

吡啶基咪唑羧酸钴配合物的结构及磁学性质

景学敏,肖立伟,周秋香,戴富才

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院,河北 廊坊 065000)

摘要:在溶剂热体系下,2-(4-吡啶基)-1-氢-4,5-咪唑二羧酸(H_3L)与氯化钴反应合成了具有开放骨架结构的配合物 $\{[Co(HL)(CH_3CH_2O)](H_3O)\}_n$ 。单晶X-射线衍射分析表明它结晶于四方晶系 $I4_1/a$ 空间群(No. 88),晶胞参数为: $a = b = 1.897\ 70(3)$ nm, $c = 2.489\ 5(8)$ nm, $\beta = 90^\circ$, $V = 8.965(4)$ nm³, $Z = 2$ 。其中,Co(II)离子以八面体构型 CoN_3O_3 与3个HL-基团的N和O原子配位,有机配体HL-以T-型配位模式提供3个N原子和2个O原子与3个Co(II)离子配位,形成了3,3-连接的开放骨架结构,同时对配合物的红外光谱、热稳定性和磁学行为进行了研究。

关键词:配合物;晶体结构;溶剂热

中图分类号: O627.8

文献标志码: A

金属-有机骨架化合物(Metal-organic frameworks, MOFs)是在沸石分子筛基础上发展起来的一类新型多孔功能材料,具有超大的比表面积和可控的孔道结构,在催化、气体储存和分离、生物医药、光学和磁学等领域存在潜在的应用价值^[1-4],已成为当下材料领域的研究热点。由于金属离子和有机配体结构的多样化,截至目前数以万计的MOFs材料已经被合成出来,同时金属离子的研究几乎已经涵盖了元素周期表中的所有金属元素。有机配体的种类繁多,其中大多数为含有N、O或同时含有N和O两种配位原子的有机基团。4,5-咪唑二羧酸及其衍生物是一类性能优异的有机配体,由于分子中同时含有多个N和O原子配位点,同时由于取代基团的结构多样化以及空间效应的差异,与金属离子组装时可以得到结构和功能多样化的MOFs材料^[5-6]。

2-(4-吡啶基)-1-氢-4,5-咪唑二羧酸(H_3L),与4,5-咪唑二羧酸相比,由于多出的吡啶基团上N原子可以参与配位进而呈现了新的配位模式^[7-9],同时吡啶基团配位时产生的扭曲旋转作用,有利于新结构的产生,进而有利于系统研究空间效应对骨架结构的影响。基于此本文以 H_3L 为有机配体,在溶剂热体系下与过渡金属钴盐反应合成了具有3,3-连接的开放骨架配合物 $\{[Co(HL)(CH_3CH_2O)](H_3O)\}_n$,并对其进行了单晶结构解析、元素组成分析、红外光谱、热稳定性和磁学性质研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

有机配体 H_3L 为实验室合成^[10],其他药品如六水合氯化钴、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇和硝酸均购于国药集团化学试剂有限公司。

单晶结构测试采用Siemens SMART CCD单晶衍射仪。Siemens D5005 X-射线衍射仪收集衍射数据。元素组成分析分别采用Perkin-Elmer 2400有机元素分析仪和Perkin-Elmer Optima 3300 DV诱导耦合等离子体元素分析仪。红外光谱测试采用Nicolet Impact 410 FTIR红外光谱仪。热重测试采用NETZSCH STA 449C热重分析仪,空气气氛,升温速度10 °C/min。变温磁化率测定采用Quantum Design Model MPMS SQUID磁力计,

收稿日期:2016-10-20;修回日期:2016-12-20。

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(B2016408037)

作者简介(通信作者):景学敏(1982-),女,河北青龙满族自治县人,廊坊师范学院副教授,博士,研究方向:金属-有机多孔材料的设计合成及功能化,E-mail:jingxm1982@126.com。

测定时将定量的固体粉末装在一个圆柱形的小塑料容器内,压紧密封,固定在振动样品磁强计的震动杆上,振动方向与磁场方向垂直.

1.2 配合物的制备

将氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.010 g, 0.05 mmol)和 H_3L (0.012 g, 0.05 mmol)加入到硬质玻璃瓶中,然后加入体积比为1:1的DMF和无水乙醇共2 mL为溶剂,调节体系pH值为3,上述物质混合均匀后密封于105 °C烘箱中静置16 h,取出冷却至室温得到红色八面体块晶,将产物过滤后自然干燥,产率为78%(以元素Co计算).对干燥后的样品进行了粉末X-射线衍射(图1),衍射数据进一步证实了样品为纯相.元素分析实验值(wt%):C 42.75, H 3.59, N 12.46, Co 17.49;理论值(wt%):C 42.62, H 3.87, N 12.43, Co 17.43.由此可以确定该产物组成是: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{Co}$ ($FW = 338.17$).

1.3 配合物晶体结构测定

将单晶于Siemens SMART CCD衍射仪上,在293(2) K下使用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073$ nm)以 ω 扫描方式收集衍射数据,并采用 L_p 因子校正和半经验吸收校正.利用SAINT-5.0和SHELXTL-97程序对数据进行还原和结构解析.通过直接法确定结构模型中Co原子位置,然后分别确定C,N和O原子位置,H原子全部采取理论添加,质子化水分子上的H原子由于位置无法固定没有添加,对全部非氢原子坐标及各项异性参数进行了全矩阵最小二乘法修正,配合物的晶体学数据及精修参数列于表1.

表1 配合物的晶体学数据及结构精修

Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{Co}$	Absorption coefficient/ mm^{-1}	0.782
Formula weight	338.17	F(000)	2764
T/K	293(2)	θ range (deg)	2.15 ~ 20.02 $-18 \leq h \leq 16$
Crystal system	Tetragonal	Limiting indices	$-17 \leq k \leq 18$ $-23 \leq l \leq 23$
Space group	$I4_1/a$	Tot., Uniq Data	15 487/2104
a/nm	1.897 70(3)	unique (Rint)	0.040 2
b/nm	1.897 70(3)	Crystal size (mm)	0.24 × 0.22 × 0.28
c/nm	2.489 49(8)	Goodness - of - fit on F^2	1.009
$\beta/^\circ$	90	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	0.0335, 0.0760
Volume/($10^{-30} \times \text{m}^3$)	8.965 3(4)	R_1, wR_2 (all data)	0.0338, 0.0768
Dcalc/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.007		

$$^{\circ}R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}.$$

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

晶体结构解析表明配合物的不对称结构单元中存在一个晶体学独立的Co(II)离子,一个 HL^{2-} 基团,一个配位的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 离子和一个质子化的水分子(图2).Co(II)离子以正八面体配位模式存在 CoN_3O_3 ,其中3个N原子和两个O原子分别来自于3个独立的 HL^{2-} 基团(图3a),另外一个O原子来源于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 离子.有机配体 H_3L 失去一个氢质子后提供3个N原子和两个羧酸上的O原子以T-型配位方式与3个Co(II)离子连接(图3b).其中Co-O键和Co-N键的键长为0.205(2)~0.220(2) nm和0.218(3)~0.221(5) nm,O和N原子与Co(II)成键后的键角与文献报道的基本一致(表2).如图3c所示,相邻Co(II)离子之间通过 HL^{2-} 基团相互连接并按照一定方式排列就形成了配合物的三维骨架结构.利用Topos4.0软件对它的拓扑结构进行分析可知,结构中Co(II)离子和 HL^{2-} 基团均可以简化为3-连接节点(图3d),它们具有相同的配位序和顶点符号分别为3.5.8.12.17.25.37.50.61.73和{4.8.10},这表明配合物为3,3-连接单一节点的三维网络结构($\text{TD}_{10} = 292$).进一步研究发现配合物中存在两种不同类型孔道,一种是沿[001]方向大小为0.4 × 0.4 nm的正方形直孔道;另一种是沿[100]和[010]方向大小为0.4 × 1.2 nm的长方形直孔道,这说明结构中存在三维立体交叉直孔道,质子化的水分子填充在这些孔道中间来平衡骨架的负

电荷. 利用 PLATON 软件^[11] 模拟计算得到其范德华表面积和溶剂可接近体积分别为 229.55 nm^2 和 4.249 nm^3 , 有效体积占整个晶胞体积的 48.5%, 这说明配合物中存在丰富的孔洞结构, 为它在微孔材料方面的应用创造了条件.

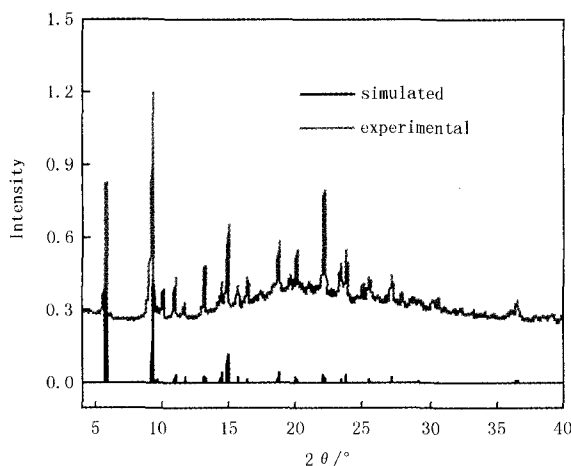


图1 模拟和实验X-射线粉末衍射谱图

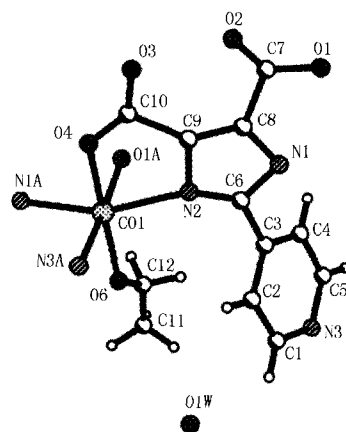


图2 配合物的晶体学独立单元图

表2 配合物的选择性键长键角表

Co(1) - O(4)	0.205(2)	N(1)#3 - Co(1) - O(1)#3	79.8(11)
Co(1) - O(6)	0.208(3)	O(4) - Co(1) - N(2)	78.3(10)
Co(1) - O(1)#3	0.220(2)	O(6) - Co(1) - N(2)	99.5(9)
O(1) - Co(1)#2	0.220(2)	N(1)#3 - Co(1) - N(2)	159.2(11)
Co(1) - N(2)	0.219(2)	O(1)#3 - Co(1) - N(2)	83.7(9)
Co(1) - N(3)#4	0.221(5)	O(4) - Co(1) - N(3)#4	85.9(18)
N(1) - Co(1)#2	0.218(3)	O(6) - Co(1) - N(3)#4	90.7(18)
N(3) - Co(1)#1	0.221(5)	N(1)#3 - Co(1) - N(3)#4	98.5(18)
Co(1) - N(1)#3	0.218(3)	O(1)#3 - Co(1) - N(3)#4	176.9(15)
O(4) - Co(1) - O(6)	175.7(10)	N(2) - Co(1) - N(3)#4	97.4(18)
O(4) - Co(1) - N(1)#3	89.4(10)	O(4) - Co(1) - O(1)#3	91.4(8)
O(6) - Co(1) - N(1)#3	93.8(10)	O(6) - Co(1) - O(1)#3	92.0(10)

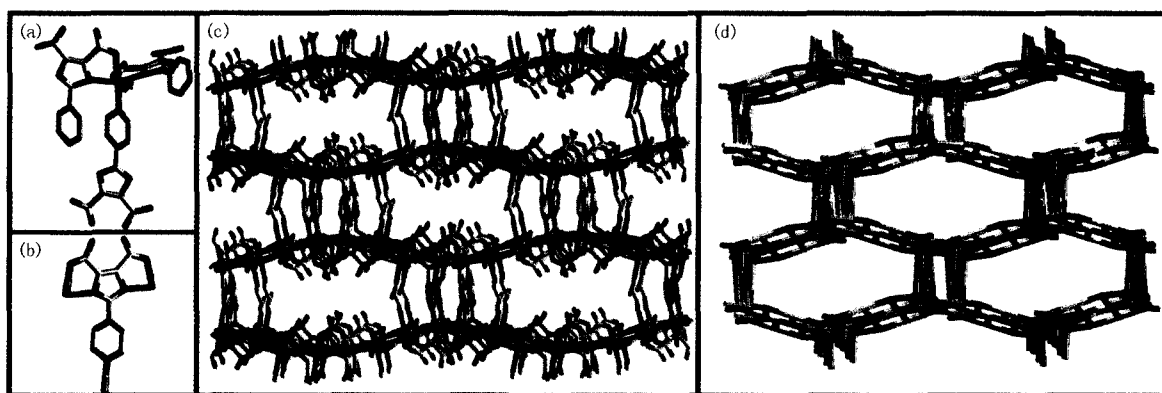
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-y+3/4, x-1/4, -z+7/4$ #2 $y-1/4, -x+3/4, z-1/4$ #3 $-y+3/4, x+1/4, z+1/4$ #4 $y+1/4, -x+3/4, -z+7/4$.

2.2 红外光谱表征

以 KBr 为基质, 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内分别测定了有机配体和配合物的红外光谱. 如图 4 所示, 在 $3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 从两个谱图上均可以观察到中等强度比较宽的吸收带, 对应为有机配体芳环上的 C-H, N-H 和羧酸上的 O-H 伸缩振动, 以及配合物中芳环上的 C-H 伸缩振动. 在配合物红外谱图上, $2850 \sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ 范围内可以观察到饱和烷烃的 C-H 伸缩振动, 归结为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 离子中的 C-H 伸缩振动, 同时在 1380 和 1465 cm^{-1} 处可以观察到 CH_3CH_2- 基团中不对称 C-H 键的面内摇摆振动. 在 $1700 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内两个谱图都可以观察到较强的吸收峰, 对应为分子中 C=C 和 C=N 双键的伸缩振动. 通过对照分析可以确定配合物中存在 HL^{2-} , 和 CH_3CH_2- 等基团, 这与晶体结构分析基本一致, 进一步证明了结构解析的正确性.

2.3 配合物的热稳定性

从配合物的 TG 曲线可以看出(图 5), 样品在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, 归结为去质子化水分子的脱去, 进一步加热配位的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 离子开始分解, 至 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 时分解完全. 在此温度区间内失重总量为 18.96% 与理论计算



(a) Co(II) 离子的配位模式; (b) HL₂-基团的 T-型配位模式; (c) 三维骨架结构; (d) 简化后的 3, 3'-连接拓扑结构.
(颜色: N蓝色, C灰色, O红色, Co绿色, 所有H被省略)

图3 配合物的结构图

的(质子化水分子 5.62% 和 CH₃CH₂O⁻ 离子 13.31%) 基本吻合. 随着温度的继续升高配合物的骨架结构开始塌陷, 至 560 °C 时恒重, 说明已完全转化为钴的氧化物 (CoO), 对应的失重量达 59.05% (理论计算 58.89%), 最后残余物质量为 22.07%, 与对应理论计算 22.18% (CoO) 基本吻合. 由此我们可以进一步推断配合物的骨架结构可以稳定到 260 °C.

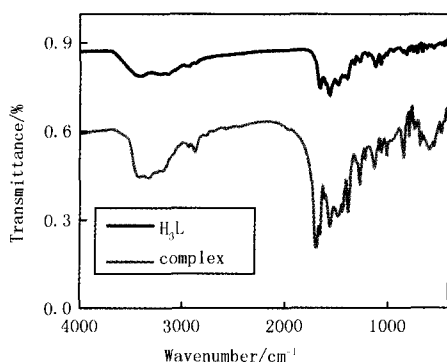


图4 有机配体和配合物的红外光谱图

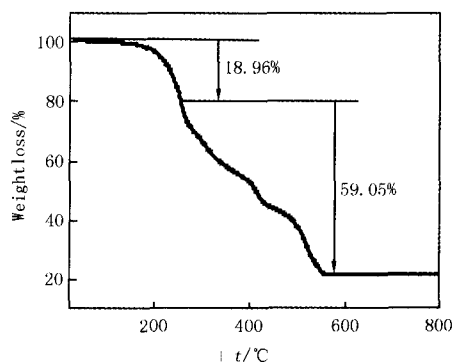


图5 配合物的TG曲线

2.4 配合物的磁学表征

在 1 000Oe 磁场强度和 300 - 4 K 温度区间内测定了配合物的变温磁化率曲线, 如图 6 中 $\chi_m T - T$ 曲线所示, 在 300 K 时, 配合物的 $\chi_m T$ 值为 $8.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 值随着温度的不断降低 $\chi_m T$ 值也迅速减小并且在 4 K 时达到极值 $1.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在此温度范围内配合物的磁化率曲线基本遵循 Curie-Weiss 定律 [$\chi_m = C/(T - \theta)$], 由此得到 Curie 常数 C 为 $8.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, Weiss 常数 θ 为 -14.18 K . 从 $1/\chi_m - T$ 曲线上可以观察到与之对应的变化趋势, 由此可以推断配合物中存在较强的反铁磁相互作用. 结合配合物结构分析可以推断这种反铁磁相互作用应该是存在于 Co(II) 离子之间, 配位后的 Co(II) 离子呈现有序排布, 进而增加了 Co(II) 离子之间的电子相互作用, 使配合物表现出反铁

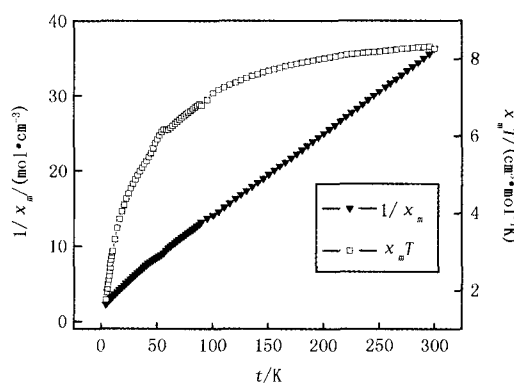


图6 配合物的变温磁化率曲线

磁相互作用, 配位后的 Co(II) 离子呈现有序排布, 进而增加了 Co(II) 离子之间的电子相互作用, 使配合物表现出反铁

磁行为.

3 结 论

在溶剂热体系下,2-(4-吡啶基)-1-氢-4,5-咪唑二羧酸与氯化钴反应合成了具有较强反铁磁性配合物 $\{[\text{Co}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})](\text{H}_3\text{O})\}_n$,单晶结构解析表明配合物中存在三维交叉直孔道结构且范德华表面积和溶剂可接近体积为 229.55 nm^2 和 4.249 nm^3 ,有望在气体吸附/储存和磁学领域得到应用.

参 考 文 献

- [1] Yi X C, Xi F G. Synthesis and click modification of an azido-functionalized Zr(IV) metal-organic framework and a catalytic study [J]. RSC Adv, 2015, 5:893-900.
- [2] McDonald T M, Mason J A, Kong X, et al. Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks [J]. Nature, 2015, 519: 303-308.
- [3] 李艳, 李耿. 偶氮苯水杨醛 Schiff 碱及金属配合物的合成与抗菌活性 [J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2016, 44(1):87-91.
- [4] 何传新, 周毓雯, 刘慧, 等. 取代基位置对钌(II)配合物与 DNA 的作用及荧光性质影响 [J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2012, 40(5): 86-89.
- [5] Sun Y, Zhang J, Chen Y, et al. Porous lanthanide-organic open frameworks with helical tubes constructed from interweaving triple-helical and double-helical chains [J]. Angew Chem Int, 2005, 44:5814-5817.
- [6] Liu Y, Kravtsov V, Eddaoud, M. Template-directed assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): an usf-ZMOF with an unprecedented zeolite topology [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47:8446-8449.
- [7] Li X, Wu B, Niu C, et al. Syntheses of metal-2-(pyridin-4-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate networks with topological diversity: gas adsorption, thermal stability and fluorescent emission properties [J]. Cryst Growth & Des, 2009, 9(8):3423-3431.
- [8] Chen L, Huang Y, Xiong R, et al. Synthesis and structures of two novel non-centrosymmetric metal-organic polymers containing 2-(pyridin-4-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid ligands [J]. J Mol Struct, 2010, 963:16-21.
- [9] Zheng J, Zhou D, Shi T, et al. Synthesis, properties, and X-ray crystal structures of two Ag(I) complexes with 2-(pyridin-4-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid [J]. J Coord Chem, 2014, 67(3):533-544.
- [10] Sun T, Ma J, Huang R, et al. The inner salt 4-carboxy-2-(pyridinium-4-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate mono-hydrate [J]. Acta Cryst, 2006, (E62):o2751-o2752.
- [11] Christipher T H. Topcolor assisted Technicolor [J]. Phys Lett B, 1995, 345(4):483-489.

Structure and Magnetic Property of Pyridyl-Imidazolecarboxylic Cobalt Complex

Jing Xuemin, Xiao Liwei, Zhou Qiuxiang, Dai Fucai

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers University, Langfang 065000, China)

Abstract: A cobalt(II)-2-(4-pyridyl)-imidazolecarboxylic complex $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ has been solvothermally synthesized by the reaction of 2-(4-pyridyl)-1H-4,4-imidazole dicarboxylic acid (H₂L) and cobalt chloride. Single crystal X-ray diffraction indicates that the complex crystallizes in the tetragonal system space group I41/a (No. 88) with crystal data $a = b = 1.8977\text{ nm}$, $c = 2.4895\text{ nm}$, $\beta = 90^\circ$, $V = 8.965\text{ nm}^3$ and $Z = 2$. The Co(II) cation adopts octahedral geometry CoN₃O₃ chelated with three H₂L- ligands while the H₂L- ligand acts as a T-shape ligand with three nitrogen and two oxygen atoms to coordinate with three Co(II) cations, they are further interconnecting to give rise to the 3,3-coconnected framework. Furthermore, the IR spectra, TG curve and magnetic behavior has been investigated.

Keywords: complex; crystal structure; solvothermal