第4期 2002年4月

hanna

异双核配合物[CuCo(TS)(H₂O)]·H₂O 的晶体结构和热分析性质研究

陶偌偈* 藏双全 牛景扬 娄本勇 于兆文 周绪亚 (河南大学化学化工学院,开封 475001)

关键词: 异双核配合物 晶体结构 酚氧桥联 热性质 分类号: 0614.121 0614.81*2

3- 醛基水杨酸-1、3- 丙二胺所形成 Schiff 碱是 有效的生成双核配合物的配体。该配体已设计合成 了多种过渡金属、稀土金属异双核配合物,并通过红 外光谱、紫外光谱及变温磁化率对其进行了表征和 性能研究 11-41。但是此系列异双核配合物的晶体结 构尚未见文献报道。本文报道了异双核配合物 [CuCo(TS)(H₂O)]・H₂O(TS 为二(3 羧基水杨醛 叉)缩丙撑二胺)的晶体结构。并结合热分析研究对 其结构进行了确定、结果表明异双核配合物 [CuCo (TS)(H₂O)]・H₂O分子与类似配合物CuCo(fsaen) ・3H2O⁽⁵⁾ (fsaen 为二 (3- 羧基水杨醛叉) 缩乙撑二 胺)结构骨架基本相同,即铜原子和钴原子分别处于 由配体 TS 构成的两个孔穴中并通过两个酚氧原子 桥联在一起,"内部"铜原子为近似平面四边形结构; 不同点在于"外部"钴原子在标题化合物中为五配位 结构、其中一个水分子为结晶水通过氢键作用存在 于晶格中。热分析研究发现由于氢键作用异双核配 合物[CuCo(TS)(H₂O)]・H₂O分子中结晶水与配位 水同步失去。

1 实验部分

1.1 标题化合物的单晶制备和元素分析

单核配合物 Na₂CuTS · H₂O 参照文献改进方法 合成^[1]。异双核配合物 [CuCo(TS)(H₂O)] · H₂O 由 单核配合物 Na₂CuTS · H₂O 和醋酸钴在乙醇和水的 混合溶剂中按等摩尔反应制得。取异双核配合物 [CuCo(TS)(H₂O)] · H₂O 10mg 溶于 20mL 甲醇中, 经多次过滤, 滤液静置缓慢挥发得墨绿色块状晶体。制得的晶体化合物的元素分析与按化学式 [CuCo(TS)(H₂O)] · H₂O的计算值吻合。计算值 (%): C, 43. 48; H. 3. 46; N, 5. 33; Cu, 12. 11; Co, 11. 23。实测值(%): C, 43. 37; H, 3. 58; N, 5. 31; Cu, 12. 26; Co, 11. 43。

1.2 测试仪器

金属含量用 EDTA 法滴定: 元素分析在 Perkin-Elmer 2400 II型元素分析仪上测试: 热分析测 试, 取 5. 10763mg 的异双核配合物 [CuCo(TS) (H₂O)]・H₂O,在通 N₂(140mL・min⁻¹),升温速率为 10℃・min⁻¹条件下,以氧化铝(5. 69000mg)为参照 物在 Perkin Elmer-7 型热分析仪上测试。

1.3 异双核配合物的晶体结构测试

选取大小为 0. 20mm × 0. 20mm × 0. 15mm 的晶 体用于 X 射线晶体结构测定, 衍射数据在 R-axis-IV 衍射仪上收集, 用经石墨单色化的 Mo K α 辐射(λ = 0.71073Å), 以 $\theta/2\theta$ 扫描方式, 2θ 在 3.98 ~ 55.00° 范围内共收集到 6240 个衍射点、其中独立衍射点 3620。强度数据经 LP 因子及经验吸收校正。晶体结 构由直接法解出, 根据 E- 图初步确定金属原子所在 位置, 然后根据该系列配合物的电子光谱、磁性质研 究^[1-4], 类似配合物的晶体结构⁽⁵⁾, 以及金属与氧原 子的键长参数^[6]可以确定"内部"为铜原子"外部"为 钴原子。其余非氢原子坐标在以后的逐次差值 Fourier 合成得到, 其它氢原子根据理论添加法得

收稿日期;2001-09-10。收修改稿日期:2001-11-22。

河南省杰出青年基金资助项目(No. 0040301800),河南省科委基金资助项目(No. 004040300),河南省教委资助项目(No. 99150024)。

^{*}通讯联系人。

第一作者:陶偌偈,女,46岁,副教授;研究方向:功能配合物。

第18卷

到。对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩
阵最小二次乘法修正, 以 I > 2σ(I) 的数据修正到
致性因子 R1=0.0330、wR2=0.0732。残留电子
云密度的最高峰为 0.384e ・Å-3、最低峰为
-0.440e·Å-3。晶体数据见表 1。所有计算均用
SHELXL-97 程序完成。

2 结果与讨论

2.1 异双核配合物的晶体结构表征

异双核配合物的非氢原子坐标和等效热参数列 于表 2、主要键长和键角列于表 3. 配合物晶体结构 见图 1, 晶胞堆积图见图 2。

在异双核配合物[CuCo(TS)(H₂O)]·H₂O分子

表 I 配合物的晶体学数据 Table 1 Crystal Data of the Complex

formula	C19H11N2O1CuCo	formula weight	524. 82		
temperature	293(2)K	λ(MoKα)∕Å	0.71073		
crystal system	monoclinic	$D_{\star} \times (Mg + m^{-1})$	1 855		
space group	$P2_1 \neq c$	v∠Aª	1879.4(7)		
az Å	11.855(2)	2	4		
b/Å	14.772(3)	data/restraints/parameters	3620/0/281		
c/Å	12.080(2)	* R1	0. 0330		
β/(°)	117.32(3)	^b w R ₂	0. 0723		

 ${}^{*}R(F_{0}) = \sum \left(|F_{0}| - |F_{1}| \right) \times \sum |F_{0}|, \ {}^{*}w R(F_{0}^{2}) = \sum \left[w \left(|F_{0}|^{2} - |F_{1}|^{2} \right)^{2} \right] \times \sum w \left(|F_{0}|^{2} \right)^{2} \right]^{1/2},$

 $w = 1 / [\sigma^2 (F_0^2) + (0.0392 P)^2 + 0.41 P], P = (Max(-F_0^2, 0) + 2F_s^2) / 3$

表 2 配合物的非氢原子坐标和等效热参数

Table 2	Position ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å ² $\times 10^3$) for the
	Non-hydrogen Atoms of Complex

atom	x	y	z	U(eq)	alom	x	ŗ	z	U(eq)
Cu11)	13110(1)	- 326(1)	3923(1)	26(1)	C(5)	16135(6)	- 2111(2)	3280(3)	33(1)
$C_0(1)$	13706(1)	- 1535(1)	6126(1)	26(1)	C(6)	15276(2)	- 1583(5)	3518(2)	26(1)
0(1)	16925(2)	-3061(2)	7508(2)	54(1)	C(7)	15192(2)	-1712(2)	4644(2)	22(1)
O(2)	15288(5)	-2192(2)	7091(2)	40(1)	C(8)	14555(3)	- 915(2)	2589(3)	29(1)
0(3)	14388(4)	- 1210(1)	4864(2)	28(1)	C(9)	13133(3)	245(2)	1463(3)	36(1)
0(4)	12830(2)	- 369(1)	5291(2)	29(1)	C(10)	11711(3)	300(2)	952(3)	40(1)
0(5)	13545(2)	- 1227(1)	7634(2)	4](1)	C(11)	11300(3)	895(2)	1710(3)	42(1)
0(6)	13514(2)	-240(2)	8976(2)	46 (1)	C(12)	11069(6)	882(2)	3522(3)	33(1)
0(1W)	12482(2)	- 2435(])	4908(2)	42(1)	C(13)	12116(2)	145(2)	5634(2)	25(1)
O(2W)	10749(2)	- 3443(1)	5209(2)	42(1)	C(14)	11227(3)	755(2)	4768(3)	31(1)
N(1)	13718(2)	- 349(2)	2570(2)	27(1)	C(15)	10468(3)	1297(2)	5117(3)	41(1)
N(2)	11699(2)	547(5)	2995(2)	31(1)	C(16)	10607(3)	1273(2)	6310(3)	45(1)
C(1)	16068(3)	- 2557(2)	6769(3)	30(1)	C(17)	11487(3)	690(2)	7155(3)	38(1)
C(2)	16000(2)	- 2362(2)	5517(2)	26(1)	C(18)	12245(2)	113(2)	6856(3)	27(1)
C(3)	16852(3)	- 2846(2)	5226(3)	33(1)	C(19)	13168(3)	- 479(2)	7887(3)	30(1)
C(4)	16912(3)	-2735(2)	4123(3)	37(1)					

表 3 配合物的主要键长和键角

Table 3	Bond Lengths (Å)) and Angles (°)	around the	Metals in the	Molecular	Structure of	Complex
---------	------------------	------------------	------------	---------------	-----------	--------------	---------

bond lengths							
Cu(1)-O(4)	1.9488(18)	Cu(1)-N(1)	1.952(2)	Cu(1)-O(3)	1.9580(19)		
Cu(1)-N(2)	1.981(2)	Co(1)-O(2)	1.953(2)	Co(1)-O(5)	1 9700(19)		
Co(1)-O(1w)	2.020(2)	Co(1)-O(4)	2,0251(18)	Co(1)-O(3)	2.0819(17)		
		bond an	gles				
O(4)-Cn(1)-N(1)	169.16(8)	0(4)-Cu(1)-O(3)	78.35(7)	N(1)-Cn(11-O(3)	91.99(8)		
O(4)-Cu(1)-N(2)	91.36(9)	N(1)-Cu(1)-N(2)	98.42(10)	O(3)-Cn(1)-N(2)	169.55(18)		
0(2)-Co(11-0(5)	92. 15(9)	$O(2)-C_0(1)-O(1_w)$	106. 22(15)	O(5)-Co(1)-O(1w)	118.88(9)		
O(2)-Co(1)-O(4)	148.53(9)(18)	O(5)-C₀(1)-O(4)	91. 10(8)	O(1w)-Co(1)-O(4)	99.45(9)		
0(3)-Cu(1)-O(7)	89.79(15)	O{5}-C₀(1)-O{3}	149. 17(9)	0(1w)-Co(1)-O(3)	90.50(8)		
0(2)-Co(1)-O(3)	87.84(3)	0(4)-Co(1)-O(3)	73.86(16)	$C_{u}(1) - O(3) - C_{0}(1)$	100, 28(7)		
Cu(1)-O(4)-Co(1)	102.61(8)						

· 419 ·

维普资讯 http://www.cqvip.com

键长在近似平面四方场配位环境中均在正常范围之内^[7,8]。"外部"钴原子分别与两个酚氧原子 O3, O4, 两个端基羧氧原子 O2, O5 及轴向水分子中的 O1w 配位, 钴原子被 O1w 拉出由 O3, O4, O2, O5 四个原 子构成的平面上方 0.74Å、钴原子处于变形四方锥 几何构型中。钴原子与酚氧原子 O3, O4 的平均键长 (2.06Å) 较钴原子与端基羧氧原子 O2, O5 的平均 键长 (1.96Å) 长,这与二胺为乙二胺的异双核配 合物 CuCo(fsaen)·3H₂O 的晶体结构观察一致^[5]。Cu-O1w 键长为 2.02Å,说明配位水中的氧分子与金属原子形成了较强的配位键。在分子骨架外侧的另一个水分子以结晶状态存在于晶格结构中。

由图 2 可以看出在晶胞堆积中存在分子内和分子间氢键,其氢键数据列于表 4。从表中可见、配位水分子中的 O(1w) 与配合物分子中的 O(1) 形成分子内氢键 O(1w)…O(1)键长为 2.760Å。O(1w)还与结晶水分子中的 O(2w) 形成较强的氢键 O(1w)…O(2w),键长为 2.649Å。结晶水分子中的 O(2w)与该分子中的羧氧 O(5)形成氢键 O(2w)…O(5),键长为 3.047Å。另外 O(2w)还与相邻分子中的 O(6)形成氢键,键长为 2.826Å。从图 2 还可看出,每个分子几乎为一平面,"内部"丙基 C9,C10,C11 呈稳定的"椅式"结构向外伸出与配位水分子处于同侧,分子呈规则的层状堆积。

表 4 氢键 Table 4 Hydrogen Bonds

D	н	A	D	$D=H\cdots A \wedge (^\circ)$		
01W	H1WA	01	2. 760	150.44		
01 W	HIWB	02W	2. 694	155.98		
02W	H2WA	05	3. 047	168.11		
02W	H2WB	06	2. 826	165. 95		
Symmetry codes: $A = x - 1/2$, $-y - 1/2$, $z - 1/2$.						
B = -x + 5/2, $x - 1/2$, $-x + 3/2$;						

0 = -x + 5/2, y - 1/2, -xO6° is the oxygen atom of adjacent molecule

2.1 异双核配合物的热分析性质研究

异双核配合物 [CuCo(TS) (H₂O)] · H₂O 的 TG-DTA 曲线见图 3, 由 TG-DTA 曲线可以看出, TG 曲线在 163℃以前为一直线无失重。TG 曲线在 163℃附近有一明显失重现象, 一次性失重率 6.88% (理论值 2H₂O% 为 6.86%), 对应 DTA 曲线 有较强的吸热过程, 根据晶体结构分析可知配合物 [CuCo(TS) (H₂O)] · H₂O 在 163℃同时失去了一分 子配位水和一分子结晶水。结晶水具有较高的失水



@03w

ഹോ

Fig. 2 Crystal packing of the complex

中,"内部"铜原子和"外部"钴原子通过酚氧原子 O3. O4 桥联在一起, 分别占据由配体 TS 所形成的 两个孔穴内。键角 Cul-O4-Col(102.61(8)°); Cul-O3-Col(100.28(7)°)。"内部"铜原子分别与 1, 3- 丙二胺上的两个氦原子 N1, N2 及两个酚氧原子 O3, O4 配位, 铜原子位于有 N1, N2, O3, O4 组成的 平面上方 0.47Å。Cu-O(1.953Å), Cu-N(1.966Å)平 均键长均长于二胺为乙二胺的异双核配合物 CuCo (fsaen) 3H₂0 中的 Cu-O(1, 909Å), Cu-N(1, 915Å) 平均键长^[5]。主要原因可能在于 Schiff 碱上的两个 氦原子的距离不同、丙撑二胺上的两个氦原子比乙 撑二胺上的两个氮原子远一些,导致了 TS 系列配合 物的配位键键长较 fsaen 系列配合物长、因而 TS 系 列配合物较 fsaen 系列配合物较不稳定。由此结构变 化所引起的光谱、磁参数 J 值的规律性变化已进行 推测归纳^[2]。但此配合物分子中 Cu-O, Cu-N 键平均

· 420 ·

第18卷



图 3 异双核配合物的 TG-DTA 曲线 Fig. 3 TG-DTA curve of the complex

温度是由于结晶水与异双核分子间形成氢键的缘 故。这也表明失水温度的高低不仅取决于水是否配 位、也与是否形成氢键有关、类似情况已有文献报 道^[9]。从 322℃开始、TG 曲线有一大的失重现象、对 应 DTA 曲线出现了明显的较宽放热峰、此过程为配 合物分子骨架崩溃过程。



- ZHOU Xu-Ya(周绪亚)、TAO Ruo-Jie(陶偌偈) et al Gaudeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)、 1991, 12, 587.
- [2] ZHOU Xu-Ya, YU Zhao-Wen et al Polyhedron., 1992, 11, 3041.
- [3] YU Zhao-Wen, TAO Ruo-Jie et al Polyhedron., 1994, 13, 951.
- [4] TAO Ruo-Jie, YU Zhao-Wen et al Chemical Research in Chinese University., 1994, 10, 179.
- [5] Masahiro M., Hisashi O. et al Bull. Chem. Soc. Jan., 1978, 51, 2920.
- [6] Brown I. D., Altermait D. Acta. Cryst., 1985, B41, 244.
- [7] Jean P. C., Francoise D. et al Inorg. Chem., 2000, 39, 5994.
- [8] Jean P. C., Francoise D. et al Inorg. Chem., 2000, 39, 169.
- [9] YANG Zheng-Ying(杨正银)、YANG Ru-Dong(杨汝栋) et al Huaxue Xuebaol Acta Chimica Sunca), 1999, 57, 236.

Molecular Structure and Thermal Analysis of Heterometal Binuclear Complex [CuCo(TS)(H₂O)] · H₂O

TAO Ruo-Jie^{*} ZANG Shuang-Quan NIU Jing-Yang LOU Ben-Yong YU Zhao-Wen ZHOU Xu-Ya (Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001)

The single-crystal of $[CuCo(TS) (H_2O) \cdot H_2O]$, where TS is the schiff base N, N'-bis(3-carboxylsalidene) trimethylenediamine, was obtained and its crystal structure was determined by the single-crystal X-ray diffraction method at room temperature. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$. The lattice parameters are a = 11.855(2)Å, b = 14.722(3)Å, c = 12.080(2)Å, $\beta = 117.32(3)^\circ$, V = 1879.4(7)Å³, Z = 4 with $R_1 = 0.0330$. The structure is made of heterobinuclear units. The copper atom is coordinated by two nitrogens, two phenolic oxygens, in a square-planar manner. And the cobalt atom is coordinated by two phenolic oxygen atoms, two equatorial carboxyl oxygen atoms and one axial water oxygen atom, in a distorted square pyramid. Two metal atoms are bridged by two phenolic oxygens. In the crystal packing, the neutral molecules built layers. Within these layers the molecules are connected through hydrogen bonds. And the thermal property of the complex according to crystal structure is also investigated.

Keyword:

heterobinuclear complex thermal prorecty crystal structure

phenolic oxygen bridging