

⑫ 420-426

第4期
1997年12月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 4
Dec., 1997

(5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯)·双(O,O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸根)

合铜(Ⅱ)的合成与晶体结构

谢 斌¹ 吴士业¹(四川轻化工学院基础部,轻工系¹,自贡 643033)06/4.12/1
TE624.8

本文首次报道了标题配合物 $[\text{Cu}(\text{hmtade})\{\text{SSP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2](\text{hmtade}=5,7,7,12,14,14\text{-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯})$ 的合成和晶体结构。该配合物属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。晶胞参数为: $a=0.9457(1)\text{nm}$, $b=1.3001(5)\text{nm}$, $c=1.3182(3)\text{nm}$; $\alpha=58.24(2)^\circ$, $\beta=73.65(2)^\circ$, $\gamma=66.27(3)^\circ$, $Z=1$, $R=0.059$, $R_w=0.067$ 。结构测定表明: $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSS}^-$ 为单齿配体, Cu^{2+} 与硫和氮形成了六配位的拉长的八面体配合物,该配合物分子具有中心对称性。对其热分解进行了讨论。

铜 配合物

关键词:

四氮杂大环

O,O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸根

晶体结构

差热分析

O,O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸的配合物可作为润滑油和燃油的抗氧化剂和耐磨剂。如果配合物中含氮时,将改变原有配合物的特性,可有效地缩减氧化作用^[1]。配合物中含简单氮配体的铜、锌、镍、锰和铅等的 O,O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸酯已有报道^[1~8],配合物中的 O,O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸根(RO)₂PSS⁻ 可以是非配位的,也可以是单齿配体或双齿配体(双齿配体又分为螯合型和桥连型双齿配体),甚至可以是三齿配体^[7,9]。金属为铜(Ⅰ)的配合物的构型一般为四配位^[1]。我们已报道了含四氮杂大环配体和 O,O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸根的六配位的铜(Ⅱ)和镍(Ⅱ)配合物 $[\text{M}(\text{hmtade})\{\text{SSP}(\text{OR})_2\}_2](\text{hmtade}=5,7,7,12,14,14\text{-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯}; \text{M}=\text{Cu(Ⅱ)} \text{ 或 } \text{Ni(Ⅱ)}; \text{R}=\text{Ph, 2-naphthyl, PhCH}_2\text{CH}_2 \text{ 或 cyclohexyl})$ ^[11,12]。本文将首次报道新标题化合物的合成和晶体结构,并讨论了它的热分解过程。

1 实验部分

1.1 仪器及测试条件

WC-1 型显微熔点仪,温度计未校正;Carlo-Erba1106 型元素分析仪;DDS-11A 型电导率仪,用无水 DMSO 作溶剂;Nicolet MX-1 型红外光谱仪,KBr 压片;Shimadzu UV-240 型紫外-可见光谱仪,CHCl₃ 作溶剂;Rigaku 热分析仪, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比,静态空气气氛,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,走纸速度 $10\text{mm}/\text{min}$,In 校正温度。用 Enraf-Nonius CAD4 型四圆衍射仪确定其晶体结

收稿日期:1997-05-06。 收修改稿日期:1997-07-15。

四川省教委重点科研课题资助项目。

• 通讯联系人。

第一作者:谢 斌,男,32岁,讲师。研究方向:金属有机和配合物。

构。

1.2 试剂和原料

P_2S_5 经甲苯洗涤和 $CaCl_2$ 真空干燥, DMSO 经 4A 分子筛干燥和重蒸, $PhCH_2CH_2OH$ 重蒸。其余试剂均为分析纯。根据文献^[13]合成了外消旋配合物 $[Cu(hmtade)](ClO_4)_2$ 。

将 22.2 g P_2S_5 (100 mmol) 悬浮于 50 mL 甲苯中, 加热到 60℃, 在搅拌下逐滴滴入 48.9 g $PhCH_2CH_2OH$ (400 mmol), 控制反应温度为 80~90℃, 于 35 min 内滴完; 在 ~110℃ 反应 50 min, 固体逐渐消失, 液体颜色加深; 再回流 1.5 h。冷却至室温, 在水浴冷却和激烈搅拌下滴入 14.6 g Et_3NH (200 mmol), 然后再滴入 25 mL 60~90℃ 的石油醚, 继续搅拌 10 min, 减压过滤, 自然干燥。用丙酮和石油醚(体积比为 1:1)重结晶, 活性碳脱色, 得 26.7 g 白色块状固体 $(phCH_2CH_2O)_2PSSNH_2Et_2$, 产率 65%, 熔点 82.5~83.0℃。

1.3 配合物的合成

将 1.56 g $(phCH_2CH_2O)_2PSSNH_2Et_2$ (3.8 mmol) 和 1.0 g $[Cu(hmtade)](ClO_4)_2$ (1.84 mmol) 溶于 170 mL 甲醇中。在水浴上回流 2.5 h, 减压浓缩到大约 40 mL, 自然冷却, 放置过夜, 减压过滤, 用少量的冷甲醇洗涤, $CaCl_2$ 上真空干燥, 得 1.35 g 浅紫红色微晶, 产率 76.2%, 熔点 151.0~152.0℃。 $C_{48}H_{68}N_4O_4P_2S_4Cu$ 计算值: C, 56.59; H, 6.73; N, 5.50。实测值: C, 56.19, H, 6.76; N, 5.39。

2 结果与讨论

2.1 摩尔电导

室温下配合物的 DMSO 溶液 (10^{-3} mol/L) 测得的摩尔电导值为 $37.96 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, 说明配合物为非电解质^[14], 即两个 $(phCH_2CH_2O)_2PSS^-$ 均处于配合物内界, 因此配体 $(phCH_2CH_2O)_2PSS^-$ 为单齿配体并与铜形成了配位键; 铜的配位数达到六。

2.2 红外光谱

配合物在 $681 cm^{-1}$ 的强吸收带和 $557, 551 cm^{-1}$ 的弱吸收带分别归属为 PSa 的不对称和对称伸缩振动, 而 (P)-O-C 和 P-O-(C) 的伸缩振动吸收带分别在 1182 和 $1011, 1000 cm^{-1}$ ^[2,7]; 四氮杂大环的 N-H 和 C=N 伸缩振动分别在 3120 和 $1642 cm^{-1}$ ^[15,16]。

2.3 电子光谱

从图 1 可知, 在 242 nm 的强吸收带为四氮杂大环的电荷转移跃迁^[7]; 但是配合物的铜到四氮杂大环的电荷转移吸收带 ($d \rightarrow \pi^*$)^[15] 被四氮杂大环配体本身的强电荷转移跃迁带所掩盖。与相应的镍配合物相比, 铜到配体 $(phCH_2CH_2O)_2PSS^-$ 的电荷转移跃迁带弱红移的 340 nm 附近^[11], 说明配位键 Cu-S 键略强于 Ni-S 键^[12]。

2.4 晶体结构

2.4.1 晶体学数据

$C_{48}H_{68}N_4O_4P_2S_4Cu$, $M = 1018.8$, 三斜晶

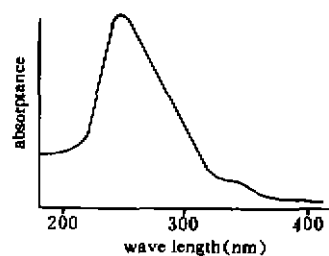


图 1 配合物的电子光谱

Fig. 1 Electronic spectra of complex

系,空间群为 $P\bar{1}$; 晶胞参数为: $a=0.9457(1)\text{ nm}$, $b=1.3001(5)\text{ nm}$, $c=1.3182(3)\text{ nm}$; $\alpha=58.24(2)^\circ$, $\beta=73.65(2)^\circ$, $\gamma=66.27(3)^\circ$. $V=1.2565\text{ nm}^3$; $D_c=1.337\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=1$, $R(000)=1012$, $\mu=6.536\text{ cm}^{-1}$.

从甲醇溶液中培养出深紫色单晶,选取外型大小为 $0.33\times 0.30\times 0.20\text{ mm}$ 的单晶,用 $\lambda=0.07107\text{ nm}$ 的 $\text{MoK}\alpha$ 射线,在石墨单色化的 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪上进行测定,在室温下以 $2\theta/\theta$ 扫描方式在 $2^\circ\leq\theta\leq 25^\circ$ 范围内收集到 4704 个衍射点,其中 3715 个为可观测衍射点,全部强度数据经 LP 因子校正,并经吸收校正。

晶体结构由直接法 (Multan82) 解出,根据 E-图首先确定了 Cu 原子的位置,其余非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的。对非氢原子的坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子在差值 Fourier 图中定位,氢原子未修正。最终偏离因子 $R=0.059$, $R_w=0.067$ 。在最终的差值 Fourier 图中,最高电子密度峰为 $753\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

全部计算是在 PDP/44 计算机上用 SDP 程序系统完成的。

2.4.2 结构描述

配合物的分子结构见图 2。非氢原子坐标及热参数列于表 1。主要的键长和键角分别列于表 2 和表 3。

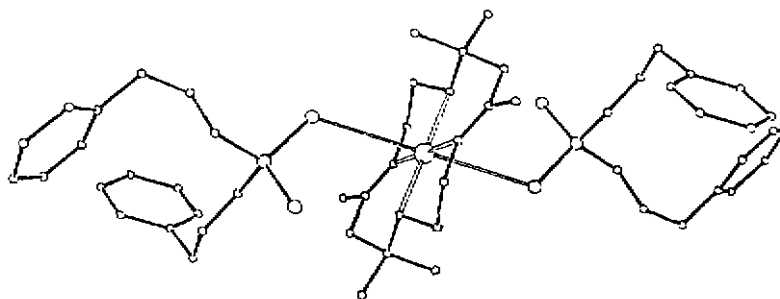


图 2 配合物的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of complex showing atomic numbering

晶体结构测定表明两个配体 $(\text{phCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSS}^-$ 均作为单齿配体对 Cu^{2+} 配位,形成了等长的 $\text{Cu}-\text{S}_2$ 键 ($0.3162(1)\text{ nm}$); 另外四个 N 原子还与 Cu^{2+} 配位,形成了两种等长的 $\text{Cu}-\text{N}$ 键 ($\text{Cu}-\text{N}_1$ 键键长为 $0.1984(3)\text{ nm}$, 而 $\text{Cu}-\text{N}_2$ 键键长为 $0.2002(5)\text{ nm}$), $\text{Cu}-\text{N}$ 键键长的差异主要是由于 N_1 为 sp^2 杂化,而 N_2 为 sp^3 杂化。因此 Cu^{2+} 的配位数为六。结合表 3 中的键角,由图 2 可知四个 N 原子和 Cu^{2+} 在一个平面内,整个配合物为具有中心对称的内消旋体, Cu^{2+} 位于对称中心上。

$\text{Cu}-\text{S}_2$ 键的键长大于四配位的 O,O'-二乙基二硫代磷酸的铜(II)配合物 $[\text{Cu}\{\text{SSP}(\text{OEt})_2\}_2\text{L}]$ 的 $\text{Cu}-\text{S}$ 键 ($\text{L}=\text{bipy}$ 时,分别为 $0.2347(3)$ 和 $0.2323(4)\text{ nm}$; $\text{L}=\text{2Pph}_3$ 时,分别为 $0.2453(2)$ 和 $0.2440(7)\text{ nm}$)^[1]。配合物 $[\text{Pb}\{\text{SSP}(\text{OEt})_2\}_2(\text{en})]$ 的 $\text{Pb}-\text{S}$ 配位键也达到 $0.329(2)\text{ nm}$ ^[2]。 $\text{Cu}-\text{S}_2$ 键较长的主要原因可能是由于四氮杂大环的直立甲基 C18 的强烈的空阻所致。另一个原因是由于 Cu^{2+} 存在 Jahn-Teller 效应,有大畸变。因此配位多面体的构型为拉长的八面体。

表1 非氢原子坐标和热参数
Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates and Thermal Parameters

atom	x	y	z	$U_{eq}(nm^2)$
Cu	0.0000	0.0000	0.0000	0.0408(5)
S ₁	0.2498(1)	0.8073(1)	0.3313(1)	0.0485(3)
S ₂	0.0788(1)	0.7493(1)	0.2467(1)	0.0480(3)
P	0.1285(1)	0.7583(1)	0.3755(9)	0.0376(3)
O ₁	0.2189(5)	0.6224(4)	0.4729(3)	0.068(1)
O ₂	-0.0335(3)	0.8003(3)	0.4451(3)	0.0461(8)
N ₁	0.2185(3)	-0.0064(3)	-0.0635(3)	0.0337(8)
N ₂	0.0205(3)	0.0756(3)	0.0918(3)	0.0337(7)
C ₁₁	0.2987(4)	-0.0372(4)	-0.1434(4)	0.037(1)
C ₁₂	0.2325(4)	-0.0762(4)	-0.2038(4)	0.040(1)
C ₁₃	-0.1242(4)	0.1563(4)	0.1310(3)	0.0358(9)
C ₁₄	0.1461(4)	0.1341(3)	0.0229(4)	0.0395(9)
C ₁₅	0.2785(4)	0.0383(4)	-0.0072(4)	0.0381(9)
C ₁₆	0.4612(5)	-0.0327(5)	-0.1884(4)	0.062(1)
C ₁₇	-0.0867(5)	0.1898(4)	0.2134(4)	0.048(1)
C ₁₈	-0.2000(4)	0.2785(4)	0.0235(4)	0.043(1)
C ₂₁	0.190(1)	0.5046(8)	0.5099(8)	0.046(1)
C ₂₂	0.2774(8)	0.3803(5)	0.6153(6)	0.065(2)
C ₂₃	0.2713(5)	0.4045(4)	0.7186(5)	0.046(1)
C ₂₄	0.4058(6)	0.3497(6)	0.7723(7)	0.069(2)
C ₂₅	0.3999(6)	0.3531(6)	0.8759(6)	0.086(2)
C ₂₆	0.2582(9)	0.3951(6)	0.9322(6)	0.082(2)
C ₂₇	0.1361(8)	0.4610(6)	0.8698(6)	0.071(2)
C ₂₈	0.1390(6)	0.4589(5)	0.7706(5)	0.056(2)
C ₃₁	-0.0386(5)	0.8190(5)	0.5440(4)	0.052(1)
C ₃₂	-0.2061(6)	0.8800(5)	0.5777(5)	0.055(1)
C ₃₃	-0.3067(5)	0.7970(4)	0.6192(4)	0.043(1)
C ₃₄	-0.2965(6)	0.6912(7)	0.7286(6)	0.067(2)
C ₃₅	-0.3885(8)	0.6145(8)	0.7636(8)	0.089(3)
C ₃₆	-0.4924(7)	0.6457(6)	0.6920(7)	0.073(2)
C ₃₇	-0.5042(6)	0.7510(5)	0.5832(5)	0.063(2)
C ₃₈	-0.4130(6)	0.8254(5)	0.5480(4)	0.051(1)

表2 主要键长(nm)
Table 2 Elected Bond Lengths(nm)

Cu—S2	0.3162(1)	C13—C17	0.1528(9)
Cu—S2'	0.3162(1)	C13—C18	0.1527(5)
Cu—N1	0.1984(3)	C14—C15	0.1504(6)
Cu—N1'	0.1984(3)	C21—C22	0.1560(1)
Cu—N2	0.2002(5)	C22—C23	0.1532(1)
Cu—N2'	0.2002(5)	C23—C24	0.1371(9)
P—S1	0.1962(2)	C23—C28	0.1350(7)
P—S2	0.1960(2)	C24—C25	0.1371(1)
P—O1	0.1586(3)	C25—C26	0.1387(9)
P—O2	0.1597(3)	C26—C27	0.1319(1)
O1—C21	0.1461(1)	C27—C28	0.1329(1)
O2—C31	0.1431(8)	C31—C32	0.1516(6)
N1—C11	0.1262(6)	C32—C33	0.1510(9)
N1—C15	0.1473(7)	C33—C34	0.1364(7)
N2—C13	0.1502(5)	C33—C38	0.1377(9)
N2—C14	0.1486(5)	C34—C35	0.1397(1)
C11—C12	0.1499(9)	C35—C36	0.1348(1)
C11—C16	0.1497(6)	C36—C37	0.1358(8)
C12—C13	0.1518(6)	C37—C38	0.1367(1)

由于配位键 Cu—S 较弱,使得键 P—S1 和 P—S2 的键长差异较小;另外一个原因可能是由于原子 S1、P 和 S2 之间存在共轭效应(S1—P—S2 的键角接近于 120°)。而形成了强配位键 Cu—S 的[Cu{SSP(OEt)₂}₂L]的 P—S 键较长而且差异较大(L=bipy 的 P—S 键分别为 0.1969(4)和 0.1984(3)nm;L=2Pph₃ 的 P—S 键分别为 0.1973(7)和 0.1967(2)nm)^[1];标题配合物的 P—S 键也比含单齿配体(Pr⁴O)₂PSS⁻的[Zn{SSP(OPr)₂}₂(en)](P—S 键键长分别为 0.2003(6)和 0.1974(6)nm)^[4]和含三齿配体(Pr⁴O)₂PSS⁻的四聚体配合物[Cu{SSP(OPr)₂}₂]₄(其中一种 P—S 键的平均键长为 0.2036(1) nm,另一种为 0.1972(8)nm^[10]的键长短;但与[Pb{SSP(OEt)₂}₂]₂(en)]的 P—S 键接近(除两个 P—S 键为 0.199(3)和 0.198(2) nm,其余均为 0.196(2)nm)^[7]。

从键长和键角可知,四氮杂大环除了 N1—C11 为典型双键外其余化学键均为单键。与外消旋加合物[Ni(hmtade)][Ni(cdc)₂][Ni(cdc)₂]的四氮杂大环的化学键相比,除 C11—C14 相等外,其余化学键均有所缩短(缩短 0.0002~0.0031 nm)^[13];四氮杂大环的键角除 N1—C11—C12、C17—C13—C18 和 N1—C11—C16 有所增大(增大 0.7~1.6°)外,其余的键角缩小 0.8~3.1°^[13]。

表 3 主要键角(度)

Table 3 Elected Bond Angles(deg.)

S2—Cu—S2'	180.00(0)	N2—C13—C17	110.2(3)
S2—Cu—N1	95.98(8)	N2—C13—C18	111.2(3)
S2'—Cu—N1	84.02(8)	C12—C13—C17	107.5(4)
S2—Cu—N2	81.41(8)	C12—C13—C18	111.3(3)
S2'—Cu—N2	98.59(8)	C17—C13—C18	109.5(4)
N1—Cu—N1'	180.00(0)	N2—C14—C15	107.5(4)
N1—Cu—N2	85.81(2)	N1'—C15—C14	108.7(3)
N1—Cu—N2'	94.2(2)	O1—C21—C22	118.0(1)
N2—Cu—N2'	180.00(0)	C21—C22—C23	110.7(7)
S1—P—S2	117.94(7)	C22—C23—C24	116.4(6)
S1—P—O1	106.0(2)	C22—C23—C28	124.0(6)
S1—P—O2	109.8(2)	C23—C24—C25	118.2(6)
S2—P—O1	112.0(2)	C24—C25—C26	120.2(7)
S2—P—O2	105.9(2)	C25—C26—C27	117.9(7)
O1—P—O2	104.6(2)	C26—C27—C28	120.3(7)
P—O1—C21	124.0(1)	C23—C28—C27	122.2(6)
P—O2—C31	120.5(3)	C24—C23—C28	118.7(7)
Cu—N1—C11'	128.4(2)	O2—C31—C32	108.6(5)
Cu—N1—C15'	109.5(4)	C31—C32—C33	112.9(5)
C11—N1—C15	122.0(3)	C32—C33—C34	121.6(6)
Cu—N2—C13	118.3(6)	C32—C33—C38	121.1(4)
Cu—N2—C14	105.1(4)	C34—C33—C38	117.3(6)
C13—N2—C14	116.3(4)	C33—C34—C35	120.3(7)
N1—C11—C12	121.1(4)	C34—C35—C36	120.8(6)
N1—C11—C16	123.7(6)	C35—C36—C37	119.4(8)
C12—C11—C16	115.2(5)	C36—C37—C38	119.9(7)
N2—C13—C12	107.2(3)		

2.5 差热分析

从图3可以看出配合物在155.4℃的强吸热峰对应于该配合物的熔点($T_e = 151.2^\circ\text{C}$),但在TG线上无明显的失重,说明配合物在熔融状态下是稳定的;在165.0℃出现第二个尖锐的吸热峰时,该配合物才开始分解。在159.2~165.0失重5.2%,接近于理论上失去两个硫原子(6.2%)的质量,这与相应的镍配合物在氮气气氛下的分解明显不同^[11],说明未配位P—S键在空气气氛下对热极不稳定,同时也验证了电子光谱提出的Cu—S键略强于Ni—S键的观点^[12]。紧接着在188.0℃出现快速失重,同时在204.0℃和524.3℃出现两个弱而宽的放热峰,在159.2~524.3℃的温度范围内的失重值为65.8%,略低于配合物失去两个配体($\text{phCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₂PSS⁻的理论值(66.2%),说明Cu—S键比Cu—N键弱,这与其晶体结构相吻合。两个配体($\text{phCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)₂PSS⁻的失去是交叉在一起;这些配体在失去的同时又发生氧化燃烧。共价键的断裂需要吸热,而配体的燃烧要放热,二者综合的结果仅表现出较小的放热热效应。随着温度的升高,配合物发生连续缓慢的失重,这时四氮杂大环缓慢断裂分解。在DTA曲线上已无明显的热效应,但是配合物的比热容缓慢下降。

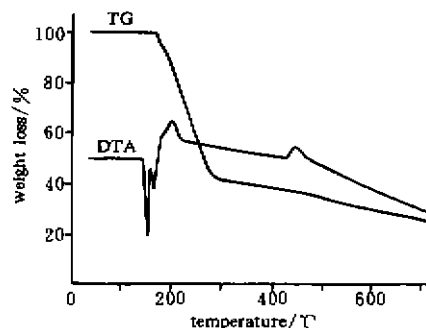


图3 配合物的TG—DTA曲线

Fig. 3 TG—DTA curves of complex

参 考 文 献

- [1] Drew, M. G. B.; Forsyth, G. A.; Hasan, M. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, (5), 1027.
- [2] Visalakshi, R.; Jain, V. K. *Transition Met. Chem.*, **1990**, **15**(3), 278.
- [3] (a) 俞运鹏, 朱多林, 刘世雄等, 结构化学, **1991**, **9**(1), 73.
(b) 林建华, 徐正, 游效曾等, 结构化学, **1991**, **9**(3), 207.
- [4] Drew, M. G. B.; Hasan, M.; Hobson, R. J. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, (6), 1161.
- [5] Harrison, P. G.; Brown, P.; McManus, J. et al. *Inorg. Chem. Acta*, **1991**, **190**(2), 209.
- [6] Harrison, P. G.; Begley, M. J.; Kikabhai, T. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, (5), 929.
- [7] Harrison, P. G.; Begley, M. G.; Kikabhai, T. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, (12), 2443.
- [8] Drew, M. G. B.; Habsan, M.; Hello, Y. *Polyhedron*, **1989**, **8**(13~14), 1853.
- [9] Drew, M. G. B.; Hobson, R. J.; Mumba, P. P. E. M. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, (6), 1569.
- [10] Lawton, S. I.; Rohrbaugh, W. J.; Kokotailo, G. T. *Inorg. Chem.*, **1972**, **11**(3), 612.
- [11] 谢斌, 吴士业, 高等学校化学学报, **1997**, **13**(9).
- [12] 谢斌, 吴士业, 四川轻化工学院学报, **1997**, **10**(2), 8.
- [13] 谢斌, 李金山, 化学学报, **1997**, **55**(8).
- [14] Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, **7**(1), 81.
- [15] Kolinski, R. A.; Korybut-Daszkiewicz, B. *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, **14**(2), 237.
- [16] Warner, L. G.; Rose, N. J.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, **90**(25), 6938.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF (5,7,7,12,14,14-HEXAMETHYL-1,4,8,11-TETRAAZACYCLOTETRADECA-4,11-DIENE) • BIS(O,O'-BI(2-PHENYLETHYL)DITHIOPHOSPHATE)COPPER(I)

Xie Bin

(Department of Basic Sciences, Sichuan Institute of Light Industry & Chemical Technology, Zigong 643033)

Wu Shiye

(Department of Light Industry, Sichuan Institute of Light Industry & Chemical Technology, Zigong 643033)

In this paper, we first reported the synthesis and crystal structure of the title complex $[\text{Cu}(\text{hmtade})\{\text{SSP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ph})_2\}_2](\text{hmtade} = 5,7,7,12,14,14\text{-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclopentadeca-4,11-diene})$. The complex belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$ with $a = 0.9457(1)$ nm, $b = 1.3001(5)$ nm, $c = 1.3182(3)$ nm; $\alpha = 58.24(2)^\circ$, $\beta = 73.65(2)^\circ$, $\gamma = 66.27(3)^\circ$. $Z = 1$, $R = 0.059$, $R_w = 0.067$. The structure determination indicated: the ligand $(\text{phCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSS}^-$ is monodentate ligand which coordinate to copper ion, copper is six-coordinate forming one Cu-S ($0.3162(1)$ nm) and two Cu—N bonds ($0.1984(3)$ and $0.2002(5)$ nm). The complex exists as a centrosymmetric lengthened octahedron geometry. The TG-DTA curve of the complex is also discussed.

Keywords: tetraazamacrocyclic O,O'-dialkyldithiophosphate crystal structure
TG-DTA analysis