

## 四氯合锌酸烷基铵层形结构配合物的 Raman 光谱研究

郭 宁 曾广赋\* 席时权

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

测定了 $[n-C_nH_{2n+1}NH_3]_2ZnCl_4$  ( $n=7\sim 12, 16$ ) 配合物在碳氢伸缩、碳氢弯曲、碳碳伸缩和低频区的 Raman 光谱. 发现它们的频率和相对强度与分子中烷基链的链长有关, 并且表现出碳原子数的奇偶效应. 从不同的分子堆积结构和分子间相互作用的角度讨论了光谱变化.

**关键词:** Raman 光谱, 四氯合金属酸烷基铵, 层形结构, 分子间相互作用, 奇偶效应.

通式为 $[n-C_nH_{2n+1}NH_3]_2MX_4$  ( $M=Cu, Mn, Cd, Zn, Co\cdots; X=Cl, Br$ ) 的四卤合金属酸二烷基铵类配合物一般形成二维层结构, 在磁学性质和结构方面引起了人们很大的兴趣<sup>[1,2]</sup>. 它们通常产生一系列有趣的固-固相变, 并且具有较高焓变. 因此, 在固态低温储能材料的应用方面可能有应用前景<sup>[3]</sup>.

所研究的 $[n-C_nH_{2n+1}NH_3]_2ZnCl_4$  (简记为  $O_nZn$ ) 配合物通常由夹在两个烃层之间的  $ZnCl_4^{2-}$  四面体阴离子构成. 烃链的  $NH_3^+$  极性头和氯原子形成氢键, 使  $ZnCl_4^{2-}$  结合成无机阴离子层. 烷烃链的排列与生物膜的双分子层结构类似.

$O_nZn$  配合物的晶体结构与相变的 Raman 光谱已有一些研究<sup>[4,5]</sup>. 但  $O_nZn$  系列配合物的 Raman 光谱研究尚未见报道. 本文研究标题化合物的 Raman 光谱性质同链长和分子间相互作用的关系.

### 实 验

$O_nZn$  配合物由 2 mol A.R. 级的相应烷基铵盐与 1 mol A.R. 级  $ZnCl_2$  在 A.R. 级乙醇溶液中反应制得. 慢慢加热, 至溶剂蒸发干. 以同样溶剂重结晶三次, 得到无色透明片晶. 产品元素分析的理论值与实验值很好吻合.

在配有 Spectra-Physics 2000 型  $Ar^+$  离子激光器的 Dilor-Z<sub>24</sub> Raman 光谱仪上记录粉末样品在 264K 的 Raman 光谱. 采用 514.5 nm 激发线, 激光功率为 400 mW, 90° 收集散射, 光谱狭缝宽为  $2\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ .

### 结 果 和 讨 论

**C—H 伸缩振动区 ( $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ )** C—H 伸缩振动的 Raman 散射线强度作为结构探针, 已广泛地应用于类酯和生物双分子层膜有关体系的研究<sup>[6]</sup>. 由于某些 C—H 伸缩

Raman 线的相对强度可以提供碳链部分的构象无序和分子间相互作用的信息,因而在  $[n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2]_2\text{MX}_4$  这类层型固体化合物的物理化学性质研究中也引起了重视<sup>[7]</sup>.

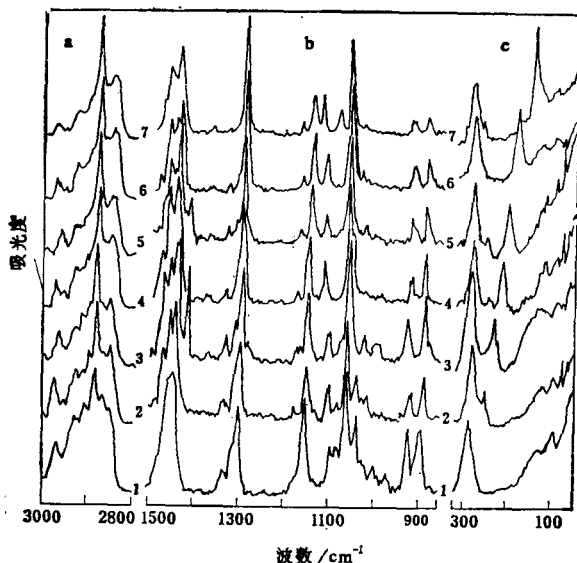


图1  $\text{C}_n\text{Zn}$  配合物的 Raman 光谱

a. C—H 伸缩振动区; b. 1500~850  $\text{cm}^{-1}$  区; c. 低频区  
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 表示碳原子数  $n$  分别为 7, 8, 9, 10, 11, 12 和 13

链的增长,链间相互作用有所减少,而奇数碳原子的减弱程度要比偶数碳原子显著.

中心处于 2930  $\text{cm}^{-1}$  的散射带被认为是 2850  $\text{cm}^{-1}$  与  $\text{CH}_2$  变角振动泛频产生的 Fermi 共振带,其峰强比  $r_2 = I_{2930}/I_{2850}$  与链的构象无序有关<sup>[11]</sup>.  $r_2$  增高,链中旁式构象含量增多,链无序加大. 实验结果表明  $r_2$  随碳链增长而减少. 同样,  $r_2$  值也呈现了碳链碳原子数的奇偶效应.

从特征频率来看,在 2976~2966  $\text{cm}^{-1}$  和大约在 2870  $\text{cm}^{-1}$  处的散射谱带可分别归属为  $\text{CH}_3$  的反对称和对称伸缩振动,因为它们的相对强度随链长增加而减小. 另外如图 1a 所示,  $\text{CH}_3$  反对称伸缩振动的频率值亦呈现奇偶效应,即偶数碳原子链的频率高于奇数碳原子链.

C—H 变角振动区 (1500~1200  $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{CH}_3$  反对称变角振动的 Raman 散射带在 1480~1468  $\text{cm}^{-1}$  间出现. 如图 1b 所示,它的相对强度随碳链增长而降低.  $\text{CH}_2$  变角振动分别在 1464~1456  $\text{cm}^{-1}$ , 1444~1440  $\text{cm}^{-1}$  和 1420~1418  $\text{cm}^{-1}$  间出现. 前面两个 Raman 散射带是由  $\text{CH}_2$  变角振动基频与  $\text{CH}_2$  的两个平面摇摆振动组频形成 Fermi 共振产生的<sup>[11,12]</sup>,而后一谱带则为晶体场因子群分裂带<sup>[12]</sup>. 这里又显示出奇偶效应. 即只有奇数碳原子链才产生分裂.  $\text{C}_n\text{Zn}$  未看到分裂是由于它在 244K 已经历了一个相变,与其他奇数碳链不同,它处于不同的相态.

在  $\text{C}_n\text{Zn}$  的 Raman 光谱中,如图 1a 所示,可以把 2850 和 2880  $\text{cm}^{-1}$  两个散射带分别归属为  $\text{CH}_2$  的对称和反对称伸缩振动. 强度比  $r_1 = I_{2880}/I_{2850}$  主要取决于扩充链的侧向堆积和构象无序<sup>[8~10]</sup>. 在这里,我们发现  $r_1$  还与链长有关. 图 2 表明,  $r_1$  随链长增加而增加,而且  $r_1$  同碳链中碳原子数目的奇偶性有关. 奇数碳链的  $r_1$  值要比偶数碳链的高. 这说明两者链的侧向堆积结构有差异. 值得注意的是:按 Snyder 等<sup>[9,11]</sup>的意见, 2880 与 2850  $\text{cm}^{-1}$  之间的峰谷背景强度与链间的相互作用有关. 图 1a 显示该区的强度变化. 即随碳链的增长而减弱,而且奇数碳原子链的减弱比偶数碳原子链要多一些. 说明随着碳

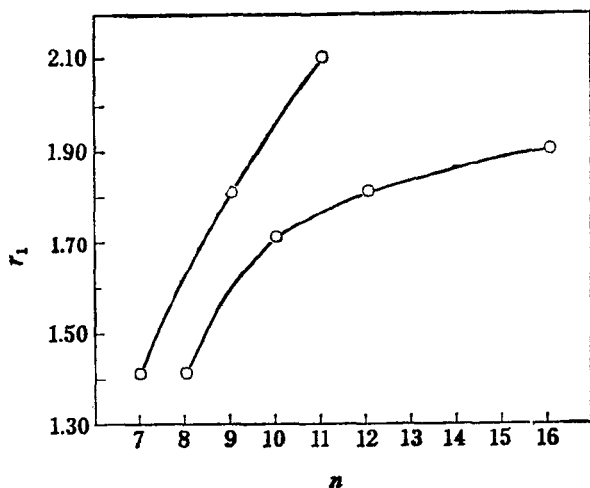


图2  $r_1$  值随碳原子数  $n$  的变化

中心位于  $1300\text{ cm}^{-1}$  的 Raman 谱带是  $\text{CH}_2$  的扭转振动带<sup>[18]</sup>。其频率对碳链长度不敏感,但是谱带半宽度和相对强度却强烈地取决于碳链中的碳原子数。即碳链愈长,半宽度愈小,相对强度愈高。

**C—C 骨架伸缩振动区**( $1200\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ ) 烃链的研究表明,此区内的 Raman 谱带是由 O—C 骨架的伸缩振动产生的。在  $\text{C}_n\text{Zn}$  中,  $1156\sim 1146\text{ cm}^{-1}$ ,  $1064\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  和  $1126\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  三个 Raman 谱带是全反式 C—C 伸缩振动<sup>[14]</sup>。其中第一个谱带为同相 C—C 伸缩振动<sup>[9]</sup>。当链长增加时,它的频率稍向低频移动。而且奇数链的频率稍高于偶数链。第二个谱带为异相 C—C 伸缩振动。从图 1b 中可以看到,  $1062\text{ cm}^{-1}$  带在  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$  内与链长无关,  $1116\text{ cm}^{-1}$  带从  $\text{C}_7\text{Zn}$  的  $1100\text{ cm}^{-1}$  增加到  $\text{C}_{16}\text{Zn}$  的  $1126\text{ cm}^{-1}$  (图 3),其频率强烈地取决于链长,此带的强度亦与链长有关。即强度随链增长而加大。约在  $1174\text{ cm}^{-1}$  处的平面摇摆振动带的频率<sup>[15]</sup>虽然因链长不同而异,但变化不大,且无规律。不过其相对强度随碳链的增长而增大。

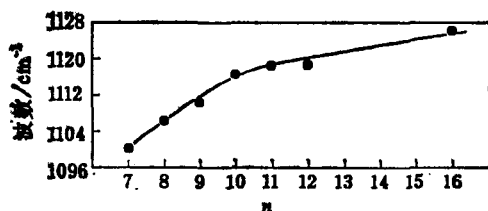


图 3  $1130\sim 1090\text{ cm}^{-1}$  区 C—C 伸缩振动随链长变化

**950~850  $\text{cm}^{-1}$  区** 本区出现两个中强 Raman 谱带。大约在  $890\text{ cm}^{-1}$  处的谱带可归为  $\text{CH}_3$  平面摇摆振动,因为它的相对强度随碳链的增长而逐渐减小。此 Raman 带的频率值与正烷烃的相近<sup>[18]</sup>,基本上与链长无关。另一个 Raman 谱带在  $930\sim 920\text{ cm}^{-1}$  间出现,如图 1b,谱带相对强度随碳链增长而减小。同时呈现出明显的奇偶效应。奇数碳链为单带,偶数碳链为双带。此双带相隔  $4\text{ cm}^{-1}$  左右,可归属为  $\text{NH}_3$  的平面摇摆振动<sup>[16]</sup>。

**低频区**( $300\sim 50\text{ cm}^{-1}$ ) 与碳链长度有关的琴式纵向声子振动(LAM)和阴离子  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  配位多面体的振动在此谱区内(图 1c)。LAM 的频率随链增长而减小,与  $m/n$  有关( $m$  是 LAM 振动的级次, $n$  是碳链中的碳原子数)。即:

$$\Delta\tilde{\nu} = A_1 + A_2(m/n) + A_3(m/n)^2 + \cdots + A_7(m/n)^6$$

式中  $A_1, A_2, A_3, \dots, A_7$  为最小二乘法拟合常数,量纲为  $\text{cm}^{-1}$ 。当  $m/n > 0.08$  时,高次项也要考虑<sup>[17]</sup>。由于其强度近似地正比于  $1/m$ ,我们只考虑它的基频。其结果列于表 1。为了比较,同时给出了正烷烃、脂肪酸和伯胺的 LAM 频率<sup>[18]</sup>。显然,这四类化合物的 LAM 频率均随链增长而下降。当  $n=12, 14, 16$  时,  $\text{C}_n\text{Zn}$ , 烷基铵和正烷烃的 LAM 频率几乎相同。当  $n < 12$  时,  $\text{C}_n\text{Zn}$  和正烷烃的 LAM 频率产生明显差异。而且差别随链长的缩短而增大。然而  $\text{C}_n\text{Zn}$  和伯胺的 LAM 频率几乎相等。这说明由正烷烃到  $\text{C}_n\text{Zn}$  和伯胺,  $\text{NH}_2$  和  $\text{NH}_3$  极性端对烃链的琴式运动有干扰。显然,这种干扰随着链长增加而下降。当  $n > 12$  时,  $\text{NH}_3$  极性端的干扰

表 1 正烷烃、脂肪酸、伯胺和  $\text{C}_n\text{Zn}$  配合物的 LAM 频率( $\text{cm}^{-1}$ )

$n$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$	$[\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3]_2\text{ZnCl}_4$
7	—	—	—	288
8	277.9	—	255	252
9	248.9	—	228	233
10	—	—	—	212
11	—	—	—	200
12	182.6	206	184	184
14	162.8	184	162	—
16	143.7	164	144	144

几乎可以忽略。如表 1 所示, 脂肪酸羧基的这种干扰作用比  $C_nZn$  配合物中的  $NH_3$  的更高。这是因为前一类化合物中的氢键强度大于后一类化合物。

本区的  $288\sim 280\text{ cm}^{-1}$ ,  $128\sim 124\text{ cm}^{-1}$  和大约在  $76\text{ cm}^{-1}$  处的三个 Raman 带可以归属为  $ZnCl_4$  产生的内振动。从单晶结构分析表明<sup>[4]</sup>,  $C_nZn$  的  $ZnCl_4^{2-}$  阴离子是四面体, 因此可以把高频 Raman 带归属为  $Zn-Cl$  伸缩振动。其他两个带为其变角振动。按孤立  $ZnCl_4^{2-}$  阴离子  $T_d$  对称性进行分析,  $ZnCl_4^{2-}$  应有四个 Raman 活性带, 两个伸缩振动  $\nu_1$  和  $\nu_3$  以及两个变角振动  $\nu_2$  和  $\nu_4$ 。  $\nu_1$  和  $\nu_3$  频率相近而重叠在一起, 使高频带的强度远远高于  $\nu_2$  和  $\nu_4$ 。

## 结 论

从上述讨论我们可以得出下列结论:

(1)  $C_nZn$  中烷基的  $C-H$  伸缩( $\nu_{CH_3}^s$ ,  $\nu_{CH_2}^{as}$ ,  $\nu_{CH_3}^{as}$ )振动、变角振动  $\delta_{CH_3}$ 、某些骨架伸缩振动和  $NH_3$  平面摇摆振动对链中碳原子数呈现明显的奇偶效应。表现在谱带的相对强度、频率和分裂情况的不同。

(2) 碳链长度对  $C_nZn$  中的某些  $C-H$  伸缩振动、变角振动、 $C-O$  伸缩振动和 LAM 频率、相对强度、半宽度或振动偶合作用起重要作用。

(3) LAM 频率比对应的饱和脂肪酸小, 而与对应的伯胺相近。说明极性端在晶体中的氢键作用弱于脂肪酸, 而与伯胺相近。

## 参 考 文 献

- [1] Sato, S.; Ikada, R.; Nakamura, D., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 123.
- [2] Schenk, K. J.; Chapuis, G., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 7141.
- [3] Busico, V.; Carfagna, C.; Salerno, V.; Vacatello, M.; Fittipaldi, F., *Sol. Energy*, **1980**, 24, 575.
- [4] Giajolo, M. B.; Corradini, P.; Pavone, V., *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, 533.
- [5] 郭 宁, 曾广赋, 王翠英, 席时权, *应用化学*, **1991**, 8(4), 71.
- [6] Okabayashi, H.; Kitagawa, T., *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1830.
- [7] Ricard, L.; Cavagnat, R.; Rey-Lafon, M., *J. Phys. Chem.*, **1935**, 89, 4887.
- [8] Rosenholm, J. B.; Larsson, K.; Dinh-Nguyen, N., *Colloid Polym. Sci.*, **1977**, 255, 1098.
- [9] Snyder, R. G.; Hsu, S. L.; Krimm, S., *Spectrochim. Acta*, **1978**, A34, 395.
- [10] Larsson, K., *Chem. Phys. Lipids*, **1972**, 9, 181.
- [11] Abbate, S.; Zerbi, G.; Wunder, S. L., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3140.
- [12] Ricard, L.; Rey-Lafon, M.; Biran, C., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5641.
- [13] Snyder, R. G.; Schachtschneider, J. H., *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 85.
- [14] Levin, Ira W., "In *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*", Vol. 11, ed. by Clark, R. J. H.; Hester, R. E., Heyden, London, **1984**, p. 18.
- [15] Casal, H. L.; Cameron, D. G.; Mantsch, H. H., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 5557.
- [16] Oxtton, I. A.; Knop, O., *J. Mol. Struct.*, **1978**, 43, 17.
- [17] Schaufele, R. F.; Shimanochi, T., *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 3605.
- [18] Amorim da Costa, A. M.; Geraldies, C. F. G. C.; Teixeira-Dias, J. J. C., *J. Raman Spectrosc.*, **1982**, 13, 56.

## Raman Spectroscopic Study of Layer Structure Compound



Guo, Ning   Zeng, Guang-Fu\*   Xi, Shi-Quan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

### Abstract

The C—H stretching, C—H bending, C—C stretching and the low-frequency vibration regions have been investigated by Raman spectroscopy for  $[n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3]_2\text{ZnCl}_4$  with  $n=7\sim 12, 16$ . It is found that their frequency and relative intensities are related to the length of carbon chain in the molecules and present the odd-even effect to carbon atom numbers in chain. Some changes in spectra are interpreted in terms of the different molecular packing and interaction of chain.