

钴(II)与 1,3-间苯咪唑及间苯二甲酸根构筑的两个 配位聚合物的合成、晶体结构及性质

张春丽¹ 王红艳¹ 覃 玲² 郑和根^{*2}

(¹宿州学院化学化工学院, 宿州 234000)

(²南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以间苯咪唑(1,3-bib)和间苯二甲酸(H₂MPA)为配体,在温和的水热条件下,合成了 Co(II)的 2 个配位聚合物 {[Co(1,3-bib)(MPA)(H₂O)₂]·H₂O}_n (**1**)和 {[Co₂(1,3-bib)₂(MPA)₂]·5H₂O}_n (**2**),分别用 X-射线单晶衍射、元素分析、IR 和热重等手段对它们进行了表征,结果表明,配位聚合物 **1** 为 1D 层状结构,属于正交晶系, *Pnma* 空间群;配位聚合物 **2** 为双核 2D 结构,属于三斜晶系, *P* $\bar{1}$ 空间群。在室温下研究了它们的光学性质。

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 光学性质; 合成

中图分类号: O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)02-0303-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.015

Syntheses, Crystal Structures and Properties of Two Co(II) Coordination Polymers Based on 1,3-Bis(imidazol-1-yl)benzene and *m*-Phthalic Acid

ZHANG Chun-Li¹ WANG Hong-Yan¹ QIN Ling² ZHENG He-Gen^{*2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Two coordination polymers {[Co(1,3-bib)(MPA)(H₂O)₂]·H₂O}_n (**1**) and {[Co₂(1,3-bib)₂(MPA)₂]·5H₂O}_n (**2**) based on mixed-ligands, 1,3-bib (1,3-bib = 1,3-bis(imidazol-1-yl)benzene) and H₂MPA (H₂MPA = *m*-phthalic acid) have been synthesized by mild hydrothermal method and characterized by elemental analysis, IR spectra, TGA, and their crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The coordination polymer **1** crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pnma* and features a 1D structure. The coordination polymer **2** crystallizes in the triclinic system, space group *P* $\bar{1}$ and features a dual-core 2D structure. Ultraviolet spectroscopy studies revealed that the complexes exhibits ultraviolet absorption in the solid state at room temperature. CCDC: 954321, **1**; 1023812, **2**.

Key words: coordination polymer; crystal structure; optical property; synthesis

近年来, 由于配位聚合物表现出奇特的荧光^[1-4]、磁性^[5-6]、催化、气体吸附和储氢^[7]等性能, 因此

设计合成新型配位聚合物是当前化学研究中最活跃的领域之一。^[8-13]

收稿日期: 2014-09-26。收修改稿日期: 2014-10-31。

国家重点基础研究发展计划(No.2010CB923303), 国家自然科学基金(No.21371092), 宿州学院自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室开放课题(No.2014YKF51), 安徽高校省级自然科学研究重点项目(No.KJ2013A244、KJ2011A260), 安徽省自然科学基金(No.1408085MB40)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn; 会员登记号: S060015914M。

咪唑类和芳香羧酸类配体具有配位点多,配位方式多样性且配位能力强等特点,二者同时作为配体可以诱导出各种别具一格的配位聚合物,而咪唑类的过渡金属配位聚合物又具有独特的 π - π 共轭结构,具有良好的荧光特性,已成为重要的制备光学材料的化合物,在生物学、医学等领域具有广阔的应用前景,因此研究此类新配位聚合物具有重要意义。本文用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与配体 1,3-间苯咪唑 1,3-bib)和间苯二甲酸(H_2MPA),采用温和水热法合成了 2 个钴(II)配位聚合物 $[\{\text{Co}(1,3\text{-bib})(\text{MPA})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**)和 $[\{\text{Co}_2(1,3\text{-bib})_2(\text{MPA})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**),并对它们的结构与光学性质做了详细研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体间苯咪唑(1,3-bib)参照文献合成^[14]。Bruker Smart APEX II CCD 型单晶测试仪;Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪;VECTOR-22 型 FI-IR 光谱仪;Perkin Elmer Pyris II 热分析仪;Shimadzu UV-3600 紫外分光光度计。

1.2 配位聚合物 1 和配位聚合物 2 的合成

将 0.021 0 g (0.1 mmol)1,3-间苯咪唑,0.016 6 g (0.1 mmol) 间苯二甲酸溶于 5 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中,然后滴加已溶解 0.029 1 g (0.1 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液 5 mL,在室温下搅拌 1 h 后,转入到具有 15 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 85 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下反应 72 h。自然降温后,得到 2 种晶体:橙红色柱状晶体(配位聚合物 **1**)和紫色菱形晶体(配位聚合物 **2**)。重复该操作 4 次,均得到上述相同的结果,并且 2 种配位聚合物的颜色和

形状有很大的区别;分别将产物用蒸馏水洗涤后,室温晾干。配位聚合物 **1** 元素分析按 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CoN}_4\text{O}_7$ 计算值(%):C,49.25;H,4.10;N,11.49;实测值(%):C,49.27;H,4.13;N,11.46。主要的红外吸收峰:IR (KBr, cm^{-1}):3 399 (m),3 119 (m),1 607 (s),1 519(s),1 371(vs),1 275(m),1 069(m),929(w),855(m),744(m),700(vs);配位聚合物 **2** 元素分析按 $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_8$ 计算值(%):C,55.39;H,3.23;N,12.92;实测值(%):C,55.41;H,3.25;N,12.90。主要的红外吸收峰:IR (KBr, cm^{-1}):3 461(vs),3 124(s),1 661(vs),1 615(vs),1 570(s),1 518(vs),1 350(vs),1 265 (m),1 123 (m),1 058(vs),993(w),799(w),718(vs)。

1.3 晶体结构的测定

293 K 下,在 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$)辐射为光源测定了配位聚合物 **1** 和 **2** 的单晶结构,以 $\varphi \sim \omega$ 的扫描方式扫描,配位聚合物 **1**,在 $2.389^{\circ} \sim 28.151^{\circ}$ 范围内共收集 14 115 个衍射点,其中独立衍射点 2 646 个($R_{\text{int}} = 0.065\ 5$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 1 999 个,用于晶体结构解析;配位聚合物 **2**,在 $2.58^{\circ} \sim 28.71^{\circ}$ 范围内共收集 10 078 个衍射点,其中独立衍射点 6 365 个($R_{\text{int}} = 0.022\ 0$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 5 334 个,用于晶体结构解析;配合聚合物的结构由直接法解出,并对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法 F^2 修正。碳上的氢原子根据理论加氢得到。所有的计算均使用 SHELX-97 晶体结构解析程序包完成^[15]。配位聚合物 **1** 和 **2** 的部分晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:954321, **1**;1023812, **2**。

表 1 配位聚合物 1 和 2 的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of coordination polymers 1 and 2

Coordination polymer	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CoN}_4\text{O}_7$	$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_8$
a / nm	0.690 11(3)	1.076 04(10)
b / nm	1.705 05(7)	1.331 99(13)
c / nm	1.751 13(7)	1.437 65(14)
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Formula weight	487.33	866.56
Size / mm	0.30×0.24 ×0.22	0.28×0.24 ×0.22
Space group	$Pnma$	$P\bar{1}$
V / nm^3	2.060 51(15)	1.827 7(3)
Z	4	2

续表 1

$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.571	1.575
μ / mm^{-1}	0.885	0.975
$F(000)$	1 004	884
Goodness of fit on F^2	1.032	1.078
Reflections collected	14 115	10 078
Independent reflections (R_{int})	2 646 (0.065 5)	6 365 (0.022 0)
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.039\ 5, wR_2=0.117\ 6$	$R_1=0.041\ 9, wR_2=0.100\ 2$
R_1, wR_2 (all data)	$R_1=0.048\ 7, wR_2=0.123\ 4$	$R_1=0.051\ 6, wR_2=0.104\ 8$
$(\Delta\rho)_{\text{max}} (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	460, -607	572, -393

表 2 配位聚合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) of coordination polymers 1 and 2

1					
Co(1)-N(1)	0.210 80(16)	Co(1)-O(1)	0.211 50(11)	Co(1)-O(1W)	0.214 39(14)
Co(1)-N(1)#3	0.210 80(16)	Co(1)-O(1)#3	0.211 50(11)	Co(1)-O(1W)#3	0.214 39(14)
N(1)-Co(1)-N(1)#3	180.00(2)	O(1)-Co(1)-O(1)#3	180.00(7)	N(1)-Co(1)-O(1W)	87.22(5)
N(1)-Co(1)-O(1)	87.84(6)	N(1)-Co(1)-O(1W)#3	92.78(5)	N(1)#3-Co(1)-O(1W)	92.78(5)
N(1)#3-Co(1)-O(1)	92.16(6)	N(1)#3-Co(1)-O(1W)#3	87.22(5)	O(1)-Co(1)-O(1W)	91.96(5)
N(1)-Co(1)-O(1)#3	92.16(6)	O(1)-Co(1)-O(1W)#3	88.04(5)	O(1)#3-Co(1)-O(1W)	88.04(5)
N(1)#3-Co(1)-O(1)#3	87.84(6)	O(1)#3-Co(1)-O(1W)#3	91.96(5)	O(1W)#3-Co(1)-O(1W)	180.00(6)
2					
Co(1)-N(5)	0.213 1(3)	Co(1)-O(2)	0.207 8(2)	Co(1)-O(4)	0.221 3(2)
Co(1)-N (7)	0.211 4(3)	Co(1)-O(3)	0.212 3(2)	Co(1)-O(5)	0.203 8(2)
Co(2)-N(1)	0.211 1(3)	Co(2)-O(1)	0.211 3(2)	Co(2)-O(7)	0.200 8(2)
Co(2)-N(4)	0.217 1(3)	Co(2)-O(6)	0.204 1(2)		
O(5)-Co(1)-O(2)	95.96(10)	N(7)-Co(1)-O(3)	89.52(11)	O(5)-Co(1)-O(4)	94.22(9)
O(5)-Co(1)-N(7)	97.11(11)	O(5)-Co(1)-N(5)	89.99(11)	O(2)-Co(1)-O(4)	169.21(9)
O(2)-Co(1)-N(7)	87.53(10)	O(2)-Co(1)-N(5)	86.47(11)	N(7)-Co(1)-O(4)	87.64(10)
O(5)-Co(1)-O(3)	153.71(10)	N(7)-Co(1)-N(5)	171.15(11)	O(3)-Co(1)-O(4)	60.54(9)
O(2)-Co(1)-O(3)	109.77(9)	O(3)-Co(1)-N(5)	86.39(11)	N(5)-Co(1)-O(4)	97.14(10)
O(7)-Co(2)-O(6)	98.75(10)	O(6)-Co(2)-O(1)	150.83(10)	N(1)-Co(2)-N(4)	178.70(11)
O(7)-Co(2)-N(1)	92.50(11)	N(1)-Co(2)-O(1)	93.04(10)	O(1)-Co(2)-N(4)	86.11(10)
O(6)-Co(2)-N(1)	93.56(11)	O(7)-Co(2)-N(4)	88.71(11)		
O(7)-Co(2)-O(1)	109.31(10)	O(6)-Co(2)-N(4)	86.72(11)		

Symmetry code: #3: $-x+2, -y+2, -z+2$.

2 结果与讨论

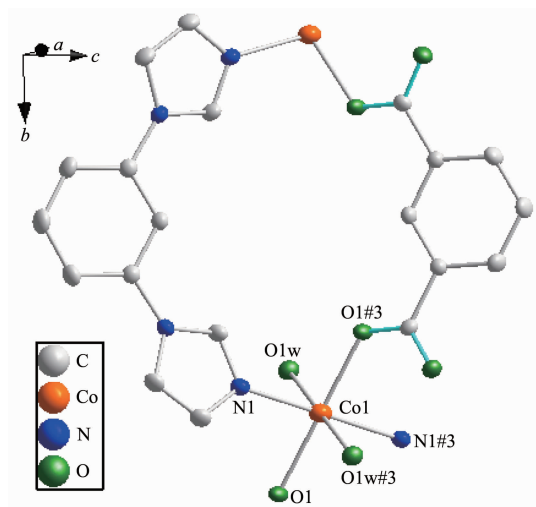
2.1 配位聚合物的晶体结构

2.1.1 配位聚合物 1 的晶体结构

配位聚合物 1 属于正交晶系, $Pnma$ 空间群, 每个不对称单元中包含 0.5 个中心钴离子, 0.5 个 1,3-bib 和 0.5 个 MPA^{2-} 配体。1,3-bib 可配位的 2 个 N

原子分别与 2 个 Co(II) 离子配位, MPA^{2-} 的 2 个羧酸根均采用单齿配位模式; 中心钴离子为六配位八面体构型(如图 1 所示), 分别与来自 2 个 1,3-bib 的 2 个 N 原子, 2 个 MPA^{2-} 的 2 个 O 原子, 以及 2 个水分子的 2 个 O 原子配位, Co-N 键长均为 0.210 80(16) nm, Co-O 键长分别为 0.211 50(11) nm、0.214 39(14) nm。Co(II) 离子与 1,3-bib 的链接形成“Z”形一维链,

一维链又通过 MPA^{2-} 连接形成了 1D 层状结构 (图 2)。



Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level, and the hydrogen atoms were omitted for clarity; Symmetry codes: #3: $-x+2, -y+2, -z+2$

图 1 配位聚合物 1 中钴(II)的配位环境图

Fig.1 Coordination environment of the coordination polymer

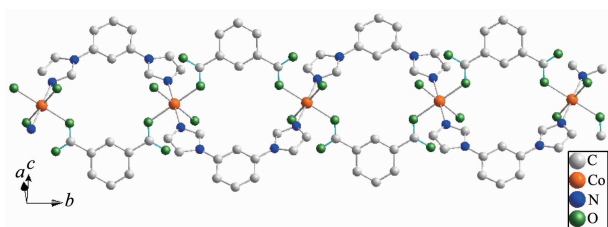


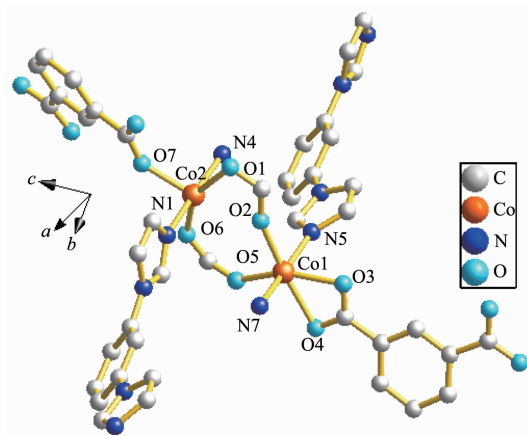
图 2 一维链通过 MPA^{2-} 连接成的 1D 层状结构

Fig.2 1D chain extends to 1D layered structure by MPA^{2-} ligand

2.1.2 配位聚合物 2 的晶体结构

配位聚合物 2 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。它的每一个不对称单元中 (如图 3 所示) 包含 2 个中心 Co(II) 离子(Co(1) 和 Co(2)), 2 个 1,3-bib 和 2 个 MPA^{2-} 配体。1,3-bib 可配位的 2 个 N 原子分别与 2 个 Co(II) 离子配位, 2 个 MPA^{2-} 的采取了 2 种不同的配位模式: 1 个 MPA^{2-} 的 2 个羧酸根中, 1 个采用单齿, 另一个采用顺顺桥式双齿配位模式; 另一个 MPA^{2-} 的 2 个羧酸根中, 1 个采用顺顺桥式双齿, 另一个采用螯合双齿配位模式。 Co(1) 和 Co(2) 的配位模式也不同: Co(1) 为六配位构型, 分别与来自 2 个 1,3-bib 的 2 个 N 原子, 3 个 MPA^{2-} 的 4 个 O 原子配位, 形成了扭曲的八面体, 它们的键长分别为 Co(1)-N(5) 0.213 1(3) nm, Co(1)-N(7) 0.211 4(3) nm, Co(1)-O(2)

0.207 8(2) nm, Co(1)-O(3) 0.212 3(2) nm, Co(1)-O(4) 0.221 3(2) nm, Co(1)-O(5) 0.203 8(2) nm; Co(2) 为五配位三角双锥构型, 分别与来自 2 个 1,3-bib 的 2 个 N 原子, 3 个 MPA^{2-} 的 3 个 O 原子配位, 它们的键长分别为 Co(2)-N(1) 0.211 1(3) nm, Co(2)-N(4) 0.217 1(3) nm, Co(2)-O(1) 0.211 3(2) nm, Co(2)-O(6) 0.204 1(2) nm, Co(2)-O(7) 0.200 8(2) nm, 2 个 Co 原子通过 2 个 MPA^{2-} 的 2 个羧酸根桥连构成双核簇, $\text{Co}\cdots\text{Co}$ 之间的距离为 0.319 54 (6) nm, 每个双核簇又通过 2 个 MPA^{2-} 和 4 个 1,3-bib 构成 2D 结构 (如图 4 所示); 而 Co(II) 离子与 1,3-bib 和 TPA^{2-} ($\text{H}_2\text{TPA} = \text{Terephthalic acid}$ 对苯二甲酸) 合成的 2D 配位聚合物^[14], 为单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 每一个最小单元中



Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level, and the hydrogen atoms were omitted for clarity

图 3 配位聚合物 2 中钴(II)的配位环境图

Fig.3 Coordination environment of the coordination polymer 2

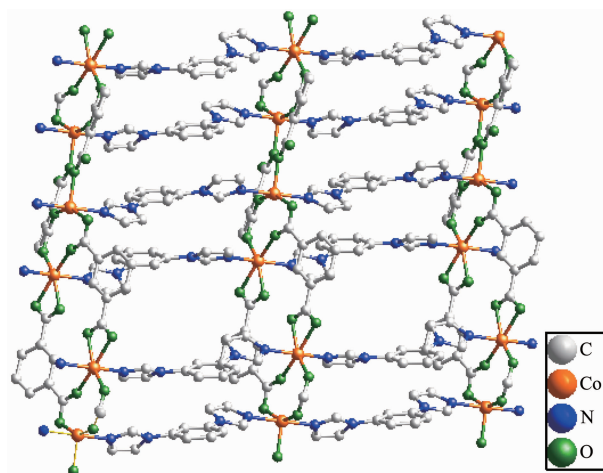


图 4 配位聚合物 2 的双核簇 2D 结构

Fig.4 2D structures of dual-core clusters of the coordination polymer 2

包含的 2 个中心 Co(II) 离子均为六配位构型, 通过 2 个 1,3-bib 桥连构成的双核簇, 每个双核簇通过 TPA^{2-} 构成 2D 层状结构, Co...Co 之间的距离为 0.426 8(2) nm; 2 个 2D 配位聚合物的结构有着较大的区别。

2.2 配位聚合物的热重分析

在 N_2 保护下, 以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测定了配位聚合物的热重性质(如图 5)。配位聚合物 **1** 在

91~122 $^\circ\text{C}$ 失重率为 11.02%, 失去 3 个配位水, 与晶体结构分析理论值 11.08% 相对应, 368 $^\circ\text{C}$ 时配位聚合物 **1** 骨架开始逐渐坍塌; 配位聚合物 **2** 热失重过程也分成 2 个阶段, 在 65~115 $^\circ\text{C}$ 失重率为 9.43%, 与失去 5 个结晶水(理论值 9.41%)相吻合, 第二个阶段在 360~616 $^\circ\text{C}$ 范围, 为配位聚合物 **2** 骨架坍塌过程。热重曲线分析表明, 2 个配位聚合物均具有良好的热稳定性。

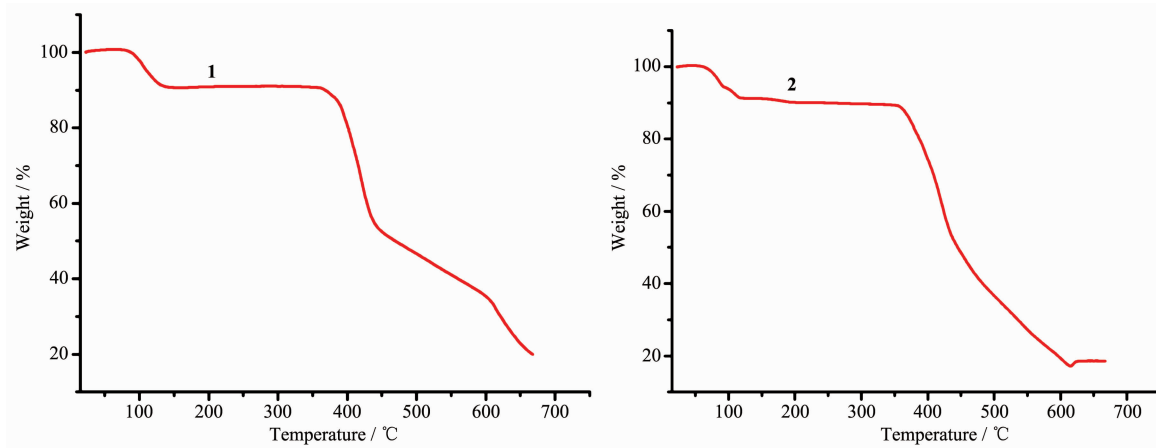


图 5 配位聚合物 **1** 和 **2** 的热重曲线

Fig.5 TG curves of coordination polymers **1** and **2**

2.3 配位聚合物的光学性质

在室温下, 对配位聚合物 **1** 和 **2** 及配体进行了固体紫外测试, 结果如图 6 所示。配位聚合物 **1** 和 **2** 与配体相比发生了明显的红移, 配位聚合物 **1** 的紫外吸收比配位聚合物 **2** 的强, 第一个吸收峰带处于

251, 248 nm 处, 这主要是配体中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的; 第二个吸收峰带处于 324, 328 nm, 归因于金属到配体的电子跃迁; 而 500, 510 nm 处的吸收峰带, 归属于金属 Co 离子的 $d \rightarrow d$ 电子跃迁 [${}^4T_{1g}(F)$ to ${}^4T_{2g}(F)$]。

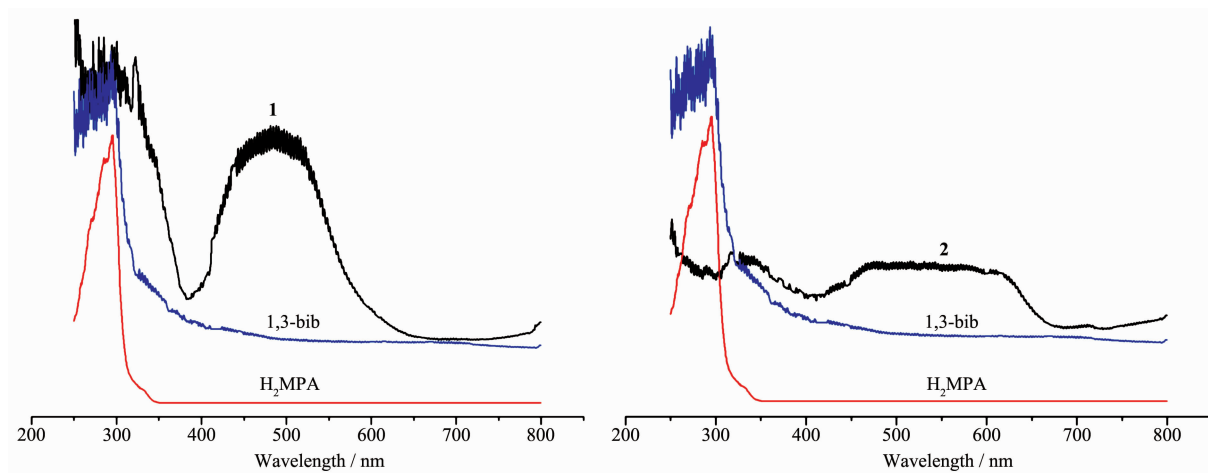


图 6 配位聚合物和配体的紫外可见谱图

Fig.6 Solid UV-Vis spectra of ligands and the coordination polymer **1** and **2**

3 结 论

在温和的水热条件下, 合成了钴的 2 个配位聚

合物 **1** 和 **2**, 分别用 X-射线单晶衍射、元素分析、IR 和热重等手段对它们进行了表征, 结果表明, 配位聚合物 **1** 的中心 Co(II) 离子为六配位八面体构型, 通

过与 2 个配体之间配位作用形成了 1D 层状结构; 配位聚合物 **2** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 2 个中心 Co(II) 离子 (Co(1) 和 Co(2)), 分别为六配位构型和五配位三角双锥构型, 通过 2 个 MPA^{2-} 的 2 个羧酸根桥连 2 个 Co(II) 离子构成双核簇, Co...Co 之间的距离为 0.319 54(6) nm, 每个双核簇又通过 4 个 1,3-bib 和 2 个 MPA^{2-} 构成 2D 结构。室温下分别对 2 个配位聚合物进行了固体紫外测试, 结果显示, 2 个配位聚合物的吸收峰与配体相比发生了明显的红移, 分别在 500, 510 nm 左右具有紫外吸收, 是较好的潜在光学材料。

参考文献:

- [1] Qin L, Li Y Z, Guo Z J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**: 5783-5791
- [2] ZHANG Chun-Li(张春丽), QIN Ling(覃玲), ZHENG He-Gen(郑和根) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(11):2347-2350
- [3] Perry J J, Perman J A, Zaworotko M J. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1400-1417
- [4] Yang Q X, Huang L F, Zhang M D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**(2):440-445
- [5] ZHANG Chun-Li(张春丽), QIN Ling(覃玲), ZHENG He-Gen(郑和根), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(10):2157-2161
- [6] Uemura K, Yamasaki Y, Komagawa Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**:6662-6665
- [7] Qin L, Hu J S, Zhang M D, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**: 10757-10759
- [8] ZHANG Chun-Li(张春丽), QIN Ling(覃玲). *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2013**, **42**(11):2466-2469
- [9] ZHENG Chang-Zheng(郑长征), SONG Bin(宋斌), XU Shou-Wei(徐守卫), et al. *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2013**, **42**(11):2455-2460
- [10] Zhang C L, Qin L, Zheng H G. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, **36**:192-194
- [11] Zhan M D, Qin L, Di C M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:3957-3963
- [12] Shi Z Q, Ji N N, Zhao R G, et al. *Struct. Chem.*, **2011**, **22**: 225-233
- [13] YANG Juan(杨娟), DAI Jun(戴俊), LI Fei-Fei(李飞飞). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(9):1605-1611
- [14] Laura S, Volodymyr B, Ronny G, et al. *Polyhedron*, **2012**, **44**:179-186
- [15] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.