

研究简报

Ag(I)、Pd(II)异核金属簇合物的制备和晶体结构研究

司徒粤 黄少斌* 张居光

(华南理工大学应用化学系, 广州 510640)

关键词: 双膦 异核金属簇合物 晶体结构
分类号: O614.12 O614.82

以有机双膦和含硫配体桥联的金属簇合物包含金属-有机配体和金属-金属多种键合结构, 因而可以形成形式多样的电荷转移跃迁, 并在此过程中呈现出丰富的荧光性能, 因此, 近年来, 该类金属簇合物已经逐渐成为光致发光分子材料研究的热点课题之一^[1-3]。鉴于二(二苯基膦)甲烷(dppm)的配位柔韧性和吡咯烷二硫代氨基甲酸根 $[(S_2CNC_4H_8)^-]$ 与金属桥联方式的多样性, 通过自组装可能形成含有多种配体的异核金属分子簇^[4-7]。本文以具有易被取代的配位溶剂分子的双核金属单元 $[Ag_2(\mu-dppm)_2(MeCN)_4](SbF_6)_2$ 和可提供潜在硫桥联特性的金属单元 $Pd(S_2CNC_4H_8)_2$ 为砌块, 通过结构元件间的重排和分子自组装过程, 合成了具有异四核簇结构的簇合物 $[Ag_2Pd_2(\mu-dppm)_2(\mu-S_2CNC_4H_8)_2(\mu_3-S_2CNC_4H_8)_2](SbF_6)_2 \cdot Et_2O$ (1)和异双核簇结构的簇合物 $[AgPd(S_2CNC_4H_8)(\mu-dppm)_2](SbF_6) \cdot H_2O$ (2), 并通过元素分析、IR和X-射线单晶衍射对其结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

元素分析用 Perking-Elmer 240C 型自动元素分析仪, 单晶衍射实验用 Simens Smart CCD 衍射仪。红外光谱由 Magna 750 红外光谱仪用 KBr 压片法测定。所用试剂均为分析纯, 所用溶剂全部经过干燥并蒸馏提纯, 使用前保存在氩气氛中。

1.2 合成

实验所有操作都是在氩气条件下采用 Schlenk 系统完成。

$[Ag_2(\mu-dppm)_2(MeCN)_4](SbF_6)_2$: 将 300 mg (0.78mmol) dppm 溶解于 3mL 乙腈中, 加入 268mg (0.78mmol) $AgSbF_6$, 在蔽光的条件下搅拌 8h 后, 加入 30mL 乙醚, 析出大量白色沉淀, 固体经过滤、乙醚洗涤后真空干燥, 获得 512mg 白色粉末, 产率 85%。

$Pd(S_2CNC_4H_8)_2$: 将 200mg (0.61mmol) K_2PdCl_4 溶解于 10mL 蒸馏水中, 在搅拌下, 迅速加入 $NH_4(S_2CNC_4H_8)$ (345mg/2.1mmol) 的乙醇溶液, 立即生成大量浅黄色沉淀, 经过滤洗涤后真空干燥, 得 223mg 土黄色固体, 产率 90%。

配合物 1: 称取 76 mg (0.05mmol) 的 $[Ag_2(\mu-dppm)_2(MeCN)_4](SbF_6)_2$, 溶于 3mL 乙腈溶液中, 加入 20mg (0.05mmol) $Pd(S_2CNC_4H_8)_2$, 搅拌 0.5h 后, 溶液逐渐生成土黄色沉淀, 将沉淀过滤分离后, 用 1.5mL 乙腈和 $CHCl_3$ 的混合溶液 (体积比 1:1) 将沉淀溶解, 并用乙醚进行慢扩散获得适于 X 射线单晶衍射分析的红色单晶。元素分析实验值 (%): C 39.23; H 4.14, N 2.35; 按 $C_{39}H_{48}AgF_6N_2OP_2PdS_4Sb$ 的理论值 (%): C 39.00, H 4.03, N 2.33。

配合物 2: 将滤出配合物 1 后的滤液真空蒸发至 1mL, 滴加 0.5mL $CHCl_3$, 用乙醚慢扩散得到浅黄色单晶体。元素分析实验值 (%): C 41.17, H 3.26, N 1.77; 按 $C_{57}H_{52}AgF_{12}N_2O_2P_4PdS_2Sb_2$ 的理论值 (%): C

收稿日期: 2003-02-26。收修改稿日期: 2003-06-11。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20277009)。

* 通讯联系人。E-mail: chshuang@scut.edu.cn

第一作者: 司徒粤, 男, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 金属含硫配合物的合成与表征。

40.98, H 3.14, N 1.68。

1.3 晶体结构的测定

分别取一定大小的单晶置于 SIMENS SMART CCD 型衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ (0.071073 nm) 辐射为光源, 在 293(2) K 下, 分别收集衍射点。两个配合物均由 Patterson 法解出, 对非氢原子坐标和各项异性温度因子利用 SHELXL-97 程序进行全矩阵最小二乘法精修, 氢原子坐标由理论加氢方法确定。主要晶体学数据列于表 1。配合物 1: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0320P)^2 + 36.2985P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, 末轮优化的最大参数位移 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0$, $S = 1.205$; 配合物 2: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0560P)^2 + 65.7115P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, 末轮优化的最大参数位移 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.006$, $S = 1.295$ 。

CCDC: 1, 213613; 2, 213612。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构的表述

配合物 1 的主要键长和键角分别列于表 2 和表 3, 其晶体结构如图 1 所示。配合物 1 由 $[\text{Ag}_2\text{Pd}_2(\mu\text{-}$

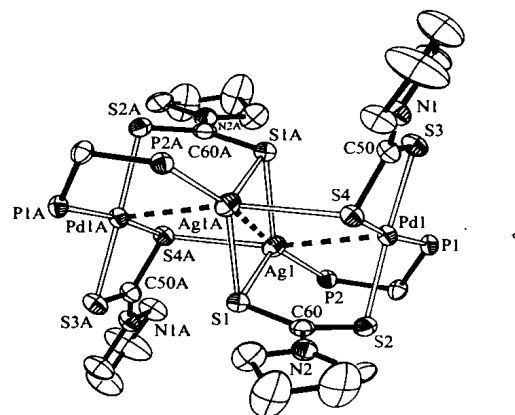


图 1 配合物 1 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of complex 1

$\text{dppm})_2(\mu\text{-S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2(\mu_3\text{-S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]^{2+}$ 配阳离子、 SbF_6^- 配阴离子和溶剂 Et_2O 组成。钯原子与 3 个 $[\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8]^-$ 基团的 S 原子以及 1 个 dppm 基团的 P 原子配位构成一个近似的平面四边形结构, Ag 原子则与三个 S 原子及 1 个 P 原子形成四面体结构。Pd-Ag 键长为 0.31966(12) nm, Ag-Ag 键长为

表 1 配合物 1 和配合物 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Complex 1 and 2

crystal data	complex 1	complex 2
crystal color, shape	red prism	yellow prism
empirical formula	$\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{AgF}_6\text{N}_2\text{OP}_2\text{PdS}_4\text{Sb}$	$\text{C}_{57}\text{H}_{52}\text{AgF}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{PdS}_5\text{Sb}_2$
formula weight		
dimension/mm ³	0.36 × 0.34 × 0.26	0.50 × 0.40 × 0.40
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/c$	Cc
a/nm	1.14370(3)	2.74136(6)
b/nm	1.39025(4)	1.04317(2)
c/nm	2.93579(8)	2.523990(10)
$\beta/^\circ$	95.173(1)	106.516(1)
V/nm ³	4.6490(2)	6.9201(2)
Z	2	4
$D_c/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.716	1.604
$\theta/^\circ$	$1.39 \leq \theta \leq 24.00$	$1.55 \leq \theta \leq 25.12$
h	$-6 \leq h \leq 13$	$-31 \leq h \leq 32$
k	$-16 \leq k \leq 14$	$-12 \leq k \leq 10$
l	$-34 \leq l \leq 35$	$-30 \leq l \leq 18$
F(000)	2384	3276
observed reflection	5103	5987
total reflection	13499	11051
independent reflection	7250	7542
R	0.0662	0.0633
wR	0.1302	0.1568
largest diff. peak and hole/(e · nm ⁻³)	900 and -784	844 and -776

表 2 配合物 1 的部分键长

Table 2 Selected Bond Lengths(nm) of Complex 1

Pd(1)-P(1)	0.2282(3)	Ag(1)-Ag(1)A	0.33723(16)	P(1)-C(11)	0.1825(10)	N(2)-C(65)	0.1476(14)
Pd(1)-S(3)	0.2326(3)	S(1)-C(60)	0.1725(11)	P(2)-C(41)	0.1817(10)	N(2)-C(62)	0.1496(14)
Pd(1)-S(2)	0.2342(3)	S(1)-Ag(1)A	0.2601(3)	P(2)-C(31)	0.1830(10)	C(54)-C(55)	0.1506(19)
Pd(1)-S(4)	0.2360(3)	S(2)-C(60)	0.1749(11)	P(2)-C(10)	0.1845(10)	C(62)-C(63)	0.1507(19)
Pd(1)-Ag(1)	0.31966(12)	S(3)-C(50)	0.1717(10)	N(1)-C(50)	0.1309(12)	C(63)-C(64)	0.143(2)
Ag(1)-P(2)	0.2425(3)	S(4)-C(50)	0.1719(11)	N(1)-C(55)	0.1473(13)	C(64)-C(65)	0.1516(18)
Ag(1)-S(1)A	0.2601(3)	S(4)-Ag(1)A	0.2902(3)	N(1)-C(52)	0.1492(14)	C(52)-C(53)	0.1481(16)
Ag(1)-S(1)	0.2622(3)	P(1)-C(21)	0.1816(11)	N(2)-C(60)	0.1303(13)	C(53)-C(54)	0.139(2)
Ag(1)-S(4)A	0.2902(3)	P(1)-C(10)	0.1822(10)				

表 3 配合物 1 的部分键角

Table 3 Selected Bond Angles(°) of Complex 1

P(1)-Pd(1)-S(3)	98.05(10)	P(1)-Pd(1)-Ag(1)	86.15(7)	S(1)A-Ag(1)-S(1)	99.58(8)	S(1)-Ag(1)-Pd(1)	82.03(7)
P(1)-Pd(1)-S(2)	90.53(10)	S(3)-Pd(1)-Ag(1)	113.75(8)	P(2)-Ag(1)-S(4)A	110.19(8)	S(4)A-Ag(1)-Pd(1)	160.20(6)
S(3)-Pd(1)-S(2)	168.17(11)	S(2)-Pd(1)-Ag(1)	74.78(8)	S(1)A-Ag(1)-S(4)A	86.44(8)	P(2)-Ag(1)-Ag(1)A	162.34(8)
P(1)-Pd(1)-S(4)	171.28(10)	S(4)-Pd(1)-Ag(1)	101.48(7)	S(1)-Ag(1)-S(4)A	89.74(8)	S(1)A-Ag(1)-Ag(1)A	50.06(6)
S(3)-Pd(1)-S(4)	75.11(9)	P(2)-Ag(1)-S(1)A	132.02(9)	P(2)-Ag(1)-Pd(1)	89.23(7)	S(1)-Ag(1)-Ag(1)A	49.52(6)
S(2)-Pd(1)-S(4)	95.52(10)	P(2)-Ag(1)-S(1)	124.15(9)	S(1)A-Ag(1)-Pd(1)	77.30(7)	S(4)A-Ag(1)-Ag(1)A	87.05(6)
Pd(1)-Ag(1)-Ag(1)A	73.90(3)	C(60)-S(1)-Ag(1)A	104.3(3)	Ag(1)A-S(1)-Ag(1)	80.42(8)	C(60)-S(2)-Pd(1)	99.8(3)
C(50)-S(3)-Pd(1)	86.4(4)	C(50)-S(4)-Pd(1)	85.3(4)	C(50)-S(4)-Ag(1)A	109.6(4)	Pd(1)-S(4)-Ag(1)A	96.78(9)
C(41)-P(2)-Ag(1)	111.4(4)	C(31)-P(2)-Ag(1)	116.9(3)	C(10)-P(2)-Ag(1)	113.8(3)		

0.33723(16) nm, 小于这两种金属的范德华半径之和 (Ag-Ag: 0.344nm, Ag-Pd: 0.330nm)^[7,8], 说明该化合物存在着金属-金属键作用。

簇合物分子中存在着多重的配体桥联金属原子的配位结构, 两个 dppm 配体分别桥联 1 个钯原子和 1 个银原子, Pd-P 和 Ag-P 的平均键长分别为 0.2282nm 和 0.2425nm。4 个 [S₂CNC₄H₈]⁻ 呈现两种不同的配位方式, 其中 2 个 [S₂CNC₄H₈]⁻ 配体分别桥联两银-钯三个金属原子, 其余的两个 [S₂CNC₄H₈]⁻ 配体则分别先与 1 个钯原子螯合成键再与另一个银原子桥联, Pd-S 的平均键长为 0.2427nm, 与化合物 [Pd(S₂CNEt₂) {Ph₂P(CH₂)₂PPh₂}]⁺ 的相应键长基本一致^[9]。S(1)与 S(1)A 分别作为桥联原子双重桥联 Ag(1)与 Ag(1)A 而构成一个四边形平面, 在该平面中, Ag(1)-S(1), Ag(1)-S(1)A, S(1)-Ag(1)A 的键长分别为 0.2622(3) nm, 0.2601(3) nm 和 0.2601(3) nm, 同时相应的 S(1)A-Ag(1)-S(1)和 Ag(1)A-S(1)-Ag(1) 的键角分别为 99.58(8)°和 80.42(8)°, 表明分子中心形成一个近似的平行四边形几何结构。

配合物 2 主要键长键角见表 4, 晶体结构如图 2 所示, 银钯原子之间的距离为 0.29616(17)nm, 小于配合物 1 中的相应 Pd-Ag 键长 (0.31966(12) nm),

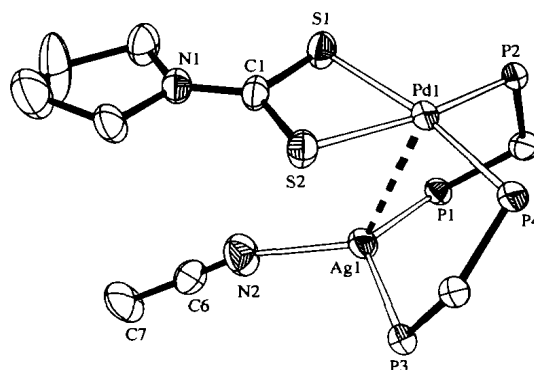


图 2 配合物 2 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of complex 2

且小于两种金属的范德华半径之和, 说明该化合物存在着的比较强的金属-金属键作用。[S₂CNC₄H₈]⁻ 与钯原子螯合成键, Pd-S 平均键长为 0.2344nm, S(1)-Pd(1)-S(2) 键角为 75.20(16)°, 与配合物 1 及配合物 Pd(S₂CNC₄H₈)₂ 的相应键长键角基本一致^[10]。两个 dppm 配体双重桥联银钯两个金属原子, Pd(1)-P(4), Ag(1)-P(1) 的键长分别为 0.2301(4) nm 和 0.2468(5) nm, 均大于配合物 1 中的相应键长, 银原子上保留 1 个配位的乙腈溶剂分子, 表明配合物 2 为配合物 1 自组装过程的一种相对稳定的中

表 4 配合物 2 的部分键长和键角

Table 4 Selected Bond Lengths(nm) and Bond Angles(°) of Complex 2

Pd(1)-P(4)	0.2301(4)	Pd(1)-P(2)	0.2303(4)	Pd(1)-S(1)	0.2341(5)	Pd(1)-S(2)	0.2347(4)
Pd(1)-Ag(1)	0.29616(17)	Ag(1)-N(2)	0.2288(19)	Ag(1)-P(1)	0.2468(5)	Ag(1)-P(3)	0.2477(5)
S(1)-C(1)	0.1702(17)	S(2)-C(1)	0.1715(18)	P(1)-C(11)	0.1781(18)	P(1)-C(21)	0.1822(17)
P(1)-C(10)	0.1850(17)	N(1)-C(1)	0.131(2)	N(1)-C(2)	0.148(2)	N(1)-C(5)	0.150(2)
N(2)-C(6)	0.113(3)	C(6)-C(7)	0.146(3)	C(2)-C(3)	0.156(3)	C(3)-C(4)	0.135(4)
C(4)-C(5)	0.154(3)	P(2)-C(10)	0.1822(16)	P(3)-C(30)	0.1843(16)	P(4)-C(30)	0.1842(16)
P(4)-Pd(1)-P(2)	99.53(16)	P(4)-Pd(1)-S(1)	167.23(16)	P(2)-Pd(1)-S(1)	93.20(16)	P(4)-Pd(1)-S(2)	92.04(16)
P(2)-Pd(1)-S(2)	168.12(16)	S(1)-Pd(1)-S(2)	75.20(16)	P(4)-Pd(1)-Ag(1)	90.02(11)	P(2)-Pd(1)-Ag(1)	100.11(11)
S(1)-Pd(1)-Ag(1)	86.77(14)	S(2)-Pd(1)-Ag(1)	77.06(13)	N(2)-Ag(1)-P(1)	111.3(5)	N(2)-Ag(1)-P(3)	113.2(6)
P(1)-Ag(1)-P(3)	129.01(15)	N(2)-Ag(1)-Pd(1)	124.3(6)	P(1)-Ag(1)-Pd(1)	82.84(11)	P(3)-Ag(1)-Pd(1)	91.99(11)
C(1)-S(1)-Pd(1)	85.6(6)	C(1)-S(2)-Pd(1)	85.1(5)	C(11)-P(1)-Ag(1)	126.4(6)	C(21)-P(1)-Ag(1)	99.6(6)
C(10)-P(1)-Ag(1)	115.2(6)	C(31)-P(2)-Pd(1)	112.4(6)	C(41)-P(2)-Pd(1)	117.4(5)	C(10)-P(2)-Pd(1)	109.3(6)
C(61)-P(3)-Ag(1)	117.1(6)	C(51)-P(3)-Ag(1)	118.3(6)	C(30)-P(3)-Ag(1)	109.3(6)	C(81)-P(4)-Pd(1)	120.8(5)
C(71)-P(4)-Pd(1)	111.1(6)	C(30)-P(4)-Pd(1)	110.5(5)	C(6)-N(2)-Ag(1)	163(2)		

间产物。

2.2 红外光谱分析

配合物 1 在 1525cm^{-1} 和 1437cm^{-1} 处分别出现很强的吸收峰,前者为 $[\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8]^-$ 螯合配位时 CN 伸缩振动吸收峰,后者则为 $[\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8]^-$ 桥联配位时的 CN 伸缩振动吸收峰。在配合物 2 中,由于 $[\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8]^-$ 不存在桥联配位,所以只是在 1537cm^{-1} 处出现唯一的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收峰,这与所报道的晶体结构相一致^[11]。

参 考 文 献

- [1] XU Hong-Wu, CHEN Zhong-Ning, Ishizaka S., Kitamura N., WU Ji-Gui *Chem. Commun.*, **2002**, **17**, 1934.
- [2] Yam V. W. W., Cheng E. C. C., Cheung K. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**, 197.
- [3] Yam V. W. W., Lam C. H., Fung W. K. M., Cheung K. K. *Inorg. Chem.*, **2000**, **40**, 3435.
- [4] Cotton F. A., Hong B. *Prog. Inorg. Chem.*, **1992**, **40**, 179.
- [5] Blake A. J., Kathirgamanathan P., Toohey M. J. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **303**, 137.
- [6] Airolidi C., De Oliveira S. F., Ruggiero S. G., Lechat J. R. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, **174**, 103.
- [7] Ebihara M., Tokoro K., Maeda M., Ogami M., Imaeda K., Sakurai K., Masuda H., Kawamura T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1994**, 3621.
- [8] Romero A. M., Salas J. M., Quirós M., Sánchez M. P., Molina J., Bahraoui J. E., Faure R. *J. Mol. Struct.*, **1995**, **354**, 189.
- [9] Exarchos G., Robinson S. D., Steed J. W. *Polyhedron*, **2000**, **19**(12), 1511.
- [10] Riekkola M. L., Pakkanen T., Niinisto L. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1983**, **37**, 807.
- [11] Nakamoto K. (中本一雄), Translated by HUANG De-Ru (黄德如), WANG Ren-Qing (汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, Forth Edition* (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱), Beijing: Chemical Industry Press, **1991**, p390.

Synthesis and Crystal Structures of Heterometallic Ag (I), Pd (II) Complexes

SITU Yue HUANG Shao-Bin* ZHANG Ju-Guang

(Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

The complexes of $[\text{Ag}_2\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2(\mu_3\text{-S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2](\text{SbF}_6)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{AgPd}(\text{S}_2\text{CN C}_4\text{H}_8)(\mu\text{-dppm})_2](\text{SbF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) were synthesized and their single crystal structures were determined by X-ray diffraction. The complex **1** is monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a = 1.14370(3)$ nm, $b = 1.39025(4)$ nm, $c = 2.93579(8)$ nm, $\beta = 95.173(1)^\circ$, $V = 4.6490(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.716\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1682\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 2384$, $M_r = 2401.98$, $R = 0.0662$, $wR = 0.1302$. The complex **2** is monoclinic system, space group Cc with $a = 2.74136(6)$ nm, $b = 1.04317(2)$ nm, $c = 2.523990(10)$ nm, $\beta = 95.173(1)^\circ$, $V = 4.6490(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.716\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1682\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 2384$, $M_r = 2401.98$, $R = 0.0662$, $wR = 0.1302$. CCDC: **1**, 213613; **2**, 213612.

Keywords: diphosphine heterometallic complex crystal structure