

温和条件原位配体反应合成铁四氮唑配合物及其晶体结构

王榆元¹ 王小峰^{*,1} 聂长明¹ 刘慧君¹ 夏良树¹ 王宏青¹ 肖新荣¹ 王晓晴^{*,2}

(¹ 南华大学化学化工学院, 衡阳 421001)

(² 南京农业大学食品工程学院, 南京 210093)

摘要: 利用 2-氰基吡啶与叠氮阴离子, 在开放体系、温和条件下发生 Demko-Sharpless 原位配体反应, 合成得到铁四氮唑配合物 $[\text{Fe}(\text{2-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。该配合物为单核结构, 其晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。配合物通过分子间的氢键及错位的面对面 $\pi-\pi$ 堆积作用形成三维超分子体系。

关键词: 原位配体反应; 四氮唑; 铁; 晶体结构

中图分类号: O614.81^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1194-05

Crystal Structure of An Ion Coordination Compound with Tetrazolyl Ligand Through *In-situ* Reaction under Mild Condition

WANG Yu-Yuan¹ WANG Xiao-Feng^{*,1} NIE Chang-Ming¹ LIU Hui-Jun¹

XIA Liang-Shu¹ WANG Hong-Qing¹ XIAO Xin-Rong¹ WANG Xiao-Qing^{*,2}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001)

(² School of Food Engineering, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210093)

Abstract: Using the Demko-Sharpless' method, a very effective method for tetrazole compound, a ion(II) complex has been synthesized and structurally characterized, which was obtained under open system and mild condition by *in-situ* ligand reaction. The complex $[\text{Fe}(\text{2-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) crystallized in monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=0.810\ 4(2)$ nm, $b=1.288\ 0(3)$ nm, $c=0.733\ 13(18)$ nm, $\beta=95.974(5)^\circ$, $V=0.761\ 1(3)$ nm³, $Z=2$, and formed a 3D supramolecular networks through intermolecular hydrogen bond and off-set face-to-face $\pi-\pi$ stacking. CCDC: 734879.

Key words: *in-situ* ligand reaction; tetrazole; ion(II); crystal structure

0 引言

在超分子组装过程中, 偶尔可以观察到原位配体反应(*in-situ* ligand reaction), 也就是所加入的配体发生变化生成了新的配体的现象^[1-17]。这类超分子体系其实是在金属离子催化下, 原配体发生有机反应生成了新配体, 只是其产物最终以配合物的晶体形式析出。但是, 其中一些包含原位配体反应组装出来

的超分子结构, 可能是无法通过直接制备的方法得到的。所以, 这些包含原位配体反应的超分子组装体系, 不但可以稳定不稳定物种, 还可能有助于发现新有机反应和研究某些有机反应的机理^[3-5]。因此, 原位配体反应不仅仅只是组装超分子的副产物, 还是连接超分子化学与分子化学的桥梁, 是值得广大化学家深入研究的一个新领域, 因此颇受关注。再者, 由于水热或溶剂热法在超分子组装中的广泛使用, 加

收稿日期: 2009-03-16。收修改稿日期: 2009-05-06。

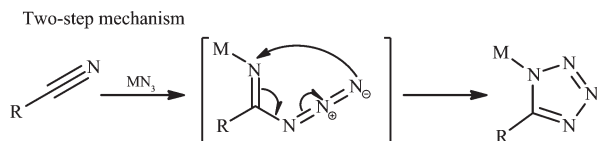
南华大学科研基金资助项目(No.5-03-XJQ-03.039); 南华大学博士启动基金资助项目(王小峰)。

*通讯联系人。E-mail: xfwang518@yahoo.com.cn; 会员登记号: S060015607M。

第一作者: 王榆元, 男, 32 岁, 硕士; 研究方向: 有机及配位化学。

上溶剂热法本身的反应条件比传统溶液体系中晶体生长方法激烈很多,包括我国科学家在内的超分子化学家们发现了越来越多的原位配体反应^[18-21],新颖的水热或溶剂热配体反应被相继报导^[22,23]。这些原位配体反应,不但包含了许多有趣的机理,同时也为制备分子基功能材料提供了配体合成的新途径^[24,25]。这其中,较为常见的原位配体反应有脱羧反应、环化反应及芳环上的羟基化反应等^[26,27]。如 2,2'-联吡啶类配体和它们的衍生物发生的羟基化反应可用英国化学家 Gillard 的共价水合物机理进行解释^[8]。该机理曾饱受争议,正是借助于原位配体反应,不稳定的共价水合物中间体在溶剂热条件被氧化成了羟基产物,从而可以被分离并表征,该反应机理才得以证实^[16,22,23]。但是,这些原位配体反应,基本上都是建立在偶然发现的基础上,通常仍只是分析其产物的晶体结构。换句话说,如果得不到单晶产物,即使是在水热或溶剂热过程中有新的配体反应发生,也往往不会被发现。另一方面,即使我们发现新的配体反应发生,通常也会因为水热或溶剂热反应是在密闭的体系中进行,其“黑箱”体系使得反应机理的研究变得非常困难。基于此,探索在温和条件下、开放体系的原位配体反应是很有必要的,将有助于进一步了解原位配体反应的机理。

近年来,使用乙腈及其他取代腈等通过 Demko-Sharpless 方法以一个[3+2]环化过程(式 1)合成取代四氮唑引起了有机及无机化学家的兴趣^[28-31],得到了不少通过原位配体反应合成的新配体与金属的配合物^[32-34]。但这些配合物基本上都是通过水热或溶剂热反应,在密闭体系和较高温度下合成的。本文报道在开放体系、温和条件下,2-氰基吡啶与叠氮通过 Demko-Sharpless[3+2]环化原位配体反应合成的 Fe(II)的配合物 $[\text{Fe}(\text{2-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**, 2-PTZ=5-(2-Pyridyl) tetrazolate)。据我们所知,这是首次通过原位配体反应,在非密闭体系、较高温度下合成四氮唑配合物。单晶衍射分析表明该化合物为单核结构,通过氢键及错位的 π - π 堆积作用形成三维超分子体系。进一步,可以利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 作为沉淀剂,分离得到新的配体 2-PTZ。



Scheme 1 Demko-Sharpless[3+2] Reaction Mechanism

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

使用 Elementar Vario EL 元素分析仪进行元素分析;红外光谱表征系采用 KBr 压片法在 Bruker Tensor 27 傅立叶变换红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} 范围)上进行;X 射线单晶衍射数据使用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪进行收集;粉末 X 射线衍射(PXRD)数据在 Rigaku D/max-III A 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$),于 2θ 范围 $5^\circ\sim 50^\circ$ 之间进行扫描; ^1H NMR 使用 Mercury-Plus 300 核磁共振仪,以 DMSO 为溶剂,TMS 为内标进行测定。2-氰基吡啶(2-CN-Py)和叠氮化钠(NaN_3)购自 Acros 公司。氯化亚铁,甲醇,硫化胺为市售试剂,均为 A.R.级,未经处理直接使用。

1.2 配合物 $[\text{Fe}(\text{2-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**)的合成

将氯化亚铁(0.063 g, 0.5 mmol), 2-氰基吡啶(0.021 g, 0.2 mmol), 叠氮化钠(0.016 g, 0.25 mmol)溶于 25 mL 甲醇中, 50°C 回流数小时,乘热过滤,棕色滤液室温放置。数周后析出棕色块状晶体,产率为 55%(基于 2-CN-Py)。化学式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeN}_{10}\text{O}_2$, 其元素分析结果为:(括号内为计算值, %):C 37.35(37.52), H 3.18(3.15), N 36.39(36.46)。FTIR(cm^{-1} , KBr): 3 350(m), 3 203(s), 1 620(m), 1 355(m), 1 010(w), 818(w), 750(m), 650(m)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 $0.28\text{ mm}\times 0.24\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$ 的配合物 **1** 的晶体,使用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,采用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在 293(2) K 条件下,以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。应用 Smart 程序在 $2.53^\circ\leq \theta\leq 25.99^\circ$ 范围内收集 3 794 个衍射点,其中独立衍射点 1 451 个($R_{\text{int}}=0.030\,3$),用于结构修正的可观测点 $[I>2\sigma(I)]$ 1 161 个。

配合物晶体结构用直接法解出,对于非氢原子坐标和各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修。最终偏离因子: $R_1=0.050\,3$, $wR_2=0.122\,8$ [$I>2\sigma(I)$]。 [$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.078\,6P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$]。差值 Fourier 最低残余电子密度峰为 $-404\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最高残余电子密度峰为 $880\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算是在 PC 机上使用 SHELXTL 程序包完成^[35]。详细的晶体数据及测定数据列于表 1。

CCDC: 734879。

表 1 配合物 1 的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure refinements for complex 1

Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ FeN ₁₀ O ₂	μ / mm^{-1}	1.024
Crystal size / mm	0.28 × 0.24 × 0.20	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.676
Crystal system	Monoclinic	$F(000)$	392
Space group	$P2_1/c$	Index ranges (h, k, l)	-9/9, -10/15, -8/9
a / nm	0.810 4(2)	Measured reflections	1 451
b / nm	1.288 0(3)	Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	1 161 ($R_{\text{int}}=0.030$ 3)
c / nm	0.733 13(18)	Data / restraints / parameters	1 451 / 0 / 117
$\beta / (^\circ)$	95.974(5)	Goodness-of-fit on F^2	1.077
V / nm^3	0.7611(3)	R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.050 3, 0.122 8
Z	2	R_1, wR_2 (all data)	0.0638, 0.1317
θ range / $(^\circ)$	2.53~25.99	Large diff. peak / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	880
Temperature / K	293(2)	Large diff. hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	-404
Radiation (Mo $K\alpha$), λ / nm	0.071 073		

2 结果与讨论

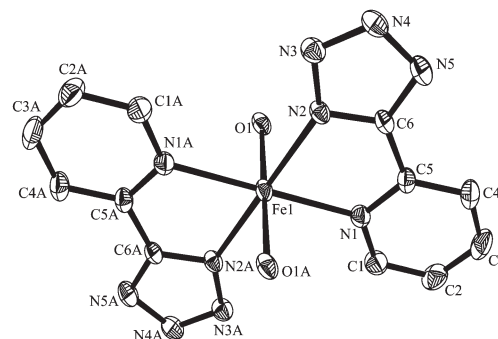
2.1 合成

对于取代有机脒与叠氮原位配体反应过程合成取代四氮唑,目前文献报导的都是较高温度下密闭体系合成的^[32-34]。而由于原料之一的叠氮其高温下易爆炸的特点,必须要极其小心、少量的使用,从而使得通过该过程来大量合成取代四氮唑途径变得很危险,严重地局限了该途径用于实际制备取代四氮唑的可能性。而本文是目前为止首次在开放体系中、相对温和条件下,通过原位配体反应合成取代四氮唑配合物。而且,可以通过使用沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 除去配合物中的 Fe(II) ,从而安全地大量制备取代四氮唑配体 2-PTZ。进一步,利用其吡啶及四氮唑基具有多个可参与配位氮原子,可以使之与过渡金属构筑新颖的配合物,尤其是磁性化合物。

2.2 配合物的晶体结构

配合物 1 为单核结构,结晶于单斜晶系的 $P2_1/c$ 空间群,其分子结构如图 1 所示,主要键长和键角列于表 2 中。处于对称中心的 Fe(II) 离子分别与 4 个

来自 PTZ 上的 N 原子及配位水的 O 原子配位,构成六配位的八面体配位环境。其中四氮唑环上的 N 原子和配位水的 O 原子构成八面体的赤道平面,其键长分别为 0.213 6(3) nm [Fe(1)-O(1W)]和 0.214 1(3) nm [Fe(1)-N(2)]。而 2 个来自吡啶环上的 N 原子占据着轴向位置,其键长为 0.220 4(3) nm [Fe(1)-N(1)]。表明 Fe(II) 离子处于略有拉长的畸变的八面体配位环



Symmetry code A: $-x+1, -y+1, -z$

图 1 配合物 1 的分子结构(为清晰起见,氢原子被省略)

Fig.1 Molecular structure of 1, hydrogen atoms omitted for clarity

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for compound 1

Fe(1)-O(1W)	0.213 6(3)	N(5)-C(6)	0.132 0(4)	N(2)-C(6)	0.133 2(4)
Fe(1)-N(2)	0.214 1(3)	N(3)-N(4)	0.130 9(4)		
Fe(1)-N(1)	0.220 4(3)	N(4)-N(5)	0.135 0(4)		
O(1W)#1-Fe(1)-O(1W)	180	O(1W)-Fe(1)-N(2)	90.42(9)	N(2)-Fe(1)-N(2)#1	180
O(1W)#1-Fe(1)-N(2)	89.58(9)	O(1W)-Fe(1)-N(1)	89.88(9)	N(2)-Fe(1)-N(1)	76.58(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, -y+1, -z$.

境。在配合物中,脱去质子的配体 PTZ 通过吡啶环及四氮唑环上的各自的 1 个 N 原子与 Fe 离子螯合配位,而四氮唑环上的其他 3 个 N 原子未参与配位,这一点使得其与类似化合物不同,没有形成高维结构^[34]。但是,配合物 **1** 以 $[\text{Fe}(\text{2-PTZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 为基本结构单元,通过分子间的氢键及 π - π 堆积作用构筑成三维超分子体系。如图 2 所示,每一个配位水分别与临近 2 个单元的配体 PTZ 之四氮唑环上的 N 原子形成 O-H $\cdots$ N 氢键(O(1W)-N(4) 0.281 5(3) nm, O(1W)-N(5) 0.275 6(4) nm)。相邻 4 个结构单元

通过 4 个 O-H $\cdots$ N 氢键构建一个椅式构型的六原子的环状氢键合成子。通过环状氢键合成子在 *bc* 平面形成二维层。氢键的键长、键角数据见表 3。层内还存在着四氮唑环的错位面对面 π - π 堆积作用(环与环的距离为 0.328 nm)。层与层之间,则通过 PTZ 配体的吡啶环的错位面对面 π - π 堆积作用(环与环的距离为 0.345 nm),以及临近单元配体 PTZ 的吡啶环上的 C 原子与配位水的 O 原子形成 C-H $\cdots$ O 氢键[C(2)-O(1W) 0.336 0(4) nm],最终构筑成三维超分子网络结构。

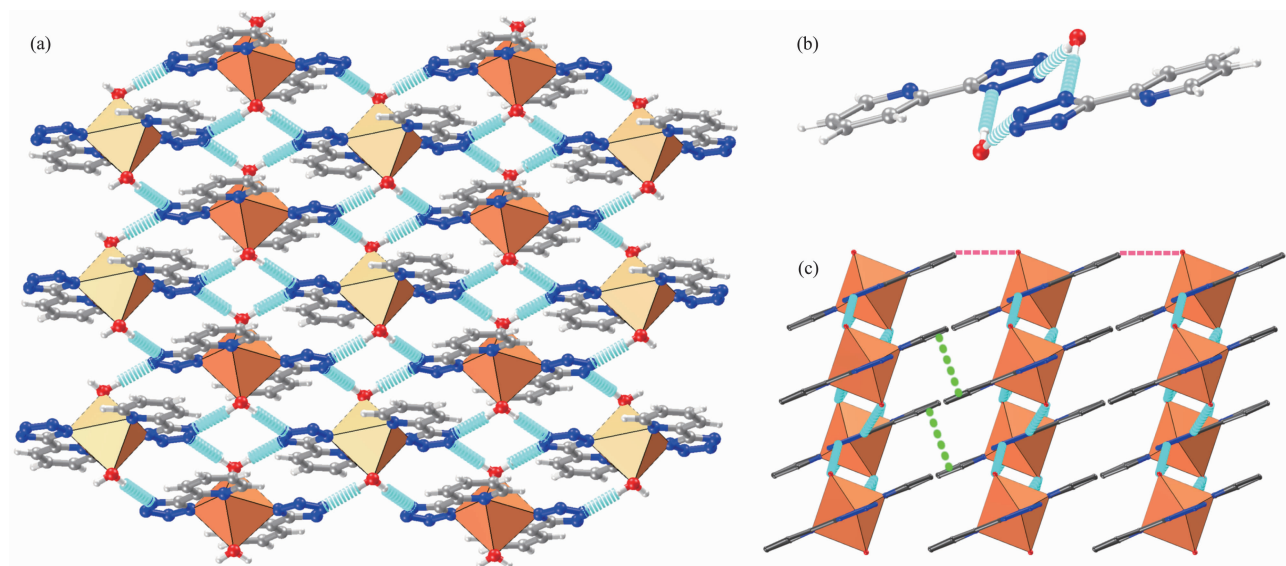


图 2 (a) 配合物 **1** 通过氢键在 *bc* 平面形成的层(虚线表示 O-H $\cdots$ N 氢键);(b) 椅式构型的六原子的环状氢键合成子;(c) 配合物 **1** 在 *ac* 平面的堆积(点线表示吡啶环的错位面对面 π - π 堆积,虚线表示 C-H $\cdots$ O 氢键)

Fig.2 (a) View the layer of **1** along *bc* plane(dashed is the hydrogen bonds); (b) Chair fashion hydrogen bond synthon; (c) Packing of **1** along *ac* plane (dot is the off-set π - π stacking and dashed is the C-H $\cdots$ O hydrogen bond)

表 3 配合物 **1** 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for compound **1**

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
O1W-H1WB $\cdots$ N4 ⁱ	0.085 0	0.196 9(8)	0.281 5(3)	173.8
O1W-H1WA $\cdots$ N5 ⁱⁱ	0.085 0	0.190 8(9)	0.275 6(4)	175.9
C2-H2 $\cdots$ O1W ⁱⁱⁱ	0.096 0	0.252 00	0.336 0(4)	146.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $x, -y+3/2, z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $x-1, y, z$.

2.3 配合物的 PXRD

配合物 **1** 的室温粉末 PXRD 图谱见图 3。从图中可以看出粉末样品的主要衍射峰的位置与由单晶解析所得结构模拟(由剑桥公司免费软件 Mercury 1.4.1 产生)的图谱吻合得很好,只是其强度略有差别,表明化合物 **1** 是纯相的。

2.4 配体 2-PTZ 的提取

将配合物 **1** 用研钵磨细后,置于 50 mL 无水甲

醇中,剧烈搅拌,缓慢加入过量的固体 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,继续搅拌 3 h 以上。过滤掉 FeS 沉淀。在搅拌下,往滤液中通入干燥 HCl 气体。30 min 后过滤,旋干甲醇溶剂,所得淡黄色固体以少量蒸馏水多次洗涤后,真空干燥,得到淡黄色粉末。核磁共振氢谱(氘代 DMSO, 300 MHz)为 ^1H NMR δ : 7.14(m, 1H), 7.30(d, 1H), 7.51(m, 1H), 8.35(d, 1H), 分别对应吡啶环上的 α, β, γ 与 δ 氢; 14.3(s, 1H) 对应四氮唑上的氢,与配

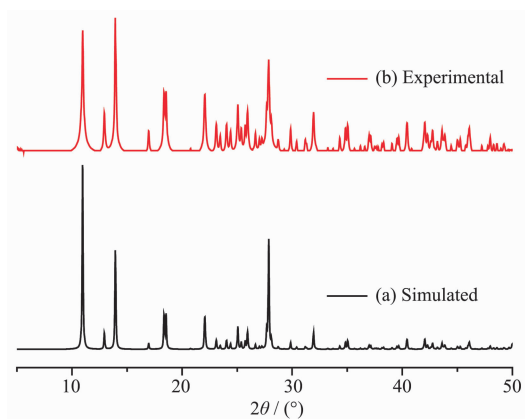


图 3 配合物 **1** 的室温粉末 X 射线衍射图

Fig.3 Simulated (a) and experimental (b) PXRD patterns of **1**

体的结构相吻合,表明该淡黄色粉末为配体 2-PTZ。

参考文献:

- [1] Evans O R, Lin W B. *Acc. Chem. Rev.*, **2002**,**35**:511~522
- [2] Lu J Y. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:327~347
- [3] Xiong R G, Xue X, Zhao H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:3800~3803
- [4] Ito M, Kawano H, Takeuchi T, et al. *Chem. Lett.*, **2000**:372~373
- [5] Kryatov S V, Nazarenko A Y, Smith M B, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:1174~1175
- [6] KukuShkin V Y, Pombeiro A J L. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**:1771~1802
- [7] Tao J, Zhang Y, Tong M L, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:1342~1343
- [8] Gillard R D. *Coord. Chem. Rev.*, **1975**,**16**:67~94
- [9] Henry M S, Hoffman M Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**,**99**:5201~5203
- [10] Gameiro A, Gillard R D, Bakhsh M R, et al. *Chem. Commun.*, **1996**:2245~2246
- [11] Serpone N, Ponterini G M, Jamieson M A. *Coord. Chem. Rev.*, **1983**,**50**:209~302
- [12] Farver O, Monsted O, Nord G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**:6118~6120
- [13] Wickramasinghe W A, Bird P H, Jamieson M A, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**:798~800
- [14] Dandrini D, Gandolfi M T, Moggi L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**,**100**:1463~1468
- [15] Constable E C. *Polyhedron*, **1983**,**2**:551~572
- [16] Zhang X M, Tong M L, Chen X M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:1029~1031
- [17] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**:3187~3194
- [18] Zhang X M, Hou J J, Wu H S. *Dalton Trans.*, **2004**:3437~3439
- [19] Cheng J K, Yao Y G, Zhang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:7796~7797
- [20] Liu C M, Gao S, Kou H Z. *Chem. Commun.*, **2001**:1670~1671
- [21] Wang R H, Hong M C, Luo J H, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:1018~1019
- [22] Chen X M, Tong M L. *Acc. Chem. Rev.*, **2007**,**40**:162~170
- [23] Zhang X M. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**,**249**:1201~1219
- [24] Constable E C. *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [25] Burgess J, Hubbard C D. *Adv. Inorg. Chem.*, **2003**,**54**:71~155
- [26] Hu S, Chen J S, Tong M L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:5471~5475
- [27] Zheng Y Z, Tong M L, Chen X M. *New J. Chem.*, **2004**,**28**:1412~1415
- [28] Demko Z P, Sharpless K B. *J. Org. Chem.*, **2001**,**66**:7945~7950
- [29] Demko Z P, Sharpless K B. *Org. Lett.*, **2001**,**3**:4091~4094
- [30] Demko Z P, Sharpless K B. *Org. Lett.*, **2002**,**4**:2525~2527
- [31] Demko Z P, Sharpless K B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:2110~2113
- [32] Xiong R G, You X Z, Abrahams B F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:4422~4425
- [33] Chen Z F, Xiong R G, Zhang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40** (16):4075~4077
- [34] LI Ru-Yin(李如茵), GAO Song(高松). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:1229~1236
- [35] SHELXTL 6.10, Bruker Analytical Instrumentation, Madison, Wisconsin, USA, **2000**.