

异硫氰酸铬(Ⅲ)二(18-冠-6)铵配合物 的合成、特征和光化学

杨 光

(中山大学化学系, 广州 510275)

张淑珍

(山东大学化学系, 济南 250100)

陈 忠* 吴一凡 吴 星 刘 巍 杨一飞**

(扬州大学师范学院化学系, 扬州 225002)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文报道了标题中所指的配合物固体和单晶的制备, 测定了 IR, UV-Vis 光谱以及该配合物在 CH_3CN 和 DMF 中的光化学性质。

采用单晶 X 射线衍射测定了该配合物的结构, 它属于单斜晶系, 空间群 $\text{P}2_1/n$ 。测定了固体配合物在 CH_3CN 和 DMF 中的量子产率 Φ_{NCS} , 并讨论了光反应机制。

关键词: 冠醚配合物 铬(Ⅲ)配合物 光化学

经典的 Werner 型配合物 $\text{K}_3\text{Cr}(\text{NCS})_6$ 的光化学早已报道⁽¹⁾, 但我们用 18-冠-6 与 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4SCN 反应制备的配合物 $[\text{18C6}, \text{NH}_4]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 及其光化学研究尚未见文献报道。我们还用凝胶法培养了 $[\text{18C6}, \text{NH}_4]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的单晶, X 射线单晶衍射结构分析表明这种配合物为超分子化合物, 该配合物的乙腈溶液在光照时能解离出 NCS^- , 本文报道了该配合物的光化学反应量子产率并提出了可能的光反应机制。

实 验 部 分

18-冠-6 为四川内江市沱江化工厂生产, 其他试剂为分析纯或化学纯试剂。

C、H、N 含量测定用美国 P-E204C 元素分析仪; Cr(Ⅲ)含量用分光光度法测定⁽²⁾; 红外光谱用 Nicolet 5-DX 红外光谱仪记录; 紫外可见光谱用 HP8451 型分光光度计; 电导测定用国产 DDS-11A 型电导率仪。

光分解装置及光强测定与前文报道的相同⁽³⁾, 254 nm 的照射光源用 UV-I 型三用紫外分析仪。

光化学实验方法如下: 让单色光照射装有体积为 3 ml 溶液的石英比色皿反应池, 按照一定的时间间隔, 移取一定量的光照液。加入过量的铁溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ +

本文于1993年12月3日收到。

国家自然科学基金和江苏省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 扬州大学医学院。

$0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{HClO}_4$)。用分光光度计测定 450nm 的光密度, 计算 NCS^- 的浓度⁽¹⁾, 以 $[\text{NCS}^-]$ 对时间作图, 从最初的斜率计算量子产率。

$[\text{18C6}, \text{NH}_4]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备:

向含有 18 冠 6 的硅凝胶柱中加入数毫升 $0.8\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{NH}_4\text{SCN}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{CrCl}_3$ 混合水溶液, 置于恒温箱中, 4—5 个月, 在凝胶中析出紫色片状晶体。元素分析结果(%)为: C: 36.75; H: 6.53; N: 10.11。计算值($\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{N}_7\text{O}_{13}\text{S}_5\text{Cr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): C: 36.23; H: 6.45; N: 10.20。

$[\text{18C6}, \text{NH}_4]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的合成:

按摩尔比 2 : 8 : 1 称取 18 冠 6, NH_4SCN 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并溶解在适量乙醇中, 回流至溶液呈现深蓝色, 将溶液置于暗处放置, 析出蓝色粉末状沉淀, 抽滤, 用水洗涤, 得蓝色粉末状产品, 元素分析值(%): C: 38.35; H: 6.59; N: 10.10; Cr: 5.36。计算值($\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{N}_7\text{O}_{13}\text{S}_5\text{Cr} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): C: 38.97; H: 6.89; N: 9.64; Cr: 5.12。

结 果 和 讨 论

一. $[\text{18C6}, \text{NH}_4]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构:

选取 $0.44 \times 0.14 \times 0.19\text{mm}$ 的单晶, 采用 $\text{MoK}\alpha$ 射线, 在 Enraf-Nonius CAD₄ 四圆衍射上收集 $1 < \theta < 24^\circ$ 范围内共 7517 个独立衍射点, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的可观测点为 4522 个。强度数据经 LP 因子校正, 未经经验吸收校正。晶体结构采用 Patterson 法得到 Cr 原子坐标, 再由差值 Fourier 合成求出全部非氢原子坐标。大部分氢原子位置坐标参数由差值 Fourier 合成得到, 其余氢原子的位置由理论计算得到。采用全矩阵最小二乘法精修非氢原子的坐标参数及各向异性温度因子。氢原子仅参与结构因子计算而未被精修。最终差值 Fourier 余峰为 $0.417\text{e}(\text{\AA})^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.02$, $R = 0.053$, $R_w = 0.05$ 。

配合物晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, 化学式: $\text{C}_{29}\text{H}_{62}\text{N}_7\text{O}_{15}\text{S}_5\text{Cr}$, 晶胞参数: $a = 8.693(2)\text{\AA}$, $b = 22.999(2)\text{\AA}$, $c = 23.991(3)\text{\AA}$, $\beta = 94.87(1)^\circ$, $V = 4779.3\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.336\text{g}/\text{cm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.040\text{cm}^{-1}$ 。

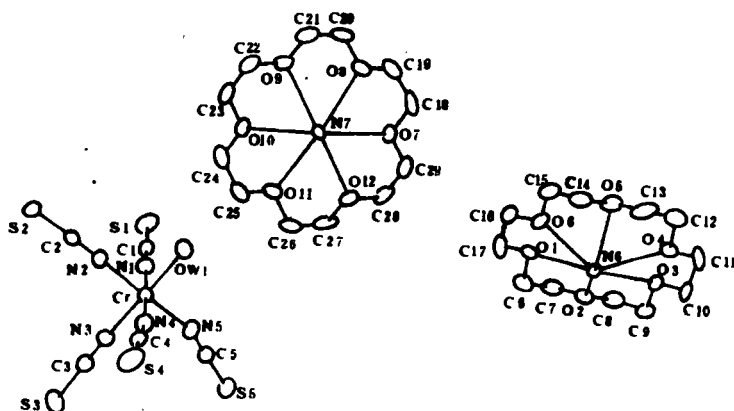


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title compound

配合物的分子结构及晶胞图如图 1, 2 所示。从上图可见, 每个分子由一个配阴离子

$[\text{Cr}(\text{NCS})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 和两个配阳离子 $[\text{18C6}, \text{NH}_4]^+$ 组成。铬(III)离子与五个异硫氰酸根离子和一个水分子(OW_1)配位, 形成一畸变八面体构型, NCS^- 是以 N 原子和 Cr^{3+} 配位的。

$\sim 18\text{C6}$ 与 NH_4^+ 通过氢键而结合, 其中一个铵离子(N_7)通过氢键与水分子(OW_3)相联结, 而另一个铵离子(N_6)则没有水分子与之相连。

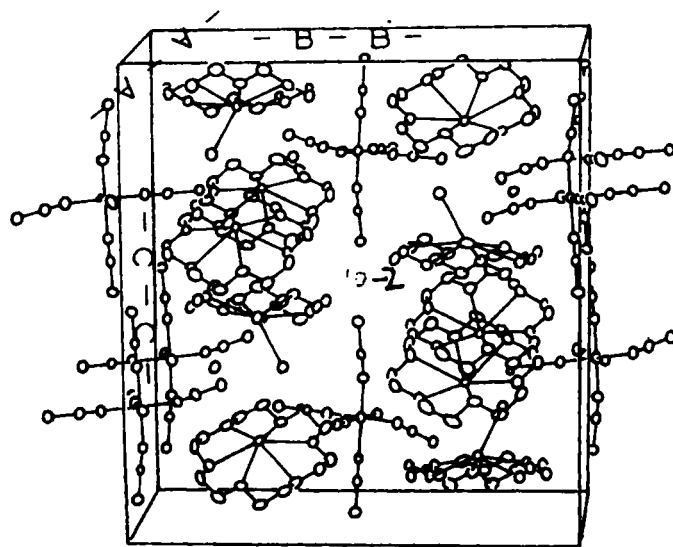


图 2 晶胞图

Fig.2 A view of unit cell

表 1 部分键长(Å)

Table 1 Selected Bond Lengths(Å)

OW1—Cr	2.031	O12—C27	1.422
N1—Cr	1.983	C8—C9	1.456
N2—Cr	1.991	C16—C17	1.477
N5—Cr	2.006	C28—C29	1.489
S1—C1	1.601	OW1—HW1	1.030
S4—C4	1.604	OW1—HW1'	0.972
S5—C5	1.622	OW2—HW2	0.955
O1—C6	1.374	N6—HN6	0.983
O2—C7	1.461	O10—HN7'	2.427
O6—C16	1.390	HW1—OW2	1.629

表 2 部分键角(°)

Table 2 Selected Bond Angles(°)

OW1—Cr—N1	87.4(1)	S3—C3—N3	178.3(4)
OW1—Cr—N5	91.9(1)	S4—C4—N4	179.4(4)
N1—Cr—N2	89.9(1)	O1—C6—C7	110.3(4)
N4—Cr—N5	91.8(1)	O3—C9—C8	109.4(4)
C6—O1—C17	111.7(4)	O3—C10—C11	109.5(4)
C9—O3—C10	114.1(4)	O9—C22—C23	108.9(4)
C11—O4—C12	112.7(5)	O10—C23—C22	110.1(4)
C18—O7—C29	114.1(4)	O11—C26—C27	110.4(4)
C27—O12—C28	113.9(4)	O7—C29—C28	109.8(4)
S1—C1—N1	179.7(6)	HW1—OW1—HW1'	89.4(3)

配位水分子(OW_1)通过氢键与水分子(OW_2)相联结, 这个水分子(OW_2)中的两个氢原子再通过氢键分别与两个冠醚环上的 O_4 , O_{12} 相连, OW_2 到 O_4 , O_{12} 的距离分别为 3.076 Å, 2.825 Å. 可见前者的氢键是较弱的, 这个冠醚环(N_6)与配阴离子主要是由静电引力相结合的, 表 1, 表 2 列出了相连原子的键长和键角. 在图 1 中仅画出了配位水分子(OW_1), 而通过氢键与之相结合的水分子(OW_2 , OW_3)则并未画出, 但可从图 2 的晶胞图中看出.

V. Balzani 认为由配合物或配离子通过氢键、静电引力或分子间作用力和其他的物种结合在一起形成的新化合物属于超分子化合物^[4]. 由上述对配合物的结构讨论可知: 配阴离子和配阳离子是通过氢键或静电引力相连, 因此, 可以认为本文所合成的该化合物实为超分子化合物^[4].

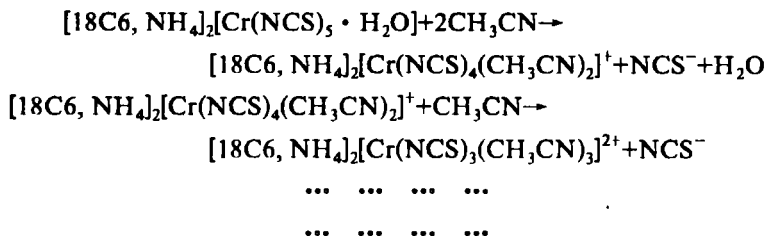
二. 配合物的性质:

粉末样品在乙腈溶液中的摩尔电导为 $283.7\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 为 2:1 型电解质. 粉末与晶体样品有着相同的紫外可见光谱和红外光谱, 在 UV-Vis 谱中, 可见区有两个吸收峰, 与 $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 八面体配离子光谱相似, 可认为 $[\text{Cr}(\text{NCS})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 为畸变八面体构型, 两个吸收峰位于 420nm, 568nm, 分别指定为 ${}^4B_1 \rightarrow {}^4B_2({}^4T_{2g})$, ${}^4B_1 \rightarrow {}^4E_2({}^4T_{2g})$ 的跃迁. 在红外光谱中, 2087cm^{-1} 峰为 NCS^- 的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰, $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动出现在 850cm^{-1} , 481cm^{-1} 中等强度尖峰为 NCS^- 弯曲振动峰, 因此可推断 NCS^- 是以 N 原子和 Cr^{3+} 配位. 冠醚环 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 反对称和对称伸缩振动出现在 1101cm^{-1} 和 958cm^{-1} , 比游离 18C6 的峰值移动约 20cm^{-1} , 30cm^{-1} , 可认为在配合物中冠醚是与 NH_4^+ 结合的.

由以上讨论可知: 由各种表征手段所获得的结构信息与单晶结构测定的结果一致.

三. 光化学

两种配合物在乙腈和 DMF 中易溶, 溶液置于暗处是稳定的, 当受光照射后, 配合物发生光解离反应, 释放出 NCS^- . 在乙腈和 DMF 中的 NCS^- 释放量子产率列在表 3. 由表 3 可见, 光量子产率随着照射光波长增加而减小, 这表明该配合物对短波长的光较为敏感. 另外, Φ_{NCS^-} 与所用溶剂也有很大关系, 在 DMF 中的量子产率大于在乙腈中的量子产率, 可能的光化学反应机理可用下式表示:



乙腈取代配合物中的 NCS^- 的反应是逐步的, 这可从光反应时该配合物在溶液中的特征吸收峰的消失和 NCS^- 浓度的增大得到证实.

表 3 在不同波长 NCS^- 析出的量子产率Table 3 Quantum Yields of Release of NCS^- at Various Wavelength

λ (nm)	solvent	I_a ($\times 10^{-9}$ einstein $\cdot$ s $^{-1}$)	k ($\times 10^{-7}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ $\cdot$ sec $^{-1}$)	Φ_{NCS^-}
254	CH_3CN	1.89	1.62	0.258
		2.09	1.84	0.262
				av. 0.260
365	CH_3CN	4.85	2.97	0.184
		4.64	2.60	0.168
				av. 0.176
416	CH_3CN	2.21	1.28	0.174
			1.25	0.169
				av. 0.172
	DMF	1.14	1.94	0.515
			1.33	0.350
				av. 0.431
580	CH_3CN	5.76	0.998	0.052
			1.18	0.062
		7.36	1.37	0.056
				av. 0.056
	DMF	5.52	2.01	0.109
			1.94	0.106
				av. 0.108

致谢: 兰州大学分析测试中心祝英老师协助测定晶体结构, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Werner, E. E., Adamson, A. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394(1966).
- [2] Haupt, G. J., *Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.)*, **48**, 414(1952).
- [3] 陈 忠、陈静智、丁世良、沈晋明, 科学通报, **1**, 37(1988).
- [4] Balzani, V., Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, England, 1991.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION
AND PHOTOCHEMISTRY OF BIS(18-CROWN-6) AMMONIUM
AQUACHROMIUM(Ⅲ) PENTATHIOCYANATE**

Yang Guang

(Department of Chemistry, Zhongshan
University, Guangzhou 510275)

Zhang Shuzhen

(Department of Chemistry, Shandong
University Jinan 250100)

Chen Zhong Wu Yifan Wu Xing Liu Wei Yang Yifei

(Department of Chemistry, Teacher's College Yangzhou University, Yangzhou 225002)

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

This paper reports the preparation of single crystal and solid title complexes, IR, UV-Vis spectra and photo-chemistry behavior of the complex in CH_3CN and DMF.

The structure of $[\text{18C6}, \text{NH}_4]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex was determined by single crystal X-ray diffraction. The complex crystallizes in monoclinic space group $P2_1/n$.

The quantum yields, Φ_{NCS} , of the solid complex in CH_3CN and DMF were measured and photoreaction mechanism was discussed.

Keywords: crown ether complex chromium(Ⅲ) complex photochemistry