

两例配位聚合物 $[\text{MCl}_2(\beta\text{-ala})]_n$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$; $\beta\text{-ala}=\text{3-氨基丙酸}$)的结构相变

苏榆钧 许 可 袁 伟 黄瑞康 张伟雄* 陈小明*
(中山大学化学学院, 广州 510275)

摘要: 利用 3-氨基丙酸($\beta\text{-ala}$)和过渡金属氯化物构筑了 2 例互为异质同晶的配位聚合物 $[\text{MCl}_2(\beta\text{-ala})]_n$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$ (**1**), Ni^{2+} (**2**)), 并通过差示扫描量热法、变温 X 射线单晶衍射以及变温介电测试研究了它们的结构相变。配合物 **1** 和 **2** 的结构中, 相邻的 M^{2+} 离子通过 2 个氯离子和 1 个双齿羧基的桥联作用形成一维配位链。在升/降温过程中, **1** 和 **2** 分别在 236、224 K 和 309、302 K 附近发生高温相($Pnam$)与低温相($Pna2_1$)之间的温致结构相变; 该相变主要是由配体的铵乙基由高温相中的两重无序状态冻结为低温相中的有序状态而引起的, 该有序-无序型相变使这两个化合物在相变温度附近都表现出介电台阶及介电弛豫的共存现象。

关键词: 配位聚合物; 结构相变; 有序-无序相变; 介电异常

中图分类号: O614.81⁺2; O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)11-2005-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.247

Phase Transitions of Two Coordination Polymers $[\text{MCl}_2(\beta\text{-ala})]_n$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$; $\beta\text{-ala}=\text{3-Aminopropionic Acid}$)

SU Yu-Jun XU Ke YUAN Wei HUANG Rui-Kang ZHANG Wei-Xiong* CHEN Xiao-Ming*

(School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Two new isomorphous coordination polymers, $[\text{MCl}_2(\beta\text{-ala})]_n$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$ (**1**) or Ni^{2+} (**2**), $\beta\text{-ala}=\text{3-aminopropionic acid}$), were constructed by assembling 3-aminopropionic acid and transition metal chlorides. Their reversible structural phase transitions were disclosed by differential scanning calorimetry (DSC), variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and dielectric measurements. In **1** and **2**, the adjacent M^{2+} ions are mix-bridged by two $\mu_2\text{-Cl}^-$ ions and a *syn-syn* carboxylate group from $\beta\text{-ala}$ ligand, resulting in one-dimensional polymeric coordination chains. Both **1** and **2** undergo reversible phase transitions, which occur at critical temperature ($T_{\text{c-heating}}$, $T_{\text{c-cooling}}$) of 236, 224 K and 309, 302 K, respectively, with a change of space group between $Pnam$ at the high-temperature phase (HTP) and $Pna2_1$ at the low-temperature phase (LTP). The phase transitions are mainly related to the dynamic change of ammonium ethyl group from two-fold disorder in HTP to static ordered state in LTP. Such order-disorder structural phase transitions lead to the coexistence of step-like dielectric anomaly and dielectric relaxation in the vicinity of the phase transition. CCDC: 1555337, **1**_LTP; 1555336, **1**_HTP; 1555339, **2**_LTP; 1555338, **2**_HTP.

Keywords: coordination polymer; structural phase transition; order-disorder phase transition, dielectric anomaly

收稿日期: 2017-07-31。收修改稿日期: 2017-09-21。

国家自然科学基金(No.21290173, 91422302, 21671202)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhangwx6@mail.sysu.edu.cn, cxm@mail.sysu.edu.cn

0 引言

固-固结构相变材料,特别是铁电相变材料,因其在开关、传感及信息存储等领域具有重要应用价值而受到广泛关注^[1-10]。在微观层面上,柔性分子片段的有序-无序变化在触发结构相变过程中往往起着关键的作用,因此将柔性结构片段组装成分子晶体,进而利用它们的有序-无序变化引起结构的对称性破缺,是合成相变材料的一种有效方法^[10-14]。例如,简单的离子型化合物 $[(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ 和 $[(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NH}_2]\text{Br}$ 中,柔性二异丙铵阳离子在变温过程中的有序-无序变化即产生了伴随着极性到非极性结构的相变行为,进而使其低温相表现出优异的铁电性能^[12-13]。

柔性阳离子嵌入于较刚性的无机阴离子配位链之间而形成的配合物中^[14-20],其柔性基元的冻结过程亦是当前用于设计调控结构相变及其物理性能变化的一个重要途径。例如,我们的早期研究发现,利用质子化的吡咯烷鎓离子与无机链构筑的六方钙钛矿配合物 $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}][\text{CdCl}_3]$ 中^[10],其柔性阳离子的分子动力学可在降温中被分步冻结,进而产生两步结构相变以及异常的非线性光学转变。在进一步寻找基于一维配位链的结构相变材料过程中,我们留意到 3-氨基丙酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, 简称 $\beta\text{-ala}$)的羧酸根可以与氯离子共同作为混合桥联基元^[21-22],同时含有柔性的亚乙基易于产生有序-无序转变,因此非常适于构筑可发生结构相变的一维链状配位聚合物。在本论文中,我们利用 $\beta\text{-ala}$ 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行反应,获得了 2 例同构的一维链状配位聚合物 $[\text{MCl}_2(\beta\text{-ala})]_n$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$ (**1**), Ni^{2+} (**2**)), 并使用差示扫描量热分析、变温 X 射线单晶衍射及变温介电测试等揭示了它们的有序-无序型结构相变机理以及介电异常现象。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

所用试剂都是市售所得,未进一步纯化而直接使用。配合物的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图是在 Bruker D8 ADVANCE($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)上收集,设定电压 40 kV,电流 40 mA, 2θ 扫描范围 $5^\circ\sim 35^\circ$;配合物的热重分析(TGA)曲线是在 TA 公司 Q50 热重分析仪上,以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,在 N_2 气氛下测得;配合物的差示扫描量热(DSC)测试在 TA

Q2000 上,以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,在 N_2 气氛下测得;变温介电测试使用同惠 TH2828A 精密数字电桥,测试频率范围为 10~100 kHz,使用电场振幅为 1.0 V。

1.2 合成

$[\text{CoCl}_2(\beta\text{-ala})]_n$ (**1**):在烧杯中加入 $\beta\text{-ala}$ (10 mmol, 0.89 g)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol, 2.38 g)以及 10 mL 水,搅拌使其完全溶解得到透明溶液。将上述溶液置于真空干燥箱中,在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下抽真空蒸发至干可大批量得到紫色固体 **1**(产率接近 100%)。在玻璃试管中加入 $\beta\text{-ala}$ (0.2 mmol, 0.018 g)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.048 g) 以及 3 mL 异丙醇,密封后置于烘箱中,在 $120\ ^\circ\text{C}$ 下加热 3 d,得到可用于单晶衍射测试的紫色块状晶体 **1**。经粉末衍射分析确认样品纯度(补充材料图 S1)。

$[\text{NiCl}_2(\beta\text{-ala})]_n$ (**2**):该化合物的合成方法与化合物 **1** 类似,只是将原料中的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 换成等物质的量的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,产品为黄色块状晶体或固体(产率接近 100%)。经粉末衍射分析确认样品纯度(补充材料图 S1)。

1.3 X 射线单晶结构分析

化合物 **1** 和 **2** 的单晶衍射数据分别是在 XtaLAB P300DS($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)衍射仪和 Rigaku R-Axis SPIDER IP($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)衍射仪上收集测定,吸收校正采用 ABSCOR^[23]程序。单晶衍射的测试温度通过 Rigaku GasFlow GN2 装置提供的恒温氮气气流来控制。单晶结构均是使用 SHELX-97^[24]程序进行解析和精修,采用直接法进行结构初始模型解析,然后用最小二乘法对晶体结构进行精修,最后再经过差值傅立叶法算出了非氢原子坐标,非氢原子的温度因子均采用自由精修。氢原子位置通过理论加氢方法确定。具体晶体学参数与精修结果见表 1。

CCDC:1555337, **1**_LTP;1555336, **1**_HTP;1555339, **2**_LTP;1555338, **2**_HTP。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

热重分析表明(补充材料图 S2),**1** 和 **2** 分别在 530 和 570 K 以上才发生样品分解。DSC 测试表明(图 1),**1** 和 **2** 在测试的温度范围内各表现出一对热异常峰,其对应的吸、放热温度($T_{\text{c-heating}}$ 、 $T_{\text{c-cooling}}$)分别为 236、224 K 和 309、302 K,暗示它们分别在这些温度

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学参数
Table 1 Crystallographic parameters of complexes 1 and 2

Complex	1		2	
Formula	$[\text{CoCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]$		$[\text{NiCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)]$	
Formula weight	216.91		218.71	
Phase	1_LTP	1_HTP	2_LTP	2_HTP
T / K	150	315	150	315
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$Pna2_1$	$Pnam^c$	$Pna2_1$	$Pnam^c$
a / nm	0.676 09(4)	0.678 80(4)	0.665 46(3)	0.668 68(4)
b / nm	1.280 4(1)	1.256 04(7)	1.285 34(5)	1.268 76(7)
c / nm	0.771 18(4)	0.802 95(5)	0.769 05(3)	0.794 61(5)
V / nm^3	0.667 56(7)	0.684 60(7)	0.657 80(5)	0.674 14(7)
Z	4	4	4	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.178	2.124	2.208	2.155
All, unique reflection	4 711, 1 241	3 691, 724	4 586, 1 295	3 183, 707
R_{int}	0.072 7	0.053 1	0.040 0	0.024 0
Unique reflection $[I > 2\sigma(I)]$	1 117	637	1 271	660
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.035 7	0.034 5	0.020 8	0.023 0
R_1 (all data) ^a	0.044 9	0.038 9	0.021 1	0.024 1
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^b$	0.081 3	0.092 2	0.047 9	0.065 3
wR_2 (all data) ^b	0.094 5	0.097 1	0.048 0	0.066 0
Flack	0.01(5)	—	-0.01(1)	—
BASF	0.47(6)	—	0.29(3)	—
Completeness / %	99.4	99.8	100	99.1
GOF	1.036	1.024	1.044	1.025

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$; ^c In order to compare with the unit cells of LTP, non-standard settings were selected for HTP space group.

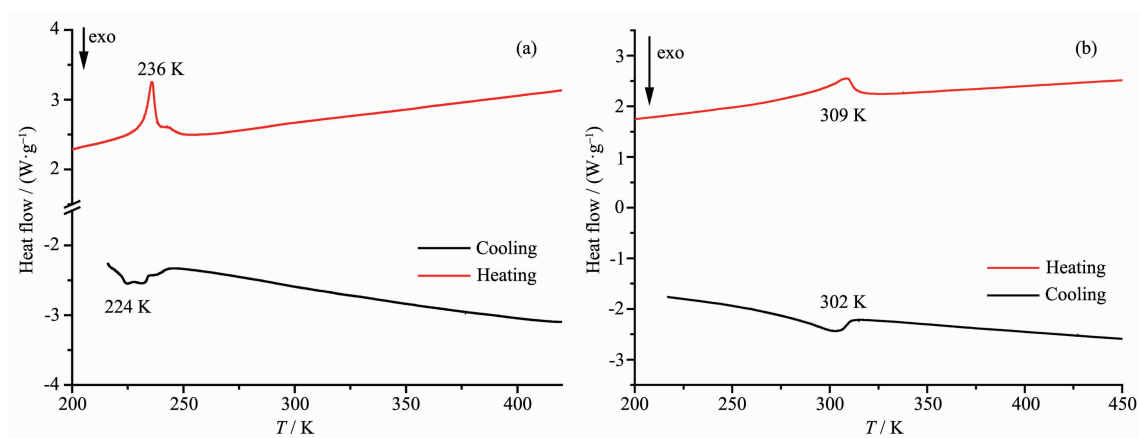


图 1 配合物 1 (a)和 2 (b)的差示扫描量热(DSC)分析

Fig.1 DSC curves for 1 (a) and 2 (b)

附近发生了可逆的结构相变。本文中将低于与高于相变温度的物相分别称为低温相 (LTP) 与高温相 (HTP)。1 和 2 升温过程中相变对应的焓变值分别为 0.29 和 0.25 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 单晶结构

单晶结构分析表明, 1 和 2 互为异质同晶体, 它们的 HTP 和 LTP 分别结晶在 $Pnam$ 和 $Pna2_1$ 空间群。这里以 1 为例详细介绍其结构变化。

如图 2a 所示, **1**_LTP 的晶体学独立单元中包含有 1 个 Co(II)离子、2 个氯离子和 1 个 β -ala 配体。Co(II)离子采用六配位的八面体构型,分别与 4 个氯离子和 2 个来自 β -ala 配体的氧原子配位。相邻的 2 个 Co(II)离子被 2 个氯离子和 1 个 *syn,syn*-COO⁻桥联起来,其 $\angle$ Co1-Cl1-Co1A 和 $\angle$ Co1-Cl2-Co1A 分别为 $85.75(6)^\circ$ 和 $87.38(6)^\circ$,从而在 *a* 轴方向形成一维配位链,其链内 Co $\cdots$ Co 距离为 0.339 5(1) nm。 β -ala 配体上质子化的氨基与同一个配体上羧基的 O 原子形成分子内 N-H $\cdots$ O 氢键 (N1 $\cdots$ O1 距离为 0.269 9(8) nm),并与一个链内的氯离子形成 N-H $\cdots$ Cl 弱氢键(N1 $\cdots$ Cl1B 距离为 0.333 0(7) nm)。这些平行于 *a* 轴方向的配位链通过相邻链间的 N-H $\cdots$ Cl 氢键相互作用(N $\cdots$ Cl 距离为 0.313 3(7) nm)堆积成三维结构。值得注意的是,LTP 单晶结构中,所有铵

乙基均沿着 *c* 轴方向定向排列,因此产生极性结构。

与 **1**_LTP 相比,**1**_HTP 的独立单元化学组分减半,包含 1 个占有率为 0.5 的 Co(II)离子、1 个氯离子和 1 个所有原子占有率均为 0.5 的 β -ala 配体 (图 2b)。**1**_HTP 中金属离子的配位模式以及配位链的堆积模式均与 **1**_LTP 一致。两者的结构最大区别在于,铵乙基呈现出镜面对称的二重无序。无序中的 2 组铵乙基均与同一个 O 形成 N-H $\cdots$ O 氢键(N1 $\cdots$ O1 距离为 0.269 1(6) nm),并分别与链内的 2 个 Cl⁻形成链内的 N-H $\cdots$ Cl 弱氢键 (N1 $\cdots$ Cl1B 距离为 0.339 3(6) nm)。HTP 和 LTP 相比,由于铵乙基的无序产生了晶体学镜面,因此形成中心对称的结构,因此这是一个典型的“有序-无序型”结构相变。此外,由 HTP 转变为 LTP 时,其对称元素数目由 8 个减少为 4 个,其 Aizu 符号为 *mmmFmm2*,是属于 88 种铁

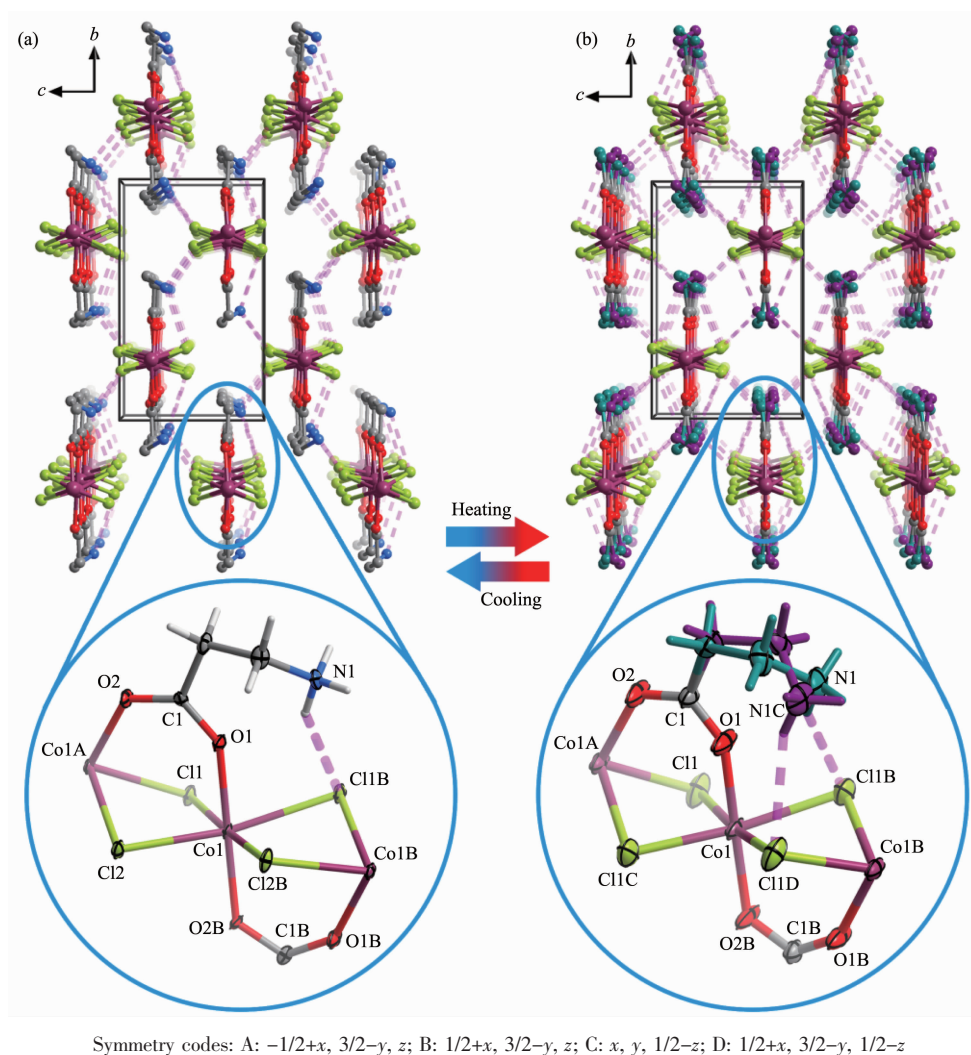


图 2 配合物 **1** 的 LTP (a) 和 HTP (b) 的结构示意图

Fig.2 Crystal structures of **1** at the low-temperature phase (a) and the high-temperature phase (b)

电相变类型之一^[25]。不过可惜的是,由于难以获得足够大的单晶样品,而且 **1** 和 **2** 均具有较强的吸湿性,因此我们目前无法进一步通过单晶体电滞回线来验证 LTP 的铁电性质。

化合物 **1** 和 **2** 之间的细微结构差别,导致了两者相变温度的差异。由于 **1** 和 **2** 的结构相变来源于铵乙基低温下的“冻结”与高温下的“解冻”转变,而铵乙基主要是在 c 轴方向上摆动,因此晶体结构 c 轴方向上堆积的紧密程度对相变温度有重要影响。由于 Ni^{2+} 的半径比 Co^{2+} 小, **2** 中 $\text{Ni}-\text{Cl}$ 键长比 **1** 中 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键长短;特别地, **2** 中的配位链在 c 方向上的链间相互作用更显著,例如,150 K 的单晶结构表明,链间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键相互作用的 $\text{N}\cdots\text{Cl}$ 距离在 **2** 中为 0.312 5(2) nm,稍短于 **1** 中的 0.313 3(7) nm,因而使 **2** 的 c 轴(0.7690 5(3) nm)比 **1** 的(0.771 18(4) nm)要短。这种更紧密的链间堆积使 **2** 更难到达“解冻”状态,因此具有较高的相变温度。

2.3 变温介电研究

我们对 **1** 和 **2** 的粉末压片样品进行了变温介电测试,如图 3 所示,它们的变温介电谱比较相似,均在相变温度附近出现了介电台阶和介电弛豫共存现

象,即介电值在相变温度点上出现拐点,而在稍低于相变点的温度下呈现出频率依赖的介电弛豫行为。以 50 kHz 下的介电常数(ϵ')为例,化合物 **1** 和 **2** 的 LTP 的 ϵ' 值分别为 4.9 和 7.4 (150 K),而当它们加热转化为 HTP 时, ϵ' 值明显升高,分别为 8.5 和 17.0 (320 K), LTP 到 HTP 的介电值增幅分别约为 73% 和 130%。这种台阶状介电转变行为在介电开关方面具有潜在应用价值。

一般来说,材料的介电响应有 3 种内在起源:电子位移,离子位移与偶极重新取向。在这些化合物中,铵乙基的动态变化是引起介电突变的主要因素。即在 HTP 中,铵乙基可被视作处在无序动态摆动状态,因而在外电场下容易被极化;而在 LTP 中,铵乙基则处在有序“冻结”状态,因而在外场下可以发生的极化程度明显小于 HTP。当 2 个化合物从 LTP 逐渐升温到接近于相变点时,由于极性基元铵乙基“冻结”的状态逐渐开始松动,从而造成了介电弛豫。315 K 的单晶结构表明,化合物 **2** 的铵乙基可以摆动的幅度($\text{N1}\cdots\text{N1C}$ 距离为 0.104 4(8) nm)比 **1** 的($\text{N1}\cdots\text{N1C}$ 距离 0.086(1) nm)更大,因此化合物 **2** 从 LTP 转化至 HTP 时,可以得到更大的介电值增幅。

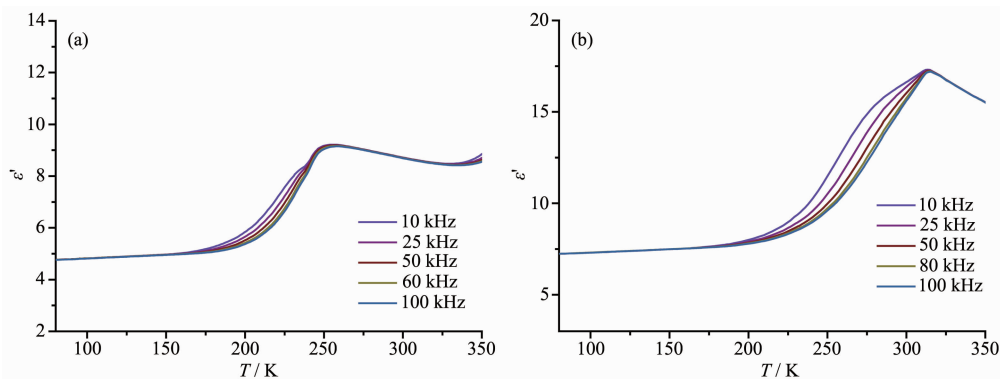


图 3 配合物 **1** (a) 和 **2** (b) 的变温介电测试

Fig.3 Temperature-dependent dielectric constant of **1** (a) and **2** (b)

3 结 论

采用顺磁金属 Co(II) 和 Ni(II) 离子合成了 2 例同构的一维链状配位聚合物 **1** 和 **2**, 对它们在结构相变时伴随的热效应、结构变化以及介电异常进行了研究。通过原位单晶测试表明,它们结构中的铵乙基存在从高温相两重无序到低温相有序的结构转变,是造成有序-无序型结构相变的主要来源。变温介电谱测试表明, **1** 和 **2** 在相变温度点均表现出阶梯状介电异常,使得它们在介电开关方面存在潜力应

用价值。本工作中展示了一种新型一维配位聚合物的组装策略,并使磁性链与结构相变共存,可为今后开发多功能材料提供参考。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Scott J F. *Science*, **2007**, *315*(5814):954-959
- [2] Horiuchi S, Tokura Y. *Nat. Mater.*, **2008**, *7*(5):357-366

- [3] Akutagawa T, Koshinaka H, Sato D, et al. *Nat. Mater.*, **2009**, **8**(4):342-347
- [4] Zhang W, Xiong R G. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(2):1163-1195
- [5] Zhang W, Ye H Y, Graf R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(14):5230-5233
- [6] Xu W J, Chen S L, Hu Z T, et al. *Dalton Trans.*, **2016**, **45**(10):4224-4229
- [7] Garcia-Fernandez A, Bermudez-Garcia J M, Castro-Garcia S, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**(9):4918-4927
- [8] Xu W J, Li P F, Tang Y Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(18):6369-6375
- [9] Li P F, Liao W Q, Tang Y Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(25):8752-8757
- [10] Xu W J, He C T, Ji C M, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**(28):5886-5890
- [11] Shi P P, Tang Y Y, Li P F, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, **45**(14):3811-3827
- [12] Fu D W, Zhang W, Cai H L, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **23**(47):5658-5662
- [13] Fu D W, Cai H L, Liu Y, et al. *Science*, **2013**, **339**(6118):425-428
- [14] Zhang Y, Ye H Y, Zhang W, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, **1**(1):118-123
- [15] Lander J J. *Acta Crystallogr.*, **1951**, **4**:148-156
- [16] Ye H Y, Zhang Y, Fu D W, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, **53**(42):11242-11247
- [17] Liao W Q, Ye H Y, Zhang Y, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(23):10614-10620
- [18] Willett R D, Bond M R, Haije W G, et al. *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**(4):614-620
- [19] Zhang Y, Liao W Q, Fu D W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(15):4928-4931
- [20] Zhang Y, Liao W Q, Fu D W, et al. *Adv. Mater.*, **2015**, **27**(26):3942-3946
- [21] YU Xiao-Lan(余小岚), TONG Ye-Xiang(童叶翔), CHEN Xiao-Min(陈小明), et al. *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni*(中山大学学报:自然科学版), **1997**, **36**(3):115-117
- [22] Nandhini M S, Krishnakumar R V, Sivakumar K, et al. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2002**, **58**:m307-m309
- [23] Messerschmidt A, Schneider M, Huber R. *J. Appl. Cryst.*, **1990**, **23**:436-439
- [24] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, **A64**:112-122
- [25] Aizu K. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1969**, **27**(2):387-396