

研究简报

一维链状配位聚合物 $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的合成、晶体结构及热稳定性

张春华^{*1} 李昶红² 谢和平² 聂 雪¹ 李玉林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: 邻乙酰氨基苯甲酸; 钴(II)配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0938-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of One-Dimension Chain Coordination Polymer $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

ZHANG Chun-Hua^{*1} LI Chang-Hong² XIE He-Ping² NIE Xue¹ LI Yu-Lin¹

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

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

Abstract: A complex $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ with *o*-acetamidobenzoic acid and 4,4'-bipy has been synthesized. It crystallizes in the tetragonal space group $P4_32_12$, with: $a=1.606\ 48(11)$ nm, $b=1.606\ 48(11)$ nm, $c=2.103\ 0(3)$ nm, $V=5.427\ 4(9)$ nm³, $D_c=1.487$ g·cm⁻³, $Z=2$, $F(000)=2\ 520$. Final GooF=1.021, $R_1=0.044\ 7$, $wR_2=0.085\ 2$. 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 two *o*-acetamidobenzoic acid molecules and two water molecules, respectively, giving a distorted octahedral coordination geometry. The result of TG analysis shows that the title complex was stable under 230.0 °C. CCDC: 724109.

Key words: *o*-acetamidobenzoic acid; cobalt(II) complex; crystal structure

芳香羧酸与金属离子构筑的配合物在材料、药物、分子电化学、生物化学、生物制药等许多领域中有潜在的应用价值,因此,芳香羧酸配合物的合成与结构研究一直是人们关注的热点课题之一^[1~3]。邻乙酰氨基苯甲酸是一种应用较广的芳香羧酸:它是合成非巴比妥类催眠镇静药物唑啉-4-酮衍生物的原料^[4],也是合成荧光增白剂和抗哮喘药 *N*-肉桂酰氨基苄酸的原料^[5];邻乙酰氨基苯甲酸作为配体它有多配位点,它可以作为端基配

体或桥连配体与过渡金属离子进行配位,同时也是氢键的给予体和接受体,有利于形成结构稳定的配合物^[6]。我们利用邻乙酰氨基苯甲酸为配体得到了一些功能配合物^[7,8],为了得到更全面的研究结果,我们以邻乙酰氨基苯甲酸和 4,4'-联吡啶为配体与过渡金属钴离子反应,得到一个新颖的配位聚合物 $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 。本文报道它们的合成及晶体结构,并对配合物进行了光谱和热稳定性分析。

收稿日期:2008-10-07。收修改稿日期:2009-03-12。

湖南省教育厅重点项目(No.07A013),湖南省科技厅项目(No.2008FJ3023),湖南省重点建设学科资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zch6682003@yahoo.com.cn

第一作者:张春华,男,45岁,教授;研究方向:有机合成及配位化学。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:4,4'-联吡啶、氢氧化钠为化学纯,高氯酸钴和邻乙酰氨基苯甲酸(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;PRT-2 型热重分析仪(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

将 3.0 mmol 邻乙酰氨基苯甲酸和 1.0 mmol 高氯酸钴加入到适量的 95%乙醇溶剂中,加热回流 2 h。冷至室温后将其全部转移到 25 mL 水热釜内;同时向水热釜中加入 1.0 mmol 4,4'-联吡啶。调节混合溶液至 pH=6.0~7.0 并搅拌后,于 145 °C 恒温反应 20 h。降至室温后开釜可得到适合于单晶结构分析的浅红色晶体。元素分析:按 C₁₁₂H₁₁₂Co₄N₁₆O₃₂ 的计算值(%):C 55.38, H 4.61, N 9.22;实测值(%):C 55.32, H 4.60, N 9.19。IR 主要吸收峰(cm⁻¹)为:3 410(w), 1 681(vs), 1 666(s), 1 605(s), 1 506(vs), 1 435(s),

1 418(s), 1 373(vs), 1 294(m), 816(s), 769(vs), 692(w), 534(w), 464(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm×0.08 mm×0.07 mm 的单晶,置于 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。在 291(2) K 下用 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 φ ~ ω 扫描方式在 2.31°≤ θ ≤26.00°范围内共收集 40 984 个衍射点,其中 5 060 个独立衍射点(R_{int} =0.207 1),2 151 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 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出,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。最终偏离因子 R_1 =0.042 6, wR_2 =0.059 3; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.039\ 2P)^2]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; (Δ/σ)_{max}=0.000; $S=1.021$; ($\Delta\rho$)_{max}=190 e·nm⁻³ 和 ($\Delta\rho$)_{min}=-320 e·nm⁻³。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:724109。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	C ₁₁₂ H ₁₁₂ Co ₄ N ₁₆ O ₃₂	<i>Z</i>	2
Formula weight	2429.9	<i>F</i> (000)	2 520
Size / mm	0.22×0.08×0.07	μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.691
θ range for data collection / (°)	2.31~26.00	Flack	0.028(18)
Crystal system	Tetragonal	Reflections collected	40 984
Space group	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2	Independent reflections (R_{int})	5 060 (0.207 1)
<i>a</i> / nm	1.606 48(11)	Final GooF	1.021
<i>b</i> / nm	1.606 48(11)	R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.065 8, 0.089 3
<i>c</i> / nm	2.103 0(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.044 7, 0.085 2
<i>V</i> / nm ³	5.427 4(9)	Largest difference peak and hole / (e·nm ⁻³)	190, -320
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.487		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的 IR 光谱表明:在 3 341 cm⁻¹ 附近有吸收峰,它是 H₂O 中 OH 的特征吸收峰;在 1 681 和 1 373 cm⁻¹ 处出现了配体邻乙酰氨基苯甲酸羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰;在 1 418 和 816 cm⁻¹ 处出现了吸收峰,与自由配体 4,4'-联吡啶的特征峰(1 407 和 807 cm⁻¹)相比发生了移动,说明 4,4'-联吡啶与钴(II)离子发生了配位^[10]。

2.2 配合物的晶体结构

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

从配合物晶体结构(图 1)可知,配合物分子是 1 个以 钴(II)离子为中心、以 4,4'-联吡啶分子为桥联、以邻乙酰氨基苯甲酸根和水分子为端基配体的一维链状配位聚合物。每个 Co(II)离子与 2 个 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子,2 个邻乙酰氨基苯甲酸根的 2 个氧原子及 2 个水分子的 2 个氧原子配位,形成了六配位的变形八面体结构。其中 O(1)、

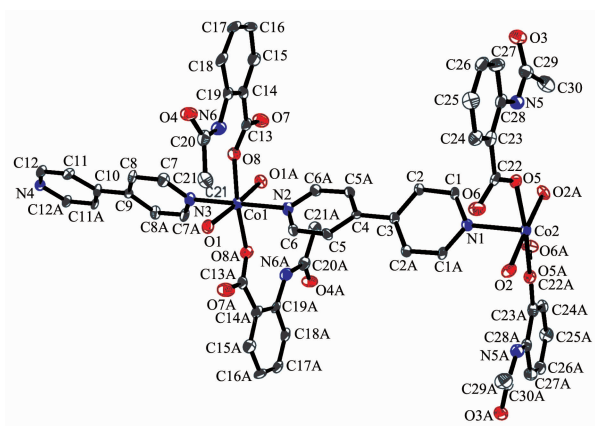


图 1 标题配合物的基本结构单元

Fig.1 Basic structure unit of the title complex

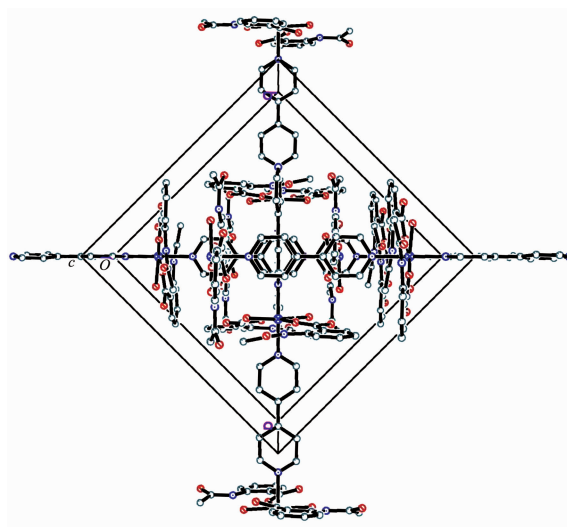


图 2 标题配合物在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex in a cell

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(8)	0.205 2(2)	Co(1)-N(2)	0.216 3(4)	Co(2)-N(4)	0.210 7(4)
Co(1)-O(8A)#1	0.205 2(2)	Co(1)-O(1)#1	0.218 4(2)	O(7)-C(13)	0.123 6(4)
Co(1)-N(3)	0.209 2(4)	Co(1)-O(1)	0.218 4(2)	O(8)-C(13)	0.126 8(4)
Co(2)-O(5)	0.212 9(2)	Co(2)-O(5)#1	0.212 9(2)	Co(2)-O(2)	0.213 1(2)
Co(2)-O(2)#1	0.213 1(2)	Co(1)-N(1)	0.214 4(4)		
O(8)-Co(1)-O(8A)#1	172.23(14)	N(3)-Co(1)-N(2)	180.00(3)	O(8)-Co(1)-O(1)	90.27(9)
O(8)-Co(1)-N(3)	93.88(7)	O(8)-Co(1)-O(1A)#1	90.05(9)	O(8A)#1-Co(1)-O(1)	90.05(9)
O(8A)#1-Co(1)-N(3)	93.88(7)	O(8A)#1-Co(1)-O(1A)#1	90.27(9)	N(3)-Co(1)-O(1)	87.62(6)
O(8)-Co(1)-N(2)	86.12(7)	N(3)-Co(1)-O(1A)#1	87.65(9)	N(2)-Co(1)-O(1)	92.38(6)
O(8A)#1-Co(1)-N(2)	86.12(7)	N(2)-Co(1)-O(1A)#1	92.35(9)	O(1A)#1-Co(1)-O(1)	175.24(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $y-1, x+1, -z$.

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	$\angle$ DHA / (°)
N(5)-H(5D)...O(5)	0.086	0.200	0.269 5(3)	138
N(6)-H(6D)...O(8)	0.086	0.192	0.262 2(4)	138
O(1)-H(1W)...O(6)#4	0.082	0.213	0.293 2(5)	164
O(1)-H(2W)...O(7)#1	0.085	0.179	0.263 9(3)	179
O(1)-H(2W)...O(8)#1	0.085	0.248	0.299 8(5)	120
O(2)-H(3W)...O(3)#4	0.083	0.208	0.287 0(3)	160
O(2)-H(4W)...O(5)	0.083	0.257	0.305 1(3)	118
O(2)-H(4W)...O(6)	0.083	0.182	0.264 7(3)	175

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $y-1, x+1, -z$; #4: $x-1/2, -y+5/2, -z+1/4$.

O(8)、O(1A)和 O(8A)处于赤道位置, N(2)和 N(3)处于轴向位置。键角 O(1)-Co(1)-O(8)和 O(1A)-Co(1)-O(8A)相等为 $90.27(9)^\circ$, 键角 O(8)-Co(1)-O(1A)和 O(1)-

Co(1)-O(8A)相等为 $90.05(9)^\circ$, 总键角为 $360.64(9)^\circ$, 表明 O(1)、O(8)、O(1A)、O(8A)、Co(1)几乎在同一个平面上。轴向位置的 N(2)与处于赤道位置的原子之

间的键角:O(1)-Co(1)-N(2)和O(1A)-Co(1)-N(2)相等,为92.38(6)°;O(8A)-Co(1)-N(2)和O(8)-Co(1)-N(2)相等,为86.12(7)°,它们均接近于90°。N(2)-Co(1)-N(3)为180.00(3)°,说明N(2)、Co(1)、N(3)在一条直线上;O(1)-Co(1)-O(1A)为175.24(12)°,O(8)-Co(1)-O(8A)为172.23(14)°,它们均偏离180.0°。Co-N键长有差别,Co(1)-N(2)为0.216 3(4) nm,而Co(1)-N(3)为0.209 2(4) nm,Co-N平均键长为0.212 8(4) nm,接近于同类配合物的Co-N平均键长,在[Co₄(OH)₂(obbz)₃(4,4'-bipy)₂](4,4'-bipy)^[11]、[Co₃(H₂O)(obbz)₃(4,4'-bipy)₂](H₂O)₂^[11]、[Co(4,4'-bipy)₂(H₂O)₄](4,4'-bipy)₂(3,5-diaba)₂8H₂O^[12]和[[Co(4,4'-bipy)(H₂O)₄][SO₄(4-abaH)₃H₂O]_n]^[13]等4个配合物中分别为0.210 8(4)、0.202 6(0)、0.214 5(5)和0.214 5(6) nm,说明配合物的稳定性较好。Co-O键长也有差别,Co(1)-O(8)和Co(1)-O(8A)相等为0.205 2(2) nm、Co(1)-O(1)和Co(1)-O(1A)相等为0.218 4(2) nm,前二者键长短于后二者的键长,说明羧基氧的配位能力强于水分子中氧的配位能力。此外,O(8)-C(13)键长为0.126 8(4) nm,O(7)-C(13)键长为0.123 6(4) nm,它们有差异,差值为0.003 2 nm,大于0.000 3 nm,表明配体邻乙酰氨基苯甲酸的羧基脱去质子氢后以单齿形式与钴(II)配位^[11]。从以上分析说明钴(II)离子处于六配位的变形八面体环境中。

配合物中存在丰富的氢键作用,邻乙酰氨基苯甲酸根的氮原子和其羧基氧原子之间有强氢键作用:N(6)-H(6D)⋯O(8)键长为0.262 2(3) nm,键角为138°;N(5)-H(5D)⋯O(5)键长为0.269 5(3) nm,键角为138°。此外,配位水和邻乙酰氨基苯甲酸根的羧基氧原子也通过氢键作用连接起来,如O(1)-H(2W)⋯O(8A)键长为0.299 8(5) nm,键角为120°;O(1)-H(2W)⋯O(7A)键长为0.263 2(5) nm,键角为179°。氢键作用有利于配合物的稳定。

2.3 配合物的热稳定性分析

通过对标题配合物的热稳定性分析研究表明:标题化合物在空气气氛中,在室温至550℃范围内的失重的分成3个阶段进行。230~280℃为第1阶段,失重率约5.90%,对应所失去的产物可能是水分子(理论值为5.93%);280~360℃为第2阶段,失重率约58.62%,对应所失去的产物可能是一个邻乙酰氨基苯甲酸(理论值为58.66%);360~460℃为第3阶段,失重率累积约21.81%,对应所失去的产物可能是一个4,4'-联吡啶分子(累积理论值为21.76%);由于在空气气氛中,最终产物为三氧化二钴,最后的残余物残留率约13.67%(理论值为13.65%)。与同类结构相比较[[Zn(4,4'-bipy)·(o-ABA)₂·(H₂O)₂]_n的最低分解温度为200℃]^[8],其稳定性更好,根据以上推断,该配合物的热分解过程可分为以下几个阶段:



参考文献:

- [1] GAO Shan(高山), GU Chang-Sheng(谷长生), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(12):1437~1440
- [2] Kim J C, Lough A J, Jo H. *Inorg. Chem. Commun.*,**2002**,**5**: 616~620
- [3] Wang X L, Qin C, Wang E B. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**: 439~442
- [4] Miyata K, Kurogi Y, Sakai Y, et al. *Process for Producing Quinazolin-4-one Derivatives*. WO 9708153, **1997**, 03, 06. (CA **1997**,**126**:251165)
- [5] LIANG Zu-Pei(梁足培), LI Jian(李建), ZHANG Yun-Chen(张运臣). *Journal of Weifang University (Weifang Xueyuan Xuebao)*, **2006**,**6**(6):106~108
- [6] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(12):2023~2027
- [7] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(8):1365~1368
- [8] LI Chang-Hong(李昶红), XIE He-Ping(谢和平), LI Wei(李薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1721~1724
- [9] Sheldrick G M. *SHELXTL-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [10] Nakamota 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**.
- [11] Liu C M, Gao S, Zhang D Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, (7):1312~1317
- [12] WEI You-Huan(韦友欢), TAN An-Zhi(谭安治), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(2):275~280
- [13] Chen H J. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2005**,**24**(2):236~240