

超分子化合物[Ag(4,4'-bipyridine)]ClO₄和 [Ag(4,4'-bipyridine)]H₂PO₄·2H₂O的合成与晶体结构

杨仕平¹, 郑绍良², 陈红梅¹, 张凡¹, 余锡宾¹

(1. 上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234; 2. 中山大学 化学化工学院, 广州 510275)

摘要: 用4,4'-联吡啶分别与高氯酸银、磷酸二氢银反应,得到了化合物[Ag(4,4'-bipyridine)]ClO₄ 1和[Ag(4,4'-bipyridine)]H₂PO₄·2H₂O 2,通过单晶X射线衍射对它们的结构进行了确证. 数据为: 1 三斜晶系, P-1空间群, $M_r = 363.50$, $a = 8.181(8)$, $b = 8.747(4)$, $c = 8.921(7)$ Å, $\beta = 80.35(1)^\circ$, $\gamma = 74.64(1)^\circ$, $\delta = 73.48(1)^\circ$, $V = 587.2(8)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 356$, $D_c = 2.056$ g cm⁻³, $\mu = 1.951$ mm⁻¹, $R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1301$; 2 单斜晶系, P2/c空间群, $M_r = 397.07$, $a = 8.566(6)$, $b = 8.807(7)$, $c = 18.729(17)$ Å, $\beta = 101.37(1)^\circ$, $V = 1385.2(19)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 792$, $D_c = 1.904$ g cm⁻³, $\mu = 1.596$ mm⁻¹, $R_1 = 0.0714$, $wR_2 = 0.1834$; 结构分析表明,二者皆为一维链状结构. 分子间通过静电引力、氢键使得化合物构成二维的超分子化合物.

关键词: Ag 配合物; 合成; 晶体结构; 超分子

中图分类号: O611.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2004)01-0073-05

0 引言

通过弱相互作用力(静电作用力、氢键、范德华力等的协同)而进行的分子识别和分子组装是自然界中的普遍现象,近年来对超分子化合物的研究已成为化学、物理、生物、材料、信息等领域的学科交叉的研究热点^[1]. 在材料、催化、药物、生物工程等领域显示了广泛的应用前景^[2~5]. 我们用4,4'-联吡啶分别与高氯酸银、磷酸二氢银作用,自组装合成了[Ag(4,4'-bipyridine)]ClO₄ 1和[Ag(4,4'-bipyridine)]H₂PO₄·2H₂O 2链状化合物,分子间通过氢键与弱的静电引力作用,使得分子在固态下构成二维的结构. 本文报道它们的合成与晶体结构.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

收稿日期: 2003-06-09

基金项目: 国家自然科学基金(No. 30100118); 上海市自然科学基金(No. 03ZR14073); 上海市教委青年基金资助(No. 03DQ23); 上海师范大学博士启动基金(No. 870); 上海师范大学应用化学重点学科基金(No. 1).

作者简介: 杨仕平(1969-), 男, 博士, 上海师范大学生命与环境科学学院副教授.

Perkin Elmer 240 型元素分析仪(美国), FT-IR 5DX 红外光谱仪(KBr 压片, 美国), Siemens R3m 四圆衍射仪(德国); 4,4'-联吡啶、高氯酸银、磷酸二氢银(AR, Aldrich). 溶剂为 AR 级.

1.2 配合物的合成

[Ag(4,4'-bipyridine)]ClO₄ **1** 取 4,4'-联吡啶 2 mmol (0.310 g), 溶于 10 mL 无水甲醇中, 然后将 15 mL 含有 2 mmol AgClO₄ (0.410 g) 的乙腈溶液加入到上述溶液中, 搅拌 30 min 后, 过滤, 滤液置于盛有乙醚的容器内扩散, 7 d 后, 析出无色晶体. 产率为 70%. 其组成为 AgC₁₀N₂H₈ClO₄. 元素分析(w%, 括号里为理论值): Found: C, 33.09 (33.04); H, 2.19 (2.22); N, 7.69 (7.71) %.

[Ag(4,4'-bipyridine)]H₂PO₄·2H₂O **2** 取 4,4'-联吡啶 2 mmol (0.310 g), 溶于 10 mL 甲醇中, 然后将 15 mL 含有 2 mmol AgH₂PO₄ (0.410 g) 的乙腈溶液加入到上述溶液中, 搅拌 50 min 后, 过滤, 滤液置于阴暗无光处放置, 30 d 后, 析出无色晶体. 产率为 30%. 其组成为 AgC₁₀H₁₄N₂O₆P. 元素分析(w%, 括号里为理论值): Found: C, 29.03 (30.25); H, 3.52 (3.55); N, 7.02 (7.06) %.

1.3 晶体结构的测定

晶体 **1** 和 **2** 的 X 射线数据采用 Siemens R3m 衍射仪测定, 用 Mo K α 辐射($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$), 以扫描方式收集数据, 并进行 Lp 因子校正和半经验吸收校正. 先用重原子法或直接法确定金属原子位置及部分其他非氢原子, 然后用差值函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标, 并用理论加氢法得到氢原子位置或从差值傅立叶图上找到. 用全矩阵最小二乘法基于 F^2 对结构进行修正. 计算工作在 PC-586 微机上用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序完成^[6~8]. 配合物的晶体结构参数、选择键长与键角见表 1 和表 2.

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体结构参数

	1	2
Empirical formula	AgC ₁₀ N ₂ H ₈ ClO ₄	C ₁₀ H ₁₄ AgN ₂ O ₆ P
Formula weight	363.50	397.07
Crystal system	Triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P2/c
Unit cell dimensions		
a (\AA)	8.181(8)	8.566(6)
b (\AA)	8.747(4)	8.807(7)
c (\AA)	8.921(7)	18.729(17)
(deg)	80.350(1)	
(deg)	74.64	101.37(1)
(deg)	73.48(1)	
Volume (\AA^3)	587.2(8)	1385.2(19)
Z	2	4
ρ_{calc} (g cm^{-3})	2.056	1.904
μ (mm^{-1})	1.951	1.596
$F(000)$	356	792
Crystal size (mm)	0.15 \times 0.15 \times 0.20	0.15 \times 0.25 \times 0.25
range	3.13 to 29.99	2.31 to 28.01
Reflections collected	3416	3192
Independent reflections	3405 ($R_{\text{int}} = 0.0140$)	2948 ($R_{\text{int}} = 0.0336$)
Data / restraints / parameters	3405 / 8 / 200	2948 / 0 / 182
Goodness-of-fit on F^2	1.408	1.075
Final R indices [$I > 2$ (σ)]	$R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1301$	$R_1 = 0.0714$, $wR_2 = 0.1834$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0584$, $wR_2 = 0.1390$	$R_1 = 0.1297$, $wR_2 = 0.2511$
Larg. diff. peak and hole ($e \text{\AA}^{-3}$)	1.085 and -1.516	1.370 and -0.999

表 2 化合物 1 和 2 的选择键长(Å)和键角(°)

1					
Bond lengths					
Ag(1)	N(2a)	2.147(3)	Ag(1)	N(1)	2.145(3)
Ag(1b)	O(1)	2.965(3)	Ag(1)	O(1)	2.864(3)
Ag(1b)	O(3)	3.024(3)			
2					
Ag(1)	N(1)	2.152(10)	Ag(1)	N(2)	2.171(11)
Ag(1)	O(1)	2.646(3)	O(1w)	O(1we)	2.66(4)
O(1w)	O(2w)	2.52(3)	O(4e)	O(2w)	2.896(17)
O(1w)	O(2)	2.755(14)			
Bond angles					
1					
N(2a)	Ag(1)	N(1)	174.87(13)		
2					
N(1)	Ag(1)	N(2a)	165.0(4)		

Symmetry code: 1 a) $x, y+1, z-1$; b) $x, y-1, z+1$; 2 a) $x+1, -y-1, z+1/2$, e) $-x+1, y, -z+1/2$.

2 结果和讨论

[Ag(4,4'-bipyridine)]ClO₄ 1: 配合物 1 由一个 Ag(I)、一个 4,4'-联吡啶和一个高氯酸根组成,其晶体结构见图 1。中心金属离子 Ag(1) 采用常见的线性配位方式,其配位 N 原子分别来自于不同配体的吡啶 N 原子[N(1)、N(2a)],其键长 Ag-N(1)和 Ag-N(2a) 分别为 2.145(3)和 2.147(3) Å,这与文献中的 Ag-N_(py)的键长相一致^[9],N(1)-Ag-N(2a)为 174.87(13)°,这也与文献中的 N_(py)-Ag-N_(py)相一致^[9]。进一步分析表明,ClO₄⁻中 O(1)与 Ag(1)的距离为 2.864(3) Å,表明 O(1)与 Ag(1)有弱的相互作用^[10];O(1)与 H(1a)的距离为 2.657(3) Å,这个距离与(C)H⁺...N⁻,(C)H⁺...F⁻,(C)H⁺...O⁻[11~13]的距离相接近,表明 O(1)与 H(1a)有弱的氢键,这两方面的作用,导致 N(1)-Ag-N(2a)的角度稍偏离了 Ag(I) sp 杂化的 180°。4,4'-联吡啶利用两端的配位原子(N(1), N(2))进行配位,导致了整个分子成为了一维的链状化合物。整个分子中,相邻吡啶环的二面夹角为 10.6°,因此认为整个分子的吡啶环基本保持在一个平面之内。

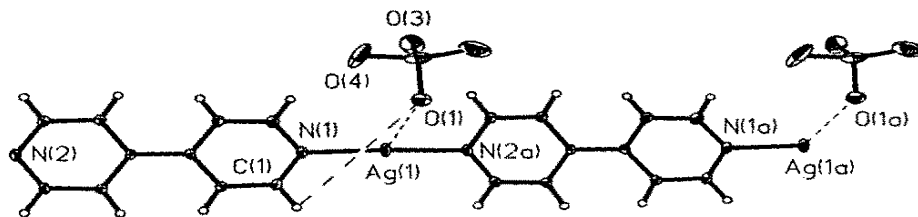
图 1 [Ag(4,4'-bipyridine)]ClO₄的晶体结构

图 2 为 1 化合物的晶胞堆积图,从图上可以看到,高氯酸根的 O(1),O(3)原子与临近的 Ag(I)具有弱的作用(O(1)-Ag(1) = 2.864(3) Å,O(1)-Ag(1b) = 2.965(3) Å;O(3)-Ag(1b) = 3.024(3) Å),Ag(1)与 Ag(1b)的距离为 3.597(3) Å,这比 Ag(I)的范德华半径之和 3.44 Å大,表明两者不存在相互作用^[10]。在 Ag(I)周围的二高氯酸根离子为中心对称,因此通过高氯酸根阴离子与 Ag(I)的这

种弱的相互作用,使得线形的 $[Ag(4,4'$ bipyridine)] ClO_4 分子在固态下扩展为二维的超分子化合物.在相互叠加的超分子链中,每个吡啶环都基本处在交错的位置,没有发现相邻吡啶环...相互作用的存在.

$[Ag(4,4'$ bipyridine)] $H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 2 晶体结构分析表明,配合物 2 是由一个 Ag(I)、一个 4,4' 联吡啶、两个水分子和一个磷酸二氢根组成,其晶体结构如图 3 所示.中心金属离子 Ag(I) 与 1 一样,也采用常见的直线性配位方式,其配位 N 原子分别来自于不同配体的吡啶 N 原子[N(1)、N(2a)],其键长 Ag-N(1)和 Ag-N(2a) 分别为 2.152(10)和 2.171(11) Å,这与 1 和文献中的 Ag-N(py)的键长相一致^[9],N(1)-Ag-N(2a)为 165.0(4)°,这比 1 中的角度小,也与文献中的 N(py)-Ag-N(py)相一致^[9].进一步分析表明, $H_2PO_4^-$ 中 O(1) 与 Ag(I) 的距离为 2.646(3) Å,比 1 中的 O(1) 与 Ag(I) 的距离短,表明 O(1) 与 Ag(I) 有弱的相互作用且比 1 中 O(1) 与 Ag(I) 的作用要强;在分子中由于水分子的存在,使得水分子之间和水分子与磷酸二氢根之间存在较多的氢键(O(1w)-O(2w) = 2.52(3), O(1w)-O(1we) = 2.66(4), O(1w)-O(2) = 2.896(17), O(4e)-O(2w) = 2.755(14) Å,以上两方面导致了 N(1)-Ag-N(2a) 键角比 1 的相应的键角小.与 1 相一致,4,4' 联吡啶利用两端的配位原子(N(1)、N(2))进行配位,导致整个分子成为了一维的链状化合物.整个分子中,相邻吡啶环的二面夹角为 2.6°,比 1 中的二面角为小,因此认为整个分子的吡啶环保持在一个平面之内.

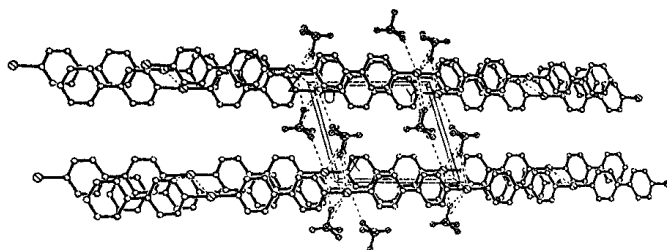


图 2 $[Ag(4,4'$ bipyridine)] ClO_4 的二维结构(c 轴)

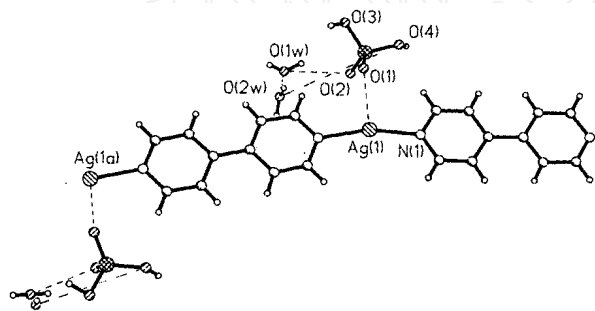


图 3 $[Ag(4,4'$ bipyridine)] $H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 的晶体结构

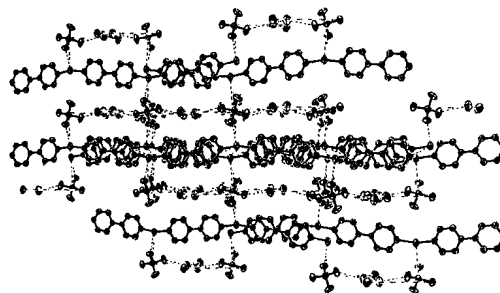


图 4 $[Ag(4,4'$ bipyridine)] $H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 的二维结构(b 轴)

图 4 为 2 化合物的晶胞堆积图(b 轴),从图上可以看到, $H_2PO_4^-$ 的 O(1) 原子与临近的 Ag(I) 具有弱的作用(O(1)-Ag(1) = 2.646(3) Å,在 Ag(I) 周围的相邻的 $H_2PO_4^-$ 为中心对称,且各自连接一个 Ag(I),它们之间的距离为 3.872(3) Å,这比 1 中 Ag(I) 的距离和 Ag(I) 的范德华半径之和 3.44 Å 都大,表明两者不存在相互作用.因此通过 $H_2PO_4^-$ 阴离子与 Ag(I) 的这种弱的相互作用,使得线形的 $[Ag(4,4'$ bipyridine)] $H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 分子在固态下扩展为二维的超分子化合物.在相互叠加的超分子链中,每个吡啶环与 1 中相似,都基本处在交错的位置,没有发现相邻吡啶环...相互作用的存在.

参考文献:

- [1] 游效曾,孟庆金,韩万书. 配位化学进展[M]. 北京:高等教育出版社,2000. 245.
- [2] LEHEJ M. Perspective in supramolecular chemistry from molecular recognition towards molecular information processing and self organization[J]. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1990, 29: 1304.
- [3] ARENDS I W C E, SHELDON R A, WALLAU M, SCHUCHARDT U. Oxidation transformation of organic

- compounds mediated by redox molecular sieves[J]. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1997, 36: 1145.
- [4] CHEN C T, SUSTICK K S. One dimensional coordination polymers applications to material science[J]. *Coord Chem Rev*, 1993, 128: 293.
- [5] KOU H Z, GAO S, MA B Q, LIAO D Z. Crystal structure and magnetic properties of a new two dimensional cyanobridged bimetallic assembly $[Ni(L')_3][Cr(CN)_5(NO)]_2 \cdot 10H_2O$ ($L' = 3,10$ dimethyl 1,3,5,8,10,12 hexaazacyclotetradecane) [J]. *Chem Commun*, 2000, 8: 713.
- [6] SHELDRIK G M. SHELXS 97, Program for X Ray Crystal Structure Determination[M]. University of Göttingen, 1997.
- [7] SHELDRIK G M. SHELXL 97, Program for X Ray Crystal Structure Refinement[M]. University of Göttingen, 1997.
- [8] International Tables for Crystallography(Vol C) [Z], Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1992. Tables 4.2. 6.8 and 6.1.1.4.
- [9] TONG M L, CHEN X M, YE B H, NG S W. Helical silver (I) $2,4'$ bipyridine chains organized into 2 D networks by metal counterion or metal metal bonding. structure of $[Ag(2,4'$ bipyridine)] $X(X = NO_3^-$ or $ClO_4^-)$ [J]. *Inorg Chem*, 1998, 37, 5278.
- [10] YANG S P, CHEN X M, JIL N. Influence of the counter ions and ligands on the crystal structures of silver(I) helicates with di Schiff bases containing imidazole groups[J]. *J Chem Soc, Dalton Tran*, 2000, 2337.
- [11] SU W P, HONG M C, CAO R, WENG J B, ZHOU Z Y, CHAN S C A. Luminescent property of a Supramolecular Silver(I) thiolate complex based on secondary Ag S interactions and hydrogen bonds[J]. *Chinese J Chemistry*, 2001, 9: 817.
- [12] SHIMIZU G K H, ENRIGHT G D, RATCLIFFE C I, RIPMEESTER J A, WAYNER D D M. Self assembly of lamellar and expanded lamellar coordination networks[J]. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1998, 37: 1407.
- [13] JUNG O S, PIERPONT C G. Photomechanical polymers synthesis and characterization of a polymeric pyrazine bridged cobalt semigunonate catecolate complex[J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2229.

Synthesis and Crystal Structure of Chain Compounds

$[Ag(4,4'$ bipyridine)] ClO_4 and $[Ag(4,4'$ bipyridine)] $H_2PO_4 \cdot 2H_2O$

YANG Shi ping¹, ZHENG Shao liang², HE Xiang hong¹, CHENG Hong mei¹, YU Xi bin¹

(1. Colloge of Life and Environment Sciences, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Two complexes, $[Ag(4,4'$ bipyridine)] ClO_4 **1** and $[Ag(4,4'$ bipyridine)] $H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ **2**, were obtained by self assembly of AgX ($X = ClO_4^-$, $H_2PO_4^-$) with $4,4'$ bipyridine. Data: **1**, Triclinic, $P\bar{1}$, $M_r = 363.50$, $a = 8.181(8)$, $b = 8.747(4)$, $c = 8.921(7)$ Å, $\beta = 80.35(1)^\circ$, $\gamma = 74.64(1)^\circ$, $\alpha = 73.48(1)^\circ$, $V = 587.2(8)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 356$, $D_c = 2.056$ g cm⁻³, $\mu = 1.951$ mm⁻¹, $R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1301$; **2**, monoclinic, $P2_1/c$, $M_r = 397.07$, $a = 8.566(6)$, $b = 8.807(7)$, $c = 18.729(17)$ Å, $\beta = 101.37(1)^\circ$, $V = 1385.2(19)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 792$, $D_c = 1.904$ g cm⁻³, $\mu = 1.596$ mm⁻¹, $R_1 = 0.0714$, $wR_2 = 0.1834$; X ray single crystal diffraction shows that the compounds have a one dimensional chain structure, and the compounds are formed two dimensional construction by inter- or intra molecular hydrogen bonds and electrostatic forces in solid.

Key words: Silver(I) complex; Synthesis; Crystal structure; Supramolecule