

[Cu(TOL)₄]Cl₂ · 2C₂H₅OH · 2H₂O 的合成和晶体结构

张培志^{*,1} 吴 军² 龚钰秋² 胡秀荣³ 顾建明³

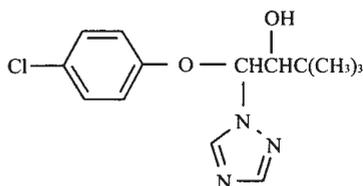
(¹ 浙江科技学院生物与化学工程学系, 杭州 310012)

(² 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(³ 浙江大学分析测试中心, 杭州 310028)

关键词: 三唑醇 铜(II)配合物 合成 晶体结构
分类号: O614.121 O611.4

三唑醇 (Triadimenol, 简写 TOL) 是一内吸性的广谱低毒杀菌剂, 主要用于禾谷类作物, 腥黑穗病、丝黑穗病、散黑穗病、白粉病、锈病等病害的防治^[1-3]。其化学名称为 1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丁基-2-醇, 结构式如下:



以农药为配体的金属配合物近年来逐渐被人重视^[4,5], 它不仅保持了某些金属离子的杀菌特性, 扩大了杀菌谱, 而且作为一种缓释技术, 使农药具有提高持效、延长半衰期、降低对哺乳动物的毒性以及使农药从非内吸性转化为内吸性等优越性。铜化合物作为杀菌剂使用已有 60 多年的历史, 至今仍无抗性, 由于其广谱、低毒, 对人、畜、植物安全等特点, 仍是现农用杀菌剂的主要品种^[6,7]。研究三唑醇和铜配合物的制备, 以及相互作用后可能发生的分子结构的变化规律, 对揭示结构与生物活性之间的关系意义重大。本文首次报道标题化合物的合成, 用元素分析、红外光谱、热分析等方法确定该配合物的组成和结构, 并用单晶 X-射线衍射仪测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂: 配体三唑醇由三唑酮按文献^[8]还原而成, 经提纯得到白色固体, 熔点: 112 ~ 114°C (文献值 112 ~ 116°C), 其它试剂均为分析纯。

主要仪器: Rigaku RAXIS-RAPID 单晶衍射仪, Carlo-Erba EA1110 元素分析仪, Bruker vector 22 红外光谱仪, TGA7 型热分析仪。

1.2 标题化合物的合成

按物质的量比 1:4 称取一定量的 CuCl₂ · 2H₂O 和三唑醇, 分别溶于无水乙醇中, 在回流温度下将 CuCl₂ 溶液逐滴加入三唑醇溶液中。搅拌反应 16h, 无沉淀析出, 冷却, 静置过夜后有蓝色浑浊产生。过滤, 滤液在室温下自然缓慢挥发, 数天后析出适合于 X 射线衍射分析用的蓝色单晶。元素分析: C₆₀H₈₈N₁₂O₁₂Cl₆Cu (M = 1445.6), 计算值 (%): C 49.85, H 6.13, N 11.63; 实测值 (%): C 50.05, H 5.88, N 12.38。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.34mm × 0.30mm × 0.10mm 的完整单晶, 置于 Rigaku RAXIS RAPID Image Plate 衍射仪上, 采用 Mo K α 射线 ($\lambda = 0.07107\text{nm}$) 石墨单色器进行测定。晶体距 IP 板的距离为 127.40mm, 扫描范围: $2.47^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$, $h = -11 \sim 11$, $k = -14 \sim$

收稿日期: 2003-04-08。收修改稿日期: 2003-06-02。

浙江省自然科学基金 (No. 201004) 和浙江省教育厅基金 (No. 20010436) 资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: zhangpz@sohu.com

第一作者: 张培志, 女, 40 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 配位化学和应用化学。

14, $l = -20 \sim 20$, 以 ω 扫描方式, 分二段回摆 (ω : $130.0^\circ \sim 190.0^\circ$, $0.0^\circ \sim 160.0^\circ$), 共收集 44 幅图, 获得独立衍射点 6429 个 ($R_{int} = 0.024$), 其中可观察点 5362 个 ($I > 2\sigma(I)$)。衍射数据经 L_p 校正, 用直接法进行晶体结构解析^[9], 随后用数轮差值 Fourier 合成法确定非氢原子和氢原子位置, 对全部非氢原子坐标进行了各向异性参数全矩阵的最小二乘法修正, 氢原子采用各向同性参数跨骑修正, 参与修正的变量为 402 个, 衍射数目与变量参数之比为 15.99, 最终结构偏离因子 $R_1 = 0.0692$, $wR_2 = 0.1845$, $s = 1.042$, $\omega = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0989P)^2 + 2.5100P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.000$, 最终的差值电子密度最大值为 $176e \cdot nm^{-3}$, 最小值为 $-590e \cdot nm^{-3}$ 。数据还原、结构解析及其精修的计算均采用 Rigaku Crystal Structure 3.0 软件包完成。

CCDC: 210089。

2 结果与讨论

2.1 标题化合物的谱学表征

IR 分析: 配体在 $3245cm^{-1}$ 附近有一 O-H 吸收峰, 形成配合物后在 $3424cm^{-1}$ 处获得加强和加宽, 这是水分子、乙醇及配体的 O-H 峰在此位置重叠所致; 配合物在 $3134cm^{-1}$ 、 $1586cm^{-1}$ 、 $1522cm^{-1}$ 的主要特征吸收峰分别归属于不饱和的 $=C-H$ 、 $C=N$ 及 $C=C$ 振动, 与配体三唑醇相比, 它的不饱和 $C=N$ 、 $C=C$ 峰位置分别紫移 $2cm^{-1}$ 、 $9cm^{-1}$, 表明配合物的形成对三唑环上电子密度的改变起了一定的作用。

热重分析在氮气气氛中进行, 以 Al_2O_3 为参比

物, 升温速度为 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 。配合物的热分解明显分为三步。分解从 $60^\circ C$ 开始, 到 $146^\circ C$ 失重为 9.3%, 这一温度区间对应于配合物失去 2 分子乙醇和 2 分子水(理论值为 8.9%); 在 $146 \sim 289^\circ C$, 配合物失重为 79.4%, 此温度范围对应于失去 4 个三唑醇配体(理论值为 81.7%); $510^\circ C$ 以后完全分解成残渣氧化铜, 残余量为 5.6%, 与理论值(5.5%)较为吻合。

2.2 晶体结构描述

配合物的分子结构见图 1, 配合物的晶体学数据列于表 1, 部分键长和键角数据列于表 2。

由分析结果可知, 配合物的分子式可表达成 $[Cu(TOL)_4]Cl_2 \cdot 2C_2H_5OH \cdot 2H_2O$, 在整个配合物分

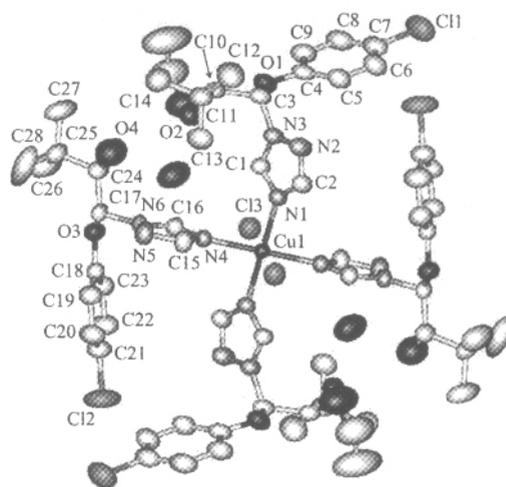


图 1 配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the complex

表 1 配合物晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data for the Complex

empirical formula	$C_{60}H_{88}N_{12}O_{12}Cl_6Cu$	structure solution	direct methods (SHELXS-97)
formula weight	1445.6	wavelength/nm	Mo $K\alpha$ 0.07107
crystal dimensions/ mm^3	$0.34 \times 0.30 \times 0.10$	crystal system	triclinic
temperature/K	$296(\pm 1)$	space group	$P\bar{1}$ (#2)
reflections collected	14181	a/nm	0.9861(2)
independent reflections	6429	b/nm	1.1930(2)
$F(000)$	755	c/nm	1.7140(3)
$\mu(Mo K\alpha)/cm^{-1}$	5.69	$\alpha/^\circ$	71.53(3)
refinement method	full-matrix least-squares on F^2	$\beta/^\circ$	81.94(3)
goodness of fit indicator	1.032	$\gamma/^\circ$	75.56(3)
max shift/error in final cycle	0.000	V/nm^3	1.848(6)
$R_1(I > 2.00\sigma(I))$	0.0692	$D_c/(g \cdot cm^{-3})$	1.295
$wR_2(I > 2.00\sigma(I))$	0.1845	Z	1
maximum peak in final diff. map/ $(e \cdot nm^{-3})$	176	$2\theta/^\circ$	50
minimum peak in final diff. map/ $(e \cdot nm^{-3})$	-590		

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths(nm) and Angles(°) for the Complex

Cu1-N1	0. 2011(3)	O4-C24	0. 1417(5)	N4-C16	0. 1323(5)
Cu1-N4	0. 2025(3)	N1-C1	0. 1318(5)	N4-C15	0. 1360(5)
O1-C3	0. 1389(5)	N1-C2	0. 1353(5)	N5-C15	0. 1304(5)
O1-C4	0. 1390(5)	N2-C2	0. 1310(5)	N5-N6	0. 1359(4)
O2-C10	0. 1409(6)	N2-N3	0. 1346(5)	N6-C16	0. 1323(5)
O3-C18	0. 1388(5)	N3-C1	0. 1326(5)	N6-C17	0. 1463(5)
O3-C17	0. 1407(5)	N3-C3	0. 1472(5)		
N1-Cu1-N1*	180. 0	C1-N3-N2	110. 7(3)	N1-C1-N3	109. 0(4)
N1-Cu1-N4	89. 62(13)	C1-N3-C3	127. 5(4)	N2-C2-N1	113. 8(4)
N1*-Cu1-N4	90. 38(13)	N2-N3-C3	121. 8(3)	O1-C3-N3	108. 1(3)
N4-Cu1-N4*	180. 0	C16-N4-C15	103. 2(3)	O1-C3-C10	109. 5(4)
C3-O1-C4	119. 7(3)	C16-N4-Cu1	125. 3(3)	N3-C3-C10	110. 4(3)
C18-O3-C17	119. 1(3)	C15-N4-Cu1	130. 6(3)	N5-C15-N4	114. 2(3)
C1-N1-C2	103. 8(3)	C15-N5-N6	102. 8(3)	N4-C16-N6	109. 7(3)
C1-N1-Cu1	128. 2(3)	C16-N6-N5	110. 1(3)	O3-C17-N6	109. 7(3)
C2-N1-Cu1	127. 8(3)	C16-N6-C17	128. 8(3)	O3-C17-C24	106. 0(3)
C2-N2-N3	102. 7(3)	N5-N6-C17	120. 9(3)	N6-C17-C24	113. 2(3)

子中, 中心离子 Cu (II) 以 dsp^2 杂化轨道分别与 4 个三唑醇分子成键, 其中每个三唑醇分子均表现为单齿配体, 与中心铜离子形成一平面正方形的铜配离子。结构显示, 配合物是以 Cu (II) 与三唑环 [N1C2N2N3C1] 中的 4- 位氮原子 N1 作用成键的, 不同于 2- 位氮原子的配位方式^[10]。形成配位阳离子后, 再与外界氯离子以电价结合形成盐。在结晶时, 带有 2 分子结晶水和 2 分子乙醇。

由分子结构图可知, 每一个三唑醇分子中的三唑环及苯环各自的共面性都很好, 且在对称的配合物结构中, 相邻的三唑醇分子中的两个苯环平面及三唑环平面两两基本上相互垂直 (分别为 88.64° 和 83.18°), 相对的 4 对三唑五元环及苯的六元环平面分别平行, 以满足 4 个三唑醇分子庞大结构的配位需要。

中心铜离子与外界氯离子的间距为 0.2787nm, 与结晶水及乙醇分子中的氧原子间距分别为 0.530nm、0.626nm, 大大超过其范德华力的间距, 说明水分子与乙醇分子仅为弥补配合物晶体结构的空隙。Cu (II) 与配位氮原子 N1 及 N4 的间距分别为 0.2011nm 和 0.2025nm, 且 N1*-Cu1-N4 的键角为 90.38° , 由于配体三唑醇空间位阻和三唑环的刚性, 致使与理论正方形结构稍有偏差, 配合物为略有畸变的平面正方形构型 (图 2)。表 2 还可以看出, 在配体三唑醇分子中, 平均 N-N, C-N 键长 (0.1353nm, 0.1341nm) 比常规的 N-N, C-N 键 (0.1450nm,

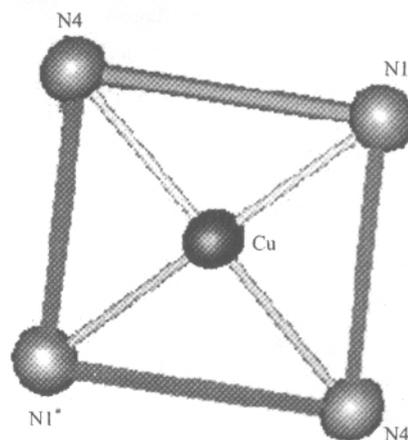


图 2 配位多面体结构

Fig. 2 Polyhedron of the complex

0.1470nm) 要短些, 而 C = N 键长 (0.1314nm) 比常规的 C = N 键长 (0.1270nm) 要长些。N-N, C-N 以及 C = N 键长的平均化, 是三唑环共轭效应所致^[11,12]。

参 考 文 献

- [1] Everts K. L., Leath S., Finney P. L. *Plant Disease*, **2001**, **85**(4), 423.
- [2] Edwards J., Bienvenu F. E. *Crop Protection*, **2000**, **19**(3), 195.
- [3] Hudson H. R., WU Jun, XU Wei-Liang *Chem. Res. Chinese U.*, **2002**, **18**(4), 481.

- [4] Prasad B. P., Kantam M. L., Choudary B. M., Sukumar K., Satyanarayana K. *Pestic. Sci.*, **1990**, **28**, 157.
- [5] ZHANG Pei-Zhi(张培志), WU Jun(吴 军), GONG Yu-Qiu(龚钰秋) et al *Wuji Xuaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(7), 753.
- [6] Newman S. E., Roll M. J., Harkrader R. J. *Hortscience*, **1999**, **34**(4), 686.
- [7] Nicoletti G., Domalewska E., Borland R. *Mycological Research*, **1999**, **103**(9), 1073.
- [8] LI Yu-Chang(李煜昶) *Nongyao(Pesticides)*, **1993**, **32**(1), 20.
- [9] Sheldrick G. M. *SHELXS-97 and SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [10] ZHANG Jian-Guo(张建国), ZHANG Tong-Lai(张同来), LU Zheng(陆 政), YU Kai-Bei(郁开北) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1999**, **57**, 1233.
- [11] DAI An-Bang(戴安邦) et al *Coordination Chemistry(配位化学)*, Beijing: Science Press, **1987**, p61, 122.
- [12] XING Qi-Yi(邢其毅), XU Rui-Qiu(徐瑞秋), ZHOU Zheng(周 政), PEI Wei-Wei(裴伟伟) *Basic Organic Chemistry*, Beijing: Advanced Education Press, **1994**, p166, 434.

Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Cu}(\text{TOL})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ZHANG Pei-Zhi^{*·1} WU Jun² GONG Yu-Qiu² HU Xiu-Rong³ GU Jian-Ming³

(¹ Zhejiang University of Science and Technology, Department of Biological and Chemical Engineering, Hangzhou 310012)

(² Zhejiang University, Department of Chemistry, Hangzhou 310027)

(³ The Central Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

The complex of triadimenol(TOL) and copper chloride was synthesized in ethanol, and its crystal structure had been determined using single crystal X-ray diffraction. The crystal belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 0.9861(2)$ nm, $b = 1.1930(2)$ nm, $c = 1.7140(3)$ nm, $\alpha = 71.53(3)^\circ$, $\beta = 81.94(3)^\circ$, $\gamma = 75.56(3)^\circ$, $V = 1.848(6)$ nm³, $Z = 1$, $D_c = 1.295\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 755$, $R_1 = 0.0692$, $wR_2 = 0.1845$. The results show that the coordination geometry around copper(II) in the complex is slightly distorted four-coordinated square-planar geometry. The title complex was also characterized by elementary analysis, IR and TG. CCDC: 210089.

Keywords: triadimenol Cu(II) complex synthesis crystal structure