



基于含氮衍生物和羧酸的 Co(II) 配合物的 合成、结构及磁学、荧光性质

赵越¹, 刘宇奇^{1**}, 金楠皓^{1,2}, 王新颖¹, 刘小铭¹, 陈寒¹, 李玮^{1,2}, 李杨华¹
(1. 昆明理工大学理学院, 云南昆明 650500; 2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 利用水热合成法合成了 2 种新型的金属有机配合物 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{TFBDC}\}$ (1) 和 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})(\text{TDC})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (2) (Hbmp 为 2-(2-苯并咪唑基)-6-甲基吡啶, H_2TFBDC 为四氟对苯二甲酸, H_2TDC 为 2,5-噻吩二甲酸), 利用 X 射线单晶衍射、X 射线粉末衍射、元素分析和红外光谱等方法对其结构进行表征。结果表明, 配合物 1 的晶系是斜方晶系, $Fddd$ 空间群, 中心离子 $\text{Co}(\text{II})$ 为三角双锥构型, 晶胞参数为 $a=1.472\ 78$ (11) nm, $b=2.917\ 8$ (3) nm, $c=3.027\ 4$ (2) nm。配合物 2 的晶系是单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 中心离子 $\text{Co}(\text{II})$ 为八面体构型, 晶胞参数为 $a=1.777\ 53$ (17) nm, $b=1.846\ 60$ (17) nm, $c=1.333\ 65$ (12) nm。零维结构的配合物 1 通过丰富的 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ 、 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用力形成三维超分子网状结构。配合物 2 则是利用羧酸的 2 种配位模式, 将相邻的金属 $\text{Co}(\text{II})$ 连接形成了一维链状结构, 并借助于丰富的氢键作用力, 也拓展成为了三维超分子的网状结构。利用紫外漫反射光谱分析, 得到 1 的 E_g 值为 2.65 eV, 2 的 E_g 值为 2.85 eV, 证明这 2 种配合物均是潜在的半导体材料。在 1 000 Oe 的磁场作用下, 在 2~300 K 之间研究了 2 个配合物的磁性, 将测试的变温磁化率数据进行居里外斯拟合, 得到居里外斯温度分别为 -5.13 K 和 -5.84 K, 证明了这 2 种配合物存在反铁磁相互作用。

关键词: 金属有机骨架化合物; 水热合成; 晶体结构; 光学带隙; 反铁磁性

中图分类号: O611.4; O641; O743 **文献标志码:** A **文章编号:** 0258-7971(2024)02-0309-10

金属有机骨架化合物 (metal organic framework, MOFs) 是由无机金属中心 (金属离子或金属簇) 与桥连的有机配体通过自组装相互连接, 形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[1-3]。由于其具有多孔性、孔隙可调节性、易于功能化、特殊的光、电特性等优点, 在气体的吸附分离^[4]、气体的储存^[5-6]、有机催化^[7-8]、光电磁材料^[9-10]、化学传感器^[11-12] 等领域显示了良好的应用前景。金属离子的配位环境, 孔的性质, 并通过与客体分子相互作用成配位键, π - π 相互作用和氢键等等, 对于开发具有发光感应的 MOFs 材料提供了坚实的理论基础^[13]。物质的结构决定性质, 性质决定用途^[14]。所以, 我们常常通过组装不同结构的配体和中心金属来探索金属有机框架材料的无限可能性。

配合物的结构通常与中心金属、配体种类、溶剂的配比和反应的条件相关^[15], 由于反应过程不可观察, 难以掌握晶体的形成过程, 所以选择合适的配体是配合物组装出新颖结构的关键^[16-17]。过去几十年中, 含氮杂环配体发挥了丰富的配位能力, 能够组装得到大量不同功能的 MOFs。在诸多含氮杂环配体中, 常见的有咪唑、吡唑、三氮唑、四氮唑、吡啶类和嘧啶类等^[18]。这些配体属于中性含氮配体, 在与金属离子配位时表现突出, 能够修饰组装得到的配合物的结构或调节其孔径。再者, 含氮杂环配体组装得到的金属配合物中往往具有 π 共轭结构, 这不仅可以延长分子的共轭体系, 更有利于提高材料的发光性能。大量的实验研究表明, 含有芳香氮杂环的配位聚合物都具有独特的生物活

收稿日期: 2023-05-10; 接受日期: 2023-09-16; 网络出版日期: 2023-11-30

基金项目: 国家自然科学基金联合基金 (u1502273); 昆明理工大学分析测试基金 (2021P20203102006, 2021M20202111080)。

作者简介: 赵越 (1999-), 女, 四川人, 硕士生, 主要研究功能配合物。E-mail: andy_y_1106@163.com。

** 通信作者: 刘宇奇 (1975-), 女, 云南人, 副教授, 主要研究功能配合物。E-mail: liuyuqi7547@163.com。

性和发光致光特性,其共轭特性使其与金属离子配位后会产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁,从而在荧光和紫外光谱中有明显特征峰,在探针、传感和生物性研究中得到广泛运用^[19-20]. 另一方面,选用羧酸类配体组装金属有机框架时,羧酸类配体,特别是多羧基配体,具有成簇的特性,能构建稳定的配位键,从而提高了金属有机框架的稳定性^[21],并且羧酸基团可以部分或者全部去质子化,构筑结构更为丰富的配合物^[22-25]. 此外,羧基中的氧原子易与其他基团形成氢键等弱相互作用力,对构筑高纬度的配合物具有重要连接作用^[26-27]. 在诸多羧酸配体中,2,5-噻吩二羧酸与金属离子配位时,通常表现出不同的配位模式,如单配位、双配位、三配位和四配位模式,这种配位特征使其成为构建配位聚合物的多功能构件^[28]. 因此,羧酸类配体构筑的配合物具有很大的潜在应用市场^[29].

近年来,采用含氮杂化配体和羧酸类配体共同组装金属配合物被认为是一种行之有效的获取性能优异的金属有机框架材料的策略,这是因为过渡金属离子与这两类配体中的氧原子、氮原子和溶剂分子都具有很好的亲和力. 同时,这两类配体具有多个配位点,其中配体上的羧基可以脱质子化,增加配位点的数量,而配体上的氮原子可以通过氢键和 π - π 堆积作用来增强配位聚合物的稳定性. 鞠鹏等^[30]用 Hbmp 配体合成得到一例 Cu(I) 单核配合物,配合物在溶液和固态均具有良好的光致发光性质. 曾雪花等^[31]利用 Hbmp 配体合成得到一个 Cu(I)Fe(II) 杂金属双核配合物,由于 2-(2-苯并咪唑基)-6-甲基吡啶 (Hbmp) 至二茂铁抗磁单元的分

子内快速能量转移,该配合物在溶液和固态时均未检测到荧光发射性质.

基于上述研究背景,本文采用 2-(2-苯并咪唑基)-6-甲基吡啶含氮配体为主配体,四氟对苯二甲酸,2,5-噻吩二甲酸为共配体,共同组装过渡金属钴基配合物,利用水热合成的方法得到了 2 种新的配合物 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{TFBDC}\}$ (1) 和 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})(\text{TDC})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (2). 应用元素分析、红外光谱、单晶 X 射线衍射和粉末 X 射线衍射等方法对这 2 种新型金属配合物进行表征,同时对它们的结构、热稳定性、光学带隙和磁性进行研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、2,5-噻吩二羧酸、四氟对苯二甲酸为市售分析纯试剂,使用前未经处理. 仪器设备见表 1 所示.

1.2 实验过程

1.2.1 配体 Hbmp (2-(2-苯并咪唑基)-6-甲基吡啶) 的合成 配体 Hbmp 按文献^[32]方案合成,产率约为 75%. 元素分析 (w/%), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ 理论计算值: C 69.55, H 4.38, N 20.27; 实验值为 C 68.78, H 4.27, N 20.21.

1.2.2 配合物的合成 配合物 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{TFBDC}\}$ (1) 的合成: 将 Hbmp (20.7 mg, 0.1 mmol) 溶解在 2 mL DMF 中并适当搅拌,将四氟对苯二甲酸 (H_2TFBDC) (23.8 mg, 0.1 mmol) 溶解在 2 mL DMF 中并适当搅拌. 然后将两种溶液混合并搅拌,再将 $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24.9 mg, 0.1 mmol) 溶解在 4 mL 蒸馏水中并适当搅拌. 最后将金属盐溶液倒入上述混合溶液中,搅拌充分后倒入一个 25 mL

表 1 实验仪器及型号

Tab. 1 Experimental apparatus and models

实验仪器	仪器型号	生产商
磁力搅拌器	DZ—1 型磁力加热搅拌器	上海雷磁仪器厂
红外光谱仪	AVATAR FTIR 360型傅立叶变换红外光谱仪	美国 Nicolet Instrument 公司
鼓风干燥箱	DHG-2050C 型电热鼓风干燥箱	上海一恒科学仪器有限公司
元素分析仪	GmbH VarioEL 型元素分析仪	德国 Elementar 公司
X 射线单晶衍射仪	Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪	德国 Bruker 公司
X 射线粉末衍射仪	Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪	德国布鲁克 AXS 公司
热重分析仪	TGS-1A 型热重分析仪	北京博渊精准科技发展有限公司
紫外-可见光谱仪	UV-2700 型紫外-可见光谱仪	日本岛津公司
磁测量系统	MPMS(SQUID)-XL 磁测量系统	美国 Quantum Design 公司

内衬为聚四氟乙烯的反应釜中, 检查装置完全密封后, 在 85 °C 的电热鼓风干燥箱中放置 3 d, 然后以 3 °C/h 的速度冷却到室温, 最后得到红棕色块状晶体, 即配合物 **1**, 产率为 81.7% (基于 Co 的计算值). $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{TFBDC}\}$ 的元素分析 (w/%), $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{CoF}_4\text{N}_6\text{O}_5$ 理论计算值: C 55.82, H 3.31, N 11.49; 实验值: C 55.80, H 3.28, N 10.89. FTIR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 445 (w), 3 066 (w), 1 607 (s), 1 465 (s), 1 366 (s), 964 (s), 748 (w), 470 (w).

配合物 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})(\text{TDC})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**2**) 的合成: 配合物 **2** 和 **1** 的合成方法相同, 只需要将羧酸配体替换成 2,5-噻吩二甲酸 (17.2 mg, 0.1 mmol), 最后得到深红色菱形块状晶体, 即配合物 **2**, 产率为 83.2% (基于 Co 的计算值). $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})(\text{TDC})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ 的

元素分析 (w/%), $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoN}_3\text{O}_5\text{S}$ 理论计算值: C 50.00, H 3.31, N 9.21; 实验值: C 49.97, H 3.28, N 9.11. FTIR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 630 (w), 3 066 (m), 2 885 (m), 2 759 (m), 2 725 (m), 1 579 (s), 1 506 (s), 1 363 (s), 1 012 (s), 792 (s), 755 (s), 493 (m), 430 (w).

1.3 配合物的晶体结构解析 只需用母液洗涤晶体, 并选择形状和大小良好的晶体, 使用 Bruker-ERSMART1000 CCD 衍射仪测定配合物的晶体结构. 仪器使用的测量温度为 296 K, 辐射源为 Cu K_α ($\lambda=0.710\,73\text{ nm}$), 用 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 利用 L_p 因子校正和半经验吸收校正配合物 **1** 和 **2** 的全部强度数据. 使用 SAINT、SHELXTL-97 和 Olex2 等程序解析配合物的晶体结构, 详细的晶体学参数见表 2, 配合物 **1**、**2** 的主要键长键角数据见表 3.

表 2 配合物 **1**、**2** 的晶体学数据和结构测定参数Tab. 2 Crystallographic data and structure determination parameters for complexes **1** and **2**

指标	配合物 1	配合物 2
分子式	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{CoF}_4\text{N}_6\text{O}_5$	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoN}_3\text{O}_5\text{S}$
相对分子质量	731.52	456.33
衍射实验温度/K	296(2)	296(2)
λ/nm	0.710 73	0.710 73
晶系/空间群	斜方, $Fddd$	单斜, $C2/c$
a/nm	1.472 78(1)	1.777 53(2)
b/nm	2.917 8(3)	1.846 60(2)
c/nm	3.027 4(2)	1.333 65(1)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	100.548(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
体积 V/nm^3	13.009 3(18)	4.303 6(7)
晶胞包含的分子数 Z	16	8
单晶测量密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.494	1.409
吸光系数/ mm^{-1}	0.603	0.928
单晶中电子数 $F(000)$	5 968.0	1 864.0
结构精修角度范围	$3.378^\circ \sim 50.018^\circ$	$3.208^\circ \sim 50.018^\circ$
衍射指标	$-17 \leq h \leq 14, -34 \leq k \leq 30,$ $-36 \leq l \leq 35$	$-20 \leq h \leq 21, -18 \leq k \leq 21,$ $-15 \leq l \leq 15$
衍射实验中收集的总衍射点数	15 968	10 905
独立衍射点数	2 873 [$R_{\text{int}} = 0.026\,7, R_{\text{sigma}} = 0.019\,0$]	3 802 [$R_{\text{int}} = 0.100\,5, R_{\text{sigma}} = 0.113\,0$]
Data/restr/paras	2 873/1/234	3 802/3/264
基于 F2 的全矩阵最小二乘法 S 值	1.080	1.016
衍射点 R 值 [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.031\,7, wR_2 = 0.082\,4$	$R_1 = 0.071\,3, wR_2 = 0.170\,0$
全部衍射点的 R 值	$R_1 = 0.044\,1, wR_2 = 0.099\,0$	$R_1 = 0.120\,3, wR_2 = 0.206\,9$
最大和最小电子密度峰/ $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	190, -210	1 050, -810
CCDC 号	2 260 742	2 260 749

表 3 配合物 1、2 的主要键长和键角

Tab. 3 Major bond lengths and bond angles of complexes 1 and 2

配合物	化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
1	Co(1)—O(1W)	0.195(3)	O(1W)—Co(1)—N(2)#1	122.79(5)
	Co(1)—N(2)	0.202(2)	O(1W)—Co(1)—N(2)	122.80(5)
	Co(1)—N(2)#1	0.202(2)	O(1W)—Co(1)—N(3)	88.25(5)
	Co(1)—N(3)#1	0.219(2)	O(1W)—Co(1)—N(3)#1	88.24(5)
	Co(1)—N(3)	0.219(2)	N(2)#1—Co(1)—N(2)	114.41(1)
			N(2)#1—Co(1)—N(3)#1	79.16(7)
			N(2)#1—Co(1)—N(3)	102.78(7)
			N(2)—Co(1)—N(3)#1	102.78(7)
			N(2)—Co(1)—N(3)	79.16(7)
			N(3)#1—Co(1)—N(3)	176.49(1)
2	Co(1)—O(1)	0.202(3)	O(1)—Co(1)—O(3)#1	167.20(2)
	Co(1)—O(3)#1	0.240(3)	O(1W)—Co(1)—O(3)#1	90.88(1)
	Co(1)—O(4)#1	0.208(3)	O(1)—Co(1)—O(4)#1	109.49(1)
	Co(1)—O(1W)	0.213(3)	O(1W)—Co(1)—N(1)	170.55(1)
	Co(1)—O(1)	0.225(4)	O(1)—Co(1)—O(1W)	89.57(1)
	Co(1)—N(2)	0.204(3)	N(1)—Co(1)—O(3)#1	86.59(1)
	O(3)—Co(1)#1	0.240(3)	O(1)—Co(1)—N(1)	94.92(1)
	O(4)—Co(1)#1	0.208(3)	N(2)—Co(1)—O(3)#1	88.07(1)
			O(1)—Co(1)—N(2)	104.67(1)
			N(2)—Co(1)—O(4)#1	145.83(1)
			O(4)#1—Co(1)—O(3)#1	57.76(1)
			N(2)—Co(1)—O(3)	93.35(1)
			O(4)#1—Co(1)—O(1W)	87.57(1)
			N(2)—Co(1)—N(1)	77.48(1)
			O(4)#1—Co(1)—N(1)	98.72(1)

对称操作1: #1 = +x, 3/4-y, 3/4-z; 对称操作2: #1 = -1/2+x, 3/2-y, -1/2+z.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构分析 配合物 **1** 是由氮唑和羧酸类配体与 Co(II) 自组装形成的零维晶体骨架材料. 单晶 X 射线衍射结果表明, 配合物 **1** 的晶系属于斜方晶系, *Fddd* 空间群. 配合物 **1** 的非对称结构单元是由一个独立的 Co(II), 一个 Hbmp 配体, 一个溶剂水分子以及半个游离的去质子化的 TFBDC²⁻ 配体构成 [图 1(a)]. 中心金属与每个螯合配体 Hbmp 提供的 2 个 N 原子以及一个溶剂

水分子提供一个 O 原子连接形成了五配位的三角双锥构型. 配位键的键长范围为 0.195(3) ~ 0.209(2)nm, 键角范围处于 79.16(7)° ~ 176.19(1)° 区间. 在配合物 **1** 中, 二元羧酸配体 H₂TFBDC 没有与金属离子 Co(II) 配位, 但却以去质子化形式作为抗衡离子, 以游离形式存在于体系中, 使得整个分子处于电中性.

虽然二元羧酸配体 H₂TFBDC 没有参与金属离子配位, 但是 H₂TFBDC 中所含有的 O 和 F 原子是良好的氢键受体, 同时水分子既是氢键受体, 又

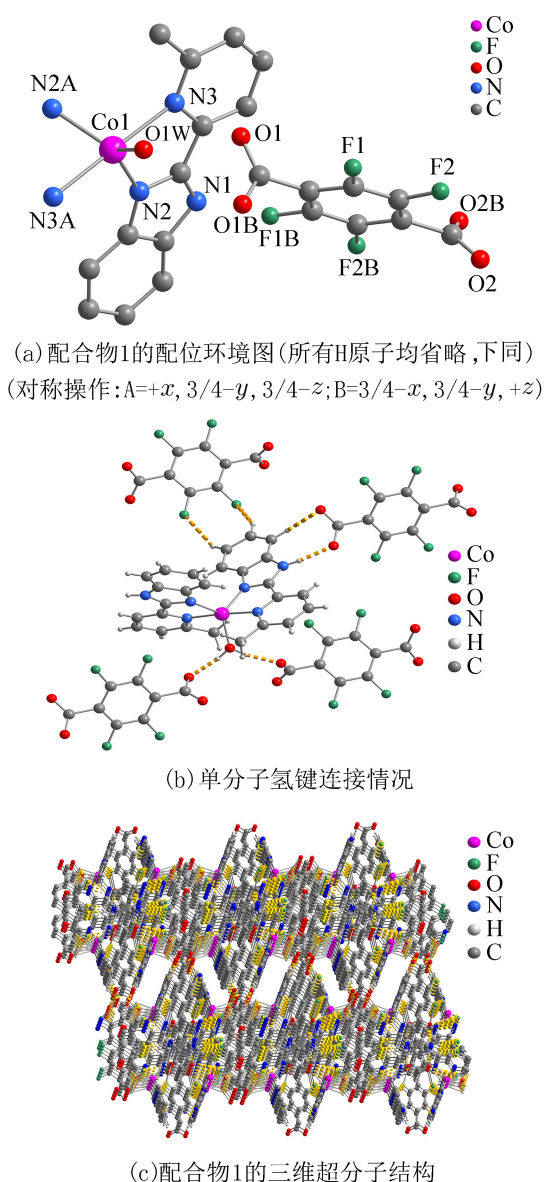


图 1 配合物 1 的结构

Fig. 1 The structure of complex 1

是氢键供体, 配合物中存在丰富的 $C-H\cdots O$ 、 $C-H\cdots F$ 、 $N-H\cdots O$ 、 $O-H\cdots O$ 氢键作用力

[图 1(b)], 每一个结构单元通过这些丰富的氢键作用力拓展成三维超分子网状结构 [图 1(c)], 同时, 每个配合物的单分子均通过氢键连接 4 个不同方向去质子化的 TFBDC²⁻ 分子, 见图 1(b). 而 TFBDC²⁻ 再连接不同的配位单体, 最终构建三维超分子网状结构, 见图 1(c). 相应的氢键参数见表 4.

配合物 2 是由氮配和羧酸类配体与 Co(II) 自组装形成的一维晶体骨架材料. X 射线单晶衍射结果表明, 配合物 2 的晶系属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群. 配合物 2 的非对称结构单元由一个独立的 Co(II) 离子, 一个 Hbmp 配体, 一个 TDC²⁻ 配体和一个配位 H₂O 分子构成 [图 2(a)]. 每个 Co(II) 中心与 Hbmp 配体提供的 2 个 N 原子 (N1 N2), 2 个 TDC²⁻ 配体提供的 3 个 O 原子 (O1, O3A, O4A), 一个溶剂水分子中的 O 原子 (O005) 六配位连接, 3 个羧基 O 原子同一平面, 而 2 个配位 N 原子和 O1W 在同一平面, 2 个平面近乎垂直, 形成近似八面体的构型.

TDC²⁻ 采用 2 种配位模式将附近的 Co(II) 连接起来, 构成无限延伸一维链, 中心离子 $Co(II)\cdots Co(II)$ 之间的距离为 1.079 8 nm, 见图 2(b). Hbmp 配体则采用螯合配位模式与 Co(II) 配位形成一个五元环, 巩固了这条一维羧酸链. 另外, 分子中存在丰富的氢键作用力, 将配合物拓展成三维超分子网状结构, 见图 2(c). 氢键参数详见表 5.

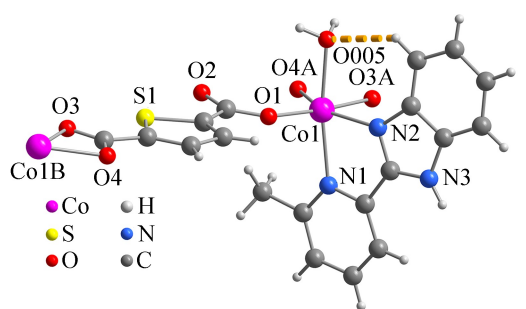
2.2 配合物的 X 射线粉末衍射分析 为了检查后续合成产生的结晶相的纯度和均匀性, 对配合物晶体进行了简单的干燥和研磨, 然后在室温下进行 X 射线粉末衍射 (PXRD) 实验. 图 3 显示了配合物 1 和 2 的粉末 X 射线衍射图以及用 Mercury 软件根据晶体结构数据模拟的理论 PXRD 图谱. 分析图

表 4 配合物 1 的分子间氢键

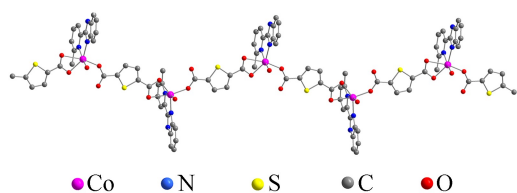
Tab. 4 Hydrogen—bonding geometry of complex 1

D—H $\cdots$ A	d(D—H)/nm	d(H $\cdots$ A)/nm	d(D $\cdots$ A)/nm	$\angle D-H\cdots A/(^\circ)$
O1W—H1W $\cdots$ O1	0.088(3)	0.177(3)	0.264(2)	171(3)
N1—H1 $\cdots$ O2#1	0.086(2)	0.189(2)	0.274(3)	171.58(1)
C5—H5 $\cdots$ O2#2	0.093(2)	0.261(2)	0.336(3)	138.84(2)
C3—H3 $\cdots$ F2#3	0.093(3)	0.266(2)	0.349(3)	149.11(2)
C4—H4 $\cdots$ F1#3	0.093(3)	0.245(2)	0.329(3)	148.98(2)
O1W—H1W $\cdots$ O1#4	0.088(3)	0.177(3)	0.264(2)	171(3)

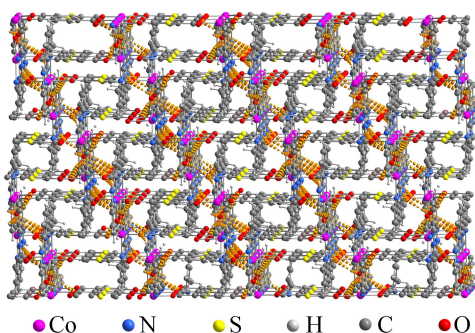
对称操作: #1=1/2+x, 3/4-y, 5/4-z; #2=5/4-x, +y, 5/4-z; #3=3/4+x, -1/4+y, 1-z; #4=+x, 3/4-y, 3/4-z.



(a) 配合物2的配位环境图(对称操作: $A = -1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$; $B = 1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$)



(b) 配合物2的一维配位链



(c) 配合物2的三维超分子网状结构

图 2 配合物 2 的结构

Fig. 2 The structure of complex 2

像可知,配合物 1 和 2 的 PXRD 谱图与理论谱图的衍射峰位置基本一致,且未出现明显杂衍射峰,说明所得的产物纯度较高。

2.3 配合物的热重分析 在 N_2 环境中进行了热重实验(TGA),以研究 2 种配合物的热稳定性(图 4)。观察到配合物 1、2 均有 3 步失重过程,配合物 2 的热稳定性优于配合物 1。配合物 1 从 100 $^{\circ}C$ 就开始分解,在 57 ~ 295 $^{\circ}C$ 这一阶段主要失去的是配位水分子,从 295 ~ 386 $^{\circ}C$ 发生的 31.2% 的重

量失去应是配合物中未参与配位的 $TFBDC^{2-}$ (理论值: 32.3%),而第三阶段的失重则是 Hbmp 配体的解离。因为 Hbmp 的螯合配位模式十分稳定,所以在 900 $^{\circ}C$ 的温度下 Hbmp 配体仍未分解完全。配合物 2 在 113 ~ 246 $^{\circ}C$ 和配合物 1 的第一步失重过程一样,但配合物 2 在 301 ~ 475 $^{\circ}C$ 范围内因为失去 TDC^{2-} 而丢失 38.2% 的重量(理论值: 32.3%)。从热重图可以看出配合物的热稳定性与羧酸和中心金属的连接方法有一定的关系。

2.4 配合物 1、2 的光学带隙分析 为了进一步评估配合物的半导体行为,通过紫外漫反射光谱计算了 2 个 Co 基配合物的光学带隙值。根据 Kubelka-Munk 函数 (F),得到配合物 1 和 2 的 E_g 计算公式:

$$F = (1-R)^2/2R, (Fh\nu)^n = B(h\nu - E_g).$$

式中, R 是给定波长下无限厚层的反射率, h 是 Planck 常数, ν 是光的频率, E_g 是材料的光学带隙能量,因子 B 取决于假定在光学频率范围内恒定的跃迁概率, $n = 2$ 或 $1/2$ 分别表示直接和间接跃迁^[33-35]。

通过将直线图 $[(Fh\nu)^{1/2} = f(h\nu)]$ 外推到零吸收 ($F = 0$) 便可近似得到材料的带隙值,如图 5 所示。通过分析,配合物 1 的 E_g 值为 2.68 eV, 2 的 E_g 值为 2.85 eV,表明这 2 个配合物都是潜在的半导体材料,有望应用于光学领域。

2.5 配合物 1、2 的磁性分析 我们对配合物 1、2 分别进行了变温磁化率的测定(温度区间为 2 ~ 300 K),根据相对分子质量和测试质量对数据进行了解理(图 6),分别画出了摩尔磁化率与温度及变温磁化率与温度的关系图。根据居里-外斯定律:

$$\chi_M = C/(T - \theta),$$

式中: χ_M 为摩尔磁化率($cm^3 \cdot mol^{-1}$); θ 为居里温度(K); T 为绝对温度(K); C 为居里常数。在每幅图的嵌套图中对配合物的 2 ~ 300 K 的温度区间进行居里-外斯拟合计算(如图中红线所示)。

在 300 K 温度下,配合物 1 变温磁化率 $\chi_M T$ 值为 $2.410 cm^3 \cdot K/mol$,高于理论上孤立系统中

表 5 配合物 2 的分子间氢键

Tab. 5 Hydrogen-bonding geometry of complex 2

D—H...A	d(D—H)/nm	d(H...A)/nm	d(D...A)/nm	$\angle D-H \cdots A/(^{\circ})$
N3—H3...O2#1	0.086(4)	0.200(3)	0.281(5)	157.0(3)
O005—H00B...O2#2	0.088(2)	0.187(3)	0.273(4)	164.7(2)
O005—H00A...O4#3	0.088(3)	0.192(3)	0.274(4)	153.98(2)

对称操作: #1=1/2-x, -1/2+y, 3/2-z; #2=1/2-x, 3/2-y, 1-z; #3=1-x, +y, 3/2-z。

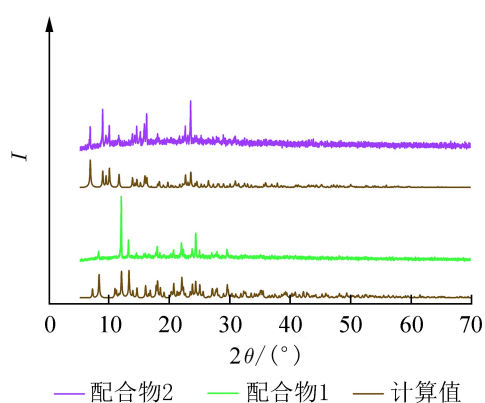


图 3 配合物 1、2 的 PXRD 谱图

Fig. 3 PXRD patterns for complex 1 and 2

Co(II) 金属中心的磁自旋值 $1.876 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ($g=2.0$, $S=3/2$), 这是由于 Co(II) 离子 $4T_{1g}$ 基态轨道贡献的结果^[36]. 对于 $\chi_M T$ 曲线来说, 在 2 K 时, $\chi_M T$ 值为 $1.466 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$; 随着温度的升高, $\chi_M T$ 值上升至 $2.297 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$; 当温度上升至 90 K 时, $\chi_M T$ 值开

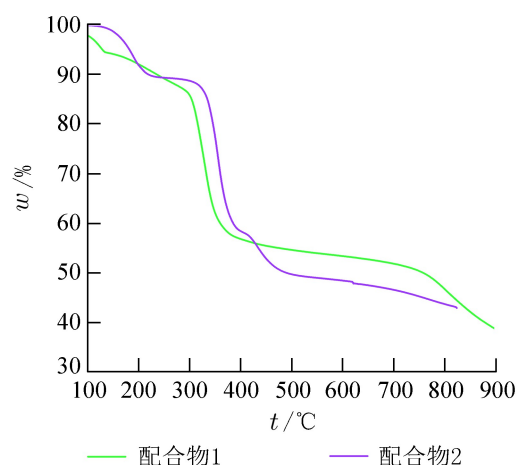


图 4 配合物 1、2 的热重曲线

Fig. 4 TGA curves for complex 1 and 2

始缓慢上升, 最后到达 $2.410 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ($T=300 \text{ K}$). 对于摩尔磁化率 χ_M 而言, 在整个测试温度范围内, 其随着温度的升高, 表现出与温度的负相关. 根据

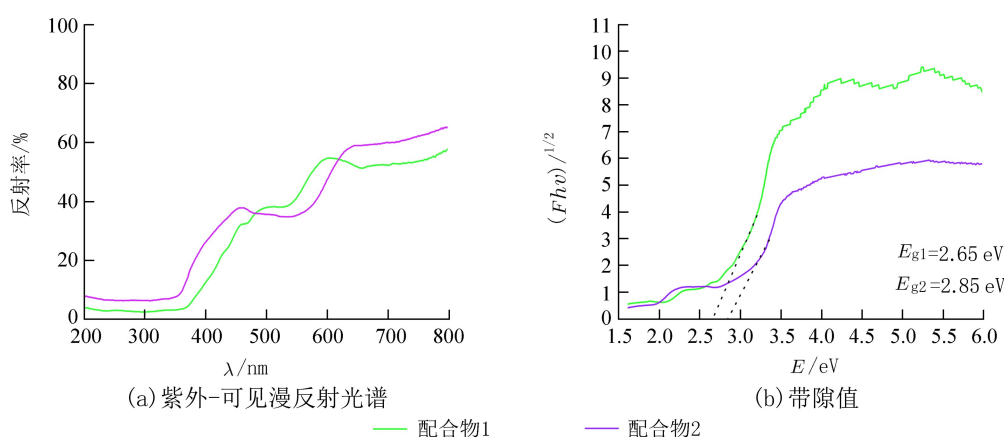
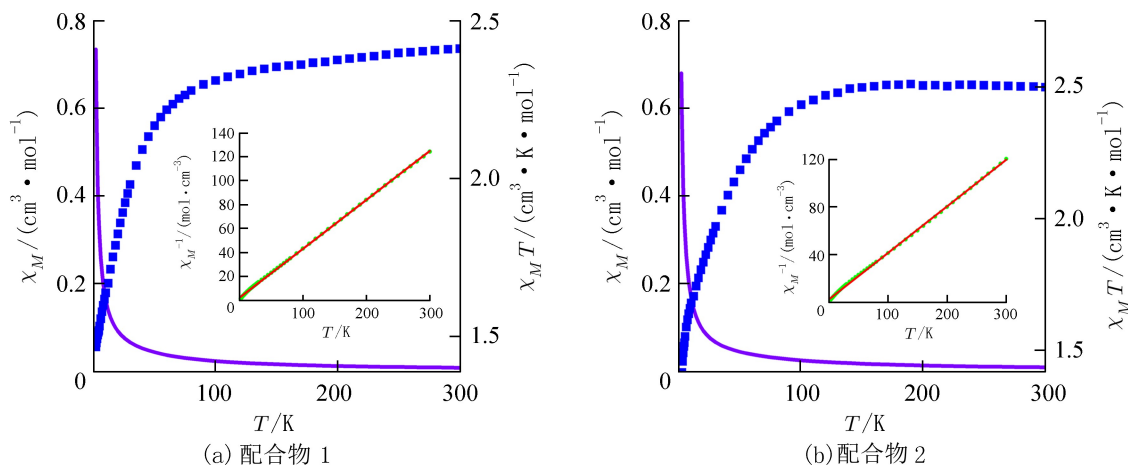


图 5 配合物 1、2 的光学带隙分析图

Fig. 5 Optical band gap analysis of complex 1 and 2

图 6 配合物 1、2 的 χ_M 、 $\chi_M T$ 以及 χ_M^{-1} 对温度 T 变化曲线Fig. 6 Temperature dependences of χ_M – $\chi_M T$ and χ_M^{-1} of complexes 1 and 2

居里-外斯定律, 我们将 χ_M^{-1} 对 T 在 2 ~ 300 K 的温度区间内进行居里-外斯拟合计算 ($R > 99.95\%$), 得到居里常数 $C = 2.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, 居里温度 $\theta = -5.13 \text{ K}$. 居里温度为负值以及随温度的上升而逐渐上升的趋势表明了配合物具有反铁磁性相互作用.

配合物 **2** 也呈现出相同的趋势, 其变温磁化率随着温度的升高而升高, 在 2 K 时, $\chi_M T$ 值为最小值 $1.355 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, 在温度 2 ~ 80 K 的过程中急剧上升至 $2.366 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, 最后缓慢上升至 $\chi_M T$ 的最大值, 为 $2.507 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ($T = 189 \text{ K}$). 在室温 (300 K) 下, $\chi_M T = 2.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$. 我们将 χ_M^{-1} 对 T 在 2 ~ 300 K 的温度区间内进行居里-外斯拟合, 得到 $C = 2.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, $\theta = -5.84 \text{ K}$, 同理, 配合物 **2** 也表现出弱的反铁磁相互作用. 配合物 **1** 和配合物 **2** 的 $\chi_M T$ 值相差不大, 是由于这 2 个配合物均借助于丰富的氢键作用力, 拓展成为三维超分子网状结构, 而氢键作用力对配合物的磁性会产生影响, 氢键作用力可以完成分子的自组装, 形成超分子或某些固态物质. 而且它们可能比原来单个分子在熔点、粘度、磁性、光学性及反应性等许多物理化学性质上有明显改变, 甚至使其成为具有特异功能的新材料^[37].

3 结论

通过实验, 利用水热合成的方法得到了 2 种新型配合物 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{TFBDC}\}$ (**1**) 和 $\{[\text{Co}(\text{Hbmp})(\text{TDC})(\text{H}_2\text{O})]_n\}$ (**2**). 配合物 **1** 的中心金属与每个螯合配体 Hbmp 提供的 2 个 N 原子以及一个溶剂水分子提供一个 O 原子连接形成了五配位的三角双锥构型; 配合物 **2** 中相邻的 $\text{Co}(\text{II})$ 借助于羧酸配体连接成一维链. 两个配合物中均存在丰富的氢键作用力, 最终都拓展成三维超分子结构. 热重分析表明, 配合物 **2** 的热稳定性高于配合物 **1**. 此外, 通过紫外漫反射光谱分析表明这两个配合物都是潜在的半导体材料. 磁学性能研究表明这两个配合物均具有反铁磁性.

参考文献:

- [1] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674. DOI: [10.1021/cr300014x](https://doi.org/10.1021/cr300014x).
- [2] Yuan S, Feng L, Wang K C, et al. Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37): 1704303. DOI: [10.1002/adma.201704303](https://doi.org/10.1002/adma.201704303).
- [3] Cai G R, Yan P, Zhang L L, et al. Metal-organic framework-based hierarchically porous materials: Synthesis and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(20): 12 278-12 326. DOI: [10.1021/acs.chemrev.1c00243](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00243).
- [4] Jiang H L, Feng D W, Liu T F, et al. Pore surface engineering with controlled loadings of functional groups via click chemistry in highly stable metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 14 690-14 693. DOI: [10.1021/ja3063919](https://doi.org/10.1021/ja3063919).
- [5] Chen B L, Ockwig N W, Millward A R, et al. High H-2 adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2005, 44(30): 4 745-4 749. DOI: [10.1002/anie.200462787](https://doi.org/10.1002/anie.200462787).
- [6] Chen B L, Liang C D, Yang J, et al. A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2006, 45(9): 1 390-1 393. DOI: [10.1002/anie.200502844](https://doi.org/10.1002/anie.200502844).
- [7] Shigematsu A, Yamada T, Kitagawa H. Selective separation of water, methanol, and ethanol by a porous coordination polymer built with a flexible tetrahedral ligand[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(32): 13 145-13 147. DOI: [10.1021/ja306401j](https://doi.org/10.1021/ja306401j).
- [8] Herm Z R, Swisher J A, Smit B, et al. Metal-organic frameworks as adsorbents for hydrogen purification and precombustion carbon dioxide capture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15): 5 664-5 667. DOI: [10.1021/ja111411q](https://doi.org/10.1021/ja111411q).
- [9] Harding J L, Reynolds M M. Metal organic frameworks as nitric oxide catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(7): 3 330-3 333. DOI: [10.1021/ja210771m](https://doi.org/10.1021/ja210771m).
- [10] Chen B L, Xiang S C, Qian G D. Metal-organic Frameworks with functional pores for recognition of small molecules[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(8): 1 115-1 124. DOI: [10.1021/ar100023y](https://doi.org/10.1021/ar100023y).
- [11] Choi H J, Suh M P. Nickel(II) macrocyclic complexes with long alkyl pendant chain: Synthesis, X-ray structure, and anion exchange property in the solid state[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(4): 1 151-1 157. DOI: [10.1021/ic025971p](https://doi.org/10.1021/ic025971p).
- [12] Li M Y, Dinca M. Reductive electrosynthesis of crystalline metal-organic frameworks (N)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(33): 12 926-12 929. DOI: [10.1021/ja2041546](https://doi.org/10.1021/ja2041546).
- [13] 韩瑜. 基于过渡金属 (Co、Mn、Zn) 的新型金属有机骨架组装及其催化性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.

Han Y. Metal Organic frameworks assembly based on

- (Co, Mn, Zn) and their catalytic properties[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [14] Yan X Y, Li P X, Song X M, et al. Recent progress in the removal of mercury ions from water based MOFs materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 443: 214034. DOI: [10.1016/j.ccr.2021.214034](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214034).
- [15] Caputo C B, Vukotic V N, Sirizzotti N M, et al. A tetrapyridine ligand with a rigid tetrahedral core forms metal-organic frameworks with PtS type architecture[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(30): 8 545-8 547. DOI: [10.1039/c1cc12188j](https://doi.org/10.1039/c1cc12188j).
- [16] Chun H, Dybtsev D N, Kim H, et al. Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: Implications for hydrogen storage in porous materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11(12): 3 521-3 529. DOI: [10.1002/chem.200401201](https://doi.org/10.1002/chem.200401201).
- [17] Hu Y, An H Y, Liu X, et al. pH-controlled assembly of hybrid architectures based on Anderson-type polyoxo-metalates and silver coordination units[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(6): 2 488-2 498. DOI: [10.1039/C3DT52987H](https://doi.org/10.1039/C3DT52987H).
- [18] Sule R, Mishra A K, Nkambule T T. Recent advancement in consolidation of MOFs as absorbents for hydrogen storage[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(9): 12 481-12 499. DOI: [10.1002/er.6608](https://doi.org/10.1002/er.6608).
- [19] Comba P, Rudolf H, Wadepohl H. Synthesis and transition metal coordination chemistry of a novel hexadentate bispidine ligand[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(6): 2 724-2 736. DOI: [10.1039/C4DT03262D](https://doi.org/10.1039/C4DT03262D).
- [20] Fernández-Alvarez F J, Lalrempuia R, Oro L A. Monoanionic NSiN-type ligands in transition metal coordination chemistry and catalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 350: 49-60. DOI: [10.1016/j.ccr.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.011).
- [21] Furukawa H, Ko N, Go Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2010, 329 (5990): 424-428. DOI: [10.1126/science.1192160](https://doi.org/10.1126/science.1192160).
- [22] 魏佳佳. 含杂环芳香羧酸有机配体的合成及离子热合成金属—有机配位聚合物、晶体结构和性能研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2012.
- Wei J J. Syntheses of aromatic acid with a heterocyclic ring ligands and ionothermal synthesis, crystal structures and properties of the metal-organic coordination polymers[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2012.
- [23] 保玉婷, 李海朝, 马琴, 等. 基于有机羧酸配体的 Co(III)/Cu(II) 配合物的合成、结构及表征[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(11): 2 129-2 137. DOI: [10.3969/j.issn.1000-985X.2021.11.018](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-985X.2021.11.018).
- Bao Y T, Li H C, Ma Q, et al. Synthesis, structure and characterization of Co(III)/Cu(II) complexes based on organic carboxylic acid ligands[J]. *Journal of Artificial Crystals*, 2021, 50(11): 2 129-2 137.
- [24] 陈俊玲. 基于多羧酸芳基醚类配体的金属有机框架的构筑及性质研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- Chen J L. Synthesis and properties of metal-organic frameworks based on polycarboxylate aryl ether ligand [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [25] 秦博文. 基于 V-型羧酸配体与氮杂环配体的多功能金属有机框架的合成及性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2021.
- Qin B W. The Syntheses and properties of multifunctional metal-organic frameworks based on V-type carboxylic acid and nitrogen heterocyclic ligands[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2021.
- [26] 叶禹. 四齿羧酸配体与吡啶基配体构筑的金属—有机框架材料及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- Ye Y. Study on Metal-organic frameworks constructed by tetracarboxylate ligands and pyridyl ligands and their properties[D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [27] 李小琪, 严逸舟, 程丽葳, 等. 多齿羧酸配体与铜系元素的自组装研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2022, 44(2): 101-114.
- Li X Q, Yan Y Z, Cheng L W, et al. Progress in self-assembly of polycarboxylic acid ligands with actinides [J]. *Journal of Nuclear Chemistry and Radiochemistry*, 2022, 44(2): 101-114.
- [28] Zheng Y Y, Huang R M, Wei H, et al. Syntheses, characterization and crystal structures of Ln(III) complexes based on 2, 5-thiophenedicarboxylic acid[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 34(4): 733-738.
- [29] 吉燕华, 郭奇峰, 杨清泉, 等. 稀土—氨基酸配合物生物学领域研究进展[J]. *稀土*, 2021, 42(2): 119-127.
- Ji Y H, Guo Q F, Yang Q Q, et al. Research progress of rare earth amino acid complexes in the field of biology[J]. *Chinese Rare Earths*, 2021, 42(2): 119-127.
- [30] 鞠鹏, 彭丹, 陈星玮, 等. 2-(2-苯并咪唑基)-6-甲基吡啶-1, 1'-联萘-2, 2'-双二苯膦铜(II) 配合物[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(5): 106-110.
- Ju P, Peng D, Chen X W, et al. Cu(II) Complex with 2-(2-benzimidazolyl)-6-methylpyridine and 1, 1'-binaphthal-2, 2'-bis(diphenylphosphine)[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(5): 106-110.
- [31] 曾雪花, 罗燕生, 狄宝生, 等. 2-(2-苯并咪唑基)-6-甲基吡啶铜(II) 铁(II) 异双核配合物的合成与表征[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(1): 94-98.
- Zeng X H, Luo Y S, Di B S, et al. Synthesis and characterization of 2-(2-benzimidazolyl)-6-methylpyridine Cu(II)Fe(II) heterodinuclear complex[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(1): 94-98.
- [32] Kan M Y, Shin J H, Yang C T, et al. Activation-con-

- trolled structure deformation of pillared-bilayer metal-organic framework membranes for gas separations[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31: 7 666-7 677. DOI: [10.1021/acs.chemmater.9b02539](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02539).
- [33] Zhou W, Wu H, Yildirim T. Enhanced H₂ adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites: Strong dependence of the binding strength on metal ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(46): 15 268-15 269. DOI: [10.1021/ja807023q](https://doi.org/10.1021/ja807023q).
- [34] Ma S Q, Eckert J, Forster P M, et al. Further investigation of the effect of framework catenation on hydrogen uptake in metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(47): 15 896-15 902. DOI: [10.1021/ja803492q](https://doi.org/10.1021/ja803492q).
- [35] Kuppler R J, Timmons D J, Fang Q R, et al. Potential applications of metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253(23): 3 042-3 066.
- [36] 金楠皓, 刘宇奇, 王开明, 等. 基于羧酸盐配位的两种二维钴配合物的合成、晶体结构和磁性研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2021, 46(6): 98-108.
- Jin N H, Liu Y Q, Wang K M, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of two 2D cobalt complexes based on carboxylate[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 46(6): 98-108.
- [37] 杨华, 牛淑云. 氢键在 Ni(Imh) 分子组装中的作用及对磁性的影响[C]//桂林: 第四届全国配位化学会议论文集, 广西师范大学出版社, 2001: 225.
- Yang H, Niu S Y. The role of hydrogen bonding in the assembly of Ni(Imh) molecules and the effect on magnetic properties[C]//Guilin: Fourth National Conference on Coordination Chemistry, Guangxi Normal University Press, 2001: 225.

Synthesis, structure and magnetic and fluorescent properties of Co(II) complexes based on nitrogen-containing derivatives and carboxylic acids

ZHAO Yue¹, LIU Yuqi^{1**}, JIN Nanhao^{1,2}, WANG Xinying¹, LIU Xiaoming¹,
CHEN Han¹, LI Wei^{1,2}, LI Yanghua¹

(1. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: Two novel metal-organic complexes {[Co(Hbmp)₂(H₂O)]·TFBDC}(1), {[Co(Hbmp)(TDC)(H₂O)]}_n (2) [Hbmp=2-(2-benzimidazolyl)-6-methylpyridine, H₂TFBDC=tetrafluoroterephthalic acid, H₂TDC=2,5-thiophene dicarboxylic acid] have been hydrothermally synthesized. Their structures were characterized by X-ray single crystal diffraction, X-ray powder diffraction, elemental analysis and infrared spectroscopy. The results showed that the crystal system of complex **1** is rhombohedral, *Fddd* space group, with the central ion Co(II) in a triangular bipyramidal configuration and cell parameters of *a*=1.472 78(11) nm, *b*=2.917 8(3) nm and *c*=3.027 4(2) nm. The crystal system of complex **2** is monoclinic, *C2/c* space group, with the central ion Co(II) in an octahedral configuration and cell parameters of *a*=1.777 53(17) nm, *b*=1.846 60(17) nm, *c*=1.333 65(12) nm. The zero-dimensional structure of complex **1** forms a three-dimensional supramolecular network through the rich hydrogen bonding forces of C—H···O, C—H···F, N—H···O, O—H···O. Complex **2** is a one-dimensional chain structure of the neighbouring metal Co(II) using the two coordination modes of carboxylic acids, which is also expanded into a three-dimensional supramolecular mesh structure with the help of abundant hydrogen bonding forces. Using UV diffuse reflectance spectroscopy, an *E_g* value of 2.65 eV for **1** and 2.85 eV for **2** were obtained, demonstrating that both complexes are potential semiconductor materials. The magnetic property of the two complexes was also investigated at 2–300 K with an external magnetic field of 1 000 Oe and magnetic susceptibility data were rationally fitted with the Curie-Weiss Law at 2–300 K with *θ*=−5.13 K and −5.84 K, respectively, demonstrating the existence of antiferromagnetic interactions between the two complexes.

Key words: MOFs; hydrothermal synthesis; crystal structure; optical band gap; antiferromagnetism