

一个新型的钴—铜分子化合物的合成 及晶体结构的研究

王桂霞 杜文 奚祖威

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116012)

金祥林 韩玉真

(北京大学化学系, 北京 100871)

合成了一个新颖的 Co—Cu 分子化合物, 用元素分析和差热—热重分析方法测定了它的组成, 并在 Nicolet R₃ 四圆衍射仪上, 用 MoK α 辐射测定了它的单晶结构。晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/a$, 晶胞参数 $a=12.123(3)\text{\AA}$, $b=10.019(3)\text{\AA}$, $c=19.287(7)\text{\AA}$, $\beta=105.16(2)^\circ$, $V=2261(1)\text{\AA}^3$, $Z=4$ 。晶体属分子晶体, 在晶胞中两种不同类型的分子共存, 一是钴的双水杨醛三乙四胺配合物, 其中钴与六齿配体上的两个 O 原子和四个 N 原子螯合配位, 形成八面体配位中心。另一个是氯化铜分子, 通过两个桥式氯原子相连, 以二聚形式存在。

关键词: 晶体结构 二聚氯化铜 双水杨醛三乙四胺合钴

过渡金属配合物的合成与结构的研究在当前已相当普遍。但金属配合物与其他化合物形成分子化合物却不多, 对这类化合物晶体结构的研究报道更是少见。我们在合成异核双金属配合物的过程中, 得到了一种新型的分子化合物晶体。本文报道的是钴的双水杨醛三乙四胺配合物与二聚氯化铜形成的分子晶体的合成及其单晶结构的研究。

实 验 部 分

一. 化合物的合成

在 N₂ 气氛下, 将溶有 3.66g 三乙四胺的甲醇溶液加到 7.5g 水杨醛钴的乙醇溶液中^[1], 摇动片刻后倒入 3.36g 氯化铜的水溶液中, 生成灰绿色沉淀。所得沉淀物用 100ml 热乙醇溶解, 滤液室温放置使晶体缓慢生长, 数天后得黑色棱形片状晶体。该晶体室温稳定。元素分析结果 (%): C 42.07, H 4.62, N 9.87, Cl 13.09, Co 10.59, Cu 11.07, 按 C₂₀H₂₄N₄O₂Co · CuCl₂ · H₂O 计算值 (%): C 42.61, H 4.65, N 9.94, Cl 12.58, Co 10.45, Cu 11.27。差热—热重分析晶体在 130℃ 分解脱掉一分子结晶水。

二. 晶体结构测定

在 Nicolet R₃ 四圆衍射仪上, 用 MoK α 辐射, ω 扫描方式, 2θ 在 0~45° 范围内, 共收集衍射数据 3368 个, 所有数据经 LP 校正。晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/a$, 晶胞参数 $a=12.123(3)\text{\AA}$, $b=10.019(3)\text{\AA}$, $c=19.287(7)\text{\AA}$, $\beta=105.16(2)^\circ$, $V=2261(1)\text{\AA}^3$, $Z=4$ 。用 MULTAN84 程序包中的直接法, 得 Cu、Co 原子坐标, 投入 Cu、Co 算差值 Fourier, 得其余全部非氢原子的坐标, 所有氢原子由差值 Fourier 得到。对非氢原子取各向异性温度因

本文于1990年12月4日收到。

国家自然科学基金资助项目。

子, 不修氢原子的参数, 用 2166 个衍射数据, 最后的修正结果 $R=0.044$, $R_w=0.044$.

结果与讨论

化合物的非氢原子坐标及温度因子列于表 1, 选择的键长和键角数据列于表 2. 图 1~图 3 分别表示化合物的结构、钴的配位八面体和二聚氯化铜分子结构.

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\times 10^3, \text{\AA}^2$)

Table 1 Coordinates ($\times 10^4$) and Temperature Factors

($\times 10^3, \text{\AA}^2$) of Non-Hydrogen Atoms

atom	x	y	z	U
Co	5801(1)	4639(1)	7706(0)	25(0)
O1	5905(3)	5344(4)	6821(2)	38(3)
O2	4785(3)	3267(4)	7242(2)	30(2)
N1	4474(4)	5647(5)	7724(3)	28(3)
N2	7134(4)	3630(5)	7700(3)	30(3)
N3	5738(4)	4002(5)	8659(3)	33(3)
N4	6867(4)	5993(5)	8216(3)	33(3)
C11	5078(5)	5945(6)	6347(3)	31(4)
C12	5225(6)	6201(7)	5659(4)	44(4)
C13	4396(7)	6839(7)	5145(4)	51(5)
C14	3362(7)	7258(8)	5275(4)	54(5)
C15	3213(6)	7038(7)	5937(4)	46(4)
C16	4048(5)	6398(6)	6499(4)	35(4)
C17	3819(5)	6227(6)	7170(4)	32(4)
C18	4149(5)	5569(7)	8402(4)	42(4)
C19	4561(5)	4241(6)	8739(3)	37(4)
C1A	6652(6)	4654(8)	9240(3)	45(4)
C21	5049(5)	2321(6)	6855(3)	30(3)
C22	4172(5)	1590(7)	6385(4)	41(4)
C23	4389(6)	553(7)	5974(4)	51(4)
C24	5504(6)	158(7)	6007(4)	51(4)
C25	6384(6)	853(7)	6450(3)	41(4)
C26	6185(5)	1921(6)	6883(3)	32(4)
C27	7161(5)	2588(6)	7330(3)	32(3)
C28	8222(5)	4262(6)	8105(4)	33(4)
C29	7990(5)	5747(7)	8043(4)	41(4)
C2A	6902(6)	6003(7)	8982(4)	48(4)
Cu	5722(1)	-32(1)	9473(1)	69(1)
Cl1	6651(2)	905(2)	8806(1)	60(1)
Cl2	5138(2)	-1828(2)	9889(1)	54(1)
O3	4097(5)	1410(5)	2363(3)	69(4)

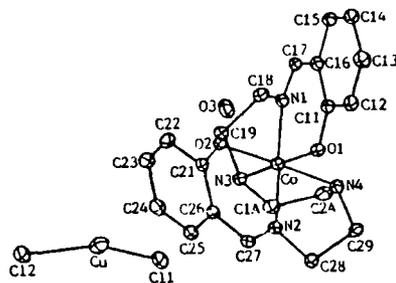


图 1 化合物的结构

Fig.1 Structure of compound

表 2 选择的键长(Å)和键角(度)

Table 2 Selected Bond Lengths(Å) and Bond Angles(°)

Co—O1	1.883(5)	N3—C19	1.494(8)	C18—C19	1.507(9)
Co—O2	1.905(4)	N3—C1A	1.504(8)	C1A—C2A	1.498(11)
Co—N1	1.907(5)	C11—C12	1.407(10)	Cu—Cl1	2.137(3)
Co—N2	1.909(5)	C11—C16	1.429(10)	Cu—Cl2	2.162(2)
Co—N3	1.966(5)	C12—C13	1.371(9)	Cu·····Cu'	3.009
Co—N4	1.954(5)	C13—C14	1.406(12)	Cu·····Cl2'	2.599
O1—C11	1.312(7)	C14—C15	1.352(12)	O3·····N4	2.950
N1—C17	1.291(7)	C15—C16	1.428(9)	O3·····Cl1	3.196
N1—C18	1.462(9)	C16—C17	1.403(10)		
O1—Co—O2	91.9(2)	O2—Co—N4	177.5(2)	Co—O2—C21	124.9(4)
O1—Co—N1	94.3(2)	N1—Co—N2	179.3(2)	Co—N1—C17	124.2(5)
O1—Co—N2	86.3(2)	N1—Co—N3	85.1(2)	Co—N1—C18	114.5(4)
O1—Co—N3	176.5(2)	N1—Co—N4	94.2(2)	Co—N2—C27	125.8(4)
O1—Co—N4	90.2(2)	N2—Co—N3	94.2(2)	Co—N2—C28	114.1(4)
O2—Co—N1	86.9(2)	N2—Co—N4	85.5(2)	O1—C11—C12	118.5(6)
O2—Co—N2	93.4(2)	N3—Co—N4	86.4(2)	O1—C11—C16	123.5(6)
O2—Co—N3	91.5(2)	Co—O1—C11	125.7(4)	Cl1—Cu—Cl2	149.8(1)

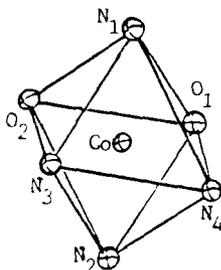


图 2 钴的配位八面体

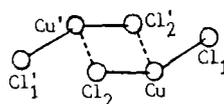
Fig.2 Coordination octahedron
of cobalt atom

图 3 二聚氯化铜分子结构

Fig.3 Molecular structure
of CuCl₂ dimer

合成的化合物晶体属于分子晶体, 在晶胞中两种不同类型的分子共存。一种是钴配合物, 其中钴是八面体配位。另一种是二聚氯化铜分子, 有一个结晶学对称中心落在二聚氯化铜分子的中心上。化合物有一个结晶水, 其氧原子分别与钴配合物上的 N4 原子和氯化铜中的 Cl1 原子形成弱的氢键, 使得这两种分子有机结合, 形成了分子晶体。

在钴配合物中, Co 与六齿配体上的两个 O 原子和四个 N 原子螯合配位, 形成八面体配位中心。与文献中 Ni 的相似配合物^[2]相同, 由于六齿配体分子本身存在内部张力, 使钴与配位原子形成变形的八面体构型。Co—N、Co—O 键长明显低于 Ni—N(2.029 Å, 2.159 Å)和 Ni—O(2.058 Å), 这与 Co、Ni 两种过渡金属之间电性质的差别一致。与钴的席夫碱配合物^[3]相比, Co—O 键长相近。Co—N_{1,2} 平均值 1.908 Å 比文献值 1.978 Å 要短得多, 这一方面是由

于二者的配体不完全相同, 而更主要的是文献配合物是四配位的畸变四面体, 二者配位结构上的差异导致配位键的强弱有很大差别。

在本文的分子晶体中, 氯化铜以二聚形式存在 (图 3), 其中每个 Cu 原子与两个 Cl 原子相连, 同时又与另一个 Cu 原子上的 Cl 原子桥式配位, 两个 Cu 原子之间距离为 3.009 Å。三个 Cu—Cl 距离不同, 两个较短分别为 2.137 Å 和 2.162 Å, 一个较长为 2.599 Å, 属三角形配位。氯化铜形成二聚这一点是很特别的, 通常的 CuCl_2 结构为链状^[4], Cu 与四个 Cl 的距离相等为 2.30 Å, 而与另一链上的两个 Cl 距离为 2.95 Å, 基本上为八面体配位。二者 Cu 中心配位情况明显不同, 键长差异较大。

参 考 文 献

- [1] Das Sarma, B., Bailar, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5476 (1955).
- [2] Cradwick, P. D., Cradwick, M. E., Dodson, G. G., Hall, D., Waters, T. N., *Acta Cryst.*, **B28**, 45 (1972).
- [3] 缪方明、刘小兰、郝金库、陈红丽, *无机化学学报*, **5**(2), 102 (1989).
- [4] Well, A. F., *J. Chem. Soc.*, 1670 (1947).

A NEW Co AND Cu MOLECULAR COMPOUND, SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE

Wang Guixia Du Wen Xi Zuwei

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116012*)

Jin Xianglin Han Yuzhen

(*Department of Chemistry, Beijing University, Beijing 100871*)

A new type compound $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Co} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been obtained by the reaction of cobalt bis-salicylidene-triethylenetetraamine with CuCl_2 . Its component is determined by the results of elemental analyses and thermogravimetric-differential and its crystal structure is determined with a Nicolet R₃ diffractometer using $\text{MoK}\alpha$ radiation. The crystal belongs to monoclinic, space group is $P2_1/a$, $a = 12.123(3)\text{Å}$, $b = 10.019(3)\text{Å}$, $c = 19.287(7)\text{Å}$, $\beta = 105.16(2)^\circ$, $V = 2261(1)\text{Å}^3$ and $Z = 4$. This crystal is a molecular crystal consisting of two types molecules. One is cobalt bis-salicylidene-triethylenetetraamine, the Co atom coordinated with two O atoms and four N atoms of hex-dentate chelating ligand to form a coordination octahedron, the other is a dimer of cupric chloride which locates at a crystallographic symmetry center.

Keywords: molecular crystal dimer of CuCl_2 bis-salicylidene-triethylenetetraamine cobalt complex