

混合配体配合物 $[\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{bmal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成与晶体结构研究

孙亚光¹ 高恩君^{*1} 魏德洲² 邢志强³

(¹ 沈阳化工学院配位化学研究室, 沈阳 110004)

(² 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110142)

(³ 辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

关键词: 镉配合物; 苯基丙二酸; 晶体结构

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0897-03

Studied on Synthesis and Crystal Structure of Mixed-ligand Complex $[\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{bmal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

SUN Ya-Guang¹ GAO En-Jun^{*1} WEI De-Zhou² XING Zhi-Qiang³

(¹Laboratory of Coordination Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142)

(²School of Resource & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004)

(³School of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract: A novel binucleus mixed-ligand $[\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{bmal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (phen=phenanthroline; bmal=benzylmalonic acid radical) has been synthesized by the reaction of phen and bmal with cadmium(II) salt. X-ray crystal structure analysis was carried out to determine the crystal structure of the title complex. The crystal of the title complex belongs to monoclinic system with space group $P2_1/c$, $a=1.119\ 1(8)$ nm, $b=2.480\ 5(17)$ nm, $c=1.063\ 4(8)$ nm, $\beta=142.042(12)^\circ$, $Z=4$, $V=2.887(3)$ nm³, $D_c=1.613$ g·cm⁻³, $R_1=0.046\ 2$, $wR_2=0.115\ 6$, $F(000)=1\ 424$. One carboxyl of bmal is coordinated to Cd(1) with monodentate form, the others are coordinated to Cd(2) with bidentate form. The complexes form a 1-D chain structure bridged by hydrogen bonds that formed by uncoordinated water and oxygen atom of carboxyl group in bmal, the 2-D network structure was formed by $\pi-\pi$ interaction of neighbouring phen. CCDC: 257080.

Key words: cadmium complex; benzylmalonic acid; crystal structure

在金属配合物的结构及其功能研究中, 长期以来比较集中在研究金属与配体间的共价结合方式、强度及其对配合物性能的影响等方面。自从 Lehn 提出超分子概念以来, 以弱相互作用为基础的配合物分子间的作用行为引起广泛关注。主要涉及分子间芳环的 $\pi-\pi$ 堆积^[1], 离子- π 间的弱作用^[2], 氢键^[3]以及具有 $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{S}\cdots\text{C}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 等弱相互作用

体系^[4]。二元羧酸是形成配合物的一类重要配体, 可用于铂抗癌配合物中^[5], 其中苯烷基丙二酸配体在金属配合物中可以引发多种弱相互作用。通常, Cd^{2+} 配合物为八面体构型, 苯烷基丙二酸参与配位的配合物在分子内或分子间引发的弱相互作用可能与其它金属配合物有别^[6,7]。我们以 Cd^{2+} 为中心离子, 邻菲罗啉(phen)和苯基丙二酸根(bmal)为两个异配体合成

收稿日期: 2004-10-22。收修改稿日期: 2005-03-10。

辽宁省自然科学基金(No.20022018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ejgao@yahoo.com.cn

第一作者: 孙亚光, 男, 32岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

了双核混配配合物 $[\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{bmal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 对配合物分子之间的多种弱相互作用进行了讨论。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

硝酸镉、邻菲罗啉、苄基丙二酸、氢氧化钾均为分析纯试剂。用 Finnigan EA 1112 型元素分析仪测定化合物中 C、H、N 元素的含量;用 Nicolet470 红外光谱仪(KBr 压片)测定化合物的红外光谱;用 Bruker Smart CCD X-射线衍射仪测定化合物的晶体结构。

1.2 化合物的合成

将 0.1 mmol 苄基丙二酸的水溶液 20 mL 和 0.2 mmol 邻菲罗啉的乙醇溶液 20 mL 混合, 加入 0.1 mmol 硝酸镉水溶液 20 mL, 搅拌, 溶液 pH 值降低。用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节混合溶液 pH 值为 7.67, 继续搅拌 2.5 h 至溶液 pH 值降为 7.25 并相对稳定为止。将此混合溶液旋转蒸发, 然后于室温下静置, 10 d 后有无色透明晶体析出。Anal. calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cd}(\%)$: C 58.99, N 8.09, H 3.93; found(%) C 58.02, N 7.58, H 3.86。IR: 3 421s, 1 575s, 1 514m, 1 427s, 1 344m, 1 096w, 846s, 726s。

1.3 晶体结构的测定

取尺寸为 0.24 mm × 0.20 mm × 0.16 mm 的无色晶体, 于 Bruker Smart CCD 型 X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)为光源, 在 $1.64^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内, 以 ω -2 θ 扫描方式, 在室温(293 K)下共收集到 14 842 个衍射点, 其中独立衍射点 5 092 个 [$R_{\text{int}}=0.0405$]。晶体结构用直接法解出。对全部的非氢原子的坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正(基于 F^2)。该化合物的晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数: $a=1.119\ 1(15)\ \text{nm}$, $b=2.480\ 5(7)\ \text{nm}$, $c=1.063\ 4(12)\ \text{nm}$, $\beta=102.042(6)^\circ$, $V=2.887(3)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.592\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.810\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=1\ 404$ 。对于 $I>2\sigma(I)$ 的数据, 最终偏离因子 $R=0.044\ 0$, $wR=0.101\ 6$; 对所有数据最终偏离因子 $R_1=0.066\ 6$, $wR_2=0.109\ 2$ 。差值电子密度最高和最低峰分别为: $(\Delta\rho)_{\text{max}}=424\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-634\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 257080。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题配合物的红外光谱与二个配体的红外光

谱比较, 有明显的变化。配体 phen 中 $\text{N}=\text{C}$ -键的伸缩振动峰 $1\ 503\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 422\ \text{cm}^{-1}$ 在配合物中移至 $1\ 514\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 427\ \text{cm}^{-1}$, 表明氮原子已与 Cd^{2+} 配位。配合物的红外光谱中出现了 COO^- 两个特征吸收峰, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ $1\ 344\ \text{cm}^{-1}$, 证明苄基丙二酸根参与配位。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角见表 1。配合物的分子结构图见图 1。由图 1 可以看出, 端基配体以 4 个氮原子与 Cd^{2+} 配位, 苄基丙二酸的 2 个羧基以单齿和双齿的形式分别与 2 个 Cd^{2+} 配位, 整个分子呈现双桥双核对称结构。 $\text{Cd}-\text{N}$ 键的平均键长为 $0.245\ 0\ \text{nm}$, $\text{Cd}-\text{O}$ 键的平均键长为 $0.238\ 0\ \text{nm}$, 这些均与相应的键长的接近^[8,9]。因此, 与镉离子配位的 7 个原子形成五角双锥构型, 这与常见的镉离子形成六配位的八面体结构有所不同。在分子结构中, N(1)、N(2)、N(3)、O(1)和 O(2)处于赤道平面位置, 其中 N(3)偏离平面较大, 其余 4 个原子基本都处于平面上; O(3)和 N(4)处于轴向位置, O(3)-Cd(1)-N(4)的轴向键角为 171.87° , 因此该配合物为畸变的五角双锥构型。苄基丙二酸的芳环与邻近的邻菲罗啉芳环存在分子内边-边型 π - π 堆积, 环间距离为 $0.359\ 6\sim 0.363\ 6\ \text{nm}$ 。

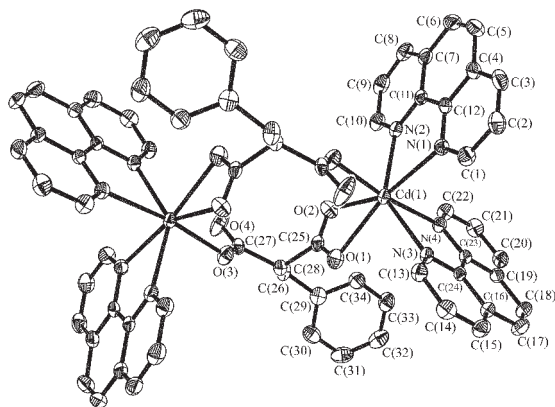


图 1 配合物的分子结构图(椭球几率 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex (probability of ellipsoid is 30%)

在形成超分子化合物的弱相互作用中氢键和 π - π 作用经常同时存在, 协同构成复杂分子^[10]。此配合物分子中有 3 个未配位的水分子, 在空间规则地排列, 它们与苄基丙二酸中未参与配位的羧基氧形成的氢键将相邻的两个配合物分子连在一起, 氢键的键长: O(2)-O(5A) $0.289\ 5\ \text{nm}$, O(5A)-O(6A) $0.288\ 1$

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) of complex

Cd(1)-O(1)	0.241 5(4)	Cd(1)-N(2)	0.243 8(4)	C(25)-O(2)	0.126 2(6)
Cd(1)-O(2)	0.248 0(4)	Cd(1)-N(3)	0.238 9(3)	C(27)-O(3)	0.124 4(5)
Cd(1)-O(3)#	0.224 6(3)	Cd(1)-N(4)	0.246 9(3)	C(27)-O(4)	0.123 8(5)
Cd(1)-N(1)	0.250 4(4)	C(25)-O(1)	0.124 1(5)		
O(1)-C(25)-O(2)	122.9(4)	N(1)1-Cd(1)-N(3)	82.27(12)	Cd(1)#1-O(3)-C(27)	125.98(3)
O(4)-C(27)-O(3)	125.1(4)	N(1)-Cd(1)-N(2)	67.98(12)	Cd(1)-O(1)-C(25)	93.57(3)
O(3)#1-Cd(1)-N(4)	171.87(11)	O(2)-Cd(1)-N(2)	84.54(12)	Cd(1)-O(2)-C(25)	90.02(3)
O(3)#1-Cd(1)-O(1)	89.94(12)	O(1)-Cd(1)-O(2)	53.36(11)	C(25)-C(26)-C(27)	108.1(3)
O(3)#1-Cd(1)-O(2)	89.64(11)	O(1)-Cd(1)-N(3)	76.95(11)	C(26)-C(28)-C(29)	115.4(4)

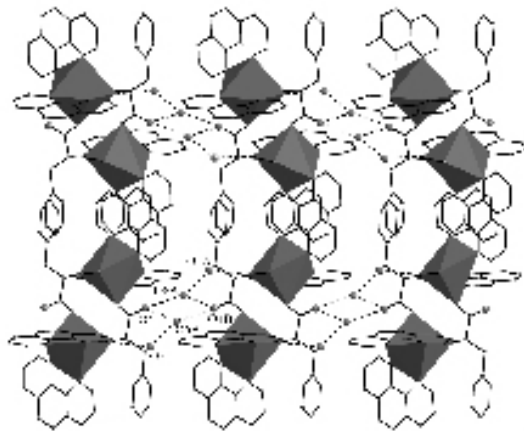
Symmetry code: #1: $-x+2, -y, -z+2$.

nm, O(4)-O(6A) 0.271 5 nm, O(4B)-O(6A) 0.276 6 nm (summary code: A: $1+x, +y, +z$, B: $1-x, 1-y, 1-z$)。菱形的氢键无限延展, 桥联分子呈一维链状结构。相邻的链与链之间存在两种类型的 π - π 堆积作用, 一种是苯基丙二酸根芳环的边-边型堆积 (环间距离为 0.359 6~0.363 6 nm), 另一种则是邻菲罗啉芳环的面-面型堆积(环间距离为 0.351 9~0.416 3 nm, 质心距离 0.397 1 nm)。在氢键和 π - π 堆积的共同作用

下, 构筑成二维超分子体系, 见图 2。

参考文献:

- [1] Janiak C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:3885~3896
- [2] Chen Y F, Gong Y Q, Zhang H S. *Chinese Journal of Chemistry*, **2002**,**20**:570~575
- [3] Kaplan S F, Kukushkin V Y, Shova S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**:1031~1038
- [4] Doxiadi E, Vilar R, White A J P, et al. *Polyhedron*, **2003**,**22** (22):2991~2998
- [5] PENG Si-Xun(彭司勋). *Progress in Medicinal*. Beijing: Chemistry Industry Press, **2000**.
- [6] GUAN Wei(关伟), SUN Jin-Yu(孙锦玉), ZHANG Xiang-Dong(张向东), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1998**,**19**(1):5~8
- [7] GAO En-Jun(高恩君). *Thesis for Doctorate of Northeast Normal University*(东北师范大学博士学位论文). **2003**.
- [8] Shi Q, Cao R, Sun D F, et al. *Ployhedron*, **2001**,**20**(28):3287~3293
- [9] Zhou Y F, Zhao Y J, Sun D F, et al. *Ployhedron*, **2003**,**22**(9): 1231~1235
- [10] Anderson O P, Cour A, Dodd A, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(1):122~127

图 2 依靠氢键和 π - π 作用连接的二维结构Fig.2 2D structure connected by hydrogen bonds and π - π action