

含双齿磷配体的铜配合物的合成和结构的初步研究

席振峰 金斗满

(河南化学研究所, 郑州 450003)

利用双齿磷配体 1, 1-双(二苯基磷)甲烷(dppm)和 1, 2-双(二苯基磷)乙烷(dppe)的还原性以及硝酸根配体的易变特性, 通过配体还原反应和配体取代反应, 于甲醇溶剂中, 在 dppm 和 dppe 的存在下, 合成了两个双核铜(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{L})]_2$ (L 分别为 BH_4^- 和 ClO_4^-)和两个单核铜(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{L})]$ (L 分别为 BH_4^- 和 ClO_4^-)。本文又采用两种不同的方法合成了两个混配铜(II)配合物, 其中一个为双核配合物 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{CF}_3\text{COO})]_2$, 而另一个为单核配合物 $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{CF}_3\text{COO})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。对以上配合物的结构进行了初步表征。研究结果表明含 dppm 的配合物均为双核配合物, 而含 dppe 的配合物均为单核配合物。在本研究的实验条件下, 硝酸铜被双齿磷配体还原得到铜(I)配合物, 而乙酸铜则不能被双齿磷配体还原(有极少量的乙酸铜被还原成铜(I)配合物)。

关键词: 铜配合物 合成 dppm dppe 配体还原反应 配体取代反应

铜(I)配合物的合成相对其他过渡金属配合物的合成是相当困难的。一种较为方便有效的合成铜(I)配合物的方法是利用配位体的还原反应, 该法的关键是反应体系中要有过量的还原性配体来稳定铜(I)状态。我们首次建立了直接从双齿磷配体(dppe, dppm)的配位体还原反应合成铜(I)配合物的简单而有效的方法。在甲醇溶剂中 dppm 和 dppe 分别与 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 反应得到了双核桥联铜(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{NO}_3)]_2$ (1)和单核铜(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{NO}_3)]$ (2), 其中, (1)的晶体结构已用 X 射线单晶结构分析方法确定。两配合物中均含有弱配位易被取代的 NO_3^- 配体。我们又利用 NO_3^- 的这一特性, 合成了 $[\text{Cu}_2(\text{dppe})_2(\text{dto})](\text{dto}$ 为二硫代乙二酰胺基)⁽¹⁾。本文报道利用配体还原和配体取代两步反应合成了两个双核铜(I)配合物(A 和 B)和两个单核铜(I)配合物(C 和 D):



这些配合物的成功合成表明该“还原-取代”方法对于合成具有独特结构或催化性能的单、双或多核铜(I)配合物具有较为重要的实际意义。

混合配体配合物中不同配体间的相互作用, 中心金属与不同配体间的相互作用, 使得该类配合物具有不同于同种配体配合物的许多特点⁽²⁾, 因而混配配合物对于分析化学、湿法冶金、药物化学及生命化学和电化学分析均有重要的应用。近年来, 人们对双磷配体和羧基配体进行了广泛的研究^(3, 4), 本文首次报道 dppm(或 dppe)和 CF_3COO^- 的铜(II)混合配体配合物。该类配合物在小分子活化方面的研究有待进行。在实验中发现, 配位体过量是合成铜(I)配合物的保证, 铜盐的阴离子是 CF_3COO^- 时, 不发生配体还原反应。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

配体 dppm、dppe 据文献合成。CF₃COOH 为 MERCK 试剂。其他试剂均为市售分析纯商品，溶剂用前按常规方法纯化。

意大利 ERBA-1106 型元素分析仪；美国 JA-96-975 型等离子光谱仪；PE-580 型红外光谱仪，CsI 压片；美国 PE-TGS-2 型热天平；熔点用北京电子光学设备厂 XT4 型双目显微熔点仪测定，温度计未经校正；分子量测定用日本 CORDNA-117 型分子量测定仪，蒸汽压法(45℃)，CHCl₃ 溶剂；JES-FET XG 型顺磁共振仪。

二. 配合物的合成

1. 配合物 A、B、C、D 的合成

在 20ml 甲醇溶剂中加入 Cu(NO₃)₂ · 6H₂O(0.5mmol)，室温下磁力搅拌待铜(II)盐全溶后，向上述溶液中加入 dppm(或 dppe)1mmol，溶液颜色在 10 分钟左右由天兰色变成无色，说明 Cu(II)被还原成了 Cu(I)。室温下继续搅拌半小时后，加入 NaBH₄(或 NaClO₄)的甲醇溶液 1.2mmol，反应液不发生颜色变化，4 小时后，真空浓缩至约 5ml，在冰箱中放置过夜得到四种物质全是无色微晶。元素分析数据列在表 1 中。

表 1 配合物(A、B、C、D)的产率及元素分析数据

Table 1 Yields and Elemental Analyses Data of the Complexes(A、B、C、D)

complexes	yields(%)	elemental analyses(%) (calcd.)		
		C	H	Cu
A	74	64.45(64.89)	5.70(5.66)	14.04(13.73)
B	69	54.76(54.86)	4.12(4.03)	11.89(11.61)
C	81	65.92(65.51)	5.82(5.90)	14.04(13.33)
D	84	54.61(55.63)	4.02(4.29)	12.25(11.32)

2. 两个混配配合物[Cu(dppm)(CF₃COO)₂]₂(E)和[Cu(dppe)(CF₃COO)₂] · 3H₂O(F)的合成

在 50ml 二氯甲烷和甲醇的混合溶剂(体积比 CH₂Cl₂ / CH₃OH = 2:1)中，加入乙酸铜(II)的单水合物(2mmol，0.40g)，搅拌溶解成天兰色清液，加入三氟乙酸(4mmol，0.45g)后，再加入 dppm(或 dppe) 2mmol，室温下磁力搅拌 24h 后，真空浓缩至 5ml 在冰箱中放置，两天后得到兰色微晶 E(或 F)。元素分析数据及产率、熔点(分解)列于表 2。

表 2 配合物(E、F)的产率、熔点及元素分析数据

Table 2 Yields, M.P. and Elemental Analyses Data of the Complexes (E、F)

complexes	yields(%)	M.P.	elemental analyses (%) (calcd.)		
			C	H	Cu
E	65	182℃	51.62(50.81)	3.77(3.21)	10.27(9.42)
F	70	160℃	49.40(48.91)	4.44(4.03)	9.47(8.65)

配合物(E、F)也可用 CuO 代替乙酸铜在甲醇溶剂中用相似的方法合成, 所得产物的元素分析数据、熔点均与上表一致, 但产率稍低。

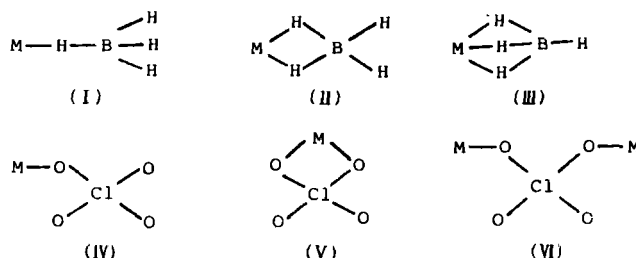
结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成与物理性质

利用配体还原-配体取代反应所合成的四个配合物 A、B、C、D 均可溶于氯仿、二氯甲烷、苯及四氢呋喃中, 在甲醇中有一定的溶解。这四个配合物固态下均能稳定存在于空气中, 但时间太长(4 个月左右)均被氧化成为兰色。配合物 A 和 B 在空气中都没有熔点, 均在 180℃ 左右发生分解, 最后残渣均为 Cu(II) 的兰色。配合物 C 和 D 在空气中也没有熔点, 二者均在 150℃ 左右分解, 最后残渣也为兰色。通过分子量测定, 确认 dppm 反应产物 A 和 B 均为双核铜(I)配合物(对于 A, 其分子量理论值为 925.55, 实测值为 902; 对于 B, 其理论值为 1094.62, 实测值为 1068); 而 dppe 的反应产物 C 和 D 均确认为单核铜(I)配合物(对于 C, 其理论分子量值为 476.67, 实测值 454; 对于 D, 其理论值为 561.34, 实测值为 549)。这些结果与配合物(1)和(2)是一致的, 说明配合物(1)和(2)的骨架结构没有发生变化, 只是弱配位易变硝酸根配体被分别取代下来而形成含有 BH_4^- 和 ClO_4^- 配位的铜(I)配合物。元素分析 N 的信号极弱也说明 NO_3^- 在上述四种新合成配合物中不存在, 即被交换下来了。配合物 E 和 F 的分子量理论值分别为 1348 和 742, 而它们的实测值分别为 1329 和 728。配合物 E 的实测值与我们所预计的双核物理论值相符, 这是 dppm 的常见配位方式, dppm 以桥联配体而形成双核 Cu(II) 配合物。相反, 配合物 F 为单核配合物, dppe 表现出其常见的配位方式, 以整合双齿体形成 Cu(II) 单核配合物。

二. 红外光谱分析

在配合物 A 和 C 中含有 BH_4^- 阴离子配体, 而在配合物 B 和 D 中含有 ClO_4^- 阴离子配体。两个阴离子配体的自由离子均具有 T_d 对称性, 这种对称性较高的四面体配位体与金属配位时, 其对称性降低, 而且因为选律的改变, 其红外光谱会发生明显的变化, 所以这种阴离子配体的光谱性质极为有趣, 从而引起人们的广泛研究。 BH_4^- 和 ClO_4^- 的可能配位方式有如下的几种:



以上六种可能结构利用振动光谱(红外光谱和拉曼光谱)均已得到证实, 其多种过渡金属配合物的分子结构已被 X 射线单晶结构分析所证实。配合物 A、C 及 B、D 的红外光谱图中观察到的与阴离子配体 BH_4^- 和 ClO_4^- 有关的振动吸收峰数据及归属如表 3 所示。

通过配合物 A、C 的配位 BH_4^- 的振动吸收频率数据可知, 配位阴离子 BH_4^- 为双齿配体, 其中的两个氢原子在铜原子和硼原子之间形成桥键, 使得铜原子的配位几何结构为准四面的, 扭曲可能较大。配合物 A 和 C 的这些数据与配合物 $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{BH}_4)$ ⁽⁵⁾ 和配合物

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{BH}_4)]^{(6)}$ 中的配位 BH_4^- 的同类数据相一致, 以上这两个单齿膦配体的铜(I)配合物的分子结构已用 X 射线单晶结构分析法所确定, 其中 BH_4^- 为双齿配体, 其中的两个氢原子在铜原子和硼原子之间形成桥键。同样, 从配合物 B 和 D 的配位 ClO_4^- 的振动吸收数据可知, 配位阴离子 ClO_4^- 为双齿配体, 其中的两个氧原子在铜原子和氯原子之间形成桥键⁽⁷⁾。

配合物 E 和 F 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率分别为 1884cm^{-1} 和 1879cm^{-1} 。而自由 CF_3COOH 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率为 1825cm^{-1} , CF_3COO^- 发生配位后 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动频率向高波数移动说明在配合物 E 和 F 中 CF_3COO^- 是以单齿模式配位的。在配合物 E 的图谱中, 3400cm^{-1} – 3600cm^{-1} 范围没有吸收峰, 说明配合物 E 中不存在水分子, 而在配合物 F 中却有配位水分子的谱带, 说明配合物 F 中有配位水分子存在⁽⁸⁾。因此, 配合物 F 的铜(II)是五配位的。以上这些结果是与元素分析结果一致的。

表 3 配合物(A,B,C,D)中阴离子配体 BH_4^- 和 ClO_4^- 的振动吸收数据及其归属

Table 3 Vibrational Data (cm^{-1}) of Coordinated BH_4^- and ClO_4^- and Their Assignment

assignment	A	C	assignment	B	D
$\nu_{\text{terminal B-H}}$	2391s	2384	ν_3 (去简并)		
	2345sh	2341sh			
$\nu_{\text{bridging B-H}}$	1987s	1990s		1201s	1206s
	1924s	1928s		1135m	1137m
$\nu_{\text{bridge stretch}}$			δ_d	976s	954s
	1386m	1388m		1047m	1061m
δ_{BH_2}	1144s	1141s			

三. 顺磁共振

A、B、C、D 四个配合物的顺磁共振信号均为一条直线, 表明在这些配合物中不存在未成对电子, 即铜是 $3d^{10}$ 的铜(I)。这个结论进一步证实了所有的四个配合物均为铜(I)配合物。

四. 热重分析

配合物 E 在 180°C 以前没有失重现象, 表明配合物 E 中没有水分子存在, 进一步证实了上面的结论。配合物 E 从 180°C 开始失重, 最后的总失重率与相应理论失重率吻合较好。

配合物 F 在 104°C 发生失重, 失重率约为 6%。该值与失去二个结晶水的失重率一致。在 125°C 再次失重, 失重率约为 3%, 表明失去的是一个配位水分子。配合物从 160°C 左右开始有较大失重阶段, 其最后的总失重率与相应理论失重率吻合也较好。

五. 配合物的可能结构

综合以上关于 A、B、C、D 及 E、F 配合物的实验结果与讨论, 并参照配合物(1)及配合物 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{BH}_4)]$ 的分子结构和有关文献, 各配合物的可能结构分别如图 1 所示:

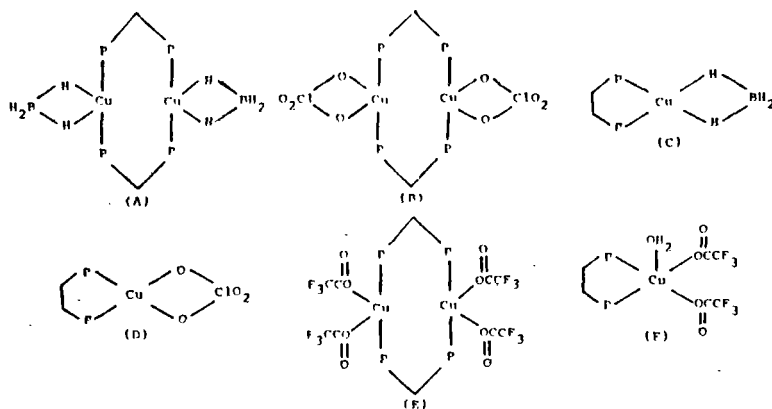


图 1 配合物的可能结构图

Fig. 1 Proposal structures of the complexes

参 考 文 献

- [1] 杨瑞娜、王冬梅、席振峰、薛宝玉、金斗满, 无机化学学报, 9, 117(1993).
- [2] 席振峰、杨瑞娜、金斗满, 化学研究, 1, 10(1991).
- [3] 席振峰、金斗满, 化学通报, 7, 28(1991).
- [4] 黄海虹、陆维敏、董南, 无机化学学报, 6(1), 70(1990).
- [5] Bommer, J.G., Morse, K.W., *Inorg. Chem.*, 17, 3708(1978).
- [6] Lippard, S.J., Melmed, K.M., *Inorg. Chem.*, 6, 2223(1967).
- [7] Nakamoto, K. 著, 黄德如、汪仁庆译, 《无机和配位化合物的红外和拉曼光谱》, 化学工业出版社, 208 页, (1991).
- [8] 席振峰、侯益民、李群等, 河南科学, 9(3), 15(1991).

PRELIMINARY STUDY ON THE SYNTHESSES AND STRUCTURES OF COPPER COMPLEXES WITH BIDENTATE PHOSPHINE LIGANDS

Xi Zhenfeng

Jin Douman

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003)

Two new mixed-ligand copper(II) complexes $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{CF}_3\text{COO})_2]_2$ and $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{CF}_3\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were synthesized, and two binuclear copper(I) complexes $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{L})]_2$ and two mononuclear copper(I) complexes $[\text{Cu}(\text{dppe})(\text{L})]$ ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $\text{L} = \text{BH}_4^-$, ClO_4^- , respectively) were synthesized in solvent of methanol by reactions of ligand-reduction and ligand-substitution by taking the advantage of the reductive ability of dppm and dppe and the labile characteristics of weakly coordinated ligand NO_3^- . Structural characterizations of these complexes were done by means of elemental analyses, ICP, molecular weight determination, IR, TG and ESR.

Keywords: copper complex syntheses dppm dppe
ligand-reduction reaction ligand-substitution reaction