

双金属配合物重铬酸四吡啶合镍(II)[Py₄Ni(HCrO₄)₂, TPND]: 合成、晶体结构和氧化性质研究

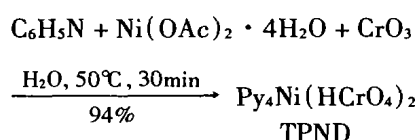
董艳梅¹ 王炳祥¹ 魏旭东² 刘玮炜² 李 邨¹ 胡宏纹^{*2}⁽¹⁾ 南京师范大学化学系, 南京 210093)⁽²⁾ 南京大学化学系, 南京 210093)

本文合成了双金属配合物重铬酸四吡啶合镍(II)[Py₄Ni(HCrO₄)₂, TPND], 晶体结构解析表明, TPND 是一个以 Ni(II)为中心的正八面体配合物, 而每两个分子之间由两个 Cr-O-Cr 桥相连接。并对 TPND 的氧化性质进行了研究, 发现其具有很高的脱氢活性, 对芳香酮肟的脱氢氧化产率较高(81%~91%)。

关键词: 重铬酸四吡啶合镍(II) 合成 晶体结构 氧化反应

分类号: O614.81+3

在前面的工作中^[1, 2]我们发现双金属配合物重铬酸四吡啶合钴(II)[Py₄Co(HCrO₄)₂, TPCD]作为优秀的氧化剂和脱氢剂, 可广泛地应用于有机合成^[3]。进一步研究发现, 使用不同中心离子生成的类似配合物的化学性质有着明显的差异, 例如: 用 Ni(II)取代 Co(II)得到的配合物重铬酸四吡啶合镍(II)[Py₄Ni(HCrO₄)₂, TPND]具有比 TPCD 更高的脱氢活性。在本文中, 我们合成了双金属配合物 TPND (Scheme 1), 对其进行了 X-射线单晶衍射结构分析, 并用于芳香酮肟的氧化反应, 取得了较好的产率。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器

使用的主要仪器如下: Yabaco 显微熔点仪(温度计未经校正), Shimadzu 1DP440 型红外光谱仪(KBr 压片), Bruker 300 兆核磁共振仪(CDCl₃ 作溶

剂, TMS 作内标), 双聚焦 VG-ZAB-MS 型质谱仪(70eV), Perkin-Elmer-240C 元素分析仪, RAXIS-IV X-射线单晶衍射仪。

1.2 配合物的制备

在搅拌和 50℃ 以下, 将吡啶(32g, 40mmol)慢慢滴加到由 Ni(OAc)₂·4H₂O(24.9g, 10mmol)、三氧化铬(30.2g, 20mmol)和水(150mL)生成的混合物中。加完后, 继续在此温度下搅拌 10min。冷至室温, 滤出的黄色晶体用丙酮洗涤, 得到 57g 重铬酸四吡啶合镍(II) TPND(94%)。元素分析和扫描电镜测试结果显示该晶体是一个含有 Ni 和 Cr(Ni:Cr=1:2)的双金属吡啶配合物, 具有 Py₄Ni(HCrO₄)₂ 化学组成。元素分析: 计算值 C, 39.44%; H, 3.64%; N, 9.20%。实测值 C, 39.73%; H, 3.52%; N, 9.03%。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取尺寸大小为 0.60mm×0.50mm×0.40mm 的红色棱柱形单晶置于 RAXIS-IV X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化 Mo Kα 射线(λ=0.71070Å), 以 ω-2θ 扫描方式收集数据, 于 288.2K 下收集到总的衍射点数为 2383, 其中 I>3.00σ(I)的独立衍射点 1643 个(R_w=0.070), 全部强度数据经过 Lp 因子校正及经验吸收校正。最终偏差因子 R=0.052,

收稿日期: 2002-05-29。收修改稿日期: 2002-07-12。

国家自然科学基金资助项目(No. 20072016)。

* 通讯联系人。E-mail: pyorg@nju.edu.cn

第一作者: 董艳梅, 女, 33 岁, 硕士研究生; 研究方向: 催化有机合成。

$R_w = 0.070$ 。结构分析的全部计算采用 TEXSAN 结晶学程序完成。

1.4 氧化反应

1, 2-二芳基乙二酮肟 (**1a-f**) 氧化反应的通用步骤:

将 1, 2-二芳基乙二酮肟 (**1a-f**, 5mmol) 和 TPND (4.0g, 6.6mmol) 的 DMF 溶液 (40mL) 在室温下搅拌, 直到不再有氮气放出为止 (大约 1h)。然后将反应物倒入到 2% HCl 水溶液中 (100mL), 用乙醚提取。合并提取液经水洗 (30mL)、无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸去乙醚后得到的固体经柱色谱纯化 [1:1 (体积比) 的 EtOAc 和石油醚 (bp 60 ~ 90°C)] 给出相应的 1, 2-二芳基乙炔 **2a-f** (Scheme 2)。分析数据如下:

1, 2-二苯基乙炔 (**2a**), m. p. 61 ~ 62°C (Lit. m. p. 58 ~ 60°C); IR: ν 3100, 1595, 1490, 1440, 1060, 915, 750, 600 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 7.00 ~ 7.60 (10H, m, ArH) ppm。

1-苯基-2-(4-甲氧基苯基)乙炔 (**2b**), m. p. 87 ~ 89°C; IR: ν 2920, 2190, 1600, 1500, 1505, 1245, 1175, 1020, 820, 755, 690 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 3.03 (3H, s, MeO), 6.73 ~ 7.00 (4H, m, ArH), 7.05 ~ 7.60 (5H, m, ArH) ppm。Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$: C, 86.51%; H, 5.81%. Found. C, 86.40%; H, 5.83%。

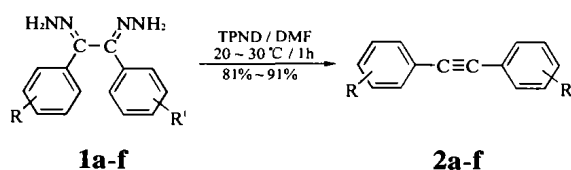
1-(2-氯苯基)-2-(4-甲氧基苯基)乙炔 (**2c**), m. p. 62 ~ 63°C。IR: ν 2200, 1600, 1250, 1025, 835, 765, 690 cm^{-1} 。 ^1H NMR: δ 3.02 (3H, s, OMe), 6.75 ~ 7.00 (2H, m, ArH), 7.15 ~ 7.65 (6H, m, ArH) ppm; MS m/z (%): 242 (M^+ , 100), 227 (45), 199 (33), 163 (23), 130 (5)。Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}$: C, 74.23%; H, 4.57%. Found. C, 74.46%; H, 4.80%。

1-(2-氯苯基)-2-(3, 4-二甲氧基苯基)乙炔 (**2d**), m. p. 71 ~ 73°C。IR: ν 2195, 1595, 1505, 1245, 1130, 1020, 805, 760 cm^{-1} 。 ^1H NMR: δ 3.07 (6H, s, 2 MeO), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$, ArH), 6.95 ~ 7.60 (6H, m, ArH); MS m/z (%): 272 (M^+ , 100), 257 (29), 229 (16), 214 (5), 194 (16), 166 (26), 75 (11) ppm。Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$: C, 70.46%; H, 4.57%. Found. C, 70.43%; H, 4.82%。

1-(2-氯苯基)-2-(3, 4-亚甲二氧基苯基)乙炔 (**2e**), m. p. 65 ~ 67°C。IR: ν 2870, 2200, 1595,

1500, 1490, 1230, 1032, 745 cm^{-1} 。 ^1H NMR: δ 6.03 (2H, s, CH_2), 6.75 ~ 7.00 (2H, m, ArH), 7.15 ~ 7.60 (6H, m, ArH) ppm; MS m/z (%): 256 (M^+ , 100), 163 (51), 137 (9), 113 (8), 87 (7)。Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClO}_2$: C, 70.19%; H, 3.53%. Found. C, 70.13%; H, 3.57%。

1, 2-二(3, 4-亚甲二氧基苯基)乙炔 (**2f**), m. p. 200 ~ 202°C, IR: ν 2860, 1595, 1495, 1440, 1210, 1035, 930, 810 cm^{-1} 。 ^1H NMR: δ 6.03 (4H, s, CH_2), 6.90 ~ 7.05 (6H, m, ArH) ppm; MS m/z (%): 266 (M^+ , 100), 150 (24), 132 (8), 74 (6)。Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$: C, 70.18%; H, 3.79%。 Found. C, 70.13%; H, 3.72%。



Scheme 2

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

标题配合物的晶体属正交晶系, 空间群 $Pccn$, $a = 8.825(2)$ Å, $b = 15.904(4)$ Å, $c = 16.79(1)$ Å, $V = 2356(3)$ Å³, $D = 1.717$ g · cm⁻³, $Z = 4$, $F_{000} = 1240.00$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 17.51$ cm⁻¹, $R = 0.052$, $R_w = 0.070$, 非氢原子的坐标及热参数和主要的键长、键角分别列于表 1 和表 2。

从图 1 可见, 配合物 TPND 中, Ni 原子与周围的四个吡啶配位 [N(1), N(2), N*(1), N*(2)], 形成一个四边形平面, Ni-N(1) 距离为 2.105(4) Å, 另外两个重铬酸根以氧原子 [O(1), O*(1)] 分别从 Ni 的上下与 Ni(II) 形成共价键, Ni-O(1) 距离为 2.073(3) Å, 比 Ni-N(1) 键稍短, Ni-O*(1) 距离与 Ni-O(1) 距离相等, O(1)-Ni-O*(1) 键角为 177.6° 所以, TPND 是一个以 Ni(II) 为中心的八面体配合物, 而每两个 TPND 分子之间由两个 Cr-O-Cr 桥相连接, 使分子成为无限延伸的长链 (图 1)。

2.2 氧化性质的研究

由于 Cr(VI) 配位性质的原因, TPND 对有机化合物的氧化性能温和而且具有选择性。它的氧化能力远比相应的铬酐、铬酸或重铬酸要弱, 但脱氢的能力

表 1 配合物的非氢原子坐标和热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters of Complex

atom	x	y	z	Beq/Å	atom	x	y	z	Beq/Å
Ni	0.2500	0.2500	0.45285(4)	2.10(2)	Cr	0.54390(10)	0.08619(6)	0.44829(7)	4.57(2)
O(1)	0.4067(4)	0.1529(2)	0.4554(2)	3.17(7)	O(2)	0.6958(7)	0.1262(9)	0.4778(5)	13.3(3)
O(3)	0.5736(6)	0.0627(6)	0.3584(5)	11.3(2)	O(4)	0.461(1)	-0.0211(5)	0.4629(6)	10.6(3)
N(1)	0.3743(4)	0.3158(2)	0.5397(2)	2.61(7)	N(2)	0.1289(4)	0.1870(2)	0.3621(2)	2.50(7)
C(1)	0.3728(6)	0.4001(3)	0.5416(3)	3.10(9)	C(2)	0.4549(7)	0.4465(3)	0.5962(4)	4.0(1)
C(3)	0.5415(7)	0.4068(4)	0.6514(4)	5.0(1)	C(4)	0.5438(9)	0.3184(4)	0.6510(4)	5.8(2)
C(5)	0.4589(7)	0.2763(3)	0.5941(3)	4.2(1)	C(6)	0.2014(5)	0.1464(3)	0.3035(3)	3.07(9)
C(7)	0.1273(7)	0.1062(3)	0.2421(3)	3.9(1)	C(8)	-0.0278(6)	0.1066(4)	0.2399(3)	3.9(1)
C(9)	-1.1056(6)	0.1480(4)	0.3001(3)	3.7(1)	C(10)	-0.20239(5)	0.1868(3)	0.3608(3)	2.83(9)

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths(Å) and Angles(°) of Complex

Ni-O(1)	2.073(3)	Ni-O*(1)	2.073(3)	Ni-N(1)	2.105(4)	Ni-N*(1)	2.1054(4)
Ni-N(2)	2.114(4)	Ni-N*(2)	2.114(4)	Cr-O(1)	1.615(3)	Cr-O(2)	1.564(8)
Cr-O(3)	1.577(8)	Cr-O(4)	1.874(9)	Cr-O*(4)	1.815(9)	O(4)-O(4)	1.58(2)
N(1)-C(1)	1.341(6)	N(1)-C(5)	1.336(6)	N(2)-C(6)	1.338(6)	N(2)-C(10)	1.349(6)
C(1)-C(2)	1.382(7)	C(2)-C(3)	1.357(8)	C(3)-C(4)	1.407(10)	C(4)-C(5)	1.386(8)
C(6)-C(7)	1.379(7)	C(7)-C(8)	1.369(8)	C(8)-C(9)	1.388(8)	C(9)-C(10)	1.393(7)
O(1)-Ni-O*(1)	177.6(2)	O(1)-Ni-N(1)	90.5(1)	O(1)-Ni-N*(1)	87.9(1)	O(1)-Ni-N(2)	89.9(1)
O(1)-Ni-N*(2)	91.8(1)	O*(1)-Ni-N(1)	87.9(1)	O*(1)-Ni-N*(1)	90.5(1)	O*(1)-Ni-N(2)	91.8(1)
O*(1)-Ni-N*(2)	89.9(1)	N(1)-Ni-N*(1)	92.2(2)	N*(1)-Ni-N*(2)	177.7(1)	N*(1)-Ni-N(2)	90.0(1)
N(1)-Ni-N*(2)	90.0(1)	N(1)-Ni-N(2)	177.7(1)	N(2)-Ni-N*(2)	87.8(2)	O(1)-Cr-O(4)	107.2(3)
Cr-O(4)-Cr*	129.5(5)	O(4)-Cr-O*(4)	66.7(6)	C(6)-C(7)-C(8)	119.5(5)		

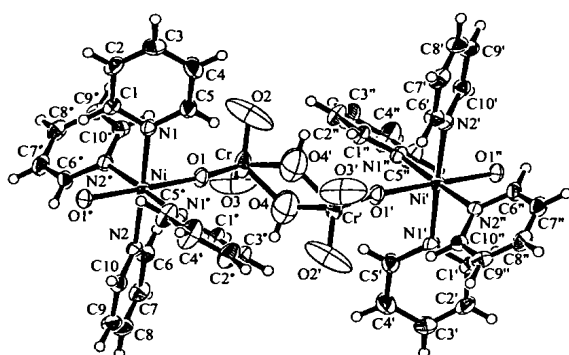


图 1 TPND 的单晶 X-射线衍射结构

Fig. 1 Single crystal X-ray diffraction analysis structure of TPND

比 TPCD 还强。我们观察到 TPND 在有机合成中的氧化脱氢性质接近或类似于 CF₃CO₂Ag、Ag₂O、HgO、MnO₂ 和 Pd/C 等有机化学常用的重要试剂。但是和这些试剂不同的是, TPND 具有制备方便、廉价、用量小和可以选择性地在均相或异相条件下使用的优点。

1, 2-二芳基乙二酮肟的氧化缩合反应是制备 1, 2-二芳基乙炔最有效的方法之一。虽然

CF₃CO₂Ag、HgO 和 Pb(OAc)₄ 常常被用于此目的^[4], 而且均可以给出中等以上的产率, 但是也存在有明显的缺点。除了试剂用量大外, 其次是在 HgO 促进的反应中会有等量的游离汞生成, 造成污染。当我们尝试在室温下用 TPND 处理 1, 2-二苯基乙二酮肟 (1a) 的 DMF 溶液时, 很快有 N₂ 放出。当 N₂ 放出完毕后原料全部消失, 得到 90% 的 1, 2-二苯基乙炔 (2a, Scheme 2)。在同样的条件下, 其它 1, 2-二芳基乙二酮肟 1b-f 以较高的产率被转化成 1, 2-二芳基乙炔 2b-f (表 3)。

表 3 1, 2-二芳基乙二酮肟的氧化反应 (1a-f)

Table 3 Oxidation of Diarylethanedione Dihydrazones (1a-f)

1, 2	R	R ¹	yield(2%)
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	90
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	81
c	2-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	87
d	2-ClC ₆ H ₄	3, 4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	84
e	2-ClC ₆ H ₄	3, 4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	85
f	3, 4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	3, 4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	91

参 考 文 献

- [1] Hu Y., Wei X., Hu H. in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Ed. by Paquette L. A., John Wiley and Sons: New York, **1995**, Vol. 7, p4780.
- [2] (a) Wei X., Hu Y., Li T., Hu H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 2487;
(b) Wang B., Zhang X., Li J., Jiang X., Hu Y., Hu H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1999**, 1571.
- [3] (a) Broggini G., Zecchi G. *Synthesis*, **1999**, 905;
(b) Goff D. A. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, **40**, 8471;
(c) Druta I. I., Andrei M. A., Ganj C. I., Aburel P. S. *Tetrahedron*, **1999**, **40**, 8741;
(d) Dinica R. M., Druta I. I., Pettinari C. *Synlett*, **2000**, 1013.
- [4] Larock R. C. *Comprehensive Organic Transformations*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, Inc.: New York, **1999**, p577.

**Bimetallic Coordination Compound Tetrakis-Pyridine Nickel (II)
Dichromate [Py₄Ni(HCrO₄)₂, TPND]: Synthesis, Crystal Structure
and Studies on its Oxidative Properties**

DONG Yan-Mei¹ WANG Bing-Xiang¹ WEI Xu-Dong² LIU Wei-Wei² LI Cun¹ HU Hong-Wen^{*.2}

(¹ Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210093)

(² Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A new bimetallic coordination compound tetrakis-pyridine nickel (II) dichromate [Py₄Ni(HCrO₄)₂, TPND] was synthesized and its structure was confirmed by single crystal X-ray diffraction analysis. TPND showed very strong ability of dehydrogenation. Thus diarylethanedione dihydrazones (**1**) were converted to 1,2-diarylacetylenes (**2**) in 81% ~ 91% promoted by TPND under very mild conditions.

Keywords: tetrakis-pyridine nickel (II) dichromate synthesis crystal structure oxidative reaction