

配合物 $\text{Zn}(\text{TC-TTF})_{0.5}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ 的合成与结构表征

韩银锋^{*,1,2} 李小燕¹ 李季坤¹ 郑泽宝¹ 吴仁涛¹ 鲁敬荣¹

(¹ 泰山学院化学系, 泰安 271021)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 锌配位聚合物; 四硫富瓦烯四羧酸; 联吡啶; 晶体结构; 氢键

中图分类号: O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1290-05

Synthesis and Structure Characterization of $\text{Zn}(\text{TC-TTF})_{0.5}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})$

HAN Yin-Feng^{*,1,2} LI Xiao-Yan¹ LI Ji-Kun¹ ZHENG Ze-Bao¹ WU Ren-Tao¹ LU Jing-Rong¹

(¹ Department of Chemistry, Taishan University, Taian, Shandong 271021)

(² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: A zinc coordination polymers, $\text{Zn}(\text{TC-TTF})_{0.5}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ (TC-TTF=tetra(carboxyl)tetrathiafulvalene, bipy=4,4'-bipyridine), has been prepared by solvothermal reaction and characterized by element analysis, IR spectra and X-ray diffraction single-crystal structure analysis. The title complex crystallizes in monoclinic space group $C2/c$. Each Zn^{II} is six-coordinated to three O atoms from two $(\text{TC-TTF})^{4-}$ ligands, one oxygen atom from methanol and two nitrogen atoms from bipy molecule forming a distorted octahedral coordination geometry. The adjacent Zn^{II} ions are intraconnected by the carboxyl groups of the $(\text{TC-TTF})^{4-}$ ligands and bipyridine to form a 3D network framework. CCDC: 684182.

Key words: Zn coordination polymer; $\text{H}_4(\text{TC-TTF})$; bipyridine; crystal structure; hydrogen bond

在有机导体和超导体领域, 四硫富瓦烯(TTF)及其衍生物受到研究者广泛的关注^[1,2]。由于 TTF 电荷转移金属配合物具有特殊的结构和性质, 它们不仅可以作为分子导体的构成部分, 而且可以作为非线性光学材料、传感器、液晶材料以及薄膜材料的构筑模块, 在材料化学等诸多领域显示出广阔的应用前景^[3-5]。通过对 TTF 的骨架进行修饰, 获得具有特殊功能或者复合功能的 TTF 衍生物是当前的研究热点。最近, 人们报道了一系列含有硫醚基团、吡啶基团、硫杂冠醚和 β -二酮类的 TTF 衍生物, 它们表现出良好的导电性能, 但是它们几乎都是低维配合物^[6-16]。

为了获得高维数 (二维或者三维)TTF 配合物, 我们把羧酸基团引入到 TTF 骨架中, 希望利用羧酸配位多样性, 获得高维数、具有独特性质的 TTF 配合物。本文利用四硫富瓦烯四羧酸配体、4,4'-联吡啶和硝酸锌反应, 合成了一个新颖的三维网状结构的 TTF 衍生物 $\text{Zn}(\text{TC-TTF})_{0.5}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})$, 测定了该化合物的晶体结构, 进一步探讨了四硫富瓦烯四羧酸的配位模式。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

红外光谱使用 VECTOR 22 红外光谱仪(KBr 压

收稿日期: 2009-03-09。收修改稿日期: 2009-05-04。

泰山学院人才引进基金, 南京大学配位化学国家重点实验室开放基金。

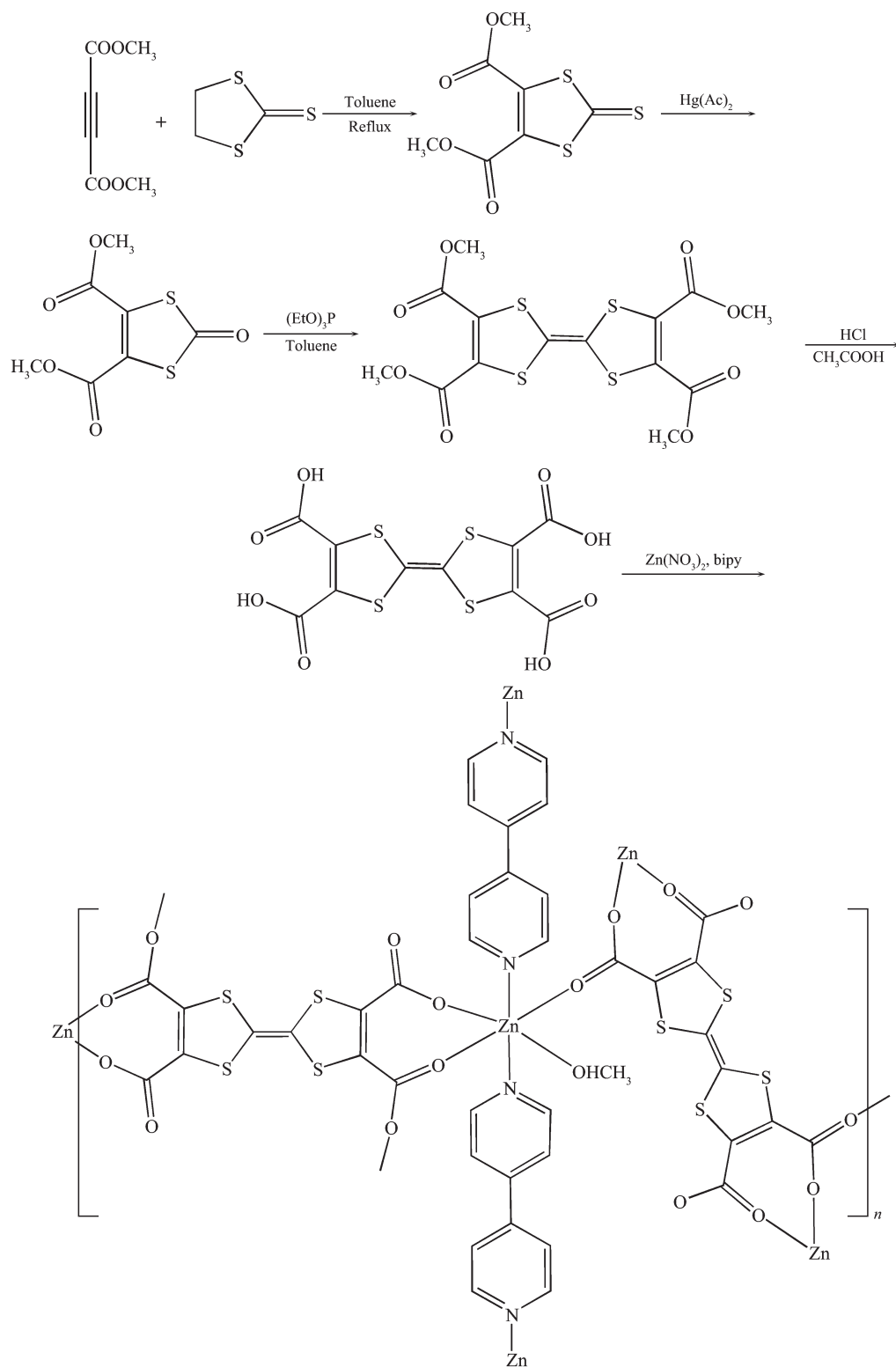
*通讯联系人。E-mail: hanyf1978@163.com

第一作者: 韩银锋, 男, 30 岁, 副教授; 研究方向: 功能配位聚合物。

片); 元素分析使用 PE240C 元素分析仪; 核磁用 DRX 500 型超导核磁共振仪; 晶体结构测定使用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪。乙撑三硫代碳酸酯, 丁炔二酸二甲酯, 醋酸汞, 三乙氧基磷, 4,4'-联吡啶和硝酸锌皆为市售, 分析纯。

1.2 四硫富瓦烯四羧酸配体的合成

配体四硫富瓦烯四羧酸的合成步骤如下图所示^[7]: 在甲苯溶液中, 乙撑三硫代碳酸酯和丁炔二酸二甲酯反应, 生成二甲基-1,3-二硫杂环烯-2-硫酮-4,5-二羧酸酯; 然后在醋酸汞的存在下, 二甲基-



1,3-二硫杂环烯-2-硫酮-4,5-二羧酸酯被氧化成二甲基-1,3-二硫杂环烯-2-酮-4,5-二羧酸酯;在三乙氧基磷偶联剂的作用下,二甲基-1,3-二硫杂环烯-2-酮-4,5-二羧酸酯偶联生成四硫富瓦烯四羧酸甲酯;在浓盐酸和冰醋酸溶液中,获得四硫富瓦烯四羧酸。产率:90%。NMR (DMSO- d_6): δ 15.46(s, OH)。

1.3 配合物的合成

将 38.0 mg(0.1 mmol)四硫富瓦烯四羧酸, 62.4 mg(0.4 mmol) 4,4'-联吡啶, 60.0 mg (0.2 mmol)六水合硝酸锌和 15 mL 甲醇溶液混合, 室温下搅拌 30 min。将反应混合物倒入容量为 25 mL 的反应釜中, 80°条件下反应 48 h, 自然冷却至室温, 得到红褐色块状晶体。配合物 $C_{16}H_{12}N_2O_5S_2Zn$ 的元素分析计算值(%):C 43.50, H 2.74, N 6.34。测定值(%):C 43.32, H 2.90, N 6.15。红外光谱主要吸收峰(cm^{-1}):3 241, 3 098, 2 932, 1 611, 1 589, 1 512, 1 469, 1 408, 751。

表 1 配合物 $Zn(TC-TTF)_{0.5}(bipy)_2(CH_3OH)$ 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for $Zn(TC-TTF)_{0.5}(bipy)_2(CH_3OH)$

Empirical formula	$C_{16}H_{12}N_2O_5S_2Zn$	Z	8
Formula weight	441.77	$D_c / (Mg \cdot m^{-3})$	1.705
Crystal size / mm	0.28×0.26×0.24	μ / mm^{-1}	1.700
Temperature / K	293	$F(000)$	1 792
Crystal system	Monoclinic	θ range / (°)	2.15~25.29
Space group	$C2/c$	Reflections collected / unique	8 420 / 3 125
a / nm	22.757(16)	Goodness of fit on F^2	1.056
b / nm	10.559(7)	R	0.031 6
c / nm	15.121(11)	wR	0.087 4
$\beta / (^\circ)$	108.646(11)	Parameters	236
V / nm^3	3.443(4)	$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / (e \cdot nm^{-3})$	470, -503

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在 4 000~400 cm^{-1} 范围内测定了配合物 $Zn(TC-TTF)_{0.5}(bipy)_2(CH_3OH)$ 的 IR 谱。在 3 241 cm^{-1} 处的吸收峰为分子中配位甲醇的振动吸收;由于四硫富瓦烯四羧酸与金属配位形成配合物,使得羧基偏离四硫富瓦烯的平面,导致 C=O 吸收频率移向了较高波数;1 611 和 1 469 cm^{-1} 处的吸收峰分别为配位羧酸根的对称和不对称伸缩振动吸收峰。751 cm^{-1} 为 4,4'-联吡啶的特征振动吸收峰。 $Zn(TC-TTF)_{0.5}(bipy)_2(CH_3OH)$ 的红外光谱分析和晶体结构一致。

2.2 晶体结构

表 1 为配合物 $Zn(TC-TTF)_{0.5}(bipy)_2(CH_3OH)$ 的晶

1.4 配合物晶体结构的测定

选取尺寸为 0.28 mm×0.26 mm×0.24 mm 的单晶, 用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪进行衍射实验, 在 293(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\,nm$), 以 φ - ω 扫描方式在 $2.15^\circ \leq \theta \leq 25.29^\circ$ 范围内共收集 8 420 个衍射点, 其中 3 125 个独立衍射点($R_{int}=0.056\,6$), 2 757 个可观察衍射点 [$I > 2\sigma(I)$]。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序有直接法解出, 结构精修采用 SHELXS-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^[18,19]。 $R_1=0.031\,6$ 和 $wR_2=0.087\,4$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.057\,6P)^2+0.000\,0P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $(\Delta\rho)_{max}=470\,e \cdot nm^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{min}=-503\,e \cdot nm^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

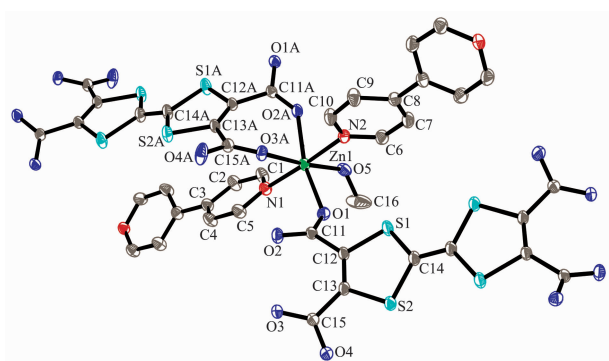
CCDC:684182。

体学数据及结构修正数据, 表 2 列出了配合物的主要键长和键角。由图 1 可见, 配合物中每个锌离子分别和 4,4'-联吡啶上的 2 个氮原子(N1, N2)、失去质子的四硫富瓦烯四羧酸配体的 3 个氧原子(O1, O2A, O3A)(A: 1.5- x , -0.5+ y , 1.5- z)和 1 个甲醇分子的氧原子(O5)形成六配位的变形八面体配位构型。其中, O1, O2A, O3A, O5 构成赤道平面, 它们平均平面偏差为 0.012(3) nm, 因此它们几乎处在同一个平面上。2 个联吡啶上的氮原子(N1 和 N2)在轴向位置, N1-Zn1-N2 的夹角为 177.41(7)°。在配合物中, Zn-O 键的键长介于 0.205 8(2)~0.208 8(2) nm 之间, 与文献报道的值基本吻合^[20]。Zn-N 平均键长为 0.219 1 nm, 比以前报道的键长[0.216 0(2) nm]略大, 但仍然远远小于两原子的范德华半径之和^[21]。

表 2 配合物的部分键长和键角

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

Zn(1)-O(3A)	0.205 8(2)	Zn(1)-N(1)	0.219 9(3)	O(3)-C(15)	0.123 7(3)
Zn(1)-O(1)	0.208 0(2)	Zn(1)-N(2)	0.219 1(2)	O(4)-C(15)	0.124 5(3)
Zn(1)-O(5)	0.208 6(2)	O(1)-C(11)	0.125 7(3)	Zn(1)-O(2A)	0.208 8(2)
O(2)-C(11)	0.123 6(3)				
O(3A)-Zn(1)-O(1)	96.87(8)	O(3A)-Zn(1)-N(2)	87.84(7)	O(5)-Zn(1)-N(1)	88.48(7)
O(3A)-Zn(1)-O(5)	173.99(7)	O(1)-Zn(1)-N(2)	84.41(7)	O(2A)-Zn(1)-N(1)	94.85(7)
O(1)-Zn(1)-O(5)	89.11(8)	O(5)-Zn(1)-N(2)	92.22(7)	N(2)-Zn(1)-N(1)	177.41(7)
O(3A)-Zn(1)-O(2A)	87.08(8)	O(2A)-Zn(1)-N(2)	82.70(7)	O(1)-C(11)-O(2)	125.4(2)
O(1)-Zn(1)-O(2A)	166.36(6)	O(3A)-Zn(1)-N(1)	91.21(7)	O(3)-C(15)-O(4)	124.3(2)
O(5)-Zn(1)-O(2A)	86.97(8)	O(1)-Zn(1)-N(1)	98.09(7)		

Symmetry code: A: $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$.A: $1.5-x, -0.5+y, 1.5-z$ 图 1 配合物 $\text{Zn}(\text{TTF-4COO})_{0.5}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})$ 的晶体结构Fig.1 Crystal structure of $\text{Zn}(\text{TTF-4COO})_{0.5}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})$

配合物中每个四硫富瓦烯四羧酸配体连接 4 个锌离子形成二维网(图 2)。羧酸基团采用 2 种不同的配位模式:一种采用双齿桥连的方式连接 2 个锌离子,而另一种是采用单齿配位的方式,未配位的氧原子通过和终端配位的甲醇分子的羟基形成 O—

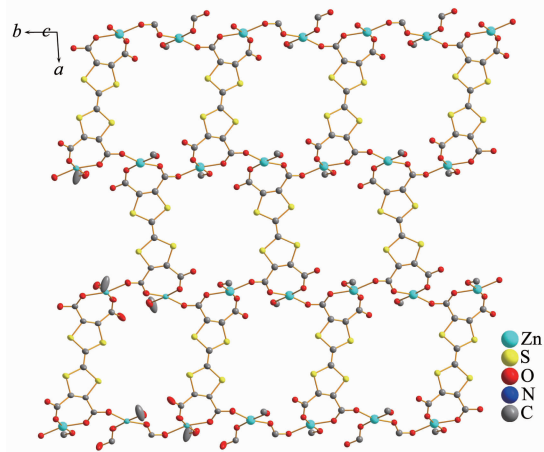


图 2 二维的网

Fig.2 View of two-dimensional network

H $\cdots$ O 氢键,距离为 0.262 3 nm。二维网具有波浪状的结构,重复单元之间的距离是 1.259 7 nm(中心原子之间的距离),形成 $0.774 \times 1.143 \text{ nm}^2$ (中心原子之间的距离)的洞穴。每个锌离子连接 2 个联吡啶配体使化合物形成三维的柱层状化合物。层与层之间的距离为 0.686 4 nm(中心原子之间的距离)。相邻锌原子之间的距离为 0.541 2 和 1.143 7 nm(中心原子之间的距离)。由于立体选择性,联吡啶配体的 2 个吡啶环稍微扭曲,扭曲角为 28.4° 。

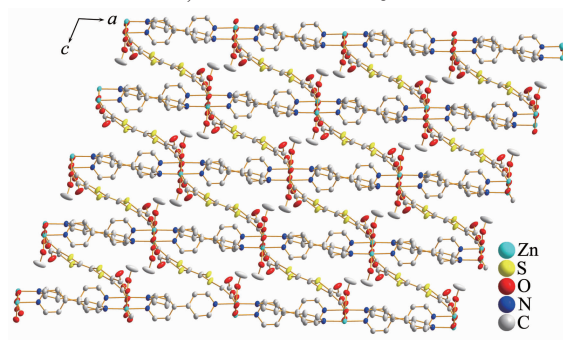


图 3 三维的网状结构

Fig.3 View of three-dimensional network

总之,我们成功的合成了一个三维网状结构的四硫富瓦烯金属锌配合物,下一步我们将把其他的二价过渡金属离子引入到配体中,并希望获得具有复合功能的 TTF 配合物。

参考文献:

- [1] Ribas X, Mas-Torrent M, Pérez-Benítez A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**:1023~1035
- [2] Inagi S, Naka K, Chujo Y. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**7**:4122~4135

- [3] Ouahab L. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, **178~180**:1501~1531
- [4] Coronado E, Giménez-Saiz C, Gómez-García C J. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:1776~1796
- [5] Wu H, Zhang D Q, Su L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:6839~6846
- [6] Derf F L, Mazari M, Mercier N. *Chem. Eur. J.*, **2001**, **7**:447~455
- [7] Bouguessa S, Hervé K, Golhen S. *New J. Chem.*, **2003**, **27**:560~564
- [8] Wu L P, Dai J, Munakata M. *Dalton Trans.*, **1998**:3255~3261
- [9] Gu J, Zhu Q Y, Zhang Y, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, **11**:175~178
- [10] Kepert C J, Hesek D, Beer P D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**:3158~3160
- [11] Mercier N, Giffard M, Pilet G, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:2722~2723
- [12] Lu H, Xu W, Zhang D, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:4777~4779
- [13] Wang L, Zhang B, Zhang J. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:6860~6863
- [14] BIAN Guo-Qing(卞国庆), DAI Jie(戴洁), YANG Wei(杨巍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**(4):471~477
- [15] Wen H R, Li C H, Song Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:6837~6839
- [16] Han Y F, Li M, Wang T W, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, **11**:945~947
- [17] Melby L R, Hartzler H D, Sheppard W A. *J. Org. Chem.*, **1974**, **39**:2456~2458
- [18] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] Gong Y Q, Wang R H, Yuan D Q, et al. *Polyhedron*, **2007**, **7**:5309~5316
- [21] Zhang G Q, Yang G Q, Ma J S. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**:1897~1902