

DACO-Cu^{II}-SCN⁻三元配合物的合成、 表征及结构研究(DACO=1,5-二氮环辛烷)

徐 强^{*1} 杜 森^{2,3} 宋仲容¹ 郭亚梅³ 卜显和^{*3}

(¹ 渝西学院化学与环境科学系, 重庆 402168)

(² 天津师范大学化学系, 天津 300074)

(³ 南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 二氮中环配体; Cu^{II}配合物; 构象; 氢键

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0109-04

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a DACO-Cu^{II}-SCN⁻ Complex (DACO=1,5-diazacyclooctane)

XU Qiang^{*1} DU Miao^{2,3} SONG Zhong-Rong¹ GUO Ya-Mei³ BU Xian-He^{*3}

(¹Department of Chemistry and Environmental Science, Western Chongqing University, Yongchuan, Chongqing 402168)

(²Department of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

(³Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: A new mononuclear Cu^{II} complex of DACO [Cu(DACO)₂(SCN)]·(SCN)·2H₂O (**1**) was prepared by introducing a co-ligand SCN⁻ anion. The crystal structure of **1** was determined by X-ray diffraction analysis. The crystallographic data are: monoclinic, *P*2₁/*n*, *a*=0.728 5(4) nm, *b*=2.479 0(15) nm, *c*=1.069 7(6) nm, *β*=93.861(10)°, *V*=1.927(2) nm³, *Z*=4. The Cu^{II} atom takes the square-pyramidal coordination geometry. The SCN⁻ anions adopt both monodentate coordination and uncoordinated forms in the crystal. The coordinated cation, SCN⁻ counter anion and the lattice water molecules are further linked through hydrogen bonds to form a one-dimensional chain motif. The spectral and thermal properties of **1** were studied. CCDC: 243104.

Key words: diazamesocyclic ligand; Cu^{II} complex; configuration; hydrogen bonds

中环二胺(diazamesocycle)配体作为大环配体和开链配体之间的一类非常重要的体系, 具有特殊的空间结构和很强的配体场效应^[1], 而 1,5-二氮环辛烷(DACO)作为最典型的二氮中环配体, 其高度对称的结构、独特的构象(通常为船-椅)及空间排列使得金属离子与其配位时通常采取特定的四或五配位构型。

近年来我们一直致力于 DACO 及其衍生物的配位化学研究并取得了一些结果。DACO 本身及其在金属配合物中通常以船-椅构象存在, 与金属离子配位时所形成的船式构象六元螯合环上中心亚甲基的一个氢原子可有效地屏蔽金属离子的第六配位点, 形成特定的五配位构型^[2-8]。而通过调节修饰 DACO 的功能侧臂的种类和数量, 可选择性得到具

收稿日期: 2004-05-12。收修改稿日期: 2004-08-26。

重庆市教委科学技术研究项目(No.031205), 天津市自然科学基金资助项目(No.033609711), 国家自然科学基金资助项目(No.20373028)。

*通讯联系人。E-mail: buxh@nankai.edu.cn

第一作者: 徐 强, 男, 40 岁, 副教授; 研究方向: 功能配位化学。

有不同配位模式和性能的单核、双核、三核及其它具有特殊结构的多核配合物。由于 DACO 只有两个配位氮原子,因此其本身的配位化学研究非常有限,然而关于 DACO 本身的结构特征及配位化学性质,如在配合物中的构象和空间排列等,以及这些因素对中心金属离子配位构型的影响等问题至今还没有被很好地阐明^[9,10]。尤其对 DACO-Cu^{II} 配合物的研究很少,至今仅报导了具有热致变色性质的配合物 [Cu(DACO)₂](NO₃)₂ 以及 [Cu(DACO)(NO₃)₂] 的晶体结构^[11,12]。在本文中,我们通过引入常见的辅助配体硫氰酸根 (SCN⁻) 离子,制备了 DACO 的铜配合物 [Cu(DACO)₂(SCN)]·(SCN)·2H₂O (**1**),解析了其晶体结构并着重探讨了配合物中 DACO 的构象问题。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DACO 依文献方法制备^[1],其它试剂均为市售品。C、H、N 含量测定使用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪;红外光谱和紫外-可见光谱分别在 Nicolet FT-IR 170SX 傅立叶红外光谱仪和 Hitachi UV-3010 紫外分光光度计上测试;摩尔电导测定及热重分析分别在 DDS-11 型电导仪(电极常数:0.98)和 Dupond 1090 热分析仪(升温速率 10 °C·min⁻¹)上进行。

1.2 配合物的合成

室温下将 DACO·2HBr (140 mg, 0.5 mmol)溶于少量水中(15 mL),搅拌下缓慢滴加稀 NaOH 水溶液调节溶液的 pH 值至 8 左右,然后加入 Cu(Ac)₂·H₂O (60 mg, 0.3 mmol)的乙醇溶液(30 mL),反应液立刻变为紫红色。缓慢滴加 KSCN(50 mg, 0.5 mmol)的水溶液(20 mL)至上述反应液,加热搅拌 1 h,冷却至室温后过滤,得深蓝色溶液及微量绿色沉淀。滤液在室温下静置,缓慢挥发溶剂,数天后析出适合 X-射线衍射测定的兰黑色块状单晶。产率:24 mg (22%)。FT-IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 441b, 3 218s, 2 928m, 2 880 m, 2 082vs, 1 635w, 1 476m, 1 461s, 1 448s, 1 431m, 1 384w, 1 334m, 1 264w, 1 103s, 1 047s, 1 018w, 991 m, 937w, 568s, 849m, 758m。元素分析理论值 (C₁₄H₃₀N₆CuOS₂)(%): C, 39.46; H, 7.10; N, 19.71。实验值 (%): C, 39.57; H, 7.49; N, 19.66。摩尔电导率 Λ_m (H₂O): 144 cm²·Ω⁻¹·mol⁻¹。

1.3 晶体结构测定

配合物 **1** 的单晶 X-射线衍射结构测定在 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪上进行。在 293(2) K 下,

用经石墨单色化的 MoK α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 在 $1.64^\circ<\theta<25.02^\circ$ 范围内以 ω 扫描方式收集衍射点。晶胞参数用最小二乘法确定。用 SADABS 方法进行经验吸收校正。数据还原和结构解析分别使用 SAINT 和 SHELXTL 程序完成。先用重原子法确定铜离子的位置,然后用差值傅立叶合成结合最小二乘法求出全部非氢原子坐标及晶格水分子上的氢原子坐标,并用理论加氢法得到其它氢原子位置,最后用最小二乘法对晶体结构进行精修。DACO 环上的中心亚甲基原子用无序模型进行处理。配合物 **1** 的晶体学数据参见表 1。

表 1 配合物 **1** 晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Complex **1**

Empirical formula	C ₁₄ H ₃₀ N ₆ S ₂ OCu
Crystal size / mm	0.30 × 0.25 × 0.20
Formula weight	426.10
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / nm	0.728 5(4)
<i>b</i> / nm	2.479 0(15)
<i>c</i> / nm	1.069 7(6)
β / (°)	93.861(10)
<i>V</i> / nm ³	1.927(2)
<i>Z</i>	4
Calculated density / (mg·m ⁻³)	1.468
μ / mm ⁻¹	1.364
<i>F</i> (000)	900
Reflections collected / unique	7 845/3 397
Number of parameters	229
<i>R</i> _{int}	0.023 7
<i>R</i> , <i>wR</i>	0.039 5, 0.086 8
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.044
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / (e·nm ⁻³)	658, -353

CCDC:243104。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

在配合物 **1** 的制备过程中,由于 DACO 为溴化氢盐形式,因此在与铜离子配位前必须用 NaOH 调节反应液的 pH 值至中性。配合物 **1** 的电导值表明它在溶液中为 1:1 类型电解质^[13],这与其固态组成相一致。**1** 的红外光谱在 3 218 cm⁻¹ 处出现尖锐的吸收峰,可归属为 DACO 环上的 N-H 基团特征峰;晶格水分子的 O-H 伸缩振动表现为 3 400 cm⁻¹ 左右的

一个宽峰;硫氰酸根的伸缩振动特征峰为 2082 cm^{-1} 处的一个强峰。室温下 **1** 在水溶液中的紫外-可见光谱测定表明:Cu^{II}离子的 $d-d$ 跃迁出现在 617 nm 处,为典型的扭曲四方锥构型铜离子的溶液吸收光谱($d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $550\sim 660\text{ nm}$ 范围)^[14],此外,紫外光谱在 $250\sim 300\text{ nm}$ 范围内表现出配体的特征跃迁带。

室温下配合物 **1** 可稳定存在,用 TG-DTA 方法(温度范围: $25\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氮气氛围) 研究结果表明:在配合物 **1** 的热重/差热曲线上, $75\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内第一步失重 4.31% ,并对应于差热曲线在 $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的放热峰,可归属为失去晶格中一个未配位的水分子(理论值: 4.22%); 而后再在 $220\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的失重 (53.92%) 对应于失去两个 DACO 分子(理论值: 53.51%);接下来在 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度范围的失重过程则伴随着硫氰酸根离子的分解,最终得到的黑色固体从重量上分析应为 CuS。

2.2 晶体结构

配合物 **1** 的晶体结构由配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{DACO})_2(\text{SCN})]^+$, 抗衡阴离子 SCN^- 和晶格水分子组成。如图 1 所示,中心铜离子分别与两个晶体学独立的 DACO 环上的四个氮原子以及轴向硫氰酸根离子中的一个氮原子配位。按 Addison 等定义的 τ 参数^[15]来定量判断五配位金属离子的配位几何构型: $\tau=0$ 时,为理想四方锥;而 $\tau=1$ 时,为理想三角双锥。一般情况下 τ 值介于 $0\sim 1$ 之间,可用来表示金属离子的配位环

境偏离理想四方锥或理想三角双锥的程度。对于配合物 **1**, 计算所得 τ 值为 0.15 , 表明 Cu^{II}离子的配位构型偏离理想四方锥的程度不大。此外中心铜离子偏离配位平面 N(1)-N(2)-N(3)-N(4) 的距离为 0.0292 nm 。配合物 **1** 的晶体结构中重要的键长和键角数据参见表 2。相关氢键数据参看表 3。四个晶体学独立的 Cu-N_{DACO} 键长几乎完全相等(平均值为 0.2047 nm), 而轴向 Cu-N_{NCS} 键长则明显较长(0.2172 nm)。两个非整合角 N(1)-Cu(1)-N(3) 和 N(2)-Cu(1)-N(4) 的角度分别为 93.94° 和 94.69° , 比整合角 N(1)-Cu(1)-N(2) 和 N(3)-Cu(1)-N(4) 略大(83.87° 和 83.66°)。此外, 轴向配位及晶格中的硫氰酸根离子均为线性结构。

表 2 配合物 **1** 晶体结构中重要的键长和键角数据

Table 2 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles ($^{\circ}$) of the Complex **1**

Cu(1)-N(1)	0.204 3(3)	Cu(1)-N(2)	0.204 3(3)
Cu(1)-N(4)	0.204 6(3)	Cu(1)-N(3)	0.205 5(3)
Cu(1)-N(5)	0.217 2(3)	S(1)-C(13)	0.163 4(3)
N(5)-C(13)	0.115 3(4)	S(2)-C(14)	0.164 3(5)
N(6)-C(14)	0.114 9(5)		
N(1)-Cu(1)-N(2)	83.4(1)	N(2)-Cu(1)-N(4)	93.9(1)
N(1)-Cu(1)-N(4)	159.1(1)	N(1)-Cu(1)-N(3)	94.7(1)
N(2)-Cu(1)-N(3)	168.1(1)	N(4)-Cu(1)-N(3)	83.7(1)
N(1)-Cu(1)-N(5)	100.7(1)	N(2)-Cu(1)-N(5)	95.6(1)
N(4)-Cu(1)-N(5)	100.2(1)	N(3)-Cu(1)-N(5)	96.3(1)
N(5)-C(13)-S(1)	179.4(4)	N(6)-C(14)-S(2)	179.4(4)

配合物 **1** 中两个晶体学独立的 DACO 环的排列方式为较少见的顺式排列。而已知的 Cu^{II}配合物 $[\text{Cu}(\text{DACO})_2](\text{NO}_3)_2$ 的晶体结构中两个 DACO 环之间为常见的反式排列。根据我们对相关 DACO-Ni^{II}配合物的实验及理论研究结果,这两种不同的排列方式都有其存在的可能性^[9]。从图 1 可以看出, DACO 环 C(7)-C(8)-C(9)-N(3)-C(10)-C(11)-C(12)-N(4) 为常见的船-椅构象, 与中心 Cu^{II}离子形成两个六元整合环, 其中船式构象整合环上中心亚甲基 C(11) 的一个氢原子 H(11A) 对铜离子的一个轴向位置起到了屏蔽作用 ($\text{H}\cdots\text{Cu}$ 距离为 0.2684 nm , $\text{H}-\text{Cu}$ -轴角度为 162.3°), 阻止其它配体从此方向与金属离子配位。有趣的是, 在另一个 DACO 环 C(1)-C(2)-C(3)-N(2)-C(4)-C(5)-C(6)-N(1) 中, 决定其构象的中心亚甲基 C(2) 原子处于无序状态。最初修正此晶体数据时, 我们发现中心 C(2) 原子的热振动值 U_{eq} 比其它碳原子的正常热振动值高两倍以上, 其位置使得 DACO 环处于拥

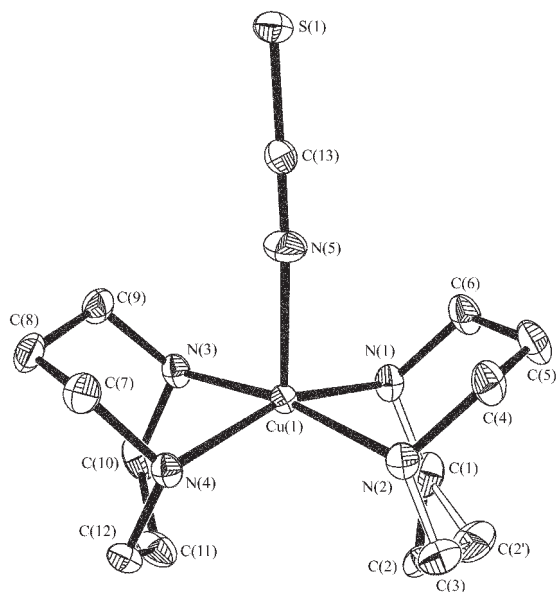


图 1 化合物 **1** 中配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{DACO})_2(\text{SCN})]^+$ 的原子标号 ORTEP 图

Fig.1 ORTEP structure for the $[\text{Cu}(\text{DACO})_2(\text{SCN})]^+$ cation in **1**

表 3 配合物 1 的氢键数据

Table 3 Hydrogen Bondings of Complex 1 (nm, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠D-H...A
N(1)-H(1)···S(1) ⁱ	0.091 0	0.258 9	0.343 5	155.09
N(2)-H(2)···O(1)	0.091 0	0.213 1	0.301 4	163.26
N(3)-H(3)···S(1) ⁱⁱ	0.091 0	0.286 7	0.365 0	145.07
N(4)-H(4)···O(1)	0.091 0	0.210 6	0.301 2	173.39
O(1)-H(1WA)···N(6)	0.085 5	0.208 8	0.285 5	149.11
O(1)-H(1WB)···S(2)	0.079 2	0.269 2	0.347 7	160.04

Symmetry codes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$.

挤的平船构象。将 C(2)原子作无序处理后重新修正,所有数据均处于正常范围。C(2)与 C(2')原子的占有率分别为 0.28 和 0.72,即此 DACO 环具有船-椅构象和船-船构象的几率分别为 28%和 72%。同样,C(2)上的一个氢原子 H(2B)对铜离子的这个轴向位置也起到了屏蔽作用(H···Cu 距离为 0.289 4 nm,H-Cu-轴角度为 159.8°)。由于 DACO 环的顺式排列,因此中心铜离子只有一个轴向位置被屏蔽,而另一个轴向位置则被一个硫氰酸根离子所占据,形成五配位化合物。

硫氰酸根离子作为强场配体,通常以桥联方式或作为端基单齿配体与金属离子配位。在此结构中,一个硫氰酸根离子作为端基配体,而另一个硫氰酸根离子则以抗衡阴离子形式存在于晶格中[两个配位点 N(6)与 S(2)和铜离子的最近距离分别为 0.513 1 nm 和 0.466 4 nm (对称操作为 $x, y, z-1$)],这种情况是很罕见的。从上面的分析中,我们不难得出以下结论:由于 DACO 中心亚甲基上的氢原子屏蔽了铜离子的第六配位点,使得第二个硫氰酸根离子无法与铜离子进一步配位,因此只能在晶格中充当抗衡阴离子。这个结构是 DACO 配合物中氢原子对金属离子屏蔽效应的很好例证。

配合物 1 的另一个特征就是其晶胞中存在氢键相互作用。此结构中所有的胺基及水分子上的活泼氢原子均参与形成氢键;如图 2 所示,每个水分子分

别与相邻的两个硫氰酸根离子通过分子间 O-H···S 及分子内 O-H···N 氢键连接形成一维结构,而每个水分子上的氧原子又作为氢键受体通过两个分子内 N-H···O 氢键与配位阳离子[Cu(DACO)₂(SCN)]⁺相连接。此外,相邻的两个配位阳离子间通过两个分子间 N-H···S 氢键连接起来,沿 y 方向形成下图所示的一维无限链状结构。

参考文献:

- [1] Musker W K. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**,**117**:133~157 and references cited therein
- [2] Grapperhaus C A, Darensbourg M Y. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**:451~459
- [3] Bu X H, Du M, Shang Z L, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**: 4190~4199
- [4] Bu X H, Du M, Zhang L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:593~598
- [5] Bu X H, Du M, Zhang L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:729~735
- [6] Du M, Bu X H, Guo Y M, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:1478~1479
- [7] Du M, Bu X H, Guo Y M, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:2550~2551
- [8] Du M, Bu X H, Guo Y M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**: 1345~1354
- [9] Du M, Bu X H, Wang G C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **320**:190~197
- [10] Du M, Guo Y M, Bu X H. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**,**335**: 136~140
- [11] Hoshino N, Fukuda Y, Sone K, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**,**62**:1822~1828
- [12] Murray-Rust P, Murray-Rust J, Clay R. *Acta Cryst.*, **1980**, **B36**:452~454
- [13] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**,**7**:81~122
- [14] McLachlan G A, Fallon G D, Martin R L, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:254~261
- [15] Addison A W, Rao T N, Reedijk J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**:1349~1356

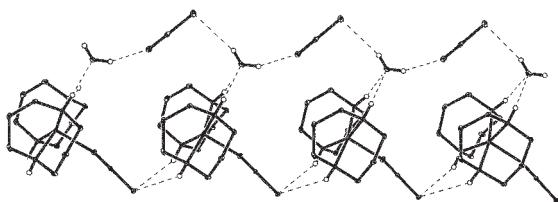


图 2 配合物 1 中由氢键连接的一维结构示意图

Fig.2 One-dimensional hydrogen-bonding chain in 1