

四核铜原子簇化合物 $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 的合成和结构研究

胡永林* 汤卡罗 金祥林** 唐有祺

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

环己基甲荒酸六氢吡啶盐与氯化铜反应, 产物经二硫化碳重结晶, 得四核铜原子簇化合物 $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$, 用 X 射线单晶衍射法测定了它的晶体结构, 其空间群为 $C_{4h}^1-P4_2/n$ 晶胞参数 $a=b=15.125(5)\text{\AA}$, $c=8.514(2)\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=1948(1)\text{\AA}^3$, $Z=2$, 929 个衍射点参与修正, $R=0.040$. 分子中 Cu_4 呈变形四面体构型. 产物形成时, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}^-$ 与 Cu^{2+} 有氧化-还原反应发生. 文章对产物形成的机理作了探讨.

关键词: 晶体结构 铜 原子簇化合物 环己基甲荒酸 过硫代环己基甲酸

前 言

对以二硫代羧酸(RCSSH , 俗称荒酸)为配体的铜, 银簇合物的研究近年来受到人们的重视. 1984 年我们用 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与 α -萘荒酸反应, 得到了以过硫代萘甲酸为配体的 $\text{Cu}(\text{I})$ 簇合物 $\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4^{(1)}$. 近年来本实验室和其他实验室已报道的类似的结果还有: $\text{Cu}_4(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CSS}_2)_4^{(2,3)}$; $\text{Cu}_4(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CSS}_2)_4^{(3)}$ 以及混合配体簇合物 $\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS}_2)_2(\text{py})_2^{(4)}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{RCS}_2)(\text{RCSS}_2)(\text{py})_2^{(5)}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ -, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -) 等, 并对这类化合物中过硫代羧酸配体生成的机理、R 基团对过硫代羧酸配体形成的影响进行了探讨. 为了进一步研究荒酸 R 基团的电子、空阻等因素对这类簇合物形成和结构的影响, 探讨这类簇合物的结构规律, 我们用一系列的脂肪族、脂环族荒酸与 Cu^{2+} 反应, 得到相应的 $\text{Cu}(\text{I})$ 簇合物. 本文报道四核铜簇合物 $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 的合成和晶体结构.

实 验 部 分

一. $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 的合成和晶体培养

环己基甲荒酸六氢吡啶盐($\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CS}_2\text{H}_2\text{N}^+$)⁽⁶⁾ 3.35g(13.6mmol)以 $2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 盐酸 30ml 酸化, 50ml 乙醚分三次提取, 合并醚层得红色溶液 A. $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.16g(6.80mmol)溶于 30ml 无水乙醇得溶液 B. 搅拌下将 A 滴入 B 中, 生成红色沉淀. 搅拌 30 分钟后过滤, 乙醚洗两次抽干, 得棕红色固体 1.5g (87%). 粗品溶于二硫化碳. 空气中缓慢挥发, 得桔红色针状单晶. 晶体在空气中稳定, 熔点: 190°C (分解变黑) (显微测熔点仪上测定)

本文于1989年12月26日收到.

国家自然科学基金资助项目.

* 本校化学系 1989 年硕士生.

** 通讯联系人.

二.衍射强度数据的收集, 结构测定和修正

选用晶体大小为 $0.1 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$, 衍射强度数据收集在 Nicolet R3 四圆衍射仪上进行, 数据收集范围 $0^\circ < 2\theta < 45^\circ$, 使用 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)和 ω 扫描方式。共收集独立衍射点 1279 个, 其中可观察点为 1043 个 ($F_0 > 2.5\sigma(F_0)$)。929 个衍射点参与修正。

结晶学参数: 空间群 $C_{4h}^2-P4_2/n$, $a=b=15.125(5) \text{ \AA}$, $c=8.514(2) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=1948(1) \text{ \AA}^3$, $\mu=28.7 \text{ cm}^{-1}(\text{MoK}\alpha)$, $Z=2$, $D_c=1.74 \text{ g/cm}^3$, $D_m=1.742 \text{ g/cm}^3$, $F(000)=1040e$ 。

解结构和结构修正均使用 SHELTL 程序包。由直接法解出独立不对称单位中铜原子的位置, 其他非氢原子的位置由差值富利叶合成方法得出。氢原子的位置按理论方法计算加入。使用块矩阵最小二乘法 and 单位加权方案进行结构修正。其中非氢原子温度因子为各向异性, 氢原子温度因子为各向同性。最后一致性因子为 $R=0.040$ 。非氢原子座标和温度因子见表 1, 分子中化学键键长和部分键角值分别见表 2 和表 3。

表 1 非氢原子座标和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 1 Non-hydrogen Atom Coordinates and Temperature Factors($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U
Cu	0.3486(1)	0.2528(1)	1.1436(1)	51(1)
S1	0.3899(1)	0.4673(1)	1.1519(2)	54(1)
S2	0.3292(1)	0.3306(1)	0.9244(2)	49(1)
S3	0.3904(1)	0.3632(1)	1.3047(2)	51(1)
C1	0.3557(4)	0.4316(5)	0.9726(8)	42(4)
C2	0.3470(4)	0.5082(4)	0.8585(8)	43(4)
C3	0.3816(5)	0.4868(5)	0.6973(9)	52(5)
C4	0.3703(6)	0.5644(6)	0.5887(10)	65(6)
C5	0.2727(7)	0.5926(6)	0.5781(11)	75(6)
C6	0.2394(6)	0.6143(6)	0.7398(12)	75(6)
C7	0.2494(5)	0.5353(6)	0.8487(10)	64(5)

表 2 化学键键长($\text{\AA}$)

Table 2 Bond Lengths($\text{\AA}$)

Cu—CuA	2.984(2)	Cu—CuB	2.781(2)
Cu—S2	2.226(2)	Cu—S3	2.252(2)
S3—CuC	2.220(2)	S1—S3	2.042(3)
S1—C1	1.700(7)	S2—C1	1.632(8)
C1—C2	1.517(10)	C2—C3	1.504(10)
C3—C4	1.504(11)	C4—C5	1.538(14)
C5—C6	1.503(14)	C6—C7	1.521(13)
C7—C2	1.535(11)		

表 3 部分键角值(度)

Table 3 Selected Bond Angles (deg.)

CuA—Cu—CuB	57.6(1)	CuA—Cu—S2	83.3(1)
CuA—Cu—S3	107.5(1)	CuB—Cu—CuC	64.9(1)
CuB—Cu—S2	140.3(1)	CuB—Cu—S3	99.1(1)
CuC—Cu—S2	101.4(1)	CuC—Cu—S3	51.0(1)
S2—Cu—S3	98.9(1)	Cu—CuC—S3	52.1(1)
CuA—CuC—S3	115.7(1)	CuB—CuC—S3	94.1(1)
S3—S1—C1	109.2(3)	Cu—S2—C1	104.6(3)
Cu—S3—CuC	76.9(1)	Cu—S3—S1	100.5(1)
CuC—S3—S1	101.5(1)	S1—C1—S2	126.7(5)
S1—C1—C2	111.1(5)	S2—C1—C2	122.1(5)

结 果 和 讨 论

结构测定表明, $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 的结构是四核铜原子簇化合物, 其分子构型如图 1 所示。簇合物的配体是过硫代环己甲酸, 簇合物形成过程中有氧化还原反应发生: $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu}$

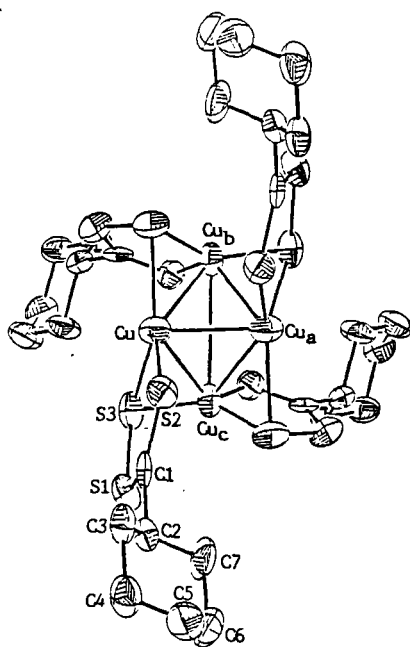


图1 $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 的分子构型

Fig.1 Configuration of $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$

(I), $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}^- \rightarrow \text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2^-$, Cu(II) 是氧化剂, 环己基甲磺酸被氧化为过硫代环己基甲酸。

$\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 分子有四重反轴对称性。中心的四个铜原子形成一个沿四重反轴压扁的四面体。铜-铜间距有两类: 二重轴所联系的两对铜原子间没有硫桥相连, 铜-铜间距较长, 为 2.984 Å; 而另四个有硫桥相连的铜-铜间距为 2.781 Å。围绕 Cu_4 四面体的是四个过硫代环己基甲酸配体, 它通过硫原子与铜配位。每个配体中有一个硫原子同时与两个铜原子配位, 形成硫桥; 另一个硫只与一个铜配位。还有一个硫原子未与铜配位。每个配体与一个铜原子形成一个五员螯合环。五员环有较好的平面性。非桥连硫原子形成的 Cu-S 键长为 2.226 Å, 而桥硫与两个铜原子间距离分别为 2.220 Å 和 2.252 Å。

$\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 的这种结构, 与另外几个以过硫代羧酸为配体的 Cu(I) 簇合物很相似。表 4 列出了这几个化合物中的 Cu-Cu 间距 (平均值):

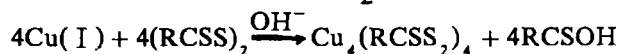
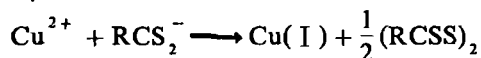
表 4 $\text{Cu}_4(\text{RCSS}_2)_4$ 中 Cu-Cu 间距

Table 4 Cu-Cu Distances in $\text{Cu}_4(\text{RCSS}_2)_4$

	non-bridged	S-bridged
$\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$	2.984 Å	2.781 Å
$\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4^{(1)}$	3.028 Å	2.789 Å
$\text{Cu}_4(o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CSS}_2)_4^{(2,3)}$	3.286 Å	2.708 Å
$\text{Cu}_4(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CSS}_2)_4^{(3)}$	3.575 Å	2.916 Å

由表 4 可见, $\text{Cu}_4(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ 中铜-铜间距与 $\text{Cu}_4(o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CSS}_2)_4$, $\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4$ 相近, 因为它们的配体的 R 基团空阻大小相近。而与 $\text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4$, $\text{Cu}_4(o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CSS}_2)_4$ 的配体同是芳香族过硫代羧酸的 $\text{Cu}_4(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CSS}_2)_4$, 由于配体空阻很大, 铜-铜间距明显增大。由此可看出配体的空阻对簇合物的结构有很大的影响。

在解释反应 $\text{Cu}^{2+} + \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CS}_2^- \rightarrow \text{Cu}_4(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4$ 时曾提出如下机理并得实验验证⁽¹⁾:



但用 PhCS_2^- 与 Cu^{2+} 反应时得到混合配体簇合物 $\text{Cu}_4(\text{PhCSS})_2(\text{PhCSS}_2)_2(\text{py})_2^{(4)}$, 当时认为是配体的 R 基团的共轭体系的大小决定配体的存在形式。但没有共轭体系的 $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}^-$ 能与 Cu^{2+} 进行和 $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CS}_2^-$ 完全相同的反应并得到很相似的产物。从对比研究可以看出, 对结构影响最大的是 R 基团的空阻的大小, 而不是它的共轭体系的大小。

考察氧还反应机理可以看出, 1mmol Cu^{2+} 可氧化 1mmol RCS_2^- , 因此, 反应投料时, 若

$\text{Cu}^{2+}:\text{RCS}_2^- > 1$, 荒酸全被氧化生成 RCSS_2^- ; 若 $\text{Cu}^{2+}:\text{RCS}_2^- < 1$, 荒酸与 RCSS_2^- 同时存在。在前种情形下产物是 $\text{Cu}_4(\text{RCSS}_2)_4$; 在后种情形下, 有 RCS_2^- 和 RCSS_2^- 对 $\text{Cu}(\text{I})$ 的配位竞争反应。对反应影响最大的是 R 基团空阻的大小: RCSS_2^- 配位时, R 基团与 Cu 的距离小于 RCSS_2^- 与 Cu 配位时 R 和 Cu 之间的距离。所以 R 基团较大时荒酸的配位会使空间过于拥挤产物不稳定, 而 RCSS_2^- 就比荒酸易于配位; R 基团较小时, 荒酸也可以对铜配位。

由此看出, 反应条件和荒酸 R 基团空阻的大小等因素都对产物的结构有较大影响。

参 考 文 献

- [1] 汤卡罗、甘宏、徐筱杰、周公度、唐有祺, 中国科学, B 辑, 97 (1984) .
- [2] Lanfredi, A., Tiripicchio, A., Marsich, N., Camus, A., *Inorg. Chim. Acta*, **142**, 269(1988).
- [3] Schuerman, J.A., Fronczek, F.R., Selbin, J., *Inorg. Chim. Acta*, **148**, 177(1988).
- [4] 金祥林、金奕彦、汤卡罗、唐有祺, 中国科学, B 辑, 225 (1987) .
- [5] Xiang Jin, Kaluo Tang, Yuzhen Han, Annamasia Camus, Nazario Marsich, *J. Coord. Chem.*, **22**(1), 1(1990).
- [6] Kato, S., Mizuta, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3492(1972).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TETRANUCLEAR COPPER CLUSTER COMPLEX $\text{Cu}_4(c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$

Hu Yonglin Tang Kaluo Jin Xianglin Tang Youqi

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

The product of reaction between hexahydropyridium cyclohexyldithioformate and CuCl_2 was recrystallized from CS_2 to give $\text{Cu}_4(c\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CSS}_2)_4$. Its structure was determined by a singlecrystal diffraction analysis. The crystal belongs to space group $C_{4h}^4-P4_2/n$ with $a=b=15.125\text{Å}$, $c=8.514\text{Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=1948\text{Å}^3$, $Z=2$. $R=0.040$ for 929 reflections. In the molecule the Cu_4 core has a distorted tetrahedron configuration. A redox reaction is involved in the reaction between $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CS}_2^-$ and Cu^{2+} . Some mechanisms in the formation of $\text{Cu}_4(c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CSS}_2)_4$ are discussed.

Keywords: crystal structure copper cluster complex dithiocyclohexylformic acid
perthiocyclohexylformic acid