

反式-二(吡啶-4-甲酸)四水鈷(II) 配位化合物合成與晶體結構分析 Synthesis and Crystal Structure of the Coordination Compound Trans-tetraaquabis (Pyridine-4-Carboxylate- κ N)-Cobalt(II)

沈福銘^{*1}Fwu-Ming Shen

元培科技大學生物科技系

駱詩富²Shie-Fu Lush

元培科技大學通識教育中心

¹Department of Biotechnology, Yuanpei University

²General Education Center, Yuanpei University

(Received, September 06, 2012; Revised, September 23, 2012; Accepted, September 29, 2012)

摘 要：將 $\text{CoBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 加吡啶-4-甲酸和乙二胺(en)加水混合，利用水熱合成，得到含鈷(II)的配位化合物，其化學式為：反式- $[\text{Co}(\text{pya})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (pya = 吡啶-4-甲酸根)。利用X-Ray 晶體繞射儀、FT-IR光譜儀及元素分析儀測定產物晶體結構及性質。化合物以鈷(II)離子為配位中心，於赤道上反式位置上含兩個吡啶環上的 N 原子及兩個配位水分子的 O 原子，而軸上配位兩個水分子的 O 原子，構成六配位的正八面體型的幾何結構，具有 D_{2h} 的對稱性。化合物由於配位水分子以及吡啶-4-甲酸，因分子間的氫鍵作用，以及吡啶環之間的 $\pi \cdots \pi$ 吸引力，使得此晶體自組裝成 3-D 無限延伸的網狀結構。

關鍵詞：自組裝、鈷(II)錯合物、吡啶-4-甲酸、氫鍵

*Corresponding author



Abstract : A coordination compound with the formula $\text{trans-}[\text{Co}(\text{pya})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (pya = pyridine-4-carboxylate), is hydrothermal synthesized from the reaction of $\text{CoBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ethylenediamine, and pyridine-4-carboxylic acid. The title compound is fully characterized by X-Ray, FT-infrared and elemental analysis. The title compound, the coordination sphere of the Co(II) metal, is octahedral coordination with an approximate D_{2h} symmetry. The arrangements around the Co(II) ion is trans-octahedra with two pyridyl nitrogen and two aqua oxygen in the equatorial positions and two aqua oxygen in the axial positions. In addition, the intermolecular O-H \cdots O hydrogen-bonding and $\pi \cdots \pi$ stacking interactions further extend the title compound to form a 3-D structure.

Key words : Assembly, Cobalt (II) Complex, Pyridine-4-carboxylic acid, Hydrogen bonding.

壹、前言

近數十年來在設計與製備上，化學家們一致的目標是得到具有多孔性架構的配位聚合物。因為其可能擁有許多潛在的功能，如：分子吸附、形狀選擇催化、磁性、離子交換、導電性、非線性光學、選擇性催化能力及電子傳遞等功能^{1,2}。因此，無機/有機配位高分子化合物在合成上，爲了想得到預期的化合物，我們可以選擇不同結構的有機配位基，利用其配位能力、分子長度與幾何形狀來進行結構上的修飾。有機配位基是連結金屬與金屬之間的橋基，也是整體架構的骨幹，所以其配位能力、分子長度、幾何形狀、配位分子的立體位向及相對環境，在整個結構中是非常重要的^{1,2}；有機連結分子自行組裝而成金屬-有機的開放架構，藉由金屬-有機鍵結、 $\pi \cdots \pi$ 作用力或分子(內)間氫鍵之間的作用力，堆積而成多維空間的高分子聚合物，扮演關鍵性的角色^{3,4}。因此，金屬和配位基的選擇是很重要的，對於配位高分子研究中，在過去數十年常見使用多羧酸配位基或單羧酸配位基與第一列過渡金屬³⁻¹⁵。本研究報導利用中溫水熱反應，合成一個含鈷(II)-二(吡啶-4-甲酸)四水的配位高分子化合物，化學式爲：反式- $[\text{Co}(\text{pya})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ，其中 pya 表示吡啶-4-甲酸根，使用元素分析儀及 FT-IR 測定化合物的特性。經 X-ray 單晶繞射分析，顯示化合物結構中，由於配位水分子因分子間的氫鍵作用(O-H \cdots O)，以及吡啶環之間的 $\pi \cdots \pi$ 吸引力，自組裝成 **3-D** 穩定的網狀結構。

貳、研究方法

一、化合物的合成

分別取乙二胺 (0.0010克, 0.15毫莫耳)、吡啶-4-甲酸(0.0312克, 0.30毫莫耳)及10 毫升去離子水置入鐵氟龍杯中，室溫攪拌 15 分鐘，再加入 $\text{CoBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.0450克, 0.30 毫莫耳)



粉末，放入鐵氟龍杯中，將其鎖入高壓反應鋼瓶，加熱至 453K 持溫 72 小時，然後自然降溫至室溫。過濾，並用水及乙醇(3 x 5 mL)洗滌，室溫下自然乾燥，得到淡褐色晶體(pale brown)，產率(58.6%，以鈷金屬為準)。C₁₂H₁₆N₂O₈Co (Mr=375.20)，產物晶體用 Heraeus CHN-O-Rapid 元素分析儀，進行元素分析：理論值：C 38.38 (%), N 7.46 (%), H 4.26 (%); 實驗值：C 39.25 (%), N 7.59 (%), H 4.18 (%)

二、X-射線晶體結構測定

選取 0.55 mm x 0.20mm x 0.11 mm 的單晶，在帶有石墨單色器的 Bruker SMART CCD X-射線單晶繞射儀上，進行結構測定。用 Mo K α 射線($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)，以 $\psi - \omega$ 掃描方式收集強烈繞射數據，在 200K 收集繞射數據，在 $2.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 的範圍內收集到 4325 個反射數據，其中獨立繞射數據 1261，可觀察繞射數據 [$I > 2\sigma(I)$] 1219 個，繞射數據經 LP 因子校正和經驗吸收校正，晶體結構用直接法解出，經由全矩陣最小二乘法修正。氫原子採用幾何方法加入。所有圖形由 ORTEP-3 for window 繪出。最終偏差因子 $R_{int} = 0.0320$ ， $wR(F^2) = 0.0994$ ，所有計算均採用 SHELXTL 程式¹⁶，晶體結構分析顯示，該晶體為參斜晶系(triclinic)，空間群為 $P-1(\text{no. } 2)$ ，晶體參數如表 1 所示。

三、FT-IR 光譜測定

FT-IR 光譜採用 JASCO 6200 FT-IR 光譜儀，先將 KBr 研磨均勻，用壓片機壓成薄片，置入樣品槽，測量記錄當背景值，然後將樣品放入瑪瑙研鉢加入少許 KBr，研磨均勻，用壓片機壓成薄片，置入樣品槽，測量記錄。測定範圍為 $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ 。測定數據如下：IR(KBr) (cm^{-1}): 3350(s)、3235(s)、1599(s)、1548(s)、1392(s)、1234(m)、1056(m)、773(w)、709(s)、691(w)、535(w)。

參、結果與討論

將 CoBr₂·xH₂O 加乙二胺(ethylenediamine)及吡啶-4-甲酸反應即可得到產物。本產物晶體在空氣中很穩定而且不溶於水及一般的有機溶劑，如：丙酮、乙醇、1,2-二氯乙烷、THF、CH₃CN 及 DMF。

當製備化合物時，我們曾經嘗試改用其它的鹼(如 NaOH 及 N,N'-dimethylethylenediamine 等)，取代乙二胺進行反應，經 X-ray 檢測得到相同結構的晶體產物。我們亦曾經嘗試不加鹼進行反應，僅得到很差的晶體產物，因此我們放棄檢測其性質。從上面的合成實驗過程我們認為路以士鹼在此合成反應中僅擔任去質子化作用。我們無法在本研究中詳細說明其反應機構，因為水熱合成反應系統是相當複雜¹⁷。

從化合物的傅立葉轉換紅外線光譜(圖 1)中可看出在 3350 及 3235 cm^{-1} 附近有兩個寬的吸收峰，它是 H₂O 中-OH 的特徵吸收峰，明顯呈現配位水分子(H₂O)的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰。從光譜中可看出有三個對稱 $\nu_{\text{sym}}(\text{C=O})$ 及非對稱 $\nu_{\text{asym}}(\text{C=O})$ 的強吸收峰，分別為 1599(s)、1548(s) 及



1392 cm^{-1} , 而吡啶-4-甲酸配位基所呈現三個強吸收峰分別為 1714, 1616 及 1408 cm^{-1} 。從 FT-IR 光譜中很明顯的看出化合物的 C=O 強吸收峰已看不到 1714 cm^{-1} , 顯見配位基吡啶-4-甲酸 (Hpya) 已完全去質子化, 以 pya^{-1} 的型態與鈷金屬離子配位形成化合物^{18,19}。

化合物 $[\text{Co}(\text{pya})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的晶體數據, 如表 1 所示。依據價鍵理論 (Bond valence sum, BVS) 計算²⁰, 化合物中鈷金屬的氧化數平均值為 1.84, 我們推算鈷的氧化態為 +2 ($[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^0$)。化合物是以鈷(II)離子為配位中心, 含四個 O 原子, 以及兩個 N 原子(圖 2); 氧原子分別來自四個配位水分子 ($\text{Co}(1)-\text{O}(4) = 2.128(4) \text{ \AA}$, $\text{Co}(1)-\text{O}(3) = 2.082(4) \text{ \AA}$), 氮原子為兩個 pya 環上的氮原子 ($\text{Co}(1)-\text{N}(1) = 2.149(4) \text{ \AA}$) (表 2), 配位構成些微扭曲八面體型的幾何結構。兩個 pya 配位基平行, 分別位於軸上, 兩平面夾角為 (dihedral angle) 為 $0.4(5)^\circ$ 。四個水分子位於赤道上, 而 Co1-O3 及 Co1-O4 的鍵長分別為 2.082(4) 及 2.128(4) \AA 。其 M-N 及 M-O 鍵長與相似結構 $[\text{M}(\text{pya})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (M = Fe, Co, Ni, Cu)²¹⁻²⁴ 的化合物比較, M-N (Fe, Co, Ni, Cu) 鍵長分別為 2.202(3) \AA , 2.149(4) \AA , 2.089(3) \AA 及 2.004(3) \AA , 而 M-O 鍵長分別為 2.136(3) \AA , 2.082(4) \AA , 2.067(3) \AA 及 1.985(3) \AA , 鍵長長短依序為 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$, 其因素可能與中心金屬的電子組態有關。

化合物中有甚多的氫鍵 (O-H...O) 存在, 在 pya 配位基上的 O 原子以及配位水分子的 H 原子間, 產生很多分子間的 (O-H...O) 氫鍵作用力 (圖 3)。H...A 距離為 1.80-1.98 \AA , D...A 距離為 2.640-2.829 \AA , 以及鍵角為 $167-177^\circ$ (表 3), 而這些氫鍵作用力屬正常範圍²⁵。很明顯的, 這些強的氫鍵作用力, 在金屬-有機化合物自組裝成三維空間的網狀聚合物扮演很重要的角色。另外 pya 配位基上環間 $\pi\cdots\pi$ 吸引力 $\text{Cg1}^v\cdots\text{Cg1}(\text{N1/C1}-\text{C5})$ 最短距離為 3.865(19) \AA (symmetry code: (v) 1-X, 1-Y, 1-Z), 使得此晶體化合物無限延伸穩定結構扮演著極重要的角色 (圖 4)。化合物經由分子間氫鍵作用 O-H...O 及吡啶環間 $\pi\cdots\pi$ 吸引力, 自行組裝成三維空間 (3-D) 無限延伸的網狀結構 (圖 5)。

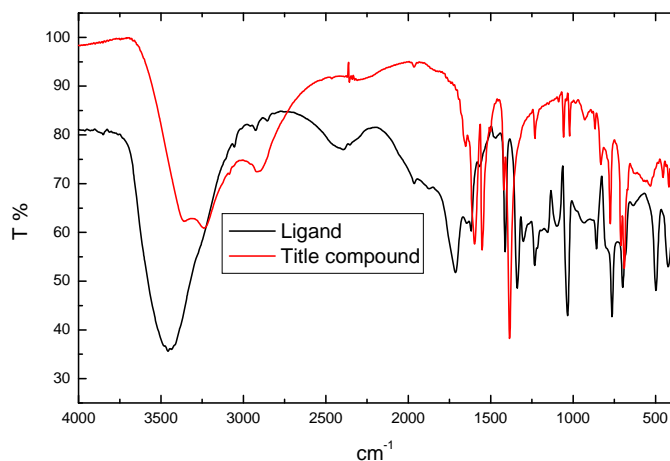


圖 1 化合物及配位基的 FT-IR 光譜圖



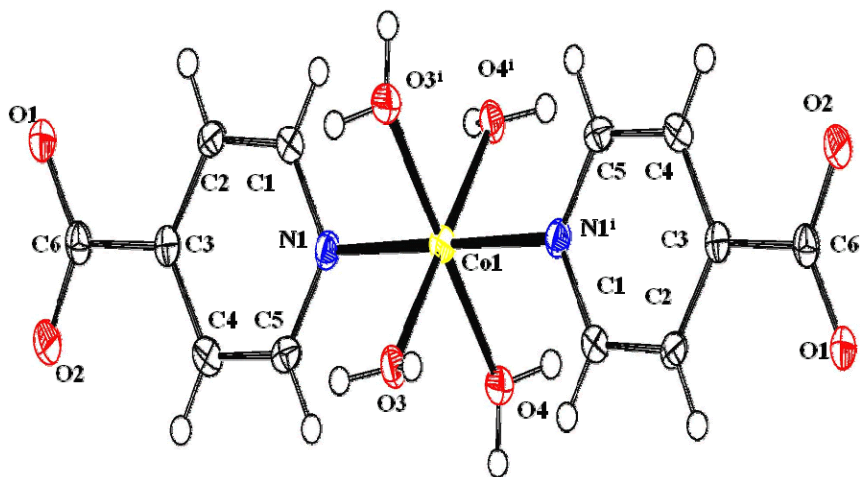


圖 2 化合物的 ORTEP 結構圖，橢圓球分佈機率 50%
(symmetry code: (i)-1+ x, -1+y, -1+z.)

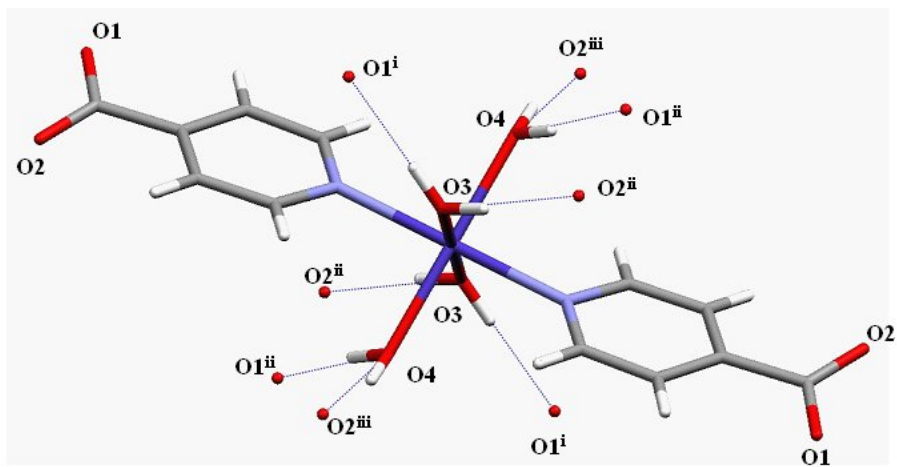


圖 3 化合物的分子間氫鍵作用力(虛線表示氫鍵 O-H...O)
(Symmetry code: (i)-1+ x, -1+y, -1+z (ii) 1-x, - y, 1-z (iii) -x, -y, 1-z)



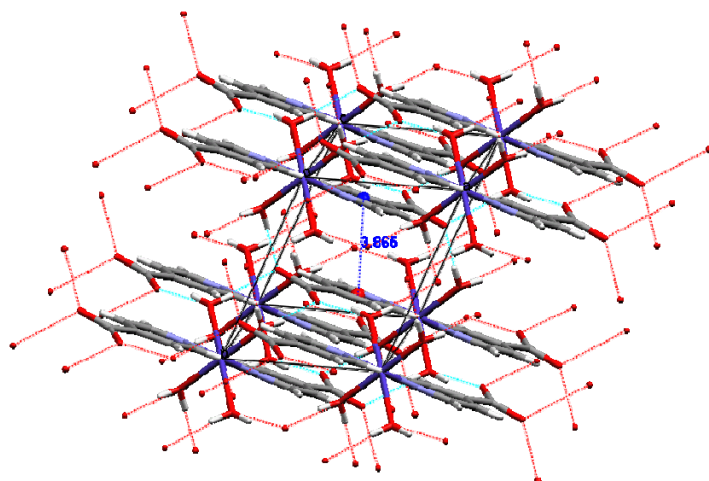


圖 4 化合物經由分子間氫鍵以及吡啶環之間的 $\pi\cdots\pi$ 吸引力(虛線表示氫鍵 $\text{O-H}\cdots\text{O}$)

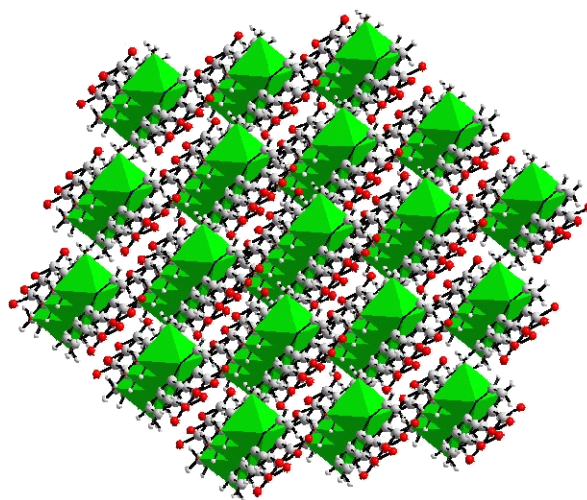


圖 5 化合物經由分子間氫鍵以及吡啶環之間的 $\pi\cdots\pi$ 吸引力 3-D 結構



表 1 晶體數據

$C_{12}H_{16}CoN_2O_8$	$Z = 1$
$Mr = 375.20$	$D_x = 1.790 \text{ Mg m}^{-3}$
Triclinic $P-1$ (no. 2)	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 6.3403(2) \text{ \AA}$	Cell parameters from 3307
$b = 6.8559(2) \text{ \AA}$	reflections
$c = 9.2496(3) \text{ \AA}$	$\theta = 2.0-25^\circ$
$\alpha = 95.937(2)^\circ$	$\mu = 1.281 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 104.683(2)^\circ$	$T = 200(2) \text{ K}$
$\gamma = 113.1930(10)^\circ$	pale brown
$V = 348.037(19) \text{ \AA}^3$	$0.55 \times 0.20 \times 0.11 \text{ mm}^3$
Data collection	
Bruker SMART CCD area-detector	1261 independent reflections
Diffractometer	1219 reflections with $I > 2\sigma(I)$
ψ and ω scans	$R_{\text{int}} = 0.0320$
Absorption correction: multi-scan	$\theta_{\text{max}} = 25.33^\circ$
(SADABS; Sheldrick, 1995)	$h = -7 \rightarrow 7$
$T_{\text{min}} = 0.6151, T_{\text{max}} = 0.7574$	$k = -8 \rightarrow 7$
4325 measured reflections	$l = -11 \rightarrow 11$
Refinement	
Refinement on F^2	H-atom parameters not refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0385$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0.0600P^2 + 0.6251P]$
$wR(F^2) = 0.0994$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.139$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.000$
1261 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.121 \text{ e \AA}^{-3}$
102 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.505 \text{ e \AA}^{-3}$

表 2 化合物的部份鍵長與鍵角($\text{\AA}, ^\circ$)

O3–Co1	2.082(3)	$\angle O3^i\text{--Co1--O4}$	179.98(10)
O3 ⁱ –Co1	2.082(3)	$\angle O3\text{--Co1--O4}^i$	180.0(1)
O4–Co1	2.128(3)	$\angle O4\text{--Co1--O4}^i$	86.75(10)
O4 ⁱ –Co1	2.128(3)	$\angle O3^i\text{--Co1--N1}^i$	91.72(10)
N1–Co1	2.149(4)	$\angle O3\text{--Co1--N1}^i$	88.28(10)
N1 ⁱ –Co1	2.149(4)	$\angle O4\text{--Co1--N1}^i$	91.81(10)



$\angle O4^i-Co1-N1^i$	88.19(10)	$\angle O3^i-Co1-N1$	88.28(10)
$\angle O3-Co1-N1$	88.28(10)	$\angle O4-Co1-N1$	88.19(10)
$\angle O4^i-Co1-N1$	91.81(10)		

Symmetry code: (i)-1+ x, -1+y, -1+z.

表 3 氫鍵參數 (\AA°)

D-H...A	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle D-H...A$
O3-H3A...O1 ⁽ⁱ⁾	0.85	1.94	2.786(3)	177
O3-H3B...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.85	1.80	2.640(3)	169
O4-H4A...O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.85	1.98	2.829(4)	172
O4-H4B...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.85	1.95	2.782(4)	167

Symmetry code: (i)-1+ x, -1+y, -1+z (ii) 1-x, -y, 1-z (iii) -x, -y, 1-z.

誌 謝

感謝元培科技大學及晨松企業有限公司對本研究的經費贊助。

肆、結 論

本研究利用水熱反應，合成一個含鈷金屬-有機配位高分子化合物及其結構分析。不僅成功的利用水熱反應合成過渡金屬之高分子化合物，亦顯示有機連結分子藉由芳香環之間 $\pi\cdots\pi$ 吸引力及分子間氫鍵(O-H...O)作用力，自行組裝而成金屬-有機的開放架構，堆積而成多維空間的高分子化合物。

參考文獻

1. James, S. L., "Metal-organic frameworks," *Chem Soc Rev*, 32, 2003, pp. 276–288.
2. Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. I., "Functional Porous Coordination Polymers," *Angew Chem Int Ed*, 43, 2004, pp. 2334–2375.
3. Wang, Y., Odokob, M. & Okabeb, N., "(6-Carboxylatopyridine-2-carboxylic acid- κ^2N,O)-(Pyridine-2, 6-dicarboxylic acid- κ^2N,O)silver(I) dihydrate," *Acta Cryst*, E60, 2004, pp. m1178–m1180.
4. Zhang, X. M., Tong, M. L., Gong, M. L. & Chen, X. M., "Supramolecular Organization of Polymeric Coordination Chains into a Three-Dimensional Network with Nanosized Channels that Clathrate Large Organic Molecule," *Eur J Inorg Chem*, 2003, pp. 138–142.



5. Batten, S. R. & Harris, A. R., “trans-Tetraaquabis(pyridine-3-carboxylate- κ N)-nickel(II),” *Acta Cryst*, E57, 2001, pp. m9–m11.
6. Liang, Y. & Li, W., “Poly[bis(μ^3 -pyridinecarboxylato- κ^3 N,O:O’)-cadmium(II)],” *Acta Cryst*, E61, 2005, pp. m1135–m1137.
7. Lu, J. Y. & Babb, A. M., “An extremely stable open-framework metal–organic polymer with expandable structure and selective adsorption capability,” *Chem Commun*, 2002, pp. 1340–1341.
8. Fu, A. Y. & Wang, D. Q., “Tris(pyridine-2-carboxylato- κ^2 O,N)cobalt(III)Monohydrate,” *Acta Cryst*, E61, 2005, pp. m481–m482.
9. Amini, M. M., Azadmeher, A. & Ng, S. W., “catena-Poly[[ethylidiphenyltin(IV)]- μ -isonicotinato- κ^2 O:N’],” *Acta Cryst*, E62, 2006, pp. m2293–m2294
10. Feng, W. J., Zhou, G. P., Zheng, X. F., Liu, Y. G. & Xu, Y., “Poly[di- μ -nicotinato-cobalt(II)],” *Acta Cryst*, E62, 2006, pp. m2033–m2035
11. Liu, B. X., Nie, J. J. & Xu, D. J., “catena-Poly[(2,2’-diamino-4,4’-bi-1,3-thiazole- κ^2 N,N’)lead(II)]-di- μ -isonicotinato- κ^4 O:O’],” *Acta Cryst*, E62, 2006, pp. m2122–m2124.
12. Okabe, N. & Oya, N., “Copper(II) and Zinc(II) Complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic Acid. *Acta Cryst*,” C56, 2000, pp. 305–307.
13. Xu, H., Zheng, N., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. & Jin, X., “Synthesis and studies on single structure of [Ni(3,5-pdc)·H₂O] (3,5-pdc=3,5-pyridinedicarboxylic acid),” *J Mol Struct*, 606, 2002, pp. 117–122.
14. Zhao, S. M., Wu, T. X. & Yu, Q. S., “Di- μ -pyridine-2,5-dicarboxylato-1 κ^2 N,O²:2 κ O⁵; -1 κ O⁵:2 κ^2 N,O²-bis[aqua(2,2’-bipyridine- κ^2 N,N’)-cadmium(II)]dihydrate,” *Acta Cryst*, E61, 2005, pp. m2505–m2506.
15. Niu, X. L., Dou, J. M., Hu, C. W., Li, D. C. & Wang, D. Q., “Poly[(1,10-phenanthroline)(μ^3 -pyridine-2,3-dicarboxylato)manganese(II)] monohydrate],” *Acta Cryst*, E61, 2005, pp. m2507–m2509.
16. Bruker, SHELXTL. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. Yao, Y., Cai, Q. & Kou, H., “Self-assembly of a Novel Manganiferous Coordination Polymer with Mixed Ligands,” *Chem Lett*, Vol.33, No.10, 2004, pp. 1270–1271.
18. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958.
19. Nakamoto, K., *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compound*. Wiley, New York, 1986.
20. Brown, I. D. & Altermatt, D., “Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database,” *Acta Cryst*, B41, 1985, pp. 244–247.
21. Batten, S. R. & Harris, A. R., “trans-Tetraaquabis(pyridine-4-carboxylate- κ N)-nickel(II),” *Acta Cryst*, E57, 2001, pp. m7–m8.
22. Ma, T. H., Yu, J. H., Ye, L., Xu, J. Q., Wang, T. G. & Lu, C. H., “Hydrothermal synthesis,



crystal structure and third-order non-linear optical property of a novel three-dimensional supramolecular network compound $[\text{Ni}(\text{IN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (IN = isonicotinate),” *J Mol Struct.* 654, 2003, pp. 47–53.

23. Okabe, N., Nakamura, T. & Fukuda, H., “Structure of the Copper(II) Complex of Isonicotinic Acid,” *Acta Cryst.* C49, 1993, pp. 1761–1762.
24. Liu, Q., Wei, Y., Wang, W. & Zhang, S., “Tetraaquabis(4-pyridinecarboxylate-N)-iron(II),” *Acta Cryst.* C55, 1999, IUC9900127.
25. Steiner, T., “The Hydrogen Bond in the Solid State,” *Angew Chem Int Ed.* 41, 2002, pp. 48–76.

