

聚烯丙硫醇/丙烯酸甲酯羰基铑(I)配合物的 分子内取代反应*

刁开盛** 石秀丽 潘平来 袁国卿***

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

张敬畅

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

摘 要 合成了一种新的含有 S、O 未配位原子的高分子顺二羰基铑配合物,用 IR 和 XPS 数据研究了其分子内羰基取代反应,结果表明在遇热且无 CO 保护下 S、O 与铑形成的弱的 $S \rightarrow Rh$ 、 $O \rightarrow Rh$ 键可取代强的 $Rh \rightarrow C\pi$ 键,形成稳定的四配位结构,从而保护了铑不因末端羰基脱落而分解,提高了它的稳定性;其分子内取代反应是可逆的,在 CO 气氛下该结构又能够回复到二配位结构。

关键词 铑配合物, 正方平面, 分子内取代

正方平面铑的顺二羰基配合物是 C_1 化学中常用的催化剂的活性物种^[1],然而,对热的不稳定性几乎是这类配合物的共同的缺点.以甲醇羰基合成的顺二羰基铑催化剂为例,在反应中由于 CO 的保护不足易造成催化剂的分解沉淀而失去催化活性^[2],在有利于反应的高温下尤其如此。

某些配体中含有 N、O 未配位原子的正方平面顺二羰基铑配合物,在特定条件下未配位原子由于空间效应,可取代铑的末端羰基而与铑发生配位,从而形成一种新型结构的配合物.这一结构变化,可使该配合物对热的稳定性提高 100℃ 以上,由于其反应的可逆性,在配合物作用于催化反应时,其又极易回复到顺二羰基铑的活性物种结构^[3]。

本文研究了一类新的烯丙基硫醇(A)、丙烯酸甲酯(M)共聚物与四羰基二氯二铑形成有空配位原子的高分子铑配合物(PAMRh),考察了 PAMRh 在遇热条件下的分子内取代反应的结构变化及对配合物中心的保护作用以及其可逆反应的条件,研究结果表明,含有未配位授体原子的含 S、O 高分子配体与铑形成的配合物,在遇热条件下,其固体状态即可发生分子内弱配键取代强配键的反应,这一反应亦将这类配合物的稳定性提高了 100℃ 以上,同时证明了该反应为一可逆过程。

1 实验部分

1.1 PAM 配体的合成

将新蒸馏的丙烯酸甲酯 16.3g 及烯丙硫醇 3.5g 放入 250mL 烧瓶中,称取 0.3g 偶氮异丁腈,加入到总体积为 100mL,回流到溶液为黄色,倾出后用 0℃ 石油醚沉淀,得浅黄色透明胶状配体,弃去沉淀剂,真空干燥至恒重。

1.2 PMARh 络合物的制备

于室温下将定量 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 的甲醇溶液在搅拌下逐滴加到定量的上述配体的甲醇溶液中,反应 30min,逐滴加入过量的 $NaB(Ph)_4$ 的甲醇溶液,用 0℃ 石油醚沉淀,得褐色铑配合物。

1.3 PAMRh 配合物表征

配合物的 XPS 数据使用 Kratos ES-300 型电子能谱仪测定,以 $MgK_{\alpha 1,2}$ X-射线(1254eV)为激发源,真空度为 266.6×10^{-7} Pa. 配合物的 IR 数据在 VR-10 型红外光谱仪上测定。

2 结果与讨论

2.1 配合物的形成

配体聚烯丙硫醇丙烯酸甲酯与 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 反应时, $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 的 Cl 桥键断开,Rh 与配体中配位能力较强的 S 首先键合形成单齿配合物,加入 $NaB(Ph)_4$ 后脱掉 NaCl,Rh 与配体中的 S 或 O 配位,形成正方平面顺二羰基螯合型高分子铑

* 1999-09-16 收稿,1999-11-05 修稿;国家自然科学基金资助项目(29974035);** 广西民族学院化学化工系,南宁,530006;*** 通讯联系人

配合物,由于配体中含 O 单体数量大大多于含 S 单体,其第二种配位键以 $O \rightarrow Rh$ 为主要形式,配

合物形成过程如图 1 所示.

在配合物中存在着两种键: σ 及 π 反馈键. 铑

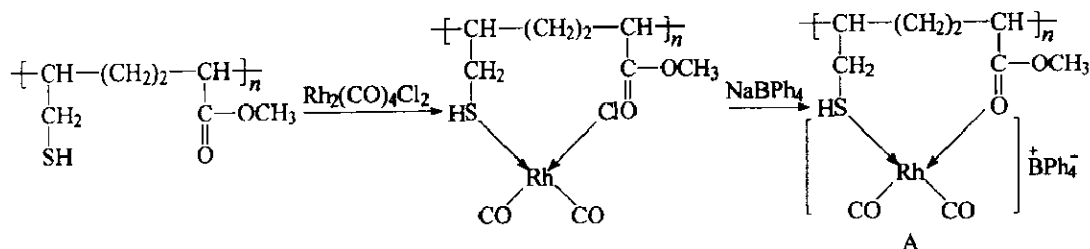


Fig. 1 The formation of rhodium complex

原子 dsp_2 空轨道与羰基碳孤对电子相互作用形成 σ 键,而其 d 轨道未成键电子与羰基碳的反馈键 π 轨道重叠形成反馈 π 键^[4],这种 $d\pi-p\pi$ 反馈键不仅加强了 $Rh-C$ 键,而且将 d 电子转移到 $Rh-C$ 之间的区域,从而减少了中心原子的电荷密度.这种 $Rh-C\pi$ 反馈键的电子给予能力要强于 σ 键^[1].在配合物中 S 原子将孤对电子填入空的 d 轨道而与铑结合成 σ 键,而形成较强的反馈 π 键的可能性很小^[5],所以该 σ 键弱于 $Rh-C\pi$ 键,而配体 O 参与铑配位形成的 σ 键更弱.

2.2 配合物分子内取代反应

顺二羰基铑配合物在遇热时,铑末端羰基脱落,使中心铑原子因配位不饱和而分解,这是此类化合物不稳定的关键因素.由本文配体所制成的铑配合物的加热反应可知,由于分子内的空间效应,配体中未配位的 S、O 授体原子可取代铑的末端羰基而发生与铑的配位,即弱的 $S \rightarrow Rh$ 、 $O \rightarrow Rh$ 键取代强的 $Rh-C\pi$ 反馈键,在 CO 存在下该过程是可逆的(图 2).

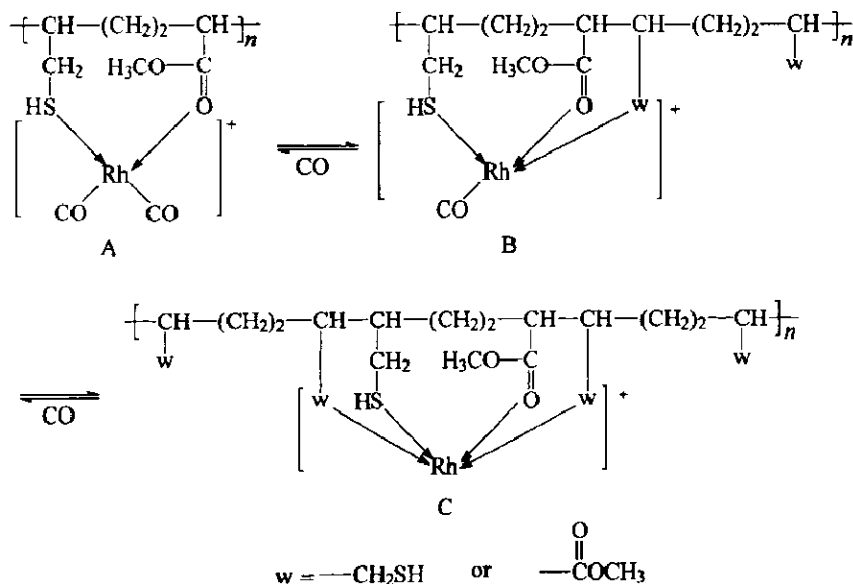


Fig. 2 Intramolecular substitution reaction of rhodium complex

2.3 配合物的红外光谱及 X-光电子能谱研究

将得到的配体及配合物进行红外光谱和 X-光电子能谱研究,数据如表 1 所示.

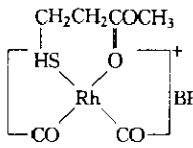
对表 1 的红外光谱数据的分析证实了上述反应的发生,配合物 A 上铑末端羰基在 2005、1955 cm^{-1} 处各有一个吸收峰,分别对应于与 $O \rightarrow$

Table 1 Data of XPS and IR spectroscopy of rhodium complex

IR(ν/cm^{-1})			XPS(Eb/eV)			
Complex			$S_{2p1/2}$	S_{2p}	O_{1s}	$Rh_{3d5/2}$
Ligand			163.0	162.2	(533.3)	
A	2005		164.0*	162.4		
	1995		163.0		534.1	533.5
						532.9*
B	1993		163.8*	---		
			163.0		534.4	533.7
						533.0*
C	---		163.6*	162.3		
			163.0		533.6	532.8*
						532.2
Treated with CO	2009	1999				308.4
						308.0
						307.6

* Coordinated atom

Rh和S→Rh配位键相邻的铑的末端羰基吸收峰.当A向B转变时,将配合物在空气中于150℃加热10h后,配合物由A结构转变为B结构,红外光谱上仅存在一个铑末端羰基吸收峰,即铑的顺二羰基中有一个羰基被配体中授体原子取代. B在180℃继续加热10h后,铑的末端羰基峰完全消失,配合物转变为C结构,其铑的末端羰基被全部取代(在我们合成的不含有空配位授体原子的模拟化合物:



其在遇热100℃时即铑的末端羰基脱落,配合物分解).在上述过程中,PAMRh配合物结构C在75℃通入CO时,其结构又回复到A,上述初始吸收峰又重新出现,证实了反应的可逆性.

配合物的XPS数据同样证实了上述反应.从表1中XPS的数据可看出,配体中S的 $S_{2p1/2}$ 结合能为163.0eV,当形成配合物A后,出现已配位及空配位两种状态S原子.其中参与与铑配位的

S原子的 $S_{2p1/2}$ 结合能为164.0eV,比配位前升高了1.0eV,而配体中未参与与铑配位的 $S_{2p1/2}$ 结合能未有变化.实验结果表明,PAMRh配合物由结构A向结构C的转变过程中,与铑配位的S与未配位S的光电子峰的相对强度比值逐渐增大,证明了随着加热分子内取代反应的进行,配体中不断有未配位的S参与了与铑(I)的配位,使其结构由A向C转化,如图3所示.相应的 $S_{2p1/2}$ 结合能亦发生变化为163.8eV(PMARh-B)、163.6eV(PMARh-C).

对于配合物中的 O_{1s} 结合能,由于其配体中含有—O—、=C=O、样品吸附的污染氧及仪器灵敏度等缘故,使配体各状态氧的不同峰位不能明显分开;根据前期工作,—O—在533.6eV处,其它状态的氧在532.2eV处^[6,7],配体氧叠加峰的中位在533.3eV. PAMRh-A的两个氧结合能为534.1eV及532.9eV,其中高结合能对应于配合物中铑的末端羰基^[8],低结合能对应于配体羰基O的配位峰;PAMRh-B与A的峰值类似,不同

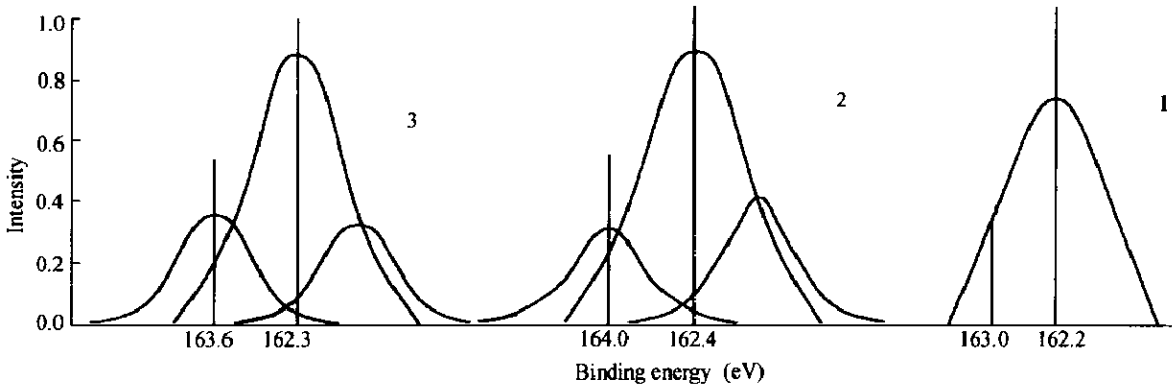


Fig. 3 XPS spectroscopies of $S_{2p}S_{2p1/2}$
1) Ligand; 2) Complex (A); 3) Complex (C)

处是 533.0 处峰的半高峰宽增加,进一步证明在从 PAMRh-A 向含一个羰基 PAMRh-B 结构的转变中,不断有未配位的 O 参与了与铑的配位,即弱的 $O \rightarrow Rh$ 键取代了强的 $Rh \rightarrow C\pi$ 键;而在 PAMRh-C 中,铑末端羰基光电子峰强度很弱,在 532.8 处峰的半高峰宽度加大;由此不难看出,在发生分子内取代反应羰基氧参与了与铑的配位,取代了部分 $Rh-C\pi$ 键,生成的 $O \rightarrow Rh$ 键光电子峰的半高峰宽随反应时间延长而增加。

$Rh_{3d5/2}$ 的结合能随配合物的结构变化呈现有规律变化,与 $Rh_2(CO)_4Cl_2$ 的结合能 $Rh_{3d5/2}$ (311.2 eV) 相比, A 中 $Rh_{3d5/2}$ 结合能下降约

2.8 eV,配合物由 A 结构变为 B 结构后 $Rh_{3d5/2}$ 的结合能下降约 3.6 eV. 其变化较小的原因是形成第二个 $O \rightarrow Rh$ 配位键时 Rh 上接受的转移电荷较少,即 $O \rightarrow Rh$ 配位键结合能力弱于 $S \rightarrow Rh$ 配位键的缘故. 当配合物由 B 转变为 C 时, $Rh_{3d5/2}$ 结合能下降约为 3.8 eV. 这一结果与含 N、O 配体 Rh 配合物的分子内取代反应的结果是相吻和的^[4].

正方平面顺二羰基铑配合物的分子内取代反应的研究不仅为这类催化剂在反应中优良的稳定性^[6]提供了理论上的依据,而且对铑配合物的分子结构设计亦提供了有意义的信息。

REFERENCES

- 1 Cramer R. J. Am Chem Soc, 1967, 89: 4621 ~ 4626
- 2 Yuan Guoqing(袁国卿), Pan Pinglai, (潘平来), Liu Zhongyang, (柳忠阳). Journal of Molecular Catalysis(分子催化), 1995, 9(4): 278 ~ 284
- 3 Chen Rongyao, Yuan Guoqing. CN85100883A. 89-11-08
- 4 Wang Danghan, Liu Shihong, Yuan Guoqing. Acta Chimica Sinica(化学学报), 1984, 42: 747 ~ 752
- 5 Cartmell E, Fowles G W A. Valency and Molecular Structure. London: Butternorths, 1957
- 6 Peng Wenqing(彭文庆), Yuan Guoqing(袁国卿). Chinese Science Bulletin. 1997, 42(16): 1729 ~ 1731
- 7 Wang Danghan, Wang Minggui, Li Shihong. Vacuum Science and Technology(in Chinese), 1984, 41: 27 ~ 29
- 8 Shneidev R L, Watlrs K L. J. Catal. 1981, 72: 172 ~ 173

THE STUDY OF INTRAMOLECULAR SUBSTITUTION REACTION OF POLYMER COMPLEX OF CATIONIC RHODIUM COORDINATED WITH POLYALLYLMERRCAPTAN METHYNOLACRYLATE

DIAO Kaisheng, SHI Xiuli, PAN Pinglai, YUAN Guoqing

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

ZHANG Jingchang

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A new kind of *cis*-dicarbonyl rhodium complex, which contained S and O atoms as uncoordinated donors, has been synthesized. After studying its intramolecular substitution reaction through IR and XPS data, the result indicated that the weak $S \rightarrow Rh$ and the weaker $O \rightarrow Rh$ coordination bonds can replace the strong $Rh-C\pi$ back donation bond to form tetradentated complex with the elevation of temperature and without the protection of CO. So the rhodium complex will not decompose for the drop of the terminal carbonyls and its stability is enhanced. The intramolecular substitution reaction is reversible. In the atmosphere of CO, the tetradentated complex will recover to bidentate complex with *cis*-dicarbonyl.

Key words Complex, Square planar, Intramolecular substitution