

苯并咪唑类离子液体及其铅(II)配位聚合物的合成、 晶体结构及电学性质研究

刘 勇 张有明 华茂堂 刘明霞 魏太保*

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室,
西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要: 合成了新的离子液体金属配合物 $[\text{Pb}(m\text{-HNA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m\text{-HNA}$ 为 N,N' -二-羧甲基-2-丙基苯并咪唑盐), 并通过元素分析, 红外光谱, 对其进行了表征, 通过 X 射线单晶衍射测定了其晶体结构, 在晶体结构中, 标题物通过 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用、分子间氢键和配位键自组装成了三维网状结构。另外, 电化学性质表明, 该配合物的电解过程为准可逆过程。

关键词: 离子液体; 配位聚合物; $\pi\text{-}\pi$ 相互作用; 电化学性质

中图分类号: O611.43·3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1569-05

Benzimidazoles Ionic Liquids and Lead(II) Coordination Polymer: Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties

LIU Yong ZHANG You-Ming HUA Mao-Tang LIU Ming-Xia WEI Tai-Bao*

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education, Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: One new ionic liquids metal coordination polymer $[\text{Pb}(m\text{-HNA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized and characterized by IR, and elemental analysis. The single crystal structures of the title compound is determined by X-ray diffraction. In crystal, the title compound self-assembled to three-dimensional structure by $\pi\text{-}\pi$ interaction, hydrogen and coordination bonding. In addition, the results of the electrochemical properties show the compound exhibits a quasi-reversible electrode process. CCDC: 783836.

Key words: ionic liquids; coordination polymer; $\pi\text{-}\pi$ interaction; electrochemical properties

0 引 言

离子液体(ILs)通常被称为室温离子液体或室温熔融盐^[1], 由于独特的物理化学性质及性能有望成为新型功能材料, 其金属配合物比传统离子液体表现出更多优良的性质。在材料方面, 它被用做制备多孔材料^[2], 纳米材料^[3-4]和层状固体材料^[5]; 在生物医药方面, 某些离子液体的金属配合物具有一定的生物活性, 被广泛用于抗肿瘤及酶活性^[6]的研究; 另外, 一些

配合物表现出了良好的电化学性质^[7-8]和润滑特性^[9]; 由于金属的加入还使得离子液体具备了磁学及催化^[10-13]性能, 例如, Carmichael 等报道^[14]利用其配合物催化 Heck 反应。近年来, 咪唑盐金属配合物因其在超分子自组装材料的重要应用价值而成为人们研究的热点, 例如, Lin 课题组报道^[15]了通过烷基链的自组装显示出好的层状结构的含 Pd(II)和 Cu(II)金属离子液体配合物, 可作为层状固体材料。由于苯并咪唑盐是咪唑盐的衍生物, 除了具有咪唑盐多种优良的

收稿日期: 2010-10-07。收修改稿日期: 2011-05-03。

国家自然科学基金(No.20671077)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: weitaibao@126.com

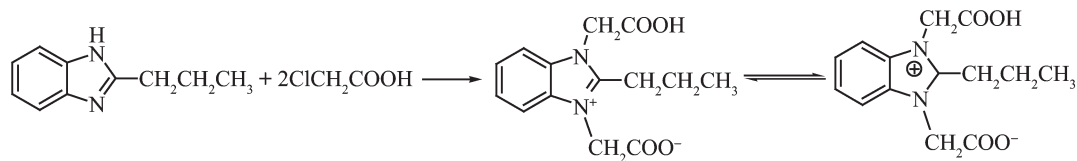
性质外^[16-18],苯环的存在会引起分子间的 π - π 作用,从而产生多种新的功能,所以苯并咪唑盐金属配合物逐渐受到人们的关注^[19]。从配位金属角度来讲,作为p区重金属离子Pb(II),由于直接威胁到人类健康而受到国际社会高度重视^[20]。目前,利用螯合剂来除去人体内重金属Pb(II)一直为人类所用^[21],所以,在配位化学领域,有机配体对Pb(II)配位一直是人们研究的热点^[22],但是,由于多数有机配体的毒性及配位环境的限制而失去实际的应用价值,所以,利用环境友好型有机配体在纯水体系中对Pb(II)螯合配位意义重大,但尚未见报道。

有鉴于此,我们在研究苯并咪唑类衍生物合成^[23]和超分子晶体结构^[24]及自组装^[25-26]工作基础上,干法合成了环境友好型离子液体*N,N'*-二羧甲基-2-丙基苯并咪唑盐(*m*-HNA),并在纯水环境中与Pb(II)形成了配位聚合物,从谱学,电化学性质方面进行了研究。晶体结构表明,该化合物中两种配位方式。苯环与咪唑环间的 π - π 相互作用和分子间氢键共同构筑了3D网状结构;电化学性质表明,配合物的电解过程为准可逆过程。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

2-丙基苯并咪唑按文献报道^[27]合成,试剂均为



Scheme 1 Synthesis procedure of ionic liquids *m*-HNA

1.3 配合物的合成

将 0.138 g (0.5 mmol) 配体 *m*-HNA 溶于 15 mL 水中,加入 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 的水溶液使其上述溶液的 pH=6~7;另称取 0.0828 g (0.25 mmol) Pb(NO₃)₂·3H₂O 加入上述配体溶液中,100 °C 回流反应 3 h,反应完毕后,抽滤,将滤液静置,一个月后得无色透明针状晶体,产率 50%。元素分析理论值(实验值,%):C 27.27 (27.60),H 3.73 (3.52),N 6.82 (7.01)。

1.4 晶体结构测定

取 0.32 mm×0.28 mm×0.26 mm 的无色透明针状单晶置于 Bruker Apex II CCD 衍射仪上。用经石

分析纯;X-4 型显微熔点仪(温度计未校正);Varian Mercury plus-400 MHz 型核磁共振仪;Nexus670SX 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片);Bruker Apex II CCD 射线衍射仪;PE-2400 元素分析仪;上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 型电化学分析仪;920 型精密 pH/mV 温度计。

1.2 离子液体的干法合成

称取 0.699 g(6 mmol) 氯乙酸钠,0.891 g(3 mmol) 2-丙基苯并咪唑,放入研钵中充分研磨,将研细的粉末置入 25 mL 圆底烧瓶中,400 W 微波间歇式(间歇时间 1 min)辐射,其间用饱和 NaOH 水溶液作为引发剂,30 min 后,加入 10 mL 水,继续辐射回流 5 min,热过滤,冷却滤液,加入浓盐酸调节 pH=2~3,有大量白色沉淀生成,静置过夜,后用水重结晶,得到无色透明晶体。熔点:285~286 °C,产率:47%。¹H NMR(400 MHz D₂O, ppm) δ : 7.46~7.57(m, 4H), 4.56~4.75(d, 4H), 1.57~1.63(m, 2H), 2.99~3.03(m, 2H), 0.85~0.90(m, 3H), IR(KBr); IR(KBr) ν : 1 749(C=O), 1 632(C=O), 3 437(O-H), 1 526(C=C), 1 474(C=N); ¹³C NMR(100 MHz D₂O, ppm) δ : 13.12, 20.25, 25.29, 68.70, 112.67, 126.96, 131.46, 153.86, 175.41; 元素分析按 C₁₄H₁₆N₂O₄ 计算(%):C 60.86, H 5.84, N 10.14; 实验值(%):C 60.75, H 5.77, N 10.20。

墨单色器单色化的 Mo K α (λ =0.071 073 nm)辐射光源,在 296(2) K 温度下,以 φ - ω 扫描方式在 3.27°≤ θ ≤30.59°范围内,衍射指标范围为-13≤ h ≤12, -6≤ k ≤6, -21≤ l ≤16,共收集 4 960 个衍射数据,其中独立衍射点 2 619 个(R_{int} =0.025 9),其中有 2 564 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察点。

晶体结构由直接法解出,对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,氢原子通过理论加氢确定,所有计算在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成^[28]。有关晶体数据及结果修正数据见表 1,部分键长和键角见表 2 和 3。

CCDC:783836。

表 1 配合物的晶体学数据和结构参数
Table 1 Crystal lographic data for complex

Formula	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₁ Pb	μ / mm^{-1}	8.318
Formula weigh	616.54	$F(000)$	596
Crystal system	Monoclinic	Crystal size / mm	0.32×0.28×0.26
Crystal colour	Colourless	Temperature / K	296(2)
Space group	<i>Pc</i>	θ range / (°)	1.87~25.01
a / nm	1.093 06(6)	Z	2
b / nm	0.528 15(3)	Reflections (R_{int})	4 960 / 2 619 (0.025 9)
c / nm	1.777 09(9)	Collected / unique	2 619, 264
$\beta / (^\circ)$	95.217(2)	S (all data)	1.121
V / nm^3	1.021	Rindices (all data)	$R_1=0.017\ 6, wR_2=0.108\ 7$
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.044		

表 2 配合物的部分键长和键角
Table 2 Selected bond length (nm) and angle (°) for complex

Pb(1)-O(1)	0.243 9(7)	Pb(1)-O(1W)	0.245 8(9)	Pb(1)-O(3) ⁱ	0.268 2(13)
Pb(1)-O(4) ⁱ	0.249 9(7)	Pb(1) ⁱⁱ -O(3)	0.268 2(13)	Pb(1) ⁱⁱ -O(4)	0.249 9(7)
O(1)-Pb(1)-O(1W)	86.3(3)	O(4) ⁱ -Pb(1)-O(3) ⁱ	50.7(3)	O(1)-Pb(1)-O(4) ⁱ	73.8(2)
O(1)-Pb(1)-O(3) ⁱ	124.4(3)	O(1W)-Pb(1)-O(4)	75.2(3)	O(1W)-Pb(1)-O(3) ⁱ	82.6(4)
C(14)-O(3)-Pb(1) ⁱⁱ	88.3(8)	C(14)-O(4)-Pb(1) ⁱⁱ	95.7(6)		

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

表 3 配合物的氢键数据
Table 3 Data of hydrogen bonds for complex

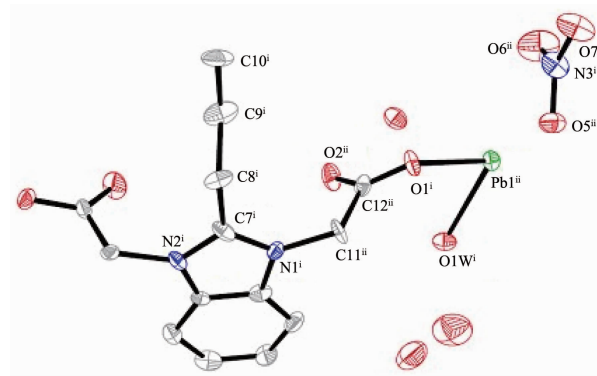
D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
C(8)-H(8A)...O(2) ⁱ	0.097	0.232	0.324 8(12)	159
C(6)-H(8B)...O(3) ⁱⁱ	0.097	0.238	0.330 6(13)	159
C(11)-H(11A)...O(10) ⁱⁱⁱ	0.097	0.259	0.353 6(15)	166
C(13)-H(13B)...O(7) ^{iv}	0.097	0.251	0.346 3(15)	168
C(10)-H(10A)...O(2) ^v	0.097	0.247	0.338 3	157

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱⁱ $x, -y+1, 1/2+z$; ^{iv} $x+1, -y, 1/2+z$; ^v $x, y+1, z$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

如图 1, 整个分子由中心铅离子、配体分子、及水分子构成。配合物的结构单元中, 配体分子中 2 个羧基与铅形成了螯合配位键, 另一端的羧基氧原子与铅形成配位键, 再加上 1 个水分子的配位, 导致该配合物形成了无限延伸的一种链状聚合物(如图 2); 这也使在分子结构中铅离子具备了四配位配位方式。而且在配位键中, 连接 2 个结构单元的 Pb1-O1 键键长最短, 为 0.243 9(7) nm。此外, 铅原子配位的氧原子之间也有一定的差别(Pb1-O1 0.243 9(7) nm, Pb1-O1W 0.245 8(8) nm), 羧基链上



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

图 1 Pb(II)的配位环境图

Fig.1 Coordination environment of Lead(II)

N1-C11-C12-O2 扭转角为 7.5° , 所以由以上结论可以推断, 配体 *m*-HNA 上的 2 个羧基氧原子与苯丙咪唑环不在同一平面上, 而是分布在芳香环的上下两侧, 这有利于分子结构通过多种化学键形成多维结构。在键角中, 与铅离子螯合配位的氧原子所构成的键角 O(4)-Pb(1)-O(3) 键角 $50(3)^\circ$, 远小于其它以铅为顶点所构成的键角, 小于文献报道^[24]中羧基氧原子与铅所形成的螯合键键角大小($91.27(9)^\circ$)。

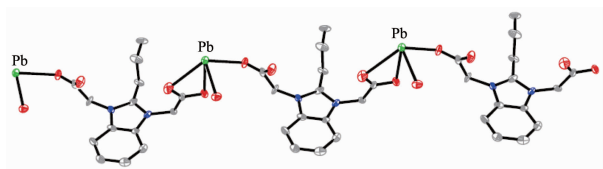


图 2 由化学键构筑的一维链状结构

Fig.2 View of one-dimensional chains linked by chemical bonds

游离的水分子与硝酸根中的氧原子与配体 *m*-HNA 中羧基氧原子在各个结构单元之间之间形成了多种氢键, 研究发现, 两芳香环之间通过氢键形成错位平行的层状结构(如图 3), 相邻的苯环与咪唑环之间的质心间距 (X1A-X1B) 和垂直距离 (X1A-C7A) 分别为 0.376 9 和 0.348 6 nm, 小于 0.38 nm, 和文献报道^[29]化合物 $[(C_{10}H_{21})_2\text{-bim}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结构中咪唑环与苯环之间中心距离范围 0.368 5~0.378 3 nm 相符, 说明芳环之间在此方向上存在弱 π - π 相互作用。所以我们得出结论: 氢键, 配位键, 螯合键和 π - π 相互作用共同构筑了稳定的 3D 网状结构。

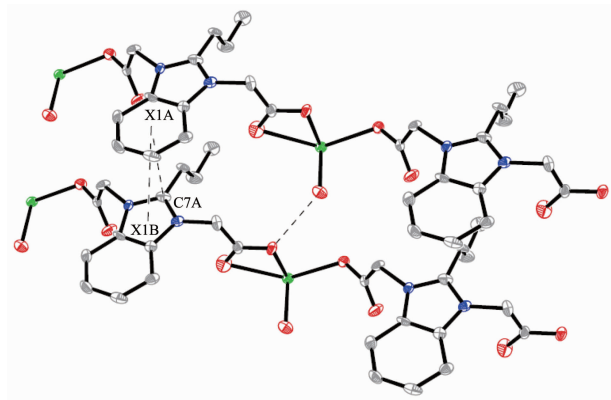


图 3 配合物的 π - π 相互作用

Fig.3 π - π interaction in the complex

2.2 红外光谱分析

经分析, 配合物的红外光谱与配体 *m*-HNA 有着显著的区别: 配体中, 1749 cm^{-1} 处有羧基上的羰基吸收峰, 由于羧基负离子的存在, 另一羰基吸

收峰出现在 1632 cm^{-1} 处, 这可能是羧基内电子离域化的结果; 在 3059 cm^{-1} 处有氢键缔合的 O-H 伸缩振动吸收峰。在配合物中, 1623 cm^{-1} 处只存在羧基负离子的吸收峰而无羧基上的羰基吸收峰, 这说明配体中羧基参加了配位并以羧酸盐的形式存在; 在 3000 cm^{-1} 处有氢键缔合的 O-H 伸缩振动吸收峰; 配合物中 3434 cm^{-1} 的峰说明了结晶水的存在。

2.3 循环伏安(CV)性质

采用三电极体系, 以玻碳电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极 $\text{pH}=5.00$ 的 NaAcO-HAcO 缓冲溶液为支持电解质, 水为溶剂测定了配合物的电化学性质。浓度为 $1.67\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 测定之前通 N_2 除氧 15 min 后进行测定。图 4 给出了配合物的循环伏安图, 其扫描范围分别为 $-1.5\sim 0.25\text{ V}$, 其扫描速度均为 $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 从图中可以看出, 配合物发生了氧化还原反应, 一对氧化还原峰对应于该配合物在电解过程中电对 Pb(IV)/Pb(II) 的电子转移, 其阴极峰电位 $E_{\text{pc}}=0.657\text{ V}$, 峰电流 $i_{\text{pc}}=12\text{ }\mu\text{A}$; 其阳极峰电位为 $E_{\text{pa}}=0.509\text{ V}$, 相应的峰电流 $i_{\text{pa}}=14\text{ }\mu\text{A}$, 半波电位 $E_{1/2}=0.583\text{ V}$, $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}=0.9$, 由 $\Delta E_{1/2}=0.148\text{ V}$ 和 $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}=0.9$ 可判别出该配合物的电解过程为准可逆过程。

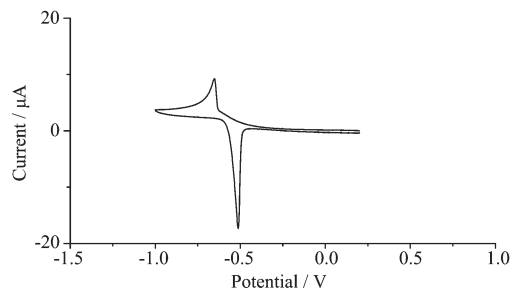


图 4 配合物的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of complex

3 结 论

我们微波辐射下干法合成了新型离子液体 *N,N'*-二-羧甲基-2-丙基苯并咪唑盐, 并以 Pb(II) 为金属中心, 得到了新的 Pb(II) 配位聚合物。在分子结构中, 羧基氧原子通过螯合, 配位, π - π 相互作用和分子间氢键共同构筑了稳定的三维骨架结构; 电化学性质表明, 该配合物的电解过程为准可逆过程; 另外, 作为环境友好型配体与重金属铅在纯水体系中的结合, 为铅污染的治理及新型螯合剂的研发提供了重要信息。

参考文献:

- [1] Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**: 3772-3789
- [2] Fox D, Maupin P, Harris R, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**:7707-7714
- [3] Sun Y, Li C S, Zheng W J. *Crystal Growth Design*, **2010**,**10**: 262-267
- [4] Nishiyama N, Tanaka S, Egashira Y, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:1006-1011
- [5] Kanazawa A, Ikeda T, Abe J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**: 1748-1754
- [6] MAO Duo-Bin(毛多斌), CHEN Yong-Shen(陈永森), LI Yu-Er(李玉娥), et al. *Journal of Zhengzhou University of Light Industry(Zhengzhou Qinggongye Xueyuan Xuebao)*, **2008**,**23** (1):18-23
- [7] ZHANG Meng(张萌). *Thesis for the Doctorate of Harbin Engineering University*(哈尔滨工程大学博士论文). **2008**.
- [8] Wachter P, Zistler M, Schreiner C, et al. *J. Chem., Eng. Data*, **2009**,**54**:491-497
- [9] Mu Z, Liu W, Zhang S, et al. *Chem. Lett.*, **2004**,**33**:524-525
- [10] Dupont J, Souza R F, Suarez P A Z. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**: 3667-3692
- [11] QIAO Kun(乔焜), DENG You-Quan(邓友全). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2003**,**61**(1):133-136
- [12] Song C E, Jung D, Choung S Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:6183-6185
- [13] ZHANG Qing-Hua(张庆华), WANG Rui-Feng(王瑞峰), LI Zuo-Peng(李作鹏), et al. *Petrochemical Technology(Shiyou Huagong)*, **2007**,**36**(10):975-983
- [14] Carmichael A J, Earle M J, Holbrey J D, et al. *Org. Lett.*, **1999**,**1**:997-1000
- [15] Lee C K, Peng H H, Lin I J B. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:530-536
- [16] Mukhopadhyay I, Freyland W. *Langmuir*, **2003**,**19**:1951-1953
- [17] Liu L P, Bauduin P, Zemb T, et al. *Langmuir*, **2009**,**25**:2055-2059
- [18] Balasubramanian R, Wang W, Redox R W M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:9994-9995
- [19] Huang L, Chen D B. *Acta Cryst.*, **2006**,**E62**:m3532-m3534
- [20] Claudio E S, Godwin H A, Magyar J S. *Prog. Inorg. Chem.*, **2003**,**51**:1-144
- [21] Hu M L, Lu Y P, Zhang H M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**9**: 962-966
- [22] Wang X L, Chen Y Q, Gao Q, et al. *Crystal Growth Design*, **2010**,**10**:2174-2184
- [23] WEI Tai-Bao(魏太保), CHEN Jing(陈靖), XU Rong(徐蓉), et al. *Chinese J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2009**,**29**(5):758-763
- [24] ZHANG You-Ming(张有明), LIN Qi(林奇), WEI Tai-Bao(魏太保). *Sci. China. Ser. B(Zhongguo Kexue, B)*, **2004**,**32**(2): 1134-1144
- [25] LIN Qi(林奇), WEI Tai-Bao(魏太保), LI Yan(李艳). *Sci. China. Ser. B(Zhongguo Kexue, B)*, **2009**,**39**(4):357-364
- [26] Zhang Y M, Lin Q, Wei T B, et al. *Chem. Comm.*, **2009**,**45**: 6074-6076
- [27] LÜ Wei-Zhong(吕维忠), LIU Bo(刘波), YOU Xin-Kui(游新奎). *Chemical Reagents(Huaxue Shiji)*, **2005**,**27**(6):375-376
- [28] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, German, **1997**.
- [29] WANG Ke-Fei(王可飞). *Thesis for the Doctorate of Qingdao University of Science & Technology*(青岛科技大学博士论文). **2009**.