

## 三核锌配合物的合成及结构表征

孔令艳 黄永清 陆喜红 刘光祥 孙为银\*

(南京大学化学化工学院, 配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 三脚架配体; 晶体结构; 锌配合物

中图分类号: O614.24<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1484-03

### Synthesis and Crystal Structure of a Trinuclear Zn(II) Complex

KONG Ling-Yan HUANG Yong-Qing LU Xi-Hong LIU Guang-Xiang SUN Wei-Yin\*

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry  
and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract:** A trinuclear Zn(II) complex  $[\text{Zn}_3(\text{L})_2(\text{Cl})_2(\text{OSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ( $\text{L} = N^1$ -(2-aminoethyl)- $N^1$ -(2-imidazolethyl)-ethane-1,2-diamine) was synthesized by reaction of ligand **L** with  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  at pH=9 in air. The complex has been characterized by elemental analysis, FTIR and X-ray single crystal diffraction. It reveals that the crystal of complex **1** belongs to monoclinic  $C2/c$  space group,  $a=3.516\ 9(7)$  nm,  $b=0.676\ 57(14)$  nm,  $c=1.502\ 2(3)$  nm,  $\beta=110.955(4)^\circ$ ,  $V=3.337\ 9(12)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ . In complex **1**, two ligands **L** bridge three Zn(II) centers to form trinuclear structure which was further connected by hydrogen bonding to form two-dimensional structure. CCDC: 609515.

**Key words:** tripodal ligand; crystal structure; Zn(II) complex

近年来, 通过合理设计的三脚架多胺配体与金属盐的反应合成简单的模型化合物来研究复杂的金属蛋白、金属酶已经成为生物无机化学的研究热点之一<sup>[1-3]</sup>。例如人们利用羟乙基二乙烯三胺配体, 得到了既有醇羟基又有水分子配位的单核锌配合物, 与锌配位的醇羟基的  $\text{pK}_a$  为 7.7, 该配合物对羧酸酯底物水解表现出很强的催化活性<sup>[4]</sup>。另一方面, 含咪唑基的组氨酸在生物体系中广泛存在, 并在构成金属酶、金属蛋白的活性中心及其功能发挥中起着重要作用<sup>[5]</sup>。为此我们设计合成了含咪唑基的三脚架多胺配体  $N^1$ -(2-胺乙基)- $N^1$ -(2-咪唑乙基)-乙二胺(**L**), 并研究了其与铜、锌等金属盐的反应, 得到了可作为含锌水解酶模型化合物的双核锌配合物; 同时发现在一定条件下可吸收空气中的二氧化碳从而形成碳

酸根配位的新颖配合物<sup>[6]</sup>, 并进一步研究了影响二氧化碳吸收的诸多因素如 pH 值、抗衡阴离子、金属离子等。

本文报道了在碱性条件下, 配体 **L** 与硫酸锌反应得到的配合物  $[\text{Zn}_3(\text{L})_2(\text{Cl})_2(\text{OSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**)。结构分析表明配合物 **1** 具有三核锌结构, 并通过氢键作用进一步连接成二维结构。探讨了抗衡阴离子对配体 **L** 与金属盐反应体系吸收空气中的二氧化碳的影响。

### 1 实验部分

所有化学药品均为直接购得, 使用前未作进一步处理。溶剂在使用前用标准方法纯化。配体  $N^1$ -(2-胺乙基)- $N^1$ -(2-咪唑乙基)-乙二胺 (**L**) 按文献方法制

收稿日期: 2006-06-01。收修稿日期: 2006-06-29。

国家自然科学基金资助项目(No.20231020)。

\*通讯联系人。E-mail: sunwy@nju.edu.cn

第一作者: 孔令艳, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 生物无机化学。

备<sup>[6]</sup>。元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定;红外光谱使用 Bruker Vector22 FTIR 光谱仪, KBr 压片。

### 1.1 $[\text{Zn}_3(\text{L})_2(\text{Cl})_2(\text{OSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成

将  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (28.7 mg, 0.1 mmol), 配体  $\text{L} \cdot 4\text{HCl}$  (34.3 mg, 0.1 mmol) 混合在 5 ml 水中。溶液的 pH 值通过滴加  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节到 9。在室温下搅拌 2 h, 过滤。用乙醇缓慢扩散到滤液中一周后得到适合 X-射线单晶衍射的无色晶体。收率 50%。元素分析  $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Zn}_3$   $\{[\text{Zn}_3(\text{L})_2(\text{Cl})_2(\text{OSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  计算值(%): C, 23.35; H, 5.01; N, 15.13。实测值(%): C, 23.25; H, 5.10; N, 15.25。红外光谱(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 422(br), 3 263(s), 1 616(m), 1 527(m), 1 452(m), 1 251

(m), 1 108(vs), 1 039(s), 952(m), 785(w), 618(m)。

### 1.2 配合物的晶体结构测定

配合物 **1** 的 X-射线单晶衍射数据是在 Bruker SMART CCD 衍射仪用 Mo  $K\alpha$  射线光源 ( $\lambda = 0.071\,073 \text{ nm}$ ) 在 293 K 条件下收集。数据的还原和吸校正分别用 SAINT 程序和 SADABS 程序进行<sup>[7]</sup>, 结构通过直接法解得 (SHELXS-97)<sup>[8]</sup>。硫酸根上的 S1, O3, O4 原子有 2 个位置, 占有率分别为 0.721 (9), 0.279 (9)。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法优化。化合物 **1** 的晶胞参数、衍射数据收集和结构修正等晶体学数据列于表 1, 部分键长和键角列于表 2。

CCDC: 609515。

表 1 配合物 **1** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex **1**

|                          |                                                                                        |                                                     |            |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------|
| Compound                 | <b>1</b>                                                                               | <i>Z</i>                                            | 4          |
| Empirical formula        | $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Zn}_3$ | $D_{\text{calc}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.834      |
| Formula weight           | 925.789                                                                                | Absorption coefficient / $\text{mm}^{-1}$           | 2.495      |
| Temperature / K          | 200                                                                                    | $F(000)$                                            | 1 888      |
| Crystal system           | Monoclinic                                                                             | $\theta$ range / ( $^\circ$ )                       | 2.48~28.44 |
| Space group              | $C2/c$                                                                                 | Reflections collected                               | 9 881      |
| <i>a</i> / nm            | 3.516 9(7)                                                                             | Independent reflections                             | 3 987      |
| <i>b</i> / nm            | 0.676 57(14)                                                                           | Goodness-of-fit on $F^2$                            | 0.902      |
| <i>c</i> / nm            | 1.502 2(3)                                                                             | $R [I > 2\sigma(I)]$                                | 0.0632     |
| $\beta$ / ( $^\circ$ )   | 110.955(4)                                                                             | $wR$                                                | 0.1184     |
| <i>V</i> / $\text{nm}^3$ | 3.337 9(12)                                                                            |                                                     |            |

表 2 配合物 **1** 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ( $^\circ$ ) for compound **1**

|                                        |            |                           |              |                            |            |
|----------------------------------------|------------|---------------------------|--------------|----------------------------|------------|
| Zn1-N5                                 | 0.198 5(4) | Zn1-Cl1                   | 0.223 35(18) | Zn2-O5                     | 0.198 8(7) |
| Zn2-N1                                 | 0.203 5(6) | Zn2-N2                    | 0.201 9(5)   | Zn2-N3                     | 0.230 6(5) |
| Zn2-O2                                 | 0.208 1(5) | S1A-O2                    | 0.148 5(6)   | S1A-O1                     | 0.129 3(9) |
| S1A-O3A                                | 0.142 3(8) | S1A-O4A                   | 0.146 6(10)  |                            |            |
| N5-Zn1-N5 <sup>a</sup>                 | 106.2(3)   | N5-Zn1-Cl1 <sup>a</sup>   | 105.20(14)   | N5-Zn1-Cl1                 | 114.15(14) |
| N5A <sup>a</sup> -Zn1-Cl1 <sup>a</sup> | 114.15(14) | N5A <sup>a</sup> -Zn1-Cl1 | 105.20(14)   | Cl1A <sup>a</sup> -Zn1-Cl1 | 112.00(10) |
| O5-Zn2-N2                              | 109.7(4)   | O5-Zn2-N1                 | 118.1(4)     | N2-Zn2-N1                  | 130.3(2)   |
| O5-Zn2-O2                              | 90.0(2)    | N2-Zn2-O2                 | 97.6(2)      | N1-Zn2-O2                  | 95.2(2)    |
| O5-Zn2-N3                              | 96.3(2)    | N2-Zn2-N3                 | 81.79(19)    | N1-Zn2-N3                  | 80.4(2)    |
| O2-Zn2-N3                              | 173.48(18) |                           |              |                            |            |

Symmetry codes: <sup>a</sup>  $-x, y, 1/2-z$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

结构分析表明, 配合物 **1** 为三核锌配合物, 通过

2 个配体桥联了 3 个锌离子, 如图 1 所示。Zn1 离子是四配位的, 与来自于 2 个配体上的咪唑基氮原子以及 2 个 Cl<sup>-</sup> 离子(来自  $\text{L} \cdot 4\text{HCl}$ ) 配位, 采用扭曲的四面体配位构型, 配位角的范围是  $105.20(14)^\circ$  到

114.15(14)°。另外 2 个锌离子具有完全相同的配位原子和配位构型,都与来自于配体上的 3 个胺基氮原子,1 个水分子上的氧原子以及单齿配位的硫酸根上的 1 个氧原子配位。根据 Addison 报道的计算五配位多面体的配位构型的经验方法( $\tau=0$ ,标准的四方锥; $\tau=1$ ,标准的三角双锥)<sup>[9]</sup>,计算得到的  $\tau$  值为 0.72,表明 Zn2 离子的配位构型为扭曲的三角双锥。Zn2 离子位于 N1,N2,O5(水分子)所定义的赤道平面的上方 0.015 6 nm。轴向上 2 个配位点为 O2(硫酸根),N3,O2-Zn2-N3 配位角是 173.48(18)°。需要指出的是,三核配合物又通过配体上的 N-H,以及配位水分子与邻近三核配合物上硫酸根的氧原子之间形成的 N-H...O,O-H...O 氢键作用进一步连接成二维结构,如图 2 所示。氢键数据列于表 3。而且配体咪

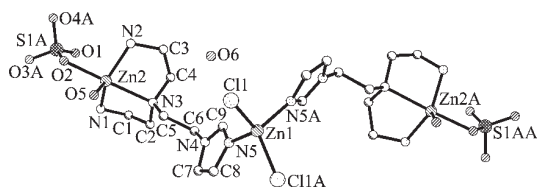


图 1 配合物 1 的晶体结构

Fig.1 Structure of **1**, hydrogen atoms were omitted for clarity

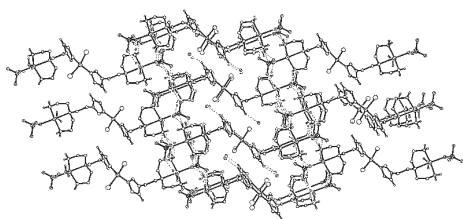


图 2 配合物 1 的堆积图,虚线表示氢键

Fig.2 Crystal packing diagram of complex **1** with hydrogen bonding shown in dashed line

表 3 配合物 1 中的氢键键长及键角表

Table 3 Hydrogen bonding data for complex **1**

| D-H...A                   | Distance of D...A / nm | Angle of D-H...A / (°) |
|---------------------------|------------------------|------------------------|
| N1-H1A...O1 <sup>a</sup>  | 0.300 5(9)             | 156                    |
| N1-H1B...O1               | 0.301 4 (12)           | 130                    |
| N2-H2A...O1 <sup>b</sup>  | 0.301 7(10)            | 141                    |
| N2-H2A...O4A <sup>b</sup> | 0.325 0(12)            | 136                    |
| N2-H2B...O2 <sup>c</sup>  | 0.295 0(7)             | 167                    |
| O5-H5C...O3A <sup>a</sup> | 0.292 8(13)            | 161                    |
| O5-H5D...O4A <sup>c</sup> | 0.281 9(19)            | 161                    |
| C7-H7A...O6 <sup>d</sup>  | 0.332 6(8)             | 144                    |

Symmetry codes: <sup>a</sup> 1/2-x, -1/2+y, 3/2-z; <sup>b</sup> 1/2-x, 5/2-y, 1-z;

<sup>c</sup> 1/2-x, 3/2-y, 1-z; <sup>d</sup> x, 1-y, 1/2+z.

唑基上的 C-H 与游离的水分子之间的 C-H...O 氢键作用使水分子可以稳定存在于二维层之间。

## 2.2 阴离子对配合物结构的影响

同样在 pH=9 的碱性条件下通过 Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 与配体 L 的反应得到了有碳酸根离子配位的配合物[Zn<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>CN (**2**)<sup>[6]</sup>。而由 L 与 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 反应得到的配合物 **1** 中没有桥联的碳酸根离子存在,该研究结果表明抗衡阴离子对配体 L 与金属盐的反应体系吸收空气中二氧化碳形成有碳酸根离子桥联的配合物有很大的影响。这可能是由于高氯酸根离子和硫酸根离子与金属离子的配位能力以及电荷不同所造成的。配合物 **2** 中高氯酸根离子没有参与配位,而配合物 **1** 中硫酸根离子参与了与 Zn(II)的配位。另外,来源于配体盐酸盐中的氯离子没有参与配合物 **2** 的形成,而在配合物 **1** 中氯离子起着端基配位和平衡电荷的作用。

配体 L 与其它金属盐的反应等进一步的研究工作正在进行中。

## 参考文献:

- [1] Hartmann U, Vahrenkamp H. *Inorg. Chem.*, **1991**,**30**:4676~4677
- [2] Chaudhuri P, Stockheim C, Wieghardt K, et al. *Inorg. Chem.*, **1992**,**31**:1451~1457
- [3] Ruf M, Weis K, Vahrenkamp H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:9288~9294
- [4] Xia J, Xu Y, Li S A, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:2394~2401
- [5] (a)Lipscomb W N, Sträter N. *Chem. Rev.*, **1996**,**96**:2375~2434  
(b)Trawick B N, Daniher A T, Bashkin J K. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:939~960.
- [6] Kong L Y, Zhang Z H, Zhu H F, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**,**44**:4352~4355
- [7] (a)Program for Data Extraction and Reduction. Bruker AXS, Inc., Madison, WI, **2001**.  
(b)Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*. University of Göttingen, Göttingen, **1996**.
- [8] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [9] Addison A W, Rao T N, Reedijk J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**:1349~1456