

文章编号: 1000-5471(2011)02-0072-05

配位聚合物  $\text{AgLNO}_3$  的合成和晶体结构<sup>①</sup>陈明华<sup>1,2</sup>, 祝黔江<sup>1</sup>, 薛赛凤<sup>1</sup>, 陶 朱<sup>1</sup>

1. 贵州大学 大环和超分子化学重点实验室, 贵阳 550025; 2. 兴义师范学院 化学生物系, 贵州 兴义 562400

**摘要:** 以 1,10-邻菲咯啉取代的半胍盐酸盐为原料, 在水溶液中与  $\text{AgNO}_3$  反应, 生成了配位聚合物  $\text{AgLNO}_3$ . X-射线单晶衍射表明: 该配位聚合物属单斜晶系、 $P2_1/c$  空间群, 晶胞参数:  $a=1.117\ 18(7)$  nm,  $b=1.037\ 03(7)$  nm,  $c=1.105\ 81(7)$  nm,  $\beta=111.956(2)^\circ$ ,  $V=1.188\ 22\ \text{nm}^3$ ,  $Z=14$ ,  $D_c=2.952\ \text{g/cm}^3$ ,  $\mu=5.684\ \text{mm}^{-1}$ ,  $F(000)=966$ ,  $R_1[I>2\sigma(I)]=0.032\ 0$ ,  $wR_2[I>2\sigma(I)]=0.087\ 3$ . 该配位聚合物以中心离子银(I)与 1,10-邻菲咯啉环上的两个氮原子和硝酸根的一个氧原子形成三配位的不等边三角形, 配合物分子间通过  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  氢键作用形成了平面网状结构, 这些平面网状结构之间再通过  $\pi\cdots\pi$  堆积作用形成了三维网状结构.

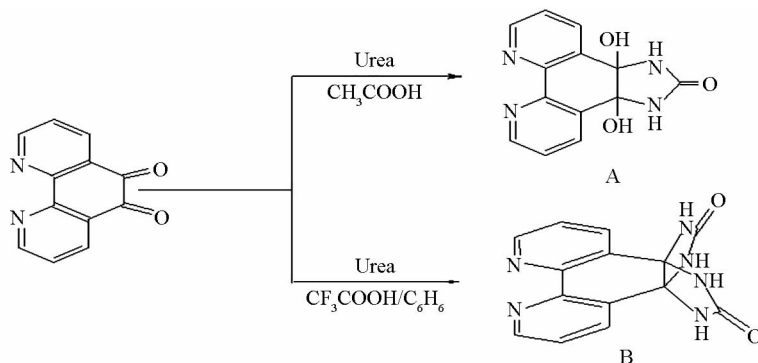
**关键词:** 1,10-邻菲咯啉-5,6-二酮; 1,10-邻菲咯啉取代半胍; 1,10-邻菲咯啉取代胍; 晶体结构; 银(I)配合物

中图分类号: O614.121

文献标志码: A

多齿有机配体与过渡金属离子形成的配位聚合物具有特殊的结构和性质, 在超分子化学领域的研究中备受瞩目<sup>[1-3]</sup>, 其中一类新型大环化合物——瓜环由于同时具有疏水性空腔和两个相同的亲水性端口, 而成为超分子化学研究的一个热点<sup>[4-10]</sup>. 胍是合成各种瓜环的中间体, 通过取代胍合成改性瓜环已成为瓜环改性的一个重要途径<sup>[11]</sup>, 因此取代胍的合成对合成改性瓜环具有十分重要的意义.

2008 年, 我们合成了 1,10-邻菲咯啉取代的胍(PhenGU) (B)<sup>[12]</sup>. 反应式为



虽然在尝试合成改性瓜环的实验中未能得到预期的 1,10-邻菲咯啉取代的瓜环. 但在合成 PhenGU 的过程中却得到了副产物 1,10-邻菲咯啉取代的半胍盐酸盐( $\text{DHphen}\cdot\text{HCl}$ ) (A)<sup>[13]</sup>, 由于它有多与金属离子配位的作用位点, 我们希望它能和过渡金属离子生成不同的有机金属配合物, 但是却仅得到了 1,10-邻菲咯啉-5,6-二酮(PhenDO)为配体的银(I)化合物, 说明  $\text{DHphen}\cdot\text{HCl}$  不稳定, 在本文实验条件下又分解为原料 PhenDO. 经初步检索, PhenDO 与银(I)的配位聚合物未见报道, 本文报道它的合成和晶体结构.

① 收稿日期: 2010-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20662003).

作者简介: 陈明华(1966-), 男, 贵州兴义人, 副教授, 主要从事有机合成、超分子化学的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要试剂

X4 型显微熔点仪(温度计未经校正), Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪, VARIAN INOVA-400MHz 核磁共振仪, HP5988A 四极矩质谱仪.

1,10-邻菲咯啉(分析纯, 天津化学试剂厂); 脲素(工业级, 贵州赤水天然气化工厂).

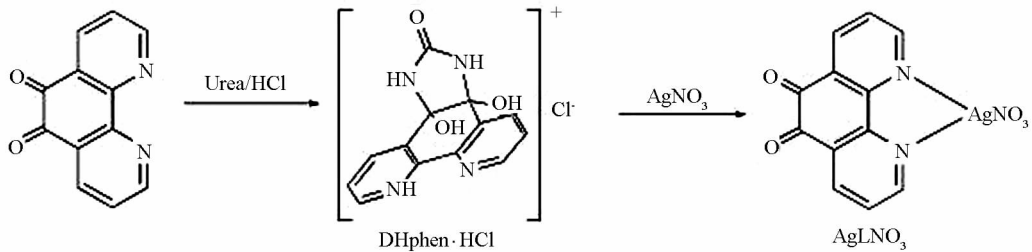
### 1.2 DHphen·HCl(A)的合成

化合物 DHphen·HCl 的合成参照文献[13]. PhenDO (3.00 g, 14.29 mmol) 和脲素(15.00 g, 250 mmol) 被溶解在 120 mL 冰醋酸和 5 mL 浓盐酸中, 室温搅拌 4 h, 生成大量浅黄色沉淀, 过滤, 固体用乙醇洗涤, 室温干燥, 得到白色粉末 2.46 g, 收率为 63%. 该化合物在 256 °C 分解, <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$ : 8.865(d,  $J=4.8$  Hz, 2 H), 8.595(d,  $J=7.2$  Hz, 2 H), 8.100(s, 2 H), 7.950(d,  $J=5.2$  Hz, 2 H);  $m/z$ : 270([A]), 236([A-2OH]), 181(1,10-邻菲咯啉), 154(2, 2'-联吡啶), 78(吡啶).

化合物 DHphen·HCl 溶于水后, 约 25 d 后生成淡绿色单晶, 该晶体的参数见文献[13].

### 1.3 配位聚合物 AgLNO<sub>3</sub> 的合成

DHphen·HCl(0.1 g, 0.326 mmol) 和硝酸银(0.112 g, 0.652 mmol) 被分别溶解在 10 mL 水中, 两溶液混合, 生成白色沉淀(AgCl), 过滤, 滤液在室温下蒸发掉水后生成淡黄色单晶. 反应式为



### 1.4 晶体结构测定

选取适当大小的 AgLNO<sub>3</sub> 晶体置于 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪上, 以石墨单色化的 Mo  $K\alpha$ ( $\lambda=0.071\ 073$  nm) 射线为光源, 在 273(2)K 下, 以  $\varphi-\omega$  扫描方式扫描, 在  $1.97 \leq \theta \leq 25.99$  范围内共收集 10 420 个衍射点, 2 289 个( $R_{int}=0.021\ 9$ ) 独立衍射点, 1 953 个  $I > 2\sigma(I)$  的可观察点. 晶体结构由直接法解出, 非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的. 基于  $F^2$  数据用 SHELE-97 程序以最小二乘法对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行精修. 碳上的氢原子根据理论加氢获得. 最终偏离因子  $R_1=0.032\ 0$ ,  $\omega R_2=0.083\ 5$ ;  $\omega=1/[S^2(F_0^2)+(0.045\ 1\ P)^2+0.930\ 9\ P]$ ,  $P=(F_0^2+F_c^2)/3$ ;  $(\Delta/\sigma)_{max}=0.000$ ,  $S=1.058$ ,  $(\Delta\sigma)_{max}=107\ 2\ e/nm^3$ ,  $(\Delta\sigma)_{mix}=-498\ e/nm^3$ . 晶体学数据列于表 1.

表 1 AgLNO<sub>3</sub> 的晶体学数据

实验式	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Ag	结构单元数	14
式量	440.21	晶体的 $F(000)$	966
测量温度/K	273(2)	吸收系数/mm <sup>-1</sup>	5.684
$\theta$ 扫描收集范围/°	1.97~25.99	限制指数范围	$-13 \leq h \leq 13$ , $-12 \leq k \leq 10$ , $-13 \leq l \leq 13$
晶系	单斜	收集衍射数	10 420
空间群	P2 <sub>1</sub> /c	可观察衍射点	1 593
晶胞参数		独立衍射点( $R_{int}$ )	2 289
$a/nm$	1.117 18(7)	最终 $R$ 指数 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.032 0, 0.083 5
$b/nm$	1.037 03(7)	$R$ 指数(all ata)	0.038 5, 0.087 3
$c/nm$	1.105 81(7)	吻合度	1.058
$\beta/(\circ)$	111.956(2)	最大差异值	1 072, -498
晶体体积/nm <sup>-3</sup>	1.188 22(13)		
晶体密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.952		

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构描述

AgLNO<sub>3</sub> 的分子结构见图 1, 分子间的 2D 平面网状结构见图 2, 平面网状结构间形成的 3D 网状结构见图 3, 主要键长和键角及氢键数据见表 2.

由图 1 和表 2 可知, AgLNO<sub>3</sub> 的独立结构单元由一个银(I)离子与一个 PhenDO 分子上的两个氮原子、一个硝酸根离子的氧原子构成. 中心离子银(I)分别与氮原子呈双齿螯合形式和氧原子以单齿形式配位形成不等边三角形结构[Ag(1)—N(1), 0.229 2(3) nm; Ag(1)—N(2), 0.238 9(3) nm; Ag(1)—O(3), 0.225 4(2) nm], 这说明硝酸根的氧原子的配位能力比 PhenDO 上的氮原子强. 配合物分子中 O(5)—N(3)—O(3)—Ag(1)的扭角为 6.63°, O(3)—Ag(1)—N(1)—C(15)的扭角为 6.98°, 整个分子近似为一个平面(图 1(b)).

表 2 AgLNO<sub>3</sub> 的主要键长、键角和氢键的参数

键	键长/nm	键	键长/nm	键	键长/nm
N(1)—Ag(1)	0.229 2(3)	N(2)—Ag(1)	0.238 9(3)	Ag(1)—O(3)	0.225 4(2)
O(3)—N(3)	0.126 4(3)	O(4)—N(3)	0.122 3(4)	O(5)—N(3)	0.125 3(3)
键角	键角值/°	键角	键角值/°	键角	键角值/°
N(1)—Ag(1)—N(2)	70.82(9)	N(1)—Ag(1)—O(3)	155.25(9)	N(2)—Ag(1)—O(3)	133.80(9)
Ag(1)—O(3)—N(3)	108.2	O(3)—N(3)—O(4)	120.4(3)	O(3)—N(3)—O(5)	118.1(3)
O(4)—N(3)—O(5)	121.4(3)				
氢键的参数		氢键的参数		氢键的参数	
D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠DHA	
C(10)—H(10)...O(2) <sup>1</sup>	0.093 nm	0.250 8 nm	0.321 4 nm	132.85°	

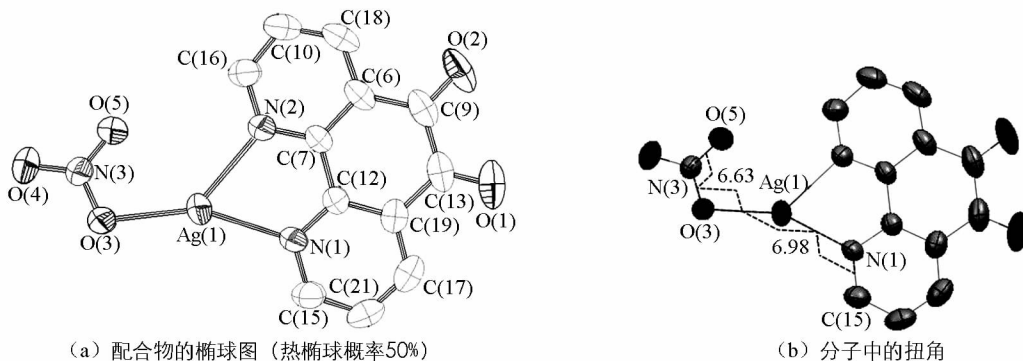


图 1 配合物的分子结构

配体中的羰基氧没有参与配位, 从它们的键长 O(1)—C(13)(0.121 8(5) nm)和 O(2)—C(9)(0.122 0(5) nm)看, 邻二羰基的共轭作用较强, 而参与配位的氮原子的键长 N(1)—C(15)(0.133 9(4) nm), N(1)—C(12)(0.134 6(4) nm)和 N(2)—C(16)(0.133 5(4) nm), N(2)—C(7)(0.133 7(4) nm)说明其共轭作用稍弱, 因此羰基氧原子的配位能力比 PhenDO 上的氮原子弱; 阴配离子硝酸根也是一个以氮原子为中心的不等边三角形[N(3)—O(3), 0.126 4(3) nm; N(3)—O(4), 0.122 3(4) nm; N(3)—O(5), 0.125 3(3) nm], 这是由于其中的一个氧原子参与银配位造成的结果.

由图 2 可见, 一个配合物分子以羰基氧原子(O(1), O(2))分别和另一个配合物分子的 PhenDO 形成 C(10)—H(10)...O(2)和 C(18)—H(18)...p(O(1))(0.263 0 nm)氢键, 一个配合物分子以硝酸根的 3 个氧原子[O(3), O(4), O(5)]分别与另两个配合物分子形成 C(15)—H(15)...p(O(3)), C(15)—H(15)...p(O(4))(它们间的距离分别为 0.244 1 和 0.264 6 nm)氢键, O(4)...Ag(1)偶极—离子(0.322 3 nm)弱相互作用和 C(21)—H(21)...p[O(5)](0.243 3 nm)氢键. 配合物分子间通过这些弱相互作用形成 2D 平面结构.

由图 3 可见, AgLNO<sub>3</sub> 晶体中的 2 维平面结构间通过羰基氧原子(O(1))、硝酸的氧原子(O(4), O(5))和

$\text{Ag}(1)$ 以面—面间较弱的  $\pi \cdots \pi$  堆积作用(它们间的平均距离为 0.329 0 nm)形成 3 维层状结构<sup>[14]</sup>.

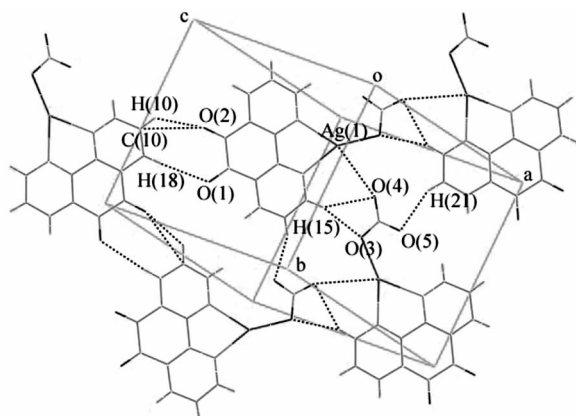


图 2 配合物分子间的非共价键弱相互作用形成的 2 维平面网状结构

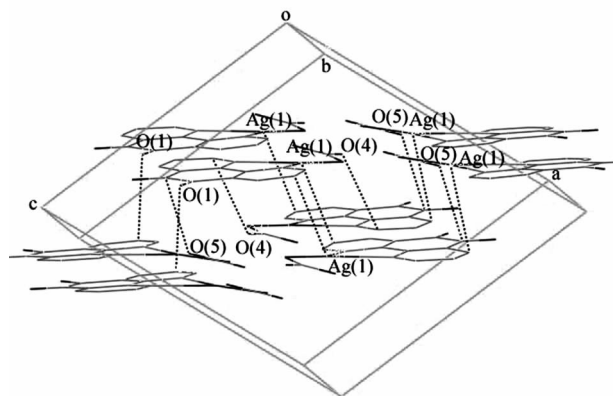


图 3 平面网状结构通过非共价键弱相互作用形成的 3 维层状结构

### 3 结 论

在室温和醋酸溶液中合成了配体 DHphen, 配体经  $^1\text{H}$  NMR, MS 和 X-射线单晶衍射表征. 以该配体和硝酸银在室温和水溶液中生成了  $\text{AgLNO}_3$ , 该配合物经 X-射线单晶衍射表征, 结果表明三配位的中心银(I)呈不等边的平面三角形结构, 配合物通过分子间的  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{p}$  氢键和离子—偶极作用形成了二维的平面结构, 二维的平面结构通过较弱的  $\pi \cdots \pi$  堆积作用形成三维层状结构.

#### 参考文献:

- [1] EDDAOUDI M, MOLIER D B, LI H, et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks [J]. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 319-330.
- [2] KATSUKI I, MATSUMOTO N, KOJIMA M. Synthesis, Characterization, and Spontaneous Resolution of Chiral Nickel(II) Complexes with the Tripod Ligand Tris[2-(((2-phenylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine [J]. *Inorg Chem*, 2000, 39: 3350-3354.
- [3] 张奇龙, 朱兴诚, 朱必学. 新型含席夫碱大环化合物的合成 [J]. *有机化学*, 2008, 24(11): 1254-1258.
- [4] FREEMAN W A, MOCK W L, SHIH N Y. Cucurbituril [J]. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 7367-7368.
- [5] LEE J W, SAMAL S, SELVAPALAM N, et al. Cucurbituril Homologues and Derivatives: New Opportunities in Supramolecular Chemistry [J]. *Acc Chem Res*, 2003, 36: 621-630.
- [6] WHANG D, HEO J, PARK J H, et al. A Molecular Bowl with Metal Ion as Bottom: Reversible Inclusion of Organic Molecules in Cesium Ion Complexed Cucurbituril [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 78-80.
- [7] FEDIN V P, VIROVETS A V, SOKOLOV M N, et al. Supramolecular Assemblies Based on Cucurbituril Adducts of Hydrogen-Bonded Molybdenum and Tungsten Incomplete Cuboidal Aqua [J]. *Inorg Chem*, 2000, 39: 2227-2230.
- [8] JEON Y M, KIM J, WHANG D, et al. Molecular Container Assembly Capable of Controlling Binding and Release of Its Guest Molecules: Reversible Encapsulation of Organic Molecules in Sodium Ion Complexed Cucurbituril [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9790-9791.
- [9] LEE E, KIM J, HEO J, et al. A Two-Dimensional Polyrotaxane with Large Cavities and Channels: A Novel Approach to Metal-Organic Open Frameworks by Using Supramolecular Building Blocks [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 399-402.
- [10] HAOUAJ E M, LUHMER M KO Y H, KIM K, et al. NMR Study of the Reversible Complexation of Xenon by Cucurbituril [J]. *J Chem Soc*, 2001(2): 804-807.
- [11] 赵云洁, 薛赛凤, 祝黔江, 等. 对称四取代六元瓜环的合成及其 2,2-联吡啶主客体化合物 [J]. *科学通报*, 2004, 49(11): 1111-1116.
- [12] 陈明华, 张云黔, 薛赛凤, 等. 1,10-邻菲咯啉取代胍及其一维  $\text{Ag}(I)$  配位聚合物的合成及晶体结构 [J]. *无机化学学报*, 2010, 26(7): 1264-1268.

- [13] HUANG Ying, CHEN Ming-Hua, ZHANG Yun-Qian, et al. 3a, 11b-Dihydroxy-2-oxo-2, 3, 3a, 11b-tetrahydro-1*H*-imidazo[4, 5-*f*][1, 10]phenanthroline-7-iumchloride [J]. Acta Cryst E, 2008, E64: 1489.
- [14] CHEN Xiao-Ming, CAI Ji-Wen. Single Crystal Structure Analysis Principles and Practices [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 24-28.

## Synthesis and Crystal Structure of Complex Polymer $\text{AgLNO}_3$

CHEN Ming-hua<sup>1,2</sup>, ZHU Qian-jiang<sup>1</sup>, XUE Sai-feng<sup>1</sup>, TAO Zhu<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Department of Chemistry and Biology, Xingyi Normal College, Xingyi Guizhou 562400, China

**Abstract:** The compound  $\text{AgLNO}_3$  [L=1,10-Phenanthroline-5,6-dione(PhenDO)] have been synthesized with 3a,11b-Dihydroxy-2-oxo-2,3,3a,11b-tetrahydro-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10] phenanthroline-7-iumchloride (DHphen) and  $\text{AgNO}_3$  in aqueous solution. The experimental result of X-ray single crystal diffraction analysis revealed that the title compound has a monoclinic space group  $P2_1/c$ , with  $a=1.11718(7)$  nm,  $b=1.03703(7)$  nm,  $c=1.10581(7)$  nm,  $\beta=111.956(2)^\circ$ ,  $V=1.18822$  nm<sup>3</sup>,  $Z=14$ ,  $D_c=2.952$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu=5.684$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000)=966$ . The final  $R_1=0.0320$  and  $wR_2=0.0873$ . The silver (I) center is three-coordinated and surrounded by one oxygen atom from nitrate and two nitrogen atoms from PhenDO, giving a distorted plane triangle coordination geometry. The crystal structure of complex forms metalorganic supramolecular frameworks by C-H $\cdots$ O and  $\pi\cdots\pi$  stacking.

**Key words:** 1,10-Phenanthroline-5,6-dione(PhenDO); 3a,11b-Dihydroxy-2-oxo-2,3,3a,11b-tetrahydro-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10] phenanthroline-7-iumchloride(DHphen); 4b,5,7,7a-tetrahydro-4b,7a-epiminomethanoimino-6*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10] phenanthroline-6,13-dione(PhenGU); crystal structure; Silver (I) complex

责任编辑 潘春燕