

混合价态铜(I, II)配合物的合成与结构

杨瑞娜^{1,*} 胡晓院¹ 段征¹ 金斗满^{1,2}¹河南化学研究所, 郑州 450002; ²南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093

本文概述了铜(I, II)混合价态配合物的化学进展, 总结了这类配合物的合成方法及其结构特征。

关键词: 铜 混合价态 配合物
分类号: O614.121

混合价配合物

0 引言

有许多参与生物体内重要氧化还原过程的酶大都含有金属离子而且含有这些金属离子的部位正是酶的活性中心。这种金属可以是单一金属, 也可以是同种或异种多核金属, 但其中至少一种必须是可变价态的金属(如铜、钼、铁等)。这些金属酶可以作为电子传递体参加体内氧化还原反应, 如Ⅰ型铜蛋白(超氧化物歧化酶)是以咪唑基为桥联的铜和锌的异双核配合物, 其中可变价的铜离子是催化中心, 而锌离子则只起次要的结构作用, 可见含可变价态金属的生物酶在生命过程中起着重要作用。研究混合价态配合物的目的就在于阐明金属酶参与的氧化过程及其电子传递机理, 进而实现这些酶的化学模拟。

事实上, 生物经过长期进化, 获得利用其周围有限的金属元素来实现各种各样的催化活性的最适结构, 其中很多是含有不同价态金属活性中心结构的, 因为这样的状态电子转移可能就比较容易, 比如一价铜和二价铜之间的电子转移在化学和生物化学的催化体系中具有极其重要的作用。不同价态金属活性中心的共存可以促进单一金属配合物所达不到的多电子氧化还原反应, 同时保持金属催化单元的整体性, 综合考虑配合物电位的决定因素(中心金属的种类及价态、配位体的种类、结构以及围绕它们的配位环境), 设计并合成不同价态金属共存的双核、多核配合物, 它应具有分子内部和分子间电子传递功能, 不仅自身可以进行氧化还原反应而且还可促进其他氧化还原体系, 可以模拟生物体内金属酶的氧化还原, 这些具有氧化还原性质的功能型混合价态配合物预期在小分子活化方面的潜力是很大的, 因为许多小分子(如炔烃、一氧化碳等)对金属的插入反应是可逆的, 铜(I, II)配合物是许多金属酶的活性部位, 研究类似酶活性部位结构的过渡金属配合物的合成日益活跃, 因此, 探索铜(I, II)混合价态配合物的合成, 设计规律和结构特征将有助于探索相应金属酶的电子结构和成键特征及生物体

收稿日期: 1999-04-05, 收修改稿日期: 1999-05-12。

国家自然科学基金(No. 29871009)和河南省杰出青年科学基金及自然科学基金(No. 99009)资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 杨瑞娜, 女, 副研究员; 研究方向: 配位化学。

内金属蛋白酶参与体内氧化还原过程的规律,探明金属间及金属-配体间相互作用,开发磁性材料和导电材料,无论从配位化学本身或配位催化及金属酶的化学模拟角度均具有重要的实际意义。

1 铜(I, II)配合物的合成

稳定的铜(I, II)混合价态配合物的合成要求既存在 π 电子接收体又存在 σ 电子供体,提供平衡的电子密度,完全对称或相同的配位环境,有可能不利于形成铜(I, II)不同价态的双核或多核配合物,因此,配体要求有非对称的配位环境,以便于不同价态的铜(I)、铜(II)金属在同一配合物中共存。表 1 给出了一些特征铜(I, II)配合物的组成及合成方法,概括各种混合价态铜配合物的合成方法,基本上可分为四种:还原法、氧化法、置换法、电化学方法。

表 1 混合价态铜(I, II)配合物的合成方法

Table 1 Synthesis Methods of Mixed Valence Copper (I, II) Complexes

complexes	method	condition	ref.
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	reduction	H_2O , SO_2 , 70°C	[3]
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(4\text{-Metz})_2\text{Cl}_2]$	reduction	MeOH , N_2	[4]
$[\text{Cu}(\text{bipy})_2][\text{CuCl}_2]_2$	replacement	$\text{EtOH-H}_2\text{O}$, HCl , 60°C	[5]
$[\text{Cu}(\text{N-bh})_2 \cdot \text{Cu}_3\text{Cl}_6]$	reduction	H_2O , warm	[6]
$[\text{Cu}(2,5\text{-DTH})_2(\text{ClO}_4)_{4/3}]$	reduction	MeOH , -15°C	[7]
$[\text{Cu}_4(\text{tht})_3\text{Cl}_5]$	reduction	acetone	[8]
$[\text{Cu}_2(\text{CNSC})_4(\text{NO}_3)_3]$	reduction	THF , CH_2Cl_2	[9]
$[\text{Cu}_4\text{AC}_6(\text{Ph}_3\text{P})_4]$	reduction	EtOH , reflux	[10]
$[\text{Cu}_3(\text{pic})_3\text{Cl}_4]$	reduction	THF , reflux	[11]
$[[\text{Cu}_2(\text{mt-qnpy})_2](\text{PF}_6)_3]$	oxidation	MeCN	[12]
$[\text{Cu}_2(\text{acacP})_2(3\text{-ClOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2]$	oxidation	CH_2Cl_2 , O_2 , BPO	[13]
$[\text{Cu}(2,5\text{-DTH})_2(\text{ClO}_4)_{4/3}]$	replacement	MeOH	[7]
$[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuX}_2)_2](\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})]$	replacement	MeOH	[14]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2]$	replacement	MeOH , CH_2Cl_2	[15]
$[(\text{C}_7\text{S}_5\text{P})_4\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2]$	replacement	MeOH , CH_2Cl_2	[15]
$[(\text{dppe})\text{Cu}^{\text{I}}\text{ClCu}^{\text{II}}\text{ClCu}^{\text{I}}(\text{dppe})]$	replacement	CH_2Cl_2 , MeOH	[16]
$[\text{Cu}_2(\text{dhm})](\text{ClO}_4) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}]$	electrochemical	MeOH , -0.7V	[17]
$[\text{Cu}_2(\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4)(\text{BF}_4)_2]$	electrochemical	MeCN , -0.4V	[18]
$[\text{LCu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SCN})_3]$	replacement		[19]
L = N,N-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-(methyl)aminobenzene			
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCl}_5\text{H}_2\text{O}]$	oxidation		[20]
L = bis(N,N'-di-benzyl-4,4'-bipyridinium			
$[\text{Cu}_3\text{Br}_4\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2]$	replacement		[21]

1.1 还原法

这种方法是利用配体的还原性和配位性,将铜(II)化合物与配体直接反应而生成混合价态铜(I, II)配合物,该还原反应的关键是配体有一定的还原性但不能太强,否则,铜(II)会直接被还原成铜(I)^[1,2],这类配体通常是含S的化合物,另外也包括含N及单齿含磷配体,而对于双齿磷配体,由于其还原性较强,和铜(II)相反应时一般生成铜(I)配合物。还原条件受

空间和电子因素影响;中心金属的配位环境、立体效应、温度、溶剂性质等,从热力学角度和软硬匹配原则考虑,软碱 S(配位可变性;端基或桥式配位)更适合于混合价态铜配合物的稳定存在。

当 SO_2 通过 70°C 的 CuSO_4 水溶液时得到 $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,它是第一个被确定结构的 Cu(I)-Cu(II)配合物^[3]。

墨绿色的 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(4\text{-Metz})_4\text{Cl}_3$ 由无水 CuCl_2 与 3-氯-4-甲基噻唑(4-Metz)在 N_2 气保护下于甲醇中反应,待滤去晶体,剩余溶液在 N_2 气氛中静置 2~3 天而生成^[4]。

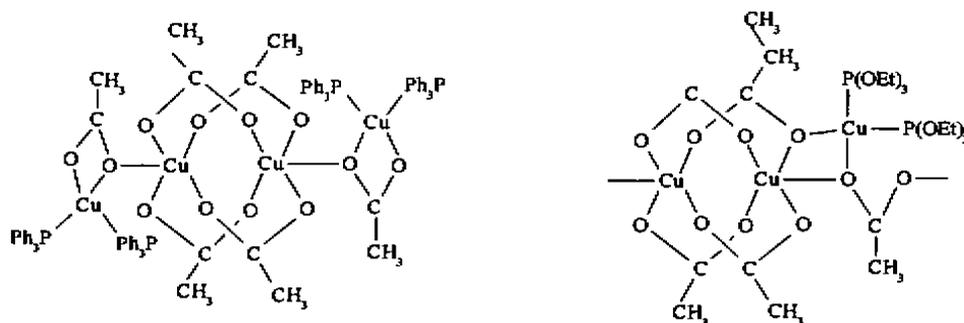
将苯甲酰肼(N-bh)的热水溶液加到 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热水溶液中,可得到绿色针状 $\text{Cu}(\text{N-bh})_2 \cdot \text{Cu}_3\text{Cl}_5$ 晶体^[6]。

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 2,5-二硫己烷(2,5-DTH)在 -15°C 甲醇中保存 48 h 得墨绿色晶体 $\text{Cu}(2,5\text{-DTH})_2(\text{ClO}_4)_{4/3}$ ^[7]。

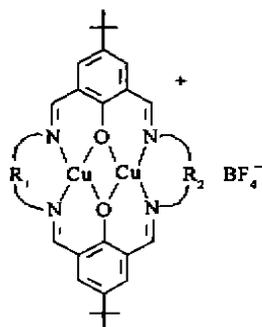
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 丙酮溶液中滴加四氢化噻吩(tht)得 $\text{Cu}_4(\text{tht})_5\text{Cl}_5$ 墨绿色晶体 $[\{\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3\text{Cl}_5\}_n]$ ^[8]。

棕色 $\text{Cu}_3(\text{ptc})_4\text{Cl}_4$ 由无水 CuCl_2 在 1,3-二硫代环己烷基-2-硫酮(ptc)的 THF 溶液中回流而生成^[11],铜(I)是四面体配位构型,铜(II)是八面体配位,这是第一个 CuCl_4S_2 多面体的实例。

膦配体和酮(II)反应通常得到铜(I)配合物,只有在羧基存在下,与铜(II)桥式配位从而稳定铜(II),导致铜(I, II)共存。 $\text{Cu}(\text{AC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 饱和乙醇溶液与 Ph_3P 回流制得 $[\text{Cu}_4\text{AC}_6(\text{Ph}_3\text{P})_4]$, $\text{P}(\text{OEt})_3$ 也有类似现象,结构示意图如下^[10]。



硝酸铜的 THF 溶液缓慢加入 $\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ (CNSC) 二氯甲烷溶液得一绿色粉末 $\text{Cu}_2(\text{CNSC})_6(\text{NO}_3)_3$ ^[9]。



- I : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{propylene}$;
- II : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = 2, 2'\text{-dimethylpropylene}$;
- III : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{butylene}$;
- IV : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = 2, 2'\text{-biphenylene}$;
- V : $\text{R}_1 = \text{propylene}$, $\text{R}_2 = 2, 2'\text{-dimethylpropylene}$;
- VI : $\text{R}_1 = \text{propylene}$, $\text{R}_2 = 2, 2'\text{-biphenylene}$;
- VII : $\text{R}_1 = \text{propylene}$, $\text{R}_2 = \text{butylene}$

通常大环铜(I, II)配合物是通过电化学方法制备的, Russell^[22]首次通过联二亚硫酸钠还原双核铜(II)配合物得到 7 种混合价态配合物。

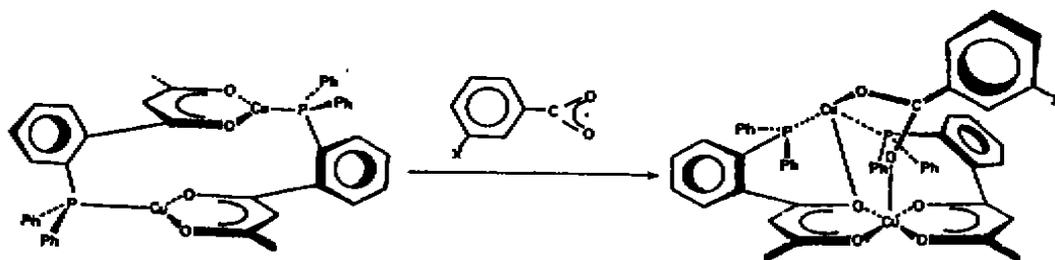
除了常见含硫还原剂外, Joseph^[23]也利用醋酸酐-甲酰胺体系在乙腈中还原无水醋酸铜(II)制成混合价态配合物 $[\text{Cu}_3(\text{CN})_4(\text{NCMe})_4]$, 并系统研究了影响分子内电荷转移的因素, 如温度, 溶剂, 配位原子等。

另一个含 N 的还原性配体 LL(LL=dinucleating 4-amino-3,5-bis(N-methylaminomethyl)-1,2,4-triazole)在甲醇中还原氧化铜制备了簇状混合价态配合物 $[\text{Cu}_2^+ \text{Cu}_2^+(\text{LL})_2\text{Cl}_6]$ ^[24]。

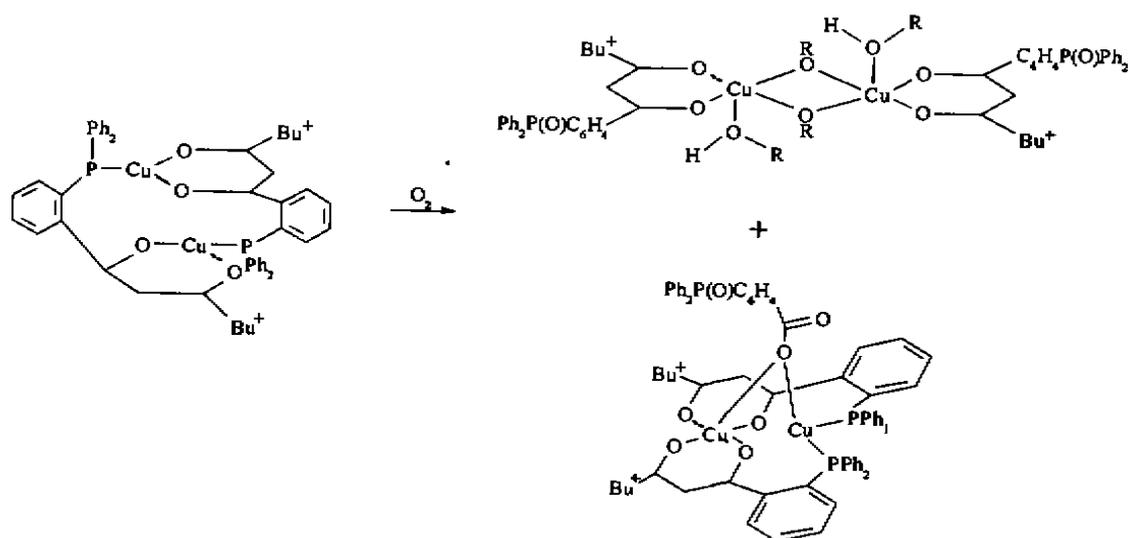
1.2 氧化法

该方法是利用有适当氧化能力的氧化剂将单价态的铜(I)金属配合物直接氧化成混合价态的金属配合物。

$[\text{Cu}(\text{acacP})]_2$ 双核配合物的黄色二氯甲烷溶液在过氧化苯甲酰氧化作用下制得绿色 $[\text{Cu}_2(\text{acacP})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)]$ 晶体(acacP 为 O-二苯基磷氧基频哪酸)^[13], 通过 3-氯过氧化苯甲酸氧化也可以得到类似混合价态配合物, 反应机理如下:



这是第一个通过单电子的自由基氧化加成反应制备的混和价态铜(I, II)配合物, 另外, 通过 O_2 氧化 $[\text{Cu}(\text{acacP})]_2$ 也可以得到类似配合物^[25]。



Coucouvanis^[26]利用 S_8 作为氧化剂与铜(I)化合物作用合成了极为罕见的 $Cu(I)-Cu(II)$ 混合价态簇状配合物 $[Cu_6L_4]^-$, 结构如图 1 所示, 由长方锥 Cu_5 构成, 锥体每个面上由 $SBuDED$ ($SBuEDE=1, 1$ -dicarbo-tertbutoxyethylene-2, 2-thioperthiolate) 占据, 每个配体的 S-S 键分别于 $Cu(II)$ 单齿配位, 与 $Cu(I)$ 桥式配位, 每个配体的其它 S 原子与 $Cu(I)$ 桥式配位构成 Cu 和 S 交替存在的 $Cu(I)_4S_4$ 冠状结构。

Ehlert^[27]利用熔融配体 F_6dmpz [$F_6dmpz = 3, 5$ -bis(trifluoromethyl)-pyrazole] 在氧气中氧化金属铜片, 反应 72 h 后生成了绿色三核混合价态配合物 $[Cu^2Cu^I(F_6dmpz)]$, 其中两个铜(II)离子存在较强的反铁磁性相互作用。

在乙腈和 THF 溶液中, 通过四羟基苯醌的氧化反应合成了配合物 $[Cu^I-(bipy)_2Cl]_2[Cu^I Cl_2]_2[Cu^I Cl_2]_2(C_6O_6H_4)$, 铜(II)由两个联吡啶和一个氯离子形成三角双锥, 铜(I)与两个氯离子线性配位, 配合物和四羟基苯醌以氢键方式相联成链状结构^[28]。

1.3 置换法

该方法是用不同价态铜(I)、铜(II)金属化合物相互混合, 通过配体或金属离子的取代或交换反应而得的混合价态配合物。

黑色 $[Cu(bipy)_2][CuCl_2]_2$ 晶体是在滴加数滴 HCl 的 2, 2-联吡啶(bipy), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl$ 乙醇-水溶液(60℃)中反应制得^[5]。

深绿色 $Cu(2, 5-DTH)_2(ClO_4)_{4/3}$ 由 $Cu^I(2, 5-DTH)_2(ClO_4)$ 与 $Cu^{II}(2, 5-DTH)_2(ClO_4)_2$ 按摩尔比 2 : 1 在甲醇中反应而得^[7]。

在乙腈-甲醇混合溶剂中, $Cu(MeCN)_4ClO_4$, $Cu(MeCO_2)_2 \cdot (H_2O) \cdot (BF_4)_2$, mciH 混合反应合成出簇状化合物 $[Cu^I_6Cu^I(mci)_{12}(MeCN)_4] \cdot (BPh_4)_2 \cdot (MeCN)_4$ ^[29]。

$(Ph_3P)_4Cu_3(O_2CCH_2CO_2)_2$, $(Cy_3P)_4Cu_3(O_2CCH_2CO_2)_2$ 是通过 $(O_2CCH_2 \cdot CO_2)_2^-$ 的桥联作用将 $(Ph_3P)_2Cu(O_2CCH_2CO_2H)$ 和 $(Cy_3P)_2Cu(O_2CCH_2CO_2H)$ 分别与 $Cu(acac)_2$ 、丁酸铜(II)交换反应制备, 并利用 acac、丁酸根易于与 H^+ 结合, 将其取代掉, 由于三环己基磷的空间位阻较大, 妨碍 acac⁻ 与质子的转移, 采用比 acac⁻ 强的碱丁酸根反应制得^[14], 这种制备方法提供一类膦配体和羧基共存时合成铜(I, II)配合物的有效途径。

在甲醇中, 铜(I)配合物 $Cu(dppe)(NO_3)$ 与 $CuCl_2$ 反应生成铜(I, II)配合物 $[(dppe)Cu^I ClCu^I ClCu^I(dppe)]$, 结构式如下^[19]:

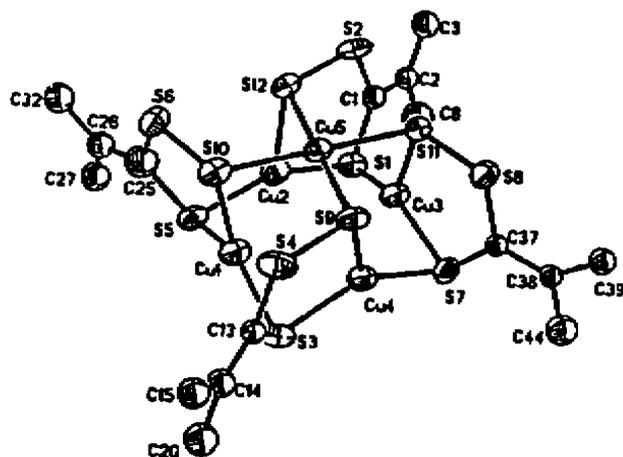
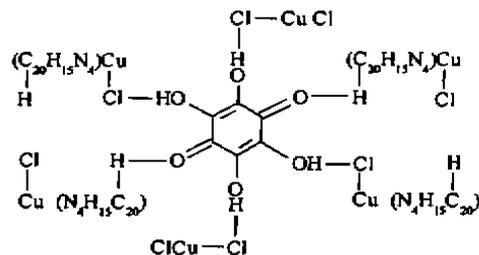
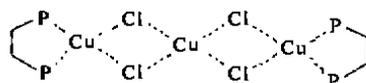
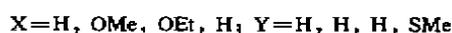
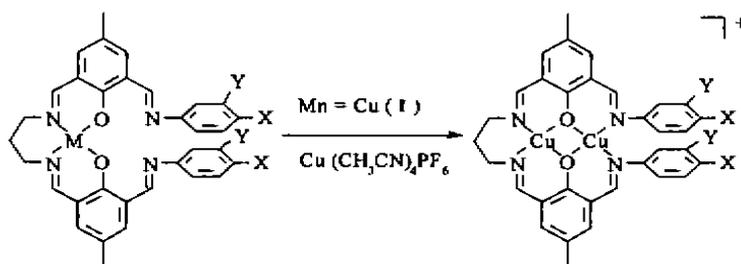


图 1 簇状配合物
Fig. 1 Cluster complex





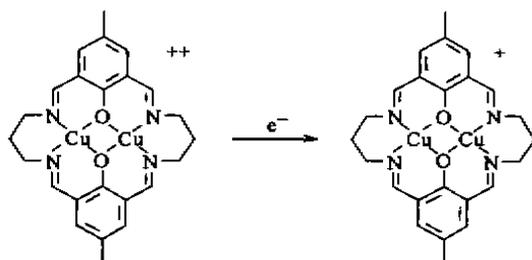
Srinivas^[30]也利用铜(Ⅰ)和铜(Ⅱ)的直接反应合成多种铜(Ⅰ, Ⅱ)配合物, 反应式如下:



1.4 电化学方法

利用已配位金属离子电化学性质, 通过外加电场, 使金属离子部分氧化还原成混合价态配合物。

双核混合价态配合物 $[\text{Cu}_2(\text{dhm})](\text{ClO}_4) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ 在 He 气氛中, 由相应 Cu(Ⅰ)配合物在 -0.7 V 电压下还原而得, 电解过程中溶液由绿色变为兰绿色。反应完, 溶液中加入乙醇, 析出黑棕色沉淀, 甲醇重结晶, 得黑棕色晶体^[17], 其中铜(Ⅰ)原子的配位构型是平面正方, Cu-N, Cu-O 键长分别是 1.98 和 1.96 \AA , 铜(Ⅱ)的配位构型是四方锥。



Santokh^[18]利用下图所示的 34 元大环配体($\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4$), 在 DMF 溶液中, 借助恒电位(-0.4 V)电解方法制备了 5 种铜(Ⅰ, Ⅱ)配合物, 溶液颜色从绿色变成深棕色, 这些混合价态配合物的稳定存在归因于配体中 O、S、N 配位原子的共存。

Taqui^[31]在 $0.58 \sim 1.32\text{ V}$ 之间通过双电子氧化制备了含 NP_2 , NAS_2 , NP_3 , NAS_2P , $\text{P}_2\text{H}_2\text{NP}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-, \text{OH}^-$) 的铜(Ⅰ, Ⅱ)配合物, 这些混合价态配合物的稳定存在归因于配位构层中同时存在可以稳定铜(Ⅰ)的 π 接受体(P, As)和容易与铜(Ⅱ)配位的 σ 配位原子(N), 平衡的电子密度使铜(Ⅰ, Ⅱ)稳定存在。

除了常见的铜(Ⅰ, Ⅱ)混合价态配合物外, DIPANKAR DATTA^[32]等在乙腈中通过 0.7 V (相对饱和甘汞电极)的恒电位电解方法合成了第一个黄绿色铜(Ⅰ, Ⅱ)混合价态配合物 $[\text{Cu}_3\text{O}]$

$(n\text{-PrL})_3](\text{ClO}_4)_2 (n\text{-PrL} = n\text{-PrNC}-(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{NO}^-)^{[32]}$ 。

因此, 一般条件下, 氧化还原过程与特定环境有关, 影响混合价态配合物生成的主要因素是反应物、pH 值、介质和温度等。

2 配合物的结构特征

表 2 中给出了几种典型铜(I, II)混合价态配合物的结构数据, 从中可以看出与配合物中低价 Cu(I) 金属原子配位的多含 S、P 原子, 配位数大多是四配位, 配位构型有四面体, 平面四方体等, 可能是因为这些原子对低价原子氧化态有稳定作用, 与 Cu(II) 金属原子配位的多含 O、N 原子, Cu(II) 配位数从 4~6 多变, 配位构型有四面体、三角双锥、八面体等。通常铜(I)、铜(II)的配位构型明显不同, 从立体效应上稳定铜(I)、铜(II)的共存。

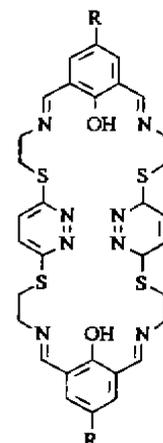


表 2 混合价态铜配合物的结构数据

Table 2 Structure data of mixed valence copper complexes

complexes	space group	configuration	Cu-L/Å	ref.
[Cu(bipy) ₂ (CuCl ₂) ₂]	P1	Cu ^I Cl ₂	Cl 2.155(2)	[5]
		Cu ^I Cl ₄	Cl 2.364(2)	
		Cu ^I N ₄ Cl	N 2.302(5) Cl 2.355(2)	
[Cu ₂ (4-Metz) ₄ Cl ₃]	P2/n	Cu ^I N ₂ Cl ₂	N 1.978(4) Cl 2.622(2)	[4]
		Cu ^I N ₂ Cl ₃	N 2.000(4) Cl 2.417(1)	
[Cu ₄ (N-bh) ₂ Cl ₃]	Fba	Cu ^I Cl ₄	Cl 2.397(4)	[6]
		Cu ^I N ₂ O ₂ Cl ₂	O 1.938(8) N 2.009(9)	
			Cl 2.946(4)	
[Cu ₃ (pte) ₄ Cl ₄]	P2/n	Cu ^I Cl ₂ S ₂	S 2.333(2) Cl 2.396(2)	[7]
		Cu ^I Cl ₄ S ₂	S 2.850(2) Cl 2.307(1)	
[Cu ₄ (tht) ₃ Cl ₃]	P2/n	Cu ^I Cl ₂ S ₂	S 2.283(1) Cl 2.257(1)	[8]
		Cu ^I Cl ₄	Cl 2.260(1)	
[Cu ₄ (O ₂ CMe) ₄ (PPh ₃) ₄]	P1	Cu ^I P ₂ O ₂	O 2.255(4) P 2.237(2)	[10]
		Cu ^I O ₃	O 2.010(5)	
[Cu ₂ (mt-qpy) ₂ (PF ₆) ₃]	Ia	Cu ^I N ₄	N 2.032(5)	[12]
		Cu ^I N ₆	N 2.145(5)	
[Cu ₂ (acacP) ₂ (3-ClOC ₆ H ₄ CO ₂)]	P1	Cu ^I O ₂ P ₂	O 2.11(7) Oc 2.524(7)	[13]
			P 2.237(13)	
		Cu ^I O ₃	O 1.940(7) O 2.249(9)	
			Oc 1.926(7)	
[Cu ₂ (dhm)](ClO ₄)	P1	Cu ^I N ₂ O ₂	N 1.962(4) O 2.122(3)	[17]
		Cu ^I N ₂ O ₂	N 2.029(4) O 2.259(3)	
		Cu ^I N ₂ O ₂	N 1.973(3) O 1.959(2)	
[Cu ₁₁ (mcl) ₁₂ (MeCN)](BPh ₄) ₂ (MeCN) ₄		Cu ^I N ₂ (2)	N 1.876(8)	[29]
		Cu ^I S ₄ (4)	S 2.280~2.645(2)	
		Cu ^I S ₃ N(4)	S 2.280~2.645(2) N 1.947(4)	
		Cu ^I N ₃ S ₂	N 1.947(4) N 1.947(5)	
			N 2.293(8) S 2.415(3)	
[(Cy ₃ P) ₄ Cu ₃ (O ₂ CCH ₂ CO ₂) ₂]	P1	Cu ^I P ₂ O	P 2.239(2) O 2.79(4)	[15]
		Cu ^I O ₄	O 1.931(5) O 1.895(6)	

Average value of bond lengths. Oc, bridged atom

Mary^[33]通过还原反应制备了混合价态配合物 $[\text{Cu}_2\text{L}]^+$ ($\text{L} = \{\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}\}$) (图 2), Cu-Cu 距离 (2.364 Å) 比双核铜(II)配合物中的键长小得多,甚至小于 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ 距离,铜离子属三角双锥配位构型,在含醋酸阴离子的铜(II, I)配合物中, Cu-Cu (2.415 Å)稍长,这是由于醋酸根与胺之间的氢键生成所致,但二者均存在 Cu-Cu 键(高度离域化),配合物的电子吸收光谱与常见铜(II, I)配合物相比更强更尖锐,两个配合物尽管配位环境有差别,但却有相似的 EPR 参数,这些结果均证实了这些特征来源于两个铜离子之间电荷的直接转移。

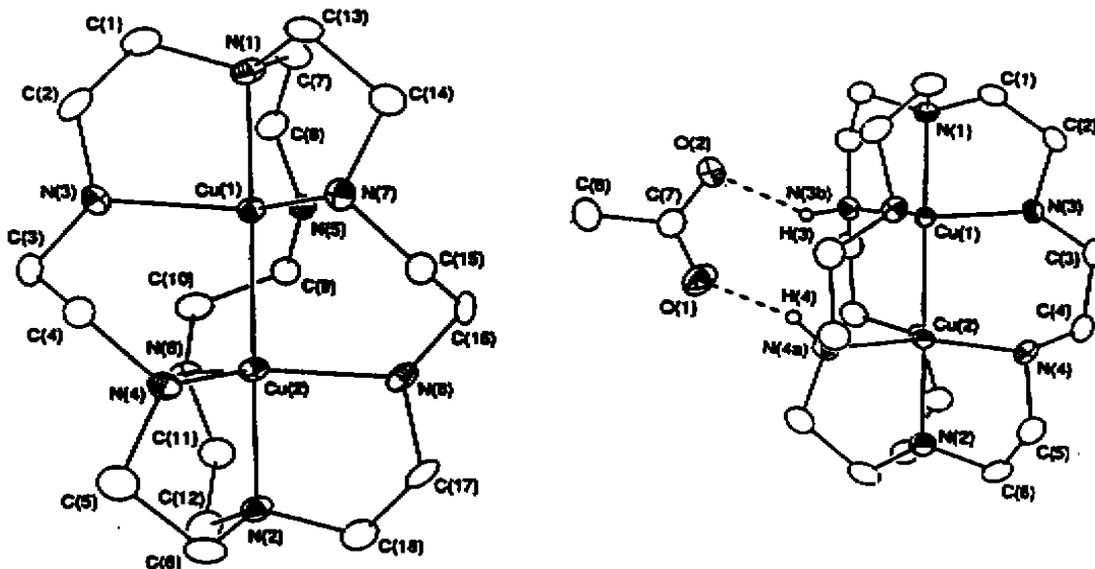


图 2 $[\text{Cu}_2\text{L}]^+$ 的结构特征

Fig. 2 Structural characterization of $[\text{Cu}_2\text{L}]^+$

另外一个存在 Cu-Cu 键高度离域化的铜(II, I)配合物的实例是通过置换法合成的铜(II, I)配合物 $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_2]$, 结构图 3 如下所示^[34]。

铜(II, I)配合物 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bipy})_2 \cdot (\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)_2]$ 的晶体结构分析结果表明: Cu(1)有两种构型: Cu(1)、Cu(2)为 CuCl_2 构型, Cu(4)为 CuCl_4 构型, Cu(II)原子[Cu(3)]与两个联吡啶的 4 个 N 和一个 Cl 原子配位, 结构中含 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{I})\text{-Cl}_2]^-$ 离子, $[(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl})^+$ 原子团^[35]。

$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构包括三角锥形 SO_3 , 四面体形 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O}_3\text{S}$ 和八面体形 Cu^{I}

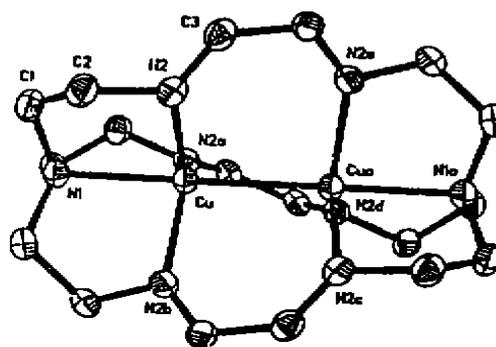


图 3 $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_2]$ 的结构示意图

Fig. 3 Structure of $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_2]$

$\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$, SO_3 三角锥与两 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_6$ 八面体相连, 并通过一 O 原子与 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_3\text{S}$ 四面体相连, 再通过 S 原子与另一 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_3\text{S}$ 四面体相连, Cu(II)-S 键长 2.140(6), 2.129(16) Å, L-Cu(II)-L 角为 82.7~129.5°, Cu(II)-O 键长为 2.034(16), 2.467(15) 和 1.924(18) Å, O-Cu(II)-O 角在

76.5 到 91.6° 之间^[8]。

$\text{Cu}_4(\text{tht})_3\text{Cl}_5$ 中铜离子通过三种方式相连:

A: $\text{Cu}(1)$ 、 $\text{Cu}(4)$ 通过两个氯桥键相连; B: $\text{Cu}(4)$ - $\text{S}(3)$ - $\text{Cu}(3)$ - $\text{S}(3)$ - Cu - $\text{S}(2)$ - $\text{Cu}(4)$; C: $\text{Cu}(2)$ - $\text{S}(3)$ - $\text{Cu}(3)$ - $\text{Cl}'(3)$ - $\text{Cu}(1')$ - $\text{Cl}(2')$ - $\text{Cu}(2)$ (图 4), $\text{Cu}^{\text{I}}(4)$ 与 $\text{Cu}^{\text{I}}(1)$ 形成 $\text{Cu}(1)(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}(4)$, $\text{Cu}(\text{II})$ 由四个氯原子形成介于平面正方形和四面体之间的配位多面体^[6], 铜(I)通过 S_2Cl_2 组成变形四面体配位构型, 配合物属聚合物, 铜原子之间存在 $\mu\text{-Cl}$, $\mu\text{-L}$ 形成三个不同的环状体系, 经 $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ 和 $[\text{Cu}(\mu\text{-L})]_3$ 聚结成 $[\text{Cu}(\mu\text{-L})-\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ 。

铜(I, II)混合价态配合物 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Cu}_3$

$(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_4\text{Cu}_3 \cdot (\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ 的骨架示意图见图 5, 铜(II)由桥式配位羧基的四个氧原子形成平面四方构型, 铜(I)由三苯基膦或三环己基膦的两个膦原子及羧基的一个氧原子组成三配位结构^[15]。

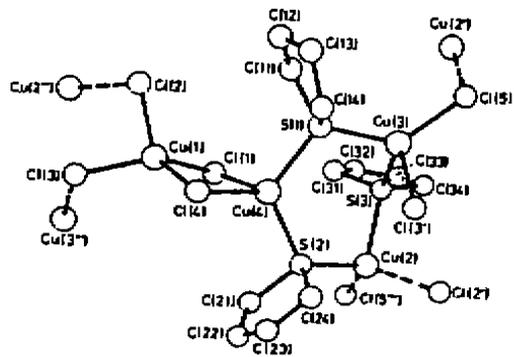


图 4 $\text{Cu}(\text{tht})_3\text{Cl}_5$ 分子结构
Fig. 4 Molecular structure of $\text{Cu}(\text{tht})_3\text{Cl}_5$

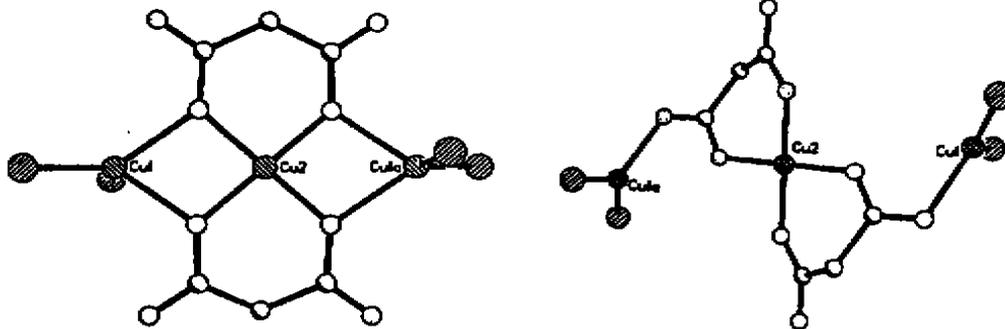


图 5 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_4\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ 的配位构型
Fig. 5 Coordination configuration of $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_4\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$

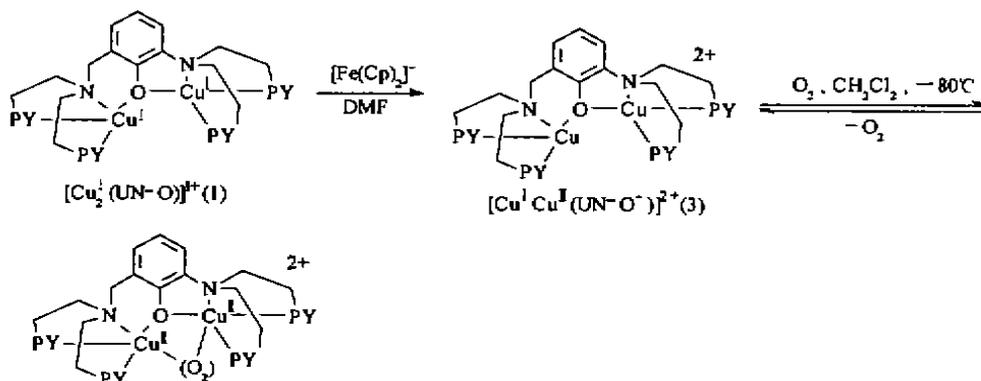
由于五联吡啶 C-C 键弯曲, 引起 $[\text{Cu}_2(\text{mt-qnpy})_2](\text{PF}_6)_3$ 晶体结构中存在着锥形螺旋结构^[12]。

$\text{Cu}_2(\text{acacP})_2(3\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$ 中, $\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_2\text{P}_2$ 为四面体构型或平面正方形, 铜原子正处于四个配位原子的中心, 分别与两个 P 原子和一个烯醇氧相连, 四方锥形 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_5$ 由两个 acacP 相连, 这是首次确定的双金属配合物的单电子氧化反应^[13]。

铜(I, II)的混合价态配合物中, 不同价态的中心离子空间构型和配位情况一般不同, 但也有例外, 大多数混合价态铜配合物的颜色变深, 有的混合价态配合物具有金属键^[35], 这种情况下两者配位情况和构型相同, 这可能是由于两者通过金属键发生电子交换, 形成两个等同的中心离子所致。

3 铜(I, II)配合物的化学反应和分子内电子转移特点

在许多化学和生物过程中,铜(I)离子与氧的作用极其重要,其中包括血蓝蛋白输送氧,铜单氧化酶的基质羟化,基本反应是铜(I)和氧形成加合物,使用二茂铁离子作为氧化剂,在DMF中经过可逆单电子氧化得到深绿色混合价态配合物,反应式如下:



$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{UN}-\text{O})]^{2+}$ 与氧作用生成过氧双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{UN}-\text{O})-(\text{O}_2)]^{2+}$,氧的结合是可逆的,通过加热或真空,可逆反应就能反应^[36]。

铜(I)配合物在-0.71 V、DMF 氨气氛中还原铜(II)化合物制备了配合物 $[\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})\text{L}]^+$ ^[37],该化合物展示出非同一般的电子吸收和 ERP 光谱性质,分子内电荷转移速度高达 $1.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$,并且配合物可与 CO 可逆结合。

铜(I, II)配合物 $[\text{Cu}_4(\text{tht})_3\text{Cl}_5]$ 在丙酮母液中静置 20 h 后分离出桔黄色物质, $[\{\text{Cu}(\text{LO})\text{Cl}_2\}_n]$,即配体被氧化成硫醚,表明在铜(I, II)中实现了温和条件下氧的活化^[9]。

对于链状混合价态配合物,由于可变氧化态的存在导致化合物较高的导电性,如: $(\text{TEACu}_2\text{Cl}_4)_n^-$ (TEA = tetraethylammonium)^[38],其中两种价态铜离子的配位构型基本相同,Peplinski^[39]还报导了氧化金属铜制备的 $[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_4]_n^-$ 配合物,在配合物主链上由钠离子联结 $[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_4]_n^-$,该化合物具有优良的导电性,因此,混合价态配合物为磁性材料和导电材料的开发利用提供了更多的选择途径。

Flanagan^[40]利用核磁研究了配合物 $[\text{Cu}^{1/2}(\text{bite})]^{+/2+}$ (bite = biphenyldiimino)的电子转移动力学属一级反应,在氘代丙酮中(195K)中速度常数是 21.7 s^{-1} ,这是第一个全过程控制的铜小分子电荷转移的实例,该电荷转移过程涉及到四面体到平面正方体的几何结构变化,这种快速的电荷转移与配体的较大流动性有关,并对生物过程中铜蓝蛋白铜(I, II)活性中心的机理研究有指导作用。

不同价态金属活性中心共存可促进单一价态金属配合物所达不到的多电子氧化还原反应,这对于均相催化和小分子活化的用途是很大的,铜混合价态配合物容易与一氧化碳、氧的可逆反应就是一个实例。另外,由于这类配合物同时可传递多个电子,对于金属酶的模拟研究会有很大的促进^[41]。

事实上每一种元素都能在某种化学反应中以这种或那种形式起催化作用,金属配合物作为催化剂有许多方面的特点,重要的是它能提高反应速率,改变一个反应的选择性,使期望的反应在温和条件下进行。

4 结束语

铜混合价态配合物在过渡金属化学中的重要性日益显著,这些配合物的反应特征研究也已从各方面广泛展开,对于这些配合物的技术兴趣也逐渐增长,概括各种混合价态铜配合物的合成方法,基本上可分为四种:还原法、氧化法、置换法、电化学方法,根据各种典型铜(I, II)混合价态配合物的结构数据,可以看出混合价态中与配合物中低价Cu(I)金属原子配位的多是含S、P原子,配位数大多是四配位,配位构型是四面体,平面四方体等,与Cu(II)金属原子配位的多含O、N原子,Cu(II)配位数从4~6多变,配位构型有四面体、三角双锥、八面体等。通常铜(I),铜(II)的配位构型明显不同,从立体效应上稳定铜(I),铜(II)的共存,除了铜混合价态配合物的合成,结构及反应外,在合成化学的实际催化过程仍需继续探讨,因此,设计并合成混合价态铜配合物或簇合物催化剂,它们预计在均相催化,惰性小分子活化转化及导电材料和磁性材料开发方面具有潜在价值,开拓利用它们结构及反应特性的新方法,寻找真正的催化循环体系是今后努力的方向,预期将给配位化学的前沿研究领域带来新的生机。

参 考 文 献

- [1] Yang Ruina, Lin Kunhua, Jin Douman *Polyhedron*, 1997, 16(23), 4033.
- [2] Yang Ruina, Lin Kunhua, Jin Douman *Trans. Met. Chem.*, 1997, 22, 254.
- [3] Kierkegaard P., Nyberg B. *Acta Chem. Scand.*, 1965, 19, 2189.
- [4] Wayne E., William E. H., Derek J. H. *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 2899.
- [5] Kaiser J. Brauer G. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 1490.
- [6] Baker R. J., Nyburg S. C., Szymanski J. T. *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 138.
- [7] Marilyn M., Kenneth W., Richard M *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 151.
- [8] Ainscough E. W., Brodie A. M., Husband J. M., Gainsford G. I., Gabe E. J., Curtis N. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 151.
- [9] Douquillon S., Fabre P. L., Dartiguenare M *Inorg. Chim. Acta*, 1993, 210, 135.
- [10] Valigura D., Koman M, Durcanska E., Ondrejovic G., Mrozinski J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 2339.
- [11] Bellito C., Bigoli F., Deplano P., Mercuri M. L., Pellinghelli M. A., Stulo G., Trogu E. F. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3005.
- [12] Potts K. T., Keshavarz M., Than K. F., Abruna H. D., Arama, C. K. *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 4432.
- [13] Wroblewski D. A., Wilson S. R., Ranchfass T. B. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 2114.
- [14] Baglio J. A., Vaughan P. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 803.
- [15] Darensburg D. J., Hottcomp M. W., Khandelwal B., Klansmeyer K. K., Reibenspies J. H. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 2036.
- [16] WANG Dong-Mei(王冬梅), YANG Rui-Na(杨瑞娜), HU Xiao-Yuan(胡晓院), JIN Dou-Man(金斗满), *Henan Kerue (Henan Science)*, 1995, 1, 296.
- [17] Gagne R. R., Henling L. M., Kistenmacher T. J. *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 1226.
- [18] Santokh S. T., Laurence K. T., John N. Bridson *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 32.

- [19] Driessen W. L., Blonk H. L. et al *Acta Crystallogr., Sect. C; Cryst. Struct. Commun.*, **1987**, C43, 1885.
- [20] Scott B., Willett Roger D. *Acta Crystallogr., Sect. C; Cryst. Struct. Commun.*, **1991**, C47, 1389.
- [21] Kapor A., Ribar B. et al *J. Coord. Chem.*, **1986**, **38**, 139.
- [22] Russell C. Long, David N. Hendrickson *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**, 1513.
- [23] Joseph A. Connor, Danuta Gibson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 347.
- [24] Koningsbruggen P. J. Van, Haasnoot J. G. et al *Inorg. Chem.*, **1987**, **30**, 2487.
- [25] Wroblewski D. A., Rauchfuss T. B. et al *Inorg. Chem.*, **1984**, **23**, 3124.
- [26] Coucovanis D., Kanodia S. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 11271.
- [27] Ehlert M. K., Storr A. et al *Can. J. Chem.*, **1987**, **75**(5), 491.
- [28] Lgum M., Liang Ping Wu, Takayoshi K. S. et al *Inorg. Chem. Acta*, **1988**, **208**, 317.
- [29] Agmus Y., Louis R., Weiss R. *J. Chem., Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 884.
- [30] Srinivas B., Zacharias P. S. *Polyhedron*, **1992**, **11**, 1949.
- [31] Taqui Khan M. M., Parimal P. *Polyhedron*, **1992**, **11**, 805.
- [32] Dipankder Datta, Animesh Chakravorty *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 1611.
- [33] Mary E. Barr, Paul H. Smith, William E. Antholine, Brock Spencer *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1649.
- [34] Charlie H., Vickie M., Jane N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 9684.
- [35] Barr M. E., Smith P. H., Antholine W. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1649.
- [36] Mohammad Mahroof-Tahir, Kenneth D. Karlin *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 7599.
- [37] Robert R. Gagne, Carl A. Koval et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **101**, 4571.
- [38] Roger D. Willett *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**, 3423.
- [39] Peplinski Z., Brown D. B. et al *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**, 1752.
- [40] Flanagan S. Dong Jun, Haller K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**(38), 8857.
- [41] YANG Rui-Na(杨瑞娜), HU Xiao-Yuan(胡晓院), JIN Dou-Man(金斗满) *Zhongguo Huaxue (Chin. J. Chem.)*, **1999**, **17**(3), 283.

SYNTHESIS OF MIXED VALENCE COPPER (I , II) COMPLEXES

YANG Rui-Na^{1,*} HU Xiao-Yuan¹ DUAN Zheng¹ JIN Dou-Man^{1,2}

(¹Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450002)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

This article outlined elementary development, synthesis method and structural characterization of mixed valence copper complexes.

Keywords: copper mixed-valence complexes