

膦桥双核银配合物 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 的合成与结构

张 鹏* 黄明生 张 颖** 郑兰荪 杨华惠

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

$[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 晶体属单斜晶系, 空间群 $C2c$. 单胞参数: $a=1.2704(1)$, $b=1.7028(2)$, $c=2.2634(5)$ nm; $\beta=100.66(1)^\circ$; $Z=4$; $V=4.8117$ nm³; $D_c=1.530$ g·cm⁻³. 两个双齿膦配体 dppm 连结两个银离子形成一个扭曲八元环. Ag—Ag 间距离为 0.3089 nm. 硝酸根以不对称配位方式与银离子配位. 结构测定的最后偏离因子 $R=0.050$.

近年来, 对膦桥过渡金属双核配合物的研究已成为有机金属化学的一个前沿领域, 双齿配体 dppm (dppm = $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{PPh}_2$) 就是其中研究最广泛的一个. 在银原子簇化合物的研究中, 我们试图通过 dppm 合成多核的银配合物和银簇合物. 本文报道双核银配合物 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 晶体的合成及其结构测定, 它为银簇化合物的合成与研究, 以及进一步明确膦配体的配位化学提供了实验与理论基础.

实 验

晶体的制备 往含有 0.20 g dppm 的二氯甲烷溶液中滴入含有 0.17 g AgNO_3 的乙醇溶液, 开始时有沉淀产生, 随着 AgNO_3 量的增加, 大部分沉淀溶解, 呈混浊液. 过滤后滤液静置 10 天, 析出无色晶体. 晶体对空气和水均稳定.

根据元素分析结果与实验密度值 ($D_m=1.54$) 推断, 分子式为 $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (计算值: C, 54.16; H, 4.00; Ag, 19.46; N, 2.54; O, 8.66; P, 11.17. 实测值: C, 54.50; H, 4.01; Ag, 19.15; N, 2.60; O, 8.60; P, 11.05).

结构的测定 选做 X 射线衍射分析的晶体尺寸为 $0.20 \times 0.15 \times 0.10$ mm³. 衍射数据系在 ENRAF-NONIUS CAD4 四圆衍射仪上收集, 用 Mo 靶 ($\text{MoK}\alpha$, 45 kV, 20 mA), $\lambda=0.71073$ nm. 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $1^\circ < \theta < 26^\circ$ 范围内收集 5002 个反射点.

结构解析使用 SDP 程序包, 在 Micro VAX II 计算机上进行. 经过 Lp 因子和经验吸收校正后, 有 2980 个 $I > 3\sigma(I)$ 的可观测点用于结构精修. 结构由 Patterson 法和 Fourier 合成方法解出. 将所有非氢原子的热参数转变成各向异性的, 并运用加权全矩阵最小二乘法进行修正. 所有氢原子的坐标由几何加氢程序给出, 但其坐标及各向同性热参数不参加修正, 只参加结构因子计算. 晶体属单斜晶系, 空间群 $C2c$. 晶胞参数: $a=1.2704(1)$, $b=1.7028(2)$, $c=2.2634(5)$ nm; $\beta=100.66(1)^\circ$. $V=4.8117$ nm³; $D_c=1.530$ g·cm⁻³; $Z=4$; $F(000)=2240.0$; $\mu=9.851$ cm⁻¹. 最后偏离因子 $R=0.050$ 和 $R_w=0.055$, 最后一轮最小二乘修正中原子的最大位移为 0.009 nm, 最后一轮差 Fourier 图中最大残余峰为 561e/nm³.

1990 年 4 月 3 日收到. 修改稿于 1990 年 12 月 24 日收到. 国家自然科学基金资助项目.

** 现在南昌航空工业学院工作.

结果与讨论

晶体结构数据分别见表1和表2, 其中表1是分子中除苯环外非氢原子的空间坐标和温度因子。表2是分子中部分原子间的键长和键角。图1是分子构型图。

表1 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 中部分原子的坐标和热参数

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
Ag(1)	0.000	-0.14539(6)	-0.500	2.79(2)
Ag(2)	-0.16987(8)	-0.14669(6)	0.38315(5)	2.70(2)
P(1)	0.1353(3)	-0.1884(2)	0.4410(2)	2.66(7)
P(2)	-0.0418(3)	-0.2057(2)	0.3314(2)	2.88(7)
P(3)	-0.1312(3)	-0.2063(2)	0.5517(2)	2.31(6)
P(4)	-0.3030(3)	-0.1857(2)	0.4397(2)	2.36(7)
O(1)	0.132(1)	-0.0489(7)	0.5686(5)	6.7(3)
O(2)	0.0104(8)	-0.0041(5)	0.5058(5)	4.2(2)
O(3)	0.1261(9)	0.0764(7)	0.5500(5)	5.2(3)
O(4)	-0.3064(9)	-0.0580(7)	0.3030(5)	4.6(3)
O(5)	-0.1927(7)	-0.0053(7)	0.3762(4)	4.1(2)
O(6)	-0.318(1)	0.0643(8)	0.3221(6)	6.1(3)
N(1)	0.084(1)	0.0046(9)	0.5417(7)	4.8(3)
N(2)	-0.2751(8)	0.0041(6)	0.3359(5)	2.5(2)
O(1)	0.082(1)	-0.2481(9)	0.3763(7)	3.6(3)
O(2)	-0.2445(9)	-0.2542(8)	0.5017(6)	2.2(2)

表2 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 中部分键长(nm)和键角(度)

Ag(1)—P(1)	0.2474(4)	P(1)—Ag(1)—O(1)	94.1(3)
Ag(1)—P(3)	0.2439(4)	P(1)—Ag(1)—O(2)	106.7(3)
Ag(2)—P(2)	0.2395(4)	P(3)—Ag(1)—O(1)	113.5(3)
Ag(2)—P(4)	0.2396(4)	P(3)—Ag(1)—O(2)	115.7(3)
Ag(1)—O(1)	0.2638(12)	O(1)—Ag(1)—O(2)	47.5(4)
Ag(1)—O(2)	0.2412(9)	P(2)—Ag(2)—P(4)	139.1(1)
Ag(2)—O(4)	0.2724(12)	P(2)—Ag(2)—O(4)	108.3(3)
Ag(2)—O(5)	0.2427(12)	P(2)—Ag(2)—O(5)	117.9(3)
P(1)—O(1)	0.1809(15)	P(4)—Ag(2)—O(4)	94.8(3)
P(2)—O(1)	0.1850(14)	P(4)—Ag(2)—O(5)	102.8(3)
P(3)—O(2)	0.1848(12)	O(4)—Ag(2)—O(5)	49.7(4)
P(4)—O(2)	0.1869(13)	P(1)—O(1)—P(2)	112.2(4)
P—O(a.v.)	0.1823(14)	P(3)—O(2)—P(4)	113.4(4)
N—O(a.v.)	0.124(2)	O(1)—N(1)—O(2)	122.9(15)
O—O(a.v.)	0.140(1)	O(4)—N(2)—O(5)	115.6(11)
P(1)—Ag(1)—P(3)	137.5(1)	O—O—O(a.v.)	120.0(10)

(a.v.)表示同一类键长或键角的平均值。

分子的骨架 $\text{Ag}_2\text{P}_4\text{O}_2$ 构成一个船式的扭曲八元环, 两个亚甲基位于船头。分子中 Ag 的配位数为 4, 其中两个配位的磷原子属于不同的 dppm 分子, 而两个配位的氧原子则属于同一

个 NO_3^- 离子。Ag 呈扭曲四面体配位, 其中 $\angle \text{PAgP}$ 平均为 138.3° , $\angle \text{OAgO}$ 平均为 48.6° , 面 $\text{O}(1)\text{Ag}(1)\text{O}(2)$ 与面 $\text{P}(1)\text{Ag}(1)\text{P}(3)$ 、面 $\text{O}(4)\text{Ag}(2)\text{O}(5)$ 与面 $\text{P}(2)\text{Ag}(2)\text{P}(4)$ 夹角分别为 80.3 和 86.5° 。硝酸根对 Ag 的配位方式是不对称的, 较长的 Ag—O 键平均键长 0.268 nm , 较短的 Ag—O 键平均键长 0.242 nm 。两个 NO_3^- 则各自基本保持平面, 并都偏向两个 Ag 连线的同一侧。这可能是空间位阻的原因。Ag—Ag 间距离为 0.3089 nm , 是至今我们所合成的一系列银的膦配合物中距离最短的一个, 但仍比金属银原子间距离 0.2889 nm 大 0.02 nm , 可以认为 Ag 原子间无金属键相互作用。

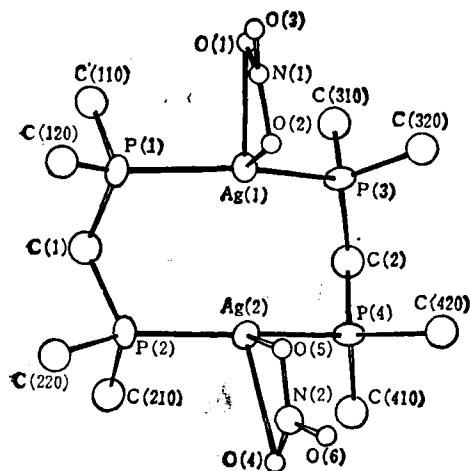


图1 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 的分子构型图

本化合物与已报道的 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ 相比^[1], 发现结构很相近。表3给出了两者的部分键长和键角数据。从数值上看, 两者相应的键长和键角无显著差别, 可把 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 看成是由两个 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ 分子的四个苯基被两个 CH_2 取代而组成, $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ 分子中的其它部分几乎保持不变。这支持了认为 Ag 之间没有相互作用的观点。

表3 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 和 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ 的部分键长(nm)与键角(度)比较

	$[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$	$\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$
Ag—P(a.v)	0.2426	0.2434
Ag—O(a.v)	0.255	0.255
P—O(a.v)	0.1820	0.1816
P—Ag—P	138.3(a.v)	138.1
O—Ag—O(a.v)	48.6	49.6
Ag—P—O(a.v)	114.5	114.1

(a.v)表示分子中同类数值的平均值。

另一方面, 与 Ag 相邻的 VIII 族元素 Pd、Pt 的配合物 $[\text{Pd}(\text{dppm})\text{Br}]_2$ ^[2] 和 $[\text{Pt}(\text{dppm})\text{Cl}]_2$ ^[3], 其分子中就存在金属键。比较它们的结构可以看出, 三个化合物的骨架 $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_2$ (M = Ag, Pd, Pt) 都采用扭曲的船式结构。在每个金属原子上的磷原子均呈反-反排列。不同的只是 Pd(I)、Pt(I) 呈平面形配位, Ag(I) 呈扭曲四面体配位。究其原因, 一是 Ag(I) 比 Pd(I)、Pt(I) 多了一个外层电子, 为了使中心离子 Ag(I) 满足 18 电子而采取了与 Pd(I)、Pt(I) 不同的配位构型; 二是在 $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$ 中阴离子 NO_3^- 以双齿与中心离子配合, 而在上述 Pd、Pt 配合物中阴离子 Br^- 、 Cl^- 以单齿与中心离子配合, 这可能会对中心离子间形成金属键有影响。但根据我们对 $[\text{Ag}_3(\text{dppm})_3\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ 晶体结构的研究^[4], 单齿配体 Cl^- 与 Ag(I) 结合时, Ag(I) 仍采取四面体构型配位, 因此我们认为第一个原因是主要的。Pd、Pt 的原子半径均小于 Ag 的原子半径, 在同样与两个 dppm 分子配位且构型也相似的情况下, 存在 Pd—Pd、Pt—Pt 键却不存在 Ag—Ag 键, 这暗示在这类化合物的形成中, 电子结构因素的影响超过了空间结构因素的影响。

参 考 文 献

- [1] 郑兰荪, 杨文兵, 杨华惠, 厦门大学学报(自然科学版), 1988, 27, 437.
[2] Holloway, R. G.; Penfold, B. R., *J. Chem. Soc. Chem. Commu.*, 1976, 485.
[3] Manojlovic-Muir, Lj.; Muir, K. W.; Solomun, T., *Acta. Cryst.*, 1979, B35, 1237.
[4] 张 鹏, 张 颖, 郑兰荪, 杨华惠, 张乾二, 厦门大学学报(自然科学版), 1990, 29, 425.

Synthesis and Structure of $[\text{Ag}(\text{dppm})\text{NO}_3]_2$

Zhang, Peng* Huang, Ming-Sheng Zhang, Ying

Zheng, Lan-Sun Yang, Hua-Hui**

(Department of Chemistry, Xiamen University., Xiamen, 361005)

Abstract

The crystal of the title complex, $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4$, $M_r=1108.67$, belongs to monoclinic system, space group Cc , with dimensions: $a=1.2704(1)$, $b=1.7028(2)$, $c=2.2634(5)\text{ nm}$; $\beta=100.66(1)^\circ$; $V=4.8117\text{ nm}^3$; $Z=4$; $D_c=1.530\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu=9.851\text{ cm}^{-1}$; $F(000)=2240.0$.

The two Ag atoms in the molecule are associated respectively with four terminal phosphorus atoms of two dppm molecules. Each Ag atom is of four coordinates. The NO_3^- anion donates asymmetrically through two oxygen atoms coordinating to each Ag atom. The distance between two Ag atoms in the molecule is short, 0.3089 nm , but there is no bonding between them.

** deceased.