

一维链状的 2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸钴配位聚合物 [[Co(2-OPA)₂(4,4'-bipy)(H₂O)₂]_n·6H₂O] 的合成、结构及性能研究

张竹艳^{1,2} 高山^{*,1} 霍丽华¹ 赵辉¹ 赵经贵¹
(¹ 黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料室, 哈尔滨 150080)
(² 哈尔滨医科大学药学院药学实验中心, 哈尔滨 150086)

关键词: 钴配位聚合物; 晶体结构; 热稳定性; 荧光性能

中图分类号: O614.8⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)09-1649-04

Synthesis, Structure and Properties of 1D Chain Coordination Polymer [[Co(2-OPA)₂(4,4'-bipy)(H₂O)₂]_n·6H₂O] with 2-oxo-1(4H)-pyridineacetate Ligand

ZHANG Zhu-Yan^{1,2} GAO Shan^{*,1} HUO Li-Hua¹ ZHAO Hui¹ ZHAO Jing-Gui¹
(¹Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)
(²Laboratory center of pharmacy, School of Pharmaceutical Science, Harbin Medical University, Harbin 150086)

Abstract: A coordination polymer of [[Co(2-OPA)₂(4,4'-bipy)(H₂O)₂]_n (2-OPA⁻=2-oxo-1(4H)-pyridineacetate anion) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TG, fluorescence and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallizes in triclinic space group $P\bar{1}$, with $a=0.856\ 66(17)$ nm, $b=0.859\ 58(17)$ nm, $c=1.142\ 2(2)$ nm, $\alpha=69.64(3)^\circ$, $\beta=68.35(3)^\circ$, $\gamma=74.88(3)^\circ$, and $V=0.724\ 4(3)$ nm³, $Z=1$, $R=0.064\ 4$, $wR=0.159\ 8$. Each Co atom occupies a special position of inversion center and has an octahedral coordination environment, defined by two carboxyl O atoms from two 2-OPA⁻ ligands, two N atoms from two 4,4'-bipy ligands and two water molecules. Adjacent Co(II) atoms are bridged by 4,4'-bipy ligands, forming a one-dimensional linetype chain structure. The closest Co...Co distance is 1.142 2(2) nm. The results of TG and fluorescent analysis show that the title coordination polymer is stable under 90.2 °C and has three emission peaks at 368, 422 and 484 nm. CCDC: 643626.

Key words: cobalt coordination polymer; crystal structure; thermal behavior; fluorescent property

由于吡啶氮羧酸及其衍生物具有多种键合模式和广泛的生物学特性,近 10 年来由其与金属离子所形成的配合物研究已引起了人们的极大关注^[1]。作为吡啶氮羧酸衍生物之一的 2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸,是合成抗生素的重要医药中间体^[2],而且同时具有羰基和羧基两个配位活性基团,具有灵活多样的配位方式、可塑性强和空间构型多变等结构特

点,从而为构筑具有新颖拓扑网络结构和性能的超分子聚合物体系提供了丰富多彩的识别和组装方式。但迄今为止人们对该配体所形成的金属配合物的合成、结构与性质研究甚少,仅见我们报道的镁、钴金属离子构筑的同构单核配合物和钙的配位聚合物^[3-5]。本文将氮杂环配体 4,4'-联吡啶引入,与醋酸钴和 2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸经水热反应自组装,

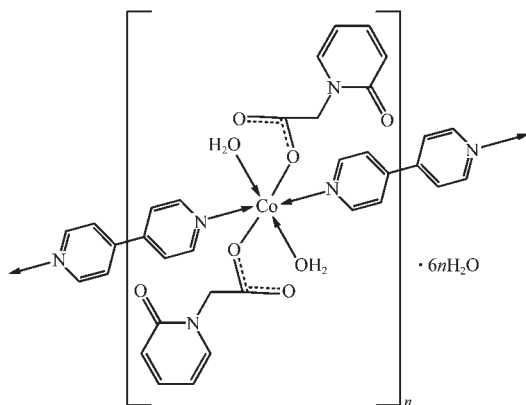
收稿日期:2007-04-23。收修改稿日期:2007-05-29。

黑龙江省自然科学基金(No.B200501),黑龙江省高校骨干教师项目(No.1054G036)资助。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

第一作者:张竹艳,女,37岁,硕士,工程师;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。

合成了一个具有一维链型结构的钴配位聚合物 $\{[\text{Co}(2\text{-OPA})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ [2-OPA⁻为 2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸根], 并对其进行了元素分析、红外、热稳定性、荧光性能和单晶结构表征。



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行, 实验条件为 N_2 气氛, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。荧光光谱是在美国 PERKIN ELMER 公司的 LS 55 型荧光光谱仪上记录。

2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸按文献^[6]方法合成, 其它试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

将 20 mmol 的 2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸、10 mmol 的硝酸钴和 20 mmol 的 NaOH 溶于热水中, 然后将含有 20 mmol 4,4'-联吡啶的水醇混合溶液 ($V/V=1:1$) 加入到上述溶液体系中。搅拌 30 min 后, 装入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下晶化 120 h。取出后自然冷却至室温, 经过滤, 2 周后红色柱状晶体从滤液长出。化学式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Co}$, 元素分析结果(括号内为计算值, %): C 43.24(43.45); H 5.37(5.47); N 8.69(8.44)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.36\text{ mm} \times 0.24\text{ mm} \times 0.18\text{ mm}$ 的红色柱状单晶样品作结构测定, 采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\text{ 073 nm}$), 于

295 K 温度下收集衍射数据。以 ω 扫描方式在 $3.03^\circ \leq \theta \leq 27.47^\circ$ 范围内共收集 7 139 个衍射数据, 其中独立衍射数据 3 272 个 ($R_{\text{int}}=0.074\text{ 0}$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据 2 523 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正, 采用直接法, 并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作用 SHELX-97 程序完成^[7]。

配合物晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数 $a=0.856\text{ 66(17) nm}$, $b=0.859\text{ 58(17) nm}$, $c=1.142\text{ 2(2) nm}$, $\alpha=69.64(3)^\circ$, $\beta=68.35(3)^\circ$, $\gamma=74.88(3)^\circ$ 。并有 $V=0.724\text{ 4(3) nm}^3$, $Z=1$, $M_r=663.50$, $D_c=1.521\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.668\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=347$, $R=0.064\text{ 4}$, $wR=0.159\text{ 8}$, $w=1/[\sigma(F_o) + (0.073\text{ 1}P)^2 + 0.594\text{ 4}P]$, $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.059$, $(\Delta\rho_{\text{max}})=0.000$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=558\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-690\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:643626。

2 结果与讨论

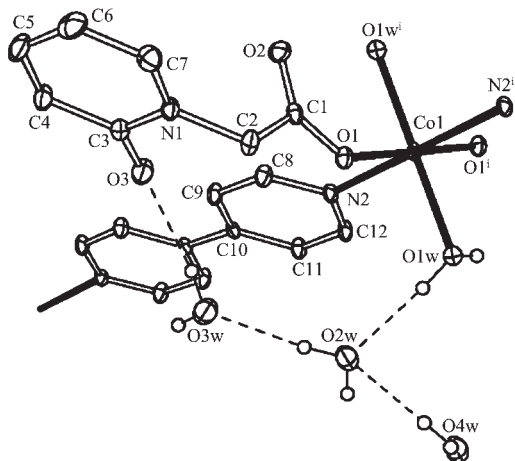
2.1 FTIR 光谱

用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱 ($400\sim 4\text{ 000 cm}^{-1}$)。在游离的 2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸的 IR 光谱中, 其 1 707 和 1 641 cm^{-1} 处的吸收峰可分别归属为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 和吡啶酮羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。在形成配合物后, 其 1 707 cm^{-1} 处的羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰消失, 而 1 649 cm^{-1} 处依然存在吡啶酮羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 表明酮羰基并未参与配位。 1 526 和 1 406 cm^{-1} 处的吸收峰可分别归属为羧基的反对称 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 伸缩振动。 3 361 cm^{-1} 附近的宽且强的吸收峰可指认为 O-H 振动, 说明配合物中含有水分子且形成了氢键。这些 IR 分析结果与单晶结构测定的结果一致。

2.2 晶体结构

标题配合物的部分键长和键角列于表 1, 其分子结构如图 1。该配合物的分子结构是由 1 个 Co^{2+} 离子、2 个 2-OPA⁻ 阴离子、1 个 4,4'-bipy 分子、2 个配位水分子和 6 个游离水分子组成。每个 Co 原子分别与 2 个不同的 2-OPA⁻ 配体中的 O1 、 O1^i 原子和 2 个配位水分子中的氧 O1w 、 O1w^i 原子, 以及 4,4'-bipy 配体中的 2 个氮原子 N2 和 N2^i 原子配位, 由于 N2-Co1-N2^i 的键角为 180.0° , 因而每个 Co 原子为六配位八面体构型, 其中 O1 、 O1^i 、 O1w 和 O1w^i 原

子处在赤道平面,2个轴向配位位置被N2和N2'原子所占据。Co1-O1、Co1-O1W和Co1-N2的键长分别为0.209 3(2)、0.211 3(2)和0.216 6(2) nm。配体2-OPA中N1C2C1的折角是113.8(3)°,吡啶环平面与羧基平面接近垂直,其二面角为99.5(3)°。



Symmetry code: $i -x+1, -y+1, -z$

图1 配合物的分子结构(椭球几率为30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex ellipsoids with 30% probability

在已报道的一维链状配位聚合物 [Ca(2-OPA)₂(H₂O)₂]_n^[5]中,2-OPA-配体以三齿形式桥联钙原子构

筑了一维链状结构。而标题配合物中的2-OPA-配体则以单齿形式与钴原子配位,并未参与桥联,而是4,4'-bipy配体桥联相邻的2个Co原子形成了沿c方向的一维线型链状结构(如图2),相邻的Co...Co原子之间的距离为1.142 2(2) nm,且2-OPA-配体位于链的两侧。另外,从表2可以看出,已配位的水分子O1w、2-OPA-配体中的羧基氧原子、未配位的羧基氧原子以及游离的水分子O2w、O3w、O4w之间形成了多个分子内和分子间氢键,配合物晶体通过这些氢键的作用构筑成三维超分子网络结构。

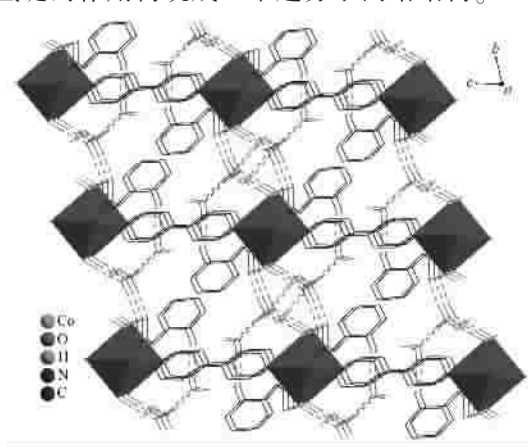


图2 配合物的一维线型链结构

Fig.2 1D linetype chain structure of title complex

表1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex

Co(1)-O(1)	0.209 3(2)	Co(1)-O(1W)	0.211 3(2)	Co(1)-N(2)	0.216 6(2)
O(1)-C(1)	0.125 4(4)	O(2)-C(1)	0.125 0(4)	O(3)-C(3)	0.124 0(5)
C(4)-C(5)	0.134 5(6)	C(6)-C(7)	0.135 6(6)		
O(1)-Co(1)-O(1) ⁱ	180.00(14)	O(1)-Co(1)-O(1W)	89.26(10)	O(1) ⁱ -Co(1)-O(1W)	90.74(10)
O(1W)-Co(1)-O(1W) ⁱ	180.0	O(1)-Co(1)-N(2)	89.85(10)	O(1) ⁱ -Co(1)-N(2)	90.15(10)
O(1W)-Co(1)-N(2)	90.70(11)	O(1W) ⁱ -Co(1)-N(2)	89.30(11)	N(2)-Co(1)-N(2) ⁱ	180.0
N(1)-C(2)-C(1)	113.8(3)				

Symmetry codes: $i -x+1, -y+1, -z$.

表2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds (nm) and angles (°) for the complex

O(1W)···O(2W)	0.272 5(4)	O(1W)···O(2) ⁱ	0.271 6(4)	O(2W)···O(2) ⁱⁱⁱ	0.281 2(4)
O(2W)···O(3W)	0.277 1(5)	O(3W)···O(3)	0.284 7(4)	O(3W)···O(3) ^{iv}	0.280 9(4)
O(4W)···O(2W)	0.289 7(8)	O(4W)···O(2W) ^v	0.312 7(8)		
O(1W)-H(1W1)···O(2W)	170.3	O(1W)-H(1W2)···O(2) ⁱ	170.1	O(2W)-H(2W1)···O(2) ⁱⁱⁱ	173.3
O(2W)-H(2W2)···O(3W)	173.1	O(3W)-H(3W1)···O(3)	170.2	O(3W)-H(3W2)···O(3) ^{iv}	170.0
O(4W)-H(4W1)···O(2W)	179.1	O(4W)-H(4W2)···O(2W) ^v	179.7		

Symmetry codes: $i -x+1, -y+1, -z$; $iii x, y+1, z$; $iv -x, -y+1, -z+1$; $v -x, -y+2, -z$.

2.3 热稳定性分析

由配合物的 TG 曲线中的失重百分率推测, 标题配合物在 90.2 °C 之前失去的是游离水和配位水分子 (实验值 16.14%, 理论值 16.29%)。在 90.2~151.5 °C 之间累计质量损失为 9.57%, 相当于失去 1 个配体 2-OPA⁻ 中吡啶环上的 C₅H₄O 碎片 (理论值为 9.02%)。在 151.5~428.4 °C 之间累计质量损失为 62.75%, 相当于失去 4,4'-bipy 配体和配体 2-OPA⁻ 中的 C₁₉H₂₀N₄O₇ 碎片 (理论值为 62.75%)。最终残余物为 CoO, (实验值 11.01%, 理论值 11.29%)。上述热分析结果表明该配合物稳定性较低, 其一维链状结构在 90.2 °C 前才能稳定存在。

2.4 配合物的荧光性能

配合物在 275 nm 的光激发下的室温固态荧光发射光谱如图 3。从图中可见, 配合物在所测定的范围内有 368、422 和 484 nm 的 3 个荧光发射峰。与

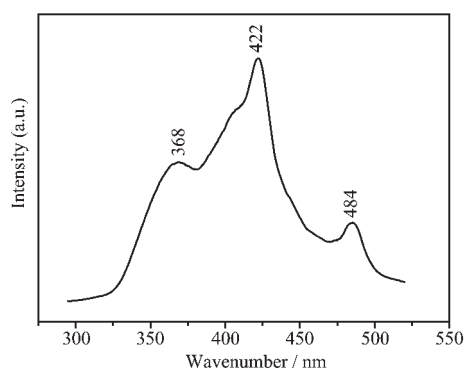


图3 配合物的荧光发射光谱

Fig.3 Fluorescent emission spectrum of title complex

游离配体在 430 nm 处的较宽的荧光发射峰相比, 配合物的 422 nm 处的发射峰可归属为配体内的荧光发射, 且略发生了蓝移, 这可能是由于 2-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸与金属形成配位聚合物后, 降低了配体的刚性和平面性, 增加了配体内的能量损失。而 368 nm 和 484 nm 处相对较弱的紫光和蓝光发射峰, 可以分别指认为由配体氧和氮原子到金属的电荷转移(LMCT 跃迁)^[8]。

参考文献:

- [1] Buczak G, Dega-Szafran Z, Katrusiak A, et al. *J. Mol. Struct.*, **1997**,**436-437**:143~145
- [2] Klopman G, Buyukbingol E. *Mol. Pharmacol.*, **1988**,**34**:852~862
- [3] Gao S, Huo L H, Zhang Z Y, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m679~m681
- [4] Gao S, Zhang Z Y, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1422~m1424
- [5] GAO Shan(高山), ZHANG Zhu-Yan(张竹艳), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**5**:771~774
- [6] Rybakov V G, Babaev E, Chernyshev V V. *Crystallogr. Rep.*, **2002**,**47**:428~432
- [7] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, **1997**.
- [8] Tao J, Tong M L, Shi J X, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:2043~2044