

研究简报

穴状 Schiff 碱配合物 $[\text{Gd}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 的晶体结构张明杰^{*} 马宁^V 聂玉敏 张文勤 孟庆朝

(天津大学化学系, 天津 300072)

0614.339

关键词:

钆配合物

穴状 Schiff 碱

晶体结构

席夫碱

0 引言

在金属离子的模板作用下, 2 分子的三(2-氨基乙基)胺同 3 分子的二羰基化合物缩合生成 [2+3] 穴状 Schiff 碱配合物的研究主要涉及非稀土化合物^[1,2]。我们使用 2 分子的三(2-氨基乙基)胺同 3 分子 2,6-二甲酰对甲苯酚在水合硝酸铈的模板作用下缩合得到穴状配合物 $[\text{Ce}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$, 并测定了它的晶体结构^[3], 但制备的收率比较低。经过进一步优化合成条件, 采用乙腈和甲醇的混合溶液(1:1)溶解反应物和进行反应, 使生成 $[\text{Gd}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 的产率达到 80%, 测定了该配合物的晶体结构。 $[\text{Gd}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 的分析方法同文献^[3], 元素分析结果(括号内为计算值化学式 $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{GdN}_{11}\text{O}_{12}$)%: C, 46.10(45.91), H, 5.01(4.75), N, 15.24(15.11), Gd, 15.30(15.41), 符合 $[\text{Gd}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 。 IR(KBr 压片): $\nu_{\text{O-H}}$ 3443-3426 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}}$ 1651 cm^{-1} , $\nu_{\text{N-O}}(\text{NO}_3)$ 1548, 1358 cm^{-1} 。

1 结果与讨论

室温条件下取 0.30 mm × 0.30 mm × 0.30 mm 桔黄色晶体在 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪上测定晶胞参数。 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$), 以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射数据, 共收集 5945 个独立衍射点, $I \geq 3\sigma(I)$ 的 4743 个可观察衍射点参加了修正。直接法确定非氢原子的位置, 用最小二乘法多次对原子坐标和热参数进行修正, $R = 0.055$, $R_w = 0.059$ 。该晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 其晶胞参数为: $a = 1.0839(2) \text{ nm}$, $b = 1.26(4) \text{ nm}$, $c = 1.7595(4) \text{ nm}$, $\alpha = 82.09(2)^\circ$, $\beta = 89.22(2)^\circ$, $\gamma = 84.06(2)^\circ$, $V = 2.367(2) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.4319 \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 1.471 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1038$ 。表 1 列出了部分键长、键角数据。

收稿日期: 1996-10-15, 收修改稿日期: 1997-02-24。

国家教育委员会留学回国人员基金资助课题

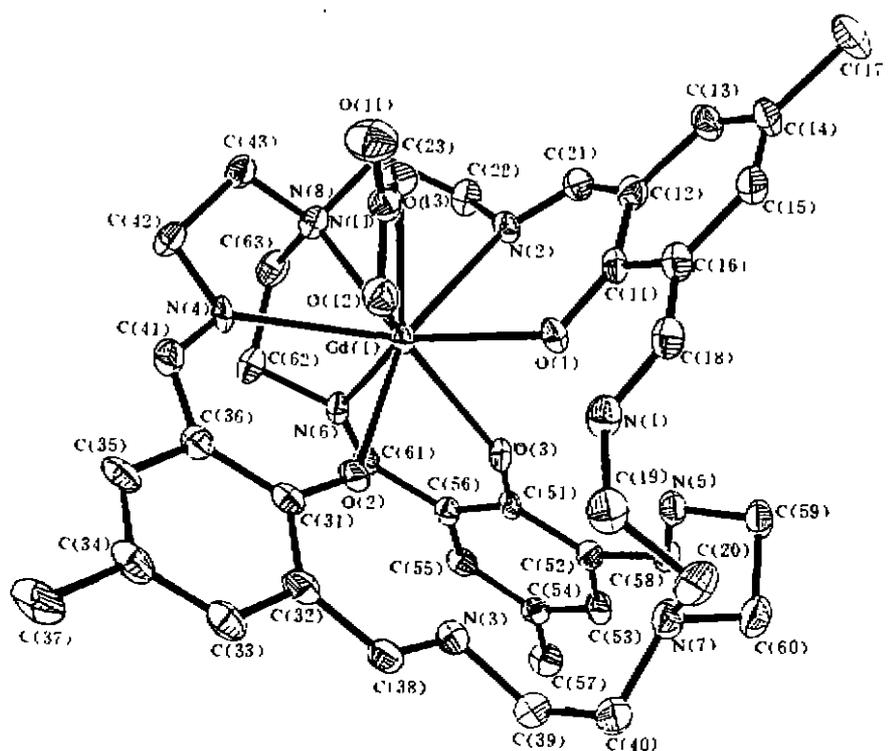
* 通讯联系人。

第一作者: 张明杰, 男, 37 岁, 教授, 理学博士, 研究方向: 功能配合物的合成与结构测定。

表 1 $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 的部分键长和键角Table 1 Bond Distances and Angles for $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$

bond distances (nm)			
Gd-O(1)	0.2366(3)	Gd-O(2)	0.2309(4)
Gd-O(3)	0.2354(3)	Gd-O(12)	0.2675(4)
Gd-O(13)	0.2515(3)		
Gd-N(2)	0.2530(3)	Gd-N(4)	0.2586(4)
Gd-N(6)	0.2559(4)	Gd-N(8)	0.2701(4)
bond angles (deg.)			
N(2)-Gd-N(4)	127.2(1)	N(2)-Gd-N(6)	95.2(1)
N(2)-Gd-N(8)	66.9(1)	N(4)-Gd-N(6)	83.3(1)
N(4)-Gd-N(8)	64.9(1)	N(6)-Gd-N(8)	65.1(1)

$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 与 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ ^[3] 有相似的结构, 如图 1 所示。 $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 配合物中钆形成九配位对称三帽三棱柱型的配位多面体, 有 5 个氧原子和 4 个氮原子与钆配位。 O(1)、O(2) 和 O(3) 来自三个酚羟基的氧原子, O(12) 和 O(13) 来自双齿配位的硝酸根离子。 4 个配位的氮原子中 N(2)、N(4) 和 N(6) 来自三个取代芳烃的 C=N 键, N(8) 为叔氮原子, 另一个叔氮原子 N(7) 并不和钆配位。 钆偏向穴状大环的一侧, 即配合物

图 1 配合物 $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}]^{2+}$ 的结构Fig. 1 Structure of the $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}]^{2+}$

中配位的叔氮原子的一侧。表 1 的键长数据中,酚羟基与钆的平均 Gd-O 键长为 0.2343 nm,硝酸根和钆的平均 Gd-O 键长为 0.2595 nm,表明酚羟基与钆的配位能力较强。C=N 键氮原子与钆的平均 Gd-N 键长为 0.2558 nm,而叔氮的 Gd-N 键长为 0.2701 nm,说明 C=N 键有更强的配位能力。在 $[\text{Ce}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 中也有类似的现象,酚与铈的平均 Ce-O 键长为 0.2404 nm,硝酸根和铈的平均 Ce-O 键长 0.2711 nm,C=N 与铈的平均 Ce-N 键长 0.2642 nm,而叔氮的 Ce-N 键长 0.2767 nm。从上面的键长数据还可以看出,钆与配位原子形成的化学键比铈与相应配位原子形成的化学键短,这是由于镧系收缩造成的。

在单核穴状 $[\text{Gd}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ 配合物中,N(1)、N(3)、N(5)和 N(7)并没有与金属配位,其中叔氮 N(7)到三个 C=N 键 N(1)、N(3)或 N(5)的非键距离分别为 0.293~0.297 nm,N(1)到 N(3)或 N(5)的非键距离为 0.391~0.398 nm,因比 N(1)、N(3)、N(5)和 N(7)原子与另一个半径较小的金属离子配位在空间上是允许的。

参 考 文 献

- [1] Adams, H.; Bailey, N. A.; Fenton, D. E. et al *Supramolecular Chemistry*, 1993, 2,325-330.
 [2] Drew, M. G. B.; Marrs, D.; Hunter, J. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 11-18.
 [3] 张明杰、谢春艳、袁玉敏等,高等学校化学学报,1986,17(9),1341-1344.

CRYSTAL STRUCTURE OF A MONONUCLEAR GADOLINIUM COMPLEX OF [2+3] SCHIFF BASE CRYPTAND

Zhang Mingjie Ma Ning Nie Yumin Zhang Wenqin Meng Qingzhao

(Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin, 300072)

A new mononuclear gadolinium complex $[\text{Gd}(\text{NO}_3) \cdot \text{L}](\text{NO}_3)_2$ of Schiff base cryptand was obtained by condensation of tris (2-aminoethyl)amine with 2,6-diformyl phenol in template procedure. The complex was characterized by elemental analysis, IR, and x-ray single crystal diffraction analysis. Gadolinium is nine-coordinate in trigonal tricapped prism with five oxygen atoms from three phenols and a bidentate nitrate group, and four nitrogen atoms from three imino C=N bonds and a tertiary amine in the cryptand. The complex crystallized in triclinic system space group $P\bar{1}$, $a=1.0839(2)$ nm, $b=1.2600(4)$ nm, $c=1.7595(4)$ nm, $\alpha=82.09(2)^\circ$, $\beta=89.22(2)^\circ$, $\gamma=84.06(2)^\circ$, $V=2.367(2)$ nm³, $Z=2$.

Keywords: gadolinium complex schiff base cryptand crystal structure