

一维链状钴(II)和锌(II)配合物的合成及结构表征

张奇龙¹ 张云黔² 朱必学^{*2}

(¹ 贵阳医学院化学教研室, 贵阳 550004)

(² 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 本文以乙酰丙酮和 1,4-二(邻氨基苯氧基)丁烷进行缩合得到 Schiff 碱配体 L, 再分别同 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位反应, 得到了 2 个配合物 $[\text{CoLCl}_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{ZnLCl}_2]_n$ (**2**), 并用元素分析, FTIR 和 X-射线单晶衍射进行了表征。结果表明, 配合物 **1** 和 **2** 属于异质同晶, 均属于正交晶系, 空间群均是 $Pna2_1$ 。在化合物 **1** 和 **2** 中, 每个 Co(II) 和 Zn(II) 的配位环境均为扭曲四面体, 2 个配合物中每个配体 L 通过其两臂乙酰丙酮亚胺单元的端基氧原子同 2 个金属离子配位桥联形成一维链结构。

关键词: 乙酰丙酮; 1,4-二(邻氨基苯氧基)丁烷; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.81²; O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)05-0923-05

Synthesis and Crystal Structure of Co(II) and Zn(II) Complexes with One-Dimensional Chain Structure

ZHANG Qi-Long¹ ZHANG Yun-Qian² ZHU Bi-Xue^{*2}

(¹ Department of Chemistry, Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China)

(² Key laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guiyang 550025, China)

Abstract: The Schiff base ligand L was synthesized from condensation reaction of 1,4-(*o*-aminophenoxy)butane with acetylacetone. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ each react with L to give two complexes $[\text{CoLCl}_2]_n$ (**1**) and $[\text{ZnLCl}_2]_n$ (**2**), and characterized by elemental analysis, FTIR and single crystal X-ray diffraction. The results of structural analysis indicate that both complexes are isostructural and belong to the orthorhombic $Pna2_1$ space group, the coordination environment of Co(II) and Zn(II) are a distorted tetrahedron. In the two complexes, each L ligand links two metal atoms using two terminal oxygen atom from acacH-imine units belonging to two L ligands to generate a one-dimensional (1D) chain structure. CCDC: 794191, **1**; 794190, **2**.

Key words: acetylacetone; 1,4-(*o*-aminophenoxy)butane; complex; crystal structure

柔性有机配体易于和金属离子配位形成相互交织、无限伸展的结构形式, 例如: 多索烃、多轮烷、双螺旋、多螺旋、穿插式等新型结构^[1,2], 在超分子化学领域的研究中倍受关注^[3-4]。乙酰丙酮与胺缩合得到席夫碱化合物中其 β -酮亚胺结构单元的亚胺氮原子和烯醇化的氧原子具有较强的亲核能力, 易于与过渡金属离子配位形成单中心或多中心的配合

物^[5-7]。我们研究组分别用乙二胺、1,2-丙二胺及手性环己二胺与乙酰丙酮缩合作用, 再与 Ni(II)、Cu(II)、Co(II)、Mn(II)、Zn(II)、Ag(I) 等金属离子配位得其相应的配合物^[8-9]。本文以乙酰丙酮和 1,4-二(邻氨基苯氧基)丁烷进行缩合得到 Schiff 碱配体 L, 再分别同 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位反应, 得到了 2 个配合物 $[\text{CoLCl}_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{ZnLCl}_2]_n$ (**2**)。

收稿日期: 2010-10-28。收修改稿日期: 2010-12-14。

贵州省国际合作重点资助项目(No.黔科合外 G 字[2009]700104), 贵阳医学院青年基金。

*通讯联系人。E-mail: sci.bxzh@gzu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂

乙酰丙酮, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 及其它所用试剂均为分析纯。

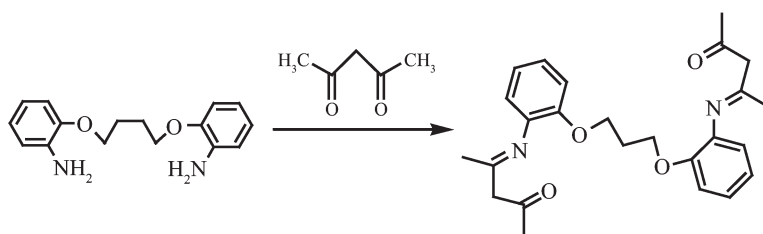
1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪(TMS, DMSO-d_6); Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$); Vario EL III 型元素分析仪(德国); 晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex 单晶衍射仪。

1.3 配合物合成

1.3.1 配体 L 的合成

1,4-二(邻氨基苯氧基)丁烷按文献^[10]的方法合成。



1.3.2 配合物 $[\text{CoLCl}_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{ZnLCl}_2]_n$ (**2**) 合成

向 L (43.6 mg, 0.1 mmol) 的三氯甲烷溶液(20 mL)中, 慢慢滴加 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24.0 mg, 0.1 mmol) 的乙醇溶液, 室温静置 2 d 后得蓝色晶体, 过滤, 真空干燥得 34 mg 配合物 **1**, 产率: 60%. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3 132(s), 2 937(w), 1 608(s), 1 580(s), 1 550(s), 1 504(m), 1 429(w), 1 394(m), 1 342(s), 1 281(w), 1 249(m), 1 190(w), 1 163(w), 1 114(w), 1 045(w), 977(w), 835(w), 781(w), 753(m), 678(w), 600(w), 475(w). 元素分析(% , 括号内为按 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_4$ 计算值): C 55.07(C 55.14), H 5.65(5.69), N 4.88(4.95)。

配合物 **2** 按类似于配合物 **1** 的方法合成, 得产物 37 mg, 产率: 65%. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3 440(s), 3 142(s), 2 936(w), 1 607(s), 1 580(s), 1 509(s), 1 433(m), 1 372(w), 1 340(s), 1 289(w), 1 250(m), 1 190(w),

向 1,4-二(邻氨基苯氧基)丁烷 0.272 g(1 mmol) 的 20 mL 乙醇中缓慢滴加 0.2 g(2 mmol) 的乙酰丙酮, 搅拌, 加热回流 10 h, 冷却, 旋蒸除去溶剂, 用乙醇重结晶, 过滤, 真空干燥, 得产物 0.28 g, 产率: 65%。 ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm): 12.262(s, 2H, OH), 6.893~7.262 (m, 8H, phenyl), 5.181(s, 2H, CH), 4.075(s, 4H, OCH_2), 2.041~2.244 (m, 12H, CH_3), 1.988 (m, 4H, CH_2), IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3 130(s), 1 614(s), 1 569(m), 1 518(w), 1 478(w), 1 448(w), 1 399(m), 1 354(m), 1 313(w), 1 272(s), 1 241(m), 1 189(w), 1 117(w), 1 053(w), 972(m), 917(m), 849(w), 754(m), 679(w)。元素分析(% , 括号内为按 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2$ 计算值): C 71.45(71.53), H 7.35(7.39), N 6.39(6.41)。

1 113(w), 1 044(m), 1 019(w), 977(w), 929(w), 834(w), 780(m), 752(m), 678(w), 623(w), 532(w), 472(w)。元素分析(% , 括号内为按 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_4$ 计算值): C 54.45(54.51), H 5.56(5.63), N 4.80(4.89)。

1.4 晶体结构测定

选取大小合适的配合物晶体, 用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 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 $0.99^\circ \leq \theta \leq 25.99^\circ$ 范围内, 收集单晶衍射数据。强度数据进行了经验吸收校正、 L_p 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各向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 程序完成^[11](有关晶体学数据详见表 1)。

CCDC: 794191, **1**; 794190, **2**。

表 1 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 **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$
Formula weight	566.37	572.81
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$Pna2_1$	$Pna2_1$
a / nm	1.577 52(12)	1.578 8(3)

续表 1

b / nm	1.222 36(9)	1.223 0(2)
c / nm	1.451 11(11)	1.452 9(3)
Volume / nm^3	2.798 2(4)	2.805 4(9)
Z	4	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.344	1.356
θ range / ($^\circ$)	$0.99 \leq \theta \leq 25.99$	$0.99 \leq \theta \leq 25.99$
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.837	1.098
$F(000)$	1 180	1 192
Crystal size / mm	$0.23 \times 0.21 \times 0.19$	$0.23 \times 0.21 \times 0.18$
Reflections collected	29 311	26 145
Independent reflections	5 421	5 406
Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	4 178	4 034
Refinement method	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Number of parameters	321	321
Goodness-of-fit on F^2	1.043	1.033
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.038\ 0, wR_2=0.093\ 5$	$R_1=0.035\ 4, wR_2=0.082\ 1$
R indices (all data)	$R_1=0.055\ 5, wR_2=0.101\ 1$	$R_1=0.056\ 4, wR_2=0.088\ 8$
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	261, -256	299, -269

$$\mathbf{1}: w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.046\ 8P)^2+0.296\ 7P], P=(F_o^2+2F_c^2)/3; \mathbf{2}: w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.035\ 3P)^2+15.044\ 9P], P=(F_o^2+2F_c^2)/3.$$

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

在钴配合物 **1** 和锌配合物 **2** 中, N-H 伸缩振动的 ν 分别在 $3\ 132$ 和 $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$, C-H 伸缩振动的 ν 值分别在 $2\ 937$ 和 $2\ 936\ \text{cm}^{-1}$. C=N 键伸缩振动分别在 $1\ 608$ 和 $1\ 607\ \text{cm}^{-1}$, 与文献^[12]报道类似。配合物 **1** 和 **2** 的 $\nu_{\text{C=N}}$ 分别在 $1\ 550$ 和 $1\ 549\ \text{cm}^{-1}$, Co-O 和 Zn-O 键的 ν 值分别在 680 和 $678\ \text{cm}^{-1}$, Co-Cl 和 Zn-Cl 键的 ν 值分别在 475 和 $472\ \text{cm}^{-1}$. N-H 伸缩振动的存在表明配合物分子内乙酰丙酮亚胺单元内氢原

子从具有烯醇式结构的氧原子转移到亚胺氮原子上, 这与晶体结构相吻合。在自由配体中 C=N 键伸缩振动 ν 值在 $1\ 614\ \text{cm}^{-1}$, 形成配合物后导致配合物中 C=N 键伸缩振动 ν 值均不同程度地向低波数方向移动。配合物与自由配体的红外光谱比较表明, 在配合物光谱中出现了 M-O 和 M-Cl ($\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) 的特征振动峰。

2.2 配合物的晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的分子结构相似, 晶体属异质同晶, 其部分键长和键角分别列于表 2 中。这里仅对配合物 **1** 的结构进行描述。配合物 **1** 的不对称单元

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complexes

1					
Co1-O2	0.1983(3)	Co1-O3	0.1983(3)	Co1-Cl1	0.22288(11)
Co1-Cl2	0.22499(10)				
O2-Co1-O3	106.41(9)	O2-Co1-Cl2	109.56(9)	O2-Co1-Cl1	103.30(10)
O3-Co1-Cl2	108.24(9)	O3-Co1-Cl1	107.28(9)	Cl1-Co1-Cl2	121.13(5)
2					
Zn1-O1	0.199 1(3)	Zn1-O2	0.199 8(3)	Zn1-Cl2	0.221 36(10)
Zn1-Cl1	0.223 06(10)				
O1-Zn1-O2	105.35(9)	O1-Zn1-Cl1	108.37(9)	O1-Zn1-Cl2	107.18(9)
O2-Zn1-Cl1	109.22(10)	O2-Zn1-Cl2	103.54(10)	Cl2-Zn1-Cl1	121.98(5)

如图 1。配合物 **1** 的中心 Co(II) 离子分别与 2 个氯和来自于相邻 2 个 L 配体的乙酰丙酮亚胺单元的端基氧配位, Co(II) 离子具有稍微扭曲的四面体构型, Co1-O2、Co1-O3、Co1-Cl1 和 Cl2-Co1 键长分别为 0.198 3(3)、0.198 3(3)、0.222 88(11) 和 0.224 99(10) nm。在乙酰丙酮亚胺单元内氢原子从具有烯醇式结构的氧原子上向亚胺氮原子上转移^[13], 氧原子一端带上一单位负电荷, 亚胺氮原子则带上一单位正电荷形, 形成分子内 $N^+-H\cdots O^-$ 离子型氢键(氢键参数表 3)。每个配体 L 通过其两臂乙酰丙酮亚胺单元的端基氧原子同 2 个金属离子配位桥联形成一维“之”字链状结构(如图 2), 在一维链中相邻 2 个 Co(II) 离子之间的距离分别为 0.986 6 nm, 在(011)晶

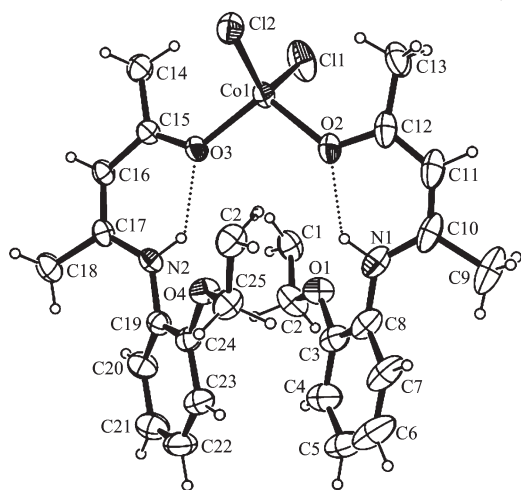


图 1 配位聚合物 **1** 的不对称单元椭球图(椭球几率为 25%, 虚线代表 $N^+-H\cdots O^-$ 氢键)

Fig.1 Thermal ellipsoid plot at 25% level of the asymmetric units of **1** (dashed lines representation of the intramolecular ionic $N^+-H\cdots O^-$ hydrogen bonds)

表 3 配合物 **1** 的氢键参数

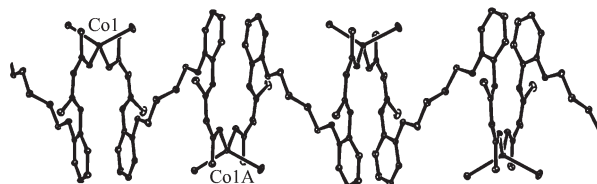
Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for complexes **1**

D-H $\cdots$ A	$d(D-H)$ / nm	$d(H\cdots A)$ / nm	$d(D\cdots A)$ / nm	$\angle(DHA)$ / (°)
N1-H1 $\cdots$ O2	0.085 99	0.199 08	0.266 5(6)	134.52
N2-H2 $\cdots$ O3	0.086 04	0.201 74	0.270 1(5)	135.67

参考文献:

- [1] Luan X J, Wang Y Y, Li D S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*:3864-3867
- [2] Dou W, Yao J N, Liu W S, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*:105-108
- [3] Eddaoudi M, Moler D B, Li H, et al. *Acc. Chem. Res.*,

面形成孔道结构。其中所有的 Co(II) 处在平行于晶体 c -轴的 2 条直线上(如图 3), 连接苯环的碳链横跨其中。一维“之”字链间通过 C14 上的氢(H14C)和 C7 的氢(H7)与相邻链中苯环 Cg1(C3、C4、C5、C6、C7、C8)和 Cg2(C19、C20、C21、C22、C23、C24)之间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用向空间扩展成三维结构。



Symmetry codes: A: $1/2-x, y, 1/2+z$

图 2 配合物 **1** 形成一维链的部分结构

Fig.2 A section of the 1D chain structure of complex **1**

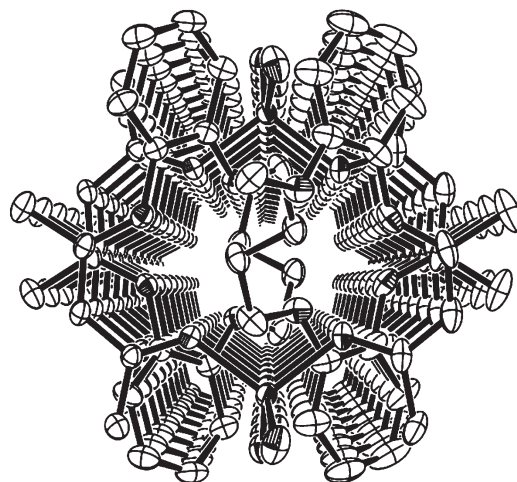


图 3 配合物 **1** 在(011)晶面形成孔道结构(椭球几率为 20%)

Fig.3 Complex **1** in (011) plane to form the pore structure (20% thermal ellipsoids)

2001, *34*:319-330

- [4] Katsuki I, Matsumoto N, Kojima M. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*: 3350-3354
- [5] Xiu B R, Jackson C R, Derveer D V, et al. *Polyhedron*, **1997**, *16*:2991-1995
- [6] ZHANG Qi-Long(张奇龙), DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHU Bi-Xue(朱必学). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*,

- 2007,23**(12):2018-2022
- [7] Patra S, Mondal B, Sarkar B, et al. *Inorg. Chem.*, **2003,42**: 1322-1327
- [8] ZHANG Qi-Long(张奇龙), DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHU Bi-Xue(朱必学), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008,24**(11):1864-1868
- [9] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2008, 47**:10053-10061
- [10] Elizondo P, Najera B, Perez N, et al. *Acta Crystallogr. Sect E*, **2009,65**:o3217
- [11] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [12] Felicio R C, Cavalheiro E T G, Dockal E R. *Polyhedron*, **2001,20**:261-268
- [13] Ozkar S, Uiku D, Yildirim L T, Biricik N, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2004,688**:207-211