

混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 的合成、晶体结构及表征

马卫兴^{*1} 钱保华¹ 葛洪玉¹ 许兴友¹ 陆路德²

(¹ 淮海工学院化学工程系, 连云港 222005)

(² 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

摘要: 用醋酸锌、苯甲酰三氟丙酮和 3-羟基吡啶在甲醇介质中反应合成了混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$, 用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和热重分析等技术对其进行了表征, 并用 X-射线单晶衍射仪测定了其晶体结构。该晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$ 。配合物中锌离子位于四方锥的中心, 2 个苯甲酰三氟丙酮基负离子以烯醇式一价阴离子形式与锌离子发生双齿配位, 配体 3-羟基吡啶上的芳氮原子与锌离子发生单齿配位, 形成五配位环境的 4O+N 型混配配合物。

关键词: Zn(II) 配合物; 混配配合物; 谱学表征; 晶体结构

中图分类号: O614.24^{*1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2097-04

Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization of the Complex $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$

MA Wei-Xing^{*1} QIAN Bao-Hua¹ GE Hong-Yu¹ XU Xing-You¹ LU Lu-De²

(¹Dept. of Chemical Technology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005)

(²Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The complex $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ was synthesized based on the reaction of zinc(II) acetate, benzoyltrifluoroacetone and 3-hydroxypyridine in methanol medium. The structure of the mixed complex was confirmed by IR, ¹H NMR, elemental analysis and thermal analysis. The crystal structure of the mixed complex was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$ and crystallographic data of the complex are: $a=1.035\ 3(3)$ nm, $b=1.166\ 7(3)$ nm, $c=1.228\ 8(4)$ nm, $\alpha=61.964(4)^\circ$, $\beta=77.999(5)^\circ$, $\gamma=69.327(4)^\circ$, $V=1.224\ 1(6)$ nm³, $D_c=1.603$ g·cm⁻³, $Z=2$; $F(000)=596$; $\mu=1.086$ mm⁻¹. Zinc(II) atom is coordinated with four O atoms which come from two different benzoyltrifluoroacetone ions and one N atom from the 3-hydroxypyridine molecule. CCDC: 625500.

Key words: Zn(II) complex; mixed complex; spectral characterization; crystal structure

锌是重要的生命元素, 研究锌配合物的合成具有现实意义^[1-9]。苯甲酰三氟丙酮是一种重要的 β -二酮型分析试剂, 其能提供氧原子与金属离子发生双齿配位。3-羟基吡啶是吡啶的一种衍生物, 是重要的工业原料, 是有机合成、医药中间体及高效催化

剂, 其吡啶环上芳氮原子和酚羟基上的氧原子均有孤对电子, 应具有良好的配位性能, 我们已利用其酚羟基上具有两对孤对电子的氧原子作为架桥配位原子, 同时选择具有架桥配位作用的羧酸根作为配位原子合成了新颖混配配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$

收稿日期: 2007-07-15。收修改稿日期: 2007-10-30。

2007 年度江苏省属高校自然科学重大基础研究项目(No.07KJA15011)、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: weixingma650528@163.com

第一作者: 马卫兴, 男, 42 岁, 教授, 博士; 研究方向: 生物无机与生化分析。

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n^{[5]}$, 已利用 3-羟基吡啶上 N 的选择性单齿配位作用合成了混配配合物 $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 。本文期望 3-羟基吡啶($\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH}$)上的 N 发生选择性单齿配位, 而苯甲酰三氟丙酮上的 2 个氧发生双齿配位, 合成得到了混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$, 用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和热重分析进行了谱学表征, 培养了其单晶, 并通过单晶 X-射线衍射测得了其晶体结构。

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-300 MHz 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 CCD 单晶衍射仪测定; 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, $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。乙酸锌为分析纯, 3-羟基吡啶、苯甲酰三氟丙酮及溶剂为化学纯。

1.2 混配配合物的合成

0.4390 g (2 mmol) 乙酸锌、0.1902 g (2 mmol) 3-羟基吡啶和 0.8646 g (4 mmol) 苯甲酰三氟丙酮置于 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, 该溶液在室温下缓慢挥发, 10 d 后得到无色的方块状单晶, 它可直接用于 X-射线衍射分析。产率 87%。元素分析按 $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_5\text{Zn}$ 计算的理论值(%): C 50.83, H 2.90, N 2.37; 两次实验值(%): C 50.63、50.67, H 2.97、2.93, N 2.31、2.35, 计算值与实验值基本一致。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 $0.26\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.18\text{ mm}$ 的单晶, 使用 Siemens Smart-1000 CCD 单晶衍射仪, 在 293(2) K 条件下收集衍射数据 (Smart 程序)。光源为经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 线 ($\lambda=0.071\text{ 073 nm}$)。扫描方式为 ω - 2θ 。共收集到 7 150 个衍射点, 其中独立衍射点 4 970 个 ($R_{\text{int}}=0.021\text{ 5}$)。3 735 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 程序由直接法解出^[10], 非氢原子经全矩阵最小二乘法精修。氢原子由理论计算确定。有关晶体学数据详见表 1。

表 1 混配配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title mixed complex

Empirical	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_5\text{Zn}$	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.603
Formula weight	590.77	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.086
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	596
Space group	$P\bar{1}$	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.43~26.43
a / nm	1.035 3(3)	Index range	$-11 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 13$
b / nm	1.166 7(3)	Reflections collected / unique (R_{int})	7 150 / 4 970 (0.021 5)
c / nm	1.228 8(4)	Observed reflections ($I>2\sigma(I)$)	3 735
$\alpha / (^\circ)$	61.964(4)	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	0.040 8, 0.096 1
$\beta / (^\circ)$	77.999(5)	R_1, wR_2 (all data)	0.063 0, 0.106 8
$\gamma / (^\circ)$	69.327(4)	GOF	1.014
V / nm^3	1.224 1(6)	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	623 and -344
Z	2		

CCDC:625500。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 的红外光谱表明, 在 1 700 cm^{-1} 附近几乎无吸收, 而在 1 594 cm^{-1} 和 1 520 cm^{-1} 处有 2 个强吸收峰, 说明

苯甲酰三氟丙酮以烯醇式一价阴离子形式与锌离子发生配位; 1 612 、 1 538 、 1 577 cm^{-1} 处分别为苯甲酰三氟丙酮基负离子上 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰和苯环骨架振动峰; 在 3 296 cm^{-1} 范围内有 1 个中等强度的吸收峰, 主要是由该混配配合物中苯甲酰三氟丙酮负离子上烯键 $\text{C}=\text{H}$ 、苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 和 3-羟基吡啶的芳环上 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动所致。 1 291 cm^{-1}

处的吸收峰为 $\text{C}-\text{CF}_3$ 的伸缩振动和 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动的偶合所致。 $1\,142\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是苯甲酰三氟丙酮基负离子上 $\text{C}-\text{F}$ 的伸缩振动峰; $700\text{、}754\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可指派为该混配配合物中苯甲酰三氟丙酮基负离子 5 个相邻 H 原子的同位相面外变形振动峰; 585 cm^{-1} 及 548 cm^{-1} 的吸收峰分别为配位键 $\text{Zn}-\text{N}$ 键和 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰。

2.2 核磁共振氢谱

以 CDCl_3 为溶剂,测得了该混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 的氢核磁共振谱,结果在 $0.19\sim 0.25\text{ ppm}$ 及 $1.67\sim 1.82\text{ ppm}$ 处为 CDCl_3 的溶剂峰及杂质峰; 7.27 ppm 和 $7.96\sim 7.98\text{ ppm}$ 处的氢谱峰分别是 3-羟基吡啶的芳环上与羟基相邻的 2 个 $\text{C}-\text{H}$ 键的质子峰 (2H) 和 3-羟基吡啶芳环上剩余的 2 个 $\text{C}-\text{H}$ 键的质子峰 (2H), 3-羟基吡啶的芳环上羟基 $\text{O}-\text{H}$ 键的质子峰在 6.50 ppm ; $7.39\sim 7.61\text{ ppm}$ 处的氢谱峰为该混配配合物中 2 个苯甲酰三氟丙酮基负离子上苯环的 10 个 $\text{C}-\text{H}$ 键的质子峰 (10H); 2.64 ppm 处的氢谱峰是 2 个苯甲酰三氟丙酮基负离子中处于 2 个酮基中间的负碳离子上的 $\text{C}-\text{H}$ 质子峰 (2H), 这说明该混配配合物在 CDCl_3 溶液中苯甲酰三氟丙酮基负离子是以双酮基与锌发生双齿配位, 而其红外光谱结果表明在固状时苯甲酰三氟丙酮基负离子是以烯醇式一价阴离子形式与锌离子发生配位。

2.3 热重分析

在 N_2 气氛中对混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 进行了热重分析, 从室温做到 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 发现其从 $106.82\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, 到 $747.48\text{ }^\circ\text{C}$ 共失重 91.07% , 与其分子中完全失去 2 个苯甲酰三氟丙酮基负离子和 1 个 3-羟基吡啶相对应(计算值 88.93%), 说明此时配合物已完全分解, 最后剩余锌。

根据失重情况可知, 在 $179.08\text{ }^\circ\text{C}$ 附近先失去 1 个苯甲酰三氟丙酮基负离子, 在 $341.74\text{ }^\circ\text{C}$ 附近再失去 1 个苯甲酰三氟丙酮基负离子, 最后在 $577.35\text{ }^\circ\text{C}$ 附近失去剩余的 3-羟基吡啶分子, 最终残余物可能为锌。

2.4 晶体结构

混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 的分子结构图见图 1, 其主要键长和键角列于表 2。它是一个电中性混配配合物, 其中心原子为锌离子, 呈 +2 价。其中有 2 种不同类型的配体, 一种为不带电荷的 3-羟基吡啶, 其吡啶上的芳氮原子与中心离子锌离子发生单齿配位; 另一种是苯甲酰三氟丙酮基负离子, 2 个苯甲酰三氟丙酮基负离子以烯醇式一价阴离子形式与锌离子发生双齿配位, 这样形成五配位环境的 $40+\text{N}$ 型混配配合物。由于实际的五配位化合物的构型介于四方锥和三角双锥之间, 其 Addison 规则^[11]的 τ 值在 $0\sim 1$ 之间。对于标题混配配合物, $\beta=168.99^\circ$, $\alpha=133.48^\circ$, $\tau=0.592$, 说明该混配配合物的构型介于四方锥和三角双锥之间, 是一种变形四方锥构型。在这个变形四方锥构型中

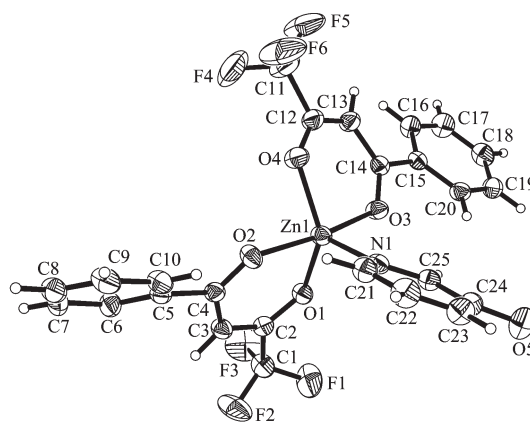


图 1 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 的分子结构图

Fig.1 Molecular Structure of $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$

表 2 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$

Zn(1)-O(1)	0.201 85(19)	Zn(1)-O(2)	0.205 65(19)	Zn(1)-O(3)	0.206 69(19)
Zn(1)-N(1)	0.203 1(3)	Zn(1)-O(4)	0.198 9(2)		
O(4)-Zn(1)-O(1)	133.48(9)	O(4)-Zn(1)-N(1)	115.89(9)	O(1)-Zn(1)-N(1)	110.61(8)
O(4)-Zn(1)-O(2)	86.12(8)	O(1)-Zn(1)-O(2)	88.73(8)	N(1)-Zn(1)-O(2)	94.95(9)
O(4)-Zn(1)-O(3)	88.74(8)	O(1)-Zn(1)-O(3)	87.75(8)	N(1)-Zn(1)-O(3)	96.05(9)
O(2)-Zn(1)-O(3)	168.99(8)	C(2)-O(1)-Zn(1)	124.65(17)	C(4)-O(2)-Zn(1)	128.62(17)
C(14)-O(3)-Zn(1)	127.61(18)	C(12)-O(4)-Zn(1)	125.3(2)	C(25)-N(1)-Zn(1)	120.63(19)
C(21)-N(1)-Zn(1)	120.8(2)				

O(1)、O(2)、O(3)和 O(4)原子构成四方锥的底面,四方锥顶点位置由 3-羟基吡啶上的芳氮原子占据。4 个 Zn-O 键键长分别为 0.198 9、0.201 85、0.205 65 和 0.206 99 nm,Zn-N 键键长为 0.203 1 nm。从表 1 的晶体学数据可以看出,1 个晶胞中含有 2 个 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 分子。该混配配合物晶体属于三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。

3 结 论

本文报道了一个混配配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOH})]$ 的合成与表征。该混配配合物中每个苯甲酰三氟丙酮负离子上 2 个氧原子以双齿方式与锌离子配位,而 3-羟基吡啶上的氮原子以单齿方式与锌离子发生配位。

参考文献:

- [1] XU Xing-You(许兴友), GAO Jian(高 健), CHEN Jun(陈 军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(5):767~770
- [2] WANG Li-Zhong(王立中), WANG Xi-Seng(王锡森), LI Yong-Hua(李咏华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(12):1191~1194
- [3] ZHANG Rong-Lan(张荣兰), LIU Hong-Mei(刘红梅), ZHAO Jian-She(赵建社), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(7):722~725
- [4] LIANG Fu-Pei(梁福沛), CHEN Zi-Lu(陈自卢), HU Ruei-Xiang(胡瑞祥), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(6):917~920
- [5] 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):612~615
- [6] MA Wei-Xing(马卫兴), QIAN Bao-Hua(钱保华), CHENG Qing-Fang(程青芳), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(11):2101~2104
- [7] MA Wei-Xing(马卫兴), QIAN Bao-Hua(钱保华), LI Shan-Zhong(李善忠), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(10):1925~1928
- [8] MA Wei-Xing(马卫兴), GAO Jian(高 健), QIAN Bao-Hua(钱保华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(5):749~752
- [9] ZHAO Guo-Liang(赵国良), FENG Yun-Long(冯云龙), LIU Xin-Hai(刘幸海), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(4):598~602
- [10] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Determination*. Germany: University of Göttingen, **1997**.1
- [11] Addison A W, Rao T N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, **5**(11):1349~1356