# Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)与二氮杂

## 18-冠-6 配合物的研究

I. Ni(NCS)2、Ni(NO3)2 与1, 7, 10, 16-

四氧杂-4, 13-二氮杂环十八烷配 合物的合成和Ni(NCS)<sub>2</sub> 与该配体配合物的结构

闫世平 廖代正 王耕霖

(南开大学化学系,天津)

王宏根 王如骥 姚心侃

(南开大学测试计算中心,天津)

本文报道了 Ni(NCS)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 与 1, 7, 10, 16一四 氧 杂一4, 13一二氮杂环十八烷形成的配合物, 例定了配合物的红外光谱、电导、电 子光谱、磁性以及差热一热重分析, 根据电子光谱对Ni(**I**)离子的d一d跃迁进行 了指派,并计算了D<sub>4</sub>值和B值, 测定了Ni(NCS)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>配合物的晶体和 分子结构, 晶体属单斜晶 系, 空间群 P2<sub>1</sub>/a, a=7.512(1) Å, b=8.524(1) Å, c=15.286(3) Å,  $\beta$ =100.29(1) Å, V=963.05 Å<sup>3</sup>, Z=2。结构通 过 Patterson 法解出, 最终偏离因子R=0.027。分子结构中Ni(**I**)离子同大环配体的两个氮 原 子和两个氧原子以及NCS<sup>-</sup>中的两个氮原子配位, 形成六配位的畸变八面体。

#### 关键词: 钴 铼 大环配合物 晶体结构

前文<sup>(1)</sup>报道了NiCl<sub>2</sub>、Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>与二氨杂18-冠-6配合物的合成和性质。本工作 合成了Ni(NCS)<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 同该大环配体的配合物,对它们进行了元素分析、红外 光谱、电子光谱、电导、磁性和热分析,并对Ni(NCS)<sub>2</sub>同该配体的配合物做了单晶X-射线结构分析,确定了配合物分子属畸变八面体结构。

本文于1987年4月28日收到。

本文系国家自然科学基金资助的课题。

## 实验部分

本实验所用试剂均为市售分析纯商品,用前未经进一步纯化。元素分析、IR、UV、和TG-DTA分别用Perkin-Elmer 240分析仪、岛津IR-408红外分光光度计 KBr压片、日立340光谱仪和美国Du Pont1090B型热分析仪。电导使用国产DDS-11A型电导 率仪, 磁化率采用古埃法,以[Ni(en)<sub>3</sub>]S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为基准物,用复旦大学生产的磁天平测量。

**配体和配合物的合成方法参照文献[1], 配合物的元素分析(%),** Ni(NCS)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>-H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 1: C 38.15(38.47计算值),H6.07(5.95), N.12.78(12.82), Ni 13.32 (13.44); Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 2: C27.79(27.81),H6.14(6.58),N 10.75 (10.84), Ni 11.27(11.36)。

Ni(NCS)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>的X-射线结构分析所用的浅兰色透明单晶是从无 水 乙 醇 溶液中缓慢结晶得到的。在CAD-4四园衍射仪上用MoK<sub>2</sub>射线收集衍射数据,得到的独 立可观察衍射点( $F_{6}^{2} \ge 3\sigma(F_{6}^{2})$ )1471个。

晶体属单斜晶系,晶胞参数 a = 7.512(1) Å, b = 8.525(1) Å, c = 15.286(3) Å,  $\beta = 100.29(1)^\circ$ , V = 963.05 Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $D_c = 1.459$  g/cm<sup>3</sup>, 空间群为 $P2_1/a$ 

通过对Patterson函数的分析求出分子中Ni原子的位置,使用全矩阵最小二乘 修正 和差值Fourier合成求出所有其他原子(包括全部氢原子)的位置R=0.027,R<sub>\*</sub>=0.046。 最终的差值Fourier图中不再出现有意义的残余电子密度,其中最高峰 是 0.5e/Å<sup>8</sup>,而 且靠近Ni原子。最终的非氢原子坐标和热参数列于表 1,键长和键角值 列于表 2。带 ","的原子与不带","的相同编号的原子彼此以对称中心相关。

麦1	丰飢」	【子坐	标和	热参	數
----	-----	-----	----	----	---

Table 1 Atomic Coordinates and Thermal Rarameters of

Х Y Ζ atom Beg. 0.0000 Ni 0.000 0.000 2.18(8) Ν 0.1962(3)0.1564(3) 0.0616(2)3.08(5) С 0.7777(4)0.2663(3)0.4040(2)2.66(5)0.1459(3)S 0.3922(1)0.4195(1)5.04(2)0.6131(2)2.68(5) N<sub>1</sub> 0.5092(3)0.1437(3)0 0.1525(2)0.0433(1)0.8073(3)2.71(4)0.0511(3) 0.7933(1)3.92(5) 02 0.2894(3) $\mathbf{C}_{1}$ 0.3486(4)0.2231(4)0.6065(2) 3.47(6) **C**<sub>2</sub> 0.2845(3)0.5161(2)3.53(7)0.3305(4)С, 0.2957(4) 0.2054(3)0.3671(2)3.19(6)C. 0.1843(2)3.68(7) 0.6571(4)0.0957(4) C, 0.3328(4)0.1736(4) 0.8569(2)3.61(7) C۵ 0.6762(4)0.2598(3)0.6338(2)3.39(6)

Non-hydrogen Atoms

distance		distance	angle	
N i—N	2.033(3)	$C_{5}-C_{5}$ 1.501(4)	O <sub>1</sub> -Ni-O <sub>1</sub> ' 180.00	
$Ni - N_1$	2.113(3)	$N_1 - C_1 = 1.488(4)$	$  N_1 - N - N_1'$ 180.00(15)	
Ni-O <sub>1</sub>	2.213(2)	$N_1 - C_6' = 1.487(2)$	N-Ni-N' 180.00(24)	
$Ni - O_2$	3.816(2)	$O_1 - C_2 = 1.433(5)$	$O_1 - Ni - N$ 82.02(9)	
N-C	1.151(4)	$O_1 - C_3 = 1.449(5)$	$O_1 - Ni - N_1 = 87.13(10)$	
C-S	1.620(4)	$O_2 - C_4 = 1.423(6)$	$N_1 - N - C$ 164.48(28)	
C 1 – C 2	1.492(5)	$O_{z}-C_{5}$ 1.420(6)	N-C-S 179.12(35)	
С 3-С 4	1.493(6)			

表2 罐长(Å)和主要罐角(°)

Table 2 Bond Lengths and Selected Bond Angles

结果与讨论

#### 一、配合物的红外光谱、热谱和电导

配合物1与2的红外光谱高自由配体相比 $\nu_{c-0}$ 、 $\nu_{c-N}$ 在配合物中均向低频位移,对 配合物1由1040—1150cm<sup>-1</sup>移至1020---1140cm<sup>-1</sup>,对2移至1037—1137 cm<sup>-1</sup>; $\nu_{N-H}$ 由 原来的3350cm<sup>-1</sup>分别移至3300cm<sup>-1</sup>(1)和3200cm<sup>-1</sup>(2),这些表明配体中的N、O原 子同金属离子发生了配位作用。NCS<sup>-</sup>振动吸收填为2060cm<sup>-1</sup>,表明NCS<sup>-</sup> 中的N原子 与金属离子配位,配合物1中不含水分子。NO<sup>-</sup><sub>3</sub>在1390cm<sup>-1</sup>附近呈现一强的单一吸收 峰,表明NO<sup>-</sup><sub>3</sub>未和金属离子配位,配合物2含四个水分子,其中两分子水参与配位。这 点从热谱和电导数据也可得到进一步证明,在配合物2的差热谱图上在167℃和198℃有 两个吸热峰,它们对应于热重图上两个连续的失重过程,总失重百分数为13.99,理论 失水百分数为13.93,从脱水温度来看,两分子水可能为结晶水,另两分子水为配位水。 配合物2在DMF中的摩尔电导值为134Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>,也说明配合物2为1:2型电解 质<sup>(2)</sup>,1在乙腈溶液中摩尔电导值为92Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>,属非电解质型,NCS<sup>-</sup>参与配 位,与后面报告的X-射线结构分析结果一致。

#### 二、配合物的电子光谱和碳性

配合物1和2在室温下的有效磁矩分别为3.19 B.M.和3.08 B.M.,表明配 合物中 Ni (**I**)离子为高自旋,结构分析表明配合物为畸变八面体,轴向配位原子离 中 心 Ni(**I**) 离子的距离同大环平面上配位原子离中心Ni(**I**)离子的距离相 当(稍短0.08Å)。据 此,我们可以近似地将其视为 $O_b$ 环境,并指派1的三个实 测 吸 收 峰 为 $\nu_1$  = 11494 cm<sup>-1</sup> (<sup>3</sup> $T_{26} \leftarrow {}^{3}A_{26}$ ), $\nu_2$  = 16336cm<sup>-1</sup>(<sup>3</sup> $T_{16} \leftarrow {}^{3}A_{26}$ ), $\nu_3$  = 26596cm<sup>-1</sup>(<sup>3</sup> $T_{16}(P) \leftarrow {}^{3}A_{26}$ ),指 派2的三个实测吸收峰为 $\nu_1$  = 9813 cm<sup>-1</sup>(<sup>3</sup> $T_{26} \leftarrow {}^{3}A_{26}$ ), $\nu_2$  = 15625 cm<sup>-1</sup>(<sup>3</sup> $T_{16} \leftarrow {}^{3}A_{26}$ ),  $\nu_3$  = 25907 cm<sup>-1</sup>(<sup>3</sup> $T_{16}(P) \leftarrow {}^{3}A_{26}$ )。于是根据配位场方法<sup>(3)</sup>,可分别推算出场强参数, 对配合物 1:  $D_q$  = 1149.4 cm<sup>-1</sup>, B = 563 cm<sup>-1</sup>, 对 配 合物 2:  $D_q$  = 981.3 cm<sup>-1</sup>, B = 806 cm<sup>-1</sup>, 电子云扩充系数  $\beta$  值分别为0.55和0.78(自由Ni<sup>2+</sup>离子的B 值为1030cm<sup>-1</sup>), 说明中心离子和配位原子间有一定的共价性。对比前文<sup>c1</sup>)已报道 的 结 果: [NiL(H<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  $D_q = 970.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 734 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta = 0.71$ ; [NiL Cl<sub>2</sub>],  $D_q = 902.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 876 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta = 0.85$ , 说明对于O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>大环配体Ni(**I**)配合物, 其  $D_q$  值的增大顺序与轴配体的光化序是完全一致的, 即NCS<sup>-</sup>>H<sub>2</sub>O>Cl<sup>-</sup>。

### 三、配合物1的结构分析

配合物1的分子构型如图1所示。整个配合物分子具有C<sub>i</sub>对称性, Ni(I)位于对称 中心, Ni(I)同大环配体的两个氦原子和两个氧原子配位,键长为N1---N<sub>1</sub>=2.113Å,



图1 Ni(NCS)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>O<sub>2</sub>的分子结构 Fig. 1 Molecular structure of Ni(NCS)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

Ni $-O_1 = 2.213$ Å,大环上的四个配位原子完全共平面,Ni(I)离子位于大环的孔穴中,两个NCS<sup>-</sup>离子处于轴向位置,NCS<sup>-</sup>离子上的N原子和Ni的距离(2.033Å)略短于Ni和大环配体上的N原子间的距离(2.113Å), $O_1$ -Ni $-O_1'$ 、N<sub>1</sub>-Ni $-N_1'$ 以及N-Ni $-N_1'$ 的键角都是180°, $O_1$ -Ni $-N_1$ 为82.02°, $O_1$ -Ni-N为87.13°,因此可以把配合物的配位环境视为畸变八面体。

#### 参考文献

〔1〕王耕霖、阎世平、廖代正、尹富玲、化学学报,44,196(1986).

[2] Geary, W.J., Coord. Chem. Rev., 7, 81(1971).

〔3〕上野景平, "キレート化学"(1)(构造篇), 南江堂, 东京, 175(1976)。

## STUDIES ON COMPLEXES OF Co(I), Ni(I) IONS WITH 'O,N,' MACROCYCLIC LIGAND

## I. SYNTHESES AND CHARACTERIZATIONS OF COMPLEXES OF Ni(NCS)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> WITH 1,7,10,16-TETRAOXA-4,13-DIAZACYCLOOCTADECANE AND STRUCTURE OF COMPLEX Ni(NCS)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

Yan Shiping Liao Daizheng Wang Genglin (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Wang Honggen Wang Ruji Yao Xinkan (Test and Computer Center, Nankai University, Tianjin)

The complexes of Ni(NCS)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with 1,7,10,16-tetraoxa-4, 13-diazacyclooctadecane have been prepared and characterized by elemental analyses, IR, DTA-TG, electrical conductance, visible and near infrared solid reflectance spectrum as well as magnetic moments. The absorption bands of d-d electrons transition are assigned, values of  $D_q$  and B are calculated. The complex Ni(NCS)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> forms single crystal with the following crystallographic parameters: monoclinic,  $P2_1/a$ , a=7.512(1)Å, b=8.524(1)Å, c=15.286(3)Å;  $\beta=100.29(1)$ Å, V=963.05Å<sup>3</sup>, Z=2. The structure was solved by Patterson method and refined by least square technique to a discrepancy factor of R=0.027. It is shown that Ni(I) ion is coordinated to two nitrogen atoms of thiocyanates and two oxygen atoms and two nitrogen atoms of macrocyclic ligand forming a distorted octahedron.

Keywords macrocyclic ligand crystalline structure cobalt nickel

38