

含双二苯基膦甲烷铜(I)配合物的研究进展

刘应凡¹ 谢青^{**2} 朱雁² 杨瑞娜^{*2} 邢利平¹ 金斗满³

(¹河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002)

(²河南化学研究所, 郑州 450002)

(³南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文概述了含双二苯基膦甲烷铜(I)配合物的化学进展, 总结了配合物的合成方法: 置换法、还原法、电化学方法和直接加成法, 全面论述了双核、三核、多核和异核配合物的结构特征, 探讨了该类配合物的重要荧光性质。

关键词: 铜 双二苯基膦甲烷 配合物

分类号: O614.121

有机膦配体, 如 PPh_3 、 PMe_3 、 $\text{dppm}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 和 $\text{dppe}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ 等, 在许多领域已经广泛使用, 过渡金属催化剂利用含磷化合物作辅助配体, 促进了磷化合物的研究和应用。膦配体在现代配位化学中有着重要作用^[1], 这些配体容易合成, 且随磷原子上取代基和骨架长度的改变, 其电子、立体效应也不同, 它们能束缚许多低价态的过渡金属, 常被用来合成稳定的单核、双核和多核有机金属化合物以及形成某些均相催化剂的中间体。

近年来各种膦桥过渡金属配合物由于其特殊的结构、新奇的反应性能及催化行为^[1-3], 受到普遍关注, 已成为配位化学和有机金属化学的重要研究内容。四电子供体双二苯基膦甲烷(dppm)适宜在近距离内与两个金属原子同时配位, 易形成八员环的二聚体 $\text{M}_2\text{P}_4\text{C}_2$, 是桥联两个低氧化态过渡金属的最佳选择之一。自 1983 年 Puddephatt 作了关于 dppm 的评论之后^[2], 出现了许多新的研究方法, 制备出大量含 dppm 配合物。铜元素是人体必需的微量元素, 它在细胞毒素研究和抗肿瘤行为的研究中起着越来越重要的作用。铜(I)配合物由于其变化奇异的结构、性质及配位数而引起化学工作者的广泛兴

趣^[2b]。由于 $\text{Cu}_2(\text{dppm})_2$ 框架结构的配位不饱和性, 仍需单齿或双齿配体参加配位, 这正是 $\text{Cu}_2(\text{dppm})_2$ 类配合物特殊的成键、反应性和催化性的主要原因。这种附加配体不仅影响金属离子的配位构型而且影响 $\text{Cu}_2(\text{dppm})_2$ 的框架结构, 同时 dppm 能够稳定多核配合物。

含 dppm 的铜(I)配合物主要包括双核、三核、多核结构, 往往形成中心空腔, 为小分子的插入和配合物的催化活化行为提供了可能性。这类配合物多数具有荧光特征, 因此研究含 dppm 铜(I)配合物的合成及结构为寻找发光材料开辟新的选择途径。

1 配合物的合成方法

含 dppm 铜(I)配合物的常用合成方法有置换法、还原法、电化学方法及直接加成法, 表 1 给出了部分配合物的制备方法。

1.1 置换法

这种方法是弱配位基团如 NO_3 、 MeCN 、 $\text{dmcn}[(\text{CH}_3)_2\text{NCN}]$ 等被其它物质取代而形成新的配合物。

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$ 与 Na_2S 反应

收稿日期: 2001-09-10。收修改稿日期: 2001-11-09。

国家自然科学基金资助项目(No. 29871009)和河南省杰出青年基金(No. 9910)及河南省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: yangrn@371.net

** 现在国家林业局泡桐研究中心工作。

第一作者: 刘应凡, 男, 33 岁, 硕士生; 研究方向: 配位化学。

表 1 铜(I)配合物的合成方法
Table 1 Synthetic Methods of Copper (I) Complexes

complex	method	solvent	ref.
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-S})](\text{PF}_6)_2$	replacement	MeOH, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	[3]
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-S})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	replacement	MeOH, CH_2Cl_2	[4]
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-Se})](\text{PF}_6)_2$	replacement	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	[6]
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})](\text{BF}_4)$	addn.	THF	[7]
$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})_3](\text{BF}_4)$	replacement	CH_3OH , CH_2Cl_2	[8]
$[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3(\text{C}\equiv\text{CPh})_2](\text{BF}_4)$	replacement	KOH	[9]
$[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3(\mu\text{-OH})](\text{BF}_4)_2$	replacement	CH_3OH	[10]
$[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$	reduction	CH_3OH	[12]
$[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{tfac})_2]$	reduction	CHCl_3 , THF	[14]
$[\text{Cu}_2(6\text{-}^i\text{BuSidmepyS})_2(\text{dppm})_2]$	electrochemical	CH_3CN	[15]
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_4(\text{dppm})_2]$	electrochemical		[16]
$[\text{Cu}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{dppm})_2]_4\text{MeCN}$	addn.		[17]
$[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2\text{CuCl}]$	addn.	CH_2Cl_2	[19]
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2](\text{BF}_4)_2$	addn.	CH_2Cl_2	[21]
$[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$	replacement	MeOH, C_6H_6	[23]
$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-dppm})_3](\text{BF}_4)$	replacement	THF, CH_2Cl_2	[30]
$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-C}\equiv\text{C}^i\text{Bu})_3(\text{dppm})_3](\text{PF}_6)_2$	replacement	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	[34]
$[\text{WS}_4\text{Cu}_5(\text{dppm})_5](\text{PF}_6)$	addn.	CH_2Cl_2	[41]

生成 $[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-S})](\text{PF}_6)_2$ ^[3]。而 $[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-S})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[4] 是在 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{NO}_3)]_2$ ^[5] 的 MeOH/ CH_2Cl_2 溶液中加入 NH_4PF_6 和 CS_2 而制得。向 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$ 的丙酮溶液中加入 Li_2Se 生成 $[\text{Cu}_4(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-Se})](\text{PF}_6)_2$ ^[6]。

Josefina^[7] 向 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ 的 THF 溶液里加入双齿配体 L-L 的钠盐, 通过置换反应制备 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-L-L})]^+$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-L-L})_2]^+$ [L-L: mpyo(6-methylpyridin-2-olate), dm-pz(3, 5-dimethylpyrazolate), (*p*-MeC₆H₄)₂N₃, O₂CMe] 共 8 种配合物。

在不同条件下, 通过置换反应可制备组成各异的配合物(图 1), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{NCMe})_2](\text{BF}_4)_2$ 的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 溶液中, 加入 $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ 与 KOH 摩尔比为 1:2 时制得 $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{dppm})]_4$; 二者摩尔比为 3:4 制得 $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})_3](\text{BF}_4)_2$; 改变溶剂为 THF, 则生成 $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-dppm})_3](\text{BF}_4)_2$, 加过量的 $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ 则得 $[\text{Cu}_3(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\mu\text{-dppm})_3](\text{BF}_4)_2$ ^[8,9]。可见, 反应物间的比例大小和溶剂的差异决定产物的组成。

有些反应能够可逆进行, $\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmcn})_3(\text{BF}_4)_2$ 在二氯甲烷和热甲醇中搅拌生成 $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3(\mu\text{-OH})](\text{BF}_4)_2$ ^[10]。 $[\text{Cu}_3(\text{dppm})_3(\mu\text{-OH})](\text{BF}_4)_2$ 的 CH_2Cl_2 溶液中加入 HBF_4 、dmcn 制得 $[\text{Cu}_2$

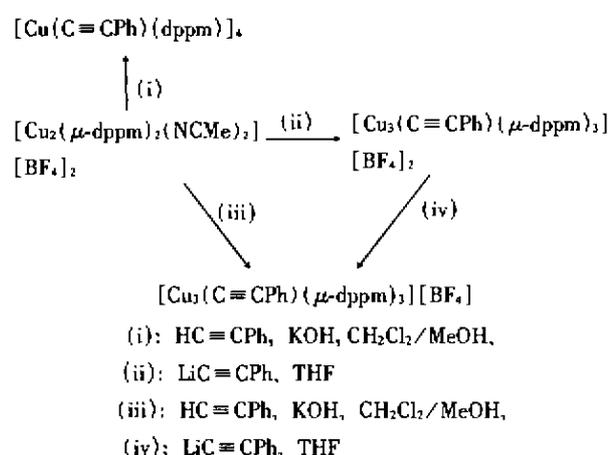


图 1 反应条件对置换反应的影响

Fig. 1 Influence of the reactive condition on replacement reaction

$(\text{dppm})_2(\text{dmcn})_3](\text{BF}_4)_2$ 。 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{NO}_3)]_2$ 通过置换反应制得^[11], 而 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ 则通过还原法制备^[12]。

许多含 dppm 的配合物都是利用置换法制得的, 一些结构奇异的配合物也常利用此法制备。

1.2 还原法

这种方法是利用有机膦配体的还原性和配位性, 将铜(II)化合物直接与 dppm 反应生成铜(I)配合物, 产物常被用作底物, 进而合成出更多具有特殊结构和性质的配合物。

在热甲醇溶液中用 dppm 还原硝酸铜, 制得配

合物 $\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{NO}_3)_2$ ^[12]。

溴化铜的热乙醇溶液中加入 dppm, 生成 $[\text{Cu}(\text{dppm})\text{Br}]_3$ ^[13]。

dppm 加入 $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$ 丙酮溶液中, 生成 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{tfac})_2]$ ^[14]。(tfac: 2- 噻吩甲酰三氟丙酮)。

此外, 我们利用 dppm 直接还原硫酸铜、甲酸铜和乙酸铜制备了化合物 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{SO}_4)]$ 、 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{HCOO})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 。

利用此方法制备的 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{SO}_4)]$ 、 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{HCOO})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 等配合物由于中心形成空腔和配体的不饱和性很易发生加成反应。

1.3 电化学法

这种方法是依靠金属和配体在电极上发生电化学反应生成配合物, 通常 Pt 为阴极, Cu 为阳极, 在一定电压下, Cu 氧化成 Cu^+ , Cu^+ 与配体形成配合物, 同时电解液中有氢气产生。该方法往往一步进行, 配合物纯度较高。

Perez-Lourido^[15]在氮气气氛、20V 的电压下电解 CH_3CN 和 6-^tBuSi-dmepySH(6-叔丁基双甲基硅吡啶硫醇) 制得 $[\text{Cu}(6\text{-}^t\text{BuSidmepyS})]$ 、 $[\text{Cu}(6\text{-}^t\text{BuSidmepyS})_2]$ 的 CH_3CN 溶液加入 dppm 得双核晶体 $[\text{Cu}_2(6\text{-}^t\text{BuSidmepyS})_2(\text{dppm})_2]$ 。

Tuck^[16]电解 CH_3CN 、 Et_4NClO_4 、dppm 和 RSH $[\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7]$ 溶液, 生成 $[(\text{CuSR})_2 \cdot \text{dppm}]$; 电解 CH_3CN 、 PPh_2H 和 dppm 溶液, 得四核 $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{dppm})_2]$ ^[17]。在 24V 电压下, 电解 $\text{Cl}_4\text{C}_6(\text{OH})_2$ (3, 4, 5, 6-tetracatechol) 和 dppm 溶液, 生成 $\text{Cu}_2[\text{OC}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2](\text{dppm})_2$ ^[18]。

电化学方法要在惰性气氛下进行, 通过此法制备一些结构简单的配合物。

1.4 直接加成法

这种方法是一价铜盐或配合物与配体(包括小分子)直接发生加成反应。

$(\text{CuSC}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{dppm}$ 溶解在 CS_2 溶液中生成 $[\text{CuS}_2\text{CSC}_5\text{H}_{11} \cdot \text{dppm}]$ ^[16]。 $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ 的 CH_2Cl_2 溶液中加入 CuCl 生成 $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2\text{CuCl}]$ ^[19]。

$\text{Ru}_3(\text{dppm})_2(\text{CO})_8$ 的 CH_2Cl_2 溶液加入 $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$, 得 $[\text{Ru}_3(\mu\text{-dppm})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Cu}(\text{NCCH}_3)_4)]$ $[\text{BF}_4]$ ^[20]。

dppm 的 CH_2Cl_2 溶液加等摩尔 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ 生成 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ ^[21]; dppm 过量

则生成 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_3][\text{BF}_4]_2$ ^[21]。

含 dppm 的配合物制备往往并不局限某种方法, $[\text{Cu}(\text{dppm})(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$ 通过置换法合成^[23], 而 $[\text{Cu}(\mu\text{-dppm})(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[22] 则使 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ 与 dppm 先加成, 后用 phen(1, 10-phenanthroline) 置换制得。 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmcn})_3](\text{BF}_4)_2$ 和 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmcn})_2\text{ClO}_4](\text{ClO}_4)$ ^[10] 等配合物都是以 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ 或 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{ClO}_4$ 为原料通过类似方法制得。

另外我们以金属铜粉作为起始原料, 制备了 β -二酮铜(I)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_2]$ ^[24]。

2 配合物的结构

表 2 给出了几种典型的含 dppm 铜(I)配合物的结构数据, 从中可以看出与 Cu(I)配位的大多含 S、P、N 等杂原子, 配位构型有四面体、平面三角形等。

2.1 双核配合物的结构

一般说来双核配合物金属上的磷原子多呈反-反排列, 桥联配体如此排布可使磷上的取代基尽可能地远离, 而使空间位阻最小。除反-反排布外, 还有顺-顺排布和顺-反排布。后两种排布形式很少见。在反-反排布中当桥上两配位原子相同时还存在四种不同的几何构型(图 2)。其中面对面型的可塑性最大, 典型的这类化合物金属-金属之间无键联。边靠边型的金属之间直接键联, 该类双核物上增加一或两个桥式配体就构成 A 或双 A- 框架, A- 框架金属间可以成键^[24b]。

$\text{C}_2\text{P}_4\text{M}_2$ 环一般采用船式构象^[24c], 可使磷上苯环的空间位阻最小, 图 3(A) 显示配合物 $\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\mu_2\text{-dmcn})(\text{dmcn})_2$ 的八元环 $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{C}_2$ 的船式构象, 有少数采用椅式构象, 图 3(B) 表明了 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmcn})_2(\mu_2\text{-OCIO}_3)](\text{ClO}_4)$ 的八元环椅式构象, 是由于 ClO_4 中的氧原子和八元环上的亚甲基与苯环上的氢形成氢键^[11]。

大多数双核配合物具有边对边(A)或 A 框架(B、C、D)结构^[7, 10](图 4), 其中(A)、(B)、(C)、(D)分别为 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\eta^1\text{-ONO}_2)_2]$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\mu_2\text{-dmcn})(\text{dmcn})_2](\text{BF}_4)_2$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmcn})(\mu_2\text{-Cl})](\text{Cl})$ 和 $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{dmcn})_2(\mu_2\text{-OCIO}_3)](\text{ClO}_4)$, (B)、(C)和(D)分别存在 Cu-N-Cu、Cu-Cl-Cu 和 Cu-O-Cu 第三桥, Cu...Cu 距离分别为 3.170(4)、3.143(2)、3.293(1)和 3.424(5)Å, 可见双核配合物

表 2 铜(I)配合物的结构数据

Table 2 Structure Data of Copper (I) Complexes

complex	space group	configuration	Cu-Cu/Å	ref.
[Cu ₂ (μ-dppm) ₂ (μ-S)](PF ₆) ₂	C ₂ /c	CuPS	2.869(1) ~ 3.128(1)	[3]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (dmen)(μ-Cl)](Cl)	P ₂ /n	CuClN	3.293(1)	[10]
[Cu(dppm)(NO ₃) ₂]	C ₂ /c	CuPN	3.170(4)	[12]
[Cu(dppm)Br] ₂	P ₂ /c	CuPN	3.043(6) ~ 3.255(5)	[13]
[Cu ₂ (PPh ₃) ₄ (dppm) ₂]	P ₁ ⁻	CuP	3.106(2)	[17]
[Cu ₂ (OC ₆ Cl ₃ (OH) ₂ (dppm) ₂]	P ₁ ⁻	CuOP	2.946(1)	[18]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (phen) ₂](PF ₆) ₂	P ₂ /c	CuPN	4.742(2)	[22]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (O ₂ CCH ₃) ₂]BF ₄	P ₁ ⁻	CuPO	2.7883(11)	[25a]
[CuS ₂ CTdppm] ₂	P ₆ cn	CuSP	3.246(3)	[26]
[Cu(O ₂ CPh)dppm] ₂ · H ₂ O	P ₂ /n	CuOP	2.994(2)	[28]
[Cu ₂ (μ ₃ -η ³ -C≡C ^t Bu) ₂ (μ-dppm) ₂ (μ-Cl)](PF ₆)	P ₂ /n	CuPClC	2.754(2) ~ 2.927(2)	[31a]
[Cu ₂ (μ ₃ -η ³ -C≡C ₆ H ₄ Cl) ₂ -4-(μ-η ³ -C≡NC ₆ H ₄ CH ₃ -4) ₂ (μ-dppm) ₂](BF ₄) ₂	P ₂ /n	CuCP	2.497(2) ~ 3.294(2)	[32]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (OH)](BF ₄) ₂	P ₁ ⁻	CuPO	3.120(2) ~ 3.322(2)	[33]
[Cu ₂ (μ ₃ -η ³ -C≡C ^t Bu)(dppm) ₂](PF ₆) ₂	P ₁ ⁻	CuPC	2.910(1) ~ 3.175(1)	[34]
[Cu ₂ (μ ₃ -dppm) ₂ (μ-PPh) ₂](BF ₄) ₂	C ₂ /c	CuP	2.8225(9) ~ 3.4451(1)	[37b]

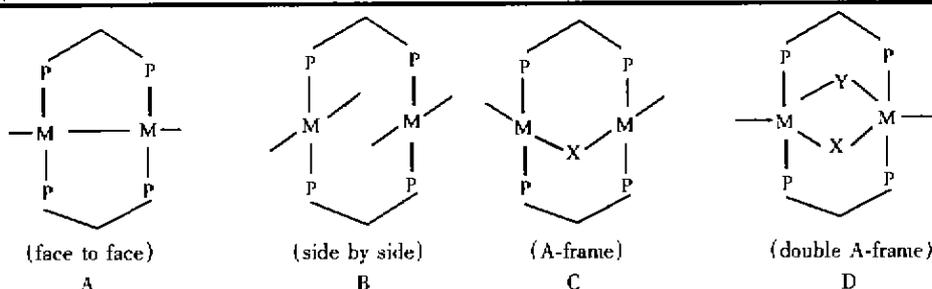


图 2 双核配合物的几何构型

Fig. 2 Configuration of binuclear complexes

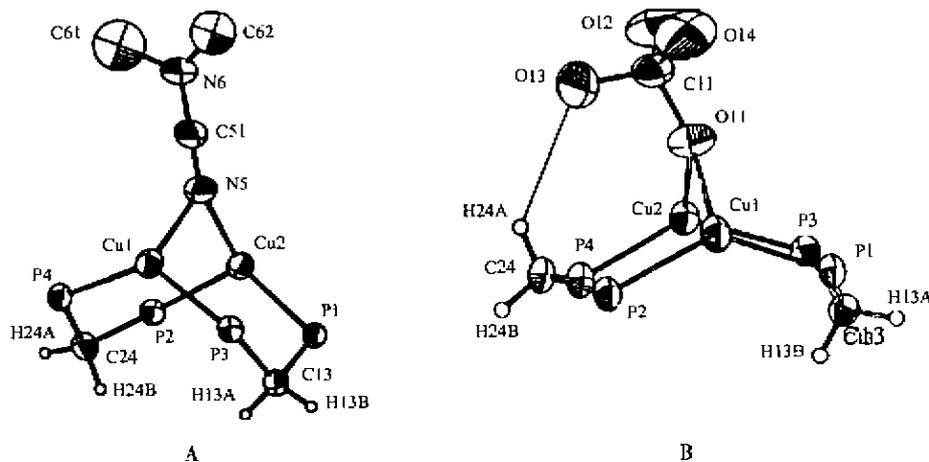


图 3 Cu₂P₂C₂ 的船式构象(A)和椅式构象(B)

Fig. 3 View of Cu₂P₂C₂ ring showing boat(A) and chair(B) conformation

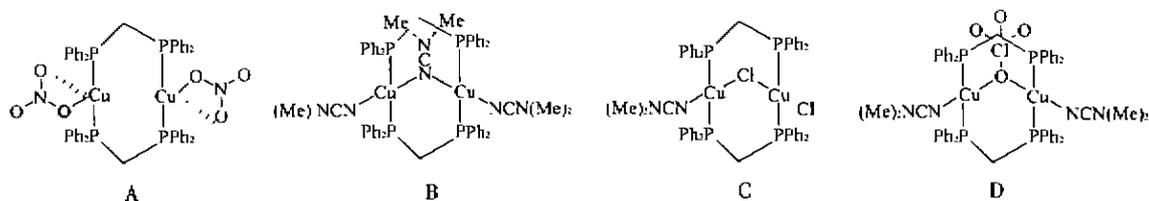


图 4 边对边(A)和A框架(B,C,D)实例

Fig. 4 Examples of side by side(A) and A-frame (B,C,D)

一般比三核配合物 Cu...Cu 间距大^[25a], 后者比前者更稳定。

双核 [Cu₂(dppm)₂(2, 2'-bipy)₂](NO₃)₂^[25b] 结构符合图 2B 构型, 两个铜离子由桥式 dppm 配体连接成八员环 Cu₂P₄C₂, 每个铜离子由 P₂N₂ 构成四配位构型, Cu...Cu 距离 [4.638(3) Å] 明显长于铜-铜金属键键长 [2.483(5) ~ 2.674(5) Å], 类似有 [Cu₂(dppm)₂(phen)₂](PF₆)₂^[22], [Cu₂(dppm)₂(C₆H₃F₃O₂S)₂]·THF (C₆H₃F₃O₂S 为 2-噻吩甲酰三氟丙酮) 的中心铜离子由磷和氧原子构成变形四面体结构^[24a], [CuS₂CTdppm]₂ 的铜离子则由磷和硫原子构成四面体配位结构^[26], 而 [Cu₂(dppm)₂(O₂CCH₃)]BF₄ 的中心铜离子具有三配位的准平面三角形结构^[27]。

由于氢键形成使配合物更稳定, 如 Cu₂[OC₆Cl₄(OH)]₂(dppm)₂ 的内部 O(2) 和 O(4) 与 H 原子形成氢键^[18](图 6)。上述双核配合物都具有八员环, 中心铜离子是四配位四面体构型或三配位的平面三角形结构。

有少数不含八元环, [Cu₂(6-^tBuSidmepyS)₂(dppm)₂] 结构如图 5, 一个 dppm 单齿配位, 另一个以双齿桥联配位^[15]。[Cu₂(μ-HL)₂(μ-dppm)(η¹-dppm)₂](H₂L¹ = 8-mercaptotheophylline) 的两个 dppm 之一采用 η² 桥式, 另一则以 η¹ 末端配位^[29]。

利用置换法和直接合成法分别制得异构体 [Cu₂(dppm)₂(μ-η¹-ONO₂)₂] 和 [Cu₂(dppm)₂(μ-η¹-η²-O₂NO)] NO₃, 前者两个 NO₃⁻ 分别与两个铜离子成键, 后者仅一个 NO₃⁻ 与两个铜离子键合且易被其它

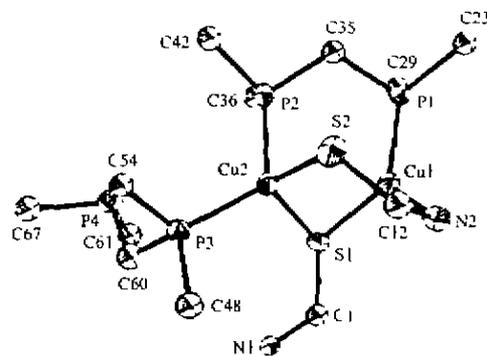


图 5 [Cu₂(6-^tBuSidmepyS)₂(dppm)₂] 的结构
Fig. 5 Structure of [Cu₂(6-^tBuSidmepyS)₂(dppm)₂]

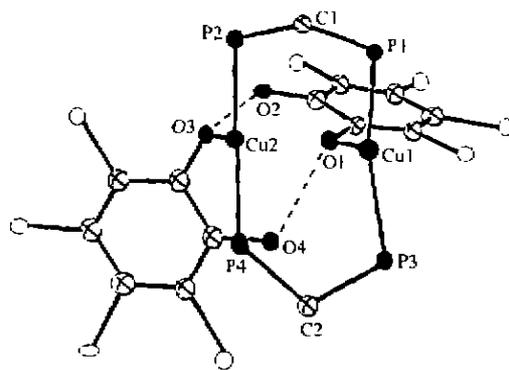


图 6 Cu₂[OC₆Cl₄(OH)]₂(dppm)₂ 的结构
Fig. 6 Structure of Cu₂[OC₆Cl₄(OH)]₂(dppm)₂

基质取代。

2.2 三核配合物

Josefina Diez^[30], Yam^[31a] 和我们^[31b, c] 报道了一系列三核铜配合物(表 2), 其框架形式如图 7A 所示。这个结构明显适合 (1) μ₃-η¹-C≡CR(图 7B), (2) 双

表 2 铜(I)配合物的结构数据

Table 2 Structure Data of Copper (I) Complexes

complex	space group	configuration	Cu-Cu/Å	ref.
[Cu ₂ (μ-dppm) ₂ (μ-S)](PF ₆) ₂	C2/c	CuPS	2.869(1) ~ 3.128(1)	[3]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (dmten)(μ-Cl)(Cl)]	P2 ₁ /n	CuClN	3.293(1)	[10]
[Cu(dppm)(NO ₃) ₂]	C2/c	CuPN	3.170(4)	[12]
[Cu(dppm)Br] ₂	P2 ₁ /c	CuPN	3.043(6) ~ 3.255(5)	[13]
[Cu ₂ (PPh ₂) ₂ (dppm) ₂]	P $\bar{1}$	CuP	3.106(2)	[17]
[Cu ₂ [OC ₆ Cl ₄ (OH)] ₂ (dppm) ₂]	P $\bar{1}$	CuOP	2.946(1)	[18]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (phen) ₂](PF ₆) ₂	P2 ₁ /c	CuPN	4.742(2)	[22]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (O ₂ CCH ₃)]BF ₄	P $\bar{1}$	CuPO	2.7883(11)	[25a]
[CuS ₂ CTdppm] ₂	P _{ccn}	CuSP	3.246(3)	[26]
[Cu(O ₂ CPh)dppm] ₂ ·H ₂ O	P2 ₁ /n	CuOP	2.994(2)	[28]
[Cu ₂ (μ ₃ -η ¹ -C≡C ^t Bu) ₂ (μ-dppm) ₂ (μ ₃ -Cl)](PF ₆) ₂	P2 ₁ /n	CuPCLC	2.754(2) ~ 2.927(2)	[31a]
[Cu ₂ (μ ₃ -η ¹ -C≡CC ₆ H ₄ CH ₃ -4)-(μ-η ¹ -C≡NC ₆ H ₄ CH ₃ -4) ₂ (μ-dppm) ₂](BF ₄) ₂	P2 ₁ /n	CuCP	2.497(2) ~ 3.294(2)	[32]
[Cu ₂ (dppm) ₂ (OH)](BF ₄) ₂	P $\bar{1}$	CuPO	3.120(2) ~ 3.322(2)	[33]
[Cu ₂ (μ ₃ -η ¹ -C≡C ^t Bu)(dppm) ₂](PF ₆) ₂	P $\bar{1}$	CuPC	2.910(1) ~ 3.175(1)	[34]
[Cu ₂ (μ ₃ -dppm) ₂ (μ-PPPh)](BF ₄) ₂	C2/c	CuP	2.8225(9) ~ 3.4451(1)	[37b]

$\mu_3-\eta^1-C\equiv CR$ (图 7C), (3) $\mu_3-\eta^1-C\equiv CR$, μ_3-Cl (图 7C) 作为配体。由于 $Cu_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CR)$ 是缺电子体系, $Cu_3(\mu-dppm)_3$ 很明显可作为一般三核配合物的模板, 该类化合物在三个铜上或下方形成空腔。

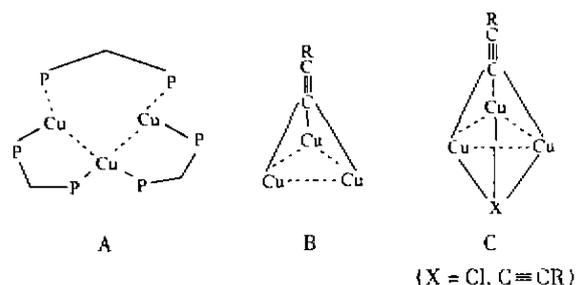


图 7 三核配合物的几何构型

Fig. 7 Configuration of trinuclear complexes

$[Cu_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CPh)_2(\mu-dppm)_3][PF_6]^{181}$ 的结构如图 8, 符合图 7 C 框架, $C\equiv CPh$ 以 μ_3 形式桥联三个铜离子, 每个铜离子均为四面体配位构型。类似有 $[Cu_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CPh)_2(\mu-dppm)_3][BF_4]^{191}$ 和 $[Cu_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-Br)_2]^+$, 后者两个溴原子以 μ_3 形式桥联三个铜离子^[10, 13]。

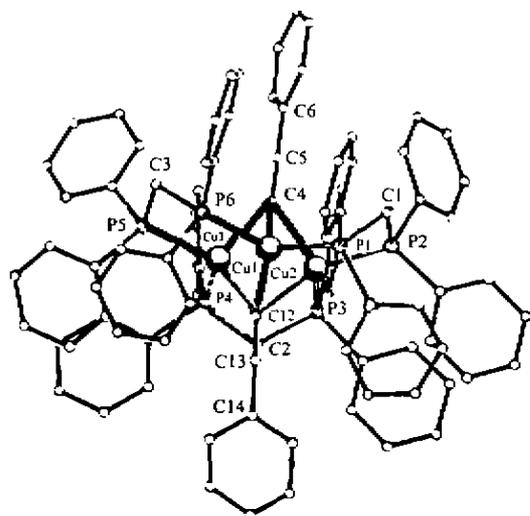


图 8 $[Cu_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CPh)_2(\mu-dppm)_3]^+$ 的结构

Fig. 8 Structure of $[Cu_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CPh)_2(\mu-dppm)_3]^+$

Josefina Diez 首次报道了含异氰配体的配合物如 $[Cu_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CC_6H_4CH_3-4)_2(\mu-\eta^1-C\equiv NC_6H_4CH_3-4)_2(dppm)_3][BF_4]_2$, $C\equiv CC_6H_4CH_3-4$ 以 μ_3 桥联三个铜离子, 而 $C\equiv NC_6H_4CH_3-4$ 则以 $\mu-\eta^1$ 桥联两个铜离子^[33]。

三核 $[Cu_3(dppm)_3(OH)][BF_4]_2^{1331}$ 的结构(图 9) 似王冠, OH^- 以单帽 μ_3 形式桥联三个铜离子, 铜离子均三配位, $[BF_4]^-$ 位于空腔处, F 原子与 Cu 离子

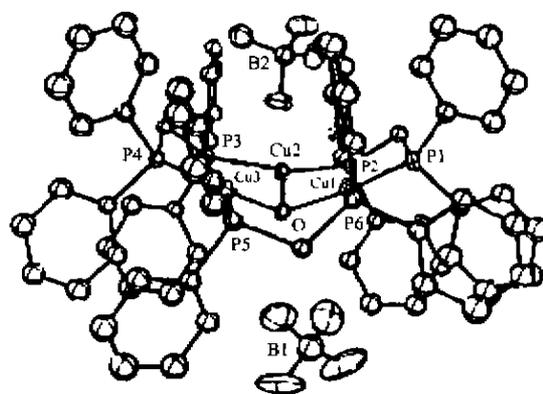


图 9 $[Cu_3(dppm)_3(OH)][BF_4]_2$ 的王冠结构

Fig. 9 Crown arrangement of $[Cu_3(dppm)_3(OH)][BF_4]_2$

有微弱的作用 ($Cu\cdots F$ 的平均键长为 $0.2888nm$), $Cu\cdots Cu$ 距离为 $3.120(2) \sim 3.322(2) \text{ \AA}$, 说明不存在金属键。 $[Cu_3(dppm)_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CBu^t)][BF_4]_2^{1341}$ 和 $[Cu_3(dppm)_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CPh)][BF_4]_2^{1351}$ 结构与此类似。

2.3 多核配合物

多核物常常呈现复杂的结构, 如马鞍型、笼状结构^[35h, c]等。

四核 $[Cu_4(\mu-dppm)_4(\mu-S)](PF_6)_2 \cdot CH_2Cl_2^{141}$ 结构(图 10) 呈现马鞍型, 四个铜离子共面, dppm 位于铜平面的上下方, 减少了配体间的排斥。配合物 $[Cu_4(\mu-dppm)_4(\mu-S)](PF_6)_2^{131}$, $[Cu_4(\mu-dppm)_4(\mu-Se)](PF_6)_2^{161}$, $[Cu_4(dppm)_4(CS_2)_2]^{1361}$, $[Cu_4(\mu-dppm)_4(\mu_3-\eta^1\eta^2C\equiv C)](BF_4)_2^{137a1}$ 和 $[Cu_4(\mu-dppm)_4(\mu_3-PPh)](BF_4)_2^{137b1}$ 的结构与上述类似。利用吡啶-2, 6-二羧酸 ($C_5H_4NO_4$) 为桥式联结构得另一四核配合

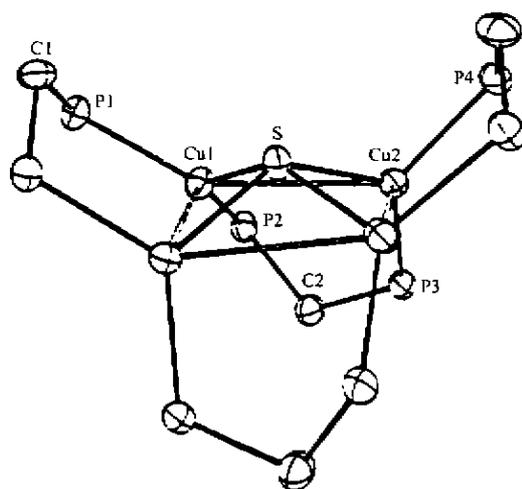


图 10 $[Cu_4(dppm)_4(\mu-S)]^{2+}$ 的结构

Fig. 10 Structure of $[Cu_4(dppm)_4(\mu-S)]^{2+}$

物 $[\text{Cu}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{dppm})_4](\text{NO}_3)_2$ ^[35], 2, 6-二羧酸吡啶分别通过 O 和 N 原子与铜离子配位, 每个铜离子分别由来自不同 dppm 的两个 P 原子和 2, 6-二羧酸吡啶的 O 或 N 原子构成四面体配位结构:

配合物 $[\text{Cu}_2\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6 \cdot (\text{dppm})_2]_4$ 为笼状结构^[38] (图 11), 以 Cu_4S_4 核为骨架, 四个铜离子共面, 四个硫原子位于另一平面, 分子中心由 $\text{Cu}(3)-\text{S}(3)-\text{Cu}(4)-\text{S}(4)-\text{Cu}(4)-\text{S}(3)-\text{Cu}(3)-\text{S}(4)$ 组成八元环, 该八元环具有四个六员环和两个五员环的帽。

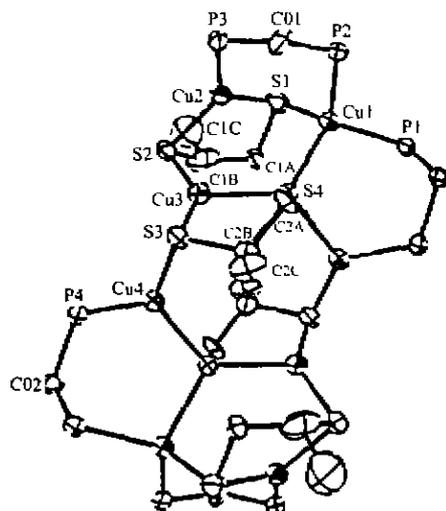


图 11 $[\text{Cu}_2\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6(\text{dppm})_2]_4$ 的结构

Fig. 11 Structure of $[\text{Cu}_2\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6(\text{dppm})_2]_4$

2.4 异核配合物

异核配合物的数量较少, 大多数结构是铜离子与其它金属离子共同与配体构成环状结构如图 13, 14, 15, 少数例外如图 12。

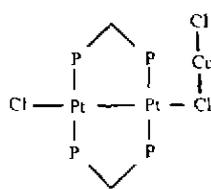


图 12 $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2\text{CuCl}$ 的结构

Fig. 12 Structure of $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2\text{CuCl}$

配合物 $\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2\text{CuCl}$ ^[39] (图 12) 存在微弱 CuCl_2 -配键和较强 Pt-Pt 键, dppm 与 Pt 原子成键。 $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{CuCl}]$ ^[39] (图 13) 则存在八元环 Pt-P-C-P-Cu-P-C-P 。

$[(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Cu}]$ ^[40] 结构如图 14, 配位基团 dppm, Cl 和 CO 同时桥联 W 和 Cu, 键长分别为 W-Cu 2.759(4), $\text{W-C}(3)$ 2.004

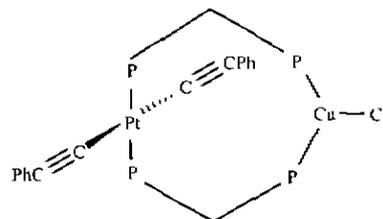


图 13 $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{CuCl}]$ 的结构

Fig. 13 Structure of $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{CuCl}]$

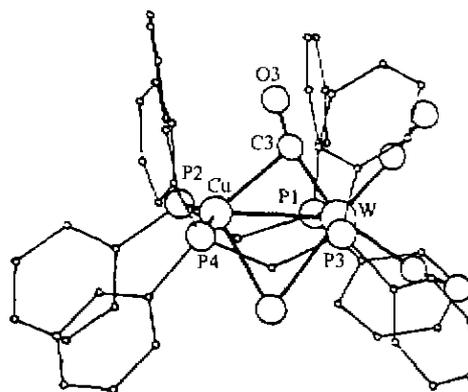


图 14 $[(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Cu}]$ 的结构

Fig. 14 Molecular structure of $[(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Cu}]$

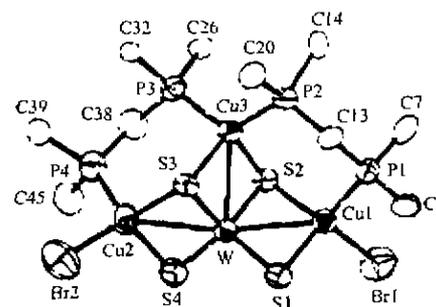


图 15 $[\text{WS}_4\text{Cu}_3\text{Br}_2(\text{dppm})_2]^-$ 的结构

Fig. 15 Structure of $[\text{WS}_4\text{Cu}_3\text{Br}_2(\text{dppm})_2]^-$

(11), $\text{Cu-C}(3)$ 2.267(8), W-Cl 2.592(5), Cu-Cl 2.553(5) Å。四核簇合物 $[\text{WS}_4\text{Cu}_3\text{Br}_2(\text{dppm})_2]^-$ 结构如图 15, 硫原子以不同方式与中心离子铜和钨配位, 形成 W-S-Cu 和 W-S-Cu, Cu 两种桥, 钨与铜键联, 平均键长为 2.773 Å^[41]。

3 配合物的荧光性质

含 dppm 铜(I)配合物的典型特征就是荧光性。荧光通常发生在具有 π 电子共轭体系的分子中, 绝大多数荧光物质含有芳香环或杂环, 其次吸光后被激发的分子还必须具有高的荧光效率, 荧光效率低

将使所吸收能量在与溶剂分子或其它溶质分子的相互碰撞中消耗掉而使荧光淬灭。含 dppm 的 Cu(I) 配合物中含有苯环, 有的还含有其它杂环或 π 电子配体, 因此这类配合物多数具有荧光特性, 表 3 给出了一些含 dppm 铜(I)配合物的荧光数据, 图 16、图 17 给出了几种配合物的荧光光谱。

桥联 dppm 的 Cu(I) 配合物发光机理主要有三种类型: 金属离子微扰的配位体的荧光、配位体微扰

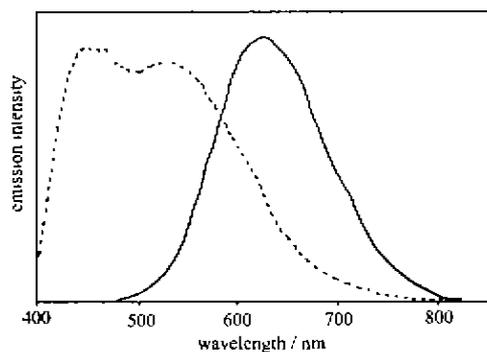


图 16 298K 时配合物 2 和 4 的荧光光谱
Fig. 16 Fluorescence spectra of complexes 2(—) and 4(---) at 298K

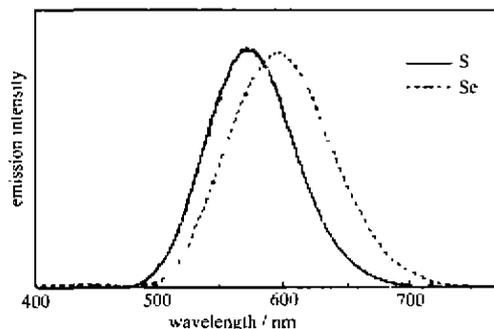


图 17 298K 时配合物 6 和 7 的荧光光谱
Fig. 17 Fluorescence spectra of complexes 6 and 7 at 298K

的金属离子的荧光和配合物电荷转移跃迁发光。配合物(1)~(7)的固态或液态的激发波长 $\lambda > 350\text{nm}$ 时产生较长时间强烈的荧光, (1)~(5) 低温固体(77k) 的荧光光谱表现类似的模式: 高能量波段为 440~495nm, 而低能量波段为 525-700nm, (2)、(4) 和 (5) 在较高的能量波段产生最强荧光而 (1) 和 (3) 在较低能量波段产生最强荧光(与苯乙炔的 π^* 能级一致), 说明在高能量波段的荧光是由于金属到配体的电荷转移[Cu $\rightarrow \pi^*(\text{RC}\equiv\text{C}^-)$ MLCT]或配体之

表 3 铜(I)配合物的光学数据

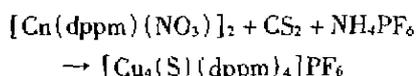
Table 3 Optical Data for Copper (I) Complexes

complex		medium / T / K	$\lambda_m / \text{nm} (\tau_f / \mu\text{s})$	ref.
[Cu ₃ (dppm) ₃ (μ_3 - η^1 -C \equiv CPh)](BF ₄) ₂	(1)	Solid(298)	500(21 \pm 2)	[35a]
		Solid(77)	492, 530sh	
		Me ₂ CO(298)	499(6.8 \pm 0.7)	
[Cu ₃ (dppm) ₃ (μ_3 - η^1 -C \equiv C ^t Bu)](PF ₆) ₂	(2)	Solid(298)	627(15 \pm 1)	[34]
		Solid(77)	450, 570sh, 692	
		Me ₂ CO(298)	640(2.6 \pm 0.3)	
[Cu ₃ (dppm) ₃ (μ_3 - η^1 -C \equiv CPh)]PF ₆	(3)	Solid(298)	493(14 \pm 1)	[8]
		Solid(77)	485, 530sh	
		Me ₂ CO(298)	495(5.9 \pm 0.5)	
[Cu ₃ (dppm) ₃ (μ_3 - η^1 -C \equiv C ^t Bu)]PF ₆	(4)	Solid(298)	450(0.44), 540(1.7)	[37]
		Solid(77)	450, 530sh	
		Me ₂ CO(298)	444(0.24), 580sh(16)	
		MeCN(298)	456(0.27), 600sh(4.1)	
[Cu ₃ (dppm) ₃ (μ_3 - η^1 -C \equiv C ^t Bu)](μ_3 -Cl)]PF ₆	(5)	Solid(298)	400sh(< 0.01), 535(33)	[31a]
		Solid(77)	440, 572	
		MeCN(298)	540sh(5.3), 613(5.4)	
[Cu ₂ (dppm) ₂ (μ_2 -S)](PF ₆) ₂	(6)	Solid(298)	579(3.6 \pm 0.1)	[3]
		Solid(77)	606	
		Me ₂ CO(298)	618(7.8 \pm 0.2)	
[Cu ₂ (dppm) ₂ (μ_2 -Se)](PF ₆) ₂	(7)	Solid(298)	595(3.9 \pm 0.2)	[6]
		Solid(77)	619	
		Me ₂ CO(298)	622(6.9 \pm 0.2)	
Cu ₂ (dppm) ₂ (dmcn) ₂ (BF ₄) ₂	(8)	Solid(298)	470	[7]
Cu ₂ (dppm) ₂ (SO ₄) ₂	(9)	Solid(298)	470	[11]
[Cu ₃ (dppm) ₃ Cl](WO ₄)	(10)	Solid(298)	510	[11]

间的电荷转移产生的 $[\pi \rightarrow \pi^*(RC \equiv C^-)IL]$ 。低能量(525~700nm)荧光是由于自旋禁阻跃迁,由于铜(I)满层3d轨道和较高能量的4s和4p原子轨道的结构使低能量荧光与Cu(I)的 $3d^9 4s^1$ 激发态的相互作用有关。溶剂化显色现象和配合物的内界电荷说明了低能量的荧光与炔配体到金属的电荷转移($RC \equiv C^- \rightarrow Cu_2 LMCT$)有关^[11],溶剂由乙腈变成极性较小的丙酮时,低能量荧光的能量波段发生蓝移(2,4,5);配合物(2)与(4)、(5)相比能量波段发生红移,是由于(2)的内界带有两个单位正电荷使得中心金属离子更易还原,这也与它具有较少的配位数相一致。此外,配合物的荧光还与Cu-Cu间的相互作用有关。

不同结构的配合物荧光光谱一般不同,在室温下双核的配合物(8)和(9)最大发射波长为470nm,而三核的(10)最大发射波长为510nm。相同结构的荧光光谱则有相似之处,配合物(6)和(7)的荧光类似,它们在丙酮中的最大发射波长分别为622nm和626nm,因此研究配合物的荧光性不仅可以探寻新的发光材料,而且通过荧光光谱可以初步确定配合物的结构。

由于 $Cu_2(dppm)_2$ 和 $Cu_3(dppm)_3$ 框架结构的配位不饱和性和分子结构中空腔的存在,使这类配合物具有潜在的催化行为。我们利用 $[Cu(dppm)(NO_3)]_2$ 的特殊反应性首次实现温和条件下(常温常压)对二硫化碳的配位催化分解反应^[4],反应式如下:



$[Cu(dppm)(NO_3)]_2$ 的潜在催化作用可以改变载体的成键和反应特征,为非活性小分子的催化活化提供了新的选择途径。配位催化可以增加或改变反应的选择性,处于近距离的两个金属能够与底物分子发生协同催化作用,含膦桥式配体的存在能保持双金属催化单元的整体性,有助于寻求新型催化剂和探明原子簇催化剂的反应机理。

4 结束语

含dppm的铜(I)配合物在过渡金属化学中的重要性日益显著,这些配合物的反应特征研究也已从各方面广泛展开。概括各种铜(I)配合物的合成方法,基本上可分为四种:置换法、还原法、电化学方法

以及直接加成法。根据各种典型的铜(I)配合物的结构数据可以看出Cu(I)原子的配位数多为三、四,配位构型是四面体、平面三角形等。除了铜(I)配合物的合成和结构外,在合成化学的实际催化仍需探讨,因此设计并合成铜(I)配合物或簇合物催化剂,它们预计在均相催化过程、惰性小分子活化、导电材料及光学材料开发方面具有潜在价值。开拓利用它们结构及反应特性的新方法,寻找真正的催化体系是今后努力的方向,预期将给配位化学的前沿领域带来新的生机。

参 考 文 献

- [1] (a) Contreras, Guillermo J., Silva-Tririon L. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, **142**(1), 51;
(b) Wang Dongmei, Yang Ruina, Jin Dongman, *Indian J. Chem.*, **2000**, **39A**, 985.
- [2] (a) Puddephatt R. J. *Chem. Soc. Rev.*, **1983**, 99;
(b) YANG Rui-Na(杨瑞娜), HU Xiao-Yuan(胡晓院), JIN Dou-Man(金斗满) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2000**, **63**, 42.
- [3] Yam V. W. W., Lee W. K., Lai T. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, **20**, 1571.
- [4] Yang Ruina, Sun Yuan, Jin Douman et al *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **304**, 1.
- [5] YANG Rui-Na(杨瑞娜), ZHANG Shao-Wen(张少文), SUN Yu-An(孙雨安) et al *Gaodeng Xueixiao Huaxue Xuebao(J. Chinese Universities)*, **1998**, **19**(8), 1205.
- [6] Yam V. W. W., Lo K. K. W., Cheung K. K. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(12), 3458.
- [7] Diez J., Gamasa P., Gimeno J., Lanfranchi M. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, **3**, 1027.
- [8] Diez J., Gamasa M. P., Gimeno J. et al *Organometallics*, **1993**, **12**(6), 2213.
- [9] Diez J., Gamasa M. P., Gimeno J. et al *Organometallics*, **1991**, **10**(2), 380.
- [10] Bera J., Nethaji M., Samuelson A. G. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**(2), 218.
- [11] Bera J., Nethaji M., Samuelson A. G. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**(8), 1725.
- [12] Yang Ruina, Lin Kunhua, Jin Douman *Trans. Met. Chem.*, **1997**, **22**, 254.
- [13] YANG Rui-Na(杨瑞娜), WU Sheng-Lin(吴生林), JIN Dou-Man(金斗满) *Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry Bulletin)*, **1997**, **4**, 42.
- [14] YANG Rui-Na(杨瑞娜), JIN Dou-Man(金斗满) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(2), 209.

- [15] Perez-Lourido P., Garcia-Vazquez J. A., Romero J. et al *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **271**(1, 2), 1.
- [16] Khan M., Kumar R., Tuck D. G. *Polyhedron*, **1988**, **7**(1), 49.
- [17] Annan T. A., Kumar R., Tuck D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, (1), 11.
- [18] Annan T. A., Kickham J. E., Tuck D. G. *Can. J. Chem.*, **1991**, **69**, 251.
- [19] Arsenault G. J., Puddephatt R. J. *Can. J. Chem.*, **1989**, **67**(11), 1800.
- [20] Ladd J. A., Hope H., Balch A. L. *Organometallics*, **1984**, **3**(12), 1838.
- [21] Diez J., Gamasa M. P., Gimeno J. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, **5**, 1275.
- [22] Kitagawa S., Maruyama H., Wada S. et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, **64**, 2809.
- [23] Yang Ruina, Lin Kunhua, Hou Yimin et al *Polyhedron*, **1997**, **16**(23), 4033.
- [24] (a) Wang Dongmei, Yang Ruina, Hou Yimin et al *Indian J. Chem.*, **1997**, **36A**, 157;
(b) Yang Ruina, Wang Dongmei, Jin Douman *Russian J. Inorg. Chem.*, **2001**, **46**(7), 1109;
(c) Yang Ruina, Jin Douman *Polyhedron*, **2001**, **20**, 585.
- [25] (a) Yang Ruina, Sun Yu'an, Jin Douman *Chinese J. Chem.*, **1999**, **17**, 284;
(b) JIN Dou-Man (金斗满), YANG Rui-Na (杨瑞娜), WANG Dong-Mei (王冬梅) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 335.
- [26] Manotti Lanfredi A. M., Ugozzoli F., Camus A. et al *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, **99**(1), 111.
- [27] Harvey P. D., Drown M., Zhang T. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**(22), 4998.
- [28] Manotti Lanfredi A. M., Ugozzoli F., Camus A. et al *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, **206**(2), 173.
- [29] Colacio E., Cuesta R., Moreno J. M. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**(6), 1084.
- [30] Diez J., Gamasa M. P., Gimeno J. *Polyhedron*, **1995**, **14**(6), 741.
- [31] (a) Yam V. W. W., Lee W. K., Lai T. F. *Organometallics*, **1993**, **12**(6), 2383;
(b) Yang Ruina, Zhang Xiuying, Jin Douman *Transition Met. Chem.*, **2000**, **25**(2), 174.
(c) YANG Rui-Na (杨瑞娜), JIN Dou-Man (金斗满) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(6), 697.
- [32] Diez J., Gamasa M. P., Gimeno J. et al *Organometallics*, **1997**, **16**(16), 3684.
- [33] Hu M. D., Bau R. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**(26), 4073.
- [34] Yam V. W. W., Lee W. K., Cheung K. K. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3283.
- [35] (a) Gamasa M. P., Gimeno J., Lastra E. et al *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **378**, C11;
(b) YANG Rui-Na (杨瑞娜), LIU Ying-Fan (刘应凡), JIN Dou-Man (金斗满) *Huaxue Tongbao (Chinese Chemistry Bulletin)*, **2001**, **9**, 576;
(c) YANG Rui-Na (杨瑞娜), JIN Dou-Man (金斗满) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2000**, 727.
- [36] Lanfredi A. M. M., Tiripicchio A., Camus A. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1126.
- [37] (a) Yam V. W. W. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, **106**(1-3), 75;
(b) Yam V. W. W., Cheng E. C. C., Zhu N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2001**, 1028.
- [38] Annan T. A., Kumar R., Tuck D. G. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**(13), 2475.
- [39] Cooper G. R., Hutton A. T., Langrick C. R. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 855.
- [40] Blagg A., Hutton A. T., Shaw B. L. et al *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, **100**(2), L33.
- [41] Lang J. P., Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(24), 6308.

Advances of Copper (I) Complexes Containing Bis(diphenylphosphine)methane

LIU Ying-Fan¹ XIE Qing¹ ZHU Yan² YANG Rui-Na^{1,2} XING Li-Ping¹ JIN Dou-Man³

¹ College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

² Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450002)

³ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

This article outlined elementary developments of copper (I) complexes containing bis(diphenylphosphine) methane. It summarized four synthetic methods including replacement, reduction, electrochemical and addition method, and the discussions for the structural characterizations of binuclear, trinuclear, polynuclear and isonuclear complexes were also included. Finally, important fluorescent characterization was shown especially.

Keywords: copper bis(diphenylphosphine)methane complexes