

偶氮二苯甲酸及联吡啉构筑的三重穿插钴配位聚合物的溶剂热合成、结构和热稳定性研究

韩银锋* 刘 涛 段文增 吴仁涛 李季坤 李小燕

(泰山学院化学与环境科学系, 泰安 271021)

摘要: 通过溶剂热方法合成了一个三重穿插的钴的配位聚合物, $[\text{Co}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{ADB})(\text{BPY})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (H_2ADB 为 4,4'-偶氮二苯甲酸, BPY 为 4,4'-联吡啉), 并通过元素分析、红外光谱、热分析和 X 射线单晶衍射对其进行了表征。晶体结构研究结果表明该配合物属单斜晶系, $C2/c$ 空间群。在配合物中, 每个钴原子分别与 4 个羧酸配体上的 4 个氧原子和 2 个 BPY 分子的氮原子配位, 形成扭曲八面体几何构型。相邻钴原子之间通过 ADB^{2-} 、 H_2ADB 和 BPY 相连形成二维网络结构。有意思的是, 在分子中存在 3 个相互独立但结构相同的二维网状结构, 形成三重贯穿。

关键词: 钴(II)配位聚合物; 偶氮二苯甲酸; 晶体结构; 穿插

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0149-04

A Three-Interpenetrating Cobalt(II) Coordination Polymer Based on 4,4'-Azodibenzoic acid and 4,4'-Bipyridine: Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability Properties

HAN Yin-Feng* LIU Tao DUAN Wen-Zeng WU Ren-Tao LI Ji-Kun LI Xiao-Yan

(Department of Chemistry and Environment Science, Taishan University, Taian, Shandong 271021, China)

Abstract: A Co coordination polymer, $[\text{Co}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{ADB})(\text{BPY})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (H_2ADB =4,4'-azodibenzoic acid, BPY =4,4'-bipyridine), has been synthesized by solvothermal reaction and characterized by element analysis, IR spectra, TGA curve and single-crystal X-ray diffraction. The crystallographic data shows that the title complex crystallizes in monoclinic system, space group $C2/c$. Each $\text{Co}(\text{II})$ is six-coordinated to four O atoms from two ADB^{2-} , two H_2ADB ligands, two nitrogen atoms from two BPY molecules and forms distorted octahedral coordination geometry. The Co^{2+} ions are interlinked by the ADB^{2-} , H_2ADB and BPY to yield 2D net. CCDC: 745404.

Key words: $\text{Co}(\text{II})$ coordination polymer; azodibenzoic acid; crystal structure; interpenetrate

0 引 言

由于多样的拓扑结构以及在气体吸附、手性催化、气体分离等方面潜在的应用价值, 多孔配位聚合物越来越受到人们的关注^[1-8]。通常情况下, 配合物性质和结构密切相关。长链的有机桥连配体与金属离子或簇结构单元组装, 可以获得较大的孔道或

者孔径^[9-16]; 但是桥连配体越长, 越容易形成穿插结构的配位聚合物, 而结构穿插可能导致孔腔体积的减少, 孔隙率下降, 对性质的研究带来不利的影响^[9-16]。目前, 对具有穿插结构配位聚合物的研究表明此类配合物具有很多优点, 同时研究也表明通过相互贯穿的芳环上氢分子的诱捕机制可以加强气体分子和框架的相关性^[17-18]。尽管穿插的影响因素

收稿日期: 2011-02-16。收修改稿日期: 2011-09-07。

泰安市科技发展计划(No.20102024)和泰山学院引进人才科研启动基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hanyfeng@yahoo.cn

还没有确定,但是通过研究具有穿插结构的多孔配位聚合物的结构和性质,有益于我们来调查它们的相关性。目前,我们已经研究了一系列具有二重穿插结构的微孔配位聚合物^[19-20]。在前面工作基础上,我们利用 H₂ADB、BPY 和 Co²⁺合成了一个新颖的三重贯穿的三维网状结构的微孔配位聚合物: [Co(ADB)(H₂ADB)(BPY)]·2CH₃OH(H₂ADB 为 4,4'-偶氮二苯甲酸,BPY 为 4,4'-联吡啶),并对结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

红外光谱使用 VECTOR 22 红外光谱仪(KBr 压片);元素分析使用 PE240C 元素分析仪;热分析在 TGA V5.1A Dupont 2100 热分析仪上进行,测试温度范围为室温到 700 ℃;晶体结构测定使用 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪。H₂ADB 按照文献方法获得^[21]。六水合硝酸钴,BPY,甲醇皆为市售,分析纯。

1.2 配合物的合成

将 108.1 mg(0.4 mmol)H₂ADB,58.2 mg(0.2 mmol)六水合硝酸钴,31.2 mg (0.2 mmol)BPY 和 10 mL 甲

醇和水的混合液,室温下搅拌 30 min。将反应混合物倒入容量为 25 mL 的反应釜中,120 ℃条件下反应 72 h,自然冷却至室温,得到红褐色块状晶体。配合物 C₄₀H₃₄N₆O₁₀Co 的元素分析计算值(%):C 58.76, H 4.19,N 10.28。测定值(%):C 58.57,H 4.36,N 10.10。

1.3 配合物晶体结构的测定

选取尺寸为 0.22 mm×0.19 mm×0.17 mm 的单晶,用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 298(2) K 下用 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 φ - ω 扫描方式在 $2.14^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内共收集 8542 个衍射点,其中 3 111 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.062$),616 个可观察衍射点($I>2\sigma(I)$)。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,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^[22,23]。 $R_1=0.065\ 2$ 和 $wR_2=0.158\ 1$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.057\ 6P)^2]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=418\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-476\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:745404。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	C ₄₀ H ₃₄ CoN ₆ O ₁₀	<i>Z</i>	4
Formula weight	817.66	<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.545
Crystal size / mm	0.22×0.19×0.17	μ / mm ⁻¹	0.561
Temperature / K	298	<i>F</i> (000)	1 692
Crystal system	Monoclinic	θ range / (°)	2.14~25.02
Space group	<i>C2/c</i>	Reflections collected / unique	8 542 / 3 111
<i>a</i> / nm	2.031 6(4)	Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.145
<i>b</i> / nm	1.134 2(2)	<i>R</i>	0.065 1
<i>c</i> / nm	1.778 2(3)	<i>wR</i>	0.158 1
β / (°)	120.900(3)	Parameters	260
<i>V</i> / nm ³	3.515 8(1)	$\Delta\rho_{\text{max}}\ \Delta\rho_{\text{min}}$ / (e·nm ⁻³)	418, -476

表 2 配合物的部分键长和键角

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

Co(1)-O(3A)	0.207 5(3)	Co(1)-O(1)	0.208 9(3)	Co(1)-N(4B)	0.213 2(6)
Co(1)-O(3)	0.207 5(3)	Co(1)-O(1A)	0.208 9(3)	Co(1)-N(3)	0.213 3(6)
O(3A)-Co(1)-O(3)	173.4(2)	O(3)-Co(1)-N(4B)	86.69(11)	O(1)-Co(1)-N(3)	88.87(11)
O(3A)-Co(1)-O(1)	97.86(15)	O(1)-Co(1)-N(4B)	91.13(11)	N(4B)-Co(1)-N(3)	180.000(1)
O(3)-Co(1)-O(1)	82.27(15)	O(3A)-Co(1)-N(3)	93.31(11)		

Symmetry codes: A: $-x, y, 0.5-z$; B: $-x, 1+y, 0.5-z$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

由配合物的红外光谱可知,羧酸根的不对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ 为 1681, 1416 和 1384 cm^{-1} 为羧酸根的对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$, 1397 cm^{-1} 为 $\text{N}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰 (图 1)。[Co(ADB)(H₂ADB)(BPY)]·2CH₃OH 的红外光谱分析和晶体结构解析基本一致。

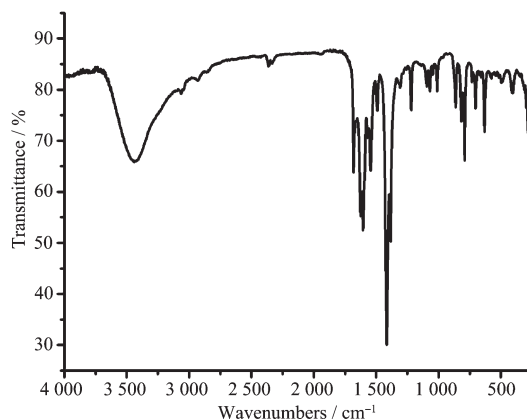
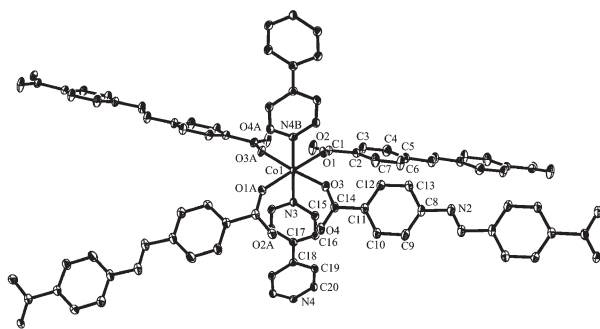


图 1 配合物的红外谱图

Fig.1 IR spectra of the title complex

2.2 配合物的晶体结构

[Co(ADB)(H₂ADB)(BPY)]·2CH₃OH 是 1 个三维网状结构。它的最小不对称结构单元(图 2)由 1 个 Co²⁺, 1 个 ADB²⁻, 1 个 H₂ADB, 1 个 BPY 和 2 个甲醇分子构成。晶体中的 Co²⁺采用六配位形式, 分别与 2 个 ADB²⁻上的 2 个氧原子(O1 和 O1A), 2 个 H₂ADB 上的 2 个氧原子(O3 和 O3A)和 2 个 BPY 分子的 2 个氮原子(N3 和 N4B)配位。在配合物中, ADB²⁻, H₂ADB 配体中的 2 个羧酸单元均采用单齿配位方式, Co-O 的键长为 0.207 5(3)和 0.208 9(3) nm, 而 Co-



Symmetry code: A: $-x, y, 0.5-z$; B: $-x, 1+y, 0.5-z$

图 2 配合物的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of the title complex with thermal ellipsoids at 30% probability

N 键长分别为 0.213 3(6)和 0.213 3(6) nm, 所有这些和六配位的钴配合物的钴氧键长接近^[24-25]。2 个 ADB²⁻, 2 个 H₂ADB 和 2 个 BPY 配体分别桥连 Co²⁺, 形成二维多孔配位聚合物(图 3)。

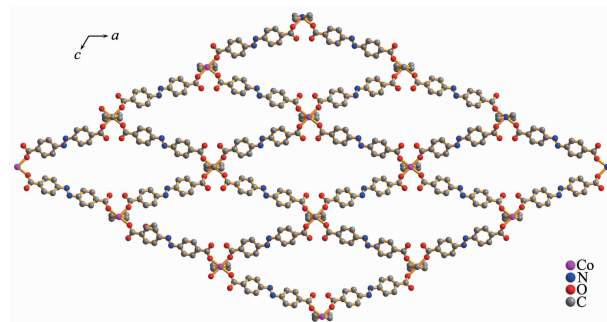


图 3 二维网

Fig.3 Two-dimensional network

在结构单元中, 金属离子之间的距离为 1.727 6(2) nm(ADB²⁻桥连), 1.727 6(2) nm(H₂ADB 桥连)和 1.134 2(2) nm(BPY 桥连)。由于金属离子之间较长的距离, 配合物中存在 3 个结构相同但相互独立的二维网状结构, 即形成三重贯穿。为了更好地分析配体和金属离子之间的连接方式, 我们采用了一定程度的简化。ADB²⁻、H₂ADB、BPY 分别连接 2 个金属离子, 可视为线性二结点, 金属离子可视为 6 个配位结点, 形成(4.4)拓扑网(图 4)。

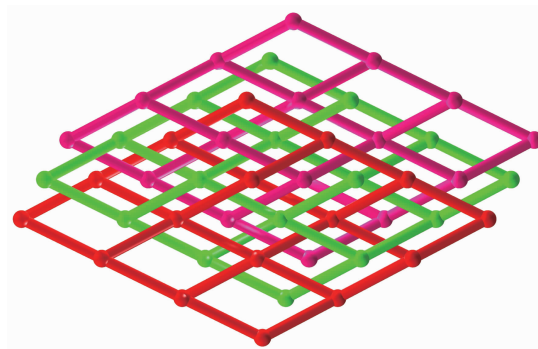


图 4 三维贯穿的网状结构

Fig.4 View of three-dimensional interpenetrating network

2.3 配合物的热稳定性分析

配合物的热重曲线显示(图 5), 第一次失重发生在室温至 150 °C 区间内失重 8.26%, 相应的失去甲醇分子, 与计算值 7.84% 基本吻合。320 °C 以上配合物的骨架结构开始分解, 分解后的剩余重量为 10.40%, 剩余物可能为 Co₂O₃(计算值 10.14%)。

本文中, 我们成功的合成了一个相互穿插的三维微孔配位聚合物, 下一步我们将对其进行新的设计, 以达到合成系列其他金属离子的微孔配位聚合

物,获得性质和结构多样性的多孔配位聚合物。

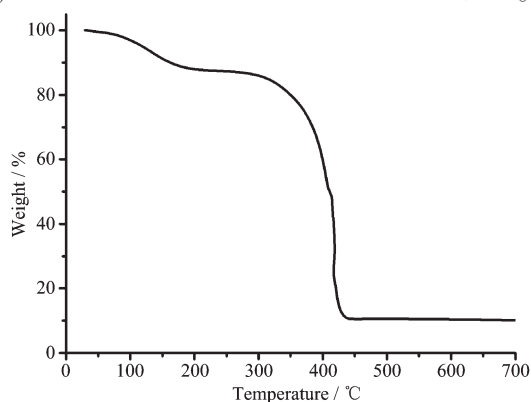


图5 配合物的热重曲线

Fig.5 TGA curve of the title complex

参考文献:

- [1] YOU Xiao-Zeng(游效曾). *Molecular-based Materials—Opto-electronic Functional Compound*(分子材料—光电功能化合物). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **2001**.
- [2] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705-714
- [3] Nijem N, Kong L, Zhao Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:4782-4784
- [4] Férey G, Serre C, Devic T, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**: 550-562
- [5] Qiu S L, Zhu G S. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:2891-2911
- [6] Wang X Y, Wang Z M, Gao S. *Chem. Commun.*, **2008**:281-294
- [7] Huang Y G, Jiang F L, Hong M C. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:2814-2834
- [8] Han Y F, Zhou X H, Zheng Y X, et al. *CrystEngComm*, **2008**, **10**:1237-1242
- [9] Lin J B, Zhang J P, Chen X M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:6654-6656
- [10] Bureekaew S, Sato H, Matsuda R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**:7660-7664
- [11] Gu Z G, Xu Y F, Zhou X H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**:1306-1312
- [12] Chen B, Eddaoudi D, Hyde S T, et al. *Science*, **2001**, **291**: 1021-1023
- [13] Zhang Z, Chen S, Mi J, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**: 8427-8429
- [14] ZHANG Peng(张鹏), WANG En-Bao(王恩波), XING Chang-Yu(邢长宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(3):560-562
- [15] Holman K T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**:1228-1230
- [16] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:5824-5827
- [17] Li J, Furuta T, Goto H, et al. *Chem. Phys.*, **2003**, **119**:2376-2385
- [18] Kesanli B, Cui Y, Smith R M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **117**:72-75
- [19] Han Y F, Li X Y, Li L Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**: 10781-10787
- [20] HAN Yin-Feng(韩银锋), ZHENG Ze-Bao(郑泽宝), WU Ren-Tao(吴仁涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(6):1125-1128
- [21] Mukherjee P S, Das N, Kryschenko Y K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:2464-2473
- [22] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [23] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Rrefinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [24] Pan L, Ching N, Huang X Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**: 5333-5340
- [25] Zheng F K, Wu A Q, Li Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**, **740**: 147-151