

配合物 $[\text{Zn}(p\text{-ABA})_2(\text{phen})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成、 晶体结构及热稳定性

李 薇^{*,1} 李昶红² 杨颖群¹ 匡云飞¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化工系, 衡阳 421002)

摘要: 在甲醇水混合溶剂中, 以对乙酰氨基苯甲酸(*p*-ABA), 1,10-邻菲咯啉(phen)为配体与高氯酸锌合成了标题配合物 $[\text{Zn}(p\text{-ABA})_2(\text{phen})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。配合物($\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$, 分子量为 637.93)晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$ 。晶体结构表明: 锌原子与 2 个对乙酰氨基苯甲酸的 2 个氧原子, 1 个 1,10-邻菲咯啉中的 2 个氮原子以及水分子中的氧原子配位, 晶胞参数: $a=1.362\,77(17)\text{ nm}$, $b=1.882\,3(2)\text{ nm}$, $c=1.252\,53(16)\text{ nm}$; $\beta=114.500(2)^\circ$, $V=2.923\,6(6)\text{ nm}^3$, $D_c=1.449\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=4$, $F(000)=1\,320$, $R_1=0.041\,4$, $wR_2=0.087\,8$ 。形成五配位的三角双锥结构。对配合物热稳定性进行分析, 结果表明, 配合物在 230.0 °C 以下稳定性好。

关键词: 锌(II)配合物; 水热合成; 热稳定性分析

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2023-05

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of the Complex $[\text{Zn}(p\text{-ABA})_2(\text{phen})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

LI Wei^{*,1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ KUANG Yun-Fei¹

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

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

Abstract: The title complex has been synthesized with *p*-acetamidobenzoic acid and 1,10-phenanthroline (phen) in the solvent mixture of water and methanol. It crystallizes ($\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$, Mr=729.72) in monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=1.362\,77(17)\text{ nm}$, $b=1.882\,3(2)\text{ nm}$, $c=1.252\,53(16)\text{ nm}$; $\beta=114.500(2)^\circ$, $V=2.923\,6(6)\text{ nm}^3$, $D_c=1.449\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=4$, $F(000)=1\,320$, $R_1=0.041\,4$, $wR_2=0.087\,8$. The crystal structure shows that the zinc atom is coordinated with three oxygen atoms from two *p*-acetamidobenzoic acids molecules and one water molecule respectively, two nitrogen atoms from the 1,10-phenanthroline, forming a distorted triangle bi-pyramid coordination geometry. The result of TG analysis shows that the title complex was stable under 230.0 °C. CCDC: 665257.

Key words: Zinc(II) complex; hydrothermal synthesis; thermal stability analysis

生物体内含有多种金属水解酶, 它们能水解蛋白质、磷酸酯、DNA 等重要的生命物质, 在生物化学反应中起着极其重要的作用^[1-3]。研究指出, 在不同功能的金属酶中, 它们的活性中心结构和催化机理

是生物无机化学的热点问题^[4-6]。锌(II)在水解酶中比较常见, 因此以锌为活性中心阳离子, 设计、合成金属锌配合物以模拟金属水解酶, 探究其反应机理, 具有重要的意义, 也是生物无机化学研究的热门

收稿日期: 2007-07-02。收修改稿日期: 2007-10-16。

湖南省重点建设学科资助项目, 湖南省教育厅基金资助(No.06C195), 衡阳师范学院青年骨干项目(2006), 湖南工学院一般项目(No.HGY0731)。

*通讯联系人。E-mail: li_weihnxy@yahoo.com.cn

第一作者: 李 薇, 女, 33 岁, 副教授; 研究方向: 有机合成及配位化学。

课题之一^[7,8]。本文以对乙酰氨基苯甲酸和邻菲咯啉为配体通过水热法合成了一个新的配合物 $[\text{Zn}(\text{p-ABA})_2(\text{phen})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$,测定了配合物的晶体结构,并对其进行了光谱和热稳定性分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:对乙酰氨基苯甲酸和高氯酸锌均为自制产品,1,10-邻菲咯啉为分析纯试剂。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$),Bruker SMART 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(温度计未经校正),PRT-2 型热重分析仪(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

将 2 mmol 高氯酸锌、4 mmol 对乙酰氨基苯甲酸和 2 mmol 1,10-邻菲咯啉加入 15 mL 甲醇水(体积比为 1:2)溶液中,搅拌后转移到 25 mL 水热釜内,于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应 90 h,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温。开釜后得蓝色溶液经过滤后,滤液用膜覆盖,在室温下自然挥发,十几天后,析出适合于 X 射线单晶结构分析的淡黄色晶体。元素分析结果($\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$):计算值(%):C 56.66;H 4.12;N 8.81;

实测值(%):C 56.58;H 4.11;N 8.80。m.p. 为 $258.0\sim 260.0\text{ }^\circ\text{C}$;IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1}): $3\,414(\text{s})$, $2\,289(\text{s})$, $1\,692(\text{vs})$, $1\,674(\text{vs})$, $1\,609(\text{vs})$, $1\,533(\text{vs})$, $1\,427(\text{vs})$, $1\,400(\text{vs})$, $1\,317(\text{vs})$, $1\,263(\text{m})$, $1\,175(\text{m})$, $1\,103(\text{m})$, $1\,015(\text{m})$, $968(\text{s})$, $847(\text{vs})$, $783(\text{s})$, $725(\text{vs})$, $690(\text{s})$, $604(\text{w})$, $502(\text{w})$, $455(\text{w})$ 。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 $0.22\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.14\text{ mm}$ 的单晶,用 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 293 (2) K 下用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.64^\circ\leq\theta\leq 26.42^\circ$ 范围内共收集 $16\,742$ 个衍射点,其中 $6\,002$ 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.048\,1$), $3\,713$ 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点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^[9]由直接法解出。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数,用全矩阵最小二乘法进行结构修正,精修采用 SHELXL-97 程序^[9]完成。最后偏离因子 $R_1=0.041\,4$ 和 $wR_2=0.087\,8$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.047\,9P)^2+0.000\,0P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 并有 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.004$, $S=0.999$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=353\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-252\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:665257。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$	V/nm^3	2.923 6(6)
Formula weight	637.93	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.449
Color	Yellow purple	Z	4
Size/mm	$0.22\times 0.20\times 0.14$	$F(000)$	1 320
θ range for data collection/ $^\circ$	1.64 to 26.42	$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.9
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	16742
Space group	$P2_1/c$	Independent reflections (R_{int})	6 002 (0.048 1)
a/nm	1.627 7(17)	Final GooF	1.023
b/nm	1.882 3(2)	$R_1, wR_2 [(I>2\sigma(I))]$	0.041 4, 0.087 8
c/nm	1.252 53(16)	R_1, wR_2 (all data)	0.088 0, 0.103 9
$\beta/^\circ$	114.500(2)	Largest difference peak and hole/ $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	353, -252

2 结果与讨论

IR 光谱表明,配合物在 $3\,414\text{ cm}^{-1}$ 附近有一强而宽的吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰。在 $1\,609\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收峰,可归属于配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 的伸缩振动,与自由配体对乙酰氨基苯甲酸的 $\nu_{\text{as}}=1\,695.3\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}}=1\,452.3\text{ cm}^{-1}$ 比较已

明显发生移动,说明羧酸已参与了配位,又配合物的 $\Delta\nu_{\text{COO}}=209\text{ cm}^{-1}(\Delta\nu_{\text{COO}}=\nu_{\text{as,COO}}-\nu_{\text{s,COO}})$ 大于 200 cm^{-1} ,表明配合物为单齿配位^[10]。配合物中配体邻菲咯啉的特征吸收峰发生了移动:从 $1\,421$ 、 853 和 739 cm^{-1} 附近分别移动到了 $1\,427$ 、 847 和 725 cm^{-1} ,说明邻菲咯啉的氮原子与锌(II)发生了配位^[10]。在 502 cm^{-1} 和 455 cm^{-1} 处出现了 Zn-O 和 Zn-N 特征吸收峰^[10],

以上分析与晶体测试结果一致。

2.2 晶体结构描述

配合物晶体结构见图 1, 配合物的主要键长和键角列于表 2, 主要氢键键长与键角见表 3。

由图 1 可见, 整个分子由 1 个邻菲咯啉、2 个对乙酰氨基苯甲酸及 2 个水分子所组成, 配位原子主要来自 1 个邻菲咯啉的 2 个氮原子、对乙酰氨基苯甲酸根的 2 个羧基氧原子及 1 个水分子中的氧原子, 形成五配位的三角双锥结构, 其中 O(4)、O(7)、N(4)处于赤道平面, N(3)和 O(1)处于轴向位置。处于赤道位置的原子与锌原子之间的键角 O(4)-Zn(1)-O(7), O(7)-Zn(1)-N(4) 和 N(4)-Zn(1)-O(4) 分别为 130.82(8)°, 112.28(8)°和 116.89(8)°, 其中只有一个接近 120°, 其他均偏离 120°, 但是这些键角之和为 359.99°(几乎等于 360°), 表明 O(4)、O(7)、N(4)共面性较好, 同时也说明 Zn(1)在 O(4)、O(7)、N(4)所在

的平面上, 其平面方程为: $-7.920x - 0.961y + 12.276z = 7.3690$, 它们到平面的距离分别为 0.076 89,

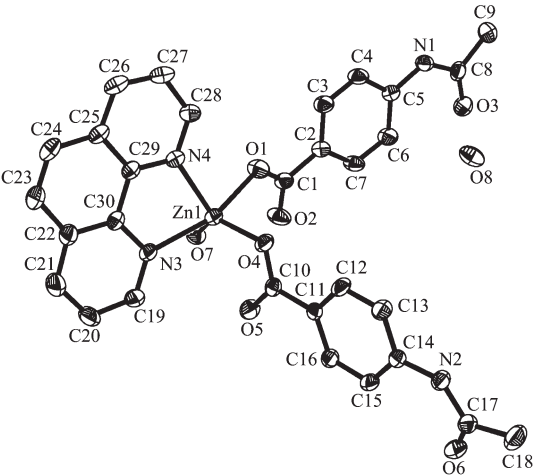


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Zn(1)-O(4)	0.197 26(19)	Zn(1)-O(7)	0.203 61(18)	Zn(1)-O(1)	0.206 8(2)
Zn(1)-N(4)	0.209 6(2)	Zn(1)-N(3)	0.218 2(2)	O(1)-C(1)	0.126 1(3)
O(2)-C(1)	0.124 9(3)	O(4)-C(10)	0.126 4(3)	O(5)-C(10)	0.123 7(3)
O(4)-Zn(1)-O(7)	130.82(8)	O(4)-Zn(1)-O(1)	93.41(9)	O(7)-Zn(1)-O(1)	86.82(9)
O(4)-Zn(1)-N(4)	112.28(8)	O(7)-Zn(1)-N(4)	116.89(8)	O(1)-Zn(1)-N(4)	88.74(9)
O(4)-Zn(1)-N(3)	102.23(9)	O(7)-Zn(1)-N(3)	89.29(8)	O(1)-Zn(1)-N(3)	162.20(9)
N(4)-Zn(1)-N(3)	77.57(9)				

表 3 配合物的氢键键长与键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles of the complex

D-H...A	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	∠DHA / (°)
N(1)-H(1)···O(6) ⁱ	0.079	0.216	0.294 6(3)	178
N(2)-H(2)···O(8) ⁱⁱ	0.084	0.216	0.298 7(3)	173
O(7)-H(7A)···O(5) ⁱⁱⁱ	0.085	0.181	0.265 9(3)	174
O(7)-H(7B)···O(2)	0.085	0.175	0.259 0(4)	170
O(8)-H(8A)···O(3) ^{iv}	0.085	0.218	0.292 6(4)	146
O(8)-H(7B)···O(7) ^v	0.085	0.214	0.295 9(3)	160
C(6)-H(6)···O(3)	0.093	0.225	0.284 4(4)	122
C(15)-H(15)···O(6)	0.093	0.231	0.287 5(5)	119
C(18)-H(18)···O(3) ^{vi}	0.096	0.257	0.320 7(4)	124
C(19)-H(19)···O(5) ⁱⁱⁱ	0.093	0.252	0.312 7(5)	123
C(20)-H(21)···O(2) ⁱⁱⁱ	0.093	0.255	0.323 8(5)	132
C(26)-H(26)···O(4) ^{vi}	0.093	0.255	0.323 8(5)	131
C(28)-H(27)···O(6)	0.093	0.247	0.301 4(4)	117

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ 1+x, y, 1+z; ⁱⁱ -1+x, 1/2-y, -1/2+z; ⁱⁱⁱ -x, -y, -z; ^{iv} x, 1/2-y, -1/2+z;

^v 1-x, -y, 1-z; ^{vi} -x, -y, 1-z.

0.108 48, -0.096 53, 0.255 59 nm; 所有原子到平面的平均距离为 0.087 87 nm。处于轴向位置的 O(1) 与赤道平面的原子之间的键角分别是: O(1)-Zn(1)-O(4) 为 93.41(9), O(1)-Zn(1)-O(7) 为 86.82(9), O(1)-Zn(1)-N(4) 为 88.74(9), 三者均接近于 90°, 说明 O(1) 几乎处于平面形成的中心轴上; 处于轴向位置的氧原子与锌原子之间的键角 O(1)-Zn(1)-N(3) 为 162.20(9)° 偏离了直线角 180°, 由此可见, 以锌原子为中心所形成的配合物为畸变程度较大的三角双锥构型。此外邻菲咯啉的氮原子与锌原子之间的键长略有差别: Zn(1)-N(3) 为 0.218 2(2) nm, Zn(1)-N(4) 为 0.209 6(2) nm, 前者略长于后者, 可能是由于前者位于三角双锥锥顶的原故, 其平均键长为 0.213 9 nm, 接近于同类其他配合物 Zn-N 平均键长 0.207 7~0.217 6 nm^[11-13], 说明邻菲咯啉作为配体与锌原子形成的配合物稳定性好, 这与晶体测试结果一致。配位羧酸中碳氧原子之间的键长也有一定的差异, 其中 C(1)-O(1) 为 0.126 1(3) nm, C(1)-O(2) 为 0.124 9(3) nm, 其偏差为 0.001 2 nm, 大于 0.000 3 nm; 表明对乙酰氨基苯甲酸脱去羧基氢后以单齿形式与锌配位^[14]。

由表 3 可看出, 分子之间存在大量的氢键, 参与氢键的原子有邻菲咯啉的氮原子、对乙酰氨基苯甲酸根中羧基氧原子、乙酰基中的氧原子以及水中的氧原子。对乙酰氨基苯甲酸根中羧基氧原子与配位的水分子和未配位水分子中的氧原子通过以下 3 个强氢键连接起来: O(7)-H(7A)⋯O(5)、O(7)-H(7A)⋯O(2) 和 O(8)-H(8A)⋯O(3), 其键长分别为 0.265 9(3)、0.259 0(3) 和 0.292 6(4) nm, 键角分别为 174°、170° 和 146°。配位水分子与未配位水分子之间通过

氢键 O(8)-H(7B)⋯O(7) 连接, 键长为: 0.595 9(4) nm, 键角为 160°, 邻菲咯啉与对乙酰氨基苯甲酸乙酰基中氧原子以及游离水分子中氧原子通过氢键 N(1)-H(1)⋯O(6) 和 N(2)-H(2)⋯O(8) 连接, 其键长分别为: 0.294 6(3) nm 和 0.298 7(3) nm; 键角分别为 178° 和 173°。此外配合物中还存在许多弱氢键作用。配合物通过氢键形成三维网状结构。

2.3 配合物的热稳定性分析

图 2 为标题配合物的热稳定性分析(TG-DTA)。研究表明: 标题配合物在空气气氛中, 在室温至 440 °C 范围内的失重分 3 个阶段进行。90~230 °C 为第 1 阶段, 失重率约为 5.78%, 对应失去的产物可能是两个水分子(理论值为 5.67%); 230~260 °C 为第 2 阶段, 失重率约 28.20%, 对应所失去的产物可能是一个邻菲咯啉分子(理论值为 28.34%), 与晶体结构相符; 260~470 °C 为第 3 阶段, 失重率累积约 53.12%, 对应所失去的产物可能是 2 个对乙酰氨基苯甲酸(累积理论值为 53.20%); 由于在空气气氛中, 最终产物为氧化锌, 最后的残余物残留率约 12.90%(理论值为 12.79%)。

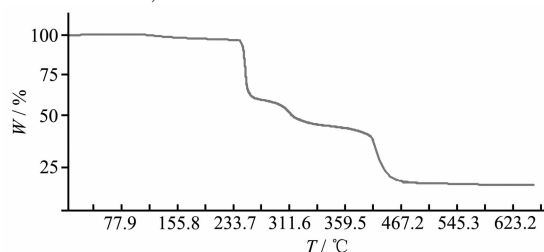
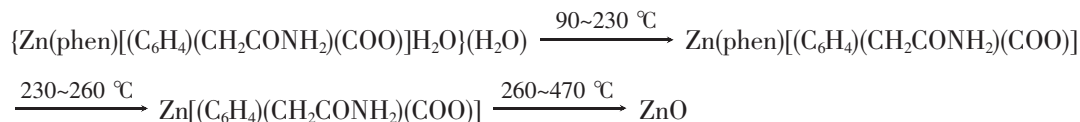


图 2 标题配合物的热分析曲线

Fig.2 Thermal analysis curves of the title complex

根据以上推断, 配合物的热分解过程可分为以下几个阶段:



参考文献:

- [1] ZHANG You-Ming(张有明), LIN Qi(林奇), WEI Tai-Bao(魏太保). *Zhongguo Kexue B(Science in China Ser B)*, **2004**, **34**(2):154~159
- [2] ZHAO Guo-Liang(赵国良), FENG Yun-Long(冯云龙), HU Xiao-Chun(胡晓春), et al. *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied-Chemistry)*, **2003**, **20**(8):806~809
- [3] ZHAO Guo-Liang(赵国良), FENG Yun-Long(冯云龙), LIU Xin-Hai(刘幸海). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg.*

Chem.), **2005**, **21**(4):598~603

- [4] MA Wei-Xing(马卫兴), QIAN Bao-Hua(钱保华), GAO Jian(高健), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(4):612~617
- [5] SUN Ya-Guang(孙亚光), WEI De-Zhou(魏德洲), GAO En-Jun(高恩君), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2004**, **62**:1362~1366
- [6] Wang X L, Liu F C, Li J R, et al. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.*, **2005**, **61**:299~303
- [7] Han D Y, Qi B W. *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, **19**:188~193
- [8] Yin M C, Sun J T. *J. Coord. Chem.*, **2005**, **58**:335~339

- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [10] Nakamota K. 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, 第三版). Beijing: Chemical Industry Press. **1986**.
- [11] KUANG Yun-Fei(匡云飞), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2006,22(10):541~544
- [12] TANG Ding-Xing(唐定兴), FENG Li-Xia(冯丽霞), ZHANG Xiao-Quan(张小全). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2007**,23(3):1891~1894
- [13] LAN Cui-Ling(兰翠玲), ZHANG Shu-Hua(张淑华), JIANG Yi-Min(蒋毅民), et al. *Hecheng Huaxue(Chinese Journal of Synthetic Chemistry)*, **2005**,13(1):37~40
- [14] JIN Dou-Man(金斗满), YANG Rui-Na(杨瑞娜), WANG Dong-Mei(王冬梅), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,16(2):335~340