

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<sup>a</sup> 刘 俊<sup>a</sup> 邓良容<sup>a</sup> 张华新<sup>a</sup>  
蔡跃鹏<sup>a</sup> 刘汉钦<sup>a</sup> 康北笙<sup>\* , a, b\*</sup>

(<sup>a</sup> 中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)  
(<sup>b</sup> 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, <sup>31</sup>P 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<sup>a</sup> LIU, Jun<sup>a</sup> DENG, Liang-Rong<sup>a</sup> ZHANG, Hua-Xin<sup>a</sup>  
CAI, Yue-Peng<sup>a</sup> LIU, Han-Qin<sup>a</sup> KANG, Bei-Sheng<sup>\* , a, b</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(<sup>b</sup> State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

**Abstract** Complex [Ag<sub>2</sub>(DPYBIM)(dppm)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH was obtained from the reaction of AgBF<sub>4</sub> 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*<sub>r</sub> = 1135.17, *a* = 1.0619(2) nm, *b* = 1.4246(3) nm, *c* = 1.6767(3) nm,  $\alpha$  = 91.08(3)°,  $\beta$  = 104.04(3)°,  $\gamma$  = 101.77(3)°, *V* = 2.4027(8) nm<sup>3</sup>, *D*<sub>c</sub> = 1.569 Mg/m<sup>3</sup>, *Z* = 2, *F*(000) = 1140,  $\mu$  = 9.53 cm<sup>-1</sup>, *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<sub>3</sub> 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. <sup>31</sup>P NMR showed characteristic AA XX pattern of two symmetrical multiplets centered at  $\delta$  = 10.07.

**Keywords** Ag complex, hetero-armed tripodal ligand, diphosphine ligand, <sup>31</sup>P NMR, “ZB” 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<sup>[1~4]</sup>及银<sup>[5]</sup>的配合物被报道。从结构的

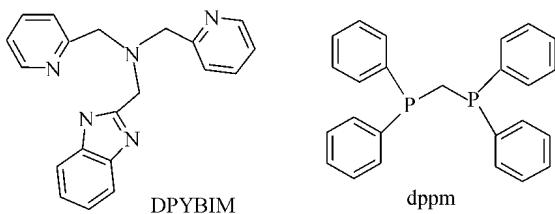
角度来看,非均三脚架配体的三个支架可以有不同类型的翻转,加上其所带基团的多样性,使其可能具有较均三脚架配体更丰富多变的配位方式,为具有新颖结构的功能材料的设计提供了新的思路。结合

\* 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。

$\text{Ag}(\text{I})$  丰富的配位构型变化, 我们开展了非均三脚架配体与  $\text{Ag}(\text{I})$  的自组装研究。同时考虑到双齿膦配体能以成桥方式连接两个金属中心<sup>[6]</sup>, 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  $\text{AgBF}_4$  反应, 得到了一个新型配合物  $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 。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  $\text{AgBF}_4$  (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,  $\alpha = 91.08(3)$ °,  $\beta = 104.04(3)$ °,  $\gamma = 101.77(3)$ °,  $V = 2.4027(8)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.569$  Mg/m<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 1140$ ,  $\mu = 9.53$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 0.057$ ,  $wR = 0.145$ 。

## 2 结果与讨论

标题化合物由 1 1 4 的 DPYBIM, dppm 和  $\text{Ag}^+$  在室温空气中反应得到。该反应的成功条件是必须有过量的  $\text{Ag}^+$  存在, 产物才易结晶和分离。

配合物由阳离子  $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$  和两个阴离子  $\text{BF}_4^-$  以及一个  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子组成。阳离子  $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$  的结构见图 1。阴离子  $\text{BF}_4^-$  没有参与配位, 是独立的。分子中两个  $\text{Ag}$  原子

的配位环境不同:  $\text{Ag}(1)$  的配位环境 NP 为近似直线  $[\text{N}(5)-\text{Ag}(1)-\text{P}(1), 172^\circ]$ ,  $\text{Ag}(2)$  的配位环境 N<sub>3</sub>P 为扭曲的四面体。 $\text{Ag}(1)$  与  $\text{Ag}(2)$  之间存在弱作用 [ $\text{Ag}(1) \dots \text{Ag}(2)$  距离为 0.304 nm]。

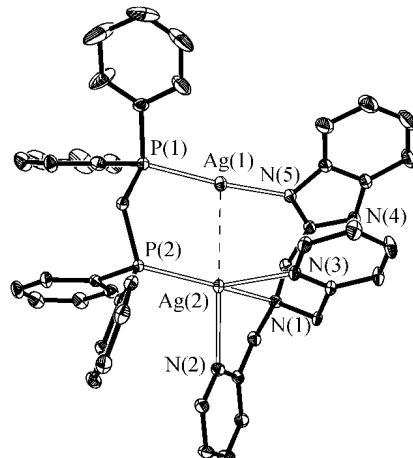


图 1 阳离子  $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$  的结构

Figure 1 Structure of the cation  $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$

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  $\text{Ag}(2)$  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  $\text{Ag}(1)$  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<sup>[4]</sup>。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  $\text{Ag}$  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<sup>31</sup>P 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)<sup>[8]</sup>。根据 AA XX 型拟合计算, P 原子除与所直接配位之  $\text{Ag}$  有偶合 [偶合常数  $J$  (<sup>107</sup>Ag-<sup>31</sup>P), 604 Hz;  $J$  (<sup>109</sup>Ag-

$^{31}\text{P}$ , 698 Hz]外, 还通过桥 P-C-P-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.

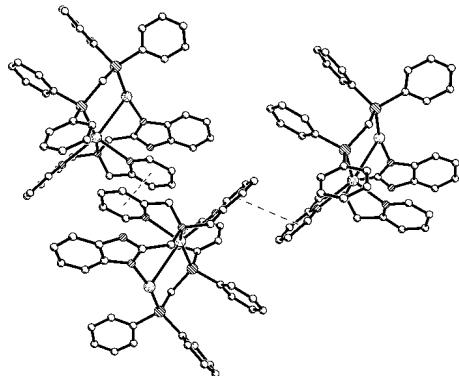


图 2 阳离子  $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$  的两种堆积模式

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

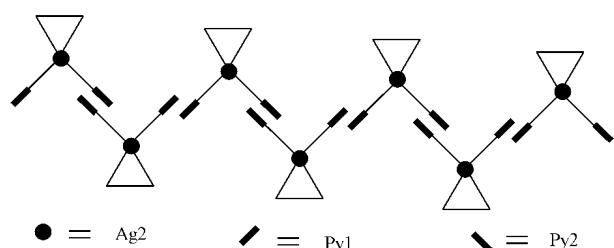


图 3 阳离子  $[\text{Ag}_2(\text{DPYBIM})(\text{dppm})]^{2+}$  链的示意图

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.

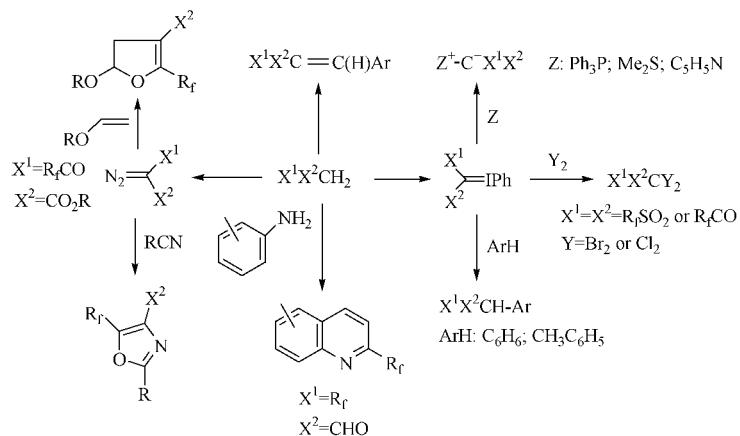
基于以上的工作, 我们预测引入合适的桥联配体与非均三脚架配体 DPYBIM 混配, 可以得到二维或三维结构的新型配合物. 有关这方面的研究工作正在进行中.

致谢 本工作的 $^{31}\text{P}$  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.

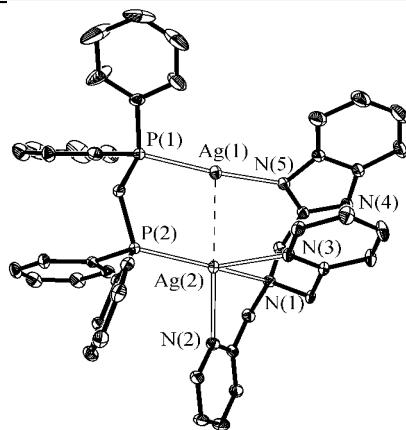
**Study on the Fluorine Containing Active Methylene Compounds**



ZHU, Shi-Zheng; WANG, YanLi; JIN, Gui-Fang  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60 (4), 555

The preparation and chemical transformation of the fluorine containing active methylene compounds are reviewed.

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



ZHANG, Li; LIU, Jun; DENG, Liang-Rong; ZHANG, Hua-Xin; CAI, Yue-Peng; LIU, Han-Qin; KANG, Bei-Sheng  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60(4), 566

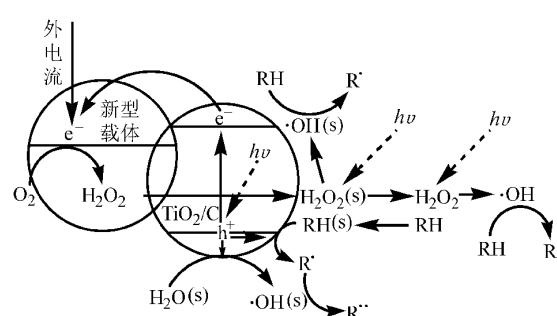
The two Ag atoms in the 1D "Z" shaped complex [Ag<sub>2</sub>(DPYBIM)-(dppm)] [BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>OH are bridged by dppm and unsymmetrically coordinated by the three arms of the tripodal ligand DPYBIM, while intermolecular ... interactions lead to the infinite chain.

**Preparation of Au/ PAni/ GC Electrode and Their Electrocatalytic Activity for the Oxidation of Formaldehyde**

YANG, Hong-Zhou; DENG, You-Quan  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60(4), 569

The electrocrystallization of Au on PAni/ CC followed the mechanism of instantaneous nucleation and diffusion controlled three dimensional growth process. The electrode prepared by constant current electrodeposition had higher catalytic current than that prepared by cyclic voltammetric electrodeposition for formaldehyde oxidation in alkaline media while the latter has more negative electrocatalytic potential in the oxidation of formaldehyde.

**Studies on the Novel Composite Electrode and Oxidation of Azo Dye Molecule**



CAI, Nai-Cai; HUANG, XingJiu; LIU, Juan; LONG, Fei; LUO, Li-Ming  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60(4), 574

A double function composite electrode was prepared by loading photocatalyst TiO<sub>2</sub>/C on a novel substrate which can synthesize H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficiently. Combining effect of oxidation of photochemistry and photocatalysis exists at the same interface of electrode-solution. The oxidation-degradation rate of azo dye molecule adsorbed on the surface of the electrode was rapidly enhanced.