

两个二亚胺及双膦配体混配铜(I)配合物的合成、结构与太赫兹光谱

孙振洲^{1,2} 孙凌志¹ 朱 宁¹ 匡晓楠¹ 杨玉平³ 李中峰¹ 金琼花^{*,1,2} 张江威^{*,4}

(¹首都师范大学化学系,北京 100048)

(²中国科学院福建物质结构研究所,结构化学国家重点实验室,福州 350002)

(³中央民族大学理学院,北京 100081)

(⁴洁净能源国家实验室&催化基础国家重点实验室,中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

摘要: 在甲醇和二氯甲烷混合溶液中制备了2个二亚胺、双膦配体混配的铜(I)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{Dpq})_2(\text{dppBz})_2](\text{SCN})_2 \cdot 0.5\text{Dpq} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)和 $[\text{Cu}_2(\text{Dppz})_2(\text{dppb})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Dppz=二吡啶[3,2-*a*:2',3'-*c*]并吩嗪, Dpq=吡嗪并[2,3-*f*][1,10]菲咯啉, dppBz=1,2-双(二苯基磷基)苯, dppb=1,4-双(二苯膦基)丁烷),通过X射线单晶衍射确定了配合物的精确结构,并使用元素分析、核磁共振氢谱、红外光谱、紫外可见吸收光谱、荧光光谱、太赫兹时域光谱(THz-TDS)对配合物进行了表征。**1**的晶胞中包含2个独立的金属中心,还含有0.5个未配位的Dpq分子,类似结构较为少见;而**2**为通过双膦配体桥联形成新颖的双核结构。通过弱相互作用力分析可知**1**为三维立体堆积结构,结构中含有独特的C-S $\cdots\pi$ 作用;**2**通过C-H $\cdots\pi$ 及 $\pi\cdots\pi$ 作用形成一维无限链,大量弱相互作用的存在使配合物更加稳定。发射光谱表明配合物**1**在578 nm处有较强的发射,而**2**在547 nm有绿光发射。配合物**2**的THz-TDS图中在1.2 THz处的尖锐峰是由C-H $\cdots\text{F}$ 弱相互作用引起的。

关键词: 铜(I)配合物; 荧光; 分子间作用力; 太赫兹时域光谱

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)12-2261-10

DOI: 10.11862/CJIC.2020.251

Syntheses, Crystal Structures and Terahertz Spectra of Two Copper(I) Complexes Based on Mixed Diimines and Diphosphine Ligands

SUN Zhen-Zhou^{1,2} SUN Ling-Zhi¹ ZHU Ning¹ KUANG Xiao-Nan¹

YANG Yu-Ping³ LI Zhong-Feng¹ JIN Qiong-Hua^{*,1,2} ZHANG Jiang-Wei^{*,4}

(¹Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

(²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

(³School of Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

(⁴Dalian National Laboratory for Clean Energy & State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract: Two copper(I) complexes with diimine and diphosphine ligands, $[\text{Cu}_2(\text{Dpq})_2(\text{dppBz})_2](\text{SCN})_2 \cdot 0.5\text{Dpq} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) and $[\text{Cu}_2(\text{Dppz})_2(\text{dppb})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Dppz=dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine, Dpq=pyrazino[2,3-*f*][1,10]phenanthroline, dppBz=1,2-bis(diphenylphosphino)benzene, dppb=1,3-bis(diphenylphosphino)butane), were prepared in the mixed solution of methanol and dichloromethane. The structure of these two complexes were determined by X-ray single crystal diffraction and characterized by elemental analysis, NMR, FT-IR, UV-Vis absorption spectrum, fluorescence spectrum and terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The unit cell of **1**

收稿日期:2020-03-30。收修改稿日期:2020-09-08。

国家自然科学基金(No.21171119,81573822,11574408,21671144,21701168)、北京市自然科学基金(No.2172017,2172012)和辽宁省自然科学基金(No.20180510050)资助项目。

*通信联系人。E-mail:jinqh@cnu.edu.cn,jwzhang@dicp.ac.cn;会员登记号:S06N3669M1105。

contains two independent metal centers and half uncoordinated Dpq molecule, and similar structures are very rare. However, complex **2** are novel binuclear structure formed by the bisphosphine ligand. Through the analysis of intermolecular forces, **1** is a three-dimensional stacked structure, which contains unique C-S $\cdots\pi$ interactions. But **2** forms one-dimensional infinite chain through C-H $\cdots\pi$ and $\pi\cdots\pi$. The existence of a large number of weak interactions makes the complexes more stable. The emission spectra showed that the peak of complex **1** was at 578 nm, however, complex **2** emitted green light (at 547 nm). The sharp peak at 1.2 THz in THz-TDS spectrum of complex **2** is caused by the interactions of C-H \cdots F. CCDC: 1991845, **1**; 1991844, **2**.

Keywords: copper(I) complexes; fluorescence; intermolecular force; terahertz time-domain spectroscopy

0 引言

随着电子产业的崛起,以及人们对节能环保的认识不断加深,研究高效廉价且毒性低的发光材料逐渐成为研究者关注的热点^[1]。过渡金属配合物作为一种良好的发光材料已经应用于众多不同领域^[2-4],而铜的配合物因为其良好的光物理性质、独特多样的配位结构以及几乎无毒害的独特优势,在传感器^[5]、光催化^[6]、医学^[7]、有机发光半导体(OLED)^[8]等领域得到了极大的发展。例如卢灿忠课题组^[9]合成了2个氮、磷混配的单核亚铜配合物,其具有高效的蓝绿色发光,量子产率达到了74.6%,为OLED提供了有效的设计策略。Kato课题组^[10]通过气体诱导配体交换反应对铜(I)配合物的发光实现了调节,这种技术不仅适用于块状固体,也适用于薄膜基质,有极大的应用潜力。Thompson课题组^[11]报道的Cu(I)配合物表现出抑制非辐射跃迁、减少结构重组和足够的轨道重叠的特性,实现了大于99%的光致发光效率和微秒级别的寿命,从而满足了蓝光OLED的要求。

受上述研究启发,本课题组进行了一系列二亚胺、双磷配体混配的铜(I)配合物合成工作,最常见的结构为[Cu(N \cdots N)(P \cdots P)]^[12],深入研究了不同配体对配合物结构和光物理性能的影响。在本文中报道了使用甲醇及二氯甲烷混合溶液制备的2个铜(I)氮磷混配的配合物,分别为[Cu₂(Dpq)₂(dppBz)₂](SCN)₂·0.5Dpq·3CH₃OH (**1**)和[Cu₂(Dppz)₂(dppb)₂](BF₄)₂·2CH₃OH·2H₂O (**2**)(Dppz=二吡啶[3,2-*a*:2',3'-*c*]并吩嗪,Dpq=吡嗪并[2,3-*f*][1,10]菲咯啉,dppBz=1,2-双(二苯基磷基)苯,dppb=1,4-双(二苯基磷基)丁烷),并对配合物进行了元素分析、核磁共振氢谱、红外光谱、紫外可见吸收光谱等相关表征。配合物中的Cu(I)均表现出扭曲四面体配位构型。PLATON 计算表

明配合物中含有弱相互作用。此外,在室温下测量了配合物在0.2~2.8 THz(6.6~92.4 cm⁻¹)的太赫兹时域光谱(THz-TDS),这一技术已经被证明可以展示自由电子运动、分子旋转模式、晶格振动和偶极子跃迁等^[13],能够表征分子间相互作用的方式,具有传统固体分析工具例如X射线单晶衍射、热重等不可替代的作用。基于此,本文结合分子间作用力对配合物进行分析,表征配合物在远红外范围内的分子振动、转动和氢键的丰富信息^[14-16],将为一种新型图谱用于检测配合物分子间弱相互作用力提供依据,填补其他固态光谱技术对弱相互作用力测试的空白。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验所用试剂均为商业购得,且未进一步纯化。四乙腈铜(I)四氟硼酸([Cu(CH₃CN)₄][BF₄])、硫氰化亚铜(CuSCN)、Dppz、dppBz、Dpq、dppb购于长成化成试剂有限公司。甲醇及二氯甲烷均为分析纯,购于国药集团。

使用Bruker SMART CCD单晶衍射仪测定单晶结构。使用Elementar Vario MICROCUBE元素分析仪对C、N、H进行了元素分析。使用Bruker EQUINOX 55型红外光谱仪(KBr压片)测量了4 000~400 cm⁻¹的红外光谱。使用Bruker DPX 600 MHz核磁共振光谱仪进行了氢谱的测定。使用F-4500 FL Spectrophotometer测量了配合物的固态荧光。使用Shimadzu公司的UV 2550型紫外-可见分光光度计测量了220~700 nm的吸光度。使用中央民族大学的基于飞秒激光的太赫兹时域光谱仪测量了氮气保护下0.2~2.8 THz范围内的THz-TDS。

1.2 配合物的合成

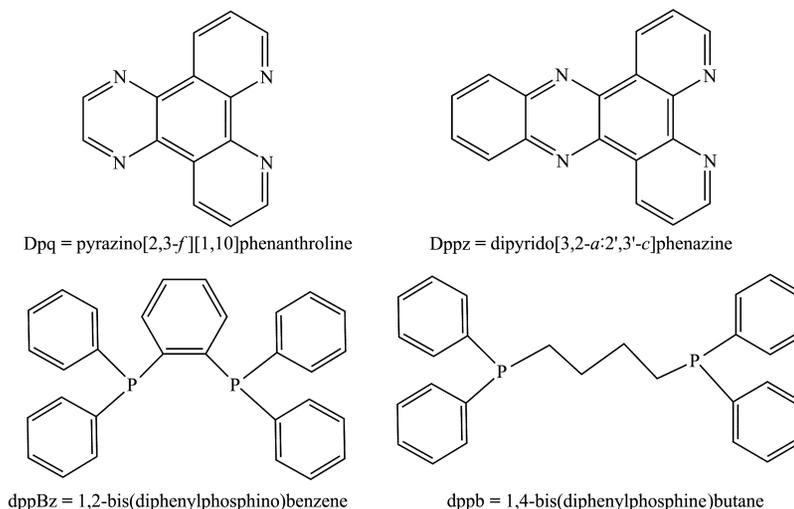
1.2.1 [Cu₂(Dpq)₂(dppBz)₂](SCN)₂·0.5Dpq·3CH₃OH (**1**)
称量0.024 3 g CuSCN (0.2 mmol),0.089 3 g Dpq

(0.2 mmol)以及 0.046 4 g dppBz (0.2 mmol)溶解到 5 mL 甲醇和 5 mL 二氯甲烷的混合溶液中。室温搅拌反应 6 h。反应结束后过滤,室温挥发溶剂。约 3 d 后得到橙黄色透明块状晶体,产率为 78%(基于 Cu 计算)。配合物 **1** 的化学式为 $C_{97}H_{69}Cu_2N_{12}P_4S_2 \cdot 3CH_3OH$ 。元素分析理论值(%): C, 66.22; N, 9.27; H, 4.50; 实测值(%): C, 65.97; N, 9.23; H, 4.54。 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 9.54(d, $J=8.1$ Hz, 4H), 9.31(s, 4H), 8.70(d, $J=4.5$ Hz, 4H), 8.02(dd, $J=8.2, 4.8$ Hz, 4H), 7.89(dd, $J=7.8, 1.0$ Hz, 1H), 7.56(dd, $J=7.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.35~7.30(m, 8H), 7.28(d, $J=7.7$ Hz, 4H), 7.22(t, $J=7.4$ Hz, 8H), 7.10(t, $J=7.3$ Hz, 16H), 7.03(t, $J=7.7$ Hz, 1H), 6.95(dd, $J=11.9, 5.7$ Hz, 16H), 6.64(dt, $J=7.4, 3.1$ Hz, 4H), 6.45(dd, $J=7.5, 1.6$ Hz, 1H)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 422(s), 3 051(m), 2 311(w), 2 054(s), 1 682(m), 1 577(m), 1 477(m), 1 434(s), 1 041(s), 1 386(s), 1 335(w), 1 160(w), 1 095(m), 1 080(s), 1 051(w), 998(w), 839(w), 812(m), 745(s), 696(s), 666(w), 520(s), 495(m), 439(w), 421(w)。

1.2.2 $[Cu_2(Dppz)_2(dppb)_2](BF_4)_2 \cdot 2CH_3OH \cdot 2H_2O$ (**2**)

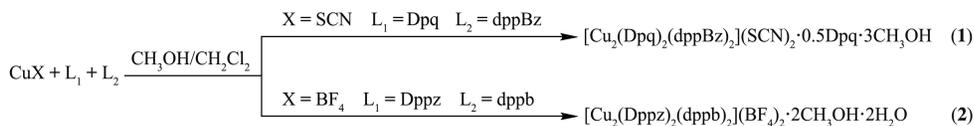
称量 0.062 9 g $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ (0.2 mmol), 0.056 4 g Dppz (0.2 mmol)以及 0.085 3 g dppb (0.2 mmol), 反应条件与 **1** 相同。约 4 d 得到橙黄色透明块状晶体,产率为 67%(基于 Cu 计算)。配合物 **2** 的化学式为 $C_{92}H_{76}Cu_2N_8P_4B_2F_8 \cdot 2CH_3OH \cdot 2H_2O$ 。元素分析理论值(%): C, 62.09; N, 6.16; H, 4.88; 实测值(%): C, 61.54; N, 6.09; H, 4.93。 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 9.64(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 9.59(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.99(d, $J=4.6$ Hz, 2H), 8.47(dd, $J=6.4, 3.4$ Hz, 2H), 8.41(dd, $J=6.4, 3.4$ Hz, 2H), 7.25(t, $J=7.4$ Hz, 12H), 7.13(t, $J=6.0$ Hz, 8H), 2.04(d, $J=31.4$ Hz, 4H), 1.87(s, 4H)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 437(m), 3 052(w), 2 932(w), 1 630(w), 1 574(w), 1 435(m), 1 417(m), 1 358(m), 1 339(w), 1 283(w), 1 231(w), 1 061(s), 843(w), 819(w), 737(s), 696(s), 638(w), 617(w), 578(w), 517(m), 489(w), 425(w)。

实验所用配体列于 Scheme 1 中,配合物 **1** 和 **2** 的合成路线如 Scheme 2 所示。



Scheme 1 配合物 **1** 和 **2** 中配体的结构

Scheme 1 Structure of the ligands in complexes **1** and **2**



Scheme 2 配合物 **1** 和 **2** 的合成路线

Scheme 2 Synthetic routes of complexes **1** and **2**

1.3 晶体结构的测定

在所得晶体中,选取配合物 **1** 尺寸为 0.45 mm × 0.43 mm × 0.4 mm、配合物 **2** 尺寸为 0.2 mm × 0.15 mm ×

0.1 mm 的透明、无裂纹单晶,使用 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪,用石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073$ nm) 辐射,以 φ - ω 的扫描方式收集衍射点。

单晶结构使用 SHELXS-97 程序解出^[17-18]。用 SHELXL 程序对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修^[19],所有氢原子由理论加氢获得。配合物 **1** 和 **2** 存在高度无序的溶剂分子,所以在结构解析时用 PLATON 中的 squeeze 程序将它们滤去,结合单晶结构解析、元素分析和热重

分析的结果,对配合物 **1** 来说,相当于每一个分子对应约滤去 3 个无序的甲醇分子;对配合物 **2** 来说,相当于每一个分子对应约滤去 2 个无序的甲醇分子和 2 个无序的水分子。配合物的晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC: 1991845, **1**; 1991844, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystal data for complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₉₇ H ₆₉ Cu ₂ N ₁₂ P ₄ S ₂ ·3CH ₃ OH	C ₉₂ H ₇₆ Cu ₂ N ₈ P ₄ B ₂ F ₈ ·2CH ₃ OH·2H ₂ O
Formula weight	1 813.72	1 818.30
<i>T</i> / K	108(2)	172.99(10)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> / nm	3.895 70(11)	1.170 05(10)
<i>b</i> / nm	2.243 36(6)	2.160 15(10)
<i>c</i> / nm	2.189 06(6)	1.851 09(10)
β / (°)	107.629(3)	98.331 0(10)
<i>V</i> / nm ³	18.232 7(9)	4.629 23(5)
<i>Z</i>	8	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.252	1.233
<i>F</i> (000)	7 080	1 767.555 3
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.051	1.015 2
<i>R</i> _{int}	0.036 0	0.030 4
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] ^a	0.056 1	0.035 4
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] ^b	0.142 0	0.100 1
<i>R</i> ₁ (all data) ^a	0.079 8	0.040 0
<i>wR</i> ₂ (all data) ^b	0.158 2	0.103 1

$$^a R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; ^b wR = [\sum (w|F_o|^2 - |F_c|^2) / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$$

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes **1** and **2**

Complex 1					
Cu(1)-P(1)	0.223 92(9)	Cu(1)-P(2)	0.223 65(9)	Cu(1)-N(1)	0.204 8(2)
Cu(1)-N(2)	0.203 6(3)	Cu(2)-P(3)	0.221 52(10)	Cu(2)-P(4)	0.223 02(10)
Cu(2)-N(3)	0.201 7(3)	Cu(2)-N(4)	0.203 6(3)		
P(2)-Cu(1)-P(1)	87.87(3)	P(3)-Cu(2)-P(4)	92.18(4)	N(1)-Cu(1)-P(1)	121.79(8)
N(1)-Cu(1)-P(2)	123.77(8)	N(2)-Cu(1)-P(1)	122.05(8)	N(2)-Cu(1)-P(2)	124.22(8)
N(2)-Cu(1)-N(1)	81.83(10)	N(3)-Cu(2)-P(3)	130.83(8)	N(3)-Cu(2)-P(4)	123.05(8)
N(3)-Cu(2)-N(4)	82.50(10)	N(4)-Cu(2)-P(3)	113.68(8)	N(4)-Cu(2)-P(4)	116.31(8)
Complex 2					
Cu(1)-P(1)	0.222 51(5)	Cu(1)-P(2)	0.224 73(5)	Cu(1)-N(2)	0.205 51(14)
Cu(1)-N(1)	0.210 22(14)				
P(2)-Cu(1)-P(1)	118.337(18)	N(1)-Cu(1)-P(1)	110.21(4)	N(2)-Cu(1)-P(1)	120.83(4)
N(1)-Cu(1)-P(2)	110.18(4)	N(2)-Cu(1)-P(2)	110.57(4)	N(1)-Cu(1)-N(2)	79.88(5)

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

单晶 X 射线衍射分析证明配合物 **1** 为单斜晶系, $C2/c$ 空间群。 **1** 的晶胞中包含 2 个晶体学独立的 Cu(I) 离子及 0.5 个 Dpq 分子, 3 个 CH₃OH 分子。每个金属中心为典型的四配位结构, Dpq 与 dppBz 均作为螯合配体, 分别提供 2 个 N 与 2 个 P 与铜离子配位, 形成扭曲四面体型结构, 测定了单晶结构(图 1)。配合物 **1** 的 Cu-N 键长范围为 0.201 7(3)~0.204 8(2) nm, Cu-P 键长范围为 0.221 52(10)~0.223 92(9) nm, 这与之之前报道的类似配合物 [Cu(POP)(DPSO)]BF₄ 相比^[20], 具有相似的 Cu-P 的键长, 但 Cu-N 的键长更短, 这是由含氮配体的空间位阻造成的。配合物中 N-Cu-N 键角范围是 81.83(10)°~82.50(10)°, P-Cu-P 键角范围是 87.87(3)°~92.18(4)°, 而 N-Cu-P 键角范围是 113.68(8)°~130.83(8)°, 与现有的配合物 [Cu(phen)(dppb)]BF₄^[21] 相比极为相似。

弱相互作用力分析表明 **1** 为三维立体堆积结构, 其中包含 4 种分子间 C-H... π 作用(图 2a), C10-H10...Cg20 由与 Cu1 配位的 dppBz 提供的 H 与 Cu2 配位形成的五元环构成, C17-H17...Cg24、C29-H29...Cg27 由与 Cu1 配位的 dppBz 提供的 H 分别与 2 个

独立金属中心配位的 dppBz 提供的苯环形成, 未配位的 Dpq 分子通过 C96-H96...Cg6 稳定存在于晶体结构中。6 种分子间氢键将相邻的分子以及阴离子连接(图 2b), 其中形成 C88-H88...N6 的 H、N 均来自 Dpq, 其它氢键则通过不同位置的 H 与 SCN⁻ 形成。结构中存在一种分子内氢键, 对堆积结构影响不大。此外堆积结构中存在少见的 C-S... π 作用, 由阴离子与 dppBz 提供的苯环构成(图 2c)。配合物中的所有弱相互作用详细数据列于表 3~7 中。

配合物 **2** 为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群(图 3)。单晶 X 射线衍射表明 **2** 为双核结构, 每个 Cu(I) 离子均为四配位, 形成扭曲四面体构型。氮配体 Dppz 为双齿螯合配体, 提供 2 个 N 与 Cu(I) 离子配位, 2 个膦配体 dppb 均为桥联配体, 连接双核结构中的 2 个 Cu(I) 离子。配合物 **2** 的 Cu-N 键长范围是 0.205 51(14)~0.210 22(14) nm, Cu-P 键长范围是 0.222 51(5)~0.224 73(5) nm, 对比其他类似的双核结构 (PNNP)Cu₂Br₂^[22], 键长几乎相同。N-Cu-N 的键角为 79.88(5)°, P-Cu-P 键角为 118.337(18)°, 而 N-Cu-P 键角范围是 110.18(4)°~120.83(4)°, 与 [Cu₂(dmp)₂(pnaa)](BF₄)₂^[23] 相比, P-Cu-P 的键角较大, 这是由含膦配体的空间位阻造成的。

堆积结构分析表明配合物 **2** 通过弱相互作用形成一维无限链(图 4), 其中一种分子间 π ... π 堆积与

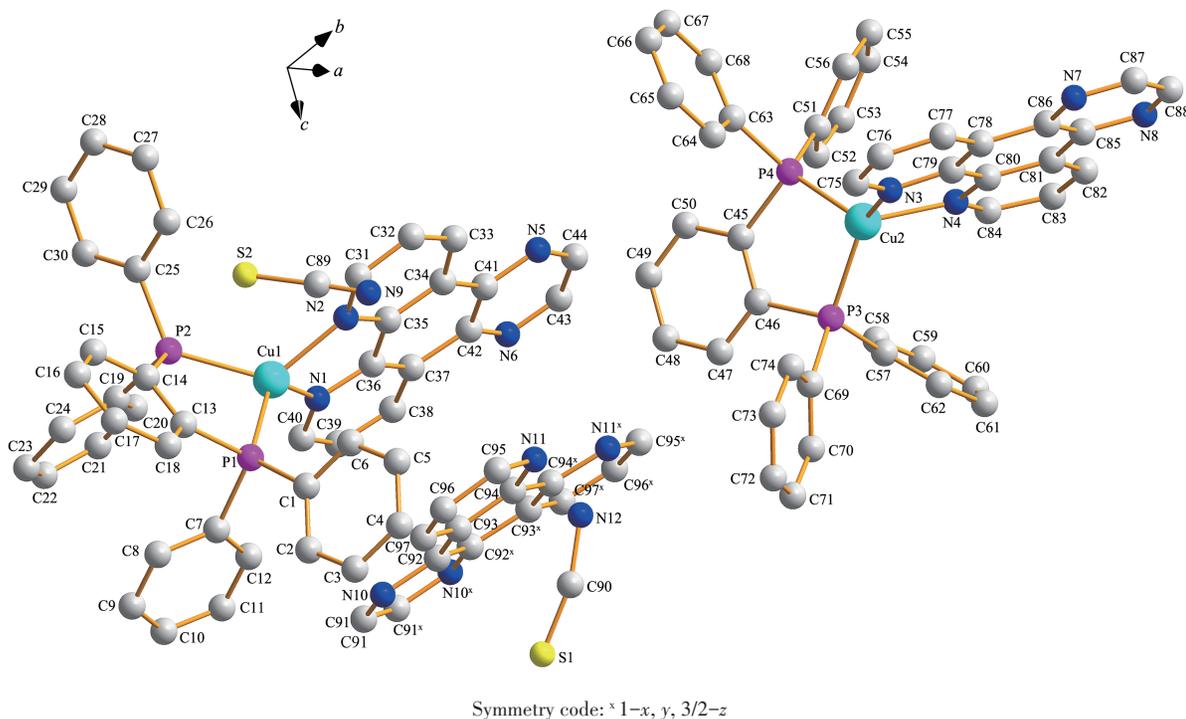
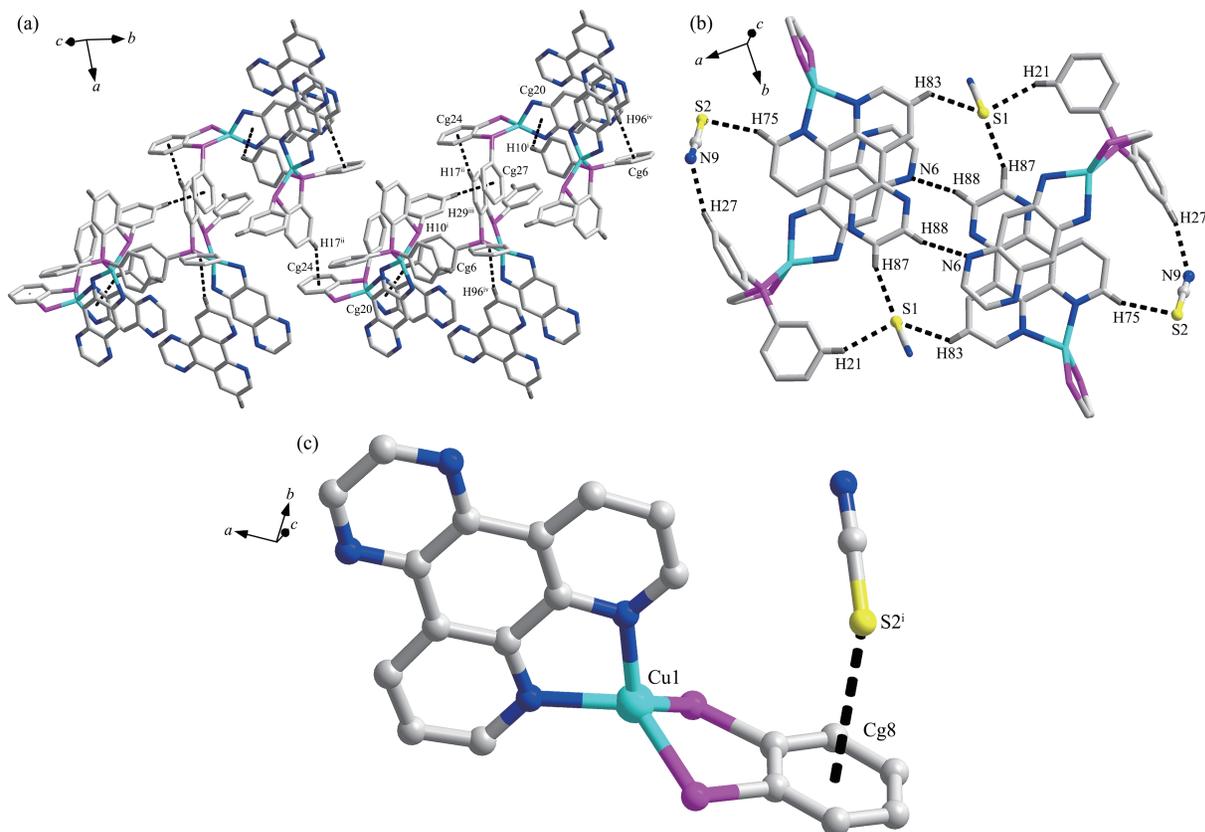


图 1 配合物 **1** 的单晶结构

Fig.1 Single crystal structure of complex **1**



Most of hydrogen atoms and some of benzene rings are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $x, 1-y, -1/2+z$; ⁱⁱ $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; ^{iv} x, y, z

图2 (a) 配合物 **1** 的三维立体堆积结构; (b) **1** 堆积结构中存在的氢键; (c) **1** 中存在的独特的 C-S... π 作用
Fig.2 (a) Three-dimensional stacking structure of complex **1**; (b) Hydrogen bonds in complex **1**; (c) Novel C-S... π weak forces in complex **1**

表3 配合物 **1** 和 **2** 堆积结构中的分子间 C-H... π 作用

Table 3 Intermolecular C-H... π interaction in the stacking structures of complexes **1** and **2**

Complex	C-H...Cg	$d(\text{H}\cdots\text{Cg}) / \text{nm}$	$\angle\text{C-H}\cdots\text{Cg} / (^\circ)$	Cg
1	C10-H10...Cg20 ⁱ	0.298	116	Cg20=Cu2, N3, C79, C80, N4
	C17-H17...Cg24 ⁱⁱ	0.268	145	Cg24=C45~C50
	C29-H29...Cg27 ⁱⁱⁱ	0.295	136	Cg27=C63~C68
	C96-H96...Cg6	0.284	167	Cg6=C1~C6
2	C17-H17...Cg9 ^{vi}	0.268	151	Cg9=C35~C40

Symmetry codes: ⁱ $x, 1-y, -1/2+z$; ⁱⁱ $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ for **1**; ^{vi} $x, -1+y, z$ for **2**.

表4 配合物 **2** 堆积结构中的分子内 C-H... π 作用

Table 4 Intramolecular C-H... π interaction in the stacking structures of complex **2**

C-H...Cg	$d(\text{H}\cdots\text{Cg}) / \text{nm}$	$\angle\text{C-H}\cdots\text{Cg} / (^\circ)$	Cg
C26-H26...Cg1	0.281	154	Cg17=Cu1, N1, C6, C5, N2

表5 配合物 **1** 堆积结构中的 C-S... π 作用

Table 5 C-S... π interaction in the stacking structures of complex **1**

C-S...Cg	$d(\text{S}\cdots\text{Cg}) / \text{nm}$	$\angle\text{C-S}\cdots\text{Cg} / (^\circ)$	Cg
C89-S2...Cg8	0.370 83	129	Cg=C13~C18

表6 配合物1和2堆积结构中的分子间氢键

Table 6 Intramolecular hydrogen bonding in the stacking structures of complexes 1 and 2

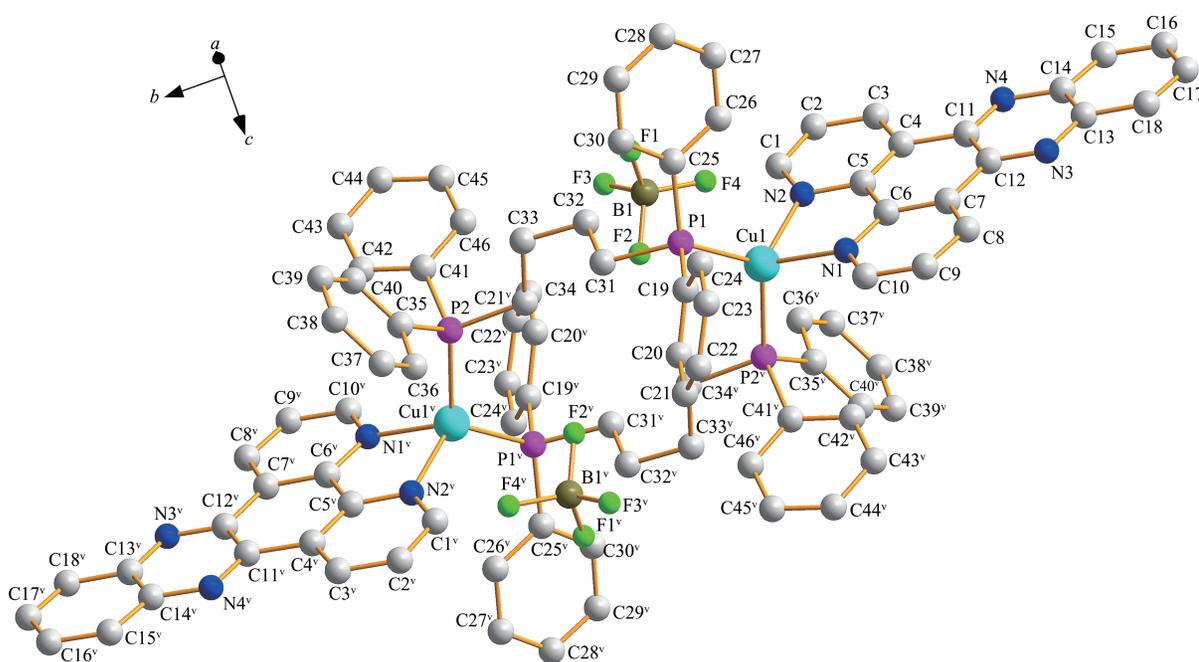
Complex	Donor-H...Acceptor	$d(D-H)$ / nm	$d(H...A)$ / nm	$d(D...A)$ / nm	$\angle D-H...A$ / ($^\circ$)
1	C21-H21...S1 ^{vii}	0.095	0.272	0.356 63	149
	C27-H27...N9 ⁱⁱ	0.095	0.252	0.343 98	163
	C75-H75...S2 ⁱⁱ	0.095	0.283	0.370 12	153
	C83-H83...S1 ^{viii}	0.095	0.281	0.345 83	126
	C87-H87...S1 ^{vii}	0.095	0.274	0.358 34	149
	C88-H88...N6 ^{ix}	0.095	0.253	0.339 59	152
2	C34-H34B...F2	0.097	0.251	0.343 98	162

Symmetry codes: ^{vii} $x, 1-y, 1/2+z$; ⁱⁱ $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; ^{viii} $-x, y, 1/2-z$; ^{ix} $-x, 1-y, 1-z$ for 1.

表7 配合物1堆积结构中的分子内氢键

Table 7 Intermolecular hydrogen bonding in the stacking structures of complex 1

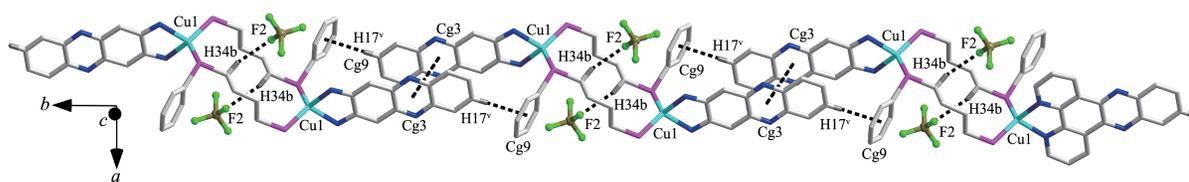
Donor-H...Acceptor	$d(D-H)$ / nm	$d(H...A)$ / nm	$d(D...A)$ / nm	$\angle D-H...A$ / ($^\circ$)
C97-H97...N10	0.095	0.243	0.276 35	100



Symmetry code: ^v $1-x, 1-y, 1-z$

图3 配合物2的单晶结构

Fig.3 Single crystal structure of complex 2



Most of hydrogen atoms and some of benzene rings are omitted for clarity; Symmetry code: ^{vi} $x, -1+y, z$

图4 配合物2通过弱相互作用形成的一维无限链

Fig.4 One-dimensional infinite chain formed by weak interactions of complex 2

一种分子间 C-H... π 共同作用将相邻的双核配合物连接, Cg4-Cg4 由 Dppz 提供的 Cg4 六元环构成, 其中 Cg4=N3-C12-C11-N4-C11-C13, 分子间 π ... π 堆积的质心距为 0.387 74 nm, 相邻 π 平面的二面角为 0°。而 C17-H17...Cg9 则由 Dppz 提供的 H 与 dppb 提供的苯环构成, 其中 Cg9=C35~C40, C-H... π 的质心距为 0.268 nm, 相邻 π 平面的二面角为 151°, 分子间堆积结构中的一种分子内 C-H... π 对结构影响较小。此外还存在一种 C-H...F 将阴离子与桥联双膦配体连接, 使晶体结构更加稳定。

2.2 配合物的荧光研究

在室温下测量了配合物的固态荧光光谱。如

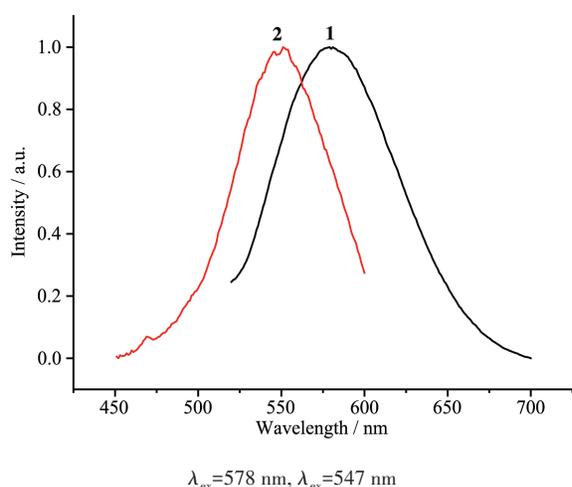


图5 配合物1和2的室温固态荧光发射光谱

Fig.5 Solid state luminescent emission spectra of complexes 1 and 2 at room temperature

2.3 太赫兹光谱分析

在氮气保护、室温、相对湿度为10%条件下, 使用高密度聚乙烯压片法, 测量了所有配体及配合物

图5所示, 在激发波长为478 nm下, 配合物1在578 nm处有最大发射峰, 并在紫外灯照射下呈现出黄绿光; 激发波长为359 nm, 配合物2最大发射波长为547 nm, 在紫外灯照射下为绿色。由于使用不同的配体, 2相对1的最大发射峰的位置发生了少量的蓝移, 并且1的荧光光谱较宽。对配合物的紫外-可见吸收光谱测量结果显示在250~320 nm范围内有较强的吸收峰(图6), 这个吸收带是由配体的 π - π^* 跃迁造成的, 在320 nm后相对较弱的小峰是由金属-配体电荷跃迁(metal-to-ligand charge transfer, MLCT)引起的^[12]。

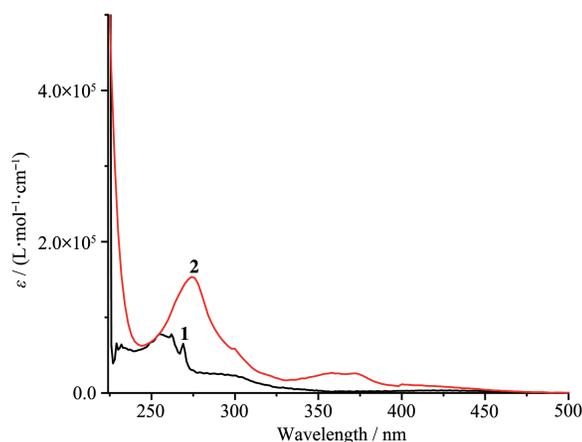


图6 配合物1和2的紫外可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of complexes 1 and 2

1、2的太赫兹时域光谱(0.2~2.8 THz)。经过傅里叶变换后的太赫兹吸收峰的数据列于表8。结果表明, 配体的类型以及配合物的结构对太赫兹吸收峰

表8 配体、配合物1和2的太赫兹光谱数据

Table 8 Terahertz spectra data for the ligands, complexes 1 and 2

Compound	Terahertz spectra peak / THz											
dppBz	0.35	0.44	0.53	0.62	1.03	1.08	1.33	1.64	1.67	1.82	1.96	2.05
	2.11	2.17	2.28	2.43	2.57	2.63	2.78					
Dpq	0.32	0.38	0.79	0.93	0.99	1.20	1.26	1.31	1.38	1.44	1.52	1.58
	1.70	1.79	2.02	2.14	2.28	2.34	2.40	2.46	2.55	2.64	2.78	
Dppz	0.32	0.44	0.58	0.70	0.82	0.91	0.99	1.09	1.17	1.55	1.67	1.82
	1.91	2.02	2.20	2.28	2.49	2.64	2.76	2.84	2.90	2.95		
dppb	0.29	0.38	0.46	0.56	0.64	0.73	0.82	0.91	0.99	1.09	1.17	1.23
	1.46	1.67	1.82	1.93	2.08	2.22	2.37	2.46	2.55	2.63	2.75	
1	0.47	1.70	1.93	2.05	2.28	2.46	2.69					
2	0.38	0.44	0.61	0.72	0.82	1.32	1.51	1.67	1.73	1.88	1.94	2.14
	2.19	2.31	2.49	2.58	2.66							

都有显著的影响。对比配体与配合物的太赫兹谱(图7、表8),可以发现配合物的峰在反应后消失或移动。其中配合物**1**与其配体相比,太赫兹吸收峰的变化较小;配合物**2**与其配体相比峰型及强度变化较大,但并未表现出明显的配体特征峰。将配合物中弱相互作用力与THz-TDS结合分析,我们发现配合物**1**的太赫兹谱图无明显强峰,这是由于配合物**1**中存在大量相似的弱相互作用^[24],并且吸收峰与晶体声子振动、骨架振动等互相重叠覆盖^[13],因此在

THz-TDS图中无明显特征峰,区分较为困难。配合物**2**中包含3种分子间作用,而在谱图中出现了3个强峰,在1.2 THz处尖锐的强峰可能是C-H...F弱作用导致的,类似的强峰曾在含C-H...F的配合物中被观察到^[25]。通过比较在低频太赫兹波段的测量信息,可以发现不同物质的太赫兹谱图的峰型、位置、强度具有明显的特征性,配合物与配体相比吸收峰出现了很大变化,由此说明太赫兹技术有可能用于快速无损地检测配合物的生成。

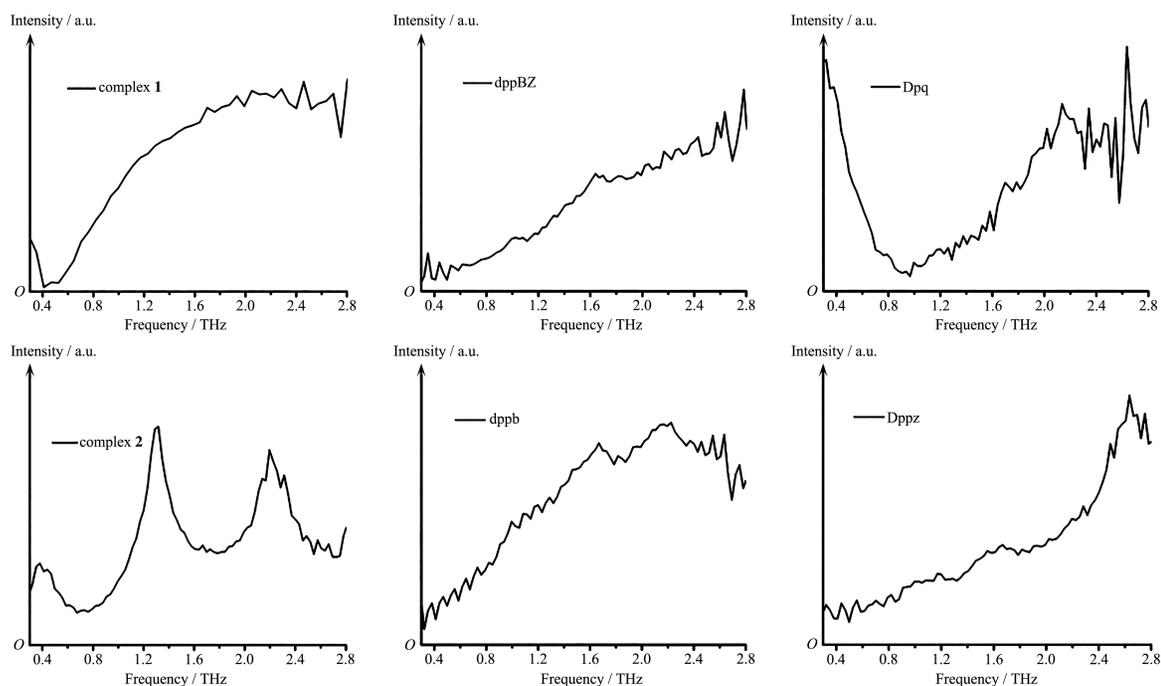


图7 配合物**1**、**2**和配体的室温太赫兹光谱

Fig.7 Terahertz spectra of complexes **1**, **2** and the ligands at room temperature

3 结论

通过使用二亚胺、双膦配体合成了2种Cu(I)配合物,分别为 $[\text{Cu}_2(\text{Dpq})_2(\text{dppBz})_2](\text{SCN})_2 \cdot 0.5\text{Dpq} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)和 $[\text{Cu}_2(\text{Dppz})_2(\text{dppb})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**),并进行了一系列相关表征。**1**的晶胞中含2个独立的配位分子及0.5个未配位Dpq,结构较为少见;**2**则为由双膦配体桥联形成的新颖双核结构。2个配合物的Cu(I)离子均表现出扭曲四面体的空间构型。受分子间作用力影响,两者显示了完全不同的结构,**1**为复杂的三维立体结构,其中存在少见的C-S... π 作用,而**2**为一维无限链。固态发射光谱测试表明配合物显示了不同的发光行为。配合物**2**的THz-TDS图中在1.2 THz处的尖锐峰与C-H...F作用相关。另外,我们以太赫兹时域光谱作为表征手

段,结合分子间作用力,分析了分子间弱相互作用力对太赫兹光谱的吸收峰的影响及配位前后吸收峰的变化,这可为快速检测配合物中分子间弱相互作用力提供光谱学依据。

参考文献:

- [1] Xu L L, Mou F Z, Gong H T, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46** (22):6905-6926
- [2] Ho C L, Yu Z Q, Wong W Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**(19): 5264-5295
- [3] ZENG Xue-Hua(曾雪花), LUO Yan-Sheng(罗燕生), CHEN Jing-Lin(陈景林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(10):1810-1816
- [4] MAO Pan-Dong(毛盼东), HAN Xue-Feng(韩学峰), WU Wei-Na(吴伟娜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报),

- 2016**,**32**(1):161-166
- [5] Ahamad M N, Shahid M, Ahmad M, et al. *ACS Omega*, **2019**, **4**:7738-7749
- [6] Nicholls T P, Caporale C, Massi M, et al. *Dalton Trans.*, **2019**,**48**(21):7290-7301
- [7] Kubicek V, Bohmova Z, Sevcikova R, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**,**57**:3061-3072
- [8] Romanov A S, Yang L, Jones S T E, et al. *Chem. Mater.*, **2019**,**31**(10):3613-3623
- [9] Liang D, Chen X L, Liao J Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**:7467-7475
- [10] Hasegawa T, Kobayashi A, Ohara H, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**,**56**:4928-4936
- [11] Hamze R, Peltier J L, Sylvinson D, et al. *Science*, **2019**,**363**:601-606
- [12] Zhang Y, Schulz M, Wächtler M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**356**:127-146
- [13] McIntosh A I, Yang B, Goldup S M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:2072-2082
- [14] Zaczek A J, Korter T M. *Cryst. Growth Des.*, **2017**,**17**:4458-4466
- [15] Ferguson B, Zhang X C. *Nat. Mater.*, **2002**,**1**:26-33
- [16] Kampfrath T, Tanaka K, Nelson K A. *Nat. Photonics*, **2013**, **7**:680-690
- [17] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Software for Crystal Structure Analysis*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Wisconsin, Madison, USA, **1997**.
- [18] Sheldrick G M. *SHELXTL NT Version 5.1, Program for Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**,**36**:7
- [20] Brown C M, Carta V, Wolf M O. *Chem. Mater.*, **2018**,**30**:5786-5795
- [21] Kaeser A, Mohankumar M, Mohanraj J, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:12140-12151
- [22] Jia J H, Chen X L, Liao J Z, et al. *Dalton Trans.*, **2019**,**48**:1418
- [23] Hou R B, Huang T H, Wang X J, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**:7551-7558
- [24] Rahaman S A, Hossain M S, Baburaj S, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**,**17**:5153-5160
- [25] Xu S, Liu M, Yang Y P, et al. *Polyhedron*, **2015**,**87**:293-301