变尖,这是因为 NH2-CH2-CH2-NH2 与 Zn (II) 的配位反应, 使 N → Zn (II)键加强, 而 N-H 键减弱。 由于同样的原因、配体 NH2-CH2-CH2-NH2 的 C-N 键 伸缩振动吸收 ν_{C-N}(1351cm⁻¹, 1300cm⁻¹) 在形成配 合物单晶后也向低波数位移,出现在1338.1cm⁻¹和 1274.9cm⁻¹处,且峰形尖锐。1593.6cm⁻¹处的中等 强度吸收峰归属于 N-H 键的弯曲振动吸收 δ_{N-H}(面 内)或乙二胺配体与中心金属 Zn (II)双齿络合形成的 五圆环骨架振动吸收。2925.6cm⁻¹ 和 2881.4cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 C-H 键的不对称伸缩振动吸 收和对称伸缩振动吸收,1453.3cm-1处吸收峰为 $N-CH_2$ 基团中 C-H 键的弯曲振动吸收 δ_{C-H} ; 尤其 在 686. 8cm⁻¹ 和 522. 1cm⁻¹ 处出现了两个新的吸收 峰, 可能是 N 与 Zn (II)配位后形成的 N → Zn (II)键的



图 4 [Zn(en)3]SO4 单晶的红外吸收光谱图 Fig. 4 IR absorption spectrum of the single-crystal [Zn(en)3]SO4

· 511 ·

吸收峰。同时我们也注意到在[Zn(en)₃]SO₄的红 外光谱图中,SO₄²⁻的特征吸收峰(1155cm⁻¹,1110 cm⁻¹,623cm⁻¹)^{[111}的吸收强度增大,峰形分叉、且吸 收频率向低波数位移,分别出现在1119.9cm⁻¹、 1094.0cm⁻¹,1040.8cm⁻¹、1006.3cm⁻¹,612.9cm⁻¹ 处。这是氢键效应的结果:由于氢键的形成,使参与 形成氢键的化学键的力常数减小,吸收频率向低波 数位移,与此同时,振动时偶极矩的变化加大使吸收 强度增加^[12]。它说明[Zn(en)₃]SO₄晶体中 SO₄²⁻不 是以孤立的离子态存在,而是通过 O 与配体乙二胺 之间形成了氢键。

2.3 紫外 - 可见光谱(UV-Vis)分析

单晶[Zn(en)₃]SO₄的 UV-Vis 光谱采用 UV-240 紫外可见光谱仪测定。实验中我们挑选了数根大尺 寸单晶体固定于光谱仪试样池的光束通路上,在 200~800nm 波长范围内扫描。UV-Vis 吸收光谱清 楚地显示 [Zn(en)₃]SO₄ 单晶在该波段的百分比透 光度高,且在 200~800nm 波长范围内不随入射光 波长的变化而变化。

3 结 论

实验结果表明,氧化还原反应在非受限的 水热条件下进行,溶液的过饱和度较低,而且温场 均匀,是本方法生长单晶的关键,由此生长出的 [Zn(en)₃]SO4单晶结晶好,晶体缺馅少,尺寸大,且 生长速度快。该方法制得的[Zn(en)₃]SO4单晶,宏观 上晶莹透明,UV-Vis吸收光谱分析表明它在200~ 800nm 波长范围内透光度高,且不随波长的变化而 变化,可望成为窗口等光学晶体材料。 参考文献

- [1] Chapman W. H., Breslow R. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117(20), 5462.
- [2] Zimmerman S. C., Breslow R. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 1490.
- [3] Aminabhavi T. M., Bivadar N. S. Inorg. Chem. Acta, 1987, 135, 139.
- [4] Kimura E., Nakamura I., Koike T. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116(11), 4764.
- [5] LU Zhi-Kuan(鲁智宽), GAO Zhang-Shou(高樟寿), LI Yi-Ping(李义平), WANG Can(王 如) Rengong Jingti Xuebao(Chinese J. Synthetic Crystals), 1996, 25(1), 19.
- [6] Hulliger J., Wang W. S., Ehresperger M. J. Crystal. Growth, 1990, 100(3), 640.
- [7] ZHANG Yao-Pin(张约品), PAN Shou-Kui(潘守菱), TAI Zhen-Zhong(邰正中), KONG De-Jun(孔德俊) Rengong Jingti Xuebao(Chinese J. Synthetic Crystals), 1996, 25 (2), 177.
- [8] Palosz W., Wiedemeier H. J. Crystal. Growth, 1993, 129 (3~4), 653.
- [9] Sadtler Research Laboratories, Standard Infrared Grating Spectra, Philadelphia, 1980, 15544K.
- [10]Sadtler Research Laboratories, Inorganics IR Grating Spectra, Philadelphia, 1980, Y848K.
- [11] Nakamoto K., Fujita J., Tanaku S. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 4904.
- [12] CHEN Jie(陈 洁), SONG Qi-Ze(宋启泽) Organic Spectroscopy Analysis(有机波谱分析), Beijing: Press of Beijing Polytechnic University, 1996, p55.

Growth and Characterization of Large Size Single Crystals of $[Zn(en)_3]SO_4$ by a Hydrothermal Process

GAO Yuan-Hao^{1,2} ZHOU Chun-Ming¹ CHEN Qian-Wang^{*,1}

(¹Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Heifei 230026) (²Department of Chemistry, Pingdingshan Teachers College, Pingdingshan 467000)

Large size single crystals of $[Zn(en)_3]SO_4$ have been successfully grown by a hydrothermal process at 160°C for 24h, using CuSO₄ · 5H₂O, ethylene diamine and reductive Zn powder as reactants. The diameters of the single crystals are range from 0. 5mm to 1mm, and lengths reach up to 20mm. The single crystals were characterized by XRD analysis, FTIR and UV-Vis spectrum absorption measurements. The single crystal was confirmed to be $[Zn(en)_3]SO_4$ by performing powder diffraction of the single crystal. X-ray diffraction of the single crystals shows (100)-face to be cleavage face. The diffraction peaks are sharp and rocking curve for 200 diffraction has a narrow FWHM (the full width at half maximum), which indicate the single crystal of $[Zn(en)_3]SO_4$ is perfect with less lattice distortion and defects. The single crystal appears transparent, and has constant weak absorption in UV-Vis spectrum region, which could be used as a novel optical crystal material.

Keywords: single crystal hydrothermal method coordination compound zinc tris(ethylene diamine) sulfate