

三维钴金属有机框架的合成、晶体结构及性质研究

党明安^{1,2}, 钟元昊¹, 郜瑞敏¹, 李纲¹

(1. 郑州大学 化学与分子工程学院 河南 郑州 450001;

2. 河南省药品审评认证中心 河南 郑州 450004)

摘要: 使六水合氯化钴与多功能有机配体 2-(间溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸(*m*-BrPhH₃IDC)在溶剂热条件下反应,制得了网状金属有机框架 $\{[\text{Co}_3(\textit{m}\text{-BrPhIDC})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (配合物 1). 采用元素分析、红外光谱、粉末 X 射线衍射以及 X 射线单晶衍射表征了其组成和结构. 结果表明:钴离子在配体 *m*-BrPhIDC³⁻ 的桥联作用下,形成了新颖的复杂三维固态结构. 研究了配合物 1 在空气气氛下的热稳定性以及在 2~300 K 范围内的变温磁化率,发现相邻的钴离子间存在着弱的反铁磁耦合作用.

关键词: 咪唑二羧酸; 钴(II); 金属有机框架; 晶体结构; 性能

中图分类号: O 641.4

文献标志码: A

文章编号: 1671-6841(2014)04-0068-05

DOI: 10.3969/j.issn.1671-6841.2014.04.014

0 引言

近年来,在配位化学和材料化学领域,如何通过分子设计来构筑具有特定功能的金属有机框架材料(或称配位聚合物,或称有机-无机杂化材料)是一个具有挑战性的课题^[1-3]. 对于此类功能配合物来说,设计的关键有两点:一是金属离子的选择,二是有机配体的设计. 金属离子的选择一般是基于其固有的特性,比如为了设计发光性能良好的配合物,常常选择一些 d^{10} 电子构型的金属离子,如 Zn^{2+} , Cd^{2+} , 或者一些稀土金属离子,如 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 等做金属节点;有的时候为了分子结构的调控需要,还要考虑到金属离子的半径以及对配位原子的亲和度等. 相比较而言,有机配体的选择范围更为广泛,随着分子剪裁技术的发展,人们可以有目的地设计及合成配位点不同、配位原子不同、骨架结构不同、携带功能基团不同的多功能有机配体来参与金属有机框架材料的构建.

在众多的有机配体中,由于咪唑-4,5-二羧酸类配体含有一个咪唑环和两个羧基基团,因此表现出强的配位能力和繁多多变的配位模式^[4],可以制备出结构繁多、性能诱人的金属有机框架材料. 近几年来,作者所在课题组对在咪唑-4,5-二羧酸的咪唑环的 2 位引入苯基类取代基产生了强烈的兴趣. 最初的研究发现,2-苯基-4,5-咪唑二羧酸(PhH_3IDC)除了展现出良好的配位特性之外,引入的芳香基团会形成 $\pi-\pi$ 堆积,这就更有利于形成结构复杂的金属有机框架,采用此优良的构筑块得到了多个结构独特的配位聚合物^[5]. 受此激励,陆续对苯基进行了斥电子取代基的修饰,先后设计、合成了 2-(3,4-二甲基苯基)-咪唑-4,5-二羧酸($\text{H}_3\text{DMPHIDC}$)、2-(对甲氧基)苯基-4,5-咪唑二羧酸($\text{H}_3\text{MOPHIDC}$)、2-(3,4-二甲氧基苯基)-咪唑-4,5-二羧酸($3,4\text{-H}_3\text{DMOPHIDC}$)等系列有机配体,并制备了多个相关的金属有机框架^[6-7],报道了它们的制备技巧、结构特点以及热稳定性和发光性能等. 最近,考虑引入斥电子基团到苯基尤其是卤素基团如 Cl、Br、I 等,考察所得咪唑二羧酸配体的配位特点以及能否形成卤氢键而有益于结构的稳定,从而希望得到一批新的金属有机框架. 通过对 2-(对溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸(*p*-BrPhH₃IDC)配位能力的研究^[8],发现经斥电子基团修饰之后仍然表现出优良的配位特性. 因此,作者采用另外一个新的有机配体 2-(间溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸(*m*-BrPhH₃IDC)与六水合氯化钴在溶剂热条件下自组装,采用元素分析、红外光谱、粉末 X 射线衍射以及

收稿日期: 2014-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目, 编号 21341002, J1210060.

作者简介: 党明安(1969-),男,工程师,主要从事药物化学研究;通讯作者:李纲(1970-),男,教授,博士,主要从事功能配位化学研究, E-mail: gangli@zzu.edu.cn.

X 射线单晶衍射对得到的金属有机框架 $[\text{Co}_3(m\text{-BrPhIDC})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (配合物 1) 进行了组成和结构分析,讨论了所设计的有机配体的配位特性,进而研究了相关配合物的热稳定性以及磁性能。

1 实验部分

1.1 试剂和测试仪器

常用试剂购自商业渠道,均为分析纯品.参考文献[9]的方法合成了有机配体 $m\text{-BrPhH}_3\text{IDC}$.

元素分析使用美国 Flash 1112 型元素分析仪;红外光谱用 KBr 压片在 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上测定;热分析采用 NETZSCH STA 409PC 同步热分析仪,空气气氛下,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;粉末 X 射线衍射 (PXRD) 采用 PANalytical X'pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪测定 ($\text{Cu-K}\alpha, \lambda = 0.154\,178 \text{ nm}$).

1.2 $[\text{Co}_3(m\text{-BrPhIDC})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (配合物 1) 的制备

将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.011 9 g, 0.05 mmol), $m\text{-BrPhH}_3\text{IDC}$ (0.031 2 g, 0.1 mmol) 以及 3 mL 乙腈和 4 mL 水进行混合,搅拌 15 min 后滴加 0.1 mol/L NaOH 溶液 0.5 mL. 继续搅拌 3 min 后,将该混合液密封于 25 mL 的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,把反应釜置于烘箱内,缓慢升温至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温 4 d 后,以每小时 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 的速度降温,降至室温后将反应釜取出,得到红色块状晶体,用蒸馏水洗涤后自然干燥,产率为 45%. 元素分析按 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$ 计算,理论值 (%) 为: C, 28.18; H, 2.56; N, 5.98; 实验值 (%) 为: C, 28.64; H, 2.35; N, 5.77. IR (cm^{-1} , KBr): 3 334, 2 901, 1 957, 1 605, 1 488, 1 413, 1 271, 1 221, 1 123, 1 069, 1 007, 996, 885, 861, 816, 799, 787, 738, 694, 677, 655, 547, 511, 488, 441.

1.3 晶体测试

选择大小为 $0.20 \text{ mm} \times 0.18 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm}$ 的单晶在 Bruker Smart APEXII CCD 衍射仪上采用单色化的 Mo-K α 射线 ($\lambda = 0.071\,073 \text{ nm}$) 进行测定. 晶体结构采用直接法解出,并用傅立叶技术扩展,按各向异性进行修正. 最后采用全矩阵最小二乘法,依据可观察的衍射点进行最小二乘法优化,除氢原子采用各向同性热参数法,所有计算均使用 SHELXL-97 程序^[10]. 结果表明,配合物 1 的晶体属三方晶系,空间群为 $PR\text{-}3$. 晶胞参数为: $a = 2.461\,9(4) \text{ nm}$, $b = 2.461\,9(4) \text{ nm}$, $c = 1.393\,8(3) \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 7\,316.0(20) \text{ nm}^3$, $Z = 9$, $D_c = 1.914 \text{ mg}/\text{m}^3$, $\mu = 4.047 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 4\,167$. 最终偏离因子 $R = 0.064\,7$, $R_w = 0.151\,9$. 配合物 1 的主要键长和键角见表 1, CCDC: 1 015 604.

1.4 磁性质的测试

采用 SQUID Quantum Design MPMS-5 型仪器在 $1\,000 \text{ G}$ 的场强下,在 $2 \sim 300 \text{ K}$ 温度范围内,测定了配合物 1 的多晶样品的有效磁矩. 所有磁数据均经 Pascal 常数进行反磁校正^[11].

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的合成条件

综合文献以及本课题组的实验积累,发现对于咪唑二羧酸配体来说,采用水热或者溶剂热与金属盐反应是一个很有利的制备金属有机框架材料的反应条件. 这是由于在常温条件下,此类芳香基取代的有机配体在溶液中的溶解度不大,另外此类配体很容易与金属盐反应得到沉淀,不利于制备出单晶产物,而水热(溶剂热)反应条件则有利于单晶产物的培养. 但是,众所周知,水热或溶剂热所受的影响因素比较复杂,为了培养出产物的单晶,需要对实验条件反复摸索. 作者采用的有机配体经大量实验后得到的最佳实验条件为:反应物中 n (配体): n (金属盐)为 2:1,混合溶剂为乙腈和水,采用 NaOH 调节溶液酸碱度, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 d. 其他的反应条件不利于产物单晶的析出,常常得到粉末产物,而且经 XRD 测试和单晶产品不一致. 但是当严格采用所描述的实验条件制备目标产物时,重复性很好.

2.2 配合物 1 的晶体结构

X 射线单晶测试结果表明:配合物 1 是一个由 $m\text{-BrPhIDC}^{3-}$ 配体连接 Co^{2+} 形成的三维网状固态结构. 在配合物 1 的结构单元中,存在着 2 种均为六配位的 Co(II) 原子,但是它们的配位环境和构型差异比较大(图 1). 其中,Co1 与来自 2 个咪唑二羧酸配体的 2 个氮原子(N1 和 N2a)、2 个羧基氧原子(O2 和 O4a)以及 2 个配位水的氧原子(O5 和 O6)配位. Co2 则完全与 6 个氧原子配位,其中 4 个氧原子为来自 2 个咪唑二羧酸配

体的4个羧基,有2个氧原子来自2个配位水.

Co(1)—O 键长(0.208 1(4)~0.218 0(4) nm)接近于 Co(2)—O 键长(0.200 7(4)~0.221 0(6) nm). Co(1)—N(1)和 Co(1)—N(2)#1 的键长分别为 0.209 7(4) nm 和 0.210 5(4) nm. Co(1) 离子周围的键角为 $83.3(2)^\circ \sim 172.55(13)^\circ$, 而 Co(2) 离子周围的键角为 $86.0(2)^\circ \sim 180.0(4)^\circ$, 都有所偏离正八面体的键角 90° 和 180° , 可见都是稍微有所变形的八面体构型. 相邻的多个钴离子在脱去3个质子的 $m\text{-BrPhIDC}^{3-}$ 配体以 $\mu_2 - \kappa\text{O}, \text{O}': \kappa\text{N}, \text{O}$ 模式的桥联下, 形成了有趣且少见的优美结构, 如图2所示, 从 c 轴方向的分子堆积图可以观察到, 每一个轮胎状的环状结构内层是由6个有机配体整合六钴原子形成类似六元环的结构, 外层则是由多个有机配体桥联多个钴离子形成了圆形的结构, 这些花环之间通过有机配体的连接形成了类似蜂窝状的环环相扣的有趣结构. 为了更好地理解该配合物的结构, 给出了该配合物沿 c 轴方向的拓扑图(图3). 每一个有机配体连接了3个金属原子, 每一个金属原子连接了2个配体. 把配位水分子忽略, 配体 $m\text{-BrPhIDC}^{3-}$ 看做三连接的节点, Co(II) 原子看做双连接的节点, 即可以得到如图3所示的简化拓扑图.

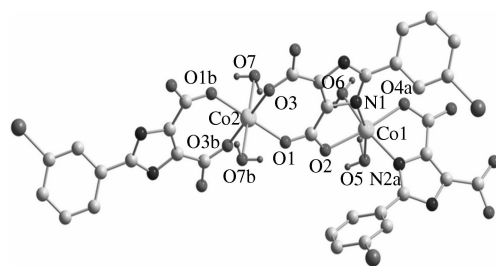


图1 配合物1中Co(II)离子的配位环境
Fig.1 Coordination environments of Co(II) cations of polymer 1

表1 配合物1的部分键长和键角

Tab.1 Selected bond distances and angles for polymer 1

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Co(1)—O(2)	0.208 1(4)	Co(1)—O(4)#1	0.209 2(3)	Co(1)—N(1)	0.209 7(4)
Co(1)—N(2)#1	0.210 5(4)	Co(1)—O(6)	0.214 4(4)	Co(1)—O(5)	0.218 0(4)
Co(2)—O(1)#2	0.200 7(4)	Co(2)—O(1)	0.200 7(4)	Co(2)—O(3)	0.203 6(4)
Co(2)—O(3)#2	0.203 6(4)	Co(2)—O(7)#2	0.221 0(6)	Co(2)—O(7)	0.221 0(6)
化学键	键角/($^\circ$)	化学键	键角/($^\circ$)	化学键	键角/($^\circ$)
O(2)—Co(1)—O(4)#1	172.55(13)	O(2)—Co(1)—N(1)	78.94(15)	O(4)#1—Co(1)—N(1)	100.73(15)
O(2)—Co(1)—N(2)#1	108.89(15)	O(4)#1—Co(1)—N(2)#1	78.43(14)	N(1)—Co(1)—N(2)#1	105.06(16)
O(2)—Co(1)—O(6)	86.07(16)	O(4)#1—Co(1)—O(6)	86.49(16)	N(1)—Co(1)—O(6)	90.38(19)
N(2)#1—Co(1)—O(6)	160.09(18)	O(2)—Co(1)—O(5)	87.07(17)	O(4)#1—Co(1)—O(5)	92.45(18)
N(1)—Co(1)—O(5)	165.04(17)	N(2)#1—Co(1)—O(5)	84.38(16)	O(6)—Co(1)—O(5)	83.30(2)
O(1)#2—Co(2)—O(1)	180.00(4)	O(1)#2—Co(2)—O(3)	87.08(15)	O(1)—Co(2)—O(3)	92.92(15)
O(1)#2—Co(2)—O(3)#2	92.92(15)	O(1)—Co(2)—O(3)#2	87.08(15)	O(3)—Co(2)—O(3)#2	180.00(2)
O(1)#2—Co(2)—O(7)#2	94.00(2)	O(1)—Co(2)—O(7)#2	86.00(2)	O(3)—Co(2)—O(7)#2	89.31(18)
O(3)#2—Co(2)—O(7)#2	90.69(18)	O(1)#2—Co(2)—O(7)	86.00(2)	O(1)—Co(2)—O(7)	94.00(2)
O(3)—Co(2)—O(7)	90.69(18)	O(3)#2—Co(2)—O(7)	89.31(18)	O(7)#2—Co(2)—O(7)	180.00(4)

对称码: #1: $x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3$; #2: $-x+1, -y, -z$.

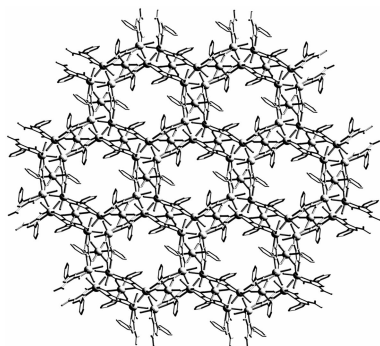


图2 配合物1沿 c 轴方向的三维网状结构
Fig.2 The layer structure of polymer 1 along the c -axis

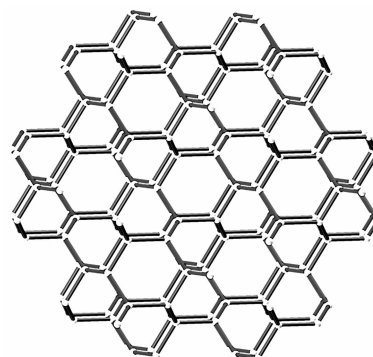


图3 配合物1的拓扑图
Fig.3 The topological graph of polymer 1

2.3 粉末 X 射线衍射和配合物的热稳定性

为了验证实验过程中所合成配合物的纯度,测定了配合物 1 的粉末 X 射线衍射图谱,与从单晶数据得到的粉末理论衍射图谱进行了对比.如图 4 所示,两个图谱能够很好地吻合,证实了所合成的配合物是均一的纯相.

为了研究配合物 1 的热稳定性,采用晶体样品测试了其在空气气氛下的热分解性能(图 5).从 TG 曲线可以看出,该配合物在 53.7 °C 之前保持稳定.随后,从 DTG 曲线可以清晰地看出配合物 1 表现为四步热失重过程:第一步(53.7 ~ 213.7 °C)以及第二步(213.7 ~ 242.4 °C)热失重结束,对应于失去 1 个游离水和 7 个配位水(测试值为 16.92%,理论值为 15.40%);随后出现一个短暂的恒重过程,当温度高于 389.3 °C 后,开始第三步到第四步的失重,到 552.4 °C 为止,总失重为 57.49%,对应于有机配体 *m*-BrPhIDC³⁻ 的热分解,标志着配合物结构的坍塌.随后出现一个恒重平台,说明热分解过程已经结束,得到的灰黑色残渣推测为 3CoO(理论值为 24.01%,测试值为 25.59%).从 DSC 曲线可以看出,在 150.6 °C 和 231.3 °C 有两个小的吸热峰,在 459.6 °C 有一个大的放热峰,分别对应着配合物 1 的热分解过程.

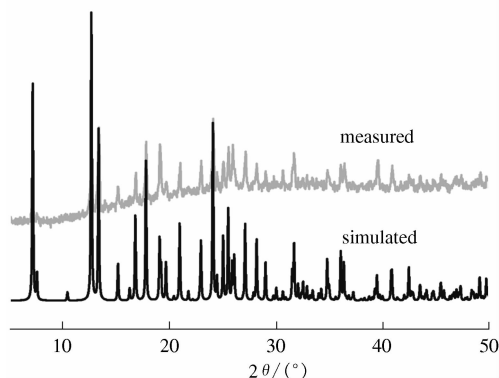


图 4 配合物 1 的粉末 X 射线衍射分析

Fig. 4 The PXRD patterns of polymer 1

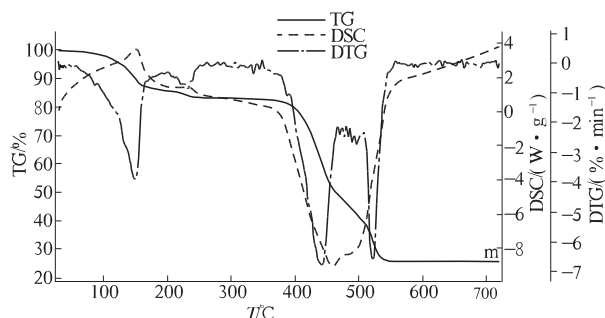


图 5 配合物 1 的热分析曲线

Fig. 5 The thermal analysis curves of polymer 1

2.4 配合物 1 的磁性能

图 6 给出了配合物 1 的 $\chi_M T \sim T$ 和 $\chi_M^{-1} \sim T$ 图,在 300 K 时,根据 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_M T)^{1/2}$ 得到的有效磁矩是 4.62 μ_B ,高于纯自旋钴的理论磁矩 3.87 μ_B ($S = 3/2$),这说明相邻钴离子之间存在着作用.随着温度的降低, $\chi_M T$ 数值不断降低,并在 2 K 时达到最低值 0.227 $\text{cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$,表明此配合物中,通过咪唑二羧酸配体桥连的 Co(II) 离子之间存在反铁磁耦合作用.此外,在整个温度范围内, $\chi_M^{-1} \sim T$ 的关系很好地符合了 Curie-Weiss 定律,根据 $\chi_M = C/(T - \theta)$ 拟合得到相应的参数为:Curie 常数 $C = 2.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$,Weiss 常数 $\theta = -25.4 \text{ K}$.负的 Weiss 值也进一步确证了磁性中心之间存在着反铁磁超交换或者是零场分裂以及自旋耦合作用.

正如晶体结构部分所描述的,有机配体 *m*-BrPhIDC³⁻ 桥联钴离子形成了复杂的三维结构,但截至目前,还没有人提出对三维钴配聚物磁性进行拟合的理论公式,所以只能尝试采用一维链状或者双核理论模型^[12]对磁数据进行最小二乘法拟合,遗憾的是,没有得到满意的拟合结果.显然,这是由于配合物 1 中钴离子间的磁作用比较复杂,不能采用简单的方法来处理所致.该配合物的磁行为和前期报道的类似咪唑二羧酸基钴配合物比较一致^[13].

3 结论

利用新设计的多功能有机配体 *m*-BrPhH₃IDC,在溶剂热条件下,和钴离子构筑出了一个新颖的三维金属

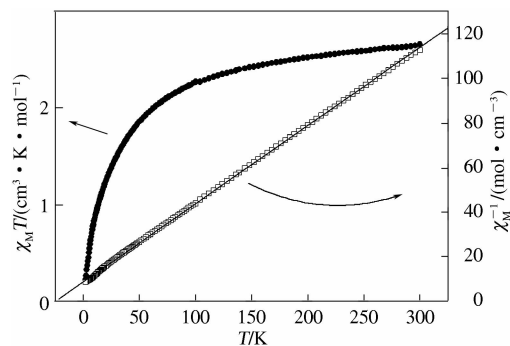


图 6 配合物 1 的 $\chi_M T \sim T$ 和 $\chi_M^{-1} \sim T$ 图

Fig. 6 Plots of $\chi_M T$ and χ_M^{-1} versus T for polymer 1

有机框架. 该有机配体呈现强的配位能力和复杂的配位模式, 热分析研究表明标题配合物的热分解过程分为四步进行. 进一步的研究发现, 相邻的钴离子间存在着反铁磁耦合作用.

参考文献:

- [1] Zhu Qilong, Xu Qiang. Metal-organic framework composites[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43 (16): 5468 – 5512.
- [2] 卢会杰, 丁德刚, 樊耀亭. 配位聚合物 $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{SO}_4^{2-}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的合成与晶体结构[J]. 郑州大学学报:理学版, 2004, 36(2): 91 – 94.
- [3] 秦小焕, 桂柳成, 邹华红, 等. 水分子桥连的二维配位聚合物 $[(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CoO}_7) \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成与晶体结构[J]. 广西师范大学学报:自然科学版, 2014, 32(1): 105 – 109.
- [4] Zhong Dichang, Lu Tongbu. Porous coordination polymers based on three planar rigid ligands[J]. Sci China Chem, 2011, 54(9): 1395 – 1406.
- [5] Wang Wenyue, Niu Xiling, Gao Yongchao, et al. One chiral and two achiral 3-D coordination polymers constructed by 2-phenyl imidazole dicarboxylate[J]. Cryst Growth Des, 2010, 10(9): 4050 – 4059.
- [6] Wang Chengjie, Wang Tao, Li Li, et al. MOFs constructed with the newly designed imidazole dicarboxylate bearing 2-position aromatic substituent: hydro(solvo)thermal syntheses, crystal structures and properties[J]. Dalton Trans, 2013, 42(5): 1715 – 1725.
- [7] Xiong Zhifang, Shi Bingbing, Li Li, et al. Construction of transition-metal coordination polymers using multifunctional imidazole dicarboxylates as spacers[J]. CrystEngComm, 2013, 15(24): 4885 – 4899.
- [8] 贾洪亮, 侯立芬, 张宇, 等. 由 2-(对溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸构筑的镍(II)配位聚合物的合成、结构及性质研究[J]. 无机化学学报, 2013, 29(9): 1897 – 1902.
- [9] Lebedev A V, Lebedeva A B, Sheludyakov V D, et al. Synthesis and N-alkylation of 2-alkyl- and 2-arylimidazole-4,5-dicarboxylic acid esters [J]. Russ J Gen Chem, 2007, 77(5): 949 – 953.
- [10] Sheldrick G M. SHELXL-97, program for the solution and refinement of crystal structures[CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [11] Carlin R L. Magnetochemistry[M]. Berlin:Springer-Verlag, 1986:98 – 105.
- [12] Fisher M E. Magnetism in one-dimensional systems; the Heisenberg model for infinite spin [J]. Am J Phys, 1964, 32(2): 343 – 345.
- [13] Li Li, Guo Beibei, Zhang Jiao, et al. Solvothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties of a 3D Co^{II} framework based on 2-*p*-isopropylphenyl imidazole dicarboxylate [J]. Inorg Chem Commun, 2013, 36(6): 86 – 89.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of a 3D $\text{Co}(\text{II})$ MOF

DANG Ming-an^{1,2}, ZHONG Yuan-hao¹, GAO Rui-min¹, LI Gang¹

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Henan Province for Drug Evaluation and Certification Center, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: A 3D metal-organic framework (MOF), $\{[\text{Co}_3(m\text{-BrPhIDC})_2(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (polymer 1) was solvothermally prepared through the reaction of 2-(*m*-bromophenyl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid (*m*-BrPhH₃IDC) with $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Its molecular structure was characterized by infrared spectroscopy, elemental analysis, PXRD and X-ray single crystal diffraction. The results showed that Co^{2+} atoms were connected by *m*-BrPhIDC³⁻ ligands to form a complicated 3D solid-state structure. The thermal and magnetic properties of polymer 1 were investigated as well. Magnetic measurement showed that the antiferromagnetic coupling between the $\text{Co}(\text{II})$ ions in polymer 1 could be observed.

Key words: imidazole dicarboxylate; cobalt(II); MOF; crystal structure; property