

基于双吡啶脲类 Cd(II)、Zn(II)、Hg(II)配合物的合成及晶体结构

董翊天¹ 涂 波² 徐 红² 黄亚励² 张奇龙^{*,2} 胡宗超^{*,1,3} 朱必学¹

(¹ 贵州大学化学化工学院, 贵阳 550025)

(² 贵州医科大学化学教研室, 贵阳 550004)

(³ 贵州工业职业技术学院, 贵阳 550008)

摘要: 间苯二胺和 3-吡啶异氰酸酯在甲苯中加热回流得到双吡啶脲类配体 L, 然后将配体分别与 CdSO₄·8H₂O, ZnI₂, HgI₂, HgCl₂ 进行配位反应, 得到 4 个配合物 {[Cd(L)(SO₄)(H₂O)₃]·H₂O}_n (**1**), {[Zn(L)I₂]·2C₂H₅OH}_n (**2**), {[Hg(L)I₂]·C₂H₅OH}_n (**3**), [Hg(L)Cl₂]·H₂O (**4**), 并用元素分析、FT-IR、X 射线单晶衍射、粉末衍射对其进行了表征。配合物 **1** 形成一维螺旋链结构, 配合物 **2** 和 **3** 形成一维“之”字链结构, 配合物 **4** 形成 32 元环状结构。

关键词: 双吡啶脲类配体; Cd(II)配合物; Zn(II)配合物; Hg(II)配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.24¹; O614.24²; O614.24³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0651-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.088

Syntheses and Crystal Structures of Cd(II), Zn(II) and Hg(II) Complexes Based on Bis(pyridylurea) Ligand

DONG Yi-Tian¹ TU Bo² XU Hong² HUANG Ya-Li²

ZHANG Qi-Long^{*,2} HU Zong-Chao^{*,1,3} ZHU Bi-Xue¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(²Department of Chemistry, Guizhou Medical University, Guizhou, Guiyang 550025, China)

(³Guizhou Industry Polytechnic College, Guizhou, Guiyang 550008, China)

Abstract: The urea-based pyridyl ligand L was synthesized from the reaction of 1,3-Benzenediamine with 3-isocyanatopyridine in toluene heating to reflux. CdSO₄·8H₂O, ZnI₂, HgI₂ and HgCl₂ reacted with L to give the complexes {[Cd(L)(SO₄)(H₂O)₃]·H₂O}_n (**1**), {[Zn(L)I₂]·2C₂H₅OH}_n (**2**), {[Hg(L)I₂]·2C₂H₅OH}_n (**3**), [Hg(L)Cl₂]·H₂O (**4**), which were characterized by elemental analysis, FT-IR, single crystal X-ray diffraction and powder X-ray diffraction. Complex **1** forms a one-dimensional helix chain structure, complex **2** and complex **3** show a one-dimensional zigzag chain structure and complex **4** shows a 32-membered ring. CCDC: 1524736, **1**; 1524737, **2**; 1524738, **3**; 1524739, **4**.

Keywords: bis(pyridylurea) ligand; Cd(II) complex; Zn(II) complex; Hg(II) complex; crystal structure

由于脲基作为氢键给予体, 可提供双质子与 Y 型阴离子例如(AcO⁻)或四面体阴离子(例如 SO₄²⁻)的 Y 型氢键结合点(O-S-O)形成双重氢键^[1-5], 同时脲基

与脲基之间, 脲基与溶剂分子等也容易形成氢键而组装成结构新颖的超分子化合物^[6-10], 因此, 受到研究者的广泛关注。含脲基金属配合物也是一类非

收稿日期: 2017-01-01。收修改稿日期: 2017-03-11。

贵州省科技计划课题(No.黔科合 LH 字[2014]7090)、贵州省科技计划课题(No.黔科合 LH 字[2015]7346)、贵阳市科技局-贵州医科大学联合基金(No.GY2015-41)和贵阳市科技局-贵州医科大学联合基金(No.GY2015-14)资助项目。

*通信联系人。E-mail: gzuqlzhang@126.com, zchu@gzu.edu.cn

常重要的阴离子受体,它们借助金属配位键将简单的单脲受体组装成具有特殊空间构型的多脲类受体,预组织缔合点来加强阴离子的识别,对于金属配位基础的阴离子受体来说,中心金属与配体配位扮演了预组织功能化氢的角色^[11-12]。 ds 区的金属离子具有 d^{10} 电子组态,具有不同的配位数,其与有机配体作用过程中能采用不同的配位模式,构筑结构多样的配位化合物^[13-14]。吡啶环上的氮原子都具有较强的亲核能力,易于与过渡金属离子配位形成单中心或多中心的配合物^[15-17]。因此,我们用间苯二胺与3-吡啶异氰酸酯反应得到双吡啶脲类配体L,然后将配体分别与 $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ZnI_2 , HgI_2 , HgCl_2 进行配位反应,得到4个配合物 $\{[\text{Cd}(\text{L})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $\{[\text{Zn}(\text{L})\text{I}_2] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ (**2**), $\{[\text{Hg}(\text{L})\text{I}_2] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ (**3**), $[\text{Hg}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**)。

1 实验部分

1.1 试剂

间苯二胺,烟酸,叠氮化钠, $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ZnI_2 , HgI_2 , HgCl_2 以及所用溶剂乙醇,甲苯等均为分析纯。

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($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$);Vario EL III 型元素分析仪(德国);Bruker Smart Apex 单晶衍射仪。

1.3 配合物合成

1.3.1 配体的合成

配体L按文献^[18]的方法合成,产率:60%。 ^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ 8.88(s, 2H, -NH-), 8.80(s, 2H, -NH-), 8.64(m, 2H, Pyridine H), 8.22(m, 2H, Pyridine H), 7.97 (m, 2H, Pyridine H), 7.72 (s, 1H, Ar-H), 7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.22(m, 1H, Ar-H), 7.13(m, 2H, Pyridine H)。元素分析(% ,按 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ 计算,括号内为计算值):C 61.95(62.06), H 4.66(4.63), N 24.16(24.12)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 441 (s), 3 279 (s), 1 631 (s), 1 573 (s), 1 475 (w), 1 418 (w), 1 278 (w), 1 074 (m), 950 (w), 869 (w), 622 (m)。

1.3.2 配合物 1~4 的合成

称取配体L(0.67 g, 1.93 mmol)溶解于 30 mL 乙醇中,分别加入等量的 $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ZnI_2 , HgI_2 , HgCl_2 的 30 mL 乙醇溶液,室温静置结晶,8 d 后长出晶体,从中挑选出大小合适于单晶 X 衍射的晶体,剩下的过滤,乙醇洗涤 3 次,得产物。

$\{[\text{Cd}(\text{L})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**): 0.668 g, 产率:55%。

元素分析(% ,按 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{SO}_{10}\text{Cd}$ 计算,括号内为计算值):C 34.34(34.38), H 3.90(3.85), N 13.40(13.36)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 451 (s), 1 622 (m), 1 557 (w), 1 450 (w), 1 401 (w), 1 260 (w), 1 048 (w), 942 (w), 852 (w), 713 (w), 697 (w), 630 (m), 524 (m)。

$\{[\text{Zn}(\text{L})\text{I}_2] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ (**2**): 0.733 g, 产率:50%。元素分析 (% ,按 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{ZnI}_2$ 计算,括号内为计算值):C 34.75(34.78), H 3.73(3.71), N 11.10(11.06)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 442 (s), 1 615 (s), 1 549 (s), 1 450 (m), 1 410 (m), 1 278 (w), 1 213 (m), 1 106 (m), 1 048 (m), 869 (w), 770 (w), 697 (m), 557 (m)。

$\{[\text{Hg}(\text{L})\text{I}_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ (**3**): 0.934 g, 产率:57%。元素分析 (% ,按 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3\text{HgI}_2$ 计算,括号内为计算值):C 28.35(28.30), H 2.65(2.61), N 9.85(9.90)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 450 (s), 1 639 (m), 1 467 (w), 1 410 (w), 1 270 (w), 1 204 (w), 1 123 (m), 1 065 (m), 991 (w), 959 (w), 844 (w), 637 (m), 510 (m)。

$[\text{Hg}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**): 0.713 g, 产率:58%。元素分析(% ,按 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3\text{HgCl}_2$ 计算,括号内为计算值):C 33.92(33.89), H 2.87(2.84), N 13.14(13.18)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 440 (s), 1 615 (s), 1 557 (s), 1 460 (m), 1 418 (s), 1 278 (m), 1 220 (m), 1 057 (m), 934 (w), 860 (w), 710 (m), 639 (m), 524 (m)。

1.4 晶体结构测定

用 Bruker Smart Apex 单晶衍射仪收集数据,用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内,收集配合物衍射数据。强度进行了经验吸收校正、 L_p 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。所有计算用 SHELX-97 程序完成^[19]。配位水分子和游离水分子上的氢原子从傅里叶差值图找到,配体分子上的氢原子是用理论加氢加上。配合物 **2** 的溶剂分子做了无序处理,配合物 **4** 金属离子周围有比较大的残余峰,估计是因为金属离子的断尾效应导致。有关晶体学数据详见表 1。配合物 **1~4** 的主要键长、键角分别列在表 2 中。

CCDC:1524736,**1**;1524737,**2**;1524738,**3**;1524739,**4**。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 **1~4** 主要键长、键角分别列在表 2 中。

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

Complex	1	2	3	4
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₄ CdN ₆ O ₁₀ S	C ₂₂ H ₂₈ I ₂ N ₆ O ₄ Zn	C ₂₀ H ₂₂ HgI ₂ N ₆ O ₃	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₄ Hg ₂ N ₁₂ O ₆
Formula weight	628.89	759.67	848.83	1 275.75
Temperature / K	293(2)	273(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	0.661 56(5)	1.241 0(3)	1.983 22(19)	0.733 7(4)
<i>b</i> / nm	1.959 32(16)	1.170 6(3)	0.936 66(8)	0.913 5(6)
<i>c</i> / nm	1.008 82(8)	2.317 5(6)	2.800 5(2)	1.759 7(11)
α / (°)	90.00	90.00	90.00	98.582(15)
β / (°)	97.075(2)	117.358(4)	90.00	90.971(16)
γ / (°)	90.00	90.00	90.00	103.529(15)
<i>V</i> / nm ³	1.297 68(18)	2.990 1(13)	5.202 3(8)	1.132 2(12)
<i>Z</i>	2	4	8	1
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.609	1.688	2.168	1.871
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.983	2.921	8.322	7.064
<i>F</i> (000)	636	1 480	3 152	612
Crystal size / mm	0.20×0.18×0.16	0.18×0.17×0.16	0.25×0.23×0.21	0.21×0.20×0.19
Reflections collected	8 114	16 600	32 401	6 978
Independent reflections	4 505	5 267	4 768	3 938
Observed reflections	4 282	3 121	2 900	2 447
Number of parameters	325	358	289	271
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046	1.030	1.007	1.060
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.034 9, <i>wR</i> ₂ =0.089 0	<i>R</i> ₁ =0.055 6, <i>wR</i> ₂ =0.160 3	<i>R</i> ₁ =0.041 5, <i>wR</i> ₂ =0.081 9	<i>R</i> ₁ =0.129 7, <i>wR</i> ₂ =0.296 3
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.036 9, <i>wR</i> ₂ =0.090 5	<i>R</i> ₁ =0.100 1, <i>wR</i> ₂ =0.190 5	<i>R</i> ₁ =0.088 3, <i>wR</i> ₂ =0.100 7	<i>R</i> ₁ =0.173 0, <i>wR</i> ₂ =0.320 3
(Δρ) _{max} , (Δρ) _{min} / (e·nm ⁻³)	842, -476	969, -792	1 133, -853	7 195, -3 272

表 2 配合物 1~4 的部分键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complexes 1~4

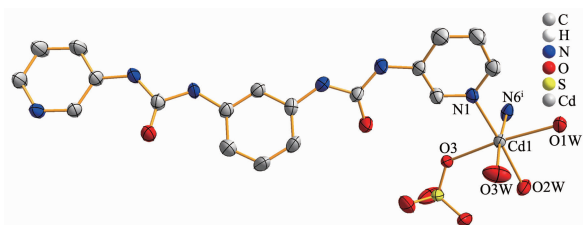
Complex 1					
N1-Cd1	0.228 8(4)	N6-Cd1 ⁱ	0.231 4(4)	O1W-Cd1	0.234 3(3)
O2W-Cd1	0.226 8(4)	O3-Cd1	0.236 2(3)	O3W-Cd1	0.232 1(5)
O2W-Cd1-N1	174.1(2)	O2W-Cd1-N6 ⁱ	89.59(16)	N1-Cd1-N6 ⁱ	96.1(2)
O2W-Cd1-O3W	87.86(17)	N1-Cd1-O3W	86.6(2)	N6-Cd1-O3W ⁱ	175.40(18)
O2W-Cd1-O1W	86.30(13)	N1-Cd1-O1W	95.45(13)	N6-Cd1-O1W ⁱ	87.36(15)
O3W-Cd1-O1W	88.66(16)	O2W-Cd1-O3	85.95(12)	N1-Cd1-O3	92.50(13)
N6-Cd1-O3 ⁱ	90.19(15)	O3W-Cd1-O3	93.44(16)	O1W-Cd1-O3	171.89(13)
Complex 2					
I1-Zn1	0.255(12)	I2-Zn1	0.253 29(12)	N1-Zn1	0.206 3(7)
N6-Zn ⁱⁱ	0.205 5(7)				
N6-Zn1-N1 ⁱⁱ	96.7(3)	N6-Zn1-I2 ⁱⁱ	109.7(2)	N1-Zn1-I2	110.1(2)
N6-Zn1-I1 ⁱⁱ	108.7(2)	N1-Zn1-I1	107.2(2)	I2-Zn1-I1	121.55(5)

续表 2

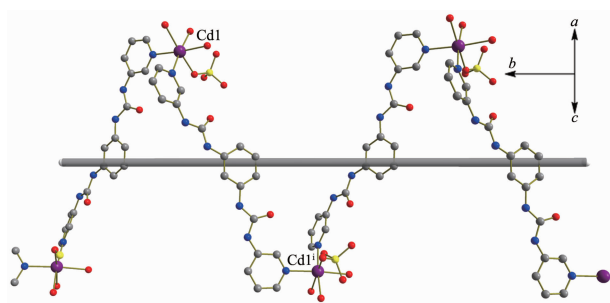
Complex 3					
N1-Hg1	0.243 8(8)	N4-Hg1	0.247 3(7)	I1-Hg1	0.263 49(8)
I2-Hg1	0.263 8(8)				
N1-Hg1-N4	90.9(3)	N1-Hg1-I1	100.51(18)	N4-Hg1-I1	98.60(19)
N1-Hg1-I2	100.8(18)	N4-Hg1-I2	97.76(19)	I1-Hg1-I2	152.80(3)
Complex 4					
Hg1-N1	0.228(15)	Hg1-Cl2	0.237 3(4)	Hg1-Cl1	0.240 3(6)
Hg1-N6 ⁱⁱⁱ	0.240(12)				
N1-Hg1-Cl2	119.4(4)	N1-Hg1-Cl1	102.6(4)	Cl2-Hg1-Cl1	128.23(18)
N1-Hg1-N6 ⁱⁱⁱ	101.2(5)	Cl2-Hg1-N6 ⁱⁱⁱ	97.2(3)	Cl1-Hg1-N6 ⁱⁱⁱ	103.2(4)

Symmetry codes: ⁱ $-x+3, y+1/2, -z+1$ for **1**; ⁱⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$ for **2**; ⁱⁱⁱ $-x+2, -y+2, -z+1$ for **4**.

配合物 **1** 的非对称单元如图 1 所示, 包含 1 个配体, 1 个 Cd^{2+} , 1 个 SO_4^{2-} , 1 个游离水, 3 个配位水。配合物 **1** 的中心 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子具有扭曲八面体的配位构型, 分别与来自 2 个配体的 2 个吡啶氮原子, 1 个 SO_4^{2-} 的氧原子和 3 个水分子配位, 每个双吡啶脲类配体 L 分别用两端的吡啶氮原子和 2 个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子配位桥联形成一维螺旋链状结构(图 2), 在一维螺旋链中相邻 2 个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子之间的距离为 1.856 2 nm, 螺距为 1.959 3 nm, 在(010)方向, 所有的 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子处在



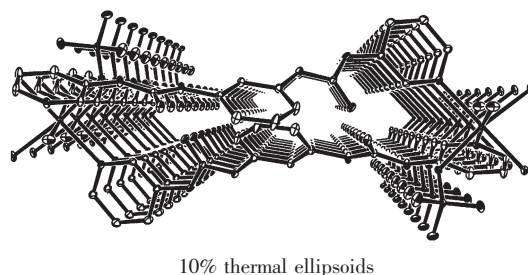
Thermal ellipsoid probability at 30% level; Symmetry codes: ⁱ $-1-x, 0.5+y, 1-z$

图 1 配合物 **1** 的非对称单元椭圆图Fig.1 Asymmetric unit of complex **1**

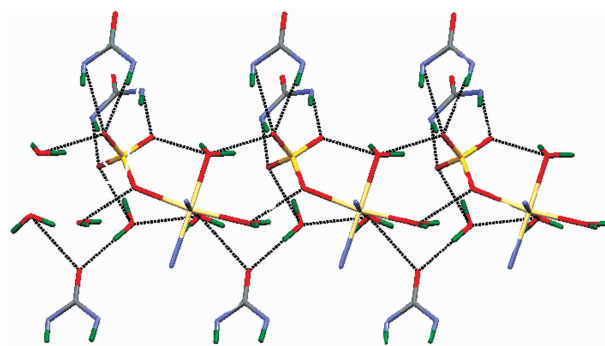
Symmetry codes: ⁱ $-1-x, 0.5+y, 1-z$

图 2 配合物 **1** 形成一维螺旋链的部分结构Fig.2 Section of the 1D helix chain structure of complex **1**

平行于晶体 b 轴的 2 条直线上(图 3)。一维螺旋链通过脲基、 SO_4^{2-} 、游离水、配位水之间形成氢键(氢键参数见表 3)而向空间扩展成三维结构(图 4)。



10% thermal ellipsoids

图 3 配合物 **1** 在 b 轴方向形成孔道结构Fig.3 Pore structure of complex **1** in b axis direction图 4 配合物 **1** 的脲基、 SO_4^{2-} 、游离水、配位水之间形成的氢键Fig.4 Hydrogen bonds based on ureido, SO_4^{2-} , free water and coordination water in complex **1**

配合物 **2** 的非对称单元如图 5 所示, 包含 1 个配体, 1 个 Zn^{2+} , 2 个 I^- , 2 个游离乙醇。配合物 **2** 的中心 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子具有扭曲四面体的配位构型, 分别与来自 2 个配体的 2 个吡啶氮原子和 2 个 I^- 离子配位。

表 3 配合物 1~4 的氢键参数

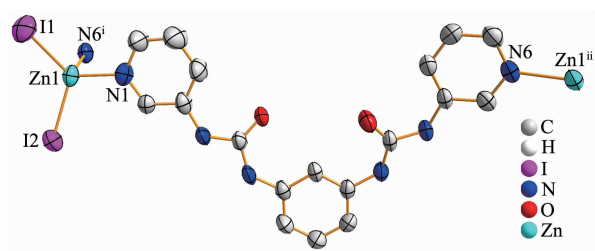
Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for complex 1~4

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠ D-H...A / (°)
Complex 1				
N2-H2A...O5 ⁱ	0.086 0	0.217 9	0.299 2	157.67
N3-H3A...O5 ⁱ	0.086 0	0.227 2	0.306 8	153.98
N4-H4...O4 ⁱⁱ	0.086 0	0.205 3	0.289 0	163.97
N5-H5A...O6 ⁱⁱ	0.086 0	0.209 1	0.292 6	163.71
O1W-H1WB...O3 ⁱⁱⁱ	0.085 8	0.214 2	0.288 3	144.42
O1W-H1WA...O1 ^{iv}	0.085 7	0.199 6	0.279 3	154.31
O2W-H2WA...O5 ⁱⁱⁱ	0.096 0	0.185 1	0.270 4	146.52
O2W-H2WB...O4	0.096 0	0.200 6	0.264 7	122.34
O3W-H3WA...O2 ⁱⁱⁱ	0.096 0	0.208 1	0.290 3	142.65
O3W-H3WB...O4W	0.096 0	0.214 1	0.288 0	132.73
O4W-H4WB...O2	0.096 0	0.207 4	0.303 4	179.40
O4W-H4WA...O6	0.096 0	0.213 7	0.292 6	138.46
Complex 2				
N2-H2...O3a	0.086 0	0.199 5	0.283 1	163.79
N2-H2...O3Ab	0.086 0	0.199 5	0.28 31	163.79
N3-H3A...O3Ab	0.086 0	0.220 6	0.300 4	154.37
N3-H3A...O3a	0.086 0	0.220 6	0.300 4	154.37
N4-H4A...O4Ab	0.086 0	0.213 9	0.293 8	154.49
N4-H4A...O4a	0.086 0	0.213 9	0.293 8	154.49
N5-H5A...O4Ab	0.086 0	0.201 3	0.283 2	158.90
N5-H5A...O4a	0.086 0	0.201 3	0.283 2	158.90
O3-H3WCa...O2 ⁱ	0.096 0	0.188 9	0.279 8	156.98
O3A-H3WEb...O2 ⁱ	0.109 5	0.172 2	0.279 8	166.17
O4-H4WCa...O1 ⁱⁱ	0.096 0	0.212 5	0.285 4	131.60
O4A-H4WAb...O1 ⁱⁱ	0.087 4	0.210 6	0.285 4	143.28
Complex 3				
O1W-H1W...O2 ⁱ	0.082 00	0.201 49	0.281 7(11)	165.75
N2-H2AO1...W ⁱⁱ	0.086 07	0.213 77	0.294 6(11)	156.17
N3-H3AO1...W ⁱⁱ	0.086 01	0.205 90	0.288 6(11)	161.13
N5-H5A...O1 ⁱⁱⁱ	0.086 01	0.213 38	0.298 4(9)	169.54
Complex 4				
N2-H2A...Cl1 ⁱ	0.086 0	0.268 0	0.345 9	151.26
N3-H3A...Cl1 ⁱ	0.086 0	0.255 0	0.334 8	154.62
N4-H4...O1W	0.086 0	0.226 2	0.307 0	156.70
N5-H5A...O1W	0.086 0	0.212 8	0.295 8	162.11
O1W-H1WD...N5	0.096 0	0.200 4	0.295 8	172.29
O1W-H1WD...N4	0.096 0	0.246 1	0.307 0	121.17
O1W-H1WB...O1 ⁱⁱ	0.096 0	0.256 5	0.305 0	111.43

Symmetry codes: ⁱ *x*, *y*, *z*+1; ⁱⁱ *x*-1, *y*, *z*+1; ⁱⁱⁱ *x*+1, *y*, *z*; ^{iv} -*x*, *y*+1/2, -*z*+1 for **1**; ⁱ -*x*, -*y*, -*z*; ⁱⁱ -*x*, -*y*+1, -*z* for **2**; ⁱ *x*, 1-*y*, -1/2+*z*;ⁱⁱ 1/2-*x*, 3/2-*y*, 1/2+*z*; ⁱⁱⁱ *x*, 1-*y*, -1/2+*z* for **3**; ⁱ *x*, *y*+1, *z*; ⁱⁱ -*x*+2, -*y*+3, -*z*+1 for **4**.

每个双吡啶脲类配体 L 分别用两端的吡啶氮原子和 2 个 Zn(II)离子配位桥联形成一维“之”字链结构

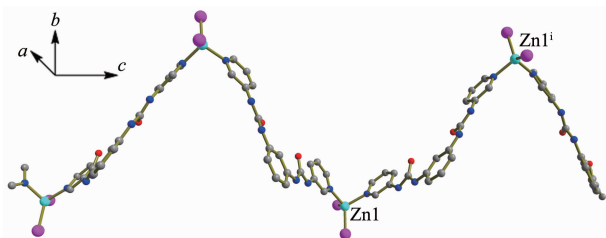
(图 6), 在一维链中相邻 2 个 Zn(II)离子之间的距离为 1.656 nm。一维“之”字链通过脲基与乙醇之间形



Thermal ellipsoid probability at 30% level; Symmetry codes: ⁱ $x, 0.5-y, 0.5+z$; ⁱⁱ $x, 0.5-y, -0.5+z$

图 5 配合物 2 的不对称单元椭球图

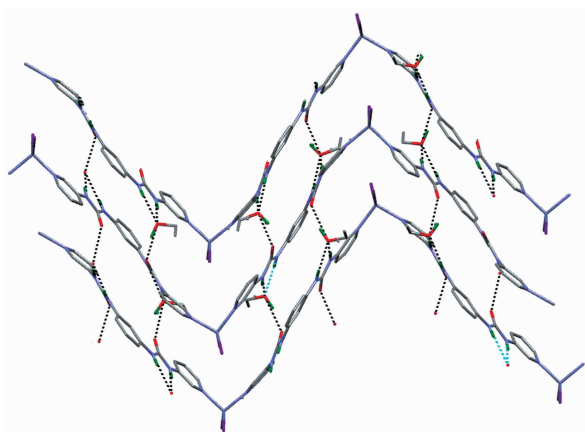
Fig.5 Asymmetric unit of complex 2



Symmetry codes: ⁱ $x, 0.5-y, 0.5+z$

图 6 配合物 2 形成一维链的部分结构

Fig.6 Section of the 1D chain structure of complex 2



Dashed lines represent the hydrogen bonds

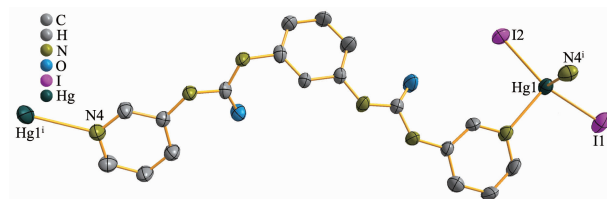
图 7 配合物 2 通过氢键形成的二维结构

Fig.7 Two dimensional supramolecular structures of complex 2 through hydrogen bonds

成氢键(氢键参数见表 3)而向空间扩展成二维结构(图 7)。

配合物 3 的非对称单元如图 8 所示, 包含 1 个配体, 1 个 Hg^{2+} , 2 个 I^- , 1 个游离乙醇。配合物 3 的中心 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子具有扭曲四面体的配位构型, 分别与来自 2 个配体的 2 个吡啶氮原子和 2 个 I^- 离子配位。每个双吡啶脲类配体 L 分别用两端的吡啶氮原子和 2 个 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子配位桥联形成一维“之”字链结

构(图 9), 在一维链中相邻 2 个 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子之间的距离为 1.921 nm。与配合物 2 类似, 一维“之”字链通过脲基与乙醇之间形成氢键(氢键参数见表 3)而向空间扩展成二维结构(图 10)。

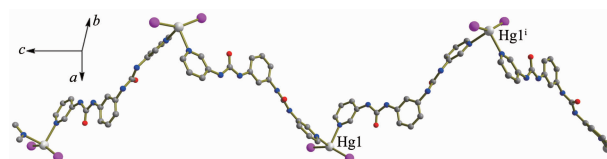


Thermal ellipsoid probability at 30% level; Symmetry codes:

ⁱ $1.5-x, 1.5-y, 0.5+z$

图 8 配合物 3 的不对称单元椭球图

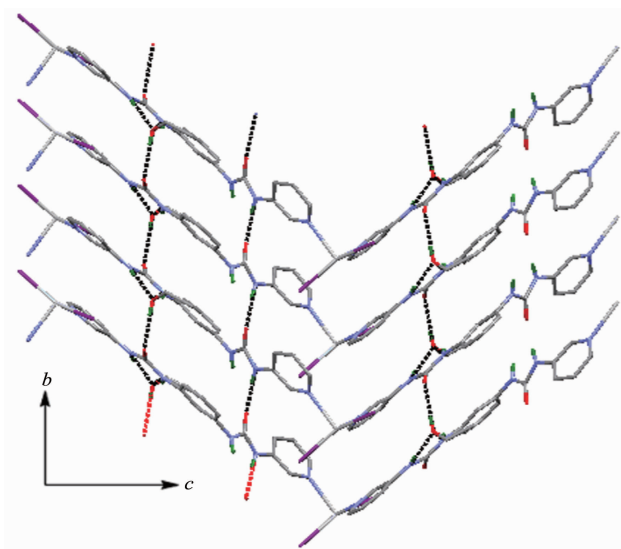
Fig.8 Asymmetric unit of complex 3



Symmetry codes: ⁱ $1.5-x, 1.5-y, -0.5+z$

图 9 配合物 3 形成一维链的部分结构

Fig.9 Section of the 1D chain structure of complex 3

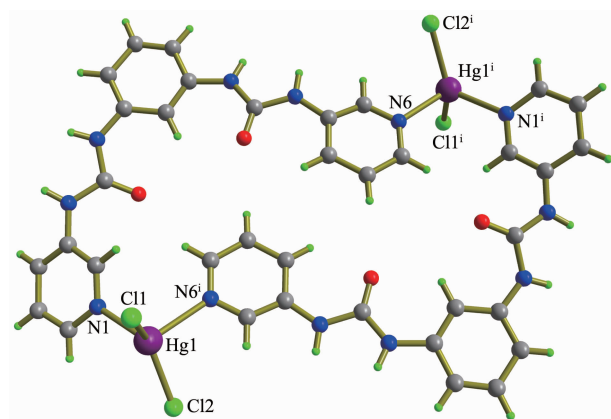


Dashed lines represent the hydrogen bonds

图 10 配合物 3 通过氢键形成的二维结构

Fig.10 Two dimensional supramolecular structures of complex 3 through hydrogen bonds

配合物 4 的非对称单元包含 1 个配体, 1 个 HgCl_2 , 1 个 Hg^{2+} , 2 个 Cl^- , 配合物 4 的中心 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子具有扭曲四面体的配位构型, 分别与来自 2 个配体的 2 个吡啶氮原子和 2 个 Cl^- 离子配位。和配合物



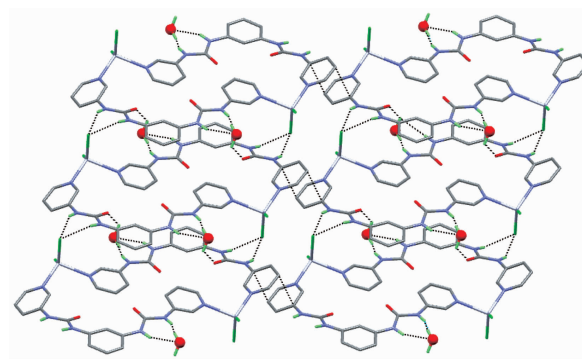
Symmetry codes: $\frac{1}{2}-x, 2-y, 1-z$

图 11 配合物 4 中形成的 32 元环状结构

Fig.11 A 32-membered macrocyclic structure of complex 4

3 不同,当我们用配体与 HgCl_2 进行配位时,每个双吡啶脲类配体 L 分别用两端的吡啶氮原子和 2 个 Hg(II) 离子配位桥联形成 $[\text{Hg}_2\text{L}_2]$ 的 32 元大环结构的配合物 4(图 11)。配合物 4 通过脲基上的 N-H 与氯原子和水分子形成氢键扩展成一维结构,一维结构通过苯环间的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用扩展成二维结构(图 12)。

配合物 1 形成的是一维螺旋链,与文献^[18]报道的配体 L 与 CuSO_4 配位形成的配合物相同,而配合物 2,3 形成的是一维“之”字链,配合物 4 形成 32 元



Dashed lines represent the hydrogen bonds and $\pi\cdots\pi$ interactions

图 12 配合物 4 通过氢键和 $\pi\cdots\pi$ 相互作用形成的二维结构

Fig.12 Two dimensional supramolecular structures of complex 4 through hydrogen bonds and $\pi\cdots\pi$ interactions

环状结构。4 个配合物中配体的空间取向不相同(图 13),配合物 1 的 2 个羰基氧原子、2 个吡啶环上的氮原子都朝向同一侧;配合物 2 的 2 个羰基氧原子朝向同一侧,2 个吡啶环上的氮原子各朝向一侧;配合物 3 的 2 个羰基氧原子、2 个吡啶环上的氮原子都各朝向一侧;配合物 4 的 2 个羰基氧原子朝向与配合物 2 相同,但是 2 个吡啶环上的氮原子朝向同一侧。

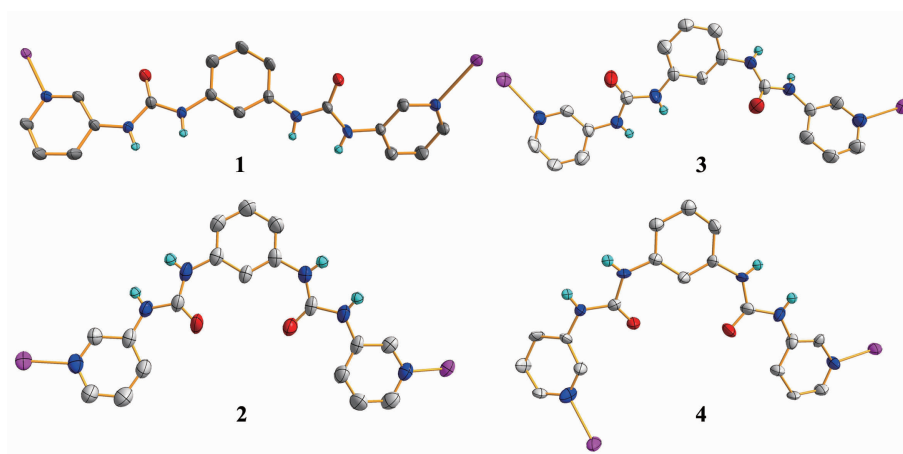


图 13 四个配合物中配体的空间取向

Fig.13 Spatial orientation of ligands in four complexes

2.2 配合物 1~4 的粉末衍射分析

对配合物 1~4 进行了 X 射线粉末衍射(PXRD)分析,结果见图 14。从配合物 1~4 的 PXRD 实测结果与相应单晶数据模拟图比较可以看出,配合物 1~

4 的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。强度与理论模拟图不太一致,这可能是由于晶体取向不同所致。

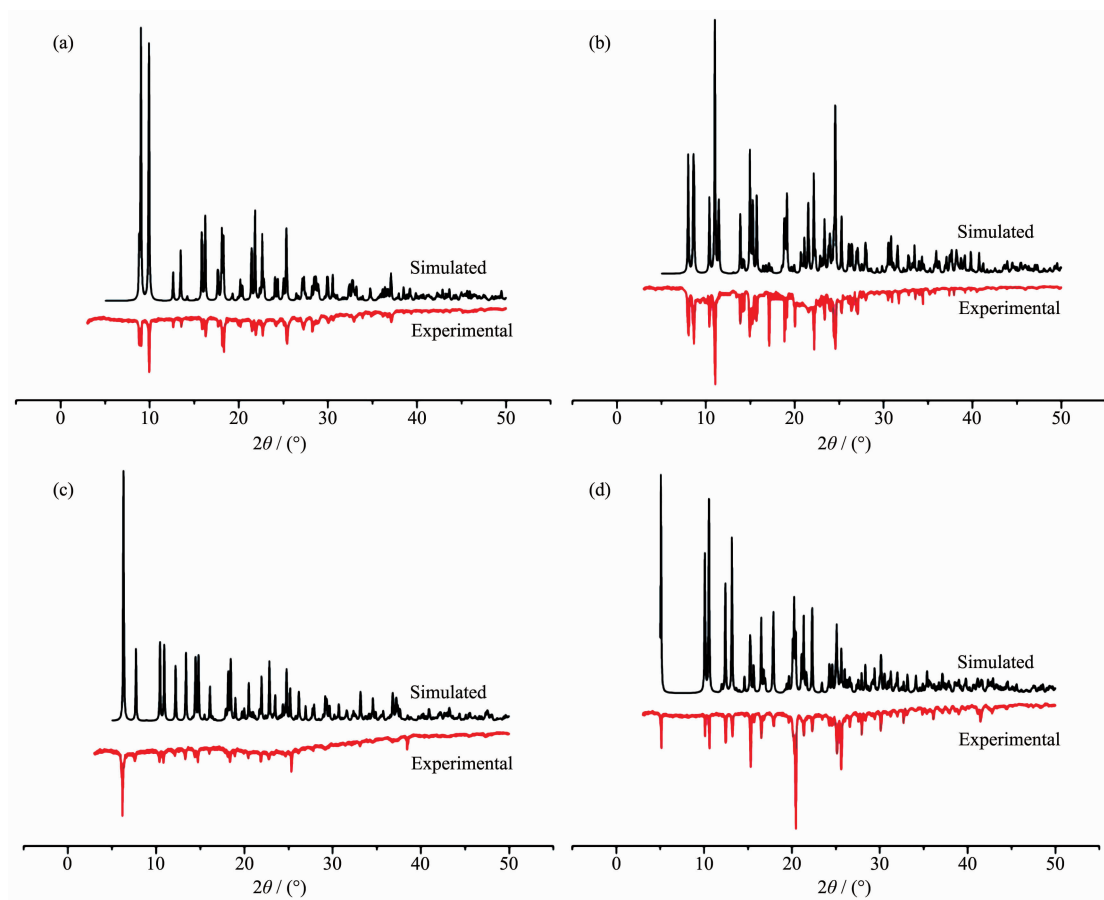


图 14 配合物 1~4 的粉末衍射图

Fig.14 PXRD patterns of 1~4

参考文献:

- [1] Pandurangan K, Kitchen J A, Blasco S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**:4566-4570
- [2] Duke R M, McCabe T, Schmitt W, et al. *J. Org. Chem.*, **2012**,**77**:3115-3126
- [3] Zhang Z G, Schreiner P R. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1187-1198
- [4] Amendola V, Fabbri L, Mosca L. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, **39**:3889-3915
- [5] Jie Z, Yang D, Zhao Y X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**:6632-6636
- [6] Custelcean R, Williams N J, Seipp C A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**:10525-10529
- [7] Wu B, Liang J J, Zhao Y X, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**: 2129-2134
- [8] Liang J J, Wu B, Jia C D, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**: 975-977
- [9] Li S G, Wu B, Hao Y G, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**: 2001-2004
- [10] Manna U, Nayak B, Das G. *Cryst. Growth Des.*, **2016**,**16** (12):7163-7174
- [11] Custelcean R, Sellin V, Moyer B A. *Chem. Commun.*, **2007**: 1541-1543
- [12] Custelcean R, Bonnesen P A, Duncan N C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:8525-8534
- [13] Zhang Q L, Huang Y L, Xu H, et al. *J. Coord. Chem.*, **2016**, **70**(1):156-167
- [14] ZHANG Hui-Qin(常慧琴), YUAN Zhi-Ze(原知则), LAI Xiao-Qing(赖晓晴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(11):2058-2062
- [15] ZHANG Qi-Long(张奇龙), FENG Guang-Wei(冯广卫), HU Peng(胡鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(10):2433-2439
- [16] Liu J, Wang F, Ding Q R, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**(24): 12520-12522
- [17] Li Y L, Zhao Y, Kang Y S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2016**, **16**(12):7112-7123
- [18] Paul M, Adarsh N N, Dastidar P. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:4135-4143
- [19] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.