

一个新的双核锌配合物 $\text{Zn}_2(\text{dhaash})_2(\text{py})_4$ 的合成及晶体结构

胡宗球^{*1} 丁 瑜² 加 兵¹ 施少敏¹ 程翠霞¹ 曹敏纳¹

(¹ 华中师范大学化学学院, 武汉 430079)

(² 湖北孝感学院化学系, 孝感 432000)

关键词: 2,4-二羟基-5-乙酰苯乙酮缩水杨酰肼; $\text{Zn}_2(\text{dhaash})_2(\text{py})_4$; 晶体结构

中图分类号: O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0925-05

Synthesis and Crystal Structure of Binuclear Zinc Complex $\text{Zn}_2(\text{dhaash})_2(\text{py})_4$

HU Zong-Qiu^{*1} DING Yu² JIA Bing¹ SHI Shao-Min¹ CHEN Cui-Xia¹ CAO Min-Na¹

(¹ College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

(² Department of Chemistry, Xiaogan University, Xiaogan, Hubei 432000)

Abstract: The crystal of binuclear zinc complex $\text{Zn}_2(\text{dhaash})_2(\text{py})_4$ was obtained in DMF and pyridine, where H_2dhaash is 2,4-dihydroxy-5-acetylacetophenone-*N*-salicylhydrazone. It has been characterized by IR, UV, element analysis and X-ray single crystal diffraction. The crystallographic data were as follows: monoclinic system, space group $P2_1/c$, $a=1.108\ 98(11)$ nm, $b=1.640\ 84(16)$ nm, $c=1.445\ 14(14)$ nm, $\beta=108.617(2)^\circ$, $Z=2$, $V=2.492\ 1(4)$ nm³, $D_c=1.466$ g·cm⁻³, $M_r=1\ 099.74$, $\mu=1.031$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 136$ and the final $R=0.044\ 8$ and $wR=0.105\ 8$ for 4 143 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$, respectively. The X-ray crystal structure analysis revealed that, in the centrosymmetric binuclear complex molecule, two zinc(II) centers are linked by two oxygen atoms (O(3) and O(3A)), respectively. Zn(1)···Zn(1A) distance is 0.314 81(6) nm, O(3)···O(3A) distance is 0.270 4(2) nm. Every zinc(II) ion has an elongated octahedral coordination. For example, the two pyridine nitrogen atoms, one oxygen atom and one nitrogen atom from salicylhydrazone, one oxygen atom from 2,4-dihydroxy-5-acetylacetophenone in one dhaash^{2-} ligand and one oxygen atom from 2,4-dihydroxy-5-acetylacetophenone in another dhaash^{2-} ligand coordinated to zinc(II) ion, respectively. Two zinc(II) ions and all the 72 non-hydrogen atoms in the two dhaash^{2-} ligands are in the same plane. CCDC: 261929.

Key words: 2,4-dihydroxy-5-acetylacetophenone-*N*-salicylhydrazone; $\text{Zn}_2(\text{dhaash})_2(\text{py})_4$; crystal structure

0 引 言

Schiff碱类化合物因其优良的生物活性, 强的配位能力和多样的配位形式, 在生物学、医药、农药和分析等方面的应用受到了广泛的关注^[1,2]。水杨酰肼

Schiff碱配体中含有 C=N 结构, 是一类很有意义的配体, 其过渡金属配合物在抗肿瘤、抗炎症等方面有广泛的研究与应用^[3-5]。

我们在原有工作^[6-8]的基础上, 合成了 2,4-二羟基-5-乙酰苯乙酮缩水杨酰肼单 Schiff碱(H_2dhaash),

收稿日期: 2005-11-21。收修改稿日期: 2006-02-23。

湖北省教育厅资助项目(No.20040131)。

*通讯联系人。E-mail: zqhu@mail.ccnu.edu.cn

第一作者: 胡宗球, 男, 50 岁, 教授; 研究方向: 配位化学及量子化学。

并以吡啶和 DMF 为溶剂培养出双核锌(II)配合物 $\text{Zn}_2(\text{dhaash})_2(\text{py})_4$ 晶体。配合物具有中心对称性,两吡啶环平面间既有 π - π 共轭,也存在 π 电荷间的静电排斥。有趣的是标题配合物中起桥联作用的 O(3)原子近似为等性 sp^2 杂化,但三个共平面的键相互间的夹角差距非常大(最大相差 32.01°),这种情况在晶体结构中比较少见。

1 实验部分

1.1 标题配合物的合成及晶体培养

所有试剂和金属盐均为市售分析纯,未作进一步纯化。

水杨酰肼按文献^[9]合成。

2,4-二羟基-5-乙酰苯乙酮的合成:将 0.01 mol 间苯二酚、0.02 mol 乙酸酐和 0.02 mol 固体氯化锌混合,放入 100 mL 三颈瓶中,在 140°C 左右反应约 20 min。冷却至室温后,在剧烈搅拌下加入约 50 mL 冰冻的盐酸溶液,过滤。用乙醇重结晶,得长针状晶体。m.p.: $178\sim 180^\circ\text{C}$,产率:91%。

配体 H_2dhaash 的合成:取 0.01 mol 上述长针状晶体,0.02 mol 水杨酰肼溶于 30 mL 无水甲醇中,回流加热 8 h。冷却至室温后抽滤,用无水甲醇重结晶 2~3 次,真空干燥。m.p.: 220°C ,产率:90%。

配合物的合成:将等物质的量的醋酸锌和 Schiff 碱配体 H_2dhaash 分别溶于一定量的吡啶和 DMF 溶液,室温下边搅拌边向醋酸锌的吡啶溶液中滴加配体 H_2dhaash 的 DMF 溶液,反应约 40 min。静置数天后,有规则黄色晶体析出。用 DMF 洗涤后重结晶。配合物微溶于甲醇、乙醇和氯仿,能溶于 DMF、DMSO,难溶于水。

1.2 表征方法

C, H, N 含量用 PE2400 元素分析仪测定,以二甲酚橙作指示剂用 EDTA 滴定测定金属锌的含量。用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪采用 KBr 压片法,在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定红外光谱。用 Shimadzu UV-Vis-265 型紫外光谱仪,对标题化合物的 DMF 溶液从 $190\sim 500\text{ nm}$ 范围内连续扫描得电子光谱。

1.3 晶体结构测定

选取大小的 $0.40\text{ mm} \times 0.30\text{ mm} \times 0.20\text{ mm}$ 的单晶,用 Bruker Smart CCD 衍射仪,在 293(2) K 下,采用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)作衍射光源,以 $\omega/2\theta$ 方式扫描,在 $2.38^\circ \leq \theta \leq 23.80^\circ$ 范

围内共收集 16 361 个衍射点。其中独立衍射点 5 668 个,可观测点 4 143 个。非氢原子坐标由直接法解出,氢原子坐标由差值 Fourier 合成得到,对非氢原子及其各向异性温度因子使用全矩阵最小二乘法进行修正。最终偏差因子 $R=0.045\,7$, $wR=0.111\,4$, 其中 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.065\,4P)^2+0.379\,6P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.041$, $\text{GOF}=0.988$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=325\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-498\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 结构用 SHELXS-97 程序解析。晶体学参数见表 1。

CCDC:261929。

表 1 配合物的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for complex

Formula	$\text{Zn}_2\text{C}_{54}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{H}_{48}$
Formula weight	1 099.74
Temperature / K	293(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a/nm	1.108 98(11)
b/nm	1.640 84(16)
c/nm	1.445 14(14)
$\beta/^\circ$	108.617(2)
V/nm^3	2.492 1(4)
Z	2
$D_c/(g\cdot\text{cm}^{-3})$	1.466
$F(000)$	1 136
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.031
Crystal size / mm	$0.40 \times 0.30 \times 0.20$
Limiting indices	$-13 < h < 14, -21 < k < 14, -17 < l < 18$
Reflections collected	16 361
Independent reflections	5 668 ($R_{\text{int}}=0.037\,1$)
Observed reflections	4 143
Goodness of fit on F^2	1.036
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.044 8, 0.105 8
(all data)	0.066 5, 0.121 2

2 结果与讨论

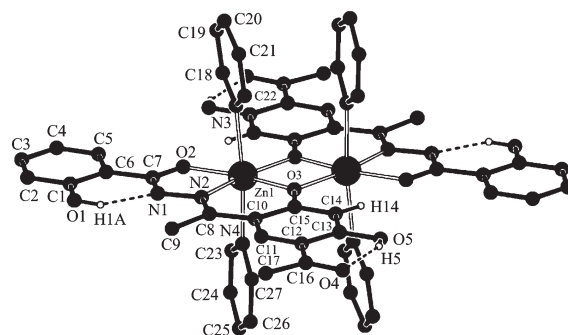
2.1 配合物组成的表征

配合物 $\text{Zn}_2(\text{dhaash})_2(\text{py})_4$ 的元素分析(括号内为理论值)为(%):C:59.00(59.96), H:4.36(4.40), N:10.11(10.19), Zn:11.81(11.89), 二者吻合。在 IR 中,配体在 $3\,414\sim 3\,266\text{ cm}^{-1}$ 有 -OH 吸收峰,在配合物中, -OH 的分子内氢键仍存在,强度减弱,表明 -OH 的氧部分参与了配位,配体的 -Ar-O 由 $1\,264\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,309\text{ cm}^{-1}$,也证明羟基氧参与了金属配位^[10],配合物中

1599 cm^{-1} 附近的强峰归属于 -C=N 吸收, 与配体的 1615 cm^{-1} 比较向低波数移动, 说明亚胺 N 参与了配位, 1660 cm^{-1} 左右为 -C=O 吸收峰, 在配合物中向低波数移动, 说明羰基氧参与了配位, 同时配合物在 535 cm^{-1} 和 448 cm^{-1} 处有强吸收峰, 分别为 -M-N 和 -M-O 的吸收^[1]。在 UV 中, 210 nm 和 280 nm 附近的吸收带为苯环的内跃迁吸收, 在配合物中因吡啶氮参与配位而使强度增强。 265 nm 附近为吡啶的电子跃迁吸收, 385 nm 左右的吸收为配体的 -C=N 的电子跃迁吸收, 在配合物中移至 372 nm , 这是亚胺 N 参与配位的结果。

2.2 配合物晶体的结构特征

图 1、图 2 分别是标题配合物的晶体结构和三维堆积图, 主要键长键角列于表 2。双核配合物分子是由 2 个 Schiff 碱配体(dhaach^{2-})、4 个吡啶分子和 2 个锌离子所形成, 化学式为 $\text{Zn}_2(\text{dhaach})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ 。分子具有中心对称性, 对称中心是 $\text{Zn}(1)$ 与 $\text{Zn}(1\text{A})$ 、 $\text{O}(3)$ 与 $\text{O}(3\text{A})$ 的连线的交点。配体 dhaach^{2-} 提供 3 个配位原子(羟基乙酰苯乙酮部分 2 位的酚氧原子 $\text{O}(3)$ 、水杨酰肼部分的酚氧原子 $\text{O}(2)$ 和肼氮原子 $\text{N}(2)$)配位, 其中羟基乙酰苯乙酮部分 2 位的酚氧原子 $\text{O}(3)$ 作为桥联与 2 个锌离子配位, 形成含有 $[\text{-Zn-O-Zn-}]$ 双桥的双核配合物结构, 每个锌离子与 6 个配位原子呈略为变形的八面体结构。 dhaach^{2-} 配体中的 2 个氧原子($\text{O}(2)$ 、 $\text{O}(3)$)、1 个氮原子($\text{N}(2)$) 和另一 dhaach^{2-} 配体中的 1 个氧原子($\text{O}(3\text{A})$)位于八面体的



赤道平面,4 个配位原子间的 Torsion 角为 $0.14(9)^\circ$, 2 个吡啶氮原子(N(3)、N(4))位于轴向。Zn(II)为 d^{10} 电子结构,不存在 Jahn-Teller 效应,变形的原因是由于锌离子与 dhaach²⁻的 4 个配位原子(O(2)、N(2)、O(3)和 O(3A))分别形成四员环、五员环和六员环,其夹角不同所致。

配合物中 Zn(1)···Zn(1A)原子间距为 0.314 81(6) nm, O(3)···O(3A)原子间距为 0.270 4(2) nm, Zn(1)-O(3)-Zn(1A)-O(3A) 4 个原子呈平面四边形,键长 Zn(1)-O(3)为 0.205 11(17) nm, Zn(1)-O(3A)为 0.209 85(17) nm, 夹角 O(3)-Zn(1)-O(3A)为 $81.31(7)^\circ$, Zn(1)-O(3)-Zn(1A)为 $98.59(17)^\circ$, Torsion 角 Zn(1)-O(3)-Zn(1A)-O(3A)为 $0.02(12)^\circ$ 。Zn(1)-O(3)-Zn(1A)角为 98.69° , Zn(1)-O(3)-C(15)角为 130.70° , C(15)-O(3)-Zn(1A)角为 130.56° , 三角之和为 359.95° , 二面角 O(3)-C(15)-Zn(1)-Z(1A)为 $2.03(18)^\circ$, 说明此酚氧原子由原来的

sp^3 杂化变为 sp^2 杂化,这就使得 2 个 dhaach²⁻配体及 2 个锌离子位于同一平面,其共轭程度大为增加。

因酰肼部分与锌构成的是五员环,故 N(2)-Zn(1)-O(2)夹角只有 $79.67(8)^\circ$,但比文献^[6]中的要大,而另一部分与锌构成的是六员环,故 N(2)-Zn(1)-O(3)键角为 $86.75(8)^\circ$ 。Zn(1)与 dhaach²⁻的 2 个氧原子(O(2)、O(3))及氮原子(N(2))间的距离分别为 0.203 1, 0.205 1 和 0.208 2 nm。O(1)-H(1A)···N(1)间(N(1)与 H(1A)距离为 0.184 0 nm, O(1)与 N(1)距离为 0.256 3 nm, O(1)-H(1A)···N(1)间键角为 146.26°)和 O(5)-H(5)···O(4)间(H5 与 O(4)距离为 0.184 0 nm, O(5)与 O(4)距离为 0.255 3 nm, O(5)-H(5)···O(4)间键角为 144.33°)形成分子内氢键。此外, C(14)-H(14)···O(2A)间、C(5)-H(5A)···O(2)间以及 C(9)-H(9C)···N(1)间还存在弱的相互作用(见表 3),无分子间氢键。

表 3 配合物的氢键与弱相互作用

Table 3 Hydrogen Bondings of complex

D-H···A	D-H / nm	H···A / nm	D···A / nm	$\angle$ D-H···A / ($^\circ$)
O(5)-H(5)···O(4)	0.082	0.184	0.255 3	144.33
O(1)-H(1A)···N(1)	0.082	0.184	0.256 3	146.26
C(14)-H(14)···O(2A)	0.093	0.235	0.323 6	160.0
C(5)-H(5A)···O(2)	0.096	0.243	0.275 9	101.0
C(9)-H(9C)···N(1)	0.093	0.229	0.269 2	104.5

2 个吡啶氮原子(N(3)、N(4))位于轴向,若以 N(2)-C(7)键中的一点与 Z(1)、Z(1A)作一连线,4 个吡啶环平面垂直于该连线且略向 Schiff 碱配体一边弯曲, N(3)-Zn(1)-N(4)角为 $172.91(8)^\circ$ 。吡啶氮原子与中心锌离子间的距离(N(3)-Zn(1)为 0.225 4 nm, N(4)-Zn(1)为 0.223 5 nm)均比 dhaach²⁻中的配位原子与锌间的距离要大,且是单齿配位,但该配合物却比较稳定。吡啶环虽以单齿与锌配位,且氮原子与锌间的距离较大,但 4 个吡啶氮原子完全共平面,二面角 N(3)-N(4)-N(3A)-N(4A)为 $0.02(6)^\circ$,且吡啶环两两(如含 N(3)、N(4A)的吡啶环)平行重叠,两平面间的距离约 0.35 nm,与石墨层间距离(0.340 nm)几乎相等,吡啶环间存在 π - π 相互作用。这种 π - π 堆积作用一方面制约着吡啶环的旋转,另一方面因两个吡啶环的协同作用,起到近似双齿螯合的效果。

从 N(3)-Z(1)-N(4)间 172.90° 的夹角看(从图 1 也可明显看出 4 个吡啶环均分别向 dhaach²⁻一边略有弯曲),相重叠的两个吡啶环并非完全平行。从原子间的距离 $R_{Zn(1)-Zn(1A)}$ (0.314 81 nm), $R_{N(4)-N(3A)}$ (0.336 7 nm),

$R_{C(23)-C(22A)}$ (0.343 9 nm) $\approx$ $R_{C(27)-C(18A)}$ (0.350 2 nm), $R_{C(24)-C(21A)}$ (0.365 3 nm) $\approx$ $R_{C(26)-C(19A)}$ (0.372 1 nm), $R_{C(25)-C(20A)}$ (0.382 5 nm)来看,2 个吡啶环平面呈八字型,两平面间约有 9° 的夹角。其原因主要是因为相距约 0.35 nm 的两吡啶环平面间既存在 π - π 共轭,同时 π 电荷间也存在静电排斥。

按杂化轨道理论观点,理想的等性 sp^2 杂化其 3 个杂化轨道间的夹角必均为 120° 。标题配合物中与起桥联作用的 O(3)原子有关的 3 个键角之和为 359.95° ,与 360° 仅差 0.05° ,二面角 O(3)-C(15)-Zn(1)-Z(1A)仅为 2.03° ,可近似看成是理想的 sp^2 杂化,但 3 个键间的夹角偏离 120° 较大,特别是 Zn(1)-O(3)-Zn(1A)角,竟差 21.31° 。此氧原子形成 sp^2 杂化可使 2 个 dhaach²⁻配体中所有非氢原子和 2 个锌离子共平面,形成更大的共轭体系而使能量大为降低,将 120° 的夹角压缩至 98.69° 是形成四员环的需要,所需能量由形成大共轭体系降低之能量来弥补。氧原子作为桥联原子与 2 个金属离子配位并形成 3 个键的情况虽比较常见^[12,13],但 3 个键共平面而相互间的

夹角差距又如此之大则较少见。

参考文献:

- [1] Desai S B, Desai P B, Desai K R, et al. *Heterocycle Commun.*, **2001**,**7**(1):83~90
- [2] Katyal M, Dutt R. *Talanta*, **1975**,**22**:151~166
- [3] Alexiou M, Tsivikas I, Dendrinou-Samara C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**,**93**:256~264
- [4] Shigh I P, Avail U A, Sinha J, et al. *Arch. Pharm.*, **1984**,**317**: 609~614
- [5] Ainscough E W, Brodie A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **267**:27~38
- [6] HU Zong-Qiu(胡宗球), DING Yu(丁 瑜), ZHU Xin-De(祝心德), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(1): 78~82
- [7] HU Zong-Qiu(胡宗球), WU Yu(吴 宇), JIA Bing(加 兵), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(11):1715~1718
- [8] Hu Zong-Qiu, Li Wen-Hui, Ding Yu, et al. *Acta Cryst.*, **2005**, **E61**:m2526~m2527
- [9] LIU Shi-Xiong, LIN Shen, LIN Bi-Zhou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**,**40**(6):1084~1087
- [10] WANG Ji-Tao(王积涛), GAO Sheng-Hua(高生华), LIAO Xiang-Min(廖湘民), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1993**,**14**(5):646~650
- [11] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**,**17**(1):81~102
- [12] LIU Zhi-Min(刘志敏), JIANG Yi-Min(蒋毅民), CAI Jin-Hua(蔡金华). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(5):733~735
- [13] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(6):862~864