



铋配合物 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2(\text{NO}_3)] \cdot [1, 10\text{-Phen}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的合成及晶体结构

尹汉东* 王传华 许福泉

(聊城大学化学系, 聊城 252059)

关键词: 铋配合物 脲啶氨荒酸 合成 晶体结构
分类号: O643.11

由于铋的无毒性、不致癌性以及铋配合物的特殊生物活性,使得铋配合物的研究受到人们的重视。氨荒酸盐及其衍生物是一类有效杀菌剂,已作为植物叶面杀菌剂较广泛地应用,而邻菲咯啉又是一种抑菌剂。把这几类具有生物活性的原料合为一体,应得到具有高生物活性的铋配合物,近期人们的研究已证实了这一点^[1]。虽然铋的含硫配合物的合成及结构研究已有较多报道^[2-6],但铋的氨荒酸衍生物的合成和结构研究则很少^[1,7],为了进一步探索该类配合物的生物活性以及效构关系,本文合成了新型铋配合物 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2(\text{NO}_3)] \cdot [1, 10\text{-Phen}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,并利用 X-射线单晶衍射测定了该配合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X4 型显微熔点仪(温度计未经校正),Perkin-Elmer II 型元素分析仪,Nicolet-460 型红外光谱仪(KBr 压片),Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪。

1.2 配合物的合成

取 1.0 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 mmol 螯合剂甘露醇,在研钵中研磨至糊状,注入 20 mL 去离子水中,配成透明溶液,搅拌下将 20 mL 含 2.0 mmol 脲啶氨荒酸钠和 1.0 mmol 邻菲咯啉的水溶液滴加到上述溶液中,室温下搅拌 1 h 后过滤,得产品 0.64 g。产率 82%, m.p. 200℃ (dec)。IR (KBr) ν : 2980,

2 850, 1 460, 1 384, 1 589, 1 508, 1 310, 1 215, 1 132, 1 001, 547, 449 cm^{-1} 。元素分析:按 $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BiN}_5\text{O}_{3.5}\text{S}_4$ 的计算值(%):C 36.92, H 3.74, N 8.97, S 16.43;实验值(%):C 36.67, H 3.81, N 8.86, S 16.27。

将滤液缓慢自然挥发,一周后得适合于 X-射线单晶测试的黄色晶体。

1.3 配合物的晶体结构测定

取配合物 $0.28 \text{ mm} \times 0.11 \text{ mm} \times 0.07 \text{ mm}$ 的无色晶体置于 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 辐射为光源,在室温 ($293 \pm 2 \text{ K}$) 下,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $2.62^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内收集 14 605 强反射数据。其中独立衍射点 4 983 个 ($R_{\text{int}}=0.0629$), $I \geq 2\sigma(I)$ 可观测点为 3 035 个。晶体结构由直接法解出,所有的计算均使用 SHELXTL-97 程序,非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的,对全部非氢原子的坐标及各向异性温度因子参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子位置按理论模型计算。最终一致性因子为 $R_1=0.0332$, $wR_2=0.0403$ 。

CCDC:222655。

2 结果与讨论

2.1 配合物红外光谱

配合物碳硫键的不对称伸缩振动(ν_{as})和对称伸缩振动(ν_{s})吸收分别出现在 1 132 cm^{-1} 和 1 001 cm^{-1} , 其 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$ 值为 131 cm^{-1} ,说明配合物中碳硫双键

收稿日期:2003-09-02。收修改稿日期:2003-12-11。

国家自然科学基金(No. 20271025),教育部骨干教师基金和山东省自然科学基金(No.L2003B01)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:handongyin@lctu.edu.cn

第一作者:尹汉东,男,46 岁,教授;研究方向:金属有机化学。

和碳硫单键发生了一定程度的平均化,即碳硫双键也与铋原子发生了配位作用,由此可以推断配合物中嘧啶氮基应是双齿形式与铋原子配位^[8-11]。配合物中邻菲咯啉的 $\nu_{\text{C=N}}$ 出现在 $1\,589\text{ cm}^{-1}$,与游离的邻菲咯啉相比,明显向低波数位移,说明 2 个氮原子参与了配位^[12]。配合物中硝酸根的特征红外吸收分别出现在 $1\,508\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,310\text{ cm}^{-1}$,其 $\Delta\nu$ 值近 200 cm^{-1} ,表明该配合物中存在双齿配位的 NO_3^- ^[13,14]。该结果与 X-射线单晶衍射测试结果是一致的。

2.2 配合物的结构

晶体结构分析表明,配合物的晶体属单斜晶系,

空间群 $C2/c$,晶胞参数: $a=3.140(2)\text{ nm}$, $b=1.176\,4(9)\text{ nm}$, $c=2.021\,6(15)\text{ nm}$, $\beta=103.081(12)^\circ$, $V=5.713(7)\text{ nm}^3$, $Z=8$, $F(000)=3\,064$, $D_c=1.815\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=6.502\text{ mm}^{-1}$ 。配合物的晶体结构见图 1,分子在晶胞中的排列见图 2。部分键长和键角分别列于表 1。

配合物的分子结构如图 1 所示,该配合物为单体结构,铋原子为八配位的畸变的加帽五角双锥构型。在铋原子的配位圈内,Bi(1)与 S(1),S(2),S(3),S(4),O(1),O(2)之间的距离分别为: $0.276\,6(2)\text{ nm}$, $0.264\,5(2)\text{ nm}$, $0.268\,8(2)\text{ nm}$, $0.284\,0(3)\text{ nm}$, $0.268\,6(4)\text{ nm}$, $0.299\,0(5)\text{ nm}$ 。与配合物 $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]_2$ ^[5]中较短的

表 1 配合物的重要键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths (nm) and Bond angles($^\circ$) of the Title Complex

Bi(1)-S(2)	0.264 5(2)	Bi(1)-N(4)	0.277 1(5)	N(3)-C(2)	0.122 7(6)
Bi(1)-O(1)	0.268 6(4)	N(2)-C(1)	0.130 9(7)	S(1)-C(7)	0.172 0(6)
Bi(1)-O(2)	0.299 0(5)	N(2)-C(2)	0.147 2(7)	S(2)-C(7)	0.174 8(5)
Bi(1)-S(3)	0.268 8(2)	N(2)-C(6)	0.148 3(7)	S(3)-C(1)	0.173 2(6)
Bi(1)-S(1)	0.276 6(2)	N(3)-C(3)	0.121 9(6)	S(4)-C(1)	0.174 2(6)
Bi(1)-N(5)	0.286 0(5)	N(4)-C(13)	0.133 1(6)	C(2)-C(3)	0.149 9(8)
Bi(1)-S(4)	0.284 0(3)	N(4)-C(17)	0.137 9(6)	C(3)-C(4)	0.150 9(8)
N(1)-C(7)	0.130 8(7)	N(5)-C(22)	0.131 1(6)	C(4)-C(5)	0.152 5(8)
N(1)-C(8)	0.145 1(6)	N(5)-C(18)	0.135 1(7)	C(5)-C(6)	0.148 3(8)
N(1)-C(12)	0.147 5(6)	N(3)-C(1)	0.125 4(6)	C(8)-C(9)	0.151 0(8)
S(2)-Bi(1)-O(1)	139.52(11)	S(2)-Bi(1)-O(2)	172.95(11)	S(3)-C(1)-S(4)	117.7(4)
S(2)-Bi(1)-S(3)	90.69(7)	O(1)-Bi(1)-O(2)	43.08(13)	N(2)-C(2)-C(3)	110.2(5)
O(1)-Bi(1)-S(3)	80.67(13)	S(3)-Bi(1)-O(2)	83.31(10)	C(2)-C(3)-C(4)	112.0(6)
S(2)-Bi(1)-S(1)	66.07(7)	S(1)-Bi(1)-O(2)	116.47(11)	N(2)-C(6)-C(5)	112.8(5)
O(1)-Bi(1)-S(1)	73.57(12)	N(4)-Bi(1)-O(2)	91.06(14)	N(1)-C(7)-S(1)	123.5(4)
S(3)-Bi(1)-S(1)	82.18(7)	S(4)-Bi(1)-O(2)	88.12(12)	N(1)-C(7)-S(2)	119.8(4)
S(2)-Bi(1)-N(4)	95.84(11)	N(5)-Bi(1)-O(2)	110.02(13)	S(1)-C(7)-S(2)	116.7(4)
O(1)-Bi(1)-N(4)	81.62(16)	C(7)-N(1)-C(8)	124.9(5)	N(1)-C(8)-C(9)	109.9(5)
S(3)-Bi(1)-N(4)	159.26(10)	C(7)-N(1)-C(12)	122.8(5)	N(1)-C(12)-C(11)	110.2(6)
S(1)-Bi(1)-N(4)	82.55(11)	C(8)-N(1)-C(12)	112.3(5)	N(4)-C(13)-C(14)	123.7(6)
S(2)-Bi(1)-S(4)	85.99(7)	C(1)-N(2)-C(2)	123.4(5)	N(4)-C(17)-C(16)	123.6(6)
O(1)-Bi(1)-S(4)	123.93(12)	C(13)-N(4)-Bi(1)	120.0(4)	N(4)-C(17)-C(18)	117.8(6)
S(3)-Bi(1)-S(4)	64.99(7)	C(17)-N(4)-Bi(1)	123.7(4)	N(5)-C(18)-C(19)	124.2(6)
S(1)-Bi(1)-S(4)	136.68(6)	C(22)-N(5)-C(18)	116.5(5)	N(5)-C(18)-C(17)	118.2(5)
N(4)-Bi(1)-S(4)	134.98(11)	N(3)-O(1)-Bi(1)	107.5(4)	N(5)-C(22)-C(21)	124.4(6)
S(2)-Bi(1)-N(5)	72.73(10)	C(7)-S(1)-Bi(1)	86.9(2)	C(2)-N(2)-C(6)	113.0(5)
O(1)-Bi(1)-N(5)	133.38(15)	C(7)-S(2)-Bi(1)	90.3(2)	O(3)-N(3)-O(2)	123.9(7)
S(3)-Bi(1)-N(5)	142.30(11)	C(1)-S(3)-Bi(1)	91.0(2)	O(3)-N(3)-O(1)	120.2(7)
S(1)-Bi(1)-N(5)	118.57(11)	C(1)-S(4)-Bi(1)	85.9(2)	O(2)-N(3)-O(1)	115.9(6)
N(4)-Bi(1)-N(5)	58.24(14)	N(2)-C(1)-S(3)	121.5(5)	C(13)-N(4)-C(17)	116.4(5)
S(4)-Bi(1)-N(5)	79.94(11)	N(2)-C(1)-S(4)	120.8(5)	C(1)-N(2)-C(6)	123.3(5)

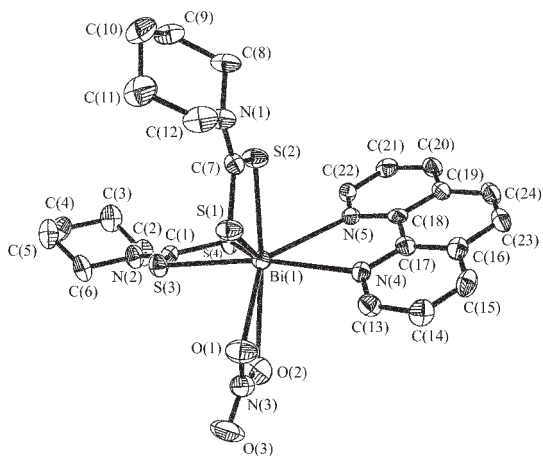


图1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex

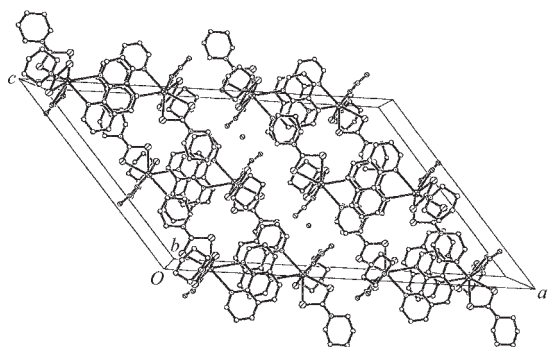


图2 配合物2的晶胞图

Fig.2 Projection of the unit cell of complex

Bi-S 键长基本一致,明显短于配合物 $\text{Bi}_2(\text{deadtc})_6$ ^[1] 中的部分 Bi-S 键,但长于配合物 $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_2(2,4,6-t\text{-Bu}_3)_3)$ ^[6] 中的 Bi-S 键。配合物的 Bi-O 键明显长于配合物 $[\text{H}_2\text{diamine}][\text{BiPh}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ 、 $[\text{H}_2\text{diamine}][\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5]$ 和 $[\text{H}_2\text{pyridine}][\text{BiPh}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ ^[15] 的 Bi-O 键,但短于配合物 $\text{Bi}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{THF})$ ^[16] 中的部分 Bi-O 键。配合物中铋原子与中性配体邻菲咯啉配位形成的 Bi-N 键长分别为 0.2771(5) nm 和 0.2860(5) nm,虽然长于配合物 $[\text{Bi}(\text{Hdapt})\text{Cl}_2]$ ^[17] 和配合物 $[\text{Bi}(\text{dapt})\text{Cl}]$ ^[17] 的 Bi-N 键,但比配合物 $[\text{Bi}(\text{SCN})\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$ ^[3] 和配合物 $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5]$ ^[3] 的 Bi-N 键要短得多。这说明邻菲咯啉与铋原子发生了较强的键合作用。铋原子周围的配位环境是:S(1),S(3),S(4),N(4),N(5)处于赤道位置,而 S(2)和 O(2)处于轴向位置,由于硝酸根以双齿形式与铋原子配位,使得 O(1)-Bi(1)-O(2)角仅为 43.08(13)°,因而 O(1)原子处于加帽的位置。此外,哌啶氨羧酸配体以双齿形式与锡原

子配位,使得分别处于三角双锥轴向位置和赤道位置的 2 个硫原子之间的夹角[S(2)-Bi(1)-S(1)]仅为 66.07(7)°,与 90°有较大偏离,从而导致 S(2)原子不可能处于标准三角双锥的顶点位置,而 S(2)-Bi(1)-O(2)的键角也仅为 172.95(11)°而不是 180°。处于赤道位置上的氮原子以及硫原子之间的 5 个夹角[S(1)-Bi(1)-N(4) 82.55(11)°,N(4)-Bi(1)-N(5) 58.24(14)°,S(4)-Bi(1)-N(5) 79.94(11)°,S(3)-Bi(1)-S(4) 64.99(7)°,S(3)-Bi(1)-S(1) 82.18(7)°]之和为 367.90°,与预期的 360°偏离了 7.90°,说明,Bi(1)与 S(1),S(3),S(4),N(4),N(5)没有完全处于一个平面上。处于轴向位置的 S(2)与处于赤道位置 S(1),S(3),S(4),N(4),N(5)的键角数据分别为 66.07(7)°;90.69(7)°;85.99(7)°;95.84(11)°;72.73(10)°,只有一个角接近于 90°,其他的角与 90°均有较大偏离。处于另一轴向位置的氧原子 O(2)与处于赤道位置的 S(1),S(3),S(4),N(4),N(5)的键角数据与上述情况类似,分别为 116.47(11)°;83.31(10)°;88.12(12)°;91.06(14)°;110.02(13)°,所有角与 90°也有较大偏离,由此可见,该配合物为畸变程度较大的加帽五角双锥构型。

此外,在该配合物的晶体中还存在着结晶水分子,该水分子既未参入配位也没有发生分子间的氢键作用。

参 考 文 献

- [1] ZENG Ming-Hua(曾明华), LIANG Hong(梁宏), HU Rui-Xiang(胡瑞祥), LIU Xu-Hong(刘旭红), DENG Ye-Cheng(邓业成), HUANG She-Qun(黄社群) *Yingyong Huaxue (Chin. Appl. Chem.)*, **2001**,**18**,837.
- [2] Farrugia L. J., Lawlor F. J., Norman N. C. *Polyhedron*, **1995**, **14**,311.
- [3] Crispini A., Errington R. J., Fisher G. A., Funke F. J., Norman N. C., Orppn A. G., Stratford S. E., Struve O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**,1 327.
- [4] Battaglia L. P., Corradi A. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**,23.
- [5] Farrugia L. J., Lawlor F. J., Norman N. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**,1 163.
- [6] Atwood D. A., Cowley A. H., Hernandez R. D., Jones R. A., Rand L. L., Bott S. G., Atwood J. L. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32**, 2 972.
- [7] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), XING

- Qiu-Ju(邢秋菊) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**,955.
- [8] Yin H. D., Zhang R. F., Ma C. L. *ACH-Models Chem.*, **1999**,**136**,333.
- [9] Yin H. D., Ma C. L., Zhang R. F. *ACH-Models Chem.*, **1999**,**136**,7.
- [10] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), ZHU De-Zhong(朱德忠) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**,819.
- [11] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Chun-Lin(马春林) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**,201.
- [12] Inskip R. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**,**24**,762.
- [13] Lever A. B. P. *Can. J. Chem.*, **1971**,**46**,1957.
- [14] Curtis N. F., Curtis Y. M. *Inorg. Chem.*, **1983**,**4**,804.
- [15] Breeze S. R., Chen L. Q., Wang S. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**,2 545.
- [16] Massiani M. C., Papiernik R., Hubert-pfalzgraf L. G. *Polyhedron*, **1991**,**10**,437.
- [17] Battaglia L. P., Corradi A. B., Pelosi G., Tarascini P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**,671.

Synthesis and Crystal Structure of the Bismuth Complex $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2(\text{NO}_3)] \cdot [1,10\text{-Phen}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

YIN Han-Dong* WANG Chuan-Hua XU Fu-Quan
(Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

The bismuth complex with dithiopiperdylcarbamate $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2(\text{NO}_3)] \cdot [1,10\text{-Phen}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ was synthesized. The crystal and molecular structure were determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic with space group $C2/c$, $a=3.140(2)$ nm, $b=1.176\ 4(9)$ nm, $c=2.021\ 6(15)$ nm, $\beta=103.081(12)^\circ$, $V=5.713(7)$ nm³, $Z=8$, $F(000)=3\ 064$, $D_c=1.815\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=6.502\text{mm}^{-1}$. The final $R_1=0.033\ 2$, $wR_2=0.040\ 3$. In the complex, the bismuth atom is eight-coordinated in a capped distorted pentagonal bipyramidal geometry. CCDC: 222655.

Keywords: bismuth complex dithiopiperdylcarbamate synthesis crystal structure