

## $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2](18\text{-冠-6})$ 的 分子和晶体结构

樊悦朋 杜高英 张文兴

(山东大学化学系, 济南)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2](18\text{-冠-6})$ 的晶体属于正交晶系, 空间群:  $D_{2h}^2 - Pnma$ .

晶胞参数:  $a = 9.167(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.268(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.292(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . 结构用重原子法解出, 经最小二乘法修正, 最终的  $R = 0.029$ . 钴(II)与两个异硫氰酸根、四个水分子配位, 形成顺式八面体配位单元, 并通过其中的水分子与18-冠-6以氢键相结合, 形成标题的分子和晶体.

关键词: 冠醚配合物 晶体结构

冠醚类化合物由于具有大环空腔结构而具有其独特的配位性能<sup>[1,2]</sup>在它们的配合物中, 中心离子大多是碱金属等8电子壳的金属离子, 中心离子与配位原子之间的键合被认为主要是通过离子-偶极键<sup>[3]</sup>. 18-冠-6与过渡金属钴的硝酸盐及氧化物加合的配合物虽有报道<sup>[4]</sup>, 但与碱金属比较该类配合物还是较少, 其合成与结构已日益引起人们的兴趣<sup>[5-8]</sup>. 本文所介绍的标题配合物的合成及结构测定至今尚未见报道.

### 实 验

在甲醇中分别加入18-冠-6, 水合氯化钴和硫氰酸钴, 经溶剂蒸发, 便可得到玫瑰红色的晶体. 选用边长0.2~0.4mm的单晶, 在Enraf-NoniusCAD4型四圆衍射仪上, 用 $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) 辐射, 采用 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 根据反射点的强度以可变的扫描速度进行扫描, 在 $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围内共收集了2369个独立衍射数据. 用其中  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$  的1033个可观察衍射进行结构分析.

晶体的晶胞参数是从25个经过仔细调心的衍射点用最小二乘法精修得到的. 所有的强度数据经过 $PL$ 因子校正后再用 $\phi$ 扫描进行了吸收校正.

单晶的晶体学数据如下: 化学式 $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Co}$ , 式量511.48; 正交晶系, 空间群 $D_{2h}^2 - Pnma$  (由系统消光得出); 晶胞参数  $a = 9.167(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.268(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.262(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 2342.7 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $D_c = 1.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 线性吸收系数  $\mu = 9.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ).

本文于1987年1月3日收到.

## 结构的测定和修正

用Patterson函数法得到重原子钴的坐标,以差值Fourier合成法经过几轮逼近,采用各向同性热参数以全矩阵最小二乘法修正,得到全部非氢原子坐标。然后采用各向异性热振动参数以全矩阵最小二乘法修正,再以差值Fourier合成法找到全部氢原子位置。加进氢原子进行全矩阵最小二乘法修正后,最终的 $R=0.029$ ,  $R_w=0.032$ 。结构分析所得的分子结构图和晶胞堆积图,原子坐标及热参数,键长,键角和氢键的数据表分别列于图1, 2和表1~4。

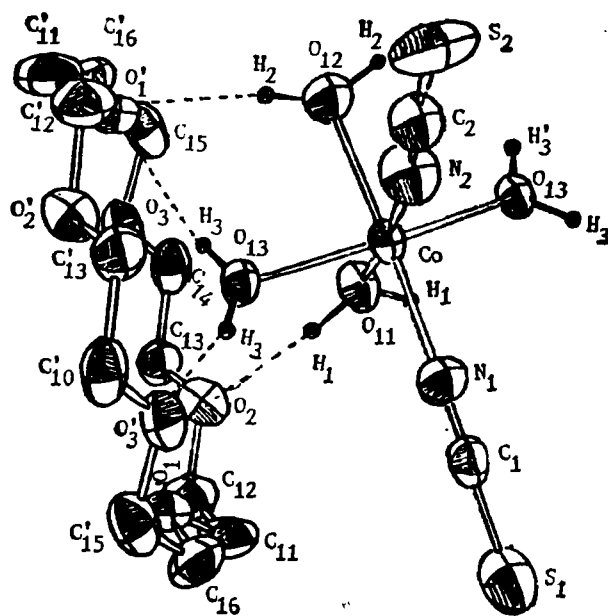


图1  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2](18\text{-冠-6})$  的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2](18\text{-crown-6})$

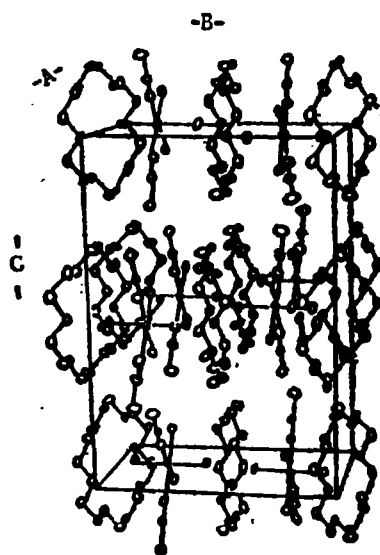


图2 晶胞中  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2](18\text{-冠-6})$  的分子堆积

Fig. 2 Packing of molecules  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2](18\text{-crown-6})$  within a cell

## 结果与讨论

分析结果表明,钴(Ⅱ)并未进入18-冠-6的大环空腔与其直接配位,而是跟两个异硫氰酸根和四个水分子配位,形成一个顺式变形八面体的配位单元。其中Co, N<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, S<sub>1</sub>, O<sub>11</sub>和O<sub>12</sub>处于晶体学对称平面上。该配合单元通过位于对称平面一侧的水分子的氢原子,而与一个18-冠-6配体的醚氧环上的三个氧原子以氢键结合(见表4),形成配合物分子(见图1)。并由此在分子中形成一条配位单元和18-冠-6交替的长链(见图2)。

将本文配合物与文献〔6〕的相比较,钴(Ⅱ)都没有进入18-冠-6的空腔,而皆

表1 非氢原子的坐标参数和热参数

Table 1 Coordinates and Thermal Parameters for Non-hydrogen Atoms

| atom | X         | Y          | Z          | B <sub>eq.</sub> |
|------|-----------|------------|------------|------------------|
| Co   | 0.3776(1) | 0.250      | 0.02298(5) | 2.46(2)          |
| N1   | 0.2378(7) | 0.250      | -0.0608(3) | 3.9(1)           |
| C1   | 0.1784(8) | 0.250      | -0.1128(4) | 3.2(2)           |
| S1   | 0.0921(3) | 0.250      | -0.1869(1) | 5.11(5)          |
| N2   | 0.2190(7) | 0.250      | 0.0922(3)  | 4.5(2)           |
| C2   | 0.1474(8) | 0.250      | 0.1468(4)  | 3.7(2)           |
| S2   | 0.0358(3) | 0.250      | 0.2130(1)  | 6.96(7)          |
| O11  | 0.5624(5) | 0.250      | -0.0466(2) | 3.5(1)           |
| O12  | 0.5371(6) | 0.250      | 0.1073(3)  | 4.0(1)           |
| O13  | 0.4107(3) | 0.4047(2)  | 0.0182(2)  | 3.07(7)          |
| O1   | 0.3847(4) | -0.0354(2) | -0.1294(2) | 3.70(7)          |
| O2   | 0.6615(4) | 0.0678(3)  | -0.1197(2) | 3.67(8)          |
| O3   | 0.8072(4) | 0.0437(2)  | 0.0094(2)  | 3.71(7)          |
| C11  | 0.4427(7) | 0.0303(5)  | -0.1808(3) | 4.8(1)           |
| C12  | 0.6036(7) | 0.0226(4)  | -0.1818(2) | 4.4(1)           |
| C13  | 0.8136(6) | 0.0510(4)  | -0.1141(3) | 4.2(1)           |
| C14  | 0.8667(6) | 0.0954(4)  | -0.0493(3) | 4.0(1)           |
| C15  | 0.8302(6) | 0.0966(4)  | -0.0721(3) | 4.2(1)           |
| C16  | 0.2292(6) | -0.0370(4) | -0.1313(3) | 4.4(1)           |

表2 键长(Å)

Table 2 Bond Lengths(Å)

| atom                           | Å         | atom                            | Å        | atom                             | Å        |
|--------------------------------|-----------|---------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| Co—N <sub>1</sub>              | 2.061(6)  | C <sub>2</sub> —S <sub>2</sub>  | 1.635(7) | C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub> | 1.478(7) |
| —N <sub>2</sub>                | 2.065(6)  | O <sub>1</sub> —C <sub>11</sub> | 1.423(6) | C <sub>13</sub> —C <sub>14</sub> | 1.470(7) |
| —O <sub>11</sub>               | 2.160(4)  | —C <sub>16</sub>                | 1.426(5) | C <sub>15</sub> —C <sub>16</sub> | 1.490(7) |
| —O <sub>12</sub>               | 2.186(5)  | O <sub>2</sub> —C <sub>12</sub> | 1.439(5) | O <sub>11</sub> —H <sub>1</sub>  | 0.944    |
| —O <sub>13</sub>               | 2.077(3)  | O <sub>1</sub> —C <sub>13</sub> | 1.416(5) | O <sub>12</sub> —H <sub>2</sub>  | 0.875    |
| N <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> | 1.139(10) | O <sub>3</sub> —C <sub>14</sub> | 1.437(6) | O <sub>13</sub> —H <sub>3</sub>  | 0.935    |
| C <sub>1</sub> —S <sub>1</sub> | 1.632(7)  | —C <sub>15</sub>                | 1.412(6) | —H' <sub>3</sub>                 | 0.745    |
| N <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> | 1.129(9)  |                                 |          |                                  |          |

表3 键 角 (°)  
Table 3 Bond Angles (Degree)

| atom                                | degree   | atom                                             | degree   |
|-------------------------------------|----------|--------------------------------------------------|----------|
| N <sub>1</sub> —Co—N <sub>2</sub>   | 96.8(3)  | N <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —S <sub>1</sub>   | 179.5(6) |
| —O <sub>11</sub>                    | 90.1(2)  | Co—N <sub>2</sub> —C <sub>2</sub>                | 170.8(6) |
| —O <sub>12</sub>                    | 176.4(2) | N <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> —S <sub>2</sub>   | 176.8(7) |
| —O <sub>13</sub>                    | 93.2(1)  | C <sub>11</sub> —O <sub>1</sub> —C <sub>15</sub> | 111.4(4) |
| N <sub>2</sub> —Co—O <sub>11</sub>  | 173.1(2) | C <sub>12</sub> —O <sub>2</sub> —C <sub>13</sub> | 111.2(4) |
| —O <sub>12</sub>                    | 86.7(2)  | C <sub>14</sub> —O <sub>3</sub> —C <sub>15</sub> | 111.9(4) |
| N <sub>2</sub> —Co—O <sub>13</sub>  | 97.72(8) | O <sub>1</sub> —C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub> | 109.8(4) |
| O <sub>11</sub> —Co—O <sub>12</sub> | 86.3(2)  | —C <sub>15</sub> —C <sub>15</sub> '              | 110.7(4) |
| —O <sub>13</sub>                    | 81.83(8) | O <sub>2</sub> —C <sub>12</sub> —C <sub>11</sub> | 109.2(4) |
| O <sub>12</sub> —Co—O <sub>13</sub> | 86.3(1)  | —C <sub>13</sub> —C <sub>14</sub>                | 109.1(4) |
| O <sub>13</sub> —Co—O <sub>11</sub> | 162.4(2) | O <sub>3</sub> —C <sub>14</sub> —C <sub>13</sub> | 110.0(4) |
| Co—N <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>   | 170.1(5) | —C <sub>15</sub> —C <sub>15</sub> '              | 109.6(4) |

表4 氢 键  
Table 4 Hydrogen Bond

| O <sub>water</sub> —H <sub>water</sub> ...O <sub>ether</sub> | angle(degree) | distance between                              | distance between                              |
|--------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                              |               | O <sub>water</sub> and O <sub>ether</sub> (Å) | H <sub>water</sub> and O <sub>ether</sub> (Å) |
| O <sub>11</sub> —H <sub>1</sub> ...O <sub>2</sub>            | 165.8         | 2.94                                          | 2.024                                         |
| O <sub>12</sub> —H <sub>2</sub> ...O <sub>1</sub> '          | 166.6         | 2.97                                          | 2.111                                         |
| O <sub>13</sub> —H <sub>3</sub> ...O <sub>3</sub> '          | 165.3         | 2.77                                          | 1.859                                         |
| —H <sub>3</sub> '—O <sub>1</sub> '                           | 171.1         | 2.95                                          | 2.219                                         |

与六个无机配体配位, 形成一个变形八面体的几何构型。并且其中的Co—O键的平均键长分别为2.125 Å (见表2) 和2.080 Å, 相当接近。该文献中配合离子[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>各配体之间的夹角范围为86.2~93.1°, 而在本文存在两类不同配体的[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]中此夹角范围较大(见表3)。

由于过渡金属的配位有较强的方向性要求, 而冠醚大环又不易扭曲, 故本文配合物的结合方式是可以理解的。这再次证明过渡金属与18-冠-6不易直接键合<sup>[8]</sup>。另外, 在本文的反应体系中所存在的镧离子并没有参加配位, 可能是由于已形成氢键的冠醚配体难以再行配位的缘故。

致谢: 我们感谢南开大学王宏根、王如襄和姚心佩同志对本文的支持和协助。

## 参 考 文 献

- [1] Pederson, C.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017(1967).  
[2] Christensen, J.J., et al. *Chem. Rev.*, **74**, 351(1974).  
[3] 平冈道夫, “クテウン化合物”, 讲谈社, 东京, p.80(1978).  
[4] Knöchel, A. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 787(1975).  
[5] Su, A.C.L., Weiher, I.F., *Inorg. Chem.*, **7**, 176(1968).  
[6] Vance, T.B. Tr., Holt, E.M., Pierpont, C.C. et al., *Acta Cryst.*, **B 36** 150(1980).  
[7] 金祥林、潘佐华、唐有祺等, 科学通报, 27, 1044(1982).  
[8] 樊悦朋、周忠远等, 科学通报, 30, 107(1985).

MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE  
OF [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>](18-CROWN-6)

Fan Yuepeng    Du Gaoying    Zhang Wenxing

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

The title complex crystal was obtained by solvent evaporation method in methanol. The intensity data were collected on CAD-4 four circle diffractometer. The crystal belongs to rhombic system. Space group is  $D_{2h}^{16} - P_{nma}$  with  $a = 9.167(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.268(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.292(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . The structure was solved by heavy-atom techniques and  $\Delta F$  syntheses, and then refined by the full-matrix least-square method. The final value of  $R$  is 0.029.

Not directly combining the 18-crown-6, the cobalt(II) ion coordinates with two cis-isothiocyanates and four water molecules to form a distorted octahedral complex unit, in which Co-N or Co-O bonds averaged lengths are  $2.063 \text{ \AA}$  or  $2.125 \text{ \AA}$  respectively, and angles between ligands are  $81.8 \sim 97.7^\circ$ . The water molecules in the unit combine symmetric three oxygen atoms of a 18-crown-6 ligand by hydrogen bonds, forming a title complex molecule as well as molecular chains in the crystalline.

**Keywords**    crown complex    crystal structure