

三核锌配位化合物 $Zn_3(\text{phen})_2(2,4\text{-DAA})_6$ 的水热合成、晶体结构、荧光和电化学性质

杨颖群¹, 李昶红², 李 薇¹, 李东平³, 匡云飞¹

(1. 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008; 2. 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002;
3. 南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

摘要 以2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-DAA)和邻菲罗啉(Phen)为原料,采用水热法合成了一个新的三核锌配合物 $Zn_3(\text{phen})_2(2,4\text{-DAA})_6$. 该配合物属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.1030(2)$ nm, $b = 1.2930(3)$ nm, $c = 1.5081(3)$ nm, $\alpha = 100.436(3)^\circ$, $\beta = 110.227(3)^\circ$, $\gamma = 103.802(3)^\circ$, $V = 1.8760(7)$ nm³, $D_c = 1.661$ g/cm³, $Z = 1$, $F(000) = 944$. 最终 $Goof = 1.033$, 偏离因子 $R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0736$. 在配合物分子中, 3个锌(II)离子在同一直线上, 且以中间锌(II)为对称中心, $Zn1 \cdots Zn2$ 的距离为 0.3378 nm; 3个锌(II)离子存在两种配位方式: 其中对称的锌离子分别与3个2,4-二氯苯氧乙酸中的3个羧基氧原子及一个邻菲罗啉的2个N原子配位, 形成了五配位的变形四方锥结构, 而中间的锌离子与6个2,4-二氯苯氧乙酸中的6个羧基氧原子配位, 形成了六配位变形八面体结构. 研究了配合物的光谱和电化学性质.

关键词 三核锌(II)配合物; 水热合成; 晶体结构; 荧光和电化学性质

中图分类号 O611.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0449-04

羧酸配合物具有丰富的配位结构类型, 在磁学、光学、催化和生物等诸多领域具有广泛的应用前景, 因此其合成与结构一直是研究的热点^[1,2]. 苯氧乙酸及其衍生物是一类柔性芳香羧酸, 是传统的杀菌剂、植物生长调节剂及农业除草剂^[3], 作为配体可较好地用于构筑羧酸配合物^[4~7], 但现有的文献对2,4-二氯苯氧乙酸锌配合物的研究报道相对较少^[8]. 为了得到功能羧酸锌配合物及其结构和功能方面的信息, 我们用柔性芳香羧酸2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-DAA)与高氯酸锌反应, 合成了一个结构新颖的三核锌配合物 $Zn_3(\text{phen})_2(2,4\text{-DAA})_6$. 本文研究其合成、晶体结构、光谱及电化学性质.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4-二氯苯氧乙酸和邻菲罗啉(phen)均为分析纯, 氢氧化钠为化学纯, 高氯酸锌(自制).

Bruker SMART 1000 CCD型X射线单晶衍射仪; PE-2400(II)型元素分析仪; 北京(泰克有限公司)XT4双目显微熔点测定仪; 日本岛津FTIR-8700型红外光谱仪(4000~400 cm⁻¹); UV2501PC紫外光谱仪; 天津港东科技发展公司 WGY-10型荧光分光光度计; 天津兰力科化学电子技术有限公司 LK98微机电化学分析系统.

1.2 配合物的合成

将4.0 mmol 2,4-DAA和1.5 mmol 高氯酸锌加入到适量的乙醇-水混合溶剂中, 用水浴加热回流2 h, 冷却至室温, 转移到25 mL水热釜内, 加入1.0 mmol 邻菲罗啉, 用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液pH = 6.0~7.0, 搅拌后, 于200 °C恒温反应25 h, 然后以10 °C/h降至室温, 开釜后得到淡黄色晶体, 产率约为45% (以元素Zn计). 元素分析(% , C₇₂H₄₆Cl₁₂N₄O₁₈Zn₃计算值): C 46.06(46.08), H 2.47(2.47), N 2.98(2.99).

收稿日期: 2007-08-16.

基金项目: 湖南省重点建设学科资助项目、湖南省教育厅科研基金(批准号: 06C195)和衡阳师范学院青年骨干教师基金资助.

联系人简介: 李 薇, 女, 硕士, 副教授, 从事功能配合物研究. E-mail: liwei4444600@126.com

1.3 结构测定

选取尺寸为 0.34 mm × 0.22 mm × 0.18 mm 的单晶, 在 X 射线单晶衍射仪上进行测定. 于 294(2) K 下用 Mo K α 射线($\lambda = 0.071073$ nm)以 $\varphi \sim \omega$ 扫描方式在 $1.69^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内共收集 9559 个衍射点, 其中 6566 个独立衍射点 [$R_{\text{int}} = 0.0175$], 5070 个可观察衍射点 [$I > 2\sigma(I)$] 用于结构分析和结构修正. 全部数据经 LP 因子和经验吸收校正. 晶体结构采用直接法解出. 结构解析使用 SHELX-97 程序完成. 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. 结果表明, 该配合物属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.1030(2)$ nm, $b = 1.2930(3)$ nm, $c = 1.5081(3)$ nm, $\alpha = 100.436(3)^\circ$, $\beta = 110.227(3)^\circ$, $\gamma = 103.802(3)^\circ$, $V = 1.8760(7)$ nm³, $D_c = 1.661$ g/cm³, $Z = 1$, $F(000) = 944$. 最终 $Goof = 1.033$, 偏离因子 $R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0736$. $S = 1.033$, $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 712$ e · nm⁻³, $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -593$ e · nm⁻³ (CCDC No.: 664021).

2 结果与讨论

2.1 晶体学数据与结构描述

配合物的主要键长和键角列于表 1, 分子结构见图 1, 中心原子配位结构见图 2.

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex*

Zn1—O2	0.2056(2)	Zn2—O7	0.2007(2)	Zn2—N1	0.2082(2)	O2—C1	0.1254(3)
Zn1—O5	0.2070(2)	Zn2—O4	0.2020(2)	Zn2—N2	0.2202(2)	O7—C17	0.1296(3)
Zn1—O7	0.2185(2)	Zn2—O1	0.2055(2)	O1—C1	0.1242(3)	O8—C17	0.1216(3)
O2—Zn1—O2#1	180.00(11)	O2#1—Zn1—O7	86.68(7)	O7—Zn2—O1	91.25(8)	O7—Zn2—N2	98.85(9)
O2—Zn1—O5#1	86.13(8)	O5—Zn1—O7#1	90.62(7)	O4—Zn2—O1	100.51(8)	O4—Zn2—N2	86.72(9)
O5#1—Zn1—O5	180.0	O5—Zn1—O7	89.38(7)	O7—Zn2—N1	145.83(8)	O1—Zn2—N2	164.99(9)
O2—Zn1—O5	93.88(8)	O7#1—Zn1—O7	180.0	O4—Zn2—N1	104.65(8)	N1—Zn2—N2	77.55(10)
O2—Zn1—O7	93.32(7)	O7—Zn2—O4	109.08(8)	O1—Zn2—N1	87.85(9)	O1—C1—O2	127.60(2)

* Symmetry transformation used to generate equivalent atoms; #1, $-x+1, -y+1, -z$.

从图 1 可见, 整个分子由 3 个锌(II)离子(Zn1, Zn2 和 Zn2A), 2 个配位的邻菲罗啉分子和 6 个配位的 2,4-二氯苯氧乙酸根所组成; 2 个邻菲罗啉的 4 个 N 原子和 6 个 2,4-二氯苯氧乙酸根的 10 个 O 原子与 3 个 Zn(II)配位, 形成了两种不同配位环境的 Zn(II)(图 2): 中间的 Zn1 为六配位, 而 Zn2 和 Zn2A 为五配位. Zn1 处于六配位的变形八面体环境中, 配位原子 O2, O2A, O5 和 O5A 处于赤道位置, O7 和 O7A 处于轴向位置. O2 与 O2A, O5 与 O5A 和 O7 与 O7A 均以 Zn(I) 为中心对称. Zn2 处于五配位的变形四方锥环境中, N1, N2, O1 和 O7 处于四方锥的锥底, O4 处于锥顶位置; 锥底键角 O1—Zn2—O7, O1—Zn2—N1, N1—Zn2—N2 和 N2—Zn2—O7 分别为 $91.25(8)^\circ$, $87.85(9)^\circ$, $77.55(10)^\circ$ 和 $98.85(9)^\circ$, 总键角为 355.50° (接近 360°), 表明 N1, N2, O1, O7 和 Zn2 几乎共面. 2,4-二氯苯氧乙酸根的配位羧基 O 原子(O1, O7, O4)与 Zn2 之间的平均距离为 0.2027 nm.

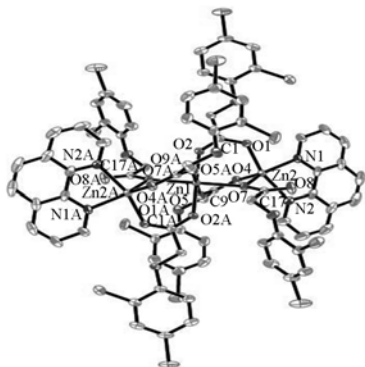


Fig. 1 Molecular structure of the title complex

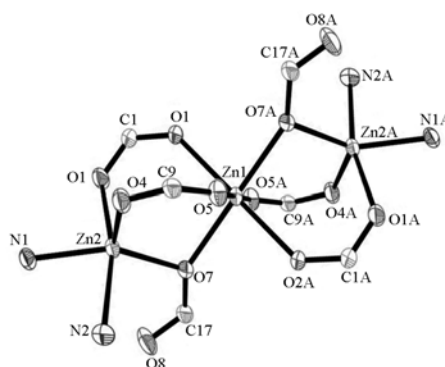


Fig. 2 Structure of the core of the title complex

配合物中 2,4-二氯苯氧乙酸的羧基以双齿桥联和单齿二种形式与锌(II)离子配位, 羧基的 O1—C1 和 O2—C1 键长分别为 0.1242(3) 和 0.1254(3) nm, 该羧基脱去 H 后以双齿桥联方式与锌(II)配

位; O7—C17 和 O8—C17 键长分别为 0.1296(3) 和 0.1216(3) nm, 该羧基以单齿桥联方式与锌(II) 配位. 另外, 配合物分子中 Zn2A 和 Zn2 以 Zn1 为对称中心, Zn2A…Zn1…Zn2 为 180°, Zn1…Zn2 和 Zn1…Zn2A 的距离均为 0.3378 nm.

2.2 配合物的红外光谱和紫外光谱

配合物的 IR 光谱中, 在 3447 cm^{-1} 附近出现了 2,4-DAA 中 OH 的特征吸收峰; 在 1636 和 1479 cm^{-1} 处出现了配体羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰, $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ 为 157 cm^{-1} , 大于 100 cm^{-1} , 而小于 200 cm^{-1} , 说明配体中的部分羧基以双齿桥联形式与锌(II) 配位^[9]. 配合物中配体 phen 的特征吸收峰也发生了移动, 分别从 1421, 853 和 739 cm^{-1} 附近移动到了 1427, 851 和 727 cm^{-1} , 说明 phen 的 N 原子与 Zn(II) 也发生了配位. 以上分析与晶体结构测定结果一致.

在 200~400 nm 范围内, 于甲醇溶液中分别测定了配体和配合物的紫外吸收光谱. 结果表明, phen 在 230 和 264 nm 处有强吸收峰, 2,4-DAA 在 227 和 286 nm 处有强吸收峰, 而配合物的强吸收峰位于 233 和 271 nm 处, 与两配体的吸收峰相比略有位移, 说明配合物的强吸收峰应归属为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收^[10].

2.3 配合物的荧光性质

具有 d^{10} 电子结构的简单金属配合物是不发光的, 然而, 采用具有 π 共轭芳香类有机物为配体所构建的 Zn(II) 和 Cd(II) 配合物, 特别是具有重复单元结构的配位超分子和配位聚合物能够发射较强的荧光^[11]. 为了研究标题配合物的荧光性质, 测定了室温下配合物和配体的固体荧光光谱, 结果见图 3. 从图 3 可以看出, 标题配合物在 $\lambda_{\text{em}} = 397$ 和 465 nm 处 ($\lambda_{\text{ex}} = 233.0$ nm), 配体 phen 在 $\lambda_{\text{em}} = 376 \sim 395$ nm 范围内 ($\lambda_{\text{ex}} = 230.0$ nm), 2,4-DAA 在 $\lambda_{\text{em}} = 392$ 和 457 nm 处 ($\lambda_{\text{ex}} = 227.0$ nm) 均有较强的荧光峰; 配合物与配体 2,4-DAA 的荧光光谱相似, 说明配合物的荧光发射光谱主要来自配体 2,4-DAA 的电荷跃迁, 是一种金属离子微扰的配体发光现象; 配合物与配体 2,4-DAA 在相同条件下的发射峰相比, 荧光强度显著增强, 这是由于 Zn(II) 配位后配合物分子趋于刚性化所致^[12]; 两者相比配合物荧光峰发生了红移, 这是 Zn(II) 配位的结果. 另外, 从图 3 还可以看出, 配合物在 376~395 nm 范围内没有出现与 phen 的发射谱峰相似的荧光峰, 这可能是因为 phen 的荧光被锌离子猝灭的结果.

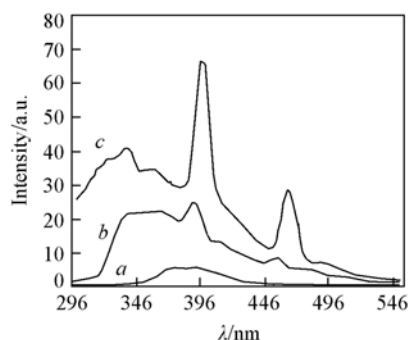


Fig. 3 Emission spectra of the title complex and ligands in solid state at ambient temperature

a. phen; b. 2,4-DAA; c. $\text{Zn}_3(\text{phen})_2(2,4\text{-DAA})_6$.

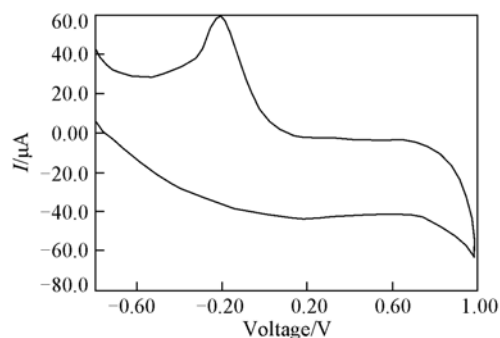


Fig. 4 Cyclic voltammogram of the title complex

Scan rate: 0.100 V/s.

2.4 配合物的循环伏安(CV)特性

采用三电极体系, 以玻碳电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, SCE 为参比电极, 以甲醇和水为溶剂, HAc-NaAc 为缓冲溶液, 在室温下以 0.100 V/s 的扫描速度, 于 -0.800~1.000 V 范围测定了配合物及配体 phen、2,4-DAA 的循环伏安曲线(图 4). 结果表明, 两配体均没有氧化还原峰, 而配合物(浓度为 5.0×10^{-7} mol/L) 仅有一个氧化峰, 其峰电位 $E = -0.202$ V, 由此可判断配合物在电极上的电子转移是不可逆的. 实验结果还表明, 当富集时间 t 在 1~10 s 之间时, 峰电流 I 与扫描速度 $v^{1/2}$ 呈线性关系, 说明这时电极过程主要受扩散控制; 当富集时间大于 10 s 时, I 与 $v^{1/2}$ 不再呈线性关系, 且随着时间的变化而向上弯曲, 从而开始出现吸附特征; 当 t 在 30~180 s 时, I 与 v 呈线性关系, 说明此时电极过程主要受吸附控制. 由此可见, 随着富集时间 t 的变化, 峰电流由主要受扩散控制向吸附控制

过渡, 电极反应过程为目标配合物中的电化学活性组分 Zn(II) 离子的氧化过程.

参 考 文 献

- [1] Yaghi O. M. , Li H. , Groy T. L. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**: 9096—9100
- [2] Cao R. , Sun D. , Hong M. , *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2002, **41**: 6161—6165
- [3] Lin Y. . Handbook of Besticide Application[M], Beijing: Agriculture Press, 1982
- [4] Gao Shan, Yue Yu-Mei, Ma Dong-Sheng, *et al.* . Chinese J. Struct. Chem. [J], 2004, **23**: 825—828
- [5] Gulino F. G. , Lauceri R. , Frish L. , *et al.* . Chem. Eur. [J], 2006, **12**: 2722—2725
- [6] McCann M. , Cronin J. F. , Devereux M. , *et al.* . Polyhedron[J], 1995, **14**: 3617—3622
- [7] Smith G. , O'Reilly E. J. , Kennard C. H. L. . Inorg. Chim. Acta[J], 1982, **62**: 241—245
- [8] Zhao Jing-Gui, Gu Chang-Sheng, Huo Li-Hua, *et al.* . Acta Crystallogr. , Sect. E: Struct. Rep. Online[J/OL], 2005, **61**: m76
- [9] Nakamota K. ; Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd Ed. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1986
- [10] XIA Jiang-Bin(夏江滨), YANG Hong(杨红), LI Fu-You(李富友), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(2): 204—207
- [11] NIU Shu-Yun(牛淑云), CHI Yu-Xian(迟玉贤), JIN Jing(金晶), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(10): 1804—1806
- [12] LI Li(李丽), CHEN Ya-Shao(陈亚芍), ZHAO Li-Fang(赵丽芳). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(2): 199—203

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Luminescence and Electrochemical Properties of Trinuclear Zinc(II) Complex $Zn_3(\text{phen})_2(2,4\text{-DAA})_6$

YANG Ying-Qun¹, LI Chang-Hong², LI Wei^{1*}, LI Dong-Ping³, KUANG Yun-Fei¹

(1. Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421002, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

3. Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract A novel complex $Zn_3(\text{phen})_2(2,4\text{-DAA})_6$ (2,4-DAA = 2,4-dichlorophenoxy acetic acid phen = 1,10 phenanthroline) was synthesized by means of hydrothermal method and characterized as crystallizing in the triclinic system with space group $P\bar{1}$, $a = 1.1030(2)$ nm, $b = 1.2930(3)$ nm, $c = 1.5081(3)$ nm, $\alpha = 100.436(3)^\circ$, $\beta = 110.227(3)^\circ$, $\gamma = 103.802(3)^\circ$, $V = 1.8760(7)$ nm³, $D_c = 1.661$ g/cm³, $Z = 1$, $F(000) = 944$. Final $GooF = 1.033$, $R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0736$. The crystal structure shows that the three coordinated zinc(II) ions lie in the same line with the middle one as the symmetric center. The distance between the central zinc(II) and the symmetric one is 0.3378 nm. There exist two coordination modes for the three zinc(II) ions: (1) The symmetric zinc(II) ions are coordinated with three oxygen atoms and two nitrogen atom from three 2,4-dichlorophenoxy acetic acid molecules and one 1,10 phenanthroline molecule, respectively, forming a distorted square-pyramid coordination geometry. (2) The middle zinc(II) ions is coordinated with six oxygen atoms from six 2,4-dichlorophenoxy acetic acid molecules, respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The luminescence and electrochemical properties of the complex are also studied.

Keywords Trinuclear zinc(II) complex; Hydrothermal synthesis; Crystal structure; Luminescence and electrochemical properties

(Ed. : M, G)