

3,3'-(1,4-苯二甲烯基)-双-2,4-戊二酮及其银(I) 配合物的合成及晶体结构

赵 毅 郑 璇 张云黔 祝黔江 朱必学*
(贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 本文以乙酰丙酮和对苯二甲醛进行缩合得到 3,3'-(1,4-苯二甲烯基)-双-2,4-戊二酮配体(L), 再同 AgBF_4 进行配位反应, 得到了 $[\text{AgL}(\text{BF}_4)]_n$ 配位聚合物。分别采用 ^1H NMR、FTIR 和元素分析等对化合物进行了表征, 并测定了配体和配合物的单晶结构。结构分析表明, 在配位聚合物中, 配体 L 作为四齿桥连配体分别与相邻的 4 个银(I)配位, 同时每 1 个银(I)中心接受来自 4 个相邻配体的配位形成多孔的 2D 层状结构。

关键词: 乙酰丙酮; 对苯二甲醛; 银配位聚合物; 晶体结构

中图分类号: O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)04-0682-05

Synthesis and Crystal Structures of Ag(I) Complex Containing 3,3'-(1,4-Phenylenebis(methan-1-yl-1-ylidene))dipentane-2,4-dione Ligand

ZHAO Yi ZHENG Xuan ZHANG Yun-Qian ZHU Qian-Jiang ZHU Bi-Xue*
(Key laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guiyang 550025, China)

Abstract: The compound 3,3'-(1,4-phenylenebis(methan-1-yl-1-ylidene))dipentane-2,4-dione (L) was synthesized from condensation reaction of acetylacetone with terephthalic aldehyde, and further AgBF_4 react with L to give the coordination polymer $[\text{AgL}(\text{BF}_4)]_n$. The compounds are characterized by ^1H NMR, FTIR and elemental analysis. The structures of ligand and complex are measured via single crystal X-ray diffraction. The results of structural analysis of $[\text{AgL}(\text{BF}_4)]_n$ indicated that each L as four-dentate ligand coordinate to the neighboring four-Ag(I) centers, and each Ag(I) is coordinated by four neighboring ligands L forming the quasi two-dimensional layer-structure. CCDC: 780087, L; 780086, complex.

Key words: acetylacetone; terephthalic aldehyde; Ag(I) coordination polymer; crystal structure

含乙酰丙酮或 β -酮亚胺结构单元的有机配体, 因该结构单元中的氮、氧原子具有较强的亲核性, 易于与过渡金属离子进行配位作用^[1], 使得类似配体已经被广泛地用于与金属离子的配位和自组装研究^[2-10]。基于乙酰丙酮中羰基邻位的碳原子易与醛类化合物发生缩合作用, 本文采用对苯二甲醛与乙酰丙酮反应, 得到了 3,3'-(1,4-苯二甲烯基)-双-2,4-戊二酮配体(L), 再与 AgBF_4 进行配位反应得到配位聚合物 $[\text{AgL}(\text{BF}_4)]_n$, 并用 X-射线单晶衍射仪测定配

合物的晶体结构。

1 试验部分

1.1 试剂

乙酰丙酮, 对苯二甲醛, 水合氯化铜, 以及其它所用试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪(TMS, $\text{DMSO}-d_6$); Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1});

收稿日期: 2010-06-21。收修改稿日期: 2010-12-02。

国家自然科学基金项目(No.21061003); 贵州省国际合作重点项目(No.黔科合外 G 字[2009]700104)资助。

*通讯联系人。E-mail: sci.bxzhz@gzu.edu.cn

Vario EL III型元素分析仪(德国);晶体结构测定采用 Bruker Smart ApexCCD 单晶衍射仪。

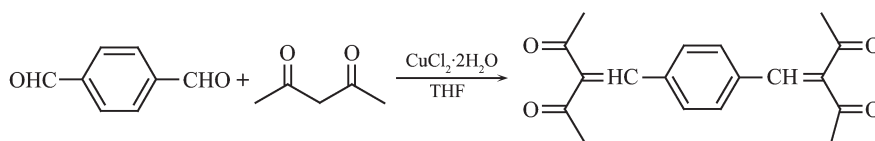
1.3 配体与配合物合成

1.3.1 配体 3,3'-(1,4-苯二甲烯基)-双-2,4-戊二酮(L)的合成

将对苯二甲醛(0.01 mol, 1.34 g)溶解在 15.0 mL 四氢呋喃中,加入 0.359 g (0.02 mol)的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。搅拌条件下,加入 30.0 mL 乙酰丙酮。常温反应 20 h,有白色沉淀出现。过滤、分别用蒸馏水、甲醇洗涤

滤饼 3 次,真空干燥得纯品 3,3'-(1,4-苯二甲烯基)-双 2,4-戊二酮,产率:62%。将所得产品少量溶解在等体积的甲醇与二氯甲烷混合液中,室温静置 3~4 d 后得到适合于 X 衍射测定的单晶。 ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 2.30(s, 3H, CH_3), 2.43(s, 3H, CH_3), 7.39 (s, 4H, Ar-H), 7.41(s, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)。FTIR(KBr 固体压片, cm^{-1}): ν 2922(C-H), 1708, 1658($\text{C}=\text{O}$), 1619($\text{C}=\text{C}$)。

配体(L)的合成路线:



1.3.2 配合物合成

称取配体 L(1 mmol, 0.298 g),溶解在 20 mL 二氯甲烷中,向其中加入溶有 AgBF_4 的乙醇溶液(8 mL),搅拌、常温反应 4 h,有沉淀析出。过滤、用甲醇洗 3~5 次,真空干燥得无色固体粉末。产率:62.5%。将少量固体溶解在三氯甲烷和甲苯的混合液中,闭光放置,3 d 后长出无色块状晶体。FTIR(KBr 固体压片, cm^{-1}): ν 2922(C-H), 1706, 1656($\text{C}=\text{O}$), 1618($\text{C}=\text{C}$), 517($\text{Ag}-\text{O}$)。元素分析按 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{AgBF}_4\text{O}_4$ 计算(括号内为计算值, %):C 43.88(43.85), H 3.65(3.68)。

1.4 晶体结构测定

选取大小为 0.32 mm×0.30 mm×0.29 mm 配体

L 的无色晶体和 0.34 mm×0.27 mm×0.25 mm 配合物的单晶,用 Bruker Smart Apex 衍射仪分别收集数据。采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073$ nm),以 φ - ω 扫描方式,分别在 $0.986^\circ \leq \theta \leq 25.2^\circ$ 和 $0.997^\circ \leq \theta \leq 26.0^\circ$ 范围内,收集单晶样品衍射数据。强度数据进行了 L_p 校正和经验吸收校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算 SHELX-97 程序包完成^[11](有关晶体学数据详见表 1)。

CCDC:780087, L; 780086, Complex。

表 1 配体 L 和配合物的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for L and the complex

	L	Complex
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{AgBF}_4\text{O}_4$
Formula weight	298.32	493
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$C2/c$
a / nm	0.598 1(7)	1.237 5(8)
b / nm	0.650 3(8)	1.526 6(10)
c / nm	1.024 8(12)	1.099 7(8)
α / ($^\circ$)	80.560(4)	90
β / ($^\circ$)	83.616(4)	114.787(2)
γ / ($^\circ$)	79.105(4)	90
Volume / nm^3	384.78(8)	1.886(2)
Z	1	4
D_c / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.287	1.736
θ range / ($^\circ$)	$0.986 \leq \theta \leq 25.2$	$0.997 \leq \theta \leq 26.00$
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.091	1.128

续表 1

$F(000)$	158	984
Reflections collected	4 142	10 268
Independent reflections	1 367	1 858
R_{int}	0.022 8	0.026 8
Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	1 233	1 724
Refinement method	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix leastsquares on F^2
Number of parameters	100	128
Goodness-of-fit on F^2	1.111	1.083
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.039$, $wR_2=0.105$	$R_1=0.037$ 6, $wR_2=0.127$ 2
Rindices (all data)	$R_1=0.043$, $wR_2=0.109$	$R_1=0.040$ 2, $wR_2=0.130$ 9
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	164, -236	970, -786

Final weighting scheme: $w_1=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.055\ 7P)^2+0.084\ 5P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $w_{\text{complex}}=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.097\ 3P)^2+1.989\ 0P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$.

2 结果与讨论

2.1 ^1H NMR和红外光谱表征

配体的 ^1H NMR 中, 2 个不饱和碳上的质子峰出现在 7.41 ppm 处, 苯环质子出现在 7.39 ppm 处。甲基氢分别出现在 2.43 和 2.30 ppm 处, 均表现为单峰。在配体的红外光谱中, 酮基($\text{C}=\text{O}$)振动出现在 1 708 和 1 658 cm^{-1} 两处, 没有观察到羟基($\text{O}-\text{H}$)振动峰, 表明在固体状态下, 配体分子主要以酮式存在, 且 2 个 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 振动力常数不同, 这与配体晶体结构吻合。配体晶体结构解析已经表明, 位于戊二酮结构单元的 2 个羰基($\text{C}=\text{O}$)只有其中之一与苯环共面, 因共轭作用使得该 $\text{C}=\text{O}$ 振动力常数比未参与苯环共轭的 $\text{C}=\text{O}$ 双键要低。当形成银(I)配位聚合物后, 因为羰基氧与 $\text{Ag}(\text{I})$ 配位, 导致 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键伸

缩振动 ν 不同程度地向低波数方向移动, 即配合物中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 为 1 706 和 1 656 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 为 1 618 cm^{-1} 。配合物与自由配体的红外光谱比较表明, 在配合物光谱中出现了 $\text{Ag}-\text{O}$ 的特征振动峰。

2.2 配体 3,3'-(1,4-苯二甲稀基)-双-2,4-戊二酮(L)的晶体结构

配体 L 和配位聚合物 $[\{\text{AgL}\}\text{BF}_4]_n$ 结构参数见表 1, 选择性键长和键角见表 2。

在配体分子结构中(图 1), 位于配体分子两端的戊二酮结构单元中, 每 1 个戊二酮结构单元的 γ -C 原子均以双键同与苯环相连的次甲基碳原子进行键合, 该 γ -C 为 sp^2 杂化构型, 围绕 γ -C 的 3 个键角平均为 120° 。双键连接的 $\text{C}3=\text{C}6$ 和 $\text{O}2=\text{C}4$ 与苯环共面, 而另一羰基 $\text{O}1=\text{C}2$ 则偏离该平面, $\text{O}1-\text{C}2-\text{C}3$ -

表 2 配体 L 和配合物 $[\{\text{AgL}\}\text{BF}_4]_n$ 的部分键长和键角Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for ligand (L) and $[\{\text{AgL}\}\text{BF}_4]_n$

L					
C2-C3	0.151 1(18)	C4-C5	0.150 0(2)	C6-C7	0.146 4(18)
C1-C2-C3	115.87(11)	C3-C4-C5	120.81(12)	O2-C4-C3	118.14(12)
C3-C6-C7	130.45(12)				
Complex					
C1-C2	0.138 2(5)	C3-C4	0.145 6(4)	$\text{Ag}1-\text{O}2^{\text{iii}}$	0.252 9(2)
C6-O1	0.121 7(4)	C5-C8	0.150 6(4)		
C8-O2	0.121 0(4)	$\text{Ag}1-\text{O}1^{\text{iii}}$	0.235 4(3)		
$\text{O}1^{\text{iii}}-\text{Ag}1-\text{O}1$	161.22(14)	$\text{O}1-\text{Ag}1-\text{O}2^{\text{iv}}$	105.93(9)	$\text{O}2^{\text{iv}}-\text{Ag}1-\text{O}2^{\text{ii}}$	90.27(10)
$\text{O}1^{\text{iii}}-\text{Ag}1-\text{O}2^{\text{ii}}$	87.46(9)				

Symmetry code: $^{\text{ii}} -x+1/2, -y+1/2, -z+1$; $^{\text{iii}} -x, y, -z+1/2$; $^{\text{iv}} x-1/2, -y-1/2, z-1/2$.

C6 间的扭曲角为 85.9° 。从相应键长来看, $O2=C4$ 键长 ($0.122\ 1\ \text{nm}$) 比 $O1=C2$ ($0.120\ 9\ \text{nm}$) 长, $C3-C4$ ($0.148\ 7\ \text{nm}$) 比 $C2-C3$ ($0.151\ 1\ \text{nm}$) 短。表明 $C3=C6$ 、 $O2=C4$ 与苯环之间具有共轭作用, 因共轭使得共轭原子间单、双键键长进一步平均化, 导致发生共轭作用的原子之间单键键长比普通单键更短, 双键键长比普通双键更长。位于配体分子两端的每 1 个戊二酮单元中 2 个羰基分别位于苯环所在平面的上方和下方, 整个配体分子呈非平面结构。

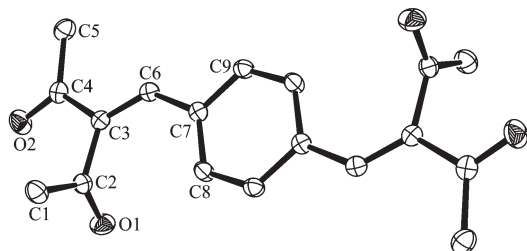


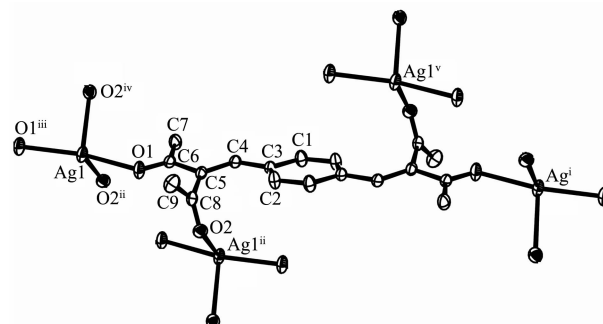
图1 配体 L 的分子结构(椭球几率为 50%)

Fig.1 Molecular structure of ligand L (Probability of ellipsoid is 50%)

2.3 配位聚合物的晶体结构

L 作为四齿配体与 Ag(I) 桥连模式如图 2。在最小不对称单元中包含着半个 Ag(I) 和半个配体(L)分子。在晶体结构中, 每 1 个 Ag(I) 与周围的 4 个配体 L 中戊二酮单元的羰基氧配位, 每个 Ag(I) 中心具有 1 个四面体几何构型。围绕 Ag(I) 中心的 4 个 Ag-O 键长分别是 $0.235\ 4(3)$ 和 $0.252\ 9(2)\ \text{nm}$, 围绕 Ag(I) 中心并位于相对位置上的 $O2^{\text{ii}}-\text{Ag1}-O2^{\text{iv}}$ 和 $O1-\text{Ag1}-O1^{\text{iii}}$ 键角分别为 $90.27(10)^\circ$ 和 $161.22(14)^\circ$ 。每个配体 L 两端的 4 个羰基氧分别与 4 个 Ag(I) 离子配位。相邻 2 个配体分子分别以其两端戊二酮单元中 1 个同苯环共轭的羰基氧和 1 个同苯环不共轭的羰基

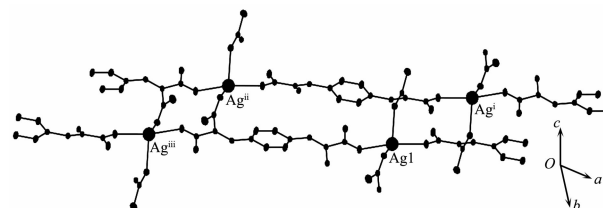
氧同时与 2 个 Ag(I) 配位桥连形成一 26 圆大环。同时, 相邻 2 个配体 L 以同 1 个戊二酮单元中 2 个羰基氧分别与 2 个 Ag(I) 离子配位桥连形成具有椅式结构的 12 圆环。通过这些 26 圆环和 12 圆环的交替连接并扩展, 得到一 2D 层结构(如图 3)。这些 2D 层再通过抗衡阴离子 BF_4^- 与聚合物分子之间的 $\text{C-H}\cdots\text{F}$ 氢键连接(氢键参数见表 3), 进一步扩展得到 3D 结构, 抗衡阴离子(BF_4^-)填充在层间缝隙中。



Symmetry codes: ⁱ $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; ⁱⁱ $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; ⁱⁱⁱ $-x, y, -z+1/2$; ^{iv} $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$; ^v $x+1, y, z$

图2 配合物的四齿桥连模式(椭球几率为 20%)

Fig.2 Bis-bidentate bridging mode of the complex (probability of ellipsoid is 20%)



Symmetry code: ⁱ $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; ⁱⁱ $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; ⁱⁱⁱ $-x, y, -z+1/2$

图3 配位聚合物的二维结构

Fig.3 2D structure of the complex

表3 配合物的氢键参数

Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for the complex

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
C1-H1 $\cdots$ F2 ⁱ	0.093	0.234	0.307 2(7)	135
C7-H7C $\cdots$ F2 ⁱⁱ	0.096	0.250	0.339 4(8)	154
C9-H9C $\cdots$ O1	0.096	0.252	0.305 9(6)	116

Symmetry code: ⁱ $1/2+x, -1/2+y, z$; ⁱⁱ $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$.

参考文献:

- [1] Xiu B R, Jackson C R, Derveer D V, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**:2991-1995
 [2] Clegg J K, Gloe K, Hayter M J, et al. *Dalton Trans.*, **2006**:

3977-3984

- [3] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:10053-10061
 [4] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q, et al. *Dalton Trans.*, **2009**: 4896-4900

- [5] DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHANG Qi-Long(张奇龙), ZHU Xing-Cheng(朱兴城), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *9*(24):1381-1386
- [6] Won T J, Clegg J K, Lindoy L F, et al. *Crystal Growth Design*, **2007**, *7*(5):972-979
- [7] Zhang Q, Ma J P, Wang P, et al. *Crystal Growth Design*, **2008**, *8*(7):2581-2587
- [8] Das S, Muthukumaragopal G P, Pal S, et al. *New J. Chem.*, **2003**, *27*:1102-1107
- [9] Das S, Pal S. *Journal of Molecular Structure*, **2005**, *741*:183-192
- [10] ZHANG Qi-Long(张奇龙), DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHU Xing-Cheng(朱兴城), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *11*(24):1864-1868
- [11] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.