

2-吡啶硫醇-铜六核配合物的合成及表征

韩克飞 李 娜

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: 通过溶剂热法合成了一种新的 2-吡啶硫醇-铜六核配合物 $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$, 用红外光谱、元素分析、热分析对其进行表征。对影响反应的主要因素, 如反应物摩尔比、反应溶剂、pH 值、反应温度等进行系统研究, 确定了最佳反应条件为: CuCl 和 2,2-二吡啶基二硫化物(btdp)的摩尔比为 2:1, 溶剂为水, pH=7, 150 反应 5 d。

关键词: 多核配合物; 吡啶硫醇金属配合物; 溶剂热法; 热稳定性

中图分类号: O743.53

自四硫代富瓦烯合成的分子型导电配合物 $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ^[1] 面世以来, 因为这类含硫有机配体形成的配合物多数具有优良的导电性^[2] 和很好应用前景而渐渐引起人们的关注。含共轭体系的有机硫配体形成的配合物, 其导电性取决于多种因素。主要是分子内和分子间的 S...S 相互作用, 这是富 S 配合物高导电性的最重要的因素。到目前为止, 对多硫配体, 如 TTF 系列衍生物已有很多研究^[3]。而对同时含有 N 和 S 的配体研究较少, 已合成出的有以 8-喹啉硫醇为配体的系列配合物^[4-6]。本文采用多齿有机配体 2,2-二吡啶基二硫化物(btdp)和 IB 族过渡金属盐氯化亚铜进行溶剂热反应, 合成出了 2-吡啶硫醇-铜六核络合物 $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$, 并对其热稳定性进行研究。

1 实验部分

1.1 $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$ 的合成

将 CuCl (0.0594 g, 0.4 mmol) 和 2,2-二吡啶基二硫化物(btdp)以 2:1 的摩尔比和 13.0 mL H_2O 混合放入 25 mL Teflon 衬里不锈钢压力反应罐中, 加热至 150, 恒温反应 5 d, 自然冷却到室温。固体产物经过滤并用蒸馏水、无水乙醇洗涤后, 自然干燥。得到红色块状晶体。

1.2 仪器

德国 Bruker Nicolet-210-FT 红外光谱仪, (KBr 压片测量范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$); 德国 Elementar

Vario EL 型元素分析仪进行微量元素分析。

1.3 热分析

纯晶体粉末 1.77 mg, 用 Universal V2.6DTA Instruments 热分析仪进行热重分析。以 10 min 的速度从室温升到 600, 空气环境, 纸速 2.5 mm/min, $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物。得热重分析曲线。

2 结果与讨论

本文通过溶剂热法合成出了红色块状晶体。下面是对其化学式、热稳定性的分析, 及合成反应条件对晶体生长影响的讨论。

2.1 化学式的确定

2.1.1 红外分析结果 从图 1 的红外检测结果中可以看到下列特征峰。 1602.74 cm^{-1} 和 1488.95 cm^{-1} 的吸收峰为吡啶环中 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动的吸收峰, 1531.37 cm^{-1} 弱峰为吡啶环中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动峰, 754.11 cm^{-1} 强峰为环中的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动峰。这说明产物晶体中含有吡啶环。在 721.33 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动的吸收峰。证明了配体

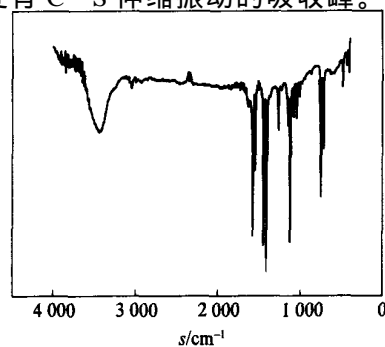


图 1 $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$ 的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$

收稿日期: 2005-01-17

第一作者: 男, 副教授

E-mail: hankf@mail.buct.edu.cn

bt dp 进入了产物晶体中。489.88 cm^{-1} 处的 Cu—N 伸缩振动峰和 487.95 cm^{-1} 处的 Cu—S 伸缩振动峰则说明产物晶体中含有 Cu。通过红外检测证明了产物晶体中含有 Cu 元素和配体 bt dp。

2.1.2 元素分析结果 元素分析结果显示产物中各元素的质量分数为 N:7.745%, C:33.87%, H:1.91%。即 N, C, H 的摩尔比是 1:5.13:4.7。与实验所用配体的氮碳氢的摩尔比 (1:5:4) 基本一致。由此可以推断出,产物晶体中含有实验设计的配体 bt dp。因为产物晶体中含 Cu, 根据检测结果推知 Cu 元素的质量分数大约为 38.78%, Cu 和配体 bt dp 摩尔比为 1:1。因此经元素分析可知产物晶体是由 Cu 和配体 bt dp 以摩尔比为 1:1 的形式组成的。

2.2 热稳定性

由图 2 的 TG 曲线可知,产物晶体由室温升温到 600 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中出现了两次质量损失。首先在

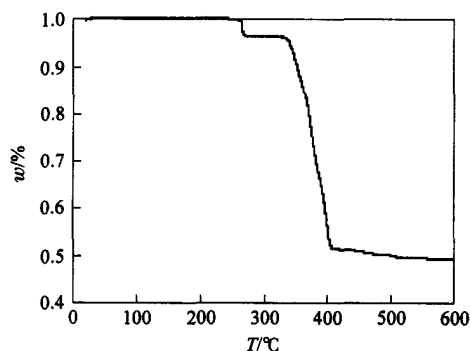


图 2 $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$ 的热重分析曲线

Fig. 2 TG curve for $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$

265 $^{\circ}\text{C}$ 出现 3% 的失质量,这可能是晶体表面吸附的少量配体分解。其次是在 340~405 $^{\circ}\text{C}$ 出现约 50% (理论值 61%) 失质量。这个失质量表明,产物晶体在 340 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,晶体中的配位键断裂失去有机配体,当温度升至 405 $^{\circ}\text{C}$ 以上,有机配体被完全解离和氧化。之所以残留固体质量分数 50%,比 Cu 的 38.78% 高,是因为 Cu() 被氧化成了 CuO (理论值 48.5%)。所以热分析实验表明,晶体 $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$ 在 340 $^{\circ}\text{C}$ 以下是稳定的。

2.3 合成反应

溶剂热反应是将反应物密封在高压反应罐中,在高于溶剂沸点的温度条件下进行的反应,在整个过程中所有反应物同时经历溶解、产物形成及晶体生长这些过程。影响溶剂热反应的因素较多,以合成 $\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_6$ 的溶剂热反应为例,主要研究了

反应物摩尔比、反应溶剂、pH 值、反应温度的影响。

2.3.1 反应物摩尔比 本体系中,选择的配体 bt dp 是双齿中性配体,但其 S—S 键易断裂,一个 bt dp 生成两个双齿酸性配体 2-吡啶硫醇。若为了保持电荷平衡,中心离子和反离子的电荷数应该相等,反应中应保持 Cu^+ 和断裂后产物 2-吡啶硫醇为 1:1。在综合考虑电荷平衡和配位要求后,本实验中在保持其它反应条件不变的情况下,CuCl 和配体 bt dp 分别以 4:1, 2:1, 2:1.5 和 2:2 的摩尔比进行反应。最终发现只有 2:1 时出现产物晶体。虽然对于溶剂热反应,反应物之间的摩尔比是影响反应结果较为重要的因素,不同的摩尔比可能会组装成不同的共价骨架^[7]。不过本实验改变反应物配比无法得到不同的结构的晶体。可能是 2-吡啶硫醇在产物晶体中采用配位能力最强或较强的配位模式,改变摩尔比不足以改变其配位模式,组装成新的共价结构。因此对于 bt dp 和 Cu() 之间以水做溶剂的水热反应,反应物的摩尔比选择 2:1。

2.3.2 反应溶剂的影响 在溶剂热反应中,起着反应介质作用的溶剂使不溶解的反应物在溶剂热条件下进入溶剂,进行均相反应。而溶剂自身也可能进入到金属配位的空间,对于反应过程和产物晶体的生长发挥重要作用。所以溶剂的不同可能会生成不同的晶体^[8]。

本实验分别选用配比不同的水和无水乙醇的混合溶剂,研究其它反应条件不变的情况下,溶剂的不同比例对反应结果的影响。研究表明,随着溶剂中无水乙醇比例的不断增加产物晶体的量逐渐减少。以纯水为溶剂时,不仅有较多产物晶体生成,在放大倍数为 50 的显微镜下观察晶体长得较完整且颗粒较大。而溶剂中含 1 mL 无水乙醇时,有少量产物晶体生成。当乙醇含量加到 3 mL 时,得不到产物晶体。溶剂对产物晶体的产率有如此大的影响,是因为配体 bt dp 不溶于水,但溶于乙醇。因此对于需要较低溶解度的溶剂热反应,溶剂中乙醇比例越大,配体和 Cu() 的溶解度就越大,反而对溶剂热法生成晶体不利。因此本实验溶剂还是选择纯水为宜。

2.3.3 pH 值的影响 控制本反应体系的 pH 值,不仅会提高产率,甚至还会得到不同结构的产物^[9]。

在其它反应条件不变的情况下,控制反应前体系的 pH 值分别为 11, 9, 7, 5 和 1。实验发现,只有体系初始 pH 为 7 时生成产物晶体。可能是因为配

体 btdp 的 S—S 键断裂后产物 2-吡啶硫醇使体系环境变为强酸性。所以酸性的初始环境对配体断裂后的产物产生影响,导致晶体无法生成。而体系初始环境为碱性时,Cu⁺易形成沉淀。这都阻碍了晶体的生成。所以体系 pH 值为 7 时有利于产物晶体的生成。

2.3.4 反应温度 反应温度不同也可能会导致晶体结构不同^[10]。在 CuCl 与配体 btdp 的溶剂热反应中,其他条件不变,反应温度分别控制在 110, 130, 150, 170。最终发现只有在 130 和 150 下有产物晶体生成。150 的晶体产率较大且颗粒较完整。因为产物晶体生成过程中,配体 btdp 要先由 S—S 键生成 2-吡啶硫醇,再由 2-吡啶硫醇和 Cu 配位形成晶体。所以温度太低,如 110,无法使配体断裂。而温度高到 170 虽然配体键断裂了,但因为温度太高使得溶解度增大不利于晶体的溶剂热生成。由此可见,要生成产物晶体最好选择 150。

参 考 文 献

- [1] Cassoux P, Valadre L, Bruce D W, *et al.* Inorganic Materials [M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1991, 1 - 57
- [2] 游效曾. 分子材料-光电功能化合物[M]. 上海:上海科学技术出版社,2001
- [3] Keller E. SCHA KAL 92: A computer program for graphical representation of molecular and crystallographic models[CP]. Freiburg: University of Freiburg, 1992
- [4] Akio Yuchi, Kiminari Sugiura, Hiroko Wada, *et al.* Equilibrium studies on the species formed in the extraction of divalent transition metal ions with 8-quinolinethiol and its 2-methyl derivative [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1987, 60: 4291 - 4297
- [5] Jeliaskova B G, Sarova G Ch, Doneva S N. Thermal and photochemical reactions of bis(8-quinolinolato) copper() and (8-quinolinolato, 8-quinolinethiolato) copper() with chloroalkanes[J]. Inorganica Chimica Acta, 1998, 273: 403 - 408
- [6] Zhang G H, Wu N Z, Jin X L, *et al.* Synthesis, structure and optical properties of cupro-8-thioquinoline coordination polymer, [Cu^I(C₉H₆NS)]_n [J]. Chinese J of Chem, 2003, 21: 40 - 43
- [7] Carlucci Lucia, Ciani Gianfranco. 1-, 2-, and 3-Dimensional polymeric frames in the coordination chemistry of AgBF₄ with pyrazine. the first example of three interpenetrating 3-dimensional triconnected nets[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 4562 - 4569
- [8] Tong M L, Chen X M. Helical silver() chain organized into 2-D networks by metal-counterion or metal-metal bonding[J]. Inorg Chem, 1998, 37: 5278 - 5281
- [9] 陈春雪,郭洪猷. 配位聚合物的溶剂热法合成[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(2): 69 - 72
- [10] Jensen P, Batten S R. Synthesis, structural isomerism, and magnetism of extended framework compounds of type [Cu(dca)₂(pyz)]_n, where dca = dicyanamide (N(CN)₂) and pyz = prazine [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 145: 387 - 393

Solvothermal synthesis and properties of a new crystal Cu₆(C₅H₄NS)₆

HAN Ke-fei LI Na

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new coordination compound of Cu₆(C₅H₄NS)₆ was prepared by solvothermal synthesis and characterized by IR, TG and thermal analysis. The reaction conditions such as the mole ratio, solvents, pH value and the reaction temperature were systematically investigated and the optimum conditions of this reaction were determined: the mole ratio of CuCl to 2,2'-bisthiopyridine is 2:1, with H₂O under 150 for 5 days.

Key words: multinuclear coordination compound; thiopyridine metal compound; solvothermal synthesis; thermal stability

(责任编辑 曾宪玉)