

二维网状配合物 $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的合成及晶体结构

隋斌 李东风 樊健 孙为银*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

设计并合成了一个含咪唑基团的柔性双齿配体: 1, 3-二(咪唑基-1'-甲基)-5-甲基苯(dimb) (1), 并进行了 ^1H NMR和结构表征。通过 dimb 与高氯酸钴的反应, 得到了一个新型的具有二维网状结构的配合物: $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2)。X-射线晶体结构测定表明, 这两个化合物的晶体学参数分别为: 配体(1)属单斜晶系, 空间群 $C2/c$, $a = 17.405(4)\text{\AA}$, $b = 11.060(2)\text{\AA}$, $c = 8.286(17)\text{\AA}$, $\beta = 101.83(3)^\circ$; 配合物(2)属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a = 12.8065(4)\text{\AA}$, $b = 8.7704(4)\text{\AA}$, $c = 16.5526(9)\text{\AA}$, $\beta = 106.67(12)^\circ$ 。

关键词: 柔性双齿配体 钴(III)配合物 氢键 二维网状结构
分类号: O614

目前利用过渡金属离子和多齿有机配体的组合作用, 人们已经得到了从一维(1D)到三维(3D)结构的配位聚合物。但是要准确地预测配位聚合物的结构是很难的, 因为其影响因素很多, 如配体的配位方式、金属离子的配位需求、溶剂、抗衡离子、分子间的相互作用、其它反应条件等等^[1]。因此增加有关配位聚合物结构类型来建立合适的合成方法从而得到设想的结构还需要做进一步的研究。Robson等人利用1, 4-二(咪唑基-1'-甲基)苯(bix)与 AgNO_3 反应得到一个二维多聚轮烷 $\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2$ ^[2]; 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 反应则得到一个结构完全不同的二维轮烷 $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ^[3]。为了进一步研究超分子化合物形成过程中桥连配体的连接方式对配合物形成和结构的影响, 我们设计并合成了一种双齿配体1, 3-二(咪唑基-1'-甲基)-5-甲基苯(dimb) (1)。该配体与高氯酸钴反应, 生成了一个具有新型二维网状结构的配合物: $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2)。

1 实验部分

配体(dimb)按文献方法制备^[4], 其它试剂均是直接购得, 使用前未经任何处理。500MHz ^1H NMR的测试在Bruker AM-500 NMR核磁谱仪上完成,

298K用TMS(SiMe_4)作内标。

1.1 (dimb) $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)的单晶制备

用乙腈和水的混合溶液重结晶 dimb , 几天后即可得到适合X-射线单晶衍射的无色针状晶体。 ^1H NMR(298 K, CDCl_3): δ 7.88(s, 2H); 7.16(s, 2H); 6.95(s, 2H); 6.92(s, 2H); 6.84(s, 1H); 5.12(s, 4H); 2.32(s, 3H)。

1.2 $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2)的合成

该配合物由分层法制得。将 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (31.1mg, 0.1mmol)的水溶液(5mL)放在底层, 再在上面小心的放置溶有配体 dimb (25.2mg, 0.1mL)的甲醇溶液(5mL), 几天后就可以得到适合X-射线单晶衍射的无色针状晶体, 收率为65%。

注意: 因为高氯酸盐有爆炸的危险, 所以在使用时要充分小心。

2 结果和讨论

化合物(1)的X-射线单晶衍射数据是在Bruker P4衍射仪上用 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)在293K的条件下收集。用SHELXS-97直接法解出配合物的结构, 运用Fourier技术扩展, 全矩阵最小二乘法对非氢原子的各向异性进行修正。所有氢原子为理论加氢。晶胞参数、化合物的数据收集和修正列于表1,

收稿日期: 2001-10-18。收修改稿日期: 2001-11-10。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971015)。

* 通讯联系人。

第一作者: 隋斌, 男, 23岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学。

表 1 化合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Complexes 1 and 2

crystal data	1	2
empirical formula	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	$C_{32}H_{40}CoCl_2N_4O_{10}$
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$C2/c$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	17.405(4)	12.8065(4)
$b/\text{\AA}$	11.060(2)	8.7704(4)
$c/\text{\AA}$	8.2860(17)	16.5526(9)
$\beta/^\circ$	101.83(3)	106.671(14)
Z	4	2
$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.227	1.564
R	0.0441	0.0535
R_w	0.1177	0.1197

表 2 化合物 1 和 2 的部分键长键角

Table 2 Selected Bond Lengths ($\text{\AA}$) and Bond Angles ($^\circ$) for 1 and 2

1					
N1-C8	1.334(13)	N1-C7	1.361(12)	N1-C6	1.460(3)
N2-C8	1.310(13)	N2-C9	1.353(13)	C1-C2	1.386(2)
C8-N1-C6	126.92(18)	C7-N1-C6	126.90(18)	C8-N2-C9	104.14(17)
C8-N1-C7	106.04(16)				
2					
Co1-N32	2.129(3)	Co1-N12	2.158(3)	Co1-O1	2.176(3)
N32-Co1-N12	94.40(12)	N32-Co1-O1	90.18(11)	N12-Co1-O1	90.16(11)
N32-Co1-N32A	180.0	N32-Co1-N12A	85.60(12)	N12-Co1-O1A	89.84(11)
N12-Co1-N12A	180.0	O1-Co1-O1A	180.0		

部分键长和键角列于表 2。

化合物(1)的晶体结构见图 1, 独立结构单元是半个分子, 两个咪唑基团位于中心苯环的两侧呈反式构型, 两个咪唑环之间的二面角是 96.2° , 接近于垂直, 苯环和两个咪唑环之间的二面角相等, 均为 75.0° 。晶胞堆积如图 2 所示, 两层之间以相互平行的 -ABAB- 方式沿 c -轴堆积, 相邻两个分子的苯环之间的距离是 $3.62\text{\AA}$, 说明在化合物(1)的晶体中存在着较强的 π - π 相互作用。

化合物(1)的晶体中还存在着水分子, 并形成一

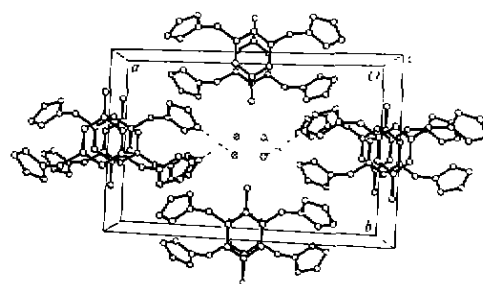


图 2 化合物 1 的晶胞堆积图

Fig. 2 Crystal packing diagram of 1

个氢键网络, 如图 3 所示, 每一个水分子都形成五个氢键, 一个是 $O-H\cdots N$ 氢键, 由水分子上的氧原子与一个配体上的咪唑的氮原子形成 [$r(\text{Ow}\cdots\text{N2}) = 2.902(3)\text{\AA}$]; 另四个是与相邻的两个水分子之间形成的 $O-H\cdots O$ 氢键 [$r(\text{Ow}\cdots\text{Ow}\#1) = 2.861(3)\text{\AA}$, 对称操作 $\#1: -x, -y, -z$]。

配合物(2)的 X-射线单晶衍射数据是在 Rigaku RAXIS-RAPID Imaging Plate 衍射仪上用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$) 在 200K 条件下收集。用 SIR 92 直

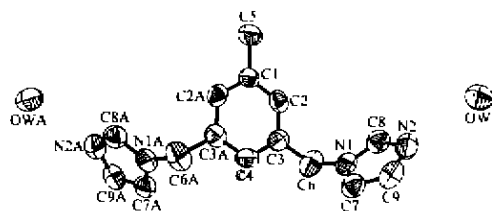


图 1 化合物 1 的分子结构

Fig. 1 Structure of 1, thermal ellipsoids are drawn at 50% probability and hydrogen atoms were omitted for clarity

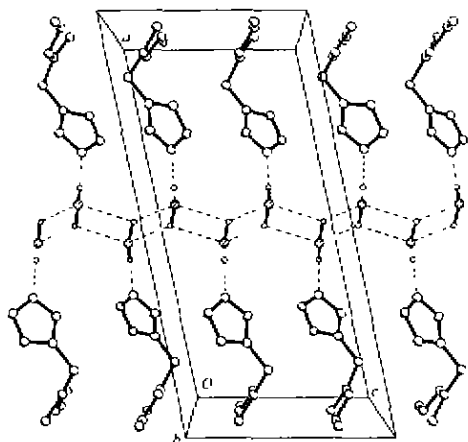


图 3 化合物 1 晶体结构中的氢键

Fig. 3 Hydrogen bonds indicated by dashed line in 1

接法解出配合物的结构, 运用 Fourier 技术扩展, 全矩阵最小二乘法对非氢原子的各向异性进行修正。所有氢原子为理论加氢。所有计算都是采用 teXsan 程序包在 SGI 工作站中进行。

配合物 $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2) 的晶体结构如图 4 所示, 在该配合物中所有的 Co (III) 的配位环境是等同的, 每个 Co (III) 都同四个 dimb 配体上的咪唑氮原子及两个甲醇分子的氧原子配位, 两个甲醇相对于金属离子呈反式构型, N-Co-N 的键角的范围是从 $85.81(8)^\circ$ 到 180.0° , O1-Co1-O1A 的键角是 180.0° , 因此钴离子的配位环境构型为轻微扭曲的八面体。Co1-N12、Co1-N32、Co1-O1 的键长分别是 $2.160(2)\text{Å}$ 、 $2.130(2)\text{Å}$ 、 $2.1720(18)\text{Å}$ (表 2)。彼此处于相对位置的两个配位的咪唑在同一个平面上、与其相连的两个苯环则是反向平行。在配合物 (2)

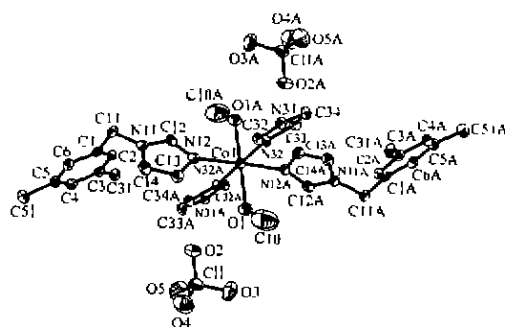


图 4 配合物 2 的晶体结构

Fig. 4 Coordination environment of $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$, thermal ellipsoids are drawn at 50% probability and hydrogen atoms were omitted for clarity

中配体采取反式构型, 与 $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{dimb})](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Cd}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ 中配体所采取的构型相同^[4,5]。而 (2) 中同一个配体上的两个咪唑环的夹角是 64.4° , 与 $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{dimb})](\text{ClO}_4)_2$ (48.3°) 和 $[\text{Cd}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (70.0°) 中的两个咪唑环间的二面角相差较大。在该配合物中配体所表现出的这些特征的原因可能是由于配体的柔性, 而以 4,4'-联吡啶 (4,4'-bipy) 为代表的刚性配体则表现为线形, 没有扭曲, 但是如果在 4,4'-联吡啶中插入间隔基后, 配体的柔性增加, 就出现扭曲的形状, 进而将导致结构的多样化, 如: 1,3-二(4'-吡啶基)丙烷和 $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 反应会得到一个无限的双螺旋结构^[6]、1,2-二(4'-吡啶基)乙烷和 $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ 反应得到一个线形的链状结构^[7]。在上面两个配合物中, 配体都发生了扭曲, 以满足金属离子所要求的配位构型。这些多样化的结构为我们今后合理的设计和合成配合物提供了很多有用信息。以前报道的用类似的配体生成的配合物与我们得到的配合物的晶体结构是完全不同的, 如 hix 与 AgNO_3 或 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 反应生成的是无限多聚轮烷结构^[2,3]、而与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 反应则得到一个一维无限链状结构^[8]。由此可以看出有机配体的柔性, 配位基团的相对位置都对配合物的构筑有重要的影响。

如图 5 所示, 四个钴原子 (Co1C、Co1B、Co1E、Co1F) 形成一个菱形。这样的结构单元互相以共用边 (柔性配体 dimb) 和金属离子的方式相交联, 结果产生了一个由 48 元环相连而成的二维 (4,4) 网状结构, 其中的苯环与苯环, 咪唑与咪唑之间都处于平行的位置。在图 5 中相邻的金属间的距离为 12.62Å (Co1B-Co1E) 和 8.77Å (Co1E-Co1F), 相对的金属间的距离分别为 17.69Å (Co1C-Co1E) 和 12.62Å (Co1F-Co1B), 此结果表明该配合物中没有明显的金属间相互作用。我们之前曾经用 $[\text{Cu}(\text{dien})]^{2+}$ 与 dimb 反应得到一个一维的无限链状结构, 这可能是由于 Cu (II) 和 Co (III) 的配位环境的不同。而 Cd (II) 的配位数和 Co (III) 的一样, 从而导致 $[\text{Cd}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ 骨架结构一样。不同的配位环境要求配体改变其自身的构型来满足金属离子的配位要求。同时也说明金属离子对配合物的晶体结构有一定的影响。高氯酸根阴离子通过氢键填充在相邻在两层之间的通道内 [$r(\text{C11}\cdots\text{O4}\#2) = 3.428(4)\text{Å}$; $r(\text{C31}\cdots\text{O5}\#3) =$

参 考 文 献

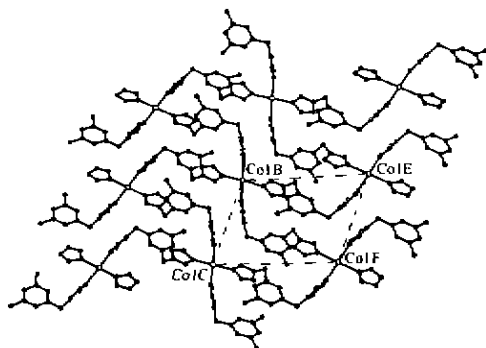


图 5 配合物 2 的二维网状结构图

Fig. 5 Infinite 2D network of complex



3.516(4) Å; $r(\text{C}34 \cdots \text{O}5\#4) = 3.497(4)$ Å; 对称操作 #2: $-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$; #3: $2 - x, 1 - y, 1 - z$; #4: $-1 + x, y, z$ 。除氢键外在该配合物中还存在着面对面 (face-to-face) 的 π - π 相互作用, 也对其结构的形成起了一定的稳定作用。

- [1] Fleming J. S., Mann K. L. V., Carra C. A., Psillakis Z. E., Jeffery J. C., McCleverty Ward J. A. M. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1279.
- [2] Hoskins B. F., Robson R., Shizys D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2952.
- [3] Hoskins B. F., Robson R., Shizys D. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2327.
- [4] Sun W. -Y., Fan J., Okamura T. -A., Ueyama N. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 541.
- [5] Sun B., Fan J., Okamura T. -A., Sun W. -Y., Ueyama N. *New J. Chem.*, **2001**, *25*, in press.
- [6] Carlucci L., Ciani G., Gubenberg D. W. V., Proserpio D. M. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3812.
- [7] Hernandez M. L., Barandika M. G., Uriaga M. K., Cortes R., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1401.
- [8] Shen H. Y., Liao D. Z., Jiang Z. H., Yan S. P., Wang G. L., Yao X. K., Wang H. G. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 387.

Synthesis and Crystal Structure of Two-dimensional Complex $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$

SUI Bin LI Dong-Feng FAN Jian SUN Wei-Yin*

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A flexible didentate ligand, 1, 3-bis(imidazol-1'-ylmethyl)-5-methylbenzene (dimb) (**1**), was synthesized and characterized by ^1H NMR. A new complex, $[\text{Co}(\text{dimb})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2(\mathbf{2})$, was obtained by the reaction of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with dimb. The two compounds were characterized by X-ray crystallography. The crystallographic data of compound **1** are: space group $C2/c$, $a = 17.405(4)$ Å, $b = 11.060(2)$ Å, $c = 8.286(17)$ Å, $\beta = 101.83(3)^\circ$ and those of complex **2** are: space group $P2_1/n$, $a = 12.8065(4)$ Å, $b = 8.7704(4)$ Å, $c = 16.5526(9)$ Å, $\beta = 106.671(2)^\circ$.

Keywords: flexible didentate ligand cobalt (III) complex hydrogen-bond two-dimensional structure