

咪唑-氰基合铁(III)氢键型超分子晶体的合成、相变及介电性质

郑晓媛 刘 洋* 刘 懿 秦刘磊 王 乐 刘尊奇*

(新疆农业大学化学工程学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要: 通过溶剂蒸发法, 咪唑、18-冠醚-6 和铁氰酸在甲醇溶液内反应, 获得了氰基合铁配合物氢键型笼状超分子晶体材料 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2(18\text{-crown-6}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)。通过变温 X 射线单晶衍射、红外光谱、元素分析、热重分析(TG)、差示扫描量热法(DSC)和变温-介电常数测试等对该晶体进行了结构、热能及电性能分析。该晶体的空间群为 $P2_1/c$, 属于单斜晶系, 结构显示氰基合铁阳离子、水分子和咪唑阳离子在空间内通过氢键的相互作用形成以铁原子为顶点的三维笼状结构。温度变化触发笼状结构突变, 同时引起 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 框架内超分子发生动态摆动, 从而引起晶体结构发生相变, 该结构相变温度区间伴随介电物理特性阶梯状变化, 从 220 到 280 K, 介电常数由 38 变为 43, 且可逆。温度在 270 K 之后的介电突然跃升是水汽影响导致。

关键词: 金属-有机框架; 晶体结构; 氢键; 介电性质

中图分类号: O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)03-0406-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.049

Synthesis, Phase Transition and Dielectric Properties of Ferrate Cyanogen(III) Hydrogen-Bonding Supramolecular Crystal

ZHENG Xiao-Yuan LIU Yang* LIU Yi QIN Liu-Lei WANG Le LIU Zun-Qi*

(Chemical Engineering College, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: Synthesis of novel ferric cyanide hydrogen-bonding cage-like supramolecular crystal material $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2(18\text{-crown-6}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) by solvent evaporation in methanol solution with imidazole, 18-crown-6 and ferric cyanide. The structure, thermal energy and electrical properties of the crystal were characterized by variable temperature X-ray diffraction single crystal diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis, thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and dielectric constant test. The space group of the crystal is $P2_1/c$, which belongs to the monoclinic system at low temperatures. The crystal structure shows that the cyano-iron complex, the water molecule and the imidazolium cation form a three-dimensional cage structure with iron atoms as the apex in the form of hydrogen bonds. This resulted in phase transition at around 250 K and stepped reversible dielectric anomalies in a range of 220~260 K. Temperature variation triggers the cage structure abrupt change, and at the same time causes dynamic oscillation of supramolecules within the framework of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, thus induces the phase transition of crystal structure. The phase transition temperature interval of the crystal structure was accompanied with step-like change in dielectric physical properties. The dielectric constant was reversible and changed from 38 to 43 with temperature increasing from 220 to 280 K. Above 270 K, the sudden jump in dielectric is caused by water vapor. CCDC: 1915513, **1**(LT); 1915514, **1**(RT).

Keywords: metal-organic framework; crystal structure; hydrogen bond; dielectric properties

收稿日期: 2019-07-15。收修改稿日期: 2019-11-15。

国家自然科学基金(No.21561030)和新疆农业大学研究生科研创新项目(No.XJAUGRI2018029)资助。

*通信联系人。E-mail: liuyangxj85@163.com, zunqi85@163.com

金属有机框架材料(metal-organic framework, MOF)是由金属离子和有机配体通过分子自组装形成的具有周期性网状结构的一种新型晶体功能材料^[1-8]。MOF最常用的有机配体是含N、O等能提供孤对电子的配体。这类配体的配位形式多种多样,与金属配位可获得具有特殊性质的MOF^[9-15]。与纯有机化合物或无机化合物相比,MOF材料可形成一维链状、二维层状和三维网状^[15-22],具有一定的可调节性、可修饰性和多功能性等特点,在气体分子的储能、磁性、发光性、离子交换、药物运输、信息通讯等方面起着重要作用,受到材料科学家们的广泛关注^[23-27]。最近,Rok等报道了由 $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M=Fe^{3+}, Co^{3+}$)和甲胺阳离子 $(CH_3NH_3)^+$ 组成的新型金属-有机配合物 $(CH_3NH_3)_2[KFe(CN)_6]$ 和 $(CH_3NH_3)_2[KCo(CN)_6]$ ^[28],该配合物呈现笼状结构,其主体框架由无机单元Fe/Co-C-N-K构建,甲胺阳离子作为有机客体包裹在笼子内。热能测试结果显示该晶体在421和424 K发生相转移,相变温度前后,空间群从 $C2/c$ 变化到 $Fm3m$ 。同时,对2种单晶主-客体晶格中有机阳离子运动的模型进行了分析^[29-31]。研究表明,该类晶体材料在储能、离子交换、信息通讯等方面具有良好的潜在应用价值^[32-33]。

本课题组前期已成功合成出一例氰基合钴(III)氢键型笼状超分子晶体材料,以金属钴形成的氰基配合物与超分子阳离子、水分子能够通过氢键相互作用形成三维笼状结构。随着温度降低,笼状框架发生明显变形,导致介电异常的产生^[34]。在此基础上,我们选取体积小且无支链的咪唑化合物、18-冠醚-6(18-crown-6)和氰基合铁配合物为反应物,设计合成了一种笼状新型氰基合铁配合物无机-有机杂化晶体材料 $(C_3H_5N_2)_3[Fe(CN)_6] \cdot 2(18-crown-6) \cdot 2H_2O$ (**1**),并用红外光谱、变温单晶X射线衍射、DSC及变温-介电常数等对**1**进行了一系列表征。单晶X射线衍射测试发现, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 六面体笼状框架随温度改变发生显著变形。由于咪唑特殊的分子结构,在框架内部它与18-crown-6通过氢键作用形成的超分子阳离子 $[(18-$

crown-6) $(C_3H_5N_2)]^+$ 在不同温度下发生动态摆动,导致化合物**1**在260和280 K附近发生相变,并在220~280 K范围内出现阶梯状可逆型介电异常现象。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

主要试剂包括咪唑(TCI), 18-冠醚-6 (TCI), $K_3[Fe(CN)_6]$ (市售分析纯)。所用仪器有红外光谱仪(日本岛津 FT-IR 8700), 热重分析仪 (Thermogravimetric Analysis TA Q50), 差示扫描量热仪 (Differential scanning calorimetry TA Q20), 介电性能测试仪器(同惠公司 TH2828A), 单晶衍射测试仪器(Bruker smart apex II, 元素分析仪(德国 Elementar 公司 VarioEl Cube)。XRD 粉末衍射仪(德国 BrukerD2 PHASER)的辐射源为 $Cu K\alpha(\lambda=0.154\ 056\ nm)$, 工作条件为电压 40 kV、电流 150 mA、扫描范围 $5^\circ\sim50^\circ$ 。

1.2 化合物的合成

铁氰酸 $H_3[Fe(CN)_6]$ 的合成: 将 $K_3[Fe(CN)_6]$ 饱和水溶液与浓盐酸混合, 随着搅拌会析出 KCl 微晶沉淀, 用减压抽滤的方法将微晶沉淀去除, 再经过乙醚萃取除去杂质, 最后将溶液放置 1 周得到褐色铁氰酸晶体。

化合物**1**采用溶剂蒸发法合成: 合成方法如图1所示。将物质的量之比为3:3:2的18-crown-6(1.5 mmol, 0.400 g)、咪唑(1.5 mmol, 0.102 g)和铁氰酸(1.0 mmol, 0.217 g)分别溶解于10 mL的甲醇溶液, 使用胶头滴管将18-crown-6溶液逐滴与咪唑溶液混合, 再将铁氰酸溶液与上述溶液混合, 呈绿色透明溶液, 在室温下静置蒸发1周后, 获得绿色透明化合物**1**。晶体产率58.9%(以咪唑为基准), 元素分析按 $C_{39}H_{67}FeN_{12}O_{14}$ 计算值(%): C 47.61, H 6.86, N 17.08; 实验值(%): C 47.39, H 7.12, N 16.95。红外光谱(KBr, cm^{-1}): 2 837(S), 2 584(M), 2 357(W), 2 135(S), 1 703(W), 1 606(W), 1 560(W), 1 477(S), 1 357(W), 1 296(W), 1 249(W), 1 097(S), 943(M), 833(M), 759(M), 673(W)。

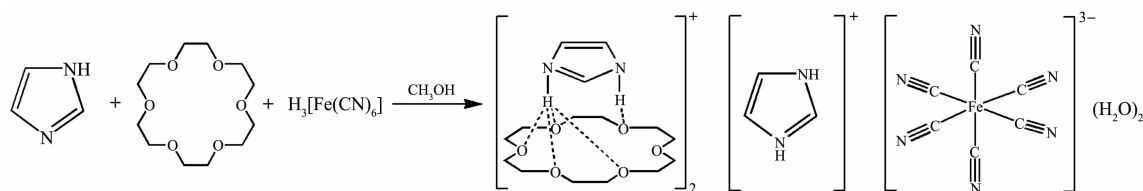


图1 化合物**1**的合成

Fig.1 Synthesis of compound **1**

1.3 化合物晶体结构的测定

在显微镜下挑选出合适大小的透明单晶(0.21 mm×0.20 mm×0.19 mm)置于 Bruker AXS CCD 衍射仪上,用石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)在低温 $T=100\ \text{K}$ (LT)和室温 $T=296\ \text{K}$ (RT)下测试单晶的晶胞参数并收集衍射点,通过吸收校正所得到全部衍射数据,采用直接法解析单晶结构,非氢原子使用 SHELXL-97 晶体解析软件进行

各向异性精修^[35]。结构内 18-冠醚-6 分子和质子化咪唑阳离子的氢原子位置通过几何构型理论加氢的方式确定,而水分子的氢原子位置通过电子云的方式确认,全部原子各向异性参数和非氢原子坐标经最小二乘法修正。表 1 中列出了化合物 **1** 的结构数据和精修参数。

CCDC:1915513, **1**(LT);1915514, **1**(RT)。

表 1 化合物 **1** 的 X 射线单晶衍射数据

Table 1 X-ray single crystal diffraction data of crystal **1**

	LT	RT
Temperature / K	100	296
Chemical formula	$\text{C}_{39}\text{H}_{67}\text{FeN}_{12}\text{O}_{14}$	$\text{C}_{39}\text{H}_{67}\text{FeN}_{12}\text{O}_{14}$
Formula weight	983.86	983.86
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	1.423 47(13)	1.432 73(11)
b / nm	1.518 34(14)	1.524 18(12)
c / nm	2.287 9(2)	2.320 25(17)
$\beta / (^\circ)$	91.859 0(10)	92.063 0(10)
V / nm^3	4.942 3(8)	5.063 5(7)
Z	4	4
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.322	1.291
$F(000)$	2 092	2 092
μ / mm^{-1}	0.378	0.369
2θ range / $(^\circ)$	0.999~25.01	0.999~25.01
R_{int}	0.062 0	0.052 6
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.077 5	0.080 4
wR_2 (all data) ^b	0.145 1	0.153 2
GOF	1.086	1.035

$$^a R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; ^b wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}.$$

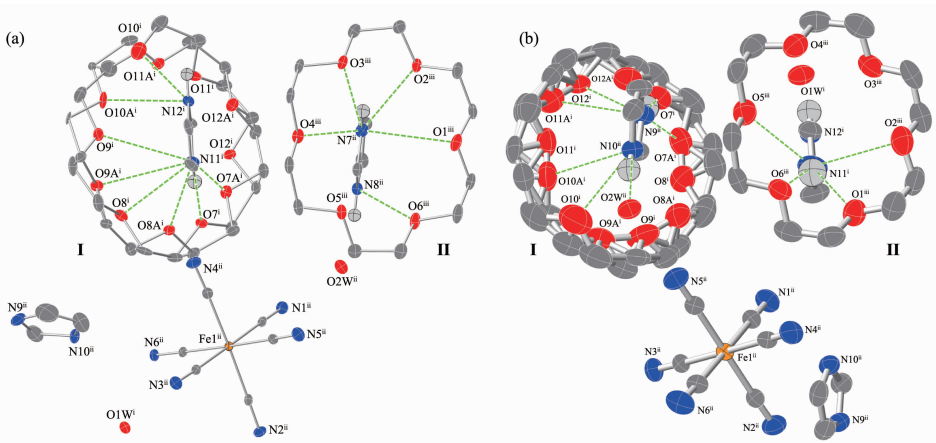
2 结果与讨论

2.1 化合物 **1** 的单晶结构描述

化合物 **1** 属于单斜晶系,是中心对称的 $P2_1/c$ 空间群,100 K 时晶胞参数为 $a=1.423\ 47(13)\ \text{nm}$, $b=1.518\ 34(14)\ \text{nm}$, $c=2.287\ 9(2)\ \text{nm}$, $\beta=91.859\ 0(10)^\circ$; 296 K 时晶胞参数为 $a=1.432\ 73(11)\ \text{nm}$, $b=1.524\ 18(12)\ \text{nm}$, $c=2.320\ 25(17)\ \text{nm}$, $\beta=92.063\ 0(10)^\circ$ 。随着温度升高,晶胞参数的 a 、 b 、 c 、 β 出现一定程度的增大,具体晶胞参数见表 1。由图 2 可知,化合物 **1** 的非对称单元包含 2 个 18-冠醚-6 分子、3 个质子化咪唑离子、1 个铁氰酸阴离子、2 个游离水分子,其中 1 个 18-冠醚-6 分子发生了明显无序现象,氧原子 O7、O8、O9、

O10、O11、O12 的占有率为 0.515 (LT)和 0.453 (RT),而 O7A、O8A、O9A、O10A、O11A、O12A 的占有率为 0.485 (LT)和 0.547 (RT),原子占有率的改变表明冠醚分子随着温度的升高在一定空间内呈现明显的分子运动。

质子化的咪唑离子与 18-冠醚-6 分子通过 1:1 的比例以 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键的相互作用形成 2 类超分子阳离子 $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (**I**)和 $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (**II**)(图 2)。无序的 18-冠醚-6 分子与质子化的咪唑阳离子形成超分子阳离子 $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (**I**),其 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键平均长度为 0.313 3 nm (LT)和 0.318 2 nm (RT)(表 2),对咪唑和 18-crown-6 分子的平面夹角在不同温度下测试,显示存在



Hydrogen bonds are indicated by dashed lines; Thermal ellipsoids are at 30% probability level;
Symmetry codes: ⁱ -x, -y, -z; ⁱⁱ x, -y-1/2, z-1/2; ⁱⁱⁱ -x, y+1/2, -z+1/2

图 2 化合物 1 在不同温度下的非对称结构单元图: (a) 100 K, (b) 296 K

Fig.2 Asymmetric structural unit of compound 1 at different temperatures : (a) 100 K, (b) 296 K

表 2 化合物 1 的超分子阳离子内部氢键数据

Table 2 Supramolecular cation internal hydrogen bonding data for compound 1

D-H⋯A	d(D-H) / nm	d(H⋯A) / nm	d(D⋯A) / nm	∠ DHA / (°)
LT				
N7-H7C⋯O1 ⁱⁱⁱ	0.087 9	0.332 1	0.341 1	88.348
N7-H7C⋯O2 ⁱⁱⁱ	0.087 9	0.232 3	0.284 3	117.915
N7-H7C⋯O3 ⁱⁱⁱ	0.087 9	0.208 3	0.291 4	157.344
N7-H7C⋯O4 ⁱⁱⁱ	0.087 9	0.298 8	0.330 8	103.657
N7-H8C⋯O6 ⁱⁱⁱ	0.088 0	0.347 1	0.348 5	83.649
N11-H11C⋯O7 ⁱ	0.087 9	0.200 2	0.287 8	173.244
N11-H11C⋯O7A ⁱ	0.087 9	0.257 6	0.326 4	135.706
N11-H11C⋯O8 ⁱ	0.087 9	0.271 8	0.316 0	112.428
N11-H11C⋯O8A ⁱ	0.087 9	0.192 1	0.269 5	145.832
N11-H11C⋯O9 ⁱ	0.087 9	0.353 2	0.332 7	69.440
N11-H11C⋯O9A ⁱ	0.087 9	0.322 2	0.332 4	88.969
N12-H12C⋯O10 ⁱ	0.088 0	0.270 0	0.305 9	105.784
N12-H12C⋯O10A ⁱ	0.088 0	0.344 6	0.335 3	76.586
RT				
N11-H11C⋯O1 ⁱⁱⁱ	0.085 9	0.220 3	0.281 4	127.879
N11-H11C⋯O2 ⁱⁱⁱ	0.085 9	0.318 7	0.335 8	94.027
N11-H11C⋯O5 ⁱⁱⁱ	0.085 9	0.319 8	0.346 1	100.577
N11-H11C⋯O6 ⁱⁱⁱ	0.085 9	0.224 3	0.302 3	150.944
N9-H9C⋯O7 ⁱ	0.085 9	0.204 6	0.290 2	174.190
N9-H9C⋯O7A ⁱ	0.085 9	0.261 6	0.328 5	135.524
N9-H9C⋯O11 ⁱ	0.085 9	0.352 3	0.335 4	71.727
N9-H9C⋯O11A ⁱ	0.085 9	0.321 8	0.335 3	91.583
N9-H9C⋯O12 ⁱ	0.085 9	0.275 2	0.320 4	114.649
N9-H9C⋯O12A ⁱ	0.085 9	0.192 6	0.269 1	147.580
N10-H10C⋯O10 ⁱ	0.086 0	0.292 7	0.319 5	100.344
N10-H10C⋯O10A ⁱ	0.086 0	0.358 6	0.347 5	75.673

Symmetry codes: ⁱ -x, -y, -z; ⁱⁱⁱ -x, y+1/2, -z+1/2.

1.32°摆动幅度(图 3a)。而超分子阳离子 $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (II)是由有序的 18-冠醚-6 分子与质子化的咪唑离子组成,其在 100 K 时咪唑离子与 18-crown-6 分子形成 5 个 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键,随着温度升高(296 K),氢键的数量变为 4 个(图 2),说明咪唑阳离子与冠醚分子之间的相互作用减弱。对超分子阳离子结构 $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (II)进行摆动角度的测量,在温度从 100 K 变化到 296 K 时,咪唑阳离子

与 18-crown-6 分子角度摆动幅度为 3.33°(图 3b),说明超分子阳离子 II 随着温度升高氢键数量减少,分子内相互作用减弱,分子内空间增大导致咪唑阳离子发生明显摆动。

铁氰酸阴离子与游离水分子通过氢键 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 的相互作用形成一维链状结构(图 4a),链状结构之间通过质子化咪唑以氢键 $\text{N-H}\cdots\text{N}$ 的相互作用形成二维层状结构(图 4b),层状结构之间通过水分子

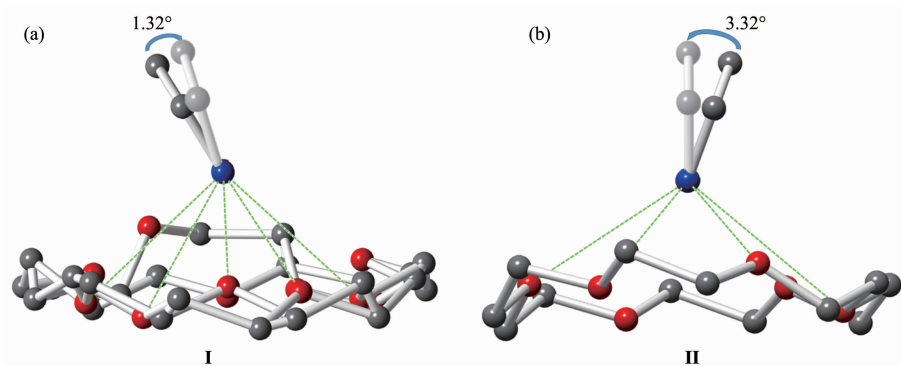


图 3 (a) 超分子阳离子结构 $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (I)摆动图; (b) 超分子阳离子结构 $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (II)摆动图

Fig.3 (a) Oscillating diagram of supramolecular cationic structure $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (I); (b) Oscillating diagram of supramolecular cationic structure $[(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)]^+$ (II)

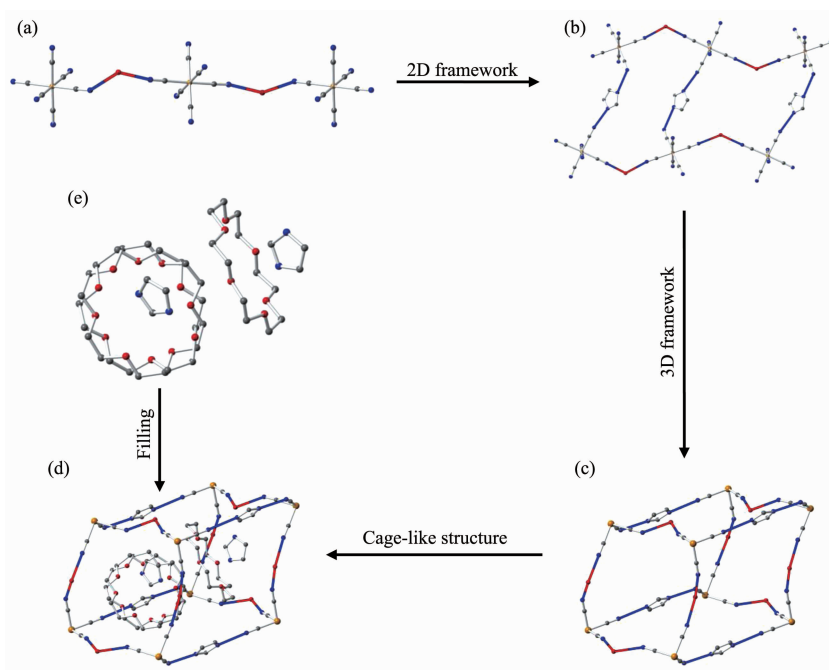


图 4 (a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 与水分子形成的一维氢键链; (b) $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)$ 与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 通过氢键形成的二维层状结构; (c) 二维层状结构与水分子形成的三维笼状结构; (d) 2 个 $(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)$ 超分子结构; (e) 超分子结构 $(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)$ 填入笼状包含结构

Fig.4 (a) One-dimensional hydrogen bond chain formed by $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and water molecules; (b) 2D layered structure formed by $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ through hydrogen bonds; (c) 3D cage-like structure formed by 2D layered structure and water molecule; (d) Two supramolecular structures of $(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)$; (e) Cage-like clathrate hydrate structure filled by supramolecular structure $(18\text{-crown-6})(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)$

以 N-H...O 氢键相互作用连接,最终在晶体内部形成以铁原子为顶点的三维笼状结构(图 4c),具体氢键数据见表 3。质子化咪唑与 18-冠醚-6 组成的 2 个超分子阳离子 **I** 和 **II** (图 4e) 填充在三维笼状框架中,形成如图 4d 的包合物构造。测量了三维笼状结构在 100 和 296 K 时以铁离子为顶点的夹角。由图

5 可以看出框架的变形情况,角度由 96.675° (LT)变化至 91.247° (RT),临近角度由 108.738° (LT)变化至 106.964° (RT),笼状单元夹角的改变导致[Fe(CN)₆]³⁻ 框架发生显著的变形,从而导致对称性发生改变,引起结构相变,致使笼状单元内超分子阳离子 **I** 和 **II** 发生动态摆动。

表 3 化合物 1 的超分子阳离子外部氢键数据

Table 3 Supramolecular cation external hydrogen bond data for compound 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
LT				
O1W-H1WB...N2 ⁱⁱ	0.085 9	0.197 2	0.281 4	166.21
O1W-H1WA...N3 ⁱⁱ	0.086 0	0.197 1	0.280 6	163.45
O2W-H2WB...N1 ⁱⁱ	0.086 6	0.196 5	0.282 0	179.09
O2W-H2WA...N4 ⁱⁱ	0.085 6	0.196 7	0.280 2	164.86
N9-H9C...N5 ⁱⁱ	0.088 0	0.206 0	0.282 2	144.37
N10-H10C...N6 ⁱⁱ	0.087 9	0.205 0	0.280 2	142.91
RT				
O1W-H1WB...N2 ⁱⁱ	0.081 5	0.196 0	0.279 6	168.52
O1W-H1WA...N6 ⁱⁱ	0.085 8	0.195 6	0.279 5	165.50
O2W-H2WA...N1 ⁱⁱ	0.095 1	0.196 3	0.280 6	171.03
O2W-H2WB...N5 ⁱⁱ	0.085 5	0.195 6	0.280 9	175.73
N8-H8C...N3 ⁱⁱ	0.085 9	0.211 2	0.286 2	145.56
N7-H7C...N4 ⁱⁱ	0.085 9	0.206 5	0.282 4	146.92

Symmetry code: ⁱⁱ *x*, -*y*-1/2, *z*-1/2.

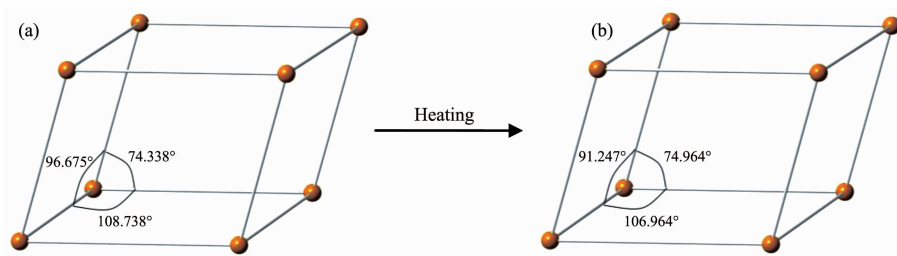


图 5 化合物 1 在不同温度下的三维笼状结构: (a) 100 K, (b) 296 K

Fig.5 Three-dimensional cage-like structure of compound 1 at different temperatures: (a) 100 K, (b) 296 K

2.2 化合物 1 的红外光谱和 X 射线粉末衍射

化合物 1 使用高温干燥的 KBr 压片,在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内进行红外测试,结果如图 6 所示。各振动峰归属如下:816、951、1 110 cm⁻¹ 归属于 18-冠醚-6 中-C-O-C-基团的弯曲振动峰,1 649 cm⁻¹ 归属于咪唑中-C=N 的振动峰,2 152 cm⁻¹ 归属于铁氰酸中-C≡N 基团的特征吸收峰。由红外光谱图可以分析出 18-冠醚-6、咪唑、铁氰酸 3 种主要成分均存在于化合物 1 中。

在室温下(296 K)测试化合物 1 的粉末衍射图(图 7a), 与该化合物室温下单晶结构模拟得到的

XRD 图(图 7b) 进行对比,可以看出实验图和模拟图的峰位吻合较好,可以确定化合物 1 单晶结构测试具有可靠性,并且 1 是单一相的纯样品。

2.3 热重分析和 DSC 分析

氮气保护下,在 300~850 K 范围对化合物 1 进行 TG 和 DTA 测试,升温速率为 10 K·min⁻¹。图 8 是化合物 1 的 TG 和 DTA 曲线图。由图可知,在 306.24 K 左右,DTA 曲线出现吸热峰,表明该化合物 1 的熔点较低,可能含有小分子溶剂。温度在 306.24~347.14 K 为分解的第一阶段,分解趋势较为平缓,质量分解比例为 3.66 %,与水分子的理论失

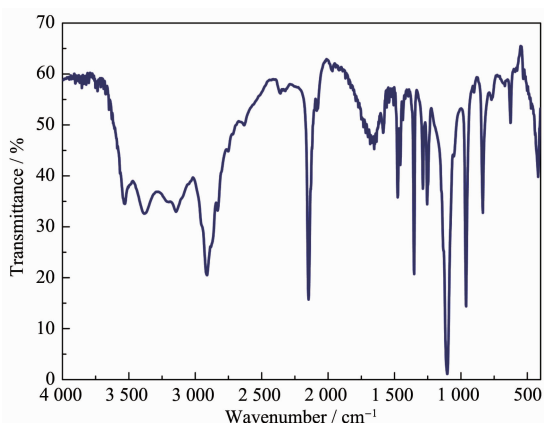


图 6 化合物 1 的 IR 谱图

Fig.6 IR spectrum of compound 1

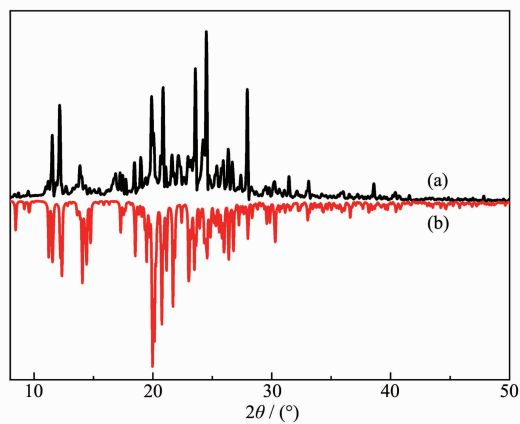


图 7 化合物 1 的 XRD 图 (a) 和模拟 XRD 图 (b)

Fig.7 XRD pattern (a) and simulated pattern (b) of compound 1

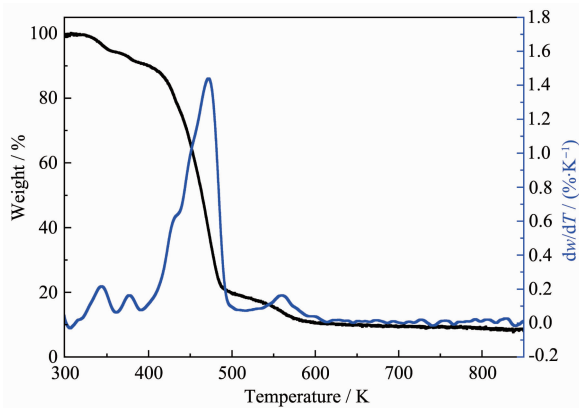


图 8 化合物 1 的 TG 和 DTA 曲线

Fig.8 TG and DTA curves of compound 1

重值相符,说明该温度阶段为水分子分解;随着温度的升高,在 347.14~488.45 K 为分解的第二阶段,质量分解比例为 74.48%,与 18-冠醚-6 和咪唑理论失重值相符,说明该温度阶段为 18-冠醚-6 分子和咪唑的分解;在 488.45 K 左右开始第三阶段的分解,

此阶段质量分解比例为 13.31%,最后剩余未分解的质量比例为 8.55%,第三阶段与剩余阶段的质量比例相加与铁氰酸的理论失重值相符,推测在第三阶段是铁氰酸分子分解,并且铁氰酸未分解完全。由此证明化合物 1 的热能分解比例与晶体结构一致。

示差扫描量热法(DSC)是一种在一定温度范围内测试化合物是否发生相转移的方法。晶体内部分子转动、框架伸缩变形、氢键内质子移动、原子无序现象等都有可能引起相转移导致 DSC 出现吸热峰或放热峰。如图 9 所示,在 200~290 K 的温度范围内,以 10 K·min⁻¹ 的变温速率对化合物 1 进行 DSC 测试。在降温过程中,化合物 1 在 254 K 左右出现了一个明显的放热峰;在升温过程中 1 在 285 K 左右出现一个较小的吸热峰,显示化合物的热滞后为 40 K 以上,表明化合物 1 发生可逆相变。

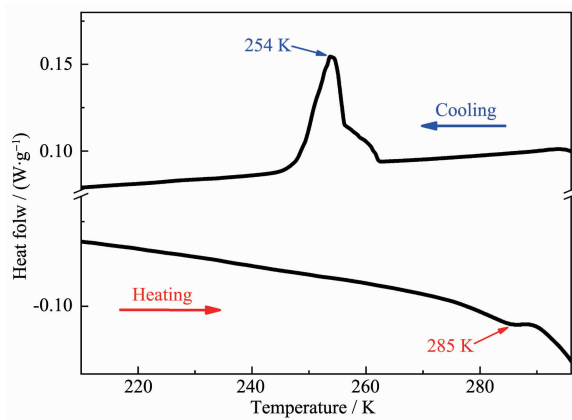


图 9 化合物 1 的 DSC 曲线

Fig.9 DSC curves of compound 1

2.4 介电性质测定

通过室温蒸发获得化合物 1,其体积较小,难以对单晶的各个轴方向的介电性能进行测试,所以采用压片法,将挑选出的单晶压成 2 mm 厚的片状并切割成合适大小,通过铜丝和银胶制作成电容器,对其进行介电常数的测试。在温度为 180~285 K,频率为 500 Hz~1 MHz 范围内,对化合物 1 的介电性能进行循环升温 and 降温的测试。由图 10(a)可以看出,随着测试温度的降低,介电常数逐渐减小,随着测试频率的增大,化合物 1 的介电常数迅速下降。从 260 K 开始,介电常数下降趋势减缓,当温度降低到 230 K 时化合物 1 的介电常数又迅速降低,变温过程表明化合物 1 为阶梯状开关型介电材料,与 DSC 测试降温过程中 260 K 处出现的放热峰相吻合,说明降温过程中化合物 1 发生结构相变。化合物 1 随

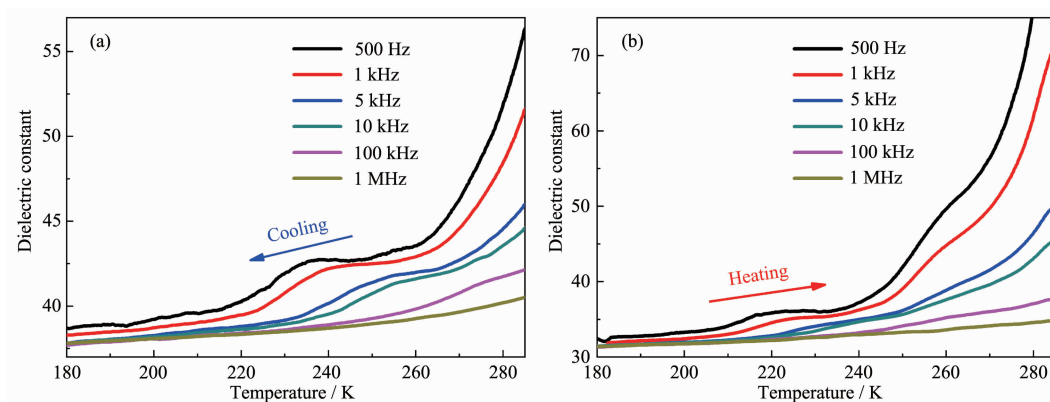


图10 化合物1的介电常数

Fig.10 Dielectric constant of compound 1

温度升高时的介电常数变化如图10b所示。在温度升高至220 K左右时,化合物1的介电常数出现一个明显的上升趋势;在220~250 K介电常数基本保持不变;当温度升高至260 K后介电常数升高,与DSC的280 K出现的吸热峰相吻合,其介电常数可逆性热滞后与DSC数据相一致,表明升温过程中化合物1发生结构相转移。根据晶体结构分析的结果,我们推测化合物1的介电异常及相变来自笼状结构的伸缩振动和超分子阳离子的摆动,是一种新型介电开关型功能材料。

3 结论

以咪唑、18-冠醚-6和铁氰酸在甲醇溶液内通过溶剂蒸发法合成氰基合铁配合物超分子晶体材料 $(C_3H_5N_2)_3[Fe(CN)_6] \cdot 2(18\text{-crown-6}) \cdot 2H_2O$ (1),并对其进行结构分析和性能测定。 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 六面体笼状框架随温度改变发生显著变形,同时伴随框架内部 $[(18\text{-crown-6})(C_3H_5N_2)]^+$ 超分子结构的动态摆动。DSC结果显示晶体在260和280 K左右发生相变,在220~280 K范围内出现阶梯状可逆型介电异常现象,表明化合物1是一种新颖的开关型介电晶体功能材料,为探索信息存储电容器材料提供了崭新的途径。

参考文献:

[1] Kong L H, Fu D W, Ye Q, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2014**,**25** (6):844-848
 [2] YANG Kang(杨康), TAN Yu-Hui(谭育慧), WANG Bin(王宾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35** (4):703-710

[3] Liu Z Q, Liu Y, Wang J F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**,**(61)**:109-112
 [4] Zhang W, Xiong R G. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):1163-1195
 [5] Zhang W, Ye H Y, Xiong R G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(14):5230-5233
 [6] LI Xiang(李响), ZHAO Huai-An(赵怀安), SU Jian(苏剑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(1): 109-115
 [7] Gil D M, Carbonio R E, Gómez M I. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2013**,**1041**:23-28
 [8] Li Q, Shi P P, Ye Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**(22):10642-10647
 [9] Wong-Ng W, Culp J T, Chen Y S. *Solid State Sci.*, **2016**,**52** (1):1-9
 [10] Li L N, Sun Z H, Wang P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**129**(40):12150-12154
 [11] ZHOU Xin(周欣), YE Jing(叶晶), WANG Zhi-Hua(王志花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(1): 43-49
 [12] Wang X Q, Cheng X F, Zhang S J, et al. *Physica B*, **2010**, **405**(4):1071-1080
 [13] Hang T, Zhang W, Ye H Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40** (7):3577-3598
 [14] Li L N, Shang X Y, Wang S S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**,**140**(22):6806-6809
 [15] Ohshima Y, Kubo K, Matsumoto T, et al. *CrystEngComm*, **2016**,**18**(41):7959-7964
 [16] Li S G, Luo J H, Sun Z H, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2013**, **13**(6):2675-2679
 [17] Jin Y, Yu C H, Wang Y F, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**,**640**(7):1499-1505
 [18] Liu Z Q, Liu Y, Chen Y, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2017**,**28** (2):297-301
 [19] WANG Qi(王其), CHENG Ming(程明), CAO Yi-Han(曹逸

- 涵), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2016**,**74**(1):9-16
- [20]Jin Y, Yu C H, Wang Y F, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**,**640**(7):1499-1505
- [21]Jia H L, Jia M J, Yu J H, et al. *Dalton. Trans.*, **2013**,**42**(18): 6429-6439
- [22]Ye H Y, Li S H, Zhang Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(28):10033-10040
- [23]Xiao X W, Xu H, Xu W. *Synth. Met.*, **2004**,**144**(1):51-53
- [24]Yoshida R, Kodama T, Kikuchi K, et al. *Synth. Met.*, **2015**, **208**:43-48
- [25]Yu S S, Liu S X, Duan H B. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(48): 20822-20825
- [26]ZHAO Wang(赵旺), ZHENG Qing-Hua(郑庆华), PING Zhao-Yan(平兆艳), et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2019**,**48**(1):149-154
- [27]Sun Z H, Li J, Ji C M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,**139** (44):15900-15906
- [28]Rok M, Prytys J K, Kinzhybalo V, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**(7):2322-2331
- [29]Han X B, Hu P, Shi C, et al. *J. Mol. Struct.*, **2017**,**1127**: 372-376
- [30]Tang Y Z, Gu Z F, Yang C S, et al. *Chemistry Select*, **2016**, **1**(22):6772-6776
- [31]Zhang W, Cai Y, Xiong R G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(37):6608-6610
- [32]Wang T T, Jia Y Y, Chen Q, et al. *Sci. Chin. Chem.*, **2016**, **59**(8):959-964
- [33]González R, Acosta A, Chiozzzone R, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**(10):5737-5747
- [34]ZHENG Xiao-Yuan(郑晓媛), LIU Yang(刘洋), QIN Liu-Lei(秦刘磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(02):277-284
- [35]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.