

大环金属铜(II)、镍(II)配合物的模板合成与晶体结构

姜 隆¹ 卢文贯² 冯小龙¹ 向 华¹ 鲁统部^{*,1}

(¹ 中山大学化学与化工学院, 中山大学测试中心, 广州 510275)

(² 韶关学院化学系, 韶关 512005)

摘要: 用模板法合成了 1 个大环金属铜(II)配合物 $[\text{CuLCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 3 个大环金属镍(II)配合物 $[\text{NiLCl}_2]$ (**2**), $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ (**3**)和 $[\text{NiLH}_2](\text{ClO}_4)_4$ (**4**)($\text{L}=3,10$ -二乙基-1,3,5,8,10,12-六氮杂十四烷),通过 X-射线衍射单晶结构分析测定了它们的晶体结构。晶体结构显示:配合物 **1** 和 **2** 的金属离子与大环配体的 4 个氮原子及大环平面轴向的 2 个氯离子以八面体配位方式配位;配合物 **3** 和 **4** 的金属离子与大环配体的 4 个氮原子以平面正方形配位方式配位,配合物 **4** 的侧链氮原子的质子化导致侧链结构翻转,使得其侧链与大环平面共面。

关键词: 大环铜(II)配合物; 大环镍(II)配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121; O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0389-05

Template Synthesis and Crystal Structures of Macrocyclic Cu(II) and Ni(II) Complexes

JIANG Long¹ LU Wen-Guan² FENG Xiao-Long¹ XIANG Hua¹ LU Tong-Bu^{*,1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineer, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(²Department Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005)

Abstract: One macrocyclic Cu(II) complex of $[\text{CuLCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and three macrocyclic Ni(II) complexes of $[\text{NiLCl}_2]$ (**2**), $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), $[\text{NiLH}_2](\text{ClO}_4)_4$ (**4**) ($\text{L}=3,10$ -bis(2-ethyl)-1, 3, 5, 8, 10, 12-hexaazacyclotetradecane) have been synthesized and structurally characterized by X-ray diffraction single crystal structural analysis. Each metal ion in **1** and **2** is six-coordinated with four macrocyclic nitrogen atoms in the equatorial plane and two chloride anions in axial positions. Each nickel ion in **3** and **4** is planar four-coordinated with four macrocyclic nitrogen atoms. The orientations of ethyl pendant groups in **4** are different from those in **1~3** due to the protonation of the two tertiary amines in **4**. CCDC: 289431, **1**; 289432, **2**; 289433, **3**; 289434, **4**.

Key words: macrocyclic Cu(II) complex; macrocyclic Ni(II) complexes; crystal structures

作为超分子化学的重要组成部分,大环配体及其金属配合物由于其在分子识别、分子催化和金属酶活性中心的模拟等方面所具有的独特的性质而倍受人们的关注^[1],利用大环金属配合物作为建筑模块,可以构筑一系列结构新奇的配位聚合物^[2],其中部分配位聚合物显示出了独特的磁学性质^[3]和选择性的吸附功能^[4]。本文用模板法合成了 4 个大环金属铜(II)、镍(II)配合物,并对其晶体结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 配合物的合成

1.1.1 $[\text{CuLCl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{NiLCl}_2]$ (**2**)的合成
利用与文献^[5]相似的方法合成得到粉末状化合物 **1** 和 **2**。将粉末用去离子水溶解,滤液在室温下静置,2 周后分别得到紫红色针状晶体 **1** 和粉红色块状晶体 **2**。

收稿日期:2004-12-20。收修改稿日期:2005-12-28。

国家自然科学基金资助项目(No.20371051)。

*通讯联系人。E-mail: cesltb@zsu.edu.cn

第一作者:姜 隆,男,28 岁,博士研究生;研究方向:配位化学。

1.1.2 [NiL](ClO₄)₂ (**3**)的合成

将粉末状化合物 **2** 溶于水, 往其中滴加少量饱和 NaClO₄ 水溶液, 滤液在室温下静置, 1 周后得到橙黄色柱状晶体 **3**。

1.1.3 [NiLH₂](ClO₄)₄ (**4**)的合成

将[NiL](ClO₄)₂ (**3**)用去离子水溶解后, 用 20% HClO₄ 水溶液调节至 pH=2, 滤液静置于 4 ℃ 的冰箱中, 2 周后长出橙红色规则的六方片状晶体 **4**。

1.2 单晶结构的测定

选取大小合适的单晶, 于 293(2) K 下, 在带有

石墨单色器的 Bruker Smart 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用 Mo K α 射线(0.071 073 nm), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集数据。数据的处理使用 SAINT+ 程序包^[6], 吸收校正使用 SADABS 程序^[7]。空间群根据系统消光规律确定, 并由精修结果验证。晶体结构使用 SHELXS-97 程序^[8], 由直接法解出。用 SHELXL-97 程序^[8]以全矩阵最小二乘法修正结构, 氢原子坐标由理论计算加入。表 1 给出了 4 个配合物的晶体学数据。

CCDC:289431,**1**;289432,**2**;289433,**3**;289434,**4**。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data for complexes 1~4

Complex	1	2	3	4
Chemical formula	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₂ CuN ₆ O ₃	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₂ Ni ₆ Ni	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₂ Ni ₆ NiO ₈	C ₁₂ H ₃₂ Cl ₄ Ni ₆ NiO ₁₆
Molecular weight	446.91	388.03	516.03	716.95
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> / nm	0.688 4(3)	0.865 2(2)	0.817 29(8)	1.119 3(3)
<i>b</i> / nm	1.126 9(5)	0.672 2(2)	0.819 70(8)	0.788 2(2)
<i>c</i> / nm	1.455 2(6)	1.470 6(4)	0.915 63(9)	1.531 1(4)
α / (°)	71.756(7)	90	87.468(2)	90
β / (°)	83.065(8)	91.121(5)	67.424(2)	104.325(5)
γ / (°)	74.285(7)	90	69.854(2)	90
<i>V</i> / nm ³	1.0312(8)	0.8551(4)	0.5290(9)	1.3088(7)
<i>Z</i>	2	2	1	2
<i>F</i> (000)	474	412	270	740
Crystal size / mm	0.60 × 0.08 × 0.08	0.55 × 0.47 × 0.47	0.37 × 0.15 × 0.12	0.60 × 0.59 × 0.15
Reflections collected / unique (<i>R</i> _{int})	5 990/3 980 (0.018 0)	5 028/1 843 (0.013 8)	2 859/2 034 (0.012 1)	7 060/2 486(0.022 9)
<i>D</i> _c / (Mg·m ⁻³)	1.439	1.507	1.620	1.819
μ / mm ⁻¹	1.341	1.450	1.221	1.234
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.009	1.089	1.069	1.073
Final <i>R</i> indices[<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)] <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.038 1, 0.086 2	0.019 5, 0.051 9	0.029 2, 0.082 2	0.051 6, 0.149 0
<i>R</i> indices (all data) <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.064 9, 0.09 80	0.021 8, 0.053 5	0.030 5, 0.083 2	0.057 2, 0.155 8
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	460 and -241	282 and -209	318 and -259	1185 and -608

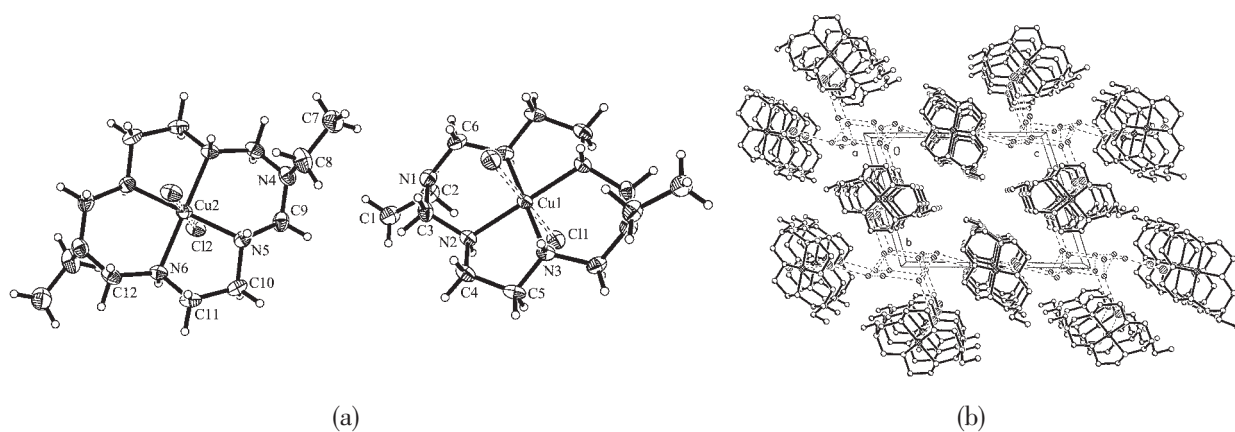
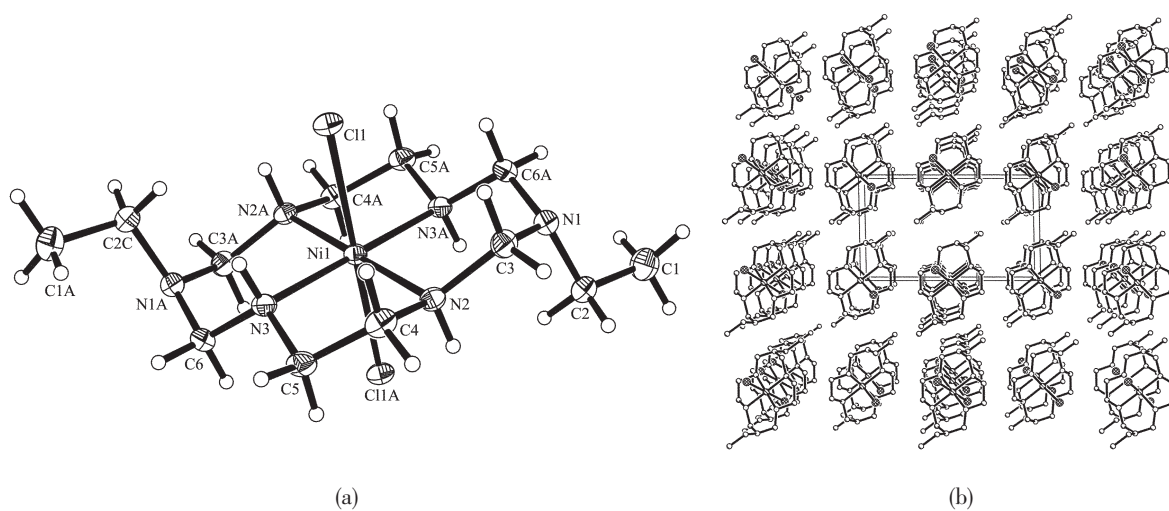
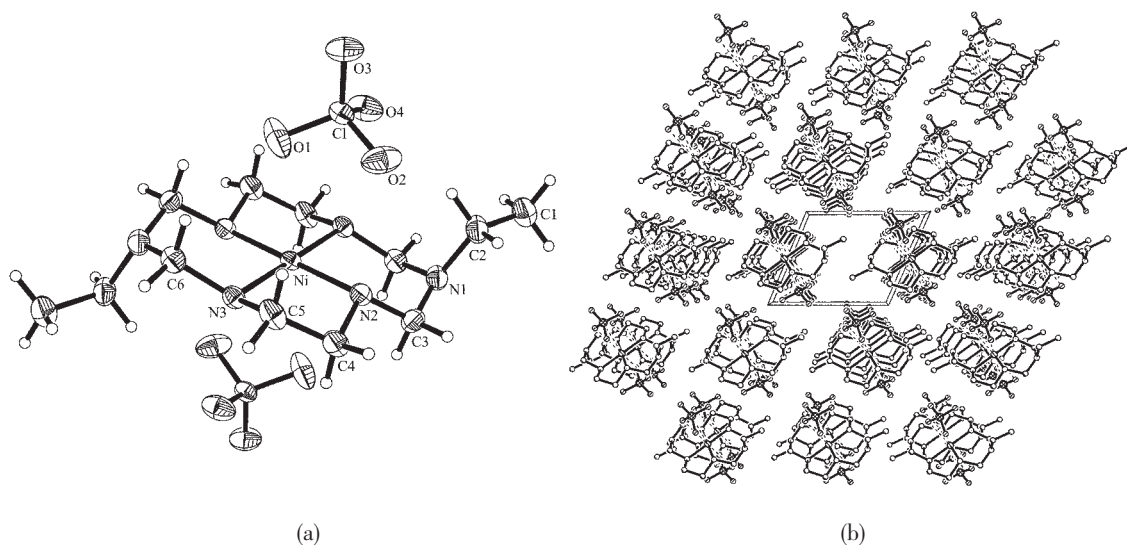
2 结果与讨论

4 个配合物的部分键长和键角列于表 2。

在配合物 **1** 的晶体结构中, 每个不对称单元中存在 2 个几何构型基本相同的配合物分子 (图 1a), 相应的键长和键角略有差异。从图 1a 和图 2a 中可以看出, 配合物 **1** 和 **2** 的结构相似, 在 **1** 和 **2** 的分子结构中存在对称中心, Cu(II)和 Ni(II)离子位于对称中心, 分别与大环配体 L 的 4 个氮原子及位于大环平面轴向的 2 个 Cl⁻配位, 形成八面体的配位模

式, 4 个配位氮原子位于赤道平面上, 2 个配位氯原子则位于轴向位置。配合物 **1** 的平面 Cu-N 键长(0.200 0(2)和 0.201 1(2) nm)略短于配合物 **2** 的平面 Ni-N 键长(0.205 32(12)和 0.205 91(11) nm), 而配合物 **1** 的轴向 Cu-Cl 键长(0.282 64(12) nm)则比配合物 **2** 的轴向 Ni-Cl 键长(0.253 30(6) nm)要长的多, 这是由于 Cu(II)的姜-泰勒效应导致的结构畸变。配合物 **1** 和 **2** 沿 *a* 轴的晶胞堆积图分别示于图 1b 和图 2b。

配合物 **3** 和 **4** 的结构单元分别由阳离子[NiL]²⁺和[[NiLH₂]⁴⁺与阴离子 ClO₄⁻组成(图 3a 和图 4a)。配合

图 1 (a)配合物 **1** 的分子结构图(略去水分子)和(b)晶胞堆积图Fig.1 (a) Molecular structure and (b) packing arrangement in the unit cell for **1**图 2 (a)配合物 **2** 的分子结构图和(b)晶胞堆积图Fig.2 (a) Molecular structure and (b) packing arrangement in the unit cell for **2**图 3 (a)配合物 **3** 的分子结构图和(b)晶胞堆积图Fig.3 (a) Molecular structure and (b) packing arrangement in the unit cell for **3**

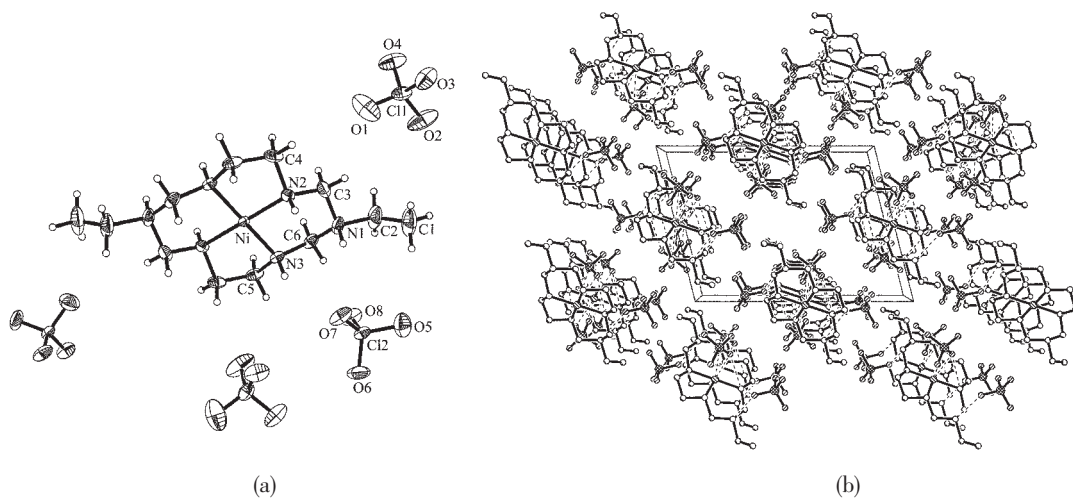


图 4 (a)配合物 4 的分子结构图和(b)晶胞堆积图

Fig.4 (a) Molecular structure and (b) packing arrangement in the unit cell for 4

物分子中存在对称中心, Ni(II)离子正好位于对称中心。在配合物 3 和 4 中, Ni(II)与大环配体上的 4 个氮原子以平面正方形的配位方式配位。配合物 3 和 4 的 Ni-N 键长分别是 0.193 85(15) 和 0.194 01(15) nm, 与 0.194 2(3) 和 0.195 0(3) nm, 两者的 Ni-N 键长几乎一致。值得注意的是, 两者乙基侧链的键长、键角和构型的区别: 配合物 3 的 C(1)-C(2)、N(1)-C(2)、N(1)-C(3)、N(2)-C(3) 和 N(1)-C(6)^a(^a1-x, 1-y, -z) 的键长分别为 0.150 1(4)、0.147 5(3)、0.141 7(3)、0.151 2(3) 和 0.142 3(3) nm; N(1)-C(2)-C(1)、C(3)-N(1)-C(2)、C(6#1)-N(1)-C(2) 和 C(3)-N(1)-C(6)^a 的键角分别为 112.9(2)°、115.99(19)°、117.07(19)° 和 113.97(18)°, 其侧链的形状与配合物 1 和 2 的相似, 不与大环配体平面共面, 折叠成了一定的角度。而配合物 4 的 C(1)-C(2)、N(1)-C(2)、N(1)-C(3)、N(2)-C(3) 和 N(1)-C(6) 的键长分别为 0.147 4(7)、0.153 9(7)、0.149 4(7)、0.147 3(6) 和 0.147 3(7) nm; C(1)-C(2)-N(1)、C(3)-N(1)-C(2)、C(6)-N(1)-C(2) 和 C(6)-N(1)-C(3) 的键角分别为 112.6(5)°、111.1(5)°、105.1(4)° 和 113.6(3)°, 这些键长和键角的改变使得其侧链的形状与其他 3 种配合物不同: 侧链与大环平面共面。这是因为配合物 3 中存在的 4 个仲胺氮和 2 个叔胺氮, 叔胺碱性强于仲胺, 叔胺更易质子化, 在强酸性条件下叔胺质子化得到配合物 4。导致空间构型不同的原因是, 由于质子化后氢氮间电子对与碳氮间电子对相互排斥比质子化前的孤电子对与碳氮间电子对相互排斥作用要小, 质子化的氮原子与周围相邻的碳原子的键角(C(3)-N(1)-C(2)、C(6)-N(1)-C(2) 和 C(6)-N(1)-C(3))减小了, 而侧链的键角 C(1)-C(2)-N(1)增大了, 变为更“平伏”了, 所有

这些作用使得乙基侧链被“推压”到与大环平面共面。

在配合物 3 沿 *a* 轴的堆积图(图 3b)中, 由于大环侧链乙基的疏水作用, 使得大环分子以“面对面”的方式堆积, 并且沿 *a* 轴形成了以金属离子键合的大环通道, 所有的 ClO₄⁻ 都包在通道里, 并与 Ni(II) 和大环配合物有弱的相互作用, 连接形成了三维的空间结构。而在配合物 4 沿 *a* 轴的堆积图(图 4b)中, 虽然存在乙基侧链的疏水作用, 但由于 ClO₄⁻ 的氧原子与氮上的氢原子有氢键作用, 以至于该化合物没有以“面对面”平行堆积方式连接成三维空间结构。

参考文献:

- [1] (a) Strothkamp K G, Lippard S J. *Acc. Chem. Res.*, **1982**, *15*: 318~326
(b) Pierre J L, Chautemps P, Refaif S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*: 1965~1973
(c) Lehn J M. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1988**, *27*: 89~112
(d) Fenniri H, Lehn J M. *Chem. Commun.*, **1993**: 1819~1821
(e) Lu T B, Zhuang X M, Li Y W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*: 4760~4761
- [2] (a) Kou H Z, Jiang Y B, Zhou B C, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*: 3271~3276
(b) Suh M P, Choi H J, So S M, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*: 676~678
(c) Suh M P, Ko J W, Choi H J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*: 10976~10977
(d) Ko J W, Min K S, Suh M P. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*: 2151~2157
(e) Min K S, Suh M P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**: 449~455

- (f)Min K S, Suh M P. *Chem. Eur. J.*, **2001**,**7**:303~313
- (g)Choi H J, Suh M P. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**:6309~6312
- (h)Choi H J, Suh M P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:10622~10628
- (i)Lu T B, Xiang H, Su C Y, et al. *New J. Chem.*, **2001**,**25**:216~217
- (j)Lu T B, Xiang H, Chen S, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **1999**,**9**:165~178
- (k)Lu T B, Xiang H, Luck R L, et al. *Cryst Eng. Comm.*, **2001**, **3**:42~43
- (l)LU Tong-Bu(鲁统部), XIANG Hua(向 华), LI Xiao-Yan (李晓燕), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2000**,**21**:187~189
- (m)Liu J, Lu T B, Xiang H, et al. *Cryst Eng. Comm.*, **2002**,**4**: 64~67
- (n)Lu T B, Chen S, Mao Z W, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**:1068~1070
- (o)Lu T B, Xiang H, Luck R L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, **355**:229~241
- [3] (a)Kou H Z, Zhou B C, Gao S, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**: 5604~5611
- (b)Kou H Z, Zhou B C, Wang R J. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:7658~7665
- (c)Kou H Z, Zhou B C, Liao D Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:6887~6891
- (d)Kou H Z, Si S F, Gao S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**: 699~702
- (e)Xiang H, Lu T B, Chen S, et al. *Polyhedron*, **2001**,**20**:313~319
- (f)Kou H Z, Gao S, Bai O, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:6287~6294
- (g)Kou H Z, Liao D Z, Jiang Z H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**,**3**:151~154
- (h)Kou H Z, Gao S, Ma B Q, et al. *Chem. Commun.*, **2000**: 1309~1310
- (i)Kou H Z, Gao S, Ma B Q, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:713~714
- (j)Kou H Z, Bu W M, Gao S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:2996~3000
- (k)Kou H Z, Bu W M, Gao S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:2477~2480
- (l)Ballester L, Gll A M, Gutierrez A, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:2837~2842
- (m)Colacio E, Dominguez-Vera J M, Ghazi M, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:987~988
- (n)Colacio E, Dominguez-Vera J M, Ghazi M, et al. *Chem. Commun.*, **1998**:1071~1072
- (o)Ferlay S, Mallah T, Vaissermann J, et al. *Chem. Commun.*, **1996**:2481~2482
- [4] (a)Lu T B, Xiang H, Luck R L, et al. *New J. Chem.*, **2002**,**26**: 969~971
- (b)Choi H J, Lee T S, Suh M P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**,**38**:1405~1408
- [5] Suh M P, Kang S G. *Inorg. Chem.*, **1988**,**27**:2544~2546
- [6] Bruker A X S. *SAINT+*, Version 6.0, AXS[CP], Madison, WI, USA, **1999**.
- [7] Blessing R. *Acta Crystallogr.*, **1995**,**A51**:33~38
- [8] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.