



樟脑酸桥连一维链状钴配位聚合物 $\{\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COO})_2]\}_n \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的水热合成和晶体结构

许志锋* 邝代治 张复兴 王剑秋

(衡阳师范学院化学与材料科学系, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

关键词: 钴(II)配位聚合物; 水热合成; 晶体结构; 樟脑酸

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1133-04

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of One-dimensional Chain Coordination Polymer $\{\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COO})_2]\}_n \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n$ Bridged by Camphoric Acid

XU Zhi-Feng* KUANG Dai-Zhi ZHANG Fu-Xing WANG Jian-Qiu

(Department of Chemistry and Material Science, Key Laboratory of Functional Organometallic

Materials of College of Hunan Province, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: A novel cobalt(II) coordination polymer $\{\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COO})_2]\}_n \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n$ has been hydrothermally synthesized by the reaction of (1*S*,3*R*)-1,2,2-trimethyl-1,3-cyclopentanedicarboxylic acid [(1*S*,3*R*)-camphoric acid, $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COOH})_2$], 1,10-phenanthroline(phen) and hydrous cobalt sulfate in the solvent mixture of water and methanol. Crystal data for this complex: monoclinic, space group $P2_1/n$, $a=1.230\ 33(11)$ nm, $b=1.363\ 18(12)$ nm, $c=1.388\ 91(12)$ nm, $\beta=106.570\ 0(10)^\circ$, $V=2.232\ 7(3)$ nm³, $D_c=1.450$ g·cm⁻³, $Z=4$, $F(000)=1\ 020$, final $G_{\text{ooF}}=1.057$, $R_1=0.049\ 0$, $wR_2=0.142\ 9$. The cobalt(II) ion is six-coordinated with two nitrogen atoms of one 1,10-phenanthroline molecule, three oxygen atoms from two camphoric acids and one water oxygen atom, forming a distorted octahedral coordination geometry. Adjacent cobalt(II) ions are bridged by (1*S*,3*R*)-camphoric acid groups, resulting in a 1D chain structure. CCDC: 727758.

Key words: cobalt(II) coordination polymer; hydrothermal synthesis; crystal structure; (1*S*,3*R*)-camphoric acid

近年来,由有机羧酸分子与金属离子通过配位键经自组装而构筑的配位聚合物,得到了突飞猛进的发展。由于这类聚合物不仅具有复杂多样的拓扑结构,而且在许多领域如材料、药物、分子电化学、分子识别和分子器件等方面的研究和开发中也表现出潜在的应用价值。所以,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]。为了构筑多维功能配位

聚合物,人们常使用多齿配体,如多元含氮杂环化合物^[6,7]、一元或多元芳香酸^[8-10]、同时含杂环和羧基的化合物^[11]等作为桥联配体。文献报道的使用多元脂肪酸如双环[2.2.1]-2-庚烯 5,6-二甲酸^[12]、庚二酸^[13]作配体时,都只有一个羧基参与配位,没有起到桥联作用。樟脑酸是一个刚性结构的二元羧酸,我们以樟脑酸作为桥联配体,通过水热反应合成了一维链状钴配位聚合物 $\{\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})[\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COO})_2]\}_n \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n$,

收稿日期:2008-09-24。收修改稿日期:2009-03-19。

湖南省高校"十一五"重点建设学科资助项目;衡阳师范学院科研基金项目(No.2006B04);衡阳市科技计划项目(No.2008KS035)。

*通讯联系人。E-mail: hysyhw@yahoo.com.cn

第一作者:许志锋,男,37岁,博士研究生,副教授;研究方向:功能有机配合物合成。

通过元素分析、红外光谱对其进行了表征,并利用 X-射线单晶衍射测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲咯啉、氢氧化钠、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯;(1*S*,3*R*)-1,2,2-三甲基-1,3-环戊烷二羧酸[(1*S*,3*R*)-樟脑酸]为化学纯。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。

1.2 配位聚合物的合成

先将 1.0 mmol (1*S*,3*R*)-1,2,2-三甲基-1,3-环戊烷二羧酸溶于 20.0 mL 甲醇水混合溶剂中,用稀 NaOH 调节溶液至 pH=6~7,加入 0.5 mmol $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 mmol 邻菲咯啉。搅拌后将其转入 25 mL 水热反应釜中,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 反应 120 h。降温至室温后,开釜得到紫红色晶体。元素分析按 $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ 的计算值(%):C 56.63, H 5.74, N 5.74;实测值(%):C 56.81, H 5.80, N 5.69。IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1})为:3 411(m), 2 954(s), 1 587(s), 1 541(s), 1 514(m), 1 458

(w), 1 425(s), 1 396(s), 1 286(m), 1 172(m), 1 103(w), 848(m), 808(w), 727(m), 642(w), 503(w)。

1.3 配位聚合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.45 mm×0.28 mm×0.18 mm 的单晶,用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验。在 296(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $2.46^{\circ}\leq\theta\leq 25.50^{\circ}$ 范围内共收集 16 804 个衍射点,其中 4 161 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.026\,5$)和 3 878 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点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 程序由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[14]。部分非氢原子在差值 Fourier 合成中陆续确定。理论加氢法给出氢原子在晶胞中的坐标。氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。 $R_1=0.049\,0$ 和 $wR_2=0.142\,5$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.093\,0P)^2+1.74P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.004$, $S=1.057$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=2\,085\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-609\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:727758。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{O}_6$	V/nm^3	2.232 7(3)
Formula weight	487.4	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.45
Color	Mauve	Z	4
Size/mm	0.45×0.28×0.18	$F(000)$	1 020
θ range for data collection/ $^{\circ}$	2.46~25.50	$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.811
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	16 804
Space group	$P2_1/n$	Independent reflections	4 161
a/nm	1.230 33(11)	Final GooF	1.057
b/nm	1.36318(12)	$R_1, wR_2 (I>2\sigma(I))$	0.049 0, 0.142 9
c/nm	1.388 91(12)	R_1, wR_2 (all data)	0.059 6, 0.152 9
$\beta/^{\circ}$	106.570 0(10)	Largest difference peak and hole/ $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	2 085, -609

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

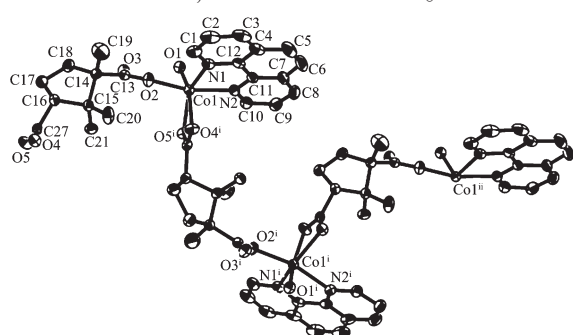
IR 光谱表明,配合物在 3 411 cm^{-1} 附近有一宽的吸收峰,它是水中 OH 的特征吸收峰。在 1 597 和 1 396 cm^{-1} 的吸收峰,可归属于配体中一个羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动,而在 1 541 和 1 456 cm^{-1} 的吸收峰可归属于配体中另一个羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动,与自由配体樟脑酸的特征吸收峰 1 710、1 695、1 458 和 1 406 cm^{-1} 比较

已发生了明显移动;配合物一个羧基的 $\Delta\nu=201\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) 大于 200 cm^{-1} ,另一个羧基的 $\Delta\nu=85\text{ cm}^{-1}$,表明樟脑酸中 2 个羧基分别以单齿形式和双齿形式与 Co(II) 离子配位。在 1 425、848 和 727 cm^{-1} 处出现了吸收峰,与自由配体邻菲咯啉的特征峰(1 421、837 和 729 cm^{-1})相比发生了移动,说明邻菲咯啉发生了配位,以上分析与所测定的晶体结构是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的链状结构见图 1,晶胞见图 2,主要键

长和键角列于表 2,主要氢键列于表 3。



ⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

Free menthol molecules are omitted for clarity

图 1 配合物的一维链状结构图

Fig.1 1D chain structure of the complex

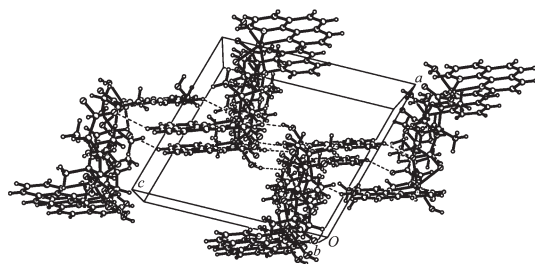


图 2 配合物在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the complex in a cell

从图 1 可知,整个分子由中心钴(II)离子、邻菲咯啉分子、(1*R*,3*S*)-樟脑酸根、水分子和甲醇分子构成。并形成了以钴(II)离子为配位中心,以樟脑酸根、邻菲咯啉和水分子为配体,以樟脑酸根为桥连的一维链状配位聚合物。每个钴(II)离子与 1 个邻菲咯啉分子中的 2 个 N 原子,1 个水分子的 O 原子,2 个樟脑酸的 3 个羧基 O 原子形成六配位的变形八面体结构。其中 O(1)、O(4)、O(5)、N(1)处于赤道位置,O(2)和 N(2)处于轴向位置。赤道位置的配位键角 O(1)-Co(1)-O(4)、O(5)-Co(1)-O(4)、N(1)-Co(1)-O(5)和 O(1)-Co(1)-N(1)分别为 96.00(9)°、59.78(9)°、90.01(10)°和 114.69(10)°,总键角 360.48°(接近 360°),表明 O(1)、O(4)、O(5)、N(1)、Co(II)几乎在同一个平面上。

轴向位置的 O(2)与处于赤道位置的 O(4)、O(1)、O(5)和 N(1)的配位键角分别为:O(2)-Co(1)-O(4)=103.77(10)°、O(2)-Co(1)-O(1)=88.66(9)°、O(2)-Co(1)-O(5)=92.49(10)°和 O(2)-Co(1)-N(1)=89.30(10)°,前 1 个偏离 90°较多,而后 3 个均接近于 90°。轴向位置的 N(2)与处于赤道位置的 O(4)、O(1)、O(5)和 N(1)的配位键角分别为:N(2)-Co(1)-O(4)=90.83(10)°、O(1)-Co(1)-N(2)=90.76(10)°、O(5)-Co(1)-N(2)=94.12(10)°和

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Co(1)-O(2)	0.201 9(2)	Co(1)-N(2)	0.214 7(3)	O(4)-C(27)	0.126 8(4)
Co(1)-O(1)	0.208 0(2)	Co(1)-O(4) ⁱ	0.220 8(2)	O(5)-C(27)	0.125 0(4)
Co(1)-N(1)	0.212 1(3)	O(2)-C(13)	0.127 2(4)	O(4)-Co(1) ⁱⁱ	0.220 8(2)
Co(1)-O(5) ⁱ	0.214 2(2)	O(3)-C(13)	0.123 7(4)	O(5)-Co(1) ⁱⁱ	0.214 2(2)
O(2)-Co(1)-O(1)	88.66(9)	O(2)-Co(1)-N(2)	165.37(11)	N(1)-Co(1)-O(4) ⁱ	147.06(10)
O(2)-Co(1)-N(1)	89.30(10)	O(1)-Co(1)-N(2)	90.76(10)	O(5) ⁱ -Co(1)-O(4) ⁱ	59.78(9)
O(1)-Co(1)-N(1)	114.69(10)	N(1)-Co(1)-N(2)	77.67(11)	N(2)-Co(1)-O(4) ⁱ	90.84(10)
O(2)-Co(1)-O(5) ⁱ	92.49(10)	O(5) ⁱ -Co(1)-N(2)	94.12(10)	C(27)-O(4)-Co(1) ⁱⁱ	88.92(19)
O(1)-Co(1)-O(5) ⁱ	155.29(10)	O(2)-Co(1)-O(4) ⁱ	103.77(10)	C(27)-O(5)-Co(1) ⁱⁱ	92.41(19)
N(1)-Co(1)-O(5) ⁱ	90.00(10)	O(1)-Co(1)-O(4) ⁱ	95.99(9)	C(13)-O(2)-Co(1)	130.8(2)
C(10)-N(2)-Co(1)	128.3(2)	C(1)-N(1)-Co(1)	126.9(3)	O(3)-C(13)-O(2)	124.4(3)

ⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(6)-H(6)···O(1) ⁱⁱⁱ	0.085	0.207	0.291 9(15)	177.4
O(1)-H(2W)···O(3)	0.084	0.184	0.265 5(3)	162.6
O(1)-H(1W)···O(4) ^{iv}	0.083	0.194	0.275 0(3)	164.4

ⁱⁱⁱ $x+1, y-1, z$; ^{iv} $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

N(1)-Co(1)-N(2)=77.67(11)°。

3 对处于对角位置的原子配位键角为 O(2)-Co(1)-N(2)=165.37(11)°、O(1)-Co(1)-O(5)=155.29(10)°和 N(1)-Co(1)-O(4)=147.05(10)°，三者都偏离了 180°，说明 3 组原子 O(2)、Co(1)和 N(2)，O(1)、Co(1)和 O(5)，N(1)、Co(1)和 O(4)都不在一条直线上。

不同配位方式的羧基氧原子与钴(II)离子之间键长有一定的差别：Co(1)-O(2)=0.201 9(2) nm、Co(1)-O(4)=0.220 8(2) nm、Co(1)-O(5)=0.214 3(2) nm，单齿形式配位键长明显短于双齿配位形式的键长。在键角方面也有明显差别：双齿形式配位中 O(5)-C(27)-O(4)为 118.9(3)°而单齿形式配位中 O(3)-C(13)-O(2)为 124.4(3)°，表明羧基以双齿形式配位后，2 个氧原子之间键角受到一定挤压。以上结果表明樟脑酸分子中羧基以双齿形式与钴(II)离子配位形成四元环张力较大，双齿形式的配位能力弱于以单齿形式配位的配位能力。

配合物中存在氢键作用：樟脑酸根中未配位的羧基氧原子与分子中的配位水通过氢键连接起来，O(1)-H(2W)⋯O(3)键长为 0.265 5(3) nm，键角为 162.6°；未配位的甲醇与分子中的配位水也通过氢键连接起来，O(6)-H(6)⋯O(1)键长为 0.29 19(15) nm，键角为 177.3°；此外，配合物链与链之间也通过氢键作用相互连接起来成为网状结构，O(1)-H(1W)⋯O(4)键长为 0.275 0(3) nm，键角为 164.4°。

参考文献：

- [1] Moulton B, Zaworotko M. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629 ~ 1658
- [2] Abourahma H, Moulton B, Kravtsov V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:9990~9991
- [3] Crane J D, Moreton D J, Rogerson E. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**,**21**:4237~4241
- [4] Richard P B, Thomas D M, Nirmal S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:4243~4247
- [5] Wang X L, Qin C, Wang E B. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**:439 ~443
- [6] 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)*, **2007**,**23**(7):1247~1250
- [7] LI Qing-Xiang(李庆祥), YU Jiu-Hong(喻玖宏), XIAO Hai-Yan(肖海燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):673~676
- [8] HUAN Wei-Wei(黄维维), JIN Lei(金 磊), SUN Jing-Jia(孙景佳), et al. *Journal of Shanghai Normal University: Natural Sciences(Shanghai Shifan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2007**,**36**(5):56~60
- [9] CHEN Man-Sheng(陈满生), DENG Yi-Fang(邓奕芳), ZHANG Chun-Hua(张春华), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2007**,**26**(1):25~28
- [10] Feng Y L, Xu J S, Kuang D Z, et al. *Acta Cryst.*, **2007**,**E63**: m2338~
- [11] QIU Zhi-Hui(邱志惠), LIANG Fu-Pei(梁福沛), CHEN Zi-Lu (陈自卢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1098~1103
- [12] 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)*, **2007**,**23**(7):1269~1272
- [13] KUANG Yun-Fei(匡云飞), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(3):541~544
- [14] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.