

三硫代- α -萘甲酸基吡啶合铜的二聚体的合成和结构

金祥林* 金奕彦 唐有祺
(北京大学物理化学研究所, 北京)

标题化合物由 α -萘荒酸和 CuCl_2 在吡啶溶剂中反应或由 $\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4 \cdot \frac{1}{2} \text{CS}_2$ 在吡啶和甲醇的混合溶剂中结晶合成得到。此化合物的结构由单晶 X 射线衍射分析测定。晶体属三斜晶系, C_1^1 -PI 空间群, 晶胞参数 $a=7.085(2)$, $b=8.672(3)$, $c=13.598(5)$ Å, $\alpha=92.40(3)$, $\beta=102.59(4)$, $\gamma=105.67(4)^\circ$, $V=780.6$ Å³, $Z=1$ 。对于 2390 个衍射点结构修正后, $R=0.058$ 。化合物的分子处在对称中心上, $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键长(2.616 Å)表明铜原子之间有一定的相互作用。如果不考虑 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 的相互作用, 周围的 S 和 N 原子以变形的四面体构型与 Cu 配位。

以 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^{[1]}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2^{[2]}$ 和三硫代- α -萘甲酸基为配体^[3], 都可与 Cu(I) 得到以变形四面体构型 Cu(I)_4 为核的原子簇化合物。把 α -萘荒酸和 AgNO_3 的反应产物在吡啶中重结晶, 我们得到了四核 Ag(I) 原子簇化合物 $\text{Ag}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CS}_2)_4(\text{Py})_4 \cdot 2\text{Py}^{[4]}$ 。 Ag(I)_4 也是变形四面体构型, 每个 Ag 上配合一个吡啶分子。 Cu(I) 和 Ag(I) 都是 d^{10} 同族元素, 在 Cu(I)_4 原子簇化合物中的 Cu 也应该有进一步接受配位的能力。我们用两种方法企图合成带有吡啶配体的 Cu(I)_4 原子簇化合物, 但结果都得到二核的 $\text{Cu}_2(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_2(\text{Py})_2$ 。

实 验

$\text{Cu}_2(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_2(\text{Py})_2$ 的合成

(1) 吡啶溶剂法 称取 0.03g(0.2 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 吡啶得溶液 A, 称取 0.1g(0.5 mmol) α -萘荒酸四乙基铵盐^[5]溶于 20 mL 吡啶得溶液 B。将溶液 A 加入溶液 B 中, 立刻呈现极深的红色。在室温下搅拌 2 h 后, 加入 10 mL 乙醇, 过滤后将滤液自然挥发, 几天后析出紫黑色柱状晶体。此晶体在空气中稳定, m. p. 155°C (显微测熔点仪, 在 140°C 变红)。

(2) 按文献[3]的方法制备 $\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4 \cdot \frac{1}{2} \text{CS}_2$, 然后用 1:1 的吡啶和乙醇混合溶剂进行重结晶。将滤液自然挥发, 几天后析出紫黑色柱状晶体。熔点和上法一致, 并有相同的比重和晶胞参数。

晶体结构测定 选用的晶体大小为 $0.2 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 。收集衍射强度在 SyntexR3 四圆衍射仪上进行。数据收集范围 $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$, 用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线和 $2\theta-\theta$ 扫描方式, 共收集独立的衍射点 2637 个, 其中 $F > 2.5\sigma(F)$ 的可观察点 2390 个。数据收集中选两个衍射为参考反射, 每收集 50 个衍射点测量一次参考反射的强度, 强度数据相对参考反射作比例校正。在

1985 年 3 月 4 日收到。

2 θ 收集范围内, 以 2 θ 间隔每 5° 左右选出八个反射, 对每个反射作经验吸收曲线, 用这曲线对强度作吸收校正。校正后的强度用 K 曲线法进行还原。

晶体属三斜晶系, 室间群 $O_1^+-P\bar{1}$ 。晶胞参数为: $a=7.085(2)$, $b=8.672(3)$, $c=13.598(5)\text{\AA}$, $\alpha=92.40(3)$, $\beta=102.59(4)$, $\gamma=105.67(4)^\circ$, $V=780.6\text{\AA}^3$, $D_c=1.61\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D_m(\text{悬浮法})=1.60\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=1$, $F(000)=384e$, $\mu=18.3\text{cm}^{-1}(\text{Mo } K\alpha)$ 。

表 1 非氢原子的坐标参数 ($\times 10^4$) 和等效热参数 (U_{eq}) ($\times 10^3$)

| 原子 | x | y | z | U_{eq} |
|-------|----------|-----------|----------|----------|
| Cu | 1763(1) | 1079(1) | 262(1) | 52(1) |
| S(1) | 3217(3) | 803(2) | 1855(1) | 44(1) |
| S(2) | 580(3) | -1532(3) | 7884(1) | 46(1) |
| S(3) | -1091(3) | 1652(3) | 600(1) | 47(1) |
| N | 2990(10) | 2571(8) | -684(4) | 47(3) |
| C(1) | 1642(11) | 1086(8) | 2543(5) | 38(3) |
| C(2) | 2052(10) | 954(8) | 3652(5) | 38(3) |
| C(3) | 2567(11) | 2315(9) | 4328(5) | 44(3) |
| C(4) | 3077(12) | 2221(10) | 5375(5) | 50(3) |
| C(5) | 3041(11) | 802(10) | 5745(5) | 50(3) |
| C(6) | 2492(10) | -624(9) | 5077(5) | 40(3) |
| C(7) | 2497(11) | -2130(11) | 5462(6) | 57(3) |
| C(8) | 1885(13) | -3529(11) | 4814(6) | 57(3) |
| C(9) | 1244(13) | -3483(10) | 3779(7) | 60(4) |
| C(10) | 1292(12) | -2044(9) | 3375(6) | 48(3) |
| C(11) | 1962(10) | -582(8) | 4031(5) | 36(2) |
| C(12) | 4380(12) | 2275(10) | -1100(6) | 50(3) |
| C(13) | 5351(15) | 3268(11) | -1713(7) | 68(4) |
| C(14) | 4896(16) | 4674(11) | -1877(6) | 66(4) |
| C(15) | 3485(16) | 5049(11) | -1415(7) | 67(4) |
| C(16) | 2537(13) | 3949(9) | -856(6) | 53(3) |

表 2 键长 (\AA) 和部分键角 ($^\circ$)

| 键长 | \AA | 键长 | \AA | 键长 | \AA |
|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| Cu—Cu' | 2.616(2) | Cu—N | 2.026(6) | Cu—S(1) | 2.240(2) |
| Cu—S(3) | 2.340(3) | Cu—S(3)' | 2.475(2) | S(3)—S(2) | 2.204(3) |
| C(1)—S(1) | 1.663(8) | C(1)—S(2) | 1.707(8) | C(1)—C(2) | 1.487(10) |
| C(2)—C(3) | 1.379(10) | C(3)—C(4) | 1.401(10) | C(4)—C(5) | 1.345(12) |
| C(5)—C(6) | 1.413(11) | C(6)—C(7) | 1.427(13) | C(6)—C(11) | 1.395(9) |
| C(7)—C(8) | 1.377(12) | C(8)—C(9) | 1.387(12) | C(9)—C(10) | 1.380(12) |
| C(10)—C(11) | 1.423(10) | C(11)—C(2) | 1.438(10) | N—C(12) | 1.312(12) |
| C(12)—C(13) | 1.378(13) | C(13)—C(14) | 1.358(15) | C(14)—C(15) | 1.390(17) |
| C(15)—C(16) | 1.368(13) | C(16)—N | 1.335(12) | | |

| 键角 | 度 | 键角 | 度 |
|----------------|----------|----------------|----------|
| N—Cu—Cu | 124.4(2) | S(1)—Cu—S(3) | 97.3(1) |
| S(1)—Cu—N | 127.4(2) | N—Cu—S(3) | 119.2(2) |
| N—Cu—S(3)' | 104.1(2) | S(1)—Cu—S(3)' | 101.9(1) |
| S(3)—Cu—S(3) | 114.3(1) | Cu—S(3)—Cu' | 65.7(1) |
| Cu—S(1)—C(1) | 105.3(3) | S(1)—C(1)—S(2) | 126.8(4) |
| C(1)—S(2)—S(3) | 109.9(3) | Cu—S(3)—S(2) | 100.8(1) |

结构测定和修正使用 SHELXTL 程序包。Cu 和 S 原子的坐标参数由多重解直接法指令 SOLV 解出, 其余非氢原子的坐标从差值 Fourier 图中得到。结构测定表明二聚体分子处在对称中心上。用理论计算并加入氢原子坐标。修正的加权方案 $W=1/[\sigma^2(F)+0.0005F^2]$ 。2390 个反射参与修正, 对于非氢原子取各向异性温度因子, 氢原子取各向同性温度因子, 最终修正结果为 $R=0.058$ 。非氢原子的坐标参数和热参数见表 1。

结果与讨论

$\text{Cu}_2(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_2(\text{Py})_2$ (简称为 Cu_2) 的分子构型见图 1, 键长和部分键角见表 2。这是一个以 $\text{Cu}(\text{I})_2$ 为核的化合物, 其中

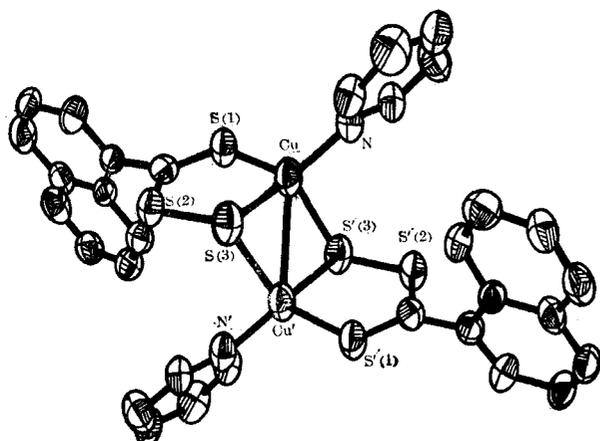


图 1 $\text{Cu}_2(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ 的分子构型

Cu—Cu 键长为 2.616 \AA , 较四核铜原子簇化合物 $\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4 \cdot \frac{1}{2} \text{CS}_2$ (简称为 Cu_4) 中的 Cu—Cu 键长 ($2.701 \sim 2.901 \text{ \AA}$)^[3] 为短, 但较金属铜中的 Cu—Cu 间距 (2.56 \AA)^[4] 稍长, 这表明 Cu—Cu 之间有较强的作用。
 Cu_2 中的 Cu—Cu—N 键角为 124.4° , 这表明配体吡啶不在 Cu—Cu 键的连线上, 吡啶与 Cu 的配位键长为 2.206 \AA 。如果不考虑 Cu—Cu 的相互作用, 键角数据表明 Cu 周围的 S, N 原子以变形的四面体构型与 Cu 配位, 这和 Cu_4 中的配位情况不同。 Cu_4 中的 Cu 与配位的三个 S 原子基本共面, 并处于三个硫原子组成的三角形的中心^[3]。过硫代 α -萘荒酸与 Cu 配位情况在 Cu_2 和 Cu_4 中类似, 有一个 S 原子同时与两个 Cu 原子配位, 形成过硫桥, 另一个 S 原子只和一个 Cu 原子配位, 三个 S 原子和 Cu、C 形成稳定的五员环。 Cu_2 中的桥连 S 原子与 Cu 的配位键长为 2.340 和 2.475 \AA , 较 Cu_4 中的类似键长 ($2.22 \sim 2.27 \text{ \AA}$) 为长, Cu_2 中的其余键长均与 Cu_4 中的相近。

Cu_4 在吡啶中重结晶, 得到的产物却是 Cu_2 , 这表明 Cu_4 中的 Cu—Cu 结合是弱的, $\text{Ag}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CS}_2)_4(\text{Py})_4 \cdot 2\text{Py}$ 中的二类 Ag—Ag 距离为 2.924 和 3.563 \AA , 较 Cu_4 中的二类 Cu—Cu 距离 2.789 和 3.028 \AA 为长^[3, 4]。变形四面体 Cu_4 核较 Ag_4 核为小, 当有强配体吡啶与 Cu 配位时, 可能是由于空间效应使吡啶和三硫代 α -萘过羧酸相斥, 从而使 Cu_4 解离为 $\text{Cu}_2(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_2(\text{Py})_2$ 。

参 考 文 献

- [1] Hesse, R., *Arkiv. Kemi.*, **1963**, *20*, 481.
- [2] Lawton, S. L.; Rohrbaugh, W. J.; Kokotailo, G. T., *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 612.
- [3] 汤卡罗, 甘宏, 徐筱杰, 周公度, 唐有祺, *中国科学(B辑)*, **1984**, 97.
- [4] 汤卡罗, 金祥林, 谢云, 唐有祺, *自然杂志*, **1984**, 715.
- [5] 汤卡罗, 金祥林, 钟慕宁, *高等学校化学学报*, **1984**, 593.
- [6] Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond" 3d Edn., Ithaca: N. Y., Cornell University Press, **1960**, p. 410.

The Synthesis and Crystal Structure of Trithio- α -Pernaphthoato pyridinecopper (I) Dimer

Jin Xiang-Lin* Jin Yi-Yan Tang You-Qi

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing)

Abstract

The title compound has been synthesized by the reaction of α -dithionaphthoic acid with CuCl_2 in pyridine or by recrystallizing of $\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CS}_2$ in a mixture of pyridine and alcohol.

The structure of the title compound is determined by a single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystal belongs to triclinic space group $C_1^1-P\bar{1}$ with unit cell parameters: $a=7.085(2)$, $b=8.672(3)$, $c=13.598(5)\text{\AA}$, $\alpha=92.40(3)$, $\beta=102.59(4)$, $\gamma=105.67(4)^\circ$, $V=780.6\text{\AA}^3$, $Z=1$. The structure was refined to $R=0.058$ for 2390 reflections.

The molecule of the title compound sits on a symmetric center. The Cu—Cu bond length (2.616\AA) shows a interaction between copper atoms. If the Cu—Cu interaction is ignored, the neighbouring S and N atoms are coordinated to copper atom with a distorted tetrahedron configuration.