

四溴代对苯二甲酸构筑的铜(II)、钴(II)配合物的合成及晶体结构

刘 艳 高玲玲 吕旭燕 刘建锋 胡拖平*

(中北大学理学院, 太原 030051)

摘要: 以四溴代对苯二甲酸(H_2TBTA)及邻菲咯啉(phen)为配体, 在相同反应条件下, 得到 2 个金属-有机配合物 $\{[Cu(phen)_2(TBTA)] \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**1**) 和 $[Co(HTBTA)_2(phen)_2]$ (**2**), 并用元素分析、单晶 X 射线衍射、红外及热重分析对其进行了表征。配合物 **1** 和 **2** 显示出不同的结构, 前者为一维链状结构而后者为单核零维结构。配合物 **1** 和 **2** 通过氢键作用及 π - π 相互作用显示出三维结构。

关键词: 四溴代对苯二甲酸; 氢键; π - π 相互作用; 金属-有机配合物

中图分类号: O614.81+2; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1623-06

Syntheses and Crystal Structures of Two Complexes (Cu(II) and Co(II)) Based on 2,3,5,6-Tetrabromoterephthalic Acid

LIU Yan GAO Ling-Ling LV Xu-Yan LIU Jian-Feng HU Tuo-Ping*

(Department of Chemistry, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Two metal-organic complexes, namely $\{[Cu(phen)_2(TBTA)] \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**1**) and $[Co(HTBTA)_2(phen)_2]$ (**2**) have been constructed from 2,3,5,6-tetrabromoterephthalic acid (H_2TBTA) and 1,10-phenanthroline (phen) ligands in the same method, then characterized by elemental analysis, single-crystal X-ray diffraction, IR and thermal gravimetric analysis (TGA) techniques. Their crystal structures show different structure motifs: 1D chain (**1**) and mononuclear molecule (**2**) metal-organic networks, respectively. The 3D structures of the **1** and **2** are constructed by hydrogen bonding and π - π interactions. CCDC: 854134, **1**; 854133, **2**.

Key words: 2,3,5,6-tetrabromoterephthalic acid; H-bonding; π - π interactions; metal-organic complexes

0 引 言

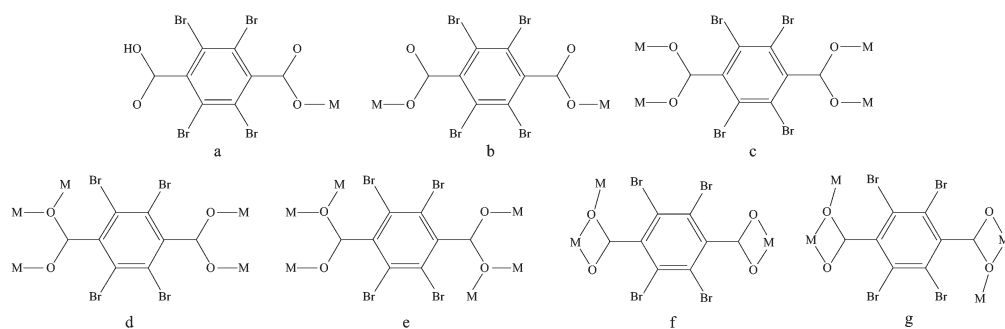
近年来,金属-有机配合物因其在光、磁、吸附、分子识别、离子交换、催化等领域中具有潜在的应用价值而备受关注,已成为配位化学的研究热点之一^[1-7]。目前,由于芳香二羧酸类配体具有多样的配位模式,及其在结构上表现出的刚性和稳定性,已经被广泛应用于合成配位聚合物^[8-11]。然而,对于苯环上取代基位阻较大的芳香二羧酸配体用于合成配合物的研究较少^[12-14]。如四溴代对苯二甲酸(H_2TBTA),配体具有以下特征:一方面,处于对位的

2 个羧基具有丰富的配位模式(如图 1 所示),可以构筑多种具有不同拓扑结构的配合物;另一方面,苯环上的溴原子取代基具有较大空间位阻,影响所构筑的配合物的空间取向^[15-17]。此外,在合成时加入辅助配体对配合物的结构有较大的影响,如邻菲咯啉(phen)具有螯合配位模式可以阻止结构框架进一步扩大,而其具有的平面多芳环容易形成 π - π 相互作用等超分子相互作用力^[18-21]。因此,本研究用四溴代对苯二甲酸(H_2TBTA)和邻菲咯啉(phen)与过渡金属盐构筑了 2 个金属-有机配合物: $\{[Cu(phen)_2(TBTA)] \cdot CH_3OH \cdot H_2O\}_n$ (**1**) 和 $[Co(HTBTA)_2(phen)_2]$ (**2**),并对其

收稿日期:2011-11-28。收修改稿日期:2012-05-10。

山西省国际科技合作课题(No.2011081022)资助项目。

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

图 1 TBTA²⁻的配位模式Fig.1 Schematic presentation of the coordination modes in TBTA²⁻

晶体结构及热稳定性进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

所用的药品及试剂均为分析纯,通过商业渠道购买,未经纯化处理直接应用。实验中使用的全部为蒸馏水。元素分析:Vario EL 元素分析仪;晶体结构:Bruker Smart Apex II CCD 面探测 X 射线单晶衍射仪;热重分析:ZCT-A 型热重分析仪(在空气氛围下,升温速率为 10 °C·min⁻¹)。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 的合成:准确称取 H₂TBTA (10 mg, 0.02 mmol) 和 phen (10 mg, 0.06 mmol) 用 5 mL 蒸馏水溶解并加入试管底部,然后将 Cu(NO₃)₂·3H₂O (20 mg, 0.08 mmol) 的甲醇(5 mL)溶液小心滴加到试管中。用保鲜膜密封试管口,静置。1 周后得到适合 X 射线单晶衍射分析的蓝色块状晶体,产率为 56%。基于 C₃₃H₂₂Br₄CuN₄O₆ 的元素分析结果:理论值(%):C 41.560, H 2.325, N 5.875; 实验值(%):C 41.19, H 1.94, N 5.41。主要的红外吸收峰(cm⁻¹):3 432(vs),

1 605(vs), 1 518(s), 1 387(s), 1 300(s), 1 016(w), 848(w), 725(m), 569(w)。

配合物 **2** 的合成:除金属盐用 Co(NO₃)₂·6H₂O (20 mg, 0.07 mmol) 代替 Cu(NO₃)₂·3H₂O 外,其他实验条件与合成配合物 **1** 相同,1 周后得到红色块状单晶,产率:45%。基于 C₄₀H₁₈Br₈CoN₄O₈ 的元素分析结果:理论值(%):C 34.795, H 1.314, N 4.058; 实验值(%):C 34.42, H 1.704, N 4.31。主要的红外吸收峰(cm⁻¹):3 440(vs), 1 780(s), 1 613(vs), 1 510(s), 1 380(s), 1 300(s), 1 075(m), 856(w), 725(m), 565(w)。

1.3 配合物 **1** 和 **2** 晶体结构的测定

配合物 **1** 和 **2** 的单晶结构是在室温下,用石墨单色化的 Mo Kα(λ=0.071 073 nm)作为辐射光源,在 Bruker Smart Apex II CCD 衍射仪上进行测定。结构解析和精修分别用 SHELXTL 程序的 SHELXS 和 SHELXL 完成^[22-23]。晶体结构由直接法解出,非氢原子均作各向异性精修。所有氢原子通过理论加氢得到。配合物 **1** 和 **2** 的相关晶体学数据见表 1,部分键长和键角列于表 2。

CCDC:854134, **1**; 854133, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的主要晶体学参数Table 1 Crystallographic data and structural refinement summary for complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₂ Br ₄ CuN ₄ O ₆	C ₄₀ H ₁₈ Br ₈ CoN ₄ O ₈
Formula weight	953.73	1380.76
<i>T</i> / K	296.15	296.15
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2
<i>a</i> / nm	0.926 4(2)	1.630(3)
<i>b</i> / nm	1.075 9(3)	1.012(2)
<i>c</i> / nm	1.699 0(4)	1.433(3)
α / (°)	93.483(4)	

续表 1

$\beta / (^{\circ})$	93.053(4)	113.226(18)
$\gamma / (^{\circ})$	106.781(3)	
V / nm^3	1.614 0(7)	2.172(8)
Z	2	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.962	2.111
μ / mm^{-1}	5.681	7.809
$F(000)$	930	1 314
Crystal size / mm	0.34×0.20×0.18	0.31×0.23×0.14
2θ range for data collection / $(^{\circ})$	2.4~56.32	4.86~56.52
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$	$-21 \leq h \leq 21, -13 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 18$
Reflections collected	21 786	14 650
Data / restraints / parameters	7 868 / 0 / 330	5 340 / 1 / 278
GOF on F^2	0.997	0.998
R_1 indices ($I > 2\sigma(I)$)	0.042 9	0.046 1
wR_2 indices (all data)	0.099 6	0.139 8
Flack parameter		0.201(17)

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

1					
Cu(1)-N(2)	0.227 5(3)	Cu(1)-O(1)	0.201 0(3)	Cu(1)-N(1)	0.201 8(3)
Cu(1)-N(4)	0.199 8(3)	Cu(1)-O(3)	0.239 46	Cu(1)-N(3)	0.208 07
N(2)-Cu(1)-O(3)	168.55(8)	O(1)-Cu(1)-N(2)	98.95(11)	O(1)-Cu(1)-N(1)	90.62(12)
O(1)-Cu(1)-O(3)	84.53(8)	O(1)-Cu(1)-N(3)	167.97(8)	N(1)-Cu(1)-N(2)	77.78(12)
N(1)-Cu(1)-O(3)	91.33(10)	N(1)-Cu(1)-N(3)	93.69(9)	N(4)-Cu(1)-N(2)	96.33(12)
N(4)-Cu(1)-O(1)	95.43(12)	N(4)-Cu(1)-N(1)	172.18(13)	N(4)-Cu(1)-O(3)	94.17(9)
N(4)-Cu(1)-N(3)	81.38(10)	N(3)-Cu(1)-N(2)	92.94(9)	N(3)-Cu(1)-O(3)	84.1
2					
Co(1)-O(3) ⁱ	0.211 4(6)	Co(1)-O(3)	0.211 4(6)	Co(1)-N(2)	0.211 5(8)
Co(1)-N(2) ⁱ	0.211 5(8)	Co(1)-N(1)	0.217 1(7)	Co(1)-N(1) ⁱ	0.217 1(7)
O(3) ⁱ -Co(1)-O(3)	87.5(3)	O(3) ⁱ -Co(1)-N(2)	90.6(2)	O(3)-Co(1)-N(2)	96.4(2)
O(3) ⁱ -Co(1)-N(2) ⁱ	96.4(2)	O(3)-Co(1)-N(2) ⁱ	90.6(2)	O(3) ⁱ -Co(1)-N(1)	168.3(2)
O(3)-Co(1)-N(1) ⁱ	168.3(2)	O(3) ⁱ -Co(1)-N(1) ⁱ	95.0(3)	O(3)-Co(1)-N(1)	95.0(3)
N(2)-Co(1)-N(2) ⁱ	170.4(4)	N(2)-Co(1)-N(1)	77.8(2)	N(2) ⁱ -Co(1)-N(1)	95.1(2)
N(2)-Co(1)-N(1) ⁱ	95.1(2)	N(2) ⁱ -Co(1)-N(1) ⁱ	77.8(2)	N(1)-Co(1)-N(1) ⁱ	84.8(4)

Symmetry transformation: 2: ⁱ -x, y, -z.

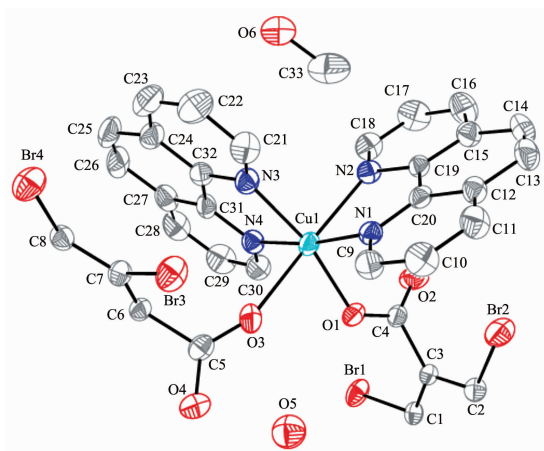
2 结果与讨论

2.1 配合物 1 和 2 的结构分析

2.1.1 $\{[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{TBTA})] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)

X 射线单晶衍射结果表明,配合物 1 属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群,具有无限聚合链结构。如图 2 所示,1 的不对称单元包含 1 个 Cu(II)离子、2 个 phen

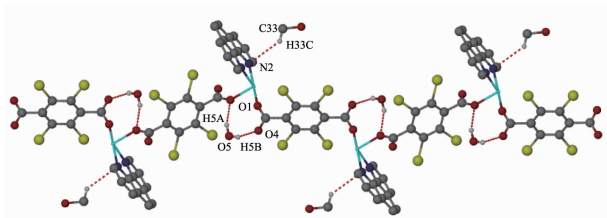
分子、2 个晶体学独立且中心对称的 TBTA²⁻离子、1 个甲醇分子和 1 个水分子。结构中的 2 个 TBTA²⁻离子均采取反式(trans)单齿桥联配位模式连接相邻的 Cu(II)金属离子,并拓展为一维波浪型配位聚合链(图 3),其中 Cu $\cdots$ Cu 之间的间隔分别为 1.018 9 和 1.125 5 nm。由于 Br 原子有较大的空间位阻,使得 TBTA²⁻离子中的羧基所在的平面几乎垂直于苯环



All H atoms are omitted for clarity

图 2 配合物 1 的晶体不对称单元图

Fig.2 Asymmetric unit of 1



Irrelative H atoms and phen molecules are omitted for clarity and H-bonding interaction are represented as red dashed lines

图 3 配合物 1 的一维链结构

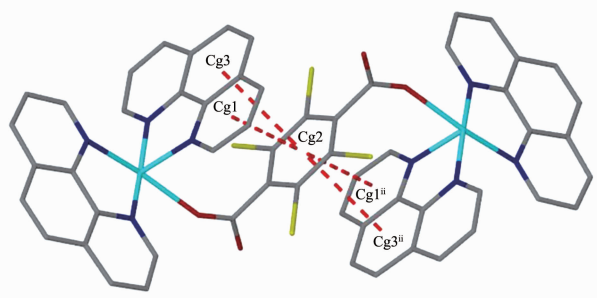
Fig.3 1D chain motif of 1

平面(两者之间的二面角为 94.487°)。

此外, TBTA²⁻中未配位的 2 个 O 原子与游离的溶剂水分子中的 2 个 H 原子之间形成氢键作用(O(5)-H(5A)···O(1), O(5)-H(5B)···O(4)), 溶剂甲醇分子中与 C 原子连接的 H 原子和 phen 中的 N 原子也形成了氢键(C(33)-H(33C)···N(2))。这些氢键作用(表 3)将溶剂分子固定在一维聚合链的两侧, 增强了链内分子间的相互作用。

在这一维链中, 2 个 phen 分子中的苯环平面与

TBTA²⁻配体的苯环平面平行。Cg(1)是六元环 N(3)-C(21)-C(22)-C(23)-C(24)-C(32)的质心, Cg(2)是六元环 C(6)-C(7)-C(8)-C(6)ⁱⁱ-C(7)ⁱⁱ-C(8)ⁱⁱ(ⁱⁱ 1-x, 1-y, -1-z)的质心, Cg(3)是六元环 C(24)-C(25)-C(26)-C(27)-C(31)-C(32)的质心, 这 3 个六元环之间存在的 π - π 相互作用(表 4)是一维链稳定存在的主要原因(如图 4)。进一步分析这些聚合链的排列方式发现最近链与链之间的 Cu···Cu 距离为 1.075 9 nm, 因此, 这些链之间没有弱相互作用。



Irrelative H atoms, TBTA²⁻ anions and solvent molecules are omitted for clarity, ⁱⁱ 1-x, 1-y, -1-z

图 4 配合物 1 中的 π - π 相互作用

Fig.4 π - π interactions of 1

2.1.2 [Co(HTBTA)₂(phen)₂] (2)

配合物 2 属于单斜晶系 C2 空间群, 为单核零维结构。每个结构单元中心的 Co(II)离子被 2 个 HTBTA-离子的 2 个氧原子和 2 个 phen 分子的 4 个氮原子所包围(键长键角数据见表 2), 呈现六配位的变形八面体构型。

与 1 类似, HTBTA-离子中的羧基也与溴取代的苯环相互垂直, 其二面角为 93.762° 和 84.146° 。phen 分子所在平面与 HTBTA-离子中的苯环平面平行。Cg(4)是六元环 N(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(12)的质心, Cg(5)是六元环 C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-C(11)-C(12)的质心, Cg(6)是六元环 C(14)-C(15)-C(16)-C(17)-

表 3 配合物 1 和 2 中氢键的键长键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles for complexes 1 and 2

D-H···A	d(D-H) / nm	d(H···A) / nm	d(D···A) / nm	$\angle$ DHA / (°)
1				
O(5)-H(5A)···O(1)	0.085 0	0.237 3	0.300 9	132.04
O(5)-H(5B)···O(4)	0.085 0	0.216 1	0.298 0	161.80
C(33)-H(33C)···N(2)	0.096 0	0.284 8	0.361 2	137.29
2				
O(2)iii-H(2)iii···O(4)	0.082 0	0.199 0	0.264 0	135.64

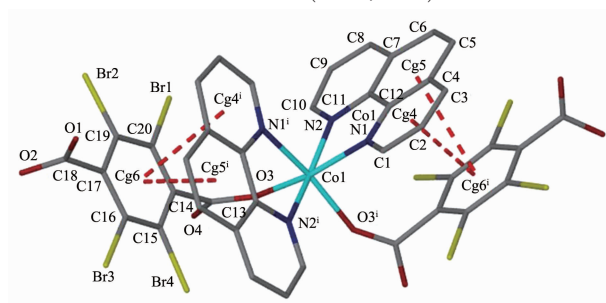
Symmetry codes: 2: ⁱⁱⁱ -1/2-x, -1/2+y, -1-z.

表 4 配合物 1 和 2 中的 π - π 相互作用
Table 4 π - π interactions of complexes 1 and 2

CgI	CgJ	CgI...CgJ / nm	Dihedral angle / (°)	Interplanar distance / nm
1				
1	2	0.375 07(15)	1.24(9)	0.352 98(10)
3	2	0.376 16(15)	1.55(9)	0.351 97(10)
2	1 ⁱⁱ	0.375 08(15)	1.24(9)	0.354 84(4)
2	3 ⁱⁱ	0.376 15(15)	1.55(9)	0.355 26(4)
2				
4	6 ⁱ	0.36 49(9)	3.7(4)	0.34 55(4)
5	6 ⁱ	0.363 9(9)	1.0(3)	0.341 3(3)
6	4 ⁱ	0.365 0(9)	3.7(4)	0.340 8(3)
6	5 ⁱ	0.364 0(9)	1.0(3)	0.341 3(3)

Symmetry codes: 1: ⁱⁱ 1-x, 1-y, -1-z; 2: ⁱ -x, y, -z.

C(19)-C(20)的质心。单核分子的这 3 个六元环之间存在较强的 π - π 相互作用(表 4, 图 5)。

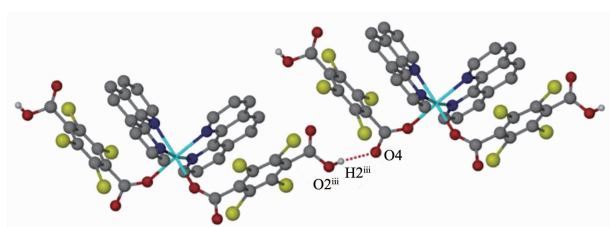


Symmetry code: ⁱ -x, y, -z

图 5 配合物 2 的晶体结构及 π - π 相互作用

Fig.5 Crystal structure and π - π interactions of 2

与 1 不同的是, 2 中 HTBTA⁻离子的 2 个羧基中的 1 个没有去质子化, 故其结构不能拓展为一维链而表现为单核零维结构。从图 6 中可以看出, 未参与配位的氧原子与相邻的 HTBTA⁻离子中羧基上的质子之间存在强的氢键作用($O(2)^{iii}-H(2)^{iii}\cdots O(4)^{iii}-1/2-x, -1/2+y, -1-z$), 把 4 个相邻的单核结构连接起来形成了二维平面结构。若将氢键作用看做配位连接线, 锌离子作为节点, 那么这一复杂的结构就



Irrelative H atoms are omitted for clarity, ⁱⁱⁱ -1/2-x, -1/2+y, -1-z

图 6 配合物 2 中的分子间的氢键作用

Fig.6 Intermolecular hydrogen bonding interactions of 2

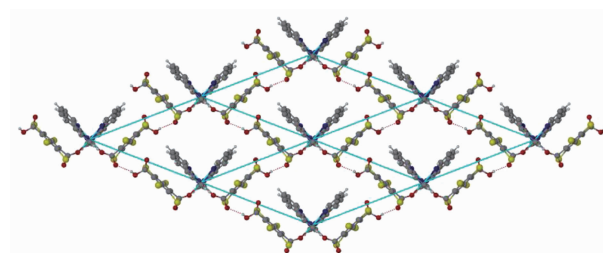


图 7 配合物 2 中的二维(4,4)网状结构

Fig.7 2D supramolecular architecture with (4,4) net

可以简化为(4, 4)连接网(图 7)。

2.2 配合物 1 和 2 的红外光谱分析

从配合物 1 和 2 的红外谱图中可以看出, 在 3 432 和 1 518 cm^{-1} (配合物 1)及 3 440 和 1 510 cm^{-1} (配合物 2) 处出现的特征峰可以分别归属于晶体游离水分子中 O-H 键和 phen 分子中 $\text{N}=\text{C}$ -键的伸缩振动。配合物 1 中 1 605 和 1 387 cm^{-1} 处出现的 2 个峰分别归属于羧基的反对称和对称伸缩振动。2 个峰之间的差值为 218 cm^{-1} , 表明配合物 1 中羧酸分子为单齿配位, 这与结构分析相吻合。而在配合物 2 中, 不但在 1 613 和 1 380 cm^{-1} 处出现羧基的 2 个特征吸收峰, 而且在 1 780 cm^{-1} 处也有特征吸收, 表明配合物 2 中的羧基也是单齿配位且没有完全去质子化, 这也与结构分析结果相吻合。

2.3 配合物 1 和 2 的热重分析

配位聚合物 1 和 2 在室温下稳定存在且不溶于水与甲醇溶剂, 二者的热稳定性用热重分析技术(TGA)进行测试, 结果见图 8 和图 9。

配合物 1 的热重分析见图 8, 在 190 $^{\circ}\text{C}$ 时 2 个客体溶剂分子失去(实际值: 5.34%, 理论值: 5.25%)。温度升高到 447 $^{\circ}\text{C}$ 时重量损失为 42.72%, 对应于失

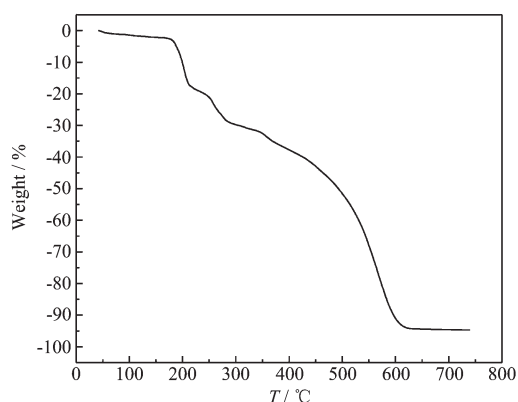


图 8 配合物 1 中的热重曲线图

Fig.8 Thermogravimetric analysis for complex 1

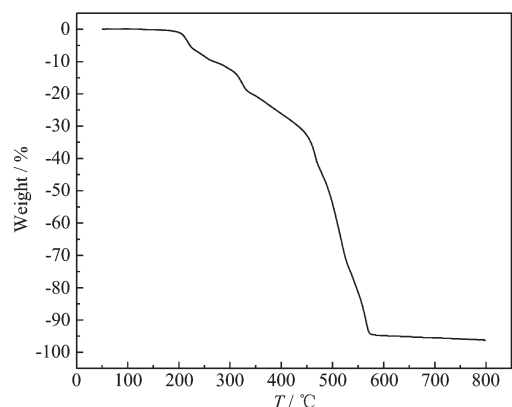


图 9 配合物 2 中的热重曲线图

Fig.9 Thermogravimetric analysis for complex 2

去配位的 phen 分子(理论值:43%)。继续升温时配合物开始分解,直到 624 °C 失重结束。配合物 2 的热重分析见图 9,在 200 °C 前几乎没有失重,直到加热到 429 °C 时失重 29.5%,对应于失去 2 个配位的 phen 分子(计算值:26.07%)。温度进一步升高时,配合物 2 开始分解。

参考文献:

- [1] Liu Y L, Eubank J F, Cairns A J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**(18):3278-3283
- [2] Cahill C L, Daniel D T, Frisch M. *CrystEngComm*, **2007**,**9**: 15-26
- [3] MasPOCH D, Ruiz-Molina D, Veciana J. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**,**36**:770-818
- [4] Férey G. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**,**37**:191-214
- [5] Zhang J P, Chen X M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:6010-6017
- [6] Lin X, Jia J H, Hubberstey P, et al. *CrystEngComm*, **2007**,**9**: 438-448
- [7] Kitagawa S, Matsuda R. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**,**251**:2490-2509
- [8] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999**,**402**:276-279
- [9] Vodak D T, Braun M E, Kim J, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,**24**:2534-2535
- [10] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002**,**295**:469-472
- [11] Spencer E C, Howard J A K, McIntyre G J, et al. *Chem. Commun.*, **2006**,**3**:278-280
- [12] JIN Mei-Fang(靳梅芳). *Thesis for the Master of Shandong University*(山东大学硕士论文). **2010**.
- [13] Li Cheng-Peng(李程鹏). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士论文). **2009**.
- [14] JIN Mei-Fang(靳梅芳), DAI Fang-Na(戴昉娜), SUN Dao-Feng(孙道峰). *Chinese J. Struct. Chem*(Jiegou Huaxue), **2010**,**29**:1834-1840
- [15] Li C P, Tian Y L, Guo Y M. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, **11**:1405-1408
- [16] Li C P, Tian Y L, Guo Y M. *Polyhedron*, **2009**,**28**:505-510
- [17] Li C P, Yu Q, Zhang Z H, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**: 834-844
- [18] LIU Jian-Feng(刘建凤), CHEN Ji-Fei(陈吉妃), ZHAO Guo-Liang(赵国良). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(1):100-106
- [19] TAI Xi-Shi(台夕市), DU Lian-Cai(杜连彩), ZHAO Zeng-Bing(赵增兵). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(3):575-579
- [20] LI Xiu-Mei(李秀梅), WANG Qing-Wei(王庆伟), LIU Bo(刘博), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(6):1207-1211
- [21] LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), TAN Xiong-Wen(谭雄文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(6):1129-1132
- [22] Sheldrick G M. *SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [23] Sheldrick G M. *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Gottingen, Germany, **1997**.