

基于反-双(β -二酮)-1,4-环己二胺的席夫碱Hg(II) 配位聚合物的合成与晶体结构

蔡雪语¹ 张奇龙^{*2}

(¹贵州医科大学医学检验学院, 贵阳 550004)

(²贵州医科大学基础医学院化学教研室, 贵阳 550004)

摘要: 合成了反1,4-环己二胺桥联 β -二酮的席夫碱配体L1(反-双(乙酰丙酮)-1,4-环己二胺)和L2(反-双(苯甲酰丙酮)-1,4-环己二胺),然后将配体L1和L2分别与HgCl₂、HgI₂进行配位反应,得到4个Hg(II)配合物:[Hg₂(L1)Cl₄]_n(1), {[Hg₂(L2)Cl₄]·L2}_n(2), [Hg₂(L1)I₄]_n(3), [Hg₂(L2)I₄]_n(4)。并通过元素分析、红外光谱、粉末衍射、单晶X射线衍射等对配合物的结构进行了表征。在固体状态下,配合物1和2的Hg(II)离子与配体中的 γ -C原子及3个氯离子配位形成1D链结构,配合物3的Hg(II)离子与L1配体中的烯醇式氧原子,以及3个碘离子配位形成2D网状结构,配合物4的Hg(II)离子与配体L2中的烯醇式氧原子及3个碘离子配位形成1D链结构。

关键词: β -二酮; 席夫碱; Hg(II)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(2018)04-0633-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.090

Hg(II) Coordination Polymers Based on *trans*-Bis(β -diketone)cyclohexanediiimine Ligands: Syntheses and Crystal Structures

CAI Xue-Yu¹ ZHANG Qi-Long^{*2}

(¹School of Clinical Laboratory Science, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China)

(²Department of Chemistry, School of Basic Medical Sciences, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China)

Abstract: Four mercury(II) complexes, namely [Hg₂(L1)Cl₄]_n(1), {[Hg₂(L2)Cl₄]·L2}_n(2), [Hg₂(L1)I₄]_n(3) and [Hg₂(L2)I₄]_n(4), have been obtained by the reaction of mercury salts with two bis(β -diketone) Schiff bases (L1=*trans*-bis (acetylacetone)-1,4-diaminocyclohexane, and L2=*trans*-bis (benzoylacetone)-1,4-diaminocyclohexane) in the ethanol solution. The structures of these complexes were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction and X-ray single-crystal diffraction. In the solid state, the center Hg(II) ions connect with γ -C atoms and three Cl⁻ ions to form a one-dimensional chain in complexes 1, 2. In complex 3 the center Hg(II) ions connect with O atoms and three I⁻ ions to form a two-dimensional net structure, while in complex 4 the center Hg(II) ions connect with O atoms and three I⁻ ions to form a one-dimensional chain. CCDC: 1575208, 1; 1575210, 2; 1575211, 3; 1575209, 4.

Keywords: β -diketone; Schiff base; Hg(II) coordination polymers; crystal structure

收稿日期: 2017-09-20。收修改稿日期: 2018-01-02。

贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合 KY 字[2015]415号)、贵阳市科技局国家自然科学基金培育项目(No.GY2015-41)和贵阳市科技局-贵州医科大学联合基金(筑科合同(2017)5-32号)资助。

*通信联系人。E-mail:gzuqlzhang@126.com

配位聚合物由于在气体存储、分离、催化、荧光、磁性和非线性光学等^[1-6]领域有广阔的应用前景而引起研究者的重视。席夫碱化合物是一类重要的有机配体,容易和不同的金属离子配位得到结构新颖和特殊物化性质的配合物^[7-8], β -二酮与胺缩合得到的席夫碱类化合物中,亚胺氮原子、烯醇化的氧原子、 γ -C原子可以选择性的和不同的金属离子配位,从而得到结构各异的配合物^[9-13];Hg²⁺是典型的软金属离子,具有较大的离子半径, d^{10} 电子组态,与有机配体配位时能采用多种不同的配位模式,因而可以得到结构多样的配位超分子化合物,有利于人们探讨配位聚合物的形成、结构和组装规律^[14-16];同时,Hg²⁺离子是一种剧毒并对环境有害的离子,设计合成对 Hg²⁺离子进行有效的选择性键合作用的有机配体分子,进而从混合体系中对 Hg²⁺离子进行有效的提取与分离一直是富有挑战性的研究课题^[17-18]。阴离子不仅维持配合物体系的电荷平衡,而且其配位能力、体积大小、几何形状以及模板效应等都会对配合物的结构产生影响,在使用中性配体的体系中,阴离子的结构和性质对配合物的影响更为明显^[19-21]。基于此,我们设计合成席夫碱配体 L1(反-双(乙酰丙酮)-1,4-环己二胺)和 L2(反-双(苯甲酰丙酮)-1,4-环己二胺),然后将配体 L1 和 L2 分别与 HgCl₂、HgI₂ 进行配位反应,得到 4 个 Hg(II)配合物:[Hg₂(L1)Cl₄]_n (**1**), {[Hg₂(L2)Cl₄]·L2}_n (**2**), [Hg₂(L1)I]_n (**3**), [Hg₂(L2)I]_n (**4**)。配合物 **1**、**2**、**4** 形成 1D 链状结构,配合物 **3** 形成 2D 网状结构。有趣的是,配体 L1 和 L2 与 HgCl₂ 进行配位时都用 γ -C 原子参与配位,与 HgI₂ 进行配位时都用烯醇式氧原子参与配位。

1 实验部分

1.1 试 剂

HgCl₂、HgI₂、1,4-环己二胺、乙酰丙酮、苯甲酰丙酮以及其他所用试剂均为分析纯。配体 L1 和 L2 按文献^[22]的方法合成。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪;Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹);Vario EL III型元素分析仪;粉末衍射测定使用 Rigaku D/Max 3 III X 射线粉末衍射仪,Cu K α 射线($\lambda=0.154\text{2 nm}$)为辐射源,扫描范围为 5°~50°(2 θ),加速电压为 40 kV,工作电流为 30 mA;晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex 单晶衍射仪。

1.3 配合物合成

配合物 **1~4** 按相同的方法合成,即将配体(1 mmol)溶解于 20 mL 乙醇溶液中,缓慢滴加(2 mmol)HgX₂(X=Cl,I)的 30 mL 乙醇溶液,室温静止 5 d,慢慢挥发溶剂,析出晶体,挑选大小合适的晶体用于 X 射线晶体衍射,剩下的过滤,用乙醇洗涤 3 次,干燥,得到配合物,配合物的表征数据如下:

配合物 **1**:451 mg, 产率 55%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 441, 3 071, 2 959, 1 643, 1 616, 1 459, 1 451, 1 360, 1 305, 1 262, 1 184, 1 097, 1 029, 993, 930, 893, 853, 669, 554, 420; 元素分析按 C₁₆H₂₆N₂O₂Hg₂Cl₄ 计算值(%):C 23.40, H 3.19, N 3.41; 实验值:C 23.35, H 3.15, N 3.45。

配合物 **2**:404 mg, 产率 60%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 441, 3 071, 2 943, 2 958, 1 598, 1 545, 1 493, 1 447, 1 328, 1 298, 1 221, 1 110, 1 060, 1 023, 868, 803, 744, 719, 681, 562; 元素分析按 C₅₂H₆₀N₄O₄Hg₂Cl₄ 计算值(%):C 46.33, H 4.49, N 4.16; 实验值:C 46.40, H 4.52, N 4.10。

配合物 **3**:617 mg, 产率 52%。IR KBr, cm⁻¹: 3 439, 2 940, 2 853, 1 592, 1 534, 1 499, 1 436, 1 363, 1 310, 1 209, 1 112, 1 004, 939, 757; 元素分析按 C₁₆H₂₆N₂O₂Hg₂I₄ 计算值(%):C 16.19, H 2.21, N 2.36 实验值:C 16.15, H 2.18, N 2.42。

配合物 **4**:760 mg, 产率 58%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 439, 2 933, 2 857, 1 594, 1 540, 1 485, 1 434, 1 340, 1 281, 1 230, 1 109, 1 022, 901, 849, 809, 755, 707, 561, 449; 元素分析按 C₂₆H₃₀N₂O₂Hg₂I₄ 计算值(%):C 23.81 H 2.31 N 2.14; 实验值:C 23.75, H 2.25, N 2.20。

1.4 晶体结构测定和粉末衍射测定

选取大小合适的配合物晶体,用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\text{073 nm}$),以 φ - ω 扫描方式在一定的 θ (2.48°~25.01°, **1**; 2.07°~25.00°, **2**; 2.11°~26.00°, **3**; 2.29°~25.01°, **4**) 范围内收集单晶衍射数据,衍射强度数据进行了经验吸收校正、Lp 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。金属离子周围还有一些残余 Q 峰,这估计是断尾效应导致。所有计算用 SHELX-97 程序完成^[23],有关晶体学数据详见表 1。

表1 配合物1~4的晶体学及结构修正数据
Table 1 Crystal data and structure refinement for the complexes 1~4

	1	2	3	4
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ Hg ₂ Cl ₄	C ₅₂ H ₆₀ N ₄ O ₄ Hg ₂ Cl ₄	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ Hg ₂ I ₄	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₂ Hg ₂ I ₄
Formula weight	821.38	1 348.04	1 187.18	1 311.32
Temperature / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P ₂ / <i>c</i>	P ₁	P ₂ / <i>n</i>	P ₂ / <i>n</i>
<i>a</i> / nm	0.728 64(6)	0.732 54(3)	0.939 78(11)	1.042 11(15)
<i>b</i> / nm	0.953 60(7)	1.004 65(4)	0.727 58(8)	1.354 02(17)
<i>c</i> / nm	1.621 12(13)	1.792 53(8)	1.946 9(2)	1.218 61(17)
α / (°)		81.505(2)		
β / (°)	95.525(2)	84.519(2)	97.058(4)	104.058(4)
γ / (°)		80.368(2)		
<i>V</i> / nm ³	1.121 17(15)	1.282 94(9)	1.321 1(3)	1.668 0(4)
<i>Z</i>	4	2	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.433	1.745	2.984	2.611
μ / mm ⁻¹	14.167	6.232	16.293	12.919
<i>F</i> (000)	760	660	1 048	1 176
Crystal size / mm	0.25×0.23×0.21	0.21×0.20×0.18	0.25×0.23×0.21	0.23×0.21×0.19
Reflection	8 212	13 782	12 327	13 117
Unique	1 978	4 464	2 560	2 946
Observed reflection	1 649	3 894	1 946	2 100
Number of parameters	119	298	119	164
GOF	1.170	1.143	1.027	1.039
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.056 6, <i>wR</i> ₂ =0.159 2	<i>R</i> ₁ =0.043 8, <i>wR</i> ₂ =0.118 3	<i>R</i> ₁ =0.041 0, <i>wR</i> ₂ =0.099 3	<i>R</i> ₁ =0.068 7, <i>wR</i> ₂ =0.181 5
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.065 5, <i>wR</i> ₂ =0.175 4	<i>R</i> ₁ =0.050 7, <i>wR</i> ₂ =0.133 5	<i>R</i> ₁ =0.057 7, <i>wR</i> ₂ =0.112 9	<i>R</i> ₁ =0.092 4, <i>wR</i> ₂ =0.210 0
(Δρ) _{max} , (Δρ) _{min} / (e·nm ⁻³)	3 530, -2 834	2 126, -656	1 800, -1 262	3 658, -1 556

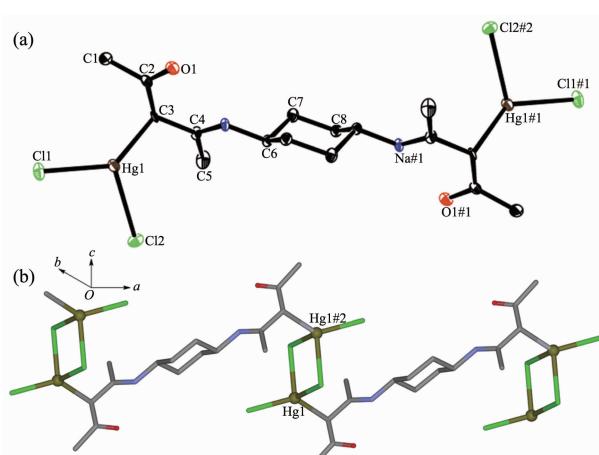
CCDC: 1575208, 1; 1575210, 2; 1575211, 3;
1575209, 4。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

2.1.1 配合物1的晶体结构

配合物1属于单斜晶系, *P*2/*c*空间群, 配合物1的分子结构如图1a。配合物1的中心Hg(II)离子为扭曲四面体的配位构型, 分别与L1配体的γ-C原子、3个Cl⁻配位,Hg1-C3、Hg1-Cl1、Hg1-Cl2、Cl2-Hg的键长分别为0.223 0(8)、0.239 2(3)、0.269 7(2)和0.261 3(3) nm, 围绕中心Hg(II)离子的键角在89.18(7)°~132.2(2)°之间,Hg-C键比文献^[24]报道的Hg-C键长0.236 5(5) nm短。每个L1配体都是采用两端乙酰丙酮亚胺单元的γ-C原子与Hg(II)离子配位, 配体表现为双齿配体。与γ-C原子配位的Hg(II)离子通过与2个氯离子配位桥联形成HgCl₂Hg



Probability level: 20%; Symmetry codes: #1: 3-*x*, -1-*y*, 1-*z*; #2: 2-*x*, -*y*, 1-*z*

图1 (a) 配合物1的分子结构; (b) 配合物1的一维链结构

Fig.1 (a) Molecular structure of complex 1; (b) 1D chain structure of complex 1

平行四边形($\angle \text{Hg}-\text{Cl}-\text{Hg}=90.82(7)^\circ$, $\angle \text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}=89.18(7)^\circ$),这样配合物**1**形成“L1-Hg²⁺-2(μ_2 -Cl)-Hg²⁺-L1”一维之字链状结构(图1b)。平行四边形中2个Hg(II)离子之间的距离为0.378 2 nm,与配体两端的 γ -C原子配位的2个Hg(II)离子之间的距离为1.942 nm。

2.1.2 配合物**2**的晶体结构

配合物**2**属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,配合物**2**的分子结构如图2a所示。配合物**2**的中心Hg(II)离子为扭曲四面体的配位构型,分别与L2配体的 γ -C原子、3个Cl⁻配位,Hg1-C8、Hg1-Cl1、Hg1-Cl2、Cl2-Hg的键长分别为0.228 1(8)、0.237 9(2)、0.271 7(2)和0.259 7(2) nm,围绕中心Hg(II)离子的键角在90.16(7)°~131.28(19)°之间。与配合物**1**相同,每个L2配体都是采用两端乙酰丙酮亚胺单元的 γ -C原子与Hg(II)离子配位,配体表现为双齿配体。与 γ -C原子配位的Hg(II)离子通过与2个氯离子配位桥联形成HgCl₂Hg平行四边形($\angle \text{Hg}-\text{Cl}-\text{Hg}=89.84(7)^\circ$, $\angle \text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}=90.16(7)^\circ$),这样配合物**2**形成“L2-Hg²⁺-2(μ_2 -Cl)-Hg²⁺-L2”一维之字链状结构(图2b)。平行四边形中2个Hg(II)离子之间的距离为0.375 3 nm,与配体两端的 γ -C原子配位的2个Hg(II)离子之间的距离为1.269 nm,与配合物**1**不同的是,配合物**2**

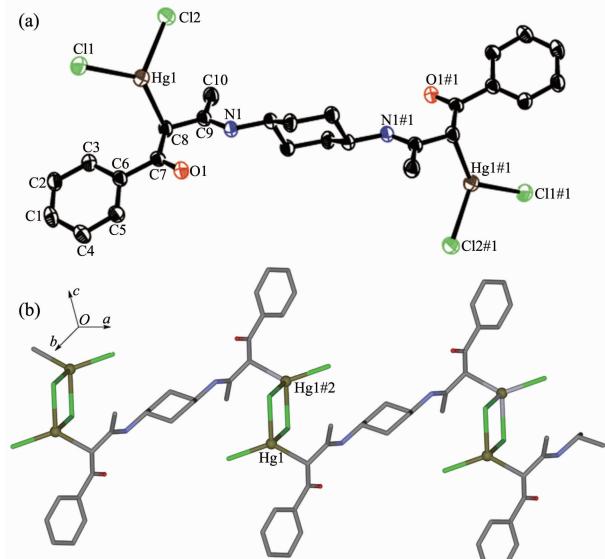


图2 (a) 配合物**2**的分子结构;(b) 配合物**2**的一维链结构

Fig.2 (a) Molecular structure of complex **2**; (b) 1D chain structure of complex **2**

的结构单元中有1个配体没有与金属离子配位。

2.1.3 配合物**3**的晶体结构

配合物**3**属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,其分子结构如图3所示。配合物**3**的中心Hg(II)离子为扭曲四面体的配位构型,分别与L1配体的烯醇式氧原子、3个I⁻配位,Hg1-O1、Hg1-I1、I1-Hg1、I2-Hg的键长分别为0.238 2(6)、0.324 05(9)、0.265 06(8)和0.261 88(8) nm,围绕中心Hg(II)离子O-Hg-I的键角分别为98.69(18)°、85.02(14)°、110.88(18)°,I-Hg-I的键角分别为95.90(2)°、99.00(2)°、110.88(18)°。与配合物**1**、**2**不同,每个L1配体都是采用两端乙酰丙酮亚胺单元的烯醇式氧原子与Hg(II)离子配位,配体表现为双齿配体;与烯醇式氧原子配位的Hg(II)离子通过与2个 μ_2 -I⁻配位桥联形成一维梯形链状结构,配体L1的烯醇式氧原子与一维梯形链状结构的Hg(II)离子配位桥联,从而形成二维网状结构(图

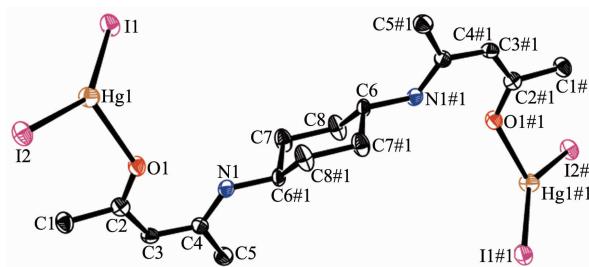


图3 配合物**3**的分子结构

Fig.3 Molecular structure of complex **3**

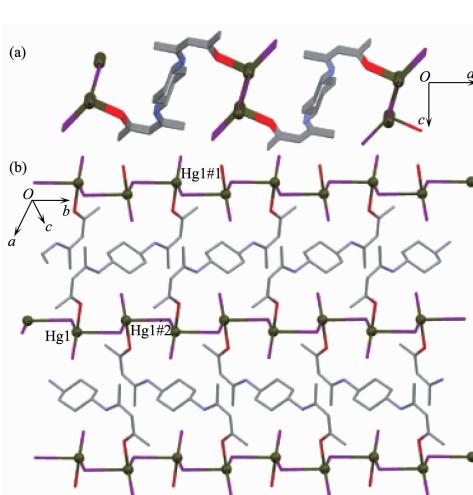


图4 (a) 配合物**3**沿着晶体轴**b**方向形成的一维链;(b) 配合物**3**形成的二维网状结构

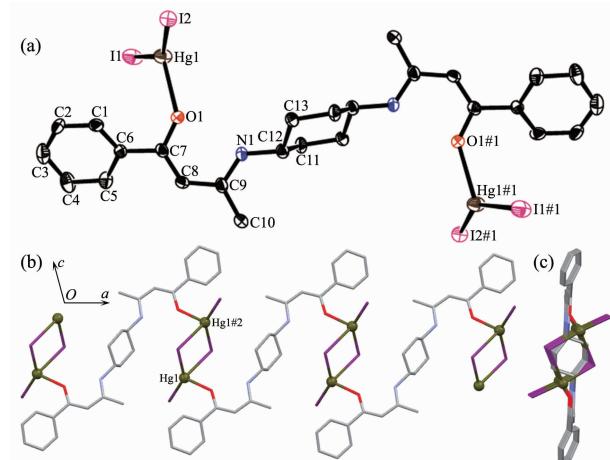
Fig.4 (a) 1D chain structure of complex **3** viewed along *b* axis; (b) 2D net structure of complex **3**

4b), 沿晶体轴 b 轴方向观察, 二维网状结构呈链状结构(图 4a)。

2.1.4 配合物 4 的晶体结构

配合物 4 属于三斜晶系, $P2_1/n$ 空间群 (图 5a)。配合物 4 的中心 Hg(II) 离子为扭曲四面体的配位构型, 分别与 L2 配体的烯醇式氧原子、3 个 I⁻配位, Hg1-O1、Hg1-I1、I2-Hg1、I2-Hg 的键长分别为 0.237 7(7)、0.259 47(10)、0.266 49(10) 和 0.325 41(10) nm, 围绕中心 Hg(II) 离子 O-Hg-I 的键角分别为 112.90(18)°、90.40(16)°、97.86(18)°, I-Hg-I 的键角分别为 104.75(3)°、145.16(4)°、90.44(3)°。和配合物 3 相同, 每个 L2 配体都是采用两端乙酰丙酮亚胺单元的烯醇式氧原子与 Hg(II) 离子配位, 配体表现为双齿配体。与烯醇式氧原子配位的 Hg(II) 离子通过与 2 个碘离子配位桥联形成 HgI₂Hg 平行四边形 (\angle Hg-I-

$Hg=89.56(3)^\circ$, $\angle Cl-Hg-Cl=90.44(3)^\circ$), 这样配合物 4 形成“L2-Hg²⁺-2(μ_2 -I⁻)-Hg²⁺-L2”一维之字链状结构(图 5b); 沿晶体轴 a 轴方向观察, 配合物 4 所有的 Hg(II) 离子处在平行于晶体 a 轴的 2 条直线上(图 5c); 平行四边形中 2 个 Hg(II) 离子之间的距离为 0.419 0 nm, 与配体两端的烯醇式氧原子配位的 2 个 Hg(II) 离子之间的距离为 1.241 8 nm, 一维链间通过 C13 上的氢(H13B)与相邻链中苯环 Cg2(C1、C2、C3、C4、C5、C6) 之间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用向空间扩展成三维结构(图 6), $d_{C13-H13B}=0.267 73$ nm, $d_{C13-Cg2}=0.362 92$ nm, $\angle C-H\cdots\pi=167.05^\circ$ 。配合物 4 与配合物 1,2 相同, 都形成一维链结构, 但是当配体 L1 和 L2 与 HgCl₂ 配位时, 与文献^[24]报道 1R, 2R-环己二胺桥联乙酰丙酮与 HgCl₂ 配位类似, 配体都用 γ -C 原子参与 Hg(II) 离子配位; 当配体 L1 和 L2 与 HgI₂ 配位时, 配体都用烯醇式氧原子参与 Hg(II) 离子配位。



Probability level: 20%; Symmetry codes: #1: 1-x, 1-y, -z; #2: 2-x, 1-y, -z

图 5 (a) 配合物 4 的分子结构; (b) 配合物 4 形成的一维链结构; (c) 沿晶体 a 轴方向观察到的结构

Fig.5 (a) Molecular structure of complex 4 with 20% probability level; (b) 1D chain structure of complex 4; (c) View of the 1D supramolecular structure along a axis

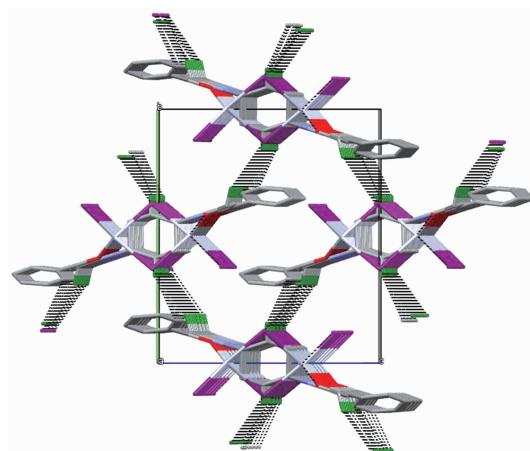


图 6 配合物 4 通过 C-H $\cdots\pi$ 相互作用扩展成三维结构

Fig.6 Three dimensional supramolecular structure of complex 4 constructed by C-H $\cdots\pi$ interaction

2.2 配合物 1~4 的粉末衍射分析

配合物 1~4 的 X 射线粉末衍射如图 7 所示, 测试结果显示其主要特征衍射峰位与由单晶数据理论拟合的峰位基本吻合, 表明制备的化合物为纯相。

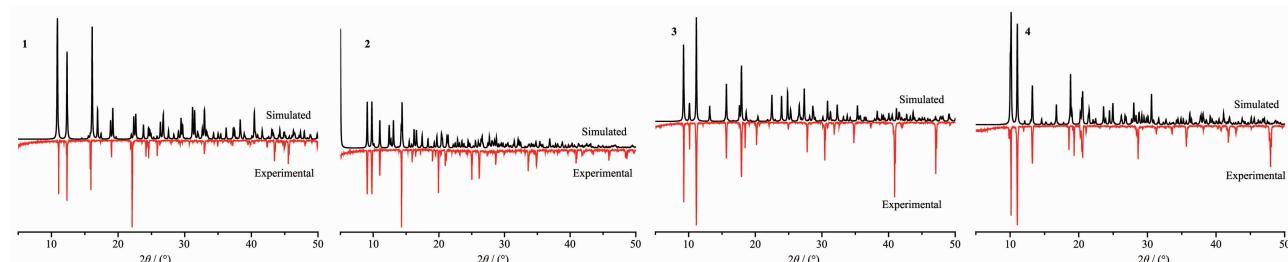


图 7 配合物 1~4 的粉末衍射
Fig.7 PXRD patterns of complexes 1~4

参考文献:

- [1] O'Keeffe M, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:675-702
- [2] Rizzuto F J, Wu W Y, Ronson T K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**:7958-7962
- [3] Li D S, Wu Y P, Zhao J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**,**261**:1-27
- [4] Li H, Han Y F, Lin Y J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**:2982-2985
- [5] Li Y A, Ren S K, Liu Q K, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**:9629-9635
- [6] Fang Z L, Bueken B, De Vos D E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**:7234-7254
- [7] Sun J G, Liu Y C, Jin L Y, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**:768-771
- [8] Ren D H, Qiu D, Pang C Y, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**:788-791
- [9] ZHANG Qi-Long(张奇龙). *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2015**,**31**(11):2213-2220
- [10]Zhang Q L, Feng G W, Zhang Y Q, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:11384-11392
- [11]Zhang Q L, Zhu B X, Zhang Y Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:5688-5695
- [12]Zhang J P, Ma J P, Wang P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**:2581-2587
- [13]Novoa N, Roisnel T, Hamon P, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**:18019-18037
- [14]Burchell T J, Eisler D J, Puddephatt R J. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:5550-5557
- [15]Yuan Z Z, Luo F, Song Y M. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:12670-12673
- [16]Wang X J, Huang T H, Tang L H, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:4356-4364
- [17]Khavasi H R, Tahranian A A. *CrystEngComm*, **2013**,**15**:5799-5812
- [18]Khavasi H R, Sadegh B M M. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**:5488-5502
- [19]Zhang H, Yan Z H, Luo Y. *CrystEngComm*, **2016**,**18**:4142-4149
- [20]DU Miao(杜森), BU Xian-He(卜显和). *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2003**,**19**(1):1-6
- [21]Shen C, Yong G P, Zhang C, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:10162-10167
- [22]Zhang Q L, Feng G W, Zhang Y Q, et al. *J. Coord. Chem.*, **2016**,**69**(2):253-269
- [23]Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [24]Li Y, Wang J G, Duan T K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:2294-2298