

亚铁烷基咪唑自旋交叉配合物的合成及其金属有机凝胶性能

王娅琴¹ 张海霞¹ 张舒恒¹ 何 威¹ 葛芳圆¹ 陈雨欣¹ 顾志国^{*,1,2}

(¹ 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

(² 合成与生物胶体教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 通过 1-庚烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛(L¹)、1-十四烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛(L²)、1-十六烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛(L³)、1-十八烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛(L⁴)、1-二十烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛(L⁵)分别和四氟硼酸亚铁与 1-苯乙胺反应一步法合成了配合物 **1~5**。利用红外光谱(IR)、元素分析(EA)手段对 **1~5** 进行表征。配合物 **1** 的 X 射线单晶衍射结构研究表明, 每个结构基元中包含 1 个[Fe(L¹)₃]²⁺阳离子和 2 个四氟硼酸根阴离子。铁(II)金属中心与 3 个配体上的 6 个 N 原子配位, 形成面式八面体单核化合物。Fe(II)-N 键长表明配合物 **1** 中的 Fe(II)在 173 K 时处于低自旋状态。在[Fe(L¹)₃]²⁺中, 相邻配体中的苯环和咪唑环形成分子内 π - π 相互作用; [Fe(L¹)₃]²⁺进一步通过烷基链与芳香环之间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用形成超分子网络结构。磁性测试表明, 配合物 **1** 表现出不完全的自旋交叉性能, 转换温度为 341 K; **2** 为高自旋顺磁性化合物, **3~5** 则表现出不完全的自旋交叉行为。以具有较长烷基链的配合物 **2~5** 作为凝胶因子, 环己烷作为溶剂可形成对应的金属有机凝胶 **MOG2~MOG5**。扫描电子显微镜(SEM)图片显示 **MOG2~MOG5** 凝胶都具有三维网络状孔隙结构。**MOG2~MOG5** 表现出可逆的凝胶-溶胶转变, 在热和机械力的作用下, **MOG2~MOG5** 金属有机凝胶迅速转变为溶胶状态, 且静置后能够恢复至凝胶状态, 表现出良好的刺激响应性和自修复能力。

关键词: Fe(II)配合物; 自旋交叉; 金属有机凝胶; 刺激响应性

中图分类号: O614.81[†] 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)12-2260-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.254

Synthesis and Gelation Ability of Spin-Crossover Iron(II) Alkyl Imidazole Complexes

WANG Ya-Qin¹ ZHANG Hai-Xia¹ ZHANG Shu-Heng¹ HE Wei¹

GE Fang-Yuan¹ CHEN Yu-Xin¹ GU Zhi-Guo^{*,1,2}

(¹School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

(²Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: Complexes **1~5** were synthesized by one-step reaction of 1-heptyl-1*H*-imidazole-2-carboxaldehyde(L¹), 1-tetradecyl-1*H*-imidazole-2-carbaldehyde (L²), 1-hexadecyl-1*H*-imidazole-2-carbaldehyde (L³), 1-octadecyl-1*H*-imidazole-2-carboxaldehyde(L⁴), 1-eicosyl-1*H*-imidazole-2-carboxaldehyde(L⁵) with ferrous tetrafluoroborate and 1-phenylethylamine, respectively. The five complexes have been determined by IR spectra and elemental analysis. X-ray crystallography reveals that each unit in **1** contains one [Fe(L¹)₃]²⁺ cation and two BF₄⁻ anions. The iron(II) center coordinates with six N donor atoms from three ligands to form a octahedral mononuclear compound with fac-configuration. The Fe(II)-N bond distances indicate that the Fe(II) sites of **1** are in low-spin state. As for [Fe(L¹)₃]²⁺, intramolecular π - π interactions are present between phenyl group and imidazole ring of an adjacent ligand, and then a supramolecular architectures are further formed by C-H $\cdots\pi$ interactions between alkyl chain and aromatic ring. Magnetic measurements reveal that **1** displays incomplete spin-crossover behaviour at 341 K, and **2** is a high-spin paramagnetic compound, while **3~5** show incomplete spin-crossover behaviour. The

收稿日期: 2019-06-05。收修改稿日期: 2019-08-01。

国家自然科学基金(No.21771089)和中央高校基本科研业务经费(No.JUSRP21936, JUSRP51725B)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhiguogu@jiangnan.edu.cn

corresponding metallogels **MOG2~MOG5** were formed by using complexes **2~5** with longer alkyl chains as gelator and cyclohexane as solvent. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that the **MOG2~MOG5** had 3D network pore structure. Reversible gel-sol transitions were found in **MOG2~MOG5**. Under the influence of heat and mechanical force, **MOG2~MOG5** were rapidly converted to sol, which can be restored to gel after being stationary, showing good stimulation-response and self-healing ability. CCDC: 1920725, **1**.

Keywords: Fe(II) complexes; spin-crossover; metallogels; stimulus responsiveness

0 引言

超分子凝胶是一种介于固体和液体之间的准固态物质,它通过小分子间 π - π 堆积、疏水作用以及氢键等非共价作用力自组装形成三维网络结构,进而阻止溶剂分子的自由流动形成凝胶体系^[1]。与以聚合物为凝胶因子的传统凝胶相比,小分子结构简单,且分子间通过弱作用力形成空间网状结构,使其具有更好的生物相容性、刺激响应性和自愈能力^[2]。金属有机凝胶(metal-organic gels, MOGs)是指在具有配位能力的有机配体中,引入金属离子,通过金属配位作用诱导形成凝胶;或者以金属配合物为凝胶因子,通过非共价相互作用形成凝胶^[3]。金属有机凝胶兼具金属离子和有机配体的特点,其种类的多样性实现了合成上的无限性。金属有机凝胶的配位环境可控,金属中心多样的物理化学性质(如光、磁、氧化还原性等)使其在可视化识别^[4]、药物化学^[5]、催化^[6]等领域具有潜在应用价值。

自旋交叉(spin-crossover, SCO)是指在一定的外界环境干扰(如光照、压力、磁场等)下,电子排布为 $3d^n(4 < n < 7)$ 的过渡金属配合物的金属中心离子在八面体场中发生高自旋和低自旋相互转换的现象,也称磁双稳态现象^[7]。外界环境的干扰导致配合物晶体场发生改变,进而引起金属中心离子的电子态以及配合物的分子结构的变化,这一过程往往伴随着配合物的光学性质、磁性等物理化学性质的改变,使其在显示设备、信息储存等领域有着广阔的应用前景^[8]。近年来,具有 SCO 性能的金属有机凝胶由于其在分子开关、光学器件以及信息存储等领域的潜在应用而受到广泛关注^[9]。将具有 SCO 性能的固体材料应用于凝胶软材料的制备中,在保持 SCO 性能的基础上,引入凝胶性能得到新型双刺激响应性金属有机凝胶材料,从而有效地拓宽金属配合物的应用范围^[10]。

我们利用咪唑亚胺作为配位单元形成的合适配

体场,赋予 Fe(II)超分子体系自旋交叉性能。同时,咪唑环上的含氢氮原子易与卤代烃发生烷基化反应,因此易于在咪唑环上引入长烷基链,使得亚铁烷基咪唑配合物具有凝胶功能。我们通过 1-溴烷烃对咪唑-2-甲醛进行烷基化反应,制备了系列 1-烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛,并进一步与 1-苯乙胺和二价铁金属盐 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应后得到配合物 **1~5**。受烷基链长度影响,配合物 **1~5** 具有不同的磁性。以具有较长烷基链($n \geq 14$)的配合物 **2~5** 作为凝胶因子,与环己烷、正戊醇、DMF、乙腈等不同的有机溶剂混合进行溶剂筛选,最终选定环己烷作为溶剂得到金属有机凝胶 **MOG2~MOG5**,并研究了凝胶的刺激响应性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器包括 FTLA2000-104 红外光谱仪,扫描范围 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$; AVANCE III 400 MHz 全数字化核磁共振谱仪;Elementar Corporation Vario EL III 元素分析仪;SMART APEX II DUO CCD 单晶衍射仪;MPMS-XL7 SQUID 磁测量仪;DHR-2 流变仪;S-4800 场发射扫描电子显微镜(操作电压 2 kV)。所用试剂中 1-苯乙胺、六水合四氟硼酸亚铁、乙腈、乙醚均为分析纯。1-庚烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-十四烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-十六烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-十八烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-二十烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛的合成见 Supporting information。

1.2 配合物 **1~5** 的合成

1.2.1 配合物 **1** 的合成

在 50 mL 的三颈烧瓶中,加入 1-庚烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛(1 mmol, 0.194 g)、1-苯乙胺(1 mmol, 0.121 g)和 20 mL 乙腈。氮气保护下,混合物在 80 °C 搅拌回流 2 h,得浅黄色溶液。将反应液冷却至室温并加入 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33 mmol, 0.112 g),溶液立即变成紫红色。此混合溶液在室温下继续搅拌 1 h,过滤除

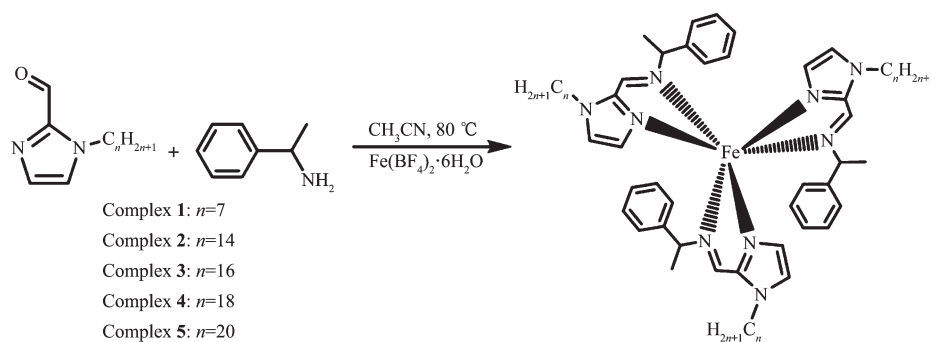


图 1 配合物 1~5 的合成示意图

Fig.1 Synthetic routes of complexes 1~5

去杂质,得深紫色滤液。将滤液转移至试管放于广口瓶中,以无水乙醚为不良溶剂,扩散法培养晶体。3 d 后,得到紫红色块状晶体,产率:41.5%。 $C_{57}H_{81}B_2F_8FeN_9$ 元素分析计算值(%):C 61.03;H 7.28;N 11.24;实验值(%):C 60.98;H 7.38;N 11.14。IR(KBr, cm^{-1}): 2 923, 2 852, 1 616, 1 488, 1 465, 1 450, 1 380, 1 307, 1 091, 763, 702, 622(Supporting information, 图 S7)。

1.2.2 配合物 2~5 的合成

参考配合物 1 的合成步骤,分别用 1-十四烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-十六烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-十八烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-二十烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛和 1-苯乙胺与 $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ 合成配合物 2~5,最终产物均为橙色粉末。

配合物 2 产率:46%。 $C_{78}H_{123}B_2F_8FeN_9$ 元素分析计算值(%):C 66.15;H 8.75;N 8.90;实验值(%):C 65.66;H 8.76;N 8.91。IR (KBr, cm^{-1}): 2 918, 2 850, 1 645, 1 618, 1 488, 1 467, 1 454, 1 377, 1 305, 1 083, 763, 721, 702(图 S7)。

配合物 3 产率:52%。 $C_{84}H_{135}B_2F_8FeN_9$ 元素分析计算值(%):C 67.24;H 9.07;N 8.40;实验值(%):C 67.13;H 9.19;N 8.33。IR (KBr, cm^{-1}): 2 920, 2 850, 1 647, 1 616, 1 488, 1 467, 1 450, 1 377, 1 299, 1 083, 761, 721, 702(图 S7)。

配合物 4 产率:43%。 $C_{90}H_{147}B_2F_8FeN_9$ 元素分析计算值(%):C 68.21;H 9.35;N 7.96;实验值(%):C 68.15;H 9.47;N 8.23。IR (KBr, cm^{-1}): 2 918, 2 850, 1 616, 1 490, 1 469, 1 379, 1 305, 1 091, 966, 916, 763, 703, 624(图 S7)。

配合物 5 产率:48%。 $C_{96}H_{159}B_2F_8FeN_9$ 元素分析计算值(%):C 69.09;H 9.60;N 7.55;实验值(%):C 68.95;H 9.72;N 7.78。IR (KBr, cm^{-1}): 2 916, 2 850, 1 638, 1 616, 1 490, 1 469, 1 379, 1 299, 1 083, 763,

721, 703(图 S7)。

1.3 X 射线单晶衍射

将配合物 1 在 173(2) K 温度下置于 SMART APEX II DUO CCD 衍射仪上,用石墨单色化的 $Mo K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$),以 ω 扫描方式收集数据,用 SMART 软件还原晶胞参数,并用 SAINT 软件^[11]对数据进行精修。实验过程中设置扫描宽度 ω 为 0.30° ,剩余大量数据集采用 SAINT 消减或修正洛仑兹和极化效应消减,用 SADABS 软件进行衍射强度矫正^[12]。晶体结构用 SHELXS-97 程序采用直接法解出并基于 F^2 用 SHELXS-97 程序对所有非氢原子坐标及其各项异性参数进行了全矩阵最小二乘法精修^[13]。主要晶体学数据列于表 1,主要键长与键角列于表 S1。

CCDC:1920725, 1。

2 结果与讨论

2.1 配合物的表征与性能测试

2.1.1 配合物 1~5 的合成与表征

通过不同链长的 1-烷基-1*H*-咪唑-2-甲醛、1-苯乙胺和四氟硼酸亚铁采用“一锅法”组装合成配合物 1~5。红外图谱分析表明,2 923~2 850 cm^{-1} 范围出现的特征吸收峰为甲基和亚甲基上饱和 C-H 键的伸缩振动峰,在 1 647~1 616 cm^{-1} 范围内出现的 C=N 双键伸缩振动吸收峰且 1 690 cm^{-1} 左右中等强度的 C=O 双键伸缩振动吸收峰消失,1 460 cm^{-1} 左右出现了芳环骨架振动吸收峰,在 1 090~1 080 cm^{-1} 范围出现 BF_4^- 阴离子特征吸收峰(图 S2, S7),表明亚铁烷基咪唑配合物的形成。配合物 1~5 元素分析实验值与计算值基本吻合,进一步证明目标配合物的合成。

2.1.2 配合物 1 晶体结构分析

表 1 配合物 1 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data for complex 1

Chemical formula	C ₅₇ H ₈₁ B ₂ FeN ₉ F ₈	μ / mm^{-1}	0.328
Formula weight	1 121.78	F(000)	1 188
Crystal system	Monoclinic	θ range / (°)	1.93~26.56
Space group	$P2_1$	Index ranges	$-15 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 21, -15 \leq l \leq 16$
a / nm	1.270 86(13)	Reflection collected	17 529
b / nm	1.716 56(18)	R_{int}	0.066
c / nm	1.346 14(15)	GOF (F^2)	1.02
V / nm^3	2.923 2(5)	Flack χ	-0.03(3)
Z	2	R_1^a, wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0.073 8, 0.161 9
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.274	R_1^a, wR_2^b (all data)	0.133 1, 0.196 8

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

为了直观说明亚铁烷基咪唑配合物的结构,我们测试了配合物 1 的 X 射线单晶结构,晶体结构信息和键长键角见表 1 及 Supporting information。如图 2 所示,X 射线衍射结果显示配合物 1 中,每一个结构单元由 $[\text{Fe}(\text{L}')_3]^{2+}$ 阳离子和 2 个 BF_4^- 抗衡阴离子组成单核金属配合物。配合物 1 中每个 Fe(II) 金属中心与来自 3 个配体的 6 个氮原子配位形成变形八面体。Fe(II)-N 键的平均键长为 0.197 5 nm,说明温度为 173 K 时,Fe(II) 中心处于低自旋状态^[14]。在配合物 1 中,C44-C49、C13-C18、C32-C37 组成 3 个苯环 π

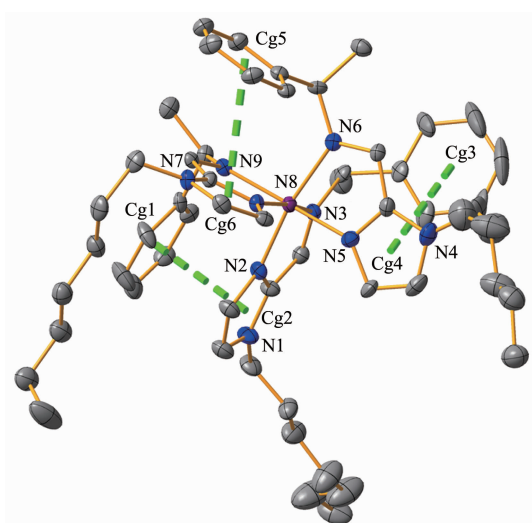
平面,质心分别为 Cg1、Cg3、Cg5;C1-C3 与 N1-N2、C20-C22 与 N4-N5、C39-C41 与 N7-N8 组成 3 个咪唑环 π 平面,质心分别为 Cg2、Cg4、Cg6。每一个苯环与相邻配体上的咪唑环之间存在分子内 π - π 作用,其面心距离分布在 0.359 6~0.405 9 nm 范围内。分子内 π - π 相互作用对配合物超分子结构起到了稳定作用。

如图 3a 所示,每个 $[\text{Fe}(\text{L}')_3]^{2+}$ 阳离子单元中烷基链末位上的 C-H 与相邻配合物咪唑环形成的分子间 $\text{C-H} \cdots \pi$ 相互作用;同时苯环邻位上的 C-H 与相邻配合物苯环形成分子间 $\text{C-H} \cdots \pi$ 相互作用。这 2 种 $\text{C-H} \cdots \pi$ 作用距离长度分别为 0.283 5 和 0.359 5 nm。每个 $[\text{Fe}(\text{L}')_3]^{2+}$ 阳离子单元与周围相邻的 4 个阳离子单元通过 $\text{C-H} \cdots \pi$ 作用形成二维超分子网络结构。如果将每个 $[\text{Fe}(\text{L}')_3]^{2+}$ 阳离子看作 1 个节点,分子间 $\text{C-H} \cdots \pi$ 作用看作 1 个连接体,那么这个超分子结构可以看作是一个 4^4 网络拓扑结构(图 3b)。配合物 1 中分子间 $\text{C-H} \cdots \pi$ 作用进一步稳固了晶体的堆积结构。

2.1.3 磁性研究

在 100 °C 温度下,对样品进行 12 h 的干燥处理,以去除配合物中所有易挥发结晶溶剂分子。在 1 000 Oe 的外加磁场下,利用 MPMS-XL7 SQUID 磁测量仪以 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率收集配合物 1~5 在 100~400 K 温度范围内降温的磁性数据,摩尔磁化率(χ_M)计算公式: $\chi_M = Mm / (Hm_s)$,其中 M 为分子量; m 为磁矩,单位为 emu; H 为磁场强度,单位为 Oe; m_s 为样品质量,单位为 g。

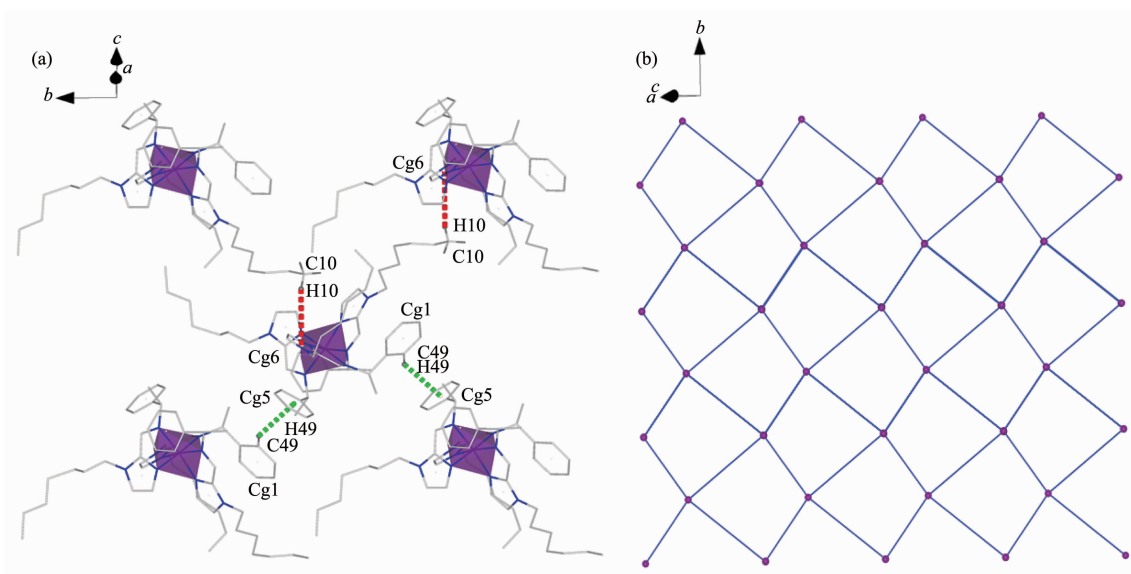
如图 4a 所示,配合物 1 表现出不完全的自旋转换行为,自旋转换温度为 341 K。配合物 1 在 400 K



All H atoms and BF_4^- anions have been removed for clarity; the grey, blue and purple ellipsoids represent C, N, and Fe, respectively; Intramolecular π - π interactions are illustrated as green dashed lines

图 2 配合物 1 的椭球率 30% 的晶体结构图

Fig.2 ORTEP diagram showing the structure of complex 1 with the atom numbering scheme at 30% probability levels



Intramolecular C-H... π interactions between benzene ring and benzene ring are illustrated as green dashed lines; Intramolecular C-H... π interactions between imidazole ring and alkyl chain are illustrated as red dashed lines

图 3 (a) 配合物 **1** 的二维 C-H... π 超分子结构; (b) 配合物 **1** 的 4^2 超分子网络拓扑结构

Fig.3 (a) 2D C-H... π supramolecular network structure of complex **1**; (b) View of the 4^2 supramolecular network topology for complex **1**

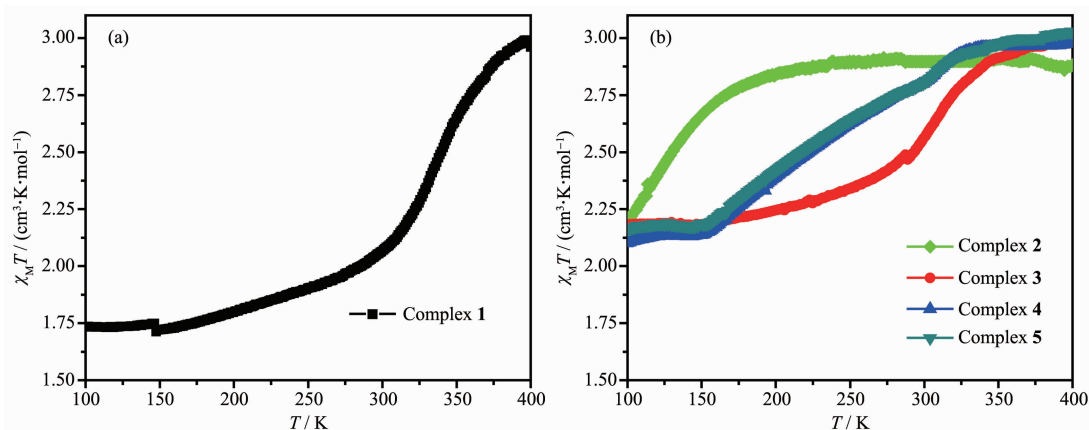


图 4 (a) 配合物 **1** 的变温磁化率曲线图; (b) 配合物 **2~5** 的变温磁化率曲线图

Fig.4 (a) Variable-temperature magnetic susceptibility measurements for complex **1**; (b) Variable-temperature magnetic susceptibility measurements for complexes **2~5**

时磁化率为 $2.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度降低至 300 K 时, 磁化率快速降为 $2.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。继续降温时, 磁化率缓慢降低至 100 K 时的 $1.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如图 4b 所示, 由于烷基链长度的不同, 配合物 **2~5** 表现出不同的磁性质。配合物 **2** 在 400 K 时磁化率为 $2.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度降至 180 K, 磁化率基本保持不变, 表明配合物 **2** 为高自旋顺磁性化合物^[15]。温度继续降低, 配合物 **2** 的磁化率迅速降低至 100 K 的 $2.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。配合物 **3** 在 400 K 磁化率为 $2.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 325~150 K 温度区间磁化率由 2.79

$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降为 $2.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 随后温度降至 100 K, 磁化率基本保持不变。配合物 **4** 和 **5** 有着相似的变温磁化率曲线, 400~325 K 温度区间内磁化率基本保持不变。温度继续降低, 配合物 **4** 和 **5** 发生缓慢的不完全自旋交叉行为, 分别从 325 K 的 2.93 和 $2.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降为 150 K 的 2.14 和 $2.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 转变温度分别为 230 和 233 K。磁性数据表明, 烷基链长度对配合物 **1~5** 的磁性有着显著的影响。众所周知, 晶体堆积方式和分子间作用力对 Fe(II) 配合物的自旋转换行为有着复杂的影响, 而随

碳链的增长配合物中烷基链间的范德华力增强^[16]。由此推测,配合物 **1~5** 的分子间作用力存在差异,从而导致配合物 **1~5** 表现出不同的磁性。我们试图测试 **2~5** 的晶体结构,从分子角度探讨烷基链长度对磁性的影响,然而由于碳链较长导致配合物衍射较弱,虽然尝试多种培养单晶的方法,最终仍未能得到配合物 **2~5** 的晶体结构。

2.2 金属有机凝胶的表征与性能测试

2.2.1 溶剂筛选

分别称取 0.05 g 配合物 **2~5** 置于 4 个 5 mL 玻璃瓶中,均加入 1 mL 有机溶剂,利用振荡、超声或加热的方式使固体充分溶解,冷却后静置 10 min 得到红棕色物质。倒置玻璃瓶观察瓶中溶液是否流动,若瓶中的液体不具有流动性,则判定凝胶形成。并通

过此方法筛选出能够形成凝胶的有机溶剂。不同极性有机溶剂的凝胶形成情况见表 2。

表 2 结果显示,配合物 **2~5** 在 DMF、乙腈、异戊醇和异辛醇溶剂中,难以形成凝胶。使用异丙醇与乙腈、氯仿的混合物作为溶剂同样无法形成凝胶。环己烷、正戊醇、正己醇、正庚醇、环己醇和正辛醇溶剂均能与配合物 **2~5** 形成凝胶或部分凝胶。其中,环己烷作为溶剂时,配合物 **2~5** 的凝胶效果最好。由此推测凝胶因子在有机溶剂中的凝胶情况与有机溶剂的极性有关。DMF、乙腈、异戊醇和异辛醇溶剂由于极性较高,能够很好地溶解配合物而无法形成凝胶。而非极性的环己烷对配合物 **2~5** 的溶解度适中,有利于凝胶的形成。

表 2 不同溶剂中配合物 **2~5** 的凝胶情况

Table 2 Gel conditions of complexes **2~5** in different solvents

Solvent	Gelator			
	2	3	4	5
Cyclohexane	G	G	G	G
1-Pentanol	PG	PG	PG	PG
1-Hexanol	PG	G	G	G
1-Heptanol	G	G	G	G
Isoamylol	S	S	S	S
Cyclohexanol	PG	PG	G	G
<i>n</i> -Octanol	G	G	G	G
Isooctanol	S	S	S	S
DMF	S	S	S	S
MeCN	S	S	S	S
Isopropanol+MeCN, 1:0.5, V/V	S	S	S	S
Isopropanol+Chloroform, 1:0.5, V/V	S	S	S	S

G: Gel; PG: Partial gel; S: Solution

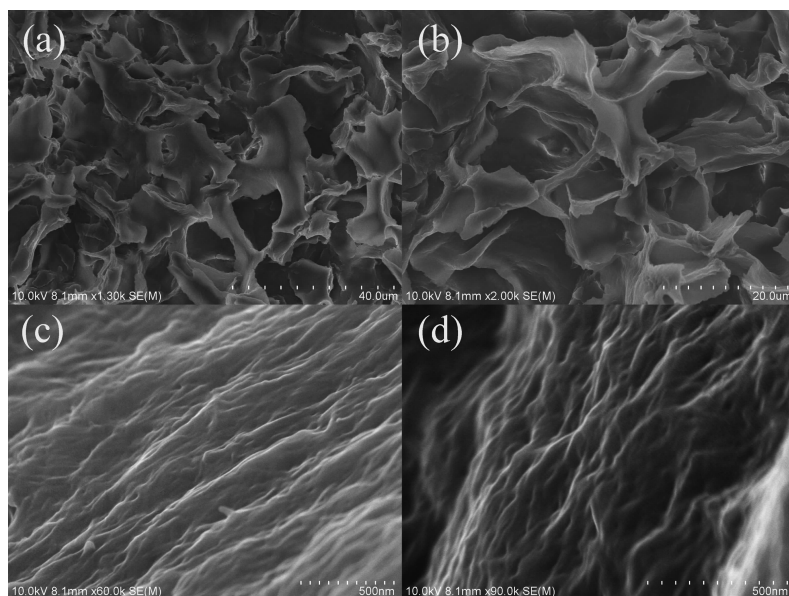
2.2.2 SEM 表征

以环己烷为溶剂,配合物质量分数为 6.4% 制备得到金属有机凝胶 **MOG2~MOG5**。由于 **MOG2~MOG5** 形貌相似,图 5 仅展示 **MOG3** 样品的 SEM 图。图 5a~b 中可以看到 **MOG3** 在微观上是由类绸缎片状结构相互交织形成的三维多孔结构,孔隙分布较均匀且连通性好。凝胶因子在形成这样的 3D 网络互穿结构后,将溶剂分子“锁”在孔隙结构中,形成凝胶。当放大倍数为 60 000、90 000 时(图 3c~d),可以看到类绸缎片状结构表面凹凸不平,且略呈现出条状纹理。

2.2.3 流变学测试

使用美国 TA 仪器公司 DHR-2 流变仪,锥板 2° 角,在 (20±0.1) °C 下对 **MOG2~MOG5** 进行力学测试,测量间距为 48 μm。首先在施加 0.5% 应变的情况下,在 0.1~100 rad·s⁻¹ 频率范围内进行频率扫描,再以固定频率对凝胶进行压力应变扫描,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看到,**MOG2~MOG5** 在 0.1~100 rad·s⁻¹ 的频率范围内,储能模量(G')始终大于损耗模量(G''),表明弹性性能占主导地位,表现为凝胶特征。随着频率的增大,**MOG2~MOG5** 的 G' 与 G'' 随



Magnification times: (a) $\times 1\,300$; (b) $\times 2\,000$; (c) $\times 60\,000$; (d) $\times 90\,000$

图 5 MOG3 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of MOG3

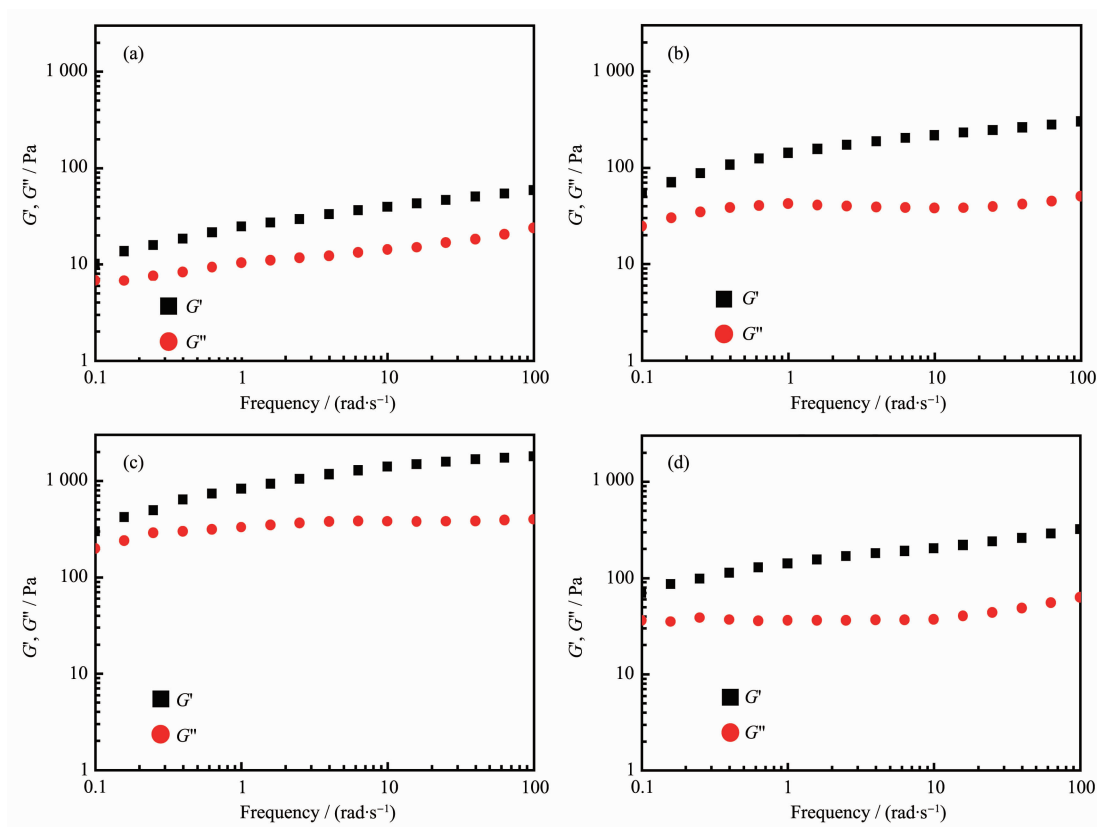


图 6 MOG2 (a), MOG3 (b), MOG4 (c)和 MOG5 (d)的 G' , G'' 随频率变化图

Fig.6 G' and G'' of metallogels as a function of frequency for MOG2 (a), MOG3 (b), MOG4 (c) and MOG5 (d)

频率的增加均有所增大,但 G' 的增幅大于 G'' , 体系储存能量的能力逐渐提高^[17]。此外,以固定频率 $6.28\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 对金属有机凝胶进行压力扫描 (图 S8)。

MOG2~MOG5 的储能模量(G')的起始数值大于损耗模量(G''),这是凝胶的一个典型特征^[18]。MOG2~MOG5 储能模量(G')开始下降的应变分别为 4%、

2%、2%、4%,此时凝胶局部解体而流动性增加,应变高于临界应变后,储能模量迅速下降,当 **MOG2~MOG5** 的应变分别高于 10%、8%、4.5%、19%时,储能模量(G')低于损耗模量(G''),凝胶体系 3D 网络结构被破坏,凝胶完全转变为粘性溶液^[19]。

2.2.4 刺激响应特性测试

MOG2~MOG5 快速振荡或超声处理 2 min 后,凝胶能迅速变为溶胶;静置 10 min 后,溶胶失去流动性,重新恢复为凝胶状态,说明该系列金属有机

凝胶具有机械响应特性。**MOG2~MOG5** 凝胶在 50 °C 加热 5 min 后,流动性骤增变为溶胶。在室温条件下冷却,溶胶的流动性迅速下降,15 min 后恢复凝胶状态,实现了溶胶-凝胶的相转变,说明该系列金属有机凝胶具有很好的温度响应特性。由此说明,我们成功合成了多刺激响应型金属有机凝胶。由于 **MOG2~MOG5** 的刺激响应测试结果相同,图 7 仅展示 **MOG4** 刺激响应测试结果。

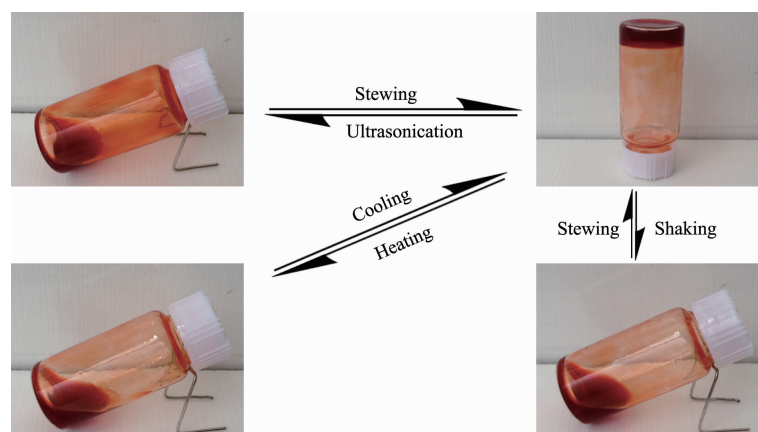


图 7 **MOG4** 由于温度、超声处理和剪切应力发生的可逆凝胶-溶胶转变

Fig.7 Sol-gel phase transition process of **MOG4** stimulated by temperature, ultrasound and shearing strength

2.2.5 凝胶形成机理探讨

由配合物 **1** 的晶体结构分析可推测,随着烷基链的增长,相邻配合物之间烷基链的相互交错现象更明显。通过烷基链上 H 原子与相邻配合物上的咪唑环的 C-H $\cdots\pi$ 作用、苯环上 H 原子与相邻配合物上的苯环的 C-H $\cdots\pi$ 作用使得配合物分子间产生紧密联系,为金属有机凝胶的形成提供前提条件。此外,其他非共价作用力(如范德华力、疏水作用)与 C-H $\cdots\pi$ 作用协同加和,从而促使配合物 **2~5** 在有机溶剂中自发组装成 3D 网络结构,“锁”住溶剂分子进而形成金属有机凝胶。当凝胶因子中取代烷基链足够长时,它所形成的凝胶能对外界刺激(如振荡或者加热)做出响应,一旦外界刺激消失,凝胶能够恢复初始状态,表现出自修复能力^[20]。

3 结 论

利用 Fe(II)和咪唑醛衍生物设计合成得到具有 SCO 性能的金属有机配合物 **2~5**, 并以其为凝胶因子成功得到系列金属有机凝胶。流变学及多项响应测试结果表明,凝胶 **MOG2~MOG5** 表现出良好的刺激响应性和自修复能力。基于配合物 **1** 晶体结构

研究,对该系列金属有机凝胶的形成机理进行了探讨研究。我们成功合成了兼具 SCO 性能以及凝胶性能的金属有机配合物,为设计和制备新型 SCO 多功能超分子材料提供了新的思路和途径。

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

参考文献:

- [1] (a) Draper E R, Adams D. *Chem.*, **2017**, *3*:390-410
(b) Gronwald O, Snip E, Shinkai S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *7*:148-156
- [2] (a) Cheng N, Kang Q, Xiao J, et al. *J. Colloid and Interface Sci.*, **2018**, *511*:215-221
(b) Piepenbrock M M, Lloyd G O, Clarke N, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*:1960-2004
- [3] (a) Tam A Y, Yam V W. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*:1540-1567
(b) CHEN Kai(陈凯), JIN Xin(金鑫), TANG Li-Ming(唐黎明). *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**, *22*(6):1094-1101
(c) Sutar P, Maji T K. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*:8055-8074
- [4] (a) WU Yan(吴彦), ZHANG Yang(张扬), WU Jia-Jie(吴嘉杰), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2018**, *38*(3):705

- 709
- (b)Shen J S, Li D H, Cai Q G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**:6219-6224
- (c)Lin Q, Lu T, Zhu X, et al. *Chem. Comm.*, **2015**,**51**:1635-1638
- (d)Kazuya I, Kokado K, Sada K. *React. Funct. Polym.*, **2013**, **73**:951-957
- (e)Bhowmik S, Ghosh B N, Marjomaki V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**:5543-5546
- [5] (a)Rahim M A, Hata Y, Bjornmalm M, et al. *Small*, **2018**,**14**:1801202
- (b)Rambabu D, Negi Priyanka, Dhir A, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2018**,**93**:6-9
- [6] (a)Liu Y R, He L S, Zhang J Y, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**:557-563
- (b)Huang J, He L S, Zhang J Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**,**317**:97-103
- (c)Hosseini-Monfared H, Nather C, Winkler H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**,**391**:75-82
- (d)Fan Y, Ma W, Han D, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**:3767-3773
- (e)CHENG Yong(承勇), SUN Fei-Fei(孙飞飞), FENG Qi-Chun(封其春), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(3):551-559
- [7] (a)Halcrow M A. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:4119-4142
- (b)Bousseksou A, Molnar G, Salmon L, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:3313-3335
- (c)Cook L J K, Mohammed R, Sherborne G, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**,**289**:2-12
- (d)Guionneau P. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:382-393
- (e)Rosner B, Milek M, Witt A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**:12976-12980
- [8] (a)Tao J, Wei R J, Huang R B, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41**:703-737
- (b)WANG Yu-Xia(王玉侠), QIU Dan(邱丹), XI Sai-Fei(奚赛飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(11):1965-1972
- (c)Kahn O, Martinez C J. *Science*, **1998**,**279**:44-48
- (d)Khusniyarov M M. *Chem. Eur. J.*, **2016**,**22**:15178-15191
- [9] (a)Li H, Peng H N. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2019**, **35**:9-16
- (b)Gaspar A B, Seredyuk M. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**,**268**:41-58
- [10] (a)Grondin P, Roubeau O, Castro M, et al. *Langmuir*, **2010**, **26**:5184-5195
- (b)Roubeau O, Colin A, Schmitt V, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:3283-3286
- (c)Tsuyohiko F, Jiang D L, Aida T. *Chem. Asian J.*, **2007**,**2**:106-113
- [11] SAINT-Plus, Ver. 6.02, Bruker Analytical X-ray System, Madison, WI, **1999**.
- [12] Sheldrick G M. *SADABS, An Empirical Absorption Correction Program*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, **1996**.
- [13] Sheldrick G M. *SHELXTL-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] (a)Nishida Y, Kino K, Kida S. *Dalton Trans.*, **1987**,**5**:1157-1161
- (b)König E P. *Inorg. Chem.*, **1987**,**35**:527-623
- [15] (a)Niel V, Martinez-Agudo J M, Munoz M C, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:3838-3839
- (b)Nishi K, Matsumoto N, Iijima S. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:11303-11305
- [16] (a)Matouzenko G S, Jeanneau E, Verat A Y, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:9608-9618
- (b)Zhang W, Zhao F, Liu T, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:2541-2555
- [17] (a)Wu Z M, Zhang X G, Zheng C X, et al. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2009**,**37**:198-206
- (b)Gosal W S, Clark A H, Ross-Murphy S B. *Biomacromolecules*, **2004**,**5**:2420-2429
- (c)LIU Shui-Lian(刘水莲), ZHUO Yang(周洋), CHEN Fu-Hua(陈福花), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2015**, **73**(1):47-52
- [18] ZHENG Xue-Jing(郑学晶), LIU Fang-Bei(刘芳蓓), PEI Ying(裴莹), et al. *Polymer Bulletin*(高分子通报), **2017**,**5**:1-10
- [19] Adrus N, Ulbricht M. *React. Funct. Polym.*, **2013**,**73**:141-148
- [20] Miao W, Yang D, Liu M. *Chem. Eur. J.*, **2015**,**21**:7562-7570