

# 利用二次球形配位构筑疏水型隧道框架结构

袁雷, 郭放, 张爽, 胡志泉, 夏芳, 郭文生  
(辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

**摘要** 质子化  $N,N,N',N'$ -四苄基乙二胺(L)可与  $[MCl_4]^{2-}$  ( $M = Mn, Co, Cu$ ) 形成二次球形配合物. 通过  $N-H\cdots Cl$  相互作用构筑了 1D 带状和 2D 层状框架结构, 层中配体 L 的苄基通过  $C-H\cdots Cl$  相互作用分别采取水平和垂直取向, 使 1D 带状和 2D 层状呈现凸凹交替排列. 通过层间凸凹部位的  $C-H\cdots H-C$  相互作用, 形成了层间空穴, 进而构筑成了 3D 疏水型隧道框架结构, 乙醇分子能够填充于隧道之中. 在  $L \cdot 2H^+ \cdot [CuBr_4]^{2-}$  晶体中, 由于  $[CuBr_4]^{2-}$  没有与配体 L 的苄基形成  $C-H\cdots Br$  氢键, 使配体 L 的苄基采取了同向取向. 因而, 形成的 2D 层状框架结构是平展的, 未形成 3D 疏水型隧道框架结构, 也未发现与乙醇分子的包结现象.

**关键词**  $N, N, N', N'$ -四苄基乙二胺; 晶体工程; 二次球形配位; 四氯合锰/钴/铜; 四溴合铜  
**中图分类号** O626      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)10-1897-05

设计合成功能固体材料的目标之一是构筑能够容纳并识别客体分子的空穴或隧道, 以满足材料的分子识别、分离和催化功能<sup>[1,2]</sup>的需要. 为了拓展这种功能, 近年来, 人们试图改造具有层结构的材料, 构筑柱层(Pillared layer)式三维主体分子框架(如金属-磷酸盐<sup>[3,4]</sup>或金属-磺酸盐<sup>[5-8]</sup>、质子化二级胺和多元苯甲酸<sup>[9]</sup>、胍阳离子和取代磺酸阴离子<sup>[10]</sup>等), 以适应不同形状和不同尺寸的客体分子进入的需求. 最近, 有报道利用络合阴离子体积较为庞大的特点, 通过二次球形配位来制备层状结构的空穴区域(如  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  和二磺酸阴离子<sup>[11]</sup>).

采用传统的二醇类主体分子已从中草药粗提物中高选择性地分离出异补骨脂素<sup>[12]</sup>、1,8-桉叶素<sup>[13]</sup>、反丙烯基茴香醚<sup>[14]</sup>、前胡香豆素<sup>[15]</sup>、顺甲基异丁香酚<sup>[16]</sup>和肉豆蔻醚<sup>[17]</sup>等, 这类主体框架一般对极性客体分子具有较好的识别能力, 对极性小的客体分子识别能力较差.

本文设计合成一种疏水型隧道, 以拓展对中草药非极性或弱极性组分的识别. 以  $[MCl_4]^{2-}$  ( $M = Cu, Co, Mn$ ) 作为模板分子, 与质子化的  $N,N,N',N'$ -四苄基乙二胺配体(L)进行二次球形配位, 得到具有凸凹部位规则分布的有机层; 通过层间的凸凹部位的相互作用形成疏水空穴. 实验结果表明, 这种设计产生了空穴, 使无有序度较大的乙醇溶剂分子能够填入其中.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

X-4 显微熔点测定仪(北京第三光学仪器厂, 温度计未校正); Nicolet 5700 型红外光谱仪; Mercury-300M 核磁共振仪; Bruker Smart CCD 1000 X 射线衍射仪.

合成试剂乙二胺(A. R. 级), 武汉化学试剂厂; 氯化苄(A. R. 级), 上海试剂三厂; 其它溶剂均为分析纯.

### 1.2 主体分子 L 的合成

按文献<sup>[18]</sup>方法合成主体分子 L, m. p. 95~96 °C (文献值<sup>[18]</sup>: 94~95 °C).

### 1.3 晶体 $L \cdot 2H^+ \cdot [MCl_4]^{2-} \cdot CH_3CH_2OH$ ( $M = Cu, Co, Mn$ ) 和 $L \cdot 2H^+ \cdot [CuBr_4]^{2-}$ 的制备

1.3.1  $K_2[CuCl_4]$ ,  $K_2[CoCl_4]$ ,  $K_2[MnCl_4]$  和  $K_2[CuBr_4]$  溶液的配制 分别称取 1.7 g (0.01 mol)

收稿日期: 2007-01-15.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20372031, 20772054)资助.

联系人简介: 郭文生, 男, 教授, 博士生导师, 从事超分子晶体工程及其应用研究, E-mail: wensguo@lnu.edu.cn

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 1.53 g(0.02 mol)  $\text{KCl}$ , 1.2 g(0.005 mol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.77 g(0.01 mol)  $\text{KCl}$ , 1.0 g(0.005 mol)  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.7 g(0.01 mol)  $\text{KCl}$ , 1.11 g(0.005 mol)  $\text{CuBr}_2$  和 1.19 g(0.01 mol)  $\text{KBr}$ , 分别加入一定量的水溶解, 配制成 4 种均一的溶液, 待用.

1.3.2 晶体  $\text{L} \cdot 2\text{H}^+ \cdot [\text{MnCl}_4]^{2-} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (**1**) 的制备 取 0.3 ~ 0.4 g 配体 L, 用 10 mL 无水乙醇将其溶解, 再加入 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 用浓盐酸调节 pH 值到 2 ~ 3, 最后, 滴入 1 mL  $\text{K}_2[\text{MnCl}_4]$  溶液, 于室温静置 10 ~ 12 d, 得到淡黄色晶体 (**1**), m. p. 227 ~ 229 °C. IR(KBr),  $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3538(w, OH), 3411(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 3008(w, ArH), 2719, 2622(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 1621, 1497, 1457(s, Ar), 2944(s,  $\text{CH}_2$ );  $^1\text{H NMR}(\text{D}_3\text{CSOCD}_3, 300 \text{ MHz})$ ,  $\delta$ : 1.09(2H, s,  $\text{CH}_3$ ), 4.11(12H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.50(20H, s, ArH 骨架). 由  $^1\text{H NMR}$  谱的积分面积确定配体 L 与乙醇的摩尔比为 1:0.5.

1.3.3 晶体  $\text{L} \cdot 2\text{H}^+ \cdot [\text{CoCl}_4]^{2-} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (**2**) 的制备 实验操作同上, 于室温下静置约 7 d, 得到深蓝色晶体 (**2**), m. p. 229 ~ 233 °C. IR(KBr),  $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3532(w, OH), 3415(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 3008(w, ArH), 2719, 2623(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 1623, 1497, 1457(s, Ar), 2945(s,  $\text{CH}_2$ );  $^1\text{H NMR}(\text{D}_3\text{CSOCD}_3, 300 \text{ MHz})$ ,  $\delta$ : 1.03 ~ 1.08(2H, t,  $\text{CH}_3$ ), 3.40 ~ 3.47(1H, q,  $\text{CH}_2$ ), 4.24(12H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.41(20H, m, ArH 骨架), 由  $^1\text{H NMR}$  谱的积分面积确定配体 L 与乙醇的摩尔比为 1:0.5.

1.3.4 晶体  $\text{L} \cdot 2\text{H}^+ \cdot [\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (**3**) 的制备 实验操作同上, 于室温下静置约 8 ~ 10 d, 得到橙黄色晶体 (**3**), m. p. 173 ~ 178 °C. IR(KBr),  $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3524(w, OH), 3467(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 3030(w, ArH), 2713, 2616(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 1605, 1497, 1457(s, Ar), 2959(s,  $\text{CH}_2$ );  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{OD}, 300 \text{ MHz})$ ,  $\delta$ : 1.18 ~ 1.23(3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 3.69(2H, d,  $\text{CH}_2$ ), 4.37(4H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.48 ~ 7.58(10H, m, ArH). 由  $^1\text{H NMR}$  谱的积分面积确定配体 L 与乙醇的摩尔比为 1:0.5.

1.3.5 晶体  $\text{L} \cdot 2\text{H}^+ \cdot [\text{CuBr}_4]^{2-}$  (**4**) 的制备 实验操作同上, 于室温下静置约 8 ~ 10 d, 得到深褐色晶体 (**4**). IR(KBr),  $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3389(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 3033(w, ArH), 2646, 2589(s,  $\text{N}^+\text{H}$ ), 1626, 1497, 1457(s, Ar), 2951(s,  $\text{CH}_2$ );  $^1\text{H NMR}(\text{D}_3\text{CSOCD}_3, 300 \text{ MHz})$ ,  $\delta$ : 3.46(4H, s,  $\text{CH}_2$ ), 4.36(8H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.48(20H, m, ArH 骨架).

## 1.4 晶体 X 射线衍射测定

在 Bruker Smart CCD 1000 X 射线衍射仪上进行单晶 X 射线衍射实验, 石墨单色器,  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ ), 收集衍射强度数据. 在微机上用直接法 (SHELXS97) 解析晶体, 交迭使用最小二乘法 and 差值 Fourier 法获得全部非氢原子并判断原子种类, 用最小二乘法修正各项异性, 用几何计算法和 Fourier 法获得全部氢原子位置.

## 2 结果与讨论

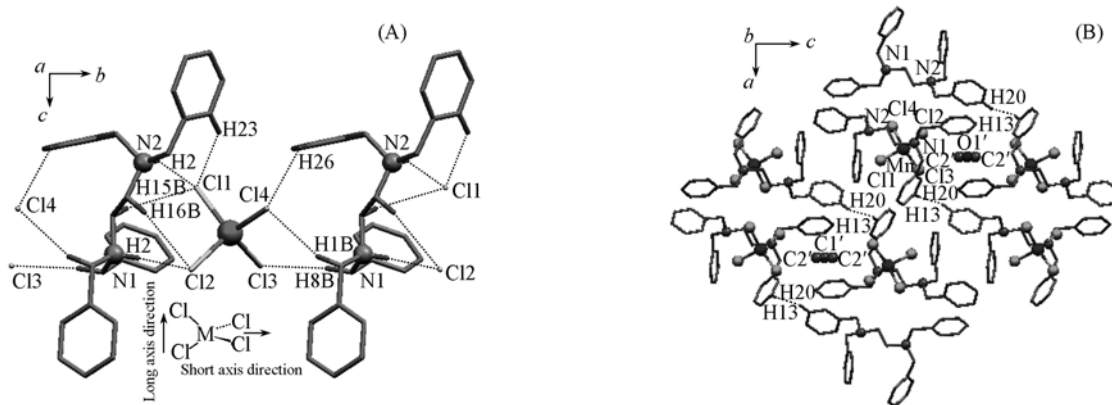
二次球形配合物 **1** ~ **4** 的 X 射线单晶衍射晶体参数列于表 1.

模板分子  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) 与质子化的配体 L 相互作用得到了晶体 **1** ~ **3**. 晶体 **1** 是由质子化的配体 L 与  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  及  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  按 1:1:0.5 的摩尔比包结而成.  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  ( $x, 1+y, z$ ) 的 Cl1 和 Cl2 分别与 L 的 N2H 和 N1H 形成  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$  强氢键, 键长 ( $\text{H}\cdots\text{Cl}$ ) 和键角 ( $\angle \text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ) 分别为 0.2307 nm 和  $145.14^\circ$ , 0.2178 nm 和  $176.92^\circ$ . Cl3 与 H8B, Cl4 与 H26 和 H1B 分别形成  $\text{CH}\cdots\text{Cl}$  弱氢键, 键长 ( $\text{H}\cdots\text{Cl}$ ) 和键角 ( $\angle \text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ) 分别为 0.2664 nm 和  $171.38^\circ$ , 0.2905 nm 和  $129.30^\circ$  以及 0.2713 nm 和  $157.55^\circ$ . 通过上述的  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$  强氢键和  $\text{CH}\cdots\text{Cl}$  弱氢键相互作用构成了堆砌块 [图 1 (A)], 堆砌块沿  $b$  轴延伸形成凸凹相间排列的 1D 带状结构, 1D 带沿  $a$  轴延伸, 则构成 2D 层状结构, 层厚度约为 1.240 nm. 层与层之间通过凸凹部位的相互作用构成层间空穴, 乙醇分子填充于空穴之中 [图 1 (B)], 空穴尺寸为 0.8 nm  $\times$  0.76 nm. 2D 层状晶面 (010) 沿  $b$  轴延伸, 则构筑成孔径约为 0.79 nm  $\times$  0.51 nm 的 3D 隧道框架结构.

$[\text{MCl}_4]^{2-}$  作为模板分子, 其四面体构型是造成 1D 带呈凸凹交替排列的原因. 以晶体 **1** 为例. Cl1 与苯基 (C17 ~ C23) 的 H23 形成  $\text{CH}\cdots\text{Cl}$  弱氢键, 键长 ( $\text{H}\cdots\text{Cl}$ ) 和键角 ( $\angle \text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ) 分别为

**Table 1** Crystal parameters of  $L \cdot 2H^+ \cdot [MCl_4]^{2-} \cdot CH_3CH_2OH$  ( $M = Cu, Co, Mn$ ) and  $L \cdot 2H^+ \cdot [CuBr_4]^{2-}$

Compound	1	2	3	4
Formula	$C_{31}H_{37}Cl_4MnN_2O_{0.50}$	$C_{31}H_{37}Cl_4CoN_2O_{0.50}$	$C_{62}H_{74}Cl_8Cu_2N_4O$	$C_{30}H_{34}Br_4CuN_2$
Formula weight	642.39	646.38	1302.00	805.77
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.22 × 0.20 × 0.16	0.20 × 0.18 × 0.14	0.20 × 0.18 × 0.12	0.20 × 0.18 × 0.12
Color	Canary yellow	Dark blue	Orange yellow	Puce
T/K	293	293	293	294
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P2/n$	$P2/n$	$P\bar{1}$	$Pbcn$
a/nm	1.5554(8)	1.5562(5)	0.9318(4)	2.0012(3)
b/nm	0.9592(5)	0.9488(3)	1.5815(7)	0.97484(15)
c/nm	2.1423(10)	2.1352(6)	2.1419(10)	1.5940(2)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00	92.167(9)	90.00
$\beta/^\circ$	92.386(8)	92.247(6)	92.094(9)	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00	90.933(9)	90.00
V/nm <sup>3</sup>	3.194(3)	3.1502(16)	3.151(2)	3.1098(8)
Z	4	4	2	4
$\theta$ range/ $^\circ$	1.59—25.01	1.59—25.01	0.95—25.01	2.04—26.36
Collected/Unique	5634/3255	5557/3170	16037/10859	16502/3165
$R_i/wR_i$	0.0652/0.1740	0.0511/0.1335	0.0785/0.1516	0.0407/0.0713
GOF	1.045	1.021	0.943	1.009



**Fig. 1** Host framework of  $1 \cdot 2H^+ \cdot [MnCl_4]^{2-}$  salt

Building block formed by 1 with  $[MnCl_4]^{2-}$  through  $NH \cdots Cl$  and  $CH \cdots Cl$  H-bonds (A) and the channel structure formed by  $CH \cdots HC$  interactions along  $b$  axis, in which alcohol molecules are accommodated (B)

0.2910 nm 和  $140.32^\circ$ , 使苯基沿分子长轴取向 [图 1(A)]. 而位于  $Cl1-Mn-Cl2$  平面两侧的  $Cl3$  和  $Cl4$  分别与苯基 ( $C8 \sim C14$ ) 的  $H8B$  和 ( $C24 \sim C30$ ) 的  $H26$  形成  $CH \cdots Cl$  弱氢键, 键长分别为 0.2664 和 0.2905 nm, 键角分别为  $171.38^\circ$  和  $129.30^\circ$ , 使得两个苯基 [ $(C8 \sim C14)$  和 ( $C24 \sim C30$ )] 沿分子短轴取向. 这样, 沿分子长轴取向的苯基处于 1D 带的凸出部位, 沿短轴方向的苯基处于 1D 带的凹陷部位 [图 1(A)], 从而形成凸凹交替排列的 1D 带.

晶体 2 和 3 也是由质子化的配体 L 与  $[CoCl_4]^{2-}$  或  $[CuCl_4]^{2-}$  及  $CH_3CH_2OH$  按 1:1:0.5 的摩尔比包结而成. 具有与前者晶体完全类似的结构, 它们的层厚度约为 1.23 nm, 孔径分别约为  $0.79 \text{ nm} \times 0.511 \text{ nm}$  和  $0.81 \text{ nm} \times 0.513 \text{ nm}$ . 孔径大小的微小差异可能是由于  $[MCl_4]^{2-}$  的半径大小的不同所致. 晶体 3 为三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群, 晶胞不对称单元中存在两个不等效的  $Cu1$  和  $Cu2$  原子, 它们分别构筑了 1D 带, 共同构筑 2D 层状结构, 并形成了 3D 空穴隧道.

配体 L 的苯基是构筑疏水空穴的构件. 在晶体 1~3 中, 处于层的凸位的苯基与另一层处于凹位的苯基间分别产生如下的  $CH \cdots HC$  相互作用:  $H13 \cdots H20$  键长为 0.2320 nm,  $\angle C20-H20 \cdots H13 = 126.13^\circ$ ,  $\angle C13-H13 \cdots H20 = 141.13^\circ$  [晶体 1, 见图 1(B)];  $H27 \cdots H6$  的键长为 0.2342 nm,

$\angle C27-H27 \cdots H6 = 140.20^\circ$ ,  $\angle C6-H6 \cdots H27 = 125.30^\circ$  (晶体 2);  $H57 \cdots H6$  键长为 0.2278 nm,  $\angle C57-H57 \cdots H6 = 139.75^\circ$ ,  $\angle C6-H6 \cdots H57 = 128.07^\circ$ ;  $H43 \cdots H27$  的键长为 0.2357 nm,  $\angle C43-H43 \cdots H27 = 124.88^\circ$ ,  $\angle C27-H27 \cdots H43 = 137.37^\circ$  (晶体 3). 可见, 每种晶体都是通过两组 C—H $\cdots$ H—C 双氢键相互作用, 使配体 L 的苯基围成空穴. 双氢键的形成说明空穴隧道是疏水性的.

填充于晶体 1~3 空穴中的乙醇分子的 O1', C1' 和 C2' 具有较高的温度因子, 其在隧道中呈现较大的无序性, 即乙醇分子的羟基在空穴中没有发挥强氢键的作用, 晶体 1~3 中乙醇分子是通过范德华力维系于空穴之中, 这也说明隧道空穴具有疏水特性. 综上所述, 配体 L 与  $[MCl_4]^{2-}$  ( $M = Mn, Co, Cu$ ) 的二次球形配位组成了一族新的疏水性 3D 主体分子框架结构.

晶体 4 是由质子化的配体 L 与  $[CuBr_4]^{2-}$  按 1:1 的摩尔比包结而成. 通过 NH $\cdots$ Br 氢键作用, 沿 c 轴呈现 1D 带状结构[图 2(A)], 在(100)晶面呈现 2D 层状结构, 实验结果表明, 这种主体分子框架对乙醇分子未呈现包结性能.

晶体 4 的晶胞中不对称单元为 1/2 分子配体 L 和 1/2 分子  $[CuBr_4]^{2-}$ , 也就是说配体 L 具有对称结构. 配体 L 与  $[CuBr_4]^{2-}$  之间的相互作用如图 2(B) 所示.

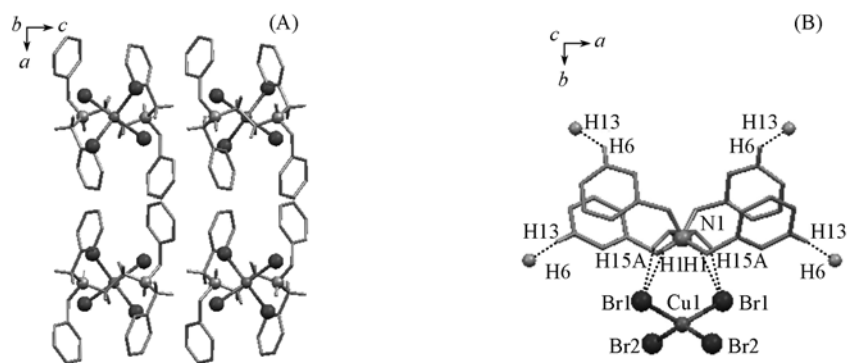


Fig. 2 Architecture between layers in the crystal of  $1 \cdot 2H^+ \cdot [CuBr_4]^{2-}$  salt (A) and conformation of compound 1 in crystal 4 and the interactions between compound 1 and the atoms in the surrounding molecules(B)

在图 2(B) 中,  $Br^-$  只与苯基的亚甲基和  $NH^+$  之间发生  $CH \cdots Br$  和  $NH \cdots Br$  相互作用:  $H1A \cdots Br2$  键长为 0.2783 nm,  $\angle C1-H1A \cdots Br2 = 174.48^\circ$ ;  $H1 \cdots Br1$  键长为 0.2499 nm,  $\angle N1-H1 \cdots Br1 = 146.38^\circ$ , 使配体 L 保持彼此平行排列. 但是,  $Br^-$  没有与苯基的芳环氢发生  $CH \cdots Br$  作用, 因此, 没有出现苯基采取分子短轴方向取向的现象, 即 1D 带没有凸凹部位出现. 因而, 未形成层间空穴, 故也未发现包结现象产生.

## 参 考 文 献

- [1] Thomas J. M., Raja R., Sankar G., *et al.*. *Acc. Chem. Res.* [J], 2001, **34**: 191—200
- [2] Yu J. H., Xu R. R.. *Acc. Chem. Res.* [J], 2003, **36**: 481—490
- [3] Alberti G., Costantino U.. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol.7[M], New York: Elsevier Science, 1996: 1—24
- [4] Mallouk T. E., Gavin J. A.. *Acc. Chem. Res.* [J], 1998, **31**: 209—217
- [5] Dalrymple S. A., Shimizu G. K. H.. *Chem. Eur. J.* [J], 2002, **8**: 3010—3015
- [6] Enright G. D., Kulynych A. D., Dalrymple S. A., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2002, **41**: 287—292
- [7] Alberti G., Costantino U., Marmottini F., *et al.*. *Angew. Chem.* [J], 1993, **105**: 1396—1398
- [8] Alberti C., Costantini U., Marmottini F., *et al.*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1993, **32**: 1357—1359
- [9] Biradha K., Dennis D., MacKinnon V. A., *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 11894—11903
- [10] Holman K. T., Pivovar A. M., Swift J. A., *et al.*. *Acc. Chem. Res.* [J], 2001, **34**: 107—118
- [11] Shekhar Reddy D., Scott Duncan, George K. H. Shimizu. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 2003, **42**(12): 1360—1364
- [12] GUO Wen-Sheng(郭文生), GUO Fang(郭放), XU Zhong-Xing(许中兴), *et al.*. *Acta Pharm. Sinica(药学学报)* [J], 2000, **35**(11): 864—867
- [13] GUO Wen-Sheng(郭文生), GUO Fang(郭放), TONG Jian(佟健), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J],

- 2005, **26**(5): 883—885
- [14] GUO Wen-Sheng(郭文生), GUO Fang(郭放), WANG Xiu-Mei(王秀梅), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2001, **59**(11): 2007—2011
- [15] TONG Jian(佟健), WANG Zhong-Hua(王忠华), XU He-Nan(徐赫男), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2007, **65**(3): 222—226
- [16] GUO Wen-Sheng(郭文生), GUO Fang(郭放), DENG Min(邓敏), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2000, **58**(8): 996—1004
- [17] GUO Fang(郭放), XU He-Nan(徐赫男), WANG Xiu-Mei(王秀梅), *et al.*. Natural Product R & D(天然产物研究与开发)[J], 2003, **15**(3): 192—195
- [18] PAN Rui-Qi(潘瑞琪), JIA Ying-Qi(贾婴琦), FENG Jun(冯军), *et al.*. Chinese J. Applied Chemistry(应用化学)[J], 1989, **6**(6): 77—78

## Hydrophobic Channel Framework Constructed by Second-sphere Coordination

YUAN Lei, GUO Fang, ZHANG Shuang, HU Zhi-Quan, XIA Fang, GUO Wen-Sheng\*

(College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

**Abstract** Protonated  $N, N, N', N'$ -tetrabenzyl-ethylenediamine (L) can form second-sphere complexes with  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ ). In these crystals, thick 1D ribbons and 2D layer frameworks are constructed through  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  interactions. The orientations of benzyl groups of compound L in the ribbon or layer are horizontal and perpendicular, respectively, through  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  interactions, so that the ribbon and layer with alternately convex-concave site arrangement are formed. The caves between layers are formed by  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{C}$  interaction of convex-concave sites on the layers, thus constructing a 3D hydrophobic channel framework, and alcohol molecules are accommodated in the channel. However, due to the absence of  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$  interactions between benzyls and  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  in  $\text{L} \cdot 2\text{H}^+ \cdot [\text{CuBr}_4]^{2-}$ , the orientation of benzyls of compound L adopts the same direction as a molecular long axis, thus, the 2D layer framework formed by compound L with  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  is planar, and the 3D hydrophobic channel framework and the inclusion of alcohol molecules are not observed.

**Keywords**  $N, N, N', N'$ -Tetrabenzyl-ethylenediamine; Crystal engineering; Second-sphere coordination;  $[\text{MnCl}_4/\text{CoCl}_4/\text{CuCl}_4]^{2-}$ ;  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$

(Ed.: H, J, Z)