

研究主題：含氮三牙基與氯化鋅形成五配位錯合物的合成及結構研究

50-56

學生：林佩榮

黃若薇

指導老師：黃進松

一·摘要：

探討含氮三牙基與氯化鋅作用，所形成的錯合物，並藉由紅外線光譜和 X 射線繞射的結果，對此錯合物作更進一步的分析及研究。

X 射線繞射的結果如下：

$[\text{Zn}(\text{pepica})\text{Cl}_2] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{OH}$ 為無色、透明的長方體晶體，單斜晶系，晶格常數 $a = 9.5573(1) \text{ \AA}$ ， $b = 7.6336(3) \text{ \AA}$ ， $c = 22.2881(2) \text{ \AA}$ ， $\beta = 97.724(1)^\circ$ 。其空間群為 $P2_1/n$ 。可信度 $R = 0.0349$ ， $R_w = 0.0714$ ， $Gof = 1.044$ 。

$[\text{Zn}(\text{dipica})\text{Cl}_2]$ 為無色、透明的長方體晶體，單斜晶系，晶格常數 $a = 8.7612(1) \text{ \AA}$ ， $b = 12.7487(3) \text{ \AA}$ ， $c = 12.7962(2) \text{ \AA}$ ， $\beta = 108.339(1)^\circ$ 。其空間群為 $P2_1/n$ 。可信度 $R = 0.0322$ ， $R_w = 0.0694$ ， $Gof = 1.045$ 。其結構為扭曲的雙三角錐體。

二·研究動機：

在高中化學第八章，勒克朗舍電池放電後的產物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ；第十二章講到 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的形狀為四面體，中心原子為 sp^3 混成軌域。人類碳酸脫水酶的分子量大約三萬，中心原子為 Zn^{2+} ，接三個咪唑環上的氮原子，另接二個氫氧根，形成五配位錯合物。此酶在 pH 為 7 附近，能夠催化 CO_2 與 H_2O 形成 HCO_3^- 及 H_2CO_3^* 。

三·研究目的：

合成五配位的二價鋅錯合物[(a)兩個氮離子為單牙基，(b)兩個氮離子為離子鍵]或六配位的二價鋅錯合物[(c)meridional，(d)

trans-facial, (e)cis-facial]^{2,3,4}。

四·研究器材:

(一) 儀器:

1. 紅外線光譜儀: PERKIN ELMER FT-IR PARAGON 500
2. 元素分析: PERKIN ELMER 240C EA, 委託國科會台大貴儀中心陸靖蔚小姐代為測量。
3. X-光繞射結構解析: 委託國科會台大貴儀中心李錦祥先生代為測定及測定結構解析。
4. 旋轉減壓蒸餾器。
5. 真空馬達。
6. 乾燥塔。

(二) 藥品

1. (2-胺啶乙基)(2-胺啶甲基)胺: 合成。
2. 雙(2-胺啶甲基)胺: 合成。
3. 二乙基三胺: 試藥級, ALDRICH。
4. 氯化鋅: 試藥級, MERCK。
5. 乙腈: HPLC 級, FISONS。
6. 甲醇: HPLC 級, FISONS。
7. 乙醚: HPLC 級, FISONS。

五·研究內容：

(一)錯合物的合成

(1) [Zn(pepica)Cl₂]

反應物:

A 溶液: 以移液吸量管量取 0.2M ZnCl₂/CH₃CN 溶液 2.5mL(0.5 mmol), 加入 5 mL CH₃CN。

B 溶液: 稱 0.213 g(1 mmol)的 pepica(C₁₃H₁₅N₃), 溶於 7mL CH₃CN。

合成過程:

將 A 液置於 25 mL 反應瓶中, 放入攪拌子, 將 B 液逐滴加入, 室溫下反應 30 min. 後, 產生沉澱物, 經抽濾得到白色固體, 用母液、乙醚清洗, 然後乾燥, 得到白色粉末。

養晶方式:

錯合物用 CH₃OH 溶解, 用乙醚慢慢擴散入溶液中, 室溫下靜置 14 天後得到無色、透明的長方體晶體。

產率: 52%

元素分析: ZnC₁₃H₁₅N₃Cl₂

理論值 C: 44.67% H: 4.33% N: 12.02%

實驗值 C: 43.59% H: 4.27% N: 11.64%

(2) [Zn(pepica)Cl₂]

反應物:

A 溶液: 以移液吸量管量取 0.2M ZnCl₂/CH₃CN 溶液 5mL(1 mmol)。

B 溶液: 與(1)相同。

合成過程: 與(1)相同。

產率: 65%

元素分析: $\text{ZnC}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_2$

理論值 C: 44.67% H: 4.33% N: 12.02%

實驗值 C: 43.77% H: 4.29% N: 11.72%

(3) $[\text{Zn}(\text{dipica})\text{Cl}_2]$

反應物:

A 溶液: 與(2)相同。

B 溶液: 稱 0.199 g(1 mmol)的 dipica($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$)，溶於 7mL CH_3CN 。

合成過程: 與(1)相同。

養晶方式: 與(1)相同。得到無色、透明、微小粒狀晶體。

產率: 62%

元素分析: $\text{ZnC}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_2$

理論值 C: 42.96% H: 3.91% N: 12.52%

實驗值 C: 43.11% H: 3.80% N: 11.47%

(4) $[\text{Zn}(\text{dien})\text{Cl}_2]$

反應物:

A 溶液: 與(2)相同。

B 溶液: 稱 0.206 g(2 mmol)的 二乙基三胺，溶於
7mL CH_3CN 。

合成過程: 與(1)相同。

養晶方式: 與(1)相同。得到無色、透明、微小粒狀晶體。

產率: 58%

元素分析: $\text{ZnC}_4\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_2$

理論值 C: 20.07% H: 5.47% N: 17.55%

實驗值 C: 22.19% H: 5.69% N: 18.89%

(二)紅外線光譜測定

使用礦物油(Nujol)和固體樣品共同研磨成膏狀，再均勻塗於聚乙烯上，製成透光良好的薄膜，做紅外線光譜的測定。

六·實驗結果與結論：

(一)錯合物的合成: 含氮三牙基與氯化鋅形成五配位錯合物，其合成方法相同。

(二)結構解析

(1) $[\text{Zn}(\text{pepica})\text{Cl}_2] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{OH}$

$[\text{Zn}(\text{pepica})\text{Cl}_2] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{OH}$ 為無色、透明的長方體晶體，單斜晶系，晶格常數 $a = 9.5573(1) \text{ \AA}$ ， $b = 7.6336(3) \text{ \AA}$ ， $c = 22.2881(2) \text{ \AA}$ ， $\beta = 97.724(1)^\circ$ 。其空間群為 $P2_1/n$ 。可信度 $R = 0.0349$ ， $R_w = 0.0714$ ， $Gof = 1.044$ ，見表(一)。

其結構為扭曲的雙三角錐體，見圖(一)。

$\tau = [(\theta - \phi) / 60] \times 100 = [(\angle \text{N}(1)\text{ZnN}(3) - \angle \text{N}(2)\text{ZnCl}(1)) / 60] \times 100 = [(163.0 - 111.7) / 60] \times 100 = 85.5$ 。Pepica 的飽和氮原子、兩個氯原子與鋅原子結合形成三角平面，pepica 的兩個吡啶環之氮為主軸鍵 [$\text{Zn}-\text{N}(1) = 2.245(5) \text{ \AA}$ ， $\text{Zn}-\text{N}(3) = 2.224(1) \text{ \AA}$] 比赤道上的 $\text{Zn}-\text{N}$ 鍵 [$\text{Zn}-\text{N}(2) = 2.098(2) \text{ \AA}$] 長。赤道上的 $\text{Zn}-\text{Cl}$ 鍵， $\text{Zn}-\text{Cl}(1) = 2.274(1) \text{ \AA}$ ， $\text{Zn}-\text{Cl}(2) = 2.292(5) \text{ \AA}$ 。 $\angle \text{N}(2)-\text{Zn}-\text{Cl}(2) = 128.6(1)^\circ$ ，稍大於 120° ，見表(二)。

此晶體含有乙醇，有 disorder 現象，見圖(二)。

(2) $[\text{Zn}(\text{dipica})\text{Cl}_2]$

$[\text{Zn}(\text{dipica})\text{Cl}_2]$ 為無色、透明的長方體晶體，單斜晶系，晶格常數 $a = 8.7612(1) \text{ \AA}$ ， $b = 12.7487(3) \text{ \AA}$ ， $c = 12.7962(2) \text{ \AA}$ ， $\beta = 108.339(1)^\circ$ 。其空間群為 $P2_1/n$ 。可信度 $R = 0.0322$ ， $R_w = 0.0694$ ， $Gof = 1.045$ ，見表(一)。其結構為扭曲的雙三角錐體，見圖(三)。

$\tau = [(\theta - \phi) / 60] \times 100 = [(\angle \text{N}(1)\text{ZnN}(3) - \angle \text{N}(2)\text{ZnCl}(2)) / 60] \times 100 =$

$[(148.4 - 104.6)/60] \times 100 = 73.0$ 。Dipica 的飽和氮原子、兩個氮原子與鋅原子結合形成三角平面，dipica 的兩個胺吡啶環之氮為主軸鍵[Zn-N(1) = 2.176(2) Å, Zn-N(3) = 2.173(2) Å]比赤道上的 Zn-N 鍵[Zn-N(2) = 2.168(2) Å]長。赤道上的 Zn-Cl 鍵，Zn-Cl(1) = 2.279(1) Å，Zn-Cl(2) = 2.271(1)Å，見表(二)。

根據文獻，在 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中，Zn-N = 2.03 Å； $[\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^+$ 中，Zn-N = 2.00 Å；在三角柱分子中，Zn-N(pyridine) = 2.211~2.282 Å；在扭曲的雙三角錐體 N_3Cl_2 ；Zn-Cl = 2.233~2.244 Å⁵。本研究的兩顆晶體，其鍵長與文獻相當接近。

(三)紅外線光譜分析

本系列錯合物 N-H 鍵的伸縮振動在 3526 ~ 3169 cm^{-1} ，見圖(四)、圖(五)、圖(六)、圖(七)及表(三)。C=C 或 C=N 伸縮振動在 1604 ~ 1603 cm^{-1} ，1572 ~ 1542 cm^{-1} 。C-H (pyridyl) 彎曲振動在 787 ~ 766 cm^{-1} 。⁶

(四)元素分析

$[\text{Zn}(\text{pepica})\text{Cl}_2]$ 與 $[\text{Zn}(\text{dipica})\text{Cl}_2]$ 的元素分析，C、H、N 之實驗值與理論值相差約在百分之一左右。 $[\text{Zn}(\text{dien})\text{Cl}_2]$ 的元素分析，C 之實驗值與理論值相差約在百分之二左右，見表(四)。

(五)熔點

1. $[\text{Zn}(\text{pepica})\text{Cl}_2]$: 199°C

2. $[\text{Zn}(\text{dipica})\text{Cl}_2]$: 248°C

3. $[\text{Zn}(\text{dien})\text{Cl}_2]$: 306°C

七·結論：

含氮三牙基與氯化鋅形成五配位錯合物，其結構可能為扭曲的雙三角錐形體或四角錐形體。 $[\text{Zn}(\text{pepica})\text{Cl}_2] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{OH}$ 為扭曲的雙三角錐形體，兩個胺吡啶環位於主軸，這樣立體障礙會較小。

謝誌：感謝台北市教育局及北一女中，經費支持本研究。

八・參考資料：

- 1 Banerjea, D. " *Coordination Chemistry* ", Tata McGraw-Hill, New Delhi, 1993, p386.
- 2 Palaniandavar M., Pandiyan T., M. Lakshminarayanan and Manohar H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, p455.
- 3 Glerup, J., Goodson, P. A.; Hodgson, D. J. , Michelson, K., Wichelson, K., Nielsen, K. M. and Weihe, H., *Inorg. Chem.* 1992, 31, p4611.
- 4 Hodgson, P. G. and Penfield, B. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, p1870.
- 5 Hathaway, B. J.; G. Wilkinson; R. D. Gillard and J. McCleverty(eds), " *Comprehensive Coordination Chemistry* ", Vol.5, Pergomon, Oxford(1897). P932~940.
- 6 Siliversten R. M., Bassler G. C., and Morrill T. C. " *Spectrometric Identification of Organic Compounds* ", Tohn Wiley & Sons, Singapore, 1991, p103~131.