

三维超分子配合物 $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成、晶体结构和电化学性质

林宏艳 王秀丽* 刘国成
(渤海大学化学化工学院 锦州 121000)

摘要 以1,2,4,5-均苯四羧酸(btec)和二吡啶-(3,2-d;2,3'-f)-二氮萘(Dpq)为混合配体,水热合成了一种三维超分子配合物: $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,并通过元素分析、红外光谱、热重分析和X射线衍射测试技术对其结构进行了表征。晶体结构解析结果表明,该配合物属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为: $a=0.8978(5)\text{ nm}$, $b=2.9822(16)\text{ nm}$, $c=0.7058(4)\text{ nm}$, $\beta=94.199(6)^\circ$, $V=1.8848(18)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $R_1=0.0350$, $wR_2=0.0796$ 。该化合物由1,2,4,5-均苯四羧酸中羧基氧原子、二吡啶-(3,2-d;2,3'-f)-二氮萘的螯合氮原子及水分子中氧原子与中心Co(II)离子配位,形成六配位的扭曲八面体几何构型。羧酸作为桥连配体连接2个相邻的中心Co(II)离子形成钴配合物的双核单元,双核单元之间通过氢键及 $\pi-\pi$ 堆积作用相互连接构成三维超分子网状结构。电化学实验结果表明,钴配合物修饰碳糊电极(Co-CPE)在0.1 mol/L乙酸-乙酸钠缓冲溶液中电位范围+600~-300 mV内有1对归属于Co(II)/Co(III)的氧化还原峰,而且此修饰电极对亚硝酸根的氧化有很好的电催化效果。

关键词 水热合成,钴配合物,晶体结构,超分子网络,电化学性质

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)10-1216-06

无机-有机骨架配位化合物由于其丰富的网络拓扑结构及在吸附、光电、磁学和催化等方面的潜在应用前景而成为近年来晶体工程领域中的一个研究热点,并呈现出迅猛发展的势头^[1-3]。这些配合物大多是用刚性或柔性的有机配体与d区的金属元素通过较强的配位键或较弱的作用力,如氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用形成一维、二维或三维等多种拓扑结构。选择合适的有机配体不仅可以形成结构新颖的配合物,也可以产生功能性不同的配合物^[4-6]。过渡金属配合物修饰碳糊电极由于在传感器、电合成、电催化以及光能利用等方面的广泛应用而引起了人们的极大兴趣,是一个十分活跃的研究领域^[7,8]。本文利用水热合成技术制备了一种含金属钴的三维超分子配合物 $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,制备了钴配合物修饰碳糊电极(Co-CPE),并研究了其电化学活性以及对亚硝酸根的电催化氧化。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯,未经进一步纯化直接使用。配体二吡啶-(3,2-d;2,3'-f)-二氮萘(Dpq)按照文献方法合成^[9]。Elmer 240C型元素分析仪(美国Perkin公司);Pyris型热重分析仪(美国PE公司);Magna FT-IR 560型红外光谱仪,KBr压片;CHI 440电化学石英晶体微天平(上海华辰仪器有限公司);1000 CCD型X-射线衍射仪(德国Bruker Smart公司)。

1.2 $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、btec、Dpq、 H_2O 和NaOH以摩尔比1:2:1:450:3.9混合,混合物转移至密封的25 mL聚四氟乙烯反应釜中于160℃烘箱中恒温4 d,自然冷却至室温,得到粉红色块状晶体。将晶体过滤并用蒸馏水、乙醇清洗,在室温干燥器中放置,产率约为20%(按Co计算)。C₃₈H₃₄N₈Co₂O₁₆元素分析

2008-09-24 收稿,2009-02-22 修回

辽宁省自然科学基金(20061073)、辽宁省教育厅科研基金(2006031)资助项目

通讯联系人:王秀丽,女,教授;E-mail:wangeb-w@nenu.edu.cn;研究方向:配位化学

实测值(计算值)/%: C 46.61(46.74), H 3.65(3.51), N 11.35(11.47); IR(KBr), σ/cm^{-1} : 3 408s, 2 921w, 2 358m, 2 336m, 1 605s, 1 547s, 1 476m, 1 430w, 1 368s, 1 260m, 1 207w, 1 159w, 1 122m, 1 084m, 960m, 819s, 733s, 711s, 664m, 542w.

1.3 碳糊电极的制备

将 0.5 g 石墨粉与 20 mg $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合后在玛瑙研钵中研磨 30 min, 得到均匀的混合物。向混合物中加入 0.15 mL 石蜡油, 搅拌均匀后将这种碳糊装入一个内径 3 mm 的玻璃管中压实, 封装长度 0.8 cm。表面用称量纸擦平。空白碳糊电极的制法与上述相同, 只是没有加入修饰剂。

1.4 晶体结构测定

选取尺寸为 0.15 mm × 0.20 mm × 0.34 mm 的晶体用于单晶结构解析。用石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), 在 $2.27^\circ \leq \theta \leq 26.16^\circ$ 范围内共收到 16 154 个衍射点, 其中独立的衍射点为 3 757 个($R_{\text{int}} = 0.082\ 2$)。数据还原在 BRUKER SAINT 程序上进行, 部分结构的衍射数据使用 SADABS 程序进行吸收校正。晶体结构由直接法结合差值 Fourier 合解^[10,11]。全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。 H_2O 上氢原子由差值 Fourier 图合成法得到, 其它氢原子坐标为理论加氢而得。配合物的最终一致性因子为 $R_1 = 0.035\ 0$, $wR_2 = 0.079\ 6$ 。 $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体学参数列于表 1。晶体的 CCDC 号为 700689。

表 1 配合物的晶体学参数
Table 1 Crystal data and structure refinement of the compound

| | | | |
|-------------------------------------|--|--|---------|
| Formula | $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_{16}$ | μ/mm^{-1} | 0.972 |
| Formula wt. | 976.59 | $F(000)$ | 1 000 |
| Cryst. syst. | Monoclinic | $\theta_{\text{max}}/(\circ)$ | 26.16 |
| Space group | $P\ 2_1/c$ | Tot. data | 16 154 |
| a/nm | 0.897 8(5) | Uniq. data | 3 757 |
| b/nm | 2.982 2(16) | R_{int} | 0.082 2 |
| c/nm | 0.705 8(4) | $R_1^2 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.035 0 |
| $\beta/(\circ)$ | 94.199(6) | wR_2^2 (all data) | 0.079 6 |
| V/nm^3 | 1.884 8(18) | GOF | 0.949 |
| Z | 2 | $\Delta\rho_{\text{max}}/(e \cdot \text{nm}^{-3})$ | 321 |
| $D/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.721 | $\Delta\rho_{\text{min}}/(e \cdot \text{nm}^{-3})$ | -287 |

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

X 射线单晶衍射结果表明, 配合物是由 1,2,4,5-均苯四羧酸和螯合配体 Dpq 构筑的三维超分子网络结构。其基本构筑单元为金属钴的双核结构, 图 1 为配合物中 Co^{II} 离子的配位环境图。金属离子 Co^{II}

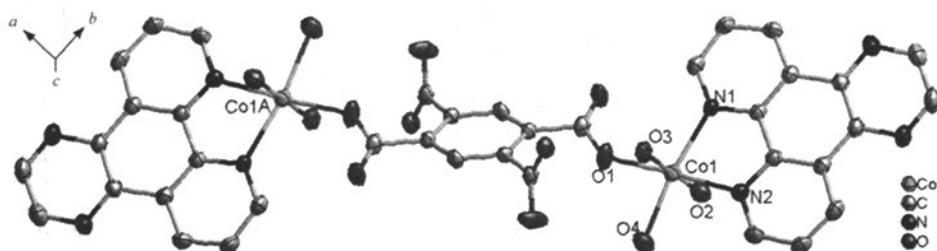


图 1 配合物中 Co^{II} 离子的配位环境

Fig. 1 ORTEP diagram showing the coordination environment for Co^{II} in the compound

是六配位的轻微扭曲的八面体几何构型;与来自配体 Dpq 的 2 个 N 原子配位,配位键的键长分别为 0.212 2(2) nm [Co(1)—N(1)]和 0.216 0(2) nm [Co(1)—N(2)];与来自羧酸 btcc 的 1 个 O 原子配位[Co(1)—O(1)=0.206 4(2) nm];与来自 3 个配位水的氧原子配位[O(2),O(3),O(4)],Co—O 键长范围在 0.206 4(2)~0.213 8(2) nm。所有的 Co—N 和 Co—O 键长和键角均在正常的范围内^[12],见表 2。

表 2 配合物的重要键长(nm)和键角(°)数据
Table 2 Selected bond distances(nm) and angles(°) of the compound

| | | | |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| Co(1)—O(1) | 0.206 4(2) | Co(1)—N(1) | 0.212 2(2) |
| Co(1)—O(2) | 0.206 4(2) | Co(1)—O(4) | 0.213 8(2) |
| Co(1)—O(3) | 0.209 9(2) | Co(1)—N(2) | 0.216 0(2) |
| O(1)—Co(1)—O(2) | 96.02(8) | O(3)—Co(1)—O(4) | 88.56(9) |
| O(1)—Co(1)—O(3) | 84.33(8) | N(1)—Co(1)—O(4) | 169.69(9) |
| O(2)—Co(1)—O(3) | 179.02(9) | O(1)—Co(1)—N(2) | 177.00(7) |
| O(1)—Co(1)—N(1) | 105.25(8) | O(2)—Co(1)—N(2) | 85.50(8) |
| O(2)—Co(1)—N(1) | 88.07(9) | O(3)—Co(1)—N(2) | 94.19(8) |
| O(3)—Co(1)—N(1) | 90.96(8) | N(1)—Co(1)—N(2) | 77.35(8) |
| O(1)—Co(1)—O(4) | 84.96(9) | O(4)—Co(1)—N(2) | 92.41(9) |
| O(2)—Co(1)—O(4) | 92.38(10) | | |

图 2 给出了沿 *a* 轴方向配合物相邻的双核之间通过氢键作用形成的二维超分子层。层中共存在 2 种氢键作用:一种是配位水氧原子与结晶水氧原子之间的氢键 [O(3)⋯O(1W), 0.286 7(4) nm, 158(3)°; O(5)⋯O(1W), 0.273 8(4) nm, 172(4)°];另一种是结晶水氧原子与配体 Dpq 上的 C 原子之间的氢键 [O(1W)⋯C(3), 0.323 7(4) nm, 165(2)°]。其中配合物相邻双核上的配体 Dpq 的芳香环之间存在的 π - π 堆积作用(面与面距离约为 0.357 6 nm),对配合物 1 的二维层状结构起到了巩固的作用。最终,二维超分子层之间又通过存在的 O—H⋯O 氢键作用拓展成为三维超分子网络结构 [O(2)⋯O(7), 0.263 5(3) nm, 171(3)°],如图 3。表 3 列出了配合物的氢键数据。

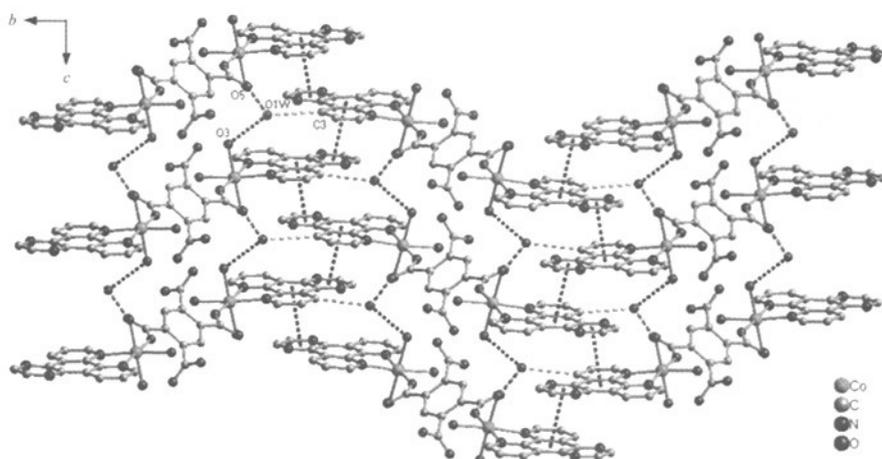


图 2 钴配合物的二维超分子层

Fig. 2 2-D supramolecular layer of Co(II) complex formed by hydrogen-bonding and π - π stacking interactions

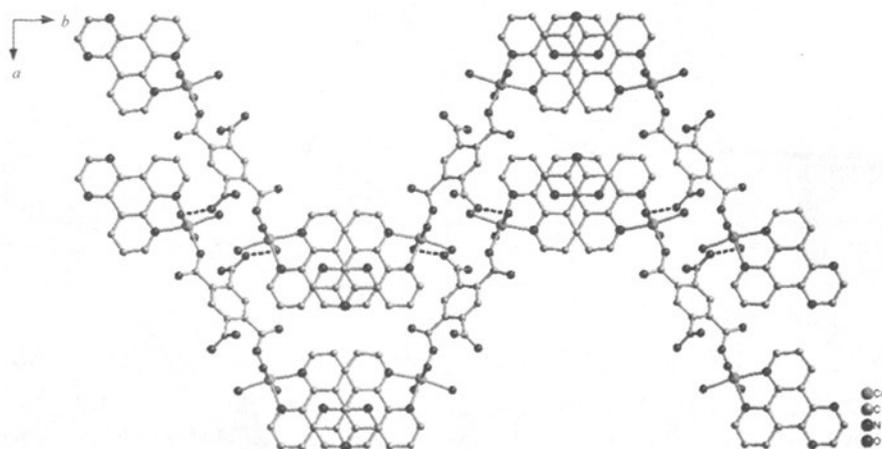


图 3 钴配合物的三维超分子网络

Fig. 3 3-D supramolecular network of Co(II) complex formed by hydrogen-bonding between 2-D supramolecular layers

表 3 配合物的氢键数据

Table 3 Hydrogen-bonding geometry (nm, °) of the compound

| D—H...A | D—H | H...A | D...A | D—H...A |
|-----------------------------------|----------|----------|------------|---------|
| O(1W)—H(1WA)····O(3) ^a | 0.088(4) | 0.204(4) | 0.286 7(4) | 158(3) |
| O(1W)—H(1WB)····O(5) ^b | 0.087(4) | 0.187(4) | 0.273 8(4) | 172(4) |
| O(2)—H(2A)····O(7) ^c | 0.088(3) | 0.177(3) | 0.263 5(3) | 171(3) |
| C(3)—H(3A)····O(1W) ^d | 0.083(2) | 0.243(2) | 0.323 7(4) | 165(2) |

Symmetry code for (a) $1+x, y, -1+z$, (b) $1+x, y, z$, (c) $-x, -y, 1-z$, (d) $-1+x, 1/2-y, 1/2+z$.

2.2 $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析

图 4 为配合物的热重曲线。结果表明,配合物在 120 ~ 310 °C 范围内失重 15.27%, 对应于 2 个结晶水分子和 6 个配位水分子的脱除(理论值为 14.75%)。在 320 °C 该化合物骨架中的 Dpq 和 btec 配体开始分解, 直至约 470 °C 时化合物完全分解, 质量损失 68.90%, 这与理论值 69.90% 相符合。最终质量分数为 15.83%, 表明残余物应该是 CoO(理论值为 15.35%)。

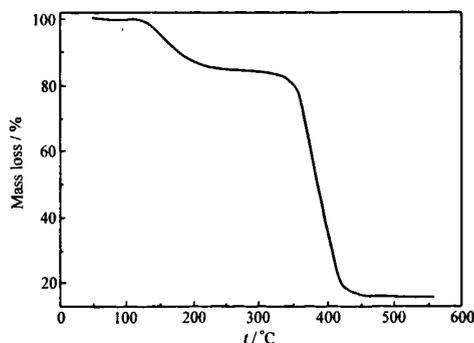


图 4 配合物的热重曲线

Fig. 4 TG curve of the compound

2.3 $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 修饰碳糊电极的电化学行为

配合物修饰电极 (Co-CPE) 的电化学研究是在 0.1 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中进行的 (pH = 3.8)。在 +600 ~ -300 mV 的电位范围内, 钴配合物修饰电极上有 1 对明显的氧化-还原峰, 氧化-还原峰势电位为 150 mV [$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$], 此峰应归属于 Co(II)/Co(III) 的氧化还原^[13,14]。众所周知, 空白碳糊电极在此电位范围内没有氧化还原峰。图 5 给出了 Co-CPE 在不同扫速下的循环伏安图。当扫速由 20 mV/s 逐渐增至 350 mV/s 时, 峰电位逐渐变化: 随扫速的增大, 阴极峰电位逐渐向负方向移动, 阳极峰电位逐渐向正方向移动。电流随扫速的变化关系见插图, 在测定的扫速范围内, 阴极峰和阳极峰电流和扫速成直线关系, 这表明这个氧化还原过程是表面控制过程。

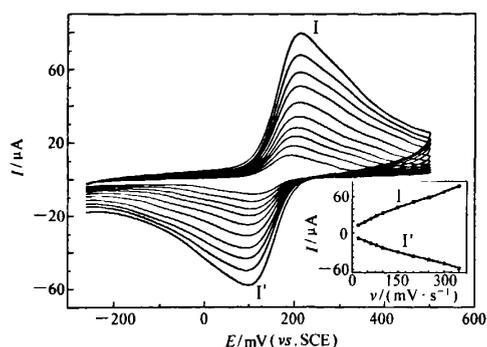


图5 Co-CPE在0.1 mol/L HAC-NaAc缓冲溶液(pH = 3.8)中不同扫速下的循环伏安图
(插图:峰电流与扫速的关系)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Co-CPE in 0.1 mol/L HAC-NaAc buffer solution (pH = 3.8) at different scan rates (from inner to outer: 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mV/s)

The insert shows the plots of the anodic and cathodic peak currents against scan rates

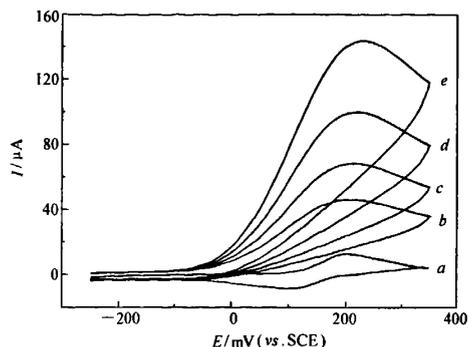
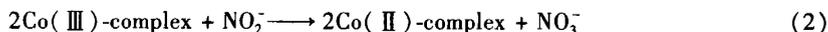
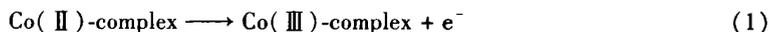


图6 Co-CPE在含有不同浓度KNO₂的0.1 mol/L HAC-NaAc缓冲溶液中的循环伏安图
(扫速:40 mV/s)

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the Co-CPE in the 0.1 mol/L HAC-NaAc buffer solution containing (a ~ e) 0.0, 2.0, 4.0, 6.0 and 8.0 mmol/L KNO₂
Scan rate: 40 mV/s

图6给出了在0.1 mol/L的HAC-NaAc缓冲溶液中亚硝酸盐在Co-CPE上的电催化氧化情况。图中可见,随着亚硝酸钾浓度的增大,氧化峰电流逐渐增大,而相应的还原峰电流逐渐降低,这表明亚硝酸钾被电化学产生的Co(III)催化氧化,因为催化峰电流出现在Co(II)/Co(III)的阳极峰电位。根据文献的报道^[15],Co-CPE上的氧化还原行为可用如下方程描述:



参 考 文 献

- 1 Barthelet K, Marrot J, Riou D. *Angew Chem Int Ed*[J], 2002, 41: 281
- 2 Bu X, Tong M, Chang H. *Angew Chem Int Ed*[J], 2004, 43: 192
- 3 GUO Ying-Chen(郭应臣), ZHUO Li-Hong(卓立宏), DUAN Yu-Fang(段玉芳), HUANG Qun-Zeng(黄群增). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2007, 24: 318
- 4 Wang X L, Bi Y F, Lin H Y, Liu G C, Chen B K. *J Organome Chem*[J], 2007, 692: 4 353
- 5 Wang X L, Zhao H Y, Lin H Y, Liu G C, Fang J N, Chen B K. *Electroanalysis*[J], 2008, 20: 1 055
- 6 Wang X L, Lin H Y, Liu G C, Zhao H Y, Chen B K. *J Organome Chem*[J], 2008, 693: 2 767
- 7 DONG Shao-Jun(董绍俊), CHE Guang-Li(车广礼), XIE Yuan-Wu(谢远武), Chief-Edr(主编). *Chemical Modified Electrode*(化学修饰电极)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003: 1
- 8 Cheung K C, Wong W L, Ma D L, Lai T S, Wong K Y. *Coord Chem Rev*[J], 2007, 251: 2 367
- 9 Collins J G, Sleeman A D, Aldrich-Wright J R, Greguric I, Hambley T W. *Inorg Chem*[J], 1998, 37: 3 133
- 10 Sheldrick G M. SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen University, Germany, 1997
- 11 Sheldrick G M. SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen University, Germany, 1997
- 12 Sun D F, Cao R, Liang Y C, Shi Q, Su W P, Hong M C. *J Chem Soc, Dalton Trans*[J], 2001: 2 335
- 13 Winkler K, Plonska M E, Basa A, Lach M, Balch A L. *Electroanalysis*[J], 2003, 15: 55
- 14 Şener M K, Koca A, Gül A, Koçak M B. *Polyhedron*[J], 2007, 26: 1 070
- 15 Chen S M. *J Electroanal Chem*[J], 1998, 457: 23

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of 3D Supramolecular Compound $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

LIN Hong-Yan, WANG Xiu-Li*, LIU Guo-Cheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000)

Abstract A new 3D supramolecular compound, $[\text{Co}_2(\text{Dpq})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was obtained from the hydrothermal reaction of cobalt(II) nitrate with mixed ligands [1,2,4,5-benzenetetracarboxylate (btec) and dipyrido [3,2-d:2',3'-f] quinoxaline (Dpq)], and characterized by elemental analysis, IR, TG and single-crystal X-ray diffraction. The results reveal that the compound belongs to the monoclinic system with $P2_1/c$ space group. The cell parameters are $a = 0.8978(5)$ nm, $b = 2.9822(16)$ nm, $c = 0.7058(4)$ nm, $\beta = 94.199(6)^\circ$, $V = 1.8848(18)$ nm³, $Z = 2$, $R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0796$. The Co(II) is coordinated with two nitrogen atoms of one Dpq molecule, one oxygen atom from the bridging ligand btec, and three oxygen atoms from coordinated water molecules, respectively, rendering a six-coordinate mode in a distorted octahedron geometry. Two adjacent Co(II) ions are linked by the bridging ligand btec to construct a dinuclear unit. The 3D supramolecular network of the title compound is formed through hydrogen bonds and π - π stacking interactions. Moreover, the electrochemical properties of carbon paste electrode modified by the compound (Co-CPE) were studied, and the results indicate that the Co-CPE exhibited one-electron redox wave in potential range of 600 to -300 mV due to the metal cobalt ion redox Co(II)/Co(III). The Co-CPE has good electrocatalytic activity toward the oxidation of nitrite in a 0.1 mol/L HAc-NaAc solution.

Keywords hydrothermal synthesis, cobalt compound, crystal structure, supramolecular network, electrochemical property