



Doctoral Thesis

Synthese und Reaktivität von Komplexen mit der cyclometallischen Einheit(2-Phenylpyridin-C,N)palladium(II)ion

Author(s):

Schurter, Michel Fritz

Publication Date:

1977

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000119201> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT
VON KOMPLEXEN MIT DER
CYCLOMETALLISCHEN EINHEIT
(2-PHENYLPYRIDIN-C,N)PALLADIUM(II)ION**

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
Zürich

vorgelegt von
Michel Fritz Schurter
Dipl. Natw. ETH
geboren am 25. Februar 1940
von Eglisau ZH

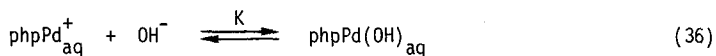
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Schneider, Referent
Prof. Dr. C. K. Jørgensen, Korreferent

10. ZUSAMMENFASSUNG

=====

Der Chelatligand 2-Phenylpyridin (phpH) wurde zur Synthese der 1968 erstmals beschriebenen cyclometallischen Einheit Pd(II)php benützt. Letztere wurde mit einer Reihe anorganischer und organischer Liganden kombiniert. Die entstandenen mononuklearen Komplexe phpPd(L)_n und binuklearen Verbindungen $\text{phpPd(L)}_2\text{Pdphp}$ für $\text{L} = \text{Cl}^-$, OH^- , H_2O , HCO_2^- , CH_3CO_2^- , NO_3^- , DMF, CH_3SO_3^- , acac^- , CH_3O^- , NBD und COD wurden isoliert und charakterisiert.

Eine alkalimetrische Abschätzung der ersten Deprotonierungskonstanten für das Diaquoion $\text{phpPd(H}_2\text{O)}_2^+$ ergab einen $\text{pK} \sim 6$, d.h. eine Bildungskonstante für das Gleichgewicht (36)



von $\log K \sim 8$, was dem Wert $\log K_2 = 8,1$ für die Bildung von phenPd(OH)_2 aus phenPd(OH)^+ entspricht. Das Mononukleare phpPd(OH) dimerisiert rasch zum schwerlöslichen Binuklearen $\text{phpPd(OH)}_2\text{Pdphp}$ bei $\text{pH} > 4,5$.

Die UV-Spektren der oben aufgeführten Verbindungen von Pd(II)php zeigen eine Aufspaltung der beiden im freien Liganden phpH und phpH_2^+ zu beobachtenden Banden und eine zusätzliche Doppelbande um 350 nm (28,6 kK). Die Aufspaltungen werden interpretiert als Ausdruck der Wechselwirkung des aromatischen π -Systems mit den passenden d-Orbitalen von Pd(II). Die zusätzliche Doppelbande im Gebiet vom 350 nm wird einem inversen Charge-Transfer Pd(II) \rightarrow Aromat zugeordnet. Eine analoge Aufspaltung und zusätzliche Banden sind im Spektrum des Diolefin-komplexes phpPd(NBD)^+ nicht zu beobachten.

Für die Stabilität des Cyclooctadienkomplexes phpPd(COD)^+ in Methanol ergaben UV- und NMR-spektroskopische Messungen einen abgeschätzten Wert von $\log K \sim 3$.

Eine Abspaltung des organischen Chelatliganden in $\text{Pd(II)php(H}_2\text{O)}_2^+$ wurde in 0,1 n Perchlorsäure über Wochen nicht beobachtet. Die Umsetzung von Pd(II)php mit den Basen der höheren Alkohole Aethanol, n-Propanol, n-Butanol, Aethylen-

glycol und Benzylalkohol lieferte in unterschiedlicher Geschwindigkeit metallisches Palladium.

Die Reaktion von $\text{phpPd}(\text{OH})_2\text{Pdphp}$ mit Allylalkohol erzeugte neben Palladiummetall und phpH auch den Carboxylatokomplex $\text{phpPd}(\text{HCO}_2)_2\text{Pdphp}$. Ein möglicher Mechanismus der komplizierten Reaktion wird postuliert, der die Bildung eines Halbacetals von Acrolein, dessen Zerfall zu Aethylen und Ameisensäureallyl-ester und aus letzterem die Bildung von Formiat und Diallylaether einschliesst. Gegen eine Decarbonylierung von Acrolein spricht die quantitative Reduktion von $\text{Pd}(\text{II})\text{php}$ zu Pd durch CO in protischem Medium. Nur in aprotischem Medium entsteht aus $(\text{phpPdCl})_2$ und CO der Carbonylkomplex $\text{phpPd}(\text{Cl})\text{CO}$. Versuche zur Synthese von $\text{phpPd}(\text{all})$ bei tiefer Temperatur ergaben deutliche Evidenz für den Allylkomplex als instabiles Zwischenprodukt.

ABSTRACT

=====

Mononuclear and binuclear complexes of the general composition phpPd(L)_n and $\text{phpPd(L)}_2\text{Pdphp}$ respectively, have been isolated and characterized ($\text{L} = \text{Cl}^-$, OH^- , H_2O , HCO_2^- , CH_3CO_2^- , NO_3^- , $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, CH_3SO_3^- , acetyl-acetate, CH_3O^- , CO, 2,5-norbornadien, 1,5-cyclooctadien COD).

The cyclometallic unit is very resistant to hydrolysis, but it is rapidly reduced to metallic palladium by alkoxides, CO and H_2 in protic solvents. The aquocomplex $\text{phpPd(H}_2\text{O)}_2^+$ is converted to insoluble $\text{phpPd(OH)}_2\text{Pdphp}$ immediately upon deprotonation ($\text{pK}_1 \sim 6$). The stability of phpPd(COD)^+ is rather low, $\log K \sim 3$ in methanol.

In allylic alcohol $\text{phpPd(OH)}_2\text{Pdphp}$ reacts with the solvent in a complicated fashion to Pd and binuclear $\text{phpPd(HCO}_2)_2\text{Pdphp}$. The unit Pd(II)php has a typical UV-spectrum involving inverse charge transfer $\text{Pd(II)} \rightarrow \text{php}$ except for complexes phpPd(L) where $\text{L} = \text{diolefin}$.