

§ 研究简报 §
§ §

二硫代乙二酰胺桥连的双核铜 (I)

配合物的合成与表征

杨瑞娜 王冬梅 席振峰 薛宝玉 金斗满*

(河南化学研究所, 郑州 450003)

关键词: 铜 双核配合物 二硫代乙二酰胺

众所周知, 双核铜活性中心广泛存在于生物体的金属蛋白及氧化酶中^[1], 因此合成并研究双核铜配合物的特性将成为模拟生物酶的有效途径。基于双齿膦配体 dppe (双二苯基膦乙烷) 是优良的螯合配体同时又具有还原作用, 本文和用 dppe 在甲醇中还原铜 (II) 盐并在二硫代乙二酰胺 (Hzdto) 存在下得到双核铜 (I) 配合物 $[\text{Cu}_2-(\text{dppe})_2(\text{dto})]$, 并通过元素分析、分子量测定、红外光谱、热分析、电导和 X 射线粉末衍射等方法探讨了配合物的配位方式。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

配体 dppe 按文献合成^[2], 其余试剂均为市售分析纯商品, 溶剂按照常规方法纯化。

Perkin-Elmer 240-C 型元素分析仪; 日本 CORONA117 型分子量测定仪, 美国 PE-TGSL 型热天平, D/MAX-3A 型 X 射线辐射仪, JA-96-975 等离子光谱仪, 美国 Nicolet 公司 170SX 型红外光谱仪。

二. 配合物的合成

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) 溶于 30ml 甲醇中, 搅拌条件下向上述溶液中加入 dppe (2mmol), 几分钟后得到一无色透明溶液, 再加入 Hzdto (0.5 mmol) (溶于 15ml 甲醇), 继续搅拌 1 小时后, 溶液仍透明, 然后搅拌下慢慢加入 NaOH (1mmol), 随着氢氧化钠的不断加入溶液中渐渐有红色沉淀生成, 继续搅拌 10 小时后, 过滤, 沉淀用甲醇洗涤三次, 室温下真空干燥三小时。将硝酸铜换成其他铜 (II) 盐依上述方法合成配合物。收率: 85-89%。

结 果 与 讨 论

一. 组成与物理性质

配合物的元素分析结果见表 1, 显然, 不同阴离子的铜 (II) 盐所合成的配合物具有相

本文于1992年1月28日收到。

国家自然科学基金和配位化学国家重点实验室资助项目。

* 通讯联系人。

同组成, 因此配合物中不含铜(II)盐的阴离子。在甲醇中铜(II)盐和 dppe 作用后, 兰色褪去得到一无色透明溶液, 证明铜(II)被还原成铜(I), Hzdto 加入后并没有立即生成沉淀, NaOH 的加入致使 Hzdto 转变成 dto^{2-} 离子, 一方面取代反应物铜盐的阴离子, 另一方面桥联配位, 结果生成双核铜(I)配合物的红色沉淀。在氯仿中测得配合物的分子量为 1035, $[\text{Cu}_2(\text{dppe})_2(\text{dto})]$ 分子量计算值为 1042, 证实了双核铜(I)配合物的生成。配合物熔点: $206\text{--}208^\circ\text{C}$, 在氯仿中摩尔电导为 $0.76\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明产物属于非电解质, 与其组成相吻合。顺磁共振实验表明产物属于非顺磁性物质, 即中心离子铜属于 $3d^{10}$ 电子构型。

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analyses of Complexes

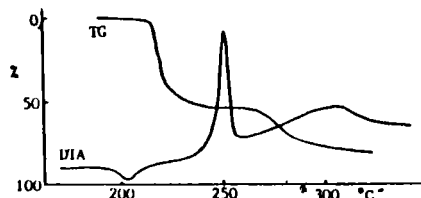
copper salts	complexes	found(calc.)%			
		C	H	N	Cu
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2(\text{dppe})_2(\text{dto})$	62.20(62.24)	4.77(4.84)	2.95(2.64)	12.4(12.2)
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2(\text{dppe})_2(\text{dto})$	62.56(62.24)	4.63(4.84)	2.99(2.64)	12.3(12.2)
$\text{Cu}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2(\text{dppe})_2(\text{dto})$	62.03(62.24)	4.65(4.84)	2.90(2.64)	12.4(12.2)
$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2(\text{dppe})_2(\text{dto})$	62.60(62.24)	4.75(4.84)	2.89(2.64)	12.3(12.2)

二. 差热-热重分析

图 1 给出了配合物的 DTA-TG 曲线。DTA 图上在 207°C 附近存在一吸热峰, 这与配合物的熔点测定结果相吻合。 250°C 附近 DTA 图上出现一尖锐的放热峰, 相应 TG 曲线上的失重率 (74.4%) 相当于失去 dppe (76.5%), 这是由于 dppe 的剧烈分解所致。同时 DTA 图上在 350°C 左右又存在一宽的放热峰, TG 曲线上的失重率 (9.99%) 相当于桥式配体二硫代乙二酰胺的分解离去 (11.3%), 再一次证明了双核铜配合物的生成。

图 1 配合物的 DTA-TG 图

Fig.1 DTA-TG diagram of the complex



三. X 射线粉末衍射分析

表 2 X 射线粉末衍射分析结果

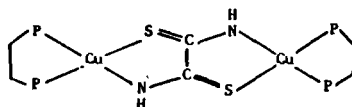
Table 2 X-Ray Powder Diffraction Analyses

dppe			complex		
$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	I/I_0
9.371	11.353	17	8.944	9.218	100
18.817	5.923	14	9.584	9.218	82
25.450	4.395	18	18.340	4.834	51
26.873	4.165	16	25.623	3.474	26
28.421	3.944	100	26.280	3.388	20
33.920	3.318	4	28.257	3.155	23
43.392	2.618	8	38.380	2.342	23
52.863	2.179	7	51.536	1.771	20

从表 2 数据明显可以看出, 同配体 dppe 相比, 配合物主要衍射峰的相对强度和衍射角均有明显变化, 配合物中出现了新的衍射峰, 同时 dppe 的部分衍射峰在配合物中消失, 证明配合物形成后, 结构已发生了质的改变, 不是反应物的机械混合物, 因为任何具有两种以上物相的混合物, 各物相的衍射线应该同时出现在衍射图上。

四. 红外光谱分析

在 $1000-1400\text{cm}^{-1}$ 之间, 配合物中属于 C-P 振动和与磷相连的苯环振动吸收峰同 dppe 相比, 谱带明显变宽, 峰形和峰强度的改变表明 P 和金属发生了配位^[3], 另外, 配合物在 3050cm^{-1} 呈现 ν_{NH} 吸收, $\nu_{\text{CS}} = 1580, 1440\text{cm}^{-1}$, 这正是桥式二硫代乙二酰胺的配位特征^[4]。综上所述, 推测配合物的结构如下所示:



参 考 文 献

- [1] Karlin, K.D., Zubieta, J., Biological and Inorganic Chemistry, Adenine, Gailderland, New York, 1986.
- [2] 陈寿山等, 金属有机化合物合成手册, (1986).
- [3] Deacon, G.B., Green, J.H.S., *Chem. Ind. (London)*, 1031(1965).
- [4] Desseyn, H.O., Jacob, W.A., Herman, M.A., *Spectrochim. Acta, Part A*, **25**, 1685(1969).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BINUCLEAR COPPER(I) COMPLEX BRIDGED BY DITHIO-OXAMIDATE GROUP

Yang Ruina Wang Dongmei Xi Zhenfeng Xue Baoyu Jin Douman

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003)

Binuclear copper(I) complex $(\text{Cu}_2(\text{dppe})_2(\text{dto}))$ ($\text{dppe} = \text{bi}-(\text{biphenyl phosphine}) \text{ethane}$, $\text{H}_2\text{dto} = \text{dithio-oxamidate}$) has been prepared and characterized by elemental analysis, IR, ESR, DTA-TG and X-ray powder diffraction.

Keywords: copper binuclear complex dithio-oxamidate