

双-(噻吩甲酰三氟丙酮)合铜的晶体结构*

俞运鹏 徐正 游效曾 陆军农 施舒

(南京大学 配位化学研究所)

刘世雄 林墀昌

(福州大学 结构化学研究室)

双-(噻吩甲酰三氟丙酮)合铜晶体属三斜晶系, 空间群为 $C_2^1 - P1$ 。晶胞参数: $a = 4.573(2) \text{ \AA}$, $b = 9.291(4) \text{ \AA}$, $c = 11.059(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.87(4)^\circ$, $\beta = 77.09(5)^\circ$, $\gamma = 79.23(5)^\circ$, $V = 446.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $D_e = 1.889 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 253e$ 。由于空间位阻效应, 在双-(噻吩甲酰三氟丙酮)合铜的分子中, 两个噻吩基呈反式构型。对二甲亚砷加合物中两个噻吩基取顺式构型的原因作了进一步阐明。

关键词: 晶体结构 噻吩甲酰三氟丙酮 铜配合物

β -二酮的过渡金属配合物具有一些特殊的性能而引起人们的兴趣^[1-5]。我们曾测定了双-(噻吩甲酰三氟丙酮)合铜-二甲基亚砷的晶体结构^[6], 发现二个噻吩甲酰三氟丙酮分子顺式地与 Cu(II) 配位, 并用共轭效应和二甲亚砷的影响解释了它的结构特征, 为了进一步阐明二酮配合物的结构, 本文合成了一个新的、没有加合溶剂的双-(噻吩甲酰三氟丙酮)合铜的晶体并测定了它的结构。

实 验

单晶制备: 按文献^[6]类似的方法合成双-(噻吩甲酰三氟丙酮)合铜(II)(简记为 Cu(TTA)₂)。称取 22.1 克 (0.1 mol) 噻吩甲酰三氟丙酮溶于适量的丙酮中, 水浴加热, 并不断地搅拌。慢慢地加入含 8.75 克 (0.05 mol) CuCl₂·6H₂O 的水溶液。随着 CuCl₂ 水溶液的加入, 反应液逐渐由绿色变成墨绿色。继续加热搅拌, 待反应完毕, 蒸去大部分丙酮。加入 1:2 的乙醇-水混合溶剂后, 即有绿色微晶析出。过滤烘干得亮绿色产物 Cu(TTA)₂ 约 16.8 克。

元素分析结果: C(%) 38.34; H(%) 1.61, 按化学式计算的理论值: C(%) 37.99; H(%) 1.59。

本文于1986年11月20日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

结构测定: 取适量 $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ 溶解在适量的丙酮中, 室温下自然蒸发, 得深绿色长方形柱状晶体。

选取大小为 $0.15 \times 0.20 \times 0.38 \text{mm}^3$ 的柱状单晶, 在Enraf-Nonius CAD4四圆衍射仪上用 $\text{MoK}\alpha$ 射线及 ω - 2θ 扫描方式收集数据, 在 $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围收集到1662个独立衍射强度数据。强度经 LP 校正和吸收校正。利用重原子法, 在PDP11/34型计算机上, 用SDP计算系统解晶体结构。采用 $I \geq 3\sigma(I)$ 的1364个独立衍射强度对所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。考虑到噻吩环可以绕着噻吩环与螯合环之间的碳-碳单键旋转 180° , 硫原子, 以及噻吩环上与硫原子相对称的碳原子的占有率也作为待修正参数参加修正。最终 R 因子为0.072。

晶体结构参数和结构的描述

晶体属三斜晶系。空间群: $C_1 - P\bar{1}$

$$\begin{array}{lll} a = 4.573(2) \text{ \AA} & b = 9.291(4) \text{ \AA} & c = 11.059(6) \text{ \AA} \\ \alpha = 80.87(4)^\circ & \beta = 77.09(5)^\circ & \gamma = 79.23(5)^\circ \\ Z = 1 & F(000) = 253e & V = 446.5 \text{ \AA}^3 \\ M = 507.91 & D_C = 1.889 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{array}$$

$\text{Cu}(\text{TFA})_2$ 分子的结构图和沿 a 轴的投影分别示于图1和图2。表1中列出了所有独立的非氢原子的坐标和等效温度因子 B_{eq} , 表2和表3分别列出了主要的键长和键角数据。

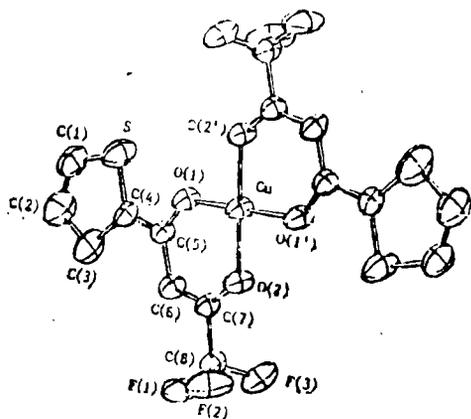


图1 $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ 的分子结构图

Fig. 1. Perspective view of the molecular structure of $\text{Cu}(\text{TFA})_2$.

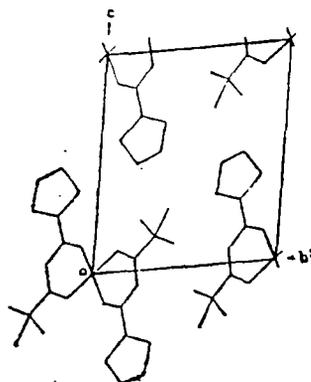


图2 $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ 晶体结构在 bc 平面上的投影

Fig. 2. Projection of the crystal structure onto bc plane

表1 原子坐标与温度因子

Table 1 Atomic Coordinates and Temperature Factor

atom	X	Y	Z	$B_{eq.}$
Cu	0(0)	0(0)	0(0)	2.83(3)
S	0.2564(7)	-0.1016(4)	0.3967(3)	5.29(8)
F(1)	0.891(1)	-0.4266(8)	-0.1091(6)	6.4(2)
F(2)	0.522(1)	-0.3902(7)	-0.2009(6)	6.7(2)
F(3)	0.840(1)	-0.2431(8)	-0.2473(6)	6.0(2)
O(1)	0.162(1)	-0.0712(7)	0.1474(5)	3.4(1)
O(2)	0.294(1)	-0.1335(7)	-0.0980(5)	3.3(1)
C(1)	0.425(1)	-0.2056(13)	0.5062(9)	4.6(2)
C(2)	-1.376(2)	0.6780(14)	0.4667(10)	5.4(3)
C(3)	-1.326(2)	0.0620(9)	0.3304(6)	5.9(2)
C(4)	0.447(2)	-0.2076(10)	0.2859(8)	3.0(2)
C(5)	0.381(2)	-0.1734(9)	0.1611(8)	2.8(2)
C(6)	0.560(2)	-0.2524(10)	0.0634(8)	3.1(2)
C(7)	0.497(2)	-0.2276(9)	-0.0548(8)	2.8(2)
C(8)	0.693(2)	-0.3219(10)	-0.1520(8)	3.4(2)

表2 键长(Å)

Table 2 Bond Lengths (Å)

Cu—O(1)	1.912(5)	Cu—O(2)	1.916(5)	O(1)—C(5)	1.262(8)
C(5)—C(6)	1.41(1)	C(6)—C(7)	1.38(1)	C(7)—O(2)	1.271(8)
C(7)—C(8)	1.52(1)	C(8)—F(1)	1.305(8)	C(8)—F(2)	1.339(9)
C(8)—F(3)	1.312(9)	C(5)—C(4)	1.45(2)	S—C(1)	1.661(9)
S—C(4)	1.679(8)	C(1)—C(2)	1.31(1)	C(2)—C(3)	1.50(1)
C(3)—C(4)	1.34(1)				

表3 键角(°)

Table 3 Bond Angles

O(1)—Cu—O(2)	92.2(2)	O(1)—Cu—O(1')	180.0(4)
O(1)—Cu—O(2')	87.1(2)	Cu—O(1)—C(5)	128.1(5)
O(1)—C(5)—C(6)	124.1(6)	C(5)—C(6)—C(7)	121.8(6)
C(6)—C(7)—O(2)	129.3(6)	C(7)—O(2)—Cu	123.8(5)
O(2)—C(7)—C(8)	112.7(6)	C(6)—C(7)—C(8)	118.0(6)
C(7)—C(8)—F(1)	112.3(7)	O(1)—C(5)—C(4)	116.0(6)
C(4)—C(5)—C(6)	120.0(6)	C(1)—S—C(4)	92.8(4)
S—C(1)—C(2)	114.6(7)	C(1)—C(2)—C(3)	116.5(8)
C(2)—C(3)—C(4)	101.3(6)	C(3)—C(4)—S	114.7(5)
S—C(4)—C(5)	119.3(5)	C(3)—C(4)—C(5)	126.0(6)
F(1)—C(8)—F(2)	105.5(7)	F(1)—C(8)—F(3)	108.0(6)
F(2)—C(8)—F(3)	105.2(6)		

结果和讨论

图1给出了 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 的分子构型。Cu原子与二个TTA配体的四个氧原子形成面正方形配位，Cu-O键键长为1.912和1.916 Å，噻吩甲酰三氟丙酮的两个氧原子与Cu之间整合角 $\angle\text{O}(1)\text{-Cu-O}(2)$ 为 92.9° 。TTA与Cu之间的整合环上的六个原子共面性很好，六个原子偏离最小二乘平面的距离为0.003—0.011 Å之间，六元环的六角和为 720° 。

结构计算指出，表1中S原子的坐标上，实际上存在着占有率为0.70的S原子和0.30的C(3)原子，而表1中C(3)原子的坐标上，实际上存在着占有率为0.70的C(3)原子和0.30的S原子。它表明噻吩环绕C(4)-C(5)键旋转 180° 而造成噻吩环的两种可能的统计分布，并且其中的一种分布占优势。这导致C(3)-C(4)键和C(3)-C(2)键键长增长(1.54和1.50 Å)，而C(1)-C(2)键缩短(1.34 Å)。这个现象在文献^[6,7]中已观察到，然而，由于 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 晶体结构参数的精度比它们高，所以信息更为明确。

噻吩环上的五个原子共面性很好。噻吩环平面和整合环平面几乎共面，二面角为 8.4° 。两个环之间的共轭效应使得C(4)-C(5)键的键长(1.45 Å)明显地短于通常的碳-碳单键键长。S与O(1)处于顺式位置，S-O(1)距离为2.847 Å，它远小于硫原子和氧原子的范德华半径之和，这表明硫原子和氧原子之间存在一定程度的相互作用。在文献^[3,7-9]中也存在这一现象。

与文献^[6]的结果不同，在 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 分子中，两个噻吩环处在反式位置。因为三氟甲基的空间位阻较大，采用反式的构型较为有利。本文的结果进一步证明在文献^[6]所述的二甲亚砷加合物中，空间位阻及共轭效应中，前者是主要的，也就是说，由于二甲亚砷分子中的二个甲基的影响使得 $\text{Cu}(\text{TTA})_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 分子中两个噻吩取顺式构型较为有利。如果共轭效应是主要的话，则在 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 分子中两个噻吩环也应取顺式构型，但这是与 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 的晶体结构不一致的。这表明在二甲亚砷加合物中两个噻吩环取顺式构型主要是由于二甲亚砷的空间位阻所致。

致谢：中国科学院福建物质结构研究所吴锦金同志协助收集衍射强度数据，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Mehrotra, R.C., Bohro, R., Gaur, D.P., *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, London (1978).
- [2] 窦士琦、钟纳天、孙家滨, 分子科学与化学研究, 4, 197(1984).
- [3] 施鼎、吴瑾光、徐光宪等, 分子科学与化学研究, 4, 11(1984).
- [4] 梁映秋、刘举正等, 高等学校化学学报, 2, 97(1980).
- [5] 徐广智、孙家滨、王玉珍、李立朴、唐有祺, 科学通报, 26, 474(1981).
- [6] 李重德、游效曾、姚元根、黄锦顺、王曼芳, 化学学报, 45, 275(1986).
- [7] Lalancette, R. A., Cefola, M., Hamilton, W.C., Laplaca, S. J., *Inorg. chem.*, 6, 2127 (1967).

- [8] Leipoldt, J.G., Wessels, G.F.S., Bok, L.D.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 2487 (1975).
[9] White, J.G., *Inorg. Chim. Acta*, 16, 159 (1976).

CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ FROM THENOYLTRIFLUOROACETONE AND $\text{Cu}(\text{II})$

Yu Yunpeng Xu Zheng You Xiaozeng Lu Junnong Shi Shu

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University*)

Liu Shixiong Lin Chichang

(*Institute of Structural Chemistry, Fuzhou University*)

The crystal structure of $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ has been determined by X-ray diffraction method. The crystal belongs to triclinic system with $a = 4.753(2) \text{ \AA}$, $b = 9.291(4) \text{ \AA}$, $c = 11.056(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.87(4)^\circ$, $\beta = 77.09(5)^\circ$, $\gamma = 79.23(5)^\circ$, $V = 446.5 \text{ \AA}^3$; space group $C_1^1 - P\bar{1}$; $Z = 1$, $D_c = 1.899 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M = 507.91$, $F(000) = 253e$. The structure was solved by heavy atom method and refined by least square technique to a final discrepancy factor of $R = 0.072$. It is shown that two molecules of thenoyltrifluoroacetone with $\text{Cu}(\text{II})$ form a *trans*-coordination compound, due to space hindered effect. Using the space effect of molecule $(\text{CH}_2)_2\text{SO}$, we have a better understanding the origin of that two molecules of thenoyltrifluoroacetone form a *cis*-coordination compound in $\text{Cu}(\text{TTA})_2 \cdot (\text{CH}_2)_2\text{SO}$.

Keywords crystal structure thenoyltrifluoroacetone copper complex