

手性膦配位钯化合物的电化学性质^{*}

康北笙¹⁾ 童叶翔¹⁾ 施继成²⁾ 刘建平¹⁾ 刘冠昆¹⁾

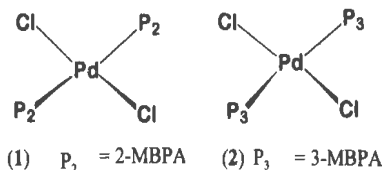
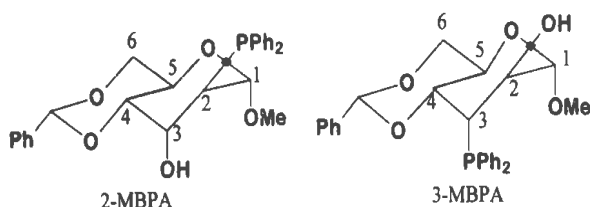
(1)中山大学化学系, 广州 510275; 2)中国科学院福建物质结构研究所)

摘 要 手性膦(L)配位的钯化合物 PdCl_2L_2 , $\text{L} = 2\text{-MBPA}$ (1); $\text{L} = 3\text{-MBPA}$ (2), 在 DMF 中的循环伏安法电化学研究表明, 二个化合物的氧化还原性质相近, 与膦在 D-糖上的碳取代位置无关. 化合物的氧化反应有一个还原峰和两个氧化峰. 比较化合物 (2) 在乙腈和 DMF 中的 CV 图, 显示两个氧化峰系由溶剂配位后的还原产物 $[\text{PdL}_2(\text{Solvent})_2]^{+}$ 氧化而得.

关键词 手性膦, 循环伏安法, 电化学性质, 钯化合物

分类号 O 641.4

手性膦在过渡金属参与的选择性催化中起着重要作用^[1], 而由便宜易得的 D-糖类衍生而来的手性膦, 文献报道极少. 自从施继成等^[2]首次报道了二个手性膦配体甲基-4, 6-O 苯并-2-脱氧-2-二苯基膦基- α -D-阿卓吡喃糖苷 (2-MBPA) 和甲基-4, 6-O 苯并-3-脱氧-3-二苯基膦基- α -D-阿卓吡喃糖苷 (3-MBPA) 的合成以来, 已合成了许多含有该配体的 $\text{Au}^{[3]}$ 和 $\text{Pd}^{[4]}$ 化合物, 并测得了其中多个的晶体结构. 但到目前为止, 对它们的电化学性质了解尚不多. 本文报道二个钯化合物 $\text{PdCl}_2(2\text{-MBPA})_2$ (1) 和 $\text{PdCl}_2(3\text{-MBPA})_2$ (2) 的电化学性质.



1 实验部分

1.1 循环伏安图的测定

DMF (AR) 和 MeCN 均经 0.4 nm 分子筛干燥数日. 使用前先在 +1.5 ~ -2.0 V 之间扫描, 以确认不含水分. 循环伏安图在绝氧条件下测定, 测定前以 Ar 气鼓泡除氧数分钟. 使用 HDV-7B 型恒电位仪, DCD-3 型信号发生器, 和 LZ32-204 型 $x-y$ 函数记录仪. 以铂片为辅助电极和铂丝为工作电极, 饱和甘汞 (SCE) 为参比电极, 四正丁基氨高氯酸盐

* 结构化学国家重点实验室基金, 广东省自然科学基金 (940169) 和中山大学重点学科基金资助项目

收稿日期: 1996-05-29 康北笙, 女, 55 岁, 教授

(TBAP, 0.1 mol/L) 为支持电解质. 样品浓度在 1.0×10^{-4} mol/L 左右, 未特别标明的扫描速度为 100 mV/s.

1.2 化合物的合成

$\text{PdCl}_2(2\text{-MBPA})_2$ (1) 和 $\text{PdCl}_2(3\text{-MBPA})_2$ (2) 均按照文献 [4] 的方法合成, 经元素分析、红外、核磁等谱学手段分析后确认纯度, 本文不再赘述.

2 结果和讨论

2.1 化合物 $\text{PdCl}_2(2\text{-MBPA})_2$ (1) 的 CV 研究

化合物 (1) 在 DMF 中的 CV 谱如图 1 所示, 在 -1.25 V 有一个还原峰, -1.04 V 及 -0.53 V 分别有一个氧化峰. 基于扫描速度 v 从 50~500 mV/s 的增加, 峰的起波电位 E 基本不变, 以及峰电流 I_p 与扫描速度的平方根 $v^{1/2}$ 大致成线性关系的事实, 可以认为化合物 (1) 的氧化还原反应是准可逆过程.

2.2 化合物 $\text{PdCl}_2(3\text{-MBPA})_2$ (2) 的 CV 研究

为了探讨不同有机溶剂的配位能力, 选用了二种极性溶剂 DMF 和 MeCN. 当化合物 (2) 刚溶入 MeCN 中进行测定时, 得到如图 2a 的一个不可逆还原峰 $E_{pc} = -1.12$ V. 当放置 20 h 后, 逐渐出现如图 2b 所示位置相应于图 1 中的二个氧化峰. 如果以 DMF 为溶剂, 则同样的 CV 图在样品一溶解后即刻出现 (见图 3), 表明

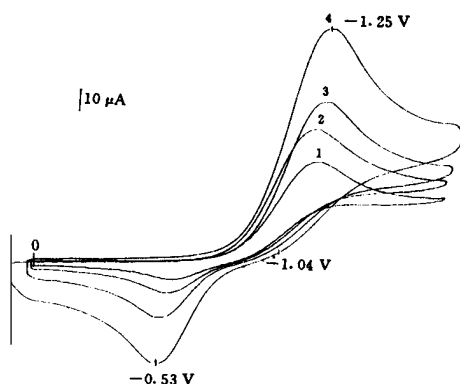


图 1 化合物 (1) 在 DMF 中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of (1) in DMF

1 $v = 50$ mV/s 2 $v = 100$ mV/s
3 $v = 200$ mV/s 4 $v = 500$ mV/s
 $x = 100$ mV/cm $y = 10 \mu\text{A/cm}$

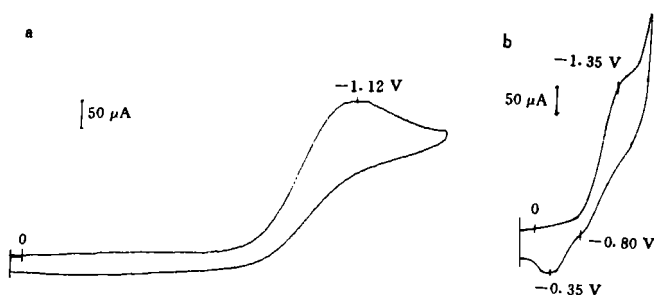


图 2 2 在 MeCN 中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammogram of (2) in MeCN

a) Measured within 10 min, $x = 100$ mV/cm, $y = 50 \mu\text{A/cm}$
b) Measured after standing under Ar for 20 h, $x = 500$ mV/cm, $y = 50 \mu\text{A/cm}$

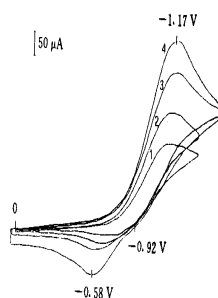


图 3 2 在 DMF 中的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of (2) in DMF

1 $v = 20$ mV/s 2 $v = 50$ mV/s
3 $v = 100$ mV/s 4 $v = 200$ mV/s
 $x = 100$ mV/cm $y = 50 \mu\text{A/cm}$

了 (2) 与 (1) 有相同的氧化还原性质. 由于 DMF 的配位能力大于 MeCN, 化合物 (2) 在 DMF 中一经还原即发生配位取代, 而在乙腈中则配位取代反应要慢得多, 因此刚溶解时只能测得化合物的还原峰.

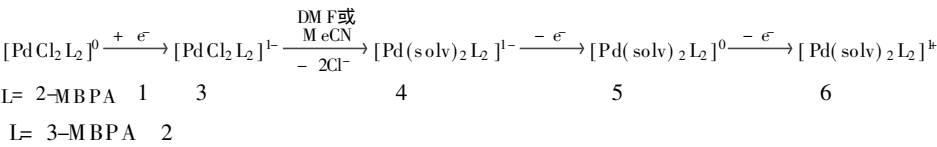
2.3 电化学过程的探讨

化合物 (1) 和 (2) 的氧化还原峰电位列于表 1 中. 二者的电化学行为极为相似, 不因手性膦配体中磷在 D 糖上的碳取代位置 (碳-2 2-MBPA 或碳-3 3-MBPA) 而有明显差别, 表明氧化反应主要发生在钯上. 一旦化合物得到一个电子被不可逆的还原后, 不稳定的产物 (3) 迅速被极性溶剂所配位取代而得到 $[Pd(solvent)_2L_2]^{-}$ (solvent 为极性溶剂 DMF 或 MeCN) (4), 后者可以被连续氧化为 (5) 和 (6). 也由于 DMF 和 MeCN 的极性的差别, 不同的溶剂效应造成峰电位位置有所不同, 但反应过程是相同的.

表 1 化合物 (1) 和 (2) 在室温中的氧化和还原电位

Tab. 1 Oxidation and reduction waves of complexes (1) and (2) at room temperature

化合物	溶剂	<i>t</i> /min	<i>E</i> _{pa} /V	<i>E</i> _{pc} /V	
				1	2
PdCl ₂ (2-MBPA) ₂	DMF	5	-1.25	-1.04	-0.53
PdCl ₂ (3-MBPA) ₂	DMF	5	-1.17	-0.92	-0.58
	MeCN	10	-1.12	-	-
	MeCN	20 h	-1.35	-0.80	-0.35



参 考 文 献

1 Ojima I, Clos N, Bastos C. Recent advances in catalytic asymmetric reactions promoted by transition metal complexes. *Tetrahedron*, 1989, 45 6901

2 Shi J C, Hong M C, Wu D X, et al. Chiral phosphine ligands derived from sugars. I. An effective method to incorporate phosphorus atoms into the secondary carbons of pyranosides. *Chem Lett*, 1995, 685

3 Shi J C, Wu D X, Huang X Y, et al. Chiral phosphine ligands derived from sugars. III. Syntheses, structures, and spectral properties of Au(I) complexes with chiral phosphine from glucose. Structure of Au(2-MBPA)Cl and Au(3-MBPA)(PyS). *Inorg Chem*, 1996, 35 2742

4 Shi J C, Wu D X, Weng T B, et al. Chelate stabilized alkoxo-palladium(II) complexes with chiral phosphine-substituted carbohydrate ligands. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1996, 2911

Electrochemical Properties of Palladium(II) Complexes with Chiral Phosphine Ligands Derived from Sugars

Kang Beisheng^{*} Tong Yexiang Shi Jicheng Liu Jianping Liu Guankun

Abstract Complexes PdCl_2L_2 with chiral phosphines $\text{L} = 2\text{-MBPA}(1)$; $\text{L} = 3\text{-MBPA}(2)$, showed very similar CV curves in DMF with one reduction and two oxidation waves, indicating the redox behaviors of (1) and (2) are similar and irrespective of the substitution positions of the phosphorus atoms on the D-sugar rings. The reaction processes are shown by the fact that the CV curve of (2) in the less polar solvent MeCN which coordinates to the complex slower than DMF, showed only an irreversible reduction wave, while the two oxidation waves are caused by solvent-coordinated species.

Keywords chiral phosphines, cyclic voltammetry, electrochemical properties, palladium(II) complexes

· 简 讯 ·

本刊 1996年度论文的发表情况

自 1996年起,《中山大学学报(自然科学版)》由季刊改为双月刊,并增设了“科技快报”栏目,这样,提高了载文率,缩短了出版周期. 1995年度共刊登 100篇论文,1996年度刊登了 168篇. 1995年第 4期平均出版周期为 480天,1996年第 6期为 260天. 1996年国家自然科学基金资助的论文有 61篇,占 36.3%,国家教委(包括中科院)基金资助论文 4篇,占 2.4%,省级基金资助论文 21篇,占 12.5%,其它基金资助论文 19篇,占 11.3%,总计占 62.5%.

(芊 子)

^{*} Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275