

二苯甲酰甲烷和 *N,N*-二甲基丙二胺混配体的锌和镉配合物的合成、晶体结构和热性质研究

黄娟兰 苏 虹 温一航 冯云龙*

(浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

摘要: 合成了二苯甲酰甲烷与 *N,N*-二甲基丙二胺混配配合物 $\text{Zn}(\text{dmapa})(\text{dbm})_2$ (**1**) 和 $\text{Cd}(\text{dmapa})(\text{dbm})_2$ (**2**)。用元素分析、红外光谱对配合物进行了表征,并用 X-射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构。配合物 **1** 属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群;配合物 **2** 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。中心金属离子(Zn, Cd)与来自 2 个 dbm⁻配体的 4 个 O 原子和来自 dmapa 配体的 2 个 N 原子配位,形成变型的八面体构型。研究了 2 个配合物的热稳定性。

关键词: 二苯甲酰甲烷; *N,N*-二甲基丙二胺; Zn(II)配合物; Cd(II)配合物; 晶体结构; 热性质

中图分类号: O614.24¹; O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)04-0720-05

Syntheses, Crystal Structures and Thermal Properties of Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with Mixed-Ligands: Dibenzoylmethane and 3-Dimethylaminopropylamine

HUANG Juan-Lan SU Hong WEN Yi-Hang FENG Yun-Long*

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

Abstract: Two complexes $\text{Zn}(\text{dmapa})(\text{dbm})_2$ (**1**) and $\text{Cd}(\text{dmapa})(\text{dbm})_2$ (**2**) (dmapa=3-dimethylaminopropylamine, Hdbm=dibenzoylmethane) were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TGA and X-ray single crystal structure analysis. Complex **1** is of monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a=1.142\ 0(2)$ nm, $b=1.623\ 0(3)$ nm, $c=1.744\ 8(4)$ nm, $\beta=99.31(3)^\circ$, $V=3.192(1)$ nm³ and $Z=4$. Complex **2** is of triclinic, space group $P\bar{1}$ with $a=1.174(2)$ nm, $b=1.238\ 5(3)$ nm, $c=1.327\ 3(3)$ nm, $\alpha=66.85(3)^\circ$, $\beta=86.96(3)^\circ$, $\gamma=62.71(3)^\circ$, $V=1.558\ 4(6)$ nm³, $Z=2$. Both complexes are mononuclear complexes with the metal center Zn(II) or Cd(II) coordinated by four O atoms from two dbm⁻ ligands and two N atoms from one dmapa ligand, adopting distorted octahedral coordination geometries. CCDC: 721676, **1**; 721677, **2**.

Key words: dibenzoylmethane; 3-dimethylaminopropylamine; Zn(II) complex; Cd(II) complex; crystal structure; thermal property

0 引 言

二元胺配合物由于其在生物和催化等方面^[1-5]的广泛应用受到了人们的关注。目前所研究的二元胺类配体主要指乙二胺和丙二胺及其它们的衍生物,人们发现几乎所有的元素都可与之形成稳定的配合物。由于胺基本身的电子结构、电负性等特征,

能形成结构多变的金属配合物。 β -二酮化合物是重要的催化剂原料,是典型的金属螯合剂,它几乎能与所有的金属离子配位。早在 20 世纪 60~70 年代,单一配体 β -二酮 Be、Ce、Fe 和 Co 等配合物的单晶结构^[6-9]已被报道。随后,对 β -二酮金属配合物的研究主要转向对混配体配合物的研究。报道最多的是 β -二酮与 2,2'-联吡啶、4,4'-联吡啶、邻菲咯啉等有

收稿日期:2008-07-18。收修改稿日期:2009-02-18。

浙江省自然科学基金(No.Y406355)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:sky37@zjnu.cn

第一作者:黄娟兰,女,26岁,硕士研究生;研究方向:功能配合物与结构化学。

机碱形成的金属配合物,如:La(hfac)₃(2,2'-bipy)₂^[10], [Mn(hfac)₂(4,4'-bipy)]_n^[11], CuCl(bzac)(phen)^[12]和 Co(β -diketonate)₂(py)₂^[13]。 β -二酮和二元胺混配体配合物报道不多。本文报道 2 个二苯甲酰甲烷和 *N,N*-二甲基丙二胺混配体 Zn(II)和 Cd(II)配合物的合成,晶体结构和热性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

金属盐和有机试剂均为市售分析纯试剂,未做进一步提纯。

元素分析在 Vario EL III 型元素分析仪上进行;红外光谱在 Nicolet-Nexus870 FTIR 光谱仪 (KBr 压片)测定;热分析在 NETZSCHSTA 449C 型热分析仪上进行,测试条件为 O₂ 气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹;单晶衍射强度数据在 Bruker Smart APEX-II 单晶衍射仪上收集。

1.2 配合物的合成

1.2.1 Zn(dmapa)(dbm)₂ (1)的合成

1.0 mmol 二苯甲酰甲烷(Hdbm)溶于 10 mL 氯仿,1.0 mmol ZnCl₂ 溶于 10 mL 无水乙醇,将上述两种溶液混合,于 60 °C 左右搅拌 1 h。向上述混合液中滴加 1.0 mmol *N,N*-二甲基丙二胺(dmapa),继续搅拌回流 1 h。所得溶液在室温下缓慢挥发,9 d 左右析出无色块状晶体。化学式为 C₃₅H₃₆N₂O₄Zn,元素

分析值 (括号内为计算值,%):C,68.50(68.47);H,5.94 (5.92);N,4.48 (4.56)。红外光谱 (KBr,cm⁻¹):3 273w,2 867w,1 597s,1 515s,1 069w。

1.2.2 Cd(dmapa)(dbm)₂ (2)的合成

将 CdCl₂·2.5H₂O 代替 ZnCl₂,合成方法与配合物 1 相同。室温放置 4 d 后,溶液中析出浅黄色块状晶体。化学式为 C₃₅H₃₆CdN₂O₄,元素分析值(括号内为计算值,%):C,63.52 (63.58);H,5.53 (5.49);N,4.29 (4.25)。红外光谱(KBr,cm⁻¹):3 272w,2 864w,1 593s,1 516s,1 067w。

1.3 晶体结构测定

选取大小合适的配合物 1 和 2 的晶体,使用 Bruker Smart APEX-II 单晶衍射仪,在 293 K 温度下,用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm)和 ω 扫描方式,在设定的 θ 范围内收集独立衍射点。其中 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测点参加结构解析和修正。衍射数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子,通过理论加氢得到所有的氢原子。对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有计算均在 PC 机上用 SHELX-97^[14]程序完成。配合物 1 和 2 的晶体学数据列于表 1。

CCDC:721676,1;721677,2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex 1 and 2

Complex	1	2
Formula	C ₃₅ H ₃₆ N ₂ O ₄ Zn	C ₃₅ H ₃₆ CdN ₂ O ₄
Formula weight	614.03	661.07
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.142 0(2)	1.174 5(2)
<i>b</i> / nm	1.623 0(3)	1.238 5(3)
<i>c</i> / nm	1.744 8(4)	1.327 3(3)
α / (°)		66.85(3)
β / (°)	99.31(3)	86.96(3)
γ / (°)		62.71(3)
<i>V</i> / nm ³	3.191(1)	1.558 4(6)
<i>Z</i>	4	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.278	1.409
μ / mm ⁻¹	0.809	0.741
<i>F</i> (000)	1 288	680
Crystal color	Colorless	Yellow

续表 1

Crystal size / mm	0.39×0.28×0.27	0.33×0.29×0.15
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$ / (°)	1.72, 27.53	1.69, 27.50
Reflections collected	25 753	14 074
Unique reflections (R_{int})	7 287 (0.018 4)	7 053 (0.017 3)
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	5 589	6 651
Number of parameters	379	379
Goodness of fit on F^2	1.022	1.046
R , wR [$I > 2\sigma(I)$]	0.032 2, 0.088 9	0.022 1, 0.061 0
R , wR (all data)	0.047 4, 0.099 0	0.023 8, 0.062 0
$(\Delta\rho)_{\max}$, $(\Delta\rho)_{\min}$ / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	370, -284	273, -423
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001	0.002

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

采用 KBr 压片法在 400~4 000 cm^{-1} 波数范围内测定了标题配合物的红外光谱。自由配体 dmapa 分子在 3 325 cm^{-1} 处出现 N-H 伸缩振动, 1 075 cm^{-1} 处出现 C-N 伸缩振动。配合物 **1** 和 **2** 的 N-H 伸缩振动峰值向低波数方向移动(1 069, 1 067 cm^{-1}), 说明 dmapa 分子与中心金属离子 M(II) 配位。

自由配体 Hdbm 的 2 个羰基通过分子内氢键形成六元螯环, 只有 1 个位于 1 602 cm^{-1} 处的烯醇式羰基伸缩振动峰。在配合物 **1** 和 **2** 中, 羰基的伸缩振动峰位稍有红移, 并出现了位于 1 516 cm^{-1} 的 C=C 伸缩振动强吸收峰, 这是 dbm⁻以烯醇负离子配位的特征^[15]。羰基频率向低频位移, 这说明羰基与中心金属离子 M(II) 配位后原来的 C=O 键能被 C-O-M 和 C=O-M 键的共振结构所减弱。

2.2 晶体结构

2.2.1 Zn(dmapa)(dbm)₂ (**1**)

配合物 **1** 的分子结构如图 1 所示, 主要键长和键角见表 2。Zn(dmapa)(dbm)₂ 为单核配合物, 中心

金属离子 Zn(II) 与 2 个 dbm⁻ 配体上 4 个 O 原子和 1 个 dmapa 分子上的 2 个 N 原子配位形成了 1 个畸变的八面体配位构型。在配合物 **1** 中, Zn-O 和 Zn-N 键长 [Zn-O=0.207 4(1)~0.211 0(1) nm, Zn-N=0.2110(2)~0.221 5(2) nm] 与配合物 Zn(hfac)₂(IM-oPy) (IM-oPy=2-(2-吡啶基)-4,4,5,5-四甲基-4,5-二氢-1H-咪唑-1-酮)^[16] 中对应的键长 [Zn-O=0.208 5(5)~

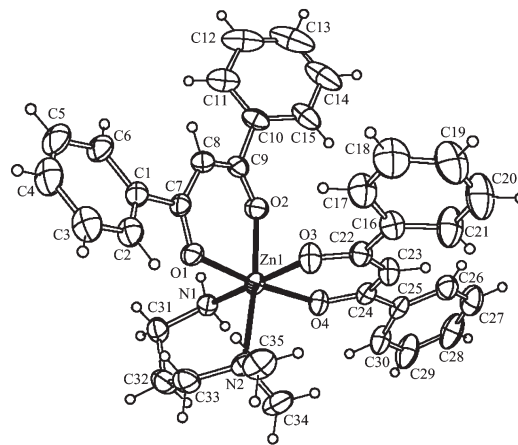


图 1 配合物 **1** 的分子结构图(椭球概率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex **1** with 30% probability ellipsoids

表 2 配合物 **1** 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complex **1**

Zn(1)-O(1)	0.208 9(1)	Zn(1)-O(2)	0.211 0(1)	Zn(1)-O(3)	0.207 4(1)
Zn(1)-O(4)	0.208 1(1)	Zn(1)-N(1)	0.211 0(2)	Zn(1)-N(2)	0.221 5(2)
O(3)-Zn(1)-O(4)	85.87(5)	O(1)-Zn(1)-N(1)	95.33(6)	O(3)-Zn(1)-N(2)	93.58(7)
O(3)-Zn(1)-O(1)	88.84(5)	O(3)-Zn(1)-O(2)	88.90(6)	O(4)-Zn(1)-N(2)	96.21(6)
O(4)-Zn(1)-O(1)	172.89(5)	O(4)-Zn(1)-O(2)	89.56(5)	O(1)-Zn(1)-N(2)	88.85(5)
O(3)-Zn(1)-N(1)	174.61(6)	O(1)-Zn(1)-O(2)	85.58(5)	N(1)-Zn(1)-N(2)	89.94(6)
O(4)-Zn(1)-N(1)	89.68(6)	N(1)-Zn(1)-O(2)	88.02(6)	O(2)-Zn(1)-N(2)	173.87(5)

0.210 7(5) nm, Zn-N=0.210 4(6), 0.213 9(5) nm]相近。O(1), C(7), C(8), C(9) 和 O(2) 等 5 个原子和 O(3), C(22), C(23), C(24) 和 O(4) 等 5 个原子分别组成了 2 个平面, 面上原子的平均偏差分别为 0.006 6 和 0.000 5 nm, 它们的二面角为 72.74(1)°。六元螯合环 [Zn(1), N(1), C(31), C(32), C(33), N(2)] 呈椅式构象, 平面 [N(1), C(31), C(33), N(2)] 与平面 [C(31), C(32), C(33)] 和平面 [N(1), N(2), Cd(1)] 之间的二面角分别为 117.62(3)° 和 137.40(3)°。

2.2.2 Cd(dmapa)(dbm)₂ (2)

配合物 **2** 的分子结构如图 2 所示, 主要键长和键角见表 3。在配合物 **2** 中, 中心金属离子 Cd(II) 呈现出畸变的八面体配位构型。Cd-O 和 Cd-N 键长 [Cd-O=0.225 2(2)~2.276(1) nm, Cd-N=0.231 4(1), 0.241 4(2) nm] 与配合物 Cd(2-MePy)₂(dbm)₂(2-MePy=2-甲基吡啶)^[17] 中对应的键长 [Cd-O=0.223 8(1)~0.228 0(1) nm, Zn-N=0.233 1(2), 0.243 3(1) nm] 相近。与配合物 **1** 的结构类似, O(1), C(7), C(8), C(9) 和 O(2) 等 5 个原子和 O(3), C(22), C(23), C(24) 和 O(4) 等 5 个原子组成了 2 个平面, 面上原子的平均偏差分别为

0.001 1 和 0.001 8 nm。六元螯合环 [Cd(1), N(1), C(31), C(32), C(33), N(2)] 呈椅式构象, 平面 [N(1), C(31), C(33), N(2)] 与平面 [C(31), C(32), C(33)] 和平面 [N(1), N(2), Cd(1)] 之间的二面角分别为 117.62(3)° 和 137.40(3)°。

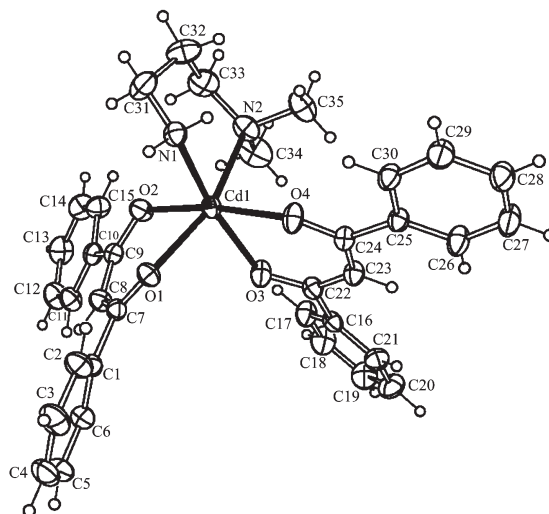


图 2 配合物 **2** 分子结构图(椭球概率为 30%)

Fig.2 Molecular structure of the complex **2** with 30% probability ellipsoids

表 3 配合物 **2** 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complex **2**

Cd(1)-O(1)	0.227 3(1)	Cd(1)-O(2)	0.226 6(1)	Cd(1)-O(3)	0.225 2(2)
Cd(1)-O(4)	0.227 6(1)	Cd(1)-N(1)	0.231 4(2)	Cd(1)-N(2)	0.241 4(2)
O(3)-Cd(1)-O(2)	90.46(5)	O(1)-Cd(1)-O(4)	98.41(5)	O(3)-Cd(1)-N(2)	94.59(7)
O(3)-Cd(1)-O(1)	94.53(6)	O(3)-Cd(1)-N(1)	167.19(5)	O(2)-Cd(1)-N(2)	84.30(6)
O(2)-Cd(1)-O(1)	80.35(5)	O(2)-Cd(1)-N(1)	102.34(5)	O(1)-Cd(1)-N(2)	162.18(5)
O(3)-Cd(1)-O(4)	79.96(5)	O(1)-Cd(1)-N(1)	88.11(6)	O(4)-Cd(1)-N(2)	98.24(6)
O(2)-Cd(1)-O(4)	170.24(4)	O(4)-Cd(1)-N(1)	87.26(5)	N(1)-Cd(1)-N(2)	86.37(7)

2.3 热谱分析

配合物 **1** 和 **2** 的热失重曲线如图 3 和 4 所示,

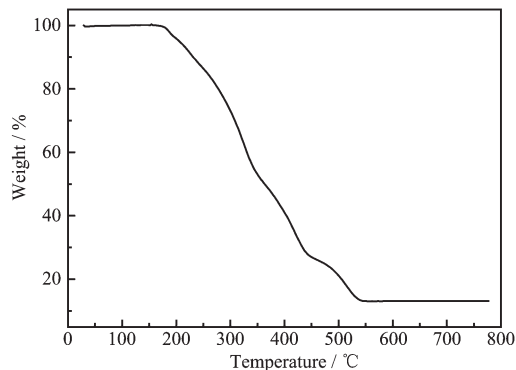


图 3 配合物 **1** 的热失重曲线

Fig.3 TGA curve of the complex **1**

在整个热失重过程中, **1** 和 **2** 并没有出现明显分步失重平台。在 174~543 °C 温度范围内, 2 个配合物的

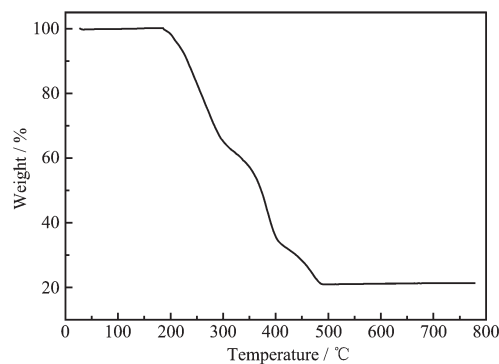


图 4 配合物 **2** 的热失重曲线

Fig.4 TGA curve of the complex **2**

质量都迅速下降,失去了所有的有机配体,最后的残余物可能分别为 ZnO(实验值为 13.07%,理论值为 13.27%) 和 CdO (实验值为 20.96%,理论值为 19.42%)。

参考文献:

- [1] Scarcia V, Furlani A, Fregona D, et al. *Polyhedron*, **1999**,**18**: 2827~2837
- [2] Schmitt W, Anson C E, Sessoli R, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**,**91**:173~189
- [3] Shrivastava H Y, Nair B U. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2000**,**270**:749~754
- [4] Tanchoux N, Bellefon C. *Tetrahedron*, **1998**,**9**:3677~3686
- [5] Simal F, Demonceau A, Noels A F. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, **40**:63~66
- [6] Amirthalingam V, Padmanabhan V M, Shankar J. *Acta Cryst.*, **1960**,**13**:201~204
- [7] Matkovic B, Grdenic D. *Acta Cryst.*, **1963**,**16**:456~461
- [8] Iball J, Morgan C H. *Acta Cryst.*, **1967**,**23**:239~244
- [9] Krüger G J, Reynhardt E C. *Acta Cryst.*, **1974**,**B30**:822~824
- [10] van Staveren D R, van Albada G A, Haasnoot J G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**,**315**:163~171
- [11] Shen H Y, Liao D Z, Jiang Z H, et al. *Polyhedron*, **1998**,**17**: 1953~1957
- [12] Elerman Y, Kara H, Özcan S, et al. *Acta Cryst.*, **2000**,**C56**: 950~951
- [13] FENG Yun-Long (冯云龙). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**:723~725
- [14] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Charles R G, Ohlmann R C. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1965**,**27**: 119~127
- [16] Lee C J, Wei H H. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**,**310**:89~95
- [17] Soldatov D V, Enright G D, Ratcliffe C I, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:4322~4334