含双二苯基膦甲烷双核铜Ⅰ配合物的合成及性质

金斗满*　杨瑞娜　王冬梅　胡晓院
(河南化学研究所, 郑州　450002)
(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京　210093)

利用配体取代反应合成了四种含双二苯基膦甲烷(dppm)的双铜Ⅰ配合物[$Cu_2(dppm)_2L_2$]$(NO_3)_2$(配体 L 分别是 2,2'-联吡啶(1)、邻菲咯啉(2)、2,9-二甲基-邻菲咯啉(3)、吡啶(4)], 并经核磁、热分析、光电子能谱等方法表征了配合物的性质。配合物(1)的晶体结构显示, dppm 作为桥式双齿配体、联吡啶作为双齿配体分别与铜原子形成四面体配位结构, 硝酸根离子位于配合物外界。

关键词:　铜配合物　双核　晶体结构
分类号:　O614.12

0　引　言

铜Ⅰ配合物由于其多样的奇异结构、性质及配位数而引起化学工作者的广泛兴趣。众所周知, 四电子供体双二苯基膦甲烷(dppm)适宜在近距离内与两个金属原子同时配位, 容易形成八员环的二聚体 $M_2P_4C_2$[1], 因而是两个低氧化态过渡金属离子的最佳桥式配体之一。由于在 $M_2(dppm)_2$ 框架结构中的金属的配位不饱和性, 仍需有其他配体参加配位。这也正是 $M_2(dppm)_2$ 类配合物具有特殊的成键、反应性和催化性的主要原因[2~4]。这种辅助配体不仅影响金属离子的配位构型而且影响 $M_2(dppm)_2$ 的框架结构。关于辅助配体对 $Cu_2(dppm)_2$ 框架结构和性质的影响很少有文献报道。本文在过量配体 dppm 存在下直接还原铜Ⅱ盐得到双核铜Ⅰ配合物$[Cu(dppm)(NO_3)]_2$, 又分别利用邻菲咯啉(phen)、2,2'-联吡啶(2,2'-bipy)、4,4'-联吡啶、2,9-二甲基-邻菲咯啉(2,9-Me_2-phen)双氮附加配体取代$[Cu(dppm)(NO_3)]_2$中弱配位的硝酸根制备了含混合配体的双核铜(Ⅰ)配合物, 并通过元素分析、核磁、红外、电导、光电子能谱等方法研究了配合物的有关物理化学性质, 配合物[$Cu_2(dppm)_2$(2,2'-bipy)$_2$]$(NO_3)_2$(1)的晶体和分子结构已由 X-射线单晶结构分析确定。

1　实　验

1.1　试　剂

$[Cu(dppm)(NO_3)]_2$ 根据文献方法制备[3], 其它试剂均为市售分析纯, 实验所用溶剂按标准方法纯化处理。

1.2　测　试

元素分析(C, H, N)由意大理 ERBA-1106 元素分析仪测定。Cu 和 P 含量分析使用

收稿日期: 1999-10-26。
国家自然科学基金(No. 29871009)、河南省自然科学基金和杰出青年科学基金资助项目(No. 994032300)。
* 通讯联系人。
第一作者: 金斗满, 男, 66 岁, 博士, 研究员; 研究方向: 配位化学。

JA96-970 等离子光谱仪。 红外光谱在 Nicolet 170SX 分析仪上测定(CsI 压片)。电导分析在 DDS-11A 型电导分析仪上进行(DJS-1 铂黑电极)。熔点测定使用北京电子光学设备厂 XT4 型双目显微熔点仪, 熔点未经校正。^{31}P 谱在 DPX-400 核磁分析仪上测定($CDCl_3$ 溶剂, 85% H_3PO_4 外标) 。使用 MEG-12A 电化学综合测试仪测定配合物的循环伏安图, 工作电极和辅助电极分别是直径 3mm 的圆盘铂电极和面积为 16mm^2 的铂片电极, 参比电极是饱和甘汞电极, 0.1mol·L^{-1}四丁基高氯酸铵(CH_2Cl_2 溶液) 为支持电解质, 扫描速度是 50mV·s^{-1}。英国 VGESCALAB 分析仪, 以 Mg$K\alpha$ 射线作激光源, 阳极电压 10kV, 电流 20mA, 分析室内真空度< 5×10^{-7}Torr, 采用 DS4025 型处理机进行 XPS 峰谱解析。

配合物(1) (0.1×0.2×0.15mm) 的结构测定在 Enraf-Nonius CAD-4 型 X 射线四圆衍射仪上进行。在 1°≤θ≤25°范围内, 以 ω-2θ 扫描方式, 共收集到独立衍射点 4833 个, 其中 $I\geqslant3\sigma(I)$ 的可观测点 2176 个, 单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, a= 1.4663(5); b= 1.3076(5), c= 1.9910(6) nm; β= 110.66(3)°, V= 3.5719nm^3, Z= 2, M_r= 1331.45, $F(000)$= 1536, D= 1.332g·cm^{-3}, R= 0.06320, R_w= 0.08132。

1.3 合 成

在[Cu(dppm)(NO_3)]$_2$(1mmol, 1.02g) 的甲醇(50mL) 和二氯甲烷(50mL) 溶液中, 用衡压滴液漏斗缓慢加入含 2,2'-联吡啶(2 mmol, 0.312 g) 的甲醇溶液(20mL), 室温下搅拌 20h 后, 得黄色溶液, 一周后析出长方形黄色晶体, 将产品洗涤、真空干燥, 得到配合物[Cu(dppm)(2,2'-bipy)]$_2$(NO_3)$_2$(1)。用邻菲咯啉、2,9-二甲基邻菲咯啉代替 2,2'-联吡啶, 分别得到配合物(2) 和(3), 但使用 4,4'-联吡啶代替 2,2'-联吡啶时, 最终产物组成却是[Cu(dppm)(py)]$_2$(NO_3)$_2$(4)。^{1}HNMR: (1) 3.3(4H, s, CH_2), 6.9~7.2(40 H, m, ph, dppm); 7.4~8.7 (16 H, m, bipy); (2) 3.3(4 H, s, CH_2), 6.9~7.2(40 H, m, ph, dppm), 7.8~9.2(16 H, m, phen); (3) 3.3(4 H, s, CH_2), 2.9(12 H, b, CH_3), 6.9~7.2(40 H, m, ph, dppm), 7.4~8.0(12 H, m, phen); (4) 3.3(4 H, s, CH_2), 6.9-7.2(40 H, m, ph, dppm), 7.3~8.5(10 H, m, py)。

2 结果与讨论

2.1 配合物的制备

制备配合物[Cu(dppm)(NO_3)]$_2$ 时的颜色变化表明原料中铜 II 已被还原为产物中的铜 I[3], 其中弱配位的硝酸根容易被其它配体取代, 利用该性质制备了四种双核铜 I 配合物, 表 1 给出了配合物的元素分析结果, 计算值与实测值吻合较好。 分子量测定结果表明配合物是含 dppm 的双核配合物, 丙酮中的电导分析数据显示配合物属 1:2 型电解质(阴离子位于配合物外界), 与配合物的晶体结构分析结果一致。所有配合物在空气中均稳定存在, 不溶于苯、正己烷等非极性溶剂, 溶于丙酮、三氯甲烷、二氯甲烷等溶剂, 在 THF、甲醇和乙醇中溶解度较小。

配合物的^{31}P 化学位移分别是: -9.9(1), -8.3(2), -12.3(3), -13.8ppm(4), 四种配合物^{31}P 谱仅呈现一个特征谱带, 与自由配体相比(dppm, ^{31}P = -23ppm) 向高场移动 9.2~14.7 ppm, 因此, 配合物分子中的所有 P 原子的化学位置等同。

2.2 配合物的光电子能谱

光电子能谱(XPS) 数据可以给出一些关于配合物生成的信息, 因为配合物中原子电荷密度的改变影响电子结合能数值。与自由双氮配体相比, 配合物中 bipy、phen、2,9-Me_2-phen 的

表 1　配合物的元素分析数据

Table 1　Elemental Analysis Data of the Complexes

complex	C	H	N	P	Cu	colour	m. p. /	Λ/	yield/	molecular weight
			%				℃	(S · cm² · mol⁻¹)	%	
1	63.53	4.58	5.85	9.2	9.8	yellow	185	170	82	1330
	(63.11)	(4.51)	(6.31)	(9.3)	(9.5)					(1331)
2	63.95	4.31	5.92	8.9	9.3	light yellow	221	175	86	
	(64.39)	(4.35)	(6.10)	(9.0)	(9.2)					(1379)
3	65.52	5.10	6.06	8.5	8.5	yellow	200	181	78	
	(65.23)	(4.74)	(5.85)	(8.6)	(8.8)					(1435)
4	61.02	4.90	5.06	9.9	10.2	light yellow	163	165	80	
	(61.17)	(4.60)	(4.75)	(10.4)	(10.8)					(1177)

* The value in bracket is calculating value

N1s 结合能升高 1~ 3eV, 并且在 N1s 的光电子能谱图上存在两个明显分开的峰, 峰面积比基本上是 2: 1(图 1), 表明双氮配体中的氮原子数是硝酸根中氮原子数的两倍, 与配合物的组成相一致。

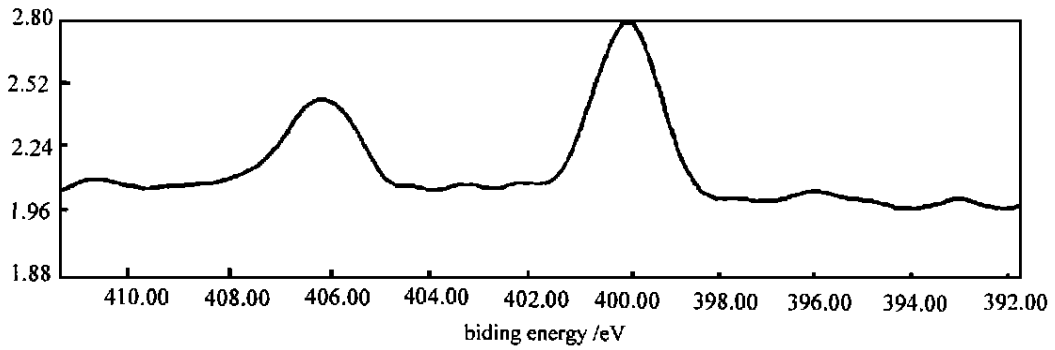

图 1　配合物(2)中 N1s 的 XPS 图谱

Fig. 1　XPS of N1s in the complex (2)

表 2　化合物的光谱分析数据

Table 2　Spectra Data of the Compounds

compounds	λ_{max}/nm	XPS/eV	Ep. a	Ep. c/V
dppm	253	P2p 132.5		
bipy	280, 234, 198	N1s 398.8		
(1)	241, 282	N1s 399.9, 406.8, P2p 131.7	0.5	0.28
phen	238, 265	N1s 398.9		
(2)	242, 267	N1s 399.8, 406.2, P2p 131.4	0.76	0.37
2, 9-Me₂-phen	220, 280	N1s 398.8		
(3)	245, 288, 450	N1s 403.1, 407.6, P2p 131.5	0.75	0.45
pyridine	256, 262, 268	N1s 400.0		
(4)	248, 268	N1s 403.5　406.0	0.63	0.20

2.3　配合物的电子光谱红外光谱和 TG 分析

配合物红外光谱中明显存在配体 dppm 的特征吸收, 如配合物(1): 1481m, 1185w, 1095m, 781m, 738s, 719m and 692cm^{-1}, 配合物(4): 1482s, 1186w, 1095m, 782m, 739s, 719m, 691scm^{-1}, dppm 中 P-Ph 伸缩振动(1090cm^{-1})与铜Ⅰ离子配位后, 频率和强度都明显增加。

四种配合物均呈现了游离硝酸根的特征吸收, (1) : 1384, 1024, 845(2) : 1384, 1064, 855; (3) : 1384, 1050, 830(4) : 1382, 1035, 829 cm^{-1}, 双氮配体 $\nu_{C=N}$在配合物中红移也是配合物生成的另一证据, 所有配合物在远红外区均呈现了 ν_{Cu-N}和 ν_{Cu-P}的特征吸收: (1) 273, 155; (2) 281, 156; (3) 283, 156; (4) 256, 147 cm^{-1}[3,4]。

配合物的电子光谱在 UV 区的谱带归因于配体内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 配合物(3) 的 λ_{max}= 450 nm 谱带属于金属-配体电荷转移(MLCT) 跃迁[3]。

在 100~ 900℃之间研究了配合物的热稳定性, 四种配合物的分解方式相似, 即在 500℃之前, dppm 首先分解离去, 500℃以后通入空气, 配合物的辅助双氮配体及其它有机质也逐渐分解, 配合物的最终产物是氧化物, 分解温度区间和失重率如下: (1) : 162~ 500℃, 57. 5 (57. 7) ; (2) 234~ 500℃, 57. 5 (55. 7) ; (3) 210~ 500℃, 55. 3(53. 8) ; 225~ 500℃, 66. 4 (65. 2) % (括号内是 dppm 失重计算值)。

2. 4 配合物的分子结构

双核配合物(1) 由双核阳离子[Cu_2(dppm) $_2$(2, 2'-bipy) $_2$] $^{2+}$ 和外界阴离子 NO_3^- 组成。配合物的分子结构示于图 2, 部分原子坐标和重要键长、键角数据分别列于表 3 和表 4。阳离子具有反演中心。两个铜离子由两个桥式 dppm 配体连接成八员环 $Cu_2P_4C_2$ 结构。每个铜原子由 P_2N_2 形成四配位构型, N(1)-Cu-N(2) 和 P(1)-Cu-P(2) 之间的二面角是 84. 2°, 表明铜原子的配位构型是畸变四面体。

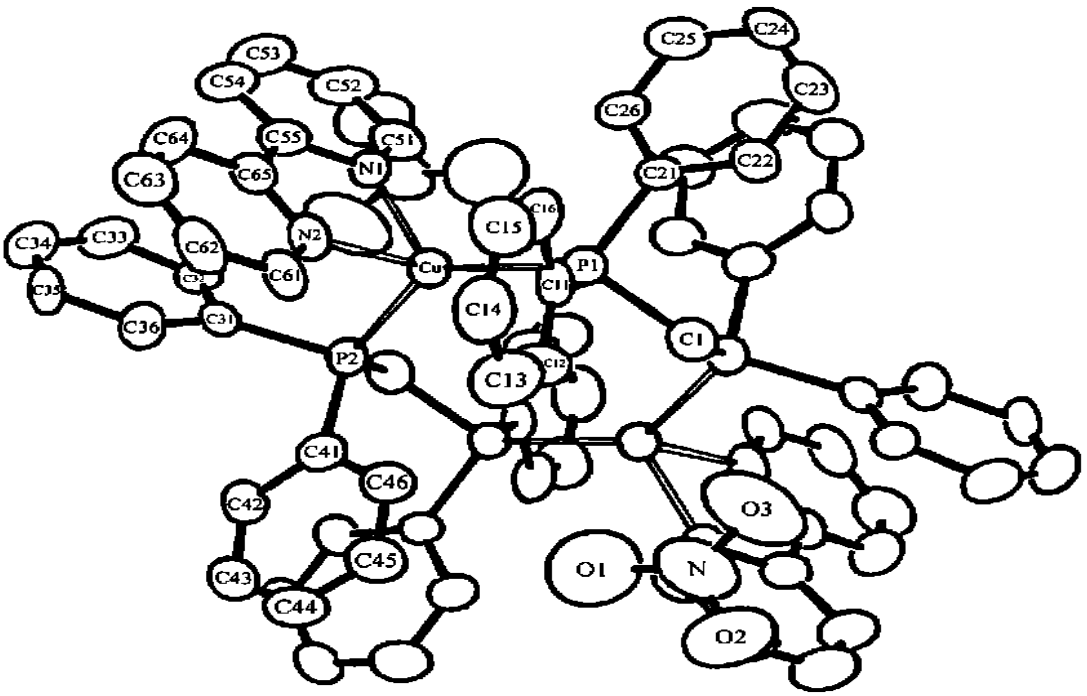

图 2 配合物(1)的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of the complex (1)

Cu-N(1) 和 Cu-N(2) 的键长分别是 0. 2083(13) 和 0. 2117(12) nm, 与配合物[Cu(dppm) (phen)] $_2$(PF_6) $_2$ 中的 Cu-N 键长[0. 2114(7) , 0. 2136(8) nm] 相近, Cu-P 键长[0. 2229(4) ,

表 3　部分原子坐标和热参数

Table 3　Positional Parameters and B(eq)

atom	x	y	z	Beq	atom	x	y	z	Beq
Cu	0.8915(1)	0.0915(1)	0.03784(8)	2.74(3)	P(1)	0.8451(3)	0.1184(3)	-0.0800(2)	2.54(8)
P(2)	1.0355(3)	0.0507(3)	0.1246(2)	2.63(8)	O(1)	1.148(1)	0.321(1)	-0.0935(8)	9.9(5)
O(2)	1.1821(9)	0.363(1)	-0.1837(7)	8.2(4)	O(3)	1.054(1)	0.270(1)	-0.1961(9)	10.4(5)
N	1.124(1)	0.317(1)	-0.1611(8)	6.6(5)	N(1)	0.7970(8)	0.0282(9)	0.0838(5)	3.1(3)
N(2)	0.8501(8)	0.2231(9)	0.0821(5)	3.2(3)	C(11)	0.838(1)	0.259(1)	-0.0928(6)	2.9(3)
C(12)	0.923(1)	0.315(1)	-0.0853(7)	3.6(4)	C(13)	0.918(1)	0.421(1)	-0.0892(8)	5.4(4)
C(14)	0.831(1)	0.467(1)	-0.0972(8)	5.3(5)	C(15)	0.746(1)	0.414(1)	-0.1065(7)	4.8(4)
C(16)	0.751(1)	0.309(1)	-0.1037(7)	3.6(4)	C(21)	0.7244(9)	0.076(1)	-0.1346(6)	2.5(3)
C(22)	0.683(1)	0.101(1)	-0.2078(6)	3.2(3)	C(23)	0.592(1)	0.066(1)	-0.2480(7)	4.0(4)
C(24)	0.538(1)	0.012(1)	-0.2175(8)	4.4(4)	C(25)	0.574(1)	-0.012(1)	-0.1464(8)	4.8(4)
C(26)	0.668(1)	0.022(1)	-0.1052(7)	3.7(4)	C(31)	1.0152(9)	0.069(1)	0.2095(6)	2.9(3)
C(32)	0.987(1)	-0.010(1)	0.2434(7)	3.3(4)	C(33)	0.957(1)	0.008(1)	0.3014(8)	5.2(5)
C(34)	0.959(1)	0.108(2)	0.3264(7)	5.7(5)	C(35)	0.991(1)	0.188(1)	0.2956(7)	4.7(4)
C(36)	1.017(1)	0.168(1)	0.2368(7)	3.7(4)	C(41)	1.1385(9)	0.1342(1)	0.1347(7)	2.9(3)
C(42)	1.221(1)	0.140(1)	0.1990(7)	3.2(3)	C(43)	1.300(1)	0.200(1)	0.2006(8)	4.1(4)
C(44)	1.299(1)	0.254(1)	0.1416(8)	4.5(4)	C(45)	1.200(1)	0.247(1)	0.0773(8)	4.2(4)
C(46)	1.142(1)	0.186(1)	0.0750(7)	3.7(4)					

表 4　配合物(1)的部分键长和键角

Table 4　Selected Bond Lengths(10^{-1}nm) and Angles(°)

Cu-P(1)	2.229(4)	P(1)-Cu-P(2)	134.0(2)
Cu-N(2)	2.117(12)	P(1)-Cu-N(1)	121.5(3)
P(1)-C(21)	1.805(11)	P(1)-Cu-N(2)	106.5(3)
Cu-P(2)	2.271(3)	P(2)-Cu-N(1)	99.0(3)
Cu-N(1)	2.083(13)	P(2)-Cu-N(2)	101.6(3)
P(1)-C(1)	1.84(2)	N(1)-Cu-N(2)	78.9(5)
P(1)-C(11)	1.854(14)	Cu-P(1)-C(1)	123.3(4)
N(1)-C(51)	1.34(2)	Cu-P(1)-C(11)	106.4(4)
N(1)-C(55)	1.35(2)	Cu-P(1)-C(21)	117.1(5)

0.2271(3) nm] 也在铜Ⅰ-dppm 化合物的正常 Cu-P 键长范围之内, 如: [Cu(dppm) (phen) $_2$] $_2$ (PF_6) $_2$[Cu-P, 0.2234(3), 0.2286(3) nm][5], [Cu_3(dppm) $_3$-(Br) $_2$] (Br) [Cu-P, 0.2242(5)-0.2262(5) nm][2], N(1)-Cu-N(2) [78.9(5)°] 和 P(1)-Cu-P(2) [134.0(2)°] 角与配合物[Cu (dppm) (phen)] $_2$(PF_6) $_2$[N(1)-Cu-N(2): 79.8(3)°, P(1)-Cu-P(2): 134.34(9)°] 相近, 过渡金属双核配合物 M_2(dppm) $_2$ 通常由 dppm 桥式配位生成线性 P-M-P 单元或平面 M_2P_4 骨架结构[6~7], 但对于 d^{10}金属的 dppm 配合物, P-M-P 结构单元明显存在非线性配位结构[8], 由于 P-Cu-P 的非线性及附加配体的存在, 配合物(1)的 Cu …Cu 距离 0.4638(3) nm 与[Cu(dppm) (NO_3)] $_2$[Cu …Cu: 0.3170(4) nm] 相比较, 铜-铜距离增加 0.1468 nm, 这种框架结构的变异是因为辅助配体 2, 2'-bipy 尽可能远离以减少空间位阻, 因此配合物 1 具有稀少的倾斜 Cu_2 (dppm) $_2$ 结构特征。另外, 铜原子间距都明显长于铜-铜金属键键长范围[0.2494(5) ~ 0.2674 (5) nm], 表明双核配合物中不存在金属-金属键[9], 因此配合物中每个铜原子都属于四面体配位构型, 其中两个 P 原子分别来自桥式 dppm 配体, 另外两个 N 配位原子来自 2, 2'-bipy 辅助配体, 硝酸根在配合物外界, 附加配体的存在可以改变 Cu_2(dppm) $_2$ 的骨架结构和性质, 两

个铜原子之间较大距离形成一空穴, 推测可以由其它如一氧化碳之类的惰性小分子参与, 因而这种潜在的催化作用可以改变载体的成键和反应特征, 也为小分子的催化活化方面提供了新的选择途径[10]。

总之, 本文通过还原取代反应制备了含混合配体的四种双核铜Ⅰ配合物, 并对配合物的物理化学性质进行了研究。

参 考 文 献

[1] Puddephatt R.J. *Chem. Soc. Rev.*, **1983**, **12**, 99.

[2] Yang Rui-Na, Sun Yu-An, Hu Xiao-Yuan, Jin Dou-Man *Chinese J. Chem.*, **1999**, **17**, 284.

[3] Yang Rui-Na, Yang Yu-Feng, Lin Kun-Hua, Wang Dong-Mei, Jin Dou-Man *Acta Chimica Sinica*, **1997**, **55**, 1198.

[4] Yang Rui-Na, Lin Kun-Hua, Hou Yi-Min, Wang Dong-Mei, Jin Douman *Trans. Met. Chem.*, **1997**, **22**, 254.

[5] Kitagawa S., Maruyama H., Wada S., Munakata M., Nakamura M., Masuda H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, **64**, 2809.

[6] Churchill M.R., Bezman S.A., Osborn J.A., Wormald J. *Inorg. Chem.*, **1972**, **11**, 1818.

[7] Commons C.J., Hoskins B.F. *Aust. J. Chem.*, **1975**, **28**, 1663.

[8] Ho D.M., Bau R. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 4079.

[9] Abbott E.H., Bose K.S., Cotton F.A. *Inorg. Chem.*, **1978**, **17**, 3240.

[10] YANG Rui-Na(杨瑞娜), HU Xiao-Yuan(胡晓院), DUAN Zheng(段 征) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(6), 697.

Synthesis and Properties of Binuclear Copper Ⅰ Complexes Containing Bisdiphenylphosphino Methane Bridging Ligands

JIN Dou-Man YANG Rui-Na WANG Dong-Mei HU Xiao-Yuan

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450002)

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

Binuclear copper^{I} complexes $[Cu(dppm)L]_2(NO_3)_2$ (L= 2, 2'-bipy(1), phen(2), 2, 9-Me2-phen(3), pyridine(4), dppm= $Ph_2PCH_2PPh_2$) have been synthesized by ligands replacement reaction and characterized by specific elemental analyses, TG, ^{31}P-NMR, and XPS have also been measured. X-Ray crystal structure of complex (1) shows that dppm and 2, 2'-bipy coordinate as bridging bidentate ligand and bidentate ligand to the Cu^{I} atoms with tetrahedral structure, and NO_3 behaves as free ion in the newly prepared binuclear copper^{I} complexes.

Keywords: copper complex binuclear crystal structure