

## $\{[(C_6H_5)_3P]_2Cu\}_2B_{12}H_{12}$ 配合物晶体和分子结构

倪朝周\* 马益林 孙粹芳

(中国科学院上海有机化学研究所)

$\{[(C_6H_5)_3P]_2Cu\}_2B_{12}H_{12}$  配合物晶体属三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ , 晶胞参数为  $a=12.134(3)$ ,  $b=15.521(3)$ ,  $c=11.236(3)\text{\AA}$ ;  $\alpha=94.41(2)^\circ$ ,  $\beta=115.41(2)^\circ$ ,  $\gamma=103.47(2)^\circ$ ;  $Z=1$ . 结构通过重原子 Patterson 及 Fourier 法解出, 经块对角矩阵最小二乘法修正, 对 3699 个独立衍射点的计算, 最终偏离因子  $R$  为 0.084. 结构测定表明, 硼笼阴离子  $B_{12}H_{12}^{2-}$  位于晶体对称中心上, 它通过两个螯合环  $Cu-H-B-B-H$  分别与以对称中心相联系的两个 Cu(I) 原子配位, 每个 Cu(I) 原子进一步得到两个三苯基膦配位, 形成近似四面体的配位结构. 硼笼  $B_{12}H_{12}^{2-}$  中的 B—B 平均键长为  $1.78\text{\AA}$ , B—H 为  $1.16\text{\AA}$ , Cu—P 和 Cu—B 的平均距离分别为  $2.270(4)$  和  $2.39(2)\text{\AA}$ . 在螯合环  $Cu-H-B-B-H$  的两个三中心键 Cu—H—B 中, Cu—H 的距离为  $1.82$  和  $1.88\text{\AA}$ , 螯合环的五个原子几乎完全共面.

在过渡金属硼氢配合物  $[(C_6H_5)_3P]_2CuX$  中, 已测结构的有:  $X=BH_4^-$ ,  $B_8H_8^-$ ,  $B_{10}H_{10}^{2-}$  和  $NOBH_3^{1-42}$ . 结构测定表明, 在前三个配合物中, 硼氢阴离子是通过三中心桥键  $Cu-H-B$  与金属铜(I) 配位, 笼形阴离子  $B_{10}H_{10}^{2-}$  则通过两个螯合环  $Cu-H-B-B-H$  分别与两个双(三苯基膦)铜(I) 配位, 形成  $\mu$ -十硼氢-四(三苯基膦)双铜配合物<sup>[3]</sup>. 为进一步研究笼形硼氢阴离子与过渡金属铜(I) 原子配位结构, 我们合成了  $\{[(C_6H_5)_3P]_2Cu\}_2B_{12}H_{12}$ , 并得到单晶<sup>[3]</sup>. 本文报道该配合物的晶体和分子结构测定, 并与已测的  $[(C_6H_5)_3P]_2CuX$  结构进行比较和讨论.

### 实 验

该配合物晶体从 1:6 苯-甲醇混合溶液中结晶出来, 晶体呈无色斜方体. 挑选出透明性较好的晶体用于收集衍射强度数据, 其大小约为  $0.15 \times 0.10 \times 0.50\text{ mm}^3$ . 从回摆和 Weissenberg 照片确定, 晶体属三斜晶系, Laue 对称性为  $\bar{1}$ , 可能的空间群是  $P1$  或  $P\bar{1}$  (结构测定和修正确定为  $P\bar{1}$ ). 从四圆衍射仪上测得晶胞参数为  $a=12.134(3)$ ,  $b=15.521(3)$ ,  $c=11.236(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha=94.41(2)^\circ$ ,  $\beta=115.41(2)^\circ$ ,  $\gamma=103.47(2)^\circ$ ;  $V=1820.9(8)\text{\AA}^3$ . 以每个晶胞中含一个配合物分子计算,  $D_c=1.201\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 实测密度  $D_m=1.192\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (晶体悬浮于氯化钙水溶液中).

强度数据在 RASA-IIS 四圆衍射仪上收集, 采用石墨单色化  $MoK_{\alpha 1}$  辐射( $\lambda=0.70926\text{\AA}$ ), 以  $\omega/2\theta$  方式扫描, 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ , 在  $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$  范围内共收集 8312 个独立衍射点, 其中可观察衍射  $[|F_o| > 3\sigma(|F_o|)]$  为 3699 个. 强度数据经  $LP$  因子校正, 但未作吸收校正.

1984 年 4 月 9 日收到. 氢原子坐标及全部键长、键角、共平面及二面角等数据存档于中国化学会《化学学报》编辑部.

\* 通讯联系人.

## 结构测定和修正

结构通过重原子 Patterson 法解出。在分析 Patterson 图时发现, 在一个不对称单位的 Patterson 图上不只出现一个 Cu—Cu 重原子峰, 而出现高度几乎相等的五个峰。Patterson 峰的特点意味着晶体具有对称中心, 因此由对称中心联系的 Cu—P 向量峰便两两相叠, 且两个 Cu—P 峰的高度恰好等于 Cu—Cu 峰高。要从 Patterson 图解出 Cu 原子坐标, 就必须从五个等重的峰中区别出 Cu—Cu 与 Cu—P 峰。在计算了五个峰的原子向量值(2.32, 2.49, 8.35, 8.72, 7.36 Å)后, 可确定 7.36 Å 所对应的峰为 Cu—Cu 峰, 由此得到 Cu 原子及两个 P 原子的坐标, 并十分满意地解释了 Patterson 图。以 Cu, P(1)和 P(2)三个原子坐标计算  $F_c$ , 偏离因子  $R$  为 0.41。接着进行二轮 Fourier 电子密度计算, 确定了全部非氢原子位置,  $R$  为 0.206。结构修正采用块对角矩阵最小二乘法, 经四轮各向同性温度因子和原子坐标修正后,  $R$  降为 0.119, 再经四轮各向异性温度因子及坐标修正,  $R$  为 0.094。这时计算了差值电子密

表 1 原子分数坐标 ( $\times 10^4$ ) 和等当温度因子 ( $\times 10^3$ ) (SD)

原 子	X	Y	Z	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
Cu	2410(1)	2195(1)	1255(2)	280(4)
P(1)	4482(3)	2267(2)	1962(3)	270(9)
P(2)	1579(3)	3382(2)	1036(3)	268(9)
C(1)	4928(11)	1800(8)	738(12)	321(39)
C(2)	4019(13)	1133(9)	-344(13)	412(46)
C(3)	4338(16)	728(11)	-1229(15)	584(61)
C(4)	5598(17)	1002(11)	-1036(17)	608(69)
C(5)	6507(14)	1680(11)	37(17)	550(62)
C(6)	6186(11)	2081(9)	932(14)	401(47)
C(7)	5154(11)	1738(7)	3396(11)	315(36)
C(8)	4690(13)	1758(10)	4348(14)	448(50)
C(9)	5189(15)	1411(10)	5488(15)	540(58)
C(10)	6148(14)	1015(10)	5684(15)	525(54)
C(11)	6601(14)	991(9)	4761(15)	500(53)
C(12)	6123(12)	1341(8)	3617(13)	405(44)
C(13)	5537(9)	3438(7)	2531(12)	290(36)
C(14)	6342(11)	3797(8)	3899(13)	374(41)
C(15)	7108(12)	4701(9)	4281(15)	463(49)
C(16)	7068(12)	5223(9)	3313(16)	489(51)
C(17)	6259(14)	4864(9)	1975(17)	534(57)
C(18)	5485(13)	3969(9)	1580(14)	419(48)
C(19)	513(10)	3276(7)	-732(11)	279(34)
C(20)	982(13)	3096(9)	-1646(13)	432(49)
C(21)	219(14)	2981(10)	-3010(15)	513(54)
C(22)	-1009(14)	3039(9)	-3481(14)	491(49)
C(23)	-1487(13)	3197(10)	-2606(14)	505(53)
C(24)	-732(11)	3314(8)	-1233(13)	360(42)
C(25)	2666(10)	4525(7)	1511(11)	274(35)
C(26)	3612(12)	4819(9)	2844(13)	419(47)
C(27)	4429(13)	5706(10)	3268(15)	518(52)
C(28)	4355(14)	6281(9)	2389(16)	537(57)
C(29)	3448(14)	5987(9)	1072(16)	494(54)
C(30)	2589(12)	5113(8)	633(14)	390(45)
C(31)	650(10)	3532(7)	1922(11)	270(34)
C(32)	317(11)	4325(8)	1985(13)	369(43)
C(33)	-358(12)	4448(9)	2705(13)	402(45)
C(34)	-656(13)	3783(10)	3364(14)	440(50)
C(35)	-322(14)	2992(10)	3309(15)	488(54)
C(36)	350(13)	2878(8)	2595(13)	390(46)
B(1)	1581(12)	100(8)	655(15)	323(44)
B(2)	538(12)	-280(8)	-1099(15)	311(43)
B(3)	889(12)	852(9)	-319(15)	350(47)
B(4)	989(12)	854(9)	1283(15)	329(44)
B(5)	702(13)	-266(9)	1556(15)	332(44)
B(6)	415(12)	-977(9)	62(15)	319(45)

表 2 主要键长(SD)和键角(SD)

原 子	距 离/Å	原 子	距 离/Å	原 子	键 角(°)
Cu—P(1)	2.260(4)	P(2)—C(25)	1.825(13)	P(1)—Cu—P(2)	126.73(15)
Cu—P(2)	2.279(4)	P(2)—C(31)	1.834(13)	Cu—P(1)—C(1)	118.07(46)
Cu—B(3)	2.392(18)	B(1)—B(2)	1.780(24)	Cu—P(1)—C(7)	114.65(44)
Cu—B(4)	2.387(17)	B(1)—B(3)	1.770(24)	Cu—P(1)—C(13)	112.47(45)
Cu—HB(3)	1.82(13)	B(1)—B(4)	1.756(24)	Cu—P(2)—C(19)	108.17(43)
Cu—HB(4)	1.88(15)	B(1)—B(5)	1.794(24)	Cu—P(2)—C(25)	118.47(44)
B(3)—HB(3)	1.16(13)	B(1)—B(6)	1.779(24)	Cu—P(2)—C(31)	119.15(43)
B(4)—HB(4)	1.17(15)	B(2)—B(3)	1.771(24)	B(3)—B(4)—HB(4)	120(7)
P(1)—C(1)	1.838(14)	B(2)—B(6)	1.791(24)	B(4)—B(3)—HB(3)	116(7)
P(1)—C(7)	1.823(13)	B(3)—B(4)	1.753(24)	B(3)—Cu—B(4)	43.07(58)
P(1)—C(13)	1.840(14)	B(4)—B(5)	1.769(24)		
P(2)—C(19)	1.861(13)				

度,找到全部氢原子位置.氢原子使用各向同性、非氢原子使用各向异性温度因子进行最后一轮修正,对 3699 个可观察衍射点计算,最终  $R$  值为 0.084. 主要数据列于表 1, 2.

图 1 示出配合物分子结构, 硼笼阴离子  $B_{12}H_{12}^{2-}$  位于晶体对称中心上, 两个双(三苯基膦)铜(I)通过对称中心相联系,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  离子通过两个整合环  $\text{Cu—H—B—B—H}$  分别与两个双(三苯基膦)铜(I)配位.  $\text{Cu—B(3)}$  和  $\text{Cu—B(4)}$  距离分别为 2.392 和 2.387 Å, 平均为 2.39(2) Å, 比  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}\}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{CHCl}_3$  和  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuB}_3\text{H}_8$  的测得值 2.30(2) Å 稍长. 在整合环  $\text{Cu—HB(3)—B(3)—B(4)—HB(4)}$  中,  $\text{Cu—HB(3)}$  和  $\text{Cu—HB(4)}$  距离分别为 1.82 和 1.88 Å, 与  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuB}_3\text{H}_8$  和  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}\}_2(\text{NCBH}_3)_2$  的测得值相近, 而  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}\}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{CHCl}_3$  中的两个  $\text{Cu—H}$  距离为 1.86 和 2.08 Å, Gill 等<sup>[3]</sup> 认为是不等性  $\text{Cu—H}$  键. 组成整合环的五个原子几乎完全共面, 两个氢原子 HB(3), HB(4) 与  $\text{Cu—B(3)—B(4)}$  平面仅偏离 0.006 和 0.010 Å, 硼笼阴离子中 B—B 平均距离为 1.78 Å, B—H 为 1.16 Å.

此外, 每个 Cu(I) 原子还有两个三苯基膦配位体,  $\text{Cu—P}$  的平均距离为 2.270(4) Å,  $\text{P(1)—Cu—P(2)}$  键角为 126.7(2)°,  $\text{P—C}$  平均距离为 1.829 Å. 这些值与类似结构配合物的测定值一致<sup>[2,3]</sup>, 每个苯环的共面性, 键长, 键角值均在正常范围内.

从  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuX}$  ( $\text{X}=\text{BH}_4^-$ ,  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $\text{NCBH}_3^-$ ) 结构测定可以看出,  $\text{BH}_4^-$  配合物的  $\text{Cu—B}$  距离为 2.18(1) Å, 是五个配合物中最短的一个, 虽存在  $\text{Cu—H—B}$  三中心键, 但金属与氢的结合比较弱, 而在  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  两个配合物中,  $\text{Cu—B}$  距离增长到 2.30(1) Å, 这显然是由于  $\text{Cu—H—B}$  三中心键加强, 使  $\text{Cu—B}$  键增长了, 而  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  的  $\text{Cu—B}$  距离为 2.39(2) Å, 也在一定程度上反映这一倾向. 在  $\text{NCBH}_3^-$  所形成的桥式二聚配合物中,

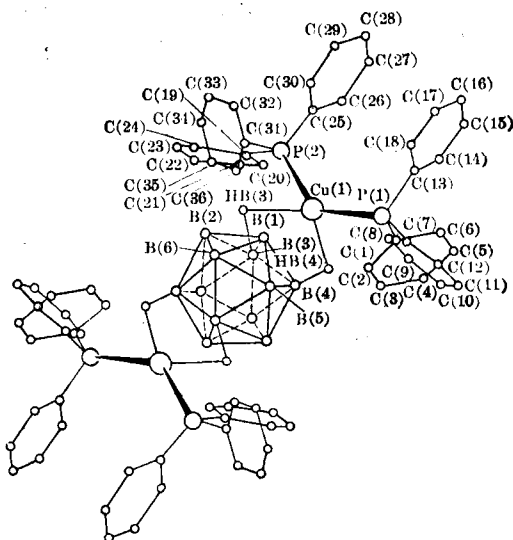


图 1  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}\}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  的分子结构  
HB(3), HB(4) 为 B(3), B(4) 上氢原子, 其余  
氢原子均略.

Cu—B 距离分别为 2.81(1) 和 3.01(2) Å, 已基本上不存在金属—硼键结合,  $\text{NOBH}_3^-$  通过端基上氢原子而与中心原子 Cu(I) 结合, 这正好与  $\text{BH}_4^-$  相反, 成为另一个极端情况. 因此按金属—硼键结合来看,  $\text{BH}_4^-$  最强;  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  居中;  $\text{NOBH}_3^-$  最弱. 实际上在已报道的这类配合物中, 它是唯一以氢原子直接与 Cu(I) 原子结合的硼氢阴离子.

衍射强度数据由武汉地质学院北京研究生部马喆生老师协助收集, 特此致谢.

### 参 考 文 献

- [1] Lippard, S. J.; Melmed, K. M., *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 2223.
- [2] Lippard, S. J.; Melmed, K. M., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2755.
- [3] Gill, J. T.; Lippard, S. J., *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 751.
- [4] Melmed, K. M.; Li, T.; Mayerle, J. J.; Lippard, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 69.
- [5] 孙粹芳, 未发表.
- [6] Davis, P. H.; Belford R. L.; Paul, I. C., *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 213.

## CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}\}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

NI CHAO-ZHOU\* MA YI-LIN SUN CUI-FANG  
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The crystal and molecular structure of  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}\}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  has been determined from three dimensional single-crystal X-ray data. The compound crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$ , with  $a=12.134(3)$ ,  $b=15.521(3)$ ,  $c=11.236(3)$  Å,  $\alpha=94.41(2)^\circ$ ,  $\beta=115.41(2)^\circ$ ,  $\gamma=103.47(2)^\circ$  and  $Z=1$ . The structure was solved by the Patterson-heavy-atom and Fourier methods, and refined by block-diagonal least-squares techniques to a final  $R$  of 0.084 for 3699 independent reflections. The  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  cage is situated at the centre of symmetry and two bis (triphenylphosphine) copper (I) are centrosymmetric about the  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  cage. The  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  cage ligand binds to two centrosymmetric copper atoms by means of  $\text{Cu}-\text{H}-\text{B}-\text{B}-\text{H}$  chelate rings. Each copper atom is further bonded to two triphenylphosphine ligands and the coordination of the copper atom is nearly tetrahedral. The average distance of B—B within the  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  cage is 1.78 Å and the average value of B—H is 1.16 Å. The average distances of Cu—P and Cu—B are 2.270(4) and 2.39(2) Å respectively, which are in consistent with those published for the similar complexes. The distances of two Cu—H in the chelate rings  $\text{Cu}-\text{H}-\text{B}-\text{B}-\text{H}$  are 1.82 and 1.88 Å respectively, and the five atoms of the chelated ring  $\text{Cu}-\text{H}-\text{B}-\text{B}-\text{H}$  are almost coplanar.