

# 台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：三個新的鋅的幾何異構物

學 校：臺北市立第一女子高級中學

作 者：詹蕎憶 鄭羽珊

## 作者簡介



我叫鄭羽珊，我在家中排行老二，小時候覺得較不受父母關愛，所以造就我的好勝心很強，甚至可說是個目的導向者，願意爲了目標而做努力，上了國中漸漸對自然科學的研究產生興趣，所以國中時就曾參加科展，在那段時間我學到了很多像是研究的方法和研究耗費的時間和所需的耐心，而參觀別人的作品更是覺得人外有人天外有天，而此次有機會做更深的研究，發現對一個主題是可以有更深的研究，而知識更是無窮延伸的，相同也希望可以看到其他人更精采的作品和研究。

我叫詹蕎憶，其實我是個大而化之的人，遇到事情總是以「隨緣」的態度面對，所以從沒有想過有機會來參加國際科展。自從上了高中才知道其實世界是比自己所想的更爲浩大、更廣闊，國中時對科展產生了興趣，陸續參加了科展，做了有關科學的主題，從中學了許多，偶然的機會下又選了化學這條路，選擇它，相信會使我的人生變得更爲豐富。

# 作品名稱：三個新的鋅的幾何異構物

## Abstract

### Three New Geometrical Isomers of Zinc(II) Complexes

In this study, we have synthesized three new geometrical isomers of zinc(II) complexes:

trans-facial-bis(dipicolylamine)zinc(II) chloride — methanol(1/2) (trans-fac-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH),

trans-facial-bis(ethylenetriamine)zinc(II) chloride (trans-fac-[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>) and trans-bis(N,

N'-dimethylethylenetriamine)zinc(II) chloride (trans-[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>). The crystals suitable for X-ray

diffraction were obtained by slow diffusion of ether to solution of the products. Their molecular structures

determined by X-ray diffraction. The complex trans-fac-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH crystallizes in the triclinic

space group  $P\bar{1}$  with  $a=8.8269(6)\text{\AA}$ ,  $b=8.9908(6)\text{\AA}$ ,  $c=10.0292(6)\text{\AA}$ ,  $\alpha=76.715(1)^\circ$ ,  $\beta=81.232(1)^\circ$ ,  $\gamma=67.753(1)^\circ$ , for  $Z=1$ . The R value is 0.0259 for 3286 significant reflections. In the hexacoordinate cation,

the two tridentate dipicolylamine ligands are trans-facially coordinated with two pyridine nitrogens and two

secondary amine nitrogens situated on four positions in a basal plane (ZnN(1)N(2)N(1A)N(2A)). The

remaining two pyridine nitrogens constitute the axis in a distorted octahedra structure. Colorless

trans-fac-[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a=11.3050(3)\text{\AA}$ ,  $b=10.9264(3)\text{\AA}$ ,  $c=12.6147(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=92.884(1)^\circ$ , and  $Z=1$ . The R value is 0.0191 for 3285 significant reflections. The zinc(II)

atom has distorted octahedra coordination, in which the ligands are bound in a trans-facial configuration.

Colorless trans-[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> crystallizes in the monoclinic space group  $C2/m$  with  $a=10.3397(4)\text{\AA}$ ,  $b=8.5916(4)\text{\AA}$ ,  $c=7.9774(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=100.520(1)^\circ$ , and  $Z=2$ . The R value is 0.0266 for 856 significant

reflections. The zinc(II) atom of trans-[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> is six coordinate with 4 nitrogens of bidentate dmen

forming a basal plane (ZnN(1)N(1B)N(1A)N(1C)), and two chlorines on the axial sites completing an octahedra

structure.

## 摘要

### 三個新的鋅的幾何異構物

在本實驗中，我們合成了三個新的鋅的幾何異構物：

trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH (dipica=dipicolylamine, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, 雙(2-吡啶甲基)胺)

trans-facial-[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (dien=diethylenetriamine, C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, 二乙基三胺)及反式

-[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (dmen=N,N'-dimethylethylenediamine, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, N,N'-二甲基乙二胺)。本實驗的特色皆

在室溫下反應，採用擴散法培養晶體。trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH 晶體為三斜晶系，晶格常

數  $a=8.8269(6)\text{\AA}$ ,  $b=8.9908(6)\text{\AA}$ ,  $c=10.0292(6)\text{\AA}$ ,  $\alpha=76.715(1)^\circ$ ,  $\beta=81.232(1)^\circ$ ,  $\gamma=67.753(1)^\circ$ ；其

空間群為  $P\bar{1}$ ，可信度  $R=0.025$ ,  $R_w=0.0697$ 。六配位的陽離子，其結構為扭曲八面體，兩個含氮

三牙基(dipica) trans-facial 配位，赤道面(ZnN(1)N(2)N(1A)N(2A))由兩個含吡啶環之氮(N(1)、N(1A))

及兩個飽和胺之氮(N(2)、N(2A))所組成。主軸為兩個吡啶環之氮所組成。兩個含氮三牙基(dipica)

與鋅的咬合角皆為  $84.5^\circ$ 。trans-facial-[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> 晶體為單斜晶系，晶格常數  $a=11.3050(3)\text{\AA}$ ,

$b=10.9264(3)\text{\AA}$ ,  $c=12.6147(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=92.884(1)^\circ$ ；其空間群為  $P2_1/c$ ，可信度  $R=0.0191$ ,  $R_w=0.0484$ 。

六配位的離子，其結構為扭曲八面體，兩個含氮三牙基(dien)與鋅的咬合角為  $156^\circ$ 、 $157^\circ$ 。反式

-[Zn(dmen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]晶體為單斜晶系，晶格常數  $a=10.3397(4)\text{\AA}$ ， $b=8.5916(4)\text{\AA}$ ， $c=7.9774(3)\text{\AA}$ ， $\beta=100.520(1)^\circ$ ；其空間群為 C2/m，可信度  $R=0.0266$ ， $R_w=0.0686$ 。其結構為八面體，鋅原子四個氮原子組成赤道面(ZnN(1)N(1A)N(1B)N(1C))，兩個氯原子位於此平面的兩側。兩個含氮雙牙基(dmen)與鋅的咬合角皆為  $83.0(1)^\circ$ 。

## 研究報告

一、研究動機：生物體植物以及動物中被發現的元素約有四十幾種。鋅則為人體中含量第二多的元素，一個七十公斤的成人，含有 Fe，4000mg；Zn，1400~3000mg；Ca，1000mg。人體中的碳酸脫水酶的分子量大約三萬，其中心原子為  $\text{Zn}^{2+}$ ，接三個咪唑環上的氮原子，另接兩個氫氧根，形成五配位錯合物，此酶在 pH 為 7 附近能夠催化  $\text{CO}_2$  與  $\text{H}_2\text{O}$  形成  $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 。在國立編譯館出版的高中化學課本第二冊第八章，講到勒克朗舍電池放電後的主要產物  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ；第三冊十二章提到  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的形狀為四面體，中心原子為  $\text{sp}^3$  混成軌域。由以上所學到鋅的錯合物，對人體和生活有密切的關係，故對鋅的化合物產生興趣。

二、研究目的：氯化鋅與含氮雙牙基反應，形成順式、反式異構物。氯化鋅與含氮三牙基形成 meridional、cis-facial、transfacial 幾何異構物。合成鋅的模型錯合物。

三、材料與過程：

(一)儀器：1.紅外線光譜儀：BIO-RAD FTS-40 FTIR

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(PE Film)上，製成透光良好的薄膜，作紅外線光譜的測定。

2.元素分析儀：PERKIN ELMER 240C EA，委託國科會台大貴儀中心代為測量。

3.X-光繞射結構解析：委託國科會台大貴儀中心代為測定以及結構解析。

4.真空馬達

5.乾燥塔

6.分度吸量管、安全吸球

(二)藥品：1.氯化鋅：試藥級，MERCK。

2.雙(2-吡啶甲基)胺(dipica)：合成，見圖(一)

3.二乙基三胺(dien)：試藥級，ALDRICH，見圖(一)。

4.N,N'-二甲基乙二胺(dmen)：試藥級，ALDRICH，見圖(一)。

5.乙醚：HPLC 級，FISONS。

6.甲醇：HPLC 級，FISONS。

7.乙醚：HPLC 級，FISONS。

(三)研究過程

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

反應物：

A 溶液：以移液吸量管量取 0.2M  $\text{ZnCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  溶液 5mL(1mmol)。

B 溶液：稱 0.597g(3mmol)的 dipica( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$ )，溶於 10mL  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。

合成過程：將 A 溶液置於 25mL 的量瓶中，放入攪拌子，而 B 溶液則逐滴加入。瓶口接一個充滿 CO<sub>2</sub> 的汽球(1L)，在室溫下反應，當汽球中的 CO<sub>2</sub> 反應完，再接充滿 CO<sub>2</sub> 的汽球，共用去 2.4L 的 CO<sub>2</sub>，反應時間 94 小時，溶液成黃色。用乙醚慢慢擴散入溶液中，在室溫下靜置一星期，得到無色、透明的長方體晶體。晶體在空氣中很容易瓦解變成白色粉末。白色粉末用來測量紅外線光譜及元素分析，此為 [Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。

## 2. [Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

反應物：

A 溶液：以移液吸量管量取 0.2M ZnCl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 溶液 5mL(1mmol)。

B 溶液：稱 0.264g(2mmol) 的 dien，溶於 8mL 的 CH<sub>3</sub>CN。

合成過程：將 A 溶液置於 25mL 的反應瓶中，放入攪拌子，而 B 溶液則逐滴加入，在室溫下反應 30 分鐘後，產生白色沉澱物，經過過濾、乾燥，得到白色粉末，測紅外線光譜及元素分析，此為 [Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>。養晶方式：用 CH<sub>3</sub>OH 溶解錯合物，乙醚慢慢擴散入溶液中，一星期後得到無色粒狀晶體。此晶體在空氣中，容易變成紅色的化合物。

此晶體為 [Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>。

## 3. [Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

反應物：

A 溶液：以移液吸量管量取 0.2M ZnCl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 溶液 5mL(1mmol)。

B 溶液：稱 0.353g(4mmol) 的 dmen(C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)，溶於 10mL CH<sub>3</sub>CN。

合成過程：將 A 溶液置於 25mL 的反應瓶中，放入攪拌子，而 B 溶液則逐滴加入，在室溫下反應 1 小時，為無色溶液。用乙醚慢慢擴散入溶液中，在室溫下靜置一星期，得到無色、透明長方體晶體。可用來測紅外線光譜、元素分析及 X-射線繞射及結構解析。此為 [Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>。

## 四、結果：

(一)錯合物的合成及元素分析：含氮三牙基 dipica、dien 與 ZnCl<sub>2</sub>，在室溫下形成 [Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O，其粉末經元素分析，C、H、N 之實驗值與理論值相差在百分之一以內。含氮雙牙基與 ZnCl<sub>2</sub> 在室溫下反應得到的晶體反式-[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>，其元素分析 C、H、N 之實驗值與理論值相差在百分之一以內，見表(一)。

## (二)結構解析

### 1. trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH

[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH 為無色、透明的粒狀晶體，三斜晶系，晶格常數 a=8.8269(6)Å，b=8.9908(6)Å，c=10.0292(6)Å， $\alpha=76.715(1)^\circ$ ， $\beta=81.232(1)^\circ$ ， $\gamma=67.753(1)^\circ$ 。其空間群為 P  $\bar{1}$ 。可信度 R=0.0259，R<sub>w</sub>=0.0697，適合性 Gof=1.068，見表(二)。其結構為八面體，見圖(二)。在六配位的陽離子中，兩個含氮三牙基(dipica) trans-facial 配位，赤道面(equatorial plane)二個含 吡環之氮[N(2)、N(2A)]所組成，Zn-N(1)為 2.1769(1)Å，Zn-N(1A)為 2.176(1)Å，Zn-N(2)為 2.154(1)Å，Zn-N(2A)為 2.154 Å。主軸為兩個 吡環之氮[N(3)、N(3A)]所組成，Zn-N(3)為 2.211(1)Å，Zn-N(3A)為 2.211(1)Å。三牙基與鋅的咬合角(bite angle)為 84.5°，[N(1)-Zn-N(3)為 84.47(5)°，N(1A)-Zn-N(3A)為 84.47(5)°]。有三個鍵角為 180

°，N(1)-Zn-N(1A)，N(2)-Zn-N(2A)及 N(3)-Zn-N(3A)。此晶體的資料見表(二)、表(三)。

## 2.trans-facial-[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

trans-facial-[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> 為無色、透明的長方體晶體，單斜晶系，晶格常數  $a=11.3050(3)\text{\AA}$ ， $b=10.9264(3)\text{\AA}$ ， $c=12.6147(3)\text{\AA}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=92.884(1)^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ 。其空間群為  $P2_1/c$ 。可信度  $R=0.0191$ ， $R_w=0.0484$ ，適合性  $Gof=1.057$ ，見表(四)。其結構為扭曲的八面體，見圖(三)。在六配位的陽離子中，兩個含氮三牙基(dien) trans-facial 配位，三牙基與鋅的咬合角  $156^\circ$ 、 $157^\circ$  [N(1)-Zn-N(3)為  $156.24(5)^\circ$ ，N(4)-Zn-N(6)為  $156.94(5)^\circ$ 。鋅氮之平均鍵長為  $2.20\text{\AA}$  [Zn-N(1)= $2.199(1)\text{\AA}$ ，Zn-N(2)= $2.152(1)\text{\AA}$ ，Zn-N(3)= $2.252(1)\text{\AA}$ ，Zn-N(4)= $2.248(1)\text{\AA}$ ，Zn-N(5)= $2.129(1)\text{\AA}$ ，Zn-N(6)= $2.236(1)\text{\AA}$ ]，見表(五)。兩個氯離子沒接在中心原子鋅上，故為離子鍵。

## 3.trans-[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

trans-[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> 為無色、透明的長方體晶體，單斜晶系，晶格常數  $a=10.3397\text{\AA}$ ， $b=8.5916(4)\text{\AA}$ ， $c=7.9774(3)\text{\AA}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=100.520(1)^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ 。其空間群為  $C2/m$ 。可信度  $R=0.0266$ ， $R_w=0.0686$ ，適合性  $Gof=1.115$ ，見表(六)。其結構為八面體，見圖(四)。在六配位的陽離子中，兩個含氮雙牙基(dmen)平行接在中心原子上，由鍵角 N(1C)-Zn-Cl(1A)皆為  $92.65(5)^\circ$ 。最佳平面(least-square plane)由 5 個原子 ZnN(1)N(1A)N(1B)N(1C)所組成，兩個氮原子位於此平面的兩側。鍵長 Cu-N 皆為  $2.156(2)\text{\AA}$ ，鍵長 Cu-Cl 皆為  $2.621(1)\text{\AA}$ ；鍵角 N(1)-Zn-N(A)，N(1B)-Zn=N(1C)及 Cl(1)-Zn(1)-Cl(1A)皆為  $180(1)^\circ$ ，見表(七)。

## (三)紅外線光譜分析

### 1.[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

此錯合物 N-H 的伸縮振動在  $3218w$ 、 $3165w\text{ cm}^{-1}$ 。C=C 或 C=N 伸縮振動在  $1604s$ 、 $1575m\text{ cm}^{-1}$ 。C-N 的伸縮振動在  $1085s\text{ cm}^{-1}$ 。C-H(pyridyl)彎曲振動在  $765s\text{ cm}^{-1}$ 。吡啶環的彎曲振動在  $415m\text{ cm}^{-1}$ 。Zn-N 的伸縮振動在  $255w$ ， $228w\text{ cm}^{-1}$ ，見圖(五)、表(八)。

### 2.[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O

此錯合物 NH<sub>2</sub>的伸縮振動在  $3432w$ 、 $3325w\text{ cm}^{-1}$ 。N-H 伸縮振動在  $3279m$ 、 $3169m\text{ cm}^{-1}$ 。C-N 伸縮振動在  $1082m$ 、 $1062m\text{ cm}^{-1}$ 。Zn-N 的伸縮振動在  $255w$ 、 $248w$ 、 $228s\text{ cm}^{-1}$  見圖(六)、表(八)。

### 3.[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

此錯合物 N-H 的伸縮振動在  $3252s\text{ cm}^{-1}$ 。C-H 伸縮振動在  $1095s$ 、 $1073s\text{ cm}^{-1}$ 。Zn-N 的伸縮振動在  $247w$ 、 $228s\text{ cm}^{-1}$  見圖(七)、表(八)。

## 五、討論

兩個含氮三牙基與一個金屬原子或離子結合，可能產生四種幾何異構物，如圖(八)，(a)meridional；(b)trans-facial；(c)、(c')cis-facial，互為鏡像物；(d)五配位，有一端懸掛著，未與金屬原子產生配位共價鍵。根據文獻，金屬離子種類、配基種類、溶劑種類、陰離子種類及配基滴入鹽中或鹽滴入配基(即加入順序)會影響不同的幾何異構物產生。其原因為反應機構不同，所以產生不一樣的幾何異構物。兩個含氮三牙基與鋅離子結合形成錯合物且培養出單晶，世界上共有六個錯合物，本研究佔有兩個。這六個鋅錯合物，皆為 trans-facial。兩個含

氮三牙基與鋅離子形成錯合物的咬合角皆在八十幾度(trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH, 84.5°; trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 84.2°; trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 87.0°), 即 dipica 摺起來與鋅離子結合, 這點非常奇特, 可能如此結合, 立體障礙較小。

Trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH 為三斜晶系,  $P\bar{1}$ , 但是 trans-facial-[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 為單斜晶系,  $P2_1/c$ , 由此可知不同的結晶溶劑(CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O)會影響晶系及空間群。兩個含氮三牙基 dien 與鋅離子形成錯合物的咬合角皆在一百六十度左右([Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, 156.2°, 156.9°; [Zn(dien)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 161°, 159°; [Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl(ClO<sub>4</sub>), 156.2°, 157.2°); 此三顆晶體皆為單斜晶系,  $P2_1/c$ , 由此可知陰離子及結晶水個數不同也可形成相同晶系及空間群的晶體。兩個含氮雙牙基 dmen 與氯化鋅形成六配位的錯合物, 有兩種幾何異構物, 如圖(九), (a)、(a')為順式異構物, 互為鏡像物; (b)為反式異構物。兩個 dmen 與 Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>形成的六配位錯合物皆為反式異構物, 可能立體障礙較小。鍵長 Zn—Cl=2.621(1)Å, Zn—N=2.160(2)Å; Ni—Cl=2.493(1)Å, Ni—N=2.126(2)Å, 鋅錯合物的兩種鍵長較長, 因 Zn<sup>2+</sup>半徑較 Ni<sup>2+</sup>大(Zn<sup>2+</sup>之  $r=0.75\text{\AA}$ , Ni<sup>2+</sup>之  $r=0.69\text{\AA}$ , 這兩個錯合物雙牙基的咬合角差不多([Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>)為 83.0(1)Å, [Ni(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>)為 83.9(1) Å)。

六、結論：由本實驗得知氯化鋅與兩個三牙基、兩個雙牙基形成六配位的錯合物。由本研究兩種晶體[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH、[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>及文獻中的四種晶體, 皆為 trans-facial, 可得知金屬陽離子是決定幾何結構的重要因素之一。由本研究的晶體[Zn(dmen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>及文獻中的 [Ni(dmen)<sub>2</sub>], 得知相同的配基, 不同的金屬陽離子, 也可以形成結構相似的幾何異構物。含氮三牙基(dipica, dien)或含氮雙牙基與鋅離子形成的晶體, 在空氣中容易吸收水分, 使晶體瓦解。本實驗經過不斷的嘗試, 在室溫下採用擴散法培養晶體, 才得到三種新化合物的單晶。

## 七、參考資料

- (1)林玫如, 徐光平, 黃林懿(1995), 鎳離子錯合物之結構與分析。
- (2)Lai. J. K., Ueng C.H. and Su C.C.(2000) Molecular and electron structures of bis(dipicolylamine)copper(II) perchlorate and bis[2-(2-pyridylethyl)picolylamine] copper(II) perchlorate, Transition Metal Chemistry 25, 84-92.
- (3)Su C .C. (2000) Electron structures and bonding properties of mixed ligand copper(II) complexes of 2-(2-pyridylethyl)-picolylamine and dipicolylamine. Molecular structures of (2,2'-bipyridine) [2-(2-pyridylethyl) picolylamine] copper(II) perchlorate and (dipicolylamine)(1,10-phenanthroline)-copper(II) perchlorate. J. Coord. Chem., 49,211-226.
- (4)Jorgen Glerup (1992) Synthesis and Characterization of Bis(2-pyridylmethyl)amine complexes of manganese(II), Zinc(II), and Cadmium(II), Inorg. Chem., 31, 4611-4616.
- (5)Hodgson P.G. (1980) Electron properties and stereochemistry of the bis(diethylenetriamine) copper(II) cation. Part1. A fluxional elongated CuN<sub>6</sub> chromophore, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 4, 690-698.
- (6)Hodgson P. G. (1974) Crystal and molecular structure of bis(diethylenetriamine) Zinc(II) dibromide monohydrate, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1870-1872.

表(一)[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O、[Zn(dien)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O 及[Zn(dmen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]的元素分析值

錯合物		C	H	N
[Zn(dipica) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	obs.	44.64	5.19	13.01
	cal.	44.84	5.96	13.07
[Zn(dien) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	obs.	26.11	7.41	22.98
	cal.	26.65	7.83	23.30
[Zn(dmen) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	obs.	29.56	7.69	17.45
	cal.	30.74	7.74	17.29

dipica：雙(2- 吡啶甲基)胺；C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>

dien：二乙基三胺；C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>

dmen：N,N'-二甲基乙二胺；C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

obs.：實驗值

cal.：理論值



表(二) [Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH、[Zn(dipica)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>1</sup>及[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O<sup>1</sup>

晶體數據比較

	[Zn(dipica) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH	[Zn(dipica) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[Zn(dipica) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
分子式	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> OZn	C <sub>8</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn
晶系	三斜晶系	單斜晶系	單斜晶系
空間群	P1	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c
a(Å)	8.8269(6)	23.715(6)	9.175(2)
b(Å)	8.9908(6)	9.006(2)	10.088(2)
c(Å)	10.0292(6)	26.052(11)	16.472(3)
α(deg)	76.715(1)	90	90
β(deg)	81.232(1)	91.52(3)	94.540(10)
γ(deg)	67.753(1)	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	715.07(8)	5562(3)	1519.8(5)
Z	1	8	2
T(°C)	22	22	22
μ(mm <sup>-1</sup> )	1.079	1.153	1.048
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11	0 ≤ h ≤ 28	-9 ≤ h ≤ 0
	-11 ≤ k ≤ 11	0 ≤ k ≤ 10	0 ≤ k ≤ 10
	-13 ≤ l ≤ 13	-30 ≤ l ≤ 30	-17 ≤ l ≤ 17
2θ range(deg)	4.18 ≤ 2θ ≤ 55	4.0 ≤ 2θ ≤ 50	4.0 ≤ 2θ ≤ 45
no. of reflns	9799	5412	2292
no. of obsd reflns	3286	2348	1244
R	0.0259	0.0423	0.0385
Rw	0.0697	0.0406	0.0561

dipica：雙(2- 吡啶甲基)胺；C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>

<sup>1</sup>：Jorgen Glerup (1992) Synthesis and Characterization of Bis(2-pyridylmethyl)amine complexes of manganese( II ), Zinc( II ), and Cadmium( II ), Inorg. Chem., 31, 4611-4616.

表(三) [Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH 鍵長 (Å) 與鍵角(°)

[Zn(dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH]

Zn–N(1)	2.176(1)	Zn–N(1A)	2.176(1)
Zn–N(2)	2.154(1)	Zn–N(2A)	2.154(1)
Zn–N(3)	2.211(1)	Zn–N(3A)	2.211(1)
N(1)–C(2)	1.339(2)	N(1)–C(6)	1.384(2)
N(2)–C(7)	1.475(2)	N(2)–C(1)	1.476(2)
N(3)–C(12)	1.341(2)	N(3)–C(8)	1.344(2)
C(13)–O(1)	1.394(3)		
N(1)–Zn–N(1A)	180.0(1)	N(1)–Zn–N(2)	80.1(1)
N(1)–Zn–N(3)	84.5(1)	N(1)–Zn–N(2A)	99.9(1)
N(1)–Zn–N(3A)	95.5(1)	N(2)–Zn–N(3)	79.6(1)
N(2)–Zn–N(1A)	99.9(1)	N(2)–Zn–N(3A)	100.4(1)
N(3)–Zn–N(1A)	95.5(1)	N(3)–Zn–N(2A)	100.4(1)
N(2)–Zn–N(2A)	180.0(1)	N(3)–Zn–N(3A)	180.0(1)
N(1A)–Zn–N(3A)	84.5(1)	N(2A)–Zn–N(3A)	79.6(1)
C(1)–N(2)–Zn	108.6(1)	C(2)–N(1)–Zn	112.9(1)
C(6)–N(1)–Zn	127.3(1)	C(7)–N(2)–Zn	108.6(1)
C(8)–N(3)–Zn	111.9(1)	C(12)–N(3)–Zn	127.9(1)
N(1)–C(2)–C(1)	117.0(1)	N(2)–C(1)–C(2)	113.0(1)
N(2)–C(7)–C(8)	112.9(1)	N(3)–C(8)–C(7)	116.8(1)

dipica：雙(2- 吡啶甲基)胺； C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>

表(四)  $[\text{Zn}(\text{dien})_2]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Zn}(\text{dien})_2]\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup>與 $[\text{Zn}(\text{dien})_2]\text{Cl}(\text{ClO}_4)$ <sup>3</sup> 晶體數據比較

	$[\text{Zn}(\text{dien})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Zn}(\text{dien})_2]\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{dien})_2]\text{Cl}(\text{ClO}_4)$
分子式	$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zn}$	$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_6\text{OZn}$	$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$
分子量	342.6	479.5	406.4
晶系	單斜晶系	單斜晶系	單斜晶系
空間群	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$
a(Å)	11.3050(3)	13.31(1)	9.23(5)
b(Å)	10.9264(3)	8.914(4)	13.91(5)
c(Å)	12.6147(3)	14.281(6)	14.65(5)
$\beta$ (°C)	92.884(1)	101.23(3)	116.0(5)
V(Å <sup>3</sup> )	1556.23(7)	1724.8	——
Z	4	4	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.913	6.378	4.911
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$	——	——
	$-14 \leq k \leq 14$	——	——
	$-16 \leq l \leq 16$	——	——
$2\theta$ ranges(deg)	$3.6 \leq 2\theta \leq 55$	$0 \leq 2\theta \leq 36$	$6.0 \leq 2\theta \leq 64$
Radiation( $\lambda$ , Å)	Mo-K $\alpha$ (0.71073)	Mo-K $\alpha$ (0.7107)	Mo-K $\alpha$ (1.5418)
F (000)	720	904	840
Dc (gcm <sup>-3</sup> )	1.462	1.72(5)	1.595
no. of reflns	16051	2951	——
no. of obsd reflns	3585	595	760
R	0.0191	0.064	0.0562
Rw	0.0484	——	0.0593
Largest diff. peak (e Å <sup>-3</sup> )	0.030	——	0.53

<sup>2</sup> Hodgson P.G (1974) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1870-1872.<sup>3</sup> Hodgson P.G. (1980), J. Chem. Soc., Dalton Trans., 4, 690-698.

表(五) [Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>的重要鍵長(Å)及鍵角( ° )

[Zn(dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

Zn–N(1)	2.199(1)	Zn–N(2)	2.152(1)
Zn–N(3)	2.252(1)	Zn–N(4)	2.248(1)
Zn–N(5)	2.129(1)	Zn–N(6)	2.236(1)
N(1)–C(1)	1.468(1)	N(2)–C(2)	1.465(2)
N(2)–C(3)	1.468(2)	N(3)–C(4)	1.467(2)
N(4)–C(5)	1.465(2)	N(5)–C(7)	1.465(2)
N(5)–C(6)	1.467(2)	N(6)–C(8)	1.475(2)
C(1)–C(2)	1.515(2)	C(3)–C(4)	1.509(2)
C(5)–C(6)	1.495(2)	C(7)–C(8)	1.508(2)
N(1)–Zn–N(2)	80.82(5)	N(1)–Zn–N(3)	156.24(5)
N(1)–Zn–N(4)	88.87(4)	N(1)–Zn–N(5)	107.80(5)
N(1)–Zn–N(6)	89.24(4)	N(2)–Zn–N(3)	77.83(4)
N(2)–Zn–N(4)	105.99(5)	N(2)–Zn–N(5)	169.84(4)
N(2)–Zn–N(6)	96.38(4)	N(3)–Zn–N(4)	87.08(4)
N(3)–Zn–N(5)	94.54(4)	N(3)–Zn–N(6)	103.33(5)
N(4)–Zn–N(5)	80.03(5)	N(4)–Zn–N(6)	156.94(5)
C(1)–N(1)–Zn	107.45(9)	C(2)–N(2)–Zn	107.45(9)
C(3)–N(2)–Zn	109.15(9)	C(4)–N(3)–Zn	110.24(9)
C(5)–N(4)–Zn	106.87(9)	C(6)–N(5)–Zn	107.46(10)
C(7)–N(5)–Zn	109.74(8)	C(8)–N(6)–Zn	108.49(9)
N(1)–C(1)–C(2)	109.64(12)	N(2)–C(2)–C(1)	109.10(13)
N(2)–C(3)–C(4)	108.87(12)	N(3)–C(4)–C(3)	108.89(12)
N(4)–C(5)–C(6)	110.41(13)	N(5)–C(6)–C(5)	109.15(12)
N(5)–C(7)–C(8)	107.84(11)	N(6)–C(8)–C(7)	108.39(12)

dien : 二乙基三胺 ; C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>

表(六) [Zn(dmen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]與[Ni(dmen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>4</sup> 晶體數據比較

	[Zn(dmen) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[Ni(dmen) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
分子式	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni
分子量	312.6	305.9
晶體大小(mm)	0.27 × 0.13 × 0.10	0.20 × 0.20 × 0.25
晶系	單斜晶系	單斜晶系
空間群	C2/m	P2 <sub>1</sub> / c
a(Å)	10.3397(4)	7.9171(18)
b(Å)	8.5916(4)	8.6020(13)
c(Å)	7.9774(3)	10.1621(12)
$\alpha$ (deg)	90	90
$\beta$ (deg)	100.520(1)	100.100(14)
$\gamma$ (deg)	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	696.76(5)	681.34(20)
Z	2	2
T(°C)	22	22
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.125	3.54
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 9
	-11 ≤ k ≤ 10	0 ≤ k ≤ 10
	-9 ≤ l ≤ 10	0 ≤ l ≤ 12
Radiation( $\lambda$ , Å)	Mo-K $\alpha$ (0.71073)	Mo-K $\alpha$ (0.70930)
2 $\theta$ ranges(deg)	5.20 ≤ 2 $\theta$ ≤ 55	22.74 ≤ 2 $\theta$ ≤ 32.98
F (000)	328	359.90
no. of reflns	3031	1269
no. of obsd reflns	856	934
R	0.0266	0.022
Rw	0.0686	0.022
Gof	1.115	0.84

Largest diff. peak (e Å <sup>-3</sup> )	0.295,-0.299	0.200,-0.200
---	--------------	--------------

---

林玫如，徐光平，黃林懿(1995)，鎳離子錯合物之結構與分析。

demn：N,N'-二甲基乙二胺；C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

(七) [Zn(dmen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]的重要鍵長(Å)及鍵角( °)

---

[Zn(dmen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Zn(1)–N(1)	2.156(2)	Zn(1)–N(1A)	2.156(2)
Zn(1)–N(1B)	2.156(2)	Zn(1)–N(1C)	2.156(2)
Zn(1)–Cl(1)	2.621(1)	Zn(1)–Cl(1A)	2.621(1)
N(1)–C(1)	1.42(1)	N(1)–C(2)	1.591(1)
C(2)–C(3)	1.509(6)	C(3)–N(1C)	1.396(5)
N(1)–Zn(1)–N(1A)	180.0(1)	N(1)–Zn(1)–N(1B)	97.0(1)
N(1)–Zn(1)–N(1C)	83.0(1)	N(1A)–Zn(1)–N(1A)	83.0(1)
N(1A)–Zn(1)–N(1C)	97.0(1)	N(1B)–Zn(1)–N(1A)	180.0(1)
N(1)–Zn(1)–Cl(1)	92.7(1)	N(1)–Zn(1)–N(1A)	87.4(1)
N(1A)–Zn(1)–Cl(1A)	92.7(1)	N(1B)–Zn(1)–N(1A)	87.4(1)
N(1B)–Zn(1)–Cl(1A)	92.7(1)	N(1C)–Zn(1)–N(1A)	87.4(1)
Cl(1)–Zn(1)–Cl(1A)	180.0(1)	C(1)–N(1)–Zn(1)	114.8(7)
C(2)–N(1)–Zn(1)	101.0(2)	C(1)–N(1)–C(2)	133.2(8)
C(3)–C(2)–N(1)	108.6(3)	C(2)–C(3)–N(1C)	106.0(4)

---

dmen : N,N'-二甲基乙二胺; C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

表(八)  $[\text{Zn}(\text{dipica})_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Zn}(\text{dien})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2]\text{Cl}_2$  的紅外線光譜分析

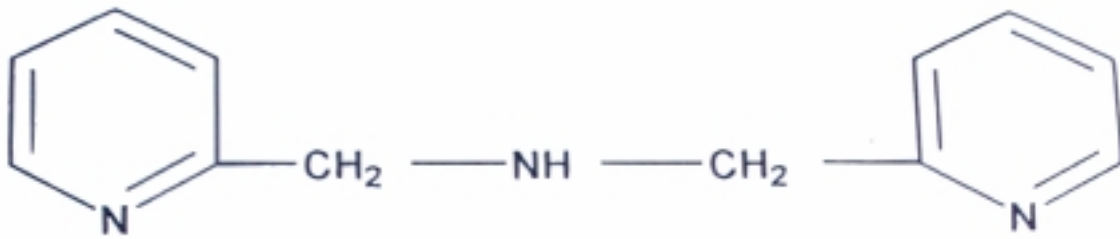
$[\text{Zn}(\text{dipic})_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{dmen})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{dmen})_2]\text{Cl}_2$	assignment
3218w	3325w	3252s	$\nu$ N-H
3164w	3279m		
	3247w		
	3169m		
1805s	1082m	1095s	$\nu$ C-H
	1062m	1073s	
255w	255w	247w	$\nu$ Zn-N
228s	248w	228s	
	228s		

dipica：雙(2- 吡啶甲基)胺； $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$

dien：二乙基三胺； $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$

dmen：N,N'-二甲基乙二胺； $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$





dipicolyamine

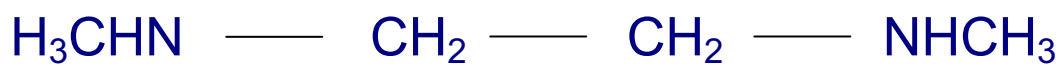
bis(2-pyridylmethyl)amine

dipica



diethylenetriamine

dien



N,N' – dimethylethylenediamine

dmen

圖(一) 本實驗所用的含氮三牙基( dipica 、 dien ) 及含氮雙牙基( dmen )

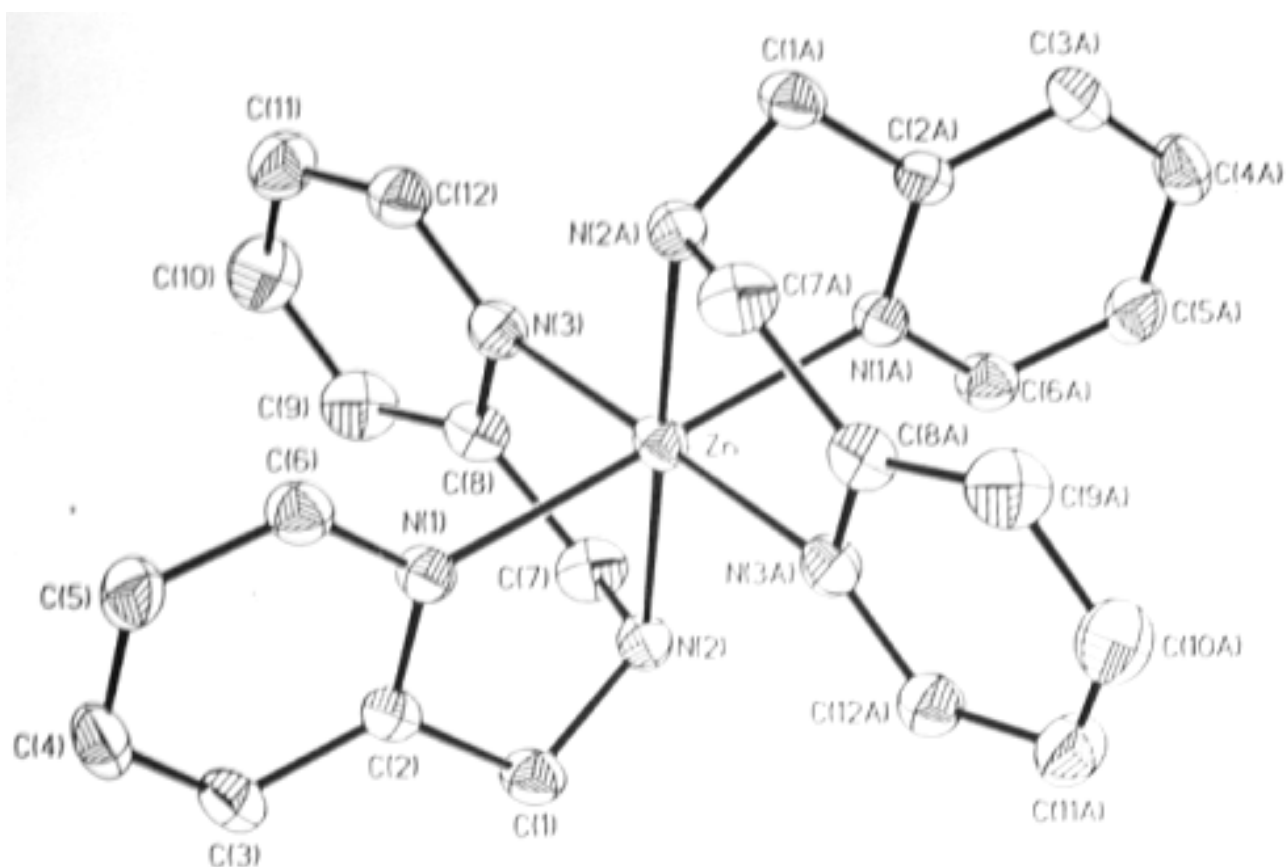


Fig. : The molecular structure of IC8275, thermal ellipsoids drawn at the 30% probability level.

圖(二) trans-fac-[ Zn( dipica ), ]Cl<sub>2</sub> · 2CH<sub>3</sub>OH 的陽離子( [ Zn(dipic)<sub>2</sub> ]<sup>2+</sup> ) 結構

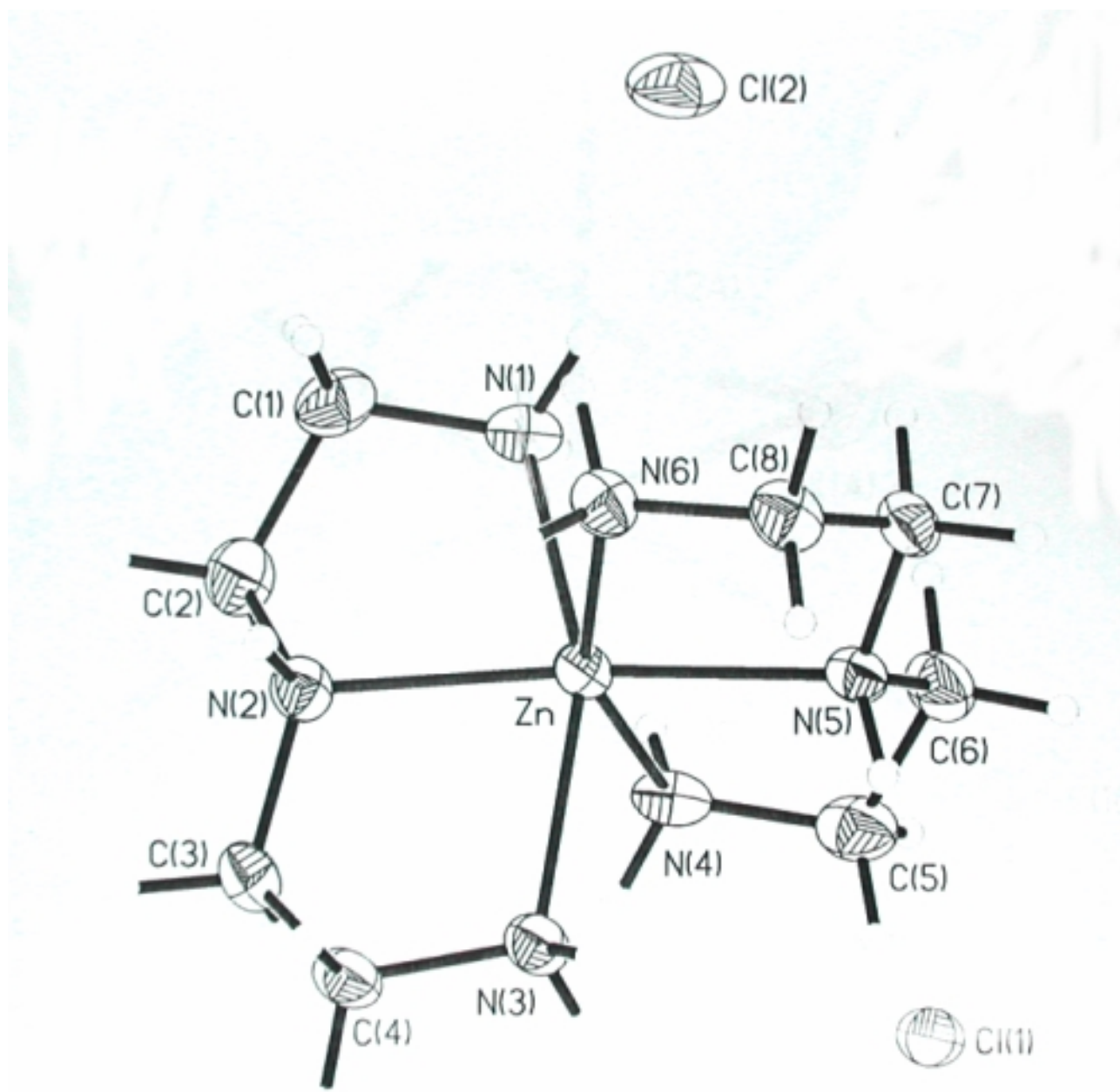


Fig. : The molecular structure of IC8394, thermal ellipsoids drawn at the 30% probability level.

圖(三)  $[\text{Zn}(\text{dien})_2\text{Cl}_2]$  的分子結構

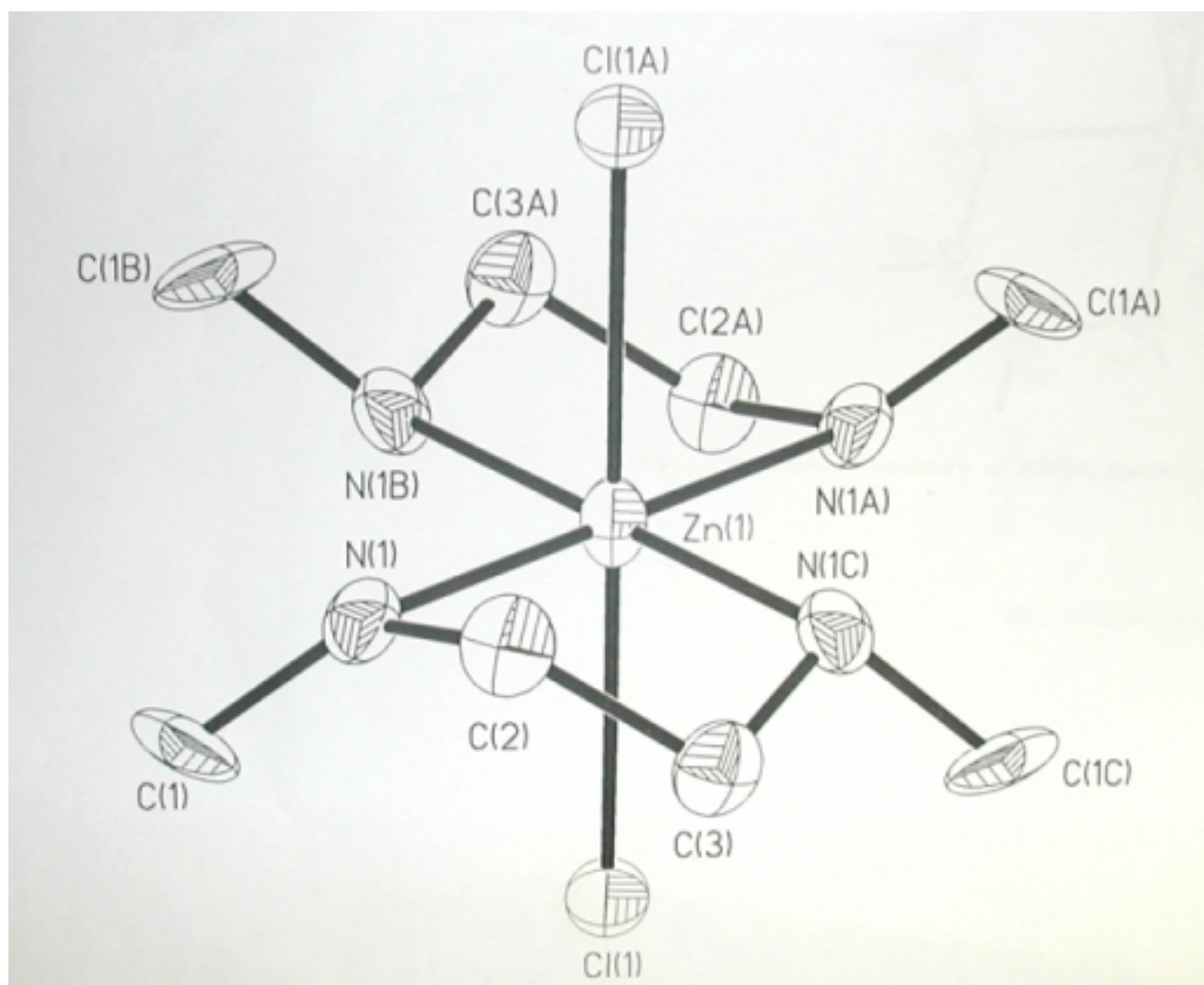
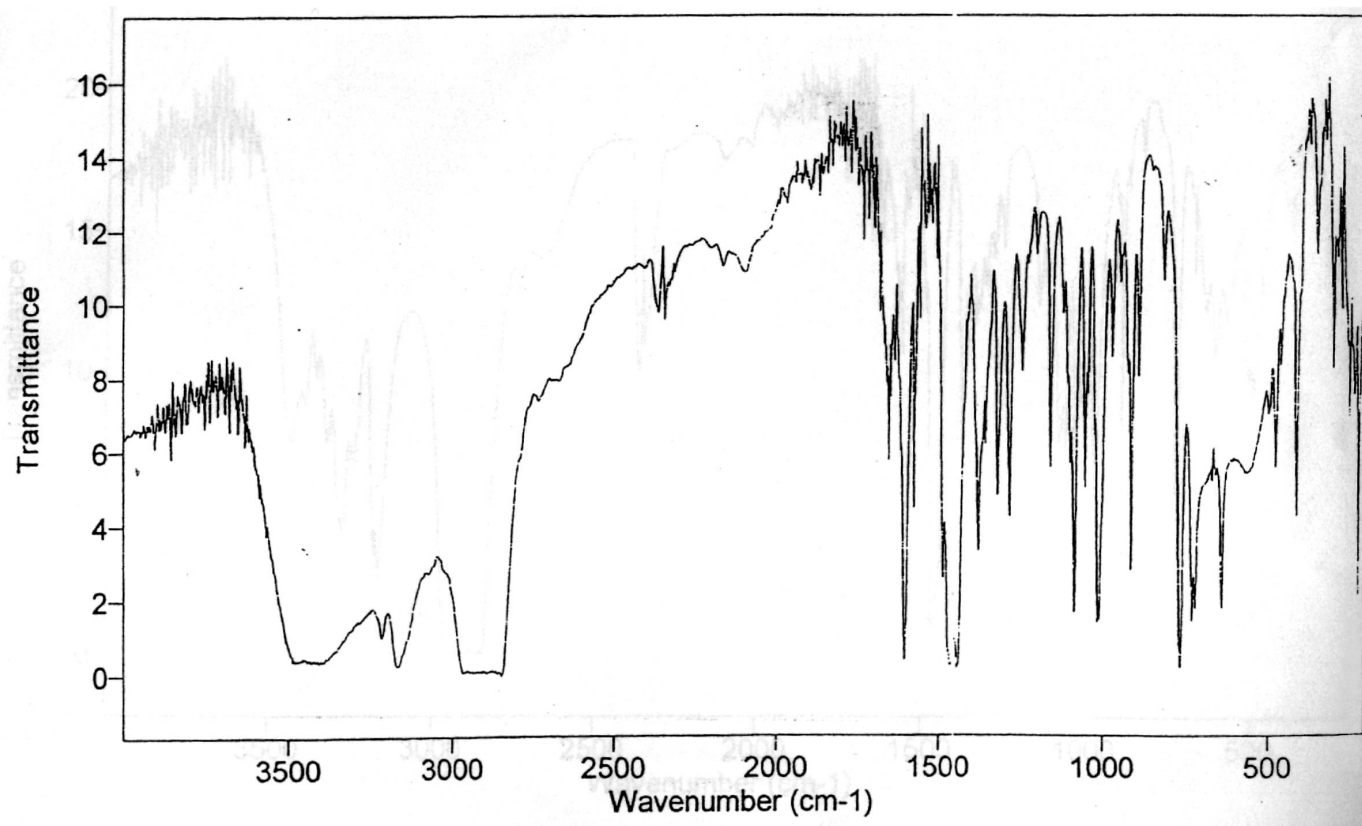


Fig. : The molecular structure of IC8276, thermal ellipsoids drawn at the 30% probability level.

圖(四)  $[Zn(dmen)_2Cl_2]$  的分子結構

## BIO-Rad Win-IR



File# 1 : ZMC2P

Number of Scans : 16

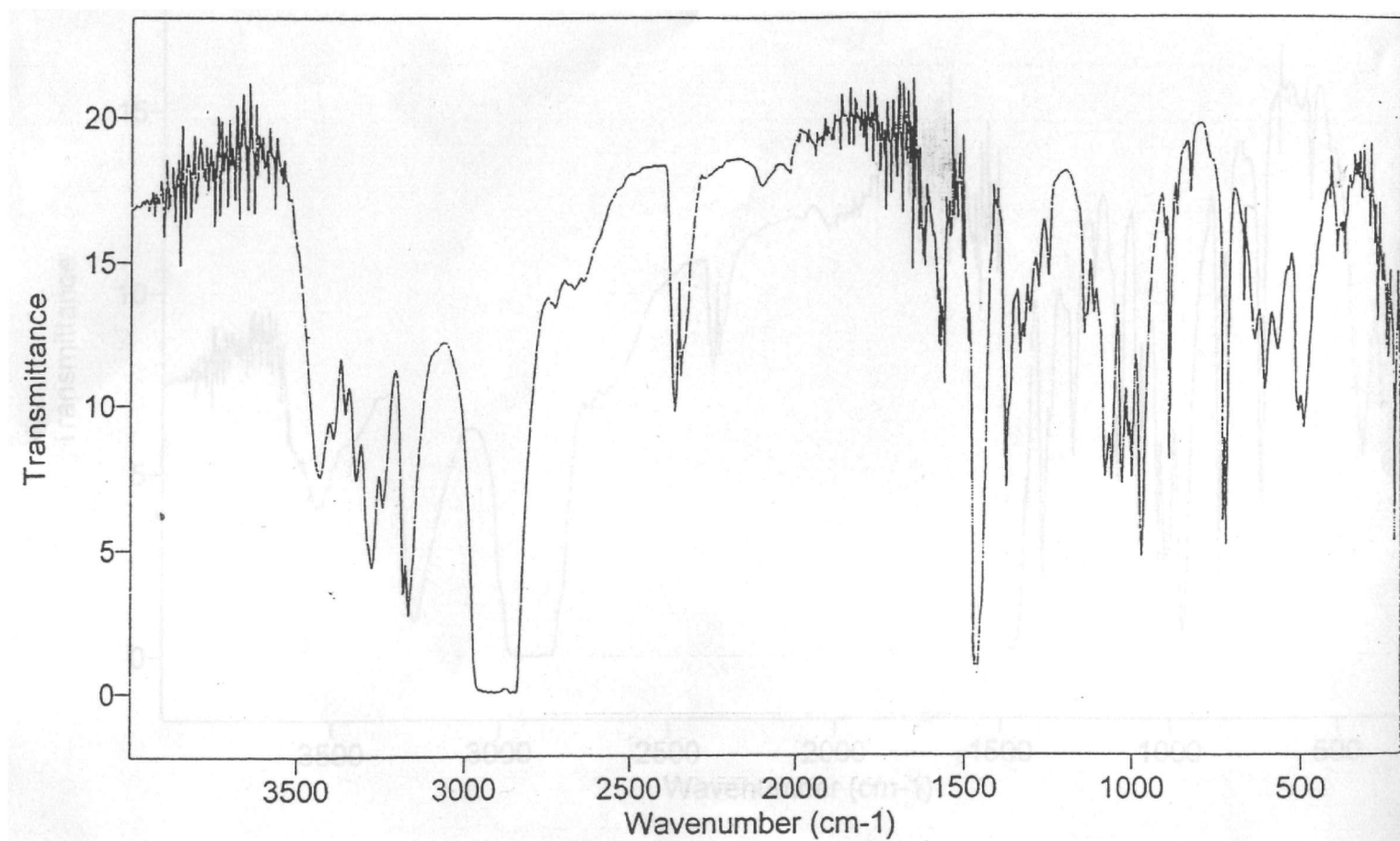
Comment : [Zn(mph)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

View Mode : Overlay

2001/9/25 03:58 PM Res=4cm-1

圖(五) [Zn (dipica)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 的紅外線光譜圖

## BIO-Rad Win-IR



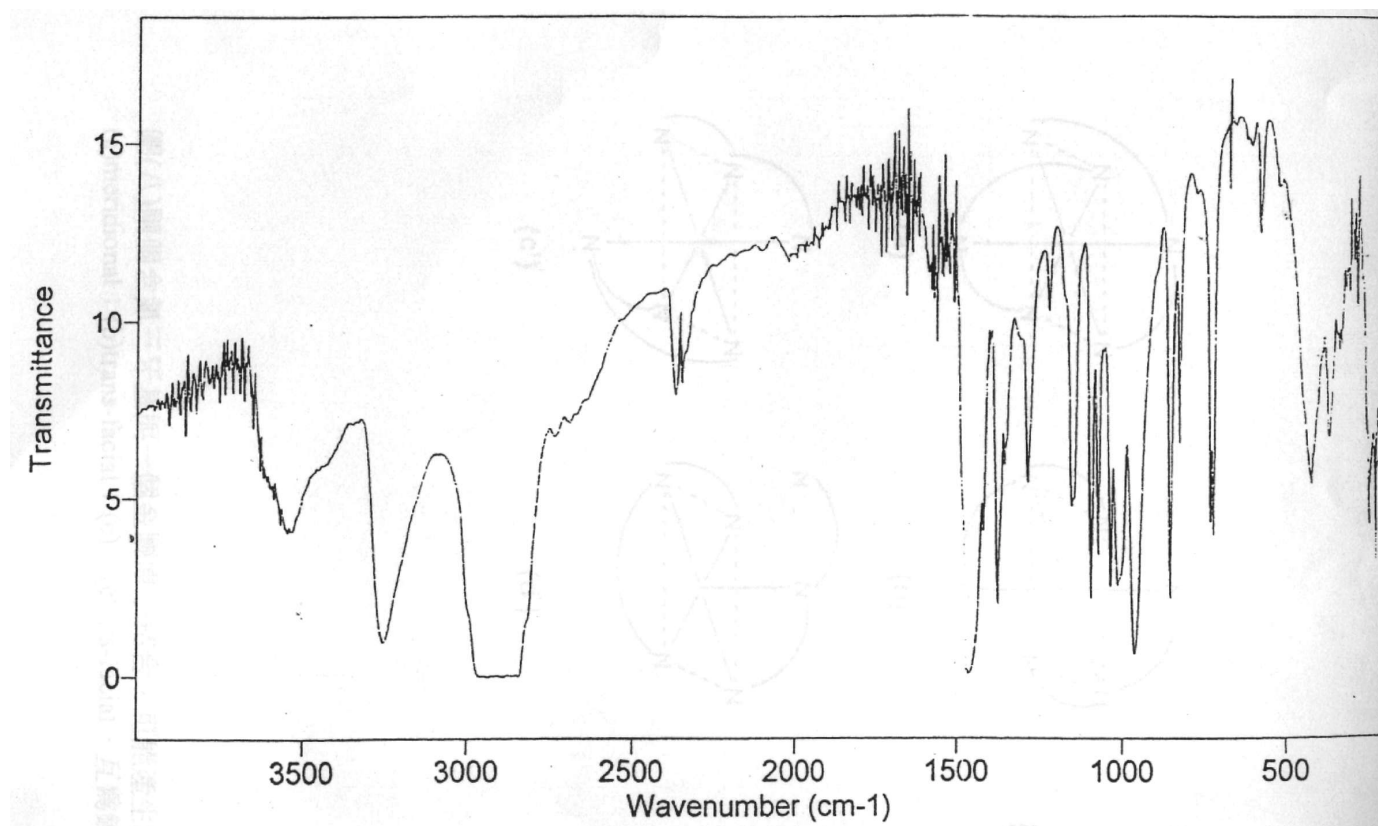
File# 1 : ZD1P  
Number of Scans : 16  
Comment : [ Zn(dien)<sub>2</sub> ]Cl<sub>2</sub>

View Mode : Overlay  
2001/9/25 04:47 PM Res=4cm-1

圖(六) [Zn (dien)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 的紅外線光譜圖



## BIO-Rad Win-IR



File# 1 = ZDES2P

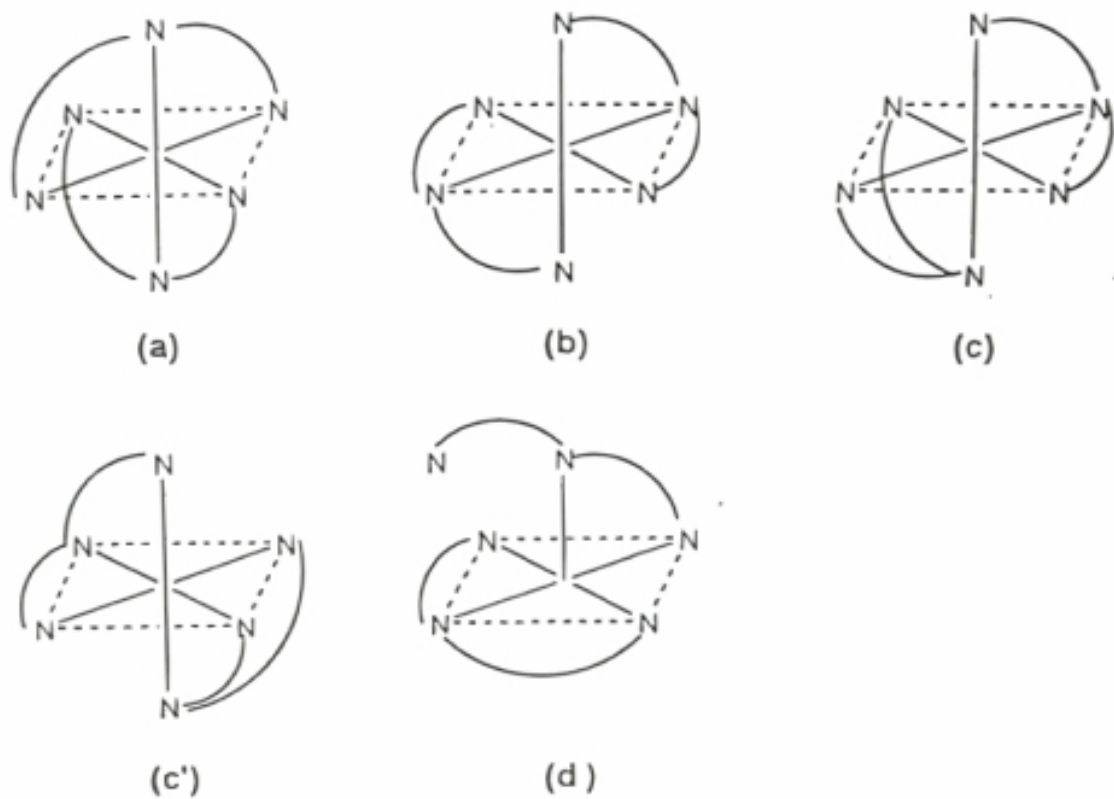
Number of Scans : 16

Comment : [  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_2$  ]  $\text{Cl}_2$

View Mode : Overlay

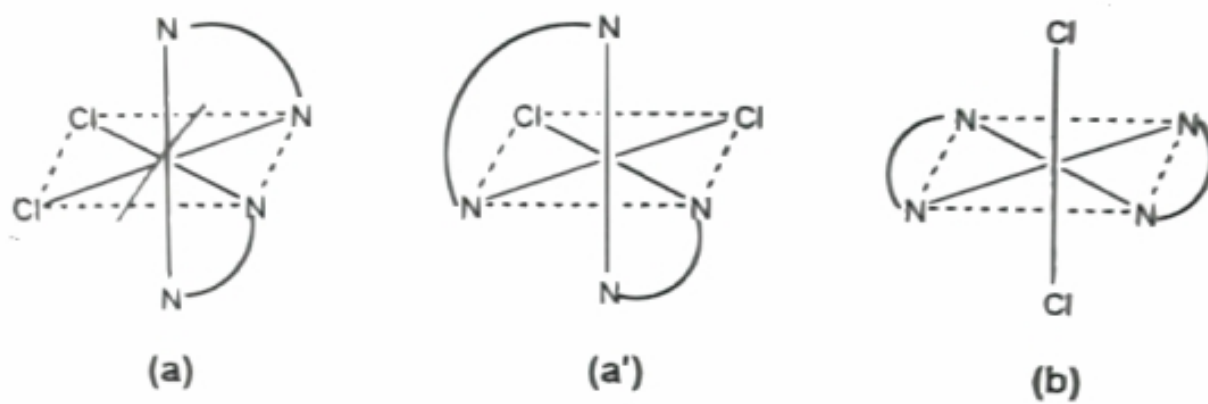
2001/9/25 04:20 PM Res=4cm-1

圖(七)  $[\text{Zn}(\text{dmen})_2\text{Cl}_2]$  的紅外線光譜圖



圖(八)兩個含氮三牙基與一個金屬原子結合，可能產生四種幾何異構物，  
 (a)meridional ；(b)trans-facial ；(c)、(c')cis-facial，互為鏡像物；(d)五配位





圖(九)兩個含氮雙牙基與一個金屬原子結合，可能產生二種幾何異構物，  
 (a) 、(a')爲順式異構物，互爲鏡像物；(b) )爲反式異構物