

双核 Cd(II)-8-喹啉氧基乙酸根离子配合物的合成与晶体结构

王玉红* 赵凯元 杜 鹃

(苏州科技学院化学化工系, 苏州 215009)

关键词: 晶体结构; 8-喹啉氧基乙酸; Cd(II)配合物; 氢键

中图分类号: O614.24; O611.622

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0511-04

Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Cd(II) Complex with 8-quinolinyloxyacetate

WANG Yu-Hong* ZHAO Kai-Yuan DU Juan

(Department of chemistry and chemical engineering, Suzhou College of Science and Technology, Suzhou 215009)

Abstract: A novel cadmium(II) complex with 8-quinolinyloxyacetate has been prepared and characterized by X-ray diffraction. The complex is a centrosymmetric $[\text{Cd}_2\text{L}_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_2]$ dinuclear structure and the Cd(II) centre is in a distorted octahedron geometry. The crystal is in triclinic system, space group $P\bar{1}$, with $a=0.752\ 2(4)$ nm, $b=1.043\ 1(5)$ nm, $c=1.097\ 3(6)$ nm, $\alpha=66.11(2)^\circ$, $\beta=72.48(2)^\circ$, $\gamma=70.28(2)^\circ$ and $Z=1$. The most striking feature of this complex is the formation of a 3D network bridged through the intermolecular N-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ O and C-H $\cdots$ Cl hydrogen bonds and stabilized via intermolecular π - π stacking interactions. CCDC: 224677.

Key words: crystal structure; 8-quinolinyloxyacetic acid; Cd(II) complex; hydrogen bonds

0 引言

金属离子在生物体系中具有特别重要的作用。有关重金属离子对生物有机体(植物、人类中)毒害作用的研究一直受到人们的重视与关注^[1,2],其中镉离子已引起了一些疾病^[3]。在抗炎药中,大多数药物为羧酸类化合物,它们的羧基能与金属离子产生相互作用^[4]。8-喹啉氧基乙酸及其衍生物是一类具有良好生物活性的化合物^[5],它们与 Cd(II)离子相互作用的研究有利于人们更好地理解金属离子的拮抗作用。但是,有关 8-喹啉氧基乙酸及其衍生物的配合物研究是较少的^[6-8],仅有一篇关于 8-喹啉氧基乙酸 Sn 配合物的晶体报道^[8]。本文合成了 8-喹啉氧基乙酸的 Cd(II)配合物,通过单晶 X-射线分析测定了它的晶体结构并讨论了它的配位模式。

1 实验部分

1.1 试剂与主要仪器

所用试剂均为分析纯;8-喹啉氧基乙酸按文献^[9]的方法制备。170 SX (Nicolet)FTIR 光谱仪 (KBr 压片),Perkin-Elmer 240C 元素分析仪。

1.2 配合物的合成

将 0.020 3 g(0.1 mmol) 8-喹啉氧基乙酸溶于 20 mL 甲醇中,于搅拌下缓慢加入 2 mL 含有 0.029 1 g(0.1 mmol) $\text{CdCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液。在 50 $^\circ\text{C}$ 下搅拌无色混合溶液 1 d,过滤,缓慢挥发滤液,得到适合 X-射线分析的无色块状晶体,产率为 67%。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 377.1s, 1 596.9vs, 1 568.0s, 1 415.5s, 1 382.9 m, 1 265.2m, 1 118.6s。元素分析实测值(%): C, 34.69; H, 3.16; N, 3.34。计算值 $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_8$ (%): C,

收稿日期: 2004-08-30。收修改稿日期: 2004-11-25。

江苏省普通高校自然科学研究计划资助项目(No.03KJD150203)与苏州科技学院院级项目资助。

*通讯联系人。E-mail: wangyuhong@mail.usts.edu.cn

第一作者: 王玉红, 女, 34 岁, 硕士, 讲师; 研究方向: 配位化学与生物无机化学。

34.43; H, 3.13; N, 3.35。

1.3 配合物晶体的结构测定

衍射使用的单晶直接从上面的合成中得到。选出大小为 0.35 mm × 0.25 mm × 0.10 mm 的无色单晶, 在 Rigaku Mercury CCD X 射线单晶衍射仪上收集衍射数据。采用经石墨单色器单色化的 Mo-K 辐射($\lambda=0.071\ 07\ \text{nm}$), 晶体距离检测器为 44.71 mm, $T=193(2)\ \text{K}$, ω 扫描方式, 在 $3.20^\circ < \theta < 27.48^\circ$ 范围内收集到 5 704 个衍射点, 其中 3 181 ($R_{\text{int}}=0.022\ 4$) 为独立衍射强度数据。衍射数据经 LP 因子和经验吸收校正。晶体结构用直接法(SHELXS-97)解出^[10], 除了喹啉氮原子上的氢原子和甲醇分子上的氧原子上的氢原子是差值傅立叶合成得到外, 其余所有氢原子坐标均由理论加氢方法得到。所有非氢原子坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正^[11], 最终偏离因子 R_1 和 wR_2 [$I > 2\sigma(I)$ 数据] 分别为 0.030 6 和 0.060 1 以及 R_1 与 wR_2 [对所有数据] 分别为 0.035 1 和 0.061 8 ($w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.009\ 5P)^2+1.393\ 5P]$), 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\Delta\rho_{\text{max}}=506\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-500\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\text{GOF}=1.135$ 。所有的计算均采用 Crystalstructure 程序包(Rigake & MSC2001)在 DELL 计算机上进行。结果表明, 该配合物晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=0.752\ 2(4)\ \text{nm}$, $b=1.043\ 1(5)\ \text{nm}$, $c=1.097\ 3(6)\ \text{nm}$, $\alpha=66.11(2)^\circ$, $\beta=72.48(2)^\circ$, $\gamma=70.28(2)^\circ$, $V=0.7275(6)\ \text{nm}^3$, $Z=1$, $D_{\text{calcd}}=1.911\ \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $M_r=837.07$, $\mu=1.878\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=412$ 。

CCDC: 224677。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

8-喹啉氧基乙酸根离子的 IR 光谱中, 1 605 与

1 405 cm^{-1} 的强吸收峰分别被指派为 COO^- 的不对称吸收峰 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和对称吸收峰 ($\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$)^[6]。配合物的 FTIR 光谱中也存在 8-喹啉氧基乙酸根离子的强吸收区域, 1 568.0 与 1 415.5 cm^{-1} 的强吸收峰分别被指派为 COO^- 的不对称吸收峰 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和对称吸收峰 ($\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$)。这说明 8-喹啉氧基乙酸根离子配位到镉离子后发生了振动位移。根据 COO^- 不对称吸收峰 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 与对称吸收峰 ($\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$) 的数值大小 ($\Delta\nu=\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}-\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}=153\ \text{cm}^{-1}$) 可推测出配合物中 8-喹啉氧基乙酸根离子是双齿配位模式。类似乙酸根离子的配位结果发现在其他含有乙酸根离子配位的配合物中^[12-14]。另外, 配合物中 3 377.1 cm^{-1} 的宽峰说明存在 CH_3OH 分子。

2.2 配合物的晶体结构

图 1 为具有原子标记的配合物 ORTEP 图, 选择的键长与键角列于表 1 中。配合物是中心对称的二核结构 $[\text{Cd}_2\text{L}_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})_2]$ (图 1)。每一个配合物分子含有 2 个 Cd^{II} 离子、2 个氮原子上具有 H 离子的 8-喹啉氧基乙酸根离子 (L) (图 2)、2 个氯离子和 2 个甲醇分子。 Cd^{II} 离子为变形八面体几何构型, 每 1 个 Cd^{II} 离子与 2 个桥连氯离子 [$\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)$]

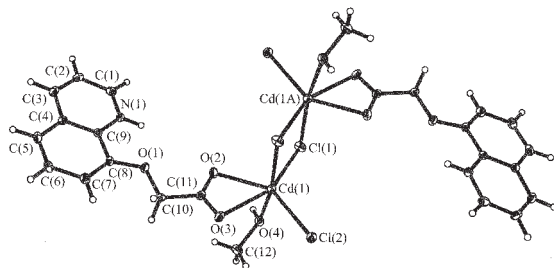


图 1 配合物的分子结构 (椭球几率为 50%)

Fig.1 Structure of the complex (displacement ellipsoids drawn at 50% probability)

表 1 配合物的部分键长与键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the complex

$\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)$	0.256 83(13)	$\text{Cd}(1)-\text{O}(3)$	0.246 0(3)	$\text{N}(1)-\text{H}(1)$	0.084(4)
$\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)^\#$	0.263 29(14)	$\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$	0.234 4(2)	$\text{O}(4)-\text{H}(4)$	0.081 4(10)
$\text{Cd}(1)-\text{Cl}(2)$	0.244 95(15)	$\text{Cd}(1)-\text{O}(4)$	0.249 4(2)	$\text{Cl}(1)-\text{Cd}(1)^\#$	0.263 29(14)
$\text{Cl}(1)-\text{Cd}(1)-\text{Cl}(2)$	110.80(4)	$\text{Cl}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(4)$	86.30(6)	$\text{O}(4)-\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)^\#$	167.75(5)
$\text{Cl}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$	145.38(6)	$\text{Cl}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(4)$	85.31(6)	$\text{O}(2)-\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)^\#$	90.01(7)
$\text{Cl}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$	100.19(6)	$\text{O}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(4)$	81.11(8)	$\text{O}(3)-\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)^\#$	91.05(7)
$\text{Cl}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(3)$	154.57(6)	$\text{O}(3)-\text{Cd}(1)-\text{O}(4)$	90.60(8)	$\text{Cd}(1)^\#-\text{Cl}(1)-\text{Cd}(1)$	92.01(4)
$\text{O}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(3)$	54.38(7)	$\text{Cl}(1)-\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)^\#$	87.99(4)		
$\text{Cl}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(3)$	93.92(6)	$\text{Cl}(2)-\text{Cd}(1)-\text{Cl}(1)^\#$	105.69(4)		

Symmetry code: #: $-x+3, -y, -z+1$.

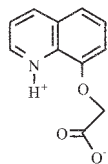


图2 配体 L 的分子结构

Fig.2 Structure of the ligand (L)

0.256 83(13), Cd(1)-Cl(1)[#] 0.2632 9(14) nm](对称操作 #: $-x+3, -y, -z+1$)、1 个端基氯离子[Cd(1)-Cl(2) 0.244 95(15) nm]、配体中螯合配位的羧酸根离子[O(2)-Cd(1)-O(3) 54.38(7)°, 齿合角]和 1 个甲醇分子的 O 原子配位。

配合物中 Cd-O 键长[0.234 4(2)~0.249 4(2) nm]在正常的 Cd-O 配位键的范围之内^[12,15-17]。甲醇分子参与配位的 Cd(1)-O(4)键长[0.249 4(2)nm]比 8-喹啉氧基乙酸根离子的 Cd-O 键长[Cd(1)-O(2) 0.234 4(2) nm Cd(1)-O(3) 0.246 0(3)nm]长一些。与 Cd(1)-O(4)键长相比,相对短的 Cd(1)-O(2)与 Cd(1)-O(3)键长可能意味着羧酸根离子的配位模式实际上是单齿与双齿两种配位模式,并以双齿配位为主。桥连氯离子的键长[Cd(1)-Cl(1) 0.256 83(13)nm, Cd(1)-Cl(1)[#] 0.263 29(14) nm]比端基氯离子键长[Cd(1)-Cl(2)

0.244 95(15) nm]长一些,这是由于氯离子桥连配位 Cd^{II}离子引起的。

配合物的一个有意义的特点是存在质子化喹啉氮原子的 N(1)-H(1)键。N(1)-H(1)键长为 0.084(4) nm, 处于同样含有质子化喹啉氮原子 N-H 键的 Fe 配合物的键长范围之内[0.074~0.092 nm]^[18]。与 Fe 配合物中仅形成分子内氢键 N-H...O 氢键不同^[18], 配合物形成了分子间 N-H...O 氢键。在配合物中,每一个二核结构中甲醇分子的氧原子与相邻的二核结构中喹啉氮原子的氢原子形成 N-H...O 氢键,而每一个二核结构中甲醇分子的氢原子与相邻的二核结构中配体的烷氧基氧原子及羧基氧离子形成两种 O-H...O 氢键(表 2)。因此,二核结构通过分子间的 N-H...O 与 O-H...O 氢键在 *a* 方向形成了一维链状结构^[18,19](图 3 与表 2)。这个一维链状结构通过分子间的 C-H...Cl, C-H...O 氢键(表 2)和分子间平行的喹啉环之间的 π - π 相互作用(二面角为 0°, 心-心距离为 0.375 1 nm 和 0.373 8 nm, 相应的偏移距离为 0.154 5 nm 和 0.144 8 nm)堆积成三维网络结构(图 4)^[20-22]。因此,配合物的一个显著特点是通过氢键形成了 3D 网络结构。

表2 配合物中的氢键距离及键角

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

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
N(1)-H(1)...O(4) ^{#2}	0.084(4)	0.196(4)	0.278 5(4)	167(3)
O(4)-H(4)...O(2) ^{#2}	0.081 4(10)	0.185 6(15)	0.2655 (3)	167(5)
O(4)-H(4)...O(1) ^{#2}	0.081 4(10)	0.252(4)	0.301 3(3)	121(4)
C(1)-H(1A)...Cl(2) ^{#3}	0.095	0.272	0.347 9(3)	137.5
C(2)-H(2)...O(3) ^{#3}	0.095	0.231	0.3188 (4)	152.7
C(5)-H(5)...Cl(2) ^{#4}	0.095	0.279	0.3522 (3)	134.3

Symmetry code: #1: $-x+3, -y, -z+1$; #2: $-x+2, -y, -z+1$; #3: $x, y, z-1$; #4: $x-1, y+1, z-1$.

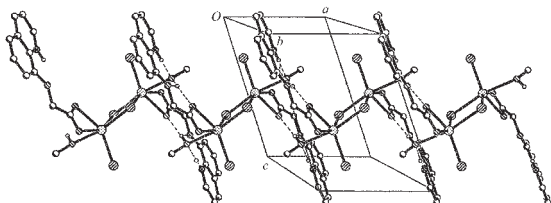
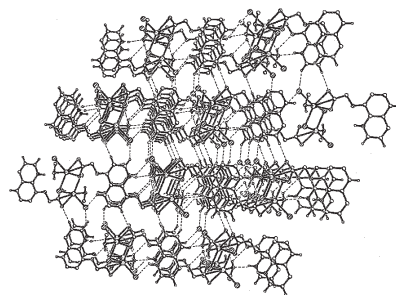
图3 通过 N-H...O 与 O-H...O 氢键形成的一维链状结构(*a* 方向)

Fig.3 1D chain structure formed through intermolecular N-H...O and O-H...O hydrogen bonds

图4 通过分子间的 C-H...O, C-H...Cl 氢键和 π - π 相互作用形成的三维网络结构Fig.4 3D network packed with the interactions of intermolecular C-H...O, C-H...Cl hydrogen bonds and intermolecular π - π

参考文献:

- [1] Bingham F T, Peryea F J, Jarrell W M. *Metal Ions in Biology*, Siegel H, Ed., Marcel Dekker: New York, **1986**,**20**:119~134
- [2] Hammond P B, Foulkes E C. *Metal Ions in Biology*, Siegel H, Ed., Marcel Dekker: New York, **1986**,**20**:177~182
- [3] Sato K, Kusaka Y, Okada K. *Toxicol. Lett.*, **1995**,**80**:161~165
- [4] Sorenson J R J. *Metal Ions in Biological Systems*, Sigel H, Ed., Marcel Dekker, New York, **1982**,**14**:77~125
- [5] Kidwai M, Kisra P, Bhushan K R, et al. *Monatsh. Chem.*, **2000**,**131**(9):937~943
- [6] Sivakolunthu S, Sivasubramanian S. *Indian J. Chem.*, **1994**, **33A**:325~328
- [7] Sivakolunthu S, Saroja B, Sivasubramanian S. *Indian J. Chem.*, **1998**,**37A**:357~360
- [8] Kumar Das V G, Wei C, Ng S W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1987**,**322**:33~47
- [9] Koelsch C F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**,**53**:304~305
- [10] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [11] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [12] Inomata Y, Haneda T, Howell F S. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1999**,**76**:13~17
- [13] Dendrinou-Samara C, Tsotsou G, Ekateriniadou L V, et al. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1998**,**71**:171~179
- [14] Drew M G B, Hamid bin Othman A, Edwards D A, et al. *Acta Cryst. B*, **1975**,**31**:2695~2697
- [15] López-Sandoval H C, Barba-Behrens N, Bernès S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:3415~3420
- [16] Sanchiz J, Esparza P, Domínguez S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:1559~1565
- [17] Aletras V, Hadjiliadis N, Stabaki D, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**(8):1399~1402
- [18] Guy S, Paul B, Hakim B, et al. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**:840~841
- [19] Biradha K. *Cryst Eng Comm*, **2003**,**5**(66):374~384
- [20] Van Den Berg J A, Seddon K R. *Crystal Growth & Design*, **2003**,**3**(5):643~661
- [21] Christoph J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:3885~3896
- [22] Desiraju G R. *Acc. Chem. Res.*, **1996**,**29**:441~449