

配合物[$\text{Zn}(\text{PSA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$]的合成 及其晶体结构研究^①

张万忠^{a, b} 魏德州^b 高恩君^{②a} 王克华^a 杨勇^a 尹洪喜^a 孙亚光^a

^a 沈阳化工学院配位化学研究室 沈阳市 110142)

^b 东北大学资源与土木工程学院 沈阳市 110015)

摘 要 合成了配合物单晶[$\text{Zn}(\text{PSA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$], 其中 PSA^- 为 4-苯基丁酸根。配合物为单斜晶系, Cc 空间群, $a = 3.8340(11) \text{ nm}$, $b = 0.51865(15) \text{ nm}$, $c = 1.0734(3) \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.064(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Zn}$, $M_r = 427.79$, $Z = 4$, $V = 2.0791(10) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.212 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 900$, $-46 \leq h \leq 43$, $-4 \leq k \leq 6$, $-13 \leq l \leq 13$, $R_1 = 0.0780$, $wR_2 = 0.2029$ 。 PSA^- 以两个氧原子与中心离子 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子形成四元螯合环, PSA 与 PSA 反式构型。配合物分子之间存在氢键弱相互作用。

关键词 锌(II), 4-苯基丁酸, 配合物, 晶体结构。

中图分类号: O657.33; O434.13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)02-0149-04

1 前言

经典配位化学多侧重于配位键的强弱。随着有机合成技术和超分子化学学科的兴起, 种类繁多的配体与金属离子配位, 形成结构丰富多样的无机超分子化合物, 主要涉及常规氢键^[1]、 $\text{X} \cdots \text{H}(\text{X} = \text{Cl}^-, \text{F}^-)^{[2-4]}$ 、金属 $\cdots$ 金属弱作用^[5-7]和 π - π 堆积^[8, 9]等。锌为重要过渡金属, 具有较长脂肪链并附以芳环的有机羧酸配体的配合物鲜有报道。为此, 我们以 4-苯基丁酸根(PSA^-) 为配体, 于常温下与硝酸锌反应, 制备出新颖结构配合物[$\text{Zn}(\text{PSA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$], 对分子结构及分子间弱作用方式进行了讨论。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

用 Finnigan EA 1112 型元素分析仪(美国 Thermo 公司)测定化合物中 C、H、N 元素的含量, IR 光谱采用 470 红外光谱仪(KBr 压片)(美国 Nicolet 公司), 用 Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)进行晶体结构测定, 结构分析经 SHELX-97 软件包完成。实验中使用的硝酸锌、4-苯基丁酸和氢氧化钾均为分析纯试剂, 用去离子水配成溶液后直接使用。

2.2 配合物的合成

将 20mL $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸锌与 40mL $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-苯基丁酸水溶液混合, 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 调节溶液 pH 值为 7.79, 搅拌 2h 至 pH 值相对稳定(6.11), 有少量白色固体粉末

① 国家自然科学基金资助项目(No. 20671064)

② 联系人, 手机: (0) 13066796686; (0) 13998254569; E-mail: ejgao@yahoo.com.cn

作者简介: 张万忠(1968—), 男, 安徽省宿州市人, 沈阳化工学院副教授, 博士研究生, 从事生物化工及配位化学研究。

收稿日期: 2006-11-06; 接受日期: 2006-11-28

析出, 过滤后室温放置清液, 两周后有无色透明晶体析出。IR: 3421(s), 1592(s), 1403(s) cm^{-1} 。元素分析(计算值) $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Zn}(\%)$: C, 56.15; H, 6.13; 测定值(%): C, 56.31; H, 6.05。

2.3 晶体结构测定

取 0.24mm × 0.36mm × 0.23mm 的无色透明晶体, 于 Rigaku Saturn1000 CCD X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.071073\text{nm}$) 辐射为光源, 在 $2.18^\circ \leq \theta \leq 26.02^\circ$ 范围内, $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在室温(293K)下共收集到衍射点 5307 个, 其中独立衍射点 3603 个 ($R_{\text{int}} = 0.0271$), 全部衍射数据经 L_p 因子和经验吸收校正, 晶体结构用直接法解出, 氢原子全部由直接加氢得到。氢原子坐标和各向同性温度因子参加结构计算和修正。全部非氢原子坐标及各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正至收敛。所有计算均用 SHELX-97 程序完成。其晶体学数据为: 配合物为单斜晶系, Cc 空间群, $a = 3.8340(11)\text{nm}$, $b = 0.51865(15)\text{nm}$, $c = 1.0734(3)\text{nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.064(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Zn}$, $M_r = 427.79$, $Z = 4$, $V = 2.0791(10)\text{nm}^3$, $D_c = 1.212\text{g/cm}^3$, $F(000) = 900$, $-46 \leq h \leq 43$, $-4 \leq k \leq 6$, $-13 \leq l \leq 13$, $R_1 = 0.0780$, $wR_2 = 0.2029$ 。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱

配体中羰基的两个振动峰由 $1728, 1705\text{cm}^{-1}$ 移至配合物中单峰 1592cm^{-1} , 羟基振动峰由配体的 1414cm^{-1} 移至配合物中 1403cm^{-1} 处。上述配合物的红外光谱结果与 X-射线衍射晶体结构相一致。

3.2 晶体结构

配合物 $[\text{Zn}(\text{PSA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的主要键长、键角数据列于表 1。通常, 锌离子配合物的结构为六配位八面体构型^[10-12]。由图 1 并结合表 2 数据可以看出, $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位数为 6, 2 个 PSA^- 配体为反位配位模式, 靠羧基的两个氧原子与锌离子配位, 形成四元螯合环结构。另有 2 个水分子参与配位, 占据另外 2 个配位点, 使 $\text{Zn}(\text{II})$ 达到配位饱和, 整个配位化合物的结构为八面体构型。配合物中, 主要键长数值为: $\text{Zn}(1) - \text{O}(1) 0.2222\text{nm}$, $\text{Zn}(1) - \text{O}(2) 0.2126\text{nm}$, $\text{Zn}(1) - \text{O}(3) 0.2182\text{nm}$, $\text{Zn}(1) - \text{O}(4) 0.2142\text{nm}$, $\text{Zn}(1) - \text{O}(1\text{W}) 0.2019\text{nm}$, $\text{Zn}(1) - \text{O}(2\text{W}) 0.1964\text{nm}$, 配合物中的主要键角为: $\text{O}(2) - \text{Zn}(1) - \text{O}(1) 61.5^\circ$, $\text{O}(4) - \text{Zn}(1) - \text{O}(3) 61.9^\circ$, $\text{O}(4) - \text{Zn}(1) - \text{O}(1) 165.3^\circ$, $\text{O}(2) - \text{Zn}(1) - \text{O}(3) 86.8^\circ$, $\text{O}(2\text{W}) - \text{Zn}(1) - \text{O}(1\text{W}) 102.8^\circ$ 。

由于 4-苯基丁酸根为端基配位, 另一端为非配位苯环, 一个配合物单元中, 两个配体靠金属离子桥联成较长的链式结构, 这与两个端基均配位的 4,4'-联吡啶配体有很大不同^[10], 后者可形成无限延展配合物结构。该配合物氢键弱相互作用: 分子

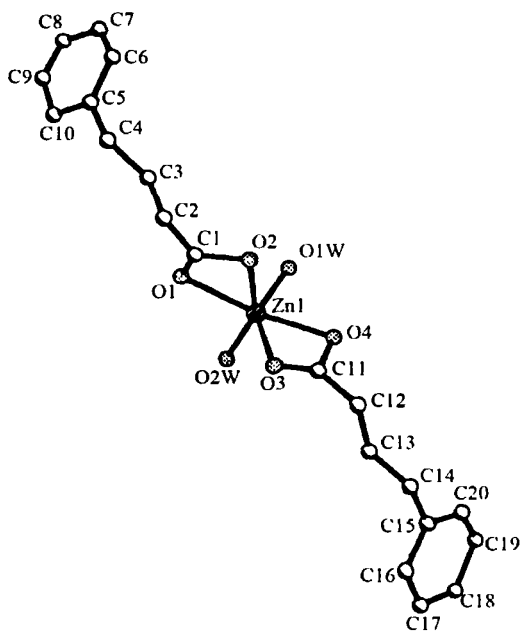


图 1 配合物的分子结构图 $[\text{Zn}(\text{PSA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

内氢键为 O1⋯O2_w 3. 019nm; 分子间氢键为: O2W⋯O4 0. 2766nm, O1W⋯O1 0. 2640nm。图 2 为分子间靠氢键弱作用形成的多分子堆积图。

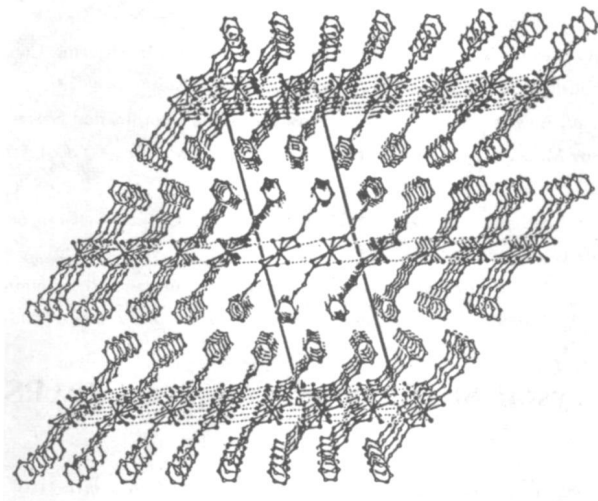


图 2 配合物[Zn(PSA)₂(H₂O)₂] 在氢键作用下形成堆积图
(为了清晰,省略了氢原子)

表 1 配合物[Zn(PSA)₂(H₂O)₂] 的部分键长[nm] 和键角[°]

键长	(nm)	键长	(nm)	键长	(nm)
Zn(1) -O(1)	0. 2222(7)	Zn(1) -O(3)	0. 2182(12)	Zn(1) -O(1W)	0. 2019(7)
Zn(1) -O(2)	0. 2126(10)	Zn(1) -O(4)	0. 2142(8)	Zn(1) -O(2W)	0. 1964(9)
O(2W) -Zn(1) -O(1W)	102. 8(2)	O(2W) -Zn(1) -O(4)	103. 8(4)	O(2W) -Zn(1) -O(1)	92. 1(3)
O(2W) -Zn(1) -O(2)	151. 3(3)	O(2W) -Zn(1) -O(3)	94. 7(4)	O(1W) -Zn(1) -O(1)	98. 7(3)
O(1W) -Zn(1) -O(2)	92. 8(3)	O(1W) -Zn(1) -O(3)	142. 6(3)	O(2) -Zn(1) -O(1)	61. 5(3)
O(2W) -Zn(1) -O(4)	102. 1(4)	O(2) -Zn(1) -O(3)	86. 8(2)	O(4) -Zn(1) -O(1)	165. 3(3)
O(1W) -Zn(1) -O(4)	82. 0(4)	O(4) -Zn(1) -O(3)	61. 9(4)	O(3) -Zn(1) -O(1)	113. 6(3)

参考文献

[1] Anandhi U, Holbert T, Lueng D *et al.* Platinum and Palladium Imido and Oxo Complexes with Small Natural Bite Angle Diphosphine Ligands[J]. *Inorg. Chem.* , 2003, **42**: 1282.

[2] Mota A J, Dedieu A, Kuhn P *et al.* Can Weak Interactions Modify the Binding Properties of a Strong Nitrogen Donor Unusual N—Coordination of a Phosphoranylidene-Substituted Pyrazolone unit Towards Palladium (II) Centres: An Experimental and Theoretical Study[J]. *Dalton Trans.* , 2005, **19**: 3155.

[3] Vicenete J, Arcas A. Aqua Palladium Complexes: Synthesis, Properties and Applications[J]. *Coord. Chem. Rev.* , 2005, **249**(11—12): 1135.

[4] Grotiahn D B, Combs D, Van S *et al.* Synthesis and Structure of Isomeric Palladium (II) -Pyrazole Chelate Complexes with and Without an N—H Group as Hydrogen Bond Donor[J]. *Inorg. Chem.* , 2000, **39**(10): 2080.

[5] Crespo O, Laguna A, Fernadez E J, Luzuriaga J M *et al.* Experimental and Theoretical Studies of the d⁸-d¹⁰ Interaction between Pd (II) and Au(I) : Bis(Chloro(Phenylthiomethyl) Diphenylphosphine)gold(I) -Dichloropalladium (II) and Related Systems[J]. *Inorg. Chem.* , 2000, **39**(21): 4786.

[6] Estevan F, Bernabe A G, Lahuerta P *et al.* Synthesis, Reactivity, and X-Ray Crystallographic Characterization of Mono-, Di-, and Tetranuclear Palladium (II) -Metalated Species[J]. *Inorg. Chem.* , 2000, **39**(26): 5964.

- [7] Murahashi T, Higuchi Y, Katoh T *et al.* Photoinduced Face-Inversion of Conjugated Tetraene Ligands on a Pd-Pd-Pd Moiety[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(48): 14288.
- [8] Ye B H, Tong M L, Chen X M. Metal-Organic Molecular Architectures with 2, 2'-Bipyridine-Like and Carboxylate Ligands[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**(5—6): 545—565.
- [9] Deszkiewicz B K, Wieckowska A, Bilewicz R *et al.* Novel[2] Catenane Structures Introducing Communication between Transition Metal Centers via $\pi\cdots\pi$ Interaction[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(38): 9356.
- [10] Lu J Y, Lawandy M A, Li J *et al.* A New Type of Two-Dimensional Metal Coordination Systems: Hydrothermal Synthesis and Properties of the First Oxalate-Bpy Mixed-Ligand Framework[$M(ox)(bpy)$] ($M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)$; $ox=C_2O_4^{2-}$; $bpy=4,4'$ -Bipyridine) [J]. *Inorg. Chem.*, 1999, **38**(11): 2695.
- [11] Chen B Q, Han L, Wu B L *et al.* Syntheses and Crystal Structures of Two 3D Zinc(II) Compounds Involving Coordination and Hydrogen Bonds[J]. *Chin. J. Stru. Chem.*, 2006, **25**(5): 527.
- [12] Li X M, Wang Q W, Cui Y C *et al.* Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescent Property of a Zinc(II) Coordination Polymer Assembled by Phthalate and 4, 4'-Bipyridine[J]. *Chin. J. Stru. Chem.*, 2006, **25**(5): 621.

Synthesis and Crystal Structure of Complex [Zn(PSA) ₂(H₂O) ₂]

ZHANG Wan-Zhong^{a, b} WEI De-Zhou^b GAO En-Jun^a

WANG Ke-Hua^a YANG Yong^a YIN Hong-Xi^a SUN Ya-Guang^a

a(The Laboratory of Coordination Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, P. R. China)

b(School of Resoure and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China)

Abstract The complex [Zn(PSA) ₂(H₂O) ₂] was synthesized(PSA: 4-phenyl butyric acid) . The crystal belongs to monoclinic system with Cc group and $a=3.8340(11)$ nm, $b=0.51865(15)$ nm, $c=1.0734(3)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=103.064(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $C_{20}H_{26}O_6$ Zn, $M_r=427.79$, $Z=4$, $V=2079.1(10)$ nm³, $D_c=1.212$ g/cm³, $F(000)=900$, $-46\leq h\leq 43$, $-4\leq k\leq 6$, $-13\leq l\leq 13$, $R_1=0.0780$, $wR_2=0.2029$. Two oxygens of PSA coordinate to zinc in trans, and forms a quarternary chelate ring. The crystal structure shows there are intramolecular hydrogen bonds.

Key words Zinc(II), 4-Phenyl Butyric Acid, Complex, Crystal Structure.

封四：“保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 3

不当挂名院士

1922 年 2 月 23 日, 苏联社会主义社会科学院主席团给列宁发来了一个通知书, 说 1922 年 2 月 5 日列宁被选为研究院院士。列宁看了这个通知书, 并在下面写了复函, 还注明: “誊在公文纸上, 交我签字。”

列宁复函写道: “非常感谢, 遗憾的是, 我因病根本无法履行社会主义研究院院士的哪怕最微小的职责。挂名的院士, 我不想当。因此, 请把我从院士名单中勾掉或不要列入名单。”

列宁的复函, 言简意赅, 发人深思。列宁具有渊博的知识, 授予院士头衔是当之无愧的, 可是, 列宁不这样看。他考虑到自己无法履行院士的职责, 便毅然拒绝当挂名院士。

不当挂名院士, 只是一件小事, 但是, 列宁这种革命责任心和谦虚谨慎的科学态度, 实在令人敬佩。

(原载 1981 年 1 月 17 日《北京晚报》, 作者: 郭熙)