

模板法合成大环单核铅及双核铜(II)配合物

王小波,姜治平,候波涛,胡学雷*,潘志权

(武汉工程大学省部共建绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用 Pb^{2+} 作为模板离子,以 2,6-二甲酰基对甲苯酚与 2-羟基-1,3-丙二胺为原料通过[2+2]缩合反应,得到单核铅配合物 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ (H_2L 为中性大环配体),进一步通过金属置换反应合成了一个新的希夫碱大环双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$,并对中间体大环单核铅配合物及其双核铜(II)配合物的结构进行了表征.

关键词:模板合成;缩合反应;大环配合物

中图分类号:O614.24

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.004

0 引 言

在大环 Schiff 碱的缩合反应中加入特定模板离子,对关环反应有利并能大大减少链状产物的形成^[1-2],选用与氮原子的软碱性质相匹配的碱土金属或重金属离子作为模板离子在环合反应中模板离子借助离子-偶极作用使氨基和羰基发生亲核加成反应^[3],能提高 Schiff 碱大环化合物的产率,有效避免了副产物的生成.本工作采用重金属 Pb^{2+} 作为模板离子,以 2,6-二甲酰基苯酚和 2-羟基-1,3-丙二胺为原料通过[2+2]缩合反应,得到单核铅配合物,进一步通过金属置换反应合成了一个新的希夫碱大环双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$,并对中间体大环单核铅配合物及目标双核铜(II)配合物的结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

C、H、N 元素分析在 Perkin-Elmer 240 C 元素分析仪上进行.红外光谱在 vector 22 傅立叶分光光度计上测得(KBr 压片).配合物正离子电喷雾质谱在 Finnigan LCQ ES-MS 质谱仪上测定,样品浓度约为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$,以微量注射器注入,以甲醇为流动相,流动相速度 $5 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,200 °C 加热毛细管,针电压 +4.5 kV.配合物的晶体结构数据在 Bruker Smart Apex CCD 上收集.用 SMART 和 SAINT

程序进行数据的还原和晶胞参数修正^[4-5].用经验法进行吸收校正,结构用直接法求解,所有非氢原子都用全矩阵最小二乘法对 F^2 各向异性修正.氢原子通过理论加氢加到理论位置上.

对甲基苯酚,氢氧化钠,甲醛(质量分数为 37%),浓盐酸(质量分数为 36%),硝酸铅等试剂均为分析纯,使用前未经处理.无水三氯甲烷,无水甲醇和无水乙醇的制法参见溶剂手册^[6].活性二氧化锰用分析纯 MnCO_3 在 260 °C 加热分解制得.2,6-二甲酰基-4-甲基-苯酚按文献^[7]方法合成,其物理常数与文献值一致.

1.2 配合物的合成

1.2.1 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ 的合成 称取 0.300 g(2.10 mmol)2,6-二甲酰基对甲苯酚和 0.722 g(2.17 mmol) $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 悬浮于 30 mL 无水甲醇中,在 65 °C 下搅拌,2 h 内缓慢滴加 0.156 g(2.10 mmol)2-羟基-1,3-丙二胺的甲醇溶液(15 mL),继续反应 8 h,冷却至室温,滤集黄色沉淀物.在 40 mL 甲醇中重结晶,得黄色片状晶体 0.557 g,收率 65%.元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Pb}$ (M_w 842.59)计算值(%):C,34.21;H,3.35;N,6.65.实验值(%):C,34.66;H,3.87;N,6.22.;IR (ν/cm^{-1}):3450(ν_{OH});1629($\nu_{\text{C}=\text{N}}$);1091(ν_{ClO}).

1.2.2 $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ 的合成 将 0.074 g(0.2 mmol)的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 50 mL 甲醇溶液滴加至 0.084 g(0.1 mmol) $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ 的 50 mL 乙腈溶液中,滴完后加入

收稿日期:2010-06-17

基金项目:湖北省自然科学基金项目(No. 2005ABA021)

作者简介:王小波(1986-),男,湖北荆门人,硕士研究生.研究方向:功能配合物.

指导老师:胡学雷,教授,博士,研究生导师.研究方向:配位化学和药物合成.*通信联系人

0.008 g(0.2 mmol)NaOH 反应后浓缩至干,蓝色固体用乙腈/甲醇重结晶的蓝色晶体 0.623 g,收率 82%. 元素分析 C₂₄ H₂₆ Cl₂N₄O₁₂ Cu₂ (Mw 760.48)计算值(%):C,37.90;H,3.45;N,7.37. 实验值(%):C,38.36;H,3.92;N,7.05. IR (ν/cm⁻¹):3 455(ν_{OH});1 635(ν_{C=N});1 095(ν_{ClO}).

2 结果与讨论

2.1 [Pb(H₂L)](ClO₄)₂ 的晶体结构

配合物[PbL]的晶体学参数列于表 1,主要键长和键角见表 2,其晶体结构示于图 1.

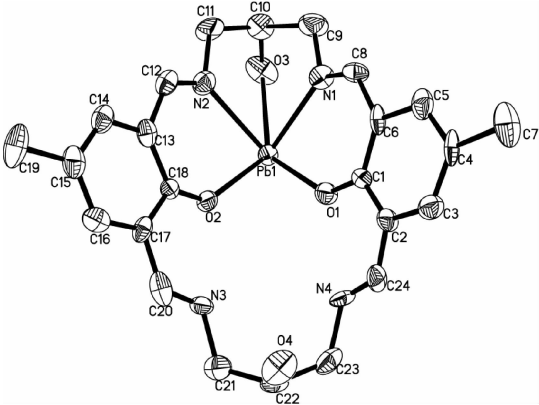


图 1 [Pb(H₂L)](ClO₄)₂ 的阳离子晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of the cation complex [Pb(H₂L)](ClO₄)₂

表 1 [Pb(H₂L)](ClO₄)₂ 的晶体数据和有关结构精修数据

Table 1 Structure of crystal logarithpic data for [Pb(H ₂ L)](ClO ₄) ₂	
经验式	[PbC ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₄](ClO ₄) ₂
分子量	842.59
晶系	三斜
空间群	P-1
a/nm	1.204 50(14)
b/nm	1.594 04(18)
c/nm	1.784 8(3)
α/(°)	113.104(2)
β/(°)	91.283(2)110.699(2)
γ/(°)	110.699(2)
晶体体积/nm ³	2.896 4(7)
Z	4
D _c /(g/cm ³)	1.932
μ/mm ⁻¹	3.093
F(000)	1648
θ/(°)	2.08~25.99

表 2 [Pb(H₂L)](ClO₄)₂ 的主要键长与键角

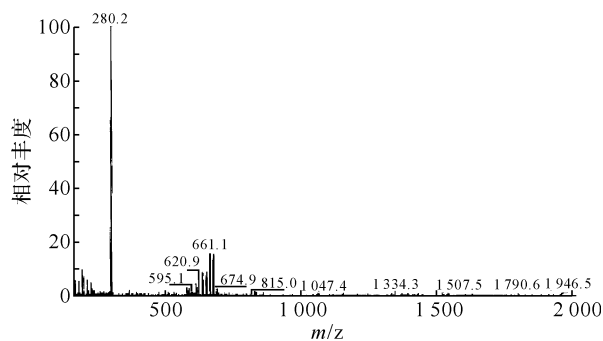
Table 2 Main bond lengths (nm) and angles (°) for [Pb(H₂L)](ClO₄)₂

键	键长/nm	键	键长/nm
Pb—O(1)	0.232 2(6)	Pb—O(2)	0.233 6(6)
Pb—N(1)	0.246 2(8)	Pb—N(2)	0.249 2(8)
Pb—O(3)	0.272 5(7)		
键角	度数/(°)	键角	度数/(°)
O(1)—Pb—O(2)	75.8(2)	O(1)—Pb—N(1)	74.9(2)
N(1)—Pb—O(2)	118.2(2)	O(1)—Pb—N(2)	114.8(3)
O(2)—Pb—N(2)	74.6(3)	N(1)—Pb—N(2)	70.6(3)
O(1)—Pb—O(3)	139.7(2)	O(2)—Pb—O(3)	135.2(2)
N(1)—Pb—O(3)	67.5(2)	N(2)—Pb—O(3)	65.7(3)

中间体配合物[Pb(H₂L)](ClO₄)₂ 由一个 Pb²⁺ 离子和一个中性大环配体和外界的两个 ClO₄⁻ 离子组成. Pb²⁺ 位于分室大环空腔的一端,与大环配体上的两个酚羟基氧原子 O₁、O₂,侧基上的两个氮原子 N₂、N₁ 及一个氧原子 O₃ 配位并形成扭曲的五配位加冠四方锥构型. 由 N₂,O₂,N₁ 及 O₁ 构成四方锥的底面(平面偏差为0.032 7),Pb²⁺ 距离底面的距离为0.126 0 3 nm并处于锥顶位置, O₃ 与作用较弱 (Pb—O₃ 的键长为 0.272 5(7) nm) 位于三角面 Pb—N₁—N₂ 的冠位. Pb²⁺ 酚基上的氧原子配位能力最强 (Pb—O₁ 与 Pb—O₂ 的键长分别为 0.232 2(6) nm,0.233 6(6) nm). 由于 Pb²⁺ 离子较大致使其不能完全嵌入N₁—N₂—O₁—O₂平面的底心而形成最稳定的结构,也不能形成双核结构配合物. 大环配体被两个酚羟基氧原子分隔成两个几乎同样大小的四方形空腔,其对角线长在0.40~0.41 nm之间,与两个正常 Cu—O 或 Cu—N 键的长度一致,所以在 [Pb(H₂L)](ClO₄)₂ 与 Cu²⁺ 离子反应能形成更为稳定的配合物 [Cu₂L](ClO₄)₂, 这为 [Cu₂L](ClO₄)₂ 的电喷雾质谱所证实.

2.2 [Cu₂L](ClO₄)₂ 的电喷雾质谱

配合物[Cu₂L](ClO₄)₂ 的阳离子电喷雾质谱示于图 2. 基峰位于 m/z=280.2 处,归属为配合物二价分子离子峰[Cu₂L]²⁺,而位于 m/z=661.1 的峰则显然为配合物一价分子离子峰 [Cu₂L(ClO₄)]⁺. 配合物呈现简单的质谱裂解方式是因双核配合物的稳定性所致.

图 2 配合物 $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ 的电喷雾质谱图Fig. 2 The ES mass spectrum of the complex $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$

3 结 语

采用 Pb^{2+} 作为模板离子,以 2,6-二甲酰基对甲苯酚与 2-羟基-1,3-丙二胺为原料通过[2+2]缩合反应,得到单核铅配合物 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{L})](\text{ClO}_4)_2$,产物纯净,用 X-射线晶体结构分析方法研究其晶体结构;进一步通过金属置换反应合成了一个新的希夫碱大环双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_2$,用质谱分析方法证实了目标配合物在溶液中的稳定性。

参考文献:

- [1] 王银平,吴起峰,夏雨佳,等. Ho(III)希夫碱大环配合物的合成、晶体结构及其对 DNA 的切割活性研究[J]. 高等学校化学学报,2010,31(12):2344-2348.
- [2] 胡学雷,邱立,高峰,等. 异双核 $\text{Ag}(\text{I})\text{Cu}(\text{I})$ 穴合物的合成[J]. 武汉工程大学学报,2007,29(2):8-10.
- [3] 张阳玲,邱立,曾慧玲,等. 不对称大环配体硝酸钆(III)三元配合物的合成与表征[J]. 武汉工程大学学报,2008,30(4):39-41.
- [4] SMART and SAINT. Area Detector Control and Integration Software. Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA,1996.
- [5] Sheldrick G M. SHELXTL V5.1 Software Reference Manual, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 1997.
- [6] 邱立. 四亚胺双酚大环稀土配合物的合成、结构与性质研究[D]. 武汉:武汉工程大学化工与制药学院,2007.
- [7] 姜宗慧,阎世平. 合成大环化合物的模板反应[J]. 化学通报,1984(11):1-6.

Study on synthesis of new dinuclear copper macrocyclic complex by template reaction involving lead ion as templating agent

WANG Xiao-bo, JIANG Zhi-ping, HOU Bo-tao, HU Xue-lei, PAN Zhi-quan

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A new dinuclear copper macrocyclic complex was synthesized by metal transferred reaction of the mononuclear lead complex as the precursor which was obtained based on the [2+2] condensation between 2,6-diacetyl-4-methylphenol and 1,3-diamino-2-propanol in the presence of Pb^{2+} ion. Both structure of two complexes were characterized by several methods.

Key words: template synthesis; condensation reaction; macrocyclic complex

本文编辑:张瑞