

# 双核钴配合物 $(RC_2R')Co_2(CO)_{6-n}(PPh_3)_n$ 的合成 与波谱研究

孙守恒 孟庆金 朱龙根 徐正 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

合成了十个通式为 $(RC_2R')Co_2(CO)_{6-n}(PPh_3)_n$ 的双核钴配合物, 用 m.p.、元素分析、IR 和 UV 对它们进行了表征, 讨论了配合物中 Co 核的电荷密度及  $RC_2R'$  的空间位阻对  $PPh_3$  取代配合物中 CO 反应的影响, 研究了配合物的 IR 和 UV 谱, 从成键角度探讨了特征吸收峰变化的原因。

**关键词:** 双核钴配合物 取代反应 合成 波谱

$RC_2R'$  可取代  $Co_2(CO)_8$  中的两个桥连 CO 生成  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$ 。已经利用此反应合成了一系列双核钴配合物<sup>(1-3)</sup>。路易斯碱可取代  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$  中的 CO 生成相应的取代配合物<sup>(4)</sup>。本文报道  $(RC_2R')Co_2(CO)_{6-n}(PPh_3)_n$  类双核钴配合物的合成, 以期更广泛地研究这类配合物的化学反应性和催化性能<sup>(5)</sup>。

合成路线如下:



$n = 1$ ,  $R = R' = CH_3CO_2CH_2(1)$ ,  $PhCO_2CH_2(2)$ ,  $C_6H_5-C_6H_4-OCH_2(3)$

$R = Ph$ ,  $R' = C_6H_4COCH_3-p(4)$

$n = 2$ ,  $R = R' = CH_3CO_2CH_2(5)$ ,  $PhCO_2CH_2(6)$ ,

$R = Ph$ ,  $R' = C_6H_4-COCH_3-p(7)$ ,  $C_6H_4-Cl-p(8)$ ,

$C_6H_4-OCH_3-p(9)$ ,  $C_6H_4-NH_2-p(10)$

对上述配合物进行了表征, 研究了配合物的 IR 和 UV 谱, 从成键角度讨论了配合物的结构特点。

## 实 验

合成实验均在 Ar 气保护下进行。 $(RC_2R')Co_2(CO)_6$  按文献方法制备<sup>(1,2)</sup>。熔点由 b 型管测出, 未经校正。元素分析由 240C 元素分析仪完成; IR 由 IR-408 仪测定, KBr 压片; UV 由 UV-240 仪测定,  $CH_2Cl_2$  为溶剂。

配合物的合成: 在 100ml 三颈瓶中加入摩尔比为 1:1 或 1:2 的  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$  和  $PPh_3$ 。加入适量的苯或甲苯, 搅拌并控制反应温度。以薄层色谱跟踪反应的进程(反应时间一般不超过 2hr)。反应完成后, 在减压下蒸去溶剂。得到的固体用少量  $CH_2Cl_2$  溶解, 通过硅胶柱(100-160 目)柱层析两次。洗脱液浓缩后结晶, 即得纯产品。

表 1 列出各种新配合物的制备条件、熔点和产率数据, 分析数据列于表 2。

本文于 1988 年 11 月 17 日收到。

国家自然科学基金重大项目资助。

表 1 配合物的制备条件、熔点和产率数据  
Table 1 Preparation Condition, m.p. and Yield Data of Complexes

complexes	react. temp. ( $^{\circ}C$ )	eluant P / E * (V / V)	states of products	m.p. ( $^{\circ}C$ )	yield(%)
1	71	4 / 1	deep-red needles	85~87 (decomp.)	65
2	75	5 / 1	deep-red plates	130~132 (decomp.)	50
3	88	4 / 1	deep-red powder	66 (sharply decomp.)	15
4	72	4 / 1	purple-black powder	178 (sharply decomp.)	68
5	78	3 / 1	red-black plates	148~149 (decomp.)	70
6	80	2 / 1	red-black plates	159~160 (decomp.)	61
7	78	3 / 1	black powder	192 (decomp.)	76
8	80	5 / 1	black powder	204 (decomp.)	77
9	80	4 / 1	black plates	204~206 (decomp.)	71
10	79	$CH_2Cl_2$	black powder	158 (decomp.)	74

\* P = petroleum ether(30~60 $^{\circ}C$ ), E = ether

## 结果讨论

Dickson 等曾报道过某些  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$  的  $PPh_3$  单取代产物可在低于 60 $^{\circ}C$  下制备<sup>(1)</sup>。但我们在实验中发现, 若在同样温度下制备本文配合物 1, 需反应 5hr 才能得到较高的产率。我们曾让  $(C_6H_5C_6H_4-OCH_2C)_2Co_2(CO)_6$  与  $PPh_3$  在 60 $^{\circ}C$  下反应 7hr 以制备配合物 3, 但得到的红色粉晶, 经 m.p.、IR 和 UV 鉴定后仍为原双核配合物。若把反应温度提高到 88 $^{\circ}C$ , 反应时间为 2hr, 则单取代产物 3 的产率可提高到 15%。总之, 由表 1 的单取代配合物的制备条件可知,  $PPh_3$  取代  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$  中 CO 的反应与反应温度密切相关。由于  $(CH_3CO_2CH_2C)_2$  和  $(C_6H_5C_6H_4OCH_2C)_2$  的电子性质相近, 因此,  $(CH_3CO_2CH_2C)_2Co_2(CO)_6$

和 $(C_6H_5C_6H_4OCH_2C)_2Co_2(CO)_6$ 中Co核上的电荷密度也基本一致,作为Lewis碱的 $PPh_3$ 应该较容易地取代两配合物中的CO,反应温度也应基本一致。但实验结果并非如此。说明 $PPh_3$ 取代此类配合物中的CO的反应受到 $(ROCH_2C)_2$ 的空间位阻的很大影响。我们也在与制备3的相同条件下让 $(\beta-C_{10}H_7OCH_2C)_2Co_2(CO)_6$ 与 $PPh_3$ 反应,但没有分离出单取代物。说明 $(\beta-C_{10}H_7OCH_2C)_2$ 比 $(C_6H_5-C_6H_4OCH_2C)_2$ 具有更大的空间位阻,阻止了 $PPh_3$ 取代配合物中的CO。

比较表1中制备1和5、2和6、4和7的反应温度,可以认为,对于 $(RC_2R')Co_2(CO)_6$ ,一经生成 $PPh_3$ 的单取代产物,第二分子 $PPh_3$ 就更难取代此单取代物中的CO,需较高的反应温度。我们曾按与制备1一样的条件制备5,但反应时间要4hr才能得到较好的产率。而让 $(C_6H_5-C_6H_4OCH_2C)_2Co_2(CO)_6$ 与 $PPh_3$ 在88℃时反应4hr则没有得到相应的双取代配合物。这一方面是因为一分子 $PPh_3$ 的存在使Co核上的电荷密度增大,使作为 $\sigma$ 授体的 $PPh_3$ 不容易和Co配位;另一方面,配合物中 $RC_2R'$ 有较大的空间位阻,也不利于取代反应的进行。这也与Chia等的实验结果一致<sup>[4]</sup>。

表2 配合物的分析数据

Table 2 Analytical Data of Complexes

complexes	found (calcd.) (%)			IR, $\nu_{C=O}(cm^{-1})$	UV, $\lambda(nm)$
	C	H	N		
1	53.87	3.71		2050(vs),1995(vs),1980(s),	375
	(53.93)	(3.66)		1962(s)	
2	60.89	3.72		2050(vs),2000(s),1994(s),	373
	(60.45)	(3.60)		1990(s),1970(m)	
3	66.98	4.01		2049(vs),1994(vs),1980(s),	373
	(67.26)	(4.10)		1975(r),1960(m)	
4	63.70	3.61		2050(vs),1994(vs),1980(s),	382
	(63.25)	(3.68)		1950(s)	
5	62.15	4.33		1998(s),1970(vs),1940(s)	389
	(62.34)	(4.37)			
6	66.53	4.14		2000(vs),1980(s),1960(s)	388
	(66.42)	(4.24)			
7	69.57	4.22		2000(vs),1954(vs),1925(m)	400
	(70.00)	(4.35)			
8	67.48	4.10		2000(vs),1955(vs),1927(m)	400
	(67.05)	(4.07)			
9	68.23	4.22		1999(vs),1960(s),1950(vs)	398
	(68.61)	(4.41)			
10	68.31	4.28	1.39	2000(vs),1967(s),1951(vs)	399
	(68.43)	(4.37)	(1.48)		

$(RC_2R')Co_2(CO)_6$ 的IR谱表明,在 $1990cm^{-1} \sim 2100cm^{-1}$ 出现了特征的钴羰基的吸收峰<sup>[2,3]</sup>。对于本文的双核配合物,由表2可见,相应特征峰依然存在,但有位移。对单取代

产物,特征峰红移至  $1950cm^{-1} \sim 2050cm^{-1}$ , 而双取代产物的则红移至  $1925cm^{-1} \sim 2000cm^{-1}$ 。显然, CO 峰的红移与  $PPh_3$  的配位有关。我们知道,  $PPh_3$  是强的电子授体, 和 Co 配位以后, 必然增大 Co 核上的电荷密度。从 CO 的分子轨道计算知道, CO 的 HOMO 是成键的  $5\sigma$  轨道, LOMO 是反键的  $2\pi$  轨道。当与 Co 配位时, 一方面  $5\sigma$  轨道的电子进入 Co 的空的  $\sigma$  型轨道, 削弱了 C 和 O 的结合; 另一方面, Co 的  $d$  电子又可向 CO 的  $2\pi$  轨道反馈, 形成反馈键, 也削弱了 C 和 O 的键的强度。另外, 由表 2 可见, 双取代物的 CO 吸收峰比单取代物的更向红移。这是因为双取代物中有两分子  $PPh_3$  存在, Co 核的电荷密度也更大, 增强了上述反馈键, 从而更大地削弱了 C—O 键。由此可见, 钴羰基峰的位置顺序为:



除上述钴羰基峰外, 各配合物的 IR 谱中也分别出现了相应的一 $CH_3$ 、一 $CH_2$ —、一 $NH_2$ 和苯环的吸收峰。配合物 1 和 5 的酯羰基的吸收峰分别在  $1734cm^{-1}$ 、 $1728cm^{-1}$ , 2 和 6 的酯羰基峰分别在  $1714cm^{-1}$ 、 $1713cm^{-1}$ , 4 和 7 的酮羰基峰分别在  $1669cm^{-1}$ 、 $1673cm^{-1}$ , 均分别和相应的  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$  中的峰一致。说明  $PPh_3$  的配位对  $RC_2R'$  中的  $>C=O$  几乎没有影响。

$(RC_2R')Co_2(CO)_6$  的 UV 谱在  $350 \sim 370nm$  出现一弱的特征吸收峰<sup>(2,3)</sup>, 它和配合物中 R 和 R' 的电子性质有关。与  $(RC_2R')Co_2(CO)_6$  相比, 本文配合物的 UV 特征吸收峰均向红移动 (表 2)。由于吸收峰对应于配合物一定分子轨道间电子的跃迁, 因此,  $PPh_3$  的配位使相应分子轨道间能级间隔缩小, 使吸收峰红移。从 1~4 的吸收峰位置可见,  $(ROCH_2C)_2$  比  $(C_6H_5C_2C_6H_4COCH_3-p)$  有较强的吸电子性, 相应单取代物的吸收峰就在较短的波长位置。说明此时  $RC_2R'$  和  $PPh_3$  对分子轨道均有影响。配合物 5 和 6 的吸收峰比 1 和 2 的红移。说明两分子  $PPh_3$  的存在更减小了相应分子轨道间能级的差别。但对配合物 7、8、9、10, 吸收峰均约为  $400nm$ , 基本与  $RC_2R'$  的性质无关。说明电子的跃迁可能在  $Co(CO)_6$  和  $PPh_3$  间进行。

### 参 考 文 献

- (1) Dickson, R. S., Fraser, P.J., *Adv. Organomet. Chem.*, **12**, 323 (1974).
- (2) 孟庆金、孙守恒、步修仁、游效曾, 有机化学, **8** (2), 139 (1988).
- (3) 孟庆金、孙守恒、步修仁、游效曾, 高等学校化学学报, **9** (8), 856 (1988).
- (4) Chia, L.S., Cullen, W. R., Franklin, M., Manning, A.R., *Inorg. Chem.*, **14**, 2521(1975).
- (5) 孙守恒、孟庆金、朱慧珍、陈卫兵、游效曾, 催化学报, **10** (1), 98 (1989).

## SYNTHESIS AND SPECTRA OF DINUCLEAR COBALT COMPLEXES $(RC_2R')Co_2(CO)_{6-n}(PPh_3)_n$

Sun Shouheng Meng Qingjin Zhu Longgen Xu Zheng You Xiaozeng

*(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008)*

Ten new dinuclear cobalt complexes with general formular  $(RC_2R')Co_2(CO)_{6-n}(PPh_3)_n$  have been synthesized and characterized by m.p., element analysis, IR and UV spectra. The influence of charge density on Co in complexes and steric hindrance of  $RC_2R'$  on the reaction of  $PPh_3$  substituting CO in complexes has been studied and the shift of characterized absorbing peak in IR and UV spectra of the complexes has also been probed into from bonding.

**Keywords:** dinuclear cobalt complex substituting reaction synthesis spectra