

文章编号: 1000-5862(2012)04-0407-05

环状双核钴配合物的合成、晶体结构及其性质

乔亚莉, 高楼军, 陈小利*, 张美丽, 崔华莉

(延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西 延安 716000)

摘要: 在水热反应条件下合成了一个新型 Co(II) 配合物 $[\text{Co}_2(\text{cpa})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) (cpa = 3-(4-羧基苯基)丙酸、phen=1,10-邻菲罗啉). 采用 CHN 元素分析、红外光谱、差热-热重及单晶 X-射线衍射等方法对配合物的晶体结构进行了表征. 配合物属于单斜晶系, 空间群为 $P2(1)/c$; 晶体学参数: $a=1.261\ 92(14)\ \text{nm}$, $b=1.599\ 16(17)\ \text{nm}$, $c=1.041\ 30(11)\ \text{nm}$, $\beta=111.935(2)^\circ$. 配合物 **1** 为环状双核结构, 其基本结构单元由 1 个 Co 原子、1 个 3-(4-羧基苯基)丙酸、1 个 1,10-邻菲罗啉和 1 个配位水分子组成, 形成畸变的八面体配位构型. 相邻的配合物分子间通过氢键的识别作用形成 1 维超分子链. $\pi\cdots\pi$ 堆积作用将邻近的超分子链进一步扩展为 2 维超分子网.

关键词: Co(II)配合物; 晶体结构; 水热合成

中图分类号: O 623.542

文献标志码: A

0 引言

配位聚合物是指金属中心离子和有机配体通过配位键、氢键、 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用等作用力自组装而形成的具有周期性网络结构的金属有机骨架晶体材料. 由于配位聚合物不仅具有丰富的拓扑结构和多样的堆积方式, 而且具有优良的光、电、磁和催化等性能, 在药物、材料、生物化学、分子电化学、生物制药等许多领域中表现出潜在价值^[1-13], 而成为配位化学、结构化学、材料科学和超分子化学研究中的热点和前沿领域. 国内外研究人员已在该领域进行了很多研究, 合成了大量结构新颖、功能独特的配位聚合物. 但由于自组装过程受许多因素影响, 如金属离子、配体、溶剂、模板剂、抗衡离子和合成方法等, 配位聚合物结构的预见和控制对化学家来说是一项巨大的挑战. 通过选择适当的有机配体与金属进行定向设计和组装具有特定功能的配合物就是一条非常有效的途径. 通常富含氮、氧原子的有机配体具有良好的配位能力, 例如吡啶和羧酸类配体配位点丰富, 配位方式灵活多样, 而广泛用于金属配位聚合物的合成.

3-(4-羧基苯基)丙酸(H_2cpa)是一种具有一定柔性的芳香二羧酸配体, 2 个羧基提供 4 个潜在的配位

点, 可以通过多种配位模式与金属离子配位, 也可以部分脱去质子同时提供氢键的给体和受体进行超分子组装; 还可以与金属离子组合形成多核金属离子的二级建筑单元, 进而构造出各种各样新颖有趣的配位聚合物结构^[14-16]. 而且还可通过分子间的氢键等弱相互作用力和形成超分子网络结构而得到了广泛的研究^[17-19].

为了进一步探索芳香羧酸配体与相应配合物结构和性能之间的关系, 本文以 3-(4-羧基苯基)丙酸为配体, 1,10-邻菲罗啉为第二配体, 通过水热反应合成了与 Co(II)的配合物, 利用 X-射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构, 并通过红外光谱、差热-热重、元素分析对其进行表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

3-(4-羧基苯基)丙酸、1,10-邻菲罗啉、氯化钴均为分析纯; BRUKER EQUINOX-55 红外光谱仪(德国, KBr 压片)、BRUKER SMART APEX II CCD 单晶衍射仪(德国)、Elementar Vario EL III 元素分析仪(美国)、ZRY-2P 综合热分析仪器、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱.

收稿日期: 2012-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(21101133)和陕西省教育厅专项科研基金(11JK0565)资助项目.

作者简介: 陈小利(1974-), 女, 陕西延安人, 副教授, 博士, 主要从事功能配合物的研究.

1.2 配合物的合成

准确称取 3-(4-羧基苯基)丙酸 0.019 g (0.10 mmol), 1,10-邻菲罗啉 0.040 g (0.20 mmol)、 CoCl_2 0.048 g (0.20 mmol) 于 25 mL 的烧杯中, 加入 10 mL 蒸馏水, 用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调节混合溶液 pH 值为 6.5~7.0 左右, 在室温搅拌 30 min 后装入 23 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器内, 经过 3 h 由 20 °C 迅速升温到 140 °C, 于 140 °C 下恒温 3 d, 再以 5 °C/h 的速率降温至 100 °C, 在此温度下恒温 10 h, 最后再以 5 °C/h 的速率程序降温至室温. 将反应液过滤, 得到枣红色块状晶体. 元素分析: $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$, 理论值/%: C, 58.81; H, 4.04; N, 6.23; 实验值/%: C, 58.6; H, 3.95; N, 5.89.

1.3 晶体结构测定

选取大小合适的单晶, 置于带有石墨单色器的 BRUKER SMART APEX-II 型 CCD X-射线单晶衍射仪上. 用 $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 射线, 在 $2.46^\circ \leq \theta \leq 25.05^\circ$ 范围内, 于 293(2) K 下以 ω -2 θ 扫描方式共收集衍射点 9 598 个, 其中独立衍射点 3 443 个. 全部衍射强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正, 晶体结构用直接法解出, 数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT 5.0 和 SHELXTL-97 程序完成^[20], 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法 F^2 精修. 氢原子从电子密度图或通过理论加氢确定, 并进行各向同性精修. 配合物 1 为单斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数: $a=1.261\ 92(14)\ \text{nm}$,

$b=1.599\ 16(17)\ \text{nm}$, $c=1.041\ 30(11)\ \text{nm}$; $\beta=111.935(2)^\circ$, $V=1.949\ 23\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $F(000)=924.0$ (见表 1). 对于 $I > 2\sigma(I)$ 的数据, 最终偏离因子 $R_1=0.037\ 1$, $wR_2=0.085\ 9$; 对于所有数据, 最终偏离因子 $R_1=0.049\ 5$, $wR_2=0.091\ 9$. 配合物 1 的晶体学数据见表 1. 主要键长及键角列于表 2.

2 结果与讨论

2.1 配合物 $[\text{Co}_2(\text{cpa})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](1)$ 的晶体结构

晶体结构分析表明: 配合物 1 属单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群. 如图 1 所示, 每个不对称单元里包含了 1 个 Co^{II} 离子, 1 个 cpa^{2-} 配体, 1 个 phen 配体和 1 个配位的水分子. 每个 Co^{II} 离子分别与来自 2 个 cpa^{2-} 配体的 2 个羧基的 3 个氧原子(O1、O2、O3A), 1 个 phen 分子的 2 个氮原子(N1、N2)[$\text{Co1-N1} = 0.210\ 4(2)\ \text{nm}$, $\text{Co1-N2} = 0.216\ 4(2)\ \text{nm}$]和配位水分子的 1 个氧原子(O5)配位. Co-O 键长范围在 $0.204\ 80(18) \sim 0.216\ 02(19)\ \text{nm}$, 与文献报道类似的配位聚合物相近^[21]. Co^{II} 离子为六配位, 呈畸变的八面体配位几何构型, N2、O1、O2 和 O5A 4 个原子构成了赤道平面, O3A 和 N1 2 个原子占据了轴向位置. 轴向的 Co-N 键比平面上的 Co-N 键更长. 其中 $\text{O}(2)-\text{Co}(1)-\text{O}(1)$ 、 $\text{N}(2)-\text{Co}(1)-\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(5)-\text{Co}(1)-\text{N}(2)$ 和 $\text{O}(5)-\text{Co}(1)-\text{O}(2)$ 键角分别为 $60.64(7)^\circ$ 、 $98.15(8)^\circ$ 、 $99.86(8)^\circ$ 和 $101.23(7)^\circ$, 总键角为 359.88° (接近 360°), 表明 O(1)、O(2)、O(5) 和 N(2)

表 1 配合物 1 的晶体学数据

配合物晶体学参数	数值	配合物晶体学参数	数值
Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$	Wavelength/nm	0.071 073
Temperature/K	296(2)	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.919
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	9 598
Space group	$P2(1)/c$	Reflections unique	3 443
a/nm	1.261 92(14)	Data/restraints/parameters	3 443/2 / 277
b/nm	1.599 16(17)	$F(000)$	924.0
c/nm	1.041 30(11)	Completeness to $\theta=25.05$	99.7 %
$\alpha/^\circ$	90.000	Goodness-of-fit on F^2	1.051
$\beta/^\circ$	111.935(2)	final R	$R_1=0.037\ 1$, $wR_2=0.085\ 9$
$\gamma/^\circ$	90.000	R indices(all data)	$R_1=0.049\ 5$, $wR_2=0.091\ 9$
V/nm^3	1.949 23	Largest diff. peak and hole/($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	268 and -258
Calculated density /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.531	indices range(h,k,l)	$-15 \leq h \leq 14$, $-18 \leq k \leq 19$, $-12 \leq l \leq 11$
Formula weight	898.63	θ range for data collection/ $^\circ$	2.46~25.05
Z	2	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2

^a $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

表 2 配合 1 的部分键长和键角

键长/nm, 键角/(°)

键长、键角	参数值	键长、键角	参数值
Co(1)—O(3)#1	0.204 80(18)	N(2)—Co(1)—O(1)	98.15(8)
Co(1)—O(5)	0.208 51(19)	O(2)—Co(1)—O(1)	60.64(7)
Co(1)—N(2)	0.210 40(2)	O(3)#1—Co(1)—N(1)	172.45(8)
Co(1)—O(2)	0.215 59(18)	O(5)—Co(1)—N(1)	89.63(8)
Co(1)—O(1)	0.216 02(19)	N(2)—Co(1)—N(1)	77.16(8)
Co(1)—N(1)	0.216 40(2)	O(2)—Co(1)—N(1)	91.94(8)
O(3)—Co(1)#1	0.204 80(18)	O(1)—Co(1)—N(1)	92.05(7)
O(3)#1—Co(1)—O(5)	89.37(7)	C(1)—N(1)—Co(1)	129.50(19)
O(3)#1—Co(1)—N(2)	95.64(8)	C(12)—N(1)—Co(1)	112.93(17)
O(5)—Co(1)—N(2)	99.86(8)	C(10)—N(2)—Co(1)	127.00(2)
O(3)#1—Co(1)—O(2)	95.60(7)	C(11)—N(2)—Co(1)	114.76(18)
O(5)—Co(1)—O(2)	101.23(7)	C(13)—O(1)—Co(1)	89.78(16)
N(2)—Co(1)—O(2)	156.15(8)	C(13)—O(2)—Co(1)	89.40(15)
O(3)#1—Co(1)—O(1)	91.23(7)	C(22)—O(3)—Co(1)# 1	130.65(16)
O(5)—Co(1)—O(1)	161.83(8)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+1, -y, -z$.

几乎在同一平面上. O(3A)—Co(1)—N(1)的键角为 $172.45(8)^\circ$, 说明 O(3A)、Co(1)和 N(1)较接近共线. 每个完全脱去质子 cpa^{2-} 离子以桥联单齿/螯合双齿与 2 个 Co^{II} 离子配位, 将 2 个 Co^{II} 离子桥联形成环状双核结构. 如图 1 所示, 2 个相邻 Co^{II} 离子之间的距离为 1.022 0 nm.

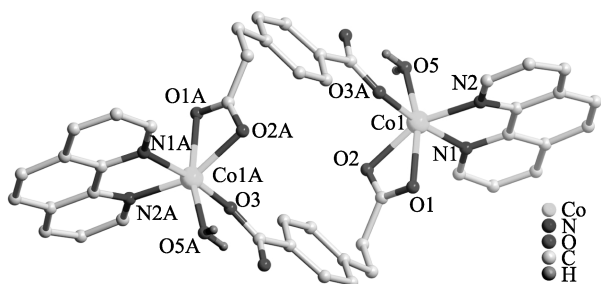


图 1 配合物 1 的配位环境图

相邻的环状双核通过 cpa^{2-} 离子的羧基氧(O5)与配位水分子的氧原子 (O2A) 之间的氢键[O(5)—H(5)···O(2A): 0.276 3(3) nm, $170(3)^\circ$]识别作用形成 1 维超分子链, 如图 2 所示. 有趣的是, 链间相邻的

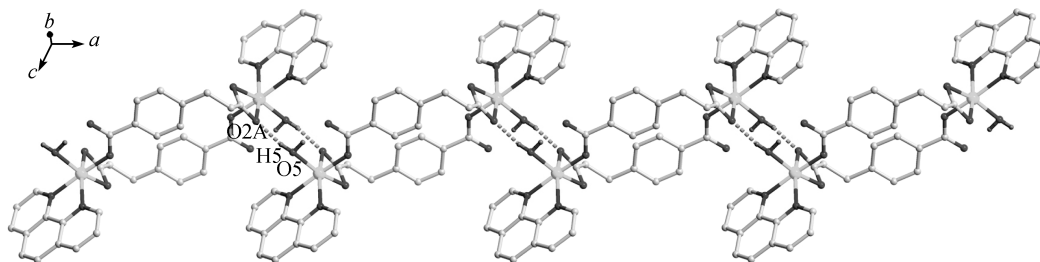


图 2 配合物 1 的 1 维超分子链结构图

phen 分子之间通过面对面的 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用 (3.662 nm) 将 1 维超分子链扩展成为 2 维超分子网, 同时邻近的链之间的 C—H···O 作用[C(5)—H(5)···O(5): 0.331 9 (5) nm, 152°]进一步稳定了 2 维超分子网结构, 如图 3 所示.

2.2 配合物的红外光谱

配合物 1 的 IR 光谱采用 KBr 压片法测定. 配合物 1 在 3464 cm^{-1} 处的宽峰属于典型的配位水分子振动吸收峰; 2927 cm^{-1} 归属为苯环氢的吸收峰; 配合物 1 在 1700 cm^{-1} 附近无羰基吸收峰存在, 证明配体羧基上的质子已全部脱掉. 在 1597 、 1570 和 1390 cm^{-1} 处出现的强吸收峰属于 COO^- 反对称伸缩及对称伸缩振动. 在羧酸配位聚合物中, $\text{C}=\text{O}$ 的反对称伸缩振动的峰位 ν_{as} 与对称伸缩振动的峰位 ν_{s} 的差值 $\Delta\nu$ 可作为判断羧基配位类型的标准. 当 $\Delta\nu > 200\text{ cm}^{-1}$ 时, 可以认为羧酸根以单齿配位; 当 $\Delta\nu < 200\text{ cm}^{-1}$ 时, 可以认为羧酸根以双齿配位^[22]. 配合物 1 的 $\Delta\nu$ 分别为 207 cm^{-1} 和 180 cm^{-1} , 说明 cpa 配

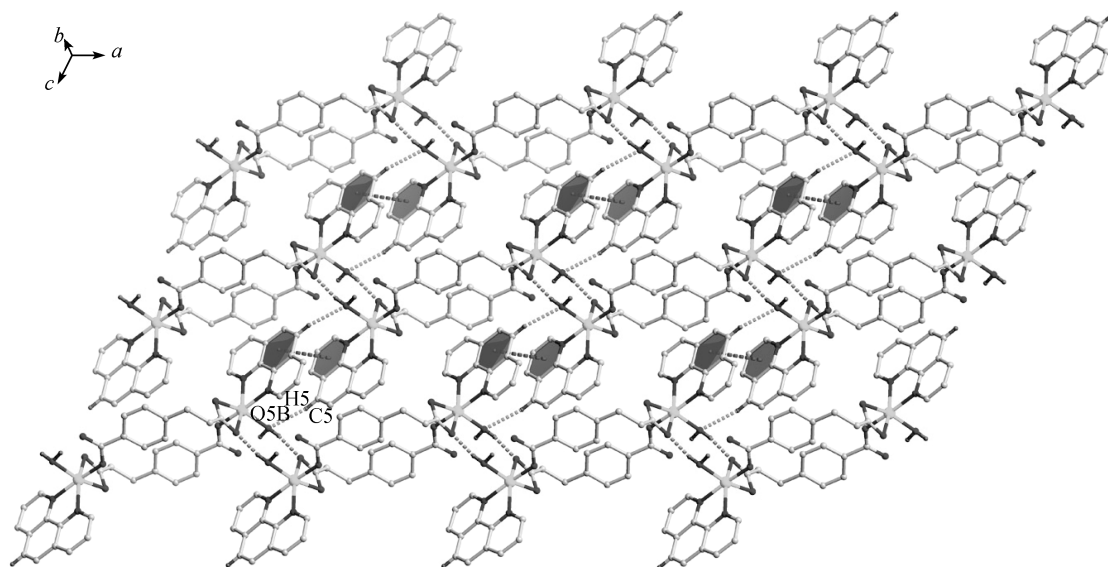


图3 配合物 1 的 2 维超分子网结构图

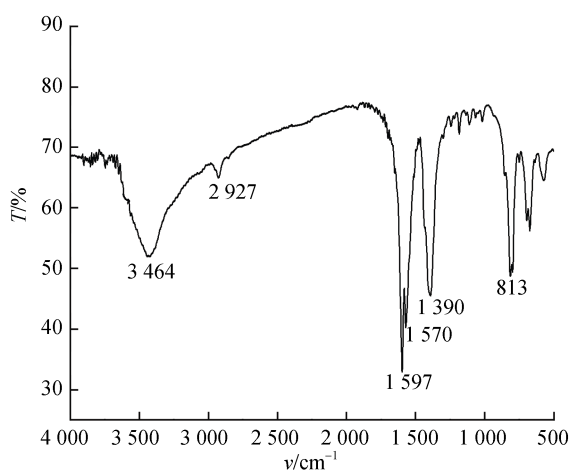


图4 配合物 1 的红外光谱

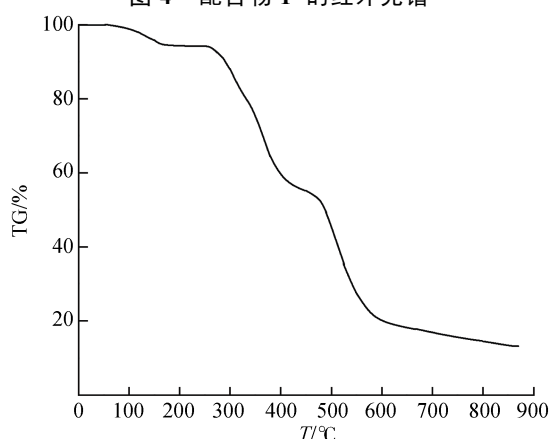


图5 配合物 1 的热重分析图

体的羧酸根分别以单齿和双齿配位。813 cm^{-1} 处的吸收峰说明 1,10-邻菲啰啉的氮原子与 Co 发生了配位。红外分析结果和晶体结构解析结果一致。

2.3 配合物的热重分析

为了研究配合物 1 的热稳定性, 对其进行热分

析表征。由配合物 1 的热重分析图(图 5)表明: 配合物 1 在室温到 150 $^{\circ}\text{C}$ 之间首先失去 2 个配位的水分子, 质量损失率为 4.10%, 与理论计算值 4.02% 基本一致。接下来在 150~260 $^{\circ}\text{C}$ 之间没有质量损失, 说明配合物 1 的基本骨架在这个温度范围内是稳定的。在 260~560 $^{\circ}\text{C}$ 范围配合物 1 有机配体开始分解, 骨架塌陷, 质量损失率为 83.09%, 理论计算值为 83.04%, 最终分解产物为氧化钴。

3 参考文献

- [1] Simon M E, Valderrama M, Amncibia V, et al. Synthesis, spectroscopic characterization, and crystal structure of the bimetallic complex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\mu\text{-NH}(\text{PPh}_2)_2)_2]$ [J]. *Inorg Chem*, 2000, 39(8): 1650-1654.
- [2] Kim J C, Lough A J, Hyejeong J. Syntheses and X-ray crystal structures of 14-membered tetraaza macro cyclic copper(II) complexes with polycarboxylate ligands [J]. *Inorg Chem Commun*, 2002, 5(8): 616-620.
- [3] Ono K, Yoshizawa M, Akita M, et al. Spin crossover by encapsulation [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2782-2783.
- [4] 高山, 谷长生, 赵辉, 等. 1 维链状的 3-羧基苯氧乙酸铜配位聚合物 $[\text{Cu}(3\text{-cpoa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成与晶体结构 [J]. *无机化学学报*, 2004, 20(12): 1437-1440.
- [5] 李东平, 陈志敏, 匡云飞, 等. 配合物 $[\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及电化学性质 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(5): 892-896.
- [6] 李薇, 李昶红, 杨颖群, 等. 配合物 $[\text{Cu}_2(m\text{-MBA})_4(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成、晶体结构及电化学分析 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(7): 1264-1268.
- [7] 张静, 张萍, 朱龙观. 4-磺基甲酸镍配合物结构多样性与性质研究 [J]. *无机化学学报*, 2008, 24(1): 27-31.

- [8] 杨颖群, 李昶红, 李薇, 等. $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\alpha\text{-Furacrylic acid})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ 的水热合成、晶体结构及电化学分析 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 510-514.
- [9] 历荣, 陈鹏刚. 1 维链状锰配位聚合物的合成、晶体结构及热稳定性研究 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 657-660.
- [10] 李野, 王茹, 牛淑云, 等. 系列双核稀土配合物的合成、晶体结构及光物理性质 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(11): 1753-1760.
- [11] 徐贵基, 潘兆瑞, 郑和根, 等. 2 个含 5-甲基吡嗪-2-羧酸主族配合物的合成和晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(9): 1551-1556.
- [12] 石智强, 季宁宁, 赵雪, 等. 配合物 $[\text{Cu}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})]$ 的合成、晶体结构及量子化学研究 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(2): 251-256.
- [13] 朱莉, 廖展如, 王哲明, 等. 钴配合物的合成晶体结构及活性研究 [J]. 无机化学, 2002, 7(18): 731-734.
- [14] 张美丽, 任宜霞, 王记江. 2 维双螺旋层配合物的结构及表征 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2011, 35(4): 335-339.
- [15] Kim Y, Lee E., Jung D Y. $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2]_2$ ($n = 3\sim 12$): replication of an inorganic monolayer in three-dimensional (dicarboxylato)manganese(II) [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 2684-2690.
- [16] Yang Shiyao, Long Lasheng, Zheng Lansu, et al. An exceptionally stable metal-organic framework constructed from the $\text{Zn}_8(\text{SiO}_4)$ Core [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14: 3229-3231.
- [17] 高山, 霍丽华, 谷长生, 等. 1 维链状 4-羧基苯氧乙酸桥联钴配位聚合物 $[\text{Co}(p\text{-CPOA})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_n]$ 的合成与晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2005, 21(5): 701-704.
- [18] 卓鑫, 潘兆瑞, 王作为, 等. 具有纳米孔结构的配位聚合物 $[\text{Co}_2(\text{HO-BDC})_2(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n(\text{PY}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构与热稳定性 [J]. 高等化学学报, 2007, 28(6): 1009-1013.
- [19] Zhu Lina, Wang Wenzhen, Liao Daizheng, et al. $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$: a novel blue luminescent coordination polymer constructed from BDC-bridged 1-D chains via interchain hydrogen bonds (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) [J]. Inorg Chem Comm, 2002, 5: 1017-1021.
- [20] Sheldrick G M. SHELXTL-97 program for crystal structure refinement [M]. Germany: University of Getting, 1997.
- [21] 张春华, 李昶红, 谢和, 等. 1 维链状配位聚合物 $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的合成、晶体结构及热稳定性 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(5): 938-941.
- [22] 中本一雄著. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 [M]. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986.

The Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a Cyclic Dinuclear Cobalt(II) Complex

QIAO Ya-li, GAO Lou-jun, CHEN Xiao-li*, ZHANG Mei-li, CUI Hua-li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an University, Yan'an Shanxi 716000, China)

Abstract: A novel Cobalt(II) complex $[\text{Co}_2(\text{cpa})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (cpa= 3-(4-carboxyphenyl) propionic acid, phen=1,10-phenanthroline) was hydrothermally synthesized and structurally characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal diffraction. Crystal structural analysis reveals that it crystallizes in monoclinic, space group $P2(1)/c$, $a = 1.261\ 92(14)$ nm, $b = 1.599\ 16(17)$ nm, $c = 1.041\ 30(11)$ nm, $\beta = 111.935(2)^\circ$. The crystal structure of complex consists of two Cobalt(II) atoms, two cpa ligands, two 1,10-phenanthroline ligands and two coordinated water molecular. It is cyclic binuclear structure. The neighboring binuclear molecular are linked into 1D supramolecular chain through hydrogen bonding interactions. The adjacent supramolecular chains are further interconnected by $\pi \cdots \pi$ interactions to result a 2D supramolecular network.

Key words: Co(II) complex; hydrothermal synthesis; crystal structure

(责任编辑: 刘显亮)