2002 年第 60 卷
第 9 期, 1716～1721

化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 60, 2002
No. 9, 1716～1721

研究简报·

[ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)(BMPBA)]的合成和结构

刘 飞* 贺佑丰 罗志福*
(中国原子能科学研究院同位素所 北京 102413)

摘要 合成了未见文献报道的[ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)(BMPBA)]配合物,其中 MPMEP = 1-(2-甲氧基苯基)-4-(2-巯基乙基)哌嗪,BMPBA = *N*, *N*-二(2-巯基乙基)苄胺,并在适当的溶剂中培养出单晶,用 X 射线单晶衍射法测定了单晶结构,晶体属三斜晶系,空间群 *P*1,晶胞参数 $a = 0.93604(19)$ nm, $b = 1.1044(2)$ nm, $c = 1.3823(3)$ nm; $\alpha = 89.19(3)°$, $\beta = 74.50(3)°$, $\gamma = 75.04(3)°$; $Z = 1$, $V = 1.3281(5)$ nm^3, $\mu = 4.836$ mm^{-1}, $F(000) = 677$, $R = 0.0403$, $wR = 0.0673$. 配合物的两个[ReO(MPMEP)(BMPBA)]部分均采取扭曲的三角双锥几何结构,基底面由三齿配体的两个硫原子与氧原子构成,三齿配体的一个氮原子和单齿配体的一个硫原子分别占取两个顶角位置,硫原子的离子化致使配合物呈电中性.

关键词 铼 SNS/S 混合配位化合物,合成,晶体结构

Synthesis and Crystal Structure of [ReO(MPMEP)(BMPBA)]-[ReO(MPMEP)(BMPBA)]

LIU, Fei* HE, You-Feng LUO, Zhi-Fu
(Department of Isotope, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

Abstract A new rhenium SNS/S mixed ligand complex [ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)-(BMPBA)] [MPMEP = 1-(2-methoxyphenyl)-(4-mercaptoethyl)-piperazine, BMPBA = *N*, *N*-bis(2-mercaptoethyl)-benzylamine] has been prepared. The single crystal structure of the complex was determined by X-ray diffraction method. It belongs to triclinic crystal system, space group *P*1 with $a = 0.93604(19)$ nm, $b = 1.1044(2)$ nm, $c = 1.3823(3)$ nm; $\alpha = 89.19(3)°$, $\beta = 74.50(3)°$, $\gamma = 75.04(3)°$; $Z = 1$, $V = 1.3281(5)$ nm^3, $\mu = 4.836$ mm^{-1}, $F(000) = 677$, $R = 0.0403$, $wR = 0.0673$. Both [ReO(MPMEP)-(BMPBA)] of the complex adopt distorted trigonal bipyramidal geometry, with the basal plane defined by the SS atoms of the tridentate ligand and the oxo-group. The N of the tridentate ligand and the S of the monodentate ligand occupy two apical positions. Ionization of the sulphur atoms leads to a neutral compound.

Keywords rhenium SNS/S mixed ligand complex, crystal synthesis, structure

由于^{99m}Tc 理想的核物理性质($t_{1/2} = 6.02$ h, γ 射线的能量为 140 keV),^{99m}Tc 已成为临床放射性诊断药物的首选核素[1],以锝配合物形式将放射性^{99m}Tc引入的放射性药物已在临床上得到了广泛的应用.因而,锝的配位化学在放射性药物研究领域中受到了极大的关注,但由于锝为人工合成元素,来源昂贵,其配合物的制备受到限制.鉴于铼在周期表中与锝处于同一族(VIIB)以及"镧系收缩"的影响,铼的

* E-mail: Liu521@yahoo.com
Received March 4, 2002; revised April 29, 2002; accepted May 24, 2002.
国际原子能机构(No. 9104/R4)资助项目.

配合物在结构、理化性质和生物学性质方面表现出与相应锝配合物极大的相似性. 因此,也可通过研究相应 Re 配合物的结构性质来预测放射性^{99m}Tc 配合物的性质[2],即研究铼的配合物对研制开发新一代^{186,188}Re 和^{99m}Tc 放射性药物具有重要的意义.

在锝/铼配位化学的研究领域中,SNS/S 类混合配体标记物因结构修饰灵活,可通过较大范围地改变单齿或三齿配体的结构调整配合物稳定性. ^{99m}TcO[SNS][S]中性混合配合物已被作为脑灌注显像剂用于动物实验评价[3],针对受体药物的设计,"3+1"类配合物分子柔顺性较大,使标记的原生配体对受体的亲和性和选择性影响较小,已有不少的^{99m}Tc 混合标记中枢神经系统(CNS)受体显像剂药物的设计报道[4]. 同时,为预测^{99m}TcO[SNS][S]的性质,已有大量的 ReO[SNS][S]配合物的合成和结构测定报道[5~7].

近年来,我们曾合成了一些以 1-(2-甲氧基苯基)-4-(2-巯基乙基)哌嗪为单齿配体,以 SN(R)S 为三齿配体的^{99m}Tc 标记配合物,评价这些配合物的理化性质和生物学性质,进行中枢神经系统 5-HT_{1A}受体显像剂的研究[8]. 本文报道仍以 1-(2-甲氧基苯基)-4-(2-巯基乙基)哌嗪为单齿配体,以 *N*,*N*-二(2-巯基乙基)苄胺为三齿配体的 Re 的标题配合物的合成和单晶结构的测定.

1　实验与晶体结构分析

1.1　仪器与试剂

Nicolet-460 型红外光谱仪(KBr 压片法);200 MHz(Varian 公司)核磁共振谱仪;Heraeus CHN-Rapid 型元素分析仪;Bruker SMART APEX-CCD 型 X 射线单晶衍射仪.

$ReOCl_3(PPh_3)_2$ 由本实验室胡骥博士提供[9]. 单齿配体 1-(2-甲氧基苯基)-4-(2-巯基乙基)哌嗪(MPMEP)及三齿配体 *N*-二(2-巯基乙基)苄胺(BMPBA)为自制纯品[8]. 其余化学试剂均为国产分析纯或化学纯.

1.2　[ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)-(BMPBA)]配体物合成

在搅拌的 340 mg (0.4 mmol)的 $ReOCl_3(PPh_3)_2$ 的 20 mL 甲醇溶液和 350 mg (4 mmol)无水醋酸钠的 5 mL 甲醇溶液中,缓慢加入 130 mg (0.4 mmol) MPMEP 和 100 mg (0.4 mmol) BMPBA 的 1 mL 甲醇溶液. 反应混和物回流 3 h 直到溶液变为暗绿色,冷却至室温,室温下搅拌过夜. CH_2Cl_2 (3×10 mL)萃取,水(5 mL)洗涤有机相,无水 Na_2SO_4 干燥过夜. 浓缩至 5 mL,采用硅胶柱[silica gel GF_{254}(60)]分离,乙腈/二氯甲烷/苯(6/1/1, *V*/*V*/*V*)为淋洗液, R_f 值为 0.4. 室温下缓慢蒸发溶剂,一周后得绿色晶体,产率 37%. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz) δ: 7.4~7.5 (m, 5H), 6.8~7.0 (m, 4H), 4.9 (s, 2H), 3.9 (s, 3H), 2.8~3.0 (m, 4H), 3.0~3.1 (m, 8H), 3.2~3.4 (m, 4H); IR (KBr) ν: 948.67, 3434.55, 3030.17, 2934.54, 2817.52, 1593.48, 1497.62, 1451.52, 1237.79, 1379.57, 1347.20, 1305.37, 1264.40, 763.57, 747.39, 17.92, 701.09, 1003.73, 1024.33, 641.51, 559.94, 407.38 cm^{-1}. Anal. calcd for $C_{48}H_{68}N_6S_6O_4Re_2$: C 42.41, H 5.09, N 6.10; found C 42.00, H 5.02, N 6.07.

1.3　晶体结构的测定

选取尺寸为 0.20 mm×0.10 mm×0.02 mm 的晶体,置于 Bruker SMART APEX-CCD 型 X 射线单晶衍射仪上,用经过石墨单色器单色化的 Mo Kα (λ = 0.71073 nm)射线作为入射射线,用 Bruke SMART 程序测定. 在 293(2) K 温度下, 2.38°< θ < 26.37°范围内扫描 *h*: -11~11, *k*: -13~13, *l*: 0~17,共收集到 5389 个衍射点,其中独立衍射点 5389 个(R_{int} = 0.0000), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 4012 个. 晶体结构用 SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)程序解出,用 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)程序修正,使用 Bruker SAINT 程序对强度数据进行了 Lorentz(洛伦兹), Polarization(偏振化)因子校正,使用 Bruker SADABS 程序进行了经验吸收校正. 用直接法解出非氢原子坐标,并用全矩阵最小二乘法对 F^2 进行精修,最终偏离因子 R = 0.0403, wR = 0.0673. GOF (good of fit) = 0.794;最后差分 Fourier 图上的最高和最低残余峰分别为 1747 e/nm^3 和 -814 e/nm^3. 晶体结构分析表明,该晶体属三斜晶系,空间群 *P*1,晶胞参数 a = 0.93604(19) nm, b = 1.1044(2) nm, c = 1.3823(3) nm; α = 89.19(3)°, β = 74.50(3)°, γ = 75.04(3)°; Z = 1, V = 1.3281(5) nm^3, D_c = 1.699 g/cm^3, μ = 4.836 mm^{-1}, F(000) = 677, R = 0.0403, wR = 0.0673. 与配合物相关的部分原子坐标及等效各向同性热参数列于表 1.

表 1 原子坐标(10^4)及等效各向同性热参数($\times 10^5$ nm^2)

Table 1 Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($\times 10^5$ nm^2)

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{(eq)}$
C(1)	- 2610(40)	14760(30)	9140(30)	76(12)
C(2)	- 3190(50)	16000(50)	9450(40)	83(13)
C(3)	- 3210(60)	16800(50)	8720(50)	140(20)
C(4)	- 2820(40)	16500(30)	7700(30)	79(11)
C(5)	- 2170(30)	15230(30)	7420(30)	72(11)
C(6)	- 1950(30)	14250(30)	8190(20)	62(10)
C(7)	- 1360(30)	12960(30)	7900(30)	33(7)
C(8)	1310(30)	13161(18)	7260(20)	35(7)
C(9)	1460(40)	12840(30)	6130(19)	42(7)
C(10)	410(40)	12610(30)	8980(20)	54(10)
C(11)	1970(30)	11880(20)	9157(17)	34(6)
C(12)	3270(40)	7500(30)	7750(20)	50(8)
C(13)	1830(40)	7070(30)	8290(20)	49(9)
C(14)	3040(40)	5280(30)	9010(20)	60(10)
C(15)	3140(50)	4660(30)	9900(30)	51(10)
C(16)	410(30)	6250(20)	9770(20)	57(8)
C(17)	560(30)	5650(30)	10720(20)	52(9)
C(18)	1650(30)	3760(30)	11380(20)	42(8)
C(19)	2980(60)	3270(40)	11840(40)	113(16)
C(20)	2990(60)	2640(40)	12600(30)	140(20)
C(21)	1680(60)	2360(50)	13000(30)	111(18)
C(22)	300(50)	2660(40)	12690(30)	88(14)
C(23)	620(50)	3210(30)	11870(30)	68(11)
C(24)	- 2310(50)	3420(40)	12000(30)	126(18)
C(25)	9860(40)	- 2280(30)	5500(30)	67(10)
C(26)	10480(50)	- 3580(50)	5240(50)	140(20)
C(27)	11240(30)	- 3990(30)	4320(40)	79(16)
C(28)	11380(60)	- 3170(60)	3590(50)	97(18)
C(29)	10610(40)	- 1850(40)	3800(20)	70(11)
C(30)	9920(30)	- 1500(30)	4840(30)	49(9)
C(31)	9020(40)	- 50(30)	5130(30)	58(10)
C(32)	6400(40)	- 260(30)	5820(30)	72(11)
C(33)	6300(40)	0(30)	6840(30)	66(10)
C(34)	7460(40)	180(30)	4040(20)	57(10)
C(35)	6190(40)	880(30)	3840(20)	82(11)
C(36)	4720(40)	5370(30)	5340(30)	55(10)
C(37)	6100(40)	5750(40)	4810(30)	58(10)
C(38)	4740(30)	7660(30)	4070(20)	54(9)
C(39)	4590(50)	8300(40)	3050(30)	58(10)
C(40)	7300(40)	6586(18)	3400(20)	64(9)
C(41)	7270(30)	7230(30)	2380(20)	78(12)
C(42)	6120(50)	9140(30)	1630(30)	82(14)
C(43)	4910(40)	9390(30)	1260(20)	67(10)
C(44)	5150(50)	10080(40)	310(30)	84(12)
C(45)	6500(50)	10350(40)	- 200(20)	80(10)
C(46)	7560(60)	10090(40)	250(30)	100(18)
C(47)	7690(40)	9410(20)	1180(20)	45(8)
C(48)	9970(40)	9500(40)	1200(30)	93(12)
N(1)	380(20)	12430(20)	7958(14)	36(6)
N(2)	1920(30)	6500(20)	9140(20)	53(7)
N(3)	1760(40)	4470(30)	10480(20)	51(9)

续表

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
N(4)	7470(30)	360(20)	5144(19)	57(8)
N(5)	5850(40)	6450(30)	3830(20)	48(8)
N(6)	6170(40)	8470(30)	2520(20)	55(9)
O(1)	-586(17)	10248(14)	7660(13)	40(5)
O(2)	-690(40)	3600(30)	11440(20)	94(11)
O(3)	8390(20)	2739(19)	5329(14)	81(7)
O(4)	8710(30)	9240(30)	1650(20)	70(8)
Re(1)	6678(1)	2424(1)	5583(1)	39(1)
Re(2)	1197(1)	10438(1)	7408(1)	39(1)
S(1)	5025(12)	4334(7)	6278(7)	58(3)
S(2)	5483(12)	2586(9)	4380(8)	54(3)
S(3)	5778(12)	1731(10)	7138(8)	64(3)
S(4)	2864(10)	8568(8)	6745(6)	48(3)
S(5)	2155(11)	11166(8)	5916(6)	39(2)
S(6)	2394(12)	10330(9)	8683(7)	46(2)

2 结果与讨论

Chiotellis 等合成了许多“3 + 1”配合物并对其晶体结构进行了分析和表征[10,11]. SNS/S 型配合物通常为变形的三角双锥或四方锥结构. SNS 中的 N 上的烷基相对 M═O 存在有顺(*syn*)和反(*Anti*)两种异构体. 我们的实验结果与其报道结果相似. 配合物的晶体结构图和晶胞堆积图分别示于图 1 和图 2,与配合物相关的部分键长和键角列于表 2.

由配合物的晶体结构图可知,中心离子 Re(1)的配位数为 5,分别与两个配体的硫、氧和氮原子配位,其与单齿配体的一个硫原子和三齿配体的两个硫原子和一个氮原子配位形成的键长:Re(1)—S(1),Re(1)—S(2),Re(1)—S(3)的平均键长分别为 0.2312(8),0.2220(11),0.2288(10) nm;Re(1)—N(4)和 Re(1)—O(3)的平均键长分别为 0.224(2)和 0.1670(19) nm. 其对应的键角 O(3)—Re(1)—S(2),O(3)—Re(1)—S(3),S(2)—Re(1)—S(3)的键角分别

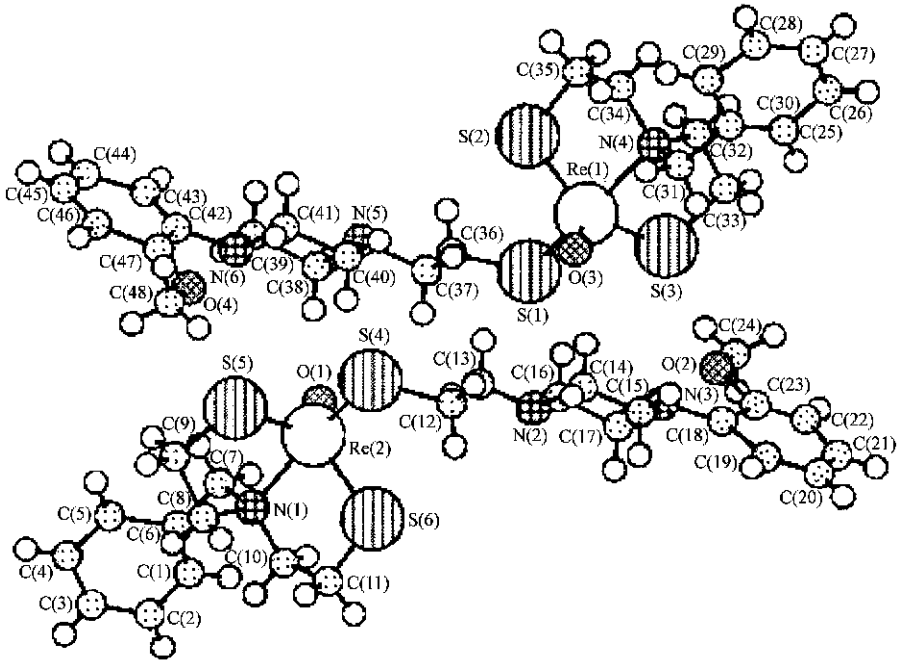


图 1 配合物[ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)(BMPBA)]的结构

Figure 1 Crystal structure of the complex [ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)(BMPBA)]

表 2 配合物 $C_{48}H_{68}N_6S_6O_4Re_2$ 的部分键长(10 nm)和键角(°)

Table 2 Selected Bond lengths (10 nm) and angles (°) for complex $C_{48}H_{68}N_6S_6O_4Re_2$

C(7) —N(1)	1.60(3)	C(17) —N(3)	1.46(4)	C(39) —N(6)	1.52(5)
C(8) —N(1)	1.49(3)	C(23) —O(2)	1.47(5)	C(40) —N(5)	1.38(4)
C(8) —C(9)	1.57(4)	C(24) —O(2)	1.57(5)	C(40) —C(41)	1.57(4)
C(9) —S(5)	1.79(3)	C(30) —C(31)	1.60(4)	C(41) —N(6)	1.46(4)
C(10) —N(1)	1.44(4)	C(31) —N(4)	1.41(4)	C(47) —O(4)	1.27(4)
C(10) —C(11)	1.56(4)	C(32) —C(33)	1.43(5)	C(48) —O(4)	1.28(4)
C(11) —S(6)	1.75(3)	C(32) —N(4)	1.48(4)	N(1) —Re(2)	2.21(2)
C(12) —C(13)	1.54(4)	C(33) —S(3)	1.87(3)	N(4) —Re(1)	2.24(2)
C(12) —S(4)	1.87(3)	C(34) —C(35)	1.33(4)	O(1) —Re(2)	1.679(16)
C(13) —N(2)	1.34(4)	C(34) —N(4)	1.55(3)	O(3) —Re(1)	1.670(19)
C(14) —C(15)	1.41(5)	C(35) —S(2)	1.92(3)	Re(1) —S(2)	2.220(11)
C(14) —N(2)	1.46(4)	C(36) —C(37)	1.46(5)	Re(1) —S(3)	2.288(10)
C(15) —N(3)	1.40(5)	C(36) —S(1)	1.75(4)	Re(1) —S(1)	2.312(8)
C(16) —C(17)	1.49(4)	C(37) —N(5)	1.60(5)	Re(2) —S(5)	2.245(7)
C(16) —N(2)	1.54(4)	C(38) —N(5)	1.44(4)	Re(2) —S(4)	2.273(8)
		C(38) —C(39)	1.60(5)	Re(2) —S(6)	2.314(8)
C(6) —C(7) —N(1)	112(3)	C(31) —N(4) —Re(1)	107.6(19)	O(1) —Re(2) —N(1)	93.5(7)
N(1) —C(8) —C(9)	112(2)	C(32) —N(4) —Re(1)	108.6(19)	O(1) —Re(2) —S(5)	117.9(6)
C(8) —C(9) —S(5)	107.5(17)	C(34) —N(4) —Re(1)	108.6(19)	N(1) —Re(2) —S(5)	85.2(5)
N(1) —C(10) —C(11)	112(2)	C(23) —O(2) —C(24)	122(3)	O(1) —Re(2) —S(4)	107.4(6)
C(10) —C(11) —S(6)	108.2(17)	C(47) —O(4) —C(48)	117(3)	N(1) —Re(2) —S(4)	159.1(6)
C(13) —C(12) —S(4)	110(2)	O(3) —Re(1) —S(2)	118.8(7)	S(5) —Re(2) —S(4)	85.0(3)
N(2) —C(13) —C(12)	114(3)	O(3) —Re(1) —N(4)	99.1(9)	O(1) —Re(2) —S(6)	119.8(6)
C(10) —N(1) —C(8)	112(2)	S(2) —Re(1) —N(4)	85.7(6)	N(1) —Re(2) —S(6)	81.1(7)
C(10) —N(1) —C(7)	109(2)	O(3) —Re(1) —S(3)	117.3(7)	S(5) —Re(2) —S(6)	121.2(4)
C(8) —N(1) —C(7)	107(2)	S(2) —Re(1) —S(3)	123.9(4)	S(4) —Re(2) —S(6)	88.4(3)
C(10) —N(1) —Re(2)	112.5(18)	N(4) —Re(1) —S(3)	82.6(7)	C(36) —S(1) —Re(1)	110.8(10)
C(8) —N(1) —Re(2)	108.7(11)	O(3) —Re(1) —S(1)	101.9(7)	C(35) —S(2) —Re(1)	99.6(10)
C(7) —N(1) —Re(2)	108.3(17)	S(2) —Re(1) —S(1)	87.9(4)	C(33) —S(3) —Re(1)	100.9(12)
C(31) —N(4) —C(34)	105(3)	N(4) —Re(1) —S(1)	158.6(7)	C(12) —S(4) —Re(2)	111.2(11)
C(32) —N(4) —C(34)	110(2)	S(3) —Re(1) —S(1)	84.0(4)	C(9) —S(5) —Re(2)	103.8(8)
				C(11) —S(6) —Re(2)	105.2(7)

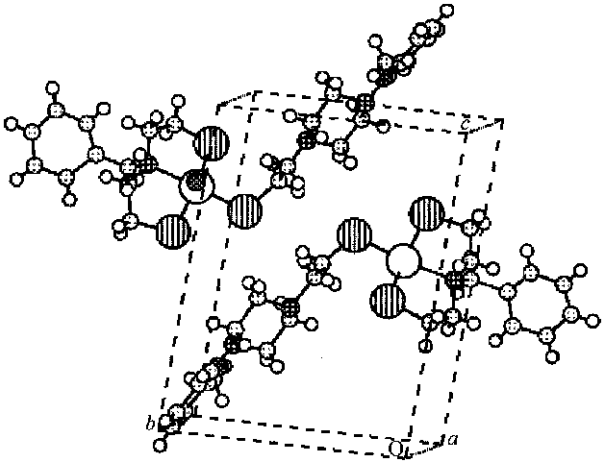


图 2 配合物[ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)-(BMPBA)]的晶胞图

Figure 2 Cell packing of the complex [ReO(MPMEP)-(BMPBA)][ReO(MPMEP)(BMPBA)]

为 118.8(7)°, 117.3(7)°, 123.9(4)°, 其和为 360°. 而 N(4) —Re(1) —S(1) 的键角为 158.6(7)°,故 S(1) 和 N(4) 可看作轴向原子,而 S(2), S(3), O(3) 位于赤道平面上,配合物中 Re(1) 中心离子的配位构型为扭曲的三角双锥;配合物的另一部分的中心离子 Re(2) 的配位数也为 5,也分别与两个配体的硫、氧和氮原子配位: Re(2) —S(4), Re(2) —S(5), Re(2) —S(6) 的平均键长分别为 0.2273(8), 0.2245(7), 0.2314(8) nm;而 Re(2) —N(1) 和 Re(2) —O(1) 的平均键长分别为 0.221(2) 和 0.1679(16) nm. N(1) —Re(2) —S(4) 的键角为 159.1(6)°;而 O(1) —Re(2) —S(5), O(1) —Re(2) —S(6), S(5) —Re(2) —S(6) 的键角分别为 117.9(6)°, 119.8(6)°, 121.2(4)°, 其和为 360°. 同样 S(4) 和 N(1) 可看作轴向原子, S(5), S(6) 和 O(1) 位于赤道平面上,配合物中 Re(2)

(V)中心离子的配位构型也为扭曲的三角双锥.在与Re(1)中心离子所形成的扭曲三角双锥的N(4)取向:C(31)—N(4)—Re(1),C(32)—N(4)—Re(1),C(34)—N(4)—Re(1)的夹角分别为107.6(19)°,108.6(19)°,108.6(19)°;而在与Re(2)中心离子所形成的扭曲三角双锥的N(1)取向:C(10)—N(1)—Re(2),C(8)—N(1)—Re(2),C(7)—N(1)—Re(2)的夹角分别为112.5(18)°,108.7(11)°,108.3(17)°.尽管二者有所不同,但两个中心离子形成的配合物构型均为顺式(*syn*)结构.

配合物的中心离子Re(1)与三齿配体中的两个硫原子配位后,Re(1)—S(2)和Re(1)—S(3)的平均键长分别为0.2220(11)和0.2288(10) nm,与单齿配体中的一个硫原子配位后,Re(1)—S(1)的平均键长为0.2312(8) nm;中心离子Re(2)与另外一个三齿配体的两个硫原子配位后,Re(2)—S(5),Re(2)—S(6)的键长分别为0.2245(7),0.2314(8) nm,与单齿配体中的一个硫原子配位后,Re(2)—S(4)的平均键长为0.2273(8) nm.配合物中两个Re与对应的单齿和三齿配体形成的键长明显不同,表明配合物中,五元环本身具有一定的柔顺性,形成配合物时环发生扭曲变形,从而使环上的氮原子和氧原子均能与铼(V)有效成键.配合物键长的数据还表明,Re(1)中心离子所形成的构型为拉长的扭曲三角双锥,而Re(2)中心离子所形成的构型为压扁的扭曲三角双锥.故Re(1)中心离子与配体的构像与Re(2)心离子与配体的构像极为相似,但却不能重合(*P*1对称群,无任何对称中心).

尽管该配合物结构的分子式为相同的两部分组成,但键角和键长并不相同,这是由于在形成晶体的过程中,产生了同质多晶现象,即同样的分子(原子),在不同条件下可能有不同的晶体结构的变体,以不同的方式堆积,成为不同的晶体,但总是以其能量最低的稳定相存在,尽量堆积得紧密[12].本实验条件下得到的分子晶体,以其最小的密堆积方式堆积,但却损害了分子的对称性,得到了*P*1的对称群,与实验结果完全相符.

同时,比较与Re(1),Re(2)配位的两个单齿配体可以发现,Re(2)—S(4)平均键长为0.2273(8) nm,Re(1)—S(1)的平均键长0.2312(8) nm.Re(2)与S(4)的作用力稍强于Re(1)与S(1)的作用,致使与单齿配体硫原子相邻的原子间的作用力发生变化,Re(2)—S(4)成键有所增强,说明硫原子参与配位后,电子云密度部分地转移到金属离子Re(2)上,致使S(4)—C(12)键被削弱厉害,S(4)—C(12)的平均键长为0.187(3) nm,而S(1)—C(36)的平均键长为0.175(4) nm.

配合物中,C(25)—C(30),C(25)—C(26),C(26)—C(27),C(27)—C(28),C(28)—C(29)和C(29)—C(30)的平均键长分别为0.125(5),0.141(6),0.130(7),0.135(9),0.145(6)和0.142(5) nm,为苯环上的C—C双键;配合物中C(30)—C(31)和C(31)—N(4)的平均键长分别为0.160(4)和0.141(4) nm,为C—C单键和C—N单键.配合物中,C(32)—C(33)和C(34)—C(35)的平均键长分别为0.143(5) nm和0.133(4) nm,C—C键介于单双键之间.C(34)—N(4),C(35)—S(2),C(32)—N(4)和C(33)—S(3)分别为0.148(4),0.187(3),0.155(3)和0.192(3) nm,为C—N和C—S单键.

References

1 Jurisson, S. S.; Lydon, J. D. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2205.

2 Dilworth, J. R.; Parrot, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 43.

3 Tsoukalas, C.; Papadopoulos, M. S.; Maina, T. *Nucl. Med. Biol.* **1999**, *26*, 297.

4 Mallo, L.; Leon, A.; Papadopoulos, M. S. *Technetium, Rhenium and Other Metals in Chemistry and Nuclear Medicine*, Padova, SG Editoriali, **1999**, p. 503.

5 Pietzsch, H. J.; Spies, H.; Hoffmann, S. *Inorg. Chem. Acta* **1989**, *161*, 15.

6 Mastrotamatis, S. G.; Papadopoulos, M. S.; Pirmettis, I. C. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3212.

7 Pirmettis, I. C.; Papadopoulos, M. S.; Mastrotamatis, S. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1685.

8 Liu, F.; He, Y.-F.; Luo, Z.-F. *J. Isotopes* **2001**, *14*, 129 (in Chinese).
(刘飞, 贺佑丰, 罗志福, 同位素, **2001**, *14*, 129.)

9 Hu, J. *Ph. D. Dessertation*, China Institute of Atomic Energy, Beijing, **2000** (in Chinese).
(胡骥, 博士论文, 中国原子能科学研究院, 北京, **2000**.)

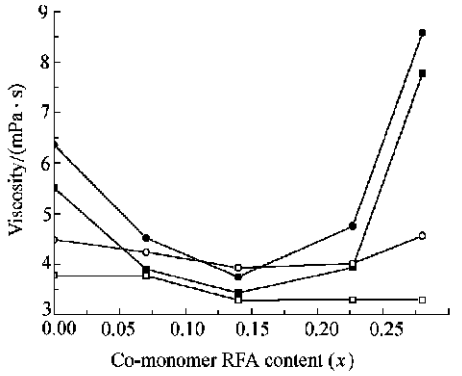
10 Papadopoulos, M. S.; Pirmettis, I. C.; Pelecanou, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7377.

11 Rey, A.; Papadopoulos, M.; Mallo, L. *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2000**, *43*, 347.

12 Qian, Y.-T. *Introduction of Crystallography Chemistry*, China Science and Technology University Press, Hefei, **1999**, p. 208.
(钱逸泰, 晶体化学导论, 中国科技大学出版社, 合肥, **1999**, p. 208.)

(A0203041 LI, L. T.; DONG, L. J.)

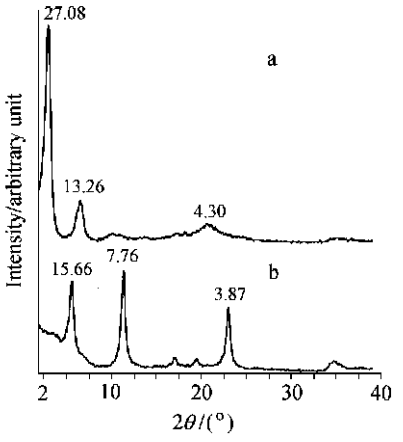
Solution Behavior of Fluorocarbon-modified Polyacrylamide Copolymers



The hydrogen bond strength and hydrophobic association of the solutions are remarkably influenced by the content and chemical structure of the hydrophobic comonomers. All the experimental results could be explained by the competitive contribution to viscosity from hydrogen interaction and hydrophobic association in the solutions.

BU, Huai-Tian; YANG, Zhen-Zhong; ZHANG, Yun-Xiang
Acta Chimica Sinica **2002**, *60*(9), 1707

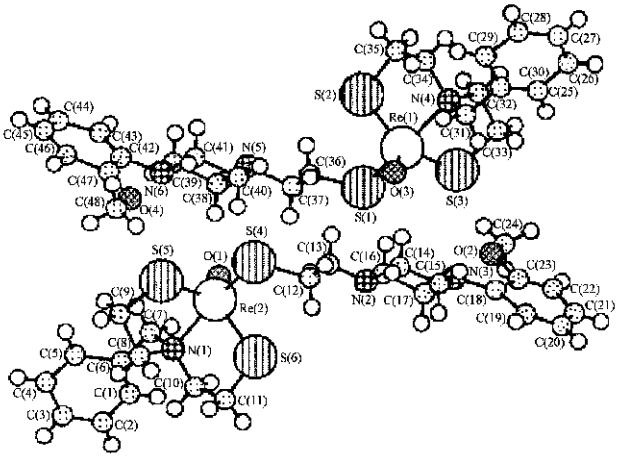
Studies on Synthesis and Properties of Mg-Al-Nitrate Layered Double Hydroxide



A positive Mg-Al-nitrate layered double hydroxide (LDH) has been synthesized. The basal spacing of positive nanoparticle may be tailored.

YANG, Qin-Zheng; ZHANG, Chun-Guang; SUN, De-Jun; GUO, Pei-Zhi; ZHANG, Jie
Acta Chimica Sinica **2002**, *60*(9), 1712

Synthesis and Crystal Structure of [ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)(BMPBA)]



[ReO(MPMEP)(BMPBA)][ReO(MPMEP)(BMPBA)] has been synthesized and characterized by IR, elemental analysis, ^{1}H NMR and X-ray diffraction study.

LIU, Fei; HE, Yun-Feng; LUO, Zhi-Fu
Acta Chimica Sinica **2002**, *60*(9), 1716