

配合物[$\text{Zn}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4$] · $\text{C}_8\text{Cl}_4\text{O}_4$ 的合成及其结构的研究

王超 洪建权 张洁 郑昌戈^①

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘要 采用溶剂挥发扩散法合成了配合物单晶[$\text{Zn}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4$] · $\text{C}_8\text{Cl}_4\text{O}_4$, 其中 DMF 为 *N,N'*-二甲基甲酰胺。配合物为三斜晶系, *P*-1 空间群, 其晶胞参数为 $a = 0.57680(10)\text{nm}$, $b = 0.85991(14)\text{nm}$, $c = 1.2030(2)\text{nm}$, $\alpha = 95.781(3)^\circ$, $\beta = 102.074(3)^\circ$, $\gamma = 98.594(2)^\circ$, $V = 0.57154\text{nm}^3$, $Z = 1$, $M_r = 585.51$, $D_c = 1.701\text{g/cm}^3$, $F(000) = 298$, $\mu = 1.594\text{mm}^{-1}$, 最终偏差因子 $R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0914$, 和 $R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0946$, 同时采用红外光谱分析、元素分析对其进行表征。

关键词 *N,N'*-二甲基甲酰胺, 四氯对苯二甲酸, 配合物, 晶体结构。

中图分类号: O657.33 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)03-0431-04

1 前言

作为一种构筑经典固体骨架材料的手段, 超分子配位化学受到了越来越多配位化学工作者和晶体工程学者的重视。这类配位化合物由于其特有的性质, 在选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超纯分离和微孔器件等材料领域呈现出广阔的应用前景^[1-4]。在这些有机-无机固体材料中, 有 4 种经典的相互作用: 只有配位键(CB); 配位键和氢键(HB); 配位键和其他的相互作用, 如金属与金属键(MB)、 Π - Π 键(PP)相互作用^[5]; 配位键和混合的相互作用, 如 HB+ PP、HB+ MB 或 MB+ PP。本文合成了新颖结构配合物[$\text{Zn}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4$] · $\text{C}_8\text{Cl}_4\text{O}_4$, 通过元素分析、红外光谱和单晶衍射确定了配合物的组成与结构, 并对分子结构及分子间的相互作用进行讨论。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

主要仪器: Nicolet FT-IR 460 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), Varioel III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司), Smart Apex II X 射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)。

主要试剂: 甲醇、DMF、吡啶、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 以上试剂均为分析纯, 直接使用; 四氯对苯二甲酸(CP), 经重结晶纯化后使用。

2.2 配合物的合成

将 0.090g(0.30mmol) 四氯对苯二甲酸和 0.045g(0.15mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于 15mL 的小瓶中, 加入 3mL 甲醇和 3mL DMF 使固体溶解, 将小瓶放入含 4mL 吡啶的大瓶中, 密封、静置一个星期, 得到无色块状晶体^[6]。将晶体分离, 干燥, 产率 57%。元素分析(%), $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Zn}$ 实测

① 联系人, 电话: (0510) 89880763; E-mail: cgzheng@jiangnan.edu.cn

作者简介: 王超(1982—), 男, 山东省临沂市人, 硕士研究生, 主要从事有机/配位化学的研究工作。

收稿日期: 2008-01-04; 接受日期: 2008-01-23

值(计算值): C, 28.62(28.69); H, 3.72(3.76); N, 4.91(4.78)。IR(KBr, cm^{-1}): 2932(w), 1723(s), 1708(s), 1687(s), 1638(s), 1601(s), 1570(s), 615(s)。

2.3 晶体结构测定

在 273K 下, 选取尺寸为 $0.15\text{mm} \times 0.12 \times 0.10\text{mm}$ 的无色块状晶体, 在 Smart Apex II X-射线单晶衍射仪上收取衍射数据, 以 $\text{Mo K}\alpha(K = 0.071073\text{nm})$ 方式, 在 $1.75^\circ \leq \theta \leq 25.05^\circ$ 范围内共收集到 2962 个数据, 其中 $R(\text{int}) \geq 0.0147$ 内的 2012 个数据适合于晶体解析, 衍射强度数据经 L_P 和吸收校正。全部非氢原子均采用直接法获得, 非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正。所有计算均用 SHELX-97 程序完成。结果表明, 该晶体属于三斜晶系, $P-1$ 空间群, 晶胞参数为 $a = 0.57680(10)\text{nm}$, $b = 0.85991(14)\text{nm}$, $c = 1.2030(2)\text{nm}$, $\alpha = 95.781(3)^\circ$, $\beta = 102.074(3)^\circ$, $\gamma = 98.594(2)^\circ$, $V = 0.57154\text{nm}^3$, $Z = 1$, $Mr = 585.51$, $D_c = 1.701\text{g/cm}^3$, $F(000) = 298$, $\mu = 1.594\text{mm}^{-1}$, 最终偏差因子[对 $I > 2R(I)$ 的衍射点] $R^1 = 0.0315$, $wR2 = 0.0914$, 和 $R1 = 0.0345$, $wR2 = 0.0946$ (对所有的衍射点)。差值 fourier 图中最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}} = 7.45 \times 102e \cdot \text{nm}^{-3}$, 最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}} = -5.75 \times 102e \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱

配体中四氯对苯二甲酸的羰基伸缩振动由 $1723、1708\text{cm}^{-1}$ 移至配合物中 $1638、1601\text{cm}^{-1}$, 说明已经去质子化并已成键; N, N' -二甲基甲酰胺的羰基伸缩振动由 1687cm^{-1} 移至配合物中 1570cm^{-1} , 说明氧原子上的孤对电子可能与锌离子配位。X 射线单晶衍射的结果证实了上述情况。

3.2 晶体结构

标题配合物的分子结构图、晶胞堆积图分别示于图 1、2; 部分键长、键角以及氢键键长和键角分别列于表 1、2。配合物的基本单元中包括一个 Zn(II), 两个 DMF, 四个 H_2O 和一个四氯对苯二甲酸(带两个负电荷的离子)。中心 Zn(II) 离子采取六配位八面体构型, 分别与六个不同的氧原子配位, 两个氧原子(O3 和 O3A) 来自两个不同的 DMF 分子, 其他四个氧原子(O4、O4A、O5、O5A) 分别来自四个 H_2O 分子。骨架中 Zn 与 DMF 中的氧原子配位的 Zn—O 键长分别为 $2.1621(16)、2.1621(16)\text{nm}$, Zn 与 H_2O 配体中 Zn—O 键长分别为 $2.1197(15)、2.1197(15)、2.0106(16)、2.0106(16)\text{nm}$ 。配合物中的主要键角为: $\text{O}(5\text{A})-\text{Zn}(1)-\text{O}(4) 88.95(6)^\circ$, $\text{O}(5)-\text{Zn}(1)-\text{O}(4) 91.05(6)^\circ$, $\text{O}(5)-\text{Zn}(1)-\text{O}(3) 88.11(7)^\circ$, $\text{O}(5)-\text{Zn}(1)-\text{O}(3\text{A}) 91.89(7)^\circ$, $\text{O}(4)-\text{Zn}(1)-\text{O}(3\text{A}) 92.68(6)^\circ$, $\text{O}(4)-\text{Zn}(1)-\text{O}(3) 87.32(6)^\circ$ 。

表 1 标题化合物的主要键长(nm)和键角($^\circ$)

键长		键长		键长	
Zn(1) - O(5A)	2.0106(16)	Zn(1) - O(4)	2.1197(15)	Zn(1) - O(3A)	2.1621(16)
Zn(1) - O(5)	2.0106(16)	Zn(1) - O(4A)	2.1197(15)	Zn(1) - O(3)	2.1621(16)
键角		键角		键角	
O(5A) - Zn(1) - O(5)	180.00(1)	O(4) - Zn(1) - O(4A)	180.00(7)	O(5A) - Zn(1) - O(3)	91.89(7)
O(5A) - Zn(1) - O(4)	88.95(6)	O(5A) - Zn(1) - O(3A)	88.11(7)	O(5) - Zn(1) - O(3)	88.11(7)
O(5) - Zn(1) - O(4)	91.05(6)	O(5) - Zn(1) - O(3A)	91.89(7)	O(4) - Zn(1) - O(3)	87.32(6)
O(5A) - Zn(1) - O(4A)	91.05(6)	O(4) - Zn(1) - O(3A)	92.68(6)	O(4A) - Zn(1) - O(3)	92.68(6)
O(5) - Zn(1) - O(4A)	88.95(6)	O(4A) - Zn(1) - O(3A)	87.32(6)	O(3A) - Zn(1) - O(3)	180.00(1)

另外, 去质子化的四氯对苯二甲酸, 通过与骨架中的配体 H_2O 形成氢键而存在于晶体的结构中^[4]。同时, 配合物中分子之间由于弱的氢键作用, 形成了空间三维结构, 主要的氢键为 $\text{O}(4) \cdots \text{W} \cdots$

$O(1) \cdots O(4) 0.2665\text{nm}$, $O(4) \cdots O(3) 0.3000\text{nm}$, $O(5) \cdots O(1) 0.2708\text{nm}$, $O(5) \cdots O(2) 0.2592\text{nm}$ 。每个分子中的一个四氯对苯二甲酸与相邻分子中的另一个四氯对苯二甲酸相互平行且投影重叠, 产生了 π - π 堆积效应。这可以降低能量, 有利于晶体内的分子堆积^[8]。

4 结论

目前尚未有关于四氯对苯二甲酸的晶体数据文献报道, 本文合成并得到单晶配合物 $[Zn(DMF)_2(H_2O)_4] \cdot C_8Cl_4O_4$, 并希望用于氢气储存方面的性能研究, 此配合物的晶体结构数据将会对后续进一步合成含卤素的对苯二甲酸配体的金属-有机骨架(MOFS)材料具有积极的指导意义。

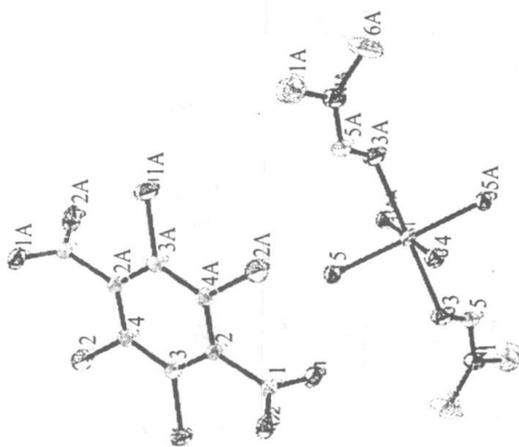


图 1 标题配合物的分子结构图

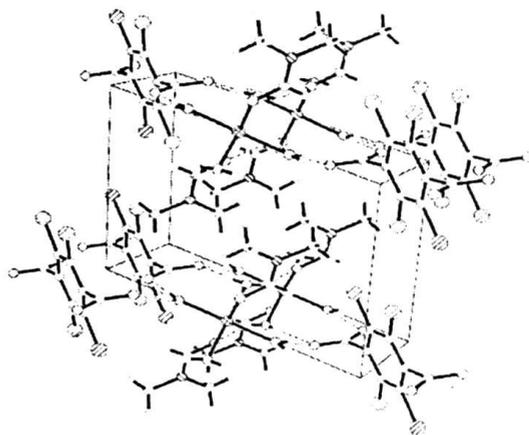


图 2 标题配合物的晶胞堆积图

表 2 标题化合物氢键的键长(nm)和键角(°)

D-H...A	键长(D-H)	键长(H...A)	键长(D...A)	键角(D-H...A)
O(4) W-H...O(1)	0.0850	0.1816	0.2665	177.15
O(4) W-H...O(3)	0.0850	0.2228	0.3000	151.01
O(5) W-H...O(1)	0.0850	0.1862	0.2708	174.00
O(5) W-H...O(2)	0.0850	0.1742	0.2592	179.65

参考文献

- [1] Janiak C. Engineering Coordination Polymers Towards Applications[J]. *Dalton Trans.*, 2003, 2781.
- [2] Rao C N R, Natarajan S, Vaidhyanathan R. Metal Carboxylates with Open Architectures[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43** (12): 1466.
- [3] James S L. Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32** (5): 276.
- [4] Dietzel P D C, Morita Y, Richard B *et al.* An in Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal-Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal-Oxygen Chains[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44** (39): 6354.
- [5] Deszkiewicz B K, Wieckowska A, Bilewicz R *et al.* Novel Catenane Structures Introducing Communication between Transition Metal Centers via π - π Interactions[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123** (38): 9356.
- [6] Rosi N L, Kim J, Eddaoudi M *et al.* Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127** (5): 1504.
- [7] Yaghi O M, Li G M, Groy T L. Conversion of Hydrogen-Bonded Manganese(II) and Zinc(II) Squarate ($C_4O_4^{2-}$) Molecules, Chains and Sheets to Three Dimensional Cage Networks[J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 727.
- [8] 黄妙龄, 贾景春. 配合物 $[Mn(phen)_2Cl_2]$ 的合成与表征[J]. *光谱实验室*, 2007, **24** (5): 787.

Synthesis and Structure of Complex $[Zn(DMF)_2(H_2O)_4] \cdot C_8Cl_4O_4$

WANG Chao HONG Jian-Quan ZHANG Jie ZHENG Chang-Ge

(School of Chemical and Material Engineering of Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract The complex, $[Zn(DMF)_2(H_2O)_4] \cdot C_8Cl_4O_4$, was synthesized with the procedure of slow diffusion of pyridine (DMF = *N,N'*-dimethylformamide). The crystal belongs to triclinic, space group *P*-1. The cell parameters are as follow: $a = 0.57680(10)$ nm, $b = 0.85991(14)$ nm, $c = 1.2030(2)$ nm, $\alpha = 95.781(3)^\circ$, $\beta = 102.074(3)^\circ$, $\gamma = 98.594(2)^\circ$, $V = 0.57154$ nm³, $Z = 1$, $M_r = 585.51$, $D_c = 1.701$ g/cm³, $F(000) = 298$, $\mu = 1.594$ mm⁻¹, $R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0914$ [$I > 2\sigma(I)$], $R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0946$ (all data). IR and elemental analysis were carried out to characterize the complex.

Key words DMF, Tetrachloroterephthalic Acid, Complex, Crystal Structure.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月

——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊1994—2003年每年第1期)、特别是其中第4—7项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如2—8个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsy@263.net; 2) gpsy@citiz.net; 3) gpsy@chinajournal.net.cn; 4) gpsy@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会在16小时(遇公休日顺延)内发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后5日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部