

研究简报

铜() 配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})(\text{PPh}_3)_2]$ 合成、 性质、晶体结构及反应机理的探讨

王冬梅 杨瑞娜 侯益民 金斗满*

(河南化学研究所, 郑州 450003)

关键词: 铜粉 三苯基膦 晶体结构

铜() 配合物在生理上是绝对重要的。有文献报道铜()—亚酰配合物的合成代表了生物系统中铜作为媒介引起氮氧化物发生还原作用的一种模式, 由于铜() 配合物的稳定性差, 所以给铜() 配合物的合成造成一定的困难。合成铜() 配合物常见的有两种方法。一是从铜() 化合物制成卤化亚铜, 然后用配体与卤化亚铜配合形成铜() 配合物; 另一方法是用还原性配体直接与常见的铜() 化合物反应制得。而从零价铜制得铜() 配合物的文献还未见报道, 本文从单质铜出发制得铜() 配合物, 并通过元素分析、IR 及摩尔电导对其进行表征, 对其结构进行了测定。

实 验 部 分

- 1 试剂 金属铜粉, 2-噻吩甲酰三氟丙酮, 三苯基膦均为分析纯。溶剂按常规方法进行处理。
- 2 仪器 元素分析 PEBA-1106 元素自动分析仪; Cu, P 含量用美国 JA96—975 型等离子光谱仪; Nicolet 170SX 型红外分析仪; DDS-11A 型电导仪; Enraf-Nonius CAD-四圆衍射仪。
- 3 配合物的合成

铜粉(1 mmol) 和 2-噻吩甲酰三氟丙酮(1 mmol) 在甲醇和四氢呋喃的混合溶剂中搅拌反应 12 h, 溶液呈绿色, 而后加入苯基膦(2 mmol), 搅拌 16 h 后溶液呈黄色, 过滤得黄色溶液, 放置几天后得块状黄色晶体。产率: 72%。元素分析计算值($\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{F}_3\text{SP}_2\text{Cu}$) 为(%): C, 65.26; H, 4.33; P, 7.92; Cu, 7.92。实测值: C, 65.59; H, 3.92; P, 8.32; Cu, 8.42。两者吻合较好。

4 晶体结构测定

单晶在 Enraf-Nonius CAD-4 四圆衍射仪上进行衍射分析, $\text{MoK}\alpha$ 射线收集强度数据, 以 $\theta-2\theta$ 扫描方式在 $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围内共收集到 7468 个独立衍射点, $I \geq 3\sigma(I)$ 的 4391 个衍射数据参加结构修正。结构由直接法和 Fourier 合成解出。使用对角块矩阵和全矩阵最小二乘法对原子参数进行修正, 最后偏离因子 $R = 0.048$, $R_w = 0.054$ 。

收稿日期: 1995-12-26。

国家和省自然科学基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 王冬梅, 女, 31 岁, 助理; 研究方向: 配位化学(配体和配合物的合成)。

标题配合物为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, $a = 1.0584(1)$, $b = 1.6738(1)$, $c = 2.2728(9)$ nm; $\beta = 94.22(2)^\circ$; $V = 4.0152\text{ nm}^3$; $Z = 4$; $D_c = 1.299\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

结 果 与 讨 论

1 物理性质的测试

该配合物在空气中稳定存在, 熔点为 116 , 溶于 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CH_3OH 等极性溶剂。它在甲醇中的电导率为 $55.3\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这表明该配合物在有机相中为不电离的中性分子^[1]。

2 红外光谱

配体和配合物的红外光谱用 CsI 压片。
红外光谱的数据表明, 归属配体的 $\nu_{\text{C=O}} = 1655\text{ cm}^{-1}$, 在配合物中红移至 1605 cm^{-1} ; 归属配体的 $\delta_{\text{OH}} = 1100\text{ cm}^{-1}$, 在配合物中蓝移至 1115 cm^{-1} , 形成了较宽的峰, 这表明配体分子中的两个氧原子分别与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子键合^[2]。在配合物中出现 1680 cm^{-1} 新峰是烯醇式 β -二酮中的 H 被金属取代后生成螯合物的特征峰, 表明配合物中配体以烯醇式与金属离子配位^[3]。在 300 cm^{-1} , 190 cm^{-1} 处的峰归属于 Cu-O 和 Cu-P 键的吸收峰。

3 [Cu(C₈H₄O₂F₃S) (PPh₃)₂] 晶体结构

选择的键长、键角列于表 1。分子结构如图 1。
从结构图可以看出, Cu 位于畸变四面体中心, 两个 P 原子和两个 O 原子分别位于四面体的四个顶点。
Cu-O, C-O, Cu-P 键长的平均值分别是 $0.20805(4)$, $0.1248(8)$, $0.22395(2)\text{ nm}$, C(1)-C(2) 和 C(2)-C(3) 键长比 C(1)-C(8) 和 C(3)-C(4) 键长短, 这是由于 C(1)、C(2)、C(3) 形成共轭体, 连结整合环与噻吩环的 C(3)-C(4) 键长为 $0.1491(9)\text{ nm}$ 介于单、双键之间, 说明整合环与噻吩环之间有共轭作用^[4]。
三苯基膦的三个苯环分别在三个相互垂直的平面, 这样使得空间位阻最小, 形成稳定的空间结构。

4 机理的探讨

在配合物合成时, 加料方式不同但结果相同。首先铜粉和 2-噻吩甲酰三氟丙酮作用被氧化成 $\text{Cu}(\text{II})$, 在三苯基膦作用下被还原成 $\text{Cu}(\text{I})$, 形成标题配合物。这点可从合成过程得到证明, 铜粉和 2-噻吩甲酰三氟丙酮搅拌反应溶液为绿色, 说明铜被氧化成 $\text{Cu}(\text{II})$ (将此溶液过滤, 得绿色溶液, 放置后析出绿色晶体); 在此溶液中再加入 PPh_3 时溶液变为黄色, 说明 $\text{Cu}(\text{II})$ 被还原为 $\text{Cu}(\text{I})$ 。

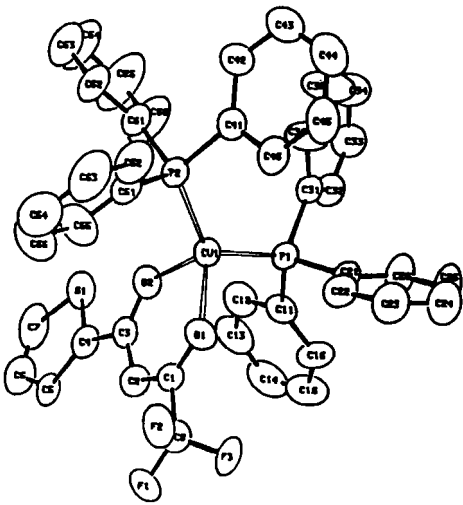


图 1 配合物的分子结构
Fig. 1 Crystal structure of the complex

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Main Bond Distance and Bond Angles of the Complex

atom	distance (nm)	atom	distance (nm)
Cu(1)-P(1)	0.2246(2)	Cu(1)-P(1)	0.2233(2)
Cu(1)-O(1)	0.2079(4)	Cu(1)-O(2)	0.2082(5)
C(1)-C(2)	0.1398(9)	C(1)-C(8)	0.1529(9)
C(2)-C(3)	0.1423(9)	C(3)-C(4)	0.1491(9)
atom	angle(°)	atom	angle(°)
P(1)-Cu(1)-P(2)	126.6(7)	P(1)-Cu(1)-O(1)	106.8(1)
P(1)-Cu(1)-O(1)	108.1(1)	P(2)-Cu(1)-O(1)	110.5(1)
P(2)-Cu(1)-O(2)	108.9(1)	O(1)-Cu(1)-O(2)	89.7(2)

参 考 文 献

- [1] Geary, W.G., *Coord. Chem. Rev.*, **81**, 7(1971).
 [2] 金毅、杨燕生等, 无机化学学报, **9**(3), 233(1993).
 [3] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coord. Compounds*, Third Edition, John Wiley and Sons, New York, 249(1978).
 [4] 王明涛、陈伯涛等, 无机化学学报, **7**(4), 461(1991).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER () [Cu(C₈H₄O₂F₃S) (PPh₃)₂]

Wang Dongmei Yang Ruina Hou Yimin Jin Douman
 (Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003)

Reaction of copper powder with 2-thenoyltrifluoroacetone and PPh₃ yielded the complex [Cu(C₈H₄O₂F₃S)(PPh₃)₂], which have been characterized by elemental analysis and IR spectra. The crystal is monoclinic, space group $P2_1/n$, $a=1.0584(1)$, $b=1.6738(1)$, $c=2.2728(9)$ nm; $\beta=94.22(2)$; $V=4.0152\text{ nm}^3$; $Z=4$; $D_c=1.299\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $R=0.048$, $R_w=0.054$. Copper () ion is coordinated by two O and two P atoms forming distorted tetrahedron.

Keywords: copper powder PPh₃ crystal structure