

Zn(II)吡蚜酮配体配合物的合成、晶体结构及性质

江 晶, 王冬杰*, 李 星, 汪俊龙

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以吡蚜酮为配体, 合成了 1 个新配合物 $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I**) ($\text{L}=\text{pymetrozine}$). 用 X-射线单晶衍射结构分析方法测定了配合物的晶体结构, 该配合物为单核结构, Zn^{2+} 分别与 2 个吡蚜酮分子吡啶环的氮原子、2 个水分子中的 2 个氧原子以及 2 个醋酸根的 2 个氧原子形成扭曲的八面体配位几何构型, 分子间通过氢键作用构筑成三维超分子网络结构. 配合物属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$, $a=7.628(2) \text{ \AA}$, $b=9.484(3) \text{ \AA}$, $c=12.440(4) \text{ \AA}$, $\alpha=106.062(4)^\circ$, $\beta=101.627(4)^\circ$, $\gamma=95.447(4)^\circ$, $V=836.2(4) \text{ \AA}^3$, $Z=1$, $R1=0.0427$, $wR2=0.1037$.

关键词: 吡蚜酮; $\text{Zn}(\text{II})$; 配合物 **I**; 晶体结构

中图分类号: O614.24⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 01-0073-04

过渡金属-有机配合物因其在催化、气体吸附、光学材料、药物超分子等方面有着潜在的应用, 引起了化学工作者的浓厚兴趣^[1-3], 过渡金属与有机配体合成的配合物也有大量报道^[4-9]. 配体的选择对功能配合物的设计和合成起到关键作用, 在配位化学方面, 吡蚜酮(pymetrozine)是含氮丰富的芳杂环类配体, 因其芳环的共轭效应以及氮原子的多种配位方式将成为构筑金属有机配合物的潜在配体, 此外吡蚜酮在农药方面也有着非常重要的作用. 吡蚜酮是瑞士原诺华公司 1988 年开发的新型杂环类杀虫剂, 吡蚜酮对水稻、蔬菜、棉花、小麦和果树等作物的蚜虫、飞虱、叶蝉、粉虱等具有很高的防效; 吡蚜酮对幼虫或成虫均有效, 主要通过影响昆虫进食行为使昆虫拒食而死. 此外, 它还具有良好内吸性, 内吸活性是抗蚜威的 2~3 倍, 是氯氰菊酯 143 倍以上. 由于锌在机体代谢方面发挥了很重要的生理作用, 是非常重要的生命元素, 是一些重要酶的活性中心^[10]. 并且因为药物超分子配合物具有较低毒性、较高安全性、较少不良反应、强药物靶向性、高生物利用度、较小多药耐药性、较好生物相容性以及高疗效性等特性, 使得超分子化学药物的发展潜力很大. 以吡蚜酮为配体与

过渡金属合成药物超分子的配合物至今未见报道, 而我们以 $\text{Zn}(\text{II})$ 为中心吡蚜酮为配体得到了 1 个新的药物超分子配合物 $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I**) ($\text{L}=\text{pymetrozine}$), 并通过 X-射线单晶衍射、红外、粉末衍射及热分析手段对该配合物进行了表征和性能研究, 为吡蚜酮药物超分子的合成, 确定药物点的位置及稳定性, 为其在化工方面的低开发成本、较短的周期、较大的成功可能性提供相关的理论依据.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

德国 Bruker P4 四圆 X-射线单晶衍射仪, 使用石墨单色器单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$); 美国 Nicolet FT-IR 460 红外光谱仪(KBr 压片); 日本精工 TGA/DTA7300 热重差热综合热分析仪, 以 Al_2O_3 为参比, 氮气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 由室温至 800°C 记录配合物 DTA/AG 曲线; Bruker D8 Focus 粉末衍射仪.

吡蚜酮购自郑州华文化化工有限公司, 乙醇、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司), 使用前未经进一步处理.

收稿日期: 2012-09-04.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://nbdxlg.paperopen.com/>

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY12B01005); 上海市分子催化和功能材料重点实验室开放课题(2012MCIF02).

第一作者: 江 晶 (1986-), 女, 湖北鄂州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 分子基功能材料. E-mail: jiangjing_202@163.com

*通信作者: 王冬杰 (1956-), 男, 浙江宁波人, 博士/副教授, 主要研究方向: 材料物理与化学、催化新材料. E-mail: wangdongjie@nbu.edu.cn

1.2 配合物的合成

称取 0.1 mmol (0.0217 g) 吡蚜酮以及 0.1 mmol (0.0220 g) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 10 mL 的玻璃瓶中, 加入 6 mL 乙醇、2 mL 去离子水和 2 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF), 加热溶解, 密封, 在 60 °C 加热 3 d 后, 冷却至室温后, 将玻璃瓶口用封口膜封存, 并在封口膜上扎几个小孔, 溶液挥发 3 星期后析出无色块状晶体, 过滤得到单晶。

1.3 配合物的晶体结构测定

配合物的单晶衍射实验数据都是在 Bruker P4 四圆衍射仪上收集。采用石墨单色器单色化的 Mo-

表 1 配合物的晶体数据

名称	数据
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{ZnN}_{10}\text{O}_{12}$
Formula weight	726.03
Temperature/K	173(2)
Wavelength/Å	0.71073
Crystal system	Triclinic
space group	$P-1$
a (Å)	7.628(2)
b (Å)	9.484(3)
c (Å)	12.440(4)
α (°)	106.062(4)
β (°)	101.627(4)
γ (°)	95.447(4)
Volume/Å ³	836.2(4)
Z	1
Calculated density/(mg·m ⁻³)	1.442
Absorption coefficient/(mm ⁻¹)	0.807
$F(000)$	380
Crystal size/mm	0.15×0.10×0.08
Theta range for data collection/°	1.75 to 27.48
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 12, 16 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	4756 / 3471 $R_{\text{int}} = 0.0450$
Completeness to theta	90.7 % (27.48)
Refinement method	Full-matrix least -squares on F^2
Data / restraints / parameters	3827 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F^2	0.977
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0427, wR2 = 0.1037$
R indices (all data)	$R1 = 0.0527, wR2 = 0.1077$
Largest diff. peak and hole/(eÅ ⁻³)	0.622, -0.573

K α 射线($\lambda = 0.71073$ Å), 以 ω - 2θ 的变步扫描方式 ($0^\circ < 2\theta < 55^\circ$ 范围内)。配合物 I 是在低温条件下收集的。数据经 Lp 因子和经验吸收校正, 用 SANIT 和 SMART 软件还原数据和修正晶胞参数。晶体结构采用 SHELX 97 程序由直接法解出, 结构精修采用 SHELXL 97 程序。其中, 金属原子坐标由直接法获得, 除金属原子外的非氢原子坐标在随后的差值 Fourier 合成中陆续确定, 而氢原子坐标则由差值 Fourier 合成或者是通过理论计算确定。化合物的全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法的精修。全部的氢原子均采用各向同性热参数参与结构因子的计算, 但不参与结构精修。配合物的主要晶体数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2, 氢键的键长和键角列于表 3。

表 2 配合物 I 的主要的键长(Å)和键角(°)

键名	Å(°)	键名	Å(°)
Zn(1)-O(2)#1	2.1113(17)	Zn(1)-O(2)	2.1113(17)
Zn(1)-O(3)#1	2.1125(17)	Zn(1)-O(3)	2.1125(17)
Zn(1)-N(5)	2.1810(19)	Zn(1)-N(5)#1	2.1810(19)
O(2)#1-Zn(1)-O(2)	180.00(8)	O(2)#1-Zn(1)-O(3)#1	88.58(7)
O(2)-Zn(1)-O(3)#1	91.42(7)	O(2)#1-Zn(1)-O(3)	91.42(7)
O(2)-Zn(1)-O(3)	88.58(7)	O(3)#1-Zn(1)-O(3)	180.0
O(2)#1-Zn(1)-N(5)	91.19(7)	O(2)-Zn(1)-N(5)	88.81(7)
O(3)#1-Zn(1)-N(5)	88.51(7)	O(3)-Zn(1)-N(5)	91.49(7)
O(2)#1-Zn(1)-N(5)#1	88.81(7)	O(2)-Zn(1)-N(5)#1	91.19(7)
O(3)#1-Zn(1)-N(5)#1	91.49(7)	O(3)-Zn(1)-N(5)#1	88.51(7)
N(5)-Zn(1)-N(5)#1	180.00(9)		

表 3 配合物 I 的氢键键长和键角

Donor-H	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠DHA	Symmetry code
O(5)-H(2)	0.8429	1.9776	2.756(4)	153.23	O(8) [x,y+1,z]
N(2)-H(2B)	0.8801	2.1439	2.885(3)	141.41	O(3) [x,y,1+z]
O(8)-H(3)	0.9365	1.9207	2.790(4)	153.49	O(5) [1-x,1-y,1-z]
O(2)-H(2A)	0.8400	1.8857	2.653(3)	151.14	O(4) [1-x,1-y,-z]
O(2)-H(2C)	0.76(3)	2.03(3)	2.783(3)	176.81	O(1) [x,y,z-1]

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

单晶 X-ray 分析显示, 配合物 I 属于三斜晶系, 空间群是 $P-1$, 为单核结构。配合物 I 的结构单元由 1 个锌原子、2 个吡蚜酮配体、2 个配位水分子

开始逐步坍塌.

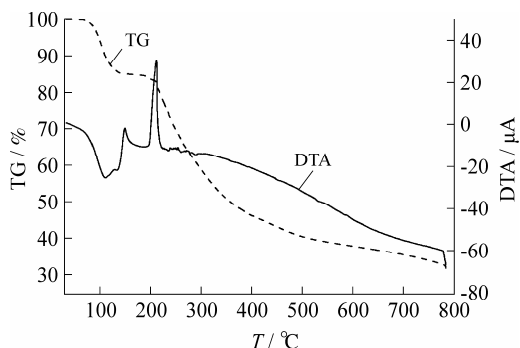


图5 配合物 I 的 TG-DTA 曲线

参考文献:

- [1] Rowsell J L C, Yaghi O M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2005, 44(30):4670-4679.
- [2] Han H, Zhang S, Hou H W, et al. Fe(Cu)-containing coordination polymers: Syntheses, crystal structures and applications as benzyl alcohol oxidation catalysts[J]. Eur Inorg Chem, 2006(8):1594-1600.
- [3] Wang S, Hou Y, et al. A novel organic-inorganic hybrid material with fluorescent emission: $[\text{Cd}(\text{PT})(\text{H}_2\text{O})_n](\text{PT}=\text{phthalate})$ [J]. New J Chem, 2003, 27(7):1144-1147.
- [4] Tanak H, Tokito S, Taga Y, et al. Novel metal-chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices[J]. Mater Chem, 1998, 8(9):1999-2003.
- [5] Kimura E, Koike T. Recent development of zinc-fluorophores[J]. Chemical Society Reviews, 1998, 27:179-184.
- [6] 陈彩虹, 蔡继文, 冯小龙, 等. 烟酰胺合铜固体化合物中分子间氢键[J]. 无机化学学报, 2002, 18(7):659-664.
- [7] 蔡继文, 陈彩虹, 周金森. 芳香二磺酸的配位化合物 $[\text{Ni}(\text{cyclam})(1, 5\text{nds})] \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $[\text{Co}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2](1, 5\text{nds}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) 的合成与结构[J]. 无机化学学报, 2003, 19(1):81-85.
- [8] Cai J W, Chen C H, Liao C Z, et al. Variation in the coordination mode of arenedisulfonates to copper(II): Synthesis and structural characterization of six copper(II) arenedisulfonates complexes[J]. J Chem Soc, 2001(7): 1137-1142.
- [9] Bing Y, Li X, Zha M Q, et al. Crystal structures and luminescent properties of two Zinc(II) complexes with 2-Phenylquinoline-4-carboxylates[J]. Synth and React Inorg M, 2011, 41(7):798-804.
- [10] Burley S K, David P R, Sweet R M, et al. Structure determination and refinement of bovine lens leucine aminopeptidase and its complex with bestatin[J]. J Mol Biol, 1992, 224:113-140.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Complex of Zn(II) with Pymetrozine

JIANG Jing, WANG Dong-jie*, LI Xing, WANG Jun-long

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract: A new complex $[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I**) ($\text{L}=\text{pymetrozine}$) is obtained and structurally determined by X-ray single crystal diffraction. The complex **I** is a monuclear structure, the complex adopts a distorted octahedral coordinated geometry formed by two N atoms and four O atoms, of which two N atoms come from pymetrozine ligands, two O atoms from H_2O and the other two O atoms from acetates. The molecules are further connected to a three-dimensional supramolecular network by hydrogen bonding contacts. Crystal data for the complex are given as follows: triclinic, space group $P-1$, $a=7.628(2)$ Å, $b=9.484(3)$ Å, $c=12.440(4)$ Å, $\alpha=106.062(4)^\circ$, $\beta=101.627(4)^\circ$, $\gamma=95.447(4)^\circ$, $V=836.2(4)$ Å³, $Z=1$, $R1=0.0427$, $wR2=0.1037$.

Key words: pymetrozine; Zn(II); complex I; crystal structure

(责任编辑 章踐立)