

吡啶-咪唑配体镉(II)配合物的合成、表征及阴离子效应

王军杰 刘春森 常 泽 闫莉芬 卜显和*

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 本文报道一个吡啶-咪唑双功能配体 **L**[9-(1-咪唑基)吡啶]的 2 个镉(II)配合物 $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**1**)和 $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{Ac})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ (**2**)的合成及结构表征,并探讨了阴离子对配合物结构的影响,结果表明:不同的阴离子对配合物的结构具有重要影响。

关键词: 吡啶-咪唑配体; 晶体结构; π - π 堆积; 阴离子效应

中图分类号: O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1443-06

Synthesis, Crystal Structure and Anion Effect of Cd(II) Complexes with Acridine-imidazole Ditopic Ligand

WANG Jun-Jie LIU Chun-Sen CHANG Ze YAN Li-Fen BU Xian-He*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Two new Cd(II) complexes with acridine-imidazole ditopic ligand **L** (**L**=9-(1-imidazolyl)acridine), $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**1**) and $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{Ac})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ (**2**), were synthesized and structurally characterized by IR and single crystal X-ray structural analysis. **1** has a 1D chain structure bridged by NO_3^- anions, whereas **2** takes a mononuclear structure. The structural difference of the two complexes is attributable to the difference of counter anions. CCDC: 606068, **1**; 606069, **2**.

Key words: acridine-imidazole ligand; crystal structure; π - π stacking; anion influence

0 引 言

含氮杂环配体配合物因其显著的光、电、磁性质及生物活性等一直受到广泛关注,而此类配体作为构筑块构筑结构新颖、性能独特的配位物已成为近年来的研究热点之一^[1-5]。这类配体可以通过配位键、氢键^[6]以及芳香体系 π - π 堆积等协同作用组装出各种结构新颖、功能独特的功能配合物^[1]。

咪唑与吡啶均是典型的含氮杂环配体。咪唑具有优良的酸碱共轭性、质子接受性和配位选择性,其衍生物配体往往具有多个配位点,容易形成有限多核分子聚集体或配位聚合物,且其配合物往往具有独特的光、电、磁、催化活性等,因而在新材料、分子

识别等方面具有良好的应用前景^[8,9]。吡啶基配体由于具有大的共轭体系,易于形成强的 π - π 堆积作用,而形成具有独特结构与性能的配合物^[10,11]。阴离子在配合物的形成过程中,不仅能起到平衡电荷的作用,同时也对结构具有重要影响。一般而言,阴离子的配位能力在很大程度上影响着配合物最终结构的形成,当阴离子的配位能力较强时,它可以通过与金属离子的配位而使其配体数发生改变,进而影响所生成配合物的结构等^[12]。

鉴于咪唑与吡啶的各自特点,我们曾设计合成了一个包含这 2 个基团的吡啶-咪唑双功能配体 **L**[9-(1-咪唑基)吡啶]^[15],本文进一步合成了这个配体的 2 个镉(II)的配合物 $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**1**)和 $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{Ac})$

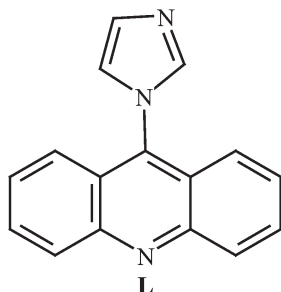
收稿日期:2006-06-15。收修改稿日期:2006-07-11。

国家自然科学基金资助项目(No.20225101,20373028)。

*通讯联系人。E-mail: buxh@nankai.edu.cn

第一作者:王军杰,男,23岁,硕士研究生;研究方向:功能配合物化学。

(NO₃)(H₂O)](H₂O)₃ (**2**), 解析了这 2 个配合物的晶体结构并探讨了阴离子对配合物结构的影响。



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

试剂均为市售品。红外光谱在 Tensor 27 OPUS (Bruker)傅立叶红外光谱仪上测得;核磁谱图测定使用 Varian UNITY-Plus 300 核磁共振仪。

1.2 配体的合成

配体 9-(1-咪唑基)吡啶(**L**)的合成方法参照相关文献^[13-15]:先将 9-氯吡啶和咪唑溶于苯中,然后加入 10 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液和 40%的四丁基氢氧化铵,加热搅拌下回流 1 d。冷却后水洗有机层 3~5 次。干燥后蒸去溶剂得到油状物,然后用三氯甲烷和正己烷重结晶,得黄色片状晶体产物。产率:~50%。熔程:210~213 °C。

1.3 配合物的合成

1.3.1 配合物 **1** 的合成

将 **L**(0.05 mmol)溶于 3 mL 氯仿置于 25 mL 试管底部,中间层为氯仿和丙酮(V/V=1:1)混合溶剂作

缓冲层,Cd(NO₃)₂·6H₂O 溶于 3 mL 丙酮后置于试管上层,密封静置待扩散,大约两周后得到适合于单晶分析的黄色单晶[Cd(L)₂(NO₃)₂]。产率:~40%。FTIR (KBr 压片,cm⁻¹):3 133w,1 627m,1 555s,1 504s,1 424 s,1 299s,1 109m,1 090m,1 032m,942w,859w,841w,777m,759s,658m,601w,422w。

1.3.2 配合物 **2** 的合成

配合物 **2** 的合成方法类似于 **1**, 不同之处在于用等物质的量的 Cd(Ac)₂·6H₂O 与 Cd(NO₃)₂·6H₂O 的混合物溶于 3 mL 丙酮后置于上层。产率:~30%。FTIR (KBr 压片,cm⁻¹):3 103w,1 631m,1 553s,1 518 m,1 438s,1 421 s,1 305s,1 257w,1 087m,1 034m,936m,858w,820w,753s,661w,641w。

1.4 晶体结构测定

配合物 **1** 和 **2** 的单晶 X-射线衍射结构测定在 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪上进行。293(2) K 下,用经过石墨单色化的 Mo Kα 射线 (λ=0.071 073 nm) 在 2.06°<θ<25.02°范围内以 ω 扫描方式收集衍射点,并用 SADABS 方法进行半经验吸收校正。晶胞参数用最小二乘法确定。数据还原和结构解析分别使用 SAINT^[16]和 SHELXTL^[17]程序完成。先用直接法确定初始结构模型,然后用差值函数法和最小二乘法求出配体上全部非氢原子坐标及配位和游离水上的氢原子坐标,并用理论加氢法得到其它氢原子位置,最后用最小二乘法对晶体结构进行精修。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据参见表 1。

CCDC:606068,**1**;606069,**2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complex **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₂ CdN ₈ O ₆	C ₃₄ H ₃₃ CdN ₇ O ₉
Crystal size / mm	0.20 × 0.18 × 0.18	0.20 × 0.18 × 0.16
Formula weight	726.98	796.07
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	C2/c	P $\bar{1}$
a / nm	3.954 2(13)	0.817 0(2)
b / nm	0.507 60(18)	0.878 9(3)
c / nm	1.534 1(5)	2.653 0(8)
V / nm ³	2.869 6(17)	1.712 9(9)
Z	4	2
D _c / (Mg·m ⁻³)	1.683	1.543
μ(Mo Kα) / mm ⁻¹	0.824	0.703
F(000)	1464	812

续表 1

Reflections collected / unique	6 934 / 2 499	8 977 / 6 009
Refined parameters	214	484
R, wR	0.039 7, 0.087 0	0.032 1, 0.077 6
Goodness-of-fit on F^2	1.124	1.130
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1 279, -378	303, -497

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

本文利用一个吡啶-咪唑双功能配体 9-(1-咪唑基)吡啶(**L**)^[15],使其与不同阴离子的镉盐反应利用试管分层扩散的方法得到了适合于 X-射线衍射分析的单晶体。我们分别对 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等物质的量的混合物以及 $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3 种不同金属盐体系进行了对比研究,在相同的条件下令其分别与配体 **L** 反应,结果得到了前 2 种情况下适合于 X-射线衍射分析的单晶样品。另外,配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱在 1400~

1 600 cm^{-1} 范围内出现一系列较强的吸收带,可归属为芳环的骨架振动。谱图中配合物 **1** 在 1 555 和 1 299 cm^{-1} 处,配合物 **2** 在 1 553 和 1 305 cm^{-1} 处出现强的吸收峰均可归属为硝酸根离子的特征吸收峰,此外配合物 **2** 还在 1 421 cm^{-1} 处出现强的吸收峰可归属为醋酸根中羧基的吸收峰,这和晶体结构分析的结果也是一致的。

2.2 晶体结构

配合物 **1** 的基本结构是一个通过硝酸根 1,3 桥联的一维链(图 1)。如图 1(a)所示, $\text{Cd}(\text{II})$ 离子分别与 2 个咪唑环上的 N 原子以及 4 个硝酸根上的 O 配位形成了六配位八面体结构。在八面体构型中,所有的

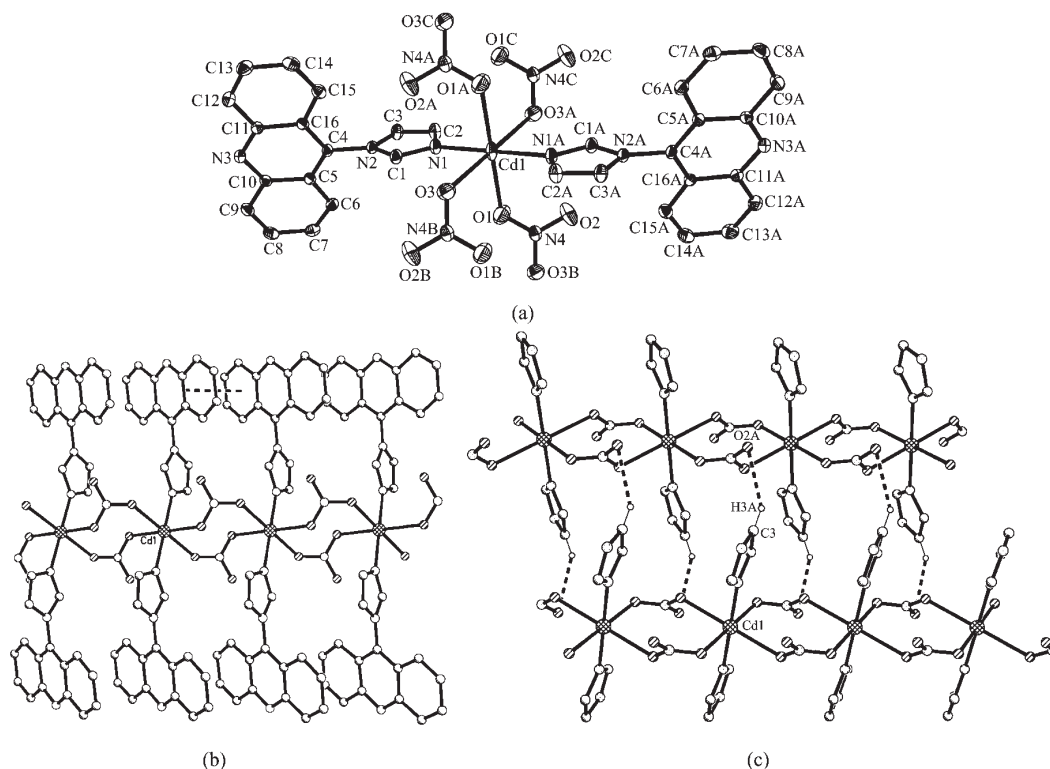


图 1 配合物 **1**(a) $\text{Cd}(\text{II})$ 的配位环境 ORTEP 图;(b)通过硝酸根 1,3 桥联的一维链结构,相邻吡啶环间存在着明显的 π - π 堆积作用;(c)两条一维链之间通过链之间的弱的 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键连成二维网络结构(为方便清楚观察结构,(c)中省略了配体的吡啶环)

Fig.1 (a) ORTEP view of complex **1** with 30% thermal ellipsoid probability; (b) View of the 1D chain bridged by NO_3^- with μ -1,3-bridging mode exhibiting intra-chain π - π stacking interactions between acridine rings; (c) View of the 2D network by inter-chain $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ H-binding interaction (all acridine rings omitted for clarity)

Cd-N 键键长均相等, Cd(1)-O(1)比 Cd(1)-O(3)略长 0.004 4 nm; N(1)-Cd(1)-N(1A)、O(3)-Cd(1)-O(3A)及 O(1A)-Cd(1)-O(1)都近乎 180°形成直线结构, N(1)-Cd(1)-O(3A)的键角比 N(1)-Cd(1)-O(3)大 6.04°, N(1)-Cd(1)-O(1A)的键角比 N(1)-Cd(1)-O(1)大 16.18°, O(3)-Cd(1)-O(1)的键角与 O(3A)-Cd(1)-O(1A)基本相等。所有的 Cd-O 和 Cd-N 键的键长以及相关的键角均在合理的范围内^[18]。在一维链内吡啶环采用了近乎平行的堆积方式, 在它们之间存在着明显的 π - π 堆积作用, 心心距离是 0.350 1(2) nm, 2 个吡啶环平面之间的平均垂直距离是 0.348 4(9) nm, 二面角是 2.2°^[7]。此一维链又进一步通过配体咪唑环 C(3)原子上的 H(3A)与配位硝酸根离子的 O(2A)原子之间的 C-H...O 的弱氢键连接成二维超分子氢键网络[H(3A)...O(2A)的键长为 0.250 8(3) nm, C(3)...O(2A)的键长为 0.332 4(5) nm, C(3)-H(3A)...O(2A)的键角为 146.69(2)°, 对称码: A=1/2-x, 1/2+y, 1/2-z](图 1(c))^[6]。配合物 **1** 晶体结构中重要的键长和键角数据见下表 2。

配合物 **2** 的基本单元是单核的。如图 2 (a)所示, Cd(II)分别与 2 个咪唑环上的 N, 硝酸根上的

2 个 O, 醋酸根上 2 个 O 及水分子上的形成七配位结构。在七配位构型中, Cd-N(6)的键长比 Cd-N(5)长 0.004 1 nm, Cd-O(5)是所有 Cd-O 键中键长最短的, 为 0.229 1(3) nm; N(5)-Cd-N(6)近乎直线构型, 其键角为 175.60(9)°。所有的 Cd-O 和 Cd-N 键的键长以及相关的键角均在合理的范围内^[18]。此单核结构通过吡啶环的 N(1B)和吡唑环 C(14A)上的 H(14A)的 C-H...N 弱氢键联成双核二聚体单元[H(14A)...N(1B)的键长为 0.245 8(7) nm, C(14A)...N(1B)的键长为 0.332 0(9) nm, C(14A)-H(14A)...N(1B)的键角为 154.31(22)°, 对称码: A=1-x, 1-y, 1-z]^[6]。此二聚体单元中相邻吡啶环完全平行, 其二面角为 0°, 其心心距离为 0.385 4(7) nm(图 2(b))。此双核二聚体又进一步通过吡啶环之间的 π - π 堆积作用连接成一维结构, 2 个吡啶环平面之间的垂直距离是 0.335 1(9) nm, 其二面角为 2.9°, 其心心距离是 0.357 8(5) nm, 进而一维链又通过另一配体的吡啶环之间 π - π 堆积作用相互连接成二维网络, 相邻吡啶环为平行排列, 其心心距离是 0.374 4(8) nm(图 2(c))^[7]。配合物 **2** 晶体结构中重要的键长和键角数据见下表 3。

表 2 配合物 **1** 晶体结构中主要的键长和键角数据

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles(°) in the structure of **1**

Cd(1)-N(1)	0.221 1(3)	Cd(1)-O(1)	0.241 0(3)	Cd(1)-O(3A)	0.2366(3)
Cd(1)-O(3)	0.236 6(3)	Cd(1)-N(1A)	0.221 1(3)	Cd(1)-O(1A)	0.241 0(3)
N(1)-Cd(1)-N(1A)	180.00(7)	O(3A)-Cd(1)-O(1)	90.59(1)	N(1A)-Cd(1)-O(1A)	81.91(1)
N(1)-Cd(1)-O(3A)	93.02(1)	N(1A)-Cd(1)-O(3)	93.02(1)	O(3A)-Cd(1)-O(1A)	89.41(1)
N(1)-Cd(1)-O(1A)	98.09(1)	O(1A)-Cd(1)-O(1)	180.0	N(1)-Cd(1)-O(1)	81.91(1)
O(3)-Cd(1)-O(1A)	90.59(1)	N(1)-Cd(1)-O(3)	86.98(1)	O(3)-Cd(1)-O(1)	89.41(1)
N(1A)-Cd(1)-O(1)	98.09(1)	O(3)-Cd(1)-O(3A)	180.00(1)	N(1A)-Cd(1)-O(3A)	86.98(1)

表 3 配合物 **2** 晶体结构中主要的键长和键角数据

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) in the structure of **2**

Cd-N(5)	0.227 1(2)	Cd-O(3)	0.257 1(3)	Cd-O(2)	0.239 1(2)
Cd-O(5)	0.229 1(3)	Cd-N(6)	0.231 2(3)	Cd-O(1)	0.243 7(3)
Cd-O(4)	0.242 5(2)				
N(5)-Cd-O(5)	86.31(1)	O(4)-Cd-O(1)	83.53(8)	O(5)-Cd-O(4)	145.22(1)
O(5)-Cd-N(6)	89.31(1)	O(5)-Cd-O(3)	81.25(1)	O(2)-Cd-O(4)	54.07(7)
O(5)-Cd-O(2)	91.77(1)	O(2)-Cd-O(3)	171.35(8)	O(5)-Cd-O(1)	130.62(1)
N(5)-Cd-O(4)	98.14(8)	O(1)-Cd-O(3)	49.93(8)	O(2)-Cd-O(1)	137.53(8)
N(6)-Cd-O(4)	85.69(8)	N(5)-Cd-N(6)	175.60(9)	N(5)-Cd-O(3)	85.40(9)
N(5)-Cd-O(1)	95.44(9)	N(5)-Cd-O(2)	89.07(9)	N(6)-Cd-O(3)	93.55(1)
N(6)-Cd-O(1)	87.12(1)	N(6)-Cd-O(2)	91.46(9)	O(4)-Cd-O(3)	133.37(8)

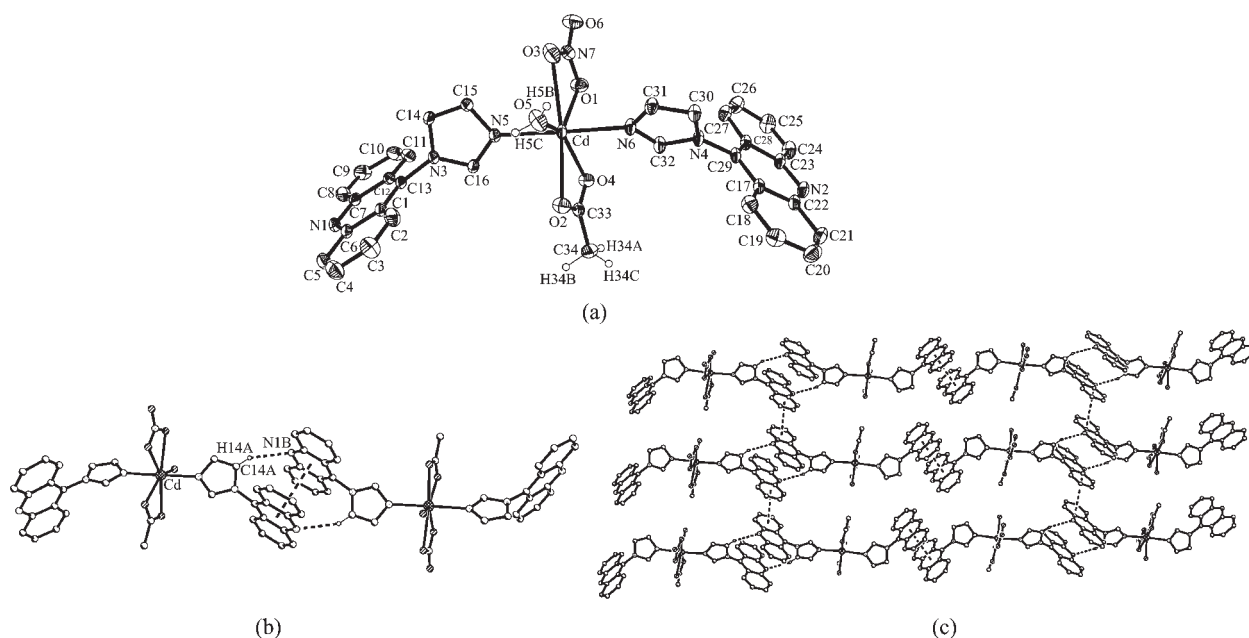


图 2 配合物 **2**(a)Cd(II)的配位环境 ORTEP 图;(b)通过 C-H $\cdots$ N 氢键连成双核二聚体单元;(c)双核二聚体单元通过吡啶环之间的 π - π 堆积作用连接成的二维网络结构。

Fig.2 (a) ORTEP view of complex **2** with 30% thermal ellipsoid probability; (b) View of the dimer unit formed by C-H $\cdots$ N H-bonding interaction; (c) View of the 2D network structure linked by π - π stacking interaction between acridine rings of adjacent interchains

2.3 阴离子影响

配合物 **1** 中阴离子为配位能力较强的硝酸根离子, 由于硝酸根能够起到桥联基团的作用直接参与网络结构的构筑, 所以形成一维链结构。而在配合物 **2** 中醋酸盐部分代替硝酸盐与此配体反应, 醋酸根离子取代了 **1** 中一个硝酸根离子的位置, 并且以双齿螯合的配位方式取代了双齿桥联的配位形式与中心 Cd(II)离子配位, 同时另一硝酸根离子也采用了双齿螯合的配位形式并和一个水分子一起与 Cd(II)离子配位, 从而阻断了空间结构的进一步延伸, 没有形成配位聚合物而得到了一个有限的单核结构。所以本文的结果为阴离子显著影响金属配合物结构又提供了一个很好的证据。

参考文献:

- [1] (a)Lehn J M. *Supramolecular Chemistry*, VCH: Weinheim, **1995**.
(b)Barnett S A, Champness N R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **246**:145~168
(c)Ruben M, Rojo J, Romero-Salguero F. *J. Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, **43**:3644~3662
(d)Telfer S G, Kuroda R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **242**:33~46
(e)YE Bao-Hui, TONG Ming-Liang, CHEN Xiao-Ming. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:545~565
- [2] (a)Moulton B, Zaworotko M. *J. Chem. Rev.*, **2001**, **101**:1629~1658
(b)Tabares L C, Navarro J A R, Salas J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:383~387
(c)LIN Kuan-Jiuh. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, **38**:2730~2732
- [3] CAI Yue-Peng, SU Cheng-Yong, CHEN Chun-Long, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:163~168
- [4] XU An-Wu, SU Cheng-Yong, CAI Yue-Peng, et al. *New J. Chem.*, **2001**, **25**:479~482
- [5] SU Cheng-Yong, Goforth A M, Smith M D, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:5685~5692
- [6] (a)Desiraju G R, Steiner T. *The Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford.: Oxford University Press, **1999**.
(b)Barberà G, Viñas C, Teixidor F, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:3647~3649
- [7] (a)Janiak C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:3885~3896
(b)Malathy Sony S M, Ponnuswamy M N. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**:736~742
(c)ZOU Ru-Qiang, LIU Chun-Sen, HUANG Zheng, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**:99~108
(d)BU Xian-He, XIE Ya-Bo, LI Jian-Rong, et al. *Inorg. Chem.*,

- 2003,23**:7422~7430
- [8] (a)CHEN Chin-Ti, Suslick K S. *Coord. Chem. Rev.*, **1993,128**: 293~322
(b)Kawata S, Kitagawa S, Kumagai H, et al. *Inorg. Chem.*, **1996,35**:4449~4461
- [9] (a)Yuge H, Noda Y, Iwamoto T. *Inorg. Chem.*, **1996,35**:1842~1848
(b)Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994,116**:1151~1152
- [10]BU Xian-He, TONG Ming-Liang, CHANG Ho-Chol, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003,43**:192~195
- [11](a)CHEN Zhen-Feng, ZHANG Pei, XIONG Ren-Gen, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002,5**:35~37
(b)BU Xian-He, TONG Ming-Liang, XIE Ya-Bo, et al. *Inorg. Chem.*, **2005,44**:9837~9846
- [12]DU Miao(杜 淼), BU Xian-He(卜显和). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003,19**:1~6
- [13](a)Ward M D, McCleverty J A, Jeffery J C. *Coord. Chem. Rev.*, **2001,222**:251~272
(b)ZHANG Hang, LIU Chun-Sen, BU Xian-He, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2005,99**:1119~1125 and references cited therein
- [14]Sarkar B R, Pathak B, Dey B P, et al. *J. Indian Chem. Soc.*, **1984,LXI**:611~613
- [15]LIU Chun-Sen, CHEN Pei-Quan, YANG En-Cui, et al. *Inorg. Chem.*, **2006,45**:5812~5821
- [16]Bruker AXS, *SAINT Software Reference Manual*, Madison, WI, **1998**.
- [17]Sheldrick G M. *SHELXTL NT, Version 5.1*; Program for Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18](a)Orpen A G, Brammer L, Aleen F H, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**:S1
(b)Aleen F H, Kennard O, Watson D G, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**:S1
(c)O'Keeffe M, Brese N E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991,113**:3226~3229