

银桥联六苯基苯配合物的结构与导电性

宁桂玲* 刘长厚 曲平 张述伟 林源

(大连理工大学化工学院 大连 116012)

宗像惠

(近畿大学工学部化学科 日本 577-8502)

摘要 在一定研究基础上合成出分子式为 $\{Ag_2(hpb)(ClO_4)_2[(CH_3)_2CO]_2\}$ ($hpb = C_6Ph_6$) 的二核银配合物, 并制备出自由配体 hpb 的单晶 **2**, 其结构由 X 射线单晶衍射表征. 将这两种化合物与先前研究结果比较发现, 配合物的分子空间结构不仅依赖于阴离子大小、溶剂性质, 还取决于溶剂类型和自由配体的分子空间结构与排列, 并且这种结构变化导致了导电性的不同.

关键词 银配合物, 芳香配体, 晶体结构, 导电性

The Structural Control and Conductive Property of Silver(I) Complexes with Hexaphenylbenzene

NING Gui - Ling* LIU Chang - Hou QU Ping ZHANG Shu - Wei LIN Yuan

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116012)

MUNAKATA Megumu

(Department of Chemistry, Kinki University, Japan, 577-8502)

Abstract Dinuclear silver(I) complex $[Ag_2(hpb)(ClO_4)_2(acetone)_2]$ **1**, ($hpb = \text{hexaphenylbenzene}$) and the single crystal of the free ligand $[hpb]$ **2** were synthesized in polar solvent of acetone, and their crystal structures have been determined by single - crystal X - ray diffraction. While the free ligand **2** exhibited an asymmetric propeller topology with the dihedral angles between the planar phenyl ring and the central ring ranging from 67° to 90° , complex **1** displayed a centrosymmetric dinuclear architecture with the dihedral angles varying from 81° to 86° . By comparing these two compounds together with the other organosilver(I) complexes in the hpb family published previously, it is revealed that the molecular architectures of the coordinated complexes is not only anion - dependent, but also being controlled by the type of solvent (polar or non - polar). Furthermore, the configuration and packing - pattern of the free ligand in its solid state are also key factors to dictate and control the structural features of the coordinated complexes. On the other hand, with the varied coordination topologies, a different conductive property can be obtained.

Keywords silver(I) complexes, aromatic ligand, crystal structure, conductive property

* E - mail: ninggl@dlut.edu.cn

收稿日期: 1999 - 12 - 22, 修回日期: 2000 - 02 - 21, 定稿日期: 2000 - 03 - 24.

(Received December 22, 1999. Revised February 21, 2000. Accepted March 24, 2000)

近年来,有关银桥联多环芳烃配合物分子结构及导电性研究引起了人们的极大兴趣^[1-4],这是因为灵活多变的银离子与芳香环作用能形成离子- π 电子离域型配合物,从而引起电子传递性能及电化学性质的改变,这对于新型导电材料及光敏材料的研制具有重要意义.有关不同芳香烃分子构型对配合物结构及性质影响的研究已有报道^[1,2,5-7],但揭示配体构型与配合物分子结构之间关系的研究尚少,同时,对于同一配合物,其结构变化对导电性影响的报道更为稀少.作者在研究了阴离子大小及不同溶剂对银-六苯基苯配合物结构影响的基础上^[8],进一步研究了自由配体的空间结构并在极性溶剂丙酮中合成出一有说服力的新颖配合物,从而揭示了银与螺旋桨形配体(六苯基苯)作用形成配合物的结构变化本质及对导电性的影响.

1 实验

1.1 一般操作

所有反应和操作均在 Ar 气氛保护下进行,溶剂在使用前用标准方法进行干燥和蒸馏,试剂六苯基苯和高氯酸银从 Aldrich 公司购买,使用前未进行纯化处理,但 $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经减压干燥.化合物的导电性采用传统的双电极检测技术^[6].注意金属高氯酸盐与有机化合物作用有爆炸危险,少量制备并小心处理.

1.2 配合物的合成

1.2.1 $\{\text{Ag}_2(\text{hpb})(\text{ClO}_4)_2[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_2\}$ (1) 的合成

将 5.4mg (0.01mmol) hpb 试剂溶解在 6mL 丙酮中,再将 12.5mg (0.06mmol) AgClO_4 加入该溶液中并在室温下搅拌大约 20min,然后将该溶液移到直径为 7mm 的玻璃管中,上层加入正己烷为扩散溶剂,再将该玻璃管在 Ar 保护下密封后放在暗处并保持室温,3 周后可析出无色透明的棱柱状晶体.元素分析 $\text{AgC}_{24}\text{H}_{21}\text{ClO}_5$ (计算值: C, 54.06; H, 3.94. 实测值: C, 53.89; H, 3.86).

1.2.2 $\text{C}_{42}\text{H}_{30}(\text{hpb})$ (2) 单晶的合成 在上述 1 的合成操作中不加入 AgClO_4 便可得到无色透明的砖状 hpb 晶体.元素分析 $\text{C}_{42}\text{H}_{30}$ (计算值: C, 94.27; H, 5.62. 实测值: C, 94.02; H, 5.88).

1.3 晶体结构分析

配合物 1 和配体 2 的晶体结构数据分别在 Rigaku AFC7R 和 Rigaku AFC7 (Quatum CCD) 四圆衍射仪上收集,采用石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射 ($\lambda =$

0.071069nm),以 $\omega - 2\theta$ 方式在 $6^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ (配合物 1) 和 $2.8^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ (配合物 2) 范围内收集数据,衍射数据经 L_p 因子校正,其结构用直接法和 Fourier 合成法获得,加权修正中极小函数为 $\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2$ (配合物 1), $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ (配体 2),所有数据处理采用 TEXSAN 程序系统^[9].

结构分析表明:配合物 1 属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶胞参数 $a = 1.1134(2)$, $b = 1.6336(2)$, $c = 1.19970(9)$ nm, $\beta = 91.830(9)^\circ$, $V = 2.1774(4)$ nm³, $D_c = 1.625\text{g/cm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 10.79\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 1076.00$, $R = 0.067$, $wR = 0.136$, $GFI = 1.29$; 配体 2 属正交晶系,空间群为 $Pna2_1$,晶胞参数 $a = 1.21775(3)$, $b = 1.1790(1)$, $c = 2.08572(5)$ nm, $V = 2.9945(4)$ nm³, $D_c = 1.186\text{g/cm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.67\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 1128.00$, $R = 0.039$, $R_w = 0.045$, $GFI = 2.26$.配合物 1 的主要键长和键角列于表 1.

表 1 主要键长(nm)和键角($^\circ$)

Ag(1)—O(1)	0.2411(3)	Ag(1)—C(6)	0.2594(4)
Ag(1)—O(5)	0.2327(3)	Ag(1)—C(11)	0.2569(4)
Ag(1)—C(5)	0.2634(3)	Ag(1)—C(12)	0.2515(4)
O(1)—Ag(1)—O(5)	89.7(1)	O(5)—Ag(1)—C(11)	144.7(1)
O(1)—Ag(1)—C(5)	99.8(1)	O(5)—Ag(1)—C(12)	114.2(1)
O(1)—Ag(1)—C(6)	93.0(1)	C(5)—Ag(1)—C(11)	86.3(1)
O(1)—Ag(1)—C(11)	107.4(1)	C(5)—Ag(1)—C(12)	118.3(1)
O(1)—Ag(1)—C(12)	104.6(2)	C(6)—Ag(1)—C(11)	117.3(1)
O(5)—Ag(1)—C(5)	121.7(1)	C(6)—Ag(1)—C(12)	148.4(1)
O(5)—Ag(1)—C(6)	91.6(1)		

2 结果与讨论

2.1 合成与 IR 光谱表征

实验发现,为得到配合物 1,必须加入过量的高氯酸银,否则析出的晶体为自由配体.这可能由于“不相称饱和”^[10]引起,类似的现象在其它配合物制备中也有发生^[6,8].

与自由配体比较,配合物 1 在 1094cm^{-1} 处出现一非常强的吸收峰,是由配位的 ClO_4^- 引起.另外,配位后有机配体在 1497cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$] 和 3057cm^{-1} [$\nu(\text{CH})$] 处的吸收峰迁移到 1494 和 3053cm^{-1} ,这种迁移可能由于银与芳香环配位而引起.

2.2 晶体结构描述

结构分析表明,配合物 1 为以螺旋桨形配体中心为对称中心的双核化合物(见图 1a),因此该分子的一半在结晶学上独立.这与先前研究结果相一致^[8].银的配位环境属畸变四面体构型(取 $\text{C}=\text{C}$ 为

一个配位基^[2,6]),由两个氧原子(来自丙酮和 ClO_4^-)和两个 η^2 -碳原子(来自配体的两个相邻外围苯环)构成,其键长及键角在正常配位范围内^[1,2,5,6,8],从 0.2327(3)~0.2634(3)nm,89.7(1)°~148.4(1)°;配合物中 6 个外围苯环与中心苯环形成的两面角为 81°~86°. 该化合物在 bc 平面上形成的空间排列如图 1b 所示. 与同类银桥联多环芳烃配合物比较,虽然其银的配位环境及与苯环的配位方式极为常见,配合物 **1** 是第一个在丙酮溶剂中制备出的银桥接多苯环芳烃配合物. 大量研究表明,在极性溶剂中芳香环上的碳原子很难与金属离子配位,而大部分此类配合物的制备都使用非极性溶剂如苯和甲苯等^[1,2,5~8]. 对于极性溶剂,THF(四氢呋喃)是较常用的一种^[8],而丙酮却从未见报道.

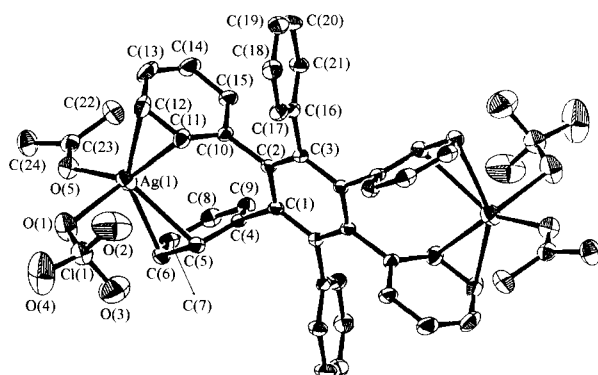


图 1a 配合物 **1** 的分子结构(ORTEP)

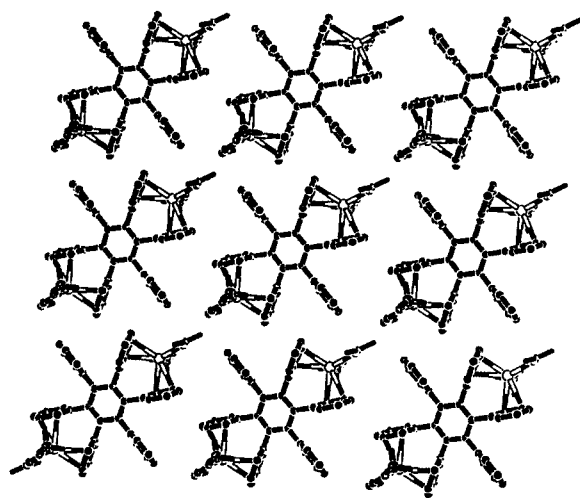


图 1b 配合物 **1** 在 bc 平面上的空间排列

自由配体 **2** 同样具有螺旋桨形空间构型. 其外围环与中心苯环之间的两面角为 67°~90°, 与文献报道结果 62°~68°(非极性溶剂)比较^[11], 差异甚大, 可能由于溶剂的极性而改变了外围苯环与中心苯环的共轭作用. 然而, 结构分析表明, hpb 的这两种晶

体结构均无对称性, 配体 **2** 的 ORTEP 图及在 bc 平面上的空间构型如图 2(a,b)所示.

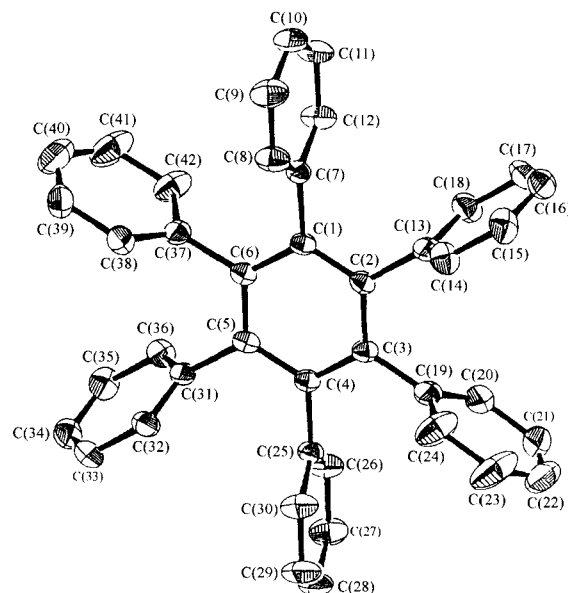


图 2a 自由配体 **2** 的分子结构(ORTEP)

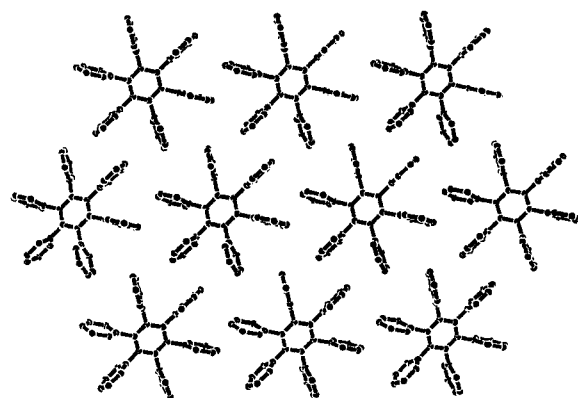


图 2b 自由配体 **2** 在 bc 平面上的空间排列

2.3 影响配合物分子结构的因素及配合物的导电性

有关螺旋桨形配体, C_nPh_n ($n = 3 \sim 6$), 与金属配位的研究已有报道, 通常, 其配合物中的金属离子与中心苯环以 $\eta^6 - \text{C}_n\text{Ph}_n$ ($n = 3 \sim 6$) 的形式配位形成单体、二聚物或金属簇等化合物^[12~16]. 本项研究, 银离子与配体外围苯环则以 η^2 的形式配位. 实验研究发现, 溶剂的类型和阴离子是影响银-六苯基苯配合物空间分子结构的重要因素, 在非极性溶剂中, 银离子与配体 **2** 作用易形成无机高分子聚合物, 阴离子在其中起纽带作用, 通过银把银桥联六苯基苯基团连接起来^[8]; 当使用极性溶剂时, 如 THF(四氢呋喃)^[8]、丙酮, 可能由于溶剂在阴离子周围的极化作用及通过与银配位而对银配位空间的占据, 阻碍

了阴离子与银的键合,使配合物以单体形式存在;阴离子对结构的控制作用在于:具有适当尺寸的 ClO_4^- 离子能把每个接纳了四个银离子的 hpb 正离子基团连接起来形成稳定的平面形聚合物,而对于较大尺寸的 CF_3SO_3^- 阴离子,由于大的空间障碍只能形成稳定的线形聚合物.进一步研究发现,溶剂和阴离子的结构控制作用要受到自由配体分子结构及其空间排列的制约,无论形成的配合物是二维平面形、一维线形还是单体离散形,配合物中配体分子的空间排列仍保持自由配体 **2** 的排列方式(如图 1b, 2b, **2**^[8] 所示),并且所有配合物中配体分子的构型保持着 **2** 的螺旋桨形,说明配合物的空间结构在很大程度上取决于配体的分子构型.有趣的是,无对称性的自由配体 **2**,一旦与银发生桥联,便形成具有(配体)中心对称的配合物,并使配体外围环与中心环的两面角发生轻微的改变,说明银的配位对配体 **2** 的分子构型在一定范围内有修整作用.

各种结构配合物及其自由配体的导电性测定表明:对于平面构型的银桥联六苯基苯配合物,其电导率 $\sigma = 0.015 (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$;双核银桥联六苯基苯配合物, $\sigma = 3.0 \times 10^{-5} \sim 3.6 \times 10^{-5} (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ (半导体);而对于自由配体 **2** 和线形银桥联六苯基苯配合物,其电导率为 0 (绝缘体).

以上研究结果表明,配体分子的空间结构与排列、溶剂类型及无机阴离子,是控制有机-金属配合物分子结构,进而控制其导电性的重要因素.

References

- 1 M. Munakata, L. P. Wu, G. L. Ning, T. Kuroda - Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Maeno, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4968.
- 2 M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda - Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4903.
- 3 H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J. W. Bats, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2244.
- 4 J. A. Swift, R. Pal, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 96.
- 5 M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda - Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G. L. Ning, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8610.
- 6 G. L. Ning, L. P. Wu, K. Sugimoto, M. Munakata, T. Kuroda - Sowa, M. Maekawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2529.
- 7 L. P. Wu, G. L. Ning, M. Munakata, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, in press.
- 8 G. L. Ning, M. Munakata, L. P. Wu, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Kuroda - Sowa, K. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 5668.
- 9 TEXSAN: "Crystal Structure Analysis Package", Molecular Structure Corp., Houston, TX, **1985** and **1992**.
- 10 A. N. Campbell, N. O. Smith, "The Phase Rule and Its Applications", Dover Publications Inc., New York, **1951**, p. 348 ~ 349.
- 11 J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr.*, **1968**, B24, 1277.
- 12 P. Biagini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 405.
- 13 F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 833.
- 14 M. Iyoda, F. Sultana, S. Sakaki, H. Butenschön, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 579.
- 15 P. J. Bailey, A. J. Blake, P. J. Dyson, S. L. Ingham, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2233.
- 16 H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pichardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1731.

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Guo - Cheng)