

配合物 $\{ [\text{Cu}(\text{hmtade})] [\text{Ni}(\text{dmit})_2] \}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ 的合成、表征及晶体结构

谢斌^{1,2}, 张秀兰¹, 邹立科^{1,2}, 王军^{1,2}, 赖川³, 吴宇^{1,2}, 冯建申^{1,2}

(1. 四川理工学院化学与制药工程学院, 2. 绿色催化四川省高校重点实验室,
3. 材料与化学工程学院, 自贡 643000)

摘要 合成了配合物 $\{ [\text{Cu}(\text{hmtade})] [\text{Ni}(\text{dmit})_2] \}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ (**1**) (hmtade 为 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯; dmit 为 1,3-二硫杂环戊二烯-2-硫酮-4,5-二硫醇; DMSO 为二甲亚砜), 采用元素分析、红外光谱和紫外-可见光谱进行了表征, 并用 X 射线衍射法测定了晶体结构. 该晶体属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群; 晶胞参数: $a = 1.49952(6)$ nm, $b = 1.77229(7)$ nm, $c = 3.1275(1)$ nm, $\beta = 102.442(1)^\circ$, $V = 8.1163(5)$ nm³, $D_c = 1.558$ Mg/m³, $Z = 8$, $F(000) = 3944$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.637$ mm⁻¹, $S = 1.016$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$, $R_1 = 0.0673$, $wR_2 = 0.1672 [I > 2\sigma(I)]$. 晶体结构研究表明, 配合物 $\{ [\text{Cu}(\text{hmtade})] [\text{Ni}(\text{dmit})_2] \}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ 包含 2 个 $[\text{Cu}(\text{hmtade})] [\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 子单元. 每个子单元中, 1 个 dmit 中的 1 个 S 原子与 Cu 及 Ni 配位, 形成异双核 Cu—Ni 配合物. 其中 Cu(II) 为五配位的四方锥构形, Cu—N 键长在 0.1949(5) ~ 0.2007(4) nm 范围内, Cu—S 键长分别为 0.28913(18) 和 0.28952(18) nm; 配阴离子 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 为畸变四方形, Ni—S 键长在 0.21729(16) ~ 0.21905(17) nm 范围内. 溶剂分子 DMSO 与配体 hmtade 形成了 N—H...O 氢键. 通过分子内 S...S 和 S...H 短接触形成了二聚体, 二聚体之间通过 S...S 短接触形成一维链状结构, 并通过 S...S, S...H 和 C...H 短接触进一步形成二维和三维结构.

关键词 1,3-二硫杂环戊二烯-2-硫酮-4,5-二硫醇; 四氮杂大环; 配合物; 晶体结构

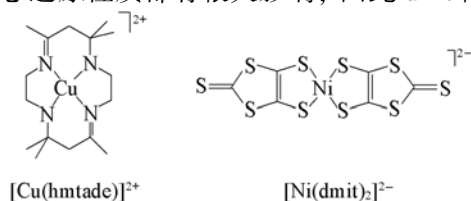
中图分类号 O641.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)12-2337-07

近 30 年来, 许多化学家和物理学家对含 1,2-烯二硫醇配合物的分子导体和超导体的研究给予了极大关注^[1,2], 特别是 Bousseau 等^[3]报道了 dmit 的电荷转移配合物 (TTF) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (结构见 Scheme 1, dmit 为 1,3-二硫杂环戊二烯-2-硫酮-4,5-二硫醇, TTF 为四硫富瓦烯) 具有超导性以来, dmit 配合物作为分子导体的研究得到了迅速发展^[4~6]. 目前的研究主要集中在离子型配合物 $Z_n [\text{M}(\text{dmit})_2]_m$ 的合成、结构和性质研究, 其中 Z 主要为四面体季铵盐、季磷盐和季锗盐等闭壳型阳离子, 或者为平面 TTF 类开壳型自由基^[7~12], 而对于 Z 为茂金属阳离子、冠醚阳离子^[5,13~15] 或含氮氧配位原子的水杨醛 Schiff 碱配位阳离子^[16,17] 的研究相对较少. 这些共存有机阳离子、配位阳离子的结构对配位阴离子 $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ 的荷电状态、几何结构、堆积和氧化-还原性质都有很大影响, 因此 dmit 配合物的结构、导电性、光学和磁学性质等存在很大的差异. 然而分子中同时含四氮杂大环配位阳离子和 dmit 配体且硫醇桥联异核金属的配合物尚未见报道.

本文首次将四氮大环配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{hmtade})]^{2+}$ (结构见 Scheme 1, hmtade 为 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯) 作为抗衡阳离子, 合成了标题配合物, 并对其进行了表征.



Scheme 1 Chemical structures of $[\text{Cu}(\text{hmtade})]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$

收稿日期: 2009-06-18.

基金项目: 四川省教育厅科研项目 (批准号: 2006A110, 07ZA161)、四川省自贡市科技局科研项目 (批准号: 08X01) 和材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室开放基金项目 (批准号: 2008CL04) 资助.

联系人简介: 谢斌, 男, 教授, 主要从事有机功能材料、金属有机化学和绿色化学研究. E-mail: xiebinqh@sina.com.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DMF 用无水 MgSO_4 干燥 3 h 后减压蒸馏, 收集 60 ~ 61 °C/2666 Pa 的馏分. CS_2 用无水 CaCl_2 干燥, 在水浴上蒸馏收集 45 ~ 46 °C 的馏分. 甲醇用 Mg 和 I_2 处理, 加热回流 5 h, 收集 63 ~ 64 °C 的馏分. 乙醇的处理方法与甲醇相似, 蒸馏收集 77 ~ 78 °C 的馏分. 乙二胺依次用无水 CaCl_2 和 KOH 干燥 12 h, 常压蒸馏收集 117.5 ~ 118.0 °C 的馏分. 所用试剂均为分析纯.

Carlo Erba 1106 元素分析仪(意大利 Carlo-Erba 公司); Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 美国 Thermo Nicolet 公司); TU-1901 双光束紫外-可见光分光光度计(DMF 为溶剂, 浓度为 10^{-4} mol/L, 北京普析公司); XRC-1 显微熔点测定仪(四川大学科学仪器厂); Rigaku RAXIS-RAPID 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司).

1.2 $[\text{Cu}(\text{hmtade})](\text{ClO}_4)_2$ 的合成

$\text{hmtade} \cdot 2\text{HClO}_4$ 参照文献[18]方法合成. 将 2.4 g(14.1 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 甲醇中, 加入 6.0 g(12.3 mmol) $\text{hmtade} \cdot 2\text{HClO}_4$, 于 60 °C 下搅拌 2 h, 移入冰箱中快速冷却, 减压过滤, 用甲醇洗涤, P_2O_5 真空干燥, 得 5.5 g 砖红色粉末, 产率 82.4%, m. p. 302 ~ 303.5 °C. 元素分析实测值(% , $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Cu}$ 计算值): C 35.55(35.40), H 5.88(5.94), N 10.33(10.32).

1.3 4,5-二(苯甲酰硫基)-1,3-二硫杂环戊二烯-2-硫酮[$\text{dmit}(\text{COPh})_2$]的合成

$\text{dmit}(\text{COPh})_2$ 参照文献[19]方法合成.

在回流条件下, 将 31.2 mL(404 mmol) DMF 滴加到 24.4 mL(523 mmol) CS_2 和 3.1 g(135 mmol) Na 的混合物中, 在 40 °C 下搅拌 12 h, 加几滴绝对无水乙醇, 溶液由红色变为暗红, 于 60 °C 下减压蒸去 DMF. 用无水甲醇处理残余物, 得血红色溶液, 减压过滤, 在滤液中加入 38.8 mL 甲醇、38.8 mL 氨水和 15.5 g(6.35 mmol) $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液, 有紫红色沉淀析出, 滴加 30 mL 含 4.2 g(13.03 mmol) $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 的水溶液, 于室温搅拌 18 h, 经减压过滤, 甲醇洗涤, 用体积比 1:1 的丙酮/异丙醇混合溶剂重结晶, P_2O_5 真空干燥, 得 8.7 g 紫红色针状晶体($n\text{-Bu}_4\text{N}$) $_2$ [$\text{Zn}(\text{dmit})_2$], m. p. 175 ~ 176 °C. 在氮气保护下, 将($n\text{-Bu}_4\text{N}$) $_2$ [$\text{Zn}(\text{dmit})_2$]溶于 35 mL 丙酮中, 过滤, 在滤液中滴加 10.5 mL(90 mmol) PhCOCl , 于室温搅拌 2 h, 析出黄色固体, 经减压过滤, 依次用丙酮和无水甲醇洗涤, 用体积比 1:1 的 CHCl_3 /无水 CH_3OH 混合溶剂重结晶, P_2O_5 真空干燥, 得 3.7 g 黄色针状晶体, 产率 14.3%, m. p. 141 ~ 143 °C, 与文献值^[19]相符. 元素分析实测值(% , $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_5$ 计算值): C 50.41(50.25), H 2.43(2.46).

1.4 $\{[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ 的合成

在氮气保护下, 将 0.81 g(2 mmol) $\text{dmit}(\text{COPh})_2$ 置于三口烧瓶中, 滴加 20.5 mL 无水甲醇和 0.21 g(9 mmol) Na 的反应混合液, 搅拌 1 h, 得到红色溶液. 向混合液中加入 0.24 g(1 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 20 mL 甲醇溶液, 于室温搅拌 0.5 h, 加入 0.54 g $[\text{Cu}(\text{hmtade})](\text{ClO}_4)_2$ (1 mmol), 回流 0.5 h, 于室温静置 12 h. 减压过滤, 甲醇洗涤, 真空干燥, 得 0.64 g 淡黄色固体 $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, 产率 80.6%. 将配合物 $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 溶于 DMSO 中, 用水扩散, 6 d 后长出适合 X 射线衍射分析的黑色片状单晶 $\{[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ (**1**). 元素分析实测值(% , $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{CuN}_4\text{NiO}_2\text{S}_{12}$ 计算值): C 32.16(32.82), H 4.66(4.66), N 6.26(5.89). UV-Vis(DMF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\epsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]: 272(2.581×10^4), 286(2.553×10^4), 316(2.591×10^4), 410(1.354×10^4), 588(5.99×10^3). IR(KBr 压片), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3178.8(w), 3143.3(w), 2963.1(w, sh), 2925.1(w), 2855.3(w, sh), 1655.3(m, b), 1627.3(m, sh), 1444.1(m), 1370.0(w), 1157.5(w), 1048.8(m), 1045.6(vs), 1022.9(s, sh), 901.8(w), 468.5(w).

1.5 晶体结构测定

选取配合物 **1** 的 0.31 mm × 0.29 mm × 0.11 mm 黑色片状晶体, 在 Rigaku RAXIS-RAPID X 射线衍射仪上使用经过石墨单色器的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073$ nm) 为辐射源, 在 $3.01^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 范围内,

采用 ω 扫描方式, 在 293(2) K 下收集 114182 个衍射点, 其中 18551 个为独立衍射点, $R_{\text{int}} = 0.1141$, 对所有衍射强度数据进行了 LP 因子和经验吸收校正. 晶体结构用直接法由 SHELXS-97 程序解出, 所有非氢原子坐标和各向异性温度因子均用全矩阵最小二乘法精修. 镍原子和铜原子坐标由直接法定位, 其它非氢原子坐标是在数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 所有氢原子均为理论加氢, 用 922 个参数对结构进行全矩阵最小二乘法精修. 配合物 **1** 的主要晶体数据见表 1, 其 CIF 数据已经保存在英国剑桥晶体结构数据中心 (CCDC No. 729553).

Table 1 Crystallographic data for complex **1**

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{CuN}_4\text{NiO}_2\text{S}_{12}$	$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.637
Formula weight	951.62	$F(000)$	3944
Crystal system	Monoclinic	θ range for data collection/ $^\circ$	3.01—27.48
Space system	$P2_1/n$	Limiting indices	$-19 \leq h \leq 19, -23 \leq k \leq 23, -37 \leq l \leq 40$
Temperature/K	293(2)	Reflections collected/unique	114182/18551
a/nm	1.49952(6)	R_{int}	0.1144
b/nm	1.77229(7)	Completeness to $\theta = 27.48^\circ$ (%)	99.7
c/nm	3.1275(1)	Data/restraints/parameters	18551/31/922
$\beta/^\circ$	102.442(1)	Goodness-of-fit on F^2	1.016
V/nm^3	8.1163(5)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.0673, 0.1672
Z	8	R indices (all data)	0.1422, 0.2144
$D_c/(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.558	Largest diff. peak and hole/ $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1213, -740

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配合物 **1** 的主要键长和键角数据列于表 2, 配合物中存在的短接触数据见表 3. 配合物 **1** 的分子结构见图 1, 图 2 为二聚体 $\{[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ 内 S...S 的短接触, 图 3 和图 4 为配合物 **1** 的一维和二维结构图.

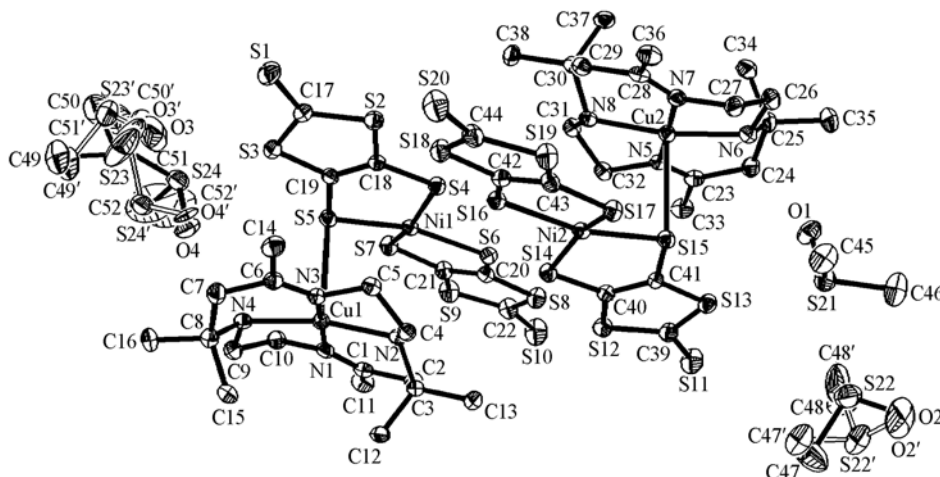
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angle ($^\circ$) of complex **1**

Cu1—N3	0.1955(5)	Ni1—S6	0.21896(16)	S5—C19	0.1732(6)	S13—C41	0.1734(5)
Cu1—N1	0.1963(5)	Ni1—S7	0.21905(17)	S6—C20	0.1735(6)	S14—C40	0.1733(5)
Cu1—N4	0.1995(5)	Ni2—S14	0.21729(16)	S7—C21	0.1735(6)	S15—C41	0.1741(6)
Cu1—N2	0.2007(4)	Ni2—S16	0.21856(16)	S8—C22	0.1719(8)	S16—C42	0.1726(6)
Cu1—S5	0.28913(18)	Ni2—S17	0.21866(16)	S8—C20	0.1725(6)	S17—C43	0.1733(6)
Cu2—N7	0.1949(5)	Ni2—S15	0.21879(16)	S9—C22	0.1716(7)	S18—C44	0.1733(7)
Cu2—N5	0.1964(5)	S1—C17	0.1646(6)	S9—C21	0.1739(6)	S18—C42	0.1744(6)
Cu2—N6	0.2001(5)	S2—C17	0.1730(6)	S10—C22	0.1649(7)	S19—C44	0.1717(7)
Cu2—N8	0.2007(4)	S2—C18	0.1734(6)	S11—C39	0.1652(7)	S19—C43	0.1743(6)
Cu2—S15	0.28952(18)	S3—C17	0.1717(7)	S12—C39	0.1715(6)	S20—C44	0.1626(7)
Ni1—S4	0.21744(17)	S3—C19	0.1742(6)	S12—C40	0.1739(5)		
Ni1—S5	0.21895(16)	S4—C18	0.1742(5)	S13—C39	0.1723(7)		
N3—Cu1—N1	175.2(2)	N2—Cu1—S5	102.19(14)	N6—Cu2—S15	91.04(16)	S14—Ni2—S17	163.00(7)
N3—Cu1—N4	94.22(19)	N7—Cu2—N5	175.5(2)	N8—Cu2—S15	100.17(13)	S16—Ni2—S17	94.38(6)
N1—Cu1—N4	85.81(19)	N7—Cu2—N6	85.7(2)	S4—Ni1—S5	93.19(6)	S14—Ni2—S15	93.53(6)
N3—Cu1—N2	85.20(18)	N5—Cu2—N6	93.9(2)	S4—Ni1—S6	87.47(6)	S16—Ni2—S15	164.10(7)
N1—Cu1—N2	93.73(19)	N7—Cu2—N8	94.02(19)	S5—Ni1—S6	164.62(7)	S17—Ni2—S15	89.72(6)
N4—Cu1—N2	167.7(2)	N5—Cu2—N8	85.44(18)	S4—Ni1—S7	163.28(8)	Ni1—S5—Cu1	93.31(6)
N3—Cu1—S5	96.67(14)	N6—Cu2—N8	168.8(2)	S5—Ni1—S7	89.69(6)	Ni2—S15—Cu2	94.30(6)
N1—Cu1—S5	88.16(15)	N7—Cu2—S15	88.34(15)	S6—Ni1—S7	94.09(6)		
N4—Cu1—S5	90.11(15)	N5—Cu2—S15	96.14(14)	S14—Ni2—S16	87.03(6)		

在配合物 **1** 中, 每个不对称 $\{[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ 结构单元包括 4 个 DMSO 溶剂分子和 2 个结晶学上独立的 $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 子单元, 其中 3 个 DMSO 分子处于无序状态 [占有率分别为 50.1(2), 71.0(6) 和 71.7(4)%]. 在每个独立的 $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 子单元中存在形式上的 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 阴离子和 $[\text{Cu}(\text{hmtade})]^{2+}$ 阳离子.

Table 3 Short contacts (shorter than the sum of the van der Waals radii of the involved atoms) in complex **1**

Atom 1	Atom 2	Symmetry operation to be applied on atom 1	Symmetry operation to be applied on atom 2	Distance/nm
S4	S16	x, y, z	x, y, z	0.3521(2)
S6	S12	x, y, z	x, y, z	0.3584(2)
S6	S14	x, y, z	x, y, z	0.3502(2)
S13	S21	x, y, z	x, y, z	0.3629(3)
S4	H31B	x, y, z	x, y, z	0.2913(3)
S11	S20	x, y, z	$x-1/2, -y+1/2, z-1/2$	0.3486(4)
S4	H27B	x, y, z	$3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	0.2958(3)
S6	H36C	x, y, z	$3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	0.2989(9)
S20	H33C	x, y, z	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.2907(2)
C20	H36C	x, y, z	$3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	0.2805(3)
S1	H7A	x, y, z	$1-x, 1-y, 1-z$	0.2960(9)
S16	H11A	x, y, z	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.2958(6)
C42	H11A	x, y, z	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.2634(2)
C43	H11A	x, y, z	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.2850(6)
H24B	O1	x, y, z	x, y, z	0.2641(6)
N6	O1	x, y, z	x, y, z	0.2861(7)

**Fig. 1** Molecular structure of complex **1** with atom labeling

Hydrogen atoms are omitted for clarity.

由图 1 可以看出, 配合物 **1** 的 2 个子单元的 Cu(II) 为五配位, 处于四方锥配位环境中, 与 $\{K[Cu(hmtade)]Cr(ox)_3\}_n$ (ox, oxalic acid) 非常相似^[20], 但不同于五配位的三角双锥型配合物 $[Cu(teta)][Ni(CN)_4]$ (teta = meso-5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷)^[21], 更不同于常规的四配位平面构型配合物 $[Cu(hmtade)](ClO_4)_2$ ^[22] 或六配位八面体配合物 $Cu(hmtade)[S_2P(OCH_2CH_2Ph)_2]$ ^[23]. Cu(II) 与 hmtade 的 4 个 N 及 1 个 dmit 中的 1 个 S 配位, 其 Cu—N 键长分别在 0.1955(5) ~ 0.2007(5) nm 和 0.1949(5) ~ 0.2007(5) nm 之间, 比 $\{K[Cu(hmtade)] \cdot Cr(ox)_3\}_n$ ^[20] [Cu—N 键长 0.1973(8) ~ 0.2017(8) nm] 和 $[Cu(teta)][Ni(CN)_4]$ ^[21] [Cu—N 键长 0.2040(7) ~ 0.2123(4) nm, 这里所有 N 均为 sp^3 杂化] 中相应的 Cu—N 键都短, 但与 $[Cu(hmtade)] \cdot (ClO_4)_2$ ^[22] 中的 Cu—N 键 [0.1959(3) ~ 0.2004(3) nm] 相当; Cu—S 键长分别为 0.28913(18) 和 0.28952(18) nm, 比五配位的三角双锥型配合物 $[Cu(tetb)SCH_2CH_2CO_2] \cdot 2CH_3OH$ (tetb = race-5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷) 的 Cu—S 键 [0.2314(2) nm] 要长^[24], 这是由于配阳离子 $[Cu(hmtade)]^{2+}$ 与配阴离子 $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ 之间的空间位阻较大, 以及一个 dmit 作为桥配体同时与 Cu(II) 和 Ni(II) 配位等因素所致; 相邻的 N—Cu—N 键角分别在 85.20(18)° ~ 94.22(19)° 和 85.44(18)° ~ 95.7(2)° 范围内; N—Cu—S 键角分别在 88.16(15)° ~ 102.19(14)° 和 88.34(15)° ~ 100.17(13)° 范围内. 配体 hmtade 受到配体 dmit 和溶剂分子 DMSO 的排斥作用, 发生了一定程度的扭

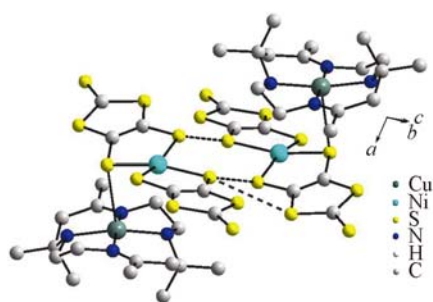


Fig. 2 Intradimer S...S contacts of complex 1

Dotted lines represent short intramolecular contacts, hydrogen atoms and DMSO solvent molecular are omitted for clarity.

曲, 从而呈马鞍型结构, 说明其构型为外消旋体. 由于配体 hmtade 为外消旋构型, 同时 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 的 1 个 S 原子与 Cu(II) 配位, 使得 Cu 原子被拉出 4 个 N 原子所在的平面, 进而使 Cu(II) 形成了畸变的四方锥构型, 其中 Cu1 偏离 N1—N2—N3—N4 最小二乘平面 0.0148(2) nm, 而 Cu2 偏离 N5—N6—N7—N8 最小二乘平面 0.0136(4) nm. 因此, 原内消旋体配合物 $[\text{Cu}(\text{hmtade})](\text{ClO}_4)_2$ 与 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 反应后形成了相对更稳定的具有外消旋配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{hmtade})]^{2+}$ 的配合物 1, 从而进一步证实了文献

[21, 25] 所提出的内、外消旋体配位离子 $[\text{M}(\text{hmtade})]^{2+}$ 在溶液中可相互转化的结论. 配合物 1 的配体 hmtade 的五元环为扭曲的信封式构型、六元环为半椅式构型, 这与具有外消旋构型的 $\{\text{K}[\text{Cu}(\text{hmtade})]\text{Cr}(\text{ox})_3\}_n$ [20] 相似, 但明显不同于具有内消旋构型的 $[\text{Cu}(\text{hmtade})](\text{ClO}_4)_2$ [22] 的半椅式五元环和椅式六元环. 甲基 C11, C13, C14, C16, C33, C35, C36 和 C38 位于大环的类平伏键上, 而 C12, C15, C34 和 C37 却位于类直立键(旗杆键)上. 旗杆甲基碳之间的非键距离 C12...C15 及 C34...C37 分别为 0.4095 和 0.4190 nm, 均小于内消旋的 $[\text{Cu}(\text{hmtade})](\text{ClO}_4)_2$ 中的旗杆甲基碳之间的距离 [22].

配合物 1 的配阴离子 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 中, Ni(II) 与 2 个 dmit 的 4 个 S 原子配位, Ni—S 键的键长分别在 0.21744(17) ~ 0.21896(16) nm 和 0.21729(16) ~ 0.21879(16) nm 范围内, 稍大于 $[\text{AcrH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ [0.21481(14) ~ 0.21593(18) nm] 和 $[\text{PheH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ [0.21455(14) ~ 0.21705(14) nm] [26]; 处于反位的键角 S—Ni—S 偏离 180°, 分别在 15.38° ~ 16.28° 和 15.90° ~ 17.00° 范围内, 远大于 $[\text{AcrH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (2.23° ~ 2.75°) 和 $[\text{PheH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (0.78°) [26].

与含 $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ ($n=1, 2$) 配合物的 MS_4 的构型多数为平面正方形不同, 配合物 1 的每个子单元中的 2 个 dmit 配体平面均以 Ni(II) 为中心发生了偏转, Ni(II) 不再处于平面构型环境, 而是变形的四方平面配位环境. 在 2 个子单元的 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 中, 其 Ni(dmit) 平面之间分别形成了 21.84(2)° 和 22.22(8)° 的二面角, 远大于 $[\text{AcrH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ [2 个 Ni(dmit) 平面的夹角为 3.43(8)°] [26], 比 $(\text{PhN}-\text{C}_{18}\text{H}_{37})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (20°) [27] 和 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2](\text{NO}_3)[\text{Fe}(\text{salEen})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [14.91(4)°] [16] 稍大, 但远小于 $(n-\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cd}(\text{dmit})_2]$ (69.8°) [28] 的二面角. 产生这一结果的主要原因是每个子单元中, $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 的 1 个 dmit 配体中的 1 个 S 原子与同一子单元中 $[\text{Cu}(\text{hmtade})]^{2+}$ 的 Cu(II) 配位, 使得该 dmit 配体平面向 $[\text{Cu}(\text{hmtade})]^{2+}$ 偏移, 同时也可能来自于 hmtade 配体的排斥作用. 与 Cu(II) 配位的 dmit 配体稍偏离常见的 dmit 平面, 与 dmit 定义的最小二次平面的最大偏离来自 Cu(II) 配位的 S 原子(偏离值分别为 0.0082 和 0.0085 nm), 但比 $[\text{AcrH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ 的 dmit 的配体平面的偏离要小(0.0102 和 0.0147 nm) [26]; 而未与 Cu(II) 配位的 dmit 配体几乎为完美的平面, 最大

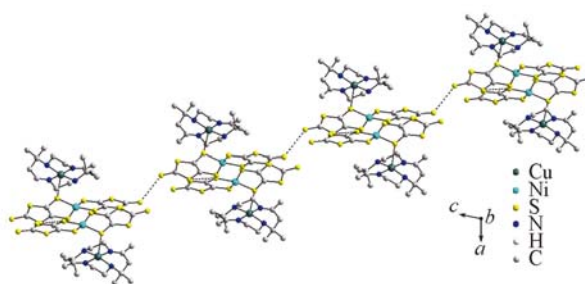


Fig. 3 One dimensional structure of complex 1

Dotted lines represent S...S short intermolecular contacts, hydrogen atoms and DMSO solvent molecular are omitted for clarity.

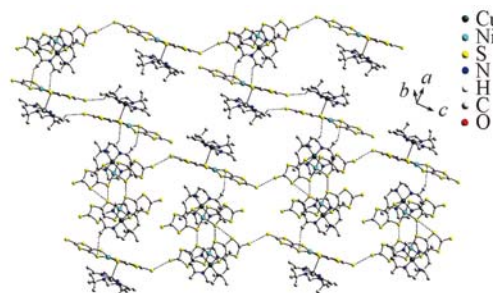


Fig. 4 Two dimensional structure of complex 1

Dotted lines represent S...S short intramolecular and intermolecular contacts, some hydrogen atoms and DMSO solvent molecular are omitted for clarity.

偏离仅分别为 0.0039 和 0.0028 nm.

由表 3 和图 2 可知,配合物 **1** 的 2 个 $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 子单元之间存在 3 种 $\text{S}\cdots\text{S}$ 短接触,平均距离为 0.3536 nm,最短距离 0.3502(2) nm,显著短于 $\text{S}\cdots\text{S}$ 范德华半径之和 0.3700 nm^[29],与具有二维网状结构的配合物 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_5[\text{Fe}(\text{salEen})_2]_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ ^[16] (0.343 ~ 0.360 nm) 的 $\text{S}\cdots\text{S}$ 距离相似,因此 2 个 $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 子单元形成了二聚体 $\{[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}_2$. 配合物 **1** 的一个有序溶剂分子 DMSO 的 S21 与 dmit 的 S13 之间存在 $\text{S}\cdots\text{S}$ 短接触[距离为 0.3629(3) nm],与 $(\text{AsPh}_4)[\text{Bi}(\text{dmit})_2] \cdot 1/2\text{DMSO}$ 和 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2] \cdot \text{DMSO}$ ^[9] 相似. 同时在二聚体内 S4 和 H31B 之间也存在短接触[0.2913(3) nm]; 二聚体内通过有序的溶剂 DMSO 的 O1 和大环 hmtade 的 N6—H 之间形成了氢键, N6 \cdots O1 的距离为 0.2861(7) nm, N6—H \cdots O 的键角为 157.7°; 同时 O1 还和 H24B 形成了 O \cdots H 短接触. $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 子单元内的 Cu1 \cdots Ni1 和 Cu2 \cdots Ni2 的分隔距离分别为 0.37263(10) 和 0.37576(10) nm.

由图 3 可见,二聚体之间通过端基 S11 \cdots S20 的短接触[0.3486(4) nm]在 *ac* 平面内滑移形成一维 Zigzag 链状结构,与 $(\text{dmm})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 很相似(其 $\text{S}\cdots\text{S}$ 端基距离为 0.3430 nm)^[30]. 在一维链之间通过 3 种 $\text{S}\cdots\text{H}$ 和一种 $\text{C}\cdots\text{H}$ 短接触^[17] 形成了二维结构(见图 4),然后二维结构通过 $\text{S}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{H}$ 和 $\text{C}\cdots\text{H}$ 短接触进一步形成了三维网络结构.

2.2 红外光谱及紫外-可见光谱表征

配合物 **1** 的红外光谱中归属于阴离子 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收在 1444.1 和 1409.2 cm^{-1} 处, $\text{C}=\text{S}$ 伸缩振动在 1022.9 和 1045.6 cm^{-1} 处出现强峰, $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动在 1011 和 901.8 cm^{-1} 处,而 523 cm^{-1} 为 dmit 环的呼吸峰^[31]. 归属于大环 hmtade 的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动存在 3178.8 和 3143.3 cm^{-1} 2 个弱峰,而 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动为 1627 cm^{-1} , $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动为 1655 cm^{-1} , 在 1048.8 cm^{-1} 的吸收峰归属为溶剂 DMSO 的 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,因此可以推断 3143.3 cm^{-1} 为溶剂分子 DMSO 的 O 原子与大环 hmtade 的 $\text{N}-\text{H}$ 键形成了分子内 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键.

在配合物 **1** 的紫外-可见光谱(见图 5)中,286 nm 的吸收带可归属为 dmit 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,316 nm 为 dmit 配体的 *p* 轨道和 Ni^{2+} 的 *d* 轨道之间的 *d-p* 作用^[13],410 nm 的吸收带为 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 的 MLCT 跃迁^[32],272 nm 为 $[\text{Cu}(\text{hmtade})]^{2+}$ 的 MLCT 跃迁带. 588 nm 的宽吸收带为含 hmtade 的四方锥 $[\text{CuN}_4\text{S}]$ 的 *d-d* 跃迁^[33],说明配位阴离子 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 的 S 对配位阳离子的 $\text{Cu}(\text{II})$ 进行了配位.

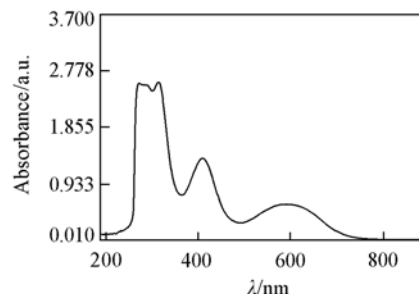


Fig. 5 UV-Vis spectrum of complex **1**

参 考 文 献

- [1] Cassoux P. Coord. Chem. Rev. [J], 1999, **185/186**: 213—232
- [2] Robertson N., Cronin L. Coord. Chem. Rev. [J], 2002, **227**(1): 93—127
- [3] Bousseau M., Valade L., Legros J. P., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1986, **108**(8): 1908—1916
- [4] Cassoux P., Valade L., Kohayashi H., et al. Coord. Chem. Rev. [J], 1991, **110**(1): 115—160
- [5] Akutagawa T., Nakamura T. Coord. Chem. Rev. [J], 2002, **226**(1/2): 3—9
- [6] ZHANG Xiu-Lan(张秀兰), XIE Bin(谢斌), FENG Jian-Shen(冯建申), et al. J. Sichuan University Sci. Eng., Natural Sci. Ed. (四川理工学院学报, 自然科学版) [J], 2008, **21**(2): 71—75
- [7] Fang Q., Thomas C. W. M., Zhou Z. Y., et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans. [J], 2002, (7): 1377—1385
- [8] Xu W., Zhang D., Yang C., et al. Syn. Metal [J], 2001, **122**(2): 409—412
- [9] Comerlato N. M., Costa L. A. S., Howie R. A., et al. Polyhedron [J], 2001, **20**(5): 415—421
- [10] Ferreira G. B., Hollauer E., Comerlato N. M., et al. Spectrochim. Acta(A) [J], 2005, **62**(1—3): 681—689
- [11] Tomono K., Ogawa K., Sasaki Y., et al. Inorg. Chim. Acta [J], 2008, **361**(1): 269—278
- [12] da Cruz A. G. B., Wardell J. L., Rocco A. M. Thermochim. Acta [J], 2006, **443**(2): 217—224
- [13] WANG Da-Qi(王大奇), DOU Jian-Min(窦建民), NIU Mei-Ju(牛梅菊), et al. Acta Chim. Sinica(化学学报) [J], 2002, **60**(12):

2145—2152

- [14] Han Y. K., Seo D. K., Kang H., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2004, **43**(23): 7294—7300
- [15] Faulmann C., Dorbes S., Rivière E., *et al.*. *Inorg. Chim. Acta*[J], 2006, **359**(13): 4317—4325
- [16] Faulmann C., Jacob K., Dorbes S., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2007, **46**(21): 8548—8559
- [17] Faulmann C., Dorbes S., Lampert S., *et al.*. *Inorg. Chim. Acta*[J], 2007, **360**(13): 3870—3878
- [18] XIE Bin(谢斌), WU Shi-Ye(吴士业). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1998, **19**(1): 73—77
- [19] Steimecke G., Sieler H. J., Kirmse R., *et al.*. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* [J], 1982, **12**(2): 237—247
- [20] Shen H. Y., Bu W. M., Liao D. Z., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2000, **39**(10): 2239—2242
- [21] Ali M., Ray A., Sheldrick W. S., *et al.*. *New J. Chem.* [J], 2004, **28**(3): 412—417
- [22] GUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), CHEN Zhi-Ming(陈志敏), *et al.*. *Chinese J. Chem. Phys. (化学物理学报)* [J], 2005, **18**(1): 100—104
- [23] XIE Bin(谢斌), LI Ke-Bin(李可彬), ZOU Li-Ke(邹立科), *et al.*. *Chinese J. Struct. Chem. (结构化学)* [J], 2004, **23**(3): 324—331
- [24] John E., Bharadwaj P. K., Potenza J. A., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 1986, **25**(17): 3065—3069
- [25] Koliński R. A., Korybut D. B., Kubaj Z., *et al.*. *Inorg. Chim. Acta*[J], 1982, **57**(3): 269—280
- [26] Veldhuizen Y. S. J., Smeets W. J. J., Veldman N., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 1997, **36**(22): 4930—4937
- [27] Bryce M. R., Moore A. J., Batsanov A. S., *et al.*. *Syn. Metal*[J], 1997, **86**(1—3): 1839—1840
- [28] Zhai J., Huang C. H., Wei T. X., *et al.*. *Polyhedron*[J], 1999, **18**(10): 1513—1518
- [29] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*(2nd Ed.) [M], Ithaca: Cornell University Press, 1948
- [30] Cornelissen J. P., Loux R. L., Jansen J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* [J], 1992, (20): 2911—2921
- [31] Ferreira G. B., Comerlato N. M., Wardell J. L., *et al.*. *Spectrochimica Acta(A)* [J], 2005, **61**(11/12): 2663—2676
- [32] Brossard L., Ribault M., Valade L., *et al.*. *J. Phys. France*[J], 1989, **50**(12): 1521—1534
- [33] Hughey J. L., Fawcett T. G., Rudich S. M., *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1979, **101**(10): 2617—2623

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Complex

$\{[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}_2 \cdot 4\text{DMSO}$

XIE Bin^{1,2*}, ZHANG Xiu-Lan¹, ZOU Li-Ke^{1,2}, WANG Jun^{1,2}, LAI Chuan³, WU Yu^{1,2}, FENG Jian-Shen^{1,2}

(1. College of Chemistry & Pharmaceutical Engineering, 2. University Key Laboratory of Green Catalyst of Sichuan Province, 3. College of Material & Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract A new complex $\{[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ (**1**) (hmtade = 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene, dmit = 4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione, DMSO = dimethyl sulfoxide) was synthesized and characterized by means of elemental analysis, Infrared, Ultraviolet-visible spectroscopy, and X-ray structure analysis. Complex **1** belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$ with $a = 1.49952(6)$ nm, $b = 1.77229(7)$ nm, $c = 3.1275(1)$ nm, $\beta = 102.442(1)^\circ$, $V = 8.1163(5)$ nm³, $D_c = 1.558$ Mg/m³, $Z = 8$, $F(000) = 3944$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.637$ mm⁻¹, $S = 1.016$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$, and final $R_1 = 0.0673$, $wR_2 = 0.1672 [I > 2\sigma(I)]$. Two independent structural units of $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ are found in an asymmetric unit along with four DMSO solvent molecules. Sulfur-bridged heterometal Cu—Ni complex is formed by one dmit ligand of $[\text{Cu}(\text{hmtade})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. The copper(II) ion is a five coordinated square pyramidal environment, with Cu—N distances in the region of 0.1949(5)—0.2007(4) nm and Cu—S distances of 0.28913(18)—0.28952(18) nm. The nickel(II) ion which is coordinated by four sulfur atoms of two dmit ligands is in the distorted square geometry, and the Ni—S distances fall in the range of 0.21729(16)—0.21905(17) nm. The N—H…O hydrogen bonds are formed between the nitrogen atom of hmtade ligand and DMSO solvent molecule, and the dimer is formed through intramolecular S…S and S…H short contacts. Finally, one-dimensional zigzag chain, two-dimensional and three-dimensional networks are formed *via* S…S, S…C or C…H short contacts.

Keywords 4,5-Dimercapto-1,3-dithiole-2-thione; Tetraazamacrocyclic; Complex; Crystal structure

(Ed.: F, G)