

## 配位聚合物 $[\text{Co}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4(4,4'\text{-bipy})_2]_n$ 的合成、 晶体结构、热稳定性及荧光性质

刘 停\* 李 旭

(南昌大学科技学院生物化学系, 南昌 330029)

**摘要:** 以 *N*-苯基邻氨基苯甲酸(NPA)、 $\text{CoSO}_4$  和 4,4'-联吡啶为原料, 溶液法合成了一个新的配位聚合物 $[\text{Co}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4(4,4'\text{-bipy})_2]_n$ , 并对其进行了红外、元素分析、热重、荧光及 X 射线衍射等表征与研究。测定结果表明, 该配合物晶体属三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ , 晶胞参数:  $a=1.086\ 99(13)\text{ nm}$ ,  $b=1.136\ 23(13)\text{ nm}$ ,  $c=1.414\ 72(16)\text{ nm}$ ,  $\alpha=71.886\ 0(10)^\circ$ ,  $\beta=76.374(2)^\circ$ ,  $\gamma=66.177\ 0(10)^\circ$ ,  $V=1.507\ 0(3)\text{ nm}^3$ ,  $D_c=1.409\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $Z=2$ ,  $F(000)=662$ 。最终 GOF=1.028, 最终偏离因子  $R_1=0.043\ 7$ ,  $wR_2=0.079\ 4$ 。中心 Co(II)离子分别与 2 个联吡啶 N 原子, 4 个羧基氧原子配位形成六配位的变形八面体结构。其中 1 个 NPA 分子的羧基以螯合方式与 Co(II)金属原子配位, 另 2 个 NPA 分子的羧基以桥联的方式与相邻的 2 个 Co(II)离子配位, 形成一个双核 Co 簇的二级构筑单元。此双核 Co 簇通过 4,4'-联吡啶分子连接起来, 最终形成一维双链梯状结构。

**关键词:** *N*-苯基邻氨基苯甲酸; 钴(II)配合物; 晶体结构; 热稳定性; 荧光性能

中图分类号: O614.81·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0677-05

## Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability and Fluorescence Properties of $[\text{Co}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4(4,4'\text{-bipy})_2]_n$

LIU Ting\* LI Xu

(Department of Biology and Chemistry, College of Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330029)

**Abstract:** Using *N*-phenylanthranilic acid (NPA),  $\text{CoSO}_4$  and 4,4'-bipyridine as starting material, one new coordination polymer  $[\text{Co}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4(4,4'\text{-bipy})_2]_n$  has been synthesized by solution method and characterized by IR, elemental analysis, TGA, luminescence and X-ray diffraction methods. The crystallography reveals that complex crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$ , with  $a=1.086\ 99(13)\text{ nm}$ ,  $b=1.136\ 23(13)\text{ nm}$ ,  $c=1.414\ 72(16)\text{ nm}$ ,  $\alpha=71.886\ 0(10)^\circ$ ,  $\beta=76.374(2)^\circ$ ,  $\gamma=66.177\ 0(10)^\circ$ ,  $V=1.507\ 0(3)\text{ nm}^3$ ,  $D_c=1.409\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $Z=2$ ,  $F(000)=662$ . Final GOF=1.028,  $R_1=0.043\ 7$ ,  $wR_2=0.079\ 4$ . The centric Co(II) ion is coordinated with two N atoms from two 4,4'-bipyridine molecules, and four O atoms from three *N*-phenylanthranilic acid molecules forming a distorted octahedral coordination geometry. One of the *N*-phenylanthranilic acid chelates the Co(II) ion, while the other two *N*-phenylanthranilic acid molecules connect another Co(II) ion with monodentate motif to form a binuclear cluster SBUs (second building units). The SBUs are further linked by 4,4'-bipyridine ligand forming an one-dimensional double-chain ladder-like structure. CCDC: 750883.

**Key words:** *N*-phenylanthranilic acid; cobalt(II) complex; crystal structure; thermal stability; luminescent property

收稿日期: 2009-10-26。收修改稿日期: 2010-02-05。

国家自然科学基金资助项目(No.50803026)。

\*通讯联系人。E-mail: patrickheroin@sohu.com

第一作者: 刘 停, 男, 32 岁, 硕士; 研究方向: 配位化学, 药物化学。

配位聚合物由于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<sup>[1-3]</sup>。芳香羧酸和 4,4'-联吡啶作为桥联配体,常用于多维配位聚合物的设计和构筑<sup>[4-9]</sup>。*N*-苯基邻氨基苯甲酸(NPA)及其衍生物应用较广泛,可用作检验钢中的钒,测定重铬酸钾和钒酸盐,并可作为配体用来构筑配合物<sup>[10-12]</sup>。为了构筑多维功能配位聚合物,本文以 *N*-苯基邻氨基苯甲酸和 4,4'-联吡啶为原料与钴(II)离子反应,合成了一个新的一维双链梯状配位聚合物  $[\text{Co}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4(4,4'\text{-bipy})_2]_n$ ,测定了它的晶体结构,并对其热稳定性能和荧光性能进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

*N*-苯基邻氨基苯甲酸、4,4'-联吡啶、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  等所有试剂皆为市售、分析纯。红外光谱使用日本岛津 FTIR8700 红外光谱仪(KBr 压片);元素分析使用 PE2004 元素分析仪;晶体结构测定使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪。固体荧光测试采用 AMINCO Bowman Series2 荧光光度计。热稳定性研究采用 Perkin-Elmer Pyris 1 热重分析仪,在氮气气氛下,以  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度从室温加热至  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 配合物的合成

准确称取  $0.5\text{ mmol}$  *N*-苯基代邻氨基苯甲酸和

$1\text{ mmol}$  4,4'-联吡啶溶于  $20\text{ mL}$  甲醇中,在搅拌下缓慢加入  $10\text{ mL}$  含  $0.5\text{ mmol}$   $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的甲醇溶液( $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$ )。调节溶液 pH 值为 5~6,在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌  $4.0\text{ h}$  后过滤。滤液室温放置 1 周后析出红色晶体。配合物  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_4\text{O}_4$  的元素分析计算值(%):C 67.61, H 4.41, N 8.76;实测值(%):C 67.54, H 4.40, N 8.74。红外光谱主要吸收峰: $3461$ 、 $1641.4\text{c}$ 、 $1506.3$ 、 $1411$ 、 $1384.5$ 、 $1083.8$ 、 $991.3$ 、 $813$ 、 $630$ 、 $578.5\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3 配合物晶体结构测定

选取大小为  $0.27\text{ mm} \times 0.11\text{ mm} \times 0.05\text{ mm}$  的单晶在 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 Mo  $K\alpha$  射线( $\lambda=0.071\text{ 073 nm}$ ),在  $291(2)\text{ K}$  下以  $\varphi \sim \omega$  扫描方式在  $2.32^\circ \leq \theta \leq 25.50^\circ$  范围内共收集  $11\text{ 004}$  个衍射点。其中, $5\text{ 452}$  个独立衍射点( $R_{\text{int}}=0.037\text{ 8}$ ), $3\text{ 814}$  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。晶体结构采用直接法解出,氢原子采用理论模型方式找到,并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  $R_1=0.043\text{ 7}$ ,  $wR_2=0.079\text{ 4}$ ;  $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.030\text{ 2}P)^2+0.220\text{ 9}P]$ , 其中  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$ ;  $S=1.028$ ;  $(\Delta\rho)_{\text{max}}=293\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$  和  $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-289\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELXS-97 程序系统完成。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:750883。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

|                                                 |                                                    |                                                                      |                  |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------|
| Empirical formula                               | $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_4\text{O}_4$ | $\gamma / (^\circ)$                                                  | 66.177 0(10)     |
| Formula weight                                  | 639.55                                             | $V / \text{nm}^3$                                                    | 1.507 0(3)       |
| Size / mm                                       | $0.27 \times 0.11 \times 0.05$                     | $D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$                              | 1.409            |
| $\theta$ range for data collection / $(^\circ)$ | $2.32 \sim 25.50$                                  | $Z$                                                                  | 2                |
| Crystal system                                  | Triclinic                                          | $F(000)$                                                             | 662              |
| Space group                                     | $P\bar{1}$                                         | $\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$                           | 0.617            |
| $a / \text{nm}$                                 | 1.086 99(13)                                       | Reflections collected                                                | 11 004           |
| $b / \text{nm}$                                 | 1.136 23(13)                                       | Independent reflections ( $R_{\text{int}}$ )                         | 5 452 (0.037 8)  |
| $c / \text{nm}$                                 | 1.414 72(16)                                       | $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$                                         | 0.043 7, 0.079 4 |
| $\alpha / (^\circ)$                             | 71.886 0(10)                                       | $R_1, wR_2$ (all data)                                               | 0.0735, 0.0918   |
| $\beta / (^\circ)$                              | 76.374(2)                                          | Largest difference peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$ | 293, -289        |

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的红外光谱

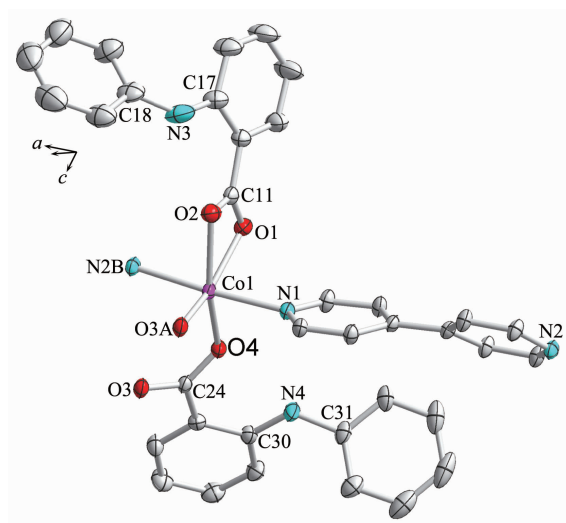
配合物在  $1\text{ 641.4}$ 、 $1\text{ 506.3}$  和  $1\text{ 384.5 cm}^{-1}$  处出

现的吸收峰,可归属于配位羧基的  $\nu_{\text{as}}$  和  $\nu_{\text{s}}$  伸缩振动,而游离 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸的  $\nu_{\text{as}}=1\text{ 654.8 cm}^{-1}$  则在配合物中消失。配合物的  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$  分别为

256.9 和 135.1  $\text{cm}^{-1}$ , 说明羧基可能有存在单齿与双齿两种配位方式。配合物中 4,4'-联吡啶的特征吸收峰分别从 1 407、807、609  $\text{cm}^{-1}$  附近移动到了 1 411、813、630  $\text{cm}^{-1}$ , 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<sup>[14]</sup>, 这些与 X 射线衍射分析所得结果一致。

## 2.2 配合物的晶体结构

图 1 是配合物的最小不对称单元图, 图 2 是配合物的晶胞堆积图。配合物的主要键长和键角列于表 2。



Symmetric code: A:  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; B:  $x, y+1, z$

图 1  $\text{Co}^{2+}$  的配位环境

Fig.1 Coordination environment of  $\text{Co}^{2+}$ , thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level

如图 1 所示, 标题配合物的最小不对称单元由 1 个  $\text{Co(II)}$  离子、2 个 NPA 分子和 1 个 4,4'-联吡啶组成。配合物中  $\text{Co(II)}$  离子与 2 个 4,4'-联吡啶的 2

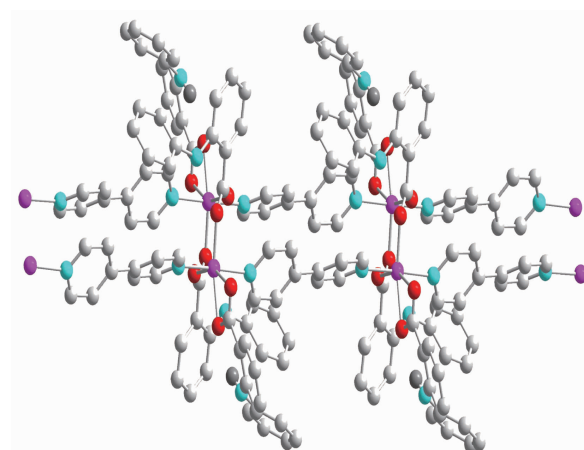


图 2 配合物的双链梯状结构图

Fig.2 Double-chain ladder-like structure of the complex

个 N 原子, 3 个 NPA 分子中的 4 个羧基氧原子形成六配位的变形八面体结构。其中 O(1)、O(4)、O(3A) 和 O(2) 处于赤道位置, N(1) 和 N(2B) 处于轴向位置。O(1)-Co(1)-O(4)、O(4)-Co(1)-O(3A)、O(3A)-Co(1)-O(2) 和 O(2)-Co(1)-O(1) 键角分别为  $97.17(8)^\circ$ 、 $106.81(8)^\circ$ 、 $95.35(8)^\circ$  和  $60.73(8)^\circ$ , 总键角  $360.06^\circ$ , 表明 O(1)、O(4)、O(3A) 和 O(2) 几乎在同一个平面上。处于轴向位置的 N(1) 与处于赤道位置的 O(1)、O(4)、O(3A) 和 O(2) 的键角 N(1)-Co(1)-O(1)、N(1)-Co(1)-O(4)、N(1)-Co(1)-O(3A) 和 N(1)-Co(1)-O(2) 分别为  $87.90(8)^\circ$ 、 $86.33(8)^\circ$ 、 $88.79(8)^\circ$  和  $93.93(8)^\circ$ , 它们都偏离  $90^\circ$ 。在配合物中 Co-O 键长有差异: Co(1)-O(1) 为 0.216 2(2) nm, Co(1)-O(2) 为 0.215 85(19) nm, Co(1)-O(4) 为 0.207 13(18) nm, Co(1)-O(3A) 为 0.202 82(19) nm, 前二者稍长, 这是四元环 O(1)、O(2)、C(11) 和 Co(1) 张力较大的原故。以上分析说明标题配合物中与  $\text{Co(II)}$  配

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(3A)       | 0.202 82(19) | Co(1)-O(2)       | 0.215 85(19) | O(3)-C(24)       | 0.126 2(3)   |
| Co(1)-O(4)        | 0.207 13(18) | Co(1)-O(1)       | 0.216 2(2)   | O(4)-C(24)       | 0.127 3(3)   |
| Co(1)-N(2B)       | 0.214 9(2)   | O(1)-C(11)       | 0.126 3(3)   | O(3)-Co(1A)      | 0.202 82(19) |
| Co(1)-N(1)        | 0.215 3(2)   | O(2)-C(11)       | 0.126 3(3)   |                  |              |
| O(3A)-Co(1)-O(4)  | 106.81(8)    | N(2B)-Co(1)-N(1) | 176.32(9)    | O(3A)-Co(1)-O(1) | 155.53(8)    |
| O(3A)-Co(1)-N(2B) | 94.03(8)     | O(3A)-Co(1)-O(2) | 95.35(8)     | O(4)-Co(1)-O(1)  | 97.17(8)     |
| O(4)-Co(1)-N(2B)  | 95.09(8)     | O(4)-Co(1)-O(2)  | 157.83(8)    | N(2B)-Co(1)-O(1) | 88.56(8)     |
| O(3A)-Co(1)-N(1)  | 88.79(8)     | N(2B)-Co(1)-O(2) | 83.47(8)     | N(1)-Co(1)-O(1)  | 87.90(8)     |
| O(4)-Co(1)-N(1)   | 86.33(8)     | N(1)-Co(1)-O(2)  | 93.93(8)     | O(2)-Co(1)-O(1)  | 60.73(8)     |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms A:  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; B:  $x, y+1, z$ .

位的原子形成了六配位的变形八面体结构。Co-O 键的平均键长为 0.210 5 nm 稍小于 Co-N 键的平均键长 0.215 10 nm, 说明标题配合物中 N、O 原子的配位能力基本相同。但 Co-O 键的平均键长大于配合物  $[\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[10]}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[12]}$  和  $[\text{Mn}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]^{[13]}$  中的金属与氧原子间的平均键长。从图 2 可以看出, 配合物相邻的 2 个 Co(II) 离子通过 2 个 NPA 分子的羧基桥联, 形成一个双核 Co 簇的二级构筑单元, Co-Co 之间距离为 0.421 5 nm, 桥联羧基角 O(3)-C(24)-O(4) 为  $123.4(3)^\circ$ 。此二级构筑单元之间通过 2 个 4,4'-联吡啶分子连接起来, 最终形成一个更加稳定的一维双链梯状结构。与配合物  $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  中情况类似, 为减少 NPA 分子的空间位阻作用, 相邻 2 个 Co(II) 上配位的 NPA 分子的苯环伸展方向相反, 且苯环取代基还发生了不同程度的偏转。与  $[\text{Ni}(\text{NPA})_2(\text{Phen})(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  中偏转角  $126.12^\circ$  和  $129.91^\circ$  相比, 标题配合物中 C(17)-N(3)-C(18) 和 C(30)-N(4)-C(31) 的键角比较接近, 分别为  $128.08^\circ$  和  $127.31^\circ$ , 说明螯合配位和桥联配位的

NPA 分子所受到的空间位阻大小接近。同时, 由于分子的位阻作用, 4,4'-联吡啶分子的 2 个吡啶环发生了一定程度的扭曲, 2 个环平面间的扭曲角为  $0.0179^\circ$ , 这些都有效地降低了配体的位阻使配合物更加稳定。此外, 配合物中存在氢键作用 N(3)-H(3D)  $\cdots$  O(2) 和 N(4)-H(4D)  $\cdots$  O(4) 的键长分别为 0.270 1(4) 和 0.272 2(4) nm, 键角分别为  $142(3)^\circ$  和  $130^\circ$ 。

### 2.3 配合物的热重分析

在  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速度下, 氮气气氛中, 测定了标题配合物的热分解过程, 其 TG 曲线见图 3。由 TG 曲线可推测配合物的分解过程可分为 2 个阶段: 第 1 阶段失去 4,4'-联吡啶分子, 失重温度范围为  $156 \sim 299^\circ\text{C}$ , 失重率为 23.60% (理论值为 24.42%); 第二阶段是配体 *N*-苯基邻氨基苯甲酸根分解及配合物转化为金属氧化物和碳的过程, 失重温度范围为  $299 \sim 789^\circ\text{C}$ , 失重率为 61.91% (理论值为 60.78%); 最终残余黑色物为三氧化二钴, 残余率为 14.48% (理论值为 14.84%)。配合物在  $156^\circ\text{C}$  之前是稳定的, 其热分解过程如下式所示:

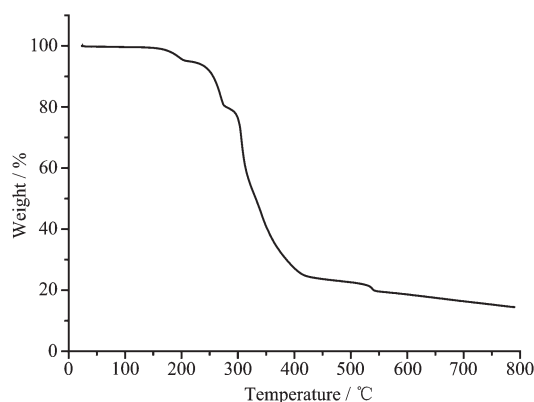


图 3 标题配合物的 TG 曲线

Fig.3 TG plot of the title complex

### 2.4 配合物的荧光性能分析

在室温下测定了标题配合物的固体荧光光谱, 其结果见图 4。从图 4 可以看出: 标题配合物在  $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$  附近 ( $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ) 有一个较宽的荧光发射峰。为了进一步研究标题配合物荧光发射来源, 我们在同样条件下也测定了配体 *N*-苯基邻氨基苯甲酸的固体荧光光谱。实验结果发现: 在  $415 \sim 625 \text{ nm}$  范围内, 配体的荧光光谱图与标题配合物的荧光光

谱图形很相似, 且荧光发射峰位置几乎相同, 这说明标题配合物的荧光发射光谱主要来自配体 *N*-苯基邻氨基苯甲酸的电荷跃迁, 是一种金属离子微扰的配体发光现象。

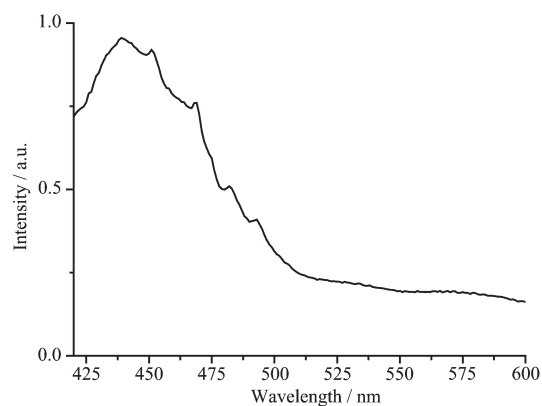


图 4 室温下标题配合物的固体荧光光谱

Fig.4 Emission spectra of the title complex in solid state at ambient temperature

### 参考文献:

- [1] Moulton B, Zaworotko M. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*:1629-1658

- [2] CHEN Guo-Ping(陈国平), HU Yue-Hua(胡月华), WANG Zuo-Wei(王作为), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(4):775-777
- [3] TAN An-Zhi(谭安治), WEI You-Huan(韦友欢), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(3): 394-398
- [4] He H Y, Dai F N, Xie A P, et al. *CrystEngComm.*, **2008**, **10**: 1429-1434
- [5] Ma L F, Wang L Y, Huo X K, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**:620-624
- [6] Tian Z F, Su Y, Lin J G, et al. *Polyhedron*, **2007**, **26**:2829-2833
- [7] Xiao D R, Wang E B, An H Y, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2006**, **12**:6528-6533
- [8] Choi E Y, Kwon Y U. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:538-542
- [9] Liu S X, Li D H, Xie L H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(20): 8036-8040
- [10] LI Dong-Ping(李东平), CHEN Zhi-Ming(陈志敏), KUNG Yun-Fei(匡云飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):892-896
- [11] Chakraborty J, Shaikh N, Mayer-Figge H, et al. *Struct. Chem.*, **2007**, **18**:157-161
- [12] KUNG Yun-Fei(匡云飞), CHEN Zhi-Ming(陈志敏), LI Dong-Ping(李东平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):1777-1780
- [13] HUANG Chun-Fang(黄春芳), CHEN Hua-Long(陈华龙). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(10):2035-2038
- [14] 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 Ed. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 3版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.