

文章编号:1673-0062(2016)03-0084-04

吡啶二甲酸及邻菲啰啉混配 Co(II) 化合物的合成与晶体结构

王小峰,廖锦嫦,谢 睿

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:成功合成了一个 2,6-吡啶二甲酸和邻菲啰啉混合配位的二价钴配合物 $[\text{Co}(\text{HPDC})_2(\text{phen})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 对其进行了元素分析及 X-射线单晶结构表征. 该化合物结晶于三斜晶系, P-1 空间群, 其晶体学参数为: $M_r = 643.42$, $a = 0.69725(1) \text{ nm}$, $b = 1.32146(2) \text{ nm}$, $c = 1.49304(3) \text{ nm}$, $\alpha = 74.689(1)^\circ$, $\beta = 89.396(1)^\circ$, $\gamma = 84.575(1)^\circ$, $V = 1.32075(4) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.618 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.726 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 662$. 化合物的结构由直接法解出, 用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法校正. 最终可靠因子为 $R_1 = 0.0730$, $wR_2 = 0.2424$ 及 $S = 1.08$. 该化合物通过未配位羧基与结晶水之间的氢键及邻菲啰啉的 π - π 堆积等超分子作用最终形成三维超分子结构.

关键词:钴; 吡啶二羧酸; 合成; 晶体结构

中图分类号: O627.3 **文献标识码:** B

Synthesis and Crystal Structure of a Cobalt Complex with Pyridinedicarboxylic Acid and O-phenanthroline

WANG Xiao-feng, LIAO Jin-chang, XIE Rui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China,
Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: A new cobalt complex with pyridinedicarboxylate and o-phenanthroline has been synthesized and characterized by elemental analysis and X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to triclinic, space group P-1 with $M_r = 643.42$, $a = 0.69725(1) \text{ nm}$, $b = 1.32146(2) \text{ nm}$, $c = 1.49304(3) \text{ nm}$, $\alpha = 74.689(1)^\circ$, $\beta = 89.396(1)^\circ$, $\gamma = 84.575(1)^\circ$, $V = 1.32075(4) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.618 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.726 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 662$. The structure was solved by direct method and refined by block-matrix least-squares techniques to the final $R_1 = 0.0730$, $wR_2 = 0.2424$ and $S = 1.08$. Through hydrogen bonds and π - π stacking,

收稿日期: 2016-03-18

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目(11C1085); 南华大学留学回国启动基金资助项目(2015XQD53)

作者简介: 王小峰(1969-), 男, 湖南衡阳人, 南华大学化学化工学院副教授, 博士. 主要研究方向: 功能配合物.

compound 1 formed three dimension supra-molecular net.

key words: cobalt; pyridine dicarboxylic acid; synthesis; crystal structure

金属—有机配合物,也被称为无机有机杂化材料.该领域的研究是近二十年来材料科学中的热点领域之一.其结构变化纷繁复杂,表现出极大的物质结构及拓扑网络多样性:从离散寡聚体、一维单链到多重链式结构、二维层状结构到三维立体框架结构^[1-5].与此同时,金属有机配合物在包括气体吸附存储、分子磁体、固体荧光、铁电及催化作用等领域表现出来的潜在应用价值,因此也受到化学家及材料科学家们的广泛关注.通过晶体工程可以构筑高维配位聚合物,同样也可以选择有机配体以设计建立在氢键等相互作用之上的超分子化合物,这些超分子体系也能够成为具有非常优异性能的新材料^[6-8].

吡啶二甲酸是合成医药、农药和颜料以及发光材料的中间体,广泛应用于医药、化工、食品及生产生活中,具有不可替代的作用与价值^[9].由于其具有的两个羧酸基团和一个吡啶氮原子既可作为配位点,也可以充当氢键的给体或者受体.正由于此,引入吡啶二甲酸作为共配体,既可以使羧基与金属形成配位键,也可以以之建立起分子间的氢键相互作用,使得构筑丰富的超分子体系成为可能^[10].因此吡啶二甲酸是目前常使用的有机配体在超分子材料的合成中占有更重要的位置.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

6-甲基烟酸, A.R.; 37% 盐酸, A.R.; 高锰酸钾, A.R.; 六水合硝酸钴 A.R.; 邻菲啰啉, A.R.

Carlo Erballo 型元素分析仪, Bruker SMART 1000 CCD X-射线单晶衍射仪.

1.2 实验步骤

1.2.1 2,5'-吡啶二甲酸的合成

配体按图 1 所示路线合成:在带有控温装置及冷凝管的三颈烧瓶中,加入 6-甲基烟酸及其五倍质量的蒸馏水.在磁力搅拌情况下,再少量多次加入 1.5 倍化学计量的 KMnO_4 固体.加完后加热回流 3~5 h,然后冷却至室温.抽滤,并用少量蒸馏水洗涤滤饼 2~3 次.合并滤液,以浓盐酸调节 pH 值为 1~2.过滤,真空干燥得到白色固体,收率 85%.

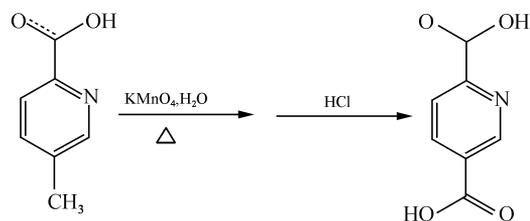


图 1 2,5'-吡啶二甲酸的合成路线示意图

Fig.1 The synthetic route of pyridinedicarboxylic acid

1.2.2 配合物 $[\text{Co}(\text{HPDC})_2(\text{phen})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol), 2,5'-吡啶二甲酸 (1 mmol) 和邻菲啰啉 (0.5 mmol) 加入 30 mL 蒸馏水中,磁力搅拌 1 h,混合物移入到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,加热到 135 °C 并保温 24 h 后停止反应.冷却到室温,过滤,暗红色滤液放置于暗处,约两周后析出紫红色块状晶体.化学式.元素分析计算值(%): C 48.53, H 3.76, N 8.71, 实验值(%): C 48.39, H 3.83, N 8.59.

2 结果与讨论

2.1 配合物 $[\text{Co}(\text{HPDC})_2(\text{phen})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构的测定

选取大小为 0.20 mm × 0.20 mm × 0.10 mm 的晶体于 296(2) K 下,用 Bruker SMART CCD X-ray 衍射仪,采用石墨单色化的 $\text{Mo} / \text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 射线为光源,以 ω -2 θ 扫描方式在 $1.4^\circ \leq \theta \leq 29.1^\circ$ 范围内,共收集 7003 个衍射点,其中独立衍射点 5412 个 ($I > 2\sigma(I)$ ($R_{int} = 0.029$)) 用于晶体解析.晶体结构由直接法解出,并对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法校正.氢原子为平衡原子,除吡啶二甲酸羧基上的氢原子通过电子密度寻峰等得到外,其他碳原子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^[11].详细的晶体数据和测定数据列于表 1,其选择的键长和键角列于表 2.

表1 化合物的晶体数据和测定数据参数

Table 1 Crystal data and structure refinements for [Co(HPDC)₂(phen)] · 4H₂O

Compound(化合物)	[Co(HPDC) ₂ (phen)] · 4H ₂ O
Empirical formula(分子式)	C ₂₆ H ₁₆ CoN ₄ O ₈ · 4(H ₂ O)
Formula weight(分子量)	643.42
Temperature(温度)/K	296(2)
Wavelength(波长)/nm	0.071073
Crystal system(晶系)	Triclinic
Space group(空间群)	P-1
Unit cell dimensions(晶胞参数)	
<i>a</i> /nm	0.69725(1)
<i>b</i> /nm	1.32146(2)
<i>c</i> /nm	1.49304(3)
α /°	74.689(1)
β /°	89.396(1)
γ /°	84.575(1)
Volume(晶胞体积)/nm ³	1.32075(4)
Z(晶胞中分子数)	2
Density(密度 calculated)/(g · cm ⁻³)	1.618
Absorption coefficient(吸收校正因子)/mm ⁻¹	0.726
<i>F</i> (000)(单胞中电子数)	662
Crystal size/mm ³ (晶体大小)	0.20 × 0.20 × 0.10
θ range for data collection(数据收集角度范围)/°	1.4–29.1
Reflection collected(衍射点数目)	4571
Independent reflections(独立衍射点数目)	7003 [<i>R</i> _{int} = 0.029]
Data / restraints / parameters(精修衍射点数目)	7003 / 0 / 384
Goodness-of-fit on <i>F</i> ² (拟合优度)	1.08
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)](残差因子)	<i>R</i> ₁ = 0.0730, <i>wR</i> ₂ = 0.2424
Largest diff. peak and hole(电子密度)/e nm ⁻³	–620 and 2570

表2 化合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of [Co(HPDC)₂(phen)] · 4H₂O

Co(1)–N(1)	0.1909(3)	Co(1)–N(4)	0.1952(4)
Co(1)–N(2)	0.1912(4)	Co(1)–O(2)	0.1891(3)
Co(1)–N(3)	0.1951(3)	Co(1)–O(5)	0.1891(3)
O(2)–Co(1)–O(5)	179.37(12)	O(5)–Co(1)–N(3)	89.70(14)
O(2)–Co(1)–N(1)	85.05(14)	O(5)–Co(1)–N(4)	91.46(14)
O(2)–Co(1)–N(2)	95.01(14)	N(1)–Co(1)–N(2)	91.17(15)
O(2)–Co(1)–N(3)	90.85(14)	N(1)–Co(1)–N(3)	174.65(17)
O(2)–Co(1)–N(4)	88.90(14)	N(1)–Co(1)–N(4)	92.43(15)
O(5)–Co(1)–N(1)	94.42(14)	N(2)–Co(1)–N(3)	92.61(15)
O(5)–Co(1)–N(2)	84.65(14)	N(2)–Co(1)–N(4)	174.89(14)

2.2 配合物 [Co(HPDC)₂(phen)] · 4H₂O 的结构描述

配合物结晶于三斜晶系, P-1 空间群. 它的分

子结构如图 2 所示. 每个独立单元里包含一个 Co(II) 离子、两个吡啶二羧酸、一个邻菲啰啉配体及 4 个结晶水分子. Co1 为六配位, 来自邻菲啰啉

的两个 N 原子与分别来自两个吡啶二甲酸的 N 原子构成其配位赤道平面,同时两个顶点被羧基 O 原子占据.四个 Co-N 键的键长分别为 Co(1)-N(1) 0.1909(3), Co(1)-N(2) 0.1912(4), Co(1)-N(3) 0.1951(3) 及 Co(1)-N(4) 0.1952(4) nm; 两个 Co-O 键的键长都是 0.1891(3) nm, 较 Co-N 键长度稍短, 最终形成畸变的八面体构型.

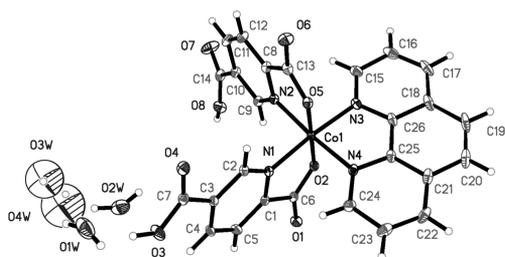


图2 配合物的分子结构图

Fig.2 ORTEP diagram (30% thermal probability level ellipsoids) of $[Co(HPDC)_2(phen)] \cdot 4H_2O$

由于两个吡啶二甲酸配体的两个羧基都只有一个羧基脱去了质子,且即使是脱去质子的羧基也只使用了其中一个羧基的 O 原子与 Co(II) 配位,因此其未参与配位的羧基氧原子像未脱去质子的羧基一样与来自结晶水形成 O-H...O 氢键,同时也能与邻近分子的邻菲罗啉上的次甲基基团上 C 原子形成 C-H...O 氢键(图3中的虚线).

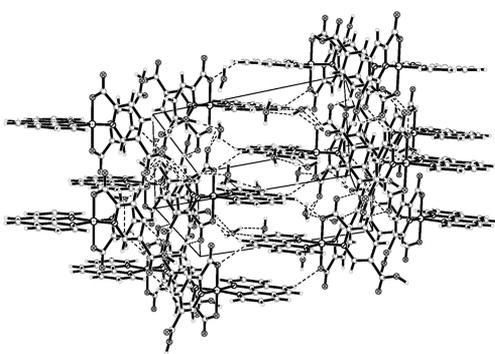


图3 配合物的透视堆积图(虚线代表氢键)

Fig.3 Perspective view of the packing structure of $[Co(HPDC)_2(phen)] \cdot 4H_2O$

除此之外,相邻分子的邻菲罗啉基团之间的距离为 0.34 nm,表明存在很强的 $\pi-\pi$ 堆积作用.

正是通过这些丰富的氢键及 $\pi-\pi$ 堆积相互作用,化合物最终构筑成为如图3所示的三维超分子结构.

参考文献:

- [1] Wang X F, Chen Z Q, Yang P F, et al. Cobalt (II) complex with pyridyl nitronyl nitroxide radical: Synthesis, Crystal Structure and magnetic property of $[Co(PyNIT)_2(PhCOO)_2(H_2O)_2]$ [J]. Russ. Coord. Chem., 2012, 38(12): 847-851.
- [2] 刘光祥, 徐衡, 任小明. 一维配合物 $\{[Cd(BDC)(bpimb)_{0.5}(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ 的水热合成、晶体结构和荧光性质研究 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(10): 1851-1855.
- [3] Wang X F, Zhang X L, Zhou X, et al. A Copper-Carboxylate Layer-Framework with pseudo-Kagomé net: synthesis, structure and magnetic property [J]. Z. Anorg. Allg. Chem., 2012, 638(9): 1365-1369.
- [4] Wang X F, Zhang Y B, Lin Y Y. Achiral diamondoid or chiral quartz net: the effect of substituents in the topologies and catenation of coordination polymers based on tetrahedral $Cd(COO)_4$ building units [J]. CrystEngComm, 2013, 15(17): 3470-3477.
- [5] Wang X F, Zhang Y B, Xue W, et al. Two temperature-induced isomeric metal-carboxylate frameworks based on different linear trinuclear $Co_3(OOCR)_8$ clusters exhibiting different magnetic behaviours [J]. CrystEngComm, 2010, 12(11): 3834-3839.
- [6] Lehn J M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives [M]. Weinheim: VCH, 1995.
- [7] Braga D, Grepioni F. Crystal engineering: from molecules and crystals to materials [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [8] Wu R F, Zhang T L. Ferromagnetic transition in a bimetallic molecular system [J]. Chinese J. Struct. Chem., 2006, 25: 849-853.
- [9] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 4, 57, 68.
- [10] 胡宗球, 叶效昭, 宋学刚, 等. 以吡啶二羧酸根及联咪唑为配体的双核锌配合物的水热合成、晶体结构、性质和量子化学计算 [J]. 无机化学学报, 2011, 27(10): 1993-1998.
- [11] Sheldrick G M. SHELX-97, Programs for Crystal Structure Solution and Refinement [J]. Acta Crystallographica, 1984, 40(a1): C440-C440.