

含硫多吡啶配体及其过渡金属配合物的合成、表征与结构

胡同亮 卜显和*

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 本文报道 1 个含硫多吡啶配体 5,5'-二(2-吡啶硫)甲基-2,2'-联吡啶(**L**)及其 3 个过渡金属配合物 $\{[\text{AgL}](\text{ClO}_4)\}_\infty$ (**1**), $[\text{CuLCl}_2]$ (**2**)和 $[\text{Mn}(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**3**)的合成及结构表征,并探讨了部分金属离子对配合物结构的影响。

关键词: 含硫多吡啶配体; 银(I)配合物; 铜(II)配合物; 锰(II)配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.122; O614.121; O614.7*11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1294-06

Syntheses, Characterization and Structures of Transition Metal Complexes with a Polypyridyl Ligand Bearing S-donors

HU Tong-Liang BU Xian-He*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Three transition metal complexes with a new polypyridyl ligand bearing S-donors 5,5'-bis (2-pyridylsulfanylmethyl)-2,2'-bipyridine (**L**), $\{[\text{AgL}](\text{ClO}_4)\}_\infty$ (**1**), $[\text{CuLCl}_2]$ (**2**) and $[\text{Mn}(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**3**), were synthesized and structurally characterized by IR and single crystal X-ray diffraction structural analysis. **1** has a 1D chain structure, whereas **2** and **3** take mononuclear structures. The structural differences of the three complexes were attributable to the difference of metal ions. CCDC: 686045, **1**; 686046, **2**; 686047, **3**.

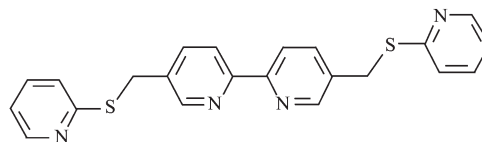
Key words: polypyridyl ligand bearing S-donors; Ag(I) complex; Cu(II) complex; Mn(II) complex; crystal structure

含氮杂环配体配合物因其在光、电、磁、吸附分离、催化等领域中显示出潜在的应用价值而受到广泛关注,而以此类配体构筑功能配合物已成为近年来配位化学研究的热点之一^[1-9]。这类配体可以通过配位键、氢键以及芳环体系 π - π 堆积等作用组装出各种结构新颖、功能独特的功能配合物。吡啶是典型的含氮杂环配体,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,因而在新材料、分子识别等方面具有良好的应用前景。

硫醚类配体近十几年来得到广泛研究^[10,11],其某些过渡金属配合物新颖的结构及其在光学、电导

等^[12,13]方面的性质受到配位化学工作者的重视。

近年来,同时含上述 2 种配位基团的双功能配体,也越来越受到关注^[14]。本文设计合成了 1 个含硫多吡啶配体 5,5'-二(2-吡啶硫)甲基-2,2'-联吡啶(**L**),并进一步合成了这个配体的 3 个过渡金属配合物 $\{[\text{AgL}](\text{ClO}_4)\}_\infty$ (**1**), $[\text{CuLCl}_2]$ (**2**)和 $[\text{Mn}(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**3**),测定了这 3 个配合物的结构并探讨了部分金属离子对配合物结构的影响。



L

收稿日期:2008-05-01。收修改稿日期:2008-06-13。

天津市自然科学基金资助项目(No.07JCZDJC00500)。

*通讯联系人。E-mail: buxh@nankai.edu.cn

第一作者:胡同亮,男,32岁,博士,讲师;研究方向:配位化学。

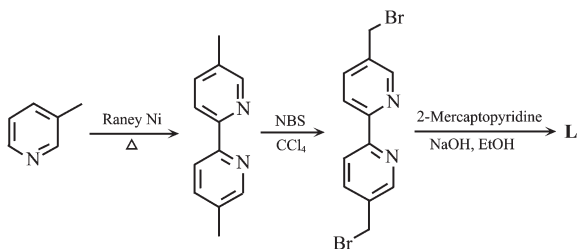
1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为市售分析纯。红外光谱在 Tensor 27 OPUS (Bruker)傅立叶红外光谱仪上测得;核磁共振谱图测定使用 Varian UNITY-Plus 300 核磁共振仪;单晶结构测定在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上进行。

1.2 配体的合成

配体 **5,5'-二(2-吡啶硫)甲基-2,2'-联吡啶(L)**的合成步骤如下图所示^[15,16]:在 Raney Ni 的催化作用下,3-甲基吡啶偶联生成 **5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶**;然后,在 CCl_4 中 **5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶**利用 NBS 溴化,生成 **5,5'-二溴甲基-2,2'-联吡啶**;最后,在无水乙醇中,在 NaOH 存在下,**5,5'-二溴甲基-2,2'-联吡啶**与 2-巯基吡啶反应生成 **5,5'-二(2-吡啶硫)甲基-2,2'-联吡啶(L)**,产率:70%。熔点:143~144 °C。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.50 (s, 4H, Ar-CH₂-S), 7.00~7.52 (m, 6H, Ar), 8.00~8.47 (m, 8H, Ar)。FTIR(KBr 压片, cm^{-1}): 2 960w, 2 360m, 2 341w, 1 385vs, 1 290s, 1 033 w, 781m, 751m, 668w, 603w。



1.3 配合物的合成

1.3.1 配合物 **1** 的合成

将配体 **L**(0.02 mmol)溶于 5 mL 氯仿中,然后缓慢倒入 5 mL 溶有 0.02 mmol AgClO_4 的乙腈溶液中,搅拌 15 min。过滤后滤液转移至 10 mL 的小烧杯中,用丙酮扩散。此体系密封放置于黑暗处,2 周

后,在烧杯的底部析出适于 X-射线结构分析的黄色块状晶体。产率:30%。FTIR(KBr 压片, cm^{-1}): 2 916w, 2 298w, 1 470w, 1 451w, 1 412m, 1 120s, 1 097vs, 1 041 m, 879m, 763m, 716w, 621m。

1.3.2 配合物 **2** 的合成

将配体 **L**(0.02 mmol)溶于 4 mL 氯仿中,将此溶液缓慢移至 15 mL 试管中,依次小心加入 5 mL 氯仿/甲醇(V:V=2:1)混合溶液,4 mL CuCl_2 (0.02 mmol)的甲醇溶液。此试管密封静置,5 周后,在试管壁上析出适于 X-射线结构分析的蓝色块状晶体。产率:20%。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 1 603w, 1 574s, 1 474s, 1 451s, 1 415s, 1 310w, 1 248w, 1 192w, 1 149m, 1 122s, 1 045m, 985w, 880w, 773s, 753s, 723m, 482w, 402w。

1.3.3 配合物 **3** 的合成

配合物 **3** 的合成方法类似于 **2**, 不同之处在于用等摩尔的 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶于 4 mL 丙酮后置于上层。产率:25%。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 468b, 2 906w, 1 578m, 1 474w, 1 455w, 1 414m, 1 122s, 1 094vs, 1 041 m, 877m, 765m, 719w, 623m。

1.4 晶体结构测定

配合物 **1~3** 的单晶衍射实验在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上进行。在 293(2) K 下,用经过石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)在 $2.06^\circ<\theta<25.02^\circ$ 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^[17]和 SHELXTL^[18]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全部非氢原子以及晶格水上氢原子坐标,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 **1,2** 和 **3** 的晶体学数据参见表 1。

CCDC:686045, **1**;686046, **2**;686047, **3**。

表 1 配合物 **1,2** 和 **3** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes **1~3**

Complexes	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{AgClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{66}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{MnN}_{12}\text{O}_{8.5}\text{S}_6$
Crystal size / mm	0.32×0.22×0.11	0.19×0.06×0.04	0.24×0.15×0.11
Formula weight	609.84	536.96	1470.46
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / nm	0.994 8(4)	0.900 3(4)	0.155 60(4)
<i>b</i> / nm	0.110 34(4)	0.251 07(1)	0.156 20(4)

续表 1

c / nm	0.124 62(5)	0.106 13(4)	0.160 71(4)
$\alpha / (^{\circ})$	64.050(5)	90	102.932(5)
$\beta / (^{\circ})$	73.257(5)	113.399(9)	116.011(4)
$\gamma / (^{\circ})$	71.480(5)	90	93.362(6)
V / nm^3	1.148 4(8)	2.201 7(2)	3.366 0(2)
Z	2	4	2
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.764	1.620	1.451
μ / mm^{-1}	1.215	1.443	0.527
$F(000)$	612	1 092	1516
Reflections collected / unique (R_{int})	6 117 / 4 093(0.023 1)	11 697 / 4 061(0.098 7)	17 613 / 11 672(0.026 6)
Reflections [$I > 2\sigma(I)$]	3 554	2 465	6961
Refined parameters	307	280	871
R, wR	0.052 9, 0.121 6	0.067 0, 0.162 9	0.068 3, 0.159 7
Goodness-of-fit on F^2	1.085	0.893	1.009
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	682, -378	417, -351	778, -417

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

在合成配体 **L** 时要注意以下几点: (1) 铝镍合金粉极易燃烧, 使用时要避免明火, 所制得的 Raney Ni 在空气中易自燃, 因此不能将其暴露在空气中; (2) NBS 在使用之前要重结晶; (3) 在溴化时, 用紫外灯照射诱导自由基反应; (4) 在最后一步反应中, 所加氢氧化钠要稍过量, 以保证 2-巯基吡啶尽量全部转化为钠盐, 且二溴化物要稍不足量, 以避免单硫醚副产物生成。

配体 **L**, 在常温下利用溶剂扩散法与不同的过渡金属盐 (AgClO_4 , CuCl_2 , $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$) 反应, 得到适合于 X-射线衍射分析的单晶体。配合物 **1**~**3** 的红外光谱在 $1400\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 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。配合物 **1** 谱图中在 1097 和 621 cm^{-1} 处, 配合物 **3** 在 1094 和 623 cm^{-1} 处出现强的吸收峰均可归属为高氯酸根离子中的 Cl-O 伸缩振动的特征吸收峰, 2 个配合物中 $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰没有分裂, 说明高氯酸根离子在配合物 **1** 和 **3** 中没有参与配位, 这和晶体结构的结果一致。

2.2 晶体结构

$[\text{AgL}](\text{ClO}_4)_x$ (**1**): 配合物 **1** 由一维阳离子链 $[\text{AgL}]^+$ 和高氯酸根阴离子组成。如图 1a 所示, 每个 Ag^{I} 离子与 3 个 **L** 配体的 4 个 N 原子配位, 配位构型为扭曲三角锥型, Ag^{I} 离子偏离锥底配位平

面 0.0342 nm 。 Ag-N 键长在 $0.2207(4)\sim 0.2549(4) \text{ nm}$ 范围内, 其中锥顶的 N 原子与 Ag^{I} 离子的距离 ($0.2549(4) \text{ nm}$) 明显要长于锥底的 3 个 N 原子与 Ag^{I} 离子的距离 ($0.2207(4)\sim 0.2348(4) \text{ nm}$)。 Ag^{I} 离子周围的 N-Ag-N 键角处在 $70.88(1)^{\circ}\sim 146.56(2)^{\circ}$ 的范围内。值得一提的是配体中所有的 N 原子都参与了配位, 而所有的 S 原子都没有参与配位。配合物中的高氯酸根阴离子也没有参与配位, 只是起到平衡电荷的作用。

在 **1** 中, 每个 Ag^{I} 离子与 3 个 **L** 配体配位, 每个配体同时连接 3 个 Ag^{I} 离子, 这样就形成了沿 a 轴方向的一维链状结构(图 1b)。在一维链中, 所有的 Ag^{I} 离子都处在两条平行的直线上, 且 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 之间的非键距离为 0.9948 nm , 而 2 条直线之间 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 之间的非键最短距离为 0.8365 nm , 从而形成了 2 个金属大环, 1 个为 32 元四金属大环, 另 1 个为 16 元双金属大环(图 1c, d)。这 2 个大环在一维链中交替出现。另外, 如图 1e 所示, 在相邻 2 条链的芳环之间存在强 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用 (2 个吡啶环平面之间的距离为 0.3215 nm , 心-心距离为 0.3752 nm), 链间还存在 $\text{Ag}\cdots\text{S}$ 弱配位作用 (0.3718 nm)。这些作用 ($\pi\text{-}\pi$ 作用和 $\text{Ag}\cdots\text{S}$ 弱作用) 将一维链状结构连接成了二维平面。

$[\text{CuLCl}_2]$ (**2**): 配合物 **2** 为单核结构, Cu^{II} 离子与 1 个 **L** 配体的 2 个 N 原子和 2 个 Cl⁻ 离子配位, 形成四配位的平面四边形配位构型(图 2a)。 Cu-N 键长分别为 $0.2037(4)$ 和 $0.2039(5) \text{ nm}$, 而 Cu-Cl 键长分

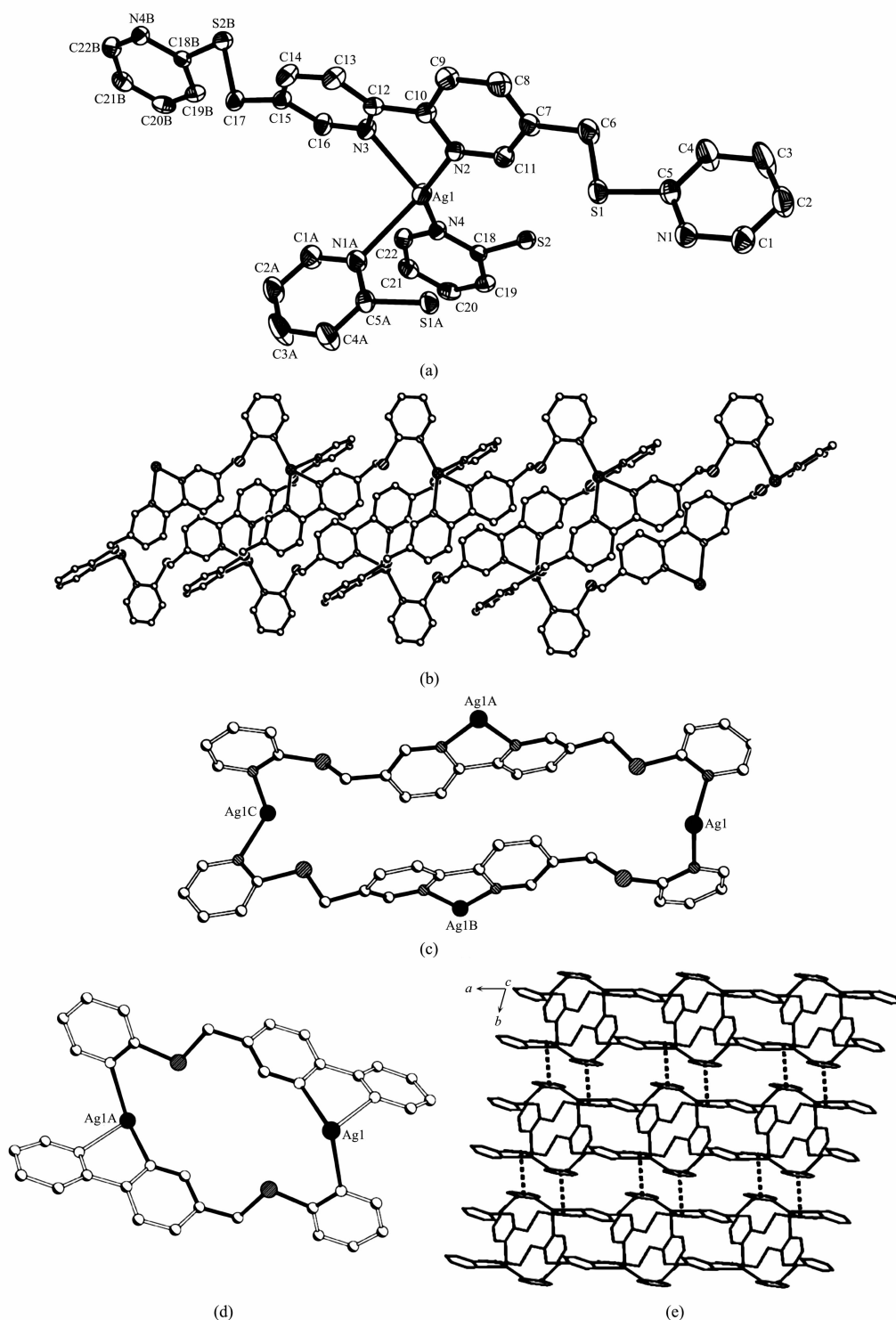


图 1 配合物 **1**: (a) Ag^{I} 配位环境的 ORTEP 图 (对称代码: A: $1-x, 1-y, 1-z$; B: $1+x, y, z$); (b) 一维链状结构; (c) 32 元四金属大环; (d) 16 元双金属大环; (e) 通过弱作用形成的二维平面结构

Fig.1 (a) ORTEP view showing the coordination environment of Ag^{I} in **1** (symmetry code: A: $1-x, 1-y, 1-z$; B: $1+x, y, z$); (b) view of the 1D chain in **1**; (c) 32-membered tetrametallamacrocycle; (d) 16-membered bimetallamacrocycle; (e) view of the 2D network linked by weak interactions

别为 0.226 2(2) 和 0.228 0(2) nm。另外, Cu^{II} 离子还与相邻单核单元的一个 Cl^- 离子、以及另一个相邻单

核单元 **L** 配体端基的 N 原子形成弱配位键 ($\text{Cu} \cdots \text{Cl}$ 为 0.288 7 nm, $\text{Cu} \cdots \text{N}$ 为 0.298 3 nm)。这样, 每个 Cu^{II}

离子还可以看成是六配位的拉长八面体配位构型。

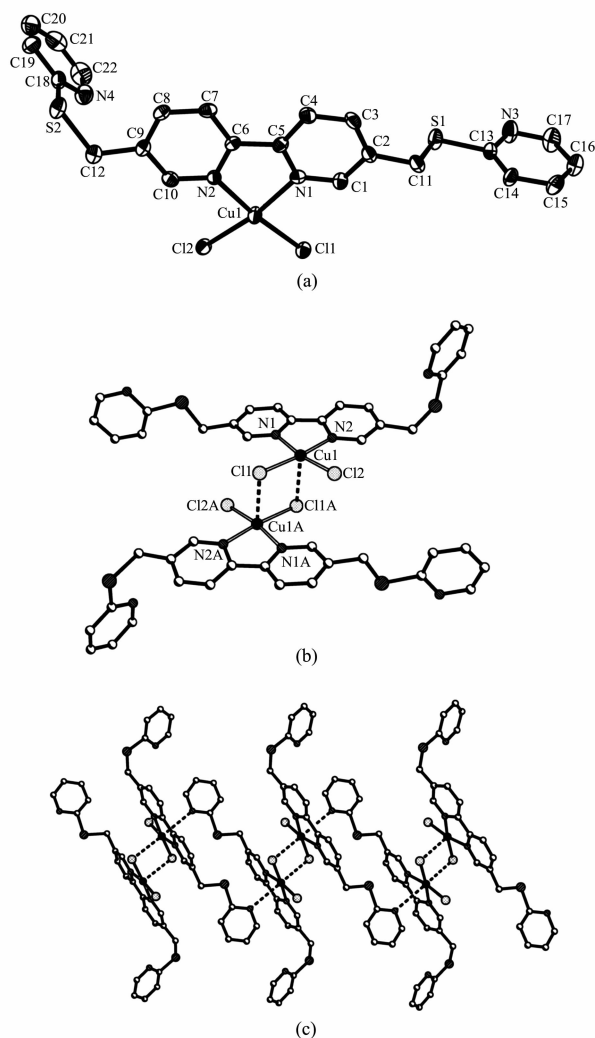


图 2 配合物 **2**: (a) Cu^{II} 配位环境的 ORTEP 图; (b) 通过 Cu^{II}...Cl 弱配位键形成的双核结构单元; (c) 通过弱配位键形成的一维链状结构

Fig.2 (a) ORTEP view of the coordination environment of Cu^{II} in **2**; (b) view of the dimeric unit formed by Cu^{II}...Cl weak interactions; (c) view of the 1D chain in **2** linked by weak coordination interactions between Cu^{II} and N

2 个相邻的单核单元通过 2 个 Cu^{II}...Cl 弱配位键形成 1 个双核结构单元(图 2b)。如图 2c 所示, 相邻的双核单元通过配体端基的 N 原子又与相邻双核单元的 Cu^{II} 离子形成弱的配位键, 这样配合物 **2** 就从一个单核结构通过弱配位作用形成了一个一维链状结构。

[Mn(L)₃](ClO₄)₂(H₂O)_{0.5} (**3**): 配合物 **3** 也是单核结构, Mn^{II} 离子与 3 个 L 配体的 3 个联吡啶中的 6 个 N 原子配位, 形成八面体配位构型 (图 3)。Mn^{II} 离子周围的键长 Mn-N 和键角 N-Mn-N 分别在 0.224 1(3)~0.228 5(4) nm, 72.93(1)°~163.77(1)° 范围内。在此结构中, 配体中的 S 原子和端基上的 N 原子都没有参与配位, 只有 2,2'-联吡啶上的 2 个 N 原子以双齿螯合的模式配位。在 **3** 中, 2 个 ClO₄⁻ 离子起平衡电荷的作用。另外, 高氯酸根离子和结晶水上的 O 原子与吡啶环上的 H 原子之间存在着氢键作用, 使得配合物形成一个三维超分子体系。

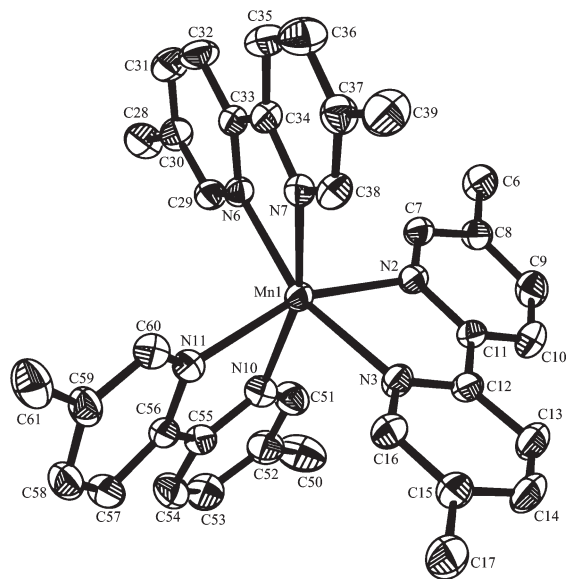


图 3 配合物 **3** 的结构图

Fig.3 Structure of complex **3** (the 2-pyridylsulfanyl groups of L ligands omitted for clarity)

表 2 配合物 **1** 晶体结构中重要的键长和键角数据

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

Ag(1)-N(4)	0.220 7(4)	Ag(1)-N(2)	0.230 8(4)	Ag(1)-N(3)	0.234 8(4)
Ag(1)-N(1)#1	0.254 9(4)				
N(4)-Ag(1)-N(2)	146.56(2)	N(4)-Ag(1)-N(3)	133.69(1)	N(2)-Ag(1)-N(3)	70.88(1)
N(4)-Ag(1)-N(1)#1	89.52(2)	N(2)-Ag(1)-N(1)#1	115.04(2)	N(3)-Ag(1)-N(1)#1	92.00(2)

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

表 3 配合物 2 晶体结构中重要的键长和键角数据

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

Cu(1)-N(1)	0.203 9(5)	Cu(1)-N(2)	0.203 7(4)	Cu(1)-Cl(2)	0.226 2(2)
Cu(1)-Cl(1)	0.228 0(2)				
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.94(2)	N(2)-Cu(1)-Cl(2)	93.40(1)	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	171.08(1)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	173.77(1)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	93.97(1)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	92.52(7)

表 4 配合物 3 晶体结构中重要的键长和键角数据

Table 4 Selected bond lengths (nm) and angles (°) in the structure of 3

Mn(1)-N(6)	0.224 1(3)	Mn(1)-N(7)	0.224 1(3)	Mn(1)-N(2)	0.224 7(3)
Mn(1)-N(11)	0.225 0(4)	Mn(1)-N(3)	0.225 7(3)	Mn(1)-N(10)	0.228 4(4)
N(6)-Mn(1)-N(7)	73.88(1)	N(6)-Mn(1)-N(2)	93.54(1)	N(7)-Mn(1)-N(2)	104.02(1)
N(6)-Mn(1)-N(11)	102.05(1)	N(7)-Mn(1)-N(11)	94.61(1)	N(2)-Mn(1)-N(11)	158.47(1)
N(6)-Mn(1)-N(3)	162.29(1)	N(7)-Mn(1)-N(3)	97.74(1)	N(2)-Mn(1)-N(3)	73.05(1)
N(11)-Mn(1)-N(3)	94.06(1)	N(6)-Mn(1)-N(10)	98.06(1)	N(7)-Mn(1)-N(10)	163.76(1)
N(2)-Mn(1)-N(10)	90.35(1)	N(11)-Mn(1)-N(10)	72.97(1)	N(3)-Mn(1)-N(10)	93.63(1)

2.3 金属离子对配合物结构的影响

利用含硫多吡啶配体 **L** 与不同的过渡金属盐 (AgClO_4 , CuCl_2 , $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$) 反应, 得到了 3 个结构各异的配合物。配合物 **1** 为一维链状结构, Ag^+ 离子与配体中所有的 N 原子配位, 而配体中的 S 原子仅仅与 Ag^+ 有弱的配位作用; 而在配合物 **2** 和 **3** 中, 只有 2, 2'-联吡啶部分的 N 原子与金属离子配位, 配体中其它的配位原子没有参与配位。虽然这 2 个配合物都为单核结构, 但它们的结构也存在较大的差异。从配体 **L** 与金属离子的配位情况可以看出, 金属离子对此类配合物的结构起着重要的影响作用。当然, 不同的阴离子也影响配合物的最终结构, 特别是对通过弱作用而形成的超分子结构体系。

参考文献:

- [1] Barnett S A, Champness N R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*: 145~168
- [2] Telfer S G, Kuroda R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *242*: 33~46
- [3] Li J R, Tao Y, Yu Q, et al. *Chem. Commun.*, **2007**: 1527~1529
- [4] Maji T K, Matsuda R, Kitagawa S. *Nature Mater.*, **2007**, *6*: 142~148
- [5] Moulton B, Zaworotko M. *J. Chem. Rev.*, **2001**, *101*: 1629~1658
- [6] Tabares L C, Navarro J A R, Salas J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*: 383~387
- [7] Lin K J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*: 2730~2732
- [8] Ruben M, Rojo J, Romero Salguero F J, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*: 3644~3662
- [9] Bu X H, Tong M L, Chang H C, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*: 192~195
- [10] Hu T L, Li J R, Xie Y B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*: 648~655
- [11] Bu X H, Hou W F, Du M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2002**, *2*: 303~307
- [12] Su W P, Hong M C, Weng J B, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*: 2911~2914
- [13] Zhao Y J, Hong M C, Liang Y C, et al. *Chem. Commun.*, **2001**: 1020~1021
- [14] Xie Y B, Zhang C, Li J R, et al. *Dalton Trans.*, **2004**: 562~569
- [15] Badger G M, Sasse W H F. *J. Chem. Soc.*, **1956**: 616~620
- [16] Sasse W H F, Whittle C P. *J. Chem. Soc.*, **1961**: 1347~1350
- [17] Bruker AXS, *SAINT Software Reference Manual*, Madison, WI, **1998**.
- [18] Sheldrick G M. *SHELXTL NT, Version 5.1; Program for Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.