

文章编号: 1674-2869(2019)04-0307-04

基于吡啶配合物的合成及表征

关佳霖, 程清蓉, 潘志权*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 为设计和合成新型有机酸配体及其配合物, 探索结构与性质之间的关系, 通过水热法合成了2个基于吡啶配体的配合物 $\text{Co}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 配合物的结构通过红外光谱、元素分析和X-单晶衍射进行了表征。结果表明: 2种配合物中的金属离子均采用六配位的模式, 金属离子与4, 4'-联吡啶形成平行的链结构, 链与链之间通过膦酸基团中的氧原子和水分子中的氧原子以氢键的形式连接, 形成三维网络结构。这对于金属与配体配位方式的探索具有重要的意义。

关键词: 配合物; X-射线单晶衍射; 三维网络结构; $\text{Co}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

中图分类号: O641.4 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.04.001

Synthesis and Characterization of Pyridine-Based Complexes

GUAN Jialin, CHENG Qingrong, PAN Zhiquan*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To design and synthesize novel organic acid ligands and their complexes, and explore the relationship between structure and properties of complexes, two novel transition metal complexes $\text{Co}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized using pyridine ligand by hydrothermal method. The complexes were characterized by infrared analysis, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction. The results show that the metal ions in these two complexes are hexacoordinated, forming a parallel chain structure with the 4, 4'-bipyridine, and the chains are linked via hydrogen bonds between oxygen atoms in the phosphonic acid group and the water molecule. Finally, the metal ions form three-dimensional network structures. The study provides certain references for exploring methods of coordinating metal and ligand.

Keywords: complex; X-ray single crystal diffraction; 3D network structure; $\text{Co}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}[(4, 4'\text{-bipy}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_4\text{L})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是一类无机-有机杂化材料, 由于其有趣的拓扑结构, 使得其在气体分离^[1]及储存^[2]、光催化^[3-4]、生物医学^[5]、磁性^[6-9]和许多其他领域具有巨大的潜在应用价值。由于配合物分子中同时包含无机金属离子和有机配体分子, 使得这种材料不仅具有无机高强度、高熔点、高稳定性的特点, 同时也具有

柔软、可修饰、低密度、功能性强等有机物才具备的优点。

金属-有机膦酸配合物是研究发展相对较晚的一类 MOFs。这些材料具有良好的热稳定性和耐酸碱性能, 合成条件温和, 有机基团骨架不易被破坏等优点, 使得其在气体吸附^[10]、光催化^[11]、太阳能电池^[12]、离子选择性材料^[13-14]、防腐性能^[15]等众多

收稿日期: 2019-04-12

作者简介: 关佳霖, 硕士研究生。E-mail: gjldyx0210@163.com

*通讯作者: 潘志权, 博士, 教授。E-mail: zhiqpan@163.com

引文格式: 关佳霖, 程清蓉, 潘志权. 基于吡啶配合物的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(4): 307-310.

领域具有优异的性能和应用潜力。通过对配体的设计,可以预测许多金属磷酸盐配位聚合物的结构,并且可以实现目标化合物的定向合成。目前,许多官能团均用以对磷酸配体进行修饰。通过不同类型官能团对磷酸配体的修饰,可以合成具有期待性质的目标金属磷酸盐,但是它们的结构依旧非常难以控制。

为了丰富金属磷酸配合物的结构信息,合成了磷酸配体 $C_6H_5-CH_2-CH_2-N(CH_2P-O_3H_2)_2(H_4L)$ 为主要配体,4,4'-联吡啶为辅助配体,并分别与 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 两种金属离子进行配位(如图1所示)。发现2种金属离子分别只与吡啶配体配位,磷酸配体中的氧原子通过氢键将配合物形成了3D的结构。本文对配合物的结构及稳定性进行了表征。

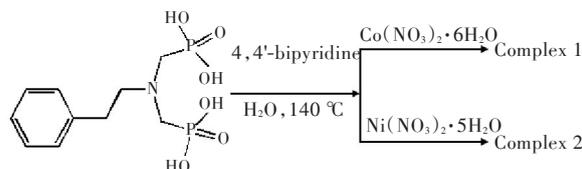


图1 配合物1和2的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram for the syntheses of complexes 1 and 2

1 实验部分

1.1 化学试剂与材料

实验所用主要试剂:苯乙胺,甲醛,亚磷酸,浓盐酸,4,4'-联吡啶,六水合硝酸钴和六水合硝酸镍,为分析纯。

1.2 合成实验

1.2.1 配体 H_4L 的合成 合成方法:依次将2.4 g 苯乙胺,15 mL水和15 mL浓盐酸加入至150 mL三口烧瓶中,搅拌加入3.2 g亚磷酸,升温到95 °C开始滴加1.2 g甲醛,滴加完毕后升温到105 °C,机械搅拌,反应90 min,反应结束生成大量固体,乙醇洗涤数次,得到较为纯净的配体 H_4L 。

1.2.2 配合物 $Co[(4,4'-bipy)(H_4L)_2 \cdot 4H_2O] \cdot 2H_2O$ (1)的合成 通过水热法合成配合物1,并将0.15 mmol的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于5 mL的去离子水中,加入0.15 mmol配体 H_4L ,加入0.15 mmol的4,4'-bipy,超声混匀1 min,将混合物置于聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中,140 °C并恒温3 d,随后以5 °C/h的降温速度缓慢降温至室温,室温下挥发,得到浅红色块状晶体,产率43%(基于Co计算)。Anal. Calcd for $C_{30}H_{52}CoN_4O_{18}P_4$: C, 38.35; H, 5.58; N, 5.96. found: C, 38.24; H, 5.34; N,

6.17. IR (KBr, cm^{-1}): 3 395(s), 3 176(s), 3 007(s), 2 294(m), 1 623(m), 1 539(w), 1 412(m), 1 369(w), 1 229(s), 1 165(s), 1 059(s), 926(m), 855(m), 755(m), 553(s)。

1.2.3 配合物 $Ni[(4,4'-bipy)(H_4L)_2 \cdot 4H_2O] \cdot 2H_2O$ (2)的合成 配合物2的合成方法与配合物1基本一致,将0.15 mmol的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于5 mL的去离子水中,加入0.15 mmol配体 H_4L ,并加入0.15 mmol的4,4'-bipy,超声1 min混匀,将混合物置于聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中,140 °C并恒温3 d,随后以5 °C/h的降温速度缓慢降温至室温,室温下挥发,得到浅绿色块状晶体,产率41%(基于Ni计算)。Anal. Calcd for $C_{30}H_{52}NiN_4O_{18}P_4$: C, 28.27; H, 4.27; N, 3.29. found: C, 28.21; H, 4.39; N, 3.33. IR (KBr, cm^{-1}): 3 392(s), 3 155(s), 3 009(s), 2 763(m), 1 616(m), 1 500(w), 1 457(m), 1 371(w), 1 232(s), 1 165(s), 1 072(s), 925(m), 752(m), 557(s)。

2 结果与讨论

2.1 配合物1和2的晶体数据

X-射线单晶衍射分析配合物1和2的晶体学数据,如表1所示。

表1 配合物1和2的晶体数据

Tab.1 Crystallographic data of complexes 1 and 2

化合物	1	2
剑桥晶体数据中心编号	1905123	1904433
分子式	$C_{30}H_{52}N_4CoO_{18}P_4$	$C_{30}H_{52}N_4NiO_{18}P_4$
分子量	939.57	939.33
T/K	173	173
晶系	triclinic	triclinic
空间群	$P-1$	$P-1$
a/nm	86.203(2)	86.115(6)
b/nm	113.341(2)	112.683(9)
c/nm	114.184(3)	114.051(11)
a/o	75.694(2)	75.835(3)
b/o	71.481(2)	71.695(3)
g/o	83.196(2)	83.482(2)
V/nm^3	1.024 07(4)	1.017 96(15)
Z	1	1
$D_{calc}/(g \cdot cm^{-3})$	1.523	1.532
$M\mu/mm^{-1}$	0.653	0.712
$F(000)$	491.0	492.0
h, k, l max	11, 14, 14	10, 13, 13
S (可观测点)	1.051	1.060
$R1$ 和 $R2$ (可观测点)	0.025 6(4 179)	0.033 1(3 092)
$[I > 2\sigma(I)]$	0.065 7(4 406)	0.078 7(3 689)

2.2 配合物 1 和 2 的晶体结构描述

配合物 1 和 2 具有相同的晶体结构,但金属原子及键长不同,以配合物 1 为例进行描述。通过 X-射线衍射分析表明,配合物 1 和 2 属于三斜晶系, $P-1$ 空间群。如图 2(a) 所示,配合物 1 的不对称单元由 1 个 Co, 2 个磷酸配体, 1 个 4,4'-联吡啶, 4 个配位水分子和 1 个自由水分子组成。从图 2 中可以看出, Co 与 2 个 N 原子(来自 2 个 4,4'-联吡啶)和 4 个 O 原子(O7, O7', O8, O8')进行配位, 形成八面体构型。每 1 个 Co—N 键的键长为 21.199(11) nm,

Co—O 键的键长范围为 20.993(10)–21.179(10) nm。4,4'-联吡啶分子通过 Co 原子连接成平行的链结构, 磷酸配体没有与 Co 原子配位, 而是通过氢键的连接方式镶嵌其中。如图 2(b) 所示, Co 与 4,4'-联吡啶连接形成平行的链结构, 平行的 Co 原子之间通过 $O\cdots H$ 键的方式进行连接, 图中 O5, O2 均来自磷酸配体, 每一个 Co 原子与周围 4 个等价 Co 原子以这种连接方式形成三维立体结构(图 2c)。磷酸配体的苯环部分则悬于所形成的孔洞之中, 如图 2(d) 所示。

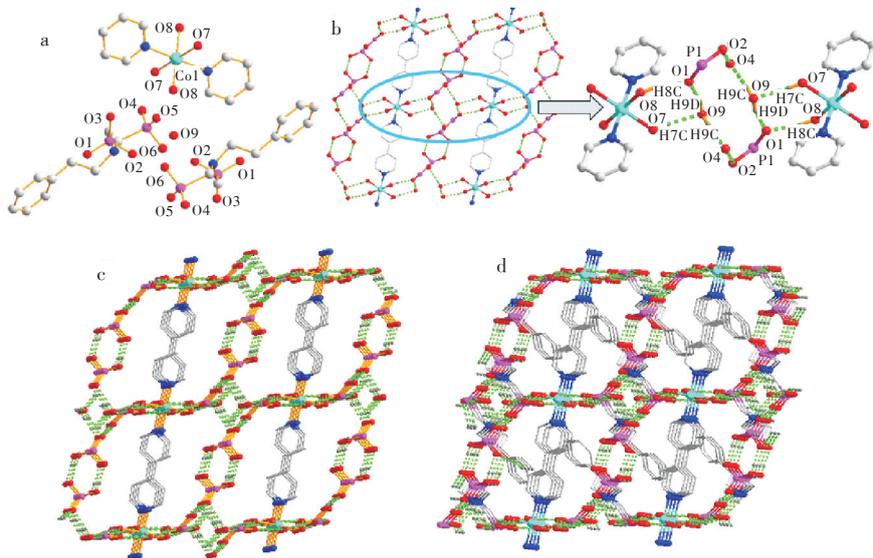


图 2 (a) 配合物 1 的不对称单元, (b) 相邻链之间的氢键作用, (c) 沿 c 轴的叠加图(不包含有机层), (d) 沿 c 轴的叠加图
Fig. 2 (a) Asymmetric unit of complex 1, (b) Interactions of hydrogen bond between chains, (c) stacking diagram viewed along the c -axis (without organic layers), (d) stacking diagram viewed along the c -axis

2.3 配合物 1 和 2 的热重分析

通过热重分析 (thermogravimetric analyses, TGA) 来检测配合物 1 的热稳定性, 其在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。质量随着温度的变化曲线如图 3 所示, 考虑到残留物与容器 (Al_2O_3) 之间可能存在的反应, 残留物没有进一步确定, 只是根据文献报道进行计算^[16]。

第一阶段, 配合物 1 失去自由水和配位水, 这些水分子的损失开始于约 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 并在 $159\text{ }^\circ\text{C}$ 完全失去(实际值 12.2%, 计算值 11.5%); 第二阶段, 随着温度的不断升高, 配合物在 $160\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内分解, 计算其最终产物是 $7/8Co_2P_2O_7$ 和 $1/8CoO$ (实际值 58.3%, 计算值 57.3%)。对于配合物 2, 第一阶段, 配合物 2 失去自由水和配位水, 这些水分子的损失开始于约 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 并在 $174\text{ }^\circ\text{C}$ 完全失去(实际值 11.7%, 计算值 11.4%); 第二阶段, 随着温度的不断升高, 配合物在 $174\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内分解, 计算其最终产物是 $7/8Ni_2P_2O_7$ 和 $1/8NiO$ (实际值 27.6%, 计算值 27.5%)。

3 结 语

本文以吡啶及有机磷酸为配体, 通过水热法合成了 2 个未见报道的 Co(II)、Ni(II) 配合物, 并通过红外光谱、元素分析、X 射单晶衍射和热重分析对其进行了表征。结果表明, 2 种配合物具有相同

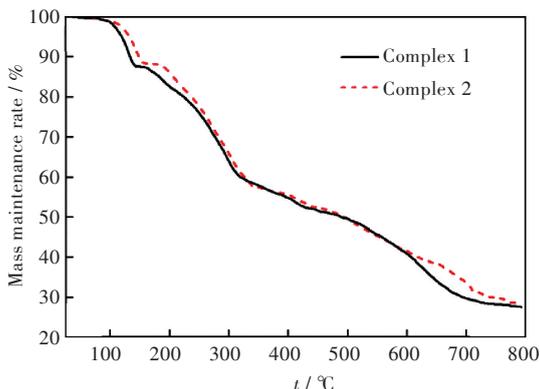


图 3 配合物 1 和 2 的热重分析曲线

Fig. 3 TGA curves of complexes 1 and 2

的晶体构型,皆为3D网络结构,金属离子与4,4'-联吡啶形成平行的链结构,链与链之间通过磷酸基团中的氧原子和水分子中的氧原子以氢键的形式连接。

参考文献

- [1] LEE J, CHUAH C Y, KIM J, et al. Separation of acetylene from carbon dioxide and ethylene by a water-stable microporous metal-organic framework with aligned imidazolium groups inside the channels [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(26): 7995–7999.
- [2] GETMAN R B, BAE Y S, WILMER C E, et al. Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 703–723.
- [3] ZENG T Y, WANG L W, FENG L, et al. Two novel organic phosphorous-based MOFs: synthesis, characterization and photocatalytic properties [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(2): 523–534.
- [4] LIANG Y H, SHANG R, LU J R, et al. Ag_3PO_4 @UMOFNs core-shell structure: two-dimensional mofs promoted photoinduced charge separation and photocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(10): 8758–8769.
- [5] WANG L, ZENG T, LIAO G, et al. Syntheses, structures and catalytic mechanisms of three new MOFs for aqueous Cr(VI) reduction and dye degradation under UV light [J]. *Polyhedron*, 2019, 157: 152–162.
- [6] HORCAJADA P, GREFF R, BAATI T, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2): 1232–1268.
- [7] LI Q P, TIAN C B, ZHANG H B, et al. An alternative strategy to construct Fe(II)-based MOFs with multifarious structures and magnetic behaviors [J]. *Crystal Engineering Community*, 2014, 16(39): 9208–9215.
- [8] DARAGO L E, AUBREY M L, YU C J, et al. Electronic conductivity, ferrimagnetic ordering, and reductive insertion mediated by organic mixed-valence in a ferric semiquinoid metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(50): 15703–15711.
- [9] HU P, WANG X N, JIANG C G, et al. Nanosized chiral $[\text{Mn}_6\text{Ln}_2]$ clusters modeled by enantiomeric schiff base derivatives: synthesis, crystal structures, and magnetic properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(14): 8639–8645.
- [10] LIANG J, SHIMIZU G K. Crystalline zinc diphosphonate metal-organic framework with three-dimensional microporosity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(25): 10449–10451.
- [11] LIU Y B, PENG Y. Synthesis, structure characterization and photocatalytic property of a supramolecular compound: $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{H}_3\text{PMo}_8\text{V}_6\text{O}_{42}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Advanced Materials Research*. 2014, 997: 43–46.
- [12] WANG P, KLEIN C, MOSER J E, et al. Amphiphilic ruthenium sensitizer with 4, 4'-diphosphonic acid-2, 2'-bipyridine as anchoring ligand for nanocrystalline dye sensitized solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(45): 17553–17559.
- [13] MARANESCU B, LUPA L, VISA A. Synthesis, characterizations and Pb(II) sorption properties of cobalt phosphonate materials [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2016, 88(10/11): 979–992.
- [14] ADELANI P O, ALBRECHT-SCHMITT T E. Metal-controlled assembly of uranyl diphosphonates toward the design of functional uranyl nanotubules [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(23): 12184–12191.
- [15] DEMADIS K D, PAPADAKI M, RAPTIS R G, et al. Corrugated, sheet-like architectures in layered alkaline-earth metal R, S-hydroxyphosphonoacetate frameworks: applications for anticorrosion protection of metal surfaces [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(15): 4835–4846.
- [16] GUO Y Q, TANG S F, YANG B P, et al. Synthesis, crystal structures, and luminescent properties of two types of lanthanide phosphonates [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(10): 2713–2718.

本文编辑:张 瑞