

锰/钴-二氰胺-4-(1-咪唑基)苯胺三元配合物的合成与结构表征

郑凌玲 谭成康 童明良*

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 以二氰胺钠[Na(dca)]和 4-(1-咪唑基)苯胺(L)为共配体分别与锰盐和钴盐反应合成了 2 种新的配合物: 零维[Mn(L)₂(dca)₂(H₂O)₂] (**1**)和二维[Co(L)₂(dca)](dca)_{0.5}(ClO₄)_{0.5}·1.5H₂O·MeOH (**2**)。通过元素分析、红外光谱和 X 射线单晶衍射对其进行了表征。配合物 **1** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物 **2** 晶体属于正交晶系, $Cmcm$ 空间群。配合物 **1** 是 1 个中心对称的单核结构, 锰(II)离子与分别来自 2 个 dca 和 2 个 L 配体的 4 个氮原子以及 2 个水分子配位, 形成八面体配位几何, L 和 dca 均为单齿配位; 配合物 **2** 是由混合桥 dca 和 L 组装成的二维配位聚合物网状结构, 相邻的二维网以面对面方式堆积, 沿 c 轴方向形成一维孔道, 里面填充着未配位的反离子和溶剂分子。

关键词: 4-(1-咪唑基)苯胺; 二氰胺; 锰(II); 钴(II)

中图分类号: O614.7⁺11; O614.81⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1426-05

Synthesis and Crystal Structures of Mn(II)/Co(II)- dicyanamide-4-(1H-imidazol-1-yl)aniline Ternary Complexs

ZHENG Ling-Ling TAN Cheng-Kang TONG Ming-Liang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract: Reactions of sodium dicyanamide (Na(dca)) and 4-(1H-Imidazol-1-yl)aniline (L) with MnCl₂·4H₂O or CoCl₂·6H₂O generate two new complexes, 0D [Mn(L)₂(dca)₂(H₂O)₂] (**1**) and 2D coordination polymer of [Co(L)₂(dca)](dca)_{0.5}(ClO₄)_{0.5}·1.5H₂O·MeOH (**2**), which were characterized by elemental analysis and IR. X-ray crystal structural analyses show that **1** crystallizes in triclinic space group $P\bar{1}$, **2** crystallizes in orthorhombic space group $Cmcm$. In complex **1**, both L and dca ligands coordinated to Mn(II) are in monodentate mode, while in **2**, both dca and L ligands act in μ_2 bridges to connect Co(II) ions. **2** is a 2D coordination layer with two types of cavities, adjacent layers stack each other in a face-to-face fashion to generate a 3D microporous supramolecular architecture with 1D channels along the c -axis, which are occupied by the counterions and solvates. CCDC: 609591, **1**; 609592, **2**.

Key words: 4-(1H-imidazol-1-yl)aniline; dicyanamide; manganese(II); cobalt(II)

0 引 言

近年来, 利用晶体工程来设计、剪裁和组装具有一至三维高度有序框架结构的分子固体引起人们极大的兴趣, 并已成为合成化学和材料化学中最

活跃的研究领域之一^[1-4]。二氰胺阴离子(N(CN)₂⁻, 简称 dca) 是一种潜在的多齿配体, Madelung 和 Kern 最早报道了 dca 桥连的配位聚合物^[5], Kohler 等研究了 dca 与各种 3d 金属离子的配位能力^[6]。其后的系列研究表明中性 α -和 β -[M^{II}(dca)₂]_n 以及阴离子

收稿日期: 2006-06-15。收修改稿日期: 2006-07-24。

国家自然科学基金资助项目(No.20525102, 20471069)。

*通讯联系人。E-mail: tongml@mail.sysu.edu.cn; Tel: 020-84110966

第一作者: 郑凌玲, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能配合物。

型 $[M^{II}(\text{dca})_3]_n$ -配位聚合物网显示出有趣的磁行为^[7-9]。最近,人们通过引入第二桥连配体 L 来构建 $[M^{II}(\text{dca})_2\text{L}_2]_n$ 等新型金属有机骨架的化合物^[10]。本文报道我们通过引入 4-(1-咪唑基)苯胺作为第二桥连配体构筑的一种新的含 $[\text{Co}^{II}(\text{dca})\text{L}_2]_n$ -阴离子型金属有机骨架的化合物以及在相似反应条件下得到的不同结构的锰化合物,并对其进行了元素分析、红外光谱和 X 射线单晶衍射等表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4-(1-咪唑基)苯胺(化学纯)和二氰胺钠(化学纯)为 TCI 公司产品,氯化锰(分析纯)和氯化钴(分析纯)为国内市售试剂。

Bruker Smart Apex CCD X 射线衍射仪(Bruker 公司),Bruker-EQUINOX 55 红外光谱仪 (Bruker 公司),Vario EL 元素分析仪(Elementar 公司)。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 $[\text{Mn}(\text{L})_2(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**)的合成

将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.099 g, 0.5 mmol) 的水溶液缓慢滴加到 L (0.159 g, 1.0 mmol) 和 dca (0.089 g, 1.0 mmol) 的甲醇和水的混合溶液(体积比 1:1)中,电磁搅拌 1 h 后,过滤,将得到的澄清滤液在室温下放置蒸发,5 d 后得到了黄色块状单晶。产率是 52%。配合物 **1** 的元素分析结果(%) (括号内为理论值): C, 48.55 (48.80); H, 3.81 (4.10); N, 30.71 (31.04)。

1.2.2 配合物 $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{dca})](\text{dca})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{0.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**2**)的合成

将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.116 g, 0.5 mmol) 的水溶液缓慢滴加到 L (0.159 g, 1.0 mmol) 和 dca (0.089 g, 1.0 mmol) 的甲醇-水的混合溶液(体积比 1:1)中,电磁搅拌 1 h 后,加入 NaClO_4 (0.210 g, 1.5 mmol) 的水溶液,继续搅拌 15 min 后,过滤。将澄清的滤液放在室温下慢慢蒸发,5 d 后得到了红色块状单晶。产率是 78% (根据 Co^{2+} 用量来计算)。配合物 **2** 的元素分析结果(%) (括号内为理论值): C, 45.02 (45.16); H, 4.20 (4.31); N, 25.01 (25.13)。

1.3 晶体结构测定

选取大小分别为 0.216 mm × 0.128 mm × 0.198 mm 和 0.246 mm × 0.303 mm × 0.193 mm 的配合物 **1** 和 **2** 的单晶分别置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,在 293 K 下,以石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073$ nm) 为辐射源,以 φ - ω 扫描方式,收集衍射数据。用 SAINT 程序还原数据^[11],用 SADABS 程序进行经验吸收校正^[12]。结构用直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修。全部氢原子的坐标由差值 Fourier 合成中陆续确定。所有计算用 SHELXTL-PC 程序包完成^[13]。其晶体学数据列在表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC: 609591, **1**; 609592, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complexes **1** and **2**

Identification code	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{MnN}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{Cl}_{0.5}\text{CoN}_{10.5}\text{O}_{4.5}$
Formula weight	541.46	585.18
Temperature / K	293(2)	293(2)
Wavelength	0.710 73	0.710 73
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	$Cmcm$
a / nm	0.751 98(7)	1.679 7(5)
b / nm	0.901 73(9)	2.072 8(6)
c / nm	0.987 79(9)	1.562 6(5)
α / (°)	73.078(2)	90
β / (°)	87.788(2)	90
γ / (°)	71.974(2)	90
Volume / nm ³	0.6084(1)	5.440(3)
Z	1	8
Density (calculated) / (g·cm ⁻³)	1.478	1.429

续表 1

Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.590	0.731
<i>F</i> (000)	279	2 416
Crystal size / mm	0.32 × 0.24 × 0.21	0.25 × 0.21 × 0.13
θ range for data collection / (°)	2.16 to 28.16	1.96 to 26.00
Limiting indices	$-8 < h < 9, -11 < k < 11, -12 < l < 12$	$-20 < h < 19, -23 < k < 22, -19 < l < 19$
Reflections collected	5 243	12 829
Independent reflections	2 722 ($R_{\text{int}}=0.012\ 9$)	2 728 ($R_{\text{int}}=0.063\ 6$)
Completeness / %	91.7	94.5
Max. and min. transmission	0.886 2 and 0.833 8	0.911 0 and 0.838 4
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2 722 / 5 / 185	2 728 / 53 / 220
Goodness-of-fit on F^2	1.083	1.048
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.034\ 5, wR_2=0.092\ 1$	$R_1=0.069\ 0, wR_2=0.176\ 4$
R indices (all data)	$R_1=0.036\ 9, wR_2=0.094\ 1$	$R_1=0.096\ 6, wR_2=0.196\ 9$
Largest diff. peak and hole / (e ⁺ ·nm ⁻³)	290 and -206	1 083 and -930

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角

Table 2 Bond lengths (nm) and angles (°) for 1 and 2

1					
Mn(1)-N(1)	0.221 4(2)	Mn(1)-O(1w)	0.219 8(1)	Mn(1)-N(4)	0.223 2(1)
O(1w)-Mn(1)-N(1a)	91.07(6)	O(1w)-Mn(1)-N(4a)	90.16(5)	O(1w)-Mn(1)-N(4)	89.84(5)
O(1w)-Mn(1)-N(1)	88.93(6)	N(1)-Mn(1)-N(4a)	90.52(6)	N(1)-Mn(1)-N(4)	89.48(6)
2					
Co(1)-N(1)	0.210 6(7)	Co(1)-N(5b)	0.225 6(7)	Co(1)-N(5c)	0.225 6(7)
Co(1)-N(3)	0.212 5(7)				
N(1a)-Co(1)-N(3)	90.7(3)	N(1a)-Co(1)-N(5b)	87.5(3)	N(3)-Co(1)-N(5b)	84.8(3)
N(1)-Co(1)-N(3)	89.3(3)	N(1)-Co(1)-N(5b)	92.5(3)	N(3)-Co(1)-N(5c)	95.2(3)

Symmetry codes for 1: a: $-x, -y, -z$; 2: a: $-x+1/2, -y+1/2, -z$; b: $-x+1/2, y-1/2, z$; c: $x, -y+1, -z$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

用 KBr 压片, 在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内测定配合物 1 和 2 的 FTIR 光谱。结果显示, 配合物 1 在 2 289, 2 221 和 2 153 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属于 dca 的不对称和对称 C≡N 振动^[14], 而在配合物 2 中, dca 的不对称和对称 C≡N 振动则出现在 2 258, 2 183 cm⁻¹ 处。配合物 1 和 2 中 N-H 和 O-H 的振动分别出现在 3 318~3 571 cm⁻¹ 和 3 144~3 591 cm⁻¹ 区域。2 中 1 090, 1 064 cm⁻¹ 的吸收峰可指认为 ClO₄⁻ 的伸缩振动。

2.2 晶体结构

2.2.1 配合物 1 的晶体结构

如图 1 所示, 配合物 1 是 1 个中心对称的单核结构, 锰(II)离子以略有畸变的八面体方式分别与一对处于反位的单齿 L 配体的 2 个咪唑 N 原子, 一对处于反位的单齿 dca 配体的 2 个 N 原子和一对处于反位的水分子配位。Mn-N_{dca} 为 0.221 46(15) nm, 比文献报道的略短^[15]。L 配体的氨基没有参与配位, 其咪唑环与苯环不共面, 二面角为 14.0°。

有趣的是, 配合物 1 中存在着丰富的氢键作用(表 3)。每个配合物分子中的一对反式配位水分子作为氢键给体分别与 4 个相邻配合物分子的 dca 的末端氨基氮原子和 L 的氨基氮原子形成 O(1w)-H(1wb)⋯N(3c) 和 O(1w)-H(1wa)⋯N(6b) 氢键, 相应的氢键参数为 O⋯N=0.282 2(2) nm 和 0.285 0(2) nm, ∠O-H⋯N=164(2)° 和 172(2)°。这些氢键作用将单核

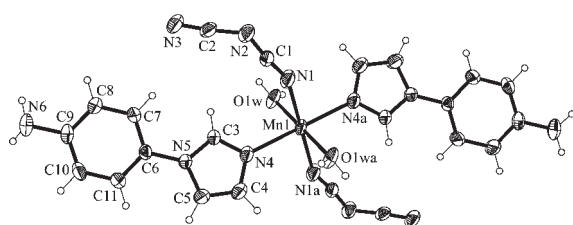
表 3 配合物 1 和 2 中的氢键参数
Table 3 Hydrogen bonds for 1 and 2

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
1				
O(1w)-H(1wa)···N(6b)	0.085 4(9)	0.200(1)	0.285 0(2)	172(2)
O(1w)-H(1wb)···N(3c)	0.084 1(9)	0.200(1)	0.282 2(2)	164(2)
N(6)-H(6b)···N(1d)	0.091(1)	0.256(2)	0.325 2(2)	133(2)
2				
N(5)-H(5a)···O(4f)	0.092(2)	0.213(3)	0.304 8(12)	169(8)
N(5)-H(5a)···O(2h)	0.093(2)	0.235(3)	0.326 4(15)	170(8)
O(4)-H(4o)···N(8)	0.085 0(2)	0.199(2)	0.284(2)	178(19)
O(1w)-H(1w)···O(2w)	0.085 0(2)	0.200(3)	0.280(3)	155(1)
O(2w)-H(2wb)···O(2wi)	0.085	0.227	0.294(6)	135.9
O(2w)-H(2wa)···N(2)	0.085	0.209	0.294(3)	179.9
C(3)-H(3)···O(3)	0.093	0.234	0.3223(19)	158.3
C(4)-H(4)···N(6)	0.093	0.253	0.343 3(14)	163.4

Symmetry codes for **1**: b: $x, y-1, z+1$; c: $-x, -y, -z-1$; d: $x-1, y+1, z-1$; **2**: f: $-x, y, -z+1/2$; h: $x+1/2, y+1/2, z$;

i: $-x+1, -y+1, -z$.

配合物分子拓展成 1 个二维氢键网络结构, 如图 2 所示。而且, 相邻氢键层进一步通过苯环与 dca 配体的中间氮原子间弱的 C-H...N 氢键 ($C\cdots N=0.347 0(2)$ nm, $\angle C-H\cdots N=147.2(2)^\circ$) 以及配体 L 的氨基与 dca 配体的配位氮原子间弱的 N-H...N 氢键作用 ($N\cdots N=0.325 3(2)$ nm, $\angle N-H\cdots N=133(2)^\circ$) 连接成三维的超分子体系。



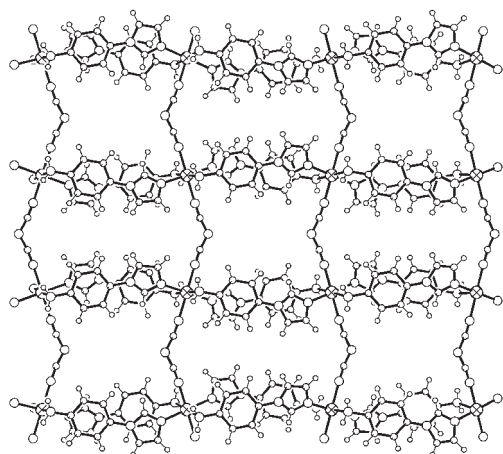


图4 配合物2的二维层状结构

Fig.4 Coordination layer with two types of cavities in 2

向形成一维通道,根据 PLATON^[16]计算,孔洞的体积占有率为 34.9%。 ClO_4^- 和未配位的 dca⁻作为平衡离子与客体水分子和甲醇分子占据着这些 1D 通道,通过与主体骨架间的氢键作用稳定下来。甲醇分子与未配位 dca⁻的 1 个氰基氮形成 $\text{O}\cdots\text{N}$ 氢键($\text{O}\cdots\text{N}=0.284(2)$ nm, $\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}=178(19)^\circ$)。甲醇分子还作为氢键受体与配位氨基形成 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键 ($\text{N}\cdots\text{O}=0.3048(12)$ nm, $\angle\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=169(8)^\circ$)。客体水分子之间通过相互间的氢键作用稳定在通道中($\text{O}\cdots\text{O}$ 距离

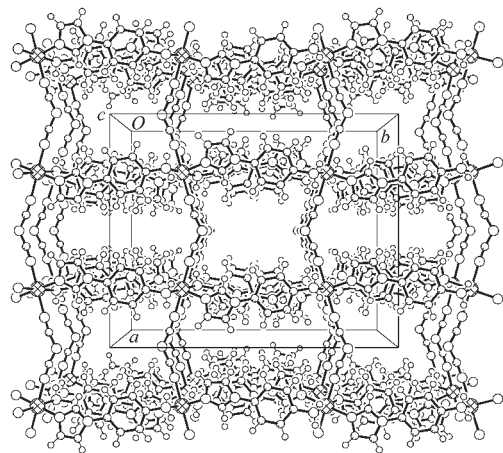


图5 配合物2的具有一维通道的三维超分子建筑

Fig.5 3D supramolecular architecture with 1D channels in 2

分别为 $0.280(3)$ nm 和 $0.294(6)$ nm,键角为 $155(1)^\circ$, 135.9°)。其中一种客体水分子还与氨基间形成 $\text{O}(2w)-\text{H}(2wa)\cdots\text{N}$ 氢键($\text{O}\cdots\text{N}=0.294(3)$ nm, $\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}=179.9^\circ$)。 ClO_4^- 作为受体与配位氨基间形成 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键($\text{O}\cdots\text{N}=0.326\ 4(15)$ nm, $\angle\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=170(8)^\circ$)。除此之外,主客体间也存在弱的 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键,其键长分别为 $0.323\ 3(19)$ nm 和 $0.343\ 3(14)$ nm,键角分别为 158.3° 和 163.4° 。

参考文献:

- [1] Holman K T, Pivovar A M, Swift J A, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:107~118
- [2] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**,**37**:1460~1494
- [3] Rao C N R, Natarajan S, Vaidhyanathan R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:1466~1496
- [4] Lin B, Kesanli W. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:305~326
- [5] Madelung W, Kern E. *Liebigs Ann. Chem.*, **1922**,**427**:1~3
- [6] Kohler H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**,**331**:237~248
- [7] Batten S R, Murray K S. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:103~130
- [8] Tong M L, Wu Y M, Tong Y X, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:2385~2388
- [9] Tong M L, Wu Y M, Chen X M, et al. *New J. Chem.*, **2003**, **27**:779~782
- [10] Gao E Q, Bai S Q, Wang Z M, et al. *Dalton Trans.*, **2003**: 1759~1764
- [11] Software Packages SMART and SAINT, Siemens Analytical X-ray Instrument Inc., Madison, WI, **1996**.
- [12] SHELXTL, Version 5.1, Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, **1997**.
- [13] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [14] Kohler H, Kolbe A, Lux G. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, **428**:103~114
- [15] Shi Q, Cao R, Li X. *New J. Chem.*, **2002**,**26**:1397~1399
- [16] Spek A L. *PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2001**.