

Crystal Syntheses and Structures of Ag⁺ Complex with 2,4-Dichlorobenzoic Acid and 4,4'-Bipyridyl Ligands

Chuangqiang Zhang, Shaonan Luo, Xiaomin Hao*, Changsheng Gu, Zhaoxia Zhang, Yong Li

School of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang Guangdong
Email: *Hxmin2005@126.com

Received: Oct. 25th, 2019; accepted: Nov. 8th, 2019; published: Nov. 15th, 2019

Abstract

New coordination complex $[C_{27}H_{19}Ag_2Cl_2N_5O_5]_n$ was synthesized by natural evaporation methods using 2,4-Dichlorobenzoic acid, 4,4'-dipyridyl and AgNO₃ as raw materials. And the complex was characterized by elemental analysis, and FT-IR and X-ray single-crystal structure analysis. The result shows that the complex is one-dimensional structure. There are C-H...O, C-H...Cl, C-H... π and π ... π intermolecular interaction contributing to 3D supramolecular structure.

Keywords

Complex, 2,4-Dichlorobenzoic Acid, Crystal Structure

2,4-二氯苯甲酸和4,4'-联吡啶与Ag⁺的单晶合成和结构

张创强, 骆绍南, 郝晓敏*, 谷长生, 张兆霞, 李泳

广东海洋大学化学与环境学院, 广东 湛江
Email: *Hxmin2005@126.com

收稿日期: 2019年10月25日; 录用日期: 2019年11月8日; 发布日期: 2019年11月15日

摘要

本文以2,4-二氯苯甲酸、4,4'-联吡啶和硝酸银为原料, 采用自然挥发法制备了新的配合物*通讯作者。

文章引用: 张创强, 骆绍南, 郝晓敏, 谷长生, 张兆霞, 李泳. 2,4-二氯苯甲酸和4,4'-联吡啶与Ag⁺的单晶合成和结构[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(6): 456-462. DOI: 10.12677/hjct.2019.96064

$[C_{27}H_{19}Ag_2Cl_2N_5O_5]_n$, 并对其进行了元素分析、红外光谱和X-射线单晶衍射的表征。结果表明, 配合物为一维结构, 其中, 配合物中存在C-H...O、C-H...Cl、C-H... π 和 π ... π 分子间作用, 并以此形成了3D超分子结构。

关键词

配合物, 2,4-二氯苯甲酸, 晶体结构

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2,4-二氯苯甲酸中文别名也称 2,4-二氯安息香酸, 可用作医药、染料、农药中间体, 也可用于制作硅橡胶的阻燃剂、除草剂的安全剂、导电性硅橡胶的抗氧剂、热变色物质的颜色扩展剂等, 是应用广泛的有机合成中间体。如用于抗疟疾药盐酸阿的平、非汞利尿药的生产, 它与胍反应生成的嘧啶化合物可以做神经原保护剂, 与嘧啶或吡嗪磺酰胺烷基醇作用形成杀霉菌剂, 也是除草剂苄草啶和吡啶特的中间体, 与二氯苯反应可以形成含有离子键的高分子隔热性材料[1] [2] [3]。含有平面芳香环的吡啶类氮杂环化合物容易形成 π - π 堆积, 也可以通过静电作用、疏水作用、范德华力等非共价键的方式相互作用形成堆积, 其特殊的结构给予了其化合物许多独特的功能, 吸引了大量的科研专家对其进行性能研究[4] [5] [6] [7]。但迄今为止, 银与 2,4-二氯苯甲酸和 4,4'-联吡啶配合物的晶体结构尚未见研究。为进一步探索银配合物的结构与性能的关系, 我们以硝酸银与 2,4-二氯苯甲酸和 4,4'-联吡啶为原料, 合成了银的配合物 $[C_{27}H_{19}Ag_2Cl_2N_5O_5]_n$ 。用 X-射线单晶衍射测定了该配合物的晶体结构。配合物合成的反应式: $nC_7H_3Cl_2O_2 + 2nC_{10}H_8N_2 + 2nAgNO_3 = [C_{27}H_{19}Ag_2Cl_2N_5O_5]_n$, 此配合物反应机理为取代反应机理[8]。

2. 实验

2.1. 实验材料

原料和试剂: 2,4-二氯苯甲酸、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸、4,4'-联吡啶、硝酸银等试剂均为市售分析纯, 实验前未作纯化处理。

主要仪器: Bruker Smart APEX II CCD 单晶 X-射线衍射仪, PerkinElmer Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪, 元素分析是在意大利 Carlo Erba 1106 型元素分析仪上测定等。

2.2. 配合物的合成

精确称取 1 mmol 2,4-二氯苯甲酸溶于 10 ml 水 - 无水乙醇混合液(水:乙醇 = 10:1)中, 用 0.15 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值到 7~8; 称取 1 mmol 4,4'-联吡啶溶于 5 ml 无水乙醇中, 加入 2,4-二氯苯甲酸钠溶液中, 形成混合配体溶液; 称取 1 mmol 硝酸银溶于 5 ml 水中。待完全溶解后, 将硝酸银溶液加入混合配体溶液中, 在室温下搅拌 30 min, 过滤, 形成滤液。将滤液在室温下保存, 数周后析出无色晶体, 分子式为 $[C_{27}H_{19}Ag_2Cl_2N_5O_5]_n$ 。元素分析结果[%, 实验值(计算值)]: C41.49 (41.57), N8.77 (8.98), H2.89 (2.45)。

2.3. X 射线衍射实验

配合物的晶体结构是在 Bruker SMART APEX CCD 型衍射仪上完成。在 293 K 温度下, 采用经石墨

单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$), 扫描方式为 ω 扫描。设定衍射实验时所需电流电压为 40 毫安 50 千伏, 根据晶体的类别、大小和衍射强度等设定衍射实验时所需时间。在适宜衍射角范围内收集衍射数据。

2.4. 单晶结构分析

配合物晶体衍射数据的还原使用 TEXSAN 程序完成, 晶体结构分析工作是在 PC 机上用 SHELX 97 程序系统进行解析。所有配合物的衍射强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正, 采用直接法或 Patterson 法, 并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。

配合物晶体属三斜晶系, $P-1$ 空间群, 晶胞参数 $a = 7.490(8) \text{ \AA}$, $b = 11.290(11) \text{ \AA}$, $c = 18.79(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.85(2)^\circ$, $\beta = 97.86(2)^\circ$, $\gamma = 109.341(15)^\circ$, $V = 1445(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.793 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.586 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 768$, $R = 0.02650$, $wR = 0.05805$, $w = 1/\left[\sigma^2(F_o^2) + (0.6570P)^2 + 0.4555P\right]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma) = 0.004$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{\max} = 0.952 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\min} = -1.756 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ 。

Table 1. Major bond lengths (\AA) and bond angles ($^\circ$) for the complex

表 1. 配合物的主要键长(\AA)和键角($^\circ$)

Bond	Length (\AA)	Bond	Angle/ $^\circ$
Ag(1)-N(1)	2.121(13)	N(1)-Ag(1)-N(2)#1	173.0(6)
Ag(1)-N(2)#1	2.152(14)	N(3)-Ag(2)-N(4)#2	174.5(5)
N(2)-Ag(1)#3	2.152(14)	C(9)-N(1)-Ag(1)	132.1(17)
Ag(2)-N(3)	2.079(10)	C(10)-N(1)-Ag(1)	115.4(12)
Ag(2)-N(4)#2	2.195(12)	C(26)-N(4)-Ag(2)#4	117.0(14)
N(4)-Ag(2)#4	2.195(12)	C(16)-N(2)-Ag(1)#3	127.7(15)
Cl(2)-C(3)	1.61(2)	C(15)-N(2)-Ag(1)#3	117.5(12)
O(2)-C(1)	1.36(3)	C(19)-N(3)-Ag(2)	125.0(13)
Cl(1)-C(5)	1.728(18)	C(20)-N(3)-Ag(2)	122.4(11)
O(1)-C(1)	1.09(3)	C(25)-N(4)-Ag(2)#4	114.7(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x, y + 1, z$; #2 $x + 1, y + 1, z$; #3 $x, y - 1, z$; #4 $x - 1, y - 1, z$.

Table 2. Hydrogen bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for the complex

表 2. 配合物的氢键键长(\AA)和键角($^\circ$)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(18)-H(18A)...O(1)#4	0.93	2.48	3.40(2)	170.2
C(24)-H(24A)...O(1)#4	0.93	2.43	3.34(3)	165.5
C(25)-H(25A)...O(4)#4	0.93	2.41	3.22(3)	145.7
C(11)-H(11A)...Cl1#4	0.93	2.871	3.839	110.8
C(10)-H(10A)...O(2)	0.93	2.43	3.18(3)	138.6
C(17)-H(17A)...O(3)	0.93	2.56	3.36(4)	144.7
C(19)-H(19A)...O(5)	0.93	2.60	3.23(3)	125.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #4 $x - 1, y - 1, z$.

3. 结果与讨论

3.1. IR 光谱

采用 KBr 压片法测定了配合物的红外光谱($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)。配合物在 3567 和 3393 cm^{-1} 处出现了强且宽的 O-H 振动峰, 表明在该配合物中有水分子和氢键存在, 1620 和 1406 cm^{-1} 处的红外吸收峰可分别归属为羧基反对称和对称伸缩振动峰, 且 $\Delta\nu_{\text{CO}_2^-}$ 大于 228 cm^{-1} , 表明 2,4-二氯苯甲酸与银原子为单齿配位。 1231 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\nu(\text{C-N})$ 的振动(见图 1)。这些 IR 分析结果与其单晶结构测定的结果一致。

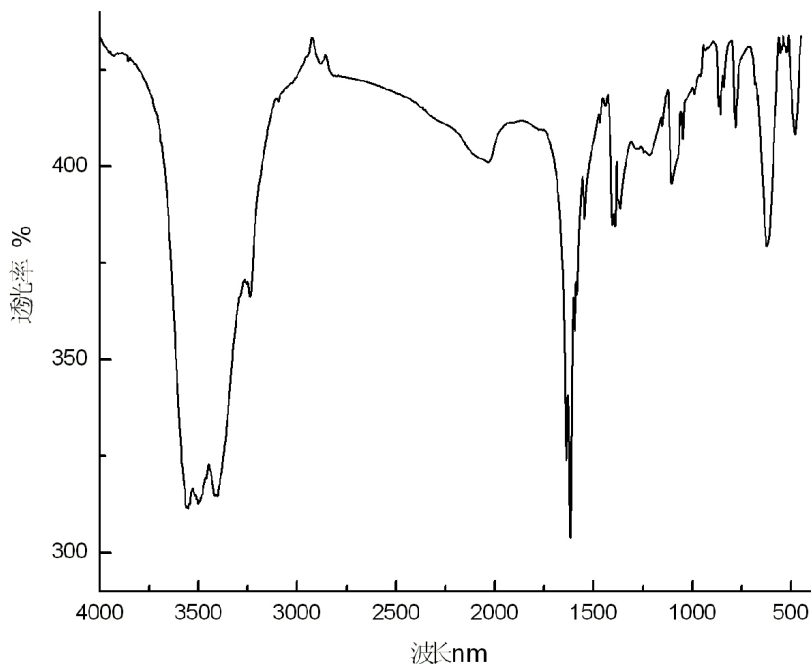


Figure 1. IR spectrum of complex 1

图 1. 配合物的红外光谱图 1

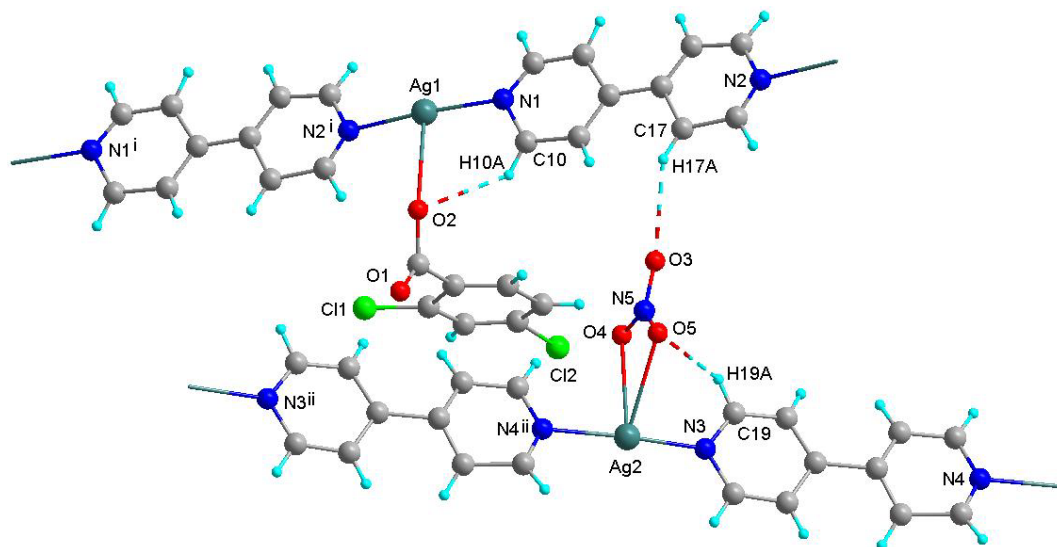


Figure 2. The structure of $[\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_5]_n$ complex

图 2. 配合物 $[\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_5]_n$ 的结构

3.2. 配合物的结构分析与讨论

配合物的主要键长和键角见表 1。该晶体的分子结构如图 2 中所示。配合物由两个银原子、4,4'-联吡啶和 2,4-二氯苯甲酸组成。两个银原子配位环境不同。Ag1 原子被 1 个 2,4-二氯苯甲酸中的 1 个 O2 原子、2 个 4,4'-联吡啶配体的 N1 原子和 N2ⁱ 原子所形成三配位 T 型配位环境。Ag2 原子被 1 个硝酸中的 2 个 O4、O5 原子、2 个 4,4'-联吡啶配体的 N3 原子和 N4ⁱⁱ 原子所形成四配位楔型配位环境(见图 2)。Ag-N 键长范围为 2.079(10)~2.195(12) Å (见表 1)。体的分子结构中存在分子内氢键, C(10)-H(10A)...O(2)、C(17)-H(17A)...O(3) 和 C(19)-H(19A)...O(5), 键角范围 3.18 (3)~3.36 (4)°, 键长范围 2.43~2.60 Å (见表 2)。

由 Ag1 和 Ag2 原子分别通过 4,4'-联吡啶形成两个一维链。由 Ag1 形成的一维链之间通过 C(11)-H(11A)...Cl1 分子间氢键形成二维层(见图 3)。

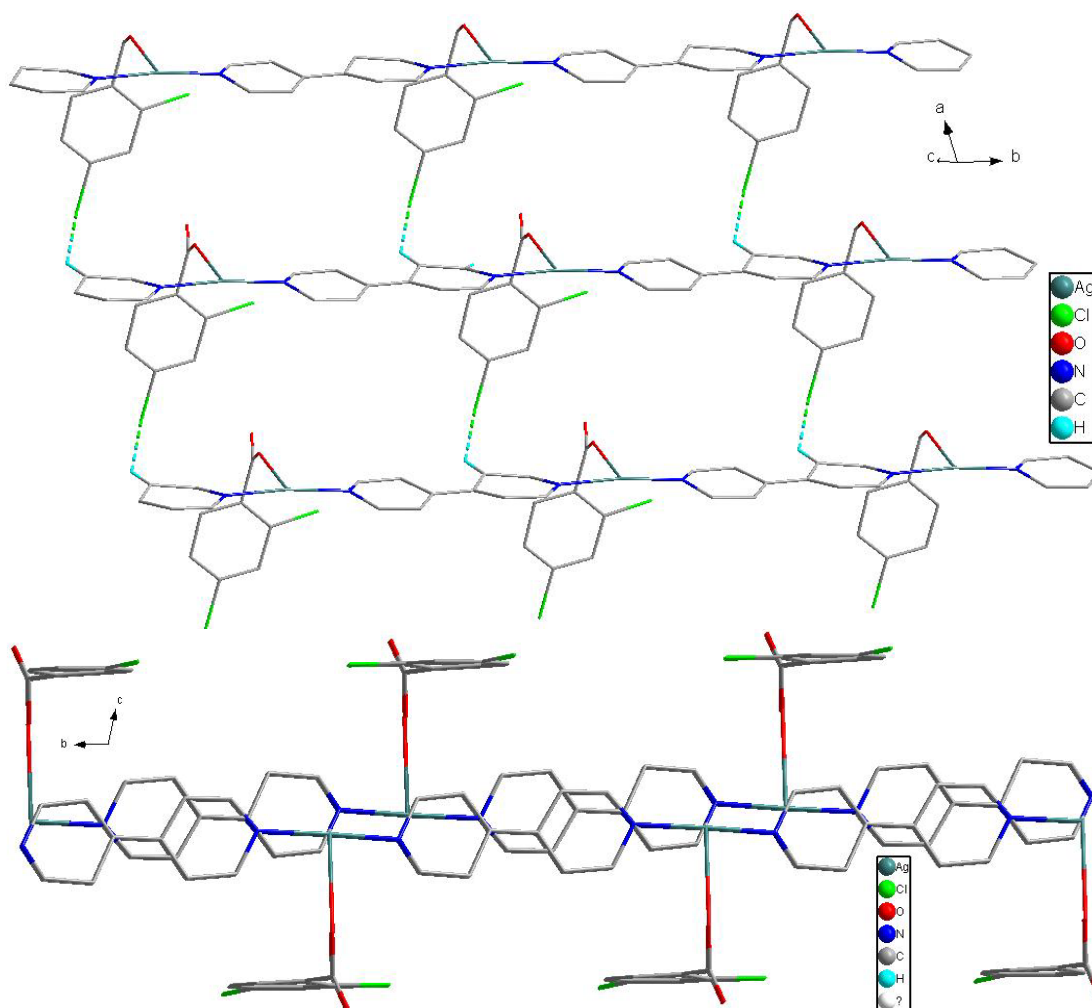


Figure 3. The Ag1 constitutes a two dimensional structure of complex

图 3. 配合物的由 Ag1 构成二维层

由 Ag2 形成的一维链之间通过 C26-H26A... π 1 = 3.542 Å (π 1 质心: N3、C18、C19、C20、C21 和 C22)和 π 1... π 2 = 3.623 Å (π 2 质心: N4、C23、C24、C25、C26 和 C27)分子间氢键形成二维层(见图 4)。

由 Ag1 构成二维层和 Ag2 构成二维层通过分子内氢键(C(17)-H(17A)...O(3))构成三维结构(见图 5)。

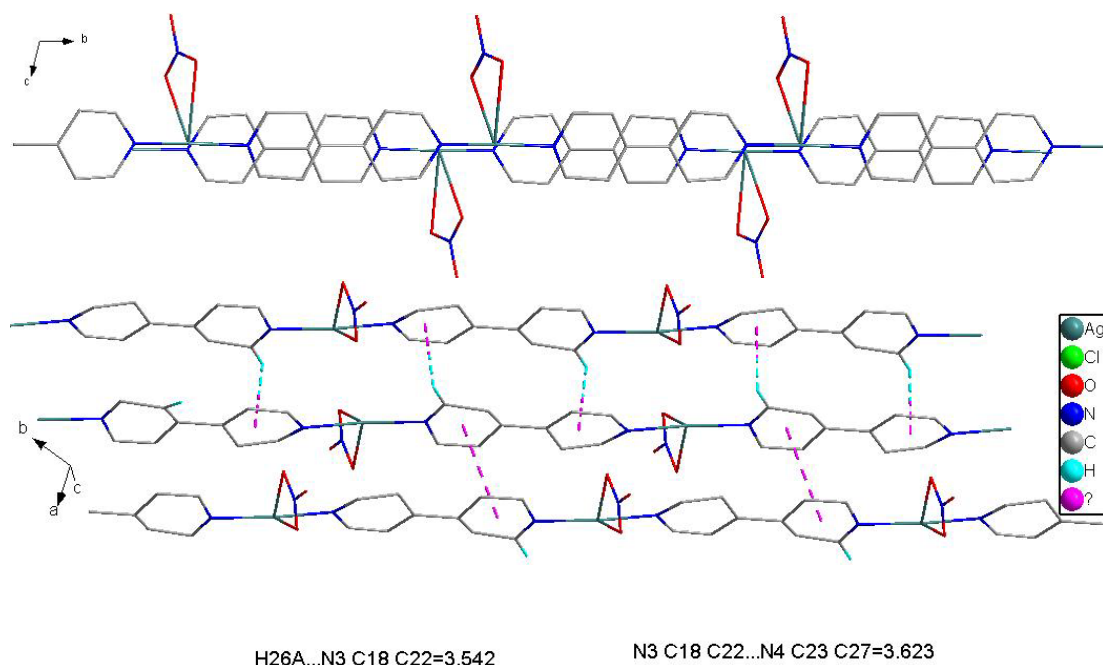


Figure 4. The Ag₂ constitutes a two dimensional structure layer of complex
图 4. 配合物的由 Ag₂ 构成二维层

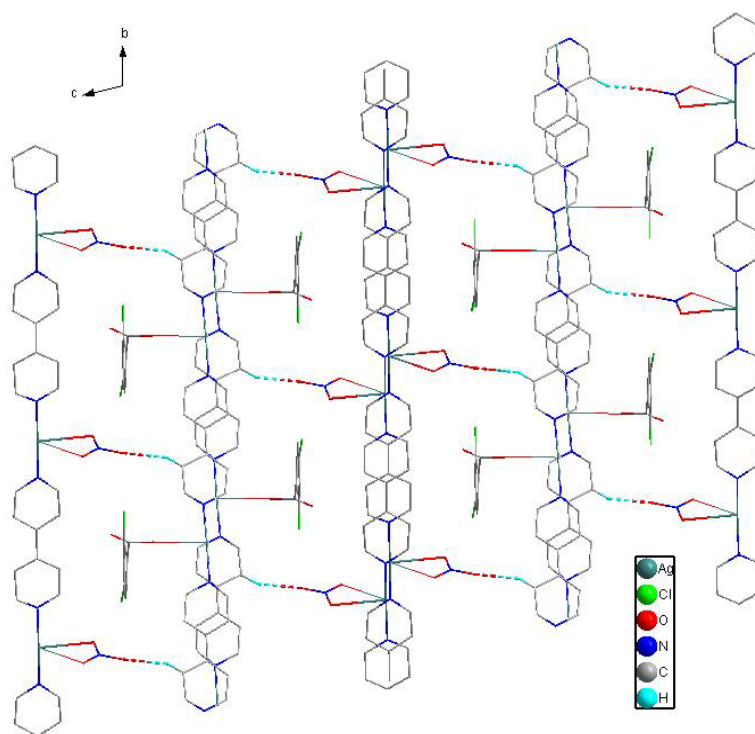


Figure 5. Three dimensional structure of complex
图 5. 配合物三维结构

4. 结论

通过自然挥发法以 2,4-二氯苯甲酸、4,4'-联吡啶和硝酸银为原料制备了配合物 $[C_{27}H_{19}Ag_2Cl_2N_5O_5]_n$ 。

配合物为一维结构, 通过分子间氢键形成三维网状结构。

基金项目

广东海洋大学 2019 年大学生创新创业训练计划项目(No.CXXL2019297, CXXL2019293), 广东海洋大学创新强校工程科研项目(No.Q18304)。

参考文献

- [1] 孙旭军, 郑穹. 2,4-二氯苯甲酸的合成研究[J]. 应用化工, 2001, 30(1): 36-37.
- [2] 奚强, 程时远. 2,4-二氯苯甲酸改性饱和聚酯的合成及其聚氨酯阻燃涂料[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4): 445-448.
- [3] 马玉龙, 周新花, 杨智宽, 等. 非溶剂法合成 2,4-二氯苯甲酸研究[J]. 2001, 47(4): 441-444.
- [4] 郝晓敏, 谷长生, 纪丽丽, 等. Syntheses and Crystal Structures of Three Ag(I) Complexes with Chloro-Phenylacetic Acid and Nitrogen Heterocyclic Ligand [J]. 结构化学, 2015, 34(9): 1362-1370.
- [5] 郝晓敏, 谷长生, 韩丝银, 等. Syntheses and Crystal Structures of Cd(II) and Ni(II) Complexes Containing Flexible Sulfide and Nitrogen Heterocyclic Ligands [J]. 结构化学, 2015, 34(3): 408-416.
- [6] 谷长生, 郝晓敏, 侯焕瑶, 等. 三个含 2,4-二氯苯乙酸配体的 Mg(II)、Ca(II)和 Cd(II)配合物的合成及晶体结构(英文) [J].无机化学学报, 2017, 33(12): 2278-2286.
- [7] 郝晓敏, 谷长生, 韩丝银, 等. 含硫柔性二苯甲酸及氮杂环配体的 Zn(II)和 Mn(II)配合物的合成及晶体结构(英文) [J]. 无机化学学报, 2015, 31(2): 369-376.
- [8] 尹汉东, 王其宝, 薛绳才, 等. 一维链状二(3-氟苄基)锡二吡啶羧酸配合物的合成、结构及反应机理[J]. 应用化学, 2005, 22(6): 619-623.