

## 摘 要

由于以大环 TACN 及其衍生物为配体的配合物在生物模拟化学和功能配位化学方面的重要意义, 本文合成了大环配体 TACN (TACN = 1, 4, 7-三氮杂环壬烷), 并以此为原料进一步合成了三种带有 N 取代基团的大环衍生物。以 TACN 及其衍生物作为配体, 合成了十二个配合物, 并进行了元素分析、红外光谱、紫外可见光谱的测定, 对部分配合物测定了顺磁共振谱, 计算了其波谱参数, 定性讨论了与结构的关系。利用单晶 X-射线衍射结构分析技术, 测定了这些配合物的晶体结构, 同时对某些配合物进行了磁学性质的研究。

**关键词:** 大环配体; 过渡金属; 磁性; 光谱性质

## Abstract

Because of the importance of macrocyclic ligands TACN and its N-substituted in bioinorganic chemistry and functional coordination chemistry, we synthesized the ligand derivatives TACN (TACN = 1,4,7-triazacyclononane) and its three kinds of N-substituted compounds, and used these ligand as terminal ligands to synthesis twelve complexes. These complexes have been characterized by elemental analysis, UV-visible spectra, etc. The ESR spectra have been measured for some complexes and their electronic structures have been qualitatively investigated. Single-crystal structures of these complexes have been determined by X-ray diffraction. The variable temperature magnetic susceptibility measurement has been conducted for three complexes and magnetic parameters have been obtained from susceptibility equations.

**Keywords:** Macrocyclic ligand; Transition metal; Spectroscopic properties; Magnetic properties

## 测试方法和仪器

### 1. 熔点

日本柳本制作所产 MP-50 熔点仪

### 2. 元素分析

Perkin-Elmer 240 型元素分析仪

### 3. 红外光谱

Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, 波长  $4000\text{ cm}^{-1}$ — $600\text{ cm}^{-1}$ , KBr 压片

### 4. 紫外-可见电子光谱

Shimadzu UV-2101 PC 型紫外可见分光光度计; Shimadzu UV-240 紫外-可见分光光度计

### 5. $^1\text{H}$ NMR 谱

南开大学化学系

### 6. ESR 谱

ER 200D-SRC 型 ESR 光谱仪 (南京大学配位化学国家重点实验室)

### 7. 变温磁化率

Quantum Design MPMS-7 SQUID 型磁强计。

### 8. 晶体结构测定

Bruker SMART 1000 CCD 面探衍射仪 (南开大学)

# 第一章 绪 论

## 第一节 选题背景与研究意义

配位化学自十九世纪末二十世纪初由 Werner 奠定了基础以来,经过几十年的发展,从传统的无机化学专业拓展开来,已经成为一门成熟的、跨多门学科的前沿学科,在整个化学领域的研究中占有重要地位。进入上世纪六、七十年代以后,配位化学与其它学科,诸如有机化学、高分子化学、生物化学以及材料化学等许多学科交叉、渗透,形成了许多富有生命力的崭新的边缘研究领域<sup>[1]</sup>,为配位化学的发展带来了新的契机。近年来,在配位化学与其它学科交叉渗透形成的边缘学科中,以研究生物体内与无机元素(包括生命金属与大部分非生命金属)有关的各种相互作用的生物无机化学<sup>[2]</sup>和以设计和研究具有光、电、磁、超导、信息存储等特殊功能的新型材料为目标的功能配位化学<sup>[3-5]</sup>最为引人注目。经过世界各国科学家近几年不断的努力,这两个领域的研究进展与成果层出不穷,极大地推动了配位化学的发展。

### 一. 生物无机化学

生物无机化学是介于生物化学与无机化学之间的内容十分广泛的边缘学科。广义地讲,生物无机化学是在分子水平上研究生物体内与无机元素有关的各种相互作用的学科。在生物无机化学确立了其在化学学科领域中的地位之后,现在,人们已经逐渐认识到很多生命过程都与过去认为“没有生命”的元素有关。这些元素包括很多的金属和非金属。例如,人们已经认识到具有输送氧功能的天然氧载体中,血红蛋白(Hb)和肌红蛋白(Mb)的活性中心是含有金属铁原子的血红素辅基—铁卟啉;血蓝蛋白(Hc)是含有以一价金属铜离子为辅基的蛋白质;蚯蚓血红蛋白(Hr)是一种含有铁离子但不含铁卟啉辅基的非血红素铁蛋白。具有固氮作用的固氮酶是由含铁元素和钼元素的钼铁蛋白及含有铁原子的铁蛋白组成。而叶绿素则是一类含有金属镁的卟啉衍生物。人们在逐渐认识了这些酶的结构之后,在研究这些天然酶的作用机理时,就必须设计和合成出以这些天然酶为原型的模拟配合物,以这些酶的模拟配合物为出发点,来推测和证实天然酶的作用机理。这是当前生物无机化学研究内容的主要任务之一,另外一个主要的热点就是将各种金属离子引入到生物体系中作为探针和药物<sup>[6]</sup>。其中最著名的例子就是人们将金属铂引入体内开发出的抗癌药物顺铂<sup>[7,8]</sup>;将金元素引入体内而

开发出的治疗类风湿关节炎的黄金试剂<sup>[9]</sup>。将钨元素引入到体内而开发出的一种心脏造影试剂等<sup>[10]</sup>。由于无机化合物的广泛性和多样性,配位化合物用于人类健康的研究如同有机药物一样是无止境的。在这一方面,生物无机化学尚处于婴儿期,但它必将会成为一个重要和快速发展的领域。

生物无机化学目前正处于蓬勃发展阶段。在生物无机化学领域中,目前开展的主要课题有:

### 1. 金属酶和金属蛋白的结构和功能<sup>[11]</sup>

金属蛋白是指以蛋白质为配体的金属配合物,而金属酶则是具有生物催化功能的金属蛋白。金属蛋白和金属酶在生物无机化学的研究中占有很重的份量。金属蛋白的种类很多,结构不同,功能各异。如储存铁的铁蛋白和输送铁的铁传递蛋白;有作为电子传递体而起到固氮和光合作用的传递电子的铁硫蛋白以及具有输送氧气功能的天然氧载体如血红蛋白和肌红蛋白。自然界中大约 1/3 的酶是金属酶,而其中的金属离子多处于催化活性部位。目前研究的较多的有铁酶、锌酶、铜酶和钼酶等。在金属酶和金属蛋白的结构和功能研究中,主要研究金属离子与蛋白质键合位置以及活性中心周围环境的结构。

### 2. 金属离子及其配合物与生物大分子的相互作用

基于某些手性金属配合物能对 B 型和 Z 型 DNA 选择性分子识别,人们合成了许多金属配合物作为人工核酸酶的模型配合物,它们能作为 DNA 探针,与 DNA 定位结合和 DNA 定位切割,起到了核酸酶的作用。用小分子的过渡金属配合物与大分子 DNA 的相互作用去研究探索大分子 DNA 的结构、作用机制及其功能,这将为 DNA 分子开关、基因芯片、DNA 生物传感器、DNA 计算机等的开发研究提供重要的理论基础。

### 3. 金属离子与细胞的相互作用

金属离子及其配合物与细胞的相互作用是金属的摄入、转运、分布以及它们表现的生物效应的化学基础。研究金属离子与细胞的相互作用显然是解释这些生物效应的分子机理所必须的。现在人们已经上升到小分子与细胞的相互作用过程研究,更加关注分子在生命活动中的调控作用,推动和加速新药的开发。细胞生物无机化学是生物无机化学发展的必然趋势。研究不同类型无机离子调控和干预细胞生命过程的化学基础又是细胞生物无机化学的核心课题之一。

### 4. 金属无机药物化学<sup>[12]</sup>

在征服癌症的斗争中受到重视的金属配合物抗癌药研究,向人们开拓了生物无机化学的另一个新的研究领域—无机药物化学。许多金属元素在生命体中是以带正电荷的阳离子形式存在的,金属离子带正电荷,而绝大多数生物大分子带有相反的电荷,这就使得生物大分子与金属离子产生各种类型的键合方式,并由此使金属离子在生物体系中承担各种各样的作用。当今无机药物化学的研究,一方面要研究如何把偶然进入生物体的有毒金属离子通过螯合作用从生物体中排出;另一方面,为了治疗和诊断疾病,又要有目的地去研究如何把金属离子及其配合物合理地引入生物体内。

### 5. 金属酶和模拟酶的应用

由于金属生物大分子的尺寸大,因此很难获得金属配位层的高分辨率结构信息。这类分子结构复杂,因而其它物理性质也难以获得。同样研究金属离子在生物高分子中的反应性能也具有很大的挑战性,综上所述,生物无机化学家常常合成和研究模型配合物,特别是金属模拟酶的配合物,可能真实地复制生物高分子中金属中心的物理和化学性质。目前,最常用的模拟方法有三种:(1)用大小相近、配位类型相似的金属离子取代生物体系中的金属离子,这些取代离子常被称为生物探针;(2)用一些简单的金属配合物作为生物原型的模型化合物,它们可以在一定程度上反映生物原型的某些特征;(3)用化学方法再现生物体系的某些功能。运用这些方法,各国的生物无机化学家已经取得了许多令人可喜的成绩。因此,研究金属酶及其模拟酶的结构与性能必将对生物无机化学的发展产生深远的影响。

## 二. 功能配位化学

传统的配位化学打破了有机化学和无机化学之间的壁垒。但随着近年来材料科学的兴起,配位化学在研究具有光、电、磁及超导材料的科学中逐渐显示了其诱人的前景,由此而产生了人们期待已久的功能配位化学。在当今的功能配位化学中,以分子(含有未成对电子的分子)及开壳层分子聚集体的磁性质为研究内容的边缘学科—分子磁学的研究受到了多国科学家的重视<sup>[13]</sup>。过渡金属的磁性研究在配位化学,尤其是配合物化学键理论的发展中曾起到了极大的推动作用,磁性测量仍然是当今功能配位化学重要的研究手段之一。在磁性材料方面,分子基磁体、单分子磁体和具有自旋转换功能的配合物表现出十分诱人的应用前景,因而得到各国科学家的广泛关注:(1)分子基铁磁体是指在一定临界温度( $T_c$ )下具有自发磁化作用的分子性化合物,在信息存储及转换等方面具有很大的潜在应用价值<sup>[14,15]</sup>。(2)单分子磁体是一种可磁化的分子。在应用上,有可能利用单分子磁体研制存储密度极高的量子存储元件,用于未来

的量子计算机的研制<sup>[16]</sup>。(3)自旋转换效应是指在某种外界微扰作用下,金属配合物体系在高自旋态和低自旋态之间发生可逆的转换,这种双稳态转换现象有可能在分子开关和光磁信息存储技术中得到应用,因而受到广泛关注<sup>[17]</sup>。

上述三种磁性分子材料的研究均与顺磁金属离子之间的磁相互作用密切相关。一般而言,配合物分子基磁体研究是以磁性分子的设计为工作基础的,因此设计、合成分子铁磁体,其工作是极具挑战性的,尽管已经取得了进展,但是微环境对顺磁中心的磁相互作用的影响及磁交换机理的解释仍有相当的疑问和难度。这就需要理论工作者对已知体系进行更深入的理论研究,也需要实验化学家开发更多的新体系,为建立磁构关系提供素材。因此,设计合成各种新型多核配合物,并对其磁相互作用进行深入研究仍然是分子磁学研究的一个重要课题。

## 第二节 以大环 TACN 及其衍生物为配体的金属配合物研究进展

自从上世纪七十年代由德国科学家 Wiegardt 设计合成了环状多胺的三齿配体 1,4,7-三氮杂环壬烷并研究其配合物的性质以来,对于该配体及相关衍生物的配合物的研究一直是人们关注的对象<sup>[18]</sup>。利用 TACN 作配体,能够稳固的占据中心原子的三个配位位置,从而可以对其余配位位置的配位原子或集团进行有目的的设计,来合成双核或多核配合物,而且,作为一个三齿配位的,价键饱和的保护集团, TACN 能够有效的阻断多核配合物分子间金属-金属磁相互作用,使得人们能够更准确的研究配合物分子内的磁相互作用。TACN 的刚性使其在生物模拟化合物的合成方面能发挥独特的作用,金属蛋白或金属酶特异的空间构型常常使得活性中心的金属离子处于一种偏离能量最低状态的所谓“张力态”中—以利于反应所需的过渡状态的形成。对这种配位环境进行模拟就需要应用结构特殊的配体, TACN 恰能扮演这种角色。事实上,以 TACN 或 N,N',N''-三取代 TACN 作端接配体已经合成出大量生物模拟配合物并获得许多有价值的成果。正是因为 TACN 具有上述的优良品质及特殊功效,自从上世纪七十年代以来 TACN 及其衍生物为配体的配位化学在生物无机化学和功能配位化学两个领域中都得到了广泛的应用<sup>[19]</sup>。

### 一. TACN 及其衍生物在生物无机化学领域中的应用

在生物无机化学研究领域当中,关于过渡金属配合物的双氧活化研究在阐明生物体系中双氧活化金属蛋白的反应机理以及利用其作为氧化催化剂有着重要的意义。利用大环 TACN 及其衍生物为配体合成的含有铜<sup>[20,21]</sup>、铁<sup>[22]</sup>、铬<sup>[23]</sup>及锰<sup>[24]</sup>等离子的单核

及双核配合物在模拟血红蛋白、血蓝蛋白及蚯蚓血红蛋白等天然含氧载体的金属蛋白研究中已经取得了令人瞩目的进展。人们已经知道，在血蓝蛋白的双铜活性中心中，每个铜离子与三个组氨酸残基(His)的咪唑氮配位。未氧合时，两个铜离子相距 46pm，相互作用很弱，没有发现两个铜离子之间存在着蛋白质本身提供的桥基，此时，每个铜离子与 His 中咪唑氮的配位基本上是三角形几何构型。氧合后，二价铜离子为四配位或五配位，两个铜原子与两个氧原子（过氧阴离子）和六个组氨酸残基中最靠近铜离子的四个组氨酸残基咪唑氮配位，两个铜原子之间相距 36pm。图 1 中的上图表示了脱氧和氧合血蓝蛋白双铜活性中心示意图。

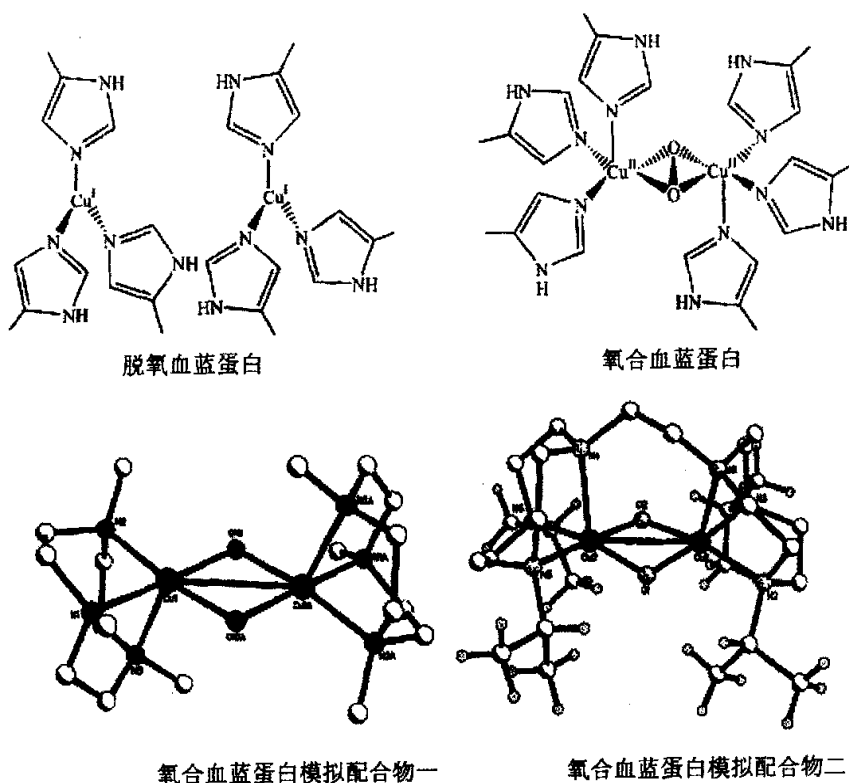


图 1 天然血蓝蛋白及其模拟配合物

人们在认识了血蓝蛋白的基本结构以后，就必须对其基本的物理及化学性质有更加深入的了解，但由于天然血蓝蛋白的尺寸大，因此很难获得金属配位层的高分辨率结构信息，其它物理性质也难以获得。同样研究铜离子在生物大分子中的反应性能也具有很大的挑战性。因此设计模拟配合物并以这些模拟配合物为出发点来研究这些天然金属酶便成了生物无机化学家的首要任务。考虑到天然血蓝蛋白中与铜离子整合的三



个原子来自咪唑中的氮原子，而 TACN 中的三个氮原子也处于同样的结构中，因此德国 Wieghardt 教授在 1985 年以三甲基取代的 TACN 为配体，合成了由氧及羟基氧桥联的双核铜配合物，并对其基本的物理和化学性质进行了表征<sup>[25]</sup>。同样，美国 Tolman 教授在 1997 年以含有羧基的 TACN 衍生物为配体也合成了具有双氧桥联的双核铜配合物<sup>[26]</sup>。Wieghardt 与 Tolman 教授的工作仅仅是众多科学家中的一小部分，在大量生物无机化学家的努力下，人们已经认识到生物体内的温度、pH 值等因素对天然血蓝蛋白的可逆载氧具有重要的影响。

在另一种天然氧载体蚯蚓血红蛋白中，人们认识到脱氧时的蚯蚓血红蛋白是由两个相距 0.325-0.5nm 的 Fe(II)离子与多肽链的五个氨基酸残基配位，其中的桥联氧原子是质子化的，而在氧合的蚯蚓血红蛋白中，桥联氧原子是未质子化的。如图 2 中的上图表示了脱氧蚯蚓血红蛋白和氧合蚯蚓血红蛋白双铁活性中心示意图。

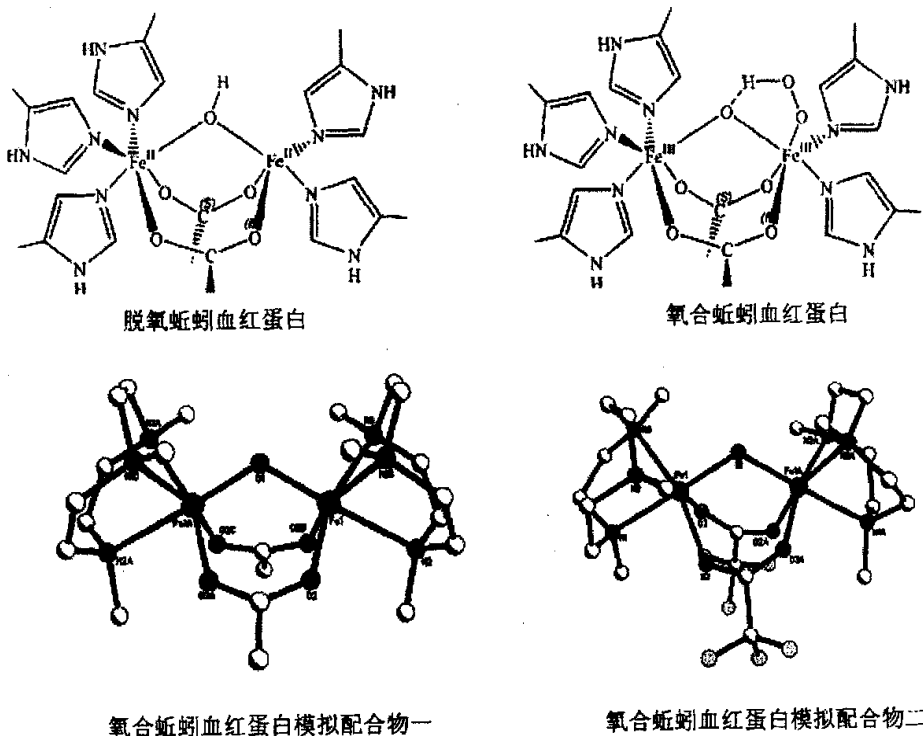


图 2 可逆载氧的天然蚯蚓血红蛋白模拟配合物

在天然蚯蚓血红蛋白模拟配合物的研究中，TACN 及其衍生物也扮演了极其重要的角色。Wieghardt 教授在 1985 年利用甲基取代的 TACN 合成了具有羟基氧桥和碳酸根桥联的双核铁配合物<sup>[27]</sup>。美国 Hagen 教授在 1993 年也利用甲基取代的 TACN 合成

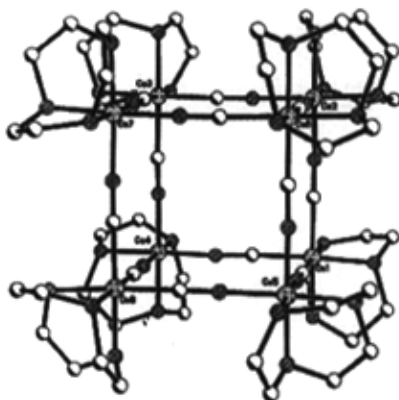
了双核铁的配合物,在该配合物中,桥联的氧原子是未质子化的,并且将桥联的碳酸根替换为三氟乙酸根,并对该配合物进行了生物活性的测试<sup>[28]</sup>。所有这些模拟配合物的研究都表明,蚯蚓血红蛋白在可逆载氧时是不受生物体内 pH 值的影响的,同时桥联配体的结构对蚯蚓血红蛋白可逆载氧功能有很大的影响。

除了上述涉及到的血蓝蛋白和蚯蚓血红蛋白以外, TACN 及其衍生物在其它金属蛋白和金属酶的模拟配合物的研究中也起到了极大的作用。例如在光合作用的化学模拟中,以 TACN 为配体合成出的钌多吡啶配合物被证明是非常有效的模拟配合物<sup>[29]</sup>。在对超氧化歧化酶(SOD)的模拟配合物的研究中,以 TACN 为基础的异双核 Cu-Zn 模拟配合物在对 SOD 的氧化机理的探索中提供了重要的理论模板,为生物无机化学家们推测 SOD 氧化机理的工作提供了强有力的证据<sup>[30]</sup>。

## 二. TACN 及其衍生物在功能配合物领域中的应用

较之开链化合物及更大的大环化合物, TACN 及其衍生物与过渡金属形成的 1:1 配合物具有很高的热力学稳定性,同时, TACN 与金属形成的配合物具有很高的动力学惰性,不易酸解和碱解;另外, TACN 及其衍生物的非平面三元环结构使其具有明显的刚性。基于上述方面的特性,利用 TACN 及其衍生物作为配体,能够稳固的占据中心原子的三个配位位置,从而可以对其余配位位置的配位原子或基团进行有目的的设计,来合成双核或多核配合物,而且,作为一个三齿配位的,价键饱和的保护基团, TACN 能够有效的阻断多核配合物分子间金属-金属磁相互作用,使得人们能够更准确的研究配合物分子内的磁相互作用。在上世纪八十年代, Wiegardt 利用 TACN 及其衍生物为配体,以各种小分子化合物,如叠氮阴离子<sup>[31]</sup>、硫氰酸根<sup>[32]</sup>、丁二酮肟<sup>[33-35]</sup>等为桥联配体,设计合成了许多双核和多核的配合物,丰富了分子基磁学研究的内容,为进一步了解分子内金属离子之间的磁相互作用及金属离子周围配位环境对磁相互作用影响的理论知识提供了大量的结构新颖的配合物。到了九十年代,以美国学者 Long 教授为代表的科学家利用 TACN 为端接配体,以氰基为桥联配体,合成一个具有普鲁士蓝类分子结构的配合物<sup>[36]</sup>。如图 3 所示。在该类配合物中, TACN 充当了阻断多核配合物分子间金属-金属磁相互作用的角色,从而将以往的多维氰根配合物限制在一个零维的多核分子中,为磁学的理论工作者研究配合物分子内的磁相互作用提供了很好的模板。

在接下来的工作中, Long 教授利用 TACN 的衍生物为配体,以金属氰化物为桥联配体,设计合成了许多具有多金属中心的金属簇化合物。如图 4 所示。在这些化合

图3  $[\text{Co}_8(\text{TACN})_8(\text{CN})_{12}]^{12+}$  分子结构图

物中，由于TACN衍生物配体的配位特点，这些金属簇化合物不但结构新颖，而且也表现出了奇特的性质<sup>[37,39]</sup>。2001年，Long教授利用三甲基取代的TACN衍生物为配体，合成了一个结构得到很好表征的单分子磁体 $[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{MnMo}_6(\text{CN})_{18}]^{2+}$ 。该单分子磁体的许多性质相比同类其它配体得到的单分子磁体有很多的独特之初，充分说明在分子基磁学研究中，TACN及其衍生物一类的配体显示了其巨大的应用价值<sup>[39]</sup>。

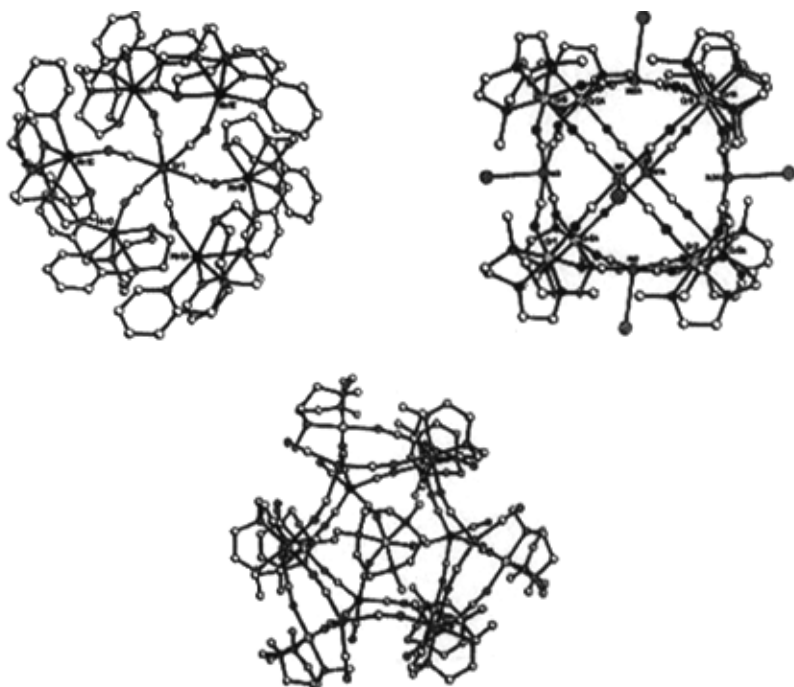


图4 以TACN衍生物为配体的多核金属簇配合物的结构

由此可见，不论是在生物无机化学领域还是在功能配位化学领域当中，大环TACN及其衍生物都显示出其作为一个配体而具有的许多优异的特性，尽管在上世纪七十年代就已经合成出了TACN，但是时至今日，大环TACN及其衍生物在配位化学研究领域当中仍然具有举足轻重的作用。在当今的生物无机化学领域中，以氨基酸为基础的TACN衍生物在生物模拟配合物中已经展露出其诱人的前景；同样，在功能配位化学领域中，由于稀土元素不同于过渡金属离子许多的性质，因此以TACN及其衍生物为配体的含稀土元素的配合物也在众多科学家的设想之中并且有望得到很好的发展。

### 参考文献

- [1] Williams A. F., Floriani C., McMerbach A. E., *Perspectives in Coordination Chemistry*, VCH, Weinheim, 1992
- [2] Lippard S. J., Berg J. M., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, California, 1994
- [3] Ciardelli F., Tsuchida E., Wohrle D., *Macromoleculae-Metal Complexes*, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [4] Bruce D. W., O'Hare D., *Inorganic Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1996
- [5] Kahn O., *Molecular Magnetism*, New York, VCH Publisher, 1993
- [6] Orvig C., Abrama M. J., *Chem. Rev.* 1999, 99, 2201
- [7] Wong E., Giamdomenico C. M., *Chem. Rev.* 1999, 99, 2451
- [8] Clarke M., Zhu F. C., Frasca D. R., *Chem. Rev.* 1999, 99, 2511
- [9] Shaw C. F., *Chem. Rev.* 1999, 99, 2589
- [10] Liu S., Edwards D. S., *Chem. Rev.* 1999, 99, 2235
- [11] Wilkin P. C., Wilkin R. G., *Inorganic Chemistry in Biology*, Oxford, Oxford University Press, 1997
- [12] Sigel H. et al., *Metal Ions in Biological Systems*, New York, Marcel Dekker INC, pp1973-2000
- [13] O'Connor C. J., *Prog. Inorg. Chem.* 1982, 29, 203
- [14] Ovcharenko V. L., Sagdeev R. Z., *Russ. Chem. Rev.* 1999, 68, 345

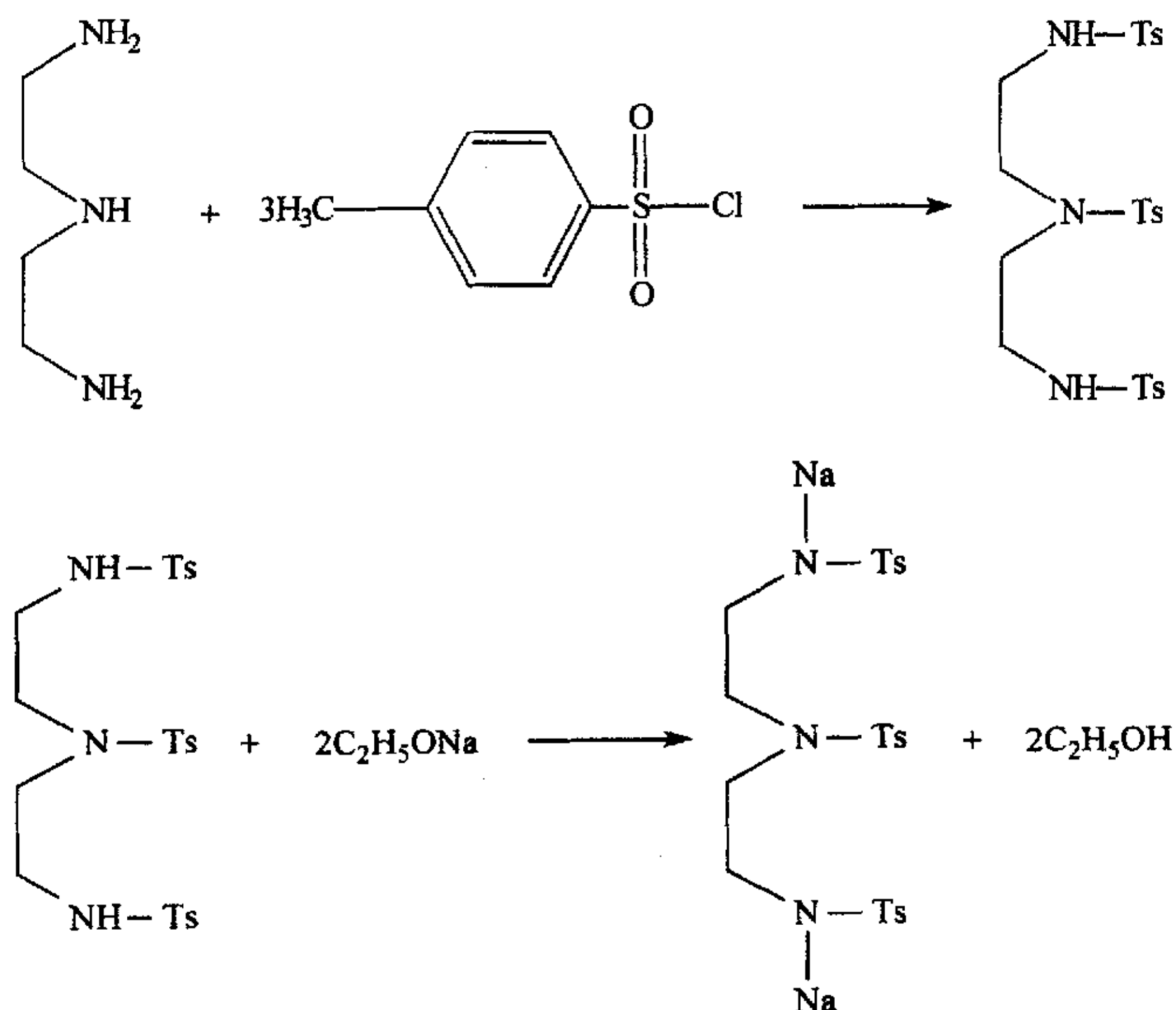
- [15] Gatteschi D., Kahn O., Miller J. S., Palacio F., *Molecular Magnetic Materials*, NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1991
- [16] Thomas L., Lioni F., Ballou R., *Nature*, 1996, 383, 145
- [17] Kahn O., Kröber J., Jay C., *Adv. Mater.* 1992, 4, 718
- [18] Chaudhuri P., Wieghardt K., *Prog. Inorg. Chem.* 1987, 35, 329
- [19] Bhula R., Osvath P., Weatherburn D. C., *Coord. Chem. Rev.* 1988, 91, 89
- [20] Mahapatra S., Halfen J. A., Wilkinson E. C., Que Jr. L., Tolman W. B., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9785
- [21] Halfen J. A., Jazdzewski B. A., Mahapatra S., Berreau L. M., Wilkinson E. C., Que, L. Jr., Tolman W. B., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8217
- [22] Hartman J. A. R., Rardin R. L., Chaudhuri P., Pohl K., Wieghardt K., Nuber B., Weiss J., Papaefthymiou G. C., Frankel R. B., Lippard S. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7387
- [23] Hotzelmann R., Wieghardt K., Ensling J., Romstedt H., Guetlich P., Bill E., Floerke U., Haupt H. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9470
- [24] Wieghardt K., Bossek U., Nuber B., Weiss J., Bonvoisin J., Corbella M., Vitols S. E., Girerd J. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7398
- [25] Chaudhuri P., Ventur D., Wieghardt K., Peters E.-M., Peters K., Simon A., *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* 1985, 24, 57
- [26] Mahapatra S., Young Jr. V. G., Kaderli S., Zuberbühler A. D., Tolman. W. B., *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* 1997, 36, 130
- [27] Chaudhury P., Wieghardt K., Nuber B., Weiss J., *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* 1985, 24, 778
- [28] Lachicotte R., Kitaygorodskiy A., Hagen K. S., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8883
- [29] Albela B., Bothe E., Brosch O., Mochizuki K., Weyhermuller T., Wieghardt K., *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5131
- [30] Halfen J. A., Mahapatra S., Wilkinson E. C., Gengenbach A. J., Young V. G. Jr., Que L. Jr., Tolman W. B., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 763
- [31] Chaudhuri P., Oder K., Wieghardt K., Nuber B., Weiss J., *Inorg. Chem.* 1986, 25, 2818
- [32] Bodner A., Jeske P., Weyhermueller T., Wieghardt K., Dubler E., Schmale H., Nuber B., *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3737

- [33] Burdinski D., Bill E., Birkelbach F., Wieghardt K., Chaudhuri P., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1160
- [34] Birkelbach F., Florke U., Haupt H.-J., Butzlaff C., Trautwein A. X., Wieghardt K., Chaudhuri P., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2000
- [35] Burdinski D., Birkelbach F., Weyhermuller T., Florke U., Haupt H.-J., Lengen M., Trautwein A. X., Bill E., Wieghardt K., Chaudhuri P., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1009
- [36] Heinrich J. L., Berseth P. A., Long J. R., *Chem. Commun.* **1998**, 1231
- [37] Parker R. J., Spiccia L., Berry K. J., Fallon G. D., Moubaraki B., Murray K. S., *Chem. Commun.* **2001**, 333
- [38] Sokol J. J., Shores M. P., Long J. R., *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **2001**, *40*, 236
- [39] Sokol J. J., Hee A. G., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7656

## 第二章 大环 TACN 的合成

大环 TACN 的合成方法文献中已有多年的报道，本课题组经过多年的尝试和对已有方法的改进，获得制备 TACN 的可靠而简便的途径：

### 一、N, N', N''—三对甲苯磺酰二乙烯三胺二钠盐的制备

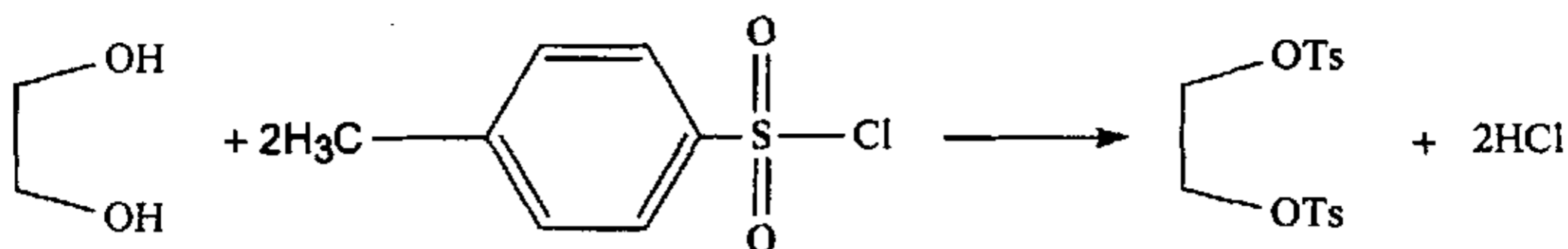


(Ts 代表对甲苯磺酰基)

1000 mL 三颈烧瓶中依次加入 12 克氢氧化钠、100 mL 蒸馏水、11 mL 二乙烯三胺，机械搅拌。57 克对甲苯磺酰氯溶于 300 mL 甲苯，分次倒入恒压漏斗，滴入三颈烧瓶，室温下搅拌二、三个小时。起始阶段出现白色烟雾，溶液出现奶白色或者淡黄色浑浊（具体反应溶液的颜色视反应物对甲苯磺酰氯的纯度而定）。因是异相反应，搅拌剧烈。抽滤后，分别用水和乙醚洗涤两次，待其干燥后在甲醇中重结晶，得白色粉末，熔点 176-178 摄氏度。7 克金属钠切成小片溶于 200 mL 绝对乙醇中以得到乙醇钠，所得溶液迅速倒入含 57 克以上白色粉末的 250 mL 绝对乙醇悬浊液中，固体

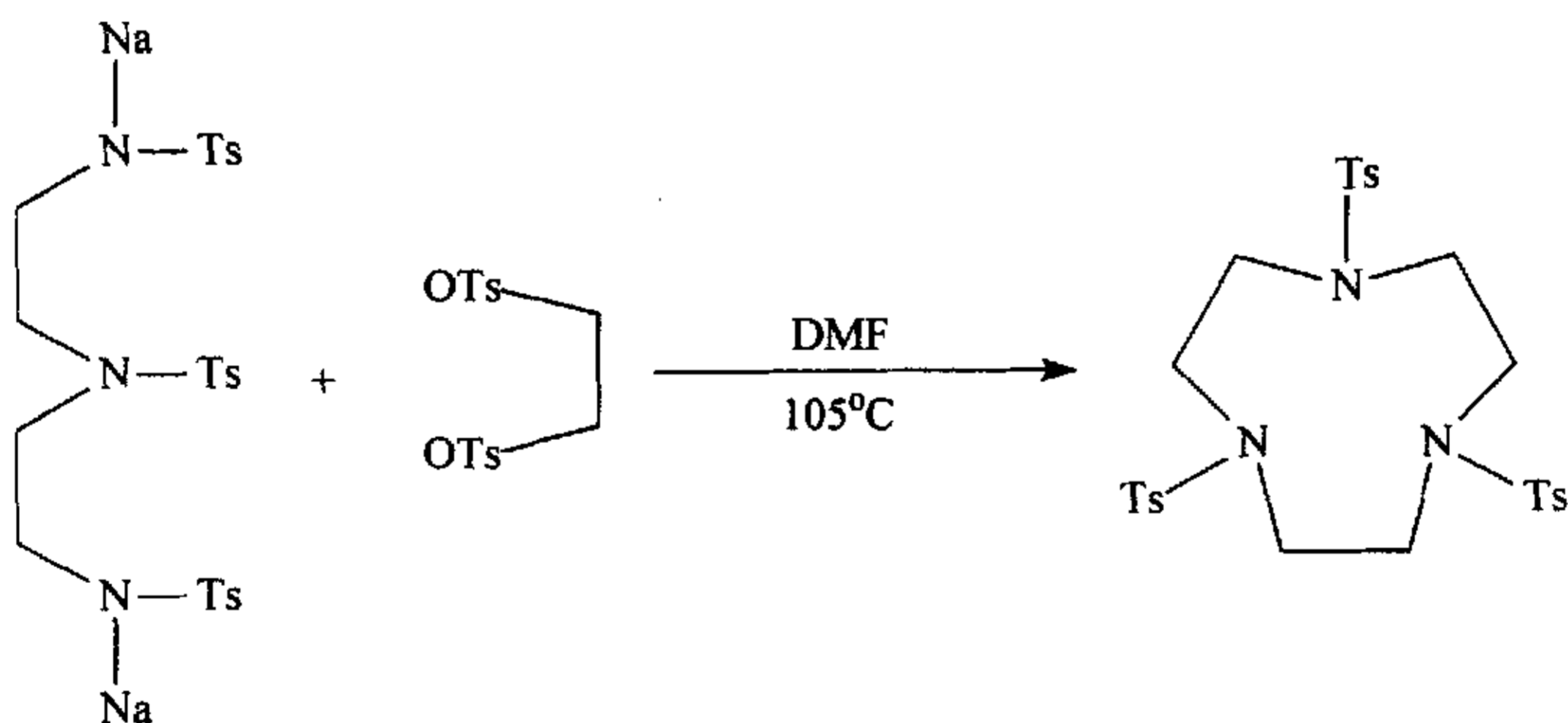
全溶，冷冻过夜，析出白色固体，抽滤，用 0 摄氏度的绝对乙醇、乙醚洗涤两次，真空干燥，即得目标产物，为白色带有结晶状的粉末。

### 二，二对甲苯磺酰 1, 2-乙二醇的合成



1000mL 三颈烧瓶中加入 5.6 mL(6.2 克)乙二醇、50 mL 三乙胺、400 mL 二氯甲烷，冰浴，机械搅拌。另将 38 克对甲苯磺酰氯溶于 200 mL 二氯甲烷，转入恒压漏斗中滴入三颈烧瓶，保持滴加时间不少于 45 分钟，搅拌 12 个小时。抽滤除去少许白色  $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ，分别用 250 mL 的 2 M 盐酸、饱和碳酸钠溶液、蒸馏水洗涤两次，无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥，蒸馏除去  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，将得到的黄色固体用乙醇和水的混合溶剂(m/m=1/1)重结晶，得白色结晶 29 克，熔点 123 摄氏度，产率 87%。

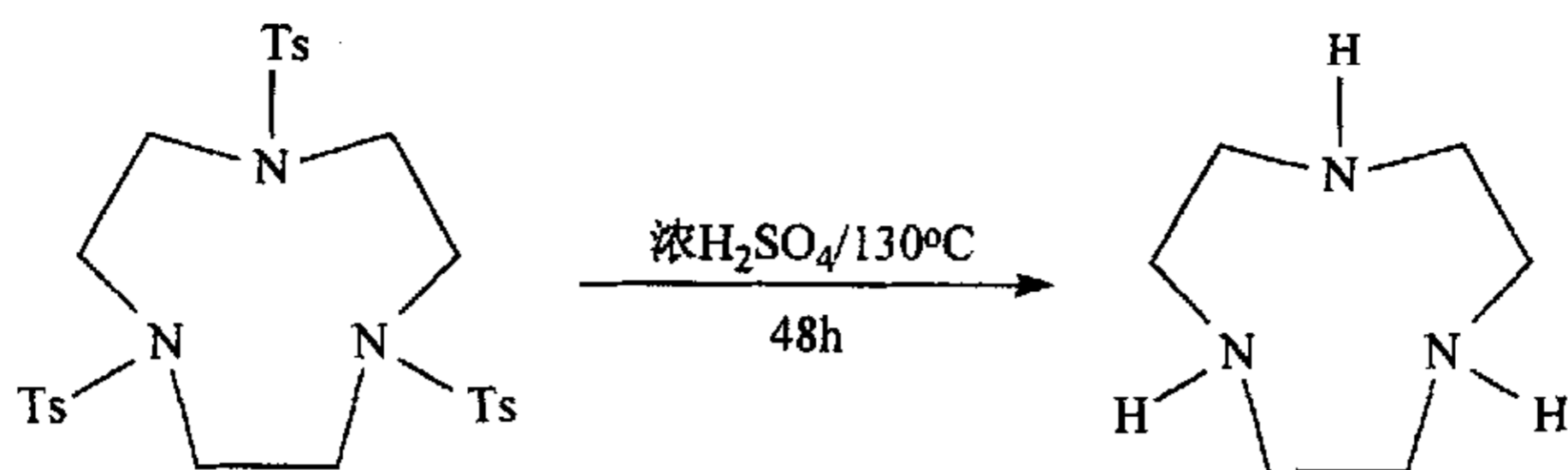
### 三，1, 4, 7-三(对甲苯磺酰)1, 4, 7-三氮杂环壬烷的合成



将 57 克二钠盐溶于 350 mL DMF 中，在三颈烧瓶中通氮气保护，机械搅拌，加热至 90 摄氏度。取 32 克二对甲苯磺酰乙二醇溶于 180 mL DMF，移于恒压漏斗滴入三颈烧瓶，保持滴入时间不少于 45 分钟，滴完后保持温度 105 摄氏度四个小时，得到金黄色透亮的溶液，冷却至室温，缓慢倒入快速搅拌的 2 升水中，出现白色乳状物，抽滤干燥，用  $\text{CHCl}_3$  和乙醇的混合溶剂 (m/m=1/1) 重结晶，抽滤干燥，得产品 51 克，熔点 217 摄氏度。



## 四, 三氮大环盐酸盐的合成



将 25 克 1, 4, 7—三(对甲苯磺酰)1, 4, 7—三氮杂环壬烷放入 250 mL 三颈烧瓶中, 加入 20% 或者 30% 发烟硫酸 40 mL 和浓硫酸 80 mL, 加热至 130 摄氏度左右, 机械搅拌 48 个小时后, 冷却至室温。300 克 NaOH 溶于 600 mL 蒸馏水, 快速搅拌, 将冷却后的酸液缓慢滴入。混合后的溶液冰冻过夜, 有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和对甲苯磺酸钠析出。抽滤,  $\text{CHCl}_3$  洗涤, 用 100 mL  $\text{CHCl}_3$  萃取碱液 5 至 6 次, 将多次萃取液汇聚在一起。以无水硫酸钠干燥后, 过滤, 旋转蒸发, 得到黄色溶液约 4 mL, 加入少量乙醇混溶。量取 15 mL 的浓盐酸, 在搅拌下用滴管缓慢滴入溶液中, 出现白色或者淡黄色的沉淀。抽滤, 用无水乙醇清洗, 干燥, 得到白色粉末状大环盐酸盐。得产品 5.98g, 产率 60%。

## 五, 三氮大环单体的合成

取 1.43g (约 6 mmol)  $\text{TACN}\cdot 3\text{HCl}$ 、1g (25 mmol) NaOH 混合均匀, 加入 30 mL 苯, 室温搅拌二天后, 过滤并以苯洗涤固体残余物(4×20 mL)。将滤液与洗涤液合并, 以无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥隔夜, 然后旋转蒸发得到无色晶体, 真空干燥 4h 后称量, 得产品 0.464g, 产率 60%, 熔点 42°C。将产品在冰箱中密闭保存。

## 参考文献

- [1] Hay R. W., Norman P. R.. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1979, 1441
- [2] Koyama, H.; Yoshino, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 481
- [3] White D. W., Karcher B. A., Jacobson R. A. et al.. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 4921
- [4] McAuley A., Norman P. R., Olubuyide O.. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1938
- [5] Buttafava A., Fabbrizzi L. et al.. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 1456
- [6] Richman J. E., Atkins T. J.. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 2268
- [7] Yang R., Zompa L. J.. *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1499

- [8] Martin T. Y., Sperati C. R., Busch D. H.. *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, 99, 2968
- [9] Istvan L.. *Synth.Communs.*, 1995, 25, 3181

### 第三章 含有金属氰化物的多核配合物的合成、 结构与性质

传统的普鲁士蓝类分子组成为  $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 。1956年, Bozorth 等首次对普鲁士蓝类配合物进行了磁性的研究, 报道了  $T_c$  温度高达 50K 的分子磁体, 由此普鲁士蓝类配合物引起化学家们极大的兴趣<sup>[1]</sup>。上世纪九十年代, 日本科学家 Okawa<sup>[2-7]</sup>、意大利科学家 Gatteschi<sup>[8]</sup>、法国科学家 Verdaguer<sup>[9]</sup>以及澳大利亚科学家 Murry<sup>[10]</sup>等人又相继开展了杂化型普鲁士蓝类分子磁性的研究。所谓杂化, 就是在分子中引入有机配体, 目的是为了能够得到尽可能多的具有不同结构和磁性的分子铁磁体。例如, 利用过渡金属离子配合物  $\text{ML}^{\text{n+}}$  (L 代表有机配体) 代替简单金属离子与构筑元件  $\text{M}(\text{CN})_6^{\text{m-}}$  反应, 可以构筑不同结构特点的杂化型普鲁士蓝类配合物。由于有机配体种类的可调性导致的  $\text{ML}^{\text{n+}}$  的多样性以及  $\text{ML}^{\text{n+}}$  与  $\text{M}(\text{CN})_6^{\text{m-}}$  键合的复杂性, 杂化型普鲁士蓝类配合物的研究可能为化学家合成高  $T_c$  温度的分子磁体开辟一条更广泛的途径。

在众多的有机配体中, 环多胺可以与金属离子形成稳定的配合物而受到化学家的重视<sup>[11,12]</sup>。其中以TACN最为瞩目。利用TACN作配体, 环上的三个氮原子能够稳定地占据中心金属原子的三个配位位置, 而其余的位置则可被用来进行有目的设计与组装。基于这样的想法, 美国加州大学伯克利分校的Long教授于1998年利用  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TACN})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$  和  $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{TACN})]$  为构筑模块<sup>[13]</sup>, 合成了  $[\text{Cr}_4\text{Co}_4(\text{CN})_{12}(\text{TACN})_8][\text{CF}_3\text{SO}_3]_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $[\text{Co}_8(\text{CN})_{12}(\text{TACN})_8][\text{OTs}]_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  两个具有普鲁士蓝类配合物结构特性的配合物。在这种类型的配合物中, 十二个  $\text{CN}^-$  与传统的普鲁士蓝类分子一样, 占据面心立方的十二条棱边; 而与其他类型普鲁士蓝类配合物不同的是, 面心立方的每个顶角上的金属原子都螯合了一个TACN分子, 这样TACN就阻断了金属原子与氰基继续配位而形成三维网状的拓扑结构, 这就使得人们能够更准确地研究配合物分子内的磁行为。随后, 许多以  $\text{M}(\text{TACN})^{\text{m+}}$  为构筑模块的类普鲁士蓝配合物相继被合成出来并表现出奇特的磁学行为<sup>[14]</sup>。由于其独特的配位方式, TACN在合成多核的金属-氰根簇合物方面也表现出很多的优势<sup>[15-18]</sup>。与此同时, Long还利用  $[(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Mo}(\text{CN})_3]$  合成了由氰根桥连的单分子磁体<sup>[19]</sup>。所有这些成绩都表明, 由TACN构筑的  $\text{M}(\text{TACN})^{\text{m+}}$  与  $\text{M}(\text{CN})_6^{\text{m-}}$  键合得到的配合物, 无论在结构上还是在

性质上,都表现出极大的研究深度,为化学家们研究高 $T_c$ 的分子材料、探讨构磁关系提供了一个有力的平台。

基于上述事实,本章就报道了以 $\text{Cu}(\text{TACN})^{2+}$ 和 $\text{Ni}(\text{TACN})^{2+}$ 为构筑模块,与 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 和 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 反应,得到的两个含有氰根的多核配合物,并对其结构和性质进行了基本的表征。

## 1 配合物的合成

### 1-1 配合物 $\text{Cu}(\text{TACN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3-A) 的合成

将 TACN 盐酸盐 (0.115g, 0.5mmol) 溶解在 2.5mL 的水中, 加入 0.06g(1.5mmol)NaOH。完全溶解之后过滤, 在得到的无色的溶液当中加入  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.118g, 0.5mmol)的水溶液2.5mL, 搅拌直到所有的固体物溶解, 过滤, 将得到的蓝色的滤液小心移入H管的一侧臂中。称取少量的 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 溶解在5mL的水中, 然后缓慢移入H管的另一侧臂中。在H管的两个侧臂中小心地注入蒸馏水。约一周之后得到蓝色的配合物的晶体。产率为34%。元素分析结果为(%): C: 36.77 (36.87); H: 6.44 (6.53); N: 26.92 (26.88), 括号内理论值。元素分析结果与晶体结构式  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{CuN}_{10}\text{NiO}_2$ 相符合。

### 1-2 配合物 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3-B)的合成

TACN 盐酸盐 (0.115g, 0.5mmol) 溶解在 2.5mL 的水中, 加入 0.06g(1.5mmol)NaOH。完全溶解之后过滤, 在得到的无色的溶液当中加入  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.119g, 0.5mmol)的水溶液2.5mL, 搅拌直到所有的固体物溶解, 过滤, 将得到的浅蓝色的滤液小心移入H管的一侧臂中。称取少量的 $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ 溶解在5mL的水中, 然后缓慢移入H管的另一侧臂中。在H管的两个侧臂中小心地注入蒸馏水使其缓慢扩散。约一周之后得到浅黄色的透亮的晶体。产率为28%。元素分析结果为(%): C: 34.78 (34.89); H: 6.96 (7.08); N: 25.67 (25.44), 括号内理论值。元素分析结果与晶体结构式 $\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{MoN}_{20}\text{Ni}_2\text{O}_9$ 相符合。

## 2 配合物的晶体结构

### 2-1 配合物 $\text{Cu}(\text{TACN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构

选取大小分别为 0.20×0.20×0.18mm 和 0.20×0.18×0.14mm 的晶体(3-A)和(3-B)用于 X-射线单晶结构测定。衍射数据在 Bruker Smart 1000 衍射仪上收集, 经石墨单色化的  $\text{MoK}\alpha$ 辐射作为衍射光源( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ),以 $\omega$ -2 $\theta$ 扫描方式在  $1.54^\circ<\theta<26.40^\circ$ 和

表 3-1 配合物  $\text{Cu}(\text{TACN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{CuN}_{10}\text{NiO}_2$
Formula weight	520.78
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Crystal system	Monoclinic,
space group	$P2(1)/c$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	13.253(5)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	11.934(5)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	14.796(6)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	93.135(7)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	2336.8(16)
$Z$	4
$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.480
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.749
$F(000)$	1092
Crystal size [mm]	$0.20 \times 0.20 \times 0.18$
$\theta$ range for data collection	1.54-26.40
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 18$
Reflections collected / unique	10789 / 4769, [R(int) = 0.0336]
Completeness to $\theta$ [%]	99.5
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000, 0.880764
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4769 / 0 / 271
Goodness-of-fit on $F^2$	1.024
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0474, wR_2 = 0.1157$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0993, wR_2 = 0.1381$
Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	0.719, -0.351

1.31°< $\theta$ <26.39°范围内收集到4769和5330个独立衍射点, 强度数据经SADABS程序校正。晶体结构由直接法解出。根据E-图确定Cu原子、Ni原子和Mo原子及部分非氢原子的位置, 其余非氢原子坐标在随后的逐次差值Fourier合成中陆续确定。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正( $F^2$ )。氢原子由几何加氢程序找出。根据理论添加并使用骑式换型位置参数和固定的各向异性热参数参加结构修正, 以  $I \geq 2\sigma(I)$ 的衍射数据得到一致性因子分别为  $R = 0.0474$ ,  $wR = 0.1381$ 和  $R = 0.0520$ ,  $wR = 0.1700$ 。计算采用SHELXS-97程序包完成<sup>[20,21]</sup>。配合物(3-A)的晶体结构数据列于表3-1。部分键长和键角列于表3-2。

表 3-2 配合物  $\text{Cu}(\text{TACN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的部分键长(Å)和键角(°)

Cu(1)-N(7)	2.068(4)	Cu(1)-N(10)	2.241(5)
Cu(1)-N(9)	2.084(4)	Ni(1)-C(4)	1.859(5)
Cu(1)-N(5)	2.171(5)	Ni(1)-C(3)	1.862(5)
Cu(1)-N(8)	2.181(4)	Ni(1)-C(2)	1.868(5)
Cu(1)-N(6)	2.211(5)	Ni(1)-C(1)	1.877(5)
N(7)-Cu(1)-N(9)	178.82(17)	N(9)-Cu(1)-N(10)	81.38(17)
N(7)-Cu(1)-N(5)	82.20(17)	N(5)-Cu(1)-N(10)	101.34(18)
N(9)-Cu(1)-N(5)	98.87(17)	N(8)-Cu(1)-N(10)	79.62(17)
N(7)-Cu(1)-N(8)	97.54(16)	N(6)-Cu(1)-N(10)	178.96(18)
N(9)-Cu(1)-N(8)	81.38(16)	C(4)-Ni(1)-C(3)	88.7(2)
N(5)-Cu(1)-N(8)	179.03(18)	C(4)-Ni(1)-C(2)	178.60(19)
N(7)-Cu(1)-N(6)	80.81(17)	C(3)-Ni(1)-C(2)	89.9(2)
N(9)-Cu(1)-N(6)	98.87(17)	C(4)-Ni(1)-C(1)	89.8(2)
N(5)-Cu(1)-N(6)	79.64(17)	C(3)-Ni(1)-C(1)	178.4(2)
N(8)-Cu(1)-N(6)	99.41(17)	C(2)-Ni(1)-C(1)	91.6(2)
N(7)-Cu(1)-N(10)	98.92(17)		

配合物的晶体结构如图 3-1 所示, 晶体当中包含有一个阳离子 $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$ , 一个阴离子 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和两个水分子。阴离子和阳离子之间并没有键连起来。其中的铜原子为六配位, 处于八面体配位环境。八面体的主轴由 N(6)-Cu(1)-N(10)构成

(178.96(18)Å), 平面位置则由 N(5)、N(7)、N(8)、N(9)组成。在  $\text{CuN}_6$  这个中心中, 轴向位置的 Cu-N 平均键长为 2.226(5) Å, 平面位置的 Cu-N 平均键长为 2.126(4) Å。由此可见由于二价铜离子的 Jahn-Teller 效应, 八面体配位构型的几何体沿轴向位置发生了拉伸作用, 这种结构效应可以用 Tomlinson<sup>[22]</sup>等定义的  $T$  值来描述。在其他类型的含有  $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$  的配合物当中, Cu 离子同样也有 John-Teller 效应。表 3-3 列出了配合物(3-A)与其它配合物中 Cu 原子发生 John-Teller 效应的比较。从表中可以看出,  $T$  值偏离 1 越大, 说明铜原子发生畸变(不管是拉伸还是压缩)的效果就越大。阴离子单元的 Ni 中心与 Cu 原子的距离为 6.06(4) Å。在配合物的晶胞堆积图中, 每一个

表 3-3 配合物(3-A)中  $\text{Cu}(\text{TACN})_2^{2+}$  与其它配合物的结构参数的比较

Compound (L = $\text{Cu}(\text{TACN})_2^{2+}$ )	Cu-N (axial, Å)	Cu-N (equatorial, Å)		$T$	Ref.
[L][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2.340(2)	2.074(2)	2.052(2)	0.88	[23]
[L][ $\text{ClO}_2$ ] <sub>2</sub>	2.233(7)	2.176(6)	2.087(6)	0.95	[24]
[L]Cl <sub>2</sub>	2.298(6)	2.091(6)	2.044(5)	0.90	[23]
[L][BPh <sub>4</sub> ]	2.393(2)	2.110(2)	2.036(2)	0.87	[23]
[L][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	2.235(5)	2.067(4)	2.132(5)	0.94	[25]
[L][TCNQ] <sub>2</sub>	2.274(3)	2.155(3)	2.038(3)	0.92	[26]
[L][TCNQ] <sub>3</sub>	2.382(2)	2.054(2)	2.051(2)	0.86	[26]
[L][TCNQF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2.199(6)	2.194(7)	2.167(6)	0.97	[26]
	2.162(6)	2.058(5)	2.051(5)		
[L][TCNQF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2.231(6)	2.149(7)	2.138(6)	0.95	[26]
	2.190(7)	2.062(6)	2.048(6)		
[L][Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.210(5)	2.171(5)	2.180(4)	0.96	this
	2.240(5)	2.067(4)	2.085(4)		work
[L][Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	2.336(2)	2.077(2)	2.063(2)	0.89	[27]
	2.305(2)	2.058(2)	2.048(2)		
[L][Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>c</sup>	2.234(3)	2.120(3)	2.119(3)	0.95	[27]
	2.222(3)	2.106(3)	2.098(3)		

<sup>a</sup> 晶胞当中含有两个 L<sup>2+</sup> 单元; <sup>b</sup> 低温 110K 时数据; <sup>c</sup> 常温下数据

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 单元中的三个氮原子与三个 $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$ 通过氢键( $\text{N1A}\cdots\text{H6CB}-\text{N6B}$ ;  $\text{N3A}\cdots\text{H10G}-\text{N10C}$ ;  $\text{N4A}\cdots\text{H7CA}-\text{N7A}$ )连结起来, 如图 3-2 所示; 值得注意的是, 在配合物(3-A)当中, 两个 $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$ 单元通过金属氢键连结起来( $\text{Ni1A}\cdots\text{H14C}-\text{C14B}$ ;  $\text{Ni1A}\cdots\text{H10B}-\text{C10A}$ ), 如图 3-3 所示。据文献报道, 有金属氢键的配合物并不多见<sup>[28]</sup>, 而且金属氢键一般多发生在含有元素周期表中的第八副族镍、钨和铂原子的配合物当中<sup>[29-32]</sup>。评估金属氢键的三个参数一般为  $\text{M}\cdots\text{H}$  键长、 $\text{M}\cdots\text{C}$  键长以及键角  $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ 。

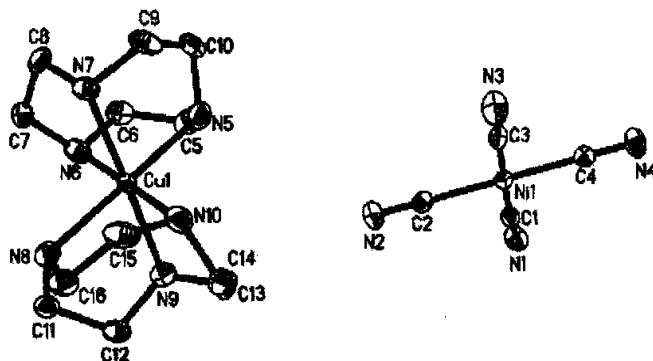


图3-1 配合物 $\text{Cu}(\text{TACN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图(忽略其中的 $\text{H}_2\text{O}$ 分子)

表3-4 配合物(3-A)中的金属氢键与其它配合物中金属氢键的比较

Compound (L=TACN)	$\text{M}\cdots\text{H}$ (Å)	$\text{M}\cdots\text{C}$ (Å)	$\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ (°)	Ref.
$[\text{CuL}_2][\text{Cu}(\text{CN})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.564	3.522	147.3	[27]
$[\text{CuL}_2][\text{Cu}(\text{CN})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.438	3.428	151.8	[27]
$[\text{CuL}_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.719	3.520	148.2	this
	2.782	3.723	137.8	work

在配合物(3-A)当中, 金属氢键  $\text{Ni1A}\cdots\text{H14C}-\text{C14B}$  的三个参数分别为 2.719Å、3.520Å 和 148.2°; 而  $\text{Ni1A}\cdots\text{H10B}-\text{C10A}$  的三个参数分别为 2.782 Å、3.723 Å 和 137.8°。可见这两个氢键之间存在略微的差别。表 3-4 列出了配合物(3-A)中的金属氢键与其它配合物中金属氢键的比较最后。由表中数据可知配合物当中确实存在有金属氢键。晶体单元之间的氢键、金属氢键以及晶胞之间的水分子将整个分子连成三维空间结构(图 3-4)。

## 2-2 配合物 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的结构

配合物(3-B)的晶体结构数据列于表3-5, 部分键长和键角数据列于表3-6。



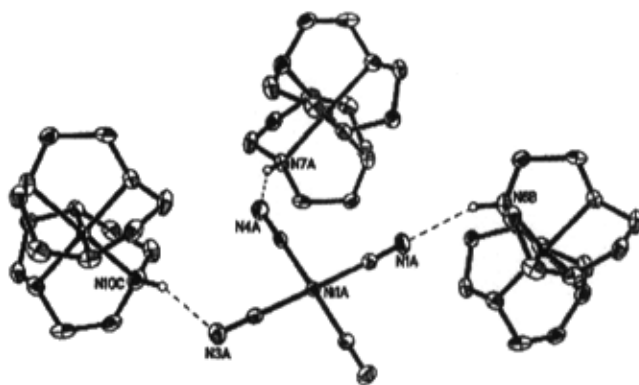


图3-2 配合物(3-A)当中 $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$ 与 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 之间的氢键

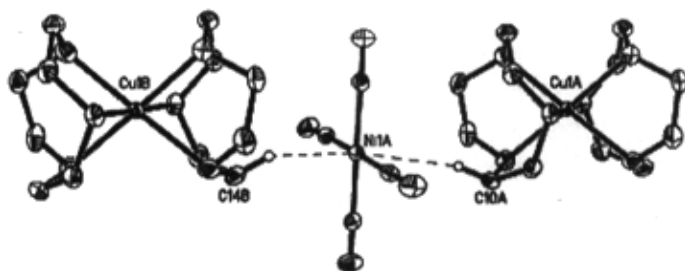


图3-3 配合物(3-A)当中 $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$ 与 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 之间的金属氢键

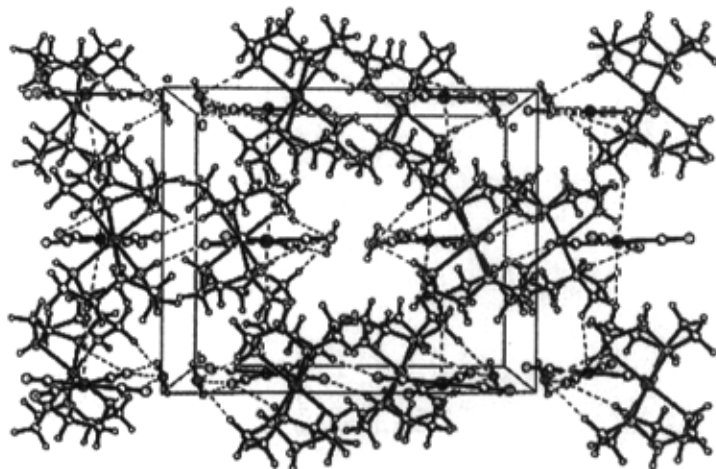


图3-4 配合物 $\text{Cu}(\text{TACN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞堆积图

配合物(3-B)的晶胞中包含有一个 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 单元,两个 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$ 单元以及九个水分子。图 3-5 表示配合物的一个晶胞图。其中, Ni1、Ni2 和 Ni3 均为六配位结表

3-5 配合物 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{78}\text{MoN}_{20}\text{Ni}_2\text{O}_9$
Formula weight	1100.50
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Crystal system	Monoclinic
space group	$C_2$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	19.438(5)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	26.150(7)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	10.138(3)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	97.013(5)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	5115(2)
$Z$	4
$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.429
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.036
$F(000)$	2320
Crystal size [mm]	$0.20 \times 0.18 \times 0.14$
$\theta$ range for data collection	1.31 - 26.39
Limiting indices	$-24 \leq h \leq 22, -32 \leq k \leq 31, -5 \leq l \leq 12$
Reflections collected / unique	12176 / 5330 [R(int) = 0.0316]
Completeness to $\theta$ [%]	99.2
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000, 0.899441
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5330 / 108 / 400
Goodness-of-fit on $F^2$	1.093
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0520, wR_2 = 0.1415$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0934, wR_2 = 0.1700$
Largest diff. peak and hole [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	0.844, -0.450

表 3-6 配合物 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的部分键长(Å)和键角(°)

Mo(1)-C(3)	2.157(5)	Ni(1)-N(6)	2.105(5)
Mo(1)-C(4)	2.160(6)	Ni(1)-N(5)	2.108(8)
Mo(1)-C(2)	2.163(5)	Ni(2)-N(7)	2.107(5)
Mo(1)-C(1)	2.170(5)	Ni(2)-N(8)	2.122(9)
N(1)-C(1)	1.142(6)	Ni(3)-N(10)	2.078(14)
N(2)-C(2)	1.150(6)	Ni(3)-N(11)	2.087(18)
N(3)-C(3)	1.142(7)	Ni(3)-N(9)	2.13(2)
N(4)-C(4)	1.149(7)		
C(3)#1-Mo(1)-C(3)	81.5(3)	C(2)#1-Mo(1)-C(1)	77.75(18)
C(3)#1-Mo(1)-C(4)	70.8(2)	C(2)#1-Mo(1)-C(1)#1	72.47(18)
C(3)-Mo(1)-C(4)	77.6(2)	C(1)-Mo(1)-C(1)#1	82.5(3)
C(4)-Mo(1)-C(4)#1	138.0(3)	N(6)-Ni(1)-N(6)#2	180.0(3)
C(3)#1-Mo(1)-C(2)	73.63(18)	N(6)-Ni(1)-N(6)#1	99.3(3)
C(3)-Mo(1)-C(2)	143.06(19)	N(6)-Ni(1)-N(6)#3	80.7(3)
C(4)-Mo(1)-C(2)	117.57(19)	N(6)-Ni(1)-N(5)#2	98.3(2)
C(4)#1-Mo(1)-C(2)	77.39(18)	N(6)#1-Ni(1)-N(5)#2	81.7(2)
C(2)-Mo(1)-C(2)#1	140.1(3)	N(5)#2-Ni(1)-N(5)	180.000(1)
C(3)#1-Mo(1)-C(1)	109.87(19)	N(7)#1-Ni(2)-N(7)#4	180.0(2)
C(3)-Mo(1)-C(1)	143.10(19)	N(7)#1-Ni(2)-N(7)	99.0(3)
C(4)-Mo(1)-C(1)	73.77(18)	N(7)#1-Ni(2)-N(7)#5	81.0(3)
C(4)#1-Mo(1)-C(1)	144.88(18)	N(7)#4-Ni(2)-N(8)	99.3(3)
C(2)-Mo(1)-C(1)	72.47(18)		

构，形成畸变的八面体构型。而 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 未与 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$ 单元连结，中心钼原子到三个镍原子的距离分别为：Mo-Ni1, 6.48(8)Å; Mo-Ni2, 6.58(7)Å; Mo-Ni3, 7.43(8)Å。在配合物的晶胞堆积图中，每一个 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 单元与四个 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$ 单元通过 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ 和 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$ 两种氢键连结起来，如图 3-6 所示。最后，这两种氢键将配合物连结成为一个具有二维网格状的结构，如图 3-7 所示。在二维结构中，每一个网格的

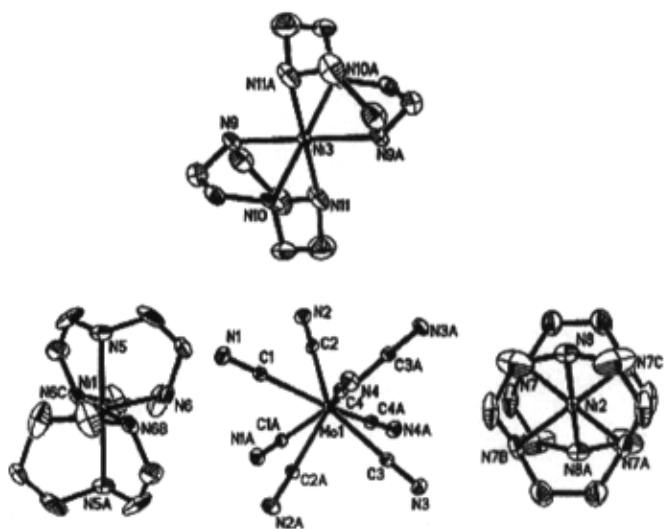


图3-5 配合物(3-B)的一个晶胞堆积图 (忽略其中的水分子)

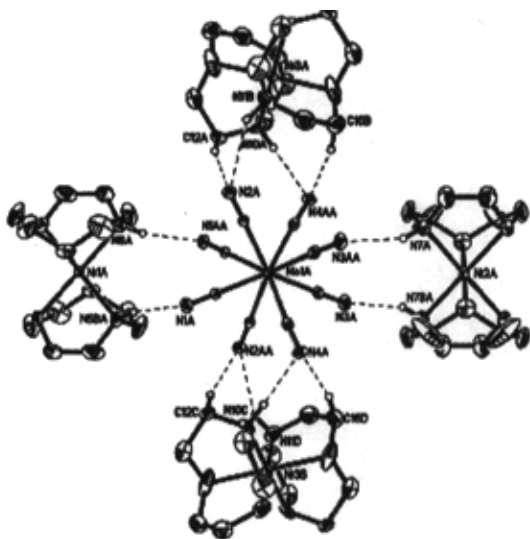


图3-6 配合物(3-B)当中的N...H-N和N...H-C氢键

大小为 $9.720 \times 10.138 \text{ \AA}$ 。

### 3 配合物的性质

#### 3-1 配合物的红外光谱

配合物(3-A)的红外谱图在 $3500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ 波数范围内出现很宽的强吸收峰, 可以

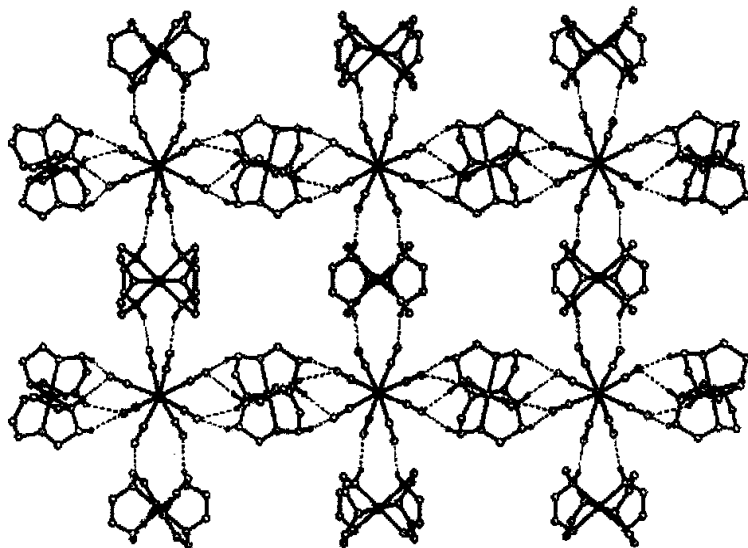


图3-7 配合物(3-B)中由氢键连接成的二维网格状图

归属为配合物晶体中水分子的OH伸缩振动。在 $3200\text{cm}^{-1}$ 左右和 $3050\text{cm}^{-1}$ 处出现的中等强度的吸收峰则应归属为TACN上缔合的N-H伸缩振动产生的吸收。在 $2950\text{cm}^{-1}$ 和 $2850\text{cm}^{-1}$ 的两个中等强度的尖锐吸收峰则可以指派为TACN中的C-H伸缩振动。配合物在 $2200\text{--}2100\text{cm}^{-1}$ 出现的特征吸收峰应该指派为 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 离子中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 三键的对称伸缩振动产生的吸收。

配合物(3-B)的红外光谱图与配合物(3-A)非常相似。在 $3600\text{--}3250\text{cm}^{-1}$ 内的宽吸收峰应该为配合物晶体中水分子的OH伸缩振动峰。在 $3100\text{cm}^{-1}$ 、 $2950\text{cm}^{-1}$ 和 $2800\text{cm}^{-1}$ 处的中等强度的尖锐肩峰应分别指派为大环TACN中的N-H和C-H的伸缩振动吸收。在 $2230\text{cm}^{-1}$ 和 $3150\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰应该归属为 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 三键的对称伸缩振动产生的吸收。

### 3-2 配合物的紫外-可见吸收光谱

在室温和以DMF为溶剂的条件下测定了配合物(3-A)从 $200\text{--}2000\text{nm}$ 的紫外-可见吸收光谱。图3-8示意了测试结果。从图中可以看出，由于二价铜离子 $\text{Cu}(\text{II})(3d^9)$ 在具有 $O_h$ 对称性的配位环境中的 $d\text{--}d$ 电子跃迁的能级间隔小于二价镍离子 $\text{Ni}(\text{II})(3d^8)$ 在具有 $D_{4h}$ 对称性的配位环境中的 $d\text{--}d$ 电子跃迁，因此谱图中在 $600\text{nm}$ 左右的吸收峰应该归属为二价镍离子的 $d\text{--}d$ 电子跃迁。从图中可以看到，配合物(3-A)在 $368\text{nm}$ 、 $588\text{nm}$ 、 $982\text{nm}$ 和 $1450\text{nm}$ 处出现的四个吸收峰应该归属为二价镍离子 $\text{Ni}(\text{II})(3d^8)$ 在具有 $D_{4h}$ 对

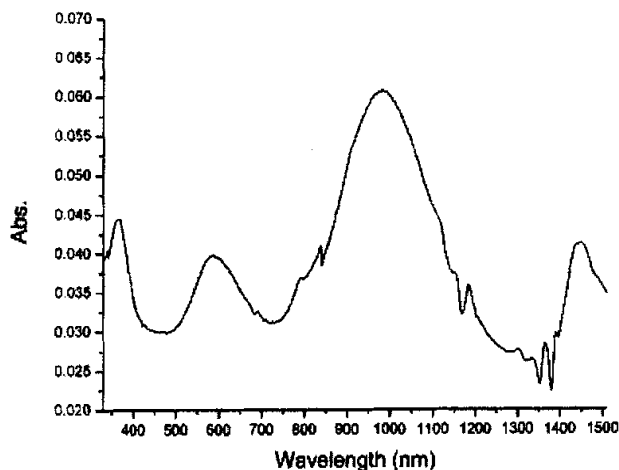


图 3-8 配合物(3-A)的UV-vis吸收谱

称性的配位环境中的 $d-d$ 电子跃迁,这四个吸收峰应该分别对应于Ni(II)的基态 ${}^3B_{1g}$ 到激发态 ${}^3E_g^c$ 、 ${}^3E_g^b$ 、 ${}^3B_{2g}$ 和 ${}^3E_g^a$ ,即 ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^c$ 、 ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^b$ 、 ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ 和 ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^a$ 四个能级跃迁产生的吸收峰,实验结果说明,二价镍离子是处于平面四方型的对称环境中,与 $\text{Cu}(\text{TACN})^{2+}$ 之间没有键合作用,与配合物晶体结构结果是一致的,同时也与其它含有平面四方型( $D_{4h}$ 对称性)镍原子的配合物的实验结果相吻合<sup>[33-35]</sup>。

### 3-3 配合物的ESR谱

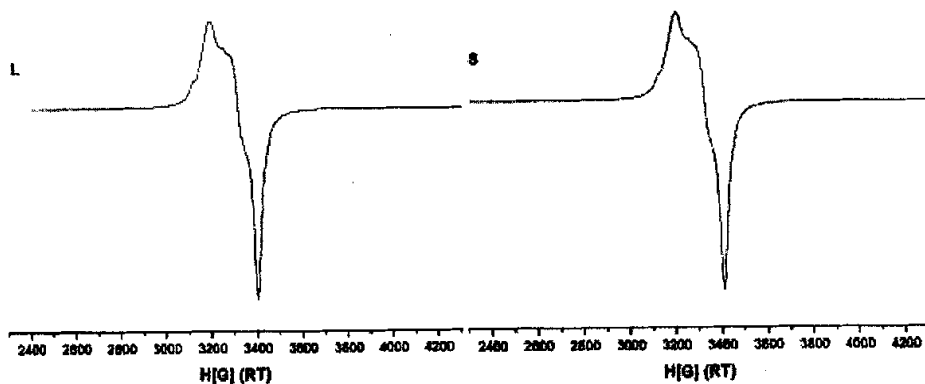


图 3-9 配合物(3-A)的电子顺磁共振谱

在室温下对配合物(3-A)的固体样和溶液样(DMF为溶剂)进行了X-波段的电子自旋共振谱的测定。测定结果示于图3-9中,左图为溶液曲线,右图为固体曲线。无论在溶液谱还是在固体谱,均观察到配合物中的铜核在 $g_{\perp}$ 方向与氮核( $I=1$ )的超精细分裂耦合的迹象。利用公式 $hy = g\beta H$ ,对室温下的溶液曲线进行了计算,计算结果为

$g_x = 2.05$ ,  $g_y = 2.10$ ,  $g_z = 2.24$ 。  $g_{//} > g_{\perp} > g_e$ , 说明铜核外的未成对电子位于  $d_{x^2-y^2}$  轨道上。同时也说明铜离子处于拉伸畸变的八面体配位构型中, 与晶体结构的解析结果是一致的<sup>[36,37]</sup>。

## 参考文献

- [1] Bozorth R.M., Williams H.J., Walsh D.E. *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1463
- [2] Ohba M., Maruone N., Okawa H., Enoki T., Latour J., M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11566
- [3] Ohba M., Okawa H., Ito T., Ohto A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1545
- [4] Ohba M., Okawa H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *286*, 101
- [5] Miyasaka H., Matsumoto N., Okawa H., Re N., Gallo E., Floriani C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1446
- [6] Miyasaka H., Matsumoto N., Okawa H., Re N., Gallo E., Floriani C., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981
- [7] Fukita N., Ohba M., Okawa H., Matsuda K., Iwamura H., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 842
- [8] Fallah M.S.E., Rentschler E., Caneschi A., Sessoli R., Gatteschi. D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1947
- [9] Ferly. S., Mallah T., Vaissermann F., Bartolome F., Veillet P., Verdaguer M., *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2481
- [10] Langenberg K.V., Batten S.R., Berry K. J., Hockless D.C.R., Moubaraki B., Murray K.S., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5006
- [11] Klausmeyer K.K., Rauchfuss T.B., Wilson S. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1694
- [12] Klausmeyer K.K., Wilson S.R., Rauchfuss T.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2705
- [13] Heinrich J.L., Berseth P.A., Long J.R., *Chem. Commun.* **1998**, 1231
- [14] Heinrich J.L., Sokol J.J., Hee A.G., Long J.R., *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 293
- [15] Shores M.P., Sokol J.J., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1279
- [16] Sokol J.J., Shores M.P., Long J.R., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3052
- [17] Berseth P.A., Sokol J.J., Shores M.P., Heinrich J.L., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.*

- 2000, 122, 9655
- [18] Sokol J.J., Shores M.P., Long J.R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 236
- [19] Sokol J.J., Hee A.G., Long J.R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7656
- [20] Sheldrick G. M., *SHELXS-97*, Program for the solution of Crystal Structures  
(University of Göttingen, 1997)
- [21] Sheldrick G. M., *SHELXS-97*, Program for the refinement of Crystal Structures  
(University of Göttingen, 1997)
- [22] Tomlinson A.A.G., Hathaway B.J., Billing D.E., Nichols P., *J. Chem. Soc. (A)* **1969**,  
65.
- [23] Kavana M. Powell D.R., Burstyn J.N., *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 297, 351
- [24] A.D. Beveridge, A.J. Lavery, M.D. Walkinshaw, M. Schroder, *J. Chem. Soc. Dalton  
Trans.* **1987**, 373.
- [25] Liu Y., Ren T., *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 348, 279
- [26] Azcondo M.T., Ballester L., Golhen S., Gutierrez A., Ouahab L., Yartsev S., Delhaes  
P., *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1237
- [27] Chaudhuri P., Oder K., Wieghardt K., Weiss J., Reedijk J., Hinrichs W., Wood J.,  
Ozarowski A., Stratemaier H., Reinen D., *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2951
- [28] Mrammer L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 3145
- [29] Dehand J., Fischer J., Pfeffer M., Mitschler A., Zinsius M., *Inorg. Chem.* **1976**, 15,  
2675
- [30] Albinati A., Anklin C. G., Ganazzoli F., Rugg H., Pregosin P. S., *Inorg. Chem.* **1987**,  
26, 503
- [31] Brammer L., Charnock J. M., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Orpen A. G., Koetzle T.  
F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1789
- [32] Braga D., Grepioni F., Tedesco E., *Organometallics* **1997**, 16, 1846
- [33] Ball P. W., Blake A. B. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1415
- [34] Butcher A. V., Phillips D. J., Redfern J. P., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1064
- [35] Furlani C., Mattogno G., Monaci A., Tarli F., *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 187
- [36] Jain M. C., Srivastava A. K., Jain P. C., *Inorg. Chim Acta* **1977**, 23, 199
- [37] Hathaway B. J., Bew M. J., Billing D. E., *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 1090



## 第四章 由二氰胺桥联的一维链状配合物的合成、 结构与性质

TACN 作为一个三齿配体, 它在与金属原子配位时, 三个配位的氮原子在金属中心同一侧与金属原子配位, 因此作为端基配体, TACN 在合成单核或者多核配合物方面显示出了独特的优势<sup>[1,2]</sup>。但在合成多核配合物时, 由于 TACN 的刚性, 它很容易与金属离子形成 2:1 的单核夹心配合物, 因此在 TACN 的基础上合成许多带有侧臂基团的配体<sup>[3]</sup>。这类配体与小分子的桥联配体, 如叠氮阴离子、硫氢酸根离子或者草酸根, 可形成一系列的双核或多核的配合物, 其中有些配合物可以用来作为生物体内某些蛋白酶活性中心的模拟配合物<sup>[4-7]</sup>, 有些配合物在分子内磁学行为和构磁关系的研究中起到举足轻重的作用<sup>[8,9]</sup>。然而尽管如此, 用 TACN 作为构筑模块来合成一维或者多维的自组装体系却少有文献报道, 本工作组在近年来开展了这方面的工作, 取得了一定的成绩<sup>[10]</sup>。以邻、间、对苯二甲酸、叠氮阴离子、硫氢酸根离子及 4,4-联吡啶为桥联配体的多维自组装体系相继被合成出来。近年来, 以二氰胺为桥联配体的配合物在磁性材料中的应用而得到了广泛的重视<sup>[11-14]</sup>。 $[\text{N}(\text{CN})_2]$  是一个灵活多变的配体, 它可以作为单齿、双齿和三齿构筑块来组装新型超分子体系<sup>[15-21]</sup>。由此, 本章报道两个以二氰胺为桥联配体含有 TACN 作为端接配体的一维链配合物, 并对其结构和性质做了初步的表征。

### 1 配合物的合成

#### 1-1 配合物 $[\text{Cu}(\text{TACN})(\text{dca})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4-A)的合成

在含有 10mL $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.118g, 0.5mmol)的水溶液中加入 0.065g TACN (0.5mmol)的甲醇溶液 10mL, 搅拌约 30min, 所有的固体物溶解以后, 在所得的蓝色溶液中加入  $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (0.079g, 1mmol)的水溶液约 5mL, 继续搅拌, 约一小时后, 将上述深蓝色的溶液过滤以除去不溶物, 所得到的滤液在室温下缓慢挥发, 约一周以后得到适合 X-射线衍射分析的深蓝色的块状晶体。产率 73%。元素分析结果为 (%): C: 31.05 (30.74); H: 5.32 (5.44); N: 26.87 (26.91), 括号内为理论值。元素分析结果与晶体表明的化学结构式  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ClCuN}_6\text{O}$  相符。

#### 1-1 配合物 $[\text{Ni}(\text{TACN})(\text{dca})_2]$ (4-B)的合成

表 4-1 配合物[Cu(TACN)(dca)]Cl·H<sub>2</sub>O 的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ClCuN <sub>6</sub> O
Formula weight	312.27
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Monoclinic,
space group	P2(1)/c
<i>a</i> [Å]	7.361(2)
<i>b</i> [Å]	25.157(8)
<i>c</i> [Å]	6.802(2)
$\beta$ [°]	90.638(6)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1259.6(7)
<i>Z</i>	4
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.647
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.940
F(000)	644
Crystal size [mm]	0.32 x 0.22 x 0.18
$\theta$ range for data collection	3.21 - 25.00
Limiting indices	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Reflections collected / unique	4199 / 2036 [R(int) = 0.0407]
Completeness to $\theta$ [%]	92.1
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.777557
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2036 / 0 / 155
Goodness-of-fit on $F^2$	0.979
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	$R_1 = 0.0378$ , $wR_2 = 0.0649$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0537$ , $wR_2 = 0.0686$
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>3</sup> ]	0.906, -0.387

称取 TACN 0.065g(0.5mmol), 溶解在 15mL 的甲醇溶液中。将  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.119g, 0.5 mmol)的水溶液 5mL 缓慢地滴入到上述 TACN 的甲醇溶液中。搅拌 30min。溶液变的浑浊。随后将  $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (0.079g, 1mmol)的水溶液约 5mL 逐滴加入到上述浑浊溶液当中, 在滴加过程中, 溶液逐渐变成浅蓝色。继续搅拌约一个小时, 溶液颜色仍未改变。过滤, 滤液在室温下缓慢挥发。约三周之后得到适合 X-射线衍射的蓝黑色柱状晶体。产率 64%。元素分析结果为 (%): C: 37.37 (37.50); H: 4.56 (4.69); N: 39.98 (40.31), 括号内为理论值。元素分析结果与晶体表明的化学结构式  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_9\text{Ni}$  相符。

## 2 配合物的晶体结构

### 2-1 配合物 $[\text{Cu}(\text{TACN})(\text{dca})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

配合物(4-A)的晶体结构数据列于表 4-1 中。部分键长和键角列于表 4-2 中。

表 4-2 配合物 $[\text{Cu}(\text{TACN})(\text{dca})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的部分键长(Å)和键角(°)

Cu(1)-N(4)	1.996(3)	N(1)-H(1C)	0.9100
Cu(1)-N(6)#1	2.009(3)	N(2)-C(2)	1.493(4)
Cu(1)-N(2)	2.016(3)	N(2)-C(3)	1.496(4)
Cu(1)-N(3)	2.025(3)	N(2)-H(2C)	0.9100
Cu(1)-N(1)	2.189(3)	N(3)-C(5)	1.473(4)
N(1)-C(1)	1.490(4)	N(3)-C(4)	1.482(4)
N(1)-C(6)	1.494(4)	N(3)-H(3C)	0.9100
N(4)-Cu(1)-N(6)#1	95.25(11)	N(3)-Cu(1)-N(1)	83.76(11)
N(4)-Cu(1)-N(2)	171.42(11)	C(1)-N(1)-C(6)	113.3(3)
N(6)#1-Cu(1)-N(2)	88.70(11)	C(1)-N(1)-Cu(1)	107.2(2)
N(4)-Cu(1)-N(3)	91.43(11)	C(6)-N(1)-Cu(1)	101.7(2)
N(6)#1-Cu(1)-N(3)	163.84(11)	C(2)-N(2)-Cu(1)	105.66(19)
N(2)-Cu(1)-N(3)	82.86(11)	C(3)-N(2)-Cu(1)	112.3(2)
N(4)-Cu(1)-N(1)	102.31(11)	C(5)-N(3)-Cu(1)	111.8(2)
N(6)#1-Cu(1)-N(1)	109.04(11)	C(4)-N(3)-Cu(1)	104.8(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	83.50(11)		

配合物(4-A)的晶胞单元中包含一个 $[\text{Cu}(\text{TACN})(\text{dca})]^+$ ，一个氯离子和一个水分子。图 4-1 表示了一个 $[\text{Cu}(\text{TACN})(\text{dca})]^+$ 阳离子单元。从图中可以看出，配合物中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 为五配位，与五个氮原子相联。其中三个为 TACN 中的 N，另外两个分别被两

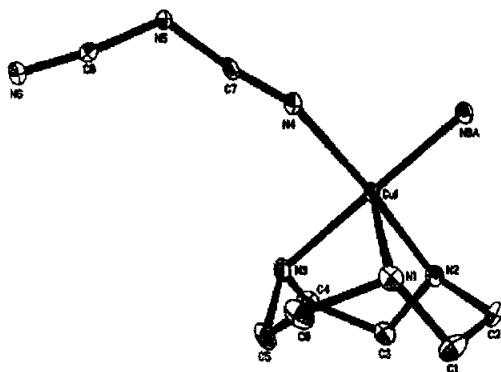


图 4-1 配合物(4-A)中 $[\text{Cu}(\text{TACN})(\text{dca})]^+$ 单元分子结构图

个 dca 分子中的氰基中的氮占据。铜原子处于畸变的四方锥配位环境。TACN 中的 N(1)处于四方锥的顶点，其余四个则位于四方锥的底平面。其中轴向的 Cu-N(1)键长为 2.189(3)Å，明显大于底平面的四个 Cu-N 键的平均键长 2.011(8) Å，铜原子偏离底

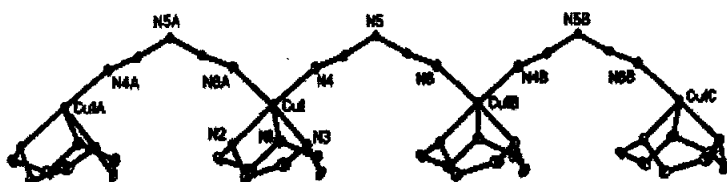


图 4-2 配合物(4-A)的一维链状分子结构

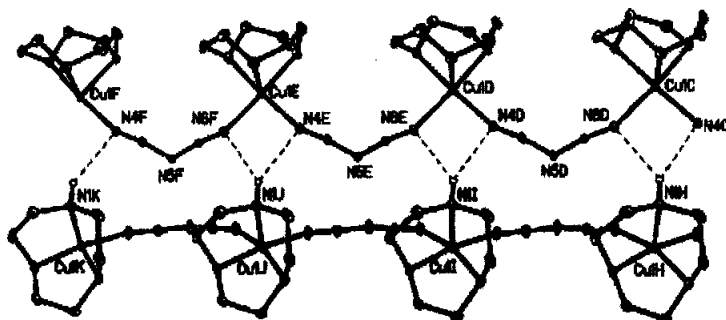


图 4-3 配合物(4-A)中一维链之间的氢键结构

面的距离为  $0.186(9)\text{\AA}$ 。若采用 Addison 定义的  $\tau$  来描述五配位的四方锥的配位构型偏离理想的四方锥的构型, 则配合物(4-A)的  $\tau$  值为  $0.126$  ( $\tau=1$  和  $0$  分别表示配合物的构型为理想的三角双锥和四方锥), 说明配合物(4-A)偏离理想的四方锥构型较大。图 4-2 表示了配合物(4-A)的一维链状结构。在链中, 两个铜原子的距离为  $7.361\text{\AA}$ , 小于配合物  $[\text{Cu}(\text{TACN})(4,4'\text{-bipy})] \cdot 2\text{ClO}_4$  中两个铜原子之间的距离( $11.102\text{\AA}$ )。桥联配体 dca 中,  $\text{C}(7)\text{-N}(5)\text{-C}(8)$  的键角为  $122.1(3)^\circ$ 。在配合物(4-A) 中, 每一个链状分子之间又通过  $\text{N}\cdots\text{H}\text{-N}$  氢键连接起来, 如图 4-3 所示, 链与链之间铜原子之间的距离为  $5.591\text{\AA}$ 。这两种链之间的氢键将配合物分子联接成二维平面结构。最后, 二维平面之间又通过未配位的氯离子和水分子的氢键将配合物联接成三维网状结构, 如图 4-4 所示。

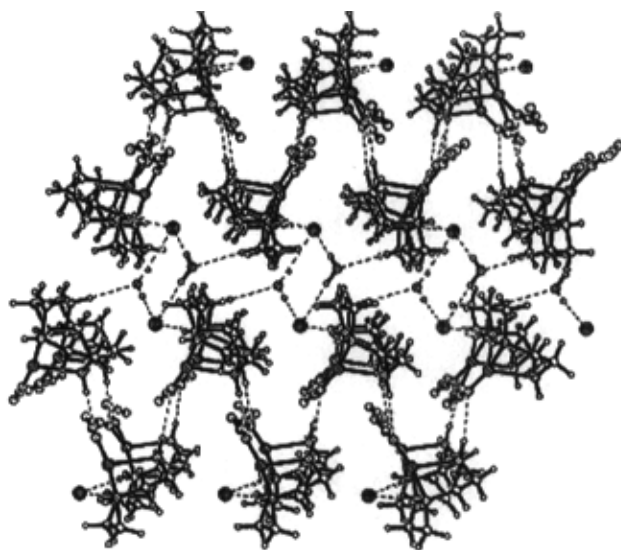


图 4-4 配合物(4-A)中由氢键联接成的三维结构

## 2-2 配合物 $[\text{Ni}(\text{TACN})(\text{dca})_2]$ 的晶体结构

配合物(4-B)的晶体结构数据列于表 4-3 中。部分键长和键角列于表 4-4 中。

配合物(4-B)的晶胞单元中包含一个  $[\text{Ni}(\text{TACN})(\text{dca})](\text{dca})$ 。图 4-5 表示了一个含有多个  $[\text{Ni}(\text{TACN})(\text{dca})](\text{dca})$  单元的链状结构。从图中可以看出, 配合物(4-B)中的  $\text{Ni}(\text{II})$  为六配位, 与配合物(4-A)中铜原子的配位构型不同, 镍与六个氮原子相联。其中三个为 TACN 中的 N, 另外三个分别被三个 dca 分子中的氮占据, 其中两个氮来自于桥联配体 dca 中氨基中的 N, 另外一个则来自于未配位的二氰胺阴离子中氨基中的氮。

表 4-3 配合物[Ni(TACN)(dca)<sub>2</sub>]的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	C10 H15 N9 Ni
Formula weight	320.02
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Monoclinic
space group	C2/c
<i>a</i> [Å]	26.173(9)
<i>b</i> [Å]	7.401(3)
<i>c</i> [Å]	14.067(5)
$\beta$ [°]	109.360(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2570.7(16)
<i>Z</i>	8
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.654
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.516
F(000)	1328
Crystal size [mm]	0.20 x 0.18 x 0.16
$\theta$ range for data collection	1.65 to 26.41
Limiting indices	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected / unique	6280 / 2521 [R(int) = 0.0227]
Completeness to $\theta$ [%]	95.7
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.783706
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2521 / 0 / 185
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.095
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0307, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0711
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0406, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0853
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.581 and -0.354

表 4-4 配合物[Ni(TACN)(dca)<sub>2</sub>]的部分键长(Å)和键角(°)

Ni(1)-N(4)	2.073(3)	N(3)-C(5)	1.469(4)
Ni(1)-N(7)	2.078(2)	N(4)-C(7)	1.139(4)
Ni(1)-N(9)#1	2.083(2)	N(5)-C(8)	1.291(5)
Ni(1)-N(3)	2.085(2)	N(5)-C(7)	1.292(5)
Ni(1)-N(1)	2.087(2)	N(6)-C(8)	1.134(4)
Ni(1)-N(2)	2.110(2)	N(7)-C(9)	1.136(3)
N(1)-C(1)	1.466(3)	N(8)-C(10)	1.290(3)
N(1)-C(6)	1.472(4)	N(8)-C(9)	1.290(3)
N(2)-C(3)	1.476(3)	N(9)-C(10)	1.142(3)
N(2)-C(2)	1.482(3)	N(9)-Ni(1)#2	2.083(2)
N(3)-C(4)	1.466(3)		
N(4)-Ni(1)-N(7)	93.58(10)	N(3)-Ni(1)-N(2)	82.17(9)
N(4)-Ni(1)-N(9)#1	92.43(10)	N(1)-Ni(1)-N(2)	81.65(9)
N(7)-Ni(1)-N(9)#1	93.04(9)	C(1)-N(1)-C(6)	112.3(2)
N(4)-Ni(1)-N(3)	92.69(9)	C(1)-N(1)-Ni(1)	111.69(16)
N(7)-Ni(1)-N(3)	172.59(9)	C(6)-N(1)-Ni(1)	106.44(16)
N(9)#1-Ni(1)-N(3)	90.63(9)	C(3)-N(2)-Ni(1)	110.42(16)
N(4)-Ni(1)-N(1)	89.61(10)	C(2)-N(2)-Ni(1)	104.00(16)
N(7)-Ni(1)-N(1)	94.38(9)	C(4)-N(3)-Ni(1)	105.75(17)
N(9)#1-Ni(1)-N(1)	172.17(8)	C(5)-N(3)-Ni(1)	111.65(16)
N(3)-Ni(1)-N(1)	81.71(9)	C(7)-N(4)-Ni(1)	157.4(3)
N(4)-Ni(1)-N(2)	170.39(10)	C(9)-N(7)-Ni(1)	160.0(2)
N(7)-Ni(1)-N(2)	91.06(9)	C(10)-N(9)-Ni(1)#2	152.0(2)
N(9)#1-Ni(1)-N(2)	95.72(9)		

镍原子处于畸变的八面体配位环境中。在正八面体构型当中，N(2)与 N(4)、N(3)与 N(7)以及 N(1)与 N(9A)分别为正八面体的相对的顶点。由晶体结构数据可以看，N(7)-Ni(1)-N(3)、N(9)#1-Ni(1)-N(1)以及 N(4)-Ni(1)-N(2)三个键角的角度分别为

172.59(9)°、172.17(8)°和 170.39(10)°，接近 180°；N(1)N(4)N(9A)N(2)、N(1)N(3)N(9A)N(7)和 N(2)N(7)N(4)N(3)三个平面的平面偏差分别为 0.0266 Å、0.0386 Å 和 0.0436 Å，镍原子偏离这三个平面的距离分别为 0.109(3) Å、0.076(8) Å 和 0.107 Å，三个平面的二面角分别为 91.9°、87.5°和 87.2°。所有的这些数据都表明中心镍原子处于略微

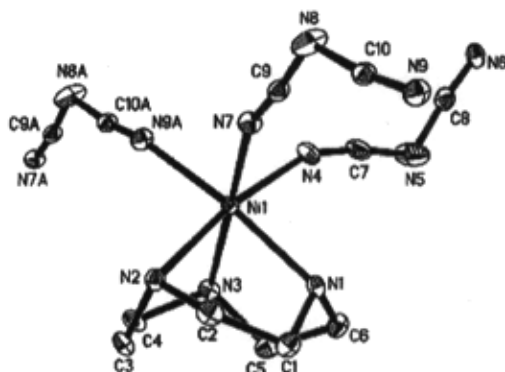


图 4-5 配合物(4-B)  $[\text{Ni}(\text{TACN})(\text{dca})_2]$  单元的分子结构图

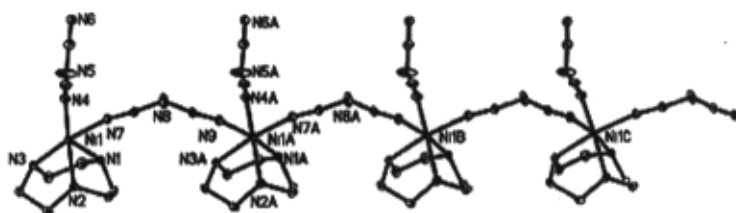


图 4-6 配合物(4-B)的一维链状结构图

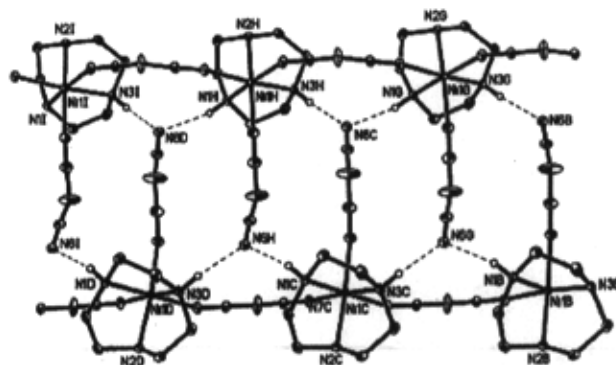


图 4-7 配合物(4-B)中一维链之间氢键联接成的二维平面图



畸变的八面体配位环境中。从图 4-6 还可以看出, 二氰胺阴离子有两种配位模式, 其中一个为  $\mu$ -1,5 桥联模式, 二氰胺中的两个氰基上的氮连接相邻的两个  $[\text{Ni}(\text{TACN})(\text{dca})]^+$  单元; 而另外一种则是作为端接配体来补充镍原子的八面体配位构型。在一维链当中, 两个镍原子之间的距离为 7.40(1) Å。同时, 在配合物(4-B)中, 每个链状结构之间还存在氢键, 如图 4-7 所示, 氢键的类型为  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$  键。链与链之间两个镍原子之间最短的距离为 8.95(9) Å。

### 3 配合物的性质

#### 3-1 配合物的红外光谱

配合物(4-A)在  $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  处出现很宽的强的吸收峰, 可以归属为配合物中水分子中 OH 的伸缩振动。在  $3200\text{ cm}^{-1}$  和  $2900\text{ cm}^{-1}$  处出现两个尖锐的强的吸收峰, 可以归属为配体 TACN 中 N 原子的 N-H 的伸缩振动吸收。出现在  $2980\text{ cm}^{-1}$ 、 $2950\text{ cm}^{-1}$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  的三个中等强度的尖锐的吸收峰则可以指派为 TACN 中的 C-H 伸缩振动。配合物在  $2300\text{-}2180\text{ cm}^{-1}$  出现的特征吸收峰可以归属为  $\mu$ -1,5 桥联的二氰胺的吸收; 其中出现在  $2190\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰和出现在  $2230\text{ cm}^{-1}$  处的中等强度的吸收峰可分别指派为二氰胺中  $\text{C}\equiv\text{N}$  三键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动, 而出现在较高波数  $2290\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰则可以归属为  $\text{C}\equiv\text{N}$  键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动偶合。出现在  $1350\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰应该指派为二氰胺中 C-N 单键的反对称伸缩振动。

配合物(4-B)和配合物(4-A)的红外光谱图非常相似。在  $3200\text{ cm}^{-1}$  和  $2900\text{ cm}^{-1}$  处出现两个尖锐的强的吸收峰, 可以归属为配体 TACN 中 N 原子的 N-H 的伸缩振动吸收。出现在  $2990\text{ cm}^{-1}$ 、 $2950\text{ cm}^{-1}$  和  $2830\text{ cm}^{-1}$  的三个中等强度的尖锐的吸收峰则可以指派为 TACN 中的 C-H 伸缩振动。 $\mu$ -1,5 桥联的二氰胺的吸收峰也与配合物(4-A)非常相似。出现在  $2189\text{ cm}^{-1}$  处的中强吸收峰和出现在  $2230\text{ cm}^{-1}$  处的中等强度的吸收峰可分别指派为二氰胺中  $\text{C}\equiv\text{N}$  三键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动, 而出现在较高波数  $2310\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰则可以归属为  $\text{C}\equiv\text{N}$  键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动偶合。与配合物(4-A)不同的是, 配合物(4-B)在较低的波数  $2150\text{ cm}^{-1}$  和  $2090\text{ cm}^{-1}$  出现的两个强度较弱的吸收峰应该归属为作为端接配体二氰胺中  $\text{C}\equiv\text{N}$  的伸缩振动吸收。同样出现在  $1380\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰应该指派为二氰胺中 C-N 单键的反对称伸缩振动。

从表 4-5 可以看出, 与未参与配位的  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  的三个特征红外吸收峰相比, 在配合物(4-A)和(4-B)中参与配位的  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  的三个特征吸收峰  $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N}) + \nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$ 、 $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$

表 4-5 配合物(4-A)与(4-B)及相关配合物的 IR 光谱数据的比较 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

配合物	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N}) + \nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$	Ref.
$\text{NaN}(\text{CN})_2$	2286	2232	2179	[22]
$[\text{Cu}(\text{pyim})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})](\text{NO}_3)$	2341	2284	2221,2197	[22]
$[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{dca})_2]$	2305	2249	2174	[22]
$[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{dca})_2]$	2300	2240	2173	[22]
$[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})_2]$	2293	2239	2177	[23]
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]$	2398,2323,2293	2258,2225	2202,2164	[23]
$[\text{Cu}(\text{bpm})(\text{dca})_4]$	2340,2288	2256,2232	2164	[23]
<b>4-A</b>	2290	2230	2190	this
<b>4-B</b>	2310	2230	2189	work

$\text{N}$ )和  $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$ 都发生了向高频吸收的移动, 这一点主要是由于  $\text{N}(\text{CN})_2$ 中的  $\text{C}\equiv\text{N}$  与金属离子配位以后, 与自由的  $\text{C}\equiv\text{N}$  相比, 其键级增加, 键长缩短, 因此振动频率增加, 导致红外发生蓝移。这与其它以  $\text{N}(\text{CN})_2$ 为桥联配体的配合物的 IR 实验结果是一致的, 见表 4-5。

### 3-2 配合物的电子光谱

配合物(4-A)的紫外-可见吸收光谱在室温下以 DMSO 为溶剂测得, 如图 4-8 所示。从图中可看出, 在 656nm 处的宽吸收峰应该指派为二价铜离子在具有四方锥构型( $\text{C}_{4v}$ )中的  $d_{xz}$ 、 $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  电子跃迁<sup>[24,25]</sup>。电子吸收光谱实验结果与晶体解析的结果是相吻合的。

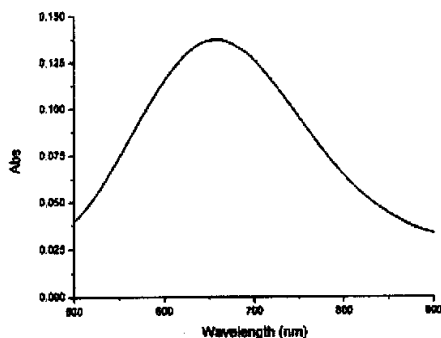


图 4-8 配合物(4-A)的 UV-vis 光谱吸收图

### 3-3 配合物(4-A)的 EPR 谱

在低温 110K 下，配合物(4-A)的 X-波段固体 EPR 谱的测试结果示于图 4-9 中。其中上图中的曲线(E)表示实验曲线，下图中的(S)曲线表示为拟合曲线。从实验曲线可以看出，在低场处存在一个向下的尖峰，说明  $g_x$  与  $g_y$  的值应该很接近；同时高场处谱线在  $g_z$  方向上出现了分裂的峰。出现的四个峰与 Cu(II) 的理论预期值是一致的。为了能够证实实验谱图的结果，对其进行了拟合，拟合的结果为  $g_x = 2.025$ ,  $g_y = 2.05$ ,  $g_z = 2.225$ ,  $A_{zz} = 180G$ 。从拟合结果看， $g_x$  值与  $g_y$  值接近，说明铜离子与周围配位的氮核没有发生超精细耦合。同时我们还发现  $g_x < g_y < g_z$ ，这说明铜离子中的未成对电

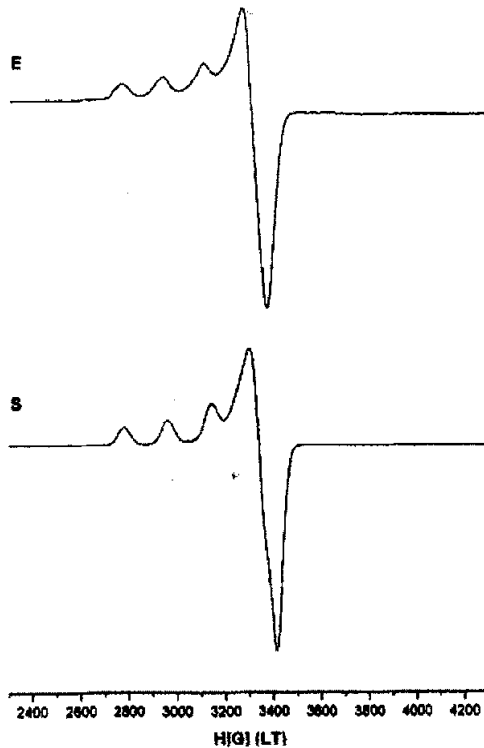


图 4-9 配合物(4-A)的 EPR 谱

子是位于  $d_{x^2-y^2}$  轨道上的，这与铜离子处于拉伸的四方锥配位环境中的结构特点是一致的<sup>[26,27]</sup>。

### 3-4 配合物变温磁化率

在 4-300 温度范围内对配合物(4-A)进行了变温磁化率的测定，如图 4-10 所示。在 300K 时，配合物的有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$  为 1.73B.M.，与非偶合 Cu(II)体系( $S = 1/2$ )的仅自

旋值 1.73 B.M. 一致。当温度降低时,  $\mu_{\text{eff}}$  值缓慢升高, 到 55K 时达到最大值 1.86 B.M.,

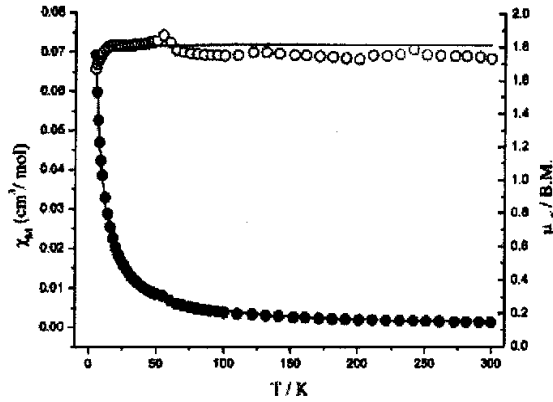


图 4-10 配合物(4-A)的  $\chi_M(\bullet) \sim T$  及  $\mu_{\text{eff}}(\circ) \sim T$  关系图

然后开始下降, 到 5K 时达到最小 1.66 B.M.。其原因可能是由于一维链内铜与铜之间为铁磁相互作用, 而链之间铜与铜为反铁磁相互作用。对于均匀同金属链, 其磁性可用哈密顿算符  $\hat{H} = -2J \sum \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}$  来描述, 其中  $J$  为相邻铜离子间交换偶合参数。考虑到配合物(4-A)的磁性数据测试结果, 我们用方程式(4-1)对均匀结构, 仅自旋值  $S = 1/2$  的 Cu(II) 一维链进行了磁性的拟合:

$$\chi_{\text{chain}} = \frac{N\beta^2 g^2}{4KT} \left[ \frac{C}{D} \right]^{2/3}$$

$$C = 1.0 + 5.7979916x + 16.902653x^2 + 29.376885x^3 + 29.832959x^4 + 14.036918x^5$$

$$D = 1.0 + 2.7979916x + 7.008678x^2 + 8.6538644x^3 + 4.5743114x^4$$

$$x = J/2KT$$

$$\chi = \frac{\chi_{\text{chain}}}{ZJ'} \left( 1 - \frac{\chi_{\text{chain}}}{Ng^2\beta^2} \right) \quad (4-1)$$

其中  $N$  为阿佛加得罗常数;  $K$  为波尔兹曼常数;  $\beta$  为波尔磁子;  $T$  为绝对温度;  $J$  为一维链内金属离子之间的磁相互作用参数;  $ZJ'$  为一维链间金属离子之间的磁相互作用参数。使用最小二乘法技术使实验值与理论值达到最佳拟合, 得到相应的磁参数和拟合因子  $R (R = \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / [(\chi_M T)_{\text{obs}}]^2)$ 。拟合结果为:  $J = 0.326 \text{ cm}^{-1}$ ,  $ZJ' = -4.63 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.097$ , 一致性因子  $R = 2.66 \times 10^{-4}$ 。  $J$  值为正值且很小, 说明链内金属铜离子之间有很弱的铁磁相互作用,  $ZJ'$  为负值说明链间金属铜离子之间为弱的

反铁磁相互作用。

在 2-300K 的温度范围内对配合物(4-B)进行了变温磁化率的测试。测试结果如图 4-11 所示。在室温 300K 时, 配合物的有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$  等于 2.90 B.M., 大于非偶合 Ni(II) 体系(S = 1)的仅自旋值 2.83B.M.。当温度降低时,  $\mu_{\text{eff}}$  值逐渐降低, 到 40K 左右时,  $\mu_{\text{eff}}$  值有增大的趋势, 但是随着温度的继续降低, 有效磁矩依然减小, 在 2K 的时候有最小值 2.56B.M.。从上述配合物的有效磁矩与温度的关系来看, 一维链状结构中相邻镍原子之间有弱的反铁磁相互偶合作用。对于均匀同金属链, 其磁性可用哈密顿算符  $\hat{H} = -2J \sum \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}$  来描述, 其中  $J$  为相邻铜离子间交换偶合参数。考虑到配合物(4-B)的磁性数据测试结果, 我们用方程式(4-2)对均匀结构, 仅自旋值  $S = 1$  的 Ni(II)一维链进行了磁性的拟合:

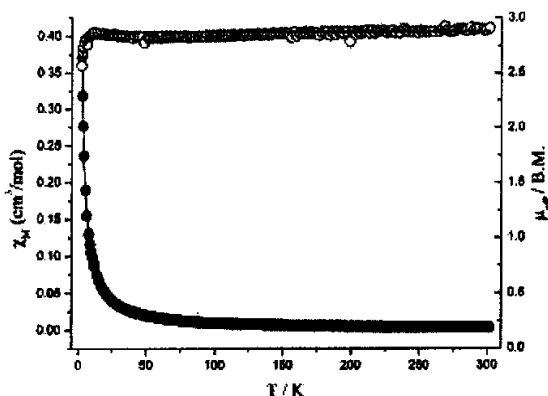


图 4-11 配合物(4-B)的  $\chi_M(\bullet) \sim T$  及  $\mu_{\text{eff}}(\circ) \sim T$  关系图

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{KT} \frac{2 + 0.019\alpha + 0.777\alpha^2}{3 + 4.346\alpha + 3.232\alpha^2 + 5.834\alpha^3}$$

$$\alpha = |J|/2KT \quad (4-2)$$

公式(4-2)中,  $N$  为阿佛加得罗常数;  $K$  为波尔兹曼常数;  $\beta$  为波尔磁子;  $T$  为绝对温度;  $J$  为一维链内金属离子之间的磁相互作用参数; 使用最小二乘法技术使实验值与理论值达到最佳拟合, 得到相应的磁参数和拟合因子  $R(R = \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / [(\chi_M T)_{\text{obs}}]^2)$ 。拟合结果为:  $J = -0.20\text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.038$ , 一致性因子  $R = 9.211 \times 10^{-4}$ 。  $J$  值为负值且很小, 说明链内金属镍离子之间有很弱的

反铁磁相互作用。

### 参考文献

- [1] Bhula R., Osvath P., Weatherburn D. C., *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *91*, 89
- [2] Chaudhuri P., Wieghardt K., *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 329
- [3] Zompa L. J., Young R., *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499
- [4] Chaudhuri P., Ventur D., Wieghardt K., Peters E.-M., Peters K., Simon A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 57
- [5] Mahapatra S., Young V. G., Kaderli Jr. S., Zuberbuhler A. D., Tolman W. B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 130
- [6] Tolman W. B., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 6
- [7] Cohen J. D., Payne S., Hagen K. S., Sanders-Loehr J., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2960
- [8] Chaudhuri P., Winter M., Vedova B. P. C. D., Bill E., Trautwein A., Gehring S., Fleischhauer P., Nuber B., Weiss J., *Inorg. Chem.* **1991** *30*, 2148
- [9] Pavlishchuk V., Birkelbach F., Weyhermuller T., Wieghardt K., Chaudhuri P., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4405
- [10] Xu J. Y., Gu W., Bian H. D., Bian F., Yan S. P., Cheng P., Liao D. Z., *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 513
- [11] Batten S. R., Jensen P., Moubaraki B., Murray K. S., Robson R., *Chem. Commun.* **1998**, 439
- [12] Manson J. L., Lee D. W., Pheingold A. L., Miller J. S., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5966
- [13] Jensen P., Batten S. R., Fallon G. D., Moubaraki B., Murray K. S., *Chem. Commun.* **1999**, 177
- [14] Manson J. L., Kmety C. R., Huang Q. Z., Lynn J. W., Bendele G. M., Pagola S., Stephens P. W., Liable-Sands L. M., Rheingold A. L., Epstein A. J., Miller J. S., *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2552
- [15] Sun B. W., Gao S., Wang Z. M., *Chem. Lett.* **2001**, *1*, 2
- [16] Chow Y. M., *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1939

- [17] Chow Y. M., Britton D., *Acta Crystallogr., Sect. B* **1977**, *33*, 697
- [18] Manson J. L., ncarvito C. D., Rheingold A. L., Miller J. S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3705
- [19] Manson J. L., Huang Q. Z., Lynn J. W., Koo H. J., Whangbo M. H., Bateman R., Otsuka T., Wada N., Argyriou D. N., Miller J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 162
- [20] Chow Y. M., Britton D., *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 1934
- [21] Pan L., Huang. X., Li J., Wu Y., Zheng N., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 527
- [22] Carranza J., Brennan C., Sletten J., Lloret F., Julve M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3164
- [23] Vangdal B., Carranza J., Lloret F., Julve M., Sletten J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 566
- [24] Hathaway, B. J., *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, *14*, 49, and references therein
- [25] Hathaway, B. J., *Struct. Bonding (Berlin)* **1984**, *57*, 55, and references therein
- [26] Hathaway B. J., Bew M. J., Billing D. E., *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 1090
- [27] Arriortua M. I., Mesa J. L., Rojo T., Debaerdemaeker T., Beltran-Porter D., Stratemeier H., Reinen D., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2976

## 第五章 由二氰合银、二氰合金参与的配位聚合物的合成、结构及性质

在超分子化学领域当中,通过配位化学的方式来组建超分子体系已经成为近年来主要的研究热点之一<sup>[1,2]</sup>。由过渡金属离子或稀土元素通过双齿或者多齿的有机配体构筑的超分子体系,无论在结构上还是在性能的特征上,都显示出许多新颖的特征<sup>[3-5]</sup>。在合成这些超分子体系时,除了一些有机配体以外,金属氰化物,由于其与过渡金属离子及稀土离子强的键合作用以及能够形成结构新颖的配位聚合物而受到人们的重视<sup>[6,7]</sup>。本论文在第三章中已经报道了两个由  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  及  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  通过自组装由氢键连接的超分子体系。同样,由  $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$ <sup>[8,9]</sup>、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ <sup>[10-12]</sup> 及  $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ <sup>[13,14]</sup> 自组装的配位聚合物在文献中也多有报道,这些超分子体系在材料化学,尤其是在分子基磁性材料方面,具有极大的研究意义。与上述金属氰化物相比,具有双齿功能的  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  在早先合成超分子体系时却未能得到重视。原因之一是由于在  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  的配合物中,中心金属离子由于其自身的电子结构特点,因而在磁学方面的研究意义不大;另一方面,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  中由于只含有两个 CN 基团,因而构筑的超分子体系不如过渡金属氰化物组装的超分子体系在结构上具有新颖性。然而由文献可知,近年来国内外的许多专家纷纷将目光关注在  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  上。在结构上,由  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  组装的超分子体系当中含有许多各种各样键合方式的 Ag-Ag 和 Au-Au 键<sup>[15-17]</sup>。在性能上,许多含有银和金的配合物都显示出独特的荧光性质<sup>[18-22]</sup>。由此可知,由  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  组装成超分子体系的研究正在,并且已经成为一个闪亮的热点。基于上述事实,本章就报道两个通过  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  自组装、含有大环 TACN 的超分子体系,并且报道了它们的基本性质。

### 1 配合物的合成

#### 1-1 配合物 $[\text{Cu}(\text{TACN})\text{Ag}_4(\text{CN})_6]_n$ (5-A) 的合成

在含有 2.5mL  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.118g, 0.5mmol) 的水溶液中加入 0.065g TACN (0.5mmol) 水溶液 2.5mL, 搅拌约 30min, 所有的固体物溶解以后, 继续搅拌半个小时。过滤, 将滤液小心地移入到 H 管中的一个侧臂中。另称取少量的  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , 将其溶解在 3mL 的水溶液中, 搅拌片刻以后将其小心地移入到 H 管中的另一个侧臂



表 5-1 配合物[Cu(TACN)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	C <sub>6.86</sub> H <sub>8.57</sub> Ag <sub>2.29</sub> Cu <sub>0.57</sub> N <sub>5.14</sub>
Formula weight	445.91
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
space group	Pbcm
<i>a</i> [Å]	6.640(2)
<i>b</i> [Å]	16.270(5)
<i>c</i> [Å]	18.073(5)
$\beta$ [°]	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1952.5(10)
<i>Z</i>	7
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2.655
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	5.028
F(000)	1468
Crystal size [mm]	0.20 × 0.16 × 0.12
$\theta$ range for data collection	2.50 - 25.03
Limiting indices	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected / unique	7493 / 1771 [R(int) = 0.0647]
Completeness to $\theta$ [%]	99.9
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.521182
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1771 / 0 / 122
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.028
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0402, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0758
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0703, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0854
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>3</sup> ]	1.044, -0.870

中。随后在两个侧臂中缓慢地注入蒸馏水。整个体系在室温静置约两周后，在 H 管中的一个侧臂中出现适合于 X-射线衍射的深蓝色柱状晶体。元素分析的结果为(%)：C, 18.46 (18.55); H, 1.92 (1.79); N, 16.14 (16.48)，括号内为理论值。元素分析的结果与晶体结构的分子式  $C_{12}H_{15}Ag_4CuN_9$  相符。

#### 1-2 配合物 $[Cu(TACN)Au_2(CN)_4]_n$ (5-B) 的合成

配合物(5-B)的合成方法与配合物(5-A)的合成方法相似。在含有 2.5mL 的  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.118g, 0.5mmol)的水溶液中加入 TACN(0.065g,0.5mmol)的水溶液 2.5mL，对溶液进行搅拌约 30min，所有的固体物溶解以后，继续搅拌半个小时。过滤，将滤液小心地移入到 H 管中的一个侧臂中。另称取少量的  $K[Au(CN)_2]$ ，将其溶解在 3mL 的水溶液中，搅拌片刻以后将其小心地移入到 H 管中的另一个侧臂中。随

表 5-2 配合物  $[Cu(TACN)Ag_4(CN)_6]_n$  的部分键长(Å)和键角(°)

Ag(1)-C(5)	2.062(7)	Cu(1)-N(3)	1.967(6)
Ag(1)-C(4)	2.066(8)	Cu(1)-N(2)	2.039(5)
Ag(1)-Ag(2)#1	3.2940(13)	Cu(1)-N(1)	2.171(8)
Ag(2)-C(7)	2.138(6)	Ag(2)-C(6)	2.112(6)
Ag(2)-N(4)	2.279(7)		
C(5)-Ag(1)-C(4)	168.9(3)	N(2)-Cu(1)-N(2)#2	82.3(3)
C(5)-Ag(1)-Ag(2)#1	87.42(19)	N(3)-Cu(1)-N(1)	107.5(2)
C(4)-Ag(1)-Ag(2)#1	92.8(2)	N(2)-Cu(1)-N(1)	83.1(2)
C(6)-Ag(2)-C(7)	134.7(2)	C(1)-N(1)-Cu(1)	105.1(5)
C(6)-Ag(2)-N(4)	115.8(3)	C(3)-N(2)-Cu(1)	109.5(5)
C(7)-Ag(2)-N(4)	109.4(2)	C(2)-N(2)-Cu(1)	108.4(5)
C(6)-Ag(2)-Ag(1)#1	68.4(2)	C(4)-N(3)-Cu(1)	174.9(6)
C(7)-Ag(2)-Ag(1)#1	102.27(19)	N(3)-C(4)-Ag(1)	175.2(6)
N(4)-Ag(2)-Ag(1)#1	104.40(16)	C(5)-N(4)-Ag(2)	166.4(6)
N(3)-Cu(1)-N(3)#2	93.5(3)	N(4)-C(5)-Ag(1)	174.2(6)
N(3)-Cu(1)-N(2)	166.7(3)	N(5)#3-C(6)-Ag(2)	174.5(7)
N(3)#2-Cu(1)-N(2)	90.9(2)	N(6)#4-C(7)-Ag(2)	172.08(18)

后在两个侧臂中缓慢地注入蒸馏水。整个体系在室温下静置约一个月后，在 H 管中的一个侧臂中出现适合于 X-射线衍射的蓝色菱形状晶体。元素分析的结果为 (%)：C, 17.37 (17.15); H, 2.17 (2.31); N, 14.19 (14.26)，括号内为理论值。元素分析的结果与晶体结构的分子式  $C_{10}H_{15}Au_2CuN_7$  相符。

## 2 配合物的晶体结构

### 2-1 配合物 $[Cu(TACN)Ag_4(CN)_6]_n$ (5-A) 的晶体结构

配合物(5-A)的晶体结构数据列于表 5-1 中。部分键长和键角列于表 5-2 中。配合物(5-A)的晶体结构中包含有一个  $[Cu(TACN)]^{2+}$  阳离子单元和两个  $Ag(CN)_2^-$ 。如图 5-1 所示。每一个  $[Cu(TACN)]^{2+}$  阳离子单元连接两个  $Ag(CN)_2^-$  单元，这样，中心铜原子处于五配位环境当中，其中三个氮原子来自 TACN，另外两个则分别来自起桥连作用的  $Ag(CN)_2^-$  中的两个氮。中心铜原子处于畸变的四方锥构型当中，大环上的 N(1) 处于四方锥的轴向位置，其余两个 N (N(2)、N(2A)) 以及  $Ag(CN)_2^-$  中的两个 N (N(3)、N(3A)) 则处于四方锥的平面位置。轴向位置的 Cu-N 键长(2.171(8))大于平面位置的 Cu-N 平均键长(2.003(7))。该配合物的  $\tau$  值接近于零，说明五配位的铜原子非常接近于理想的四方锥构型。起桥连作用的  $Ag(CN)_2^-$  有两中配位构型，其中一个 Ag (Ag1) 原子的配位数为 3，另外一个 Ag (Ag2) 原子的配位数为 4。二氰银的键角 C(4)-Ag(1)-C(5)为  $168.9(3)^\circ$ ，说明直线型  $Ag(CN)_2^-$  在配位时角度发生了一定的变化。在配合物(5-A)中，由一个铜原子、六个银原子和七个氰基构成的类似“项链”状的环结构，如图 5-2，这些“项链环”在 [011] 方向上下交替、共用 AgCN 边地排列，将配合物连接成一维链状结构。在一维链中，两个银原子(Ag2(A)-Ag(2D))之间的最短距离为  $5.33(2)\text{\AA}$ 。一维链之间又通过 Ag-Ag 金属键将配合物连接成一个二维的双平

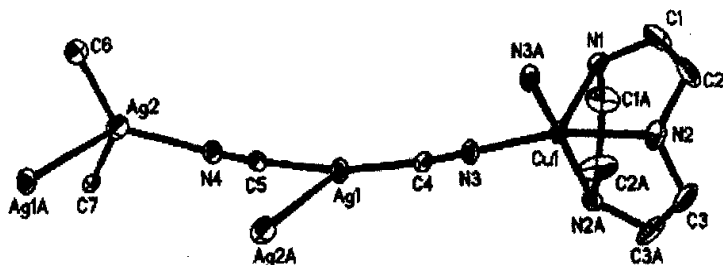


图 5-1 配合物(5-A)的分子结构图

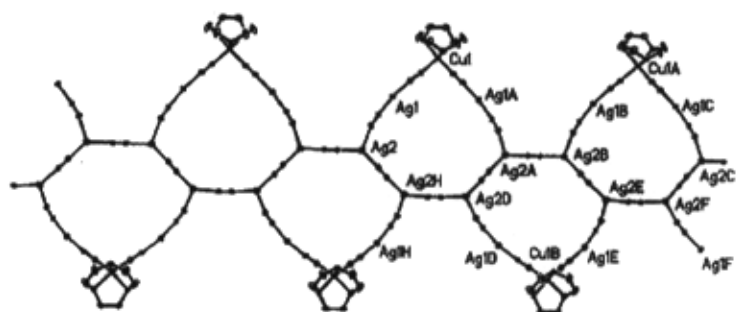


图 5-2 配合物(5-A)的一维“项链状”结构



图 5-3 配合物(5-A)中由 Ag-Ag 金属键组成的双平面二维图

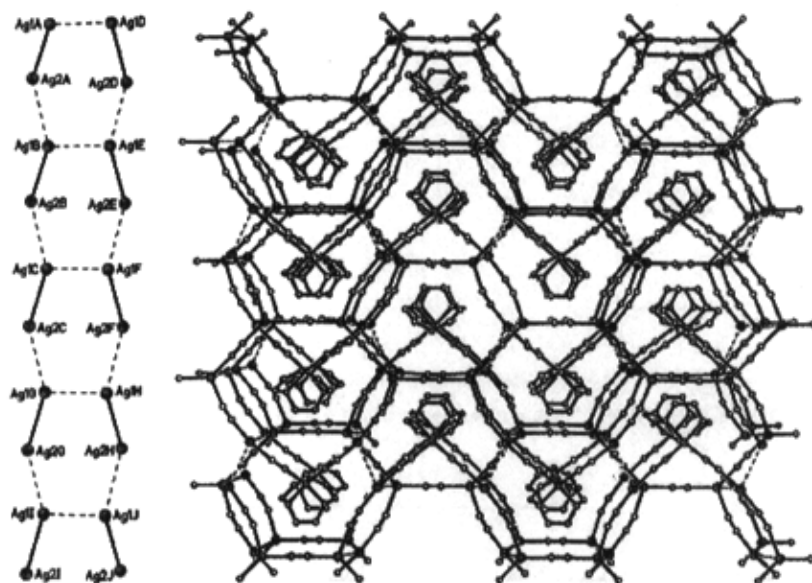


图 5-4 配合物(5-A)中由 Ag-Ag 相互作用(左)连接的三维网格图(右)

面结构,如图5-3所示,Ag-Ag金属键的键长为3.2940(13) Å,该键长明显小于两个银原子的范德华半径之和,说明两个一维链之间靠很强的金属键连接了起来。最后,由Ag-Ag金属键形成的双平面的二维拓扑结构又通过Ag $\cdots$ Ag弱相互作用将配合物拓展为一个三维的网格结构,如图5-4所示。其中图5-4中左边的图表示了在三维结构中弱的Ag $\cdots$ Ag相互作用。Ag(1B) $\cdots$ Ag(1E)之间的距离为3.486 Å,大于两个银原子的范德华半径之和(3.44 Å),Ag(1B) $\cdots$ Ag(2A)之间的距离为3.748 Å,比两个银原子的范德华半径之和更大。在右边的三维图中,AgCN组成了一个六角的多边形,而[Cu(TACN)]<sup>2+</sup>则处于六边形的中心位置。

## 2-2 配合物[Cu(TACN)Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (5-B) 的晶体结构

配合物(5-B)的晶体结构数据列于表 5-3 中。部分键长和键角列于表 5-4 中。

配合物(5-B)的晶胞之中包含有两个[Cu(TACN)]<sup>2+</sup>阳离子单元和四个[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>阴离子单元。如图 5-5 所示,两个铜原子均处于五配位的四方锥构型中。在 Cu(1)N<sub>5</sub>中,处于轴向的 Cu(1)-N(10)键的长度为 2.176(13) Å, N(3)、N(9)、N(11)和 N(1A)处于四方锥的底平面,它们和铜原子的平均距离为 1.9963(8) Å。在 Cu(2)N<sub>5</sub>中,处于轴向的 Cu(2)-N(12)键的长度为 2.159(15) Å, N(2)、N(4)、N(14)和 N(13)处于四方锥的底平面,它们和铜原子的平均距离为 1.9839(05) Å。由 Addison 定义的  $\tau$  值分别为 0.10 和 0.078,说明两个铜原子的配位环境略微有点差别。在晶胞图中,两个铜原子之间的距离为 8.321 Å。与配合物(5-A)中的 Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>不同的是,在配合物(5-B)中, Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>在配位前后的键角没有发生变化,均为 180°。这可能是因为 CN<sup>-</sup>与 Au 的键合强度比 Ag 要大的缘故。在配合物的晶胞堆积图中,两种类型的 Au-Au 链(如图 5-6 所示,其中一种为四个金原子相连组成 ABCDA 配位方式;另外一种三个金原子相连,再与一个金原子的弱相互作用组成的 ABC $\cdots$ D $\cdots$ A 配位方式)。在 ABCDA 链中,金原子之间的距离在 3.2295(12) Å 和 3.2614(12) Å 之间交替出现。这两个距离都小于两个金原子的范德华半径之和。在 ABC $\cdots$ D $\cdots$ A 链中,其中 ABC 三个[Au(C-N)<sub>2</sub>]单元是中心对称的,而另外一个[Ag(CN)<sub>2</sub>]单元则通过 Au $\cdots$ Au 弱相互作用与 ABC 单元连接起来。在 ABC $\cdots$ D $\cdots$ A 链中, Au-Au 键长为 3.132(11) Å,而 Au $\cdots$ Au 之间的距离则为 3.33(8) Å。最后,由[Cu(TACN)]<sup>2+</sup>阳离子单元中的铜原子通过 CN<sup>-</sup>基团将 ABCDA 链和 ABC $\cdots$ D $\cdots$ A 链连接起来,组成了三维的拓扑结构,如图 5-7 所示。

配合物(5-A)和配合物(5-B)在三维拓扑结构上的差异主要是由于在配合物(5-A)中,起桥连作用的[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>中的 Ag 原子为三配位,形成了一个类似三角形的拓扑

表5-3 配合物 $[\text{Cu}(\text{TACN})\text{Au}_2(\text{CN})_4]_n$ 的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Au}_2\text{CuN}_7$
Formula weight	690.76
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Crystal system	Triclinic
space group	P-1
Unit cell dimensions [ $\text{\AA}$ ] [ $^\circ$ ]	$a = 8.321(3)$ $\alpha = 82.284(6)$ $b = 12.946(4)$ $\beta = 88.419(5)$ $c = 15.859(5)$ $\gamma = 73.558(5)$
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	1623.6(9)
$Z$	4
$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.826
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	19.325
F(000)	1244
Crystal size [mm]	$0.20 \times 0.18 \times 0.14$
$\theta$ range for data collection	1.30 - 25.01
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9$ , $-7 \leq k \leq 15$ , $-14 \leq l \leq 18$
Reflections collected / unique	7562 / 5358 [R(int) = 0.0556]
Completeness to $\theta$ [%]	93.6
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000. 0.505110
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5358 / 171 / 450
Goodness-of-fit on $F^2$	1.025
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0589$ , $wR_2 = 0.1420$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0961$ , $wR_2 = 0.1668$
Extinction coefficient	0.0043(2)
Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	3.807 and -4.101

表 5-4 配合物 $[\text{Cu}(\text{TACN})\text{Au}_2(\text{CN})_4]_n$ 的部分键长(Å)和键角(°)

Au(1)-C(2)	1.941(19)	Au(6)-C(8)	1.99(2)
Au(1)-C(1)	1.967(16)	Cu(1)-N(1)#5	1.950(14)
Au(1)-Au(2)	3.1321(11)	Cu(1)-N(3)	1.975(14)
Au(2)-C(3)	1.959(18)	Cu(1)-N(9)	2.016(13)
Au(2)-Au(1)#1	3.1321(11)	Cu(1)-N(11)	2.044(14)
Au(3)-C(5)	1.960(17)	Cu(1)-N(10)	2.176(13)
Au(3)-C(4)	1.964(16)	Cu(2)-N(2)	1.967(15)
Au(3)-Au(4)	3.2295(12)	Cu(2)-N(13)	1.973(17)
Au(3)-Au(5)	3.2614(12)	Cu(2)-N(14)	1.996(14)
Au(4)-C(6)	1.94(2)	Cu(2)-N(4)	1.999(16)
Au(4)-Au(3)#2	3.2295(12)	Cu(2)-N(12)	2.159(15)
Au(5)-C(7)	1.93(2)	N(1)-Cu(1)#5	1.950(14)
Au(5)-Au(3)#3	3.2614(12)		
C(2)-Au(1)-C(1)	177.0(7)	N(9)-Cu(1)-N(10)	83.0(6)
C(2)-Au(1)-Au(2)	87.8(5)	N(11)-Cu(1)-N(10)	83.9(6)
C(1)-Au(1)-Au(2)	94.0(5)	N(2)-Cu(2)-N(13)	90.5(8)
C(3)-Au(2)-C(3)#1	180.000(1)	N(2)-Cu(2)-N(14)	167.3(7)
C(3)-Au(2)-Au(1)#1	86.3(5)	N(13)-Cu(2)-N(14)	83.4(8)
C(3)-Au(2)-Au(1)	93.7(5)	N(2)-Cu(2)-N(4)	92.2(6)
Au(1)#1-Au(2)-Au(1)	180.000(3)	N(13)-Cu(2)-N(4)	172.0(7)
C(5)-Au(3)-C(4)	176.4(7)	N(14)-Cu(2)-N(4)	92.5(7)
C(5)-Au(3)-Au(4)	92.7(5)	N(2)-Cu(2)-N(12)	107.7(7)
C(4)-Au(3)-Au(4)	84.1(5)	N(13)-Cu(2)-N(12)	83.6(8)
C(5)-Au(3)-Au(5)	79.8(5)	N(14)-Cu(2)-N(12)	82.8(7)
C(4)-Au(3)-Au(5)	103.5(5)	N(4)-Cu(2)-N(12)	102.7(7)
Au(4)-Au(3)-Au(5)	171.49(2)	C(1)-N(1)-Cu(1)#5	166.4(14)
C(6)-Au(4)-C(6)#2	180.000(4)	C(2)-N(2)-Cu(2)	174.3(15)

C(6)-Au(4)-Au(3)#2	94.6(6)	C(3)-N(3)-Cu(1)	164.2(15)
C(6)-Au(4)-Au(3)	85.4(6)	C(4)-N(4)-Cu(2)	164.8(15)
Au(3)#2-Au(4)-Au(3)	180.0	C(14)-N(9)-Cu(1)	114.1(10)
C(7)-Au(5)-C(7)#3	180.000(3)	C(9)-N(9)-Cu(1)	103.6(11)
C(7)-Au(5)-Au(3)	90.8(5)	C(10)-N(10)-Cu(1)	107.8(10)
C(7)#3-Au(5)-Au(3)	89.2(5)	C(11)-N(10)-Cu(1)	100.8(10)
Au(3)-Au(5)-Au(3)#3	180.0	C(13)-N(11)-C(12)	114.7(16)
C(8)-Au(6)-C(8)#4	180.000(1)	C(13)-N(11)-Cu(1)	104.4(11)
N(1)#5-Cu(1)-N(3)	93.5(6)	C(12)-N(11)-Cu(1)	109.2(11)
N(1)#5-Cu(1)-N(9)	91.8(6)	N(1)-C(1)-Au(1)	176.9(16)
N(3)-Cu(1)-N(9)	172.2(6)	N(2)-C(2)-Au(1)	174.4(15)
N(1)#5-Cu(1)-N(11)	166.2(6)	N(3)-C(3)-Au(2)	175.4(16)
N(3)-Cu(1)-N(11)	90.8(6)	N(4)-C(4)-Au(3)	172.4(16)
N(9)-Cu(1)-N(11)	82.7(6)	N(5)-C(5)-Au(3)	175.5(17)
N(1)#5-Cu(1)-N(10)	108.1(6)	N(6)-C(6)-Au(4)	178.2(2)
N(3)-Cu(1)-N(10)	100.9(6)	N(8)-C(8)-Au(6)	173.2(19)

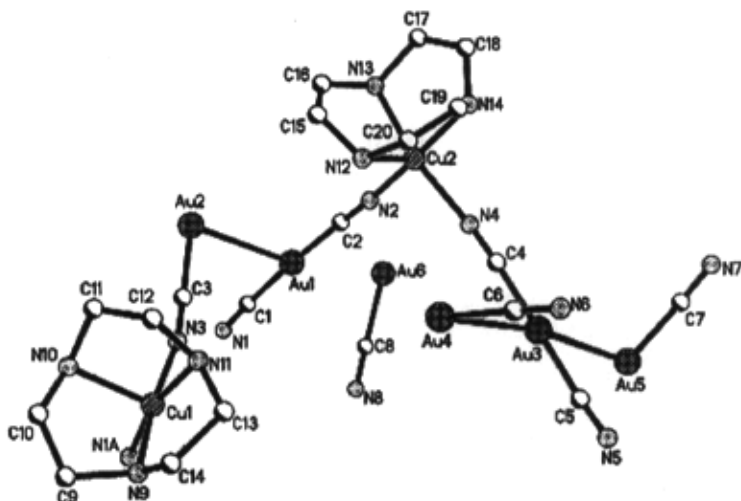


图 5-5 配合物(5-B)的晶体分子结构图



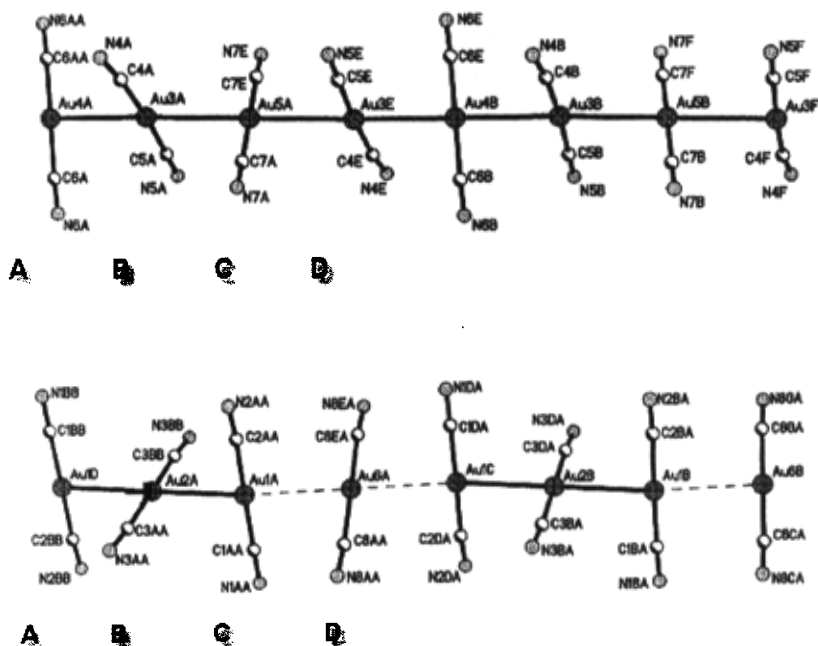


图 5-6 配合物(5-B)中的两种金属链

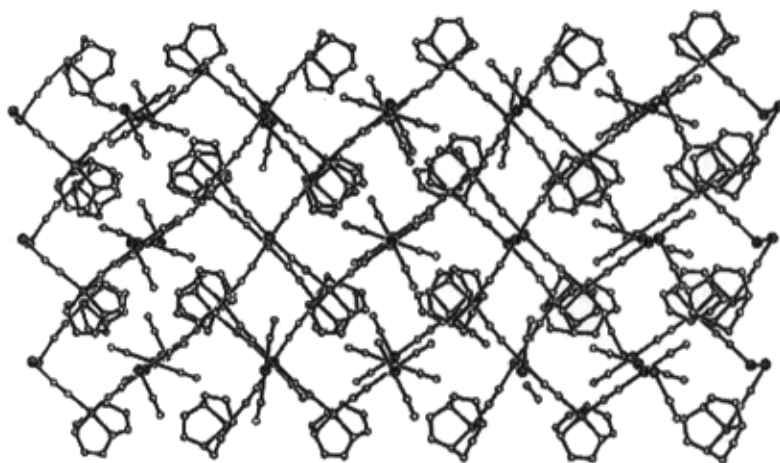


图 5-7 配合物(5-B)的三维结构图

结构,同时 Ag-Ag 金属键在配合物由一维变为二维结构时,起到了重要的作用,这也是近年来人们利用  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  作为构筑模块来合成超分子体系的重要原因。而在配合物(5-B)中,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  在反应前后基本上都保持了直线型的特征。同时,

我们也注意到在配合物(5-A)和配合物(5-B)中, Ag 原子之间的弱相互作用和 Au 原子之间的弱相互作用在三维结构的拓展过程中起到了关键作用。

### 3 配合物的性质

#### 3-1 配合物的红外谱图

配合物(5-A)在  $3339\text{cm}^{-1}$ 、 $3310\text{cm}^{-1}$  和  $3289\text{cm}^{-1}$  处出现三个中等强度的尖锐的吸收峰, 可以归属为大环 TACN 上缔合的 N-H 伸缩振动, 在  $2926\text{cm}^{-1}$  和  $2880\text{cm}^{-1}$  出现的较弱的吸收峰可以归属为 TACN 中的 C-H 伸缩振动。另外, 配合物(5-A)在  $2113$ 、 $2136$  和  $2147$  处出现的三个强的吸收峰可以指派为  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  中  $\text{C}\equiv\text{N}$  三键的对称伸缩振动。配合物(5-B)的红外光谱在  $3335\text{cm}^{-1}$ 、 $3308\text{cm}^{-1}$  和  $3250\text{cm}^{-1}$  出现的三个中等强度的吸收峰可以归属为大环 TACN 上缔合的 N-H 伸缩振动。在  $2957\text{cm}^{-1}$  和  $2875\text{cm}^{-1}$  出现的两个较弱的吸收峰则可指派为 TACN 中的 C-H 的伸缩振动。配合物在  $2189\text{cm}^{-1}$ 、 $2151\text{cm}^{-1}$  和  $2138\text{cm}^{-1}$  处出现的三个强的吸收峰可以归属为  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  中  $\text{C}\equiv\text{N}$  三键的对称伸缩振动。对比配合物(5-A)中  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的  $\text{C}\equiv\text{N}$  的对称伸缩振动, 可以发现配合物(5-B)的  $\text{C}\equiv\text{N}$  三键的吸收峰要比配合物(5-A)的  $\text{C}\equiv\text{N}$  吸收峰要大, 说明  $\text{CN}^-$  与 Au 原子的螯合作用要比 Ag 原子大, 这一点在从 Au-C 和 Ag-C 键的键长上也可以得到证实。

#### 3-1 配合物的电子光谱图

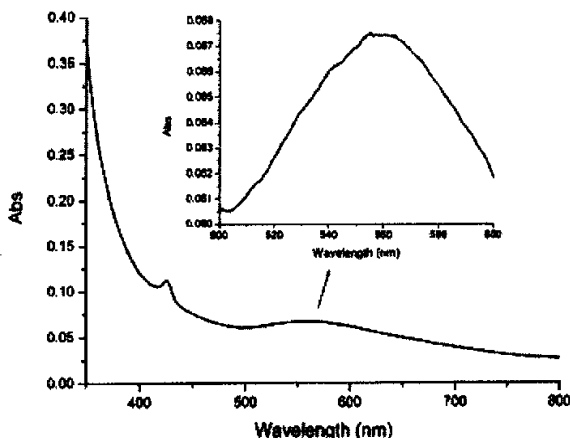


图 5-8 配合物(5-A)的电子光谱图

配合物(5-A)和配合物(5-B)的电子光谱在室温下以 DMF 为溶剂测得。图 5-8 表示

了配合物(5-A)的电子吸收光谱图。配合物在 555nm 处的吸收峰则应该指派为二价铜离子在四角锥构型当中的  $d-d$  电子跃迁( ${}^2B_1 \rightarrow {}^2E$  和  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$  的叠加)<sup>[23]</sup>。

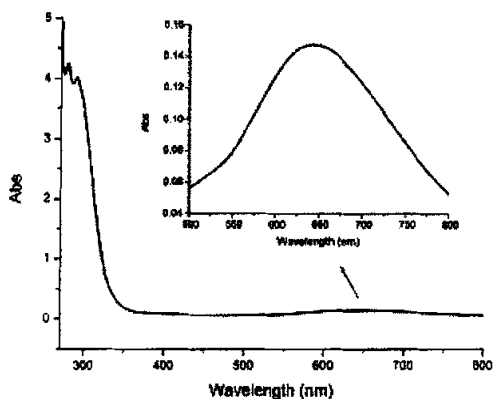


图 5-9 配合物(5-B)的电子光谱图

配合物(5-B)的电子光谱图中, 在 642nm 处观察到了二价铜离子( $3d^9$ )在四角锥构型当中的  $d-d$  电子跃迁, 可以归属为能级跃迁  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2E$  和  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$  的叠加<sup>[23]</sup>, 如图 5-9 所示。

在配合物(5-A)和配合物(5-B)的电子光谱, 在 200nm 到 300nm 处的吸收峰, 根据文献报道<sup>[24,25]</sup>, 应该归属为桥连配体  $K[Ag(CN)_2]$  和  $K[Au(CN)_2]$  中的金属 Ag 和 Au 离子到氰根配体 CN 的 MLCT 荷移跃迁, 而并非金属铜离子到 TACN 或 TACN 配体内的荷移跃迁。为了确定它们具体的跃迁类型, 我们作出直线型分子或离子( $D_{\infty h}$ )的分子轨道能级图<sup>[24]</sup>, 如图 5-10 所示:

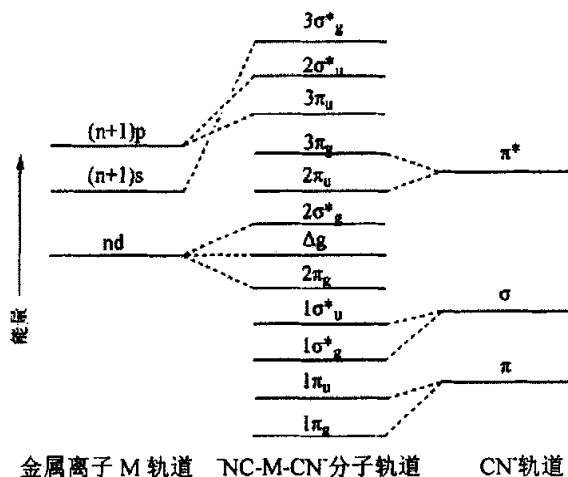


图 5-10 直线型分子或离子( $D_{\infty h}$ )的分子轨道能级图

同时,我们给出在 200nm 到 350nm 处配合物(5-A)和配合物(5-B)的电子光谱,如图 5-11 所示:

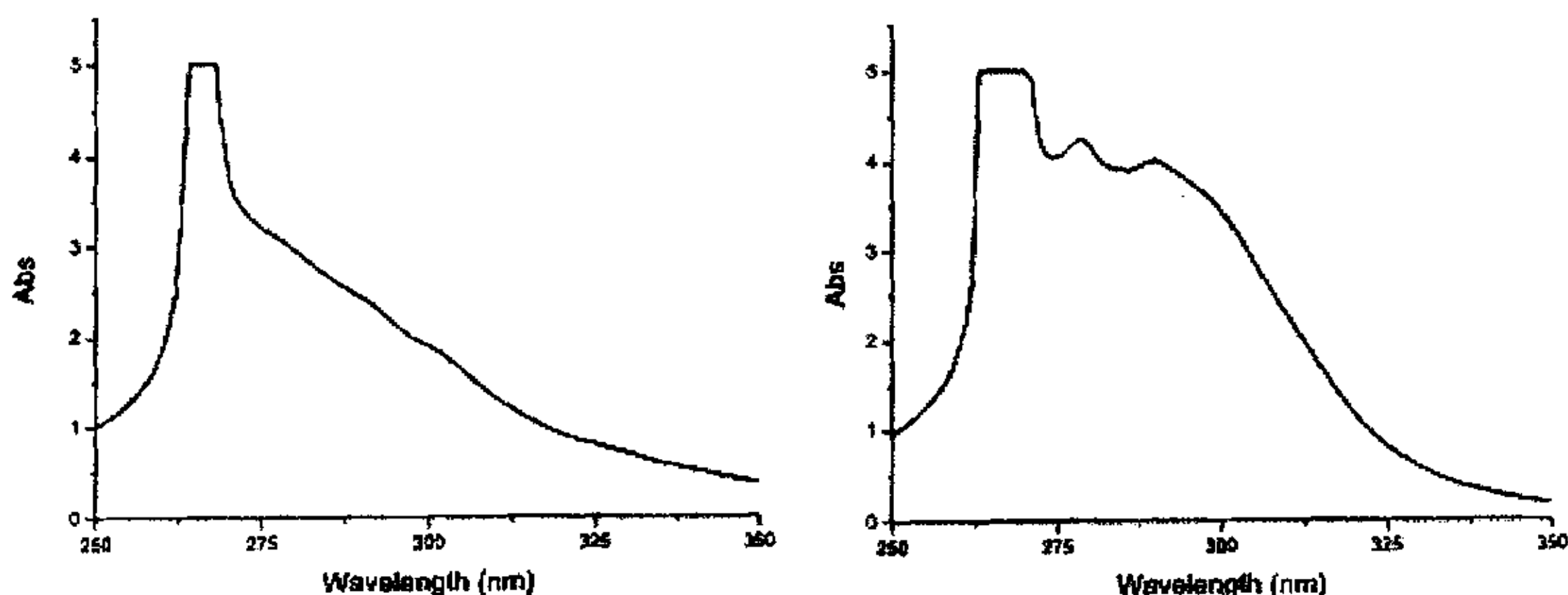


图 5-11 配合物(5-A)(左)和配合物(5-B)(右)在 200-350nm 范围的吸收光谱图

结合图 5-10 和 5-11,我们可以看出配合物(5-A)在 255nm 左右处的吸收峰应该归属为基态  $1\Sigma_g^*$  和  $1\Delta_g^*$  到激发态  $1\Pi_u$  的 MLCT 荷移跃迁;而配合物(5-B)在 278nm 和 290nm 处的电子吸收峰则应归属为  $1\Pi_u$  和  $3\Pi_u$  激发态的吸收峰<sup>[26]</sup>。对比图 5-11 中的两个图,我们还发现配合物(5-B)的吸收峰发生分裂,而配合物(5-A)的吸收峰基本未发生分裂。这种现象可以用自旋轨道耦合效应来解释<sup>[24,27]</sup>。配合物(5-A)中 Ag(I)的自旋轨道耦合常数“ $\zeta$ ”的值远小于配合物(5-B)中 Au(I)的自旋轨道耦合常数。电子结构为  $5d^9$  的 Au(I)的自旋轨道耦合常数为  $5100\text{cm}^{-1}$ ,而电子结构为  $4d^9$  的 Ag(I)的自旋轨道耦合常数则为  $1830\text{cm}^{-1}$ 。由于耦合效应能够增加激发态能量的分裂,使得发生自旋禁阻的跃迁的能量得到加强并发生自旋禁阻的跃迁,从而导致 Au(I)的激发态比 Ag(I)的激发态产生多的能量分裂,反映在电子光谱上就是电子跃迁的吸收峰发生了分裂。另外,由于  $\text{CN}^-$  中的碳原子和氮原子的耦合常数相对金属离子 Au(I)和 Ag(I)来说是非常小的,因此由配体  $\text{CN}^-$  产生的对金属离子的自旋轨道耦合效应是可以忽略的。

## 参考文献

- [1] Holliday B. J., Mirkin C. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2022
- [2] Munakata M., Wu L. P., Kuroda-Sowa T., *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *46*, 173
- [3] Leninger S., Olenyuk B., Stang P. J., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853
- [4] Zhang H., Wang X. M., Zhang K. C., Teo B. K., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 157

- [5] Zhang H., Wang X. M., Zhu H., Xiao W., Teo B. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5463
- [6] White-Morris R. L., Stender M., Tinti D. S., Balch A. L., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3237
- [7] Shorrocks C. J., Xue B. Y., Kim P. B., Batchelor R. J., Patrick B. O., Leznoff D. B., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6743
- [8] Przychodze P., Lewinski K., Balanda M., Pelka R., Rams M., Wasiutynski T., Guyard-Duhayon C., Sieklucka B., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2967
- [9] Li D.-F., Zheng L.-M., Wang X.-Y., Huang J., Gao S., Tang W.-X., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2094
- [10] Liao Y., Shum W. W., Miller J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9336
- [11] Koo J., Kim D., Kim Y.-S., Do Y., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2983
- [12] Miyasaka H., Ieda H., Matsumoto N., Sugiura K.-I., Yamashita M., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3509
- [13] Choi H. J., Sokol J. J., Long J. R., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1606
- [14] Berseth P. A., Sokol J. J., Shores M. P., Heinrich J. L., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9655
- [15] Gorol M., Zanetti N. C. M., Roesdy H. W., Noltemeyer M., Schmidt H. G., *Chem. Comm.* **2003**, 46
- [16] Fernandez E. J., De Luzuriaga J. M. L., Monge M., Olmos M. E., Perez J., Laguna A., Mohamed A. A., Fackler J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022
- [17] Cramer R. E., Smith D. W., VanDooorne W., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5895
- [18] Schmidbaur H., *Nature*, **2001**, *413*, 31
- [19] Hamel A., Mitzel N. W., Schmidbaur H., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 516
- [20] Mohamed A. A., Chen J., Bruce A. E., Bruce M. R. M., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2203
- [21] Sun D., Cao R., Weng J., Hong M., Liang Y., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 291
- [22] Wang Q. M., Mak T. C. W., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 44
- [23] Hathaway B. J., *Comprehensive Coordination Chemistry, The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, Wilkinson G., Gillard R. D., McCleverty J. A., (Eds), vol.5, Pergamon, Oxford, **1987**, pp533 and reference therein
- [24] Mason W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3573
- [25] Mason W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5182

- [26] Rawashdeh-Omary M. A., Omary M. A., Patterson H. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10371
- [27] Rawashdeh-Omary M. A., Omary M. A., Patterson H. H., Fackler J. P. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11237

## 第六章 以三氮九元环衍生物为配体的配合物的 合成、结构和性质

由 TACN 单体为配体与过渡金属的配合物在大环配位化学的发展过程起到了重要的作用。许多以 TACN 为配体的结构新颖的化合物在研究配合物的结构特点、热力学稳定性、络合速度等方面的研究中都取得了长足的发展；同时以 TACN 为配体的配合物对蛋白酶等的活性中心的模拟，就生命活动中一些基本过程的机理作出了合理的预测<sup>[1-3]</sup>。近年来，以 TACN 衍生物为配体的配合物的研究越来越多。从涉及到的衍生基团来说，主要分为以下三大类：1，烷基、芳香基等一些不参与配位的衍生基团<sup>[4,5]</sup>；2，羧基、羟基以及含有酚羟基的一些含氧衍生基团<sup>[6-13]</sup>；3，胺基、吡啶和吡咯等一些含氮的衍生基团<sup>[14-21]</sup>。在以这些配体为基础的配位化学的发展过程中，以德国波鸿鲁尔大学的 Wiegardt 教授的工作最为突出。Wiegardt 教授以上述各种 TACN 衍生物为配体，合成了许多多核的过渡金属配合物，其工作主要集中在生物蛋白酶活性中心的模拟<sup>[22-26]</sup>、分子光器件、光开关<sup>[27,28]</sup>以及磁性材料方面的研究<sup>[29,30]</sup>。与此同时，美国明尼苏达大学的 Tolman 教授以含烷基、芳香基为衍生基团的 TACN 衍生物为基础，在模拟生物体系当中的血蓝蛋白、铜蓝蛋白以及超氧化歧化酶的研究过程中，合成了一系列的单核、双核及多核铜配合物，他运用这些模拟配合物对天然酶的活性机理作出了合理的推测<sup>[31-34]</sup>。近年来，美国加州大学伯克利分校的 Long 副教授也利用 TACN 衍生物为配体，在单分子磁体<sup>[35,36]</sup>、分子簇合物<sup>[37]</sup>和分子基磁性材料<sup>[38,39]</sup>的研究中取得了一系列可喜的成果。所有这些事实都证明，虽然以 TACN 及 TACN 衍生物为配体的配合物早在上世纪七十年代末就已经得到充分的发展，但是直至今日，以这些衍生物为配体的配合物的研究仍方兴未艾。基于这样的背景，本工作组长期以来也开展了这方面的工作，同时也取得了一定的进展<sup>[40,41]</sup>。本章就报道以 TACN 衍生物为配体的配合物的合成、结构及其性能的表现。

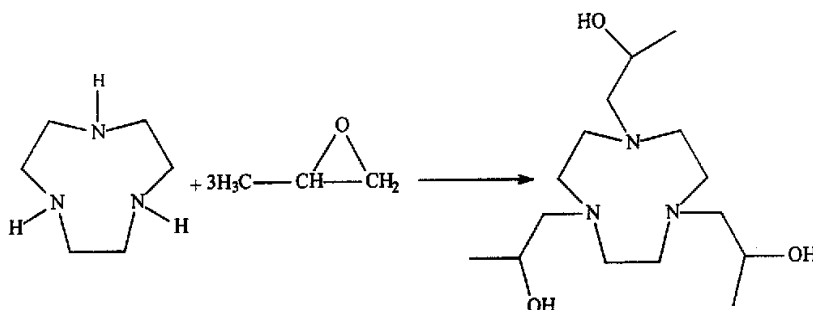
### 第一节 以三-(2-羟基丙基)-1,4,7-三氮杂环壬烷为配体的配合物的合成、结构及表征

在以 TACN 为基础的各种取代基中，以含有醇羟基为衍生基团的配合物研究引起人们较大的兴趣。一方面因为取代基中的 OH 在配位的过程中，OH 上的氢原子可

以保留, (即质子化的 OH 基团)以氢原子为桥, 合成双核配合物; 另一方面, OH 上的氢原子可以脱去, 形成脱质子化的 OH 基团, 以氧原子为桥合成双核或多核的配合物。Peacock 教授在 1989 年以三-(2-羟基丙基)-1,4,7-三氮杂环壬烷为配体, 合成了一个以氢桥联的双核 Co(III)的配合物<sup>[42]</sup>。本节就报道以三-(2-羟基丙基)-1,4,7-三氮杂环壬烷为配体, 合成了 4 个含过渡金属离子的配合物, 并对它们的基本性质作出表征。

### 1 配体三-(2-羟基丙基)-1,4,7-三氮杂环壬烷 (LH<sub>3</sub>) 的合成<sup>[42]</sup>

合成该配体的化学反应方程式为:



准确称取 1.35g (0.006mol)TACN·3HCl, 将其溶解在 1mL 的水中, 另加入 NaOH(0.72g,0.018mol), 因 NaOH 与 TACN·3HCl 中的 HCl 剧烈反应, 有刺激性的白色烟雾出现。稍后固体物质全部溶解, 再在上述水溶液中加入 5mL 的乙醇溶液, 搅拌约 2min 后将其静止在冰点温度以下过夜。将溶液过滤, 除去结晶出的 NaCl, 然后将滤液放置在 0°C 以下。称取环氧丙烷(1g, 0.017mol), 将环氧丙烷缓慢地滴入到上述滤液当中(注意: 因环氧丙烷的沸点很低, 极易挥发, 因此在滴加过程中一定要缓慢。环氧丙烷与 TACN 反应为放热反应, 所以放出的热量有可能使环氧丙烷挥发掉)。将滴加完成的溶液密闭在一带有塞子的圆底烧瓶中(烧瓶一定要密闭, 以确保反应体系中的环氧丙烷能彻底反应完成)静止 24 个小时。然后将溶液进行旋蒸, 以除去溶液中的乙醇和少量的水。最后得到略微带有黄色的油状物, 该油状物中带有痕量的 NaCl。除去 NaCl 的方法是将得到的油状物溶解在最少量的异丙醇中, 过滤, 将滤液旋蒸, 最后得到纯的配体三-(2-羟基丙基)-1,4,7-三氮杂环壬烷 (LH<sub>3</sub>)。产量 1.05g, 产率 65%。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)谱表明, 在 83.9 出现多重峰; 82.4-2.9 出现多重峰; 81.1 处出现双重峰。其强度比为 3:18:9, 可以分别指派为三个 2-羟基丙基上的次甲基-CH-的三个氢, 大环 TACN 及 2-羟基丙基上的亚甲基-CH<sub>2</sub>-的十八个氢及三个 2-羟基丙基上的甲基



-CH<sub>3</sub>-的九个氢。由 <sup>1</sup>H-NMR 测试结果说明所制备的产物较纯，可用于下一步配合物的合成。

## 2 配合物的合成

### 2-1 配合物[Cu(LH<sub>3</sub>)]·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6-A) 的合成

称取 0.185g Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.5mmol)，将其溶解在 10mL 水中。另将合成得到的配体 LH<sub>3</sub> 配置成 0.1mol/L 的甲醇溶液，量取 5mL 含 LH<sub>3</sub> 的甲醇溶液，滴加到上述水溶液当中，溶液的颜色立刻由浅蓝色变成深蓝色并出现略微的浑浊现象。继续搅拌片刻，溶液变的较为澄清。过滤，滤液在室温下静止，约一周后得到适合于 X-射线衍射的深蓝色块状晶体。元素分析的结果为 (%)：C: 32.05 (31.81); H: 5.74 (5.83); N: 7.56 (7.42)，括号为理论值。元素分析的结果与晶体结构分子式 C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>11</sub> 相一致。

### 2-2 配合物[Ni(LH<sub>3</sub>)]·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6-B) 的合成

配合物(6-B)的合成方法与配合物(6-A)的合成方法类似，只是将 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 换用为 Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 即可。滤液的颜色为浅的蓝黑色。在室温下静止，得到浅绿色的块状晶体。元素分析的结果为 (%)：C: 32.33 (32.14); H: 5.78 (5.89); N: 7.48 (7.50)，括号为理论值。元素分析的结果与晶体结构分子式 C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>NiN<sub>3</sub>O<sub>11</sub> 相一致。

### 2-3 配合物[Zn(LH<sub>3</sub>)](H<sub>2</sub>O)·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6-C) 的合成

配合物(6-C)的合成方法与配合物(6-A)的合成方法类似，将 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 换用为 Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。滤液的颜色为透明的无色。滤液在室温下静止，得到白色的片状晶体。元素分析的结果为 (%)：C: 31.05 (30.73); H: 5.84 (5.97); N: 7.34 (7.17)，括号为理论值。元素分析的结果与晶体结构分子式 C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Zn 相一致。

### 2-4 配合物[Mn<sup>II</sup>(LH<sub>3</sub>)LMn<sup>IV</sup>]·(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (6-D) 的合成

准确称取 0.186g Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.5mmol)，将其溶解在 10mL 水中。溶液的颜色为粉白色。在无色溶液中滴加 5mL 0.1mol/L 含 LH<sub>3</sub> 的甲醇溶液，持续搅拌，溶液的颜色由粉白色逐渐变为暗黑色。继续将溶液搅拌约 12 个小时后，溶液的颜色由暗黑色变为暗红色且澄清，过滤，将滤液静止在室温下，约三周后得到适合于 X-射线衍射的暗红色的块状晶体。产率：66%。元素分析的结果为：C: 35.72 (35.50); H: 6.84 (6.71); N: 8.34 (8.28)，括号为理论值。元素分析的结果与晶体结构分子式 C<sub>30</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>18</sub> 相一致。

表6-1 配合物[Cu(LH<sub>3</sub>)]·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>11</sub>
Formula weight	565.88
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Monoclinic
space group	P2(1)/c
<i>a</i> [Å]	13.954(5)
<i>b</i> [Å]	9.700(4)
<i>c</i> [Å]	17.883(7)
$\beta$ [°]	99.548(8)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2387.0(16)
<i>Z</i>	4
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.575
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.197
F(000)	1180
Crystal size [mm]	0.32 × 0.20 × 0.18
$\theta$ range for data collection	1.48 - 25.00
Limiting indices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected / unique	9825 / 4198 [R(int) = 0.0969]
Completeness to $\theta$ [%]	99.9
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.883757
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4198 / 152 / 329
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.996
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0655, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1341
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1707, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1826
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>3</sup> ]	0.516, -0.381

表 6-2 配合物 $[\text{Cu}(\text{LH}_3)] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ 的部分键长(Å)和键角( $^\circ$ )

Cu(1)-O(1)	2.012(5)	N(1)-C(1)	1.502(9)
Cu(1)-N(2)	2.020(6)	N(2)-C(2)	1.491(10)
Cu(1)-O(2)	2.064(5)	N(2)-C(10)	1.504(9)
Cu(1)-N(1)	2.078(6)	N(2)-C(3)	1.518(10)
Cu(1)-N(3)	2.205(6)	N(3)-C(13)	1.476(10)
Cu(1)-O(3)	2.320(6)	N(3)-C(5)	1.487(9)
N(1)-C(7)	1.471(9)	N(3)-C(4)	1.491(9)
N(1)-C(6)	1.472(9)	O(1)-C(8)	1.470(8)
O(1)-Cu(1)-N(2)	164.5(3)	C(6)-N(1)-C(1)	112.4(6)
O(1)-Cu(1)-O(2)	94.8(2)	C(7)-N(1)-Cu(1)	105.1(4)
N(2)-Cu(1)-O(2)	83.3(2)	C(6)-N(1)-Cu(1)	110.8(5)
O(1)-Cu(1)-N(1)	82.3(2)	C(1)-N(1)-Cu(1)	101.6(4)
N(2)-Cu(1)-N(1)	86.0(3)	C(2)-N(2)-C(10)	109.3(7)
O(2)-Cu(1)-N(1)	124.2(3)	C(2)-N(2)-C(3)	111.1(6)
O(1)-Cu(1)-N(3)	104.4(2)	C(10)-N(2)-C(3)	114.5(7)
N(2)-Cu(1)-N(3)	84.4(3)	C(2)-N(2)-Cu(1)	109.5(5)
O(2)-Cu(1)-N(3)	148.1(3)	C(10)-N(2)-Cu(1)	106.9(5)
N(1)-Cu(1)-N(3)	84.0(2)	C(3)-N(2)-Cu(1)	105.2(5)
O(1)-Cu(1)-O(3)	89.2(2)	C(13)-N(3)-C(5)	110.7(6)
N(2)-Cu(1)-O(3)	105.7(3)	C(13)-N(3)-C(4)	112.8(6)
O(2)-Cu(1)-O(3)	82.2(2)	C(5)-N(3)-C(4)	112.9(6)
N(1)-Cu(1)-O(3)	52.6(2)	C(13)-N(3)-Cu(1)	111.7(5)
N(3)-Cu(1)-O(3)	73.0(2)	C(5)-N(3)-Cu(1)	102.3(4)
C(7)-N(1)-C(6)	113.5(6)	C(4)-N(3)-Cu(1)	105.9(4)
C(7)-N(1)-C(1)	112.4(6)	C(8)-O(1)-Cu(1)	114.4(4)

## 3 配合物的晶体结构

3-1 配合物 $[\text{Cu}(\text{LH}_3)]\cdot(\text{ClO}_4)_2$  (6-A) 的晶体结构

配合物(6-A)的晶体结构数据列于表 6-1 中。部分键长和键角列于表 6-2 中。

配合物(6-A)的晶胞中包含有一个 $[\text{Cu}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 阳离子单元和两个高氯酸根离子,其阳离子 $[\text{Cu}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 的晶体结构示于图 6-1 中。从图 6-1(左图)可以看出,中心铜原子处于六配位的畸变的八面体构象当中,六个配位的原子分别来自于 TACN 中的三个氮和三个 2-羟基丙基上的氧。O(1)-Cu(1)-N(2)、O(2)-Cu(1)-N(3)和 O(3)-Cu(1)-N(1)三个键角的角度分别为  $164.5(3)^\circ$ 、 $148.1(3)^\circ$  和  $152.6(2)^\circ$ 。O(1)O(2)N(2)N(3)、O(1)O(3)N(1)N(3)和 O(2)O(3)N(1)N(2)三个平面的平均偏离度为  $0.3748 \text{ \AA}$ 、 $0.4027 \text{ \AA}$  和  $0.735 \text{ \AA}$ , 铜原子到这三个平面的距离分别为  $0.1224 \text{ \AA}$ 、 $0.8875 \text{ \AA}$  和  $0.2823 \text{ \AA}$ , 三

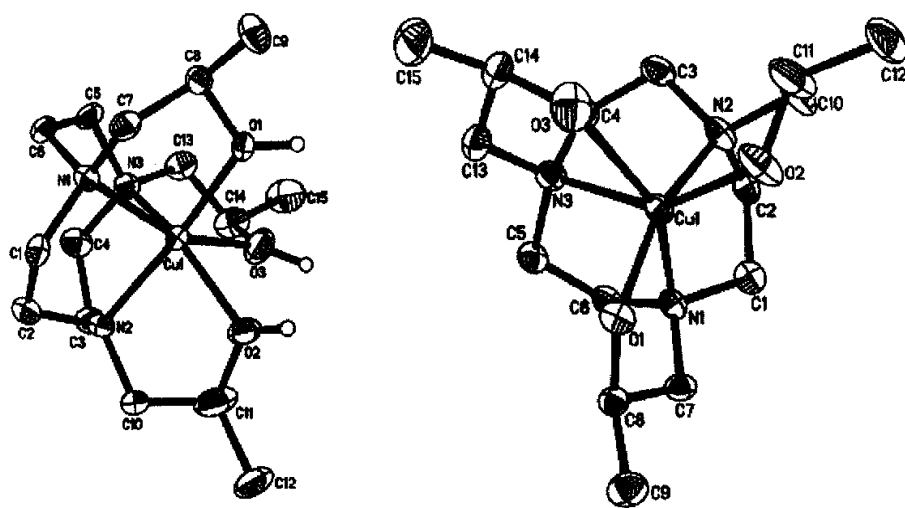


图 6-1 配合物(6-A)中 $[\text{Cu}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 的晶体结构图(L)及沿  $C_3$  轴俯视图(R)

个平面之间的二面角分别为  $86.8^\circ$ 、 $75.2^\circ$  和  $101.9^\circ$ , 说明铜原子所处的八面体环境发生了较大的畸变, 接近于三棱柱的构象。三个 Cu-O 键的平均键长为  $2.132(5) \text{ \AA}$ , 说明 O 原子是质子化的, 这与晶体结构的解析结果是一致的。在 $[\text{Cu}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 的晶体结构中, 如果从其中的  $C_3$  轴方向看, 如图 6-1 中右图所示(其中三个氮原子处于下部, 三个氧原子处于上部), 则会发现三个氧原子按顺时针的方向发生了偏离, 三个偏转角(即 Cu-O 键偏离 Cu-N 键的角度)分别为  $26.8^\circ$ 、 $0.9^\circ$  和  $26.8^\circ$ , 说明 Cu(1)-O(2)键和 Cu(1)-N(2)键仍保持了较大重叠部分, 而 Cu(1)-O(1)键和 Cu(1)-N(1)键之间及 Cu(1)-O(3)键和 Cu(1)-N(3)键之间却发生了较大程度的扭转, 三个扭转角的平均值为  $18.1(7)^\circ$ 。在配合物(6-A)的晶胞堆积图中, 由高氯酸根中的氧原子与 2-羟基丙基中的

氢形成的氢键  $O \cdots H-C$  将分子连成了三维结构, 如图 6-2 所示。

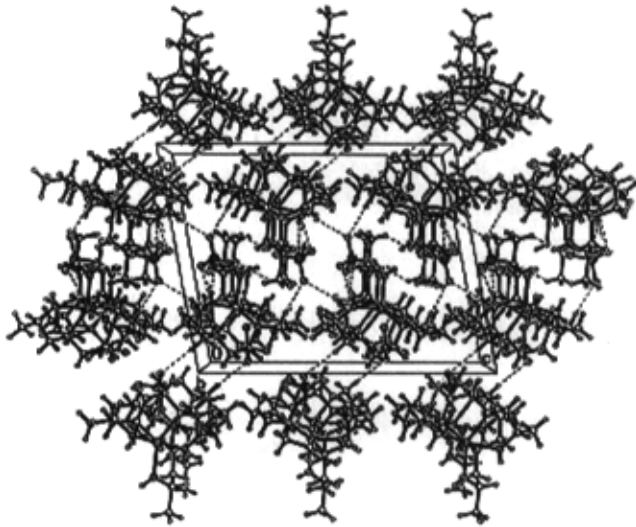


图 6-2 配合物(6-A)的晶胞堆积图

### 3-2 配合物 $[Ni(LH_3)] \cdot (ClO_4)_2$ (6-B) 的晶体结构

配合物(6-B)的晶体结构数据列于表 6-3 中。部分键长和键角列于表 6-4 中。

配合物(6-B)的晶胞中包含有一个 $[Ni(LH_3)]^{2+}$ 阳离子单元和两个高氯酸根离子, 其阳离子 $[Ni(LH_3)]^{2+}$ 的晶体结构示于图 6-3 的左图中。中心镍原子为六配位, 处于畸变的八面体环境中, 其中三个 N 来自 TACN, 另外三个氧原子来自三个 2-羟基丙基中的氧,  $O(1)-Ni(1)-N(3)$ 、 $O(2)-Ni(1)-N(1)$ 和  $O(3)-Ni(1)-N(2)$ 三个键角的角度分别为  $159.08(18)^\circ$ 、 $161.52(18)^\circ$ 和  $161.81(17)^\circ$ 。 $O(2)O(3)N(1)N(2)$ 、 $O(1)O(2)N(1)N(3)$ 和  $O(1)O(3)N(3)N(2)$ 三个平面的平均偏离度为  $0.2297 \text{ \AA}$ 、 $0.2746 \text{ \AA}$ 和  $0.216 \text{ \AA}$ , 镍原子到这三个平面的距离分别为  $0.0615 \text{ \AA}$ 、 $0.0188 \text{ \AA}$ 和  $0.0618 \text{ \AA}$ , 三个平面之间的二面角分别为  $87.6^\circ$ 、 $89.3^\circ$ 和  $90.3^\circ$ , 说明镍原子所处的八面体环境发生了畸变。三个 Ni-O 键的平均键长为  $2.07(9) \text{ \AA}$ 。说明 O 原子是质子化的, 这与晶体结构的解析结果是一致的。同样, 如果从晶体的  $C_3$  轴方向看, 如图 6-3 中右图所示(三个氮原子处于下部, 三个氧原子处于上部), 则会发现三个氧原子按逆时针的方向发生了偏离, 三个偏转角的大小分别为  $13.1^\circ$ 、 $22.2^\circ$ 和  $23.3^\circ$ , 说明  $Ni(1)-O(2)$ 键和  $Ni(1)-N(2)$ 键之间及  $Ni(1)-O(3)$ 键和  $Ni(1)-N(3)$ 键之间却发生了较大程度的扭转, 三个扭转角的平均大小为  $19.53^\circ$ 。

表 6-3 配合物 $[\text{Ni}(\text{LH}_3)]\cdot(\text{ClO}_4)_2$ 的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NiO}_{11}$
Formula weight	560.05
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Crystal system	Monoclinic
space group	$\text{P}2(1)/c$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	13.852(3)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	9.790(3)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	17.757(5)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	100.011(7)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	2371.3(11)
$Z$	4
$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.569
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.102
$F(000)$	1172
Crystal size [mm]	$0.26 \times 0.22 \times 0.16$
$\theta$ range for data collection	1.49 - 25.00
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16, -11 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 14$
Reflections collected / unique	9662 / 4170 [ $R(\text{int}) = 0.0549$ ]
Completeness to $\theta$ [%]	99.9
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 , 0.865305
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4170 / 24 / 292
Goodness-of-fit on $F^2$	1.023
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0602, wR_2 = 0.1455$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.1060, wR_2 = 0.1738$
Largest diff. peak and hole [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.735 , -0.564

表 6-4 配合物 $[\text{Ni}(\text{LH}_3)] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ 的部分键长(Å)和键角(°)

Ni(1)-N(2)	2.065(4)	N(1)-C(6)	1.496(8)
Ni(1)-O(2)	2.068(4)	N(2)-C(10)	1.469(7)
Ni(1)-N(3)	2.069(5)	N(2)-C(3)	1.492(7)
Ni(1)-N(1)	2.071(5)	N(2)-C(2)	1.493(7)
Ni(1)-O(1)	2.083(4)	N(3)-C(5)	1.482(8)
Ni(1)-O(3)	2.085(4)	N(3)-C(4)	1.483(7)
N(1)-C(1)	1.480(8)	N(3)-C(13)	1.488(8)
N(1)-C(7)	1.488(8)	O(1)-C(8)	1.414(8)
N(2)-Ni(1)-O(2)	80.78(16)	C(7)-N(1)-C(6)	113.4(5)
N(2)-Ni(1)-N(3)	85.80(19)	C(1)-N(1)-Ni(1)	108.9(4)
O(2)-Ni(1)-N(3)	104.75(17)	C(7)-N(1)-Ni(1)	108.2(4)
N(2)-Ni(1)-N(1)	84.98(18)	C(6)-N(1)-Ni(1)	103.0(4)
O(2)-Ni(1)-N(1)	161.52(18)	C(10)-N(2)-C(3)	113.2(5)
N(3)-Ni(1)-N(1)	85.8(2)	C(10)-N(2)-C(2)	112.3(5)
N(2)-Ni(1)-O(1)	109.29(18)	C(3)-N(2)-C(2)	111.6(4)
O(2)-Ni(1)-O(1)	92.24(16)	C(10)-N(2)-Ni(1)	106.7(3)
N(3)-Ni(1)-O(1)	159.08(18)	C(3)-N(2)-Ni(1)	108.3(3)
N(1)-Ni(1)-O(1)	81.37(18)	C(2)-N(2)-Ni(1)	104.1(3)
N(2)-Ni(1)-O(3)	161.81(17)	C(5)-N(3)-C(4)	112.4(5)
O(2)-Ni(1)-O(3)	92.40(16)	C(5)-N(3)-C(13)	112.8(5)
N(3)-Ni(1)-O(3)	79.62(18)	C(4)-N(3)-C(13)	111.6(5)
N(1)-Ni(1)-O(3)	104.57(19)	C(5)-N(3)-Ni(1)	107.9(4)
O(1)-Ni(1)-O(3)	87.69(17)	C(4)-N(3)-Ni(1)	104.2(3)
C(1)-N(1)-C(7)	111.5(5)	C(13)-N(3)-Ni(1)	107.5(4)
C(1)-N(1)-C(6)	111.3(5)	C(8)-O(1)-Ni(1)	106.4(4)

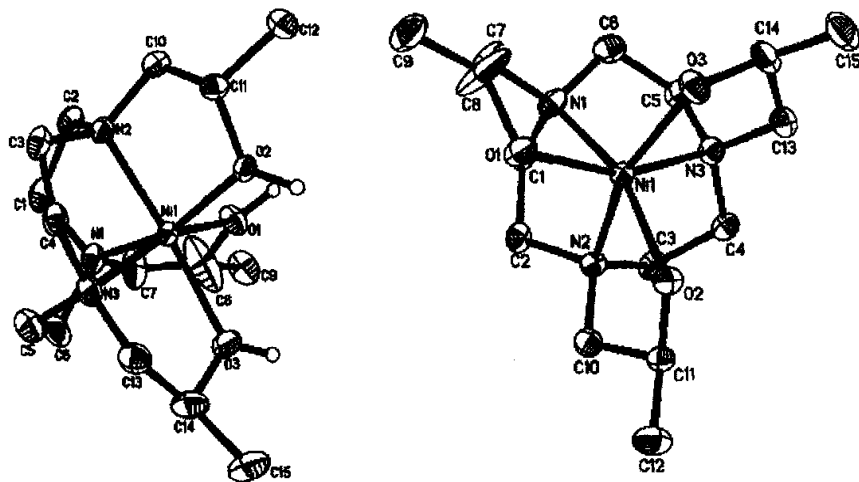


图 6-3 配合物(6-B)中 $[\text{Ni}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 的晶体结构图(L)及沿 $C_3$ 轴俯视图(R)

### 3-3 配合物 $[\text{Zn}(\text{LH}_3)](\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{ClO}_4)_2$ (6-C) 的晶体结构

配合物(6-C)的晶体结构数据列于表 6-5 中。部分键长和键角列于表 6-6 中。

配合物(6-C)的晶胞中包含有一个 $[\text{Zn}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 阳离子单元,两个高氯酸根离子和一个水分子,阳离子 $[\text{Zn}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 的晶体结构示于图 6-4 的左图中。中心锌原子为六配位,处于畸变的八面体环境中,其中三个 N 来自 TACN,另外三个氧原子来自三个 2-羟基丙基中的氧, O(1)-Zn(1)-N(2)、O(2)-Zn(1)-N(3)和 O(3)-Zn(1)-N(1)三个键角的角度分别为  $153.06(14)^\circ$ 、 $155.56(14)^\circ$ 和  $156.75(15)^\circ$ 。O(1)O(2)N(3)N(2)、O(1)O(3)N(3)N(1)和 O(2)O(3)N(2)N(1)三个平面的平均偏离度为  $0.3265 \text{ \AA}$ 、 $0.3767 \text{ \AA}$ 和  $0.7527 \text{ \AA}$ ,锌原子到这三个平面的距离分别为  $0.0764 \text{ \AA}$ 、 $0.7779 \text{ \AA}$ 和  $0.2239 \text{ \AA}$ ,三个平面之间的二面角分别为  $92.6^\circ$ 、 $78.8^\circ$ 和  $77.4^\circ$ ,说明锌原子所处的八面体环境发生了较大的畸变。三个 Zn-O 键的平均键长为  $2.094(6) \text{ \AA}$ ,说明 O 原子是质子化的,这与晶体结构的解析结果是一致的。同样,如果从晶体的  $C_3$ 轴方向看,如图 6-4 的右图所示(三个氮原子处于下部,三个氧原子处于上部),则会发现三个氧原子按逆时针的方向发生了偏离,三个偏转角的大小分别为  $18.1^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 和  $22.3^\circ$ ,三个扭转角的平均大小为  $18.83^\circ$ 。

### 3-4 配合物配合物 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)\text{LMn}^{\text{IV}}]\cdot(\text{ClO}_4)_3$ (6-D)的晶体结构

配合物(6-D)的晶体结构数据列于表 6-7 中。部分键长和键角列于表 6-8 中。

配合物(6-D)的晶胞由一个阳离子的二聚体和三个高氯酸根离子组成,二聚体则是由 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 和 $[\text{LMn}^{\text{IV}}]^{3+}$ 单元组成,如图 6-5 所示。两个锰原子都是六配位的,



表6-5 配合物[Zn(LH<sub>3</sub>)](H<sub>2</sub>O)·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Zn
Formula weight	585.73
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Monoclinic
space group	P2(1)/c
<i>a</i> [Å]	13.934(6)
<i>b</i> [Å]	10.190(4)
<i>c</i> [Å]	18.440(8)
$\beta$ [°]	104.112(8)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2539.3(19)
<i>Z</i>	4
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.532
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.238
F(000)	1224
Crystal size [mm]	0.34 × 0.30 × 0.25
$\theta$ range for data collection	2.28 - 26.41
Limiting indices	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected / unique	14038 / 5179 [R(int) = 0.0626]
Completeness to $\theta$ [%]	99.3
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000, 0.879708
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sub>2</sub>
Data / restraints / parameters	5179 / 121 / 347
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.941
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0525, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1140
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1113, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1381
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>3</sup> ]	0.437, -0.440

表 6-6 配合物 $[\text{Zn}(\text{LH}_3)](\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{ClO}_4)_2$ 的部分键长(Å)和键角(°)

Zn(1)-O(2)	2.086(3)	N(1)-C(7)	1.60(3)
Zn(1)-O(1)	2.097(3)	N(2)-C(2)	1.477(6)
Zn(1)-O(3)	2.100(3)	N(2)-C(10)	1.479(5)
Zn(1)-N(2)	2.137(4)	N(2)-C(3)	1.508(6)
Zn(1)-N(3)	2.140(4)	N(3)-C(4)	1.481(6)
Zn(1)-N(1)	2.177(4)	N(3)-C(13)	1.485(6)
N(1)-C(6)	1.477(7)	N(3)-C(5)	1.498(6)
N(1)-C(1)	1.489(7)	O(1)-C(8)	1.569(14)
O(2)-Zn(1)-O(1)	88.80(13)	C(6)-N(1)-Zn(1)	108.8(3)
O(2)-Zn(1)-O(3)	89.67(12)	C(1)-N(1)-Zn(1)	101.2(3)
O(1)-Zn(1)-O(3)	95.75(13)	C(7)-N(1)-Zn(1)	108.1(12)
O(2)-Zn(1)-N(2)	79.07(12)	C(2)-N(2)-C(10)	113.3(4)
O(1)-Zn(1)-N(2)	153.06(14)	C(2)-N(2)-C(3)	112.6(4)
O(3)-Zn(1)-N(2)	108.02(13)	C(10)-N(2)-C(3)	110.8(3)
O(2)-Zn(1)-N(3)	155.56(14)	C(2)-N(2)-Zn(1)	108.7(3)
O(1)-Zn(1)-N(3)	113.50(15)	C(10)-N(2)-Zn(1)	108.2(3)
O(3)-Zn(1)-N(3)	78.68(13)	C(3)-N(2)-Zn(1)	102.6(3)
N(2)-Zn(1)-N(3)	84.18(14)	C(4)-N(3)-C(13)	114.0(4)
O(2)-Zn(1)-N(1)	112.82(15)	C(4)-N(3)-C(5)	111.4(4)
O(1)-Zn(1)-N(1)	79.58(15)	C(13)-N(3)-C(5)	110.8(4)
O(3)-Zn(1)-N(1)	156.75(15)	C(4)-N(3)-Zn(1)	108.6(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)	83.10(16)	C(13)-N(3)-Zn(1)	107.0(3)
N(3)-Zn(1)-N(1)	82.35(16)	C(5)-N(3)-Zn(1)	104.5(3)
C(6)-N(1)-C(1)	112.2(4)	C(8)-O(1)-Zn(1)	111.8(6)
C(6)-N(1)-C(7)	118.9(12)	C(11)-O(2)-Zn(1)	115.9(2)
C(1)-N(1)-C(7)	106.0(12)		

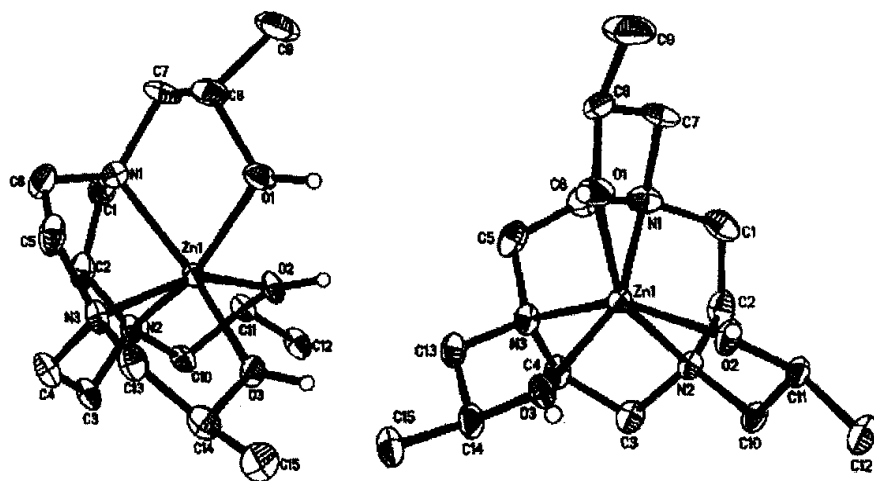


图 6-4 配合物(6-C)中 $[Zn(LH_3)]^{2+}$ 的晶体结构图(L)及沿  $C_3$  轴俯视图(R)

六个原子分别来自于 TACN 中的三个氮和三个 2-羟基丙基中的氧。其中 Mn(1)原子处于畸变的八面体环境当中，Mn(2)原子处于变形的三角棱柱构型中。在 Mn(1)原子中心，Mn-O 键和 Mn-N 键的平均键长为 1.813(7)和 2.109(15) Å。如果从 Mn(1)的  $C_3$  轴方向看，如图 6-6 的左图所示(三个氮原子处于下部，三个氧原子处于上部)，则会发现三个氧原子按逆时针的方向发生了偏离，三个偏转角的大小为 18.1°。在 Mn(2)原子中心，Mn-O 键和 Mn-N 键的平均键长为 2.170(9)和 2.154(13) Å。如果从 Mn(2)的  $C_3$  轴方向看，如图 6-6 的右图所示(三个氮原子处于下部，三个氧原子处于上部)，则会发现三个氧原子与三个氮原子基本是重叠在一起的。也就是说三个偏转角的大小为 60°。从 Mn(1)-O 键与 Mn(1)-N 键的平均键长和 Mn(2)-O 键与 Mn(2)-N 键的平均键长比较上，我们发现 Mn(1)原子与氧原子的距离更近，即 Mn(1)-O 键的键长要小于 Mn(2)-O 键的键长，由此可以说明在 Mn(1)原子中心，与 Mn(1)原子相连的三个氧原子是脱质子的，而与 Mn(2)原子相连的三个氧原子是质子化的。这与晶体结构的解析结果是一致的，也与培养出的晶体的颜色为暗的红黑色是一致的。从上述两点事实，既键长和整个分子的价态平衡，我们可以初步判断在配合物(6-D)中，其中一个锰原子为二价，另外一个锰原子为四价。在 $[Mn^{II}(LH_3)]^{2+}$ 中，三个 Mn-O 键的键长是相等的，均为 2.170(9)Å。在 $[Mn^{IV}L]^+$ 中，三个 Mn-O 键的键长也是相等的，均为 1.813(7)。为了证实我们的假设，表 6-9 列出了文献报道的不同价态的 Mn 与氧原子 Mn-O 键的键长。

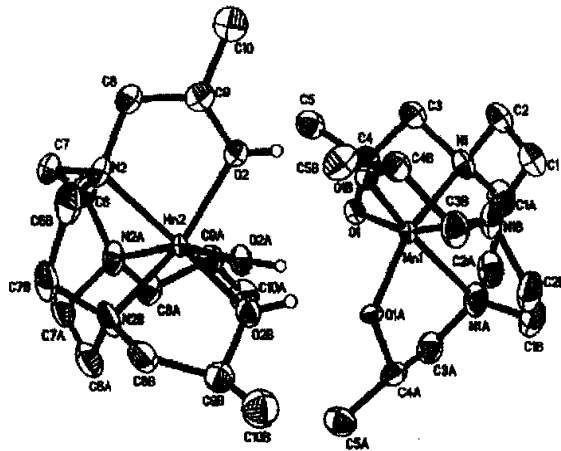
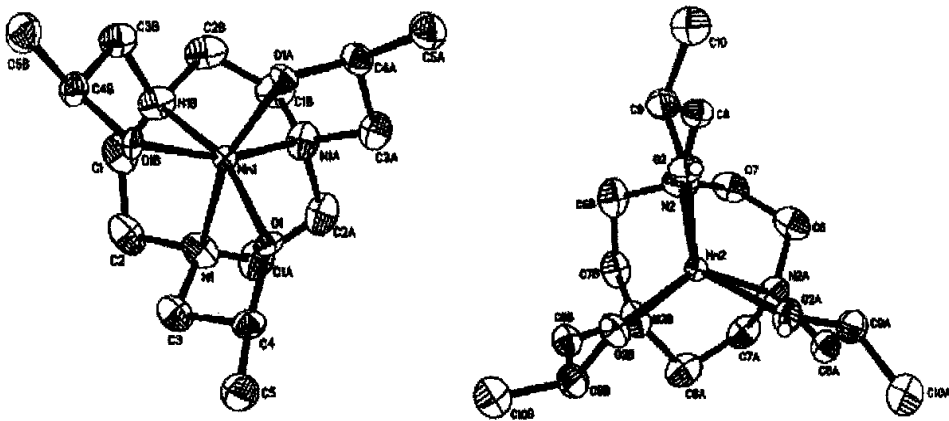
表6-7 配合物 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)\text{LMn}^{\text{IV}}]\cdot(\text{ClO}_4)_3$ 的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{65}\text{Cl}_3\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$
Formula weight	1014.11
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Rhombohedral
space group	$R_3$
$a$ [Å]	10.198(3)
$b$ [Å]	10.198(3)
$c$ [Å]	36.34(2)
$\gamma$ [°]	120
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3273(2)
$Z$	3
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.544
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.840
$F(000)$	1596
Crystal size [mm]	0.25 × 0.22 × 0.20 mm
$\theta$ range for data collection	2.37 - 25.00
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 43$
Reflections collected / unique	3067 / 1303 [R(int) = 0.0649]
Completeness to $\theta$ [%]	90.9
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 , 0.496597
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F_2$
Data / restraints / parameters	1303 / 188 / 169
Goodness-of-fit on $F^2$	1.021
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0779, wR_2 = 0.1805$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.1020, wR_2 = 0.2001$
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.732 , -0.646

表6-8 配合物 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)\text{LMn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)_3$ 的部分键长(Å)和键角( $^\circ$ )

Mn(1)-O(1)	1.813(7)	Mn(2)-N(2)	2.158(13)
Mn(1)-N(1)	2.105(15)	Mn(2)-O(2)	2.173(9)
O(1)-C(4)	1.414(9)	O(2)-C(9)	1.403(9)
N(1)-C(1)#1	1.43(2)	N(2)-C(7)	1.494(10)
N(1)-C(2)	1.495(10)	N(2)-C(6)#2	1.50(2)
N(1)-C(3)	1.496(10)	N(2)-C(8)	1.500(10)
C(1)-N(1)#2	1.43(2)	C(6)-N(2)#1	1.50(2)
C(1)-C(2)	1.529(10)	C(6)-C(7)	1.522(10)
O(1)#1-Mn(1)-O(1)#2	97.4(3)	N(1)#2-C(1)-C(2)	114.0(14)
O(1)#1-Mn(1)-N(1)	158.7(5)	N(2)#2-Mn(2)-N(2)#1	80.3(5)
O(1)#2-Mn(1)-N(1)	103.8(5)	N(2)#1-Mn(2)-O(2)	129.5(5)
O(1)-Mn(1)-N(1)	79.2(4)	N(2)-Mn(2)-O(2)	77.6(4)
O(1)#1-Mn(1)-N(1)#2	103.8(5)	O(2)-Mn(2)-O(2)#2	89.6(3)
O(1)-Mn(1)-N(1)#2	158.7(5)	N(2)-Mn(2)-O(2)#1	138.0(5)
N(1)-Mn(1)-N(1)#1	81.2(5)	C(9)-O(2)-Mn(2)	115.2(7)
C(4)-O(1)-Mn(1)	120.2(6)	C(7)-N(2)-C(6)#2	111.1(15)
C(1)#1-N(1)-C(2)	116.1(16)	C(7)-N(2)-C(8)	101.2(12)
C(1)#1-N(1)-C(3)	124.0(17)	C(6)#2-N(2)-C(8)	122.2(14)
C(2)-N(1)-C(3)	95.0(12)	C(7)-N(2)-Mn(2)	110.9(9)
C(1)#1-N(1)-Mn(1)	112.2(9)	C(6)#2-N(2)-Mn(2)	103.4(9)
C(2)-N(1)-Mn(1)	106.4(11)	C(8)-N(2)-Mn(2)	108.1(8)
C(3)-N(1)-Mn(1)	100.5(9)	N(2)#1-C(6)-C(7)	107.9(14)

从表我们可以看出, 在配合物(6-D)中,  $[\text{MnL}]^+$ 中的 Mn-O 键的键长与其它四价锰氧键的键长是在同一范围内的, 键长在 1.8Å -1.9Å 的范围内, 说明 $[\text{MnL}]^+$ 中的锰原子确是四价的; 同样 $[\text{Mn}(\text{LH}_3)]^{2+}$ 中, Mn-O 键的键长与文献中的含有二价锰配合物中锰氧键的键长也在同一范围内的, 大小范围为 2.12Å -2.20Å, 由此可以确定其中的锰原子为二价的。

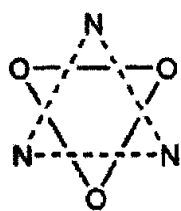
图 6-5 配合物(6-D)  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)\text{LMn}^{\text{IV}}]^{3+}$  的晶体结构图图 6-6 配合物(6-D)中  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$  沿  $C_3$  轴俯视图(L)及  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L})]^+$  沿  $C_3$  轴俯视图(R)

在上述合成的四个配合物中,我们发现一个共同的特点,那就是在每一个晶体中,都存在一个准  $C_3$  轴,如果从  $C_3$  轴向下看,也就是说,三个氮原子处于俯视图的下部,三个氧原子处于俯视图的上部时,三个 M-O 键都会偏离三个 M-N 键一定的角度,其扭转角的大小在每一个晶体中都不一样。如果将扭转角的定义为  $\varphi$ , 其大小表示: 如果三个 2-羟基丙基中的氧与 TACN 中的三个氮处于交错的构象时,则  $\varphi$  就表示三个氧原子偏离三个氮原子的大小。如图 6-7 所示。由图 6-7 可以看出,当三个氧原子与三个氮原子处于交错构象时,中心金属原子就处于八面体构型当中;当三个氧原子与三个氮原子处于重叠构象时,则中心金属原子就处于三角棱柱构型当中。中心原子处于何种环境之中,需视  $\varphi$  的大小。若  $\varphi$  等于  $0^\circ$  或接近于  $0^\circ$  时,中心原子为八面体或

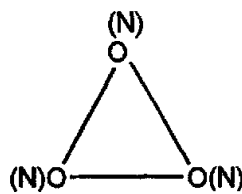
畸变八面体；若  $\varphi$  等于  $60^\circ$  或接近于  $60^\circ$  时，中心原子为三角棱柱或畸变的三角棱柱；若  $\varphi$  的大小在  $30^\circ$  左右，则中心原子处于八面体和三角棱柱构型之间。

表6-9 配合物(6-D)中Mn-O键长与相关配合物的比较

Mn-O	Complexes	Bond length (Å)	ref
Mn(IV)-O	Mn(3,6-DBSQ) <sub>2</sub> (3,6-DBCat)	1.863(5)-1.927(5)	[52]
	[Mn(3,5-DBCat) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	1.874(6)-1.891(6)	[43]
	[MnL] <sup>+</sup>	1.813(7)	this work
Mn(III)-O	Mn(trop) <sub>3</sub>	1.93(1)-2.14(1)	[44]
	Mn(acac) <sub>3</sub>	1.933(3)-2.112(4)	[45]
	Mn(hfac) <sub>3</sub>	1.906(2)-2.147(3)	[46]
Mn(II)-O	[Mn(bpca) <sub>2</sub> {Mn(hfac) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	2.120(3)-2.187(2)	[47]
	[Mn <sub>3</sub> (py) <sub>5</sub> (OAc) <sub>3</sub> ( $\mu$ -OH)(cat)]	2.150(7)-2.207(7)	[48]
	[Mn(LH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	2.170(9)	this work



(1) 交错构象



(2) 重叠构象

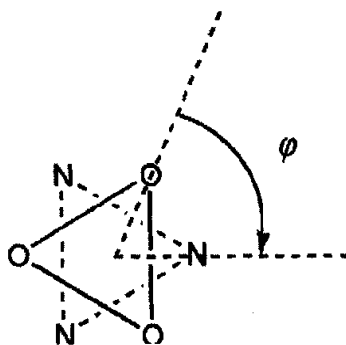
(3)  $\varphi$  的定义图 6-7 扭转角  $\varphi$  的定义

表 6-10 配合物(6-A)至(6-D)中中心金属原子的配位构型与相关配合物的比较

配合物分子式	M-N (Å)	M-O (Å)	$\phi$ (°)	ref.
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{LH}_3)\text{LCr}^{\text{III}}]^{3+}$	2.071 <sup>a</sup>	1.970 <sup>a</sup>	15	[49]
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH}_3)]^{2+}$	1.954	1.939	10	[42]
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$	1.944	1.939	11	[42]
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$	2.1026 <sup>a</sup>	2.1325 <sup>a</sup>	18.1 <sup>a</sup>	this work
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$	2.0688 <sup>a</sup>	2.079 <sup>a</sup>	19.5 <sup>a</sup>	this work
$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$	2.1394 <sup>a</sup>	2.0946 <sup>a</sup>	18.8 <sup>a</sup>	this work
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$	2.154 <sup>a</sup>	2.171	60	this work
$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}]^+$	2.109 <sup>a</sup>	1.8137	18.1	this work
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$	2.245 <sup>a</sup>	2.166 <sup>a</sup>	37.4	[50]
Ocathedral			0	
Trigonal prism			60	

<sup>a</sup> 平均值

表 6-10 列出了上述四种配合物及其相关配合物的  $\phi$  值的大小和平均的 M-O 和 M-N 键的键长。从表中我们可以看出, 中心金属离子的半径的大小与扭转角之间并没有一定的规律而言; 同样, 由于价态的不同, 中心金属离子的半径的大小与 M-N 键及 M-O 键的键长也没有一定的规律。

## 4 配合物的性质

### 4-1 配合物的红外光谱

配合物(6-A)、(6-B)、(6-C)和(6-D)的红外光谱图非常相似。在  $3050\text{cm}^{-1}$  到  $3600\text{cm}^{-1}$  之间, 四个配合物均出现了强的宽带的吸收峰, 该吸收带可以指派为 TACN 的侧臂基团 2-羟基丙基的 OH 的伸缩振动吸收; 同时, 在  $2950\text{cm}^{-1}$ 、 $2850\text{cm}^{-1}$  和  $2700\text{cm}^{-1}$  出现的中等强度的肩峰, 则可归属于 TACN 上及羟基丙基中亚甲基的伸缩振动。四个配合物在  $1100\text{cm}^{-1}$  处均出现了很强的宽带吸收, 应指派为配合物中高氯酸根的伸缩振动。

### 4-2 配合物的电子光谱

配合物(6-A)的电子光谱图示于图 6-8 中。配合物在  $268\text{nm}$  处的吸收可以指派为



配体  $H_3L$  自身的  $\pi-\pi^*$  电荷跃迁。配合物在 658nm 处出现的宽吸收峰可指派为  $Cu(II)$  在八面体场中的电子自旋允许跃迁，与配合物中铜离子的八面体构型是一致的。

配合物(6-D)的电子光谱图如图 6-9 所示。从配合物的电子光谱图中，我们可以进一步证实配合物(6-D)中的两个 Mn 原子中，一个为二价，而另外一个则为四价，因为二价锰离子

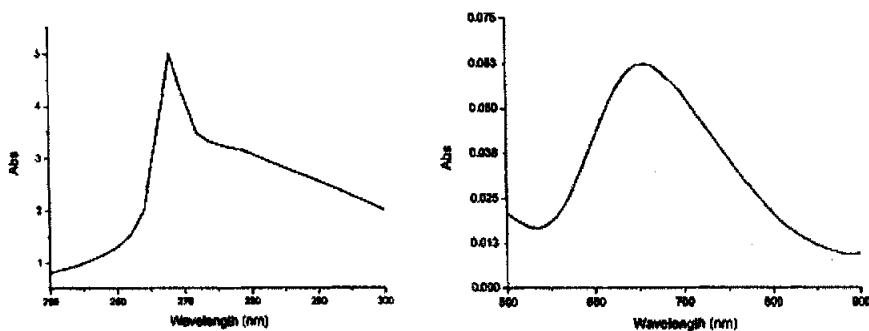


图 6-8 配合物(6-A)的电子光谱图

子( $3d^5$ )处于八面体准  $O_h$  对称的配位环境中，根据配位场理论， $Mn(II)$  的基态为  ${}^6A_{1g}$ ，而  $d-d$  跃迁( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ )是禁阻的，因此图 6-9 所示的在可见光区的  $d-d$  电子跃迁吸收光谱是来源于四价锰离子。配合物在 302nm 的吸收峰可以归属为配合物的  $M \rightarrow L$  的荷移跃迁吸收。在 472nm 的吸收峰和在 554nm 左右处的

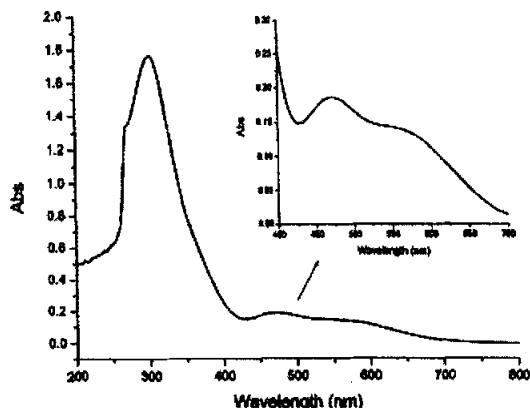


图 6-9 配合物(6-D)的电子光谱图

的宽峰则可以归属为  $Mn(IV)(3d^3)$  离子在八面体场中的  $d-d$  跃迁，可分别指派为

${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  和  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  两种电子自旋跃迁, 该配合物电子吸收光谱的结果与其它含有 Mn(IV) 离子的配合物是一致的<sup>[51,52]</sup>, 说明配合物(6-D)中, 其中一个锰原子单元中心确为四价的锰离子。

#### 4-3 配合物的 ESR 谱

在室温和低温 110K 温度下, 分别对配合物(6-A)和配合物(6-D)进行 X-波段的电子自旋共振谱的测定。图 6-10 表示了配合物(6-A)的 ESR 谱。其中左图是在室温下的实验结果, 右图是在低温 110K 的结果; 图中上部曲线(E)表示实验谱线, 下部曲线(S)表示拟合曲线。对比左右两图可以看出, 配合物(6-A)在室温下时的谱线较为对称, 为了能够得到  $g$  因子在  $x$ 、 $y$  和  $z$  三个方向的值, 对谱线进行拟合, 拟合的结果为  $g_x = 2.05$ ,  $g_y = 2.075$ ,  $g_z = 2.29$ 。从拟合的结果看,  $g_x$  值与  $g_y$  值相差不大, 与实验谱图中上下两个峰的宽度相近的结果是一致的。对比低温实验谱图, 可以看出谱线是不对称的。为了能够得到  $g$  因子的值, 对低温实验曲线也进行了拟合, 拟合的结果为  $g_x = 2.055$ ,  $g_y = 2.10$ ,  $g_z = 2.225$ 。 $g_x$  值与  $g_y$  值有一定的差别, 与实验谱图结果是一致的。同时我们还可看出, 在室温和低温的谱图中, 都有  $g_x < g_y < g_z$ , 这说明铜离子中的未成对电子是位于  $d_{z^2}$  轨道上的, 这与铜离子处于八面体配位环境中但轴向位置的键长较长的结构特点是一致的。在室温下对配合物(6-D)的固体样和溶液样进行了 ESR 谱

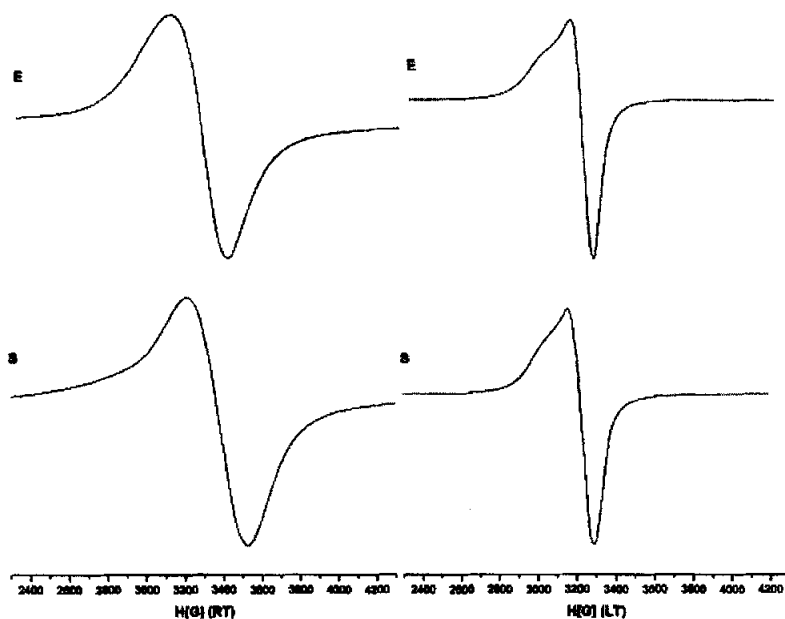


图 6-10 配合物(6-A)的 EPR 谱

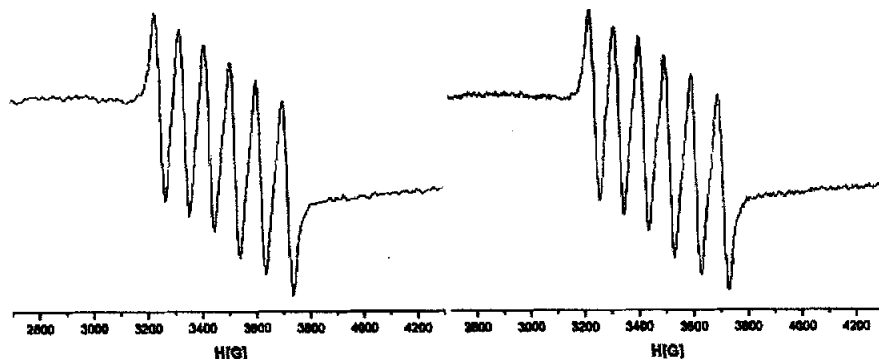


图 6-11 配合物(6-D)的 ESR 谱图(左图: 室温固体谱; 右图: 室温溶液谱, 溶剂 DMF)

在室温下对配合物(6-D)的固体样和溶液样进行了 ESR 谱的测定。测试结果谱图示于图 6-11 中。从图中可以看出, 室温下不论是固体谱还是溶液谱, 样品的 EPR 谱线均表示出 Mn(II)的信号, 未观察到 Mn(IV)与 Mn(II)由于核外  $d$  电子的耦合而出现的超精细耦合分裂峰的出现, 因此在室温的测试条件下, 我们不能区别出配合物(6-D)中的两个锰原子的价态<sup>[51,52]</sup>。

#### 4-4 配合物的变温磁化率

在 2-300K 的温度范围内, 对配合物(6-D)进行了变温磁化率的测试, 结果如图 6-12 所示。在室温 300K 时, 配合物的有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$  为 7.40 B.M., 大于未耦合的双核锰体系( $S_1 = 5/2, S_2 = 3/2$ )的仅自旋值( $\mu_{\text{eff}} = 7.07 \text{ B.M.}, [\mu_1^2(5/2) + \mu_2^2(3/2)]^{1/2}$ )。当温度降低时,  $\mu_{\text{eff}}$  值缓慢低, 到 25K 时  $\mu_{\text{eff}}$  值急剧下降, 在 2K 时达到最小值 5.46 B.M.。这说明双

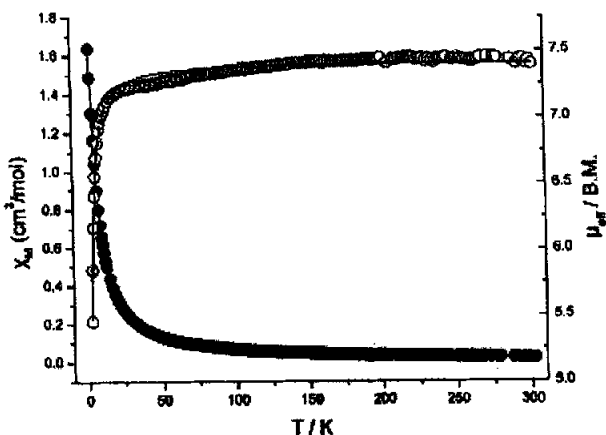


图 6-12 配合物(6-D)的  $\chi_M(\bullet) \sim T$  及  $\mu_{\text{eff}}(\circ) \sim T$  关系图

核锰原子之间存在反铁磁耦合相互作用。为了能够评估出偶合参数  $J$  值的大小, 同时也是为了证实上述我们假设双核锰中, 一个锰是二价, 另一个锰是四价的推断, 我们利用自旋哈密顿算符  $\hat{H} = -2J \sum \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  ( $S_1 = 5/2$ ,  $S_2 = 3/2$ ), 并采用 Heisenberg-Dirac-van Vleck 模型进行了配合物(6-D)的磁性数据的处理。该模型的数学表达式为:

$$\chi_M = \frac{Ng_2\beta_2}{KT} \left[ \frac{2 + 10e^{2x} + 28e^{5x} + 60e^{9x}}{3 + 5e^{2x} + 7e^{5x} + 9e^{9x}} \right]$$

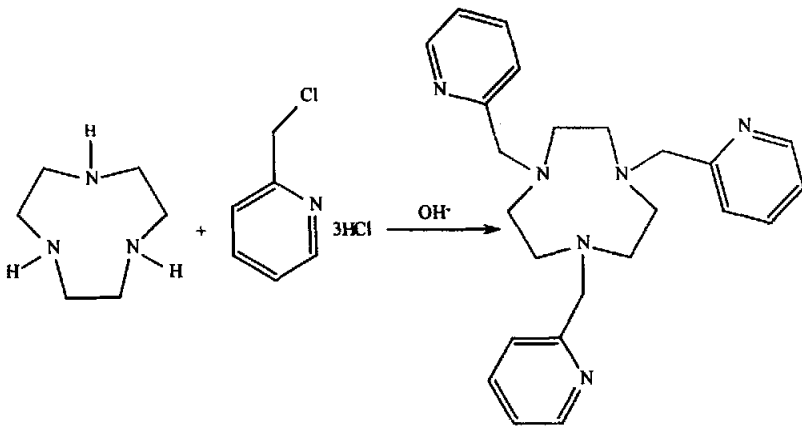
$$x = J/KT \quad (6-1)$$

在式(6-1)中,  $N$  为阿佛加得罗常数;  $K$  为波尔兹曼常数;  $\beta$  为波尔磁子;  $T$  为绝对温度;  $J$  为配合物(6-D)中两个锰原子之间的磁相互作用参数。使用最小二乘法技术使实验值与理论值达到最佳拟合, 得到相应的磁参数和拟合因子  $R (R = \sum [(\chi_M T)_{obs} - (\chi_M T)_{calc}]^2 / [(\chi_M T)_{obs}]^2)$ 。拟合结果为:  $J = -0.23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.098$ , 一致性因子  $R = 5.028 \times 10^{-5}$ 。  $J$  值为负值且很小, 说明金属锰离子之间有很弱的反铁磁相互作用。在配合物(6-D)中, 磁相互作用的传递可能是通过  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}]^+$  中的氧原子与  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH}_3)]^{2+}$  中氧上的氢原子之间的氢键以及两个单元中氧原子之间的弱相互作用。另一方面, 该拟合结果也充分地说明了在配合物(6-D)中, 两个锰原子的价态是不同的, 其中一个为二价( $S_1 = 5/2$ ), 另一个则是四价的( $S_2 = 3/2$ ), 磁性测试的结果与晶体结构的解析、电子光谱实验的结果是一致的。

## 第二节 以三-(2-吡啶甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷为配体的配合物的合成、结构与性质

### 1 配体三-(2-吡啶甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷(L·3HClO<sub>4</sub>)的合成<sup>[17]</sup>

合成配体 L·3HClO<sub>4</sub> 的化学反应方程式为：



准确称取脱去 HCl 的大环单体 TACN(1.29g, 10mmol), 将其溶解在 30mL 的水中。另称取 2-吡啶基甲基盐酸盐(4.92g, 30mmol), 加入到上述大环溶液中。在室温下进行搅拌, 同时在溶液中加入最少量的 NaOH, 直到溶液的 pH 值在 11 左右。在这期间, 有红色的油状物体出现, 将混合物静止, 有红色胶状物沉淀下来, 除去上层的清液得到固体物质。用冷水洗涤固体物质数次, 干燥。将干燥好的固体物溶解在二氯甲烷中(200mL)并用 CaO 干燥。随后将溶剂二氯甲烷利用旋蒸除去, 得到红色的油状物质, 将其溶解在大约 15mL 的无水乙醇中, 缓慢地滴入 HClO<sub>4</sub>, 边滴加边搅拌, 有大量略带黄色的固体物质沉淀下来。一直滴加 HClO<sub>4</sub>, 直到没有固体物质出现为止。将混合物过滤, 用无水乙醇和无水乙醚洗涤, 最后得到浅黄色的固体粉末。产量 3.53g, 产率 43%。

## 2 配合物的合成

### 2-1 配合物 [NiL](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6-E)的合成

称取 Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.178g, 0.5mmol), 溶解在 10mL 水中。另外称取 L·3HClO<sub>4</sub> 0.383g, (0.5mmol), 用 10mL 的无水甲醇溶解。将无水甲醇溶液滴加到上述水溶液中,

表 6-11 配合物 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_8$
Formula weight	660.15
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Crystal system	Trigonal
space group	P3
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	17.229(3)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	7.941(3)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	120
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	2041.5(10)
$Z$	3
$\rho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.611
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.970
$F(000)$	1026
Crystal size [mm]	$0.30 \times 0.25 \times 0.20$
$\theta$ range for data collection	1.36 - 26.42
Limiting indices	$-21 \leq h \leq 19, -20 \leq k \leq 21, -7 \leq l \leq 9$
Reflections collected / unique	10692 / 4044 [ $R(\text{int}) = 0.0422$ ]
Completeness to $\theta$ [%]	93.1
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8297 , 0.7596
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F_2$
Data / restraints / parameters	4044 / 25 / 398
Goodness-of-fit on $F^2$	0.938
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0799, wR_2 = 0.2063$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0924, wR_2 = 0.2203$
Extinction coefficient	0.005(3)
Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	0.936 , -0.623

同时进行搅拌,观察到有红棕色的沉淀产生。滴加完毕之后仍继续搅拌,溶液仍为浑浊。将搅拌持续3到4个小时,沉淀增多。停止搅拌,过滤,将得到的浅黄色的滤液在室温下静止,约一周后得到适合X-射线衍射的蓝色的块状晶体。元素分析的结果为(%): 43.05 (43.63); H: 4.55 (4.54); N: 12.89 (12.72),括号为理论值。元素分析的结果与晶体结构分子式  $C_{24}H_{30}Cl_2N_6NiO_8$  相一致。

### 3 配合物的晶体结构

#### 3-1 配合物 $[NiL] \cdot (ClO_4)_2$ (6-E) 的晶体结构

表 6-12 配合物  $[NiL] \cdot (ClO_4)_2$  的部分键长(A)和键角( $^\circ$ )

Ni(1)-N(1)	2.102(7)	N(3)-C(9)	1.304(15)
Ni(1)-N(2)	2.104(8)	N(3)-C(13)	1.405(16)
Ni(2)-N(3)	2.043(10)	N(4)-C(15)	1.365(17)
Ni(2)-N(4)	2.108(9)	N(4)-C(14)	1.479(13)
Ni(3)-N(5)	2.088(8)	N(4)-C(16)#4	1.532(16)
Ni(3)-N(6)	2.089(9)	N(5)-C(17)	1.326(15)
N(1)-C(1)	1.323(14)	N(5)-C(21)	1.401(15)
N(1)-C(5)	1.342(14)	N(6)-C(22)	1.494(14)
N(2)-C(7)	1.435(15)	N(6)-C(24)#6	1.502(15)
N(2)-C(6)	1.517(14)	N(6)-C(23)	1.503(15)
N(2)-C(8)#2	1.529(14)	C(1)-C(2)	1.422(19)
N(1)#2-Ni(1)-N(1)	97.4(3)	N(3)-Ni(2)-N(4)	84.0(4)
N(1)#1-Ni(1)-N(2)#1	83.1(3)	N(3)#4-Ni(2)-N(4)	168.4(4)
N(1)#2-Ni(1)-N(2)#1	95.7(3)	N(4)-Ni(2)-N(4)#3	84.4(4)
N(1)#2-Ni(1)-N(2)	166.7(3)	N(5)-Ni(3)-N(5)#6	96.0(3)
N(2)#1-Ni(1)-N(2)	83.6(3)	N(5)#6-Ni(3)-N(6)#5	95.6(4)
N(1)#1-Ni(1)-N(2)#2	166.7(3)	N(5)-Ni(3)-N(6)	83.4(3)
N(3)#3-Ni(2)-N(3)	97.1(3)	N(6)#5-Ni(3)-N(6)	85.1(3)
N(3)#3-Ni(2)-N(4)	94.1(4)	N(6)-Ni(3)-N(6)#6	85.1(3)

配合物(6-E)的晶体结构数据列于表 6-11 中。部分键长和键角列于表 6-12 中。

配合物(6-E)的晶胞中包含有三个各占 1/3 价的 Ni 单元和一个高氯酸根，因此配合物的化学式可以写成  $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 。中心镍原子为六配位，联接六个氮原子，其中三个来自于大环 TACN，另外三个来自三个侧臂 2-吡啶基甲基，因此镍处于畸变的八

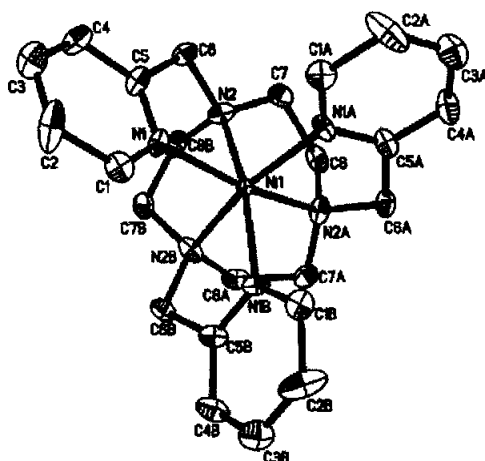


图 6-13 配合物(6-E)中  $[\text{NiL}]^{2+}$  晶体结构

面体结构当中。图 6-13 表示了其中一个  $[\text{NiL}]^{2+}$  晶体结构。三个 Ni 单元中，大环 TACN 中氮与镍原子的平均 Ni-N 键长为  $2.104(8)\text{\AA}$ ，略微大于 2-吡啶甲基中氮与镍原子的平均 Ni-N 键长  $2.102(7)\text{\AA}$ ，在另外两个  $[\text{NiL}]^{2+}$  单元中，Ni-N<sub>TACN</sub> 键和 Ni-N<sub>pyr</sub> 键的平均键长分别为  $2.108(9)\text{\AA}$ 、 $2.089(9)\text{\AA}$  和  $2.043(1)\text{\AA}$ 、 $2.088(8)\text{\AA}$ ，可见三个  $[\text{NiL}]^{2+}$  单元中，Ni-N 键的键长非常接近。在配合物(6-E)的晶胞中，与配合物(6-A)至(6-D)一样，也存

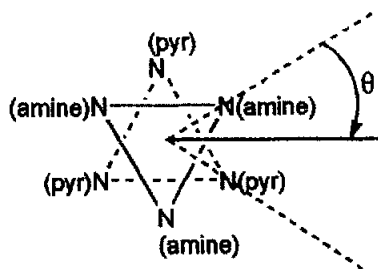


图 6-14 扭转角  $\theta$  的定义

在一个准  $C_3$  轴，如果沿  $C_3$  轴往下看，即 TACN 中的三个 N 原子在下部，而三个 2-吡啶甲基中氮原子在上部，则发现上下两部分的氮原子是不重叠在一起的，他们之间



有一定的扭转。如果定义扭转角为  $\theta$  (见图 6-14, 当  $\theta = 0^\circ$  时为三角双锥构型; 当  $\theta = 30^\circ$  时为八面体构型), 则在配合物(6-E)中, 其大小为  $23.4^\circ$ , 说明中心镍原子的配位构型偏离理想的八面体构型有一定的程度。表 6-13 列出了配合物(6-E) 与相关配合物的

表 6-13 配合物(6-E)的 M-N 键长及  $\theta$  值与相关配合物的比较

Complexes	M-N(TACN)	M-N(pyridine)	$\theta$	Coordination sphere	Ref.
$[\text{MnL}]^{2+}$	2.285(6)	2.213(6)	9.8	Pseudotrigonal prism	[17]
$[\text{FeL}]^{2+}$	2.02(6)	1.98(6)	24.5	Pseudooctahedron	[16]
$[\text{CoL}]^{3+}$	1.98(6)	1.96(9)	28.7	Octahedron	[16]
$[\text{NiL}]^{2+}$	2.054(5)	2.109(5)	23.4	Pseudooctahedron	this work
$[\text{Cu1L}]^{2+}$	2.154(2)	2.107(8)	26.6	Pseudooctahedron	[53]
$[\text{Cu2L}]^{2+}$	2.138(5)	2.139(5)	27.5	Octahedron	[53]
$[\text{ZnL}]^{2+}$	2.154(2)	2.139(8)	21.7	Pseudooctahedron	[53]

M-N 键长、扭转角的大小及中心原子的配位构型。从表中可以看出, 当配体与半径较大的金属离子配位时, 配体 L 倾向于采用三角双锥的构象以减小配体在配位时的应力, 这种现象在 1,4,7-三氮杂环壬烷- $\text{N,N',N''}$ -三乙酸盐作为配体与过渡金属离子配位时也被观察到<sup>[7-10]</sup>。在配合物(6-E)的晶胞堆积图中, 由高氯酸根中的氧原子与配体 L 中的氢原子形成的氢键  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$  将晶体联接成了三维结构, 如图 6-15 所示。

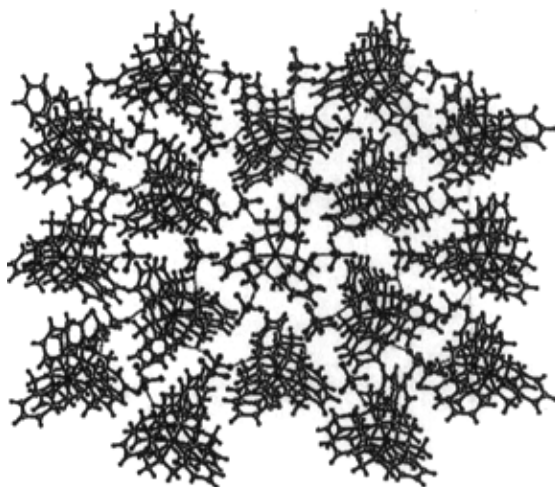


图 6-15 配合物(6-E)的晶胞堆积图

## 4 配合物的性质

### 4-1 配合物的红外光谱

配合物的红外光谱在  $1610\text{cm}^{-1}$ 、 $1550\text{cm}^{-1}$  及  $1400\text{cm}^{-1}$  到  $1500\text{cm}^{-1}$  的范围内均有中等强度的吸收峰, 该吸收带可以指派为侧臂 2-甲基吡啶基中吡啶环的红外振动, 相对自由的吡啶环的红外吸收, 该吸收带发生了一定的红移, 说明吡啶环中的氮原子参与了配位。同时, 谱图在  $1100\text{cm}^{-1}$  左右出现的宽大的强吸收峰则证实了晶体中高氯酸根离子的存在, 与晶体解析结果是一致的。

### 4-2 配合物的紫外-可见光谱图

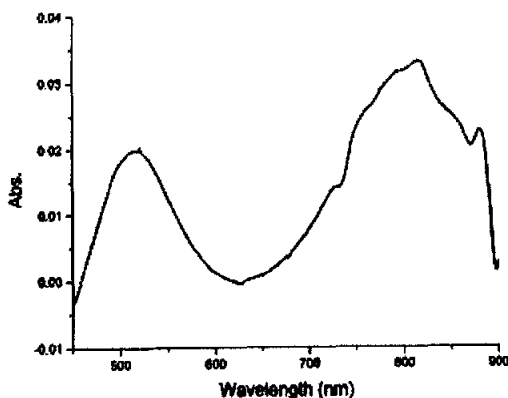


图 6-16 配合物(6-E)的电子吸收光谱图

配合物(6-E)的电子吸收光谱是以 DMF 为溶剂在室温下测得, 如图 6-16 所示。从图中可看出, 配合物在  $521\text{nm}(19194\text{cm}^{-1})$ 、 $817\text{nm}(12240\text{cm}^{-1})$  处出现两个吸收峰。二价镍离子  $\text{Ni(II)}(3d^8)$  在具有  $O_h$  对称性的八面体配位环境中,  $d-d$  电子跃迁在紫外-可见吸收光谱中应该出现三个吸收峰, 分别对应于能级跃迁  $\nu_3: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ;  $\nu_2: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  和  $\nu_1: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  [54]。根据能级跃迁能量的大小与吸收峰位置的关系, 可将配合物(6-E)出现的两个吸收带分别指派为:  $521\text{nm}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  ( $\nu_3$ );  $817\text{nm}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  ( $\nu_2$ )。我们注意到在配合物的吸收峰中, 未出现  $\nu_1$  频率的吸收带, 即  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  的能级跃迁。为了得到  $\nu_1$  值, 我们以  $\nu_2$  和  $\nu_3$  为初始值, 并利用如下的能级跃迁公式:

$$\nu_1 = 10D_q = d$$

$$\nu_3 + \nu_2 = 30 D_q + 15B; \nu_3 - \nu_2 = 2Q, (Q = 1/2[(15B - 0.6d)^2 + 0.64d^2]^{1/2})$$

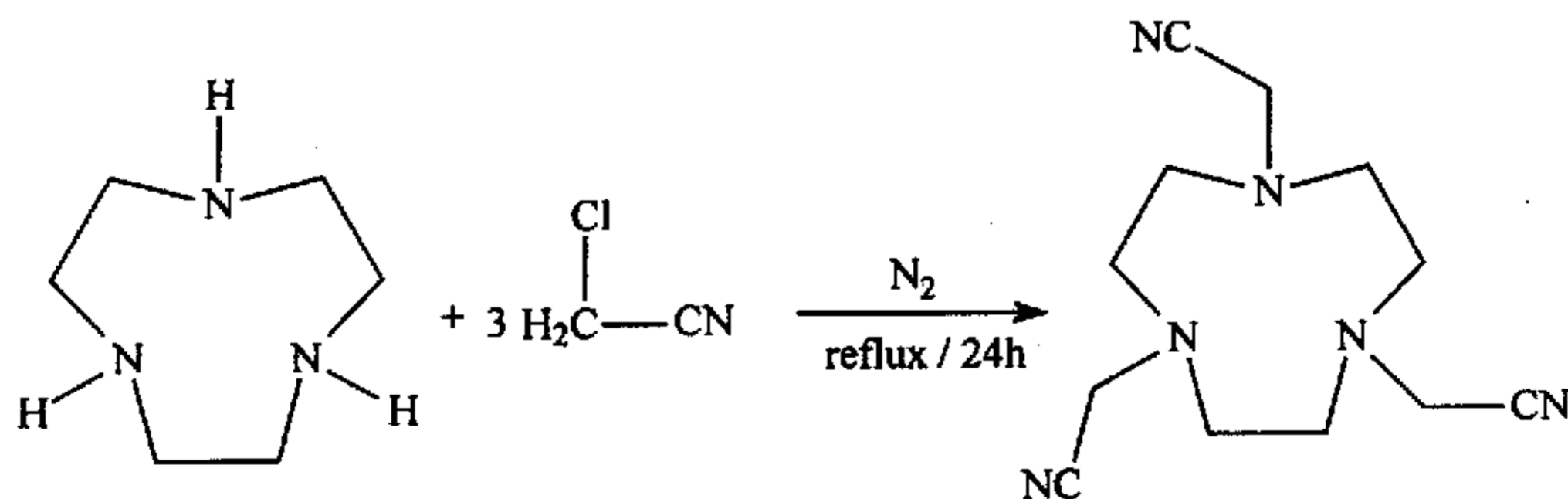
将  $\nu_2 = 12240\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 19194\text{cm}^{-1}$  代入上式中, 得到电子斥力常数  $B = 689\text{cm}^{-1} = 14514\text{nm}$ , 第一允许的自旋跃迁能  $D_q = 659\text{cm}^{-1} = 15175\text{nm}$  和  $\nu_1 = 6590\text{cm}^{-1} = 1518\text{nm}$ 。由计算得到的在  $1518\text{nm}$  处应出现的吸收峰就指派为  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  的能级跃迁。由得到的配合物的电子斥力常数  $B$  与  $\text{Ni(II)}$  自由离子的  $B$  值( $1038\text{cm}^{-1}$ )的比  $\beta = B_{\text{compound}} / B_{\text{free ion}}$  称为电子云重排比值, 其大小为  $689/1038 = 0.63$ , 该值表明当  $\text{Ni(II)}$  与配体配位以后, 其核外电子云离域程度较自由离子的要大, 说明镍离子与配位的氮原子之间有一定的共价成分<sup>[54]</sup>。

### 第三节 以三-(2-氰基甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷为配体的配合物的合成、结构与性质

在以往的认识中,利用 TACN 来合成具有多维拓扑结构的超分子体系时,人们首先考虑的是利用具有直线形结构的二齿配体,如 4,4'-联吡啶<sup>[55]</sup>、对苯二甲酸以及在上一章节用到的金属氰化物,如二氰合银、二氰合金<sup>[56]</sup>,将构筑模块 $[M(TACN)]^{m+}$ 或者 $[M(Me_3TACN)]^{m+}$ 等利用 O 或 N 原子与金属离子的配位作用以及桥联配体之间的  $\pi - \pi$  相互作用、金属与金属之间的相互作用和氢键等联成二维或三维的超分子拓扑结构。也就是说,在合成含有 TACN 骨架的多维体系时,仍然需要与 TACN 无关的桥联配体的桥梁作用。2002 年,英国诺丁汉大学的 Schröder 教授合成了一系列带有氰基 $-(CH_2)_n-CN$  ( $n = 2 \sim 4$ )为侧臂的 TACN 衍生物,并用该类衍生物为配体,在没有桥联配体的情况下,与  $AgBF_4$  及  $AgBF_6$  作用,合成一系列含银的二维和三维超分子体系,该类配合物在无机晶体工程学的研究中具有重要意义<sup>[57]</sup>。由此, Schröder 教授开辟了另一条以 TACN 为构筑骨架合成多维结构的配位聚合物的新方法。在这样的思想启发下,我们也利用 TACN 为母体合成了带有 $-CH_2-CN$ 取代基的配体,并利用该配体与过渡金属离子作用,合成了一个含金属铜的配合物,并解析了晶体结构,同时,其基本性质也得到表证。

#### 1 配体三-(2-氰基甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷(L)的合成<sup>[58]</sup>

合成配体三-(2-氰基甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷(L)的化学反应方程式为:



准确称取制备成氢溴酸盐的大环 TACN·3HBr(3.0g, 8.07mmol), 将其溶解在 150mL 的无水乙醇中, 之后将溶液转移到 250mL 的三口烧瓶中; 另外准确称取 1.9g(25.2mmol)的氯代乙腈加入到上述乙醇溶液中, 再在溶液中加入 10g(0.099mol)的

三乙基胺,此时溶液的颜色应该是透明的并略显浅黄色。将混合好的体系在通氮气的条件下回流 24 个小时,在回流过程中,溶液的颜色逐渐变成红色(在回流中要保证体系是在氮气的气氛中,否则在回流过程中,溶液的颜色是不发生变化的。因此氮气气流要控制的稍大点,并在体系中补充少许不断挥发掉的乙醇和三乙基胺),将红色的溶液自然冷却,用旋转蒸发除去溶剂乙醇和残留的三乙基胺,得到红色的油状物,油状物当中掺杂有反应生成的三乙基胺溴酸盐( $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HCl}$ ),将该油状物溶解在 100mL 的氯仿中,并用每次 100mL 的蒸馏水洗涤,洗涤到三氯甲烷溶液略显浅黄色为止。将三氯甲烷溶液用无水硫酸镁干燥,过滤,旋蒸除去三氯甲烷,得到黄色的油状物,将油状物转移到密闭的圆底烧瓶中置于冰箱中过夜,最后得到浅黄色的片状粉末。产量: 1.05g; 产率: 52%。用 KBr 压片得到红外光谱数据: 在  $2950\text{cm}^{-1}$  和  $2800\text{cm}^{-1}$  有中等强度的吸收,表明为衍生基团  $-\text{CH}_2-\text{CN}$  中  $-\text{CN}$  的伸缩振动。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  数据为:  $\delta = 2.85$  处出现单重峰;  $\delta = 3.59$  处出现单重峰。二者强度比为 2:1,可分别指派为 TACN 环中每两个氮原子之间亚甲基的十二个氢和三个  $-\text{CH}_2-\text{CN}$  中  $-\text{CH}_2-$  的六个氢。IR 和  $^1\text{H NMR}$  结果表明合成出的配体纯度符合要求,可用于下一步配合物的合成。可以将配体配置成 0.1mol/L 的甲醇溶液留待下一步配合物合成的应用。

## 2 配合物的合成

### 2-1 配合物 $[\text{CuL}'](\text{ClO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (6-F) 的合成

称取 0.5mmol(0.185g)的  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在蒸馏水中,搅拌。量取 5mL 配置成 0.1mol/L 的含有配体 L 的甲醇溶液并滴加到上述溶液中去,滴加过程中溶液不断有暗绿色的沉淀产生,滴加完毕后,继续搅拌约 2 个小时,浑浊液体的颜色稍微加深,但沉淀并未溶解。然后将混合物加热回流,在回流过程中,溶液颜色变为暗蓝色,沉淀有少许溶解,但并未完全,停止加热,自然冷却以后在混合物中加入少量的  $\text{NaClO}_4$ ,过滤,除去未溶解的沉淀,滤液为蓝色的澄清液体,静止在室温下约一个月后,得到适合于 X-射线衍射的蓝色的块状晶体。元素分析的结果为 (%): C: 29.06 (28.92); H: 4.55 (4.48); N: 14.89 (14.46), 括号为理论值。元素分析的结果与晶体结构分子式  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_{10.50}$  相一致。

### 2-2 配合物 $[\text{CuL}'](\text{ClO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})$ 的晶体结构

配合物(6-F)的晶体结构数据列于表 6-14 中。部分键长和键角列于表 6-15 中。

配合物(6-F)的晶体结构中包含有一个金属铜离子中心,两个高氯酸根和一个结晶

表6-14 配合物[Cu L']( $\text{ClO}_4$ )·( $\text{H}_2\text{O}$ )的晶体学数据及结构分析参数

Empirical formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_{10.50}$
Formula weight	580.85
Temperature [K]	293(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
space group	Pbca
$a$ [Å]	16.647(4)
$b$ [Å]	16.431(5)
$c$ [Å]	18.107(6)
$\beta$ [°]	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4953(2)
$Z$	8
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.558
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.158
F(000)	2392
Crystal size [mm]	0.30 × 0.26 × 0.20 mm
$\theta$ range for data collection	2.45 - 25.00
Limiting indices	-19 ≤ $h$ ≤ 19, -15 ≤ $k$ ≤ 19, -12 ≤ $l$ ≤ 21
Reflections collected / unique	18940 / 4209 [R(int) = 0.1229]
Completeness to $\theta$ [%]	96.5
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000, 0.864767
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4209 / 244 / 382
Goodness-of-fit on $F^2$	1.040
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0830$ , $wR_2 = 0.1599$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.1598$ , $wR_2 = 0.1920$
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>3</sup> ]	0.605, -0.464

表 6-15 配合物[Cu L'](ClO<sub>4</sub>)·(H<sub>2</sub>O)的部分键长(Å)和键角(°)

Cu(1)-N(5)	1.932(6)	N(2)-C(9)	1.474(10)
Cu(1)-N(6)	1.946(6)	N(2)-C(2)	1.480(11)
Cu(1)-N(3)	2.034(6)	N(2)-C(3)	1.482(11)
Cu(1)-N(2)	2.038(6)	N(3)-C(4)	1.458(12)
Cu(1)-N(1)	2.257(6)	N(3)-C(5)	1.459(12)
N(1)-C(1)	1.431(11)	N(3)-C(12)	1.472(10)
N(1)-C(7)	1.452(10)	N(4)-C(8)	1.129(10)
N(1)-C(6)	1.480(12)	N(5)-C(10)	1.244(10)
N(5)-Cu(1)-N(6)	103.1(3)	C(6)-N(1)-Cu(1)	102.6(5)
N(5)-Cu(1)-N(3)	164.4(3)	C(9)-N(2)-C(2)	113.3(8)
N(6)-Cu(1)-N(3)	83.4(3)	C(9)-N(2)-C(3)	112.3(7)
N(5)-Cu(1)-N(2)	83.5(3)	C(2)-N(2)-C(3)	111.8(9)
N(6)-Cu(1)-N(2)	161.1(3)	C(9)-N(2)-Cu(1)	104.7(5)
N(3)-Cu(1)-N(2)	86.1(3)	C(2)-N(2)-Cu(1)	110.3(5)
N(5)-Cu(1)-N(1)	106.1(2)	C(3)-N(2)-Cu(1)	103.7(6)
N(6)-Cu(1)-N(1)	110.9(3)	C(4)-N(3)-C(5)	112.5(9)
N(3)-Cu(1)-N(1)	84.2(2)	C(4)-N(3)-C(12)	113.3(7)
N(2)-Cu(1)-N(1)	83.5(2)	C(5)-N(3)-C(12)	109.1(7)
C(1)-N(1)-C(7)	110.9(7)	C(4)-N(3)-Cu(1)	107.0(6)
C(1)-N(1)-C(6)	112.3(10)	C(5)-N(3)-Cu(1)	109.0(6)
C(7)-N(1)-C(6)	115.7(8)	C(12)-N(3)-Cu(1)	105.6(5)
C(1)-N(1)-Cu(1)	103.4(5)	C(10)-N(5)-Cu(1)	114.4(5)
C(7)-N(1)-Cu(1)	111.0(5)		

水分子。图 6-17 表示了配合物(6-F)的阳离子单元的结构。从图中我们可以看出，三个衍生基团-CH<sub>2</sub>-CN 中有两个基团由于溶剂甲醇的水解化作用，其结构由原来的-CH<sub>2</sub>-CN 变为-CH<sub>2</sub>-C(NH)-OCH<sub>3</sub>，而第三个-CH<sub>2</sub>-CN 基团则未发生变化。中心铜原子为五配位，处于四方锥构型中。其中 TACN 中的 N(1)处于四方锥的轴向位置，

其键长 Cu(1)-N(1)为 2.257(6)Å, TACN 中另外两个氮原子 N(2)和 N(3)以及由-CH<sub>2</sub>-CN 变为-CH<sub>2</sub>-C(NH)-OCH<sub>3</sub> 中的两个亚氨基中的氮原子 N(5)和 N(6)占据四方锥的平面位置, 其键长平均值为 1.988(1)Å, 其中 Cu(1)-N(5) 键和 Cu(1)-N(6)键的键长分别为 1.932(6)Å 和 1.946(6)Å, 这两个键的键长与其它 Cu-N(N 原子为亚氨基-NH 中的 N) 键的键长是相近的。由 Addison 定义的  $\tau$  值的大小为 0.055, 说明中心铜离子处于一

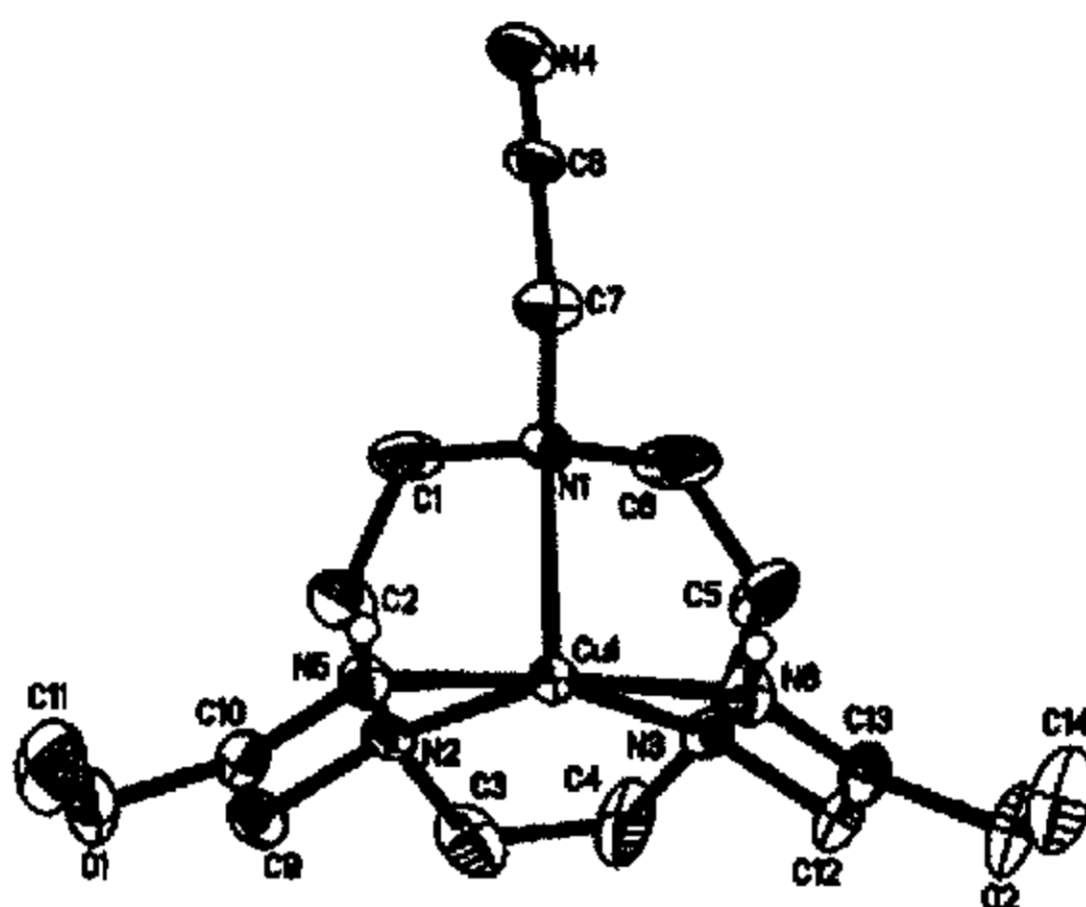


图 6-17 配合物(6-F)的阳离子 $[CuL']^{2+}$ 的分子结构图

种非常接近于理想的四方锥的配位环境中。在配合物(6-F)中, 由四个氮原子组成的平面的标准偏差为 0.0322Å, 铜离子偏离底平面的距离为 0.256(8)Å。轴向的 Cu(1)-N(1) 键并没有垂直于底平面, 而是与 N(2)和 N(3)及 N(5)和 N(6)组成的平面有一定的偏离, 偏离方向是向着底平面的方向, 偏离的角度为 18°。在配合物的晶胞堆积图中, 由高氯酸根中的氧原子与配体 L' 上的氢原子组成的 O...H-C 将分子连接成了二维的平面结构, 如图 6-18 所示。

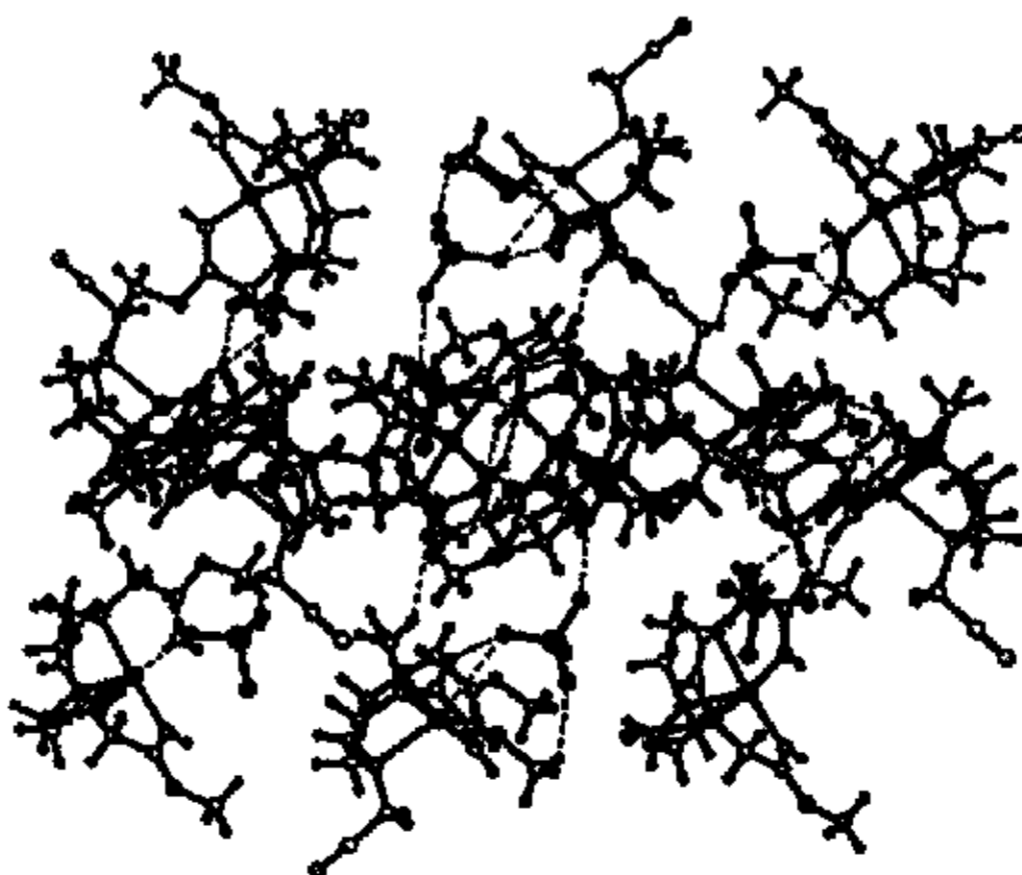


图 6-18 配合物(6-F)的晶胞堆积图



### 3 配合物的性质

#### 3-1 配合物(6-F)的合成与结构

在配合物(6-F)的合成过程当中，我们用到的配体是 L，即三-(2-氰基甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷，但是晶体结构解析的结果却表明，配体 L 在反应之后发生了变化，如图 6-19 所示，配体 L 在反应之后变成了 L'。在结构的解析过程中，我们起初认为 L 变成了 L''，

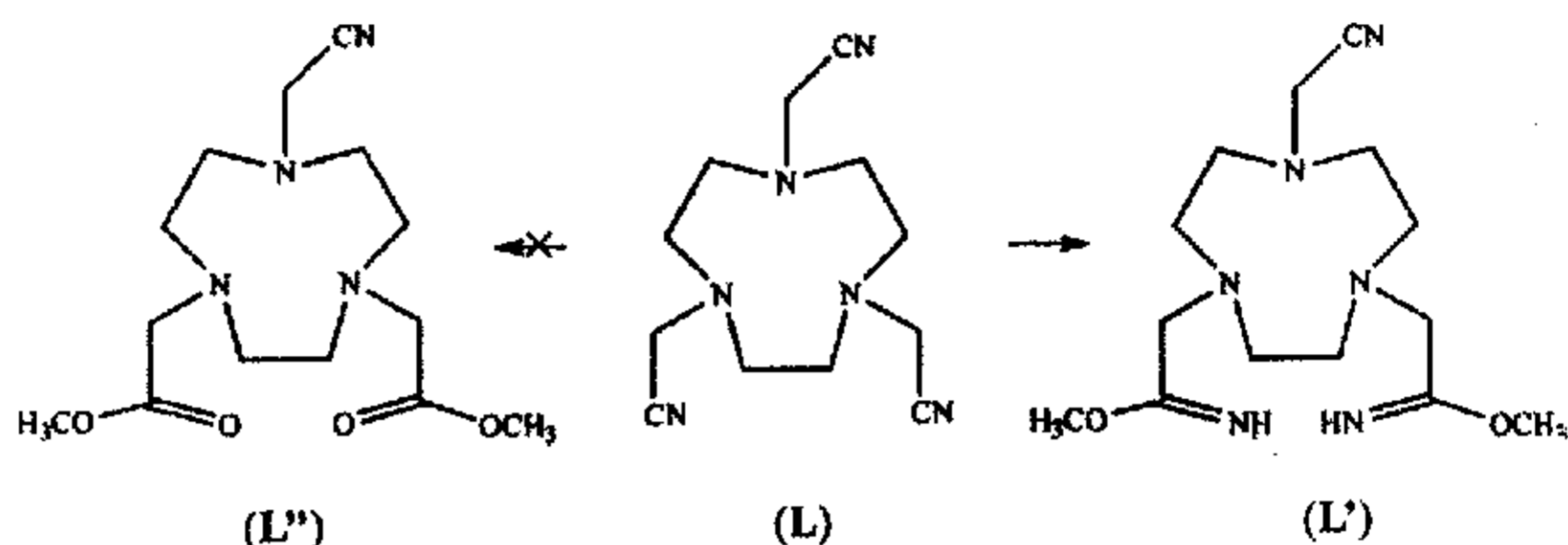


图 6-19 配体 L 在反应前后发生的变化

如图所示，但是根据反应体系的特点综合其他方面因素的考虑，我们认为由 L 变化为 L' 的可能性是不大的，其原因是：(1) 由晶体解析的结果看，将 L 处理为 L' 的结果更加趋于合理，结构解析因子 R 值(参阅表 6-13)在合理的范围内。但将 L 处理为 L'' 后，结构因子 R 值跳出正常范围，因此我们认为由 L→L' 是合理的。(2) 根据反应体系在开始时的原料和反应条件，并参考有关文献<sup>[59-61]</sup>，当含有-CN 的反应体系在加热并有金属的高氯酸盐存在时，-CN 基团在甲醇的水解作用和金属盐的催化作用下，非常容易由-CN 变为-C(NH)-OCH<sub>3</sub>，-C(NH)-OCH<sub>3</sub> 基团可以称为亚氨基醚，这种反应机理已经在药物化学和有机药物中间体的研究中得到证实，并发现由-CN 变为-C(NH)-OCH<sub>3</sub> 在药物中间体的合成中是非常有用的。(3) 根据得到的配合物(6-F)的红外光谱数据，在 3300cm<sup>-1</sup> 到 3500cm<sup>-1</sup> 波数内有强的宽峰出现，可确定为-C(NH)-OCH<sub>3</sub> 中亚氨基-NH 的伸缩振动，同时配合物在 2250 cm<sup>-1</sup> 和 2150 cm<sup>-1</sup> 两处出现的中等强度的尖锐吸收峰应归属为-CN 基团的伸缩振动，证实了-CN 基团的存在。从以上几点我们可以确定配体 L 在反应前后过程中，确实发生如图 6-17 的变化。另外一个问题就是为什么三个 -CN 基团中只有其中的两个发生变化而不是全部变化或者只有一个发生变化，我们认为这需要从生成的配合物的构型分析。当其中的两个发生变化时，配体 L' 与金属离子结合形成四方锥构型，从构型的能量角度来看，比较稳定。当三个-CN 基团全部发生

反应时,生成的配体与金属离子形成八面体或者三棱柱的构型,构象的能量较高。若只有其中一个发生变化,生成的配体与金属整合以后是四配位平面四方构型,虽然构象的能量很底,但是过渡金属铜离子倾向于较高配位数的整合,因此综合能量角度与金属离子的特点,得到五配位四方锥构型的配合物(6-F)是合理的。

为了更深入地了解由-CN变为-C(NH)-OCH<sub>3</sub>的过程,我们结合以往同行们的认识和文献的参阅,认识到在有机反应过程中,由含有氰基的底物 R-C≡N(R=Me, Et, CHCl<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Bu 和 CH<sub>2</sub>Ph),很容易因金属催化作用转变为其它的有机官能团。其实所谓的金属催化就是由醇羟基、水分子中的氧原子和氨中氮原子上的孤对电子对-C≡N 三键的亲核进攻,这种反应通常发生在有 Co<sup>III</sup>、Rh<sup>III</sup>、Ir<sup>III</sup>、Ru<sup>III</sup>、Pt<sup>II</sup> 或 Pd<sup>II</sup> 以及 Cu<sup>II</sup> 等离子的存在的条件下,氧或氮上的电子更容易对 C≡N 三键发生进攻<sup>[62-70]</sup>。因此,根据以上的认识,我们提出了以下生成配合物(6-F)的机理:

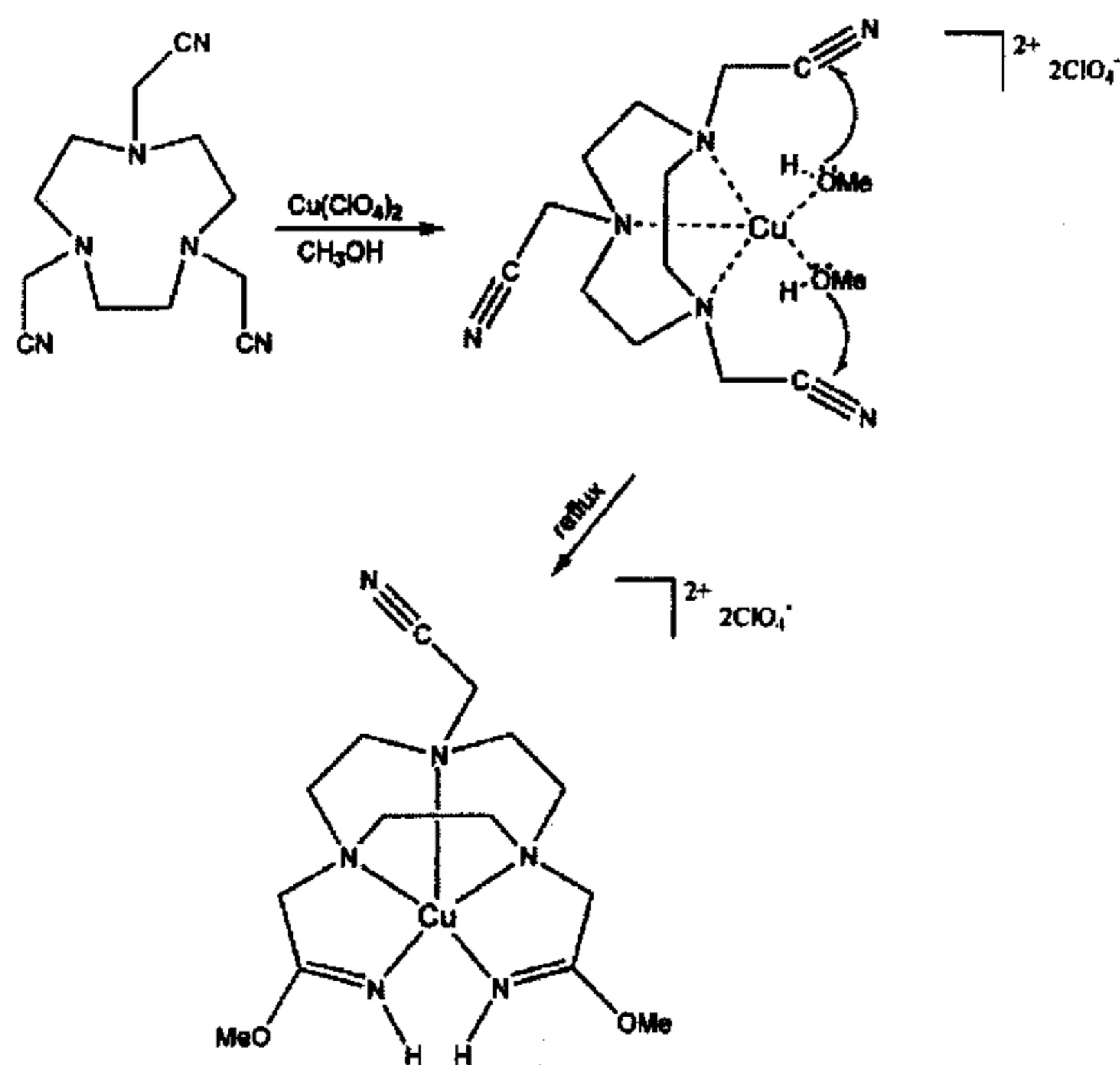


图 6-20 生成配合物(6-F)的可能机理

### 3-2 配合物(6-F)的电子吸收光谱

配合物(6-F)的电子光谱在室温下以 DMF 为溶剂测得。图 6-21 表示了配合物的 UV-vis 谱的实验结果。从图中可以看出,配合物在 668nm 处出现的宽吸收峰,可以

归属为金属铜离子  $\text{Cu(II)}$  在具有  $C_{4v}$  对称构型中的  $d_{xz}$ 、 $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  电子跃迁。

### 3-2 配合物(6-F)的 ESR 谱

在室温和低温 110K 温度分别对配合物(6-F) 固体样的 X-波段电子顺磁共振进行了测试。测试结果如图 6-22 所示。图中左图为室温曲线，右图为低温曲线。对比两

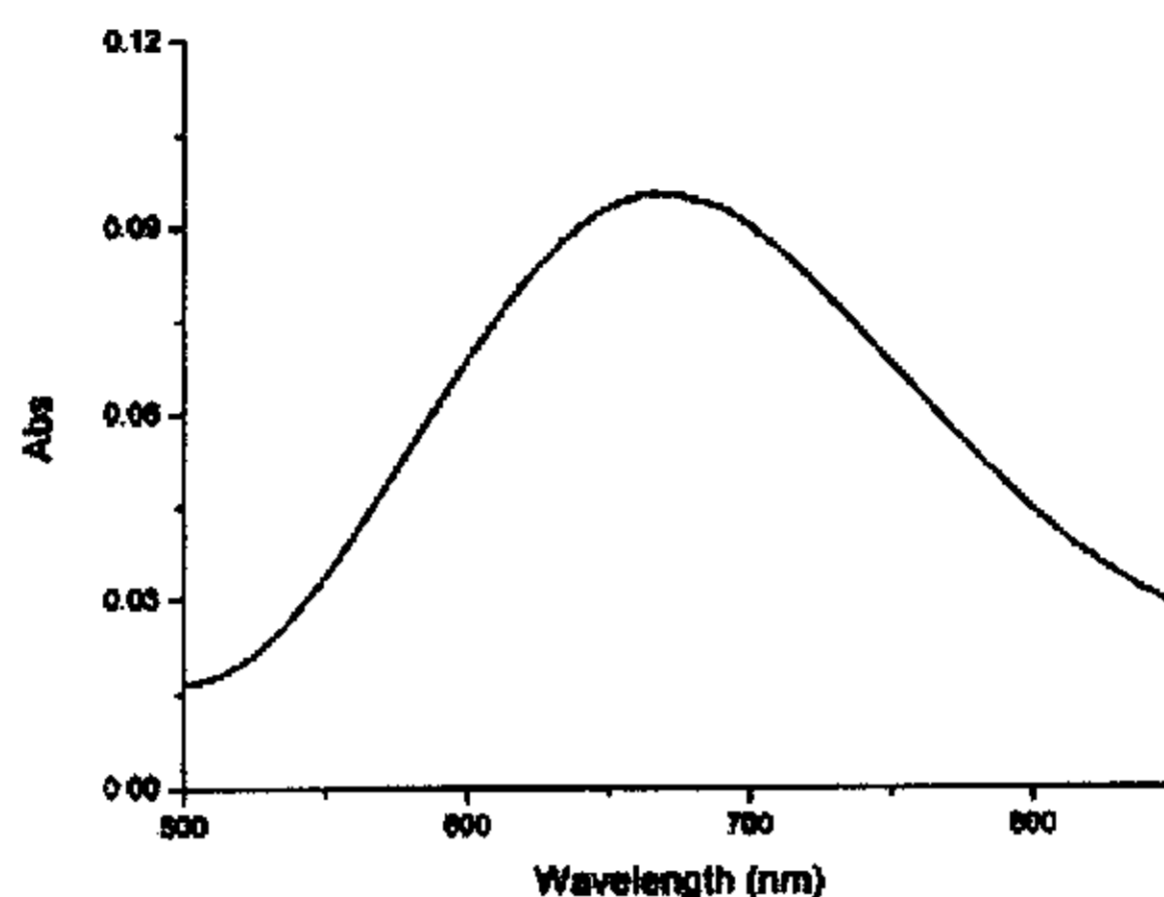


图 6-21 配合物(6-F)的 UV-vis 谱

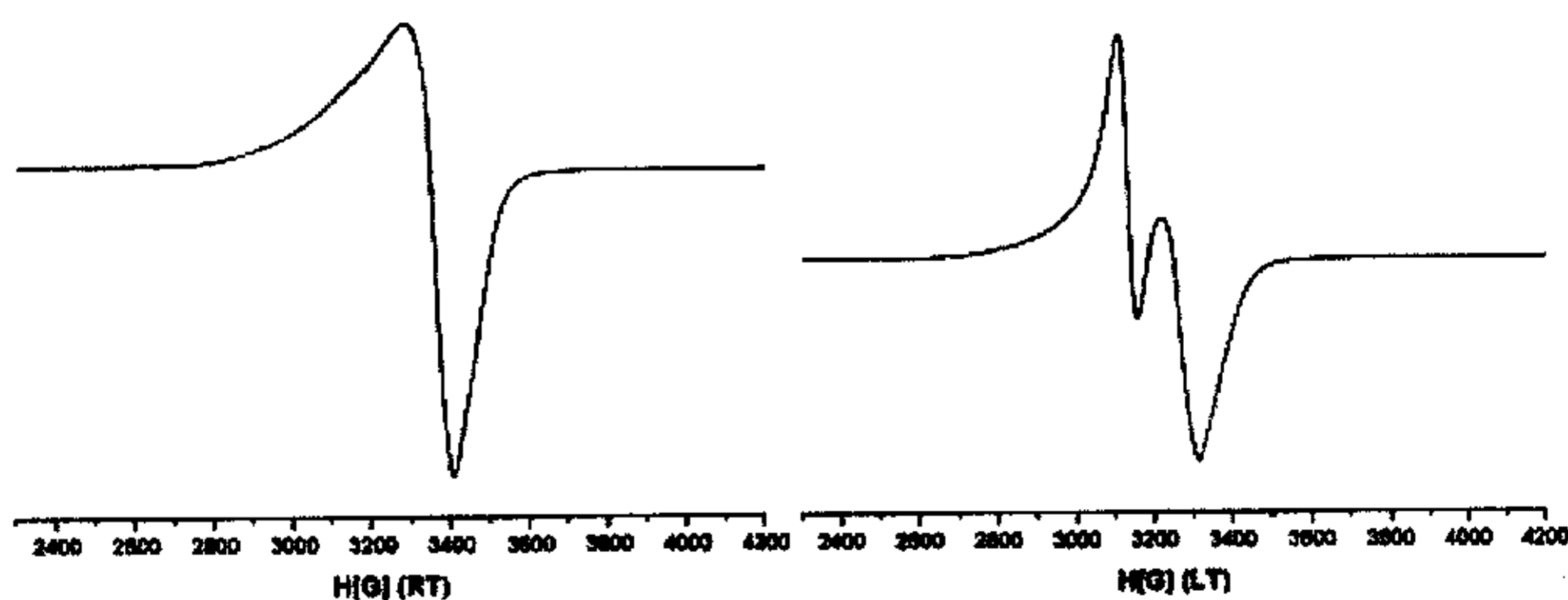


图 6-22 配合物(6-F)的 ESR 谱

个图的曲线，可以看出在低温下，配合物中铜离子的未成对电子在  $g_{\perp}$  方向与配位的氮核有超精细分裂偶合现象。利用公式  $h\nu = g\beta H$ ，对室温下的曲线进行了计算，计算结果为  $g_{\parallel} = 2.24$ ， $g_{\perp} = 2.08$ ，由结果可知， $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.023$ ，说明铜离子的未成对电子是位于  $d_{x^2-y^2}$  轨道上，与晶体结构中铜的畸变的拉伸四方锥构型相一致<sup>[71]</sup>。

金属离子在配合物中处于某种配位环境中时，由外层电子能级之间的跃迁产生的电子光谱实验数据与电子顺磁共振产生的实验数据存在一定的关系。结合电子光谱实验数据，参照文献处理方法，我们运用式(6-2)得到了配合物(6-F)中金属铜离子与周围

配位的 N 原子之间作用力的性质:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e - 8k_{\parallel}^2\lambda_0 / \Delta E_1 (^2B_1 \rightarrow ^2B_2) \\ g_{\perp} &= g_e - 8k_{\perp}^2\lambda_0 / \Delta E_2 (^2B_1 \rightarrow ^2E_2) \end{aligned} \quad (6-2)$$

式中  $\lambda_0$  表示自由 Cu(II) 离子的旋轨耦合常数,  $\lambda_0 = -828\text{cm}^{-1}$ ;  $g_e$  表示自由 Cu(II) 离子的  $g$  值, 大小为  $g_e = 2.023$ ;  $k_{\parallel}$  和  $k_{\perp}$  表示电子轨道的约化参数。在电子光谱实验中, 由于我们未能观察到  $^2B_1 \rightarrow ^2B_2$  及  $^2B_1 \rightarrow ^2E_2$  两个能级跃迁产生的吸收峰, 因此近似认为  $\Delta E = \Delta E_1 = \Delta E_2 = 668\text{nm} = 14970\text{cm}^{-1}$ , 将该值连同  $\lambda_0$ 、 $g_e$ 、 $g_{\parallel}$  和  $g_{\perp}$  一起代入式(6-2)中, 最后得到电子轨道的约化参数  $k_{\parallel} = 0.70$ ,  $k_{\perp} = 0.36$ 。该结果定性地说明在铜离子所处的四方锥构型中, 组成平面四边形的四个氮原子与铜离子之间基本是以共价键的方式键合, 而处于轴向位置的氮原子与铜离子之间的作用力中, 共价键的成分相对较少<sup>[72]</sup>。上述定性结果与晶体结构解析结果中, 平面氮原子与 Cu 原子的平均键长 1.988(1)Å 及轴向氮原子与 Cu 原子的键长 2.257(6)Å 的结果是一致的。

## 参考文献

- [1] Alexander V., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 273
- [2] Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495
- [3] Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017
- [4] Haselhorst G., Toetzel S., Strassburger A., Walz W., Wieghardt K., Nuber B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 83
- [5] Beissel T., Della V., B. S. P. C., Wieghardt K., Boese R., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1736
- [6] Arishima T., Hamada K., Takamoto, S., *Nippon Kagaku Kaishi* **1973**, *11*, 19
- [7] Takahashi M., Takamoto, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, *50*, 3413
- [8] van der Merwe M. J., Boeyens J. C. A., Hancock R. D., *Znorg. Chem.* **1985**, *24*, 1208
- [9] van der Merwe M. J., Boeyens, J. C. A., Hancock R. D., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 3489
- [10] Wieghardt K., Bossek U., Chaudhuri P., Herrmann W., Menke B.C., Weiss J., *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4308
- [11] Wieghardt K., Bossek U., Guttman M., Weiss J., *Z. Naturforsch., B Anorg. Chem.*,

- Org. Chem.* **1983**, *38B*, 81
- [12] Sayer B. A., Michael J. P., Hancock R. D., *Znorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L63
- [13] Moore D. A., Fanwick P. E., Welch M. J., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1504
- [14] Schlager O., Wiegardt K., Grondey H., Rufinska A., Nuber B., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6440
- [15] Gahan L. R., Lawrence G. A., Sargeson A. M., *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 1119
- [16] Christiansen L., Hendrickson D. N., Toflund H., Wilson S. R., Xie C. L., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2813
- [17] Wiegardt K., Schöffmann E., Nuber B., Weiss J., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4877
- [18] Di Vaira M., Manni F., Stoppioni P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 126
- [19] Di Vaira M., Cosimelli B., Manni F., Stoppioni P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 331
- [20] Alcock N. W., Clarke A. J., Errington W., Jasceanu A. M., Moore P., Rawle S. C., Sheldon P., Smith S. M., Turonek M. L., *Supramol. Chem.* **1996**, *6*, 281
- [21] Fallis I. A., Farley R. D., Abdul Malik K. M., Murphy D. M., Smith H. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3632
- [22] Herebian D., Bothe E., Bill E., Weyhermüller T., Wiegardt K., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10012
- [23] Chun H., Verani C.N., Chaudhuri P., Bothe E., Bill., Weyhermüller T., Wiegardt K., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4157
- [24] Verani C.N., Bothe E., Burdinski D., Weyhermüller T., Flörke U., Chaudhuri P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2161
- [25] Chaudhuri P., Verani C.N., Bill E., Bothe E., Weyhermüller T.,; Wiegardt K., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213
- [26] Ghosh P., Bill E., Neese F., Weyhermüller T., Wiegardt K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1293
- [27] Ghosh P., Bill E., Weyhermüller T., Wiegardt K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3967
- [28] Herebian D., Bothe E., Neese F., Weyhermüller T., Wiegardt K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9116
- [29] Burdinski D., Birkelbach R., Gerdan M., Trautwein A. X., Wiegardt K., Chaudhuri P.,

- J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 963
- [30] Krebs C., Winter M., Weyhermuller T., Bill E., Wieghardt K., Chaudhuri P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1913
- [31] Mahapatra S., Halfen J. A., Wilkinson E. C., Que L. Jr., Tolman W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9785
- [32] Mahapatra S., Halfen J. A., Wilkinson E. C., Pan G., Cramer C. J., Que L. Jr., Tolman W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8865
- [33] Halfen J. A., Mahapatra S., Wilkinson E. C., Kaderli S., Young V. G. Jr., Que L. Jr., Zuberbuhler A. D., Tolman W. B., *Science* **1996**, *271*, 1397
- [34] Mahapatra S., Halfen J. A., Wilkinson E. C., Pan G., Wang X., Young V. G. Jr., Cramer, C. J., Que L. Jr., Tolman W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555
- [35] Sokol J. J., Hee A.G., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7656
- [36] Choi H.J., Sokol J. J., Long J. R., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1606
- [37] Sokol J. J., Shores M. P., Long J. R., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3052
- [38] Berseth, P. A.; Sokol, J. J.; Shores, M. P.; Heinrich, J. L.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 40
- [39] Shores M. P., Sokol J. J., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2279
- [40] Zhang L., Bu W. M., Yan S. P., Jiang Z. H., Liao D. Z., Wang G. L., *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1105
- [41] Han W., Li L., Liu Z. Q., Yan S. P., Liao D. Z., Jiang Z. H., Shen P. W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 591
- [42] Belal A. A., Farrugia L. J., Peacock R. D., Robb., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 931
- [43] Chin D.H., Sawyer D. T., Schaeffer W. P., Simmons C. T., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 752
- [44] Avdeef A., Costamagna J. A., Fackler J. P. Jr., *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1854
- [45] Stults B. R., Marianelli R. S., Day V. W., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1853
- [46] Bouwman E., Caulton K. G., Christou G., Folting K., Gasser C., Hendrickson D. N., Huffman J. C., Lobkovsky E. B., Martin J. D., Michel P., Tsai H.-L., Xue Z., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3463
- [47] Kajiwarra T., Ito T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3351

- [48] Reynolds R. A., Yu W. O., Dunham W. R., Coucouvanis D., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2721
- [49] Farrugia L. J., Macdonald N. M., Peacock R. D., Robb J., *Polyhedron*, **1995**, *15*, 541
- [50] Belal A. A., Chaudhuri P., Fallis I., Farrugia L. J., Hartung R., Macdonald N. M., Nuber B., Peacock R. D., Weiss J., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4397
- [51] McCarthy p. J., Bereman R. D., *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1909
- [52] Attia A. S., Pierpont C. G., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3051
- [53] Han W., Wang Z. D., Xie C. Z., Liu Z. Q., Yan S. P., Liao D. Z., Jiang Z. H., Cheng P., submitted to *J. Chem. Crystall.* in press
- [54] Cooper S. R., Rawle S. C., Hartman J.R., Hintsä E. J., Admans G. A., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1209
- [55] Xu J. Y., Gu W., Bian H. D., Bian F., Yan S. P., Jiang Z. H., Cheng P., Liao D. Z., *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 513
- [56] Han W., Yi L., Liu Z. Yan S. P., Cheng P., Liao D. Z., Jiang Z. H., submitted to *Eur. J. Inorg. Chem.* in press
- [57] Tei L., Blake A. J., Cooke P. A., Caltagirone C., Demartin F., Lippolis V., Morale F., Wilson C., Schröder M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1662
- [58] Tei L., Baum G., Blake A. J., Fenske D., Schröder M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2793
- [59] Lazarevski G., Vinkovic M., Kobrehel G., Dokic S., *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12201
- [60] Barbot F., *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 185
- [61] Pfau M., Felk A., Revial G., *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1549
- [62] Wada M., Shimohigashi T., *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 954
- [63] Paul P., Nag K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2373
- [64] Zanella A. W., Ford P. C., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 42
- [65] Zanella A. W., Ford P. C., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 700
- [66] Uchiyama T., Toshiyasu Y., Nakamura Y., Miwa T., Kawaguchi S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 181
- [67] Fanizzi F. P., Intini F. P., Maresca L., Natile G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 199

- [68] Fraccarollo D., Bertani R., Mozzon M., Belluco U., Michelin R. A., *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 15
- [69] Fanizzi F. P., Intini F. P., Natile G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 947
- [70] Casas J. M., Chisholm M. H., Sicilia M. V., Streib W. E., *Polyhedron* **1991**, *10*, 1573
- [71] Arriortua M. I., Mesa J. L., Rojo T., Debaerdemaeker T., Beltran-Porter D., Stratemeier H., Reinen D., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2976
- [72] Kahn O., *Struct. Bonding (Berlin)*, **1987**, *68*, 89 and references therein



## 结 论

基于以大环 TACN 及其衍生物为配体构成的配合物在生物模拟及分子磁性研究方面的重要意义, 本文合成了大环 TACN 和带有 N 取代基团的大环配合物, 选用多种多齿配体作为桥基, 设计、合成了十二个未见文献报道的配合物, 采用常规分析方法 (元素分析, 红外光谱, 紫外可见光谱等) 对合成的配合物进行了表征。利用 X-射线衍射晶体结构分析技术, 测定了十二个配合物的单晶结构。利用电子顺磁共振谱, 变温磁化率测定等, 研究了部分配合物的磁性。本论文工作的主要内容如下:

- 1 合成了两个以  $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$  为建筑模块, 通过金属氰化物构建形成的新颖空间结构的异双核配合物, 丰富了超分子化学的研究内容。
- 2 合成了两个以  $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$  为建筑模块, 通过  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  桥联的一维链状配合物, 解析了其中的晶体结构, 并对其磁性进行了研究, 磁性分析表明其中铜配合物中存在弱的铁磁相互作用, 而镍配合物存在弱的反铁磁相互作用。
- 3 合成了两个以  $[\text{Cu}(\text{TACN})_2]^{2+}$  为建筑模块, 通过  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  构建的高维配位聚合物, 解析了其中的晶体结构, 这类配位聚合物在以 TACN 为配体的超分子组装中少有报道。
- 4 以 TACN 为前体合成了三种类型的带有取代基团的 TACN 衍生物配体, 并利用它们合成了六个配合物, 解析了其单晶结构, 并对其基本性能进行了表征。

## 致 谢

本论文是在阎世平教授的悉心指导下完成的。从文章的选题到成文，都倾注着阎世平教授的大量心血。并且，在这三年中，无论在实验上还是生活中，一直得到阎世平教授无微不至的关心和帮助，在此谨向先生表示最诚挚的感谢。在工作中得到了廖代正教授、姜宗慧教授、程鹏教授、刘欣教授、杨光明教授的多方指导和热情帮助，借此机会向各位先生表示衷心的感谢和崇高的敬意。先生们渊博的学识、严谨的治学风尚、孜孜不倦的敬业精神和为人师表的道德风范是我受益终生。

感谢南开大学王宏根老师和宋海滨老师做的 X 射线结构分析测试工作，感谢顾文老师三年来对我实验的无私指导和关心帮助，感谢王文珍老师在部分 ESR 数据分析的帮助。感谢王庆伦老师在部分磁性测试和分析的帮助。感谢汪士彬和王圆方同学在部分电子光谱测试中的帮助，感谢边贺东、田金磊、谢明进等博士三年来对我实验的无私指导和关心帮助，感谢杨磊、李凌、边仿、王召东、梁茂、白丽霞、程采和李东娇等同学的帮助，感谢彭艺、李立存等老师的帮助，感谢科研组全体成员的帮助。

谨向所有关心和支持我的老师和同学致以最诚挚的谢意！

最后，感谢我在远方的父母和我的女友周丽颖，他们的爱和关怀是我完成学业的精神支柱。

韩伟

2004 年 5 月于南开大学

附：本人攻读硕士期间发表及在审论文

Synthesis and Characterization of Two Supramolecular Polymers  $[\text{CuAg}_4(\text{CN})_6(\text{tacn})]_n$  and  $[\text{CuAu}_2(\text{CN})_4(\text{tacn})]_n$  Generated from Metal-Metal Interactions (tacn = 1,4,7-triazacyclononane),

**Wei Han**, Long Yi, Zhan-Quan Liu, Wen Gu, Shi-Ping Yan, Peng Cheng, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, *Euro. J. Inorg. Chem.*, (Accepted, in press)

Structures and properties of two novel one-dimensional complexes bridged by 4,4-methylenebis(3,5-dimethylpyrazole),

**Wei Han**, Ling Li, Wen Gu, Zhan-Quan Liu, Shi-Ping Yan, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Pan-Wen Shen, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 228-231.

Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) and Nickel(II) Complexes Containing the 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclononane Ligand

**Wei Han**, Ling Li, Zhan-Quan Liu, Shi-Ping Yan, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, and Pan-Wen Shen *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 591-596

Synthesis, Structure and Spectroscopy of a Copper Complex of the Chiral Pendant-Arm Macrocycle N,N',N''-Tris[2S-2-Hydroxypropyl]-1,4,7-Triazacyclononane

**Wei Han**, Ling Li, Wen Gu, Zhan-Quan Liu, Shi-Ping Yan, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang and Peng Cheng, *J. Coord. Chem.*, (Accepted, in press)

Crystal Structures and Spectroscopic Properties of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with the Macrocycle 1,4,7-Tris(2-Pyridylmethyl)-1,4,7-Triazacyclononane

**Wei Han**, Zhao-Dong Wang, Cheng-Zhi Xie, Zhan-Quan Liu, Shi-Ping Yan, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Peng Cheng, *J. Chem. Crystall.*, (Accepted, in press)

*catena*-Poly[[dithiocyanatomanganese(II)]-di- $\mu$ -4,4'-methylenebis(3,5-dimethylpyrazole)]

**Wei Han**, Ling Li, Wen Gu, Zhan-Quan Liu, Shi-Ping Yan, Peng Cheng, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang and Pan-Wen Shen, *Acta Cryst. Sec. E.*, **2003**, *E59* m980-m981

A New One-Dimensional Copper Complex Bridged by Azide in Alternate End-On and End-to-End Coordination Mode,

**Wei Han**, Fang Bian, Shi-Ping Yan, Peng Cheng, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang (Submitted to *Acta Cryst. Sec. C*)

A New One-Dimensional Copper Complex Bridged by Thiocyanate  $\text{Cu}(\text{DACO})(\mu\text{-NCS})(\text{NCS})_n$

**Wei Han**, Fang Bian, Shi-Ping Yan, Peng Cheng, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang (Submitted to *Acta Cryst. Sec. E*)

A New Dinuclear Ruthenium Complex Bridged by Azide:  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-1,3-N}_3)_2(\text{Me}_2\text{SO})_6]$

Li-Xia Bai, **Wei Han**, Wen-Zheng Wang, Shi-Ping Yan, Xin Liu, Dai-Zheng Liao (Submitted to *Acta Cryst. Sec. E*)