

⑪
58-62铅(II)与三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺
配合物的合成及晶体结构的研究

张智慧 卜显和 朱志昂 陈荣梯 0614.433

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文合成了标题配合物 $[\text{Pb}(\text{TLA}) \cdot \text{NO}_3] \cdot \text{NO}_3$ (TLA = 三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺), 对其红外光谱及晶体结构进行了研究。结果表明, 晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数如下: $a = 10.234(2) \text{ \AA}$, $b = 15.347(3) \text{ \AA}$, $c = 15.395(3) \text{ \AA}$, $\beta = 99.93(2)^\circ$, $V = 2382(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.85 \text{ kg/m}^3$ 。晶体采用直接方法和 Fourier 合成解出, 经全矩阵最小二乘法对原子参数进行结构修正, 最后的偏差因子 $R = 0.043$, $R_w = 0.054$ 。单晶结构表明, 中心铅离子是处于四方单锥配位环境, 由三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺的四个氮原子和一个硝酸根的氧原子形成了五配位的几何构型。

关键词: 铅(II)配合物 晶体结构 三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺

铅(II)配合物 TLA

在研究单核及多核配合物生物活性的同时, 对毒物的研究也成为十分重要的研究课题。随着现代化水平的不断提高, 铅及其化合物的应用量也迅速增加, 这就给环境和人类带来了严重的污染和毒害。铅化合物对人类的毒害通常由食物、饮品以及对散布在空气中的铅化合物(例如汽车废气)的吸收进入人体, 而吸入体内的铅及其化合物排泄很慢, 因而造成在体内的积累, 对人体的各器官, 诸如肝、肾、脾、骨骼、大脑及心脏等产生了毒害。铅中毒会引起造血功能、神经及消化系统综合症^[1,2]。而铅的毒性一般是由于它与蛋白质、酶及细胞膜中的硫、磷、氧、氮等发生键合, 使这些酶例如乙酰胆碱酶、磷酸酶等失去功能^[3]。由此可见, 研究促使铅形成易排泄物而从体内及时排出就成为十分有意义的课题。由这个目的出发, 我们首先设计并选中的是三角架型配体—三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺(TLA)(见图1)。

三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺是一种含氮的三角架多齿配体, 此类配体可以与许多金属离子配合组装成一些新的配合物作为生物模拟体系。例如, 铁与三(2-吡啶基甲基)胺的配合物曾经作为甲基单氧化酶(MMO)的模拟体系而被研究^[4,5], 铜与同种配体的配合物作为铜蛋白的模拟体系而被研究^[6], 本文报道 Pb(II) 与 TLA 配体生成一种新配合物的合成和晶体结构

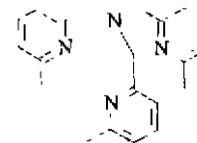


图1 配体 TLA 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of TLA

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

- 收稿日期: 1996-01-15, 收修改稿日期: 1996-07-26。
南开大学元素有机化学研究所重点实验室资助课题。
- 通讯联系人。
第一作者: 张智慧, 女, 49岁, 副教授, 研究功能配合物的结构、性能及其应用。

合成所用的试剂和溶剂均为市售分析纯试剂,未经进一步处理而直接应用。红外光谱使用 Nicolet 170 SX FT-IR 红外光谱仪测定, KBr 压片。元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪。单晶结构使用 Enraf-Nonius CAD-A 四圆衍射仪测定。

1.2 配合物的合成

按文献方法合成了三(2-(6-甲基吡啶基)甲基)胺(TLA)配体^[7]。配合物[Pb(TLA)·NO₃]₂·NO₃(1)按如下方法合成:将硝酸铅(0.165 g, 0.5 mmol)溶于无水甲醇(40 cm³)中,在搅拌下慢慢加入溶有 TLA(0.166 g, 0.5 mmol)的甲醇溶液中(80 cm³),回流半小时,然后将反应液趁热过滤,将滤液放置在室温下,待溶剂慢慢挥发可得适合于单晶测试的无色晶体。对配合物 PbC₂₁H₂₄N₆O₆ 进行元素分析,结果为:实验值:C, 37.81%; H, 3.71%; N, 12.59%; 理论计算值:C, 37.99%; H, 3.65%; N, 12.67%。

1.3 配合物的单晶 X 射线结构分析

取大小为 0.2 × 0.25 × 0.3 mm 的单晶置于 Enraf-Nonius CAD-4 衍射仪上,使用经过石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)。在 $2^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ 范围内,以 $\omega-2\theta$ 扫描方式,在室温(299 ± 1K)下共收集 2641 个独立衍射点,其中 1855 个可观测衍射点 [$I \geq 3\sigma(I)$]。全部强度数据均经过 LP 因子校正及经验吸收校正。

该晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, $a=10.234(2) \text{ \AA}$, $b=15.347(3) \text{ \AA}$, $c=15.395(3) \text{ \AA}$, $\beta=99.93(2)^\circ$, $V=2382(2) \text{ \AA}^3$, $M_r=663.65$, $Z=4$, $\rho_c=1.85 \text{ kg/m}^3$, $\mu=71.3 \text{ cm}^{-1}$, $F(000)=1288$ 。

晶体结构由直接法(MULTAN 82)解出。根据 E—图确定了大部分的非氢原子的位置,剩余的非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,最终的一致性因子为 $R=0.043$ 和 $R_w=0.054$ 。在最终的差值 Fourier 图上最高峰和最低峰分别为 0.93 和 -1.14 e \AA^{-3} , $S=2.89$, $(1/\sigma)_{\text{min}}=0.62$ 。以上全部计算是在 PDP 11/44 计算机上用 SDP-PLUS 程序包完成的。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

自由配体 TLA 中的吡啶环的振动谱带出现在 1592 cm^{-1} 、 1465 cm^{-1} 强带,当 TLA 与 Pb(Ⅱ)发生配位后,吡啶环的 1592 cm^{-1} 带发生了分裂,分裂为 1600 cm^{-1} 和 1576 cm^{-1} 两个强带,说明在配合物中三个吡啶环的配位情况并不完全相同。在配合物的 IR 谱图上出现了新的强谱带(1382 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} , 1290 cm^{-1}),这是参加配位的和未参加配位的硝酸根的振动特征带,由于两种硝酸根的谱带有所重叠,谱带较宽。在 3437 cm^{-1} 出现了水分子的伸缩振动宽峰,但并未发现水分子的面内振动峰,说明水并未参加配位^[8]。

2.2 配合物的晶体结构

表 1 列出了非氢原子坐标和热参数,表 2 列出了重要的键长和键角数据。配合物(1)的晶体结构和晶胞堆积见图 2 和图 3。由图 2 可以看出,中心原子 Pb(Ⅱ)是处于四方单锥配位环境,由 TLA 配体的三个吡啶氮原子和一个烷基胺氮原子以及配位硝酸根的一个氧原子形成了五配位的几何构型, O12, N1, N2, N3 为四方单锥的底,烷基胺氮原子为顶点。从键长来看,

Pb-N 键长在 2.5~2.7 Å 范围内,类似于其他铅的含氮配合物的 Pb-N 键长^[9]。Pb(Ⅰ)与烷基胺氮的键长[2.545(11) Å]略短于 Pb(Ⅰ)与吡啶氮的键长(2.613~2.676 Å),这是由于烷基胺上的氮较吡啶环上的氮碱性大,配位能力强,与中心原子 Pb(Ⅰ)结合较吡啶氮原子紧。化合物中存在两种状态的硝酸根,一个参与配位的硝酸根,Pb 与其中一个氧配位,Pb-O(12)的键长为 2.558(15) Å,属正常配位键。Pb·····O(13)距离为 2.771 Å,由于距离较远而未发生配位,因此,在配合物中,硝酸根与 Pb(Ⅰ)以单齿配位。由图 3 可以看出,Pb(NO₃)₂ 提供的另一个硝酸根对中心 Pb(Ⅰ)原子也有明显的作用,其中 Pb·····O(21)与 Pb·····O(23)的距离分别为 3.062 和 2.978 Å。从键角看,由于硝酸根的空间作用,使得角 N(1)-Pb-O(12)=144.2(4)°,角 N(1)-Pb-N(2)为 86.6(4)°,角 N(1)-Pb-N(3)为 72.6(5)°,角 O(12)-Pb-N(2)为 72.8(4)°,角 O(12)-Pb-N(3)为 99.0(5)°,较正常构型发生一定偏差,这些数值说明,配合物的构型发生了一定程度的扭曲,但所有键长键角均为正常配位。

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)和热参数($\times 10^3 \text{ \AA}^2$)Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$)

atoms	x	y	z	<i>f</i> eq
Pb	3159(1)	3259(1)	6695(1)	43(1)
N	1130(11)	2321(8)	6155(9)	32(2)
N(1)	2942(12)	2936(9)	4967(10)	44(2)
N(2)	907(12)	4091(9)	6301(10)	41(2)
N(3)	3753(13)	1614(9)	6521(11)	53(2)
C(1)	833(15)	2329(11)	5175(12)	47(2)
C(2)	-54(14)	2646(10)	6449(13)	49(2)
C(3)	1414(15)	1420(10)	6508(13)	46(2)
C(11)	2022(15)	2311(12)	4733(13)	53(2)
C(12)	2097(18)	1697(14)	4083(15)	71(2)
C(13)	3180(18)	1765(15)	3625(14)	76(2)
C(14)	4110(18)	2376(14)	3893(15)	72(2)
C(15)	3965(16)	2991(12)	4550(13)	54(2)
C(16)	4932(18)	3741(15)	4796(15)	71(2)
C(21)	-173(14)	3655(10)	6379(12)	41(2)
C(22)	-1377(16)	4040(12)	6367(13)	55(2)
C(23)	-1426(16)	4963(11)	6366(15)	61(2)
C(24)	-307(16)	5417(12)	6288(13)	56(2)
C(25)	860(16)	4972(10)	6219(12)	48(2)
C(26)	2102(16)	5445(12)	6068(14)	58(2)
C(31)	2706(16)	1069(10)	6349(13)	48(2)
C(32)	2812(18)	201(12)	6108(14)	63(2)
C(33)	4105(18)	-98(14)	6060(16)	77(2)
C(34)	5761(17)	445(13)	6213(15)	71(2)
C(35)	4974(16)	1312(12)	6469(14)	56(2)
C(36)	6153(17)	1944(14)	6627(16)	78(2)
N(11)	2849(14)	2828(10)	8576(11)	53(2)
O(11)	2656(13)	2752(10)	9353(10)	77(2)
O(12)	1977(12)	3130(10)	8024(10)	72(2)
O(13)	3860(13)	2525(10)	8354(10)	77(2)
N(12)	4545(13)	5192(10)	2558(12)	59(2)
O(21)	4327(15)	5634(12)	3113(12)	105(2)
O(22)	3780(16)	4609(12)	2205(14)	126(2)
O(23)	5470(13)	5375(10)	2123(12)	91(2)

表 2 部分键长和键角

Table 2 Important Bond Lengths and Bond Angles

bond		lengths (Å)	
Pb-N	2.545(11)	N-C(2)	1.453(21)
Pb-N(1)	2.676(15)	N-C(3)	1.496(20)
Pb-N(2)	2.613(12)	C(1)-C(11)	1.493(25)
Pb-O(12)	2.558(15)	C(2)-C(21)	1.555(23)
N-C(1)	1.486(23)	C(3)-C(31)	1.487(24)
bond		angles (°)	
N-Pb-N(1)	69.4(4)	N-Pb-O(12)	75.3(4)
N-Pb-N(2)	64.1(4)	N(1)-Pb-O(12)	144.2(4)
N(1)-Pb-N(2)	86.6(4)	N(2)-Pb-O(12)	72.8(4)
N(1)-Pb-N(3)	72.6(5)	N(3)-Pb-O(12)	99.0(5)
N(2)-Pb-N(3)	131.1(4)	Pb-N-C(1)	109.9(9)

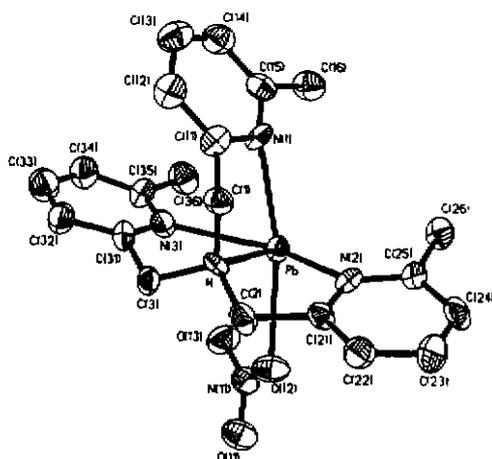
图 2 [Pb(TLA)·NO₃]·NO₃的晶体结构图

Fig. 2 ORTEP view and labeling scheme for [Pb(TLA)·NO₃]·NO₃

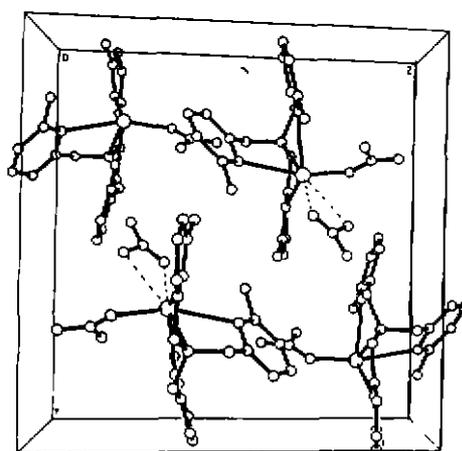


图 3 配合物分子在晶胞中的排布

Fig. 3 Arrangement of the complex (1) in unit cell

参 考 文 献

- [1] Abu-Dari, K.; Hahn, E.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1519.
- [2] 郭德威, 生物无机化学, 天津: 天津科技出版社, 1990, 22 页.
- [3] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Oxford, UK, 1984.
- [4] Dong, Y.; Fuji, H.; Hendrich, M. P. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2778.
- [5] Chou, Y. M.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7567.
- [6] Wei, N.; Murthy, N. N.; Karlin, K. D. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6093.
- [7] De Mota, M. M.; Rodgers, J.; Nelson, S. M. *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2036.
- [8] 中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外与拉曼光谱, 第三章, 化学工业出版社, 1986.
- [9] Battaglia, L. P.; Ferrarri, M. B.; Boggia, R. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *215*, 85.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE
COMPLEX OF LEAD(I) WITH TRIS(2-(6-METHYLPYRIDYL)
METHYL) AMINE**

Zhang Zhihui Bu Xianhe Zhu Zhiang Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The new complex $[\text{Pb}(\text{TLA})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (TLA = tris(2-(6-methylpyridyl)methyl)amine) has been synthesized and characterized. Its crystal structure has been determined by X-ray diffraction method. The crystal is monoclinic system, and $P2_1/n$ space group. The crystal cell parameters are found to be $a=10.234(2)$, $b=15.347(3)$, $c=15.395(3)$ Å, $\beta=99.93(2)^\circ$, $V=2382(2)$ Å³, $Z=4$, $D_c=1.85$ kg/m³. The structure was solved by directed methods and Fourier syntheses. Final refinement by full matrix least-squares methods carried out. Convergence resulted in final unweighted and weighted agreement factors of 0.043 and 0.054. The Pb(I) ion lies in a distorted square-pyramid environment composed of three N_{pyridyl} and N_{amine} from TLA ligand and one oxygen atom from nitrate group.

Keywords: lead(I) complex crystal structure tris(2-(6-methylpyridyl)methyl)amine
amine