

研究通讯 ·

双齿膦参与的非均三脚架配位银化合物的合成、结构与表征

张 利^a 刘 俊^a 邓良容^a 张华新^a
蔡跃鹏^a 刘汉钦^a 康北笙^{*, a, b}

(^a 中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

(^b 中国科学院上海有机化学研究所金属有机国家重点实验室 上海 200032)

关键词 银配合物, 非均三脚架配体, 双齿膦配体, ³¹P 核磁谱, “之”型链

Synthesis, Structure and Characterization of an Ag Complex of a Hetero-armed Tripodal Ligand with Diphosphine Participation

ZHANG, Li^a LIU, Jun^a DENG, Liang-Rong^a ZHANG, Hua-Xin^a
CAI, Yue-Peng^a LIU, Han-Qin^a KANG, Bei-Sheng^{*, a, b}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(^b State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Complex $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ was obtained from the reaction of AgBF_4 and the hetero-armed tripodal ligand DPYBIM [*N,N*-bis(2-pyridylmethyl)-*N*-(2-benzimidazolylmethyl) amine] with the participation of dppm [bis(diphenylphosphino)-methane]. Single crystal X-ray diffraction analysis showed that the crystal belongs to the triclinic space group *P*1. The cell parameters are: $M_r = 1135.17$, $a = 1.0619(2)$ nm, $b = 1.4246(3)$ nm, $c = 1.6767(3)$ nm, $\alpha = 91.08(3)^\circ$, $\beta = 104.04(3)^\circ$, $\gamma = 101.77(3)^\circ$, $V = 2.4027(8)$ nm³, $D_c = 1.569$ Mg/m³, $Z = 2$, $F(000) = 1140$, $\mu = 9.53$ cm⁻¹, $R = 0.057$, $wR = 0.145$. In the complex, one of the Ag atoms is linearly coordinated by PN from dppm and the benzimidazolyl group of the tripodal ligand, respectively, while the other is tetrahedrally coordinated by PN_3 where two of the N atoms are from the pyridine arms and one is the amino-N. Two types of intermolecular ... interactions lead to the 1D infinite “Z”-shaped chain. The complex was characterized by elemental analysis, IR and MS. ³¹P NMR showed characteristic AA XX pattern of two symmetrical multiplets centered at $\delta = 10.07$.

Key words Ag complex, hetero-armed tripodal ligand, diphosphine ligand, ³¹P NMR, “Z”-shaped chain

近年来,由于在发光材料及一些生物酶的模拟方面有着重要的价值,研究三脚架有机配体与金属离子自组装形成的配合物引起了人们的极大兴趣.有许多稀土^[1~4]及银^[5]的配合物被报道.从结构的

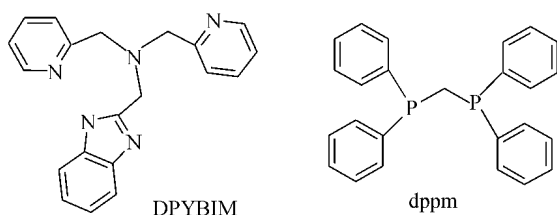
角度来看,非均三脚架配体的三个支架可以有不同类型的翻转,加上其所带基团的多样性,使其可能具有较均三脚架配体更丰富多变的配位方式,为具有新颖结构的功能材料的设计提供了新的思路.结合

* E-mail: ceslhq@zsu.edu.cn

Received September 30, 2001; revised November 9, 2001; accepted December 17, 2001.

国家自然科学基金(No. 29973059), 广东省自然科学基金(No. 001232)和中山大学化学与化学工程学院综合化学实验创新研究基金资助项目.

Ag(I)丰富的配位构型变化,我们开展了非均三脚架配体与Ag(I)的自组装研究.同时考虑到双齿磷配体能以成桥方式连接两个金属中心^[6],若能引入双二苯基膦甲烷(dppm)参与混配,有望发展一系列P-N混配新型结构的化合物.为此,利用N,N-二(2-吡啶亚甲基)-N-(2-苯并咪唑亚甲基)胺(DPYBIM),dppm与AgBF₄反应,得到了一个新型配合物[Ag₂-(DPYBIM)(dppm)](BF₄)₂·CH₃OH.本文报道其合成、表征及晶体结构.



1 实验及晶体结构分析

在室温避光搅拌状况下,将DPYBIM(0.032 g, 0.10 mmol)(合成见参考文献[7])的5 mL甲醇溶液,慢慢加到AgBF₄(0.078 g, 0.40 mmol)的5 mL甲醇溶液中,搅拌2 h,有灰色沉淀,过滤,向红色滤液中加入dppm(0.038 g, 0.10 mmol),搅拌3 h,过滤,得深红滤液,室温挥发溶剂,约两周左右析出浅红色针状晶体.元素分析,红外结果与化学式吻合.室温下用Bruker Smart 1000 CCD衍射仪收集数据,由直接法解得结构.配合物晶体空间群为P1, $M_r = 1135.17$, $a = 1.0619(2)$ nm, $b = 1.4246(3)$ nm, $c = 1.6767(3)$ nm, $\beta = 91.08(3)^\circ$, $\gamma = 104.04(3)^\circ$, $\alpha = 101.77(3)^\circ$, $V = 2.4027(8)$ nm³, $D_c = 1.569$ Mg/m³, $Z = 2$, $F(000) = 1140$, $\mu = 9.53$ cm⁻¹, $R = 0.057$, $wR = 0.145$.

2 结果与讨论

标题化合物由1:1:4的DPYBIM, dppm和Ag⁺在室温空气中反应得到.该反应的成功条件是必须有适量的Ag⁺存在,产物才易结晶和分离.

配合物由阳离子[Ag₂(DPYBIM)(dppm)]²⁺和两个阴离子BF₄⁻以及一个CH₃OH分子组成.阳离子[Ag₂(DPYBIM)(dppm)]²⁺的结构见图1.阴离子BF₄⁻没有参与配位,是独立的.分子中两个Ag原子

的配位环境不同:Ag(1)的配位环境NP为近似直线[N(5)—Ag(1)—P(1), 172°],Ag(2)的配位环境N₃P为扭曲的四面体.Ag(1)与Ag(2)之间存在弱作用[Ag(1)···Ag(2)距离为0.304 nm].

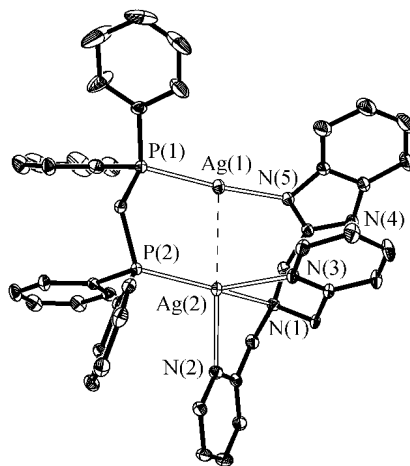


图1 阳离子[Ag₂(DPYBIM)(dppm)]²⁺的结构

Figure 1 Structure of the cation [Ag₂(DPYBIM)(dppm)]²⁺

三脚架配体DPYBIM在配合物中用胺基氮原子N(1)与两个吡啶支架上氮原子N(2),N(3)与Ag(2)进行配位,形成两个配位五元环,其两面角为70°;另一个苯并咪唑支架氮原子N(5)则与Ag(1)配位.我们知道非均三脚架配体在配合物中可以有两种构型:风扇形和钳子形^[4].前者,配体的三个支架向同一方向偏转;后者,配体的一个支架的偏转方向与另两个相反.在此配合物中,配体上苯并咪唑基的偏转方向与两个吡啶基的偏转方向相反,使其与其中的一个吡啶环距离更近(0.343 nm),形成了属于后者——钳子构型.配合物中dppm以两个P原子分别与Ag原子配位,起到了稳定分子的桥联作用.P(1)上的一个苯环与P(2)上的一个苯环近似平行,两面角仅为21°,中心距离为0.394 nm.另两个苯环几乎垂直,其两面角为88°.

有趣的是此配合物既存在上述的分子内···弱作用,也存在分子间···弱作用.如图2所示,一个分子内的两个吡啶基与邻近分子的吡啶基存在两种不同···弱作用,两环中心距离分别为0.379 nm和0.390 nm.这种···堆积作用使得配合物形成了一个一维“之”字形链状结构,如图3所示.

该化合物的³¹P NMR信号以 $\delta = 10.07$ 为中心劈裂成独特的对称的两组多重峰(每组为七条峰)^[8].根据AA'XX'型拟合计算,P原子除与所直接配位之Ag有偶合[偶合常数¹J(¹⁰⁷Ag-³¹P), 604 Hz; ¹J(¹⁰⁹Ag-

^{31}P), 698 Hz]外,还通过桥 $\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{Ag}$ 与另一 Ag 偶合 [偶合常数 $^3J(^{107}\text{Ag}-^{31}\text{P})$, - 5.2 Hz; $^3J(^{109}\text{Ag}-^{31}\text{P})$, - 6.8 Hz]. 同时,两个 P 原子之间也有偶合 [$^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$, 197 Hz],这在其他 P 化合物中很少见.

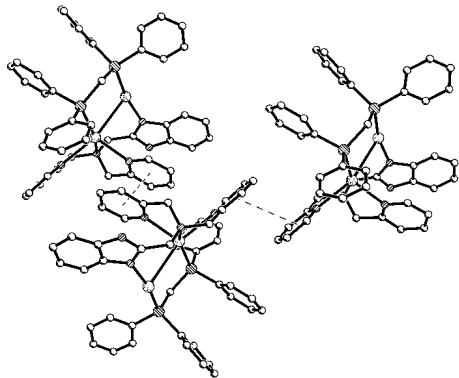


图2 阳离子 $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$ 的两种堆积模式

Figure 2 Two stacking modes of the cations $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$

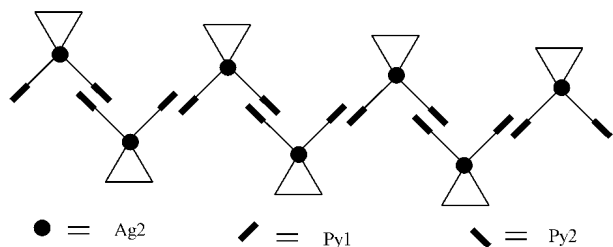


图3 阳离子 $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$ 链的示意图

Figure 3 Schematic view of the cation $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$ chain

从配合物的质谱图中可以看到碎片 $[\text{Ag}(\text{DPYBIM})]^+$ (m/z 435) 的丰度最大,而未出现 $[\text{Ag}(\text{dppm})]^+$ 碎片离子峰,这说明了 $[\text{Ag}(\text{DPYBIM})]^+$ 是一种稳定基元存在的可能性. 我们认为,配体

DPYBIM通过三个配位原子(顶端氮原子和两个吡啶环氮原子)先与 Ag 中心配位,形成两个互不干扰相互垂直的配位五元环,这种三点识别作用非常强,所以 $[\text{Ag}(\text{DPYBIM})]^+$ 很稳定. 众所周知,四电子供体 dppm 适宜在近距离内与两个金属离子同时配位,加入 dppm 进行混配的目的就是通过桥联两个金属中心从而稳定该阳离子.

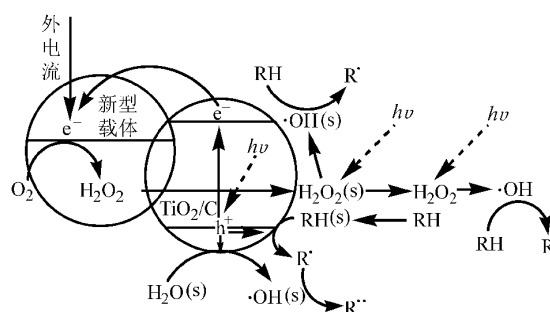
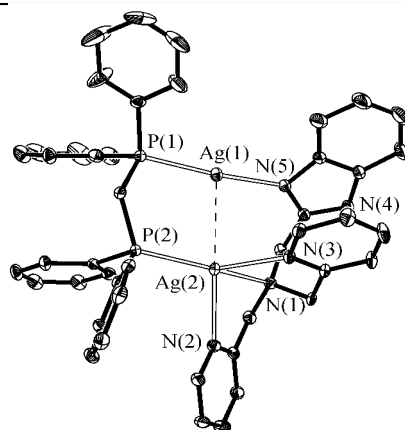
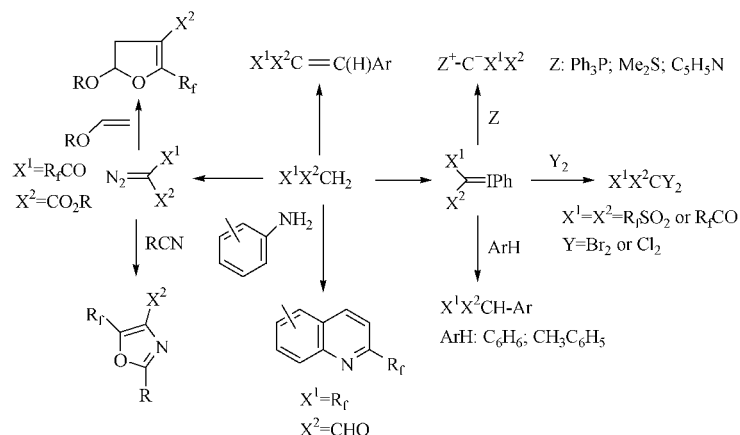
基于以上的工作,我们预测引入合适的桥联配体与非均三脚架配体 DPYBIM 混配,可以得到二维或三维结构的新型配合物. 有关这方面的研究工作正在进行中.

致谢 本工作的 ^{31}P NMR 谱得到香港科技大学化学系贾国成教授协助测定,谨此致谢.

References

- 1 Su, C.-Y.; Kang, B.-S.; Mu, X.-Q. *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 565.
- 2 Su, C.-Y.; Kang, B.-S.; Liu, H.-Q. *Chem. Commun.* **1998**, *15*, 1551.
- 3 Su, C.-Y.; Kang, B.-S.; Liu, H.-Q. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1374.
- 4 Yang, X.-P.; Su, C.-Y.; Kang, B.-S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *19*, 3253.
- 5 Su, C.-Y.; Kang, B.-S.; Wang, Q.-G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *12*, 1831.
- 6 Deng, L.-R.; Wang, X.-G.; Kang, B.-S. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2000**, *16*, 375.
- 7 Yang, X.-P. *Doctor Dissertation*, Zhongshan University, Guangzhou, **2001** (in Chinese).
(杨小平, 博士学位论文, 中山大学, 广州, **2001**)
- 8 Van der Ploeg, A. F. M. J.; Van Koten, G. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *51*, 225.

(A0109304 LU, Y. J.)



Acta Chimica Sinica 2002, 60(4), 574