

# 一个新颖的二茂铁羧酸混配合物的制备、晶体结构及电化学性质研究

陈茜茹 徐 虹 侯红卫\*

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

本文以 3-二茂铁羧基丙酸(L1)、1,1'-二茂铁二羧基-3,3'-双丙酸(L2)、2,2'-联吡啶胺(dpa)以及  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料合成了一个结构新颖的混配合物  $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 。X-射线单晶衍射分析表明,该配合物是一个中心对称的双核配合物,并在 N-H...O 氢键和 C-H...O 氢键的作用下形成了二维的超分子化合物。采用差示脉冲对该配合物的电化学性质进行了初步的研究。

关键词: 二茂铁羧酸 混配合物 晶体结构 差示脉冲  
分类号: O614.81+1

自从二茂铁发现以来,由于二茂铁及其衍生物具有催化活性、低毒性和良好的生物(理)活性等<sup>[1]</sup>,使得人们对其进行了非常广泛的研究。近年来,二茂铁羧酸类化合物由于其配位模式的多样性,易与过渡金属离子以及镧系离子配位形成单核、双核、多核配合物以及多聚物<sup>[2-4]</sup>等特点,从而作为配体被广泛地应用于各类配合物的合成中。

在二茂铁类配合物中,大多是通过一种或两种配体与金属离子配位而形成的<sup>[2-4]</sup>,例如,  $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-OOCFc})_2(\text{OOCFc})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fc} = (\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$ ),  $[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-OOCFc})_2(\text{OOCFc})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $[\text{Y}_2(\mu_2\text{-OOCFc})_2(\text{OOCFc})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeOH}$  等。但是,由更多种配体同时与一种金属离子配位形成的混配合物却极为少见,这可能是因为不同配体的对称性、配位模式、配位能力等差异导致它们很难同时与同一金属离子配位;另外,二茂铁羧酸类衍生物在溶剂中极易发生光解也是影响因素之一。因而,这类混配合物的合成具有一定的挑战性。本文首次以两种二茂铁羧酸:3-二茂铁羧基丙酸(L1)和 1,1'-二茂铁二羧基-3,3'-双丙酸(L2)以及一种氮杂环化合物 2,2'-联吡啶胺(dpa)作为配体,与  $\text{Zn}(\text{II})$  离子通过自组装作用,制备了一个结构新颖的混配合物  $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ ,并对该配合物进行了晶体结构分析和电化学性质的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

试剂:所用试剂均为分析纯品,使用前未进一步纯化。3-二茂铁羧基丙酸(L1)<sup>[5]</sup>,1,1'-二茂铁二羧基-3,3'-双丙酸(L2)<sup>[6]</sup>根据文献的方法合成。

仪器:红外光谱测定用 BRUKER TENSOR 27 型红外光谱仪 (KBr 压片法);差示脉冲用 CHI650B 型电化学分析仪测定。

### 1.2 配合物 $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 的合成

将 22.0 mg (0.1 mmol)  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 5 mL 甲醇中,然后逐滴滴入 4 mL 2,2'-联吡啶胺(17.1 mg,0.1 mmol)的甲醇溶液,再缓慢滴入 5 mL 溶有配体 L1(28.6 mg,0.1 mmol)和配体 L2(19.3 mg,0.05 mmol)的甲醇溶液,得到橙红色透明溶液,置于暗处。两个星期后,溶液中有橙红色晶体析出。收率为 56%。元素分析,Calcd. For:  $\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{Fe}_3\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Zn}_2(\%)$ : C 57.16, H 4.20, N 3.92; Found (%): C 57.33, H 4.17, N 3.94。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 444s, 1 666s, 1 586s, 1 483s, 1 381s, 1 105m, 824m, 772m, 485m。

### 1.3 衍射数据的收集和晶体结构测定

选取大小为 0.20 mm × 0.18 mm × 0.16 mm 的单晶在 Rigaku RAXIS-IV 面探仪上,采用石墨单色器单色化的  $\text{MoK}\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ ),各衍射数据在 291(2) K 下收集,在所收集的 3 290 个独立衍射点中,可观察衍射点( $I>2\sigma(I)$ ) 3 290 个。所有衍射

收稿日期:2004-08-19。收修改稿日期:2004-08-26。

国家自然科学基金(No.20001006,20371042)和河南省杰出青年基金(No.02120000400)资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail:houhongw@zzu.edu.cn

第一作者:陈茜茹,女,24 岁,硕士研究生;研究方向:功能配位化学。

数据经  $L_p$  因子校正后,采用直接法解出各原子位置坐标,用全矩阵最小二乘法精修其结构。氢原子坐标由几何法获得,采用各向同性参数修正,修正参数为 399 个。最终偏离因子  $R_1=0.1088$ ,  $R_2=0.2765$ , 最终残余电子密度  $\Delta\rho_{\max}=923\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\min}=-1\,024\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。晶系:三斜晶系。空间群: $P\bar{1}$ 。晶胞参数: $a=1.091\,2(2)\text{ nm}$ ,  $b=1.169\,8(2)\text{ nm}$ ,  $c=1.338\,8(3)\text{ nm}$ 。  $\alpha=107.57(3)^\circ$ ,  $\beta=112.48(3)^\circ$ ,  $\gamma=94.86(3)^\circ$ ,  $V=1.466\,1(5)\text{ nm}^3$ ,  $Z=1$ ,  $D_c=1.617\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $F(000)=732$ ,  $\mu=1.603\text{ mm}^{-1}$ 。所有结构解析均使用 SHELX-97 程序包<sup>[7]</sup>。

CCDC:247065。

表 1 主要键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles ( $^\circ$ )

|                 |             |                  |             |
|-----------------|-------------|------------------|-------------|
| Zn(1)-O(1)      | 0.194 5(9)  | Zn(1)-N(1)       | 0.203 1(12) |
| Zn(1)-O(4)      | 0.198 8(12) | Zn(1)-N(3)       | 0.203 7(10) |
| O(1)-Zn(1)-O(4) | 111.1(4)    | N(1)-Zn(1)-N(3)  | 93.8(4)     |
| O(1)-Zn(1)-N(1) | 125.6(5)    | O(1)-Zn(1)-C(23) | 102.3(4)    |
| O(4)-Zn(1)-N(1) | 118.3(5)    | O(4)-Zn(1)-C(23) | 28.7(5)     |
| O(1)-Zn(1)-N(3) | 102.5(4)    | N(1)-Zn(1)-C(23) | 109.8(5)    |
| O(4)-Zn(1)-N(3) | 96.3(5)     | N(3)-Zn(1)-C(23) | 124.9(5)    |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+3, -y-1, -z$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

配合物  $[\text{Zn}_2(\text{L}1)_2(\text{L}2)(\text{dpa})]$  的主要键长和键角数据列于表 1。

图 1 为该配合物的分子结构图。由图 1 可以看出,该配合物是一个中心对称的双核锌配合物,其对称中心为配体 L2 中的 Fe2 原子。在配体 L2 中,二茂铁环上两个对称的取代基向两侧延伸,并通过端羧基上的氧原子 O4 和 O4A 分别与金属离子 Zn1 和 Zn1A 配位,从而将两个以 Zn(II) 为配位中心的配合单元连接起来,形成了一个蝶状的双核配合物。Zn1 和 Zn1A 之间的距离是  $1.546\,4\text{ nm}$ , Fe2 处于 Zn1 和 Zn1A 的中点。Fe2 与 Zn1 的距离 ( $0.576\,8\text{ nm}$ ) 略短于 Fe1 与 Zn1 的距离 ( $0.773\,2\text{ nm}$ )。

在以 Zn1 离子为中心的配合单元中 (Zn1 和 Zn1A 具有相同的配位环境), Zn1 离子是四配位的,配体 L1、配体 L2 上的羧基均以单齿配位的模式与 Zn1 离子配位 (Zn-O1:  $0.194\,5(9)\text{ nm}$ , Zn-O4:  $0.198\,8(12)\text{ nm}$ ), 而配体 dpa 中吡啶环上的两个 N 原

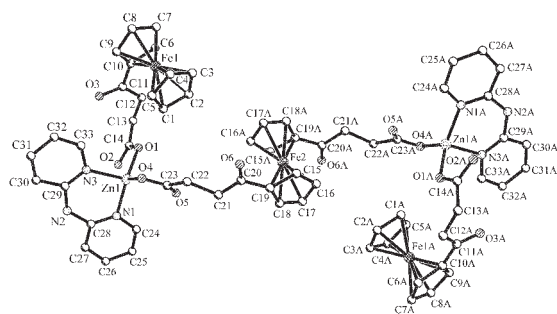


图 1 配合物  $[\text{Zn}_2(\text{L}1)_2(\text{L}2)(\text{dpa})]$  的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex  $[\text{Zn}_2(\text{L}1)_2(\text{L}2)(\text{dpa})]$

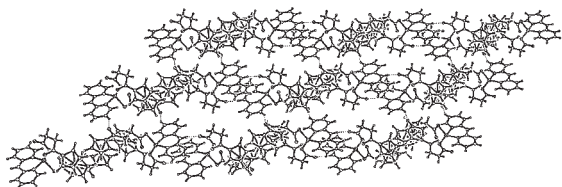
子 (N1, N3) 则以双齿螯合配位的模式与 Zn1 离子配位 (Zn-N1:  $0.203\,1(12)\text{ nm}$ , Zn-N3:  $0.203\,7(10)\text{ nm}$ )。Zn1 离子周围的主要键角分别为  $111.1(4)^\circ$ 、 $118.3(5)^\circ$ 、 $93.8(4)^\circ$ 、 $102.5(4)^\circ$ , 与正四面体的中心原子周围的夹角  $109.5^\circ$  偏离较大, 因此, Zn(II) 离子处于一个扭曲的四面体配位环境中。另外, 在该配合物中, Zn-N 键的键长均略长于 Zn-O 键, 但都比文献所报道的配合物  $[\text{Zn}(\text{dpa})(\text{PPr})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中的 Zn-N 键 ( $0.205\,0\text{ nm}$ )<sup>[8]</sup>, 配合物 5-氟尿嘧啶乙酸锌中的 Zn-O 键 ( $0.206\,7\text{ nm}$ ) 的键长短<sup>[9]</sup>, 说明该化合物是相当稳定的。

该配合物的结构单元之间通过氢键和弱的  $\pi-\pi$  堆积作用连接成了一条无限延伸的一维长链 (如图 2 所示)。在相邻的两个结构单元之间, 存在着一对 N-H $\cdots$ O 氢键, 其中 O 原子为配体 L2 中未参与配位的羧基 O 原子, 这样就形成了一个包含氢键的十六员环。链与链之间在 C-H $\cdots$ O 氢键的作用下, 进一步连接成了一个二维的网状超分子化合物 (图 3)。在该超分子中, N-H $\cdots$ O 氢键 ( $0.276\,0\text{ nm}$ ,  $167.5^\circ$ ) 与 Shyamaprosad Goswami 等人报道的超分子化合物中的 N-H $\cdots$ O 氢键 ( $0.279\sim 0.292\text{ nm}$ ) 较为接近<sup>[10]</sup>; 而 C-H $\cdots$ O 氢键 ( $0.324\,9\text{ nm}$ ,  $150.0^\circ$ ) 比化合物  $[\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[11]</sup> 中的氢键 ( $0.344\sim 0.355\text{ nm}$ ) 短, 属于较强的氢键, 因此所形成的超分子结构比较稳定。

此外, 二茂铁双羧酸形成配合物后, 可以多种不同的构象如顺叠、反叠、顺错、反错等形式存在<sup>[12]</sup>。在本文讨论的配合物中, 配位后的 L2 是以较少见的反叠构象形式存在, 其扭转角为  $180^\circ$ 。而配体 L1 中的两个环戊二烯环也不是完全重叠的。

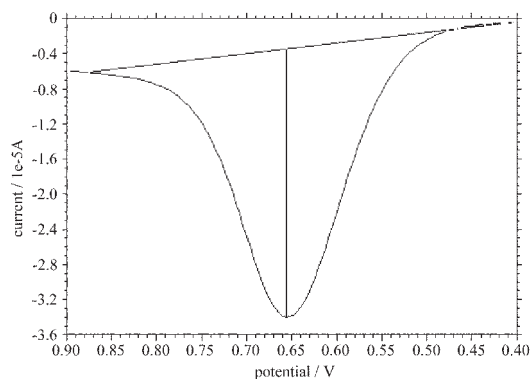
### 2.2 电化学性质

差分脉冲伏安法测试使用 CHI650B 型电化学

图 2 配合物 $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 的一维链状氢键连接图Fig.2 1-D chain supported by hydrogen bonding of  $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 图 3 配合物 $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 的固态堆积图Fig.3 Solid-state of the complex  $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 

分析仪和常规电解池,三电极系统,工作电极为铂片,辅助电极为铂丝,以饱和甘汞电极为参比电极,以 DMF 为溶剂,  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  四丁基高氯酸铵 (TBAP) 为支持电解质。样品浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 4 所示 DPV 曲线。表明了配合物发生了不可逆的氧化还原反应。在 DPV 图中 656 mV 处出现单

图 4 配合物 $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 的差分脉冲伏安曲线Fig.4 Differential pulse volt-ampere relation of the complex  $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$ 

峰,可能是由于几步氧化的电位差别较小导致了各氧化还原峰的相互重叠的结果。

## 参 考 文 献

- [1] YUAN Yao-Feng(袁耀锋), YE Su-Ming(叶素明), ZHANG Yun-Wen(张蕴文), WANG Ji-Tao(王积涛) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1995**,**5**,24.
- [2] Hou H. W., Li L. K., Li G., Fan Y. T., Zhu Y. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**,3501.
- [3] Li G., Hou H. W., Li L. K., Meng X. R., Fan Y. T., Zhu Y. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**,4995.
- [4] Hou H. W., Li G., Li L. K., Zhu Y., Meng X. R., Fan Y. T. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**,428.
- [5] Rinehart Jr. K. L., Curby Jr. R. J., Sokol P. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**,**79**,3420.
- [6] Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G.W., Peterson M. L., Whitman G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**,**79**,3416.
- [7] McArdle P. *SHELX-97 User Guide*; Crystallography Center, Chemistry Department, National University of Ireland: Galway, Ireland McArdle P. *J. Appl., Cryst.*, **1995**,**28**,65.
- [8] FENG Xu-Wen(冯旭文), GONG Yu-Qiu(龚钰秋), GU Jian-Ming(顾建明) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1998**,**19**(5),681.
- [9] SONG Zhi-Gang(宋之刚), ZHANG Hong(张宏), PENG Jin-Hua(彭金华) *Xibei Shifan Daxue Xuebao (Journal of Northwest Normal University)*, **2002**,**38**(4),55.
- [10] Goswami S., Mahapatra A. K. *Supra. Chem.*, **1999**,**11**,25.
- [11] XU Hong(徐虹), REN Xiao-Ming(任晓明), MENG Xiang-Ru(孟祥茹), PAN Yan(潘彦), HOU Hong-Wei(侯红卫) *Jiegou Huaxue (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**22**,729.
- [12] Guo H., Li Y. T., Duan C. Y., Mo H., Meng Q. J. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**,2519.

## Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Character of a Novel Mixed-ligand Complex from Ferrocene Carboxylates

CHEN Qian-Ru XU Hong HOU Hong-Wei\*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

A novel mixed-ligand complex  $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$  ( $\text{L1}$ =3-ferrocenoylpropionic acid,  $\text{L2}$ =1,1'-ferrocenedipropionic acid,  $\text{dpa}$ =2,2'-dipyridylamine) has been synthesized by the reaction of  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{L1}$ ,  $\text{L2}$  and  $\text{dpa}$  and characterized by X-ray single crystal diffraction. The results reveal that it is a centrosymmetric binuclear complex. The hydrogen bonds  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  and  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  connect  $[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})(\text{dpa})]$  units into a supramolecular of 2-D structure. In addition, the electrochemical character of the complex was investigated by differential pulse volt-metric techniques. CCDC: 247065.

**Keywords:** ferrocene carboxylate      mixed-ligand complex      crystal structure  
electrochemical character