

单羟基桥连的双铜(II)大环穴醚配合物 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ 的合成和结构

金祥林 童友之 刘延秋 徐筱杰 唐有祺

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

本文合成了单羟基桥连的双铜(II)大环穴醚配合物 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CHCl}_3$, 并测定与讨论了它的晶体结构. 晶体属于正交晶系, 空间群为 $D_2^4-P2_12_1$, 晶胞参数: $a = 12.749(4) \text{ \AA}$, $b = 14.361(3) \text{ \AA}$, $c = 18.064(3) \text{ \AA}$, $V = 3307.3(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. 分子结构中单羟基桥连两个二价铜离子, $\text{Cu}-\text{O}$ 平均键长为 $1.935(6) \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{OH}-\text{Cu}$ 键角为 $135.2(2)^\circ$; 铜原子的几何构型为畸变四方锥, 配体的底面为穴醚的二乙三胺亚基的三个氮原子和一个羟基桥氧原子; 顶点位置为高氯酸根的氧原子, 因为该原子同时配位于另一个铜原子, 所以分子的双铜中心存在第二个氧桥, 即较弱的高氯酸根桥; $\text{Cu}-\text{O}(\text{ClO}_3)$ 距离分别为 $3.005(9) \text{ \AA}$ 和 $2.806(8) \text{ \AA}$.

关键词: 1, 4, 7, 12, 15, 18-六氮杂环廿二烷 双铜配合物 合成 晶体结构

近十年来, 各种结构类型含氮大环多醚(冠醚及穴醚)的合成及其配合物的研究工作迅速发展, 其原因在于它们可广泛应用于小分子固定、分子催化以及与生命活动有关的化学研究. 其中, 金属离子与穴醚所得到的稳定配合物中金属离子的间距可通过的对穴醚配体的分子设计来控制, 借此, 我们可进一步研究金属离子间的相互作用(象磁耦合、电子转移、氧化还原性质的变化), 特别是这类穴醚金属配合物会具有一定的生物活性, 可作为模拟金属酶特性的重要途径.

强烈反铁磁性耦合的双铜(II)中心存在于氧合血蓝蛋白、漆酶和相似的铜蛋白中, 虽然有人提出酪氨酸的氧原子可作为铜对之间的桥配体, 但实际对这些金属蛋白配位环境情况知之甚少. 我们选用大环配体 1, 4, 7, 12, 15, 18-六氮杂环廿二烷($\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6$)合成了单羟基桥连双铜(II)穴醚配合物 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CHCl}_3$, 并测定了它的晶体结构. 这对进一步了解铜蛋白中金属之间、金属与配体间相互作用, 以及阐明双核大环穴醚对过渡金属离子的特殊选择性均会有所帮助.

实验和结构的解析

1. 配合物的合成与晶体培养

本文于1988年12月31日收到.
国家自然科学基金资助的课题.

穴醚 1, 4, 7, 12, 15, 18-六氮杂环廿二烷 ($C_{16}H_{38}N_6$) 是以二乙三胺、1, 4-丁二醇等为原料, 经九步反应合成而得⁽¹⁾。

将 74mg $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于 10ml 甲醇中, 搅拌下加入 31.4mg $C_{16}H_{38}N_6$ 白色粉末, 反应 15min, 溶液颜色为兰色, 再加入 4mg NaOH, 继续反应一天后, 过滤除杂质, 将清亮兰色滤液用三氯甲烷扩散法培养晶体, 10 天后得到兰色块状晶体, 此晶体空气中稳定, 适合作 X 射线晶体结构分析。

2. 衍射数据收集和晶体学参数

选用晶体大小 $0.4 \times 0.4 \times 0.4$ mm, 收集衍射强度在 Syntex R₃ 晶体学系统上进行, 使用 Mo K α 辐射, 石墨单色器, ω 扫描方式, 在 $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内共收集 3274 个独立反射, 其中 $F > 2.5\sigma(F)$ 的可观测反射为 2480 个。晶体学数据见表 1。

表 1 晶体学数据

Table 1 Diffraction Data for $[Cu_2(OH)(ClO_4)(C_{16}H_{38}N_6)](ClO_4)_2 \cdot CHCl_3$

orthorhombic system	
space group	$D_2^2-P2_12_12_1$
a , Å	12.749(4)
b , Å	14.361(3)
c , Å	18.064(3)
V , Å ³	3307.3(13)
Z	4
d calcd., Mg. m ⁻³	1.76
$F(000)$	1792
$\mu(MoK\alpha)$, cm ⁻¹	18.4

3. 结构的解析与精修

Cu 和与 Cu 配位的 N 坐标参数由 SHELXTL 多重解直接法指令 SOLV 解出, 从随后的快速 Fourier 合成中导出其余非氢原子的坐标参数; 氢原子的坐标参数为理论计算。修正的加权方案 $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$, 1861 个反射参与修正, 对于非氢原子的各向异性温度因子、氢原子各向同性温度因子的最终修正结果 $R = 0.0483$, $R_w = 0.0425$ 。具体结果见表 2、表 3、表 4。

结构的描述和讨论

结构分析表明, 每个不对称单位含一个分立的 $[Cu_2(OH)(ClO_4)(C_{16}H_{38}N_6)]^{2+}$ 离子 (图 1、图 2 所示), 两个 ClO_4^- , 一个 $CHCl_3$ 分子。大环内两个铜 (II) 离子有非常相似的几何构型——畸变四方锥, 配位体的底面为穴醚配体的二乙三胺亚基的三个氮原子和一个羟基桥氧原子, 顶点位置为 ClO_4^- 的氧原子, 因为该氧原子同时配位环内两个 Cu (II) 离子, 所以分子的双铜中心存在第二个氧桥; Cu—O (ClO_3) 距离分别为 3.005 (9) Å 和 2.806 (8) Å, 表明此氧原子与铜的配位很弱。

表 2 部分非氢原子坐标参数 ($\times 10^4$) 与等当热参数 ($\times 10^3$)Table 2 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$

atom	x	y	z	Ueq
Cu(1)	1439	8778	2148	43(1)
Cu(2)	4063(1)	8587(1)	2835(1)	47(1)
Cl(3)	2475(3)	6217(2)	2429(2)	79(1)
N(1)	5065(6)	9243(5)	2102(4)	49(3)
N(2)	5304(6)	7802(5)	3078(4)	52(3)
N(3)	3472(6)	8014(5)	3778(4)	48(3)
N(4)	486(7)	9420(5)	2900(4)	49(3)
N(5)	103(7)	8144(6)	1845(4)	62(4)
N(6)	1970(7)	8321(5)	1161(4)	47(3)
C(1)	6070(7)	8710(6)	2128(6)	60(4)
C(2)	6255(7)	8313(7)	2858(6)	67(4)
C(3)	5243(12)	7507(11)	3856(6)	95(7)
C(4)	4283(11)	7535(12)	4127(8)	155(9)
C(5)	2910(10)	8636(8)	4269(5)	84(5)
C(6)	1854(13)	8389(10)	4426(11)	231(12)
C(7)	1024(12)	8560(11)	4051(7)	182(9)
C(8)	844(10)	9546(8)	3690(6)	84(5)
C(9)	-569(8)	9008(7)	2868(6)	61(4)
C(10)	-764(8)	8716(7)	2060(6)	77(5)
C(11)	176(11)	7981(12)	1039(7)	110(7)
C(12)	1150(12)	7823(13)	808(8)	160(10)
C(13)	2479(9)	9040(7)	692(6)	73(5)
C(14)	3483(10)	8763(8)	393(7)	103(6)
C(15)	4347(10)	8624(7)	903(5)	81(5)
C(16)	4730(9)	9513(7)	1358(5)	62(4)
O(1)	2771(5)	9195(4)	2516(3)	42(2)
O(31)	2829(11)	7102(6)	2323(5)	165(6)
O(32)	2675(10)	5633(7)	1878(6)	179(6)
O(33)	2891(10)	5862(7)	3062(7)	170(6)
O(34)	1338(11)	6237(9)	2494(7)	185(7)

表 3 部分化学键键长 (只含 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$)Table 3 Bond Length (Å) for $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$

bond length (Å)			
Cu(1)—N(4)	2.043(8)	Cu(1)—N(5)	2.007(9)
Cu(1)—N(6)	2.016(7)	Cu(1)—O(1)	1.919(6)
Cu(2)—N(1)	2.068(8)	Cu(2)—N(2)	1.992(8)
Cu(2)—N(3)	2.037(8)	Cu(2)—O(1)	1.951(7)
Cl(3)—O(31)	1.385(10)	Cl(3)—O(32)	1.340(11)
Cl(3)—O(33)	1.386(12)	Cl(3)—O(34)	1.392(14)
N(1)—C(1)	1.493(12)	N(1)—C(16)	1.462(12)
N(2)—C(2)	1.471(12)	N(2)—C(3)	1.471(14)
N(3)—C(4)	1.393(16)	N(3)—C(5)	1.448(13)
N(4)—C(8)	1.510(13)	N(4)—C(9)	1.469(13)
N(5)—C(10)	1.430(14)	N(5)—C(11)	1.477(15)
N(6)—C(12)	1.418(18)	N(6)—C(13)	1.485(13)
C(1)—C(2)	1.457(15)	C(3)—C(4)	1.318(20)
C(5)—C(6)	1.421(21)	C(6)—C(7)	1.279(23)
C(7)—C(8)	1.576(20)	C(9)—C(10)	1.538(14)
C(11)—C(12)	1.329(21)	C(13)—C(14)	1.445(17)
C(14)—C(15)	1.451(17)	C(15)—C(16)	1.596(15)
Cu(1)—O(31)	3.005(9)	Cu(2)—O(31)	2.806(9)

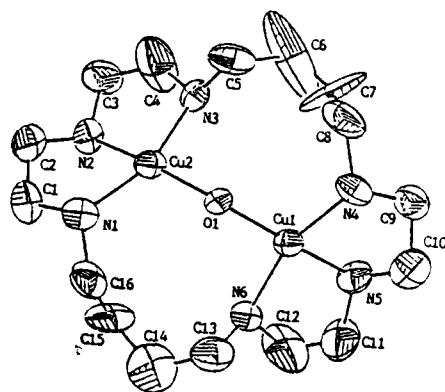
图 1 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$ 的立体构型与原子编号 (不含桥 ClO_4)Fig.1 Diagram of the molecular geometry of the $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$ cation, the perchlorate are omitted

表 4 部分键角 (只含 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$)Table 4 Bond Angles (deg.) for $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$

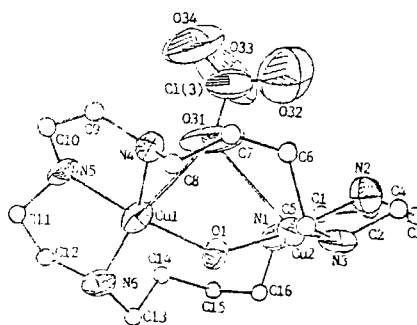
bond angles (deg.)			
N (4)—Cu(1)—N (5)	83.1(3)	N (4)—Cu(1)—N (6)	159.1(3)
N (5)—Cu(1)—N (6)	84.0(3)	N (4)—Cu(1)—O (1)	99.0(3)
N (5)—Cu(1)—O (1)	170.7(3)	N (6)—Cu(1)—O (1)	96.4(3)
N (1)—Cu(2)—N (2)	84.7(3)	N (1)—Cu(2)—N (3)	161.5(3)
N (2)—Cu(2)—N (3)	83.2(3)	N (1)—Cu(2)—O (1)	97.4(3)
N (2)—Cu(2)—O (1)	171.5(3)	N (3)—Cu(2)—O (1)	96.6(3)
O(31)—Cl(3)—O(32)	112.6(7)	O(31)—Cl(3)—O(33)	106.9(7)
O(32)—Cl(3)—O(33)	106.3(7)	O(31)—Cl(3)—O(34)	111.3(8)
O(32)—Cl(3)—O(34)	108.2(8)	O(33)—Cl(3)—O(34)	111.4(8)
Cu(2)—N (1)—C (1)	106.1(5)	Cu(2)—N (1)—C(16)	121.9(6)
C (1)—N (1)—C(16)	114.6(8)	Cu(2)—N (2)—C (2)	108.2(6)
Cu(2)—N (2)—C (3)	109.4(7)	C (2)—N (2)—C (3)	116.4(9)
Cu(2)—N (3)—C (4)	107.6(7)	Cu(2)—N (3)—C (5)	116.5(6)
C (4)—N (3)—C (5)	113.3(9)	Cu(1)—N (4)—C (8)	120.2(7)
Cu(1)—N (4)—C (9)	109.7(6)	C (8)—N (4)—C (9)	111.3(8)
Cu(1)—N (5)—C(10)	108.8(6)	Cu(1)—N (5)—C(11)	106.7(7)
C(10)—N (5)—C(11)	114.1(9)	Cu(1)—N (6)—C(12)	108.3(8)
Cu(1)—N (6)—C(13)	115.1(6)	C(12)—N (6)—C(13)	114.6(9)
N (1)—C (1)—C (2)	111.6(8)	N (2)—C (2)—C (1)	107.9(8)
N (2)—C (3)—C (4)	113.2(12)	N (3)—C (4)—C (3)	122.5(13)
N (3)—C (5)—C (6)	115.9(11)	C (5)—C (6)—C (7)	129.0(16)
C (6)—C (7)—C (8)	120.8(14)	N (4)—C (8)—C (7)	109.1(9)
N (4)—C (9)—C(10)	107.2(8)	N (5)—C(10)—C (9)	106.8(8)
N (5)—C(11)—C(12)	113.3(12)	N (6)—C(12)—C(11)	117.4(14)
N (6)—C(13)—C(14)	114.2(9)	C(13)—C(14)—C(15)	118.2(10)
C(14)—C(15)—C(16)	116.7(9)	N (1)—C(16)—C(15)	110.5(8)
Cu(1)—O (1)—Cu(2)	135.2(3)	O(31)—Cu(1)—N (4)	130.0(4)
O(31)—Cu(1)—N (5)	99.6(5)	O(31)—Cu(1)—N (6)	68.6(5)
O (1)—Cu(1)—O(31)	72.1(5)	O(31)—Cu(2)—N (1)	118.8(6)
O(31)—Cu(2)—N (2)	95.0(4)	O(31)—Cu(2)—N (3)	76.2(5)
O (1)—Cu(2)—O(31)	76.7(5)		

围绕 Cu(1)、Cu(2)离子的 Cu—N 键长及相应键角值均属正常。单羟基氧桥连两个 Cu (II) 离子, Cu—O 平均键长为 1.935 (6) Å, 与其他单、双羟基桥铜配合物的相应键长相吻合, 但 Cu (1) —O (1) —Cu (2) 键角值为 135.2(3)°, 远大于双羟基桥铜配合物, 却接近

于单羟基桥双铜配合物的对应值^[2,3,4]。

Fig. 2 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$
的立体构型与原子编号

Fig. 2 Molecular geometry of the
 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$
cation



迄今,对单羟基桥双铜(II)离子配合物的结构研究甚少,而双羟基桥双铜(II)配合物的报道较为多见。由于对两个单原子桥的空间限制,在双羟基桥配合物中发现的 Cu—O—Cu 键角范围通常为 $96^\circ \sim 105^\circ$ 。在已知结构的单羟基桥双铜(II)配合物中, $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ 的 Cu—O—Cu 键角为 $141.6(3)^\circ$ ^[4]; $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ 的对应键角值为 $143.7(2)^\circ$ ^[2,3];均与我们所研究的配合物数值相近,一些烷氧基桥连双铜(II)配合物也显示类似的键角值。

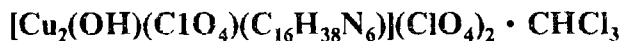
作为桥连配体的 ClO_4^- 具有正常的几何构型,其中的 O(31)同时与两个 Cu(II)离子在四方锥轴向微弱配位,其与铜的键长远大于类似配合物 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2)]^{2+}$ 中 ClO_4^- 以两个氧原子分别在四方锥轴向配位的 Cu—O 键长,说明铜配位构型具有相当的平面四方成份。在溶液状态,此 ClO_4^- 可能全脱离双铜中心。我们还注意到, ClO_4^- 与两个 Cu(II)配位是不对称的,相应地,羟基桥连双铜中心也是不对称的,由键长值可知,轴向 Cu—O 配位能力的加强削弱了底面 Cu—O 的配位能力。

桥氧原子处于配位底平面,恰好与含不成对电子的铜(II) dx^2-y^2 轨道有效重叠,该羟基氧原子轨道有较大 sp 性质,使得双铜(II)之间磁偶合作用有效存在;而桥连 ClO_4^- 的氧与铜配位的轨道是与含不成对电子的 dx^2-y^2 轨道互为垂直,通过该途径对磁偶合的贡献很小,正如类似的羟基氧处于畸变四方锥底面的单羟基桥双铜(II)配合物^[2]一样,可以预计 $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)]^{2+}$ 亦会显示强烈的反铁磁偶合作用。双核铜(II)对间距、反铁磁偶合性质等许多迹象表明,在具有强烈反铁磁偶合 ($J < -500\text{cm}^{-1}$) 双铜(II)中心的金属蛋白中,除去烷氧、酚氧原子可作为双铜(II)间的桥配体稳定存在之外,羟基氧原子也同样可考虑作为生物体内双核铜(II)中心桥配体的选择对象。

参 考 文 献

- (1) Martin, A.E., Bulkowski, J.E., *J. Org. Chem.*, **47**, 415 (1982).
- (2) Coughlin, P.K., Lippard, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3228 (1981).
- (3) Coughlin, P.K., Lippard, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2328 (1984).
- (4) Haddad, M.S., Wilson, S.R., Hodgson, D.J., Hendrickson, D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 384 (1981).

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE
BINUCLEATING MACROCYCLIC MONOHYDROXO-BRIDGED
DICOPPER(II) COMPLEX**



Jin Xianglin Tong Youzhi Liu Yanqiu Xu Xiaojie Tang Youqi

(*Institute of Physical Chemistry, Beijing University, Beijing 100871*)

This article reports the synthesis and structure of the binucleating macrocyclic monohydroxo-bridged dicopper(II) complex $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)[\text{A}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{A} = 1,4,7,12,15,18$ -hexaazacyclodocosane). The structure of complex was revealed by X-ray analysis of single crystal, orthorhombic system, space group $D_2^4-2_12_12_1$, with $a = 12.749(4)\text{\AA}$, $b = 14.361(3)\text{\AA}$, $c = 18.064(3)\text{\AA}$, $V = 3307.3(13)\text{\AA}^3$, and $Z = 4$. The (μ -hydroxo)dicopper(II) unit is characterized by short Cu-O bond lengths of 1.919 (6) and 1.951 (7) $\text{\AA}$ and a Cu-OH-Cu angle of $135.2(2)^\circ$. The geometry around the copper atoms is distorted square pyramidal with the basal plane positions occupied by three ring nitrogen atoms and one hydroxide oxygen atom, and the two copper cations weakly bond the same oxygen atom of the bridging perchlorate group (Cu(1)-O(31) = 3.005(9) $\text{\AA}$, Cu(2)-O(31) = 2.806 (9) $\text{\AA}$).

Keywords: 1,4,7,12,15,18-hexaazacyclodocosane dicopper complex synthesis crystal structure