

双吡唑双齿桥联环状四核钯(II)配合物的合成和结构研究

李宪平¹ 黄海平^{*2} 李一志³ 于澍燕^{*2}

(¹ 湖南人文科技学院化学与材料科学系, 娄底 417000)

(² 中国人民大学化学系, 自组装化学实验室, 北京 100872)

(³ 南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 双吡唑; 双齿桥联; 四核钯配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.82³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1126-03

Synthesis and Crystal Structure of a Bipyrazolate Doubly-bridged Tetra-palladium(II) Cyclic Complex

LI Xian-Ping¹ HUANG Hai-Ping^{*2} LI Yi-Zhi³ YU Shu-Yan^{*2}

(¹Department of Chemistry and Material Science, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi, Hunan 417000)

(²Laboratory for Self-Assembly Chemistry, Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872)

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

Abstract: A bipyrazolato-bridged tetra-palladium(II) cyclic complex, $\{[(\text{dmbpy})\text{Pd}]_2(\mu\text{-L})\} \cdot (\text{PF}_6)_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($\mu\text{-L}$ =1,2-bis (3,5-dimethyl-pyrazol-4-yl)benzene), was synthesized and characterized by the ¹H NMR, element analysis, and its single crystal structure was determined by X-ray diffraction method. It crystallizes in the Tetragonal space group *P4/mbm* with unit cell parameters: $a=2.020\ 0(1)$ nm, $b=2.020\ 0(1)$ nm, $c=1.281\ 4(1)$ nm, and $V=5.228\ 5(5)$ nm³, $Z=2$, $R=0.047\ 8$, $wR=0.083\ 9$. The crystal structure revealed that two $[(\text{dmbpy})\text{Pd}]_2$ moieties were bridged by two bipyrazolate ligands to form a tetra-palladium(II) cyclic complex. The Pd...Pd separation within the complex is $0.315\ 5(1)$ nm, indicating weak interaction. CCDC: 645322.

Key words: bipyrazolate; doubly-bridged; tetra-palladium(II) complex; crystal structure

吡唑超分子组装体在催化、仿生、磁性、电子转移和光物理性质等方面具有潜在的应用价值^[1]。最近, 我们报道了一种芳香性配体配位的 Pd(II)和 Pt(II)配合物引导的单吡唑和双吡唑配体自发去质子的协同自组装方法, 得到一系列分子夹子型和大环状的超分子组装体^[2-5]。由于 Pd(II)和 Pt(II)通过吡唑桥联后, 产生较强的金属-金属相互作用, 因而产

生一些新颖的物理和化学性能。

在本文中, 我们将方向性配位的 Pd(II)配合物 $(\text{dmbpy})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 和 1,2-双-4'-(3',5'-二甲基)吡唑基苯按 2:1 的物质的量比在水溶液中室温下反应, 加入过量六氟磷酸钾置换阴离子后得到一种四核钯环状组装体 $\{[(\text{dmbpy})\text{Pd}]_2(\mu\text{-L})\} \cdot (\text{PF}_6)_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($\mu\text{-L}$ =1,2-双-4'-(3',5'-二甲基)吡唑基苯)。晶体

收稿日期: 2007-02-26。收修改稿日期: 2007-04-19。

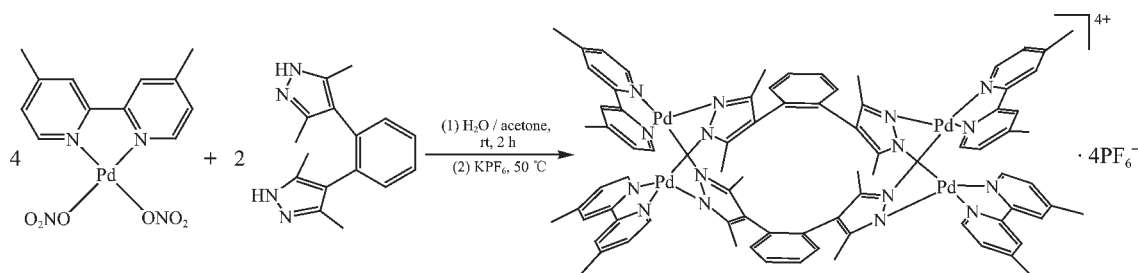
国家自然科学基金资助项目(No.50373051)、人民大学的资金支持。

*通讯联系人。E-mail: hhp@chem.ruc.edu.cn; yusy@chem.ruc.edu.cn

第一作者: 李宪平, 男, 59 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

结构测定发现,在该组装体中,双吡唑自发去质子后与4个(dmbpy)Pd(II)形成桥联环状组装体,并且该组

装体与六氟磷酸根阴离子间存在较强的氢键作用。配合物的合成路线如下:



1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

氯化钯和六氟磷酸钾均为分析纯,4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(dmbpy)和1,2-双-4'-(3',5'-二甲基)吡唑基苯参照文献方法制备。其它所使用的试剂均为分析纯。

元素分析是采用 FLASH EA 1112 型元素分析仪测定。¹H NMR 谱用 RUKER DMX400 (400 MHz) 核磁共振仪测定。晶体结构采用 Rigaku Saturn70 型衍射仪测定。

1.2 配合物的合成

41.5 mg (0.10 mmol) (dmbpy)Pd(NO₃)₂ 和 13.3 mg (0.05 mmol) 1,2-双-4'-(3',5'-二甲基)吡唑基苯加入到 10 mL 单口瓶中,再加入 5 mL 去离子水和 1 mL 丙酮。电磁搅拌,室温下组装 2 h,得到淡黄色澄清溶液。然后加入 10 倍量的 KPF₆,50 °C 下反应 2 h,得到黄色微晶。待冷却至室温过滤,用少量去离子水洗滤所得固体后,真空干燥。将所得固体溶于 10 mL 乙腈中,过滤后,将所得清液采用乙醚蒸汽扩散法培养单晶。2 周后得到黄色块状晶体,于真空烘箱中 80 °C 干燥 24 h。产物重 56.6 mg,产率 99%。¹H NMR(CD₃CN,400 MHz,ppm) δ : 2.56(s,24H,dmbpy-CH₃),7.47(d, J =5.8 Hz,dmbpy-H_{5,5'}),7.52(m,8H,Ph-H),7.77(d,8H, J =5.8 Hz,dmbpy-H_{6,6'}),8.17(s,8H,dmbpy-H_{3,3'})。元素分析:按 C₈₀H₈₀F₂₄N₁₆P₄Pd₄ 的计算值(%):C,42.31;H,3.55;N,9.87。实测值(%):C,42.25;H,3.59;N,9.75。

1.3 晶体结构分析

选取大小为 0.14 mm × 0.14 mm × 0.34 mm 的配合物的黄色块状晶体,在 Rigaku Saturn70 型衍射仪上,在 291(2) K 下采用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm)以 ψ 扫描方式,在 4.00° ≤ 2 θ ≤ 52.00° 范围共收集 28 257 个衍射,其中

独立衍射 2 802 个(R_{int} =0.086 7),可观测衍射($I > 2\sigma(I)$) 1 868 个。数据进行 Lp 和吸收校正。结构分析用 SHELXTL(Bruker 2000)软件包完成。所有非氢原子坐标由直接法和差值 Fourier 合成法求解得到。用最小二乘法对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行修正。氢原子的位置由理论方法得到。配合物晶体属四方晶系, $P4/mbm$ 空间群,晶胞参数 a =2.020 0(1) nm, b =2.020 0(1) nm, c =1.281 4(1) nm。 V =5.228 5(5) nm³, Z =2, M_r =2 437.34, D_c =1.548 g·cm⁻³, μ =0.834 mm⁻¹, $F(000)$ =2 452。 R =0.047 8, wR =0.083 4, GOF =1.046, (Δ/σ)=0.001。最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}$ =892 e·nm⁻³ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}$ =-686 e·nm⁻³。

CCDC:645322。

2 结果与讨论

配合物的主要键长和键角列于表 1,配合物的分子结构见图 1,配合物的晶胞堆积图见图 2。

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and angles (°) of the complex

Pd1-N1	0.202 1(4)	N2-N2B'	0.135 9(9)
Pd1-N2	0.200 1(4)	Pd1...Pd1A ⁱ	0.315 2(1)
N1-Pd1-N1A ⁱⁱ	80.8(2)	N1-Pd1-N2	96.7(2)
N2-Pd1-N2A ⁱⁱ	85.6(2)	N2B'-N2-Pd1	116.6(1)

Symmetry codes: ⁱ $x, y, -z$; ⁱⁱ $1/2-y, 1/2-x, z$.

如图 1 所示,2 个 [(dmbpy)Pd]₂ 通过 2 个双吡唑双齿桥联形成 1 个四核钯环状配合物。Pd1...Pd1A 的距离为 0.315 5(1) nm,稍长于我们最近报道的双吡唑桥联分子夹子型配合物 Pd...Pd 的距离 (0.302 9(1) nm)^[4],表明该配合物具有弱的 Pd...Pd 相互作用。桥基吡唑上的氮原子与钯原子的键长 Pd1-N2 为 0.200 0(3) nm,比联吡啶上的氮原子与钯原子的键长短 0.002 4 nm (Pd1-N1,0.202 4(3) nm)。吡唑

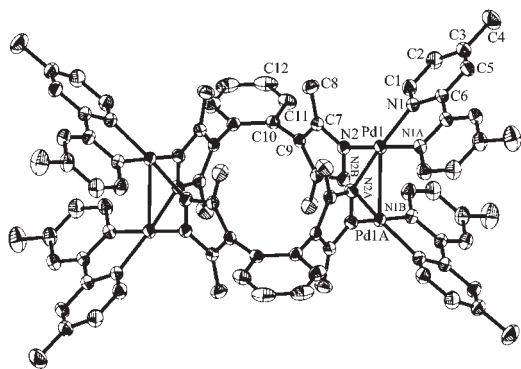


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex (anion ions, hydrogen atoms and solvent molecules of crystallization omitted for clarity)

上的氮原子与钯原子形成的夹角 $N_{pz}-Pd-N_{pz}$ 为 $85.9(2)^\circ$, 大于 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶分子上的氮原子与钯原子形成的夹角 ($81.1(2)^\circ$)。

在配合物分子中,钯原子位于正方形平面的顺式中心,4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶分子的氮原子和吡啶分子的氮原子分别以顺位与金属钯配位,钯原子的配位平面形成了 1 个稍微扭曲的平面正方形。2 个钯原子的配位平面形成的二面角为 70.6° 。2 个 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶分子平面间的二面角为 66.2° , 吡啶平面形成 94.6° 的二面角。

在配合物分子中,3 个 PF_6^- 阴离子位于特殊位置,其中 P1 位于二重螺旋轴 $1/2-x, 1/2+y, -z, 1/2+$

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths and angles for the complex

D-H...A	$d(D-H) / \text{nm}$	$d(H...A) / \text{nm}$	$d(D...A) / \text{nm}$	$\angle(DHA) / (^\circ)$
C5-H5...F3	0.093 00	0.257 00	0.343 7(5)	154.60
C5-H5...F3 ^a	0.093 00	0.257 00	0.343 7(5)	154.60
C5-H5...F4	0.093 00	0.264 00	0.352 4(5)	158.00
C5-H5...F4 ^a	0.093 00	0.264 00	0.352 4(5)	158.00

Symmetry codes: ^a $3/2-y, 3/2-x, z$; ^b $1-y, x, z$; ^c $3/2-x, 1/2+y, z$; ^d $1-y, 1+x, z$.

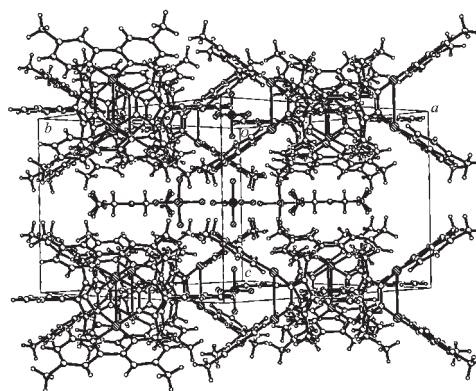


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of the complex in the unit cell along b axis

$x, 1/2-y, -z$ 和 $1/2+y, 1/2-x, -z$; P2 位于四重旋转轴 $y, -x, z$ 和二重旋转轴 $1/2-y, 1/2-x, -z$; P3 位于倒反中心 $-x, -y, -z$ 、二重螺旋轴 $1/2+x, 1/2-y, -z$ 和镜面 $x, y, -z$ 上。3 个磷原子的占有率分别为: P1, 0.125、P2, 0.25、P3, 0.125。其中 PF_6^- 阴离子 P1 上的 F3 与 F4 分别与 C5 形成弱的分子间氢键, 其键长 $C5...F3, C5...F4$ 和键角 $C5-H5...F3, C5-H5...F4$ 分别为 $0.343 7(5), 0.352 4(5) \text{ nm}$ 和 $154.6(1)^\circ, 158.0(1)^\circ$ 。1 个乙醚分子通过范德华作用堆积在分子层间, 产生图 2 所示的层状堆积结构。配合物分子中主要的氢键键长和键角列于表 2 中。

参考文献:

- [1] La Monica G, Ardizzoia G A. *In Progress In Inorganic Chemistry*. Karlin K D, Ed. New York: Wiley, **1997**, **46**:151~238
- [2] YU Mei(俞玫), MEI Guang-Quan(梅光泉), HUANG Hai-Ping(黄海平), et al. *Huagong Jinzhan(Chem. Indust. Engin. Prog.)*, **2006**, **25**(11):1294~1300
- [3] Yu S Y, Huang H P, Li S H, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(25):9471~9488
- [4] Huang H P, Li S H, Yu S Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:656~660
- [5] YU Mei(俞玫), WANG Liu-Fang(王流芳), HUANG Hai-Ping(黄海平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(5):941~944