

四氮杂大环配合物的光谱分析^①

原春兰^② 郭进宝

(宝鸡文理学院化学化工系陕西省植物化学重点实验室 陕西省宝鸡市高新大道 1 号 721013)

摘 要 合成了含 4 个氮的大环配体的镍配合物 $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$, X-射线单晶衍射测定了单晶的晶体结构。该晶体属单斜晶系,空间群为 $P2(1)/c$ 。晶胞参数 $a = 1.0268(2) \text{ nm}$, $b = 1.0756(1) \text{ nm}$, $c = 1.0893(2) \text{ nm}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 111.40(1)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1.1201(3) \text{ nm}^3$, $M = 538.07$, $D_x = 1.595 \text{ mg/m}^3$, $\mu = 1.155 \text{ mm}^{-1}$, $Z = 2$, $F(000) = 564$, $R = 0.0422$, $R_w = 0.0847$ 。

关键词 四氮杂环; 配合物; 光谱分析

中图分类号: O627

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)05-2287-04

1 引言

大环配体及其配合物与人体内的某些重要生物酶的结构相似,在仿生化学和生物医药,金属酶的模拟,细胞膜的传输和超分子的组装等方面有其重要意义。四氮杂十四元大环冠醚是一类受到广泛注意的 Curtis 大环,可以与大部分金属离子形成配合物,该类化合物具有超分子识别功能、荧光及发光性能,在化学及生物医学等领域有广泛的应用潜力^[1-3]。

高氯酸-(5, 7, 7, 12, 14, 14-六甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四-4, 11-二烯)合镍(II) [$\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 表示, L——5, 7, 7, 12, 14, 14-六甲基-1, 4, 8, 11-四氮杂环十四-4, 11-二烯] 在催化化学振荡反应方面有潜在的应用前景。目前已报导镍(II)的配合物可以催化没食子酸和焦性没食子酸、丙酮酸等作有机底物的 B-Z 反应^[4-6], 然而它的合成与表征尚未有报导。因不对称官能团的受限制转化, $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 的镍(II)络合物以内消旋和外消旋两种形式存在^[7], 它们在水溶液中能互相转化。 $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 的内消旋配位体是一种黄色晶体,在中性的水、丙酮或甲醇中,纯的内消旋和外消旋异构体会转化成平衡混合物,通过旋光和核磁共振研究可对它的非对应异构体加以区分。本文合成了 $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$, 对它的内消旋配合物进行了表征,测定了内消旋配合物单晶的晶体结构,英国剑桥晶体结构数据库号 CCDC 787355。

2 实验部分

2.1 试剂

高氯酸(60%); 无水丙酮(AR); 乙二胺(AR); 二乙酸镍四水合物(AR); 甲醇(AR); 其余试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

① 陕西省产业化培育项目(06JC25); 陕西省重点实验室重点科研项目(06JS25)

② 联系人, 电话: (0917) 3566589; E-mail: ycl2005999@126.com

作者简介: 原春兰(1962—), 女, 河南省温县人, 副教授, 主要从事生物振荡及天然产物研究工作。

收稿日期: 2010-11-30; 接受日期: 2011-01-12

2.2 仪器

Vario EL III型元素分析仪(德国 Elementar 公司); Enraf-Nonius CAD4SDP44 型四圆衍射仪(荷兰 Enraf-Nonius 公司); ML2902 型磁力搅拌器(上海浦江仪器厂)。

2.3 合成路线

① $2\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4 + 4\text{CH}_3\text{COCH}_3 \longrightarrow 5, 7, 7, 12, 14, 14\text{-六甲基[14]-4, 11-二烯-1, 4, 8, 11-N}_4 \cdot 2\text{HClO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

② $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 5, 7, 7, 12, 14, 14\text{-六甲基[14]-4, 11-二烯-1, 4, 8, 11-N}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$
 $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{60^\circ\text{C}} [\text{Ni}(\text{外消旋})\text{-甲基}_6[14]\text{-4, 11-二烯-N}_4](\text{ClO}_4)_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O}$

③ $[\text{Ni}(\text{外消旋})\text{-甲基}_6[14]\text{-4, 11-二烯-N}_4](\text{ClO}_4)_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{25^\circ\text{C}} [\text{Ni}(\text{内消旋})\text{-甲基}_6[14]\text{-4, 11-二烯-N}_4](\text{ClO}_4)_2$

2.4 合成步骤

2.4.1 $\text{L} \cdot 2\text{HClO}_4$ 的合成

在 100mL 无水丙酮中加入 4.0g 乙二胺, 在缓慢搅拌下通过滴液漏斗加入 11.2g 60% 高氯酸, 溶液变热并呈橙红色。快速搅拌, 冷却到室温。将微细的白色晶体过滤, 用丙酮充分洗涤, P_4O_{10} 真空干燥。得到 12g 产品, 收率为 73%。元素分析 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$ 计算值(%): C 39.92; H 7.07; N 11.64。分析结果(%): C 40.06; H 7.10; N 11.63。

2.4.2 外消旋 $[\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2]$ 的合成

将二乙酸镍四水合物 7.0g 溶解在 100mL 甲醇中, 然后加入 12.0g 的配体 $\text{L} \cdot 2\text{HClO}_4$, 使用略过量的二乙酸镍四水合物以防止产物中含有少量未反应完全的配位体盐杂质。60℃ 将溶液搅拌 1h, 然后放入冰箱中进行快速冷冻, 取出过滤, 将黄色的外消旋异构物的晶体分离出来。用甲醇和乙醚洗涤晶体并真空干燥。得到 11.33g 产品, 收率为 84%。元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ni}$ 计算值(%): C 35.71; H 5.95; N 10.41。分析结果(%): C 35.80; H 6.01; N 10.51。

2.4.3 内消旋 $[\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2]$ 的合成

将微细粉末状的外消旋异构体在 25℃ 保存悬浮在饱和水溶液中两个星期并不时的加以搅拌, 外消旋异构体缓慢的溶解, 而内消旋异构体结晶析出。

3 结果与讨论

3.1 晶体学数据

分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ni}$, $M = 538.07$, 单斜晶系, 空间群为 $P2(1)/c$ 。晶胞大小 $0.48\text{mm} \times 0.38\text{mm} \times 0.24\text{mm}$ 。晶胞参数 $a = 1.0268(2)\text{nm}$, $b = 1.0756(1)\text{nm}$, $c = 1.0893(2)\text{nm}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 111.40(1)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1.1201(3)\text{nm}^3$, $D_x = 1.595\text{mg}/\text{m}^3$, $\mu = 1.155\text{mm}^{-1}$, $Z = 2$, $F(000) = 564$, $R = 0.0422$, $R_w = 0.0847$ 。

3.2 结构描述

图 1 是该晶体的结构单元图, N2—H2N $\cdots$ O1 间存在分子间氢键, 数据见表 1。键长和键角分别列于表 2 和表 3。

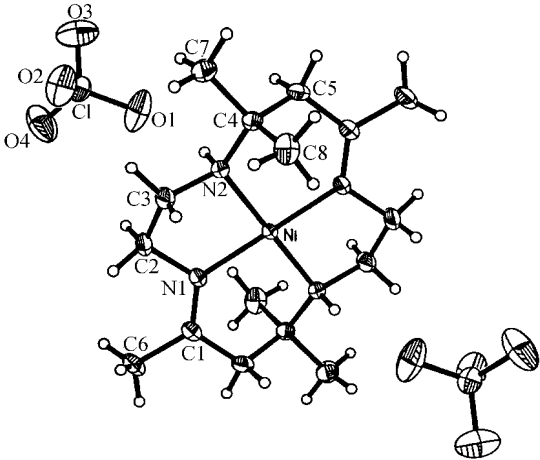


图 1 配合物 $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 的结构单元图

表 1 配合物 $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 中的氢键数据 $(\times 10^{-1}\text{nm})$

D—H⋯A	D—H	H⋯A	D⋯A	D—H⋯A
N2—H2N⋯O1	0.87(2)	2.30(3)	3.132(3)	160(2)

表 2 配合物 $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 的键长 $(\times 10^{-1}\text{nm})$

键名	键长	键名	键长	键名	键长
Ni—N(1)	1.9134(16)	N(1)—C(2)	1.474(3)	C(1)—C(6)	1.494(3)
Ni—N(1)′	1.9134(16)	N(2)—C(3)	1.482(3)	C(2)—C(3)	1.493(3)
Ni—N(2)′	1.9390(16)	N(2)—C(4)	1.501(2)	C(4)—C(5)	1.517(3)
Ni—N(2)	1.9390(16)	N(1)—C(1)	1.284(3)	C(4)—C(8)	1.518(3)
C(4)—C(7)	1.529(3)	C(5)—C(4)′	1.490(3)	Cl—O(1)	1.425(2)
Cl—O(4)	1.416(2)	Cl—O(3)	1.420(2)	Cl—O(2)	1.420(2)

表 3 配合物 $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 的键角 $(^\circ)$

键名	键角	键名	键角	键名	键角
N(1)—Ni—N(1)′	180.0	C(1)—N(1)—C(2)	118.86(17)	N(1)—C(1)—C(5)′	120.82(18)
N(1)—Ni—N(2)′	94.15(7)	C(1)—N(1)—Ni	129.17(14)	N(1)—C(1)—C(6)	124.0(2)
N(1)′—Ni—N(2)′	85.85(7)	C(2)—N(1)—Ni	111.81(13)	C(5)′—C(1)—C(6)	115.21(18)
N(1)—Ni—N(2)	85.85(7)	C(3)—N(2)—C(4)	114.29(16)	N(1)—C(2)—C(3)	107.44(17)
N(1)′—Ni—N(2)	94.15(7)	C(3)—N(2)—Ni	107.78(12)	N(2)—C(3)—C(2)	107.00(18)
N(2)′—Ni—N(2)	180.0	C(4)—N(2)—Ni	117.86(12)	N(2)—C(4)—C(5)	106.33(16)
N(2)—C(4)—C(8)	110.44(17)	C(8)—C(4)—C(7)	109.65(19)	O(3)—Cl—O(2)	109.01(17)
C(5)—C(4)—C(8)	111.66(18)	C(1)′—C(5)—C(4)	117.19(17)	O(4)—Cl—O(1)	109.27(17)
N(2)—C(4)—C(7)	110.52(16)	O(4)—Cl—O(3)	108.01(19)	O(3)—Cl—O(1)	108.76(17)
C(5)—C(4)—C(7)	108.18(18)	O(4)—Cl—O(2)	111.10(16)	O(2)—Cl—O(1)	110.61(13)

3.3 讨论

正离子 $[\text{NiL}]^{2+}$ 中Ni—N(1)和Ni—N(2)的键长分别为0.19134(16)nm和0.19390(16)nm, N(1)—Ni—N(1)′和N(2)—Ni—N(2)′的键角都为180.0°。键长产生差别的主要原因是N(1)为 sp^2 杂化,而N(2)为 sp^3 杂化。

从键长和键角看,除了N(1)—C(1)和N(1)—C(1)′为典型的双键外,其余的化学键均为单键。键C—N的键长大小顺序为N(2)—C(4)>N(2)—C(3)>N(1)—C(2)>N(1)—C(1),最大差异为0.0217nm。键长差异的原因之一是因为N(1)为 sp^2 杂化,N(2)为 sp^3 杂化。原因之二是

C(4) 上两个甲基对 N(2) 有较大的空间位阻, 使得 N(2)—C(4) 的键长达到 0.1501(2) nm。键 C—C 的键长大小次序为 C(4)—C(7) > C(4)—C(8) > C(4)—C(5) > C(1)—C(6) > C(2)—C(3) > C(5)—C(4)', 最大相差 0.0039nm, C(1) 为 sp^2 杂化, 其余 C 原子均为 sp^3 杂化。

参考文献

- [1] Yatsimirskii K B, Zakrevskaya L N, Lampeka Y D *et al.* Three Dimensional Structures in Oscillating Reactions of Oxidation of Nickel and Copper Tetraazamacrocyclic Complexes and Influence of Surface on Their Course[J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1987, **23**(2): 219—221.
- [2] Curtis N F. Some Cyclic Tetra-Amines and Their Metalion Complex. Part IV. Two Isomeric 5, 7, 7, 12, 14, 14-Hexamethyl-1, 4, 8, 11-Tetraazacyclotetradecanes[J]. *J. Chem. Soc.*, 1967, **20**: 4409—4413.
- [3] Pietraskiewicz M. Synthetic Methods in Supramolecular Chemistry[J]. *Coord. Chem.*, 1992, **27**: 151—163.
- [4] 李村, 谢复新, 倪诗圣. $\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2$ 催化 $\text{NaBrO}_3\text{-MA-H}_3\text{PO}_4$ 体系振荡反应的研究[J]. *化学物理学报*, 2000, **13**(5): 618—622.
- [5] Xu Z Q, Ni S S, Xu J D. New Oscillating Reactions Catalyzed by Tetramethyl Tetraazacyclotetradecatetraene Nickel(II) Complex Ion $[\text{Ni}(\text{TIM})]^{2+}$ in the Bromate-Malonic Acid-Oxalic Acid-Sulfuric Acid System[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1992, **50**: 1085—1090.
- [6] 李村, 谢复新, 倪诗圣. 四氮杂大环四烯镍(II)配合物催化的化学振荡反应[J]. *无机化学学报*, 2000, **16**(1): 847—851.
- [7] Bodie E D. 无机合成[M]. 郑飞勇译. 北京: 科学出版社, 1983.

Spectral Analysis of Tetraazamacrocyclic Nickel (II) Complex

YUAN Chun-Lan GUO Jin-Bao

(Key Laboratory For Phytochemistry of Shaanxi Province, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Science, Baoji, Shaanxi 721013, P. R. China)

Abstract A nickelous complex $[\text{NiL}(\text{ClO}_4)_2, L = (5, 7, 7, 12, 14, 14\text{-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazamacrocyclic-4, 11-dieno})]$ containing four nitric macrocyclic ligand was synthesized, and the structure of single crystal was characterized by X-ray single-crystal diffraction. The crystal system was monoclinic crystal, and space group was $P2(1)/c$ with $a = 1.0268(2) \text{ nm}$, $b = 1.0756(1) \text{ nm}$, $c = 1.0893(2) \text{ nm}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 111.40(1)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1.1201(3) \text{ nm}^3$, $M = 538.07$, $D_x = 1.595 \text{ mg/m}^3$, $\mu = 1.155 \text{ mm}^{-1}$, $Z = 2$, $F(000) = 564$, $R = 0.0422$, $R_w = 0.0847$.

Key words Tetraazamacrocyclic; Complex; Spectral Analysis

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007 及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费(含包扎费和人工费)自付, 每 6 本(不同卷、期)为 1 个单元, 约重 2.0—2.5kg, 收费(可用邮票支付)20 元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室《光谱实验室》编辑部, 邮政编码: 102100, 电话: (010) 52513126。

《光谱实验室》编辑部