

含 2,6-萘二甲酸及 2,2'-联吡啶的双核钴配合物的合成和晶体结构

梁 鸿 雷智鸿 李 夏*
(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 溶液法合成了配合物 $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{NDC})$ ($\text{NDC}=2,6$ -萘二甲酸根, $\text{BIPY}=2,2'$ -联吡啶), 用 X-射线单晶衍射分析确定了该配合物的晶体结构。配合物为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=0.922\,39(4)\text{ nm}$, $b=1.126\,16(5)\text{ nm}$, $c=1.221\,19(6)\text{ nm}$, $\alpha=94.857(3)^\circ$, $\beta=111.843(2)^\circ$, $\gamma=112.200(3)^\circ$, $V=1.052\,05(8)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.526\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。该配合物由 $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 阳离子和 1 个游离的 2,6-萘二甲酸根阴离子组成。 Co^{2+} 离子与 2,6-萘二甲酸根的 1 个氧原子, 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子和 3 个水的氧原子配位, 形成扭曲的八面体构型。2,6-萘二甲酸根的 2 个羧基分别以单齿方式桥连 2 个 Co^{2+} 离子形成双核配合物。配合物中, 配位水分子之间, 配位水分子和 2,6-萘二甲酸根阴离子之间, 以及配位水分子和未配位的 2,6-萘二甲酸根阴离子之间形成了丰富的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键, 进而将双核配合物连接成三维超分子。

关键词: 钴配合物; 2,6-萘二甲酸; 晶体结构

中图分类号: O614.81·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1595-05

Synthesis and Crystal Structure of Binuclear Cobalt Complex with 2,6-Napthalenedicarboxylic Acid and 2,2'-Bipyridine

LIANG Hong LEI Zhi-Hong LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: A new complex, $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{NDC})$ ($\text{NDC}=2,6$ -napthalenedicarboxylate, $\text{BIPY}=2,2'$ -bipyridine), has been obtained by solvent method and characterized by IR, TG-DTA and X-ray single-crystal diffraction. The complex belongs to Triclinic system, $P\bar{1}$ space group with $a=0.922\,39(4)\text{ nm}$, $b=1.126\,16(5)\text{ nm}$, $c=1.221\,19(6)\text{ nm}$, $\alpha=94.857(3)^\circ$, $\beta=111.843(2)^\circ$, $\gamma=112.200(3)^\circ$, $V=1.052\,05(8)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.526\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$. The complex is composed by $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cation and one free NDC anion. The Co^{2+} cation is linked with one oxygen atom of NDC, two nitrogen atoms of BIPY, and three oxygen atoms of water molecules, forming a distorted octahedral environment. The NDC ligand links two Co^{2+} cations by a bis (monodentate) fashion to form a cationic unit. There are intermolecular hydrogen bonds between the coordinated water molecules and the coordinated water molecule and coordinated NDC ligand, giving rise to 1D metal-organic cationic chain. In addition, hydrogen bonds are formed between the coordinated water molecule and noncoordinated NDC ligand. So, 3D supramolecular network is formed through these hydrogen bonds. CCDC: 752894.

Key words: cobalt complex; 2,6-napthalenedicarboxylic acid; crystal structure

收稿日期: 2010-03-10。收修改稿日期: 2010-05-27。

北京市教育委员会科技发展计划面上项目(No.KM200910020010)资助。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

第一作者: 梁 鸿, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物。

0 引言

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成为当前最活跃的研究领域之一^[1-12]。该类聚合物不仅具有复杂多样的晶体结构,而且在许多领域如分子电化学、分子识别和分子器件等方面具有潜在的应用。芳香多羧酸配体是组装金属配位聚合物常用的配体,这是由于芳香羧酸具有一定的刚性和稳定性,与金属离子的配位方式多样,进而构造出结构各样的配合物,而且还可以通过分子间氢键等弱相互作用形成超分子网络结构^[13-18]。2,6-萘二甲酸(H₂NDC)是刚性分子,展现了多种配位方式;同时,它可以作为氢键的给体/受体。因此,2,6-萘二甲酸是组装具有新颖结构的金属配合物的良好配体。以此为配体的金属配合物已有一些报道,如 Kim 等^[19]分别在 DMA-乙醇溶剂和 DMF-乙醇溶剂中合成了 2,6-萘二甲酸的 3D 聚合物 [Co_{1.5}(NDC)_{1.5}(DMA)₂]_n 和 [Co₃(NDC)₃(DMF)₄]_n。王秀丽等^[18]合成了 3D 超分子网络结构的配合物 [Co(DPQ)(2,6-NDC)]_n。何翔等^[20]合成了一系列关于 2,6-萘二甲酸的配合物 [Cu₃(NDC)₃(BIPY)(H₂O)₂]_n·*n*H₂O、[Cu(NDC)(PHEN)]_n、[Zn(NDC)(PHEN)]_n 和 [Zn₄(OH)₂(NDC)₃(BIPY)₂]_n。我们选用 2,6-萘二甲酸和 2,2'-联吡啶(BIPY),通过溶液法合成了新的配合物 [Co₂(NDC)(BIPY)₂(H₂O)₆](NDC)。该配合物的结构基元由一个 Co₂(NDC)(BIPY)₂(H₂O)₆ 配合物阳离子和 1 个游离的 2,6-萘二甲酸根阴离子组成,分子间通过氢键连接而构成 3D 超分子网络结构。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

所用试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。Bruker Smart 1000CCD X 射线单晶衍射仪,红外光谱用 Bruker EQUINOX 55 型(KBr 压片)测量。WCT-1A 型微热-差热天平(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

取 0.2 mmol 2,6-萘二甲酸和 0.15 mmol 2,2'-联吡啶溶于 20 mL 甲醇与水(1:1, V/V)混合溶液中,用三乙胺调节该混合溶液的 pH 值为 5~6。然后将 6 mL 0.2 mmol CoSO₄ 水溶液逐滴加入。搅拌约 2 h,过滤,滤液室温放置,大约 3 周后,得到配合物的橙色块状晶体。基于金属 Co 计算的产率约为 62%。IR (cm⁻¹): 3 551w、3 424m、1 604w、1 557s、1 474m、1 359s、772w、455w。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取 0.30 mm×0.30 mm×0.20 mm 的配合物单晶,置于 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo Kα(λ=0.071 073 nm) 辐射作为衍射光源,在 293(2) K 下收集衍射数据,晶体结构用 SHELXS-97 程序由直接法解出。结构中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用 SHELXL-97 程序进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的主要晶体学数据列于表 1 中,主要键长和键角列于表 2 中。

CCDC: 752894。

表 1 配合物 [Co₂(NDC)(BIPY)₂(H₂O)₆](NDC) 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of complex [Co₂(NDC)(BIPY)₂(H₂O)₆](NDC)

Empirical formula	C ₄₄ H ₄₀ O ₁₄ N ₄ Co ₂	<i>V</i> / nm ³	1.052 05(8)
Formula weight	966.66	<i>Z</i>	2
Crystal size / mm	0.30×0.30×0.20	<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.526
Temperature / K	296(2)	<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.863
Wavelength / nm	0.071 073	<i>F</i> (000)	498
Crystal system	Triclinic	<i>θ</i> / (°)	1.86~27.87
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	Limiting indices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
<i>a</i> / nm	0.922 39(4)	Reflections collected / unique (<i>R_{int}</i>)	14 720 / 4 938 (0.025 7)
<i>b</i> / nm	1.126 16(5)	Data / restraints / parameters	4 938 / 0 / 289
<i>c</i> / nm	1.221 19(6)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.056
<i>α</i> / (°)	94.857(3)	Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.032 7, <i>wR</i> ₂ =0.079 0
<i>β</i> / (°)	111.843(2)	Final <i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.040 3, <i>wR</i> ₂ =0.083 4
<i>γ</i> / (°)	112.200(3)	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	585, -390

表 2 配合物 $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{NDC})$ 的主要键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{NDC})$

Co(1)-O(1)	0.205 96(12)	Co(1)-O(3)	0.209 27(13)	Co(1)-O(7)	0.213 90(12)
Co(1)-O(2)	0.215 62(13)	Co(1)-N(2)	0.211 49(14)	Co(1)-N(1)	0.213 29(15)
O(1)-Co(1)-O(2)	84.32(5)	O(1)-Co(1)-O(3)	85.16(5)	O(3)-Co(1)-O(7)	88.95(5)
O(2)-Co(1)-O(7)	90.51(5)	O(1)-Co(1)-O(7)	93.02(5)	O(2)-Co(1)-O(3)	169.42
N(1)-Co(1)-N(2)	76.84(6)				

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 3424 cm^{-1} 附近有强而宽的吸收峰归属为水中 $\nu(\text{O-H})$ 的特征吸收峰。 1604 、 1359 cm^{-1} 处出现了配体 2,6-萘二甲酸羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰,其 $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{C=O})-\nu_{\text{s}}(\text{C=O})]=245\text{ cm}^{-1}$,大于 200 cm^{-1} ,说明配合物中 2,6-萘二甲酸以单齿形式与钴离子配位^[10]。配合物中配体 2,2'-联吡啶的特征吸收峰也发生了移动,分别从 1463 和 760 cm^{-1} 附近移动到了 1474 和 772 cm^{-1} ,说明 2,2'-联吡啶的氮原子与钴离子也发生了配位;此外在 455 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰,这是 Co-O 吸收峰。以上分析与晶体测试结果是一致的。

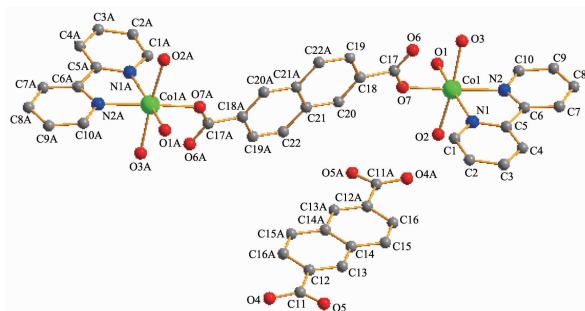
2.2 配合物的晶体结构

标题配合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,结构基元含一个 $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 配合物阳离子和 1 个游离的 2,6-萘二甲酸根阴离子(图 1)。其中, Co^{2+} 离子与 2,6-萘二甲酸根的 1 个氧原子(O7), 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子(N1、N2)和 3 个水的氧原子(O1、O2、O3)配位。Co-O(羧基)键长为 $0.2139(12)\text{ nm}$, Co-N 键长范围为 $0.2115(14)\sim 0.2133(15)\text{ nm}$, Co-O(水)键长范围为 $0.2056(12)\sim 0.2156(13)\text{ nm}$ 。 CoO_4N_2 形成扭曲的八面体配位几何构型,其中, O1, O7, N1, N2 处于赤道位置; O2, O3 处于轴向位置。处于赤道平

面的 O-Co-O 的键角范围为 $84.32(5)^\circ\sim 90.51(5)^\circ$, O-Co-N 的键角范围为 $84.95(6)^\circ\sim 102.53(6)^\circ$, 都偏离 90° 角约 $6^\circ\sim 12^\circ$ 。处于轴向位置的 O2-Co-O3 的键角为 $169.42(5)^\circ$, 偏离直线角 10.58° 。配位的 2,6-萘二甲酸根和 2,2'-联吡啶分子以二面角约 95.5° 近垂直排布。2 个 2,2'-联吡啶分子中的 2 个苯环几乎共平面,只存在略微扭转现象,其二面角为 6.6° 。

配合物中,配位的 2,6-萘二甲酸根配体做桥以 2 个单齿羧基氧原子桥联相邻的 Co^{2+} 离子而形成双核结构。羧基具有多种配位方式如单齿、双齿桥联、双齿螯合和三齿桥联等,因而羧酸与金属构筑的配合物具有多种有趣的晶体结构,如单核、双核和一维、二维、三维等聚合结构。而多元芳香羧酸-金属配合物常常表现出无限的聚合结构,其中羧基采取多种配位方式。如配合物 $[\text{Co}(\text{DPQ})(2,6\text{-NDC})]$ 是一个扭曲的 3D 网络结构^[18]。其 2,6-萘二甲酸根配体的 2 个羧基采取桥联-双齿桥联方式在(001)方向形成一个无限的 Co-O-C 次级建筑单元, 2,6-萘二甲酸根配体连接 4 个相邻的节点形成 3D 超分子网络结构。 $[\text{Co}_{15}(\text{NDC})_{15}(\text{DMA})_2]$ 和 $[\text{Co}_3(\text{NDC})_3(\text{DMF})_4]$ ^[19] 中, 2,6-萘二甲酸根配体以 2 个双齿桥联和 1 个三齿桥联方式连接 2 个相邻的 Co^{2+} 离子形成 3D 配合物。标题配合物中,萘二甲酸根只以单齿方式桥联 2 个金属离子。另外萘环是刚性、不可扭转的,因此 Co-Co 距离特别的长,为 13.258 nm 。

游离的 2,6-萘二甲酸根、单齿配位的 2,6-萘二甲酸根上未配位的羧基氧和配位水上的氧原子提供了丰富的氢键给体和受体。配合物中存在 3 种氢键:(1) 配位水与未配位的 2,6-萘二甲酸根的羧基氧原子间形成氢键: $\text{O1-H1W}\cdots\text{O5}$ 为 0.2631 nm , $\text{O2-H2W}\cdots\text{O4}$ 为 0.2621 nm , $\text{O3-H3W}\cdots\text{O5}$ 为 0.2700 nm 。(2) 配位水分子与配位的 2,6-萘二甲酸根上未配位的羧基氧形成氢键: $\text{O1-H1W}\cdots\text{O7}$ 为 0.2721 nm , $\text{O3-H3W}\cdots\text{O6}$ 为 0.2606 nm 。(3) 配位的水分子之间形成了氢键: $\text{O2-H2W}\cdots\text{O1}$ 为 0.2931



Symmetry code, #A: $-x, -y, -z$

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

表 3 配合物 $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{NDC})$ 的氢键数据Table 3 Hydrogen bonds (D-H...A) geometry for $[\text{Co}_2(\text{NDC})(\text{BIPY})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{NDC})$

D-H	A	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$
O3-H3WA	O5(-x+3, -y+2, -z+2)	177.52	0.270 0
O2-H2WA	O4(-x+4, -y+2, -z+2)	172.71	0.262 1
O1-H1WA	O7(-x+2, -y+1, -z+1)	167.78	0.272 1
O1-H1WB	O5(x-2, y-1, z-1)	165.29	0.263 1
O2-H2WB	O1(-x+2, -y+1, -z+1)	129.84	0.293 1
O3-H3WB	O6	165.16	0.260 6

nm。双核配合物阳离子之间靠 O1-H1W...O7 和 O2-H2W...O1 氢键的作用连接起来形成一维之字链结构(图 2),进一步通过其他氢键将一维之字链连接,构成三维超分子网络结构(图 3)。从图 3 中看出,三维超分子网络结构中有螺旋式通道。

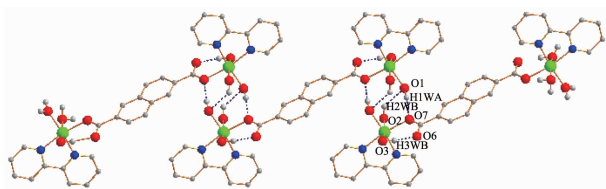
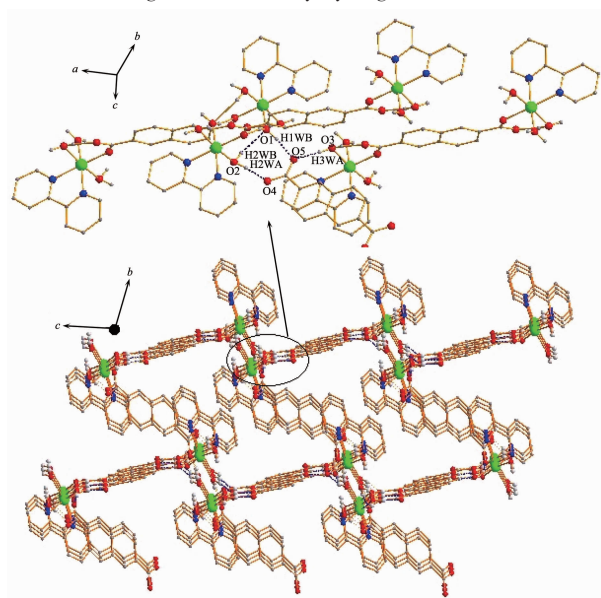


图 2 由氢键构筑的一维链

Fig.2 1D chain by hydrogen bonds



Dashed line show hydrogen bonds

图 3 配合物的3D 超分子结构

Fig.3 3D supramolecular network

2.3 差热-热重分析

以 Al_2O_3 为参比,在空气气氛中,升温速度 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,由室温到 $1\,000^\circ\text{C}$ 记录了配合物的 DTA-TG 曲线。标题配合物的热分解是分步进行的。DTA 曲线上 144°C 有一个小的吸热峰,对应的 TG 曲线

上有失重,质量损失为 12.09%,相当于失去配位的水分子(理论质量损失 11.27%)。在 460°C 出现了一个强放热峰,对应的 TG 曲线上有失重,相当于配合物中配体的氧化分解反应, 492°C 以后, TG 曲线趋于平滑,表明配合物分解完毕。最终的分解产物为 CoO 。配合物的总质量损失为 85.39%,与理论值 84.48% 基本一致。

参考文献:

- [1] Hagrman P J, Hagrman D, Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:2638-2642
- [2] Katsuki I, Motoda Y, Sunatsuki Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:629-640
- [3] Uemum K, Saito K, Kitagawa S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:16122-16130
- [4] Zhang Z H, Song Y, Okamura T, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:2896-2902
- [5] Li X, Zou Y Q. *J. Coord. Chem.*, **2006**,**59**:1131-1138
- [6] FANG Xu-Bin(房旭彬), DONG Hua-Ze(董华泽), TIAN Dan-Bi(田丹碧). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):47-53
- [7] Lin W B, Evans O R, Xiong R G, et al. *Am. Z. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:13272-13273
- [8] Bu X H, Weng W, Du M, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:1007-1010
- [9] Yi L, Ding B, Zhao B, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:33-38
- [10] Yue C Y, Jiang F L, Yuan D Q, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2008**,**27**:467-470
- [11] SONG Jin-Hao(宋金浩), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(9):1695-1698
- [12] ZHANG Chun-Hua(张春华), LI Chang-Hong(李昶红), XIE He-Ping(谢和平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):938-941
- [13] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), GU Chang-Sheng(谷长生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(5):701-704

- [14]Zhu L N, Zhang L Z, Wang W Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**,**5**:1017-1021
- [15]ZHUO Xin(卓 鑫), PAN Zhuo-Rui(潘兆瑞), WANG Zuo-Wei(王作为), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(6):1009-1013
- [16]Zhang L Y, Zeng M H, Sun X Z, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**, **697**:181-184
- [17]Li X, Wu X S. *J. Coord. Chem.*, **2008**,**61**(24):3973-3980
- [18]Wang X L, Chen Y Q, Liu G C, et al. *J. Org. Chem.*, **2009**, **694**:2263-2269
- [19]Kim S H, Huh H S, Lee S W. *J. Mol. Struct.*, **2007**,**841**:78-87
- [20]He X, Lu C Z, Yuan D Q, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, **22**:4598-4606