

研究简报

碘·(N,N'-联吡啶)·(三苯基膦)合铜(I)的合成和晶体结构

金琼花*

(首都师范大学化学系, 北京 100037)

辛秀兰 朱付江

(北京轻工学院应用化学系, 北京 100037)

熊 明

(中国地质大学 X-射线分析实验室, 北京 100080)

关键词: 铜(I)配合物 晶体结构 三苯基膦 联吡啶

分类号: O614

铜(I)配合物的研究在金属酶的化学模拟和配合物结构及反应性能等研究方面具有重要的理论和实际意义^[1]。但由于铜(I)配合物不稳定,且在多数有机溶剂中的溶解度较小,铜(I)配合物的合成比较困难。我们在铜(I)配合物的合成方面积累了一些经验,合成了一系列含有三苯基膦和氮杂环配体的铜(I)配合物 $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_n\text{L}]_n$ ($n=1, 2$, $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$, $\text{L}=\text{10phen}$; $n=1, 2$, $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$, $\text{L}=\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$),并对它们的结构进行了研究。本文报道一个类似的新配合物 $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)(\text{bpy})](\text{I})$ 的合成和晶体结构,并把它与其它几个类似的配合物进行了对比。

1 实 验

1.1 仪器和试剂

元素分析使用 Perkin Elmer 2400 元素分析仪。红外光谱使用 Perkin Elmer 2000 FT-IR 红外光谱仪测定。单晶结构测定使用 Rigaku AFC-6 四圆衍射仪。合成所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物 $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)(\text{bpy})](\text{I})$ 的合成

将 0.19g (1 mmol) CuI, 0.52g (2 mmol) PPh_3 和 0.32g (2 mmol) bpy 溶于 20 mL DMF 溶液中,在室温下,搅拌 6 小时。然后将溶液过滤,滤液静置于室温下。溶剂慢慢挥发后,可获得橘红色柱状晶体。对配合物 $\text{CuC}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{I}$ 进行元素分析,结果实测值为: C, 55.32%, H, 3.78%, N, 4.52%;理论计算值为: C, 55.04%, H, 4.09%, N, 4.59%。再进行 IR 光谱测定,结果为(单位 cm^{-1}): 504, 522, 697, 754, 1435, 1477 (PPh_3 的特征吸收峰); 1593 (bpy 的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 峰)。

1.3 晶体结构测定

收稿日期: 1999 03 01。收修改稿日期: 1999 04 12。

北京市科技新星项目资助(No. 952871800)。

* 通讯联系人。

第一作者: 金琼花, 女, 30 岁, 讲师; 研究方向: 配合物的合成、结构与性质研究。

取大小为 0.45mm × 0.40mm × 0.40mm 的单晶置于 Rigaku AFG-6 四圆衍射仪上, 于 293K 下, 使用经石墨单色化的 MoK α 射线 (λ = 0.71069 Å), 在 4.28° < 2 θ < 48° 范围内以 ω /2 θ 扫描方式, 共收集到 3709 个衍射点, 其中可观察衍射点 3180 个[$I \geq 2\sigma(I)$]。全部强度数据均经过经验吸收校正^[5]。晶体结构用直接法, 采用 Shelex 86 程序解出。根据 E- 图确定了大部分的非氢原子的位置, 剩余的非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 最终可靠因子 R 为 0.0574, wR 为 0.1436 { $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.1158P)^2)$], $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ }, 在最终的差值 Fourier 图上最高峰和最低峰分别为 0.597 和 - 2.406 e · Å⁻³, S= 1.042, (Δ/σ)_{max} = 0.03。

2 结果和讨论

标题配合物属于单斜晶系, 空间群为 C2/ C, 晶胞参数为: a= 28.206(5) Å, b= 9.447(2) Å, c= 19.025(4) Å, β = 90.51(3)°, V= 5069(2) Å³, Z= 8, D_c= 1.601g · cm⁻³。

表 1 非氢原子坐标和它们的热参数

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates (× 10⁴) and Thermal Parameters (Å² × 10³)

atom	x	y	z	U(eq)	atom	x	y	z	U(eq)
I	3970(1)	3560(1)	722(1)	50(1)	Cu	3929(1)	5996(1)	98(1)	43(1)
N(1)	4428(1)	7431(3)	462(2)	41(1)	N(2)	3504(1)	7372(4)	670(2)	46(1)
P	3771(1)	5904(1)	- 1035(1)	36(1)	C(1)	3744(1)	7604(4)	- 1491(2)	40(1)
C(2)	3620(2)	8787(5)	- 1108(3)	57(1)	C(3)	3567(2)	10080(5)	- 1440(3)	70(2)
C(4)	3636(2)	10196(5)	- 2146(3)	66(2)	C(5)	3756(2)	9030(5)	- 2540(3)	61(1)
C(6)	3820(2)	7752(5)	- 2207(2)	51(1)	C(7)	201(1)	4934(4)	- 1562(2)	35(1)
C(8)	4673(2)	5310(5)	- 1501(2)	46(1)	C(9)	5021(2)	4626(5)	- 1871(2)	52(1)
C(10)	4901(2)	3523(5)	- 2299(2)	55(1)	C(11)	4429(2)	117(5)	- 2369(3)	57(1)
C(12)	4088(2)	3826(4)	- 2008(2)	47(1)	C(13)	3206(1)	5085(5)	- 1267(2)	43(1)
C(14)	2941(2)	5460(6)	- 1850(3)	66(2)	C(15)	2511(2)	4812(6)	- 1992(3)	75(2)
C(16)	2349(2)	3762(6)	- 1561(3)	74(2)	C(17)	2598(2)	3394(6)	- 990(3)	82(2)
C(18)	3032(2)	4060(6)	- 841(3)	62(1)	C(19)	4892(2)	7365(5)	380(2)	52(1)
C(20)	5198(2)	8384(6)	630(3)	63(2)	C(21)	5016(2)	9501(6)	988(3)	72(2)
C(22)	4537(2)	9608(5)	1077(3)	67(2)	C(23)	4244(2)	8542(4)	815(2)	45(1)
C(24)	3726(2)	8537(4)	892(2)	44(1)	C(25)	3478(2)	9688(5)	1162(3)	66(2)
C(26)	2992(2)	9593(6)	1222(3)	84(2)	C(27)	2765(2)	8366(6)	1013(3)	80(2)
C(28)	3032(2)	7302(6)	739(3)	63(2)					

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths and Angles

bond	distance/Å	angle	(°)
I - Cu	2.5912(9)	N(1) - Cu - N(2)	79.00(14)
Cu - N(1)	2.070(3)	N(1) - Cu - P	118.99(10)
Cu - N(2)	2.082(4)	N(2) - Cu - P	115.17(11)
Cu - P	2.1982(13)	N(1) - Cu - I	113.66(10)
		N(2) - Cu - I	109.81(10)
		P - Cu - I	114.92(4)

非氢原子坐标和热参数及重要的键长和键角分别列于表 1 和表 2。标题配合物的分子结构列于图 1 中。由图 1 可见, 在配合物(I)中, 中心原子 Cu(I) 与 PP_h 中的 P 原子, b_{py} 中的两

个 N 原子及一个 I 原子配位。

配合物 (I) 与 $[\text{CuI}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]^{[2]}$ (II) 和 $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{PPh}_3)]^{[6]}$ (III) 的结构类似, 它们都是由一个三苯基膦、一个卤素原子和一个含氮杂环配体构成的铜(I)配合物。由于 phen 和 bpy 的结构相似, 且均为双齿配位, 所以 (I) 的大部分键长及键角与 (II) 和 (III) 中的对应键长及键角相似。但由于卤素原子不同, 这三个配合物中对应的 Cu-X 键长、N-Cu-X 键角和 P-Cu-X 键角 (X = Br, I, Cl) 的差别较大。与标题配合物类似的铜 (I) 系列配合物还有 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)(\text{BH}_4)]^{[7]}$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{bpy})\text{ClO}_4]^{[8]}$, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3]^{[9]}$, $[\text{CuI}(\text{phen})(\text{CN})_2]^{-[10]}$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{ClO}_4]^{[11]}$, $\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2](\text{bpy})\}^{[12]}$ 和 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(4,4'\text{-bpy})]^{[13]}$ 。除了 (I) 的 Cu-P 键长 $[2.1983(12) \text{ \AA}]$ 比这些配合物的 Cu-P 键长 $[2.199(1) \sim 2.258(1) \text{ \AA}]^{[7-9,13]}$ 略短外, 其它键长和键角均在这类配合物相应键长和键角的变化范围内。

值得注意的是, 正如以前报道的三个铜 (I) 配合物一样^[2-4], 标题配合物也是在过量的 PPh_3 存在下制得的, 这是因为 PPh_3 对铜 (I) 配合物有稳定作用^[14]。

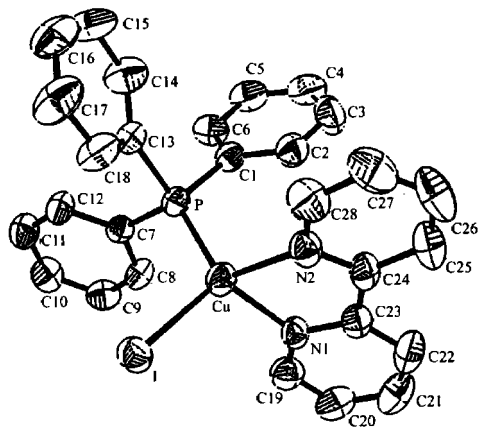


图 1 标题配合物 (I) 的分子结构
Fig. 1 Structure of the title complex

参 考 文 献

[1] Collman J. P., Hegedus L. S. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Mill Valley: New York, **1980**, 176.

[2] Jin Q. H., Long D. L., Wang Y. X., Xin X. Q. *Acta Crystallogr.*, **1998**, C**54**, 948.

[3] Jin Q. H., Xin X. L., Dong C. J., Zhu H. J. *Acta Crystallogr.*, **1998**, C**54**, 1087.

[4] Jin Q. H., Wang Y. X., Xin X. L. *Acta Crystallogr.*, **1999**, C**55**, 341.

[5] Walker N., Stuart D. *Acta Crystallogr.*, **1983**, A**39**, 158.

[6] Green B. E., Kennard C. H. L., Smith G., James B. D., White A. H. *Acta Crystallogr.*, **1984**, **140**, 426.

[7] Green B. E., Kennard C. H. L., Smith G., Moore F. H., James B. D., White A. H. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, **83**, 177.

[8] Engelhardt L. M., Pakawatchi C., White A. H., Healy P. C. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1985**, 125.

[9] Kirchhoff J. R., McMillin D. R., Robinson W. R., Powell D. R., McKenzie A. T., Chen S. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**, 3928.

[10] Dunaj Jurco M., Potocnak I., Cibik J., Kabesova M., Kettmann V., Miklos D. *Acta Crystallogr.*, **1993**, C**49**, 1479.

[11] Healy P. C., Engelhardt L. M., Patrick V. A., White A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 2541.

- [12] Drew M. G. B., Forsyth G. A., Hasan M., Hobson R. J., Rice D. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 1027.
[13] Lu J., Crisci G., Niu T., Jacobson A. J. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 5140.
[14] Jardin F. H., Rule L., Vohra A. G. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 238.

Synthesis and Crystal Structure of Iodo(Bipyridine N, N ') (Triphenylphosphine) Copper(I)

JIN Qiong-Hua *

(Department of Chemistry , Capital Normal University , Beijing 100037)

XIN Xiur-Lan ZHU Fu-Jiang

(Department of Applied Chemistry , Beijing Institute of Light Industry , Beijing 100037)

XIONG Ming

(X-ray Laboratory , China University of Geosciences , Beijing 100080)

The title compound $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)(\text{bpy})]$ was synthesized and the structure was determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic system, and $C2/C$ space group. The cell parameters are $a = 28.206(5) \text{ \AA}$, $b = 9.447(2) \text{ \AA}$, $c = 19.025(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.51(3)^\circ$, $V = 5069(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.601 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The Cu atom is in the center of the distorted coordination tetrahedron.

Keyword: copper(I) complex crystal structure bipyridine triphenylphosphine