中国科学
1986 年 5 月　　B 辑　　第 5 期

四核银原子簇化合物 $Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4\cdot 2Py$ 的晶体结构

汤卡罗　金祥林　谢　云*　唐有祺
（北京大学物理化学研究所）

摘　要

四核银原子簇化合物 $Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4\cdot 2Py$ 由 α-萘荒酸与硝酸银在有机溶剂中反应，经吡啶重结晶获得单晶．由于反应中采用不同的银盐与 α-萘荒酸的投料比(1:2与1:4)，得到了两种颜色的晶体(甲和乙)．用X射线单晶衍射法测定了它们的晶体结构．

晶体甲的空间群为 $C_{2h}^5-P2_1/a$．晶胞参数：$a=2.2822(4)$ Å，$b=12.803(4)$ Å，$c=24.444(7)$ Å，$\beta=103.90(2)°$，$V=6933.14$ Å^3，$Z=4$．晶体乙的空间群为 c_{2h}^6-c2/c．晶胞参数：$a=29.150(2)$ Å，$b=12.789(3)$ Å，$c=24.413(2)$ Å，$\beta=130.56(4)°$，$V=6914.38$ Å^3，$Z=4$．$Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4$ 在两种晶体中的空间构型基本相同，差别只在于分子的对称性上．晶体乙中，分子处在二重轴上，分子的对称性较高．本文只报道晶体乙的结构测定和结构参数．3338 个反射参与修正，最终的偏差因子 $R=0.093$．

分子中 Ag_4 呈压扁的四面体构型．六个 Ag—Ag 距离可分成两类，硫桥相连的 Ag—Ag 平均键长为 2.924 Å (2.875—2.972 Å)，表明有相当程度的金属键相互作用．不与硫桥相连的 Ag—Ag 距离为 3.563 Å．

在具有含硫配体的 d^8-d^{10} 过渡金属的原子簇化合物中，Cu (I) 的原子簇化合物研究得比较多[1]．银的原子簇化合物研究较少，而含双硫配体的银原子簇化合物，文献报道仅见到有 $[(C_3H_7)_2NCS_2Ag]_6$ 一例[2,3]．为了开展 d^{10} 过渡金属原子簇化合物的结构研究，我们继四核铜原子簇化合物 $Cu_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CSS_2)_4\cdot\frac{1}{2}CS_2$ 的研究[4]，进行了含硫配体的银的原子簇化合物的合成和结构测定．

用 α-萘荒酸与硝酸银在有机溶剂中反应，经吡啶重结晶获得了单晶．由于反应中采用银盐与配体的不同的投料比，得到了两种颜色不同的单晶．用X射线单晶衍射测定它们的结构，发现虽然它们的空间群和晶胞参数不同，但均为以 α-萘荒酸和吡啶为配体的四核银原子簇化合物 $Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4\cdot 2Py$．

本文 1984 年 1 月 3 日收到，1985 年 1 月 25 日收到修改稿．
* 本校化学系 83 届毕业生．

一、实验部分

1. $Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4\cdot 2Py$ 的合成及晶体培养

晶体甲: Ag(I) + α-$C_{10}H_7CS_2H$ (投料比 1:2)

称取 0.6g (~0.2mmol) α-萘荒酸四乙基铵盐[5]悬浮于水中,盐酸酸化后,用乙醚提取. 将乙醚提取液滴加到 0.2g (~0.1mmol)$AgNO_3$ 的 EtOH-H_2O (1:1) 溶液中,立即析出紫红色沉淀,颜色逐渐变为褐色,室温下搅拌 20h, 得深褐色沉淀,将沉淀过滤,洗涤,干燥.

此固体易溶于吡啶、CS_2, 难溶于苯、丙酮、正己烷等.

将此固体溶于吡啶后过滤,滤液在室温下慢慢挥发,析出红色长方形单晶.

m. p. 193.5—194.5℃ (显微测熔仪测定)

晶体乙: Ag(I) + α-$C_{10}H_7CS_2H$ (投料比 1:4)

称取 0.6g (~0.2mmol) α-萘荒酸四乙基铵盐和 0.1 g(~0.05mmol) 的 $AgNO_3$ 按上述反应条件反应,得到浅褐色的固体.

此固体溶于吡啶、CS_2, 但溶解度较上述反应所得产物小. 将固体溶于吡啶后过滤,滤液在室温下慢慢挥发,得棕红色长方体状的单晶.

m. p. 209.0—210.5℃ (显微测熔仪测定)

晶体甲和乙在空气中放置,溶剂吡啶分子会慢慢失去,在收集衍射强度时, 衍射强度发生急骤衰减.

2. $Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4\cdot 2Py$ 的晶体学参数

晶体甲和乙的晶体学参数见表 1.

表 1

		甲 (1:2)	乙 (1:4)
颜 色		红 色	棕红色
空间群		$C_{2h}^5-P2_1/a$	C_{2h}^6-C2/c
晶胞参数	a	22.822(4)Å	29.150(2)Å
	b	12.803(4)Å	12.789(3)Å
	c	24.444(7)Å	24.413(2)Å
	β	103.90(2)°	130.56(4)°
v		6933.14Å^3	6914.38Å^3
Z		4	4
$d$cal		1.572g·cm^{-3}	1.576g·cm^{-3}
不对称单位中的分子数		1	0.5

$Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4$ 在晶体甲和乙中有着相同的空间构型, 差别只在于分子的对称性上. 晶体乙中,分子处在二重轴上,对称性较高, 每个不对称单位只含半个分子. 以下报道晶体乙的结构测定和结构参数.

3. 衍射强度收集、结构测定和修正

选用的晶体大小 0.2 × 0.3 × 0.5mm^3, 连同母液一起封装在毛细管中. 收集衍射强度在

Syntex 的 R3 结晶学系统上进行．数据收集范围 $0°<2\theta<45°$，用 MoK α 射线和 $2\theta-\theta$ 扫描方式，共收集独立的衍射点 4443 个．以 $F>2.5\sigma(F)$ 为可观察衍射，其中共有可观察衍射 3338 个．数据收集中，选二个衍射为参考反射，每收集50个衍射测量一次参考反射的强度，收集的强度数据相对于参考反射作比例校正．在 2θ 的收集范围内，以每 5° 左右的 2θ 间隔选出八个衍射作经验吸收曲线，用这些曲线对衍射强度作吸收校正，校正后的强度用 K 曲线法还原成绝对强度．

解结构和结构修正使用 SHELXTL 程序包．Ag 原子的坐标参数由多重解直接法 SOLV 指令解得．其它非氢原子的坐标参数在随后的 Fourier 合成中得到．在电子密度图上无法区分溶剂吡啶分子中的 C，N 原子，在结构修正中把溶剂吡啶分子中所有原子都作为碳原子处理．修正的加权方案：$W=1/(\sigma^2(F)+0.001F^2)$．3338 个反射参与修正，非氢原子各向异性温度因子的最终的修正结果 $R=0.093$．原子的坐标参数和热运动参数见表 2．

二、结果与讨论

结构测定结果表明，晶体甲和乙均为四核银原子簇化合物 $Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4\cdot 2Py$．分子的构型见图 1 所示．

$Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4$ 分子为一个以 Ag_4 变形四面体为核心的原子簇化合物．围绕 Ag_4 四面体的是四个 α-萘荒酸配体和四个吡啶配体．α-萘荒酸通过 S 原子与 Ag 配位，两个 S 原子参与配位的情况不同．一个 S 原子同时与两个 Ag 原子配位，形成 Ag—S—Ag 硫桥，而另一个 S 原子只与一个 Ag 原子配位．此情况和四核铜原子簇化合物 $Cu_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CSS_2)_4$ 以及六核银原子簇化合物 $[(C_3H_7)_2NCS_2Ag]_6$ 中 S 的配位情况相似．每个 Ag 原子还有一个吡啶

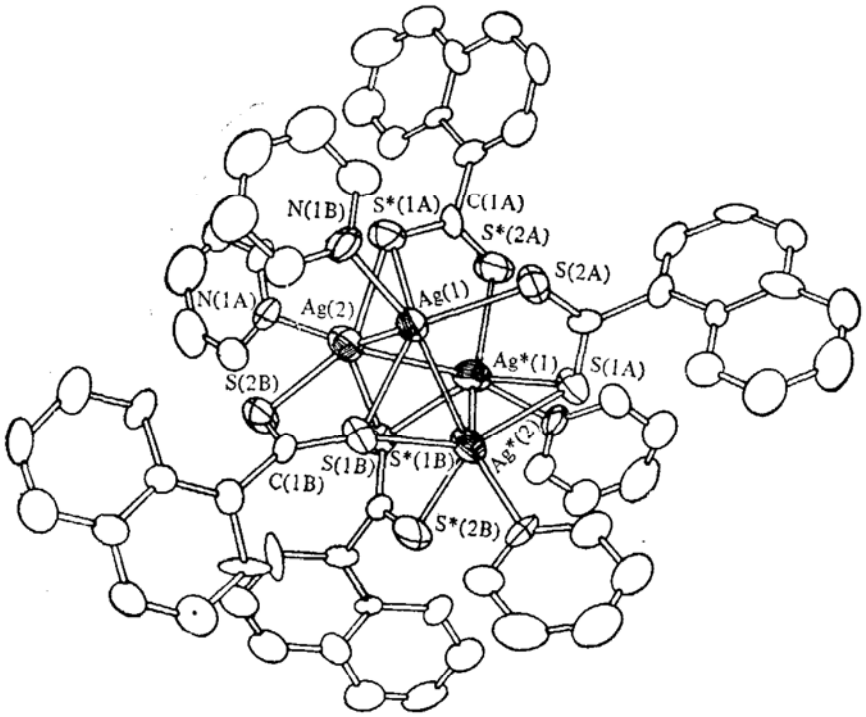

图 1　$Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4(Py)_4$ 的分子构型

表 2 $Ag_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CS_2)_4\cdot(Py)_4\cdot 2Py$ 的非氢原子的坐标和各向异性等当温度因子 (Å²)

原 子	$x/A\times10^4$	$y/B\times10^4$	$z/C\times10^4$	$U_{eq}\times10^3$
AG(1)	802(1)	−620(1)	3166(1)	49(1)
AG(2)	89(1)	−1530(1)	1752(1)	55(1)
S(1A)	−511(3)	273(5)	3083(3)	44(4)
S(2A)	672(2)	1059(3)	3551(3)	45(3)
C(1A)	−38(11)	1167(18)	1595(13)	34(16)
C(2A)	73(8)	2234(9)	1425(8)	30(15)
C(3A)	498(8)	2889(9)	2000(8)	56(21)
C(4A)	580(8)	3904(9)	1868(8)	63(24)
C(5A)	238(8)	4263(9)	1162(8)	55(21)
C(6A)	−187(8)	3608(9)	587(8)	35(17)
C(7A)	−536(14)	4011(23)	−130(16)	62(21)
C(8A)	−933(14)	3362(23)	−704(16)	68(21)
C(9A)	−1026(14)	2305(24)	−593(16)	63(22)
C(10A)	−698(11)	1957(18)	112(13)	47(16)
C(11A)	−270(8)	2594(10)	718(8)	37(16)
C(12A)	−446(12)	−1013(21)	122(15)	57(19)
C(13A)	−757(14)	1069(24)	−604(17)	80(23)
C(14A)	−1031(11)	−1989(20)	−957(13)	71(18)
C(15A)	−995(11)	−2831(19)	585(13)	76(17)
C(16A)	−682(10)	−2733(17)	157(12)	61(15)
N(1A)	−388(7)	−1800(12)	515(8)	51(11)
S(1B)	994(2)	−2408(3)	3672(2)	48(3)
S(2B)	661(2)	−3185(3)	2288(2)	59(3)
C(1B)	950(7)	−3283(12)	3133(8)	35(10)
C(2B)	1227(8)	−4342(11)	3479(10)	46(18)
C(3B)	863(8)	−5111(11)	3433(10)	63(22)
C(4B)	1103(8)	−6094(11)	3734(10)	65(24)
C(5B)	1705(8)	−6311(11)	4082(10)	65(24)
C(6B)	2069(8)	−5543(11)	4128(10)	55(19)
C(7B)	2724(11)	−5734(18)	4532(11)	75(16)
C(8B)	3060(11)	−4955(20)	4569(13)	89(18)
C(9B)	2828(11)	−4006(18)	4285(12)	71(16)
C(10B)	2210(9)	−3788(13)	3891(9)	47(13)
C(11B)	1829(8)	−4558(11)	3826(10)	40(17)
C(12B)	2270(9)	−0848(14)	4226(10)	58(13)
C(13B)	2883(10)	−707(16)	4599(11)	64(15)
C(14B)	3075(12)	189(21)	4496(14)	78(19)
C(15B)	2624(12)	979(19)	4022(13)	83(18)
C(16B)	2001(10)	734(17)	3642(12)	78(15)
N(1B)	1853(8)	−163(13)	3768(9)	53(12)
C(1C)	2413(11)	2619(19)	2576(13)	80(18)
C(2C)	2203(13)	3337(21)	2682(15)	102(20)
C(3C)	2742(12)	2815(19)	2441(14)	93(18)
C(4C)	2964(12)	3794(20)	2461(14)	96(18)
C(5C)	2295(14)	4348(22)	2663(15)	121(21)
C(6C)	2724(14)	4646(21)	2587(15)	114(20)

通过N原子配位．分子具有 C_2 轴的对称性．

分子中 Ag_4 呈压扁的四面体构型．四面体的六个 Ag—Ag 距离可分成两类，四个与 S 桥相连的 Ag—Ag 间距较短，平均键长为 2.924 Å(2.875′—2.972 Å)．与金属银中的 Ag—Ag 间距2.889 Å[5]比较，表明在 Ag_4 中有相当程度的金属键的相互作用．另外两个不与硫桥相连Ag—Ag 距离为 3.563 Å，较 2.889 Å 金属键键长长得多，表明基本上不存在 Ag—Ag 的相互作用．

分子中 Ag—S 键长可分为三类．一类是非桥连 S 原子与 Ag 形成的键，平均键长为 2.470 Å，此类键长最短．另二类是形成硫桥 Ag—S—Ag 中的两个不对称的键长．其中一边较短，平均键长为 2.503 Å，另一边较长，平均键长为 2.823 Å．部分键长和键角见表 3 和表 4．

分子中每个 Ag 原子与六个相邻原子相互连接，其中有二个 Ag 原子，三个硫原子，一个N原子．平面方程（表 5）计算表明，Ag 原子处于 S 原子组成的三角形的中心．而另外二个 Ag 原子和一个N原子分别在 S 原子平面的两侧．

晶体中分子按范德华半径堆积．由于分子中有萘环，堆积空隙较大，每个不对称单位中填充一个吡啶溶剂分子．这些吡啶分子在空间的取向是无序的．晶体中的萘环和吡啶分子的结构参数与其它化合物中的相似．

分子中 Ag 的表观价态是 +1 价，在 α-萘荒酸与硝酸银反应形成原子簇的过程中，没有发生氧化还原反应．这和 $Cu_4(\alpha\text{-}C_{10}H_7CSS_2)_4$ 的形成不同，它从另一方面说明在 α-萘荒酸与

表 3　Ag 原子的配位键长和 C—S 键长

	Å		Å		Å
AG(1)—AG(2)	2.874(2)	AG(1)—AG*(2)	2.969(3)	C(1A)—S*(1A)	1.688(27)
AG(1)—S(2A)	2.469(6)	AG(2)—S(2B)	2.477(4)	C(1A)—S*(2A)	1.648(36)
AG(1)—S*(1A)	2.820(8)	AG(2)—S*(1B)	2.839(6)	C(1B)—S(1B)	1.655(21)
AG(1)—S(1B)	2.484(4)	AG(2)—S*(1A)	2.519(7)	C(1B)—S(2B)	1.650(20)
AG(1)—N(1B)	2.456(9)	AG(2)—N(1A)	2.389(10)		

表 4　与配位原子有关的键角

AG(2)—AG(1)—S(2A)	129.7(1)	AG(1)—AG(2)—N(1A)	161.6(4)
AG(2)—AG(1)—S(1B)	88.7(1)	AG(1)—AG(2)—S(2B)	89.9(1)
AG(2)—AG(1)—S*(1A)	52.5(1)	AG(1)—AG(2)—S*(1A)	62.6(2)
AG(2)—AG(1)—N(1B)	117.5(1)	AG(1)—AG(2)—S*(1B)	111.2(2)
AG(2)—AG(1)—AG*(2)	86.7(1)	AG(1)—AG(2)—AG*(1)	75.0(1)
S(2A)—AG(1)—S(1B)	130.7(2)	N(1A)—AG(2)—S(2B)	100.6(4)
S(2A)—AG(1)—N(1B)	90.3(1)	N(1A)—AG(2)—S*(1A)	99.1(5)
S(2A)—AG(1)—AG*(2)	87.6(2)	N(1A)—AG(2)—S*(1B)	83.5(5)
S(2A)—AG(1)—S*(1A)	92.6(2)	N(1A)—AG(2)—AG*(1)	109.0(5)
S(1B)—AG(1)—N(1B)	97.5(1)	S(2B)—AG(2)—S*(1A)	127.4(2)
S(1B)—AG(1)—AG*(2)	62.0(2)	S(2B)—AG(2)—S*(1B)	93.5(2)
S(1B)—AG(1)—S*(1A)	136.3(2)	S(2B)—AG(2)—AG*(1)	128.0(2)
N(1B)—AG(1)—AG*(2)	149.1(1)	AG*(1)—AG(2)—S*(1A)	89.3(2)
N(1B)—AG(1)—S*(1A)	86.1(2)	AG*(1)—AG(2)—S*(1B)	50.6(1)
AG*(2)—AG(1)—S*(1A)	124.8(2)	S*(1A)—AG(2)—S*(1B)	137.1(2)
AG*(1)—S(1A)—AG*(2)	64.9(2)	AG(1)—S(1B)—AG*(2)	67.4(1)

$CuCl_2$ 反应形成四核铜原子簇化合物时，α-萘荒酸确实是被 Cu (II) 所氧化，而不是被空气中的氧氧化.

表 5 平面方程

$24.2870x + 2.1340y - 3.4475z = 0.6600$		$-12.5991x + 2.0171y + 23.3286z = 3.8025$	
AG(1)	0.0661	AG(2)	−0.1542
S(2A)	−0.0194	S(2B)	0.0444
S(1B)	−0.0280	S*(1A)	0.0648
S*(1A)	−0.0186	S*(1B)	0.0451

参 考 文 献

[1] Fackler, Jr. J. P., *Prog. Inorg. Chem.*, **21**(1976), 83.
[2] Åkerström, S., *Arkiv Kemi*, **14**(1959), 387—401.
[3] Hesse, R. and Nilson, L., *Acta Chem. Scond.*, **23**(1969), 825.
[4] 汤卡罗、甘宏、徐筱杰、周公度、唐有祺，中国科学 B 辑，1984，2: 97.
[5] 汤卡罗、金祥林、钟慕宁，高等学校化学学报，**5**(1984)，593.
[6] Pauling, L., *The Nature of The Chemical Bond*, 中译本，1966，401.