



一种新型羧酸-磺酸双功能配体的钴配合物的合成与三维氢键网络结构

钱雄兵 孙炜伟 张建勇 高恩庆*

(上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 华东师范大学化学系, 上海 200062)

关键词: 氢键; 晶体结构; 多功能配体; 磺酸基

中图分类号: O614.81·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0171-05

Synthesis and Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Structure of a Cobalt(II) Complex with 4-Sulfonyl-2,6-naphthalenedicarboxylate

QIAN Xiong-Bing SUN Wei-Wei ZHANG Jian-Yong GAO En-Qing*

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes,

Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract: Using the ligand 4-sulfonyl-2,6-naphthalenedicarboxylate (SNDC), a coordination compound $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was synthesized and characterized by elemental analysis, thermal analysis, IR and single crystal X-ray diffraction structure analysis. The complex crystallizes in the triclinic $P\bar{1}$ space group. The crystallographic data are: $a=0.722\ 4(3)$ nm, $b=1.181\ 2(4)$ nm, $c=1.353\ 4(5)$ nm, $V=1.039\ 47(7)$ nm³, $Z=1$, $D_c=1.795$ g·cm⁻³, $R_1=0.055\ 8$, $wR_2=0.148\ 7$. In the complex, the cobalt(II) mononuclear anion $[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ adopts the six-coordinated octahedral geometry furnished by two carboxylate oxygen atoms from the SNDC ligands and four water oxygen atoms. The cobalt(II) mononuclear anions are self-assembled into two-dimensional sheets through hydrogen bonding between coordinated water molecules and carboxylate oxygens and π - π stacking of the aromatic naphthalene moieties. The $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations are intercalated between the layers through additional hydrogen bonds involving coordinated water molecules and sulfonate/carboxylate oxygen atoms. CCDC: 694556.

Key words: hydrogen bond; crystal structure; multifunctional ligand; sulfonate

基于金属-有机配合物设计与合成具有特定结构和性质的新型配位聚合物及超分子化合物是晶体工程学的重要目标^[1-5]。金属-有机材料的结构和性能在很大程度上取决于各组分间通过配位键、氢键和 π - π 堆积等弱作用力的相互识别和组装方式。配位作用将配体以特定方式结合在金属离子周围, 可以形成有限结构的配位分子或无限网络结构的配位聚合物, 其维度和拓扑取决于金属和配体的配

位特性。氢键、 π - π 堆积等弱作用力不仅可以起加固配位结构的作用, 而且在低维配合物(零维分子或一维、二维聚合物)的高维组装中起导向作用, 所形成的超分子高级结构不仅取决于配体中所存储的分子间识别信息(作用位点的类型、数目和分布), 还取决于配位键将这些作用位点聚集和排布在金属离子周围的方式^[4,5]。

多羧酸类化合物是构筑金属-有机配合物最常

收稿日期: 2008-08-05。收修改稿日期: 2008-09-23。

国家自然科学基金资助项目(No.20771038)。

*通讯联系人。E-mail: eqgao@chem.ecnu.edu.cn

第一作者: 钱雄兵, 男, 27 岁, 在读硕士; 研究方向: 配合物功能材料。

用的一类有机配体,其羧酸基团或参与配位,或形成氢键,可以形成千变万化的配位聚合结构和超分子结构。为了引入新的作用位点和功能,目前已有许多工作致力于含磺酸基的多羧酸类配体的研究^[6-14],但主要集中于 5-磺酸基-1,3-苯二甲酸。磺酸基的配位能力比羧基弱,但能形成非常丰富的氢键^[15]。最近我们研究了一种新的单磺酸多羧酸配体-4-磺酸基-2,6-萘二甲酸(H_3SNDC)的配位化学。本文报道一种 Co(II)配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成和表征。该化合物中 SNDC 配体与金属离子形成单核配阴离子 $[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$,这种配离子通过氢键和 π - π 堆积作用形成二维层。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 作为抗衡离子通过氢键将二维层连接起来形成三维网络。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-磺酸基-2,6-萘二甲酸二氢钠(NaH_2SNDC)按文献方法合成^[16]。所有其他化学试剂均为分析纯,未经过进一步处理直接使用。

在 NEXUS 670 FTIR 红外光谱仪上测定红外光谱,溴化钾压片,扫描范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;C、H、N 元素含量分析采用 Elementar Vario E1 III 元素分析仪;热重分析(TGA)采用 MettlerTGALSDTA851e/

5FL1 100 热分析仪,在氮气氛中测定。

1.2 配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成与表征

将 0.037 g CoCl_2 (1.0 mmol) 和 0.032 g NaH_2SNDC (0.1 mmol),在搅拌下溶于 6 mL 水中,所得清液在室温放置挥发。20 d 后在试管壁上析出红色针状晶体。 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Co}_3\text{O}_{34}\text{S}_2$ 的元素分析计算值 (%):C 25.66;H 4.99。测定值 (%):C 25.32;H 4.68。IR (KBr, cm^{-1}):3 431 (s), 3 198 (m), 1 620 (vs), 1 570 (vs), 1 195 (m), 1 048 (m), 626 (m)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 $0.06\text{ mm} \times 0.10\text{ mm} \times 0.12\text{ mm}$ 的单晶。用 Bruker Apex II CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 298(2) K 下用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式在 $1.64^\circ \leq \theta \leq 27.10^\circ$ 范围内共收集 5 230 个衍射点。其中独立衍射点 4 412 个($R_{\text{int}}=0.023\,7$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点 3 621 个。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出,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。结构解析和精修采用 SHELXTL 程序^[17]。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:694556。

表 1 配合物 **1** 的主要晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex **1**

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Co}_3\text{O}_{34}\text{S}_2$	Z	1
Formula weight	1123.55	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.795
Temperature / K	293(2)	μ / mm^{-1}	1.396
λ / nm	0.071 073	$F(000)$	579
Crystal system	Triclinic	Crystal size / mm	0.12×0.10×0.06
Space group	$P\bar{1}$	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.64~27.10
a / nm	0.722 4(3)	Reflections collected / unique (R_{int})	5 230 / 4 412 (0.023 7)
b / nm	1.181 2(4)	Completeness to $\theta=27.10^\circ / \%$	96.2
c / nm	1.353 4(5)	Data / restraints / parameters	4412 / 32 / 346
$\alpha / (^\circ)$	108.111(5)	Goodness-of-fit on F^2	1.039
$\beta / (^\circ)$	101.185(5)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.048 9, 0.115 3
$\gamma / (^\circ)$	100.564(5)	R_1, wR_2 (all data)	0.072 9, 0.135 9
V / nm^3	1.039 4(7)	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	528 and -611

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱和热重分析

在配合物 **1** 的红外光谱图中,3 431 cm^{-1} 附近的

强吸收峰可归属为水分子的 $\nu(\text{O-H})$ 振动,此吸收峰较尖锐,说明配合物中的水分子参与形成氢键。羧酸的反对称和对称伸缩振动峰分别出现在 1 620 $\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{as}})$ 和 1 400 $\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{s}})$ 。 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=$

220 cm^{-1} , 大于 200 cm^{-1} , 说明羧基在结构中采取高度不对称的非桥联单齿配位方式^[18]。以上分析与测定的晶体结构一致。在 1048 和 626 cm^{-1} 附近有磺酸基特征吸收峰。

配合物 **1** 的热重曲线如图 1 所示。在氮气氛下从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始加热, 升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重 32.2% 。对应于失去结构中的所有水分子(理论失重 32.1%)。 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有机配体开始分解。

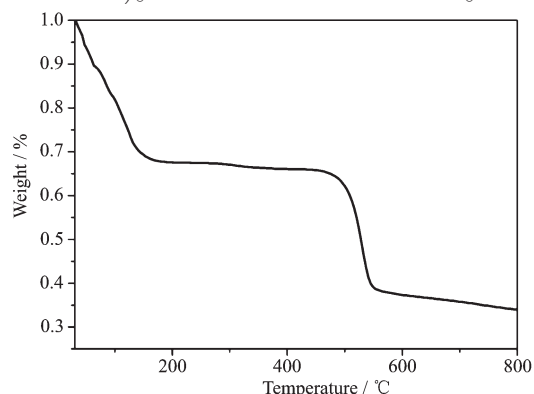


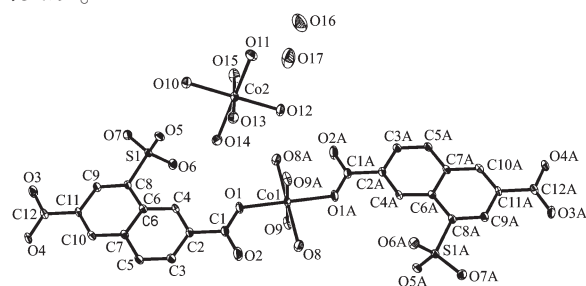
图 1 配合物 **1** 的热失重曲线

Fig.1 TG curve of the complex **1**

2.2 晶体结构

配合物 **1** 由配阴离子 $[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ 、配阳离子 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和游离水分子构成。配合物的分子结构见图 2, 主要键长和键角见表 2。在配阴离子中, Co1 离子处于对称中心位置, 与来自 2 个不同 SNDC 配体的 2 个羧基氧原子 (O1 , O1A) 和 4 个不同水分子中的氧原子 (O8 , O8A , O9 , O9A) 配位形成轴向拉长的八面体配位构型。 O1 、 O9 、 O1A 和 O9A 处于赤道平面(平均键长为 $0.2050(3)\text{ nm}$)。 O8 和 O8A

处于轴向位置, 键长为 $0.2154(3)\text{ nm}$, 明显大于赤道位置 Co-O 键长。 Co1 离子配位构型的这种变形是由于八面体场中 Co(II) (配位场组态 $t_{2g}^5e_g^2$) 的 t_{2g} 轨道电子分布不对称而导致的 Jahn-Teller 效应。在水合钴离子中, Co2 与 6 个水分子氧原子配位, 构成变形八面体, Co-O 键长范围为 $0.205\sim0.218\text{ nm}$, 其中处于相邻位置的 Co2-O11 和 Co2-O12 键长较短分别为 $0.2051(3)$ 、 $0.2052(3)\text{ nm}$ 。 Co2-O13 的键长最长为 $0.2176(3)\text{ nm}$ 。相邻氧原子构成的 O-Co-O 键角范围为 $84^{\circ}\sim96.85^{\circ}$ 。上述结构数据说明在水合 Co2 离子中 Jahn-Teller 效应和晶体堆积导致了不规则的几何变形。



Symmetry codes: A: $-x+1, -y+2, -z+1$

图 2 配合物 **1** 分子结构

Fig.2 Molecular structure of complex **1**

配合物 **1** 在晶体结构上的最大特点是存在丰富的氢键网络, 由于有 8 个配位水分子、2 个游离水分子和 SNDC 上氧原子这些氢键给体和受体, 因而能形成复杂的分子内和分子间氢键, 从而使配合物 **1** 形成三维配位超分子网络结构。图 3 示出了配阴离子形成的分子内和分子间氢键。主要氢键参数见表 3。SNDC 配体中只有 1 个羧基氧原子 (O1) 参与配

表 2 配合物 **1** 的主要键长与键角

Table 2 Bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complex **1**

Co1-O9	0.202 9(3)	Co1-O1	0.207 1(3)	Co1-O8	0.215 4(3)
Co2-O11	0.205 1(3)	Co2-O12	0.205 2(3)	Co2-O10	0.208 0(3)
Co2-O15	0.209 4(3)	Co2-O14	0.210 9(3)	Co2-O13	0.217 6(3)
O9A-Co1-O9	180.00(17)	O9-Co1-O1	92.56(12)	O9-Co1-O1A	87.44(12)
O1-Co1-O1A	180.00(1)	O9-Co1-O8A	89.66(13)	O1-Co1-O8	93.58(11)
O1-Co1-O8A	86.42(11)	O9-Co1-O8	90.34(13)	O14-Co2-O13	89.43(13)
O8A-Co1-O8	180.000(1)	O11-Co2-O12	90.50(13)	O11-Co2-O10	92.21(13)
O12-Co2-O10	173.57(12)	O11-Co2-O15	93.62(16)	O12-Co2-O15	85.77(14)
O10-Co2-O15	88.24(12)	O11-Co2-O14	173.45(14)	O12-Co2-O14	91.18(12)
O10-Co2-O14	86.78(12)	O15-Co2-O14	92.81(15)	O11-Co2-O13	84.08(14)
O12-Co2-O13	96.85(12)	O10-Co2-O13	89.22(11)	O15-Co2-O13	176.52(13)

Symmetry codes: A: $-x+1, -y+2, -z+1$.

表 3 配合物 1 的氢键参数

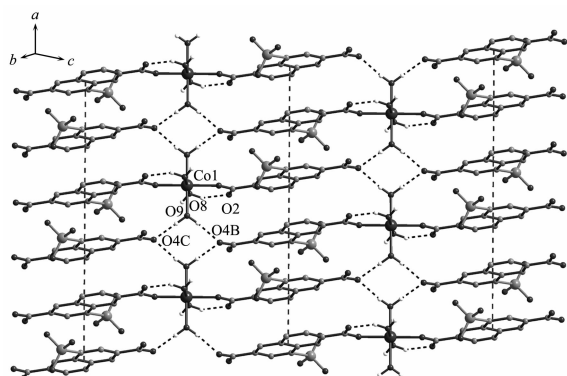
Table 3 Relevant parameters for the hydrogen bonds in complex 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)	Symmetry operations
O8-H8B...O2	0.086 3(19)	0.178(2)	0.257 5(4)	153(4)	
O9-H9C...O4	0.086 1(18)	0.181 2(19)	0.267 2(4)	177(5)	$-x, -y+2, -z$
O9-H9B...O4	0.084 7(19)	0.190(2)	0.273 7(4)	168(5)	$x, y, z+1$
O10-H10C...O6	0.084 5(18)	0.187(2)	0.267 0(4)	157(5)	$x+1, y, z$
O10-H10B...O5	0.085 7(18)	0.206(2)	0.288 9(4)	162(4)	$-x+1, -y+1, -z$
O11-H11C...O7	0.084 9(19)	0.195(2)	0.278 0(4)	164(6)	$-x+1, -y+1, -z$
O12-H12C...O3	0.084 1(18)	0.190(3)	0.270 5(4)	159(4)	$x+1, y, z+1$
O12-H12B...O8	0.086 0(17)	0.212(2)	0.296 0(5)	165(3)	$-x+1, -y+2, -z+1$
O13-H13C...O6	0.085 5(19)	0.196(2)	0.278 1(4)	161(5)	$x+1, y, z$
O13-H13B...O4	0.085 5(19)	0.190(2)	0.272 8(4)	163(5)	$-x+1, -y+2, -z$
O14-H14C...O1	0.084 8(19)	0.223(2)	0.307 1(4)	171(5)	
O14-H14B...O5	0.084 6(19)	0.196(2)	0.280 3(4)	174(5)	
O15-H15B...O7	0.084 0(19)	0.206(3)	0.285 3(4)	158(4)	$x, -y+1, -z$
O15-H15C...O17	0.083 2(19)	0.190(2)	0.273 3(6)	176(5)	
O11-H11B...O16	0.085 3(18)	0.178 7(18)	0.256 38(5)	175(5)	
O16-H16B...O3	0.085(2)	0.21(4)	0.296 1(7)	147(7)	$-x+1, -y+1, -z$
O17-H17B...O3	0.089 6(2)	0.224 0(3)	0.297 3(6)	138.7(4)	$-x, -y+1, -z$

位,其他氧原子都没有形成配位键,但均参与氢键的形成。配位羧基的未配位氧原子(O2)与 1 个配位水(O8)形成分子内氢键,构成环状氢键结构模式 $R_1^1(6)$ 。配阴离子之间存在 2 种独立的 O-H...O 氢键(O9-H9B...O4;O9-H9C...O4),其中每个未配位羧基的 O4 氧原子与来自不同配阴离子的 2 个配位水分子(O9)形成 2 个氢键,因而 4 个配阴离子之间形成含 2 个 O4 原子和 2 个配位水分子的四重氢键环状结构模式 $R_4^2(8)$,配阴离子之间通过这种氢键模式自组装,形成平行于 *ac* 平面的二维氢键层状网络。此外,层内萘环沿 *a* 方向平行排列,相邻萘环中

心间距离为 0.369 nm,面间距离为 0.351 nm,表明层内有较强的 π - π 堆积作用。这种作用无疑对配阴离子的层状堆积起重要作用。

上述配阴离子超分子层的负电荷通过配阳离子 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的插层而平衡。水合钴离子利用其配位水分子与阴离子层形成丰富的氢键(图 4a、图 4b,相关参数见表 3)。按受体不同,这些氢键可以分为 3 种类型:(1)以配阴离子的磺酸基氧为受体形成 6 个氢键(如图 4b)所示,每个磺酸基氧原子均作为双分支受体与来自相同或不同水合钴离子的 2 个水分子形成氢键:O10-H10C...O6、O10-H10B...O5、O11-H11C...O7、O13-H13C...O6、O14-H14B...O5、O15-H15B...O7;(2)以配阴离子的羧基氧为受体形成 3 个氢键:O12-H12C...O3、O13-H13B...O4、O14-H14C...O1;(3)以配阴离子的配位水分子氧为受体形成 1 个氢键:O12-H12B...O8。这 10 种氢键在水合离子周围形成 3 个独立的环状氢键结构模式: $R_2^1(6)$ (含有以磺酸基 O6 为双分支受体的 2 个氢键), $R_2^2(8)$ (由 2 个水分子和 O-S-O 构成), $R_2^3(8)$ (由 2 个水分子和来自配阴离子的配位羧基氧原子及配位水分子构成)。上述氢键将配阴离子和水合钴离子连成具有一维孔道的中性三维氢键网络(图 5)。在孔道中填充着游离水分子(O16 和 O17),它们作为给体与配阴离子的羧基氧原子形成氢键,并作为受体

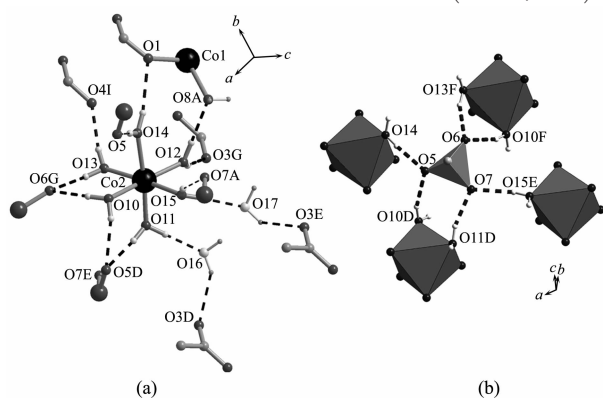


Symmetry codes: B: $-x, -y+2, -z$; C: $x, y, z+1$

Dashed lines stand for hydrogen bonds and π - π stacking interactions

图 3 $[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 形成的二维层结构Fig.3 2D structure self-assembled from $[\text{Co}(\text{SNDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

与水合钴离子的配位水分子形成氢键(图 4a,表 3)。



Symmetry codes: A: $-x+1, -y+2, -z+1$; D: $-x+1, -y+1, -z$; E: $-x, -y+1, -z$; F: $-x+1, y, z$; G: $x+1, y, z$; H: $x, -y+1, -z$; I: $-x+1, -y+2, -z$

图 4 水合钴离子(a)及磺酸基(b)形成的氢键

Fig.4 Hydrogen bonds around the hexaaquacobalt(II) cation (a) and the sulfonate group (b) (Dashed lines stand for hydrogen bonds)

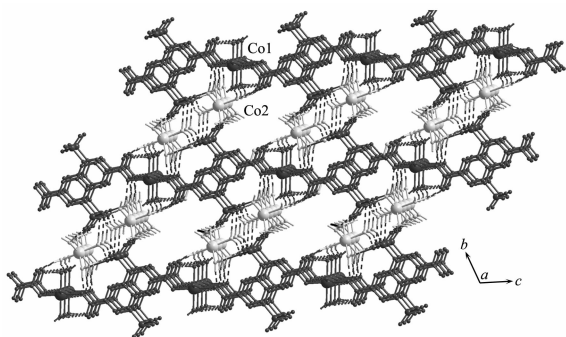


图 5 配合物 1 的三维氢键网络

Fig.5 Hydrogen-bonded network in complex 1 (dashed lines stand for hydrogen bonds)

参考文献:

- [1] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**,**37**(11): 1460~1587
- [2] Moulton B, Zaworotko M J. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**(6):1629~1658
- [3] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**(18):2334~2375
- [4] Uemura K, Saito K, Kitagawa S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(50):16122~16130
- [5] Katsuki I, Motoda Y, Sunatsuki Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(4): 629~640
- [6] Wen L L, Li Y Z, Lu Z D. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(2): 530~537
- [7] Liu Q Y, Xu L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:1620~1628
- [8] Liu Q Y, Wang Y L, Xu L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:4843~4851
- [9] Du Z Y, Ying S M, Mao J G. *J. Mol. Struct.*, **2006**,**788**:218~223
- [10] Song J F, Chen Y, Li Z, et al. *Polyhedron*, **2007**,**26**:4397~4410
- [11] Liu Q Y, Yuan D Q, Xu L. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**(9): 1832~1843
- [12] Wen L L, Lu Z D, Lin J G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**(1):93~99
- [13] Li Q, Fu M L, Liu X, et al. *Inorg. Chem. Com.*, **2006**,**9**:767~771
- [14] Zheng S L, Tong M L, Zhu H L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**,**13**:2049~2053
- [15] Liu Q Y, Xu L. *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**,**7**:87~89
- [16] Ito T, Kido N, Matsumura S J, et al. *JP 09124587*, Teijin Ltd, Japan, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.

[1] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**,**37**(11):