

酰胺型三足体铜配合物 $[\text{CuL}][\text{CuCl}_2(\text{NO}_3)_2]$ 的合成及晶体结构

范 军^{1,2} 章伟光¹ 谭民裕^{*,2} 刘伟生² 唐 瑜² 郁开北³

(¹ 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

(² 兰州大学化学与化工学院, 兰州 730000)

(³ 中国科学院成都分院分析测试中心, 成都 610041)

关键词: 酰胺型三足体; 铜配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1793-03

Synthesis and Crystal Structure of the Copper(II) Complex with an Amide-type Tripodal ligand, $[\text{CuL}][\text{CuCl}_2(\text{NO}_3)_2]$

FAN Jun^{1,2} ZHANG Wei-Guang¹ TAN Min-Yu^{*,2} LIU Wei-Sheng² TANG Yu² YU Kai-Bei³

(¹ School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(³ Analysis and Measurement Center, Chengdu Branch of Chinese Science Academy, Chengdu 610041)

Abstract: The title complex, $[\text{CuL}][\text{CuCl}_2(\text{NO}_3)_2]$ [$\text{L}=\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}', \text{N}'', \text{N}''$ -Hexaisopropyl-2, 2', 2''-Nitrilotris(2,1-ethoxy)triacetamide], has been synthesized by using an amide-type tripodal ligand with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and then characterized by X-ray single crystal structure analysis. It belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 1.522\ 7(2)$ nm, $b = 1.277\ 8(2)$ nm, $c = 2.184\ 5(4)$ nm, $\beta = 93.680(10)^\circ$, $V = 4.241\ 6(12)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.401$ Mg · m⁻³, $\mu = 1.189$ mm⁻¹, $F(000) = 1\ 880$, and final $R_1 = 0.050\ 9$, $wR_2 = 0.125\ 3$. The results show a Cu(II) ion was encapsulated by the three chains of the cup-like heptadentate ligand and four-coordinated by the central nitrogen atom and three oxygen atoms from the ligand. CCDC: 648900.

Key words: amide-type tripodal ligand; copper complex; synthesis; crystal structure

酰胺型三足配体具有多配位点、半刚性结构、易合成和结构易变等特点,在与金属离子作用时,三条带配位原子的支链可绕中心形成孔径合适的空腔以选择性与不同的金属离子结合,进而有望组装形成各种新奇结构。目前,它们作为一类特殊结构的配位体而受到研究者的关注,在离子识别^[1-3],萃取与分离^[4]、磁共振造影剂(MRI)^[5]、稀土配合物的结构和性能^[6-13]等方面开展大量的工作。本文报道 Cu(II)与配体 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}', \text{N}'', \text{N}''$ -六异丙基-2,2',2''-氮三(2,1-

乙氧基)三乙酰胺盐酸盐(L)反应形成的配合物 $[\text{CuL}][\text{CuCl}_2(\text{NO}_3)_2]$ 合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

配体 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}', \text{N}'', \text{N}''$ -六异丙基-2,2',2''-氮三(2,1-乙氧基)三乙酰胺盐酸盐(L)参考文献方法^[9]合成;其他试剂均为分析纯,未经进一步处理直接使用;溶剂按标准方法脱水处理。晶体结构用 Siemens

收稿日期:2007-06-04。收修改稿日期:2007-07-31。

国家自然科学基金资助项目 (No.29871014)。

*通讯联系人。E-mail: fanj@scnu.edu.cn

第一作者: 范 军,男,32岁,副教授;研究方向:过渡金属配位化学。

P4 四圆衍射仪测定。

1.2 配合物的合成

先将 0.061 0 g (0.10 mmol) 配体 L 溶于 10 mL 乙醇中, 然后将其逐滴加入 0.048 3 g (0.20 mmol) 硝酸铜的 10 mL 乙醇溶液中, 60 °C 下搅拌反应 4 h。减压蒸除乙醇后用氯仿/乙醇 (1:1, V/V) 溶解残余物, 过滤得绿色的澄清透明溶液。用乙醚扩散约 1 周左右析出适于结构分析的浅绿色块状晶体 $[\text{CuL}][\text{CuCl}_2(\text{NO}_3)_2]$ 。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.50 mm × 0.40 mm × 0.34 mm 的

晶体, 在 290(2) K 用 Siemens P4 四圆单晶衍射仪, 采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)以 ω - 2θ 扫描方式, 在 $1.85^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内收集 8423 个衍射点, 其中 7445 个独立衍射($R_{\text{int}}=0.021\ 8$), 3951 个为 $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射。衍射数据通过经验吸收法校正。晶体结构使用 SHELXS-97 程序^[14]用直接法并继而用差值 Fourier 合成得到全部非氢原子坐标, 并使用 SHELXL-97 程序^[15]用全矩阵最小二乘法对结构精修至收敛。氢原子为理论加氢。表 1 为标题配合物的晶体学数据。

CCDC: 648900.

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{30}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_{12}$	Absorption coefficient/ mm^{-1}	1.189
Formula weight	894.82	$F(000)$	1 880
Crystal system	monoclinic	θ range for data collection/ $^\circ$	1.85 ~ 25.00
Space group	$P2_1/c$	Limiting indices (h, k, l)	0~18, 0~15, -25~25
a/nm	1.522 7(4)	Reflections collected/unique(R_{int})/observed	8 423/7 445(0.021 8)/3 951
b/nm	1.277 8(2)	Completeness, to $\theta=25.00^\circ$	0.998
c/nm	2.184 5(4)	Data/restraints/parameters	3 951/0/482
$\beta/^\circ$	93.680(10)	Goodness-of-fit on F^2	0.875
V/nm^3	4.241 6(12)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.050\ 9, wR_2=0.125\ 3$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.102\ 6, wR_2=0.125\ 3$
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.401	Largest diff. peak and hole/ $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	719 and -655

2 晶体结构分析

配合物的分子结构及晶胞堆积图分别如图 1 和图 2 所示, 部分键长和键角数据列于表 2。晶体结构分析的结果表明标题配合物的晶体由配阳离子 $[\text{CuL}]^{2+}$ 和配阴离子 $[\text{CuCl}_2(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ 通过静电作用形成。

酰胺型三足配体 L 的侧链绕成“杯”状结构的空腔, 通过顶端氮原子 N(1)、其中 2 条侧链上的 2 个羰基氧原子 [O(2), O(6)] 和另一条侧链的醚氧原子 O(3) 与 Cu(1) 原子配位, 将 Cu(1) 固定在空腔内形成配阳离子 $[\text{CuL}]^{2+}$ 。在柔性骨架结构酰胺型三足配体与稀土离子形成的配合物中, 配体通常采取七齿配位模式^[4, 7, 9], 然而对含有苯环等刚性骨架的配体而言, 由于骨架结构的限制, 使其配位能力会减少而不容易形成这种“杯”状结构^[8, 13]。在本文中, 对于标题配合物而言, 由于过渡金属离子的配位数相对较低, 并不需要全部的配位原子参与配位即可满足要求。

另外, Cu(2) 原子与 2 个氯离子 [Cl(1), Cl(2)]、2 个单齿硝酸根 [O(7), O(10)] 配位形成配阴离子 $[\text{CuCl}_2$

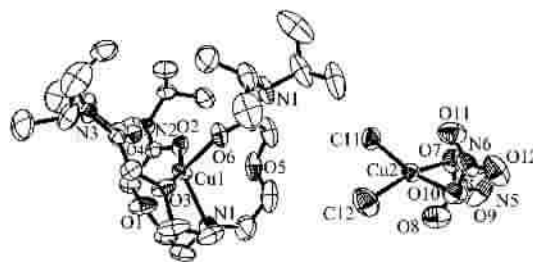


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

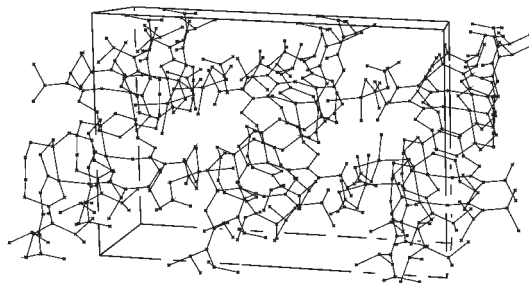


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex

表 2 标题配合物的部分键长(nm)与键角(°)

Table 2 Selected bond length (nm) and angles (°) of the title complex

Cu(1)-O(2)	0.1966(3)	Cu(1)-O(3)	0.2075(3)	Cu(1)-O(6)	0.2038(3)
Cu(1)-N(1)	0.2102(4)	Cu(2)-O(7)	0.2008(4)	Cu(2)-O(10)	0.2022(4)
Cu(2)-Cl(1)	0.2216(2)	Cu(2)-Cl(2)	0.2259(2)		
O(2)-Cu(1)-O(3)	156.71(13)	O(2)-Cu(1)-O(6)	97.09(14)	O(2)-Cu(1)-N(1)	121.85(16)
O(3)-Cu(1)-N(1)	78.80(15)	O(6)-Cu(1)-O(3)	86.73(13)	O(6)-Cu(1)-N(1)	104.39(15)
O(7)-Cu(2)-O(10)	85.87(16)	O(7)-Cu(2)-Cl(1)	90.28(12)	O(10)-Cu(2)-Cl(1)	166.97(13)
O(7)-Cu(2)-Cl(2)	165.22(15)	O(10)-Cu(2)-Cl(2)	91.26(12)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)	95.51(7)

(NO₃)₂]²⁻, 由于其键角和为 362.92°, 且 Cu(2)、Cl(1)、Cl(2)、O(7)和 O(10)等原子偏移其最小二乘平面的距离 0.019 31 nm, 因而 Cu(2)原子的配位构型接近于顺式结构的平面四边形(*cis*-)。在晶体中, Cu 原子的配位数均为 4, 但配位构型不同, 对于 Cu(1)则为畸变的四面体, 而 Cu(2)则为顺式结构的平面四边形。

对于配体 L 而言, 由于不同的氧原子(醚氧或羰基氧原子)参与配位, Cu-O 键长略有不同, Cu(1)-O(3) (醚氧原子)键长略长于 Cu(1)-O(羰基氧原子)的键长, 这可解释为羰基氧上电子密度更高, 容易与金属离子形成配位键。在配阴离子中, 硝酸根都采取单齿配位模式。

参考文献:

- [1] Prodi L, Montalti M, Zaccheron N, et al. *Helv. Chim. Acta*, **2001**, **84**(3):690~706
- [2] Beer P D, Hopkins P K, McKinney J D. *Chem. Commun.*, **1999**, (13):1253~1254
- [3] LI Qi-Wan (黎其万), LIU Fu-Chu (刘复初). *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)*, **1995**, **15**(4):360~364
- [4] Liu W S, Li X F, Wen Y H, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, (4):640~644
- [5] Hajela S, Botta M, Giraudo S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(45):11228~11229
- [6] Renaud F, Piguet C, Bünzli J C G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**(40):9326~9342
- [7] Li X F, Liu W S, Guo Z J, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(26): 8735~8738
- [8] Zhang J, Tang Y, Tan M Y, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, (6):832~833
- [9] Fan J, Liu W S, Tang N, et al. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2002**, **67**(5):557~568
- [10] Tang Y, Zhang J, Liu W S, et al. *Polyhedron*, **2005**, **24**(10): 1160~1166
- [11] Tang Y, Tang K Z, Zhang J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**(11):1018~1021
- [12] TANG Yu (唐 瑜), TANG Kuan-Zhen (唐宽镇), ZHANG Jian (张 剑) et al. *Huaxue Xuebao (Acta Sinica Chimica)*, **2006**, **64**(5):444~448
- [13] Fan J, Zhang W G, Tan M Y, et al. *Chin. J. Chem.*, **2004**, **22** (6):508~511
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen: Germany, **1997**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen: Germany, **1997**.