

研究简报

单核零价过渡金属配合物的研究

II. 含有 π -键合醌及双齿氮配体的混配零价钯配合物的合成与表征

席振峰 杨瑞娜 金斗满

(河南化学研究所, 郑州 450003)

关键词: 零价钯配合物 π -键合 双齿氮配体 配体取代反应

本工作合成了一系列十个新的零价钯混配配合物, 并对这些配合物进行了表征, 研究了配体的立体效应和电子效应的差别, 讨论了配体间的相互作用。

一. 配合物的合成与组成

据文献合成 $\text{dba}(\text{PhCH}=\text{CHCOCH}=\text{CHPh})^{(1)}$ 和 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3(\text{CHCl}_3)^{(2)}$. 其余试剂及溶剂均为市售商品, 用前经无水无氧处理。

配合物 $[(L_2)\text{Pd}(L'_2)]$ 的合成: 高纯氮气氛围中, 在 50ml Schlenk 反应管中, 加入 35ml 丙酮, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3(\text{CHCl}_3)$ (0.22mmol) 和双齿氮配体 L_2 (0.44mmol). 室温下磁力搅拌反应 2 小时后, 溶液颜色变浅. 加入醌类配体 L'_2 (0.44mmol) 的丙酮溶液 10ml, 反应液颜色立即发生显著变化. 再搅拌反应 4 小时后, 过滤并用丙酮洗涤, 室温真空干燥。

配合物的组成: 元素分析结果如表 1 所示。

表 1 $(L_2)\text{Pd}(L'_2)$ 系列配合物的元素分析值*
Table 1 Elemental Analyses for $(L_2)\text{Pd}(L'_2)$ Complexes*

complexes.	C%		H%		N%	
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
(Phen)Pd(PQ)	39.54	40.06	1.73	1.50	4.94	5.26
(Phen)Pd(PNQ)	50.62	51.44	2.49	2.34	5.25	5.45
(C ₁₄ H ₁₂ N ₂)Pd(PQ)	42.38	42.85	2.34	2.14	5.75	5.00
(C ₁₄ H ₁₂ N ₂)Pd(PNQ)	53.46	53.21	3.08	2.95	4.83	5.17
(C ₂₆ H ₂₀ N ₂)Pd(PQ)	53.18	53.92	2.83	2.81	4.52	3.93
(C ₂₆ H ₂₀ N ₂)Pd(PNQ)	62.15	62.32	3.72	3.46	4.38	4.04
(bpy)Pd(PQ)	37.26	37.79	1.80	1.57	5.82	5.51
(bpy)Pd(PNQ)	48.66	49.06	2.59	2.45	5.47	5.72
(TMEDA)Pd(PQ)	31.04	30.77	3.57	3.42	5.64	5.98
(TMEDA)Pd(PNQ)	42.23	42.75	4.30	4.45	5.42	6.23

- * PQ: 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone;
 PNQ: 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone;
 C₁₄H₁₂N₂: 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline;
 C₂₆H₂₀N₂: 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline;
 Phen: 1,10-phenanthroline;
 bpy: 2,2'-bipyridine;
 TMEDA: tetramethylethyldiamine

二.配合物的红外光谱(KBr 压片法)

配合物中对过渡金属配位最敏感的部分是配体 PQ 和 PNQ 上的羰基 (见表 2)。配体 PQ 和 PNQ 在配位后, 其 $\nu(\text{CO})$ 向低波数移动 $23\sim 76\text{cm}^{-1}$, 这些数据与利用碳-碳双键配位的同类配体配合物的 $\nu(\text{CO})$ 数据类似⁽³⁾。综合分析后可得出在这些配合物中配体 PQ 和 PNQ 同样是利用其 $\text{C}=\text{C}$ 双键配位的。这种键合方式在后面的研究中得到进一步证实。

表 2 配合物的羰基伸缩振动频率与自由 PQ 和 PNQ 的羰基伸缩振动频率差值

Table 2 $\Delta\nu(\text{CO})$ of the Complexes Compared With Free PQ and PNQ

complexes	$\Delta\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$	complexes	$\Delta\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$
(Phen)Pd(PQ)	40	(Phen)Pd(PNQ)	51
(TMEDA)Pd(PQ)	76	(TMEDA)Pd(PNQ)	75
($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$)Pd(PQ)	23	($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$)Pd(PNQ)	30
($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$)Pd(PQ)	26	($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$)Pd(PNQ)	38
(bpy)Pd(PQ)	43	(bpy)Pd(PNQ)	51

配体 L_2 的不同, 对 $\nu(\text{CO})$ 的影响差别较大。羰基在配合物中峰位置的变化是由于其 $\text{C}=\text{C}$ 双键与钯原子配位而使其羰基受到极化。从两个系列 (PQ 和 PNQ 配合物) 来比较 $\Delta\nu(\text{CO})$ 的大小, 发现配体 L_2 对羰基的极化能力顺序均为: $\text{TMEDA} > \text{bpy} > \text{Phen} > \text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2 > \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ 。

三.配合物的电子光谱

配合物的 $n \rightarrow n^*$ 的 λ_{max} 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的 λ_{max} 与自由配体的同类数据基本相同⁽⁴⁾。这些结果很好地支持了用红外光谱研究这些配合物所得到的关于 PQ 和 PNQ 键合方式的结论: 配体 PQ 和 PNQ 利用其 $\text{C}=\text{C}$ 双键与钯原子配位。配合物在可见区更低能量范围内的吸收可归属为 MLCT 类的电荷迁移吸收⁽⁵⁾。

四.配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 研究($\delta_{\text{CDCl}_3} = \delta_{\text{TMS}} + 7.25\text{ppm}$)

表 3 配合物 (TMEDA)Pd(PQ) 和 (TMEDA)Pd(PNQ) 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (CDCl_3 溶剂)

Table 3 $^1\text{H-NMR}$ Data (in CDCl_3) of (TMEDA)Pd(PQ), (TMEDA)Pd(PNQ) Complexes

compounds	$\delta_{\text{CH}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{CH}_2}(\text{ppm})$
TMEDA	2.01	2.15
(TMEDA)Pd(PQ)	2.82	2.69
(TMEDA)Pd(PNQ)	2.70 2.41	2.54

从研究结果发现 (见表 3), TMEDA 利用其 N 原子与 Pd 原子配位后, CH_3 和 CH_2 的化学位移都发生了变化。在配合物 (TMEDA)Pd(PQ) 中, 配合物中配位的 TMEDA 的 δ_{CH} 比 δ_{CH_2} 移向更低场。这说明 TMEDA 配位后其化学环境和自由 TMEDA 相比较发生了变化。 δ_{CH} 处于 δ_{CH_2} 的更低场, 可能是由于 TMEDA 配位后, CH_3 由于立体效应的作用使其受到更强的去屏蔽效应。在该配合物中, CH_3 的质子化学位移只有一个峰, 说明四个甲基的化学环境是相同的。而在配合物 (TMEDA)Pd(PNQ) 中, 4 个甲基给出 2 条质子峰, 这说明 TMEDA 在该配合物中, 甲基的化学环境发生了不同的变化, 其中两个甲基的化学环境相同, 移向更低场 (低于 δ_{CH_2}), 另两个甲基也移向低场, 但高于 δ_{CH_2} 。

从以上的分析知道, 在两个配合物中, 由于配体 PQ 和 PNQ 的立体效应的不同, 导致另一个配体 TMEDA 的配位行为不同。研究还发现配合物 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$)Pd(PQ) 和 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$)Pd(PNQ) 有类似于上述配合物的结果。其余配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 研究发现, 处于配体 bpy 和 Phen 的 N 原子邻位的质子的化学位移向低场均有移动 ($0.4\sim 0.8\text{ppm}$), 这与配体

的 N 原子与 Pd 原子配位是一致的。

五. 配合物的设想结构

根据红外光谱、电子光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 谱的研究分析结果, 并参照有关文献, 本工作合成的这些配合物的可能结构 (以 $(\text{TMEDA})\text{Pd}(\text{PNQ})$ 和 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Pd}(\text{PQ})$ 为例) 如图 1 所示。

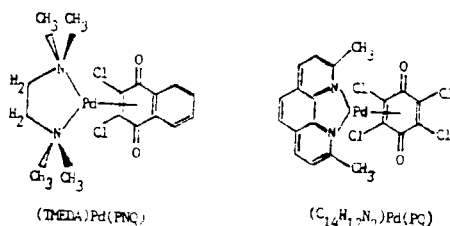


图 1 配合物的设想结构

Fig.1 Proposed structures of the complexes

参 考 文 献

- [1] Conard, C.R., Dolliver, M.A., *Org. Syn. Coll.*, Vol. II., John Wiley, P.167.
- [2] Toshinao, U. et al., *J. Organomet. Chem.*, 65, 253(1974).
- [3] 席振峰、金斗满, 河南科学, 3, 27(1989).
- [4] 席振峰, 硕士毕业论文, 河南化学研究所, 郑州, 1989.
- [5] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectronic Spectroscopy*, 2nd Ed., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1984).

STUDY ON MONONUCLEAR ZERO-VALENT TRANSITION METAL COMPLEXES

II. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED-LIGAND Pd(0) COMPLEXES WITH π -BONDING QUINONES AND BIDENTATE NITROGEN LIGANDS

Xi Zhenfeng Yang Ruina Jin Douman

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003)

By means of Schlenk technique and through step-by-step ligand substitution reactions, a series of ten mixed-ligand Pd(0) complexes containing π -bonding quinone and bidentate nitrogen ligand were synthesized and characterized by elemental analyses, IR, $^1\text{H-NMR}$ and electronicspectra. The results show that the coordination of quinones to the Pd atom through their C=C moiety, different L_2 ligands have different influence on the C=C moiety of quinones and different-quinones have different influence on L_2 ligands. The structures of the complexes are proposed.

Keywords: Pd(0) complex π -bonding bidentate nitrogen ligand
ligand substitution reaction