

银(I)、锌(II)与 2,2'-(2-氨基-苯氧基)乙醚配合物的合成及晶体结构

朱兴城 丁亚洲 张奇龙 朱必学*

(贵州大学, 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

关键词: 2,2'-(2-氨基-苯氧基)乙醚; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.24⁺1; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0926-05

Synthesis and Crystal Structures of Ag(I) and Zn(II) Complexes Containing 2,2'-(2-amino-phenoxy)-ether Ligand

ZHU Xing-Cheng DING Ya-Zhou ZHANG Qi-Long ZHU Bi-Xue*

(Key laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: The compound 2,2'-(2-amino-phenoxy)-ether [L] was synthesized from the reaction of diethylene glycol with tosyl chloride. AgClO_4 and ZnCl_2 each react with L to give two complexes $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ (**1**) and $[\text{ZnLCl}_2]_n$ (**2**) respectively, and characterized by FTIR and single crystal X-ray diffraction. The results of structural analysis indicated that both complexes crystallize in the monoclinic system with space group $P2_1/c$. **1** is a dinuclear complex, and **2** forming 1D zigzag chain by Zn(II) linking adjacent ligands in turn. When viewed from the top of the chain, the structure of **2** shows the unidimensional tube. CCDC: 748592, **1**; 748594, **2**.

Key words: 2,2'-(2-amino-phenoxy)-ether; complex; crystal structure

新型金属有机配合物的合成是目前化学研究的热门领域之一^[1-5]。含多个配位原子的有机配体及其功能性金属有机配合物的合成是一个具有挑战性的课题。通过桥连基将含配位供体原子的有机配体单元进行连接,再与过渡金属离子进行配位反应,通常可以得到结构新型的功能性配合物^[6-11]。基于柔性桥连基连接含配位供体原子的结构单元所得到的有机配体,配体中配位供体原子在与过渡金属离子进行配位作用时具有更加灵活的空间配位倾向^[12-20],容易得到金属有机配合物的新型结构。本文设计合成了由柔性烷氧链桥连 2 个邻氨基苯基的配体 L[2,2'-(2-氨基-苯氧基)乙醚],再将配体 L 与

银(I)、锌(II)进行配位作用,分别得到了银(I)双核配合物和锌(II)配位聚合物。并用 X-射线单晶衍射方法对配合物结构进行了解析。

1 实验部分

1.1 试剂

对甲苯磺酰氯,1,2-缩乙二醇,邻氨基苯酚以及其他所用试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪(TMS,DMSO- d_6);Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1});Vario EL III 型元素分析仪(德国);晶体结构测定采

收稿日期:2009-10-19。收修改稿日期:2010-01-13。

国家自然科学基金项目(No.20861003)和贵州省国际合作重点项目(No.黔科合外 G 字[2009]700104)资助。

*通讯联系人。E-mail:sci.bxzh@gzu.edu.cn

第一作者:朱兴城,男,24 岁,硕士研究生;研究方向:功能配合物化学。

用 Bruker Smart Apex 衍射仪。

1.3 配体及配合物合成

1.3.1 2,2'-(对甲苯磺酰氧基)乙醚的合成

向 250 mL 三口瓶中加入 100 mL 吡啶和 19 mL (0.2 mol) 1,2-缩乙二醇,在用冰水浴冷却条件下,搅拌、滴加含对甲苯磺酰氯 76.0 g(0.4 mol)的吡啶溶液 60 mL。将温度控制在 $-5\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 4 h。反应液倾入 200 mL 水中,有固体析出。抽滤、冰水洗涤 3~5 次,乙醇重结晶,真空干燥,得白色晶体 42.5 g,产率 51.3%。

1.3.2 2,2'-(2-氨基-苯氧基)乙醚(L)的制备

向 100 mL DMF 中,加入 5.6 g(0.04 mol)邻氨基苯酚和 12.0 g 碳酸钾,搅拌并加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。滴加 2,2'-(对甲苯磺酰氧基)乙醚 8.28 g(0.02 mol)的 DMF 溶液 70 mL。反应 24 h。旋蒸除去溶剂,硅胶过柱、分离。真空干燥,得 2,2'-(2-氨基-苯氧基)乙醚的白色固体 3.5 g,产率 50.3%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 3.509(s, 4H, $-\text{NH}_2$), 3.898~4.190 m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 6.67~6.79(m, 4H, Ar-H), 6.81~6.83(m, 4H, Ar-H)。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 440(m), 3 217(s), 3 130(s), 2 940(w), 2 880(w), 1 607(m), 1 572(w), 1 505(s), 1 460(m), 1 400(m), 1 125(m), 1 100(s), 749(m)。

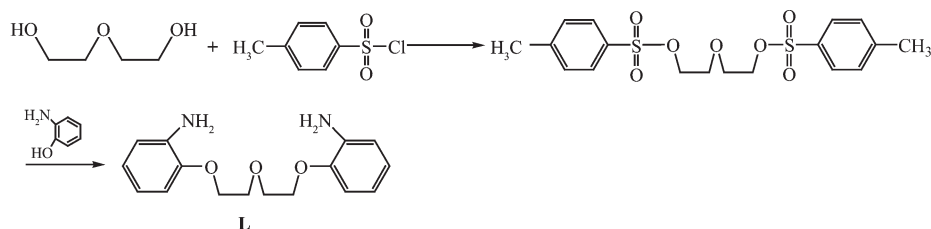
1.3.3 配合物 1 $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ 的合成

向含 2,2'-(2-氨基-苯氧基)乙醚(L) 0.288 g (1 mmol) 的三氯甲烷溶液 (30 mL) 中,缓慢滴加含 $\text{AgClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.225 g(1 mmol)的乙醇溶液。室温搅拌,反应 4 h,出现大量灰色沉淀。过滤,用乙醇洗涤 3~5 次,真空干燥,得固体 0.32 g,产率 60%。将少量固体 1 溶解在三氯甲烷和乙醇的混合液中,闭光放置,4 d 后生成无色块状晶体。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 470(m), 3 380(m), 3 194(m), 2 924(w), 2 872(w), 1 617(s), 1 507(s), 1 456(m), 1 401(m), 1 143(m), 1 118(s), 739(m), 630(w), 620(w), 456(w)。元素分析(%),按 $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{18}$ 计算,括号内为计算值):C 36.18 (36.13), H 4.55 (4.52), N 5.32 (5.27)。

1.3.4 配合物 2 $[\text{ZnLCl}_2]_n$ 的合成

配合物 2 按类似于配合物 1 的方法合成。过滤后,粗产品用乙醇洗涤 3~5 次,真空干燥,得固体 0.25 g,产率 59%。将少量固体溶解在三氯甲烷和乙醇的混合液中,3 d 后生成无色块状晶体。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 437(m), 3 213(s), 3 131(s), 2 945(w), 2 882(w), 1 608(w), 1 573(w), 1 505(m), 1 461(m), 1 401(s), 1 124(m), 1 100(m), 749(m), 506(w)。元素分析(%),按 $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Zn}$ 计算,括号内为计算值):C 46.97(45.24), H 4.75(4.71), N 6.67(6.6)。

配体(L)的合成路线:



1.4 晶体结构测定

选取大小合适的配合物晶体,用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内,收集配合物衍射数据。衍射强度进行

了经验吸收校正、 Lp 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各项异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序包完成^[21](有关晶体学数据详见表 1)。

CCDC: 748593, L; 748592, 1; 748594, 2。

表 1 配体 L、配合物 1 和 2 的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for L, 1 and 2

Compound	L	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{18}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Zn}$
Formula weight	288.34	1063.38	424.63
Temperature / K	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/c$

续表 1

a / nm	0.780 5(3)	3.266 0(5)	2.134 4(2)
b / nm	0.791 1(4)	1.347 9(2)	0.543 55(6)
c / nm	1.293 0(6)	1.908 3(3)	1.704 43(19)
$\alpha / (^{\circ})$	106.19		
$\beta / (^{\circ})$	92.924(5)	99.431(2)	113.197(3)
$\gamma / (^{\circ})$	94.710(5)		
Volume / nm^3	0.761 8(6)	8.288(2)	1.817 5(3)
Z	2	8	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.257	1.708	1.552
θ range / $(^{\circ})$	$1.64 \leq \theta \leq 24.99$	$1.64 \leq \theta \leq 26$	$1.04 \leq \theta \leq 26.00$
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.087	1.152	1.661
$F(000)$	308	4 320	872
Reflections collected	5 099	27 992	13 540
Independent reflections	4 021	7 671	3 430
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	3 231	5 771	2 588
Refinement method	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Number of parameters	379	538	217
Goodness-of-fit on F^2	1.098	1.074	1.048
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.044\ 0$, $wR_2=0.111\ 8$	$R_1=0.048\ 3$, $wR_2=0.129\ 4$	$R_1=0.034\ 7$, $wR_2=0.079\ 7$
R indices (all data)	$R_1=0.057\ 7$, $wR_2=0.120\ 2$	$R_1=0.067\ 6$, $wR_2=0.140\ 1$	$R_1=0.052\ 6$, $wR_2=0.086\ 7$
Final weighting scheme	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)]+0.068\ 3P)^2+$ $0.010\ 7P)$, $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)]+0.052\ 3P)^2+$ $9.752\ 1P)$, $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)]+0.035\ 9P)^2+$ $0.690\ 0P)$, $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$
Residual diffraction max and min / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	168, -188	1 008, -799	537, -297

2 结果与讨论

2.1 化合物结构描述

2.1.1 配体和配合物的晶体结构

配体 **L**、配合物 **1** 和 **2** 的结构分别如图 1、2 和 3。配合物主要键长和键角分别列在表 2 中。

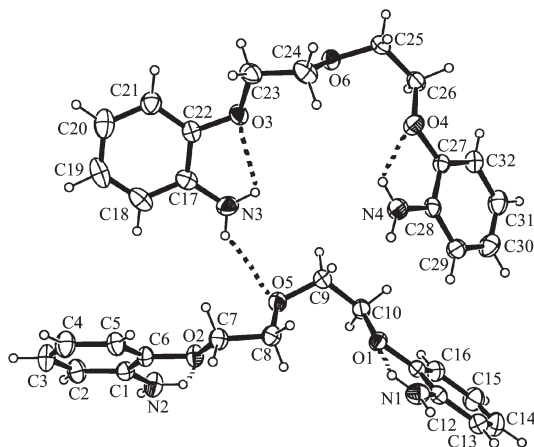


图 1 配体的分子结构 (椭球几率为 10%, 虚线代表氢键)

Fig.1 Molecular structure of the ligand **L** (Probability of ellipsoid is 10%, Dashed lines representation of the hydrogen bonds)

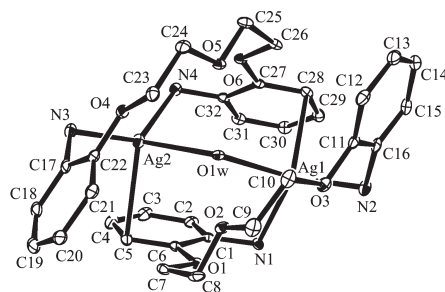


图 2 双核配合物 **1** 的分子结构 (椭球几率为 10%)
Fig.2 Molecular structure of the dinuclear complex **1**
(Probability of ellipsoid is 10%)

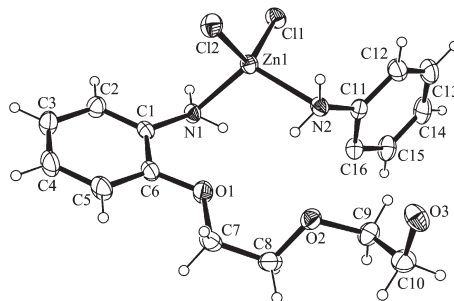


图 3 配合物 **2** 的重复单元结构 (椭球几率为 10%)
Fig.3 Structure of the repeat units in the complex **2**
(Probability of ellipsoid is 10%)

表 2 配合物 1、2 的部分键长和键角
Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles(°) for complexes 1 and 2

L					
C22-O3	0.137 9(4)	C24-O6	0.140 2(5)	C25-O6	0.143 4(4)
C23-C24	0.148 6(5)				
C22-O3-C23	117.8(2)	O6-C24-C23	111.9(3)	C26-O4-C27	118.1(3)
O3-C23-C24	110.7(3)				
1					
C28-Ag1	2.600(3)	N1-Ag1	2.291(3)	N2-Ag1	2.305(3)
O1w-Ag1	2.557(3)				
N1-Ag1-C28	129.30(11)	N1-Ag1-O1W	97.14(9)	N1-Ag1-O1W	97.14(9)
N2-Ag1-O1W	110.59(10)	N1-Ag1-N2	118.56(12)		
2					
N1-Zn1	0.209 1(2)	Cl1-Zn1	0.223 88(8)	Cl2-Zn1	0.222 47(8)
N2-Zn1	0.209 2(2)				
N1-Zn1-N2	113.42(10)	Cl1-Zn1-Cl2	123.79(3)	N2-Zn1-Cl1	104.53(7)
N1-Zn1-Cl2	108.58(7)				

在配体 **L** 的单元晶胞中包含着 2 个不对称配体分子(如图 1),2 个配体分子通过位于其链端的 2-氨基-苯氧基单元的氨基氮同另 1 个不对称分子的醚链上的氧(O5)形成分子间氢键 N3-H $\cdots$ O5 连接起来(氢键参数见表 3)。就每个配体分子来看,位于其两端的邻氨基苯氧基单元中,苯氧基的氧和邻氨基氮原子之间分别形成 2 个分子内 N-H $\cdots$ O 氢键,包含该氢键的五元环与相连的苯环共面。呈卷缩结构的醚链将邻氨基苯氧基单元连接成一非平面的结构,位于分子末端的 2 个苯环平面间的二面角为

131°。

配合物 **1** 单晶结构分析表明,配体与 AgClO₄ 在乙醇溶液中进行配位作用后得到一同时含 2 个 Ag(I)和 2 个配体 **L** 的双核配合物分子(如图 2)。在结构中 2 个 Ag(I)中心的配位形式基本相同,每个 Ag(I)均是四配位的,其中 2 个配位供体来自于同 1 个配体 **L** 两端的苯环氨基氮原子,1 个配位供体氧原子来自于桥连水分子,1 个供体原子为另一配体苯环中的碳原子。中心金属 Ag1 具有稍微扭曲四面体配位几何构型。围绕中心离子的 4 个键角

表 3 配体和配合物的氢键参数
Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for ligand and the complexes

	D-H $\cdots$ A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H $\cdots$ A) / nm	<i>d</i> (D $\cdots$ A) / nm	$\angle$ (DHA) / (°)	Symmetry code
Ligand L	N1-H1 $\cdots$ O1	0.086	0.234 5	0.266 6(4)	102.42	
	N2-H2 $\cdots$ O2	0.086	0.237 7	0.269 6(3)	102.41	
	N3-H3 $\cdots$ O3	0.086	0.230 2	0.264 0(4)	103.64	
	N4-H4 $\cdots$ O4	0.086	0.232	0.264 6(4)	102.72	
	N3-H3 $\cdots$ O5	0.086	0.239 5	0.307 6(4)	136.48	<i>x</i> , -1+ <i>y</i> , <i>z</i>
Complex 1	O1W-H1WB $\cdots$ O2	0.092	0.192	0.282(3)	164.7	
	O1W-H1WA $\cdots$ O5	0.089	0.199	0.288(3)	174.8	
Complex 2	N2-H2B $\cdots$ O2	0.086	0.2458	0.2995(3)	121.15	
	N2-H2B $\cdots$ O3	0.086	0.2325	0.2651(3)	102.72	<i>x</i> , 1+ <i>y</i> , <i>z</i>
	N2-H2A $\cdots$ Cl1	0.082	0.186	0.340 9(2)	149.49	<i>x</i> , -1+ <i>y</i> , <i>z</i>
	C9-H9B $\cdots$ Cl1	0.097	0.2791	0.354 9(3)	135.57	<i>x</i> , 3/2- <i>y</i> , 1/2+ <i>z</i>

在 $97.13(11)^\circ \sim 118.59(11)^\circ$ 之间, 键长在 $0.230\ 8(3) \sim 0.26(4)$ nm 之间(数据见表 2)。Ag2 表现为无序的, 水分子将 2 个配位单元中心 Ag1 和 Ag2 进行桥连 ($\angle(\text{Ag1-O1W-Ag2})$ 大约为 110°), 2 个被桥连的 Ag(I) 中心间距约为 0.43 nm, 桥连水分子与配体醚链中 O2、O5 之间分别形成分子内氢键(氢键参数见表 3), 整个分子呈一扭曲结构。

配合物 **2** 单晶结构表明(如图 3), 配合物中每一个锌(II)均是四配位的, 其中 2 个配位供体分别来自于 2 个相邻配体的邻氨基苯氧基单元中的氨基氮, 同时还与 2 个氯原子配体进行配位, Zn(II)呈一扭曲的四面体配位构型。每个 L 作为二齿配体, 以其链

端苯环上的氨基氮分别同 2 个 Zn(II)进行配位, 即每 1 个锌(II)依次将相邻的 2 个配体进行桥连形成一维(1D)链结构(如图 4a), 其中 2 个桥连 Zn(II)中心间距为 0.543 nm。苯环上的亚胺氮原子(N2)分别与连接同一苯环邻位的取代烷氧链上的氧(O3)和相邻的另一配体分子中桥连醚链上的氧(O2)形成桥连氢键(参数见表 3), 使得位于同一配体链端的 2 个苯环平面彼此错开, 错开的 2 个苯环平面间的二面角为 96° 。而在相邻配体分子间, 位于配体分子链端苯环取向彼此平行, 彼此平行的苯环中心间距均为 0.534 nm, 其间存在弱 $\pi-\pi$ 相互作用。当沿 1D 链顶端看, 表现为一维管状结构(如图 4b)。

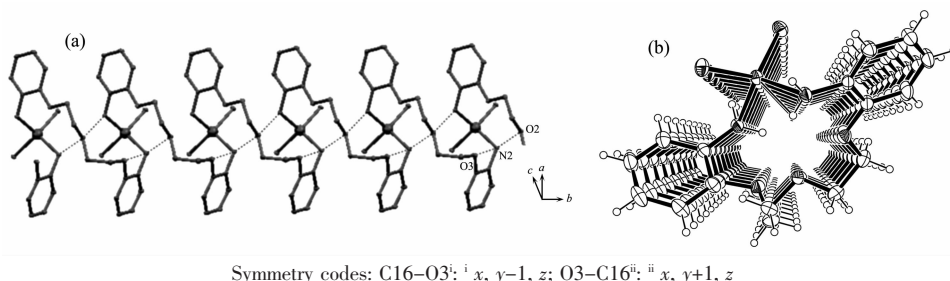


图 4 (a) 配位聚合物一维链结构(虚线代表氢键); (b) 沿链顶端看到的一维管状结构

Fig.4 (a) One-dimensional chain construction for the polymer $[\text{ZnLCl}_2]_n$, Dashed lines representation of the intramolecular ionic N–H $\cdots$ O hydrogen bonds; (b) Top views of one-dimensional tube motif in the complex **2**

参考文献:

- [1] Maji T K, Mostafa G, Matsuda R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*:17152-17153
- [2] Bu X H, Tong M L, Chang H C, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*:192-195
- [3] Zhang J, Chen Y B, Chen S M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*:3161-3163
- [4] Ma L Q, Lin W B. *J. Am. Chem.*, **2008**, *130*:13834-13835
- [5] Thornton A W, Nairn K M, Hill J M. *J. Am. Chem.*, **2009**, *131*:10662-10669
- [6] Dong Y B, Wang H Y, Ma J P, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*:4679-4692
- [7] Dong Y B, Zhang H Q, Ma J P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*(5):1857-1866
- [8] Li J R, Bu X H, Zhang R H. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*:237-244
- [9] Chen S M, Lu C Z, Xia C K, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*(4):1485-1490
- [10] DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHANG Qi-Long(张奇龙), ZHU Xing-Cheng(朱兴城), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *9*(24):1381-1386
- [11] ZHANG Qi-Long(张奇龙), DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHU Xing-Cheng(朱兴城), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *11*(24):1864-1868
- [12] Yuan Z L, Zhang Q L, Liang X, et al. *Polyhedron*, **2008**, *27*:344-348
- [13] Zhang Q L, Zhu B X, Lindoy L F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, *11*:678-680
- [14] ZHANG Qi-Long(张奇龙), ZHU Xing-Cheng(朱兴城), ZHU Bi-Xue(朱必学). *Chinese J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2008**, *9*(24):1381-1386
- [15] Boukhalf H, Crumbliss A L. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*:4318-4331
- [16] Dong H, Yang J, Liu X, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*:2913-2915
- [17] Herrmann C, Neugebauer J, Gladysz J A, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*:6174-6182
- [18] Mohr W, Stahl J, Hampel F, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*:3263-3264
- [19] Wen H R, Wang C F, Song Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*:8942-8949
- [20] Jia C Y, Liu S X, Ambrus C, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*:3152-3154
- [21] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.