

## 一维链状 4-羧基苯氧乙酸桥联钴配位聚合物 [Co(*p*-CPOA)(2,2'-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> 的合成与晶体结构

高山 霍丽华\* 谷长生 赵辉 赵经贵  
(黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

关键词: 钴配位聚合物; 一维链; 晶体结构

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0701-04

### Synthesis and Crystal Structure of 1D Chain Coordination Polymer [Co(*p*-CPOA)(2,2'-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> with 4-carboxyphenoxyacetate Ligand

GAO Shan HUO Li-Hua\* GU Chang-Sheng ZHAO Hui ZHAO Jing-Gui

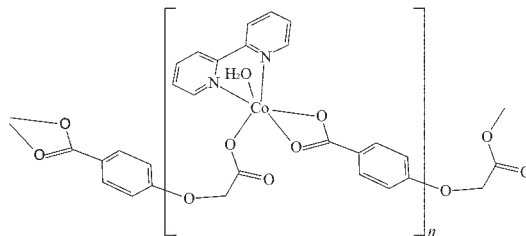
(School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

**Abstract:** A novel coordination polymer of [Co(*p*-CPOA)(2,2'-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (*p*-CPOA<sup>2-</sup>=4-carboxylphenoxyacetate dianion, 2,2'-bipy=2,2'-bipyridine) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallizes in monoclinic space group *C2/c*, with *a*=1.424 4(3) nm, *b*=1.316 6(3) nm, *c*=1.947 7(4) nm, *β*=104.56(3)°. *V*=3.535 3(14) nm<sup>3</sup>, *Z*=8, *R*=0.028 5, *wR*=0.089 1. The cobalt(II) ion displays a distorted octahedral coordination geometry, defined by three carboxyl oxygen atoms from different *p*-CPOA<sup>2-</sup> groups, two nitrogen atoms from 2,2'-bipyridine ligand and one water molecule. The cobalt atoms are bridged by *p*-CPOA<sup>2-</sup> groups, forming a one-dimensional chain structure along *a* axis. The adjacent Co···Co atoms distance is 0.996 8 nm. A layer supramolecular network is constructed by the hydrogen bonds and *π*-*π* stacking interactions. CCDC: 220039.

**Key words:** cobalt(II) complex; one-dimensional chain; crystal structure

由配位共价键和氢键等弱相互作用建构的配位聚合物已成为近年来超分子化学、晶体工程学和分子材料化学中的热点研究领域之一<sup>[1]</sup>。芳香多羧酸由于具有丰富的配位方式,使其被认为是与金属离子构筑超分子配位聚合物的较佳有机桥联配体<sup>[2]</sup>。羧基取代的苯氧乙酸是一类兼有刚性和柔性的芳香羧酸,具有可塑性强和空间构型多变等特点,可以作为一种较好的有机多羧酸桥配体与金属离子构筑配位聚合物<sup>[3-5]</sup>。与苯二甲酸、均苯三甲酸等多齿

刚性芳香羧酸金属配合物<sup>[6,7]</sup>相比,迄今对含有间位或对位羧基取代的苯氧乙酸配合物研究较少。最近,我们报道了单核的 3-羧基苯氧乙酸镍、钴配合物和



收稿日期:2004-09-20。收修改稿日期:2004-12-02。

国家自然科学基金(No.20101003)、黑龙江省自然科学基金(No.B0007)和省高校骨干教师资助项目(No.1054G036)。

\*通讯联系人。E-mail:lhhuo68@yahoo.com;shangao67@yahoo.com

第一作者:高山,男,38岁,博士,教授;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。

一维链状的铜配位聚合物<sup>[8-10]</sup>以及单核的 4-羧基苯氧乙酸镁配合物和一维链状的锰配位聚合物<sup>[11,12]</sup>。本文通过 4-羧基苯氧乙酸、2,2'-联吡啶和醋酸钴反应合成出了一个新的一维折叠链状结构的钴配位聚合物  $[\text{Co}(p\text{-CPOA})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $p\text{-CPOA}^{2-}$ =4-羧基苯氧乙酸根), 并对其进行了元素分析、红外和 X-射线单晶结构表征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪上测定; 红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上测定; 晶体结构是在日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪上测定。4-羧基苯氧乙酸是通过对羟基苯甲酸与氯乙酸反应制得, 其它所使用的化学试剂均为分析纯。

### 1.2 标题配合物的合成

将 20 mmol 的 4-羧基苯氧乙酸溶于热水中, 然后称等物质的量的醋酸钴、2,2'-联吡啶和 40 mmol 的 NaOH 加入到上述溶液体系中。搅拌 30 min, 过滤。滤液放置一周后, 柱状红色晶体从溶液中长出。化学式为  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Co}$ , 元素分析结果[实验值(计算值)%]: C 53.37(53.41); H 3.69(3.77); N 6.50(6.56)。

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.35 mm × 0.25 mm × 0.19 mm 红色柱状的单晶样品粘在玻璃丝上, 采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪于 293 K 温度下收集衍射数据, 使用经石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ )。以  $\omega$  扫描方式在  $3.22^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$  范围内共收集 14 317 个衍射数据, 其中独立衍射数据 3 988 个( $R_{\text{int}}=0.016\,0$ ),  $I>2\sigma(I)$  的可观测数据是 3 219 个, 数据经  $L_p$  因子和经验吸收校正。采用直接法, 并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。 $\text{H}_2\text{O}$  上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到, 其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。所有结构计算工作均用 SHELX-97<sup>[13]</sup> 程序完成。

配合物晶体属单斜晶系,  $C2/c$  空间群, 晶胞参数:  $a=1.424\,4(3)\text{ nm}$ ,  $b=1.316\,6(3)\text{ nm}$ ,  $c=1.947\,7(4)\text{ nm}$ ,  $\beta=104.56(3)^\circ$ ,  $V=3.535\,3(14)\text{ nm}^3$ ,  $Z=8$ ,  $M_r=427.27$ ,  $D_c=1.606\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.012\text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=1\,752$ ,  $R=$

$0.028\,5$ ,  $wR=0.089\,1$ ,  $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.066\,9P)^2+0.682\,9P]$ ,  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ ,  $\text{GOF}=1.045$ ,  $(\Delta/\sigma)=0.000$ 。最后的残峰为  $\Delta\rho_{\text{max}}=0.274\times 10^3\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}}=-0.207\times 10^3\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 220039。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 光谱

化合物的 FTIR 光谱是采用 KBr 压片法测定 ( $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ )。游离的 4-羧基苯氧乙酸在形成配合物后, 其  $1\,686\text{ cm}^{-1}$  处的羧基 C=O 伸缩振动峰消失, 而配合物在  $1\,606$  和  $1\,415\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可分别归属为羧基的反对称  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和对称  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  伸缩振动, 且说明 4-羧基苯氧乙酸配体中的羧基与 Co 原子配位。 $1\,263\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可指认为  $\nu(\text{C-N})$  的伸缩振动。相对于游离配体的  $1\,243$  和  $1\,089\text{ cm}^{-1}$ , 配合物中的  $1\,235$  和  $1\,059\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可分别归属为苯基烷基醚 C-O-C 的反对称和对称伸缩振动, 且向低频方向移动<sup>[14]</sup>。 $3\,429\text{ cm}^{-1}$  处的宽且强的吸收峰可指认为  $\nu(\text{O-H})$  的振动, 这表明配合物中可能含有水分子。这些 IR 分析结果与其单晶结构测定的结果一致。

### 2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据列于表 1, 其分子结构如图 1。从图 1 中可见, 标题配合物中的配体  $p\text{-CPOA}^{2-}$  的羧基分别以单齿和双齿整合两种方式与两个不同的钴原子配位, 且沿  $a$  方向形成了一维折叠链状结构, 其 O3-C18-C19 的折角为  $115.44(15)^\circ$ 。分子结构基元是由 Co(II) 离子、 $p\text{-CPOA}^{2-}$ 、2,2'-bipy 和  $\text{H}_2\text{O}$  组成, 每个 Co(II) 原子均与两个 4-羧基苯氧乙酸配体中的氧 O1、O2、O4<sup>i</sup> 原子和一个配位水分子中的氧 O1w 原子, 以及 2,2'-bipy 配体中的两个氮 N1 和 N2 原子配位, 由于 O4<sup>i</sup>-Co1-N1 的键角

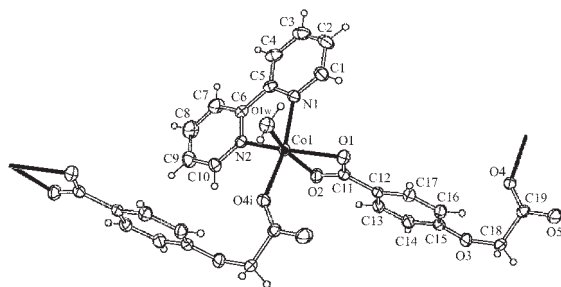


图 1 配合物的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex with 30% probability displacement ellipsoid

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles(°)

|                               |              |                               |              |
|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|
| Co(1)-O(1w)                   | 0.204 45(14) | Co(1)-O(2)                    | 0.219 88(15) |
| Co(1)-O(4) <sup>i</sup>       | 0.207 61(13) | Co(1)-N(2)                    | 0.208 72(14) |
| Co(1)-O(1)                    | 0.216 85(13) | Co(1)-N(1)                    | 0.215 39(16) |
| O(1w)-Co(1)-O(4) <sup>i</sup> | 90.54(6)     | O(4) <sup>i</sup> -Co(1)-O(1) | 101.04(5)    |
| O(1w)-Co(1)-N(2)              | 103.82(6)    | N(2)-Co(1)-O(1)               | 150.07(5)    |
| O(4) <sup>i</sup> -Co(1)-N(2) | 92.29(6)     | N(1)-Co(1)-O(1)               | 90.37(6)     |
| O(1w)-Co(1)-N(1)              | 88.34(6)     | O(1w)-Co(1)-O(2)              | 162.66(5)    |
| O(4) <sup>i</sup> -Co(1)-N(1) | 168.50(5)    | O(4) <sup>i</sup> -Co(1)-O(2) | 90.34(6)     |
| N(2)-Co(1)-N(1)               | 76.89(6)     | O(1)-Co(1)-O(2)               | 60.13(5)     |
| O(1w)-Co(1)-O(1)              | 102.74(5)    | C(15)-O(3)-C(18)              | 119.23(15)   |
| N(2)-Co(1)-O(2)               | 93.45(6)     | O(3)-C(18)-C(19)              | 115.44(15)   |
| N(1)-Co(1)-O(2)               | 94.13(6)     |                               |              |

Symmetry code: i:  $x+1/2, y-1/2, z$ .

为 168.50 (5)°, 因而每个 Co 原子为六配位扭曲的八面体构型。其中 O1、O2、O1w 和 N2 原子处在赤道平面, 两个轴向配位位置被 O4<sup>i</sup> 和 N1 原子所占据。赤道平面中的 Co1-O1 和 Co1-O2[0.216 85(13)、0.219 88(15) nm] 的双齿螯合键长比文献<sup>[12]</sup>中的 Mn-O1 和 Mn-O2[0.226 4(1)、0.237 9(1) nm] 的双齿螯合键长短, 而且轴向的 Co1-O4<sup>i</sup>[0.207 61(13) nm] 的单齿键合的键长也比文献<sup>[3]</sup>中平均 Mn-O [0.212 9 nm] 的键长短, 这可能与金属 Mn(II)、Co(II) 离子大小

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds (nm) and angles (°) for the title complex

| D-H...A                            | <i>d</i> (D-H) | <i>d</i> (H...A) | <i>d</i> (D...A) | ∠(DHA) |
|------------------------------------|----------------|------------------|------------------|--------|
| O(1W)-H(1W1)···O(1) <sup>ii</sup>  | 0.084(2)       | 0.202(3)         | 0.273 3(3)       | 143(2) |
| O(1W)-H(1W2)···O(5) <sup>iii</sup> | 0.085(2)       | 0.174(2)         | 0.259 3(2)       | 175(3) |

Symmetry codes: ii:  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$ ; iii:  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

有趣的是在一维折叠链状结构中, 2,2'-联吡啶配体整齐地排列在链的一侧, 而且在由氢键连接的一维双链结构中, 2,2'-联吡啶配体也规则地处在双链的外侧。在 *ac* 平面上, 一维折叠链间由于 2,2'-联吡啶共轭平面相互穿插存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 其质心距离为 0.377 3 nm, 使配合物晶体具有二维层状结构(见图 3)。因此, 配合物的超分子自组装键型按成键的强弱可分为三个层次, 即首先金属离子与羧基的氧原子靠配位键形成一维折叠链状结构, 其次是由分子间氢键作用形成一维双链结构, 最后通过分子间作用力和联吡啶环之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用构筑成二维层状超分子结构。

及其配位环境的不同有关。Co1-O1w(配位水)键长为 0.204 45(14) nm, Co1-N1 和 Co1-N2 键长分别为 0.215 39(16) 和 0.208 72(14) nm。2,2'-bipy 与 *p*-CPOA<sup>2-</sup> 配体中苯环间的二面角为 86.1°。配体 *p*-CPOA<sup>2-</sup> 中的氧乙酸的羧基与苯环是不共面的, 其氧乙酸基团 C15-O3-C18-C19 的扭曲角为 -77.2(2)°, 这说明羧酸 *p*-CPOA<sup>2-</sup> 具有较好的柔性。

由图 2 可见, 相邻的两个一维折叠链间通过分子间氢键结合形成一个双链结构, 其氢键 O1w-H1w1···O1<sup>ii</sup> (ii:  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$ )、O1w-H1w2···O5<sup>iii</sup> (iii:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ) 的键长和键角分别为 0.273 3(3) nm、0.259 2(2) nm 和 143(2)°、175(3)°。一维折叠链中的 Co···Co 原子之间的距离为 0.996 8 nm, 而氢键双链结构中相邻的 Co···Co 原子之间的距离为 0.489 7 nm, 且在双链内分别建构了亲水和亲脂的交替环状通道。

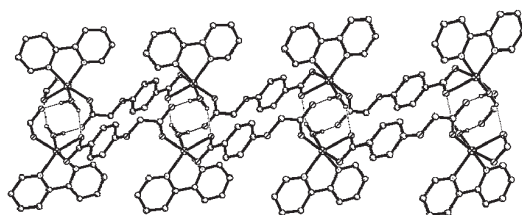
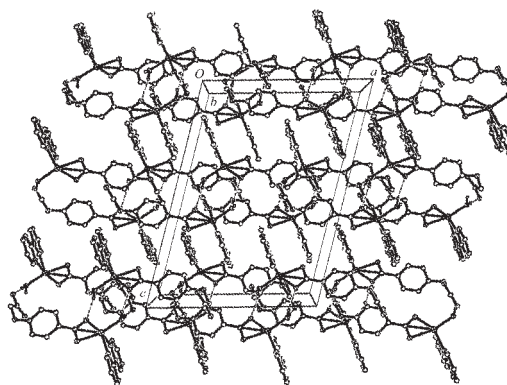


图 2 由氢键构筑的双链结构

Fig.2 Double chain structure constructed by intermolecular hydrogen bonds

图 3 配合物沿 *b* 轴方向的堆积图Fig.3 Crystal packing diagram of the complex along *b* axis

## 参考文献:

- [1] Erxleben A. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:203~228
- [2] Bickley J, Bonar-Law R P, Martinez M A B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**,**357**:891~894
- [3] Kennard C H L, Smith G, O'Reilly E J. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**,**82**:35~40
- [4] Kennard C H L, Smith G, O'Reilly E J. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**,**112**:47~51
- [5] Wai H Y, Ru J W, Mark T C W. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1990**,**20**(3):307~712
- [6] Xu L, Guo G C, Liu B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**,**357**: 1145~1149
- [7] Xia S Q, Hu S M, Kong Z P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**(7)**:271~273
- [8] Gao S, Li J R, Liu J W, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m22~m23
- [9] LI Shou-Jun(李守君), GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), et al. *Jiegou Huexue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**(7):835~838
- [10] GAO Shan(高山), GU Chang-Sheng(谷长生), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Wuji Huexue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(12):1437~1440
- [11] Gao S, Li J R, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m100~m101
- [12] GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(7):853~856
- [13] Sheldrick G M. *SHELXL97 and SHELXS97, Program for Refining Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] Nakakamoto K. *Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edn. New York: John Wiley & Sons, Inc, **1986**.223