

研究简报 ·

## 混合配体配合物镉( ) - 邻菲罗啉 - 丙二酸根异构体的结构特征研究

孙亚光<sup>a, b</sup> 魏德洲<sup>a</sup> 高恩君<sup>\*, b</sup> 丁 茯<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> 东北大学资源与土木工程学院 沈阳 110004)

(<sup>b</sup> 沈阳化工学院配位化学研究室 沈阳 110142)

(<sup>c</sup> 辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036)

**摘要** 由硝酸镉、邻菲罗啉和丙二酸混合反应,得到无色透明单晶.经 X 射线单晶衍射法测定了该晶体的分子结构,在 1 个晶胞中存在两个混合配体配合物异构体,其组成为  $C_{27}H_{18}O_4N_4Cd$ . 晶体学数据为:三斜晶系,  $P-1$  空间群.  $a = 0.14432(5)$  nm,  $b = 0.15517(5)$  nm,  $c = 0.16098(6)$  nm,  $\alpha = 107.048(6)^\circ$ ,  $\beta = 98.989(6)^\circ$ ,  $\gamma = 116.481(6)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 1287$ ,  $D_c = 1.453$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.802$  mm<sup>-1</sup>,  $R_1 = 0.0645$ ,  $wR_2 = 0.1756$ . 该异构体的差别在于丙二酸根中 2 个羧基中各 1 个氧原子配位(1)或 1 个羧基中 2 个氧原子同时配位(2). 1 和 2 之间靠氢键和  $\pi$ -堆积等弱相互作用形成超分子结构.

**关键词** Cd( ), 混合配体配合物, 晶体结构, 异构体, 超分子

## Crystal Structure Characteristics of Isomer of Mixed Ligand Complex Cd( )-phenanthroline-malonate

SUN, Ya-Guang<sup>a, b</sup> WEI, De-Zhou<sup>a</sup> GAO, En-Jun<sup>\*, b</sup> DING, Fu<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> School of Resource & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004)

(<sup>b</sup> Laboratory of Coordination Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142)

(<sup>c</sup> Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036)

**Abstract** The transparent colorless single crystal was obtained by reacting cadmium nitrate with phen and malonic acid (mal). The crystal structure was determined by X-ray diffraction. The crystal structure indicates that there are two compounds in one crystal cell and they are isomeric complexes with empirical formula  $C_{27}H_{18}O_4N_4Cd$ . They crystallize in triclinic system with space group  $P-1$ ,  $a = 0.14432(5)$  nm,  $b = 0.15517(5)$  nm,  $c = 0.16098(6)$  nm,  $\alpha = 107.048(6)^\circ$ ,  $\beta = 98.989(6)^\circ$ ,  $\gamma = 116.481(6)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 1287$ .  $D_c = 1.453$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.802$  mm<sup>-1</sup>,  $R_1 = 0.0645$ ,  $wR_2 = 0.1756$ . Difference between the two isomeric complexes is that in complex 1  $Cd^{2+}$  is coordinated by one oxygen atom of every carboxylate and in complex 2  $Cd^{2+}$  is coordinated by two oxygen atoms in a carboxylate group. Two isomeric complexes formed supramolecular structure through hydrogen bonds and  $\pi$ -stacking.

**Key words** Cd( ), mixed ligand complex, crystal structure, isomer, supermolecular

超分子化合物是通过两个以上的物种经弱相互作用形成的有序分子聚集体<sup>[1]</sup>,配位化合物中的许多弱化学键,如氢键、偶极、疏水缔合和芳环堆砌等是构筑超分子化合物的重要因素,作为无机新材料的超分子化合物,在光学、催化、磁性材料、导体和分子识别等领域具有广泛的应用前景<sup>[2~10]</sup>,已成为化学研究领域的热点之一. 镉是典型的有毒金属,进入生物体后,代谢周期较长,能够改变生物体内大分

子如蛋白质、核酸等的构象<sup>[11~13]</sup>. 对于镉的混合配体配合物结构已有不少报道,但大都属于已确定结构的单一分子<sup>[14,15]</sup>. 我们以  $Cd^{2+}$  为中心离子,用邻菲罗啉(phen)和丙二酸根( $mal^{2-}$ )两个异配体合成了混合配体配合物 $[Cd(phen)_2(mal)]$ . 测定结果表明,组成相同的分子有两种异构体,其差别在于丙二酸根中 2 个羧基各有 1 个氧原子配位或 1 个羧基中 2 个氧原子同时配位.

\* E-mail: ejgao@yahoo.com.cn

Received September 8, 2003; revised March 5, 2004; accepted April 20, 2004.

辽宁省自然科学基金(No. 20022018)和沈阳化工学院中青年基金资助项目.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

硝酸镉、邻菲罗啉和氢氧化钾均为分析纯试剂. 丙二酸为化学纯, 经重结晶提纯. PXI-1C 数字显示酸度计 (配玻璃复合电极, 精度  $\pm 0.001$  pH 单位), ZFQ-85A 旋转蒸发仪, Finnigan EA 1112 元素分析仪, Bruker Smart CCD 型 X 射线晶体衍射仪.

### 1.2 配合物单晶的制备

将 30 mL 0.1 mmol 丙二酸 (mal) 的水溶液与 20 mL 0.2 mmol 邻菲罗啉 (phen) 的乙醇溶液混合, 在搅拌下缓慢加入 30 mL 0.1 mmol 硝酸镉水溶液, 溶液的 pH 值逐渐下降. 用 0.5 mol/L 的 KOH 溶液调节混合溶液 pH 值为 7.039, 继续搅拌 5 h 直至 pH 值相对稳定为止 (pH = 6.885). 将溶液旋转蒸发, 收集约 30 mL 无色透明浓缩液, 于室温下静止存放, 7 d 后有无色透明晶体析出. Anal. calcd for  $C_{27}H_{18}N_4O_4Cd$ : C 56.41, H 3.16, N 9.75; found C 56.21, H 3.13, N 9.74.

### 1.3 配合物的晶体结构测定

取一颗 0.26 mm  $\times$  0.22 mm  $\times$  0.18 mm 的无色晶体, 于 Bruker Smart CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo K ( $\lambda = 0.071073$  nm) 辐射为光源, 在  $1.40^\circ$   $\sim$   $26.48^\circ$  范围内,  $\omega$  扫描方式, 在室温 (293 K) 下共收集到衍射点 16698 个, 其中独立衍射点 11778 个, 晶体结构用直接法解出, 对全部的非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正, 其晶体学数据为: 三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群. 晶胞参数  $a = 0.14432(5)$  nm,  $b = 0.15517(5)$  nm,  $c = 0.16098(6)$  nm,  $\alpha = 107.048(6)^\circ$ ,  $\beta = 98.989(6)^\circ$ ,  $\gamma = 116.481(6)^\circ$ ,  $V = 2.9063(17)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 1287$ ,  $D_c = 1.453$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.802$  mm<sup>-1</sup>,  $R_1 = 0.0645$ ,  $wR_2 = 0.1756$ .

## 2 结果与讨论

配合物的主要键长和键角见表 1. 配合物 1 和 2 的分子结构见图 1, 由图 1 看出: 刚性配体 phen 以 2 个氮原子与 Cd<sup>2+</sup> 配位, 形成 2 个五元螯合环, 配合物 1 中 4 条 Cd—N 键的平均键长为 0.2365 nm. 2 中相应的 4 条 Cd—N 键的平均键长为 0.2336 nm. 在配合物 1 中, 配位后的 2 个 phen 平面的

表 1 配合物 1, 2 的主要键长 (nm) 和键角 ( $^\circ$ )

Table 1 Selected bond distances (nm) and angles ( $^\circ$ ) of complexes 1 and 2

1		2	
Cd(1)—O(1)	0.2233(6)	Cd(2)—O(5)	0.2402(6)
Cd(1)—O(3)	0.2244(5)	Cd(2)—O(6)	0.2299(6)
Cd(1)—N(1)	0.2341(6)	Cd(2)—N(5)	0.2352(7)
Cd(1)—N(2)	0.2345(6)	Cd(2)—N(6)	0.2321(6)
Cd(1)—N(3)	0.2386(7)	Cd(2)—N(7)	0.2328(6)
Cd(1)—N(4)	0.2387(7)	Cd(2)—N(8)	0.2344(6)
C(25)—O(1)	0.1244(9)	C(52)—O(5)	0.1255(10)
C(25)—O(2)	0.1246(9)	C(52)—O(6)	0.1251(10)
C(27)—O(3)	0.1260(9)	C(54)—O(7)	0.1261(9)
C(27)—O(4)	0.1264(9)	C(54)—O(8)	0.1253(8)
O(1)—Cd(1)—N(1)	97.3(2)	O(6)—Cd(2)—N(6)	106.0(2)
O(3)—Cd(1)—N(1)	162.7(2)	O(6)—Cd(2)—N(7)	92.0(2)
O(1)—Cd(1)—N(2)	112.7(2)	N(6)—Cd(2)—N(7)	159.9(2)
O(3)—Cd(1)—N(2)	90.8(2)	O(6)—Cd(2)—N(8)	140.8(2)
N(1)—Cd(1)—N(2)	72.3(2)	N(6)—Cd(2)—N(8)	97.7(2)
O(1)—Cd(1)—N(3)	87.3(2)	O(6)—Cd(2)—N(5)	105.0(2)
O(3)—Cd(1)—N(3)	104.6(2)	N(6)—Cd(2)—N(5)	72.4(2)
N(1)—Cd(1)—N(3)	92.7(2)	N(7)—Cd(2)—N(5)	94.7(2)
N(2)—Cd(1)—N(3)	155.9(2)	N(7)—Cd(2)—N(8)	72.3(2)
O(1)—Cd(1)—N(4)	153.8(2)	N(5)—Cd(2)—O(5)	147.3(2)
O(3)—Cd(1)—N(4)	87.6(2)	N(7)—Cd(2)—O(5)	110.6(2)
N(1)—Cd(1)—N(4)	97.0(2)	N(8)—Cd(2)—O(5)	96.0(2)
N(2)—Cd(1)—N(4)	92.6(2)	O(6)—Cd(2)—O(5)	55.3(2)
N(3)—Cd(1)—N(4)	70.1(2)	N(6)—Cd(2)—O(5)	87.5(2)

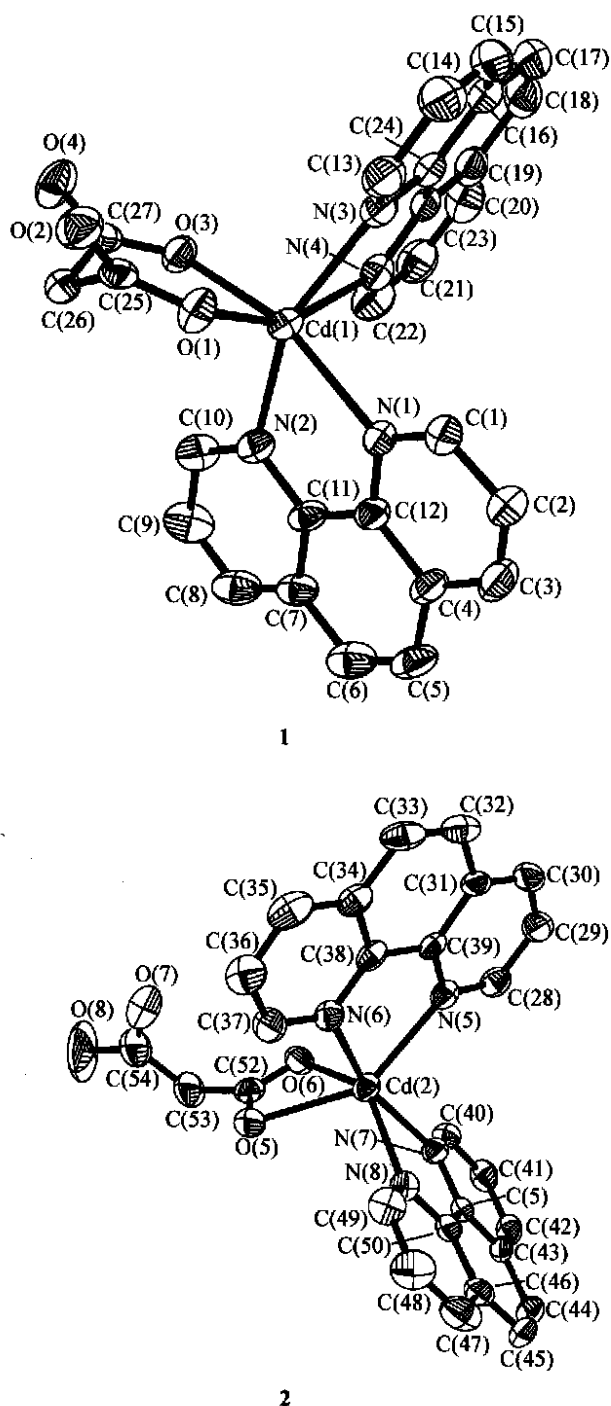


图1 配合物的分子结构图

Figure 1 Molecular structures of complexes

两面角为  $99.9^\circ$ , 配合物 2 中的两面角为  $110.8^\circ$ . 丙二酸根为典型的二元酸根配体, 一端羧基或 2 个羧基的氧原子都可以与金属离子配位. 在配合物 1 中,  $\text{mal}^{2-}$  配体以两端的 2 个羧基氧原子同时与  $\text{Cd}^{2+}$  配位, 形成 1 个六元螯合环, 配位键键长:  $\text{Cd}(1) - \text{O}(1)$  0.2233 nm,  $\text{Cd}(1) - \text{O}(3)$  0.2224 nm, 丙二酸类配体与金属离子的配位一般属于这种情况<sup>[16]</sup>.  $\text{mal}^{2-}$  在配合物 2 中与 1 的配位情况不同, 以 1 个羧基中的 2 个氧原子与  $\text{Cd}^{2+}$  配位, 形成一个四元螯合环, 键长:  $\text{Cd}(2) - \text{O}(5)$

0.2402 nm,  $\text{Cd}(2) - \text{O}(6)$  0.2299 nm, 另一端羧基则为离子状态 ( $-\text{COO}^-$ ), 维系整个配合物的电荷平衡. 某些二元酸根与金属离子为这种配位方式<sup>[17,18]</sup>.

在配合物 1 中, 由于 2 个羧基中各有 1 个氧原子与  $\text{Cd}^{2+}$  配位, 使  $\text{mal}^{2-}$  配体中  $\text{C}(25) - \text{C}(26) - \text{C}(27)$  的夹角比相应的配合物 2 中的夹角缩小了  $5^\circ$ , 这说明 1 中  $\text{Cd} - \text{O}$  配位键比 2 中的略强, 在 1 和 2 的分子结构中  $\text{Cd} - \text{O}$  平均键长的差别就说明了这一点, 这与普遍认可的六元螯合环比四元螯合环更稳定的观点一致. 在配位化合物中, 同分异构现象虽不如有机化合物普遍, 但其结构的新颖性已经引起了化学工作者的兴趣<sup>[19]</sup>. 本文中在 1 个晶胞中存在 2 个配合物异构体的发现, 无疑为对研究配合物的特异性结构提供了新的线索.

图 2 为配合物 1, 2 的羧基氧原子和非配位水分子形成的氢键结构图, 键长在 0.2421 ~ 0.3028 nm 范围内. 配合物 1, 2 与水分子之间靠氢键形成 2 个不同形状和大小的环状结构, 呈交替延伸排列, 将两种异构体连接成链状结构. 图 3 为邻近的配合物分子之间的  $\pi$ -堆积模式, 其中 1, 2 间 phen 芳环上碳原子间的距离:  $\text{C}(23) - \text{C}(33)$  0.3658 nm,  $\text{C}(19) - \text{C}(32)$  0.3758 nm,  $\text{C}(24) - \text{C}(33)$  0.3699 nm,  $\text{C}(18) - \text{C}(31)$  0.3839 nm,  $\text{C}(16) - \text{C}(38)$  0.3820 nm,  $\text{C}(17) - \text{C}(39)$  0.3884 nm, 平均距离为 0.3776 nm. 分子 2 间 phen 芳环上碳原子间的距离:  $\text{C}(31) - \text{N}(6)$  0.3996 nm,  $\text{C}(39) - \text{C}(38)$  0.4051 nm,  $\text{N}(5) - \text{C}(34)$  0.4020 nm,  $\text{C}(28) - \text{C}(35)$  0.3954 nm,  $\text{C}(29)$

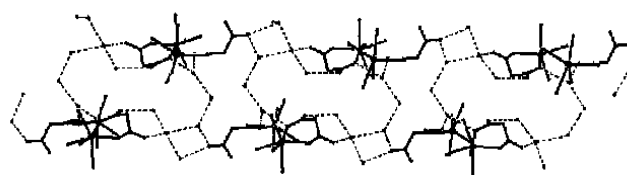
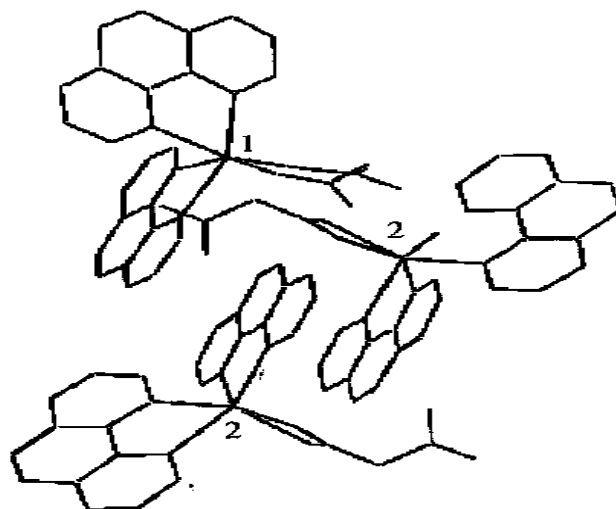


图2 氢键连接形成的链状结构(忽略邻菲罗啉)

Figure 2 Chain structure of complexes connected by hydrogen bonds (phen were omitted)

图3 邻近配合物分子之间的  $\pi$ -堆积Figure 3  $\pi$ -Stacking of neighboring complex molecules

—C(36) 0.3905 nm, C(30)—C(37) 0.3910 nm, 平均距离为 0.3973 nm. 上述分子之间为中等强度或相对较弱的  $\pi$ -堆积<sup>[20-22]</sup>. 从图 4 给出配合物的分子堆积可以看出, 氢键和芳环堆积等弱相互作用是维系配合物超分子结构的能量因素.

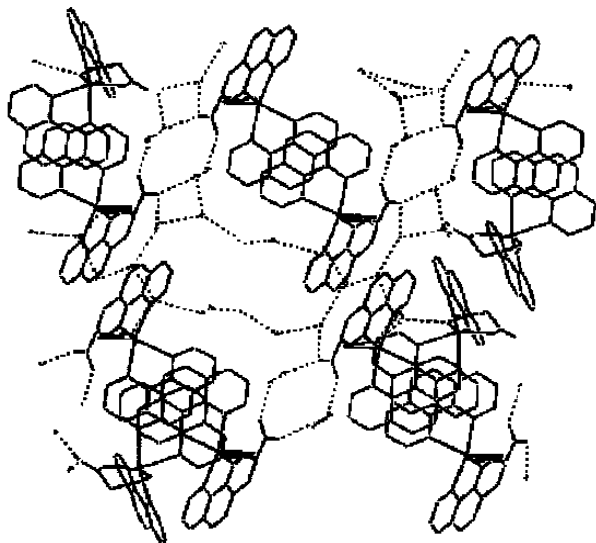


图 4 配合物分子之间的堆积图

Figure 4 Stacking of complex molecules

### 3 结论

合成的配合物分子式为  $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{mal})]$ , 属三斜晶系,  $P-1$  空间群. 该分子组成有两种结构 1 和 2, 其差别取决于  $\text{mal}^{2-}$  的不同配位情况. 1 为 2 个羧基中各 1 个氧原子与  $\text{Cd}^{2+}$  配位, 2 为单个羧基上 2 个氧原子同时配位, 另一个羧基为去离子状态, 其中  $\text{mal}^{2-}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  的配位稳定性为  $1 > 2$ . 两个结构的配合物分子之间存在适度的  $\pi$ -堆积作用, 配合物中的羧基氧原子与水分子之间靠氢键形成大小和形状不同的环状结构,  $\pi$ -堆积和氢键是配合物分子之间有序堆积的主要因素.

### References

- 1 You, X.-Z.; Meng, Q.-J.; Han, W.-S. *Progress in Coordination Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2000**, p. 9 (in Chinese).  
(游效曾, 孟庆金, 韩万书, 配位化学进展, 高等教育出版社, 北京, **2000**, p. 9)
- 2 Chen, C.-T.; Suslick, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 293.
- 3 Maruoka, K.; Murase, N.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2938.
- 4 Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O. *Science* **1993**, 261, 447.
- 5 Lloret, F.; Munno, G. D.; Julve, M.; Cane, J.; Ruiz, R.; Caneschi, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 135.
- 6 Real, J. A.; Andres, E.; Munnoz, M. C.; Julve, M.; Granier, I.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, 268, 135.
- 7 Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546.
- 8 Bowes, C. L.; Ogin, G. A. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13.
- 9 Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Seik, K.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725.
- 10 Venkattaraman, D.; Gardner, G. F.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11600.
- 11 James, R.; Sampath, K. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1999**, 62, 222.
- 12 Arif, I. A.; Al-Azhar, J. *Microbiology* **1998**, 39, 1.
- 13 Litchfield, T. M.; Ishikawa, Y.; Wu, L. N. Y.; Wuthier, R. E.; Sauer, G. R. *Calcif. Tissue Int.* **1998**, 62, 341.
- 14 Xu, Y.; Bi, W.-H.; Li, X.; Sun, D.-F.; Gao, R.; Hong, M.-C. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 495.
- 15 Li, L.-K.; Chen, B.-Y.; Song, Y.-L.; Li, G.; Hou, H.-W.; Fang, Y.-T.; Mi, L.-W. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 344, 95.
- 16 Guan, W.; Sun, J.-Y.; Zhang, X.-D.; Liu, Q.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 19(1), 5 (in Chinese).  
(关伟, 孙锦玉, 张向东, 刘祁涛, 高等学校化学学报, **1998**, 19(1), 5.)
- 17 Baca, S. G.; Simonov, Y. A.; Gdaniec, M.; Gerbeleu, N.; Filippova, I. G.; Timco, G. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 685.
- 18 Zhou, Y.-F.; Zhao, Y.-J.; Sun, D.-F.; Weng, J.-B.; Cao, R.; Hong, M.-C. *Polyhedron* **2003**, 22, 1231.
- 19 Zhang, R.-L.; Zhao, J.-S.; Gu, A.-P.; He, S.-X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61(2), 262 (in Chinese).  
(张荣兰, 赵建社, 顾爱萍, 何水祥, 化学学报, **2003**, 61(2), 262.)
- 20 Baksh, P. K.; Cameron, T. S.; Knop, O. *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 201.
- 21 Sigel, H.; Balakrishnan, R. M.; Haring, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5137.
- 22 Yamauchi, O.; Odani, A. *Inorg. Chem.* **1986**, 225, 3337.