



混配配合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NS})_2]$ 的合成、晶体结构及表征

马卫兴^{*,1,2} 钱保华^{2,3} 李善忠^{2,3} 王 建^{2,3} 许兴友^{2,3} 陆路德³ 宋海斌⁴

(¹ 江苏省海洋生物技术重点建设实验室, 淮海工学院, 连云港 222005)

(² 淮海工学院化学工程系, 连云港 222005)

(³ 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

(⁴ 南开大学化学学院, 天津 300071)

关键词: $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物; 谱学表征; 晶体结构

中图分类号: O614.24⁺

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1925-04

Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization of the Complex $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NS})_2]$

MA Wei-Xing^{*,1,2} QIAN Bao-Hua^{2,3} LI Shan-Zhong^{2,3} WANG Jian^{2,3}

XU Xing-You^{2,3} LU Lu-De³ SONG Hai-Bin⁴

(¹ Jiangsu Provincial Key Laboratory of Ocean Biotechnology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005)

(² Dept. of Chemical Technology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005)

(³ Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

(⁴ College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: A mixed complex $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NS})_2]$ was synthesized based on the reaction of $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ and 2-aminobenzothiazol ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NS}$) in methanol. The structure of the complex was characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR and thermal analysis. The crystal structure of the complex was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic system with space group $C2/c$, $a=3.174\ 3\ (9)\ \text{nm}$, $b=1.010\ 0(3)\ \text{nm}$, $c=1.723\ 1(5)\ \text{nm}$, $\beta=118.841(4)^\circ$, $V=4.839(2)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.625\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=8$; $F(000)=2\ 368$; $\mu=1.266\ \text{mm}^{-1}$. CCDC: 600233.

Key words: $\text{Zn}(\text{II})$ complex; spectral characterization; crystal structure

2-氨基苯并噻唑是重要的工业原料、医药、农药、染料中间体,并具有生物活性^[1],其分子中含有带孤对电子的芳环氮原子、芳环硫原子及氨基氮原子,故其具有良好的参与配位的性能。锌作为过渡元素之一,其离子具有较小的离子半径、较大的有效核电荷,同时锌离子有空的 4s 及 4p 价电子轨道可接

受外来配体的孤对电子形成配合物。锌是生命科学中极其重要的生命元素,是人体和动物体必须的重要微量元素之一,因此研究锌配合物的合成具有现实意义^[2-8]。为此我们以三氟乙酸锌与 2-氨基苯并噻唑为原料在甲醇介质中反应,合成得到了一种新颖混配配合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NS})_2]$,用元素分析、红

收稿日期:2006-03-13。收修改稿日期:2006-08-31。

江苏省自然科学基金资助项目(No.BK2005045)、江苏省高校自然科学研究计划资助项目(No.05KJB150003,01KJB150011)、江苏省海洋生物技术重点建设实验室研究基金资助课题(No.2005HS010)和淮海工学院学科基金资助项目(No.XK200310)。

*通讯联系人。E-mail: wxma650528@hhit.edu.cn

第一作者: 马卫兴,男,41岁,教授,博士;研究方向:生物无机与生化分析。

外光谱、核磁共振氢谱和热重分析进行了谱学表征,并培养了该混配配合物的单晶,用单晶 X-射线衍射测定了晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

配合物的元素分析由 Perkin Elmer 2400 型元素分析仪测定;配合物的红外光谱由 Spectrum One B 型付立叶红外光谱仪测定(溴化钾压片); ^1H NMR 由 Bruker DRX-300MHz 型超导核磁共振仪测定(D_2O 为溶剂,TMS 为内标);晶体结构由 Siemens Smart-1000 型 CCD 衍射仪测定;热重分析在 Shimadzu TGA-50 型热重分析仪上测得(升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,气氛 N_2 气, $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。氧化锌和三氟乙酸为分析纯,甲醇和 2-氨基苯并噻唑为化学纯。

1.2 标题配合物的合成

利用三氟乙酸与氧化锌反应,自制三氟乙酸锌。称取 0.582 g (2 mmol) 三氟乙酸锌及 0.272 g (2 mmol) 2-氨基苯并噻唑置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 40 mL 甲醇,加热回流 3 h ,得无色透明溶液。溶液在室温下缓慢挥发, 3 d 后得到无色的柱状单晶,它可直接用于 X-射线衍射结构分析。产率 81% 。产

物按 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$ 计算的理论值(%):C 36.53 ,H 2.04 ,N 9.47 ;测定值(%):C 36.63 、 36.57 ,H 1.97 、 1.99 ,N 9.35 、 9.39 。IR(KBr 压片, cm^{-1}): $3\ 318\text{ s}$, $3\ 213\text{ s}$, $2\ 975\text{ w}$, $2\ 891\text{ w}$, $2\ 876\text{ w}$, $2\ 858\text{ w}$, $2\ 760\text{ w}$, $1\ 696\text{ s}$, $1\ 636\text{ s}$, $1\ 590\text{ s}$, $1\ 529\text{ ms}$, $1\ 460\text{ s}$, $1\ 436\text{ s}$, $1\ 364\text{ s}$, $1\ 314\text{ w}$, $1\ 292\text{ w}$, $1\ 256\text{ m}$, $1\ 199\text{ s}$, $1\ 154\text{ s}$, $1\ 023\text{ m}$, 926 w , 907 w , 851 ms , 794 ms , 748 ms , 727 ms , 669 w , 611 w , 543 m , 486 w 。 ^1H NMR (D_2O 为溶剂, δ/ppm): 4.76 (溶剂峰), 6.99 (2H ,三重峰), 7.17 (2H ,三重峰), 7.26 (2H ,双峰), 7.49 (2H ,双峰)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 $0.32\text{ mm} \times 0.28\text{ mm} \times 0.26\text{ mm}$ 单晶,使用 Siemens Smart-1000 型 CCD 衍射仪,在 $293(2)\text{ K}$ 条件下收集衍射数据(Smart 程序)。光源为经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$)。扫描方式为 ω - 2θ 。共收集到 $13\ 568$ 个衍射点,其中独立衍射点 $4\ 965$ 个 ($R_{\text{int}}=0.036\ 2$)。 $2\ 582$ 个可观测点 [$I>2\sigma(I)$]用于晶体结构解析。衍射数据经还原(SAINT)后作吸收校正(SADABS 程序)。晶体结构采用 SHELX-97 软件由直接法解出^[9],非氢原子经全矩阵最小二乘法精修,氢原子位置由理论计算确定。有关晶体学数据详见表 1。

CCDC:600233。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of titled complex

Empirical	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$	$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.266
Formula weight	591.81	$F(000)$	2 368
Crystal system	Monoclinic	Range of $\theta / (^\circ)$	1.46 to 26.44
Space group	$C2/c$	Index range	$-39 \leq h \leq 39, -9 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 21$
a / nm	$3.174\ 3(9)$	Reflections collected / unique (R_{int})	$1\ 3568 / 4\ 965(0.0362)$
b / nm	$1.010\ 0(3)$	Observed data [$I>2\sigma(I)$]	2 582
c / nm	$1.723\ 1(5)$	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.045 4, 0.099 7
$\beta / (^\circ)$	$118.841(4)$	R_1, wR_2 (all data)	0.107 5, 0.125 0
V / nm^3	$4.839(2)$	GOF	0.996
Z	8	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	298 and -206
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.625		

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

该混配配合物的红外光谱中在 $3\ 318$ 、 $3\ 213\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是配体 2-氨基苯并噻唑上 N-H 的反对称伸缩振动及对称伸缩振动吸收峰; $1\ 696\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为三氟乙酸根上 C=O 键的特征的反对称伸缩振动峰,在 $1\ 364\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是羧基

的对称伸缩振动峰,两者波数差 332 cm^{-1} ,大于三氟乙酸钠红外光谱中所对应的羧基的反对称伸缩振动峰与对称伸缩振动峰之间的波数差 172 cm^{-1} ,说明配合物中三氟乙酸根为单齿配位; $1\ 636\text{ cm}^{-1}$ 的强吸收峰为氨基上 N-H 的变形振动及噻唑环上 C=N 键的伸缩振动吸收峰的重叠峰,而与 2-氨基苯并噻唑上氨基 N-H 的变形振动位置一致,说明氨基 N 未参与配位; $1\ 590$ 、 $1\ 529$ 、 $1\ 460\text{ cm}^{-1}$ 为混配配合物中

配体 2-氨基苯并噻唑的芳环骨架振动;在 $1\,154$ 、 $1\,199\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰说明混配配合物中有 C-F 键存在; 748 cm^{-1} 处的强吸收峰表示混配配合物中存在邻位双取代的苯环(即 2-氨基苯并噻唑上的苯环); 669 cm^{-1} 处的吸收峰表示混配化合物中存在 C-S 键。 543 、 486 cm^{-1} 的吸收峰分别为配合物中配位键 Zn-N 键和 Zn-O 键的伸缩振动峰, 486 cm^{-1} 的吸收峰进一步指明了羧基 O 与锌离子之间形成了配位键。

2.2 核磁共振氢谱表征

在该配合物的核磁共振氢谱中, 4.76 、 6.99 、 7.17 、 7.26 、 7.49 ppm 处分别出现核磁共振氢谱峰。其中 4.76 ppm 处为 D_2O 的溶剂峰; 7.49 ppm 附近的双峰为 2-氨基苯并噻唑的靠近氮原子的苯环 C-H 键的质子峰 (2H); 7.26 ppm 附近的双峰为 2-氨基苯并噻唑的靠近硫原子的苯环 C-H 键的质子峰 (2H); 7.17 ppm 附近的三重峰为 2-氨基苯并噻唑上的处于硫原子对位的苯环 C-H 键的质子峰 (2H); 6.99 ppm 附近的三重峰为 2-氨基苯并噻唑上的处于氮原子对位的苯环 C-H 键的质子峰 (2H),这 4 组峰面积比为 $1:1:1:1$ 。由于实验中使用了 D_2O 作溶剂,配合物中的活性氢可发生交换反应,故在核磁共振氢谱中未出现该配合物中 2-氨基苯并噻唑上氨基的活性氢的质子峰。

2.3 热重分析

该配合物的热重分析从室温做到 $800\text{ }^\circ\text{C}$,从 $114.38\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重,到 $697.06\text{ }^\circ\text{C}$ 共失重 89.82% ,与分子中完全失去配体三氟乙酸根和 2-氨基苯并噻唑相对应(计算值 88.95%),说明此时配合物已完全分解,最后剩余锌。在热分解过程中在 $244.72\text{ }^\circ\text{C}$ 附近失重 81.77% ,实际失去 2-氨基苯并噻唑及三氟乙酸根,同时伴随着混配配合物分子分解为氟化锌

ZnF_2 (计算值 17.47%);在 $506.24\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重 8.054% ,失去氟(计算值 7.57%),最终残余物为锌。

2.4 标题配合物的晶体结构

标题配合物的分子结构如图 1 所示,主要键长和键角列于表 2 中。由图 1 可知,配合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NS})_2]$ 是 1 个电中性混配配合物,每个混配配合物分子中中心原子为锌离子,呈 +2 价,其配位数为 4;该混配配合物中存在有两种不同类型的配体,其中一种为不带电荷的 2-氨基苯并噻唑,另外一种是三氟乙酸根。该配合物中中心锌离子周围的配位环境为 $2\text{O} + 2\text{N}$ 型混配结构,配位原子分布来自于 2 个三氟乙酸根上的氧原子和 2 个 2-氨基苯并噻唑芳氮原子,三氟乙酸根及 2-氨基苯并噻唑与锌离子均发生单齿配位,形成配位数为 4 的混配配合物。配位原子和 Zn(II) 离子所构成的键角分别为 $\angle \text{N}(3)\text{-Zn}(1)\text{-O}(1)=117.8^\circ$, $\angle \text{N}(3)\text{-Zn}(1)\text{-O}(3)=103.9^\circ$, $\angle \text{O}(1)\text{-Zn}(1)\text{-O}(3)=108.60^\circ$, $\angle \text{N}(3)\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)=109.9^\circ$, $\angle \text{O}(1)\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)=103.43^\circ$, $\angle \text{O}(3)\text{-Zn}(1)\text{-N}(1)=113.53^\circ$,与正四面体的键角 109.47° 相比均有较大差别,说明其配位构型为变形四面体。2 个 Zn-

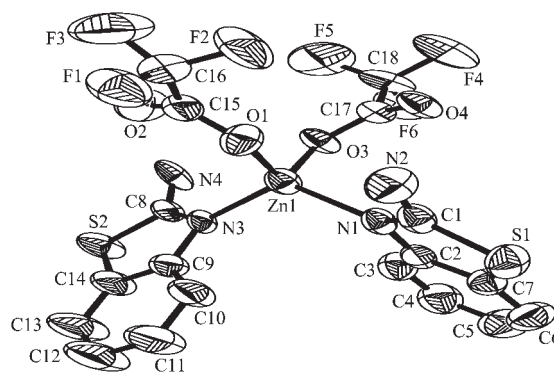


图 1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

表 2 标题配合物的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of the title complex

Zn(1)-O(1)	0.195 3(3)	Zn(1)-O(3)	0.196 1(3)	Zn(1)-N(1)	0.198 7(3)
Zn(1)-N(3)	0.194 7(12)	Zn(1)-N(3')	0.207 5(17)		
N(3)-Zn(1)-O(1)	117.8(3)	N(3)-Zn(1)-O(3)	103.9(3)	O(1)-Zn(1)-O(3)	108.60(13)
N(3)-Zn(1)-N(1)	109.9(3)	O(1)-Zn(1)-N(1)	103.43(14)	O(3)-Zn(1)-N(1)	113.53(13)
N(3)-Zn(1)-N(3')	8.9(6)	O(1)-Zn(1)-N(3')	110.8(4)	O(3)-Zn(1)-N(3')	102.4(4)
N(1)-Zn(1)-N(3')	118.1(4)	C(1)-N(1)-Zn(1)	126.3(3)	C(2)-N(1)-Zn(1)	122.9(3)
C(8)-N(3)-Zn(1)	124.5(7)	C(9)-N(3)-Zn(1)	131.5(10)	C(8')-N(3')-Zn(1)	127.5(10)
C(9')-N(3')-Zn(1)	113.6(12)	C(15)-O(1)-Zn(1)	119.9(3)	C(17)-O(3)-Zn(1)	118.5(3)

O 键和 2 个 Zn-N 键键长分别为 0.195 3、0.196 1、0.194 7 和 0.198 7 nm。由图 2 中的晶胞堆积图可以看到每个晶胞中含有 8 个混配化合物分子，每个混配配合物分子中的三氟乙酸根上的非配位氧原子与另外一个该混配配合物分子中的 2-氨基苯并噻唑上的硫原子和氨基之间均存在弱相互作用，这样形成具有网络结构的超分子。

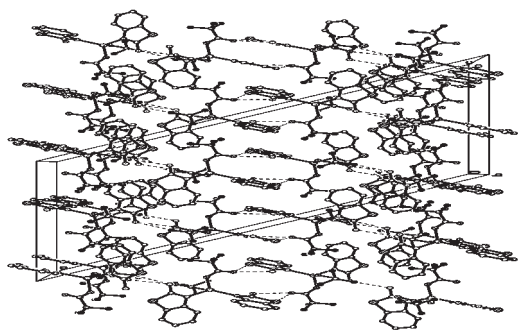


图 2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex in a cell

3 结 论

本文报道了混配配合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NS})_2]$ 的合成与表征。该混配配合物晶体属于单斜晶系，空间群为 $C2/c$ 。配合物中锌离子位于变形四面体的中心，变形四面体的 4 个顶点分别由来自于 2 个配体 2-氨基苯并噻唑上芳氮原子和 2 个三氟乙酸根上的氧原子组成 $2\text{N} + 2\text{O}$ 型的四配位环境，每个配体或配体阴离子均以单齿方式与锌离子发生配位形成混

配配合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NS})_2]$ 。

参考文献:

- [1] Liu B, Gao H Q, Zhou X J. *J. Chinese Pharm. Sci.*, **1993**, *2* (2):151~155
- [2] LIANG Fu-Pei (梁福沛), CHEN Zi-Lu (陈自卢), HU Ruei-Xiang (胡瑞祥), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2001**, *17*(6):917~920
- [3] WANG Lie-Zhong (王立中), WANG Xi-Seng (王锡森), LI Yong-Hua (李咏华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, *18*(12):1191~1194
- [4] ZHANG Rong-Lan (张荣兰), LIU Hong-Mei (刘红梅), ZHAO Jian-She (赵建社), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, *19*(7):722~725
- [5] ZHAO Guo-Liang (赵国良), FENG Yun-Long (冯云龙), LIU Xing-Hai (刘幸海), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(4):598~602
- [6] MA Wei-Xing (马卫兴), QIAN Bao-Hua (钱保华), GAO Jian (高 健), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(4):612~615
- [7] MA Wei-Xing (马卫兴), GAO Jian (高 健), QIAN Bao-Hua (钱保华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(5):749~752
- [8] XU Xing-You (许兴友), GAO Jian (高 健), CHEN Jun (陈 军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(5):767~770
- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Determination*. Germany: University of Göttingen, **1997**.