

$\{[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\alpha\text{-Furacrylic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ 的水热合成、晶体结构及电化学分析

杨颖群^{*,1} 李昶红² 李 薇¹ 匡云飞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; 水热合成; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1247-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\alpha\text{-Furacrylic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$

YANG Ying-Qun^{*,1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ KUANG Yun-Fei¹

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

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

Abstract: A complex $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\alpha\text{-Furacrylic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ with α -furacrylic acid, 4,4'-bipy and cobaltous chloride hexahydrate has been synthesized by means of hydrothermal way and characterized. Crystal data for this complex: monoclinic, space group $P2_1/c$, $a=1.147\ 0(2)$ nm, $b=1.099\ 9(2)$ nm, $c=1.111\ 1(2)$ nm, $\beta=97.829(3)^\circ$, $V=1.388\ 7(5)$ nm³, $D_c=1.429$ g·cm⁻³, $Z=2$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.682$ mm⁻¹, $F(000)=622$, $S=1.025$, $R_1=0.035\ 8$, $wR_2=0.086\ 1$. The crystal structure shows that the cobalt(II) ion is coordinated with two nitrogen atoms of two 4,4'-bipy molecules and four oxygen atoms from four water molecules, respectively, giving a distorted octahedral coordination geometry. Adjacent cobalt(II) ions are bridged by 4,4'-bipy groups, resulting in a 1D chain structure. The adjacent Co(II)-Co(II) distance is 1.147 0 nm. The cobalt(II) ion isn't coordinated with α -Furacrylic acid. The complex molecules form 2D structure through hydrogen bonds. The cyclic voltametric behavior of the complex was also investigated. CCDC: 648243.

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

配位聚合物由于在分子识别、催化、光电性质和磁性等方面表现出独特性能,在新功能材料的开发中显示了诱人的应用前景,近年来,设计和组装具有一维、二维和三维有序结构的配位聚合物已成为超分子化学研究中最活跃的领域之一^[1-5]。为了构筑具有特殊拓扑结构的多维配位聚合物,人们常使用含 N 的有机桥联配体。4,4'-联吡啶作为一种刚性

的线性桥联配体,常用于多维配位聚合物的设计和构筑。以 4,4'-联吡啶和羧酸为配体的三元钴(II)配合物文献报道较多,它们中的羧酸配体大多数集中于芳香羧酸^[6-8]、柔性羧酸^[9,10]及杂环饱和羧酸的研究^[11,12],而以杂环不饱和羧酸和 4,4'-联吡啶为配体的钴(II)配合物报道较少。 α -呋喃丙烯酸(α -Furacrylic acid)是一种杂环不饱和羧酸,它是重要的

收稿日期:2007-04-02。收修改稿日期:2007-05-17。

湖南省教育厅基金资助(No.06C195),衡阳市科技局基金项目(No.2005Cg10-23),衡阳师范学院青年骨干基金项目(No.2006)。

*通讯联系人。E-mail: yyingqun@126.com

第一作者:杨颖群,女,36岁,副教授;研究方向:功能配合物。

有机合成中间体,作为配体它可以与金属离子配位形成配合物。为了合成功能配位聚合物,并获得羧酸和 4,4'-联吡啶作为配体构筑钴(II)配合物的全面信息,在本文中,我们使用 4,4'-联吡啶和 α -呋喃丙烯酸作为配体与氯化钴通过水热反应合成了一个二维网状结构的钴(II)配合物 $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\alpha\text{-Furacrylic acid})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$, 用 IR 和元素分析对配合物进行了表征,并用 X-射线单晶衍射测定了该配合物的晶体结构,同时对该配合物的电化学性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:4,4'-联吡啶、氯化钴和氢氧化钾为化学纯; α -呋喃丙烯酸为自制。

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 4,4'-联吡啶和 1 mmol 六水氯化钴溶解在乙醇和水的混合溶剂中,水浴加热回流反应 2 h。待溶液冷却后,连同 3.5 mmol α -呋喃丙烯酸一起转移到 25 mL 水热釜内,用稀氢氧化钾调节溶液接近中性。于 180 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 12 h,然后降至室

温,开釜后得到红色固体。将所得的固体产品用甲醇重结晶,室温下培养晶体,数周后得到适合于 X 射线单晶结构分析的红色晶体。元素分析按 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CoN}_2\text{O}_{12}$, 计算值(%):C 48.25, H 5.06, N 4.69; 实测值(%):C 48.20, H 5.04, N 4.67。m.p. 为 183.0~184.5 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1})为:3 421(w), 1 643(vs), 1 607(s), 1 589(s), 1 541(vs), 1 508(s), 1 489(s), 1 416(vs), 1 379(s), 1 014(s), 814(s), 727(s), 698(m), 631(m), 592(m), 532(w), 457(w), 444(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.24 mm $\times$ 0.10 mm $\times$ 0.10 mm 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 294(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 单色射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.79^{\circ}\leq\theta\leq 26.45^{\circ}$ 范围内共收集 7 679 个衍射点,其中 2 848 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.033\ 0$),2 066 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$] 用于结构解析和结构修正。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^[13]由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序^[13],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。最终偏离因子 $R_1=0.035\ 8$, $wR_2=0.086\ 1$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.049\ 2P)^2+0.426\ 4P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$; $S=1.025$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=300\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-331\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:648243。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CoN}_2\text{O}_{12}$	V/nm^3	1.388 7(5)
Formula weight	597.43	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.429
Color	Red	Z	2
Size/mm	$0.24\times 0.10\times 0.10$	$F(000)$	622
θ range for data collection/ $^{\circ}$	1.79~26.45	$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.682
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	7 679
Space group	$P2_1/c$	Independent reflections	2 848 ($R_{\text{int}}=0.033\ 0$)
a/nm	1.147 0(2)	Final GooF	1.025
b/nm	1.099 9(2)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.035 8, 0.086 1
c/nm	1.111 1(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.059 8, 0.100 2
$\beta/^{\circ}$	97.829(3)	Largest difference peak and hole/ $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	300, -331

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明,配合物在 3 421 cm^{-1} 附近有一强

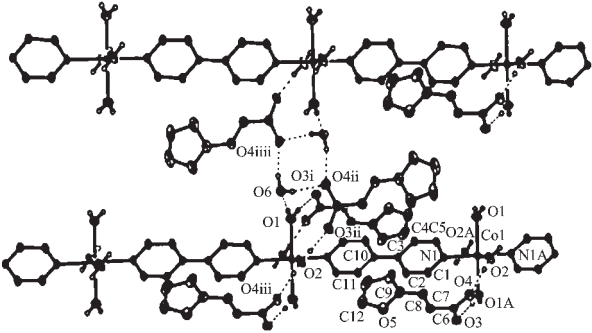
而宽的吸收峰,它是 OH 的特征吸收峰;在 1 508 cm^{-1} 处出现了 C=C 的特征吸收峰,在 1 607 cm^{-1} 处出现了 C-O-C 特征吸收峰,可归属于 α -呋喃丙烯酸的吸收峰,此外,在 1 489 cm^{-1} 有吸收峰,可归

属于配合物中 α -呋喃丙烯酸 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{OCH}=\text{CHCOOH}$) 羧基的对称伸缩振动吸收峰,与自由配体 α -呋喃丙烯酸羧基的对称伸缩振动吸收峰 $\nu_s=1\,474\text{ cm}^{-1}$ 相比较移动较少,说明羧酸未参与配位;配合物中 4,4'-联吡啶的特征吸收峰分别从 $1\,592$ 、 $1\,407$ 、 807 、 609 cm^{-1} 附近移动到了 $1\,589$ 、 $1\,416$ 、 814 、 592 cm^{-1} ,这种变化可认为是 4,4'-联吡啶的氮原子与钴(II)配位引起的^[14];在 532 cm^{-1} 和 444 cm^{-1} 处出现了 Co-O 和 Co-N 特征吸收峰^[15]。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构及链结构见图 1,主要键长和键角列于表 2,配合物的氢键列于表 3。

从图 1 可知,配合物分子通过 4,4'-联吡啶的桥联作用形成一维无限长链,链与链之间通过氢键连接起来,整个配合物形成了二维网状结构。相邻金属离子 Co(II)-Co(II) 的距离为 $1.147\,0\text{ nm}$ 。中心钴(II)离子与 2 个相邻的 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子及 4 个水分子中的 4 个氧原子配位,形成六配位的变形八面体结构。其中 O(1)、O(2)、O(1A)和 O(2A)处于赤道位置,N(1)和 N(1A)处于轴向位置。O(1)-Co(1)-O(2)、O(2)-Co(1)-O(1A)、O(1A)-Co(1)-O(2A)和 O(2A)-Co(1)-O(1)键角分别为 $91.22(8)^\circ$ 、 $88.78(8)^\circ$ 、



A: $-x+1, -y, -z$; i: $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; ii: $1-x, 1-y, 1-z$;
iii: $x, 1/2-y, -1/2+z$; iiiii: $x, y, -1+z$

图 1 标题配合物的分子结构及链结构图

Fig.1 View of the molecular and chain structure of the complex

$91.22(8)^\circ$ 和 $88.78(8)^\circ$,总键角为 360° ,表明 O(1)、O(2)、O(1A)、O(2A)和 Co(1)在同一个平面上,其平面方程为: $11.251\,8x+0.240\,3y+0.017\,1z=5.733\,5$,N(1)到该平面的距离为: $-0.217\,22\text{ nm}$ 。处于轴向位置的 N(1)与处于赤道位置的 O(1)、O(2)、O(1A)和 O(2A)的键角分别为:N(1)-Co(1)-O(1) $90.61(7)^\circ$ 、N(1)-Co(1)-O(2) $87.71(7)^\circ$ 、N(1)-Co(1)-O(1A) $89.39(7)^\circ$ 和 N(1)-Co(1)-O(2A) $92.29(7)^\circ$;而位于轴向位置的 N(1A)与 N(1)相

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex

Co(1)-O(1)	0.206 68(17)	Co(1)-N(1)	0.217 41(17)	O(5)-C(9)	0.135 8(4)
Co(1)-O(1A)	0.206 68(17)	Co(1)-N(1A)	0.217 41(17)	O(5)-C(12)	0.139 7(4)
Co(1)-O(2A)	0.207 38(17)	O(3)-C(6)	0.125 4(3)	C(6)-C(7)	0.149 2(3)
Co(1)-O(2)	0.207 38(17)	O(4)-C(6)	0.125 9(3)	C(7)-C(8)	0.130 8(3)
O(1)-Co(1)-O(1A)	180.0	O(2A)-Co(1)-O(2)	180.0	O(1)-Co(1)-N(1A)	89.40(7)
O(1)-Co(1)-O(2A)	88.78(8)	O(1)-Co(1)-N(1)	90.61(7)	O(1A)-Co(1)-N(1A)	90.60(7)
O(1A)-Co(1)-O(2A)	91.22(8)	O(1A)-Co(1)-N(1)	89.39(7)	O(2A)-Co(1)-N(1A)	87.71(7)
O(1)-Co(1)-O(2)	91.22(8)	O(2A)-Co(1)-N(1)	92.29(7)	O(2)-Co(1)-N(1A)	92.29(7)
O(1A)-Co(1)-O(2)	88.78(8)	O(2)-Co(1)-N(1)	87.71(7)	N(1)-Co(1)-N(1A)	180.0

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	Symmetry code	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	$\angle\text{DHA} / (^\circ)$
O(1)-H(1A)···O(6)	x, y, z	0.086(3)	0.184(3)	0.269 5(3)	176(3)
O(1)-H(1B)···O(3)	$1-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.085(2)	0.187(2)	0.271 6(3)	173(2)
O(2)-H(2A)···O(3)	$1-x, 1-y, 1-z$	0.084(2)	0.186(2)	0.270 2(3)	173(2)
O(2)-H(2B)···O(4)	$x, 1/2-y, -1/2+z$	0.085(2)	0.188(2)	0.272 7(3)	176(2)
O(6)-H(6A)···O(4)	$x, y, -1+z$	0.086(2)	0.193(2)	0.277 1(3)	168(3)
O(6)-H(6B)···O(4)	$1-x, 1-y, 1-z$	0.086(2)	0.206(3)	0.287 8(3)	161(2)

对于赤道平面 O(1)O(2)O(1A)O(2A)来说呈对称分布。3 对处于对角位置的原子键角值为:O(1)-Co(1)-O(1A) 180.0°、N(1)-Co(1)-N(1A) 180.0°和 O(2)-Co(1)-O(2A) 180.0°,它们都等于 180.0°,这说明 Co(1)同时位于 3 条直线 O(1)O(1A)、N(1)N(1A)、O(2)O(2A)上。Co-O 键长有差异:Co(1)-O(1)和 Co(1)-O(1A)键长相等都为 0.206 68(17) nm、Co(1)-O(2)和 Co(1)-O(2A)键长相等都为 0.207 38(17) nm,前者略短于后者。Co(1)-N(1)和 Co(1)-N(1A)键长相等都为 0.217 41(17) nm。以上分析说明标题配合物中每一个 Co(II)与 6 个配位原子形成了六配位的变形八面体结构。此外,配位聚合物中 α -呋喃丙烯酸根没有参与配位,它通过氢键作用存在于配合物中,在整个分子中起电荷平衡作用。

配合物中存在丰富的氢键作用, α -呋喃丙烯酸根的羧基氧原子与配位水和游离水通过强氢键作用连接起来:O(1)-H(1B)···O(3) 0.271 6(3) nm, 173(2)°、O(2)-H(2A)···O(3) 0.270 2(3)nm, 173(2)°、O(2)-H(2B)···O(4) 0.272 7(3)nm, 176(2)°、O(6)-H(6A)···O(4) 0.277 1(3) nm, 168(3)°、O(6)-H(6B)···O(4) 0.287 8(3) nm, 161(2)°;分子中的游离水与配位水之间靠氢键作用连接起来:O(1)-H(1A)···O(6)键长为 0.269 5(3) nm,键角为 176(3)°。由于分子之间氢键作用一维链状结构分子连接在一起形成了二维网状结构(见图 1)。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

图 2 为标题配合物的循环伏安图。采用三电极体系,玻碳电极为辅助电极、铂电极为工作电极、

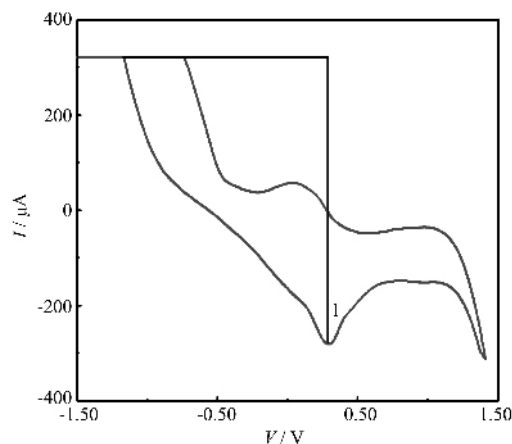


图 2 标题配合物的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammograms of the title complex

SCE 为参比电极,以甲醇为溶剂,KCl 为支持电解质,配合物的浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,于室温下进行测定,从 -1.500~1.500 V 进行扫描,扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看,只出现了 1 个氧化峰,其峰电位为 $E_{\text{pa}}=0.285 \text{ V}$,可判别电解中电子转移是不可逆。

参考文献:

- [1] Stein A, Keller S W, Mallouk T E. *Science*, **1993**,**259**:1558~1564
- [2] Moulton B, Zaworotko M. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629~1658
- [3] CHEN Guo-Ping(陈国平), HU Yue-Hua(胡月华), WANG Zuo-Wei(王作为), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(4):775~777
- [4] TAN An-Zhi(谭安治), WEI You-Huan(韦友欢), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(3):394~398
- [5] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), LU Zhen-Zhong(卢振中), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(8):1242~1244
- [6] He H Y, Zhou Y L, Zhu L G. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **2005**,**220**:445~448
- [7] Wang X L, Qin C, Wang E B. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**:439~443
- [8] Yan Y, Wu C D, He X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**:821~824
- [9] Hao N, Shen E H, Li Y G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:510~514
- [10] Konar S, Zangrando E, Chaudhuri N R. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,**355**:264~270
- [11] Wang Y L, Yuan D Q, Bi W H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**:1849~1852
- [12] Ghosh S K, Ribas J, Bharadwaj P K. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**:623~627
- [13] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [14] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.
- [15] Nakamoto K, 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,第三版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.