

* 研究简讯 *

一种硫磷混配无限链状聚合物

[Ag₄(N,S:mbo)₄(μ-dppm)₂]_n 的合成和晶体结构*

邓良容 张华新 王修建 肖文 康北笙**

中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275

摘要 报道了含双(二苯基膦基)甲烷(dppm)和2-巯基苯并恶唑(Hmbo)的银配合物,即硫磷混配无限链状聚合物[Ag₄(N,S:mbo)₄(μ-dppm)₂]_n的合成及单晶结构,讨论了配合物的组装过程及配体(Hmbo)与金属的配位方式.

关键词 硫磷混合配位 银配位聚合物 2-巯基苯并恶唑 双(二苯基膦基)甲烷 晶体结构

硫和磷原子具有相似的价电子构型和电负性,与金属键合时呈现相似的软硬度和亲合力.当它们共同参与配位时,各自本身所具有的π-酸特性相互叠加、相互促进,形成所谓的硫磷混配协同效应^[1,2].研究表明,有机磷的介入不仅能够改变巯基配体对金属的键合方式,而且往往有利于形成巯基桥联多核金属原子簇合物.显然,有机磷的参与不仅增加了金属巯基配合物的多样性,推动了巯基配位体系的合成化学和结构化学的发展,同时极大地促进了磷、硫混配金属配合物作为工业催化剂、抗肿瘤药物、抗癌药物和具有特定光、电磁性能的材料材料的开发和应用^[3-7].

近年来,由于有机双磷硫属金属配合物潜在的催化或抗癌性能而引起人们的兴趣.杂环巯基配体2-巯基苯并恶唑(Hmbo)不仅在结构化学上具有多官能团配位方式(单齿-N,单齿-S,双齿-N:S),而且其配合物具有生物活性、抗腐蚀性、杀锥虫活性等实际应用价值而越来越受到人们的重视^[8-13].据我们所知,迄今为止,Sn-mbo^[8-10],Au-mbo^[11],Li-mbo^[12,13]配合物已有报道,然而,磷硫混合的银配合物却极少见.本文报道这样一个结构新颖的无限链状银配合物[Ag₄(N:S-mbo)₄(μ-dppm)₂]_n的合成和晶体结构特征.

1 实验

1.1 试剂

溶剂 CH₃OH, Et₃N, C₂H₅OH, CH₃CN, 苯, 甲苯等均为分析纯并经除水处理蒸馏后使用,分析纯 DMF, DMSO 则直接使用.

AgBF₄, Hmbo, dppm 均从 Aldrich Chemical Company 购买后直接使用.

2000-11-06 收稿, 2001-01-02 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 29973059)、广东省自然科学基金(批准号: 970155)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

** 联系人

1.2 标题配合物 $[Ag_4(N,S:mbo)_4(\mu-dppm)_2]_n$ 的合成

在室温搅拌状况下,将含(0.3 mmol, 0.44 mL) Et_3N 和 $Hmbo$ (0.3 mmol, 0.045 g) 的 5 mL CH_3OH 溶液,慢慢滴加到 $AgBF_4$ (0.6 mmol, 0.116 g) 的 5 mL CH_3OH 溶液中,立即有白色沉淀产生,继续搅拌 1 h,白色沉淀变成米色,过滤,用 CH_3OH 洗沉淀,该米色沉淀不溶于 C_2H_5OH , CH_3CN , 苯, 甲苯, DMF, DMSO, 然后把 $dppm$ (0.3 mmol, 0.115 g) 慢慢加入到悬浮于 10 mL DMF 的米色沉淀中,后者即慢慢溶解,溶液变成橙色透明,继续搅拌 0.5 h,过滤,室温下放置橙色滤液,20 多天后析出近无色立方体形晶体,产率:~80%. 元素分析按 $C_{39}H_{30}N_2O_2P_2S_2Ag_2$ 计算,理论值(%):C, 52.12; H, 3.37; N, 3.12; S, 7.12; 实验值(%):C, 52.63; H, 3.51; N, 3.23; S, 7.35. 红外光谱主要数据(KBr, cm^{-1}):3047 (w), 1588 (w), 1467 (m), 1428 (s), 1246 (m), 1115 (m), 1076 (m), 1001 (w), 891 (w), 737 (s), 690 (s), 513 (w), 476 (w), 435 (w), 414 (w).

2 晶体结构测定

选择 0.11 mm × 0.08 mm × 0.03 mm 的配合物单晶置于玻璃毛上,在 Bruker Smart 100CCD 衍射仪上,用经石墨单色化的 $Mo-K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073$ nm),在 293 K 以 ω -2 θ 扫描方式收集 $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 范围内的 12219 个衍射点,其中独立点为 4831 个. 用直接法定出金属原子的坐标,再经过连续的差值 Fourier 合成法定出其他非氢原子的位置. 用全矩阵最小二乘法进行结构修正,非氢原子坐标加上各向异性热因子,氢原子坐标只参加各向同性结构因子计算而不参与修正. 所有计算在 IBM586/PC 机上用 Siemens SHELXTL-PC 程序包完成.

晶体属正交晶系, $Pbcn$ 空间群, $Mr = 900.45$, $a = 2.5053$ (5) nm, $b = 1.2051$ (2) nm, $c = 2.3967$ (5) nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 7.236$ (2) nm³, $\mu = 1.324$ mm⁻¹, $D_c = 1.653$ g/cm³, $Z = 8$, $F(000) = 3600$, $R = 0.0293$, $R_w = 0.0567$. 非氢原子坐标及热参数见表 1, 部分键长和键角见表 2, 分子单元结构见图 1.

3 结果与讨论

3.1 标题配合物的形成

以摩尔比为 2:1:1 的 $Ag^+ : mbo^- : dppm$ 在甲醇中反应,生成无限链状标题配合物 $[Ag_4(N,S:mbo)_4(\mu-dppm)_2]_n$. 在反应过程中, $AgBF_4$ 和 mbo^- (被 NEt_3 脱去巯基上的质子或形成 $(HNEt_3)[mbo]$) 可能先反应生成单核配合物 $[Ag(mbo)_2]^-$, $[Ag(mbo)_2]^-$ 立即沉淀为溶解度较小的米色聚合物 $(HNEt_3)_n[Ag(mbo)_2]_n$. 当再加入 $dppm$ 时,它的配位取代作用使此聚合物逐渐溶解生成 $dppm$ 桥联的结构单元 $[Ag_2(mbo)_2(dppm)]$,此不稳定物质通过 mbo^- 中 S 的强配位黏结作用进一步桥联另一个单元,并二聚形成基元化合物 $[Ag_4(mbo)_4(dppm)_2]$,后者作为反应砌块而聚合成无限链状配合物 $[Ag_4(N,S:mbo)_4(\mu-dppm)_2]_n$.

3.2 晶体结构描述

标题配合物是由不对称单元 $[Ag_4(N,S:mbo)_4(\mu-dppm)_2]$ 组成的无限链状聚合物. 每个不对称单元有 4 个 Ag 原子,其共面性很好(0.0078 nm),表明 4 个 Ag 原子在同一平面上,其金属配位环境 NPS_2 均为扭曲的四面体($Ag1, Ag2$ 中心配位原子的角度范围分别为 81.60 (8) ~ 133.92 (4)

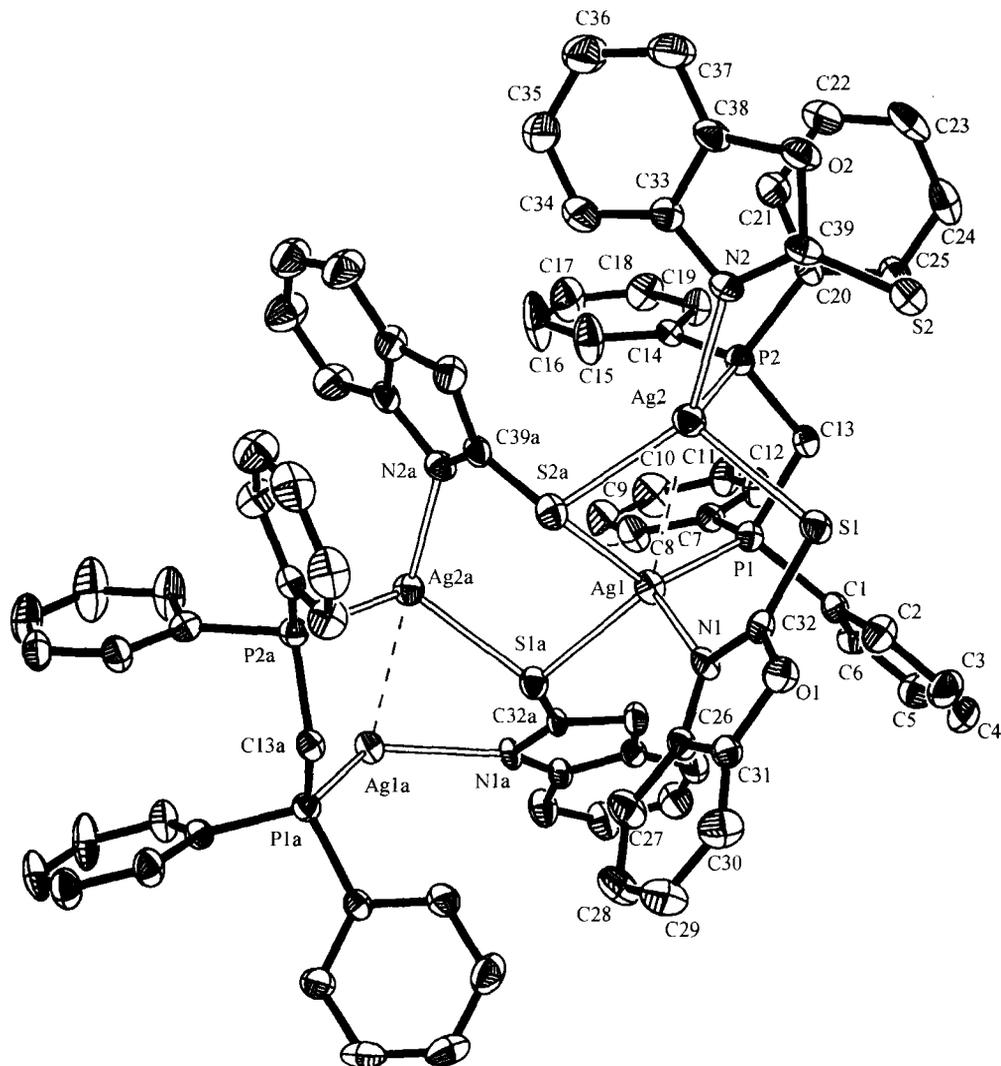


图 1 $[Ag_4(N,S:mbo)_4(\mu-dppm)_2]_n$ 的单元结构图

(和 $92.67(8) \sim 128.10(10)^\circ$)。每个单元含有两个六元环($Ag(1)-N(1)-C(32)-S(1)-Ag(2)-S(2a)$, $Ag(1)-S(2a)-C(39a)-N(2a)-Ag(2a)-S(1a)$)和两个八元环($(Ag(1)-N(1)-C(32)-S(1)-Ag(2)-P(2)-C(13)-P(1)$, $Ag(1a)-N(1a)-C(32a)-S(1a)-Ag(2a)-P(2a)-C(13a)-P(1a)$),如图 1 所示。每个 dppm 连接两个 Ag 原子成一个单元,单元与单元之间又通过 mbo^- 桥联,从而形成无限链状结构,见图 2。

据文献[14~16]报道,认为 $Ag \cdots Ag$ 在 0.29 nm 以下有成键作用,而在 0.304~0.336 nm 间是弱成键作用,标题配合物 $Ag(1) \cdots Ag(2)$ 距离为 0.317 4 nm,说明金属与金属之间有弱成键作用。配合物 $Ag-P$ 的平均键长为 0.2461(12) nm,与 $[Ag(OAc)(dppm)]_2^{[17]}$ 中同样 Ag 为扭曲的四面体构型的 $Ag-P$ (0.2455(3) nm)接近,但明显比在四面体构型的 $[Ag_4(\mu-dppm)_4(\mu_4-i-$

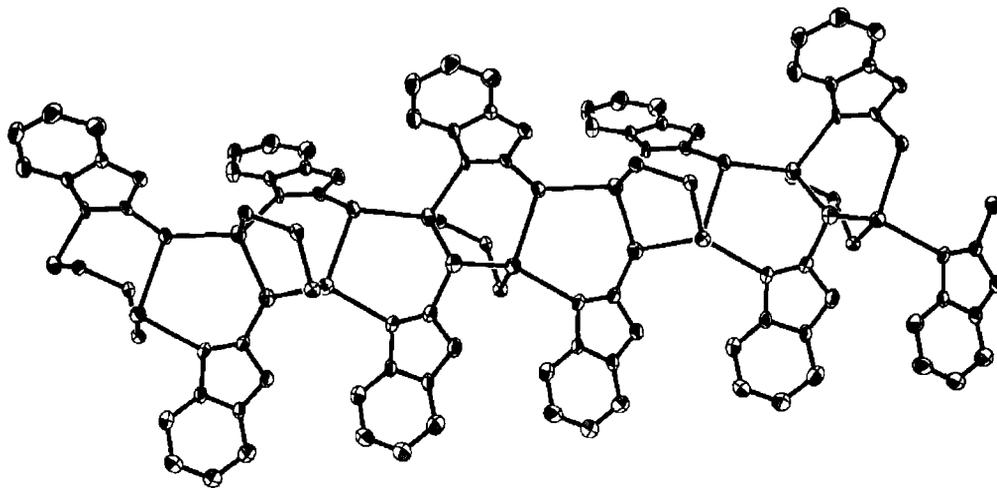
表1 非氢原子坐标($\times 10^4$)和各向异性热参数($\times 10^{-3} \text{ nm}^2$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Ag(1)	2247(1)	3638(1)	61(1)	44(1)
Ag(2)	2312(1)	5709(1)	876(1)	45(1)
P(1)	1298(1)	3995(1)	-25(1)	37(1)
P(2)	1337(1)	5419(1)	1035(1)	37(1)
S(1)	2384(1)	6668(1)	-103(1)	42(1)
S(2)	2026(1)	9099(1)	836(1)	47(1)
N(1)	2835(1)	4766(4)	-500(1)	35(1)
N(2)	2336(1)	7317(4)	1474(1)	40(1)
O(1)	3244(1)	6369(3)	-734(1)	45(1)
O(2)	2025(1)	8821(3)	1928(1)	54(1)
C(1)	1102(2)	4310(4)	-744(2)	37(1)
C(2)	1382(2)	5157(4)	-1010(2)	56(2)
C(3)	1260(2)	5447(4)	-1557(2)	67(2)
C(4)	867(2)	4895(5)	-1836(2)	66(2)
C(5)	603(2)	4052(5)	-1587(2)	67(2)
C(6)	718(2)	3738(4)	-1041(2)	51(1)
C(7)	855(2)	2883(5)	195(2)	38(1)
C(8)	1073(2)	1896(5)	378(2)	55(2)
C(9)	759(3)	1025(5)	534(2)	83(2)
C(10)	210(3)	1143(6)	521(2)	78(2)
C(11)	-14(2)	2116(6)	359(2)	60(2)
C(12)	305(2)	2988(5)	195(2)	53(2)
C(13)	1042(2)	5224(3)	338(1)	36(1)
C(14)	1077(2)	4262(4)	1443(2)	38(1)
C(15)	1424(2)	3560(5)	1700(2)	77(2)
C(16)	1247(3)	2658(5)	2005(3)	99(2)
C(17)	715(3)	2465(5)	2048(2)	77(2)
C(18)	361(2)	3164(5)	1809(2)	61(2)
C(19)	537(2)	4069(4)	1513(2)	49(1)
C(20)	973(2)	6597(4)	1317(2)	36(1)
C(21)	994(2)	6800(5)	1891(2)	56(2)
C(22)	752(2)	7704(6)	2120(2)	70(2)
C(23)	490(2)	8455(5)	1796(3)	70(2)
C(24)	462(2)	8282(5)	1231(2)	68(2)
C(25)	706(2)	7364(5)	996(2)	55(2)
C(26)	3286(2)	4534(6)	-835(2)	36(2)
C(27)	3479(2)	3538(5)	-1027(2)	56(2)
C(28)	3926(2)	3590(5)	-1369(2)	59(2)
C(29)	4163(2)	4590(7)	-1507(2)	65(2)
C(30)	3970(2)	5582(5)	-1309(2)	60(2)
C(31)	3524(2)	5511(5)	-974(2)	37(1)
C(32)	2831(2)	5827(5)	-455(2)	33(2)
C(33)	2338(2)	7109(5)	2056(2)	40(2)
C(34)	2476(2)	6178(5)	2351(2)	63(2)
C(35)	2417(2)	6213(6)	2921(2)	77(2)
C(36)	2232(2)	7141(7)	3180(2)	79(2)
C(37)	2094(2)	8085(6)	2896(2)	81(2)
C(38)	2146(2)	8024(5)	2318(2)	51(2)
C(39)	2155(2)	8325(5)	1422(2)	38(2)

表 2 重要的键长和键角

键长 $\times 10/\text{nm}$		键角/ $^\circ$	
Ag(1)···Ag(2)	3.1739(6)	N(1)-Ag(1)-P(1)	116.79(9)
Ag(1)-N(1)	2.414(4)	N(1)-Ag(1)-S(1) # 1	102.38(11)
Ag(1)-P(1)	2.4251(12)	P(1)-Ag(1)-S(1) # 1	120.14(4)
Ag(1)-S(1) # 1	2.5787(14)	N(1)-Ag(1)-S(2) # 1	81.60(8)
Ag(1)-S(2) # 1	2.6583(12)	P(1)-Ag(1)-S(2) # 1	133.92(4)
Ag(2)-N(2)	2.410(4)	S(1) # 1-Ag(1)-S(2) # 1	93.06(4)
Ag(2)-P(2)	2.4963(12)	N(2)-Ag(2)-P(2)	92.67(8)
Ag(2)-S(2) # 1	2.5541(13)	N(2)-Ag(2)-S(2) # 1	128.10(10)
Ag(2)-S(1)	2.6223(12)	P(2)-Ag(2)-S(2) # 1	122.29(4)
Ag(1)-N(1)	2.414(4)	N(2)-Ag(2)-S(1)	100.15(10)
Ag(2)-N(2)	2.410(4)	P(2)-Ag(2)-S(1)	105.38(4)
N(1)-C(32)	1.283(5)	S(2) # 1-Ag(2)-S(1)	104.84(4)
N(2)-C(39)	1.303(5)	N(2)-Ag(2)-Ag(1)	177.84(9)
N(1)-C(26)	1.414(5)	P(2)-Ag(2)-Ag(1)	86.20(3)
N(2)-C(33)	1.418(5)		
S(1)-C(32)	1.731(5)		
S(2)-C(39)	1.717(5)		

1 - $X + 1/2, Y - 1/2, Z$ # 2 - $X + 1/2, Y + 1/2, Z$

图 2 $[\text{Ag}_4(\text{N,S:mbo})_4(\mu\text{-dppm})_2]_n$ 的无限链状结构图

$\text{mnt})_2]^{[3]}(0.2526(4)\text{ nm})$ 短,比在 Ag 为平面三角形的 $[\text{Ag}_2(\text{OAc})_2(\text{dppm})]_2^{[17]}(0.2377(4)\text{ nm})$ 和 $[\text{Ag}_2(\text{dppm})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[18]}(0.2434(5)\text{ nm})$ 长. 配合物 Ag-S 的平均键长为 $0.2603(13)\text{ nm}$,与在 $[\text{Ag}_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-i-mnt})_2]^{[3]}(0.2602(3)\text{ nm})$ 中极为接近. Ag-N 的平均键长为 $0.2412(4)\text{ nm}$,比在四面体构型的 $[\text{Ag}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)]_n(0.2306(6)\text{ nm})$ 和三角双锥构型的 $[\text{Ag}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)]_n^{[19]}(0.2333(2)\text{ nm})$ ($\text{L}_1 = 1,3\text{-bis}(2\text{-pyridylsulfanylmethyl})\text{benzene}$, $\text{L}_2 = 1,3\text{-bis}(2\text{-pyridylsulfanylmethyl})\text{benzene}$)均长,说明 Ag-N 的成键作用较弱. 由此可知,金属原子、配位数、配位

构型及配体等因素都可能影响配合物的 M—P, M—S, M—N 键长. 标题配合物分子间的苯环中心的最短距离为 0.5613 nm, 排除了 $\pi \cdots \pi$ 作用的可能. 如前所述, 虽然文献中有 $Co^{[4]}$ 和 $Sn^{[8-10]}$ 的类似配合物, 但磷硫混合的银聚合物极少见.

3.3 配体 Hmbo 与金属的配位方式

迄今为止, 已发现含 N, S 供电子基团的 Hmbo 配体与金属的配位方式有 3 种: 单齿—N (3A)^[12,13]、单齿—S(3B)^[8-10,11]、双齿—N, S(3C)^[8-10,12,13], 如图 3 所示.

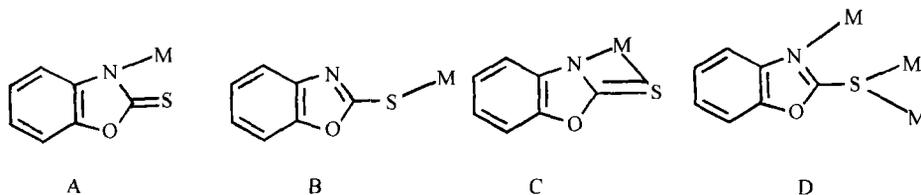


图 3 Hmbo 与金属 M 的配位方式

标题配合物中 Hmbo 与金属以 3D 这种前人未报道过的新配位方式成键. 结果表明: 有机磷的介入不仅能够改变巯基配体对金属的键合方式, 而且往往有利于形成巯基桥联多核金属原子簇合物, 然而至今尚不能有规律的预测 Hmbo 在过渡金属配合物中的配位方式. 因此, 系统研究磷硫混配化合物的结构规律, 探讨其结构与性能的关系显得极为必要, 同时对了解分子内乃至分子间的协同效应亦有重要意义.

参 考 文 献

- 1 Wei G W, et al. Stereochemistry of mixed thiolate and ditertiary phosphine Cobalt(II) complexes. Crystal structure of $[Co\{Ph_2P(CH_2)_3PPh_2\}(SPh)_2]$ and $[Co\{Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2\}(SPh)_2]$. J Chem Soc Dalton Trans, 1991, (11): 3145
- 2 Kang B S, et al. Integrity and structural characteristics of the M6E8 core and the syntheses and structures of $[Co_6S_8(PR_3)_6]^{n+}$. J Cluster Sci, 1999, 10(3): 429
- 3 Su W P, et al. A tetranuclear silver complex with dppm and i-mnt ligands. Synthesis and structural characterization of $[Ag_4(\mu-dppm)_4(\mu_4-i-mnt)_2] \cdot 0.5DMF$ (i-mnt = 2,2-dicyano-1,1-ethylenedithiolate; dppm = bis(diphenylphosphino)methane). Inorg Chim Acta, 1998, 267(2): 313
- 4 Kang B S, et al. Syntheses and X-ray structural characterization of phosphine Cobalt(II) complexes with 2-mercaptobenzothiazole. Polyhedron, 1997, 16(10): 1731
- 5 Lobana T S, et al. Metal-heterocyclic thione interactions. 12. Heterocyclic 2-thiolates of Platinum(II) and Palladium(II): the crystal structures of first examples of cis- $[M(\eta^1-S\text{-pyridine-2-thiolato})_2(L-L)]$ $\{M = Pt, Pd, L-L = 1,2\text{-bis(diphenylphosphino)ethane; } M = Pt, L-L = 1,2\text{-bis(diphenylphosphino)ethene}\}$ complexes. Polyhedron, 2000, 19(8): 899
- 6 Thomas M S, et al. Synthesis characterisation and stability of mixed aryldichalcogenide bis(diphenylphosphino)ethanenickel(II) complexes. X-ray structure of $Ni(dppe)(SeC_6H_4S)$. Polyhedron, 1999, 18(21): 2803
- 7 Jarret P S, et al. Amphiphilic bis(thiolato)-nickel(II), Palladium(II) and Platinum(II) complexes with diphosphine or phosphinoarsine ligands. J Chem Soc, Dalton Trans, 1993, (12): 1863
- 8 Susperregui J, et al. Synthesis, structure and trypanocidal activity of dibutyltin derivatives of 2-mercaptobenzoxazole and 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole. J Organomet Chem, 1998, 556(1-2): 105
- 9 Susperregui J, et al. Synthesis and evaluation of the in vivo trypanocidal activity of water soluble organotin compounds. Eur J Med

- Chem, 1999, 34(7-8): 617
- 10 Moura C V R, et al. Syntheses and spectra of triphenyltin heteroarene-thiolates crystal structures of triphenyltin 1-methyltetrazole-5-thiolate and triphenyltin benzoxazole-2-thiolate. *Polyhedron*, 1999, 18(23): 2961
 - 11 Vicente J, et al. Complexes with S-donor ligands. Part 2. Synthesis of anionic bis(thiolato)gold(1) complexes. Crystal structure of $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Au}(\text{SR})_2](\text{R} = \text{benzoxazol-2-yl})$. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1994, (21): 3183
 - 12 Armstrong D R, et al. Lithiation and dethiacarbonylation of a heterocyclic thioamide $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot (\text{C}=\text{S})\text{NH}$ by reaction with solid Li_2S in the presence of hexamethylphosphoramide: synthesis and crystal structure of $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot (\text{C}=\text{S})\text{NLi} \cdot \text{HMPA}]_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2)$. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1992, (20): 1492
 - 13 Armstrong D R, et al. The stabilisation of water as a ligand in lithiated hydrogen bonding in the structures of the aquo complexes $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot (\text{C}=\text{S}) = \text{N}(\text{Li}(\text{HMPA}(\text{H}_2\text{O}))_2]$ and $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot (\text{C}=\text{S}) = \text{N}(\text{Li} \cdot \text{HMPA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chim Acta*, 1991, 185(2): 163
 - 14 Su C Y, et al. Formation of mono-, bi-, tri-, and tetranuclear Ag(1) complexes of C3-symmetric tripodal benzimidazole ligands. *Inorg Chem*, 2000, 39(21): 4843
 - 15 Su C Y, et al. A novel $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ cluster with multiple F...F interactions: Crystal structure of a self-assembled trinuclear Ag(I) complex with tripodal ligand tris(2-benzimidazolylmethyl)amine. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2000, (12): 1831
 - 16 Yam V W W. The first series of luminescent (4-chalcogenido)silver(1) clusters. *Inorg Chem*, 1996, 35(18): 5116
 - 17 Neo S P, et al. Solid-state tetramer vs solution-state dimer. Reinvestigation of $[\text{Ag}_2(\text{OAc})_2(\text{dppm})]_2$ and its dppm addition product $[\text{Ag}(\text{OAc})(\text{dppm})]_2(\text{dppm} = \text{PPh}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$. *Inorg Chem*, 1995, 34(2): 520
 - 18 Hong M C, et al. Syntheses, structures and spectroscopic properties of $[\text{Ag}(\text{dppm})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Ph})]_2$ and $[\text{Ag}_2(\text{dppm})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron*, 1997, 16(11): 1957
 - 19 Hartshorn C M, et al. Metallosupramolecular silver complexes of bis- and tetrakis(2-pyridylsulfanylmethyl)benzenes. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1998, (23): 3935