$(C_5H_7S_2)_2[Cu_3I_5]$ 的合成和晶体结构

庄鸿辉 吴鼎铭* 卢灿忠 童 纹

(中国科学院福建物质结构研究所 福州结构化学开放研究实验室 福州350002)

关键词: Cu-I阴离子链 晶体结构

我们曾经对二硫代乙酰丙酮和多种金属离子的配合反应进行了系统的研究^[1]。在成功合成 $(C_5H_7S_2)_2[CuBr_3]$ ^[1]的基础上,最近我们试图用类似方法合成 $(C_5H_7S_2)[CuI_3]$ 。但对产物晶体的X射线衍射分析结果却表明,所得到的化合物的分子式为 $(C_5H_7S_2)_2[Cu_3I_5]$ 。 $[Cu_3I_5]^{2-}$ 是以 $[CuI_3]$ 配位三角形和两个相邻 $[CuI_4]$ 配位四面体连接的无限链状配合阴离子形式存在。

1 实验

1.1合成

1.91克的CuI固体加入40 ml的乙酰丙酮—乙醇(体积比1:1)的混合溶液中。在室温下缓慢连续通入4小时的 H_2S 气体。CuI渐渐溶解。溶体由无色渐变成暗红色,过滤。母液静置几天后长出紫红色棱柱状晶体。产物经元素分析,质量分数为Cu 17.90(17.53), S 11.2(11.8), C 10.35(11.04), H 1.54(1.30)括号内为标题化合物中各元素所占的理论值。悬浮法(四溴乙烷+溴代苯)测定密度为 $3.12 g \cdot cm^{-3}$ 。

1.2 衍射强度数据的收集

晶体大小约 $0.23 \times 0.35 \times 0.26 mm$;使用RIGAKU/AFC5R四圆衍射仪和石墨单色器单色化的 $MoK\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$);室温 $23^\circ C$;由20个衍射点($14^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$)精修求得其素晶胞参数为 $a = 11.346(2)$, $b = 13.426(2)$, $c = 9.293(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.22(2)^\circ$, $\beta = 114.17(1)^\circ$, $\gamma = 93.622(1)^\circ$, $v = 1176.7 \text{ \AA}^3$,用 ω - 2θ 扫描方式收集到4898个衍射强度数据,其中3594个可观察点 $I \geq 3\sigma(I)$ 。

2 结构分析

衍射强度数据经 Lp 因子校正和经验吸收因子校正。上述素晶胞参数经矩阵变换后可得属于单斜晶系的晶胞参数: $a = 18.126(2)$, $b = 9.302(2)$, $c = 14.275(2) \text{ \AA}$, $\beta = 101.51(1)^\circ$,

$\nu = 2359(1) \text{ \AA}^{-1}$, $z = 4$, $D_x = 3.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。随后进行等效反射的检验和平均化, 可得到 1820 个 $I \geq 3\sigma(I)$ 的独立衍射强度数据, 其中存在 $H + K + L = 2n + 1$ 和 $H = 2n + 1$ ($H0L$ 类) 系统消光, 因此可唯一确定其空间群为 $I2/a$ 。

由直接法得出 I、Cu 原子座标参数。其余非氢原子的座标参数通过几轮差值 Fourier 图找出。氢原子座标参数由加氢程序加入, 但不参加最小二乘修正。使用 $I \geq 3\sigma(I)$ 1820 个强度数据对 12 个独立非氢原子的座标参数和各向异性热参数进行最小二乘法修正, 权重为 $\omega = \sigma(F_o)^{-2}$, 最后偏离因子 $R = 0.043$, $R_w = 0.054$, 末轮修正结束时最大位移与误差之比为 0.01, 最大残余峰值为 $1.39 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。全部计算使用 TEXSAN 程序包在 VAX11/785 计算机上进行。

3 结果与讨论

图 1 示出 $[\text{Cu}_3\text{I}_5]_\infty$ 链的一部分。图 2 为分子在晶胞中的堆积图。表 1 为原子座标参数及其热参数值, 表 2 为主要键长和键角值。括号内均为相应数据的标准偏差值。

图1 $[\text{Cu}_3\text{I}_5]_\infty$ 一维长链
Fig.1 The part of one-dimensional chain of $[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{2-}_\infty$

图2 $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2[\text{Cu}_3\text{I}_5]$ 晶胞中阴阳离子堆积图
Fig.2 Stereoscopic view of the unit cell

在 $(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2[\text{Cu}_3\text{I}_5]$ 晶体结构中, 阴离子沿着 C 轴组成一维长链, 长链的组成单元为 $[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{2-}$ 。两种晶体学独立的 Cu 原子有着不同的配位环境。位于 2 次轴上的 Cu(2) 原子为平面三角形配位构型; 位于一般等效点的 Cu(1) 原子为畸变四面体配位构型。位于 2 次轴上的 I(1) 原子桥连三个 Cu 原子, 即 Cu(2)、Cu(1) 和 Cu(1b) ($b: 1/2 - x, y, -z$); 而 I(2) 和 I(3) 仅分别桥连两个 Cu 原子, 即 Cu(1) 和 Cu(1c) ($c: 1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 - z$), I(3) 原子桥连 Cu(1) 和 Cu(2) 原子。两个 Cu(1) 的配位四面体之间, 以及 Cu(2) 原子配位平面三角形和相邻两个 Cu(1) 配位四面体之间都是通过共棱组成长链。应该指出, 在迄今合成的多种碘代铜酸盐中, 阴离子以这种联接方式构成的长链, 不仅不同于那些仅含有 Cu 配位四面体, 通过共面或共棱共面混合联接方式组成的长链^[2-5], 也不同于罕见的具有平面三角形和四面体混

合配位构型的化合物 $[\text{S}_2\text{C}_3(\text{SCH}_3)_3][\text{Cu}_2\text{I}_3]$ 中的阴离子长链^[6]。后者阴离子中是一个Cu配位三角形通过共棱只和一个Cu配位四面体构成长链的组成单元。而本文描述的碘代铜酸盐中,阴离子是以一个Cu配位三角形和两个相邻的Cu配位四面体构成长链的组成单元。具有这种与众不同的结构特征的碘代铜酸盐尚属首次报导。根据阳离子的大小和屏蔽电荷强弱将影响碘代铜酸盐阴离子的组成和结构的观点^[6],如果注意到 $[\text{S}_2\text{C}_3(\text{SCH}_3)_3]^+$ 和 $[\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2]^+$ 这两种阳离子的非氢原子数接近,而且均具有相似大小的五元环平面构型,但是新组成的碘代铜酸盐中,其阴离子不仅组成不同,而且其长链的构型也有区别,因此不难看出,碘代铜酸盐中阳离子对阴离子的组成和结构的影响是相当敏感的。

在Cu(2)配位平面三角形中,Cu(2)和 $\mu_3\text{-I}(1)$ 间键长(2.614 Å)显著大于Cu(2)和 $\mu_2\text{-I}(3)$ 间的键长(2.527 Å)。由于Cu(1)和Cu(1b)原子是由I(1)和Cu(2)原子所在的2次轴对称关联,因此这四个原子严格共面。同时在Cu(1)配位四面体中,Cu(1)— $[\mu_3\text{-I}(1)]$ 键长(2.848 Å)也显著长于其余三个Cu(1)— $(\mu_2\text{-I})$ 键(2.591, 2.618, 2.749 Å)。Cu原子的热振动显得异常之大,可能归因于Cu原子在平衡位置附近存在一定的无序分布,这在其它碘代铜酸盐中也同样存在^[2-5]。

Cu(1)和Cu(2)间距为2.577 Å,而Cu(1)和Cu(1c)间距为2.528 Å,两者在链中相互交替,构成一个所谓锯齿形的长链。Cu—Cu间距离值说明Cu原子间存在着一定的相互作用。Batsanov等人指出^[2]:同类Cu—I链状化合物在颜色方面存在的差别可归因于Cu—Cu间的相互作用。显然这是一个值得再深入探讨的问题。

阳离子构型为平面状,已有文献报导^[7]。阳离子的分子平面接近垂直于C轴,亦即垂直于阴离子长链,而在类似结构的 $[\text{S}_2\text{C}_3(\text{SCH}_3)_3][\text{Cu}_2\text{I}_3]$ 中阳离子平面基本上与阴离子长链平行^[6]。

致谢:吴锡金等协助录谱并绘图,本所化学分析组帮助元素分析,谨此一并致谢。

表1 原子位置参数及其等价各向同性热参数
Table 1 Atom coordinates and thermal parameters

atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
I(1)	0.2500	0.1139(1)	0	2.72(4)
I(2)	0.14501(4)	0.13717(7)	-0.30766(5)	3.08(3)
I(3)	0.14402(4)	0.51707(7)	-0.11415(5)	2.81(3)
Cu(1)	0.2210(1)	0.2868(2)	-0.1680(1)	4.99(8)
Cu(2)	0.2500	0.3949(3)	0	7.1(1)
S(1)	-0.0382(2)	0.1805(3)	-0.5875(2)	3.4(1)
S(2)	0.0508(2)	0.3094(3)	-0.5916(2)	3.6(1)
C(1)	-0.1051(6)	0.310(1)	-0.6133(7)	2.8(4)
C(2)	-0.0006(6)	0.461(1)	-0.6196(7)	2.7(4)
C(3)	-0.0774(6)	0.445(1)	-0.6284(6)	2.8(4)
C(4)	-0.1841(7)	0.271(1)	-0.622(1)	4.3(5)
C(5)	0.0392(7)	0.595(1)	-0.635(1)	4.1(5)

表2 重要的键长(Å)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths and bond angles for $(C_6H_7S_2)_2[Cu_3I_3]$ molecule

Bond	Δ (SD)	Bond	Δ (SD)	Bond	Δ (SD)
I(1)—Cu(2)	2.614(3)	I(1)—Cu(1)	2.842(2)	I(2)—Cu(1)	2.591(2)
I(2c)—Cu(1)	2.618(2)	I(3)—Cu(2)	2.527(1)	I(3)—Cu(1)	2.750(2)
Cu(1)—Cu(2)	2.557(2)	Cu(1)—Cu(1c)	2.528(2)	S(1)—C(1)	1.69(1)
S(1)—S(2)	2.026(4)	S(2)—C(2)	1.69(1)	C(1)—C(3)	1.39(1)
C(1)—C(4)	1.43(2)	C(2)—C(3)	1.38(2)	C(2)—C(5)	1.48(1)

Angle	deg.	Angle	deg.
Cu(2)—I(1)—Cu(1)	5.62(4)	Cu(1)—Cu(2)—I(1)	66.83(7)
Cu(2)—I(1)—Cu(1b)	55.62(4)	C(1)—S(1)—S(2)	96.6(4)
Cu(1)—I(1)—Cu(1b)	111.25(7)	C(2)—S(2)—S(1)	95.5(4)
Cu(1)—I(2)—Cu(1c)	65.90(6)	C(3)—C(1)—C(4)	126(1)
Cu(2)—I(3)—Cu(1)	57.79(5)	C(3)—C(1)—S(1)	114.3(8)
Cu(2)—Cu(1)—I(2c)	155.65(8)	C(4)—C(1)—S(1)	119.6(8)
Cu(2)—Cu(1)—I(2)	89.76(6)	C(3)—C(2)—C(5)	126(1)
Cu(2)—Cu(1)—I(3)	56.74(5)	C(3)—C(2)—S(2)	115.6(8)
Cu(2)—Cu(1)—I(1)	57.55(6)	C(5)—C(2)—S(2)	118.4(8)
I(2)—Cu(1)—I(2c)	114.10(6)	I(3)—Cu(2)—Cu(1)	65.47(5)
I(2)—Cu(1)—I(3)	114.32(7)	I(3)—Cu(2)—I(1)	116.72(5)
I(2)—Cu(1)—I(1)	108.96(7)	I(3)—Cu(2)—Cu(1b)	140.26(4)
I(2c)—Cu(1)—I(3)	111.26(7)	Cu(1)—Cu(2)—I(1)	66.83(7)
I(2c)—Cu(1)—I(1)	104.15(6)	I(3b)—Cu(2)—I(1)	116.72(5)
I(3)—Cu(1)—I(1)	102.88(5)	Cu(1)—Cu(2)—Cu(1b)	133.7(1)
I(3)—Cu(2)—I(3b)	126.6(1)		

b: $1/2-x, y, -z$; c: $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$.

参 考 文 献

- 1 黄建全、黄金陵、庄鸿辉、林贤梯、吴鼎铭、商茂虞、郑建基. 高等学校化学学报, 1985, 6(6): 512
- 2 Batsanov A S, Struchkov Yu T, Uklín L Yu, Dolgoplova N A. *Inorganica Chimica Acta*, 1982, 63: 17
- 3 Rath N P, Elizabeth M H, *J. Chem., Chem. Soc. commun.*, 1985, 665
- 4 Hartl H, Mahdjour-Hassan-Abadi F, *Z. Naturforsch.*, 1984, 39b: 149
- 5 Baker R J, Nyberg S C, Szymanski J T, *Inorg. Chem.*, 1971, 10(1): 138
- 6 Asplund M, Jagner S, *Acta Chemica Scandinavica*, 1984, A38: 129
- 7 吴鼎铭、黄金陵、黄建全. 结构化学(中文版), 1983, 2(1): 35

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $(C_5H_7S_2)_2[Cu_3I_5]$

Zhuang Honghui   Wu Dingming*   Lu Canzhong   Tong wen
(*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Fuzhou Laboratory of
Structural Chemistry, Chinese Academy of Science, Fuzhou, 350002*)

ABSTRACT

The crystal structure of the title compound has been determined from single-crystal X-ray diffractometer data. $(C_5H_7S_2)_2[Cu_3I_5]$ crystallizes in space group $I 2/a$ with $a = 18.126(2)$, $b = 9.302(2)$, $c = 14.275(2)$ Å, $\beta = 101.51(1)^\circ$ and $z = 4$. The full-matrix least-squares refinement gave $R = 0.043$ for 1820 observed [$I > 3.0\sigma(I)$] reflections. The crystal structure consists of $(C_5H_7S_2)$ cations and $[Cu_3I_5]_\infty$ anions of infinite 1-bridged chains, the repeat unit of which contains one three-coordinated copper(I) atom, the ligand configuration being approximately trigonal planar, and two four-coordinated copper(I) atoms, possessing the ligand configuration of tetrahedron. The Cu—Cu distances are 2.528(2) and 2.557(2) Å, respectively.

Keywords: Cu—I infinite chain of anion, Crystal structure