

多吡啶胺线性金属串配合物

朱龙观^{*}

(浙江大学化学系无机和材料化学研究所, 杭州 310027)

彭旭明

(台湾大学化学系, 台北 106)

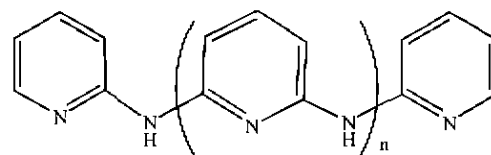
近几年来多吡啶胺线性金属串配合物的研究取得了长足的进步, 目前合成的最长金属串为9核。本文对多吡啶胺线性金属串配合物的左右手性、对称和不对称结构、金属串的化学氧化和轴向扩展等进行了介绍。

关键词: 多吡啶胺 金属串 手性 对称和不对称结构
分类号: O614 O641.4 O626.33

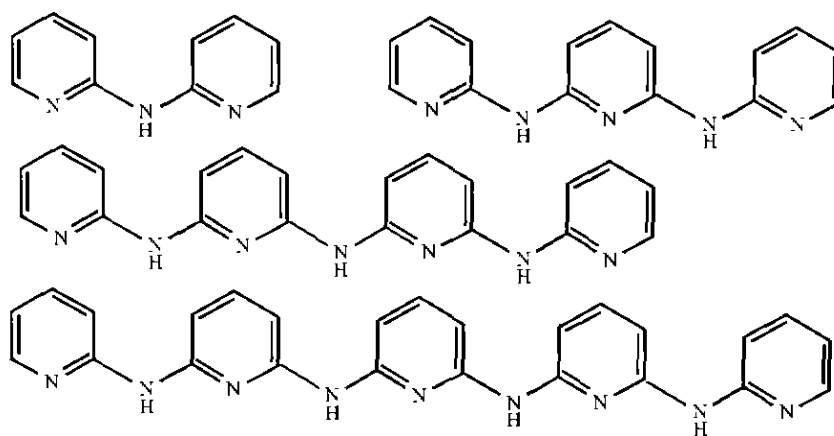
具有金属-金属键的配合物一直来吸引许多研究者的关注, 尤其 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 配合物被合成出来以后加深了对具多重金属-金属键配合物的研究^[1]。由于具金属-金属键的配合物在磁性、电性等方面的重要性, 在从双核配合物迈向具金属-金属键多核配合物的研究过程中吸引了许多研究者的关注并累积了大量研究成果, 一些具有金属-金属键的1维配合物也相继报导。具金属-金属键的线性配合物具有分子导线的潜在应用, 因此线性金属串尤以多吡啶胺类线性金属串的研究近10年来十分引人注目。

1 多吡啶胺配体

多吡啶胺配体的通式可表为:



$n=0$, 二吡啶胺 (Hdpa); $n=1$, 三吡啶二胺 (H_2tpda); $n=2$, 四吡啶三胺 (H_3tepra); $n=3$, 五吡啶四胺 (H_4pepta)。这几种配体的结构式参见下图。



收稿日期: 2001-06-25, 收修改稿日期 2001-08-18。

* 通讯联系人。

第一作者: 朱龙观, 男, 37岁, 博士, 教授; 研究方向: 功能配位化学。

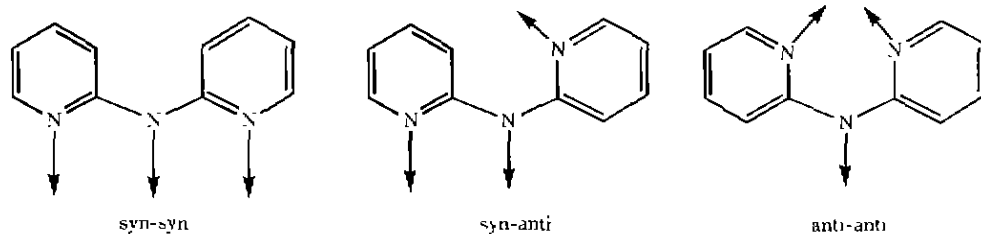


图 1 dpa 的三种配位方式

Fig. 1 Three coordination modes of dpa anion

多吡啶胺配体中除 Hdpa 外其余配体均为彭旭明合成, 目前已合成到十三吡啶十二胺, 也即 $n = 11$ 的配体。

2 奇数核金属串配合物

2.1 三核金属串配合物

Hdpa 和 dpa⁻ 的配位方式主要有三种, 见图 1。以 Hdpa 为配体进行线性金属串配合物的合成一直在努力, 1931 年就有 Hdpa 配合物的报道^[2], 1970 年有专文总结^[3], 但一直未能合成出 syn-syn 配位的配合物。1968 年 Hurley 得到了化学式为 $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ 的配合物^[4], 但由于没有人得到过 syn-syn 配合物的经验, 提出了一个十分奇怪的结构模型, 直到 1990 年没有人对此抱任何怀疑。

1990 年 Hathaway 合成了 $[\text{Cu}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ 配合物并成功解出晶体结构^[5], 得到了令人全新认识并使人期待已久的配合物结构, 即 dpa⁻ 为 syn-syn 配位的配合物; 另一个课题组几乎同时亦发表了该配合物的晶体结构^[6], 可见这类配合物研究的突破时机成熟, 绝非是偶然解出这一配合物的晶体结构。由此成功开始, Hathaway 想到了 Hurley 的研究, 进行了重复实验并解出了 $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ 的晶体结构^[7], 证明与 $[\text{Cu}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ 具有类似的结构, 与 Hurley 原来推测的结构差异非常大。

自此以后 1994 年彭旭明完善了蔡烧法,

合成得到了 $[\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Rh}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ 配合物^[8-9]。1997 年 Cotton 得到了 $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ 金属串^[10], 目前以 dpa⁻ 为配体的三核金属串已合成 Cu, Ni, Co, Rh, Ru 和 Cr 六种金属的配合物。

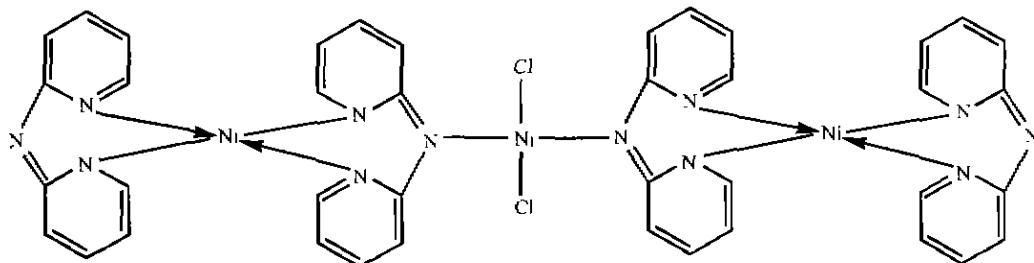
2.2 五核、七核和九核金属串配合物

以 H_2tpda 为配体的五核金属串配合物目前已合成三种金属类型的配合物 (金属为镍、钴和铬)。1997 年彭旭明报导了 $[\text{Ni}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$ 配合物^[11]; 1999 年则报导了 $[\text{Cr}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2]$ 的结构^[12], Cotton 在同年亦报导了该金属串的结构^[13]; 1999 年彭旭明报导了 $[\text{Ni}_7(\text{teptea})_4\text{Cl}_2]$ 和 $[\text{Cr}_7(\text{teptea})_4\text{Cl}_2]$ 的结构^[14-16]; 2000 年彭旭明报导了 $[\text{Ni}_9(\text{peptea})_4\text{Cl}_2]$ 的结构^[17]。这六个金属串配合物的结构见图 4。

图 5 列出了 Ni_3 , Ni_5 , Ni_7 和 Ni_9 金属串配合物的结构参数^[17], 从镍-镍距离以及 Ni-N 键长来看, 逐渐趋于定值, 从理论来看更长的金属串应能合成。

奇数核金属串配合物的特点: (1) 轴向二端各有一个配位点; (2) 四个配体环绕金属-金属轴向呈螺旋状。

随着金属串长度的增长, 合成越来越困难, 主要受三个因素影响: (1) 配体合成困难。合成的配体长度越长, 合成步数越多, 合成产率也大为降低; (2) 金属串蔡烧合成大为困难, 主要是合成产率急剧降

图 2 Hurley 提出的 $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ 结构模型Fig. 2 Structural model of $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ suggested by Hurley

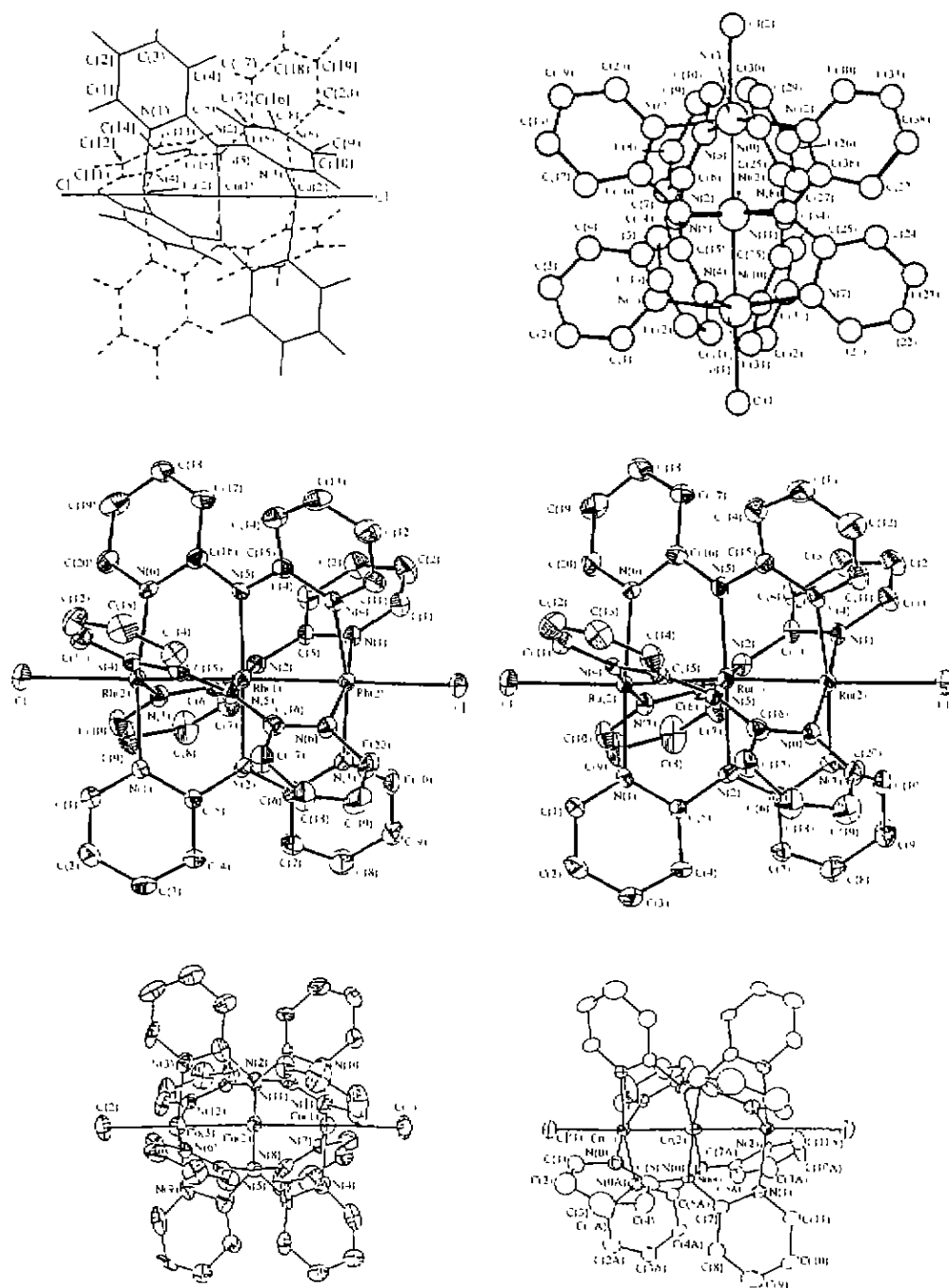


图 3 6 个金属串的晶体结构

Fig. 3 Crystal structures of six trinuclear metal string complexes

低,而且需要的配体量也大为增加,由于配体本身合成的困难,使金属串的焚烧合成难上加难;(3)晶体培养困难。由于金属串长度的增长,溶解性变差,能用于扩散或重结晶培养晶体的溶剂极为有限。

3 偶数核金属串配合物

以多吡啶胺为配体的偶数核金属串的晶体结构已成功解析一个^[14],即 $[\text{Ni}_4(\text{phdpda})_4]$,见图6。它的特点是轴向配体。这类配合物的合成极为不易,原因是这类配体容易生成奇数核、有轴向配体的配合物;而且晶体的培养非常困难。为此我们设计混合配体的配合物、通过混合配体改变轴向的配位情况及

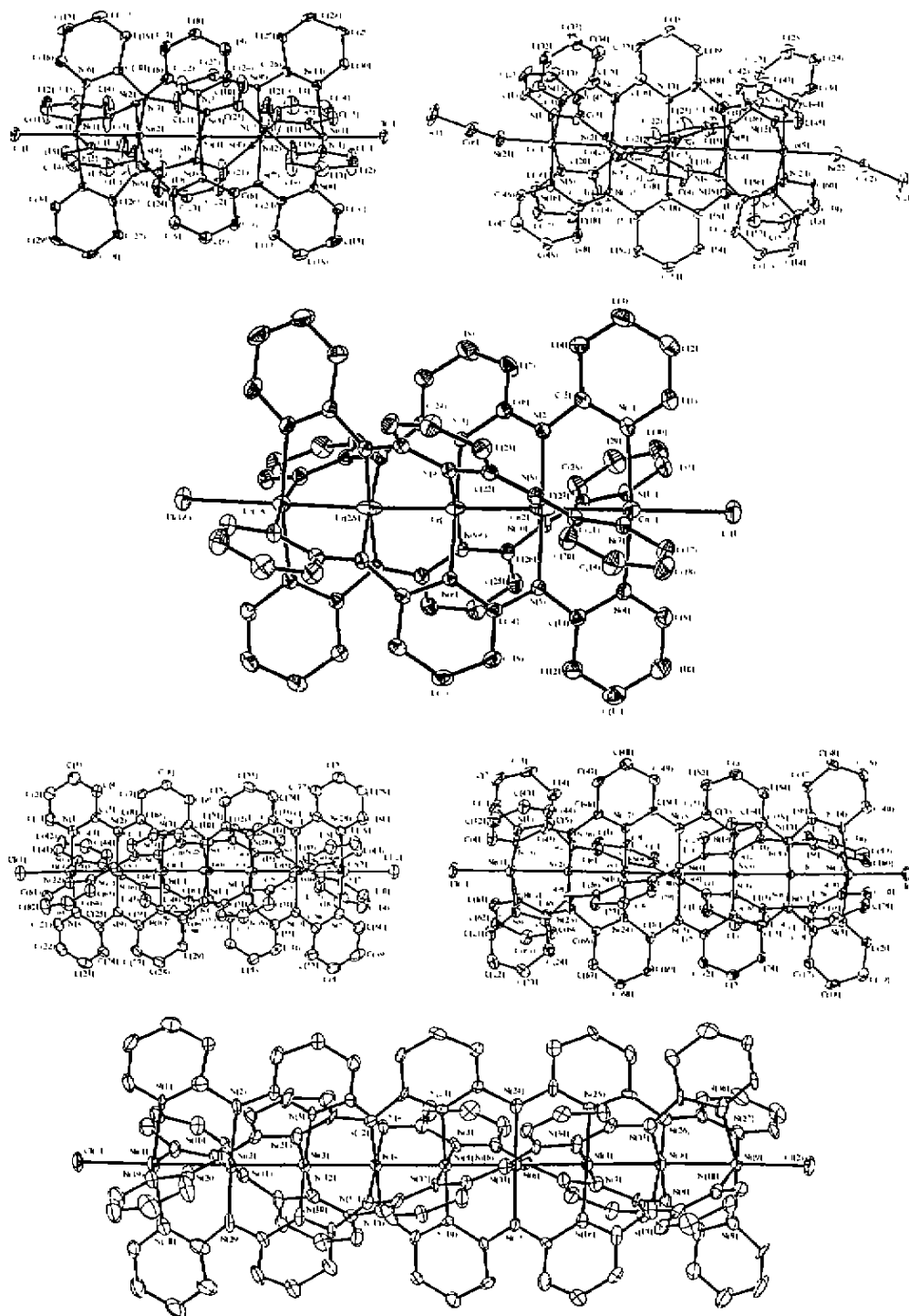


图 4 五核、七核和九核金属串配合物结构图

Fig. 4 Crystal structure of the penta-, hepta- and nona-nuclear complexes

配位环境, 希望使配合物的合成、晶体培养变得容易。即用 Hdpa 和 H_2tpda 的组合合成, 实验证明合成确实变得容易了, 也得到了三种四核金属串 $[Ni_4(tpda)_4]$, $[Ni_4(tpda)_3(dpa)Cl]$ 和 $[Ni_4(tpda)_2$

$(dpa)_2Cl_2]$, 这三种金属串还可通过适当的溶剂加以分离, 但晶体的培养仍十分困难。

4 对称与不对称线性配合物

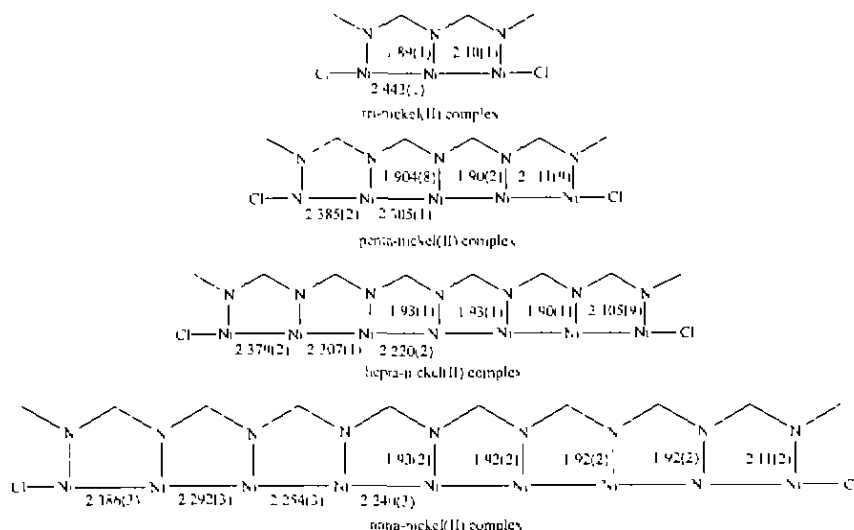
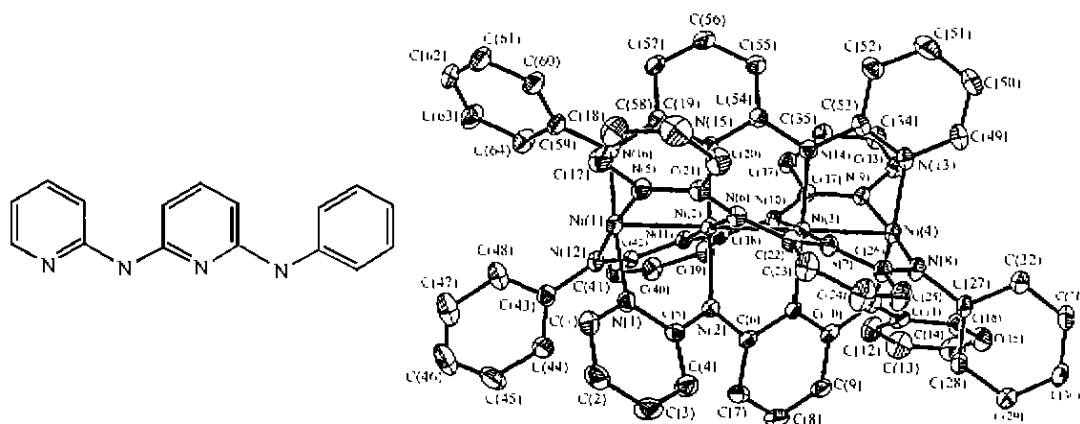


图 5 镍三核、五核、七核和九核金属串配合物 Ni-Ni 和 Ni-N 距离比较

Fig. 5 Comparison of Ni-Ni and Ni-N distances among tri-, penta-, hepta- and nona-nickel complexes

图 6 配体 H_2phdpda 和 $[\text{Ni}_4(\text{phdpda})_4]$ 的结构Fig. 6 Structures of ligand H_2phdpda and $[\text{Ni}_4(\text{phdpda})_4]$

非常有趣的是, 1994 年发表的钴三核配合物 $[\mu\text{-Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ 的结构与铜、镍以及后来合成的 Ru、Rh 和 Cr 的三核金属串配合物明显不一样, 即呈现不对称的结构, 而其余 5 个均为对称结构。1997 年 Cotton 对此提出怀疑^[18]并成功合成出结构为对称的钴三核配合物 $[\text{s-Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$, 由此 Cotton 断定不对称结构的金属串是错误的, 并且认为这可能是历史上的键伸缩异构现象 (bond stretch isomerism) 的翻版 (历史上出现此类报道最后证明均为错误)。也有学者从量子化学从头计算^[19]探讨对称和不对称结构配合物的电子结构和成键特征, 理论计算不支持钴三核不对称结构; 但 1999 年 Cotton 却也解出了结构对称的钴三核配合物^[20]。Cotton 是从

含对称结构配合物的样品中找到不对称结构的晶体: 从粉末 X 衍射分析, 大致为 10~20% 的产物为不对称结构, 其余为对称结构的晶体, 因此 Cotton 认为用这样的样品进行磁性测量是不可靠的。从上述的对称结构与不对称结构配合物的研究历史看, 要获取正确的认识需要长的时间及深入细致的研究, 并要勇于修正自己不正确的观点。同时还有一点值得注意: 理论计算对于配合物的研究目前还有许多困难, 即使是从头计算也不能保证计算结果与实验值有大致的符合。对于配合物结构的这种对称与不对称现象, 很有深入研究的必要, 但目前仅在钴三核配合物中有发现, 结构数据见表 1。值得一提的是, 按照 Parkin 对于键伸缩异构现象的定义^[21]“分子的

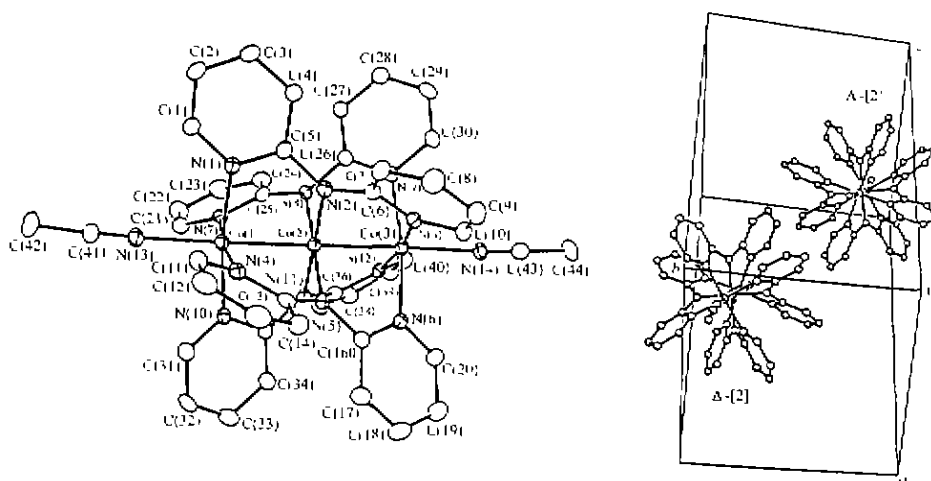


图 7 手性和中心对称晶体阳离子结构图

Fig. 7 Perspective views of the cations of chiral and centrosymmetric crystals

表 1 对称与不对称三核钴配合物的结构数据比较

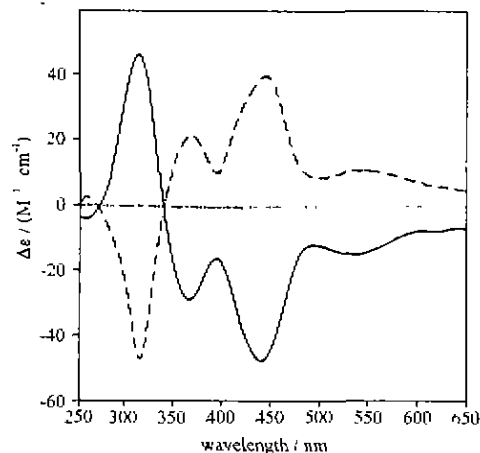
Table 1 Structural Parameters of Symmetrical and Unsymmetrical Complexes

	$[u-Co_3(dpa)_4Cl_2]^{191}$	$[s-Co_3(dpa)_4Cl_2]^{191}$
Co(1)-Co(2)	2.290(3)	2.3178(9)
Co(2)-Co(3)	2.472(3)	
Co(1)-Cl	2.432(4)	2.520(2)
Co(3)-Cl	2.361(4)	
Co(1)-N	1.964(av)	1.991(av)
Co(2)-N	1.900(av)	1.903(av)
Co(3)-N	2.121(av)	

差别仅在一个或多个键长有差异”来看,这种不对称和对称结构的三核钴配合物却是确实实的键伸缩异构配合物。

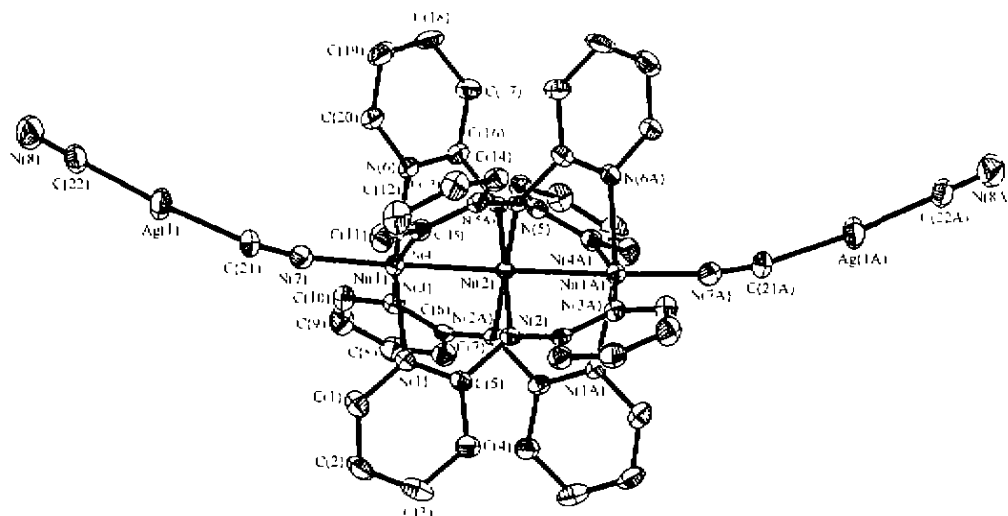
5 左旋和右旋金属串配合物

在钴三核金属串的对称和不对称问题搞清楚后, Cotton 意外发现了左旋和右旋钴三核金属串配合物^[22]; 从理论上讲, 金属串的螺旋结构有左旋和右旋应非常合理, 但实验上一直未能分离出左右手性的金属串。在 $[Co_3(dpa)_4(CH_3CN)_2](PF_6)_2$ 金属串中轴向是中性配体, Cotton 用手工分离出左右手性的金属串(分别用 Δ 和 A 来表示), 还在同一样品中找到了消旋结构的晶体, 见图 7(手性结构为 A); CD 谱见图 8。要指出的是上述的左右手性出现在对称结构的晶体中, 但迄今亦只限于钴三核金属串, 因此在对称与不对称、左旋和右旋金属串方面有许多工作可做。

图 8 在 CH_3CN 中 Δ (实线)和 A (虚线)晶体的 CD 谱Fig. 8 CD spectra of single crystals of Δ (solid line) and A (dashed line) in CH_3CN

6 金属串氧化

金属串的氧化有化学氧化和电化学氧化, 化学方法目前用到的氧化剂有 $AgBF_4$, $AgPF_6$, $AgCF_3SO_3$, $PhICl_2$, $[FeCp_2]FeCl_4$, $[FeCp_2]AlCl_4$, I_2 和 $[FeCp_2]PF_6$ 等。在镍、钴和铬等金属串方面, 镍的三核和五核配合物用银盐没有观察到氧化现象, 但七核金属串已观察到氧化现象, 在进一步研究中。目前氧化研究较多的是铬和钴金属串, 但还没有定量系统的研究, 氧化过程中氧化剂种类、金属串种类和温度等都对氧化产物有影响。 $Co_3(dpa)_4Cl_2$ 用 $AgBF_4$ 反应, 二者的比例达到 1:2.4, 还不会出现氧化产物^[23] [产物为 $[Co_3(dpa)_4(BF_4)_2]$]; $[Cr_3(dpa)_4Cl_2]$ 与 $AgBF_4$ 比例 1:

图9 配合物 $[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ 的晶体结构Fig. 9 Crystal structure of $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

1 不会氧化^[10] [产物为 $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4(\text{BF}_4)_2\text{Cl}]$], 但比例 1:2 就发生氧化 [产物为 $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{F}(\text{BF}_4)_2]$]; 在低温下 (-72°C), $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ 与 AgBF_4 比例 1:2 反应产物为氧化与未氧化的混合物。氧化以后配合物的结构、金属-金属之间的键长以及磁性等会发生变化^[24]。

彭旭明对五核铬金属串进行了氧化研究^[12], $\text{Cr}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2$ 与 AgBF_4 及 AgCF_3SO_3 以 1:2 比例反应, 分别得到氧化产物 $[\text{Cr}_5(\text{tpda})_4\text{F}_2](\text{BF}_4)$ 和 $[\text{Cr}_5(\text{tpda})_4\text{F}(\text{CF}_3\text{SO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, 晶体结构解析表明这两个结构中金属与金属之间的键结方式为定域。进一步深入研究有助于深入了解 $\text{Cr}_5(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$, $\text{Cr}_5(\text{tpda})_3\text{Cl}_2$ 和 $\text{Cr}_5(\text{teptda})_4\text{Cl}_2$ 金属串中金属键结的方式, 因为在上述几个金属串配合物中金属和金属之间的键结有待进一步厘清, Cotton 认为这几个配合物的结构应为定域, 二端点外的金属呈无序状态; 彭旭明对这几个配合物的结构解析发现, 不排除有无序现象, 但按离域结构解析晶体结构, U 值虽偏大仍在合理范围。因此到底是离域、无序抑或二者兼而有之, 还有待深入研究。因此磁性数据的解释引用需要慎重处理。但有一点值得指出, 依据 Cotton 的定域模型分析, $\text{Cr}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2$ 应不导电, 但彭旭明用 STM 研究表明 $\text{Cr}_5(\text{tpda})_4(\text{SCN})_2$ 能导电 (由于在 STM 测试时需要端点为硫原子的金属串, 因此测试了 $\text{Cr}_5(\text{tpda})_4(\text{SCN})_2$ 的导电性, 但 $\text{Cr}_5(\text{tpda})_4(\text{SCN})_2$ 的结构和 $\text{Cr}_5(\text{tpda})_4\text{Cl}_2$ 的结构一致^[12])。

7 金属串配合物轴向取代和扩展

为深入研究金属串配合物的特性, 需要合成各种类型的金属串配合物, 研究配合物的轴向修饰是有待努力的一个方向。奇数核金属串配合物的两端轴向各有一个配位点, 这个配位点上的配体可以发生取代反应, 一种方法是用过量多倍的配体取代, 例如轴向配体为 NCS 的配合物, 均是从 $\text{M}_n(\text{L})_4\text{Cl}_2$ 取代而得。由于轴向的配位氯有一定的强度, 并非所有取代基能取代氯, 尤其是配位能力很弱的配体要取代氯很难, 好在氯离子能与银离子形成不溶物, 通过使用银盐可以进行取代反应, 但用银盐时要防止发生氧化反应。这类取代反应已有多篇文献报道, 对于轴向更有意义的取代是用含氧酸根或含金属的配体以达到轴向长度的扩展。近来我们用 $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ 和 Au) 进行了研究, 成功地进行了轴向长度的扩展, 得到的配合物 $[\text{NC-Ag-CN-Ni}_3(\text{dpa})_4\text{-NC-Ag-CN}]$ 见图 9。由于配合物两端的氮仍有一个潜在的配位点, 可以进一步进行扩展。利用空配位点 (vacant site, open site) 进行配合物多步组装的 SBS (step by step) 方法, 近几年时有文献报道, 这方面的工作在进行中。

致谢: 感谢台湾国科委给予博士后研究补助 (朱龙观) 及基金资助 (彭旭明)。

参 考 文 献

- [1] Cotton F. A., Frenz B. A., Stults B. R., Webb T. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, **98**, 2768.
- [2] Gibson C. S., Colles W. M. *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2407.
- [3] McWhinnie W. *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, **5**, 293.
- [4] Hurley H. J., Robison H. A. *Inorg. Chem.*, **1968**, **7**, 33.
- [5] Wu L. P., Field P., Murrisey T., Murphy G., Nagle P., Hathaway B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3835.
- [6] Pyrka G. J., Mekki M. E., Pinkerton A. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 84.
- [7] Aduldech S., Hathaway B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 993.
- [8] Yang E. C., Cheng M. C., Tsai M. S., Peng S. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2377.
- [9] Sheu J. T., Lin C. C., Chao L., Wang C. C., Peng S. M. *Chem. Commun.*, **1996**, 315.
- [10] Cotton F. A., Daniels L. M., Murillo C. A., Pascual I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**(42), 10223.
- [11](a) Shieh S. J., Chou C. C., Lee G. H., Wang C. C., Peng S. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 56;
(b) Wang C. C., Lo W. C., Chou C. C., Lee G. H., Chen J. M., Peng S. M. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 4059.
- [12] Chang H. C., Li J. T., Wang C. C., Lin T. W., Lee H. C., Lee G. H., Peng S. M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1243.
- [13] Cotton F. A., Daniels L. M., Lu T. B., Murillo C. A., Wang X. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 517.
- [14] Lai S. Y., Lin T. W., Chen Y. H., Wang C. C., Lee G. H., Yang M. H., Leung M. K., Peng S. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**(1), 250.
- [15] Chen Y. H., Lee C. C., Wang C. C., Lee G. H., Lai S. Y., Li F. Y., Mou C. Y., Peng S. M. *Chem. Commun.*, **1999**, 1667.
- [16] Lai S. Y., Wang C. C., Chen Y. H., Lee C. C., Liu Y. H., Peng S. M. *J. Chin. Chem. Soc.*, **1999**, **46**, 477.
- [17] Peng S. M., Wang C. C., Jang Y. L., Chen Y. H., Li F. Y., Mou C. Y., Leung M. K. *J. Mag. Mag. Mater.*, **2000**, **209**, 80.
- [18] Cotton F. A., Daniels L. M., Jordan G. *J. Chem. Commun.*, **1997**, 421.
- [19] Rohmer M. M., Benard M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 9372.
- [20] Cotton F. A., Murillo C. A., Wang X. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 3327.
- [21] Parkin G. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**, 887.
- [22] Clerac R., Cotton F. A., Dunbar K. R., Lu T. B., Murillo C. A., Wang X. P. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 3065.
- [23] Cotton F. A., Daniels L. M., Jordan G. T., Murillo C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 10377.
- [24] Clerac R., Cotton F. A., Daniels L. M., Dunbar K. R., Murillo C. A., Pascual I. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 752.

Linear Metal String Complexes with Oligo- α -Pyridylamine Ligands

ZHU Long-Guan*

(Institute of Inorganic Chemistry and Material Chemistry, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

PENG Shie-Ming

(Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei 106)

Linear metal string complexes with oligo- α -pyridylamine ligands are progressing in recent years. The longest metal string at this moment is nonanickel complex. In this paper we introduce right- or left-handed helicity, chemical oxidation, symmetrical and unsymmetrical structures and axial extension of metal string complexes.

Keywords: oligo- α -pyridylamine metal string complex chirality
symmetrical and unsymmetrical structures