

双核铜配合物 $\{Cu[\mu-S_2P(C_2H_5O)_2](C_{10}H_8N_2)\}_2$ 的合成和晶体结构

张文莉 沈小平 贺敏强 俞运鹏*
(镇江师范专科学校化学系, 镇江 212003)

徐正
(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 二烷基二硫代磷酸酯 铜配合物 联吡啶 晶体结构
分类号: O614.12 O622.6 O622.7

二烷基二硫代磷酸酯及其过渡金属配合物能阻止烃类自动氧化,是一种很重要的抗氧、抗磨和防腐蚀的添加剂^[1]。在生物学上也具有十分重要的地位,具有杀虫、抗菌、抗癌和抑制酶水解等特性^[2]。也广泛应用于钴镍、钴锰等金属的萃取分离^[3]。因此,对该领域的研究也十分活跃。对二烷基二硫代磷酸酯过渡金属配合物及其加合物的研究,我们已作过多次报导^[4-7],但迄今为止,许多研究工作者希望得到二乙基二硫代磷酸酯合铜的晶体结构,均未获得成功。我们利用二乙基二硫代磷酸酯合铜与 2, 2'-联吡啶的加合反应,得到了标题配合物的晶体,并测定了它的结构。

1 实验部分

1.1 配合物的合成和组成分析

按文献^[5]类似的方法合成 $Na[(C_2H_5O)_2PS_2]$, 取该化合物与 $CuCl_2 \cdot H_2O$ 以 2:1 摩尔比溶于 100mL 无水乙醇中,加热搅拌 10min, 即有黄绿色的沉淀物析出,依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤、干燥得产物 $Cu[S_2P(C_2H_5O)_2]_2$ 。

取 0.44g(0.1mmol) 的 $Cu[S_2P(C_2H_5O)_2]_2$ 溶于 10mL 体积比为 2:1 的丙酮和 DMF 的混合溶剂中,再加入 0.16g(0.1mmol) 的 2, 2'-bipy。溶液逐渐由黄绿色变成红棕色,在真空干燥器中自然蒸发,得到红色柱状的标题配合物和白色的二乙基二硫代磷酸酯的二聚体:

$$2Cu[S_2P(C_2H_5O)_2]_2 + 2bipy = \{Cu[\mu-S_2P(C_2H_5O)_2](bipy)\}_2 + [(C_2H_5O)_2P(S)S]_2$$

铜由 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ 。

C、H、N 元素分析实验值(%): C 41.75, H 4.58, N 6.82; 计算值 C 41.52, H 4.48, N 6.92。

在 170SXFTIR 仪 500 ~ 100 cm^{-1} 的远红外区,测定 $\{Cu[\mu-S_2P(C_2H_5O)_2](C_{10}H_8N_2)\}_2$ 的红外光谱: ν_{Cu-N} : 281.5, ν_{Cu-S} : 421.5, ν_{S-P} : 542.1 cm^{-1} 。

收稿日期:2000-11-27。收修改稿日期:2001-01-18。

江苏省教育厅自然科学基金项目(No. 99KJB150006)。

* 通讯联系人。

第一作者:张文莉,女,32岁,硕士,讲师;研究方向:配位化学。

1.2 晶体结构分析

选取 0.24mm × 0.36mm × 0.50mm 的红棕色柱状晶体,在 Nicolet R3M/E 四圆衍射仪上用 MoK α 射线 ($\lambda = 0.071073\text{nm}$) 进行衍射实验。晶体属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 1.0613(5)\text{nm}$, $b = 1.0723(3)\text{nm}$, $c = 0.9397(2)\text{nm}$, $\alpha = 111.11(4)^\circ$, $\beta = 115.57(6)^\circ$, $\gamma = 85.28(2)^\circ$, $V = 0.8585(6)\text{nm}^3$, $Z = 1$, $M_r = 809.92$, $D_c = 1.57\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 422$, $\mu = 17.01\text{cm}^{-1}$ 。利用 ω - 2θ 扫描方式,在 $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内收集到 3623 个独立衍射数据,强度数据以 LP 和经验吸收校正,其中 2527 个具有 $I \geq 3\sigma(I)$ 的衍射数据用于结构解析,用 SHELXTL 程序系统进行计算,晶体结构用 patterson 函数法解出,对所有非氢原子用全矩阵最小二乘法进行原子坐标和各向异性温度因子修正,最终偏离因子 $R = 0.039$, $R_w = 0.042$, $\Delta/\sigma = 0.005$, $\Delta\rho_{\max} = 3.51 \times 10^2\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -4.97 \times 10^2\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

标题配合物的非氢原子坐标和热参数列于表 1,主要键长和键角列于表 2。图 1、图 2 分别为标题配合物的分子结构和晶胞堆积图。如图 1 所示标题配合物的分子结构中,铜原子周围由二个二硫代磷酸酯中的二个硫原子和 2, 2'-bipy 中的二个氮原子组成的 CuS_2N_2 畸变的四面体结构,四面体顶点的原子与铜原子之间的平均键角为 107.7° , 其中最小的键角是 Cu 和 N(1)、N(2) 之间的夹角 78.6° , 偏离四面体正常键角较大,这显然是 Cu(I) 与 2, 2'-bipy 能形成稳定的螯合环原因所致。分子中存在由 Cu-S-P-S-Cu-S-P-S 的八元环,并具有中心对称的二聚体 $\text{Cu}[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2] \cdot \text{bipy}$ 结构。八元环由三个接近平面的部分组成,其中由 $\text{Cu}^* \text{S}(2) \cdot \text{P}^* \text{S}(1) \cdot$ 四个原子所组成的平面 (* 代表具有中心对称结构八元环中相对应的原子符号),平行于 $\text{CuS}(2)\text{PS}(1)$ 组成的平面,这二个平行平面与 $\text{CuS}(1)\text{Cu}^* \text{S}(1) \cdot$ 组成的平面之间的二面角为 72.6° , 形成了一个椅式的八元环构型。二个 2, 2'-bipy 配位基分子为反式构型。铜原子与 2, 2'-bipy 配位基形成的螯合环平面与 2, 2'-bipy 的二个吡啶环平面共面。二个 Cu-S 键键长为 0.2302 和 0.2354nm, 二个 Cu-N 键长为 0.2069 和 0.2137nm, Cu-N 键长的差别其原因是 Cu(I) 和 2, 2'-bipy 要形成稳定的螯合环有关^[8]。Cu \cdots Cu * 之间的距离为 0.3676nm, 远大于二个铜离子半径之和,因此配合物中不存在金属-金属键。

表 1 配合物的原子坐标参数和热参数

Table 1 Atomic Coordination ($\times 10^4$) and Isotropic Thermal Parameters ($\text{nm}^2 \times 10^5$)

atom	x	y	z	U_{eq}^*	atom	x	y	z	U_{eq}^*
Cu	1841(1)	-594(1)	664(1)	43(1)	P	1032(1)	2781(1)	1320(1)	36(1)
S(1)	-421(1)	1888(1)	-1056(1)	39(1)	S(2)	2347(1)	1656(1)	2530(1)	41(1)
O(1)	1976(3)	3858(3)	1243(4)	47(1)	C(1)	3120(6)	4742(5)	2802(7)	80(3)
C(2)	4018(7)	5475(6)	2485(8)	97(4)	O(2)	302(3)	3656(3)	2509(4)	48(1)
O(3)	-759(7)	4579(6)	1982(8)	92(4)	O(4)	-1643(7)	4943(6)	2854(9)	95(4)
N(1)	4003(3)	-1231(3)	1304(4)	35(1)	C(11)	4974(4)	-1313(4)	2780(5)	44(2)
C(12)	6400(5)	-1652(4)	3086(5)	50(2)	C(13)	6837(4)	-1901(4)	1817(5)	50(2)
C(14)	5850(4)	-1822(4)	299(5)	42(2)	C(15)	4436(4)	-1501(4)	64(5)	34(2)
N(2)	1984(3)	-1091(3)	-1603(4)	35(1)	C(21)	904(4)	-1088(4)	-3065(5)	41(2)
C(22)	1085(4)	-1422(4)	-4528(5)	45(2)	C(23)	2430(5)	-1760(4)	-4496(5)	47(2)
C(24)	3562(4)	-1777(4)	-2975(5)	43(2)	C(25)	3296(4)	-1453(4)	-1577(5)	34(2)

*: Equivalent isotropic U_{eq} defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

表2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths(nm) and Bond Angles($^\circ$)

Cu-S(2)	0.2354(1)	P-S(2)	0.1986(2)	Cu-N(1)	0.2137(3)
P-O(1)	0.1601(4)	Cu-N(2)	0.2069(4)	P-O(2)	0.1589(4)
Cu-S(1)*	0.2302(2)	C(1)-C(2)	0.1435(11)	P-S(1)	0.1982(1)
C(3)-C(4)	0.1407(12)				
S(2)-Cu-N(1)	100.8(1)	S(2)-Cu-N(2)	119.4(1)	N(1)-Cu-N(2)	78.6(1)
S(2)-Cu-S(1)*	114.2(1)	N(1)-Cu-S(1)*	110.9(1)	N(2)-Cu-S(1)*	122.4(1)
S(1)-P-S(2)	118.5(1)	S(1)-P-O(1)	104.5(1)	S(2)-P-O(1)	110.1(1)
S(1)-P-O(2)	112.7(1)	S(2)-P-O(2)	105.7(1)	O(1)-P-O(2)	104.4(2)
P-S(1)-Cu*	99.8(1)	Cu-S(2)-P	108.8(1)		

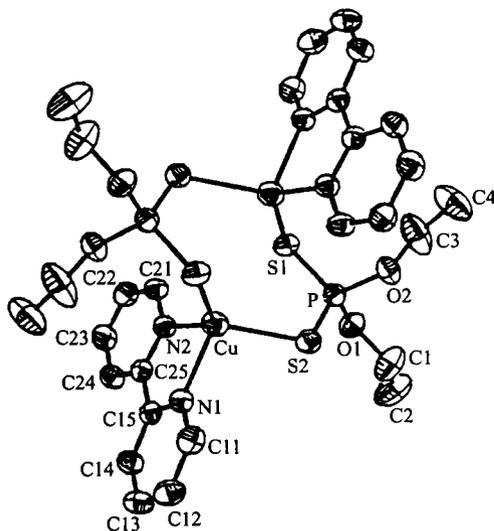
*: symmetry code: $-x, -y, -z$ 

图1 标题配合物的分子结构

Fig. 1 Perspective drawing of the title complex

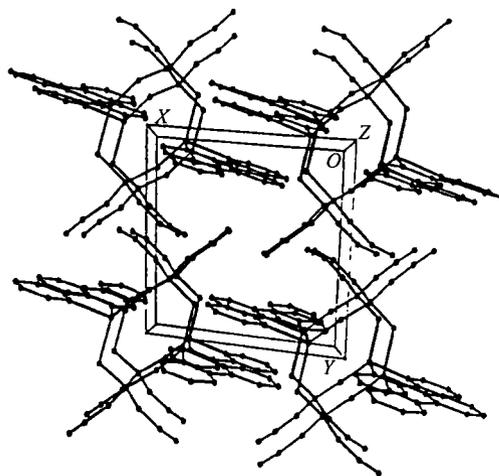


图2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of the title complex in unit cell

分子中乙氧基的碳原子温度因子较高, 因而相应的碳-碳键长 C1-C2 和 C3-C4 分别为 0.1435 和 0.1407nm 不尽合理, 这显然由于这类基团在结构中容易运动所引起的, 这种现象在含乙氧基的 $Co[(C_2H_5O)_2PS_2]_3$ ^[5]、 $Co[(C_2H_5O)_2PS_2]_2 \cdot 2Py$ ^[6]、 $Cr[(C_2H_5O)_2PS_2]_3$ ^[9]、 $Sn(Ph)_2[(C_2H_5O)_2PS_2]_2$ ^[10] 和含丁氧基的 $Ni[(C_4H_9O)_2PS_2]_2$ ^[4] 中均出现过。

参 考 文 献

- [1] Hosonuma K., Yoshida K., Madsunaga A. *Wear*, **1985**, **103**, 297.
- [2] Livingstone S. E., Mihkelson A. E. *Inorg. Chem.*, **1970**, **9**, 2545.
- [3] Sabot J. L., Bauer D. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, **40**, 1129.
- [4] LIU Shi-Xiong(刘世雄), LIN Chi-Chang(林焯昌), XU Zheng(徐 正) et al *Youji Huaxue(Chinese Journal of Organic Chemistry)*, **1987**, **5**, 369.
- [5] XU Zheng(徐 正), YU Yun-Peng(俞运鹏), LIN Jian-Hua(林建华) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1988**, **9**(5), 432.

- [6] XU Zheng (徐 正), LIN Jian-Hua (林建华), YU Yun-Peng (俞运鹏) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1989**, **47**(7), 623.
- [7] ZHU Duo-Lin, YU Yun-Peng, GUO Gou-Cong et al *Acta Cryst.*, **1996**, **C52**, 1963.
- [8] Burke P. J., Henrick K., McMillin D. R. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**, 1881.
- [9] Vincents H., Schouboe-Jensen F., Hazell R. G. *Acta Chem. Scand.*, **1972**, **26**, 1375.
- [10] Liebich B. W., Tomassini M. *Acta Cryst.*, **1978**, **B34**, 944.

Synthesis and Crystal Structure of Binuclear Copper (I) Complex $\{\text{Cu}[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\}_2$

ZHANG Wen-Li SHEN Xiao-Ping HE Min-qiang YU Yun-Peng

(Department of Chemistry, Zhenjiang Teachers' College, Zhenjiang 212003)

XU Zheng

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

Binuclear Copper (I) Complex $\{\text{Cu}[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\}_2$ was synthesized and characterized by elemental analysis, IR and X-ray diffraction analysis. The crystal belongs to triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $Z = 1$, cell dimensions are $a = 1.0613(5)$, $b = 1.0723(3)$, $c = 0.9397(2)$ nm, $\alpha = 111.11(4)^\circ$, $\beta = 115.57(6)^\circ$, $\gamma = 85.28(2)^\circ$, $V = 0.8583(6)$ nm³. The structure was refined to $R = 0.039$ and $R_w = 0.042$ for 2527 reflection with $I \geq 3\sigma(I)$. The complex exists as a centrosymmetric dimer with a $\overline{\text{Cu-S-P-S-Cu-S-P-S}}$ chair eight-membered ring in which Cu atoms are bridged by di- $\mu\text{-S-P-S}$ groups.

Keywords: diethyldithiophosphate copper (I) complex 2,2'-bipyridyl
crystal structure