

配合物 $\text{Zn}(\text{phen})(\text{pimelic acid})_2$ 的合成、晶体结构及电化学分析

匡云飞^{*,1} 李昶红² 杨颖群¹ 李 薇¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

关键词: 锌(II)配合物; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.24⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0541-04

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Complex $\text{Zn}(\text{phen})(\text{pimelic acid})_2$

KUANG Yun-Fei^{*,1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ LI Wei¹

(¹ Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(² Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

Abstract: One novel complex $\text{Zn}(\text{phen})(\text{pimelic acid})_2$ with pimelic acid, 1,10-phenanthroline (phen) and zinc perchlorate has been synthesized and characterized. The crystal of the complex belongs to monoclinic, space group $C2/c$. The crystal structure shows that the zinc ion is coordinated with two nitrogen atoms of one 1,10-phenanthroline molecule and two oxygen atoms from two pimelic acid molecules, respectively, forming a distorted tetrahedron coordination geometry. The cyclic voltametric behavior of the complex was also investigated. CCDC: 616367.

Key words: zinc(II) complex; crystal structure; electrochemical property

金属有机配合物在催化、分离、气体存储和分子识别等方面有广阔的应用前景, 它们的设计与合成是近年来配位化学领域的一大热点^[1]。过去, 人们主要将注意力集中在刚性配体配合物的合成上^[2-6], 而有关柔性配体配合物的研究比较少见^[7-9]。庚二酸是一种柔性二元羧酸, 它是很好的化工原料, 是制造聚酯、聚酯、聚酰胺的中间体, 是合成润滑油、增塑剂、导热油、表面活性剂、杀菌剂、杀虫剂、粘和剂、热熔涂料的原料^[10], 它作为配体可用于构筑配位聚物^[11]。为了获得有关柔性配体分子构建金属有机配合物结构方面的信息, 我们选择庚二酸为配体合成了一个新配合物 $\text{Zn}(\text{phen})(\text{pimelic acid})_2$, 测定了其晶体结构, 并对该配合物进行了电化学性质分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 邻菲罗啉为分析纯; 庚二酸; 氢氧化钠均为化学纯; 高氯酸锌(自制)。

仪器: 日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}), Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪, PE-2400(II)型元素分析仪, 北京产 XT4 双目显微熔点测定仪, 天津市兰力科化学电子高技术有限公司 LK98 微机电化学分析系统。

1.2 配合物的合成

先将 1.0 mmol 高氯酸锌, 2.5 mmol 庚二酸和 1.0 mmol 邻菲罗啉混合在一起, 溶于热的甲醇水混

收稿日期: 2006-10-30。收修改稿日期: 2007-01-09。

湖南省教育厅基金(No.06C195), 衡阳市科技局基金项目(No.2005Cg10-23), 衡阳师范学院青年骨干项目(2006)资助。

*通讯联系人。E-mail: hynukyf@yahoo.com.cn

第一作者: 匡云飞, 男, 43岁, 副教授; 研究方向: 有机合成、配位化学及电化学分析。

合溶剂中,用稀 KOH 调节溶液至 pH=5.0~5.5,水浴加热回流反应 4 h 后,旋转蒸干溶剂,得黄色固体。固体用乙醇重结晶,一周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的浅黄色晶体。元素分析按 $C_{26}H_{30}N_2O_8Zn$, 计算值(%):C 55.38, H 5.36, N 4.97; 实测值(%):C 55.27, H 5.34, N 4.95。m.p. 为 196~197.5 °C。IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1})为:3 447(w), 2 932(s), 1 717(vs), 1 624(vs), 1 605(vs), 1 558(vs), 1 522(s), 1 472(s), 1 456(s), 1 420(s), 1 406(s), 1 190(m), 1 163(m), 853(vs), 725(vs), 648(w), 518(w), 4723(w), 457(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.24 mm × 0.20 mm × 0.12 mm 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射数据收集。在 294(2) K 下,用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=$

0.071 073 nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $2.13^\circ\leq\theta\leq 26.41^\circ$ 范围内共收集 7 010 个衍射点,其中 2 598 个 ($R_{\text{int}}=0.038 8$)独立衍射点。1 961 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$] 用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.036 4$, $wR_2=0.075 2$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.036 9P)^2+0.574 1P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$; $S=1.016$; $\Delta\rho_{\text{max}}=240 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-275 \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:616367。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$C_{26}H_{30}N_2O_8Zn$	V / nm^3	2.545 8(8)
Formula weight	563.89	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.471
Color	Weak yellow	Z	4
Size / mm	$0.24 \times 0.20 \times 0.12$	$F(000)$	1176
θ range for data collection / ($^\circ$)	2.13 to 26.41	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.018
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	7 010
Space group	$C2/c$	Independent reflections	2 598 ($R_{\text{int}}=0.038 8$)
a / nm	1.352 0(2)	Final GooF	1.016
b / nm	0.985 15(17)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.036 4, 0.075 2
c / nm	1.946 0(4)	R_1, wR_2 (all data)	0.058 1, 0.08 31
$\beta / (^\circ)$	100.821(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	240, -275

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 $3 447 \text{ cm}^{-1}$ 附近有一宽的吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰;配合物中庚二酸的反称伸缩振动和对称伸缩振动移至 $1 624$ 、 $1 406 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1 717$ 、 $1 472 \text{ cm}^{-1}$,与自由配体庚二酸的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1 700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})=470 \text{ cm}^{-1}$ 相比,前者发生了明显的移动,其 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) - \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}))=218 \text{ cm}^{-1}$,大于 200 cm^{-1} ,而后者没有发生了明显的移动,说明在配合物中庚二酸中的一个羧基以单齿形式与 Zn(II) 配位,而另一个羧基没有与 Zn(II) 配位^[12];配合物中配体邻菲罗啉的特征吸收峰也发生了移动,分别从 $1 421$ 、 853 、 739 cm^{-1} 附近移动到了 $1 420$ 、 853 、 725 cm^{-1} ,说明邻菲罗啉的氮原子与 Zn(II) 也发生了配位^[13]。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1,晶胞见图 2,主要键长和键角列于表 2,配合物的氢键列于表 3。

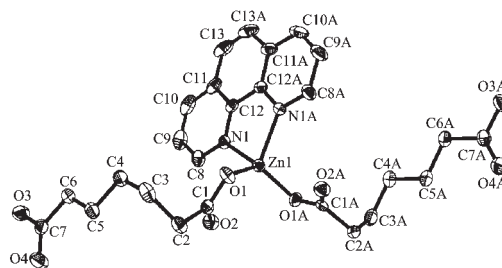


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

从晶体结构图 1 可知,整个分子由 1 个中心锌离子、1 个配位的邻菲罗啉分子和 2 个配位的庚二酸根所组成。1 个邻菲罗啉的 2 个 N 原子和 2 个庚二酸根中的 2 个羧基氧原子与 Zn(II) 配位,形成 4 配

表 2 配合物的主要键长与键角

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

Zn(1)-O(1A)	0.197 20(16)	O(1)-C(1)	0.126 6(3)	N(1)-C(8)	0.133 2(3)
Zn(1)-O(1)	0.197 20(16)	O(2)-C(1)	0.125 2(3)	N(1)-C(12)	0.135 5(3)
Zn(1)-N(1)	0.207 70(17)	O(3)-C(7)	0.132 5(3)	C(1)-C(2)	0.150 1(3)
Zn(1)-N(1A)	0.207 70(17)	O(4)-C(7)	0.119 6(3)	C(2)-C(3)	0.152 1(4)
O(1A)-Zn(1)-O(1)	128.48(10)	C(1)-O(1)-Zn(1)	104.96(15)	O(1)-C(1)-C(2)	117.7(2)
O(1A)-Zn(1)-N(1)	109.68(7)	C(8)-N(1)-C(12)	118.74(19)	C(4)-C(3)-C(2)	113.8(2)
O(1)-Zn(1)-N(1)	109.02(7)	C(8)-N(1)-Zn(1)	128.98(16)	C(5)-C(4)-C(3)	114.4(2)
O(1A)-Zn(1)-N(1A)	109.02(7)	C(12)-N(1)-Zn(1)	112.28(14)	C(4)-C(5)-C(6)	113.9(2)
O(1)-Zn(1)-N(1A)	109.68(7)	O(2)-C(1)-O(1)	120.5(2)	C(7)-C(6)-C(5)	113.18(19)
N(1)-Zn(1)-N(1A)	80.67(10)	O(2)-C(1)-C(2)	121.8(2)	O(4)-C(7)-O(3)	123.0(2)

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of the title complex

D-H...A	Symmetry operation	D-H /nm	d(H-A) / nm	d(D...A) / nm	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
O(3)-H(3)...O(2)	$1/2-x, 1/2-y, -z$	0.082	0.184	0.265 5(3)	175
C(8)-H(8)...O(4)	$1/2-x, 1/2-y, -z$	0.093	0.244	0.324 2(3)	145
C(9)-H(9)...O(1)	$1/2+x, 1/2+y, z$	0.093	0.249	0.322 8(3)	136
C(13)-H(13)...O(2)	$x, 1+y, z$	0.093	0.255	0.342(3)	156

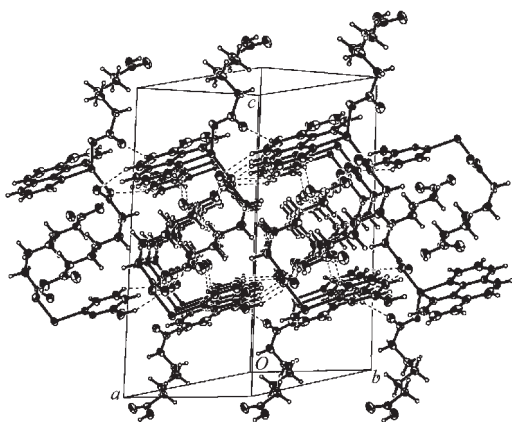


图 2 标题配合物在晶胞中的堆积图

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

位的变形四面体结构。2 个 Zn-O 键长相同, 即为: Zn(1)-O(1) 0.197 20(16) nm, Zn(1)-O(1A) 0.197 20(16) nm, 并且 2 个 Zn-N 键长也相同, 即为: Zn(1)-N(1) 0.207 70(17) nm, Zn(1)-N(1A) 0.207 70(17) nm, Zn-O 和 Zn-N 的键长比文献报道的配合物^[14]的相应键长的平均值 Zn-O 0.207 7(2) nm, Zn-N 0.215 5(3) nm 都短, 这可能是由于庚二酸位阻作用较少, 配合物分子稳定性增强的原故。4 个配位原子与中心锌原子间的键角分别为: O(1A)-Zn(1)-O(1) 128.48(10) $^\circ$ 、O(1A)-Zn(1)-N(1) 109.68(7) $^\circ$ 、O(1)-Zn(1)-N(1) 109.02(7) $^\circ$ 、

O(1A)-Zn(1)-N(1A) 109.02(7) $^\circ$ 、O(1)-Zn(1)-N(1A) 109.68(7) $^\circ$ 、N(1)-Zn(1)-N(1A) 80.67(10) $^\circ$, 它们均与四面体角存在偏离, 最小偏离为 0.21 $^\circ$ 。最大偏离为 28.8 $^\circ$ 。由此可见, 该配合物的 Zn(II) 与 4 个配位原子形成了一个畸变程度较大的四面体结构。在四面体结构中 O(1)、O(1A)、N(1) 构成平面 1、O(1)、O(1A)、N(1A) 构成平面 2、O(1A)、N(1)、N(1A) 构成平面 3、O(1)、N(1)、N(1A) 构成平面 4, 它们的平面方程分别为: $9.731\ 9x - 4.753\ 5y - 7.475\ 0z = -3.669\ 2$, $9.731\ 9x + 4.753\ 5y - 7.475\ 0z = -0.998\ 4$, $-5.963\ 7x - 5.796\ 9y - 14.224\ 1z = -6.335\ 5$, $-5.963\ 7x + 5.796\ 9y - 14.224\ 1z = -0.201\ 6$; Zn(1) 到这些平面的距离分别为: -0.041 36、0.041 36、0.093 16、-0.093 16 nm。此外, 配合物分子中只存在 1 种晶体学上独立的庚二酸配体, 庚二酸配体部分去质子, 去质子的一端以单齿模式与 Zn(II) 配位, 含质子的一端没有与 Zn(II) 配位, 这与配合物 $[\text{Nd}(\text{Hpim})(\text{pim})(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 分子中存在 2 种晶体学上独立的庚二酸配体不同^[14]。配合物中羧基 O-C 键长有差异: O(1)-C(1) 键长 0.126 6(3) nm、O(2)-C(1) 键长 0.125 2(3) nm, $\Delta = 0.001\ 4$ nm; O(3)-C(7) 键长 0.132 5(3) nm、O(4)-C(7) 键长 0.119 6(3) nm, $\Delta = 0.012\ 9$ nm, 前两者差异较少, 表明配体庚二酸部分去脱去羧基氢后以单齿形式与锌配位。

由晶胞堆积图 2 和表 2 可知, 配合物中存在强氢键作用: 庚二酸中 2 个未配位的羧基氧原子 O(3)、O(2) 通过氢键连接起来, O(3)–H(3)⋯O(2), 键长为 0.2655(3) nm, 键角为 175°; 配合物中还存在弱氢键作用: C(8)–H(8)⋯O(4) [0.324 2(3) nm, 145°]、C(9)–H(9)⋯O(1) [0.322 8(3) nm, 136°]、C(13)–H(13)⋯O(2) [0.342(3) nm, 156°]。通过氢键作用配合物分子形成了三维网状结构。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

图 3 为标题配合物的循环伏安图。采用三电极体系, 玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、SCE 为参比电极, 配合物的浓度为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以乙醇和水为溶剂, 于室温下进行测定, 从 -0.500~0.600 V 进行扫描, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来, 只有一个还原峰, 其峰电位为 -0.329 V, 反扫时没有氧化峰出现, 由此说明该配合物的电解过程为不可逆过程。

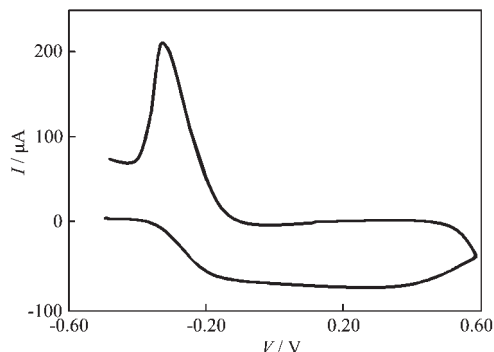


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] FAN Jian(樊 键), SUN Wei-Yin(孙为银), TANG Wen-Xia(唐雯霞). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**, **61**(6):946~949
- [2] Babb J E V, Burrows A D, Harrington R W, et al. *Polyhedron*, **2003**, **22**:673~677
- [3] LI Xiaojun, SUN Daofeng, CAO Rong, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, **6**:908~912
- [4] YIN Han-Dong, WANG Chuan-Hua, XING Qiu-Ju. *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, **19**:402~406
- [5] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2006**, **25**(6):752~756
- [6] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(3):555~558
- [7] CHOI Ki-Young, KIM Young-You, RYU Ji-Wook, et al. *J. Chem. Cryst.*, **2003**, **33**:951~955
- [8] ZHENG Yue-Qing, KONG Zu-Ping, LIN Jian-Li. *J. Coord. Chem.*, **2002**, **55**:1249~1253
- [9] Suresh E, Bhadbhade M M, Venkatasubramania K. *Polyhedron*, **1999**, **18**:657~661
- [10] ZHU Ping-Hua(朱平华). *Jingxi Huagong Zhongjianti(Chinese J. Fine Chemical Intermediates)*, **2005**, **35**(4):58~69
- [11] HUANG Liang(黄 亮), ZHANG Li-Ping(张利萍), JIN Lin-Pei(金林培). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2004**, **25**(3):413~417
- [12] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.
- [13] Nakamoto K(中本一雄), Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第 3 版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [14] SUN Ya-Guang(孙亚光), WEI De-Zhou(魏德洲), GAO En-Jun(高恩君), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**, **62**(14):1362~1366