

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a Cobalt(II) Coordination Polymer Assembled by 4,4'-(Ethane-1,2-diylldioxy)dibenzoic Acid

Wei Wang, Xuexin Li, Weicheng Li, Yu Wang, Lingying Meng, Xiumei Li

Faculty of Chemistry, Tonghua Normal University, Tonghua Jilin
Email: lixm20032006@163.com

Received: Sep. 1st, 2017; accepted: Sep. 20th, 2017; published: Sep. 28th, 2017

Abstract

A coordination polymer formulated as $[\text{Co}(\text{eoba})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_2boba = 4,4'-(ethane-1,2-diylldioxy) dibenzoic acid, phen = 1,10-phenanthroline) has been hydrothermally synthesized and structurally characterized by elemental analysis, IR, TG and single-crystal X-ray diffraction. The title compound ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CoN}_2\text{O}_9$) crystallizes in the monoclinic system, space group $P2(1)/c$ with $a = 13.708(5)$ Å, $b = 20.237(5)$ Å, $c = 10.158(5)$ Å, $\beta = 105.071(5)^\circ$, $V = 2721.0(18)$ Å³, $M_r = 593.44$, $D_c = 1.449$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.688$ mm⁻¹, $F(000) = 1228$, $Z = 4$, the final $R = 0.0409$ and $wR = 0.0933$. It exhibits a two-dimensional network structure and extended into a supramolecular framework through hydrogen bonds and π - π interactions.

Keywords

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Cobalt Complex,
4,4'-(Ethane-1,2-diylldioxy)dibenzoic Acid

由4,4'-(乙烷-1,2-二氧基)-二苯甲酸构筑的钴(II)配合物的水热合成与晶体结构

王伟, 李雪鑫, 李韦成, 王宇, 孟玲英, 李秀梅

通化师范学院, 化学学院, 吉林 通化
Email: lixm20032006@163.com

收稿日期: 2017年9月1日; 录用日期: 2017年9月20日; 发布日期: 2017年9月28日

摘要

采用水热法合成了一个分子式为 $[\text{Co}(\text{eoba})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的配合物($\text{H}_2\text{boba} = 4,4'$ -(乙烷-1,2-二氧基)-二苯甲酸, $\text{phen} = 1,10$ -邻菲咯啉), 并对其进行了元素分析、红外光谱、热重和X-射线单晶衍射的结构解析。该配合物($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CoN}_2\text{O}_9$)属于单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群, 晶体学数据: $a = 13.708(5) \text{ \AA}$, $b = 20.237(5) \text{ \AA}$, $c = 10.158(5) \text{ \AA}$, $\beta = 105.071(5)^\circ$, $V = 2721.0(18) \text{ \AA}^3$, $M_r = 593.44$, $D_c = 1.449 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.688 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1228$, $Z = 4$ 。直接法解析原子位置的结果显示: $R = 0.0409$, $wR = 0.0933$ 。该配合物为二维网状结构, 并通过氢键和 π - π 堆积形成超分子结构。

关键词

水热合成, 晶体结构, 钴配合物, 4,4'-(乙烷-1,2-二氧基)-二苯甲酸

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

配位聚合物是由金属离子或金属团簇与有机配体通过配位键形成的化合物[1]。近年来, 配位聚合物受到国内外研究者的广泛关注, 现已成为配位化学, 材料化学和生物科学等领域的主流热点。配位聚合物与无机物和有机物小分子相比存在很多优点, 它结合了复合高分子和配位化合物的特点, 而且结构的多样性以及结构的可调控性决定该类材料的用途多样化, 因此在磁性材料、非线性光学材料、催化、气体吸附、生物活性等领域有着重要或潜在的前景[2]-[8]。在配合物制备过程中, 水热合成法发挥独特的作用, 其可以改变反应物的反应活性, 有利于生长缺陷少的完美晶体[9] [10]。基于此, 我们课题组选用4,4'-(乙烷-1,2-二氧基)-二苯甲酸、1,10-邻菲咯啉和过渡金属钴离子合成了一个新的配合物 $[\text{Co}(\text{eoba})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, 并描述了该配合物的结构和部分性质。

1. 实验部分

1.1. 试剂

配体 4,4'-(乙烷-1,2-二氧基)-二苯甲酸、1,10-邻菲咯啉购于济南恒化科技有限有限公司, $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为市售, 使用前没有进一步纯化。

1.2. 测试仪器

德国 Vario EL(III)型元素分析仪; 美国尼高力 6700 型红外光谱仪(KBr 压片, $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$); 日本精工热重差热综合热分析仪(TG/DTA6300); 德国 Bruker D8 Quest CMOS 单晶 X 射线衍射仪。

1.3. 配合物 $[\text{Co}(\text{eoba})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将 0.2 mmol $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.15 mmol H_2eoba 、0.15 mmol phen 和 10 cm^3 蒸馏水加入到 30 毫升聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 再放入烘箱中, 慢慢升温至 150°C , 反应 5 天后, 以每小时 5°C 的速度降至室温, 得到粉色块状晶体, 产率约为 39%。化学式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CoN}_2\text{O}_9$ 。元素分析计算值(%): C, 56.67; H, 4.42; N, 4.72。实验值(%): C, 56.07; H, 4.012; N, 4.02。IR (KBr, cm^{-1}): 3403w, 1608m, 1589m,

1513m, 1428s, 1387m, 1244s, 1167w, 1141w, 1068w, 941w, 850m, 788w。

1.4. 配合物晶体结构的测定

选取大小为 0.55 mm × 0.13 mm × 0.10 mm 的配合物晶体, 采用 Bruker D8 QUEST CMOS X 射线衍射仪上, 使用经过石墨单色器单色化的 Mo-K α 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。在 $3.68^\circ \leq 2\theta \leq 51.78^\circ$ 的范围内, 应用 Smart 程序收集 5274 个独立衍射点, 其中可观察的($I > 2\sigma(I)$)衍射点有 4391 个。

晶体结构由直接法解得, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子: $R_1 = 0.0409$, $wR_2 = 0.0933$, $S = 1.129$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.000$; 差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\min} = 0.414 \text{ e/\AA}^3$, 最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\max} = -0.306 \text{ e/\AA}^3$ 。所有计算在 PC 机上用 SHELXL-97 程序包完成[11] [12]。

2. 结果与讨论

2.1. 配合物[Co(eoba)(phen)(H₂O)₂] \cdot H₂O 的晶体结构

配合物[Co(eoba)(phen)(H₂O)₂] \cdot H₂O 的选择性键长及键角列于表 1。单晶 X-射线研究表明, 该配合物为单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群, 具有二维网状结构。配合物中 Co(II)的配位环境如图 1 所示, 其非对称单

Table 1. Selected bond lengths (\AA) and bond angles ($^\circ$)

表 1. 选择性键长(\AA)和键角($^\circ$)

| 键 | 键长 | 键 | 键长 | 键 | 键长 |
|-------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| Co(1)-O(1) | 2.160(2) | Co(1)-O(2) | 2.1299(19) | Co(1)-O(1W) | 2.029(2) |
| Co(1)-O(2W) | 2.0813(19) | Co(1)-N(1) | 2.152(2) | Co(1)-N(2) | 2.129(2) |
| 键角 | ($^\circ$) | 键角 | ($^\circ$) | 键角 | ($^\circ$) |
| O(1W)-Co(1)-O(2W) | 85.49(8) | O(1W)-Co(1)-N(2) | 103.18(10) | O(2W)-Co(1)-N(2) | 94.47(9) |
| O(1W)-Co(1)-O(2) | 101.99(8) | O(2W)-Co(1)-O(2) | 95.55(8) | N(2)-Co(1)-O(2) | 153.52(9) |
| O(1W)-Co(1)-N(1) | 91.20(9) | O(2W)-Co(1)-N(1) | 170.50(8) | N(2)-Co(1)-N(1) | 77.59(9) |
| O(2)-Co(1)-N(1) | 93.85(8) | O(1W)-Co(1)-O(1) | 162.64(8) | O(2W)-Co(1)-O(1) | 92.26(8) |
| N(2)-Co(1)-O(1) | 94.15(9) | O(2)-Co(1)-O(1) | 61.03(7) | N(1)-Co(1)-O(1) | 93.51(8) |

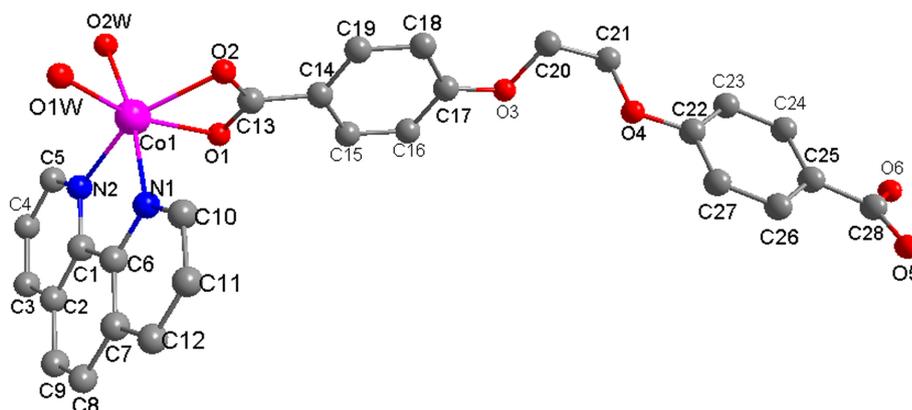


Figure 1. The coordination environment of the Co(II) ion

图 1. 配合物中 Co(II)离子的配位情况

元含有 1 个 Co(II)离子, 1 个 eoba 配体, 1 个 phen 配体, 2 个配位水分子和 1 个结晶水分子。每个 Co(II)离子是六配位的与 2 个来自于 phen 配体上的氮原子(N(1), N(2))、2 个来自于 eoba 配体上的羧基氧原子(O(1), O(2))和 2 个配位水分子(O(1W), O(2W))配位, 呈现畸变的八面体几何构型。其 Co-N 键长范围为 2.152(2)~2.129(2) Å, Co-O 键长范围为 2.029(2)~2.160(2) Å, N(O)-Co-O(N)键角范围为 61.03(7)~170.50(8)°。在配合物中, 1 个羧基氧原子(O(2))、2 个氮原子(N(1), N(2))和 1 个配位水分子(O(2W))位于八面体的基面上, 而另外 1 个配位水分子(O(1W))和 1 个羧基氧原子(O(1))位于相反方向的轴向位置。

配合物中 phen 配体采用典型的螯合配位模式, 而每个 eoba 配体采取 μ -2 配位模式。进一步研究晶体的堆积图表明, 配合物中存在着 O-H...O 氢键相互作用, 即 eoba 配体的羧基氧原子和水分子之间的氢键作用(表 2)。此外, phen 配体的吡啶环和 eoba 配体的苯环间存在着 π - π 堆积作用(表 3)。因此, 通过氢键和 π - π 相互作用, 配合物进一步扩展成二维超分子网络结构(图 2)。

2.2. 配合物的红外光谱分析

配合物的红外光谱(图 3)数据显示在 3403 cm^{-1} 处的弱吸收可归结为水分子的特征吸收峰, 1608 cm^{-1} 处的强吸收峰为羧基的非对称伸缩振动频率, 1428 cm^{-1} 处的强吸收峰为羧基的对称伸缩振动频率, 其差值为 180 cm^{-1} (<200 cm^{-1}), 表明羧基为双齿配位模式[13], 与解析结果一致。

2.3. 配合物的热重分析

为了研究标题配合物的热稳定性, 在氮气保护下, 温度 20°C~1000°C, 10°C/min 的升温速度对样品进行热重分析。TG 曲线(图 4)表明, 第一步失重 11.2%, 从 21 到 90°C 对应于水分子的去除(计算值: 12.2%)。进一步加热后, 一个明显的失重(67.6%)发生在 350°C~796°C 温度范围内, 对应于配体 eoba 和 phen 的失去(计算值: 69%)。796°C 后, 没有失重现象, 配合物完全分解。

Table 2. Hydrogen bond length and bond angle

表 2. 氢键键长和键角

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | \angle (DHA) | Symmetry codes |
|----------------------|--------|----------|----------|----------------|--------------------|
| O(1W)-H(1WA)...O(6) | 0.82 | 1.91 | 2.703(3) | 161 | $x, 1/2-y, -1/2+z$ |
| O(1W)-H(1WB)...O(5) | 0.91 | 1.73 | 2.634(3) | 179 | $x, -1+y, z$ |
| O(2W)-H(2WA)...O(5) | 0.91 | 1.86 | 2.755(3) | 167 | $x, 1/2-y, 1/2+z$ |
| O(2W)-H(2WB)...O(6) | 0.91 | 1.79 | 2.696(3) | 172 | $x, -1+y, z$ |
| O(3W)-H(3WA)...O(3W) | 0.85 | 1.77 | 2.556(9) | 153 | $1-x, -y, -z$ |
| O(3W)-H(3WB)...O(1) | 0.85 | 2.04 | 2.880(7) | 167 | $1-x, -y, 1-z$ |

Table 3. Parameters between the Planes

表 3. 平面间参数

| Plane | Distance between ring Centroids (Å) | Dihedral Angle(°) | Perpendicular distance of Plane(I) on ring J (Å) | Perpendicular distance of Plane(J) on ring I (Å) |
|---|-------------------------------------|-------------------|--|--|
| N(1)C(6)C(7)C(12)C(11)C(10)(I)-> N(1')C(6')C(7')C(12')C(11')C(10')(J)[3656] | 3.493(2) | 0 | -3.3230(11) | -3.3230(11) |
| C(22)C(23)C(24)C(25)C(26)C(27)(I)-> C(22')C(23')C(24')C(25')C(26')C(27')(J) [3746] | 3.884(3) | 0 | 3.6105(12) | 3.6105(12) |

[3656] = 1-x, -y, 1-z; [3746] = 2-x, -1-y, 1-z.

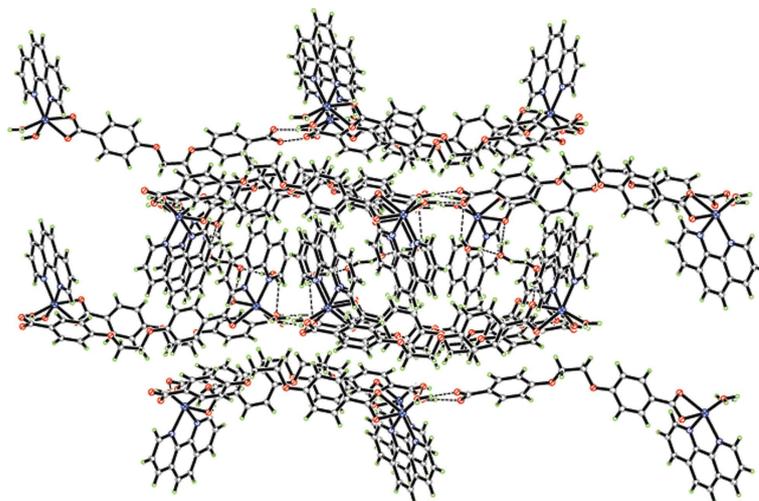


Figure 2. Two-dimensional supramolecular framework (along *c* axis)

图 2. 二维超分子结构(沿 *c* 轴方向)

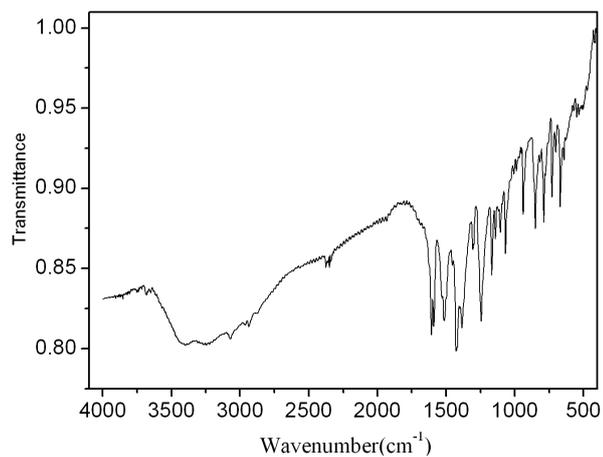


Figure 3. IR spectrum of the complex

图 3. 配合物的红外光谱图

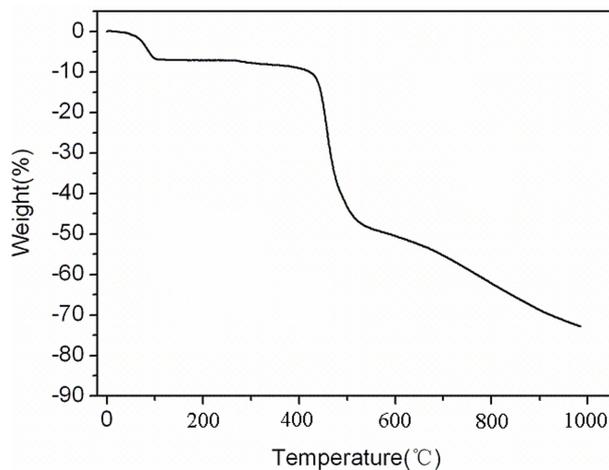


Figure 4. The curve of the complex

图 4. 配合物的 TG 曲线

3. 结论

本论文采用有机芳环羧酸(4,4'-(乙烷-1,2-二氧基)-二苯甲酸)同含 N 配体(1,10-邻菲咯啉)混合使用,成功合成了一种新型的无机-有机杂化配合物,并对它的红外光谱、热重性质进行了研究。该配合物为二维网状结构,并通过氢键和 π - π 堆积形成了超分子网状结构,水热合成方法为它们的成功制备提供了可能。今后将继续研究配合物在磁性、催化等方面潜在的应用价值。

基金项目

通化师范学院大学生创新创业训练计划项目“基于 4,4'-(乙烷-1,2-二氧基)-二苯甲酸配体与过渡金属配合物的自组装及其性能研究”(thsys1141)。

参考文献 (References)

- [1] 李启彭, 罗家刚, 和晓全, 等. 手性配位聚合物的构筑及其应用[J]. 化学通报, 2016, 79(11): 1021-1027.
- [2] 刘一男, 康宏玲, 胡爽, 等. 配位聚合物研究进展[J]. 福建质量管理, 2016(3): 197.
- [3] 刘晓玲, 范莉莉, 田莉莉. 金属-有机配位聚合物的制备、表征及应用[J]. 当代化工, 2016, 45(6): 1299-1300.
- [4] 郑凌云. 双(2-甲基咪唑)配位聚合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- [5] 黄妙龄, 吴文士, 陈婉贞. N-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸构筑的一维配位聚合物的合成、晶体结构和荧光性质[J]. 无机化学学报, 2017, 33(1): 66-72.
- [6] Cirujano, F.G., Corma, A. and Llabrés i Xamena, F.X. (2015) Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for the Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest. *Catalysis Today*, **257**, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.015>
- [7] Maji, T.K. and Kitagawa, S. (2007) Chemistry of Porous Coordination Polymers. *Pure and Applied Chemistry*, **79**, 2155-2177. <https://doi.org/10.1351/pac200779122155>
- [8] Furukawa, H., Müller, U. and Yaghi, O.M. (2015) “Heterogeneity within Order” in Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 3417-3430. <https://doi.org/10.1002/anie.201410252>
- [9] 鲁慧彬, 彭勇, 王正宝. 水热合成过程中 Silicalite-1 晶体形貌和尺寸的调控[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(3): 461-467.
- [10] 陈延民, 王景梅, 陈飞鹏, 等. 基于酰肼和菲咯啉配体的镉、铜配合物的水热合成、晶体结构和性质[J]. 无机化学学报, 2016, 32(3): 434-440.
- [11] Sheldrick, G.M. (1997) SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure. University of Göttingen, Germany.
- [12] Sheldrick, G.M. (1997) SHELXS 97, Program for the Refinement of Crystal Structure. University of Göttingen, Germany.
- [13] Bellamy, L.J. (1958) *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：jocr@hanspub.org