

[[Co(4,4'-bipy)(ambdc)(H₂O)₂](4,4'-bipy)(DMF)]_n 合成与晶体结构

何洪银^{*1} 周以力¹ 朱龙观²

¹ 嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001

² 浙江大学化学系, 杭州 310027

关键词: 配位聚合物; 5-氨基间苯二甲酸; 二维网络结构

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0142-03

The Synthesis and Crystal Structure [[Co(4,4'-bipy)(ambdc)(H₂O)₂](4,4'-bipy)(DMF)]_n

HE Hong-Yin^{*1} ZHOU Yi-Li¹ ZHU Long-Guan²

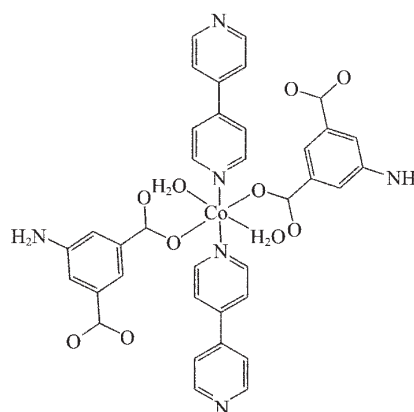
¹ School of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing College, Jiaxing, Zhejiang 314001

² Department of Chemistry Zhejiang University, Hangzhou 310027

Abstract: A novel coordination polymer of [[Co(4,4'-bipy)(ambdc)(H₂O)₂](4,4'-bipy)(DMF)]_n has been synthesized using 5-aminoisophthalic acid (H₂ambdc), 4,4'-bipyridine(4,4'-bipy) and metal salts. The ambdc ligand in title compound has a μ_2 -monodentate coordination mode and the structure of the title compound is a two-dimensional network. CCDC: 279054.

Key words: coordination polymer; 5-aminoisophthalic acid; two-dimensional network

近年来, 取代在5位上的间苯二甲酸(取代基为: -SO₃H, -NH₂, -OH, -NO₂等)衍生物与过渡金属形成的配位聚合物, 由于其具有新奇的结构, 而且是潜在的功能材料而备受关注^[1-4]。Yaghi等人认为, 取代基对配位聚合物的结构和性能具有重要的修饰作用^[5]。因此我们在研究5-硝基间苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸与过渡金属形成的配位聚合物结构的同时^[6,7], 选择了5-氨基间苯二甲酸作为酸性配体, 氨基不仅能用其氮原子与金属配位, 还能形成氢键, 能够提供丰富的配位方式。我们曾经报道了[[Co(4,4'-bipy)(hmbdc)(H₂O)₂](4,4'-bipy)(DMF)]_n的合成与结构^[8](hmbdc为5-羟基间苯二甲酸), 在此我们合成了一个类似的结构[[Co(4,4'-bipy)(ambdc)(H₂O)₂](4,4'-bipy)(DMF)]_n, 其中ambdc²⁻为5-氨基间苯二甲酸根。



1 实验部分

1.1 化合物的合成

称取 0.0869 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 0.0548 g 5-氨基

收稿日期: 2005-05-15。收修改稿日期: 2005-09-29。

*通讯联系人。E-mail: hhy123@163.com

第一作者: 何洪银, 男, 39岁, 副教授; 研究方向: 过渡金属配位化学。

基间苯二甲酸,用 10 mL DMF 溶解。再称取 0.093 3 g 4,4'-联吡啶,溶解在 10 mL CH_3OH 中。将两者混合在 100 mL 的烧杯中。室温下静置一个月左右析出红色块状晶体。

1.2 晶体结构的测定

选择大小合适的晶体,在带有石墨单色器的 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪上进行结构测定。用 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 Φ - ω 扫描方式,

收集衍射强度数据。共收集 36 854 个衍射数据,其中 13 675 个独立衍射数据。衍射数据经过经验吸收校正和 L_p 校正。晶体结构由直接法解出,用全矩阵最小二乘法修正结构。氢原子采用几何方法加入。所有图形由 ORTEP-3 for Windows 画出^[9]。表 1 给出配合物的晶体学数据。

CCDC:279054。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data for title complex

Empirical formula	$\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Co}_2$	$F(000)$	2 743.4
Formula weight	1 319.1	Crystal size / mm	$0.503 \times 0.207 \times 0.152$
Temperature / K	293(2)	θ range for data collection / ($^\circ$)	4 to 25.10
Wavelength / nm	0.010 73	Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16, -23 \leq k \leq 22, -27 \leq l \leq 18$
Crystal system	Orthorhobic	Reflections collected / unique	30 776 / 5 611 [$R(\text{int})=0.121\ 5$]
Space group	$Pccn$	Absorption correction	Empirical
a / nm	1.417 52(12)	Max. and min. transmission	0.9143 and 0.7523
b / nm	1.953 52(16)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	2.277 92(19)	Data / restraints / parameters	5 611 / 3 / 410
Volume / nm^3	6.307 91(9)	Goodness-of-fit on F^2	0.903
Z	4	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.063\ 1, wR_2=0.183\ 4$
Calculated density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.39	R indices (all data)	$R_1=0.110\ 0, wR_2=0.203\ 9$
Absorption coefficient / nm^{-1}	6.00×10^{-5}	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	725 and 583

2 结果与讨论

配合物结构的不对称单元 ORTEP 图如图 1 所示,Co 的配位数为 $6(\text{CoO}_4\text{N}_2)$,具有八面体构型。八面体的赤道面由 O1O5O1(i)O5(i) 组成,其中 O1O1(i) 来自于 5-氨基间苯二甲酸根 [$\text{Co1-O1}=0.208\ 0(3)$ nm],另 2 个氧原子 (O5O5(i)) 来自于 2 个配位水分子 [$\text{Co1-O5}=0.214\ 5(3)$ nm],与文献^[8]中的基本一致。八面体的 2 个顶点由 4,4'-bipy 提供的 2 个氮原子占据 (N2N3), $\text{Co1-N2}=0.215\ 5(5)$ nm, $\text{Co1-N3}=0.216\ 2(6)$

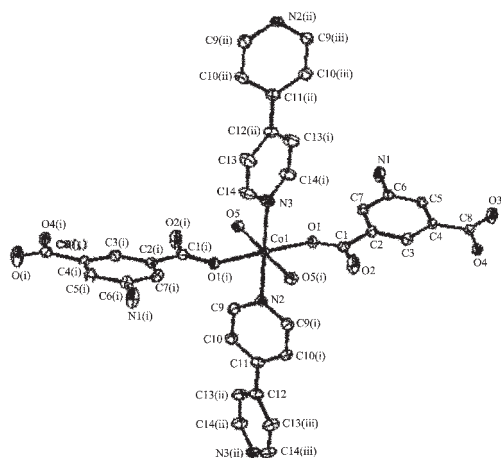
nm,比文献^[8]中的键长略长,部分键长与键角见表 2。ambdc 的配位方式均为 μ_2 桥联,通过 ambdc 桥联形成一维锯齿链,通过 5-氨基间苯二甲酸桥联的相邻 2 个 Co 之间的距离约为 0.977 5 nm。该一维锯齿链再通过 4,4'-bipy 的 2 个氮原子桥联,形成如图 2 所示的二维网络结构,该网络结构的基本构造单元为 $\text{Co}_4(\text{ambdc})_2(4,4'\text{-bipy})_2$,由 4,4'-bipy 桥联的相邻 2 个 Co 之间的距离约为 1.139 0 nm。从图中可清楚看出该配位聚合物具有纳米孔道,孔道的大小约为 $1.139\ 0\ \text{nm} \times 0.977\ 5\ \text{nm}$ 。

表 2 部分键长与键角

Table 2 Selected bond length (nm) and bond angle ($^\circ$)

Co1-O1	0.208 2(3)	Co1-O1(i)	0.208 0(3)	Co1-O5	0.214 5(3)
Co1-O5(i)	0.214 5(3)	Co1-N2	0.215 5(5)	Co1-N3	0.216 2(6)
O1-Co1-O1(i)	178.46(19)	O5-Co1-O5(i)	180.0(2)	O1-Co1-O5	89.54(13)
O5-Co1-O1(i)	90.46(13)	O1-Co1-N2	89.23(9)	N2-Co1-O5	90.00(9)
N2-Co1-O5(i)	90.00(9)	N2-Co1-O1(i)	89.23(9)	O5-Co1-N3	90.00(9)
O1-Co1-O5(i)	90.46(13)	O1-Co1-N3	90.77(9)	O1(i)-Co1-N3	90.77(9)

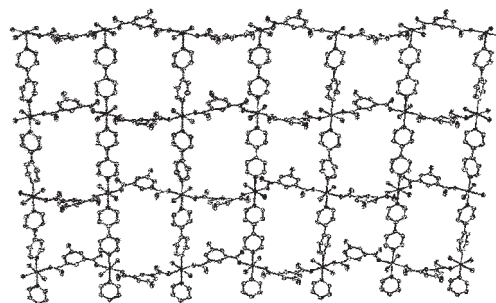
Symmetry code: (i) $1/2-x, 1/2-y, z$.



(Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level, all hydrogen atoms have been omitted for clarity.)
 (Symmetry codes: (i) $1/2-x, 1/2-y, z$; (ii) $x, y, 1/2+z$;
 (iii) $x, 1/2-y, 1/2+z$.)

图 1 配合物的 ORTEP 图

Fig.1 ORTEP view of the compound



(All hydrogen atoms have been omitted for clarity.)

图 2 配合物的二维网络结构

Fig.2 Two dimension structure of the title compound

参考文献:

- [1] SUN Dao-Feng, CAO Rong, SUN Yan-Qiong, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**,94~98
- [2] WU Chuan-De, LU Can-Zhong, YANG Wen-Bin, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:3302~3307
- [3] Plater M J, Foreman M R S J, Howie R A, et al. *Polyhedron*, **2001**,**20**:2293~2303
- [4] TAO Jun, YIN Xin, JIANG Yun-Bao, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:2678~2682
- [5] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**(12):705~714
- [6] ZHOU Yi-Li(周以力), HE Hong-Yin(何洪银), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(5):576~580
- [7] HE Hong-Yin, ZHOU Yi-Li, ZHU Long-Guan. *Acta Cryst.*, **2004**,**C60**:m569~m571
- [8] HE Hong-Yin, ZHOU Yi-Li, HONG Yan, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2005**,**737**:97~101
- [9] Farrugia L J. *J. Appl. Cryst.*, **1997**,**30**:565