

反式-二(吡啶-3-甲酸)四水鈷(II)錯合物合成 與晶體結構解析

沈福銘^{1*} 駱詩富²

¹元培科技大學生物科技系
²元培科技大學通識教育中心

摘要

將 $\text{CoBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、吡啶-3-甲酸及乙二胺(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-[Co(pya)₂(H₂O)₄] (**1**) (pya = 吡啶-3-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。經 X-Ray 晶體繞射方法測定結果顯示，化合物 **1** 屬單斜晶系(monoclinic)，空間群為 $C121$ (no. 5)，晶體參數為： $a = 14.1623(6)\text{ \AA}$, $b = 6.8385(3)\text{ \AA}$, $c = 8.4951(4)\text{ \AA}$, $\beta = 118.18(0)^\circ$, $V = 725.23(6)\text{ \AA}^3$, $D_x = 1.718\text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 2$, $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0311$, $wR(F^2) = 0.0896$ 。化合物 **1** 以鈷(II)離子為反置中心，含兩個吡啶環上的 N 原子及四個配位水分子，配位構成六配位的正八面體型的幾何結構，具有 D_{2v} 的對稱性。化合物 **1** 由於配位水分子以及吡啶-3-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：水熱合成、自組裝、吡啶-3-甲酸、氫鍵

*通訊作者：元培科技大學生物科技系

Tel : +886-6-5381-183 ext 8159

Fax : +886-6-6102-312

E-mail : fmshen@mail.ypu.edu.tw

壹、前言

利用無機過渡金屬和有機配位基當橋基所構成的配位高分子化合物，近幾十年來已被廣泛研究發表(James,2003; Kitagawa 等人,2004)。然而在設計與製備上，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。這是因為其將有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能力(James,2003; Kitagawa 等人,2004)。因此，無機/有機配位高分子化合物在合成上，為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。另外金屬離子、平衡電荷之陰離子、溶劑系統、金屬對配位基

的比例和溶液的 pH 值也會影響幾何配位的方式，所以這些因素都會對配位高分子化合物的生成及結構上有重大影響(James,2003; Kitagawa 等人,2004)。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；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、 $\pi \cdots \pi$ 作用力或分子間氫鍵之間的作用力，堆積而成多維空間的聚合物，扮演關鍵性的角色(Wang 等人, 2004; Zhang 等人, 2003)。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，在過去幾十年常

見使用多羧酸配位基或單羧酸配位基與第一列過渡金屬(Batten & Harris, 2001; Xu 等人, 2002; Liang & Li, 2005; Okabe & Oya, 2000; Zhao 等人, 2000)。本研究報導利用中溫水熱反應，合成一個含鈷(II)-二(吡啶-3-甲酸)四水的配位高分子化合物 反式-[Co(pya)₂(H₂O)₄] (**1**)，使用元素分析儀及 FT-IR 測定化合物的特性，其中 pya 表示吡啶-3-甲酸根。經 X-ray 單晶繞射分析，顯示化合物 **1** 結構，由於配位水分子因分子間的氫鍵作用(O-H···O)，以及吡啶環之間的 $\pi\cdots\pi$ 吸引力，自組裝成 3-D 穩穩定的網狀結構。

貳、研究方法-化合物 **1** 的合成

取乙二胺 (0.0010 克，0.15 毫莫耳)及吡啶-3-甲酸(0.0312 克，0.30 毫莫耳)；取 10 毫升去離子水加入鐵氟龍杯中，室溫攪拌 15 分鐘，再加入 CoBr₂·xH₂O (0.0450 克，0.30 毫莫耳)，放入鐵氟龍杯中，將其鎖入高壓反應鋼瓶，加熱至 453 K 持溫 72 小時，然後自然降溫至室溫。過濾，並用水及乙醇(3 x 10 mL)洗滌，室溫下自然乾燥，得到橘紅色晶體，產率(43.6 %，以鈷金屬為準)。 $C_{12}H_{16}N_2O_8Co$ (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 (%). FT-IR 光譜儀採用 Bruker Vector 22 FTIR 光譜儀，測定範圍為 400-4000 cm⁻¹，IR(KBr) (cm⁻¹)：3270(s)、1611、1588(s)、1565(s)、1392(s)、1194(m)、1160(m)、1113(w)、1096(w)、1050(s)、842(s)、761(s)、703(s)、640(w)、525(w)。

參、結果與討論

將 CoBr₂·xH₂O 加乙二胺(ethylenediamine)及吡啶-3-甲酸反應得到化合物 **1**。化合物 **1** 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 **1** 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(Yao 等人, 2004)。

化合物 **1** 從傅立葉轉換紅外線光譜(FT-IR spectrum)可看出在 3270 cm⁻¹ 附近有寬的吸收峰，它是 H₂O 中-OH 的特徵吸收峰，明顯呈現配位水分子(H₂O)的 ν_{O-H} 吸收峰。從光譜中可看出有三個對稱 $\nu_{sym}(C=O)$ 及非對稱 $\nu_{asym}(C=O)$ 的強吸收峰，分別為 1611(s)、1588(s) 及 1565 cm⁻¹(圖 1)，而吡啶-3-甲酸配位基所呈現三個強吸收峰分別為 1714、1605 及 1420 cm⁻¹。從 FT-IR 光譜中很明顯的看出錯合物 **1** 的 C=O 強吸收峰已看不到 1714 cm⁻¹，顯見配位基吡啶羧酸(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 **1** (Bellamy, 1958; Nakamoto, 1986)。

化合物 [Co(pya)₂(H₂O)₄]，依據價鍵理論 (Bond valence sum, BVS) 計算(Brown & Altermatt, 1985)，其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 ([Ar]3d⁷4s⁰)。化合物 **1** 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 (Co(1)-O(1) = 2.743(4) Å, Co(1)-O(2) = 2.688(5) Å)，氮原子為兩個 pya 環上的氮原子 (Co(1)-N(1)=2.610(4) Å, Co(1)-N(1)⁻ = 2.587(4) Å)，配位構成些微扭曲八面體型的幾何結構(部份鍵長如表 1)。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)°。四個水分子位於赤道上。

化合物 **1** 有甚多的氫鍵(O-H···O)存在，配位基 pya 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。H···A 距離為 2.415-2.476 Å, D···A 距離為 3.103-3.387 Å，以及鍵角為 129.41-160.70° (表 2)，而這些氫鍵作用力屬正常範圍(Steiner 2002; Steed & Atwood, 2000)。另外 pya 配位基上環間 $\pi\cdots\pi$ 吸引力 Cg1(N1/C1-C5)···Cg1 的距離為 3.732(8)-3.733(8) Å (symmetry code : 1/2-x, -1/2+y, 1-z)，



$1/2-x, 1/2+y, 1-z$), 很明顯的, 這些強的氫鍵作用力, 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 3)。化合物 1 經由分子間氫鍵作用 $O-H \cdots O$ 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 4)。

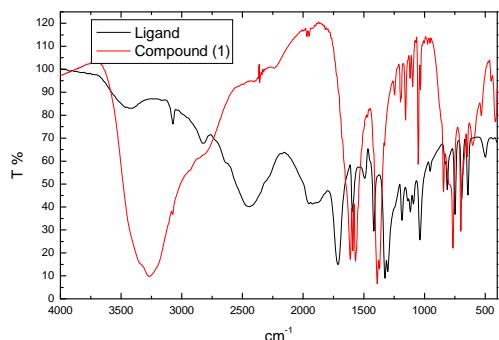


圖 1. 化合物 1 及配位基 (Ligand) FT-IR 圖譜。

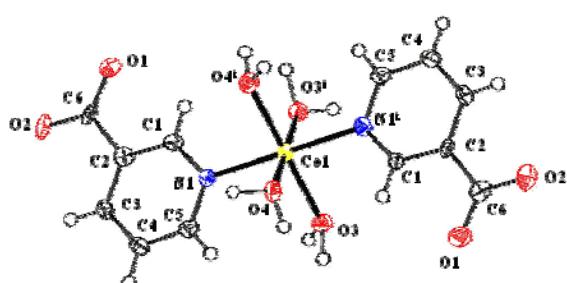


圖 2、化合物 1 的分子 ORTEP 結構圖，
橢圓球機率為 50%。

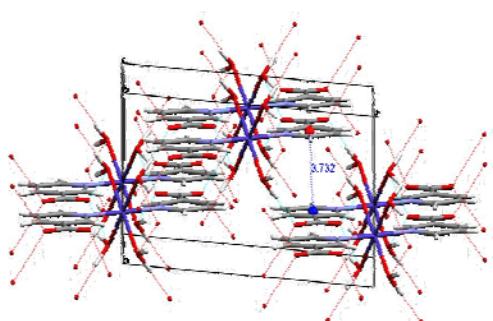


圖 3. 化合物 1 經由分子間氫鍵以及吡啶環之間的 $\pi \cdots \pi$ 吸引力(虛線表示氫鍵 $O-H \cdots O$)。

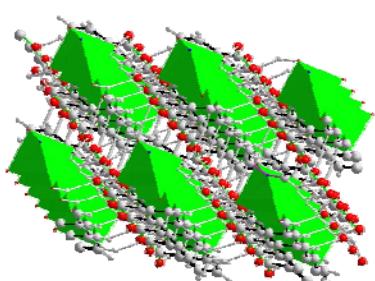


圖 4. 化合物 1 分子間氫鍵以及吡啶環之間 $\pi \cdots \pi$ 吸引力的 3-D 結構。

表 1. 化合物 1 部份鍵長 (Å)

O3-Co1	2.082(3)
O3 ⁱ -Co1	2.082(3)
O4-Co1	2.128(3)
O4 ⁱ -Co1	2.128(3)
N1-Co1	2.149(4)
N1 ⁱ -Co1	2.149(4)

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

表 2. 化合物 1 氢鍵參數 (Å, °)

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
O3-H3A \cdots O1 ⁽ⁱ⁾	1.04	1.68	2.728(9)	177
O3-H3B \cdots O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	1.86	2.707(10)	151
O4-H4A \cdots O2 ⁽ⁱⁱ⁾	1.09	1.68	2.686(10)	151
O4-H4B \cdots O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.95	1.74	2.686(10)	172
Intra C5-H5 \cdots O2	0.93	2.41	2.746(4)	101

Symmetry code: (i) $1/2 + x, 1/2 + y, 1+z$ (ii) $1-x, y, 1-z$ (iii)
 $1/2+x, -1/2+y, 1-z$

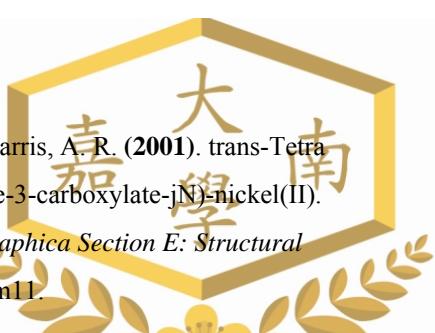
肆、結論

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 ($O-H \cdots O$)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

Batten, S. R. & Harris, A. R. (2001). trans-Tetra aquabis (pyridine-3-carboxylate-jN)-nickel(II).

Acta Crystallographica Section E: Structural Science, 57, m9-m11.



- Bellamy, L. J. (1958). The Infrared Spectra of Complex Molecules. Wiley, New York.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 41, 244-247.
- James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32, 276-288.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. I. (2004). Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 2334-2375.
- Liang, Y. & Li, W. (2005). Poly[bis(μ^3 -pyridine carboxylato- κ^3 N,O,O')- cadmium(II)]. *Acta Crystallographica Section E : Structural Science*, E61, m1135-m1137.
- Nakamoto, K. (1986). Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compound. Wiley, New York.
- Okabe, N. & Oya, N. (2000). Copper(II) and Zinc(II) Complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic Acid. *Acta Crystallographica Section C: Structural Science*, 56, 305-307.
- Steed, J. W. & Atwood, J. L. (2000). Supra molecular Chemistry. New York: Wiley.
- Steiner, T. (2002). The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 48-76.
- Wang, Y., Odokob ,M. & Okabeb, N. (2004). (6-Carboxylatopyridine-2-carboxylic acid- κ^2 N,O)-(Pyridine-2, 6-dicarboxylic acid- κ^2 N,O)silver(I) dihydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structural Science*, 60, m1178-m1180.
- Xu, H., Zheng , N., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. & Jin, X. (2002). Synthesis and studies on single structure of [Ni(3,5-pdc)· H₂O] (3,5-pdc = 3,5-pyridinedicarboxylic acid). *Journal of Molecular Structure*, 606, 117-122.
- Yao, Y., Cai, Q. & Kou, H. (2004). Self-assembly of a Novel Manganiferous Coordination Polymer with Mixed Ligands *Chemistry Letter*. Vol 33, N10, 1270-1271.
- Zhang, X. M., Tong, M. L., Gong, M. L. & Chen, X. M. (2003). Supramolecular Organization of Polymeric Coordination Chains into a Three-Dimensional Network with Nanosized Channels that Clathrate Large Organic Molecule. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 138-142.
- Zhao, S. M., Wu, T. X. & Yu, Q. S. (2005). Di- μ -pyridine-2,5-dicarboxylato-1- κ^2 N,O²⁻: 2 κ^2 O⁵⁻;1- κ^2 O⁵⁻: 2 κ^2 N,O²⁻ bis[aqua (2,2' -bipyridine -- κ^2 N,N')-cadmium(II)]dihydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structural Science*, 61, m2505-m2506.



Synthesis and Crystal Structure of Cobalt (II) Complex of trans-[Tetraaquabis(pyridine-3-picolinato- κ N)-Cobalt(II)]

Shen Fwu Ming^{*1} Lush Shie Fu²

¹Department of Biotechnology, Yuanpei University

²General Education Center, Yuanpei University,
306 Yuanpei Street, Hsinchu,
Taiwan 30015, R.O.C.

Abstract

A metal complex, trans-[Co(pya)₂(H₂O)₄] (**1**) (pya = pyridine-3-carboxylic acid), is hydrothermal synthesized from the reaction of CoBr₂·xH₂O, pyridine-3-carboxylic acid and ethylenediamine. Compound **1** is fully characterized by FT-infrared, elemental analysis and single crystal x-ray diffraction. Crystal data for this complex : Monoclinic , space group :C 1 2 1 (no. 5) , a = 14.1623(6) Å , b = 6.8385(3) Å , c = 8.4951(4) Å , β = 118.18(0) ° , V = 725.23(6) Å³ , D_x = 1.718 Mg m⁻³ , Z=1, R[F² > 2σ(F²)] = 0.0311, wR(F²) = 0.0896. The title compound, the coordination sphere of the Co(II) metal, is octahedral coordination with an approximate D_{2v} symmetry. It is defined by four water molecular O atom and two N atoms from the two pya ligand. In addition, the intermolecular O-H···O hydrogen-bonding and π···π stacking interactions further extend the title complex to form a 3-D structure.

Key words : Hydrothermal Synthesis, Self-assembly , Pyridine-3-carboxylic acid , Hydrogen bonding

*Correspondence : Department of Biotechnology, Yuanpei University, 306 Yuanpei Street, Hsinchu, Taiwan 30015, R.O.C.
Tel : +886-6-5381-183 ext 8159
Fax : +886-6-6102-312
E-mail : fmshen@mail.ypu.edu.tw

