



配合物 $[\text{Co}(\text{phen})_2(m\text{-chlorobenzoic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 的水热合成、晶体结构电化学分析

匡云飞^{*,1} 李昶红² 李 薇¹ 杨颖群¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

关键词: 钴(II)配合物; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.8²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0537-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of the Complex $[\text{Co}(\text{phen})_2(m\text{-chlorobenzoic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

KUANG Yun-Fei^{*,1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ YANG Ying-Qun¹

(¹Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

Abstract: The title complex has been synthesized with *m*-chlorobenzoic acid, 1,10-phenanthroline and cobalt perchlorate anhydrous in the solvent mixture of water and methanol. Crystal data for this complex: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=0.870\,7(3)$ nm, $b=1.284\,4(4)$ nm, $c=1.692\,9(5)$ nm; $\alpha=75.430(5)^\circ$, $\beta=77.562(5)^\circ$, $\gamma=86.346(5)^\circ$, $V=1.789\,4(9)$ nm³, $D_c=1.456$ g·cm⁻³, $Z=2$, $F(000)=806$. Final $\text{Goof}=1.065$, $R_1=0.068\,4$, $wR_2=0.127\,5$. The crystal structure shows that the Cobalt ion is coordinated with four nitrogen atoms from two 1,10-phenanthroline molecules and two oxygen atoms from one *m*-chlorobenzoic acid molecule and one water molecule respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The cyclic voltametric behavior of the complex is also reported. CCDC: 619087.

Key words: cobalt(II) complex; crystal structure, electrochemical property

钴是人体内一种必需的微量元素,在生物体内均以配合物的形式存在^[1]。关于钴的配合物的研究在药理学、配位化学以及生物无机化学方面均具有重要意义^[2],由于它可作为一种优良的探针离子,取代金属蛋白和金属酶中 Zn(II)、Mn(II)、Fe(II)、Cu(II)等离子,而具有载氧、氧化还原和水解等作用,因此,含钴金属酶模型化合物的研究是个很活跃的领域^[3-6]。间氯苯甲酸是一种很好的精细化工产品,常用作染料中间、医药中间体,它在催化和生物领域也有广泛应用,作为配体其配位方式非常丰富^[7,8],为了合成新

功能钴(II)配合物并研究其结构和功能的关系,我们用间氯苯甲酸、1,10-邻菲罗啉和高氯酸钴为原料设计合成了一个新配合物 $[\text{Co}(\text{phen})_2(m\text{-chlorobenzoic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$,并对其进行了晶体结构、光谱和电化学性质研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲罗啉(phen)为分析纯;间氯苯甲酸和氢氧化钠均为化学纯;高氯酸钴(自制)。

收稿日期:2006-10-30。收修改稿日期:2006-01-23。

湖南省教育厅基金项目(No.05C195),衡阳市科技局基金项目(No.2005Cg10-23),衡阳师范学院青年骨干项目(2006)资助。

*通讯联系人。E-mail: hynukyf@yahoo.com.cn

第一作者:匡云飞,男,43岁,副教授;研究方向:有机合成、配位化学及电化学分析。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}),Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪, PE-2400(II)型元素分析仪,北京产 XT4 双目显微熔点测定仪,天津市兰力科化学电子技术有限公司 LK98 微机电化学分析系统。

1.2 配合物的合成

先将 2 mmol 高氯酸钴、4 mmol 间氯苯甲酸钠和 4 mmol 1,10-邻菲罗啉分别加入 15 mL 甲醇水(体积比为 2:1)溶液中,搅拌后转移到 25 mL 水热釜内,于 180 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 90 h,然后以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温。开釜后可得红色溶液,过滤,滤液用膜覆盖,室温下自然挥发,2 周后,析出适合于 X 射线单晶结构分析的桔黄色晶体。元素分析按 $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_7$ 的计算值(%):C 58.18, H 3.85, N 7.14; 实测值(%):C 58.06, H 3.84, N 7.11。m.p. 为 143.0~144.5 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1}): 3 419.6(w), 3 197.8(w), 2 322.1(w), 1 661.5(vs), 1 616.8(vs), 1 569.9(vs), 1 541.0(s), 1 515.9

(vs), 1 473.5(s), 1 456.2(s), 1 427.2(vs), 1 398.3(vs), 1 271.0(s), 1 145.6(s), 1 070.4(m), 848.6(vs), 788.8(vs), 758.0(vs), 729.0(w), 669.3(w), 547.7(w), 472.5(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm $\times$ 0.18 mm $\times$ 0.12 mm 的单晶,用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射数据收集,在 293(2) K 下,用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.27^{\circ}\leq\theta\leq 25.02^{\circ}$ 范围内共收集 8 780 个衍射点,其中 6 190 个($R_{\text{int}} = 0.049\,7$)独立衍射点,3 735 个可观察衍射点 [$I > 2\sigma(I)$] 用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[9]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[9],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:619087。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_7$	$\gamma / (^{\circ})$	86.346(5)
Formula weight	784.49	V / nm^3	1 789.4(9)
Color	Orange yellow	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.456
Size / mm	0.20 $\times$ 0.18 $\times$ 0.12	Z	2
θ range for data collection / $(^{\circ})$	1.27 to 25.02	$F(000)$	806
Crystal system	Triclinic	μ (Mo $K\alpha$) / mm^{-1}	0.88
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	8 780
a / nm	0.870 7(3)	Independent reflections	6 190 ($R_{\text{int}} = 0.0497$)
b / nm	1.284 4(4)	Final GooF	1.065
c / nm	1.692 9(5)	R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.068 4, 0.127 5
$\alpha / (^{\circ})$	75.430(5)	R_1, wR_2 (all data)	0.159 03, 0.171 2
$\beta / (^{\circ})$	77.562(5)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	946, -540

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 3 419.6 cm^{-1} 附近有一宽的吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰;配合物中间氯苯甲酸反对称伸缩振动和对称伸缩振动分别从 1 597、1 318 cm^{-1} 移至 1 616.8 和 1 398.3 cm^{-1} , 发生了明显的移动,其 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) - \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})) = 218.5\text{ cm}^{-1}$, 大于 200 cm^{-1} , 说明配合物中间氯苯甲酸以单齿形式与钴(II)配位^[10];配合物中配体邻菲罗啉的特征吸收峰也发生了移动,分别从 1 421、853 和 739 cm^{-1} 附近移动到了 1 427.2、848.6 和 729.0 cm^{-1} , 说明邻菲罗

啉的氮原子与钴(II)也发生了配位;此外在 547.7 cm^{-1} 和 472.5 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰,这是钴氮和钴氧吸收峰。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 晶体结构

配合物分子结构见图 1,晶胞见图 2,主要键长和键角列于表 2,主要氢键参数见表 3。

从晶体结构图 1 可知,整个分子由 1 个中心钴(II)离子、2 个邻菲罗啉分子和 2 个间氯苯甲酸根及 3 个水分子所构成,其中 1 个间氯苯甲酸根参与配位,另外 1 个则游离在分子中起平衡电荷的作用;3 个水分子中有 1 个参与配位。每个 Co(II)原子与 2 个邻菲罗啉的 4 个 N 原子,1 个间氯苯甲酸根中的

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Co(1)-O(3)	0.207 6(4)	Co(1)-O(1)	0.209 2(4)	Co(1)-N(3)	0.214 5(5)
Co(1)-N(1)	0.214 7(5)	Co(1)-N(4)	0.217 5(4)	Co(1)-N(2)	0.217 6(5)
O(1)-C(25)	0.126 9(6)	O(2)-C(25)	0.124 2(6)	O(4)-C(32)	0.125 1(8)
O(5)-C(32)	0.125 5(7)				
O(3)-Co(1)-O(1)	88.80(15)	O(3)-Co(1)-N(3)	97.76(18)	O(1)-Co(1)-N(3)	98.47(17)
O(3)-Co(1)-N(1)	93.01(17)	O(1)-Co(1)-N(1)	93.68(16)	N(3)-Co(1)-N(1)	163.89(17)
O(3)-Co(1)-N(4)	170.35(18)	O(1)-Co(1)-N(4)	84.03(16)	N(3)-Co(1)-N(4)	77.01(18)
N(1)-Co(1)-N(4)	93.88(17)	O(3)-Co(1)-N(2)	90.20(16)	O(1)-Co(1)-N(2)	170.59(17)
N(3)-Co(1)-N(2)	90.93(17)	N(1)-Co(1)-N(2)	77.02(18)	N(4)-Co(1)-N(2)	97.92(17)

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	Symmetry code	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H-A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
O(3)-H(3A)···O(4)	1-x, 1-y, 1-z	0.085	0.173	0.262 8(7)	174
O(3)-H(3B)···O(2)	1-x, 1-y, 1-z	0.085	0.183	0.266 9(6)	154
O(6)-H(6A)···O(5)	-1+x, y, z	0.085(6)	0.199(6)	0.276 1(8)	151(10)
O(6)-H(6B)···O(4)		0.085(6)	0.216(6)	0.298 9(11)	164(9)
O(7)-H(7A)···O(6)	-1+x, y, z	0.087	0.193	0.274 8(11)	156
O(7)-H(7B)···O(5)	1-x, -y, 1-z	0.089	0.259	0.290 9(8)	102

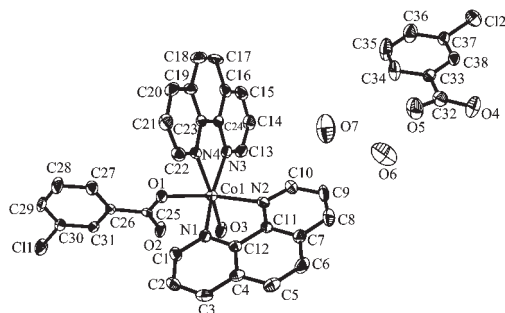
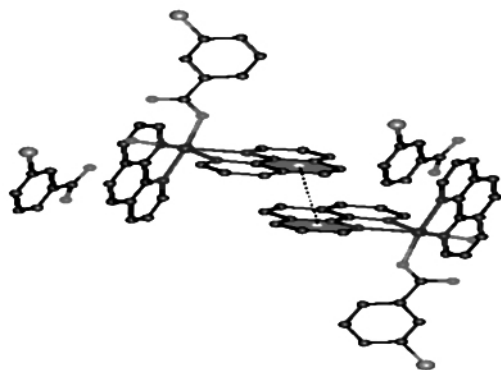


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

图 2 配合物邻近分子之间的 π - π 堆积图Fig.2 π - π stacking of neighboring complex molecules

1 个氧原子(O(1))及 1 个水分子中的氧原子(O(3))配位,形成六配位的变形八面体。其中 N(1)、N(2)、N(3)和 O(1)处于赤道位置,N(4)和 O(3)处于轴向位置。N(1)-Co(1)-O(1)、N(1)-Co(1)-N(2)、N(2)-Co(1)-N(3)和 O(1)-Co(1)-N(3)键角分别为 $93.68(16)^\circ$ 、 $77.02(18)^\circ$ 、 $90.93(17)^\circ$ 和 $98.47(17)^\circ$,总键角 360.10° (接近 360°),表明 N(1)、N(2)、N(3)、O(1)、Co(1)几乎在同一个平面上。其平面方程为: $2.781x + 7.336y + 15.741z = 13.4146$,它们到平面的距离分别为: -0.15109 、 -0.07226 、 0.21096 、 0.10108 和 0.03115 nm,所有原子到平面的平均距离为 0.07789 nm。处于轴向位置的 N(4)与处于赤道位置的 N(1)、N(2)、N(3)和 O(1)的键角分别为:N(1)-Co(1)-N(4) $93.88(17)^\circ$ 、N(2)-Co(1)-N(4) $97.92(17)^\circ$ 、N(3)-Co(1)-N(4) $77.01(18)^\circ$ 和 O(1)-Co(1)-N(4) $84.03(16)^\circ$,前 2 个大于 90° ,而后 2 个小于 90° ,两对处于对角位置的原子键角数据为:N(1)-Co(1)-N(3) $163.89(17)^\circ$ 和 N(2)-Co(1)-O(1) $170.59(17)^\circ$,二者均偏离 180° ,但前者偏离的程度大于后者,说明 Co(1)不处于 N(1)、N(2)、N(3)和 O(1)构成的平面中心位置,又 O(3)-Co(1)-N(4) $170.36(18)^\circ$ 偏离 180° ,说明 O(3)、Co(1)和 N(4)不在一条直线上,同时也说明 O(3)、N(4)不处于平面的中心对称轴上;以上分析说明标题配合物形成了 1 个六配位的变形八

面体结构。此外,2 个邻菲罗啉中的 4 个氮原子与钴(II) 离子的配位能力也有一定的差别:Co(I)-N(1)、Co(I)-N(3)、Co(I)-N(2)和 Co(I)-N(4)之间的键长分别为:0.214 7(5)、0.214 5(3)、0.217 6(5)和 0.217 5(4) nm,前 2 个键长大于后 2 个,这可能由于邻菲罗啉的空间位阻的影响,其平均键长为 0.216 1 nm,大于钴与羧酸氧之间的距离[Co(I)-N(1)=0.209 2(4) nm],说明邻菲罗啉氮原子的配位能力弱于间氯苯甲酸根中羧酸氧原子的配位能力。配位羧基中的 O(1)-C(25)键长 0.126 9(6) nm 与 O(2)-C(25)键长 0.124 2(5) nm 有明显差别($\Delta=0.002 7$ nm),表明配体间氯苯甲酸脱去羧基氢后以单齿形式与钴离子配位^[11]。

由晶胞堆积图 2 及表 3 可看出,配合物中存在着丰富的氢键:已配位的间氯苯甲酸与未配位的间氯苯甲酸以配位水的氧原子为桥梁连接起来,O(3)-H(3A)···O(4) [0.262 8(7) nm, 174°]、O(3)-H(3B)···O(2) [0.266 9(6) nm, 154°];游离水与未配位的间氯苯甲酸之间,游离水与游离水之间存在交叉氢键(见表 3)。配合物通过氢键在空间进一步形成三维网状结构。此外相邻分子的邻菲罗啉芳环之间的最短中心距离为 0.373 48 (7) nm (大于 0.340 0 nm, 小于 0.370 0 nm),它们之间呈现出弱 π - π 堆积。总之,标题配合物中的氢键和 π - π 堆积作用有利于配合物的稳定。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

图 3 为标题配合物的循环伏安图。采用三电极体系,玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、

SCE 为参比电极,以甲醇和水为溶剂,配合物的浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,从 -1.000~1.000 V 进行扫描,扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看,只有 1 个氧化峰,其峰电位为 -0.242 V,反扫时没有还原峰出现,由此说明该配合物的电解过程为不可逆过程。

参考文献:

- [1] Hay R W. *Bio-inorganic Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood Limited Publishers, 1984.
- [2] ZHU Li(朱 莉), LIAO Zhan-Ru(廖展如), WANG Zhe-Ming(王哲明), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2002,18(7):731~734
- [3] ZHU Dun-Ru(朱敦如), WANG Zuo-Xiang(王作祥), SONG Jun(宋 军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2005,21(1):128~133
- [4] Juan Faus, Miguel Julve, Francisco Lloret, et al. *Inorg. Chem.*, 1994,33(24):5535~5540
- [5] Juan Faus, Miguel Julve, Francisco Lloret, et al. *Inorg. Chem.*, 1993,32(10):2013~2017
- [6] Shi Xiangyang, Han Shubo, Raymond J S, et al. *Chem. Mater.*, 2002,14:1897~1902
- [7] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dun-Cai(郭栋才), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, 2006, 25(4):387~391
- [8] Wolodkiewicz W, Brzyska W, Glowiak T. *Pol. J. Chem.*, 1996, 70:409~411
- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [10] Nakamota K(中本一雄), Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,第 3 版). Beijing: Chemical Industry Press, 1986.
- [11] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Edition. New York: John Wiley and Sons, 1986.257

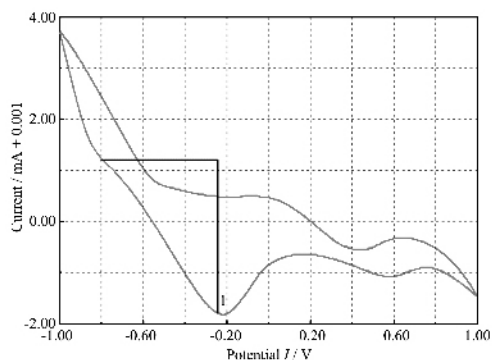


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex