

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

贾洪亮² 侯立芬¹ 张 宇¹ 袁鹏飞¹ 李 纲^{*,1}

(¹ 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001)

(² 郑州幼儿师范高等专科学校, 郑州 450000)

摘要: 本文首先合成了多功能有机桥联配体: 2-(对溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸(*p*-BrPhH₃IDC), 使之与 Ni(II) 在溶剂热条件下自组装, 得到了一个二维配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{p-BrPhH}_2\text{IDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)。采用红外光谱、元素分析以及 X-ray 单晶衍射表征了这个配合物的分子结构。结果表明: H₃BrPhIDC 配体表现出比较强的配位能力, 这和通过量子化学计算给出的预测一致。研究了此配聚物在空气气氛下的热稳定性以及采用变温磁化率研究了在 2.0~300 K 范围内的磁性质。结果表明: 在配合物 **1** 中, 相邻镍离子间存在着弱的反铁磁偶合作用。

关键词: 配位聚合物; 咪唑二羧酸; 合成; 晶体结构; 磁性质

中图分类号: O614.81·3 文章标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)09-1897-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.285

Synthesis, Structure and Properties of a 2-(*p*-Bromophenyl)-Imidazole Dicarboxylate-Based Ni(II) Coordination Polymer

JIA Hong-Liang² HOU Li-Fen¹ ZHANG Yu¹ YUAN Peng-Fei¹ LI Gang^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(² Zhengzhou Kindergarten Teachers' College, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: By the reaction of 2-(*p*-bromophenyl)-1*H*-imidazole-4,5-dicarboxylic acid (*p*-BrPhH₃IDC) with Ni(II) ion, one coordination polymer, namely, $[\text{Ni}(\text{p-BrPhH}_2\text{IDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) has been synthesized under solvothermal condition. Its molecular structure has been characterized by single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis and IR spectrum. The results reveal that it is a two-dimensional polymer, and the ligand *p*-BrPhH₃IDC shows strong coordination ability. Furthermore, the existence of intermolecular hydrogen bonds and $\pi \cdots \pi$ stacking interactions between the aromatic groups supplies the additional stabilization for the solid-state supramolecular structure of polymer **1**. The thermal properties of **1** and its magnetic behaviors have been studied in the temperature range of 2.0~300 K. Magnetic measurement shows that the antiferromagnetic coupling between the Ni(II) ions in complex **1** can be observed. CCDC: 913845.

Key words: coordination polymer; imidazole dicarboxylate; synthesis; crystal structure; magnetic property

近 20 年来, 在配位化学以及材料化学领域, 配位聚合物以其结构的多样性和可调控性以及离子

交换、气体吸附、催化、荧光、非线性光学、磁学等功能材料领域的潜在应用前景, 引起国内外研究人员

收稿日期: 2012-12-17。收修改稿日期: 2013-04-30。

国家自然科学基金(No.21071127)和教育部新世纪优秀人才项目(No.NCET-10-0139)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gangli@zzu.edu.cn; 会员登记号: S06N4925M1202。

的持续的研究兴趣^[1-3]。尽管每年都有相当数量的结构新颖的配聚物被合成出来,但是研究人员对于设计更多的结构独特、性能良好的配聚物的研究兴趣仍然十分强烈。通过对大量研究结果的总结,人们发现对配聚物结构影响最大的内部因素主要有两个:金属节点和有机连接体。对于金属节点而言,金属原子种类的不同,比如过渡金属或者稀土金属离子就有可能形成不同配位数、不同构型的配位环境,导致结构的差异和变化。有机连接体也就是有机桥联配体对于结构的调控起着至关重要的作用,比如有机配体携带配位原子的多寡、配体自身结构刚性的强弱、配体所携带取代基的种类(结构效应和电子效应)无不深刻影响着后续配聚物的结构和性能。考虑到有机配体的可剪裁性和易调控性,因而人们在设计、选择、合成多功能有机配体方面倾注了很大的精力。

由于 4,5-咪唑二羧酸以及相关的衍生物携有多个咪唑 N 和羧基 O 原子,它们在和金属离子配位时随着反应条件的不同,可以采取不同的脱质子形式以及复杂多变的配位模式^[4]。总结文献发现,人们所合成的 2-位 4,5-咪唑二羧酸衍生物大多集中在脂肪取代基,比如,甲基、乙基、丙基等,芳香基取代的只有吡啶基有一些报道。最近,我们课题组对苯基取代的 4,5-咪唑二羧酸衍生物产生了强烈的研究兴趣。我们采用 2-苯基-咪唑-4,5 二羧酸(PhH_3IDC)制备出了多个结构独特的配聚物并研究了它们的荧光、热稳定性等性能^[5-7]。受此鼓励,我们进一步采用多个斥电子基团对苯基进行了修饰,得到了系列相关衍生物,并对这些化合物的配位特点通过理论和实验进行了研究^[8-11]。结果表明:都呈现出强的配位能力和复杂多变的配位模式。这样以来,我们希望进一步考虑能否引入吸电子基团到苯基,然后通过量化计算对得到的衍生物的配位能力进行预测,通过实验来验证理论分析,从而为配聚物的合成提供新的有机连接体。

在本文,我们首次报道了以 2-(对溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸($p\text{-BrPhH}_3\text{IDC}$)为桥联配体,在溶剂热条件下,与硝酸镍反应,所得到的一个 2D 配聚物: $[\text{Ni}(p\text{-BrPhH}_2\text{IDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)。通过对此配位聚合物晶体结构的测试,研究了有机配体的配位特点,进而研究了配聚物中存在的弱作用力,如氢键、 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用等。此外,还研究了此配聚物的热稳定性以及磁性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:所用试剂均为分析纯品,使用前未进一步纯化。参考文献方法制备了有机配体 $p\text{-BrPhH}_3\text{IDC}$ ^[12]。

仪器:元素分析使用美国 FLASH 1112 元素分析仪,红外光谱在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内用 KBr 压片在美国 Nicolet NEXUS 470-FTIR 红外光谱仪上测定。晶体结构利用 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪测定。热分析是在德国耐驰 STA 409PC 热分析仪上测定,实验条件为空气气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。自由配体 $p\text{-BrPhH}_3\text{IDC}$ 的最优化结构和原子的自然键轨道(NBO)电荷分布由 GAUSSIAN 03 软件包处理。所有的计算在 B3LYP/6-311++G(d,p)理论水平上进行^[13]。采用 SQUID Quantum Design, MPMS-5 型仪器在 1 000 G 的场强下、在设定的温度 2.0~300 K 范围内,测定固体多晶样品的有效磁矩。所有的数据均经 Pascal 常数进行反磁校正^[14]。

1.2 配位聚合物 1 的合成

向 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.014 6 g, 0.05 mmol) $p\text{-BrPhH}_3\text{IDC}$ (0.015 6 g, 0.05 mmol) 的混合物中加入 3 mL 乙醇和 4 mL 水,搅拌 15 min 后用三乙胺(0.028 mL, 0.2 mmol)调节溶液 pH 到 8.0,继续搅拌 3 min,之后将混合溶液密封在 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜中。将反应釜放入烘箱内,升温至 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 。在此温度下恒温 3 d 后开始以每小时 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的速度降温。当达到室温后将反应釜取出,测得此时溶液的 pH 为 6.0,有绿色块状晶体生成。过滤出晶体后,用蒸馏水洗涤后将晶体置于空气中干燥,产率:56%。Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BrN}_4\text{O}_{10}\text{Ni}$ 实验值(%):C, 36.74; H, 2.40; N, 7.59; 计算值(%):C, 36.93; H, 2.24; N, 7.83。IR(cm^{-1} , KBr): 3 404(s), 3 116(w), 1 803(w), 1 540(w), 1 488(m), 1 286(w), 1 118(s), 1 072(s), 1 061(m), 832(s), 781(m), 746(s), 682(w), 618(m), 564(m)。

1.3 配聚物 1 的结构测试

选取大小为 $0.20\text{ mm}\times 0.18\text{ mm}\times 0.14\text{ mm}$ 的单晶,于 293(2) K 下在 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪上,用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描方式在 $2.24^\circ\leq\theta\leq 28.35^\circ$ 范围内收集单晶衍射数据。衍射强度数据进行了经验吸收校正、 Lp 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELXL-97 程序完成^[15]。

晶体学数据: 配合物 **1** 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数为: $a=0.990\ 3(3)$ nm, $b=1.356\ 1(5)$ nm, $c=0.995\ 8(3)$ nm, $\beta=113.312(6)^\circ$, $V=1.228\ 1(7)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.928$ g·cm⁻³, $\mu=4.110$ mm⁻¹, $F(000)=704$, $R=0.051\ 7$, $R_w=0.145\ 2$ 。

CCDC:913845。

2 结果与讨论

2.1 配体 p -BrPhH₃IDC 的配位能力的理论预测和合成技巧

自由配体 p -BrPhH₃IDC 的最优化结构和原子的自然键轨道(NBO)电荷分布计算表明(图 1), 自由配体 p -BrPhH₃IDC 中原子的 NBO 电荷分布主要有两个特点: (1) 负的 NBO 电荷主要分布在 N 和 O 原子上: 羧基氧原子的 NBO 电荷分布分别为 -0.597、-0.664、-0.645 和 -0.635 a.u., 咪唑 N 原子的 NBO 电荷分别为 -0.497 和 -0.456 a.u.。 (2) 与配体 PhH₃IDC^[3] 的 NBO 电荷分布相比较而言, 由于苯环对位上溴原子的引入使配体 p -BrPhH₃IDC 中 1 个咪唑 N (p -BrPhH₃IDC 中咪唑 N: 0.514 a.u.; p -BrPhH₃IDC 咪唑 N: 0.456 a.u.) 和 3 个羧基氧原子的负 NBO 电荷分布值略有降低 (PhH₃IDC 中羧基 O 的 NBO 电荷分布: -0.690、-0.650、0.665 和 -0.659 a.u.), 其余的咪唑 N 和羧基 O 原子的负 NBO 电荷分布则略有增加。尽管如此, 总的来说, 配体 p -BrPhH₃IDC 上的 N 和 O 原子仍然大量分布着负的 NBO 电荷, 也就是说计算结果仍然表明该配体的氧原子和氮原子具有强的给电子能力即具有潜在的强配位能力, 进一步的实验也证实了这一预测(Scheme 1)。

在溶剂热条件下, 使 H₃BrPhIDC 与 Ni(II)离子通过自组装构筑得到了一个金属有机配位聚合物, 其制备过程具有良好的重现性。在实验过程中, 溶剂的组成、原料的物质的量比、反应液的 pH 值大小、反应温度等因素均对配聚物的形成有直接影响。通过优化的合成条件: 采用三乙胺调节溶液 pH 值大小

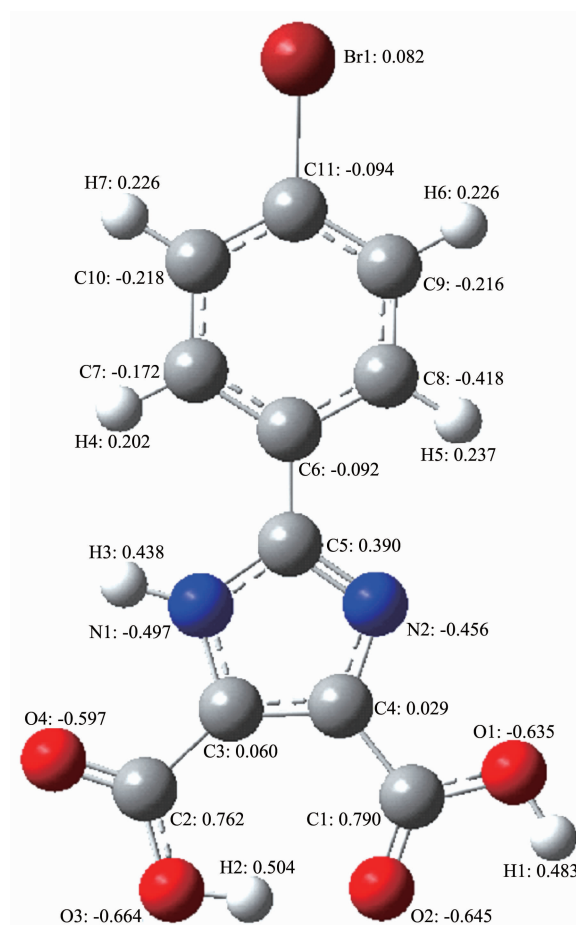


图 1 配体 p -BrPhH₃IDC 的最优化结构图以及 NBO 电荷分布值

Fig.1 Optimized geometry and NBO charge distributions of the free ligand p -BrPhH₃IDC

(反应前后的 pH 值分别为 8.0 和 6.0)、合适的溶剂比例等, 我们可以成功得到产物的单晶产品。如果改用其他阴离子金属盐, 只能得到一些不确定的无定形粉末, 这也说明了溶剂热反应复杂的影响因素。

2.2 配位聚合物 **1** 的晶体结构

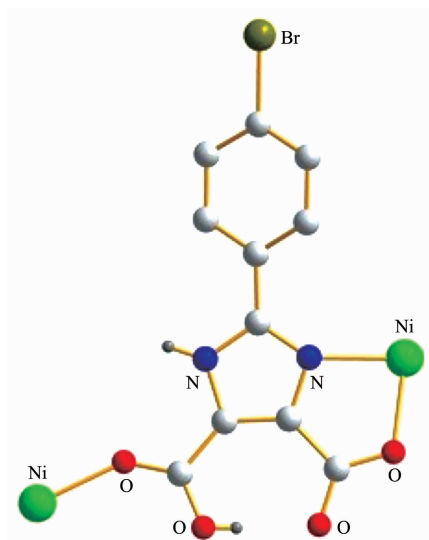
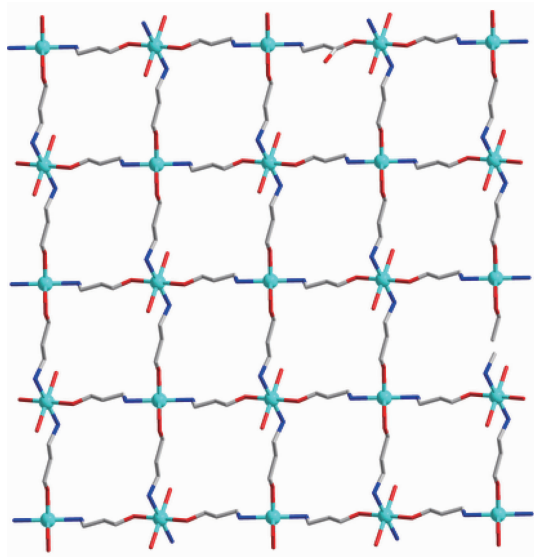
单晶 X-ray 测试表明: 配聚物 **1** 是一个由 μ_2 -H₂BrPhIDC-配体连接 Ni²⁺离子形成的二维菱形网格状结构(图 2)。

表 1 部分键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$)

Ni(1)-N(1)	0.208 3(3)	Ni(1)-O(1)	0.208 4(3)	Ni(1)-O(4)	0.2056(2)
O(4)-Ni(1)-O(4)a	180	O(4)-Ni(1)-N(1)	84.60(12)	O(4)-Ni(1)-N(1)	95.40(12)
N(1)-Ni(1)-N(1)a	180.00(12)	O(4)-Ni(1)-O(1)	96.72(10)	O(4)-Ni(1)-O(1)	83.28(10)
N(1)-Ni(1)-O(1)	80.53(11)	N(1)-Ni(1)-O(1)	99.47(11)		

Symmetry code: a: $-x+1, -y+2, -z$.

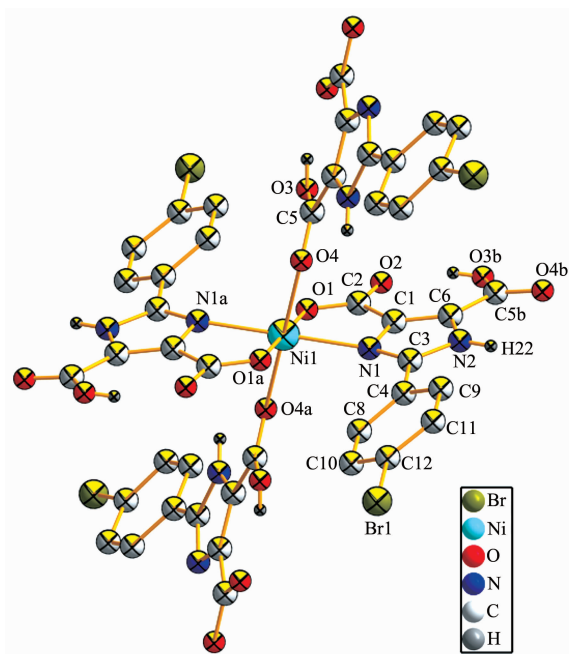
Scheme 1 咪唑羧酸配体 p -BrPhH₃IDC 的配位模式Scheme 1 Coordination mode of the p -BrPhH₃IDC ligand

H atoms, solvent molecules and part of the organic ligands omitted for clarity

图 2 配位聚合物 **1** 的网状结构图Fig.2 2D grid structure of polymer **1**

如图 3 所示,配聚物 **1** 的中心 Ni 原子处于六配位的扭曲的八面体中。来自于 μ_2 -H₂BrPhIDC 中的 2 个氧原子(O1 和 O1a)和 2 个氮原子(N1 和 N1a)处在赤道平面上,分别来自于另外 2 个 μ_2 -H₂BrPhIDC 有机配体中的 2 个羧基氧原子(O4 和 O4a)占据了轴向的位置。Ni-N 的键长为 0.208 3(3) nm, Ni-O 的键长范围在 0.205 6(2)~0.208 4(3) nm 之间,围绕中心 Ni²⁺ 的键角范围在 80.53(11)°~180° 之间,这些数据表明了该八面体存在一定的扭曲性。

在 **1** 中,每个 H₂BrPhIDC⁻ 离子都采用 μ_2 - kN,O :

Solvent molecule omitted for clarity; Symmetry code: a: $-x+1, -y+2, -z$; b: $x, -y+3/2, z+1/2$ 图 3 配位聚合物 **1** 的结构单元图Fig.3 ORTEP plot of polymer **1** with thermal ellipsoids at the 50% level

kO' 配位模式(Scheme 1)桥连相邻的 Ni(II) 离子,首先形成了无限长的一维链。这些一维链进一步靠其他 μ_2 -BrPhH₂IDC 配体的连接形成了一个二维面。在这个二维面中,4 个 Ni 原子与 4 个配体连接成一个菱形网格,而且 Ni 与 Ni 间的距离为 0.841 22(21) nm。此外,通过相邻的平行苯环(苯环与苯环间的距离为 0.358 0 nm)或者相邻平行咪唑环之间(咪唑环与咪唑环间的距离为 0.368 2 nm) 的 π - π 堆积作用形成了一个三维固态超分子结构(图 4),且分子间氢键 O(3)-H(21)⋯O(2)c (Symmetry code: c: $x, -y+3/2, z-1/2$) 和 N(2)-H(22)⋯O(5) 增加了 3D 结构的稳定性。

2.3 红外光谱分析

配聚物 **1** 在 4 000~400 cm⁻¹ 间的红外光谱测试表明存在着水分子、羧基、苯环和咪唑环的特征振动峰。配聚物的 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动峰主要出现 1 400~1 650 cm⁻¹ 范围内。在 3 400 和 3 500 cm⁻¹ 处出现强而宽的 ν_{OH} 伸缩振动峰主要是由配聚物中的结晶水分子引起的。配体中芳香基团苯环的骨架振动峰出现在 1 400~1 700 cm⁻¹ 范围内。在 1 550 cm⁻¹ 和 1 800 cm⁻¹ 处出现的强吸收峰为配聚物中咪唑环上的 C=N 和 C=C 伸缩振动峰。总之,配聚物 **1** 的红外光谱数据与它们的晶体结构分析是相

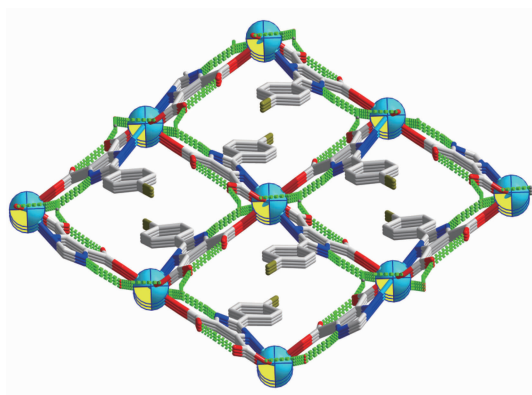


图 4 通过 π - π 堆积以及氢键作用连接的 **1** 的 3D 固态堆积图

Fig.4 3D supramolecular network of **1** supported by the π - π stacking and H-bonds

一致的。

2.4 热稳定性

为了研究此配聚物的热稳定性,我们采用微晶样品测试了在空气气氛下,样品的热分解行为。

如图 5 所示,配聚物 **1** 第一步和第二步从 64.0 °C 缓慢开始,到 400.6 °C 失重结束,总失重为 45.97% (理论值为 47.83%),这一步对应于分子结构单元中游离水分子和一个有机配体 *p*-BrPhH₂IDC 的分解;第三步失重范围为 400.6~602.8 °C,失重为 42.43% (理论值为 41.72%),对应于其余有机配体片段的热解。最后得到的 11.60% 绿褐色残渣,推测为 NiO(理论值为 10.45%)。

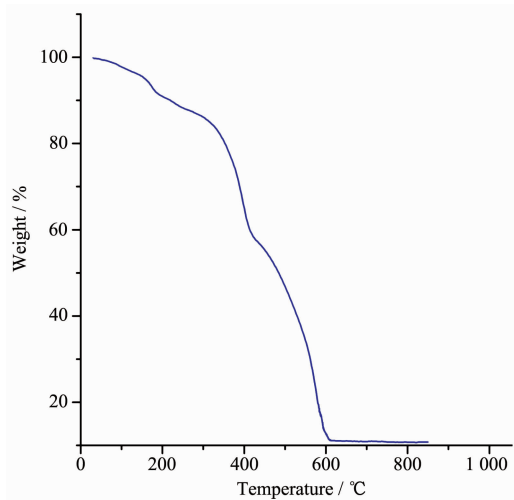


图 5 配聚物 **1** 的 TG 图

Fig.5 TG curve for complex **1**

2.5 配聚物 **1** 的磁性能

图 6 给出了配聚物 **1** 的 $\chi_M T \sim T$ 和 $\chi_M^{-1} \sim T$ 图,在 300 K 时根据 $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_M T)^{1/2}$ 计算的有效磁矩是

$3.01\mu_B$,略高于理论计算值 $2.830\mu_B$ ($S=1, g=2.0$)。随着温度的降低, $\chi_M T$ 数值不断降低,并在 18.27 K 时达到最低值 $0.551\mu_B$,表明此配合物通过咪唑二羧酸配体桥连的 Ni(II)离子之间有反铁磁耦合作用。此外,在 25.0~300 K 的温度范围内符合 Curie-Weiss 定律,根据 $\chi_M = C/(T-\theta)$,拟合计算得到相应的参数为 $C=1.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta=-46.0 \text{ K}$, Weiss 常数为负值也进一步确证了磁性中心之间存在着反铁磁超交换。

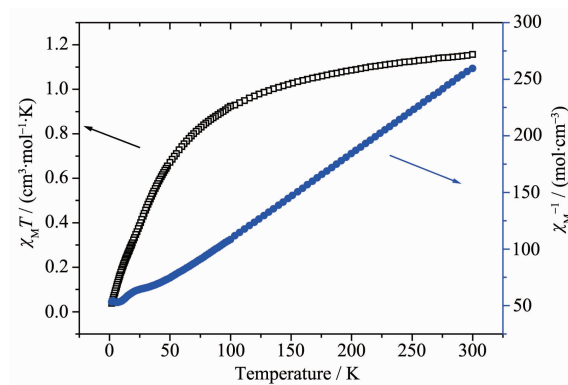


图 6 配合物 **1** 的 $\chi_M T \sim T$ 和 $\chi_M^{-1} \sim T$ 图

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

由于到目前为止,尚没有对二维配聚物的磁性理论拟合公式,所以我们曾尝试采用一维链状理论模型公式^[16]对磁数据进行最小二乘法拟合,但没有获得理想的结果,这可能是由于配合物 **1** 中镍离子间的磁作用比较复杂的缘故。类似的磁行为也可以在二维配聚物 $[\text{Ni}(\text{cpna})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ^[17] ($\text{H}_2\text{cpna}=5$ -(2'-carboxylphenyl)nicotic acid; $\text{bpy}=2,2'$ -bipyridine) 观察到。

3 结 论

本论文采用量子化学计算对利用吸电子 Br 原子修饰的 2-(对溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸($\text{H}_3\text{BrPhIDC}$)的配位能力进行了理论预测,最后采用其作为桥联配体,在溶剂热条件下,与 Ni^{2+} 离子构筑出了一个新的配聚物。对此配聚物的晶体结构研究证实了有机配体的强配位能力,此外还发现:反应温度、pH 值和金属盐的类型等均可能影响配聚物的成功合成。热分析研究表明配聚物 **1** 比较易于受热分解,此外,在相邻的镍离子存在着反铁磁耦合作用。

参考文献:

- [1] Lu Z Z, Zhang R, Li Y Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*:4172-4174

- [2] TAO Zhao-Ling(陶兆林), CUI Jie-Hu(崔节虎), QIN Ling(覃玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(12):2633-2637
- [3] ZHAI Bing(翟滨), YI Yong-Ling(伊勇玲), HAN Nan-Nan(韩楠楠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(12):2535-2539
- [4] Li Z F, Luo X B, Gao Y C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, **384**:352-362 and references therein
- [5] Wang W Y, Niu X L, Gao Y C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**:4050-4059
- [6] Wang W Y, Yang Z L, Wang C J, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:4895-4902
- [7] Zhu Y, Wang W Y, Guo M W, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, **14**:1432-1435
- [8] Wang C J, Wang T, Zhang W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:1091-1094
- [9] Cao X J, Zhang J, Wang C J, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:4357-4368
- [10] Cao X J, Liu Y, Wang L Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, **392**:16-24
- [11] Zhang Y, Luo X B, Yang Z L, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:7382-7394
- [12] Lebedev A V, Lebedeva A B, Sheludiyakov V D, et al. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2007**, **77**:949-951
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *GAUSSIAN 03, Revision C. 02*, Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2004 (SN: Pople, PC21390756W-4203N).
- [14] Carlin R L. *Magnetochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, **1986**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH, **1993**.
- [17] LU Dong-Yu (吕东煜), GAO Zhu-Qing (高竹青), GU Jin-Zhong (顾金忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(11):2318-2322