

2,6-二亚胺吡啶主族配合物的研究进展

杨星星 樊泳滢 崔晶晶*

(武汉工程大学化学与环境工程学院 武汉 430205)

摘要 2,6-二亚胺基吡啶(PDI)作为具有氧化还原活性的三齿配体,可以与过渡金属(TM)、主族元素(MG)、镧系元素和锕系元素配位. 自 PDI-TM 在烯烃聚合领域得到广泛应用以来,人们对 PDI 配合物的合成及应用产生了浓厚的兴趣. 由于 MG 通常具有廉价、易得且低毒等特性,近年来关于 PDI-MG 的研究发展迅速. 根据中心原子族序数的不同,将 PDI-MG 配合物进行了归纳,并对其合成方法及化学反应性进行了总结,着重分析了不同配合物中 PDI 的氧化态. 当前相较于 PDI-TM 的研究成果、低价态 PDI-MG 及其催化活性的研究仍处于初始阶段,因此对此类化合物的总结不仅有利于全面系统地了解该类化合物,同时还有利于对新结构、新反应的开发.

关键词 2,6-二亚胺基吡啶; 主族元素; 配体氧化态

Recent Progress in the Main Group Complexes with the 2,6-Pyridinediimine

Yang, Xingxing Fan, Yonghao Cui, Jingjing*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205)

Abstract 2,6-Pyridinediimine (PDI) as a tridentate ligand with redox activity can coordinate to transition metals (TM), main group (MG) elements, lanthanides and actinides. Since the application of PDI-TM in olefin polymerization, there has been a great interest in the synthesis and application of PDI supported complexes. Due to the properties such as low cost, readily availability and low toxicity of the main group elements, the field of PDI-MG has been evolving rapidly recently. In this paper, the PDI-MG complexes are summarized according to the group number of the MG. At the same time, the synthetic methodology together with the reactivity of these reported PDI-MG complexes is summarized and the oxidation states of their ligands are emphatically analyzed. At present, compared with the development of PDI-TM, the research of low-valence PDI-MG is still in its infancy. Therefore, a comprehensive survey of these compounds could not only facilitate a comprehensive and systematic understanding of existing compounds, but also promote the development of new structures and reactivities.

Keywords 2,6-pyridinediimine; main group elements; the oxidation states of ligands

自 1998 年, Brookhart 课题组^[1]发现 2,6-二亚胺基吡啶(2,6-pyridinediimine, PDI)稳定的过渡金属(transition metal, TM)配合物 PDI-TM 可以被用于乙烯配位聚合反应的预催化剂以来,引入 PDI 配体已经成为拓展 TM 配合物结构新颖性的重要途径之一^[2-4]. 研究同时发现 PDI-TM 具有独特的催化活性,在烯烃的环加成反应^[5-7]、Mukaiyama aldol 反应^[8]以及 Suzuki-Miyura^[9]等有机转化中已得到广泛应用,此外,该类配合物也引起了电化学^[10-11]、光电材料^[12-13]、高分子化学^[14-16]等领域科学家们的广泛关注.

从结构层面看, PDI-TM 的优越性源自于 PDI 配体

电子结构方面的氧化还原性(redox-active, 或 non-innocent)^[17-18]、空间立体方面的刚性钳式结构以及结构易于修饰等特性. 在催化反应中,电子可以在具有氧化还原活性的 PDI 配体与 TM 之间发生可逆转移,协助 TM 中心在 $TM^{n+}/TM^{(n+2)+}$ 两种氧化价态间转换^[19]. 目前基于主族元素(main group element, MG)的 PDI 配合物的开发也得到了人们的重视,主要是由于与 TM 相比, MG 普遍具有毒性低、自然丰度高、价格低廉等特点. 最近,有研究表明 PDI 配体也可以和 MG 配位^[20-22],同时,在某些特定条件下, PDI-MG 配合物还可以替代 TM 催化有机反应^[23]. 在基于 MG 催化剂的开发过程中,最棘手的

* Corresponding author. E-mail: cuij0005@e.ntu.edu.sg

Received November 28, 2022; revised February 20, 2023; published online March 17, 2023.

Project supported by the 14th Graduate Education Innovation Fund of Wuhan Institute of Technology (No. CX2022415).

武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(No. CX2022415)资助项目.

问题是实现 $MG^{n+}/MG^{(n+2)+}$ 循环, 这主要是由于低价态 MG^{n+} 稳定性差, $MG^{(n+2)+}$ 不易发生还原消除. 基于以上原因, PDI-MG 的研究尤其是低价态 PDI-MG 及其催化性能的研究仍亟待拓展.

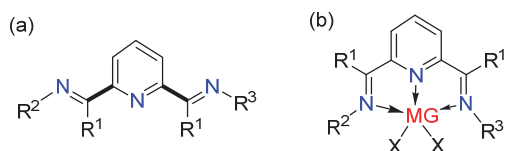
至今, 前人已经对 PDI 配合物的合成及应用做出了全面的总结^[4,24], 但由于这些报道相对较早, 而近期 PDI-MG 的发展又十分迅速, 因此本综述旨在对 PDI-MG 的合成、表征及反应性进行详细的总结, 以期推动 PDI-MG 化学的进一步发展.

1 PDI 配体的结构、合成及氧化态

1.1 PDI 的结构性质

X 射线单晶衍射表明, 在固体状态下, PDI 配体 (Scheme 1a) 的两个亚胺基团与吡啶环共面, 组成大共轭体系, 亚胺双键呈 *E* 式构型^[25-26]. 同时, 核磁共振谱图显示, 当亚胺碳原子上连有大位阻取代基 (如叔丁基或苯基) 时, PDI 配体在溶液中呈现多种构象, 可能是空间位阻导致亚胺片段沿 $C_{py}-C_{im}$ 键发生了一定的旋转或者是亚胺氮上的孤对电子与 R^2/R^3 互换位置, 即发生了 *E, Z* 异构化过程^[27-29]. 在 PDI 的配合物中, $C_{py}-C_{im}$ 键的旋转可以达到 180° (Scheme 1b).

PDI 配体的结构拓展主要通过改变亚胺碳上的取代基 R^1 和亚胺氮上的取代基 R^2/R^3 来实现 (Scheme 1a). 目前已知的 R^1 主要包括 H、 CH_3 、Ph、 tBu 和吡啶环稠合的饱和环^[30]等; 而亚胺氮上的取代基 R^2/R^3 则更为多样化, 包括 H、各类芳基、二茂铁 (Fc)^[31] 等. 若 $R^2=R^3$ 时会产生高度对称的 PDI, 否则产生非对称型 PDI 配体.

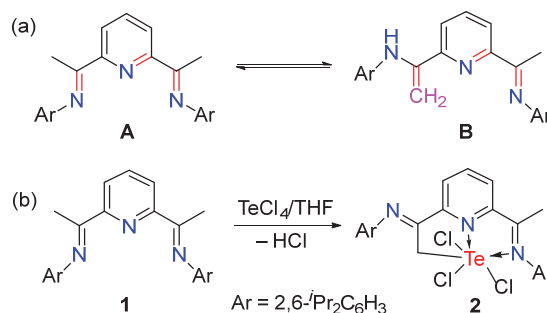


图式 1 (a) 单体 PDI 配体的结构和 (b) PDI-MG 配合物的结构
Scheme 1 Conformations of (a) free PDI ligands and (b) PDI-MG complexes

PDI 分子有两种可能的配位形式 (Scheme 2a): N_3 参与配位的亚胺形式 **A**^[32] 和 N_2C 参与配位的烯胺形式 **B**^[33-34]. 过渡金属和主族元素的 PDI 配合物多以亚胺形式 **A** 存在; 在某些条件下, **A** 发生质子转移而互变异构形成烯胺结构 **B**. 这种模式常见于 PDI 配体与某些氧族、氮族元素配合物中^[35], 例如 PDI 配体和 $TeCl_4$ 反应会发生烯胺互变 (Scheme 2b)^[33].

1.2 PDI 配体的合成

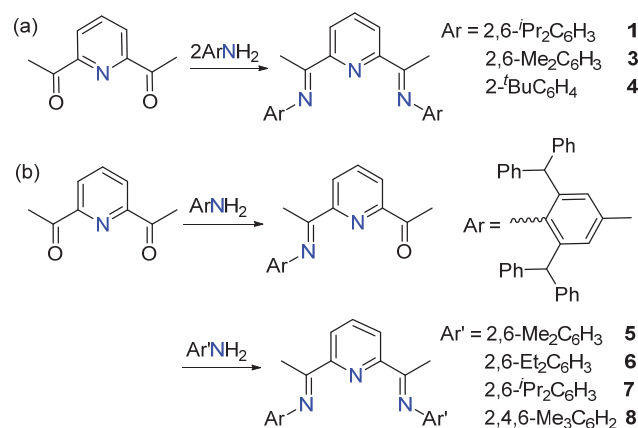
早在 20 世纪 90 年代, 化学家们就对 PDI 合成表现出了极大的兴趣^[36-37]. PDI 配体通常由伯胺与取代的



图式 2 (a) PDI 配体的互变异构和 (b) PDI 配体发生烯胺互变的一个例子

Scheme 2 (a) Tautomerizations of PDI ligands, and (b) an example of enamine tautomerization in a PDI ligand

2,6-二酰基吡啶经过席夫碱缩合反应得到. 1998 年, Brookhart^[38] 和 Gibson 等^[39] 分别使用了 2 equiv. 的伯胺和 2,6-二乙酰吡啶, 通过缩合反应得到了对称取代的 PDI 配体 (Scheme 3a). 在 2002 年, 马志、孙文华等^[40] 研究了二乙酰吡啶的分步缩合, 先用 1 equiv. 的大位阻胺与二乙酰吡啶进行席夫碱缩合形成亚胺吡啶, 然后再引入第二种胺, 从而合成非对称型的 PDI 配体 (Scheme 3b).

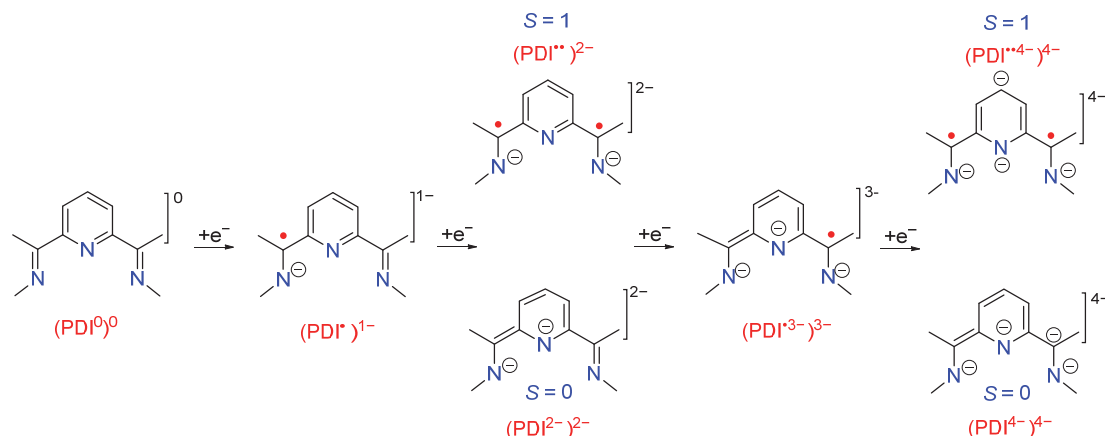


图式 3 PDI 配体的合成方法示例: (a) 对称型和 (b) 非对称型
Scheme 3 Selected examples demonstrating the synthesis of (a) symmetric and (b) asymmetric PDI ligands

1.3 PDI 配体的不同氧化态

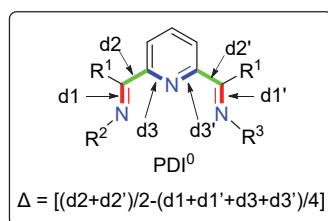
作为电子储备源^[17], PDI 配体中具有两个高度离域且能量较低的未占据 π^* 轨道^[41-42], 可以分步接受 0 到 4 个电子, 从而呈现出不同的氧化态^[43]: (a) 单负离子 π 自由基 $(PDI^\bullet)^{1-}$ ($S_L = 1/2$); (b) 抗磁性的二负离子 $((PDI)^{2-})^{2-}$ ($S_L = 0$) 或者一个三线态 $(PDI^{\bullet\bullet})^{2-}$ ($S_L = 1$); (c) 三负离子 π 自由基 $(PDI^\bullet)^{3-}$ ($S_L = 1/2$); (d) 抗磁性的四负离子 $((PDI)^{4-})^{4-}$ ($S_L = 0$) 或者三线态的 $(PDI^{\bullet\bullet\bullet})^{4-}$ ($S_L = 1$) (Scheme 4).

PDI 配体与中心元素 (TM 或 MG) 之间较低的电子转移能垒, 使得直接从分子构成判断某一化合物中 PDI 配



图式 4 PDI 配体的五种氧化态
Scheme 4 Five oxidation states of PDI ligands

体的氧化态十分困难. 为了更快捷、准确地判断 PDI 配体在某一反应前后是否发生了氧化还原反应, 或者 PDI 配体与中心原子之间是否发生了电子转移, Wieghardt 等^[43]在 2018 年介绍了 PDI 配体的“公制氧化态^[44]”, 通过考虑 PDI 配合物晶体的特征键长 $d_1 \sim d_3$, 引入了参数 Δ (Scheme 5), 并发现 Δ 值与 PDI 配体的氧化态呈线性关系. 通过研究 22 种 PDI-Zn(II) 配合物的 Δ 值 (Table 1), 作者发现理论计算值与实验值相差甚小. 随后, 使用剑桥晶体库数据, 作者确定了 31 种非配位电中性的 N -芳基取代 PDI⁰ 配体的 Δ_{exp} 值 $[0.020 \sim 0.016 \text{ nm} (\text{平均 } \Delta_{\text{exp}} = 0.0182 \text{ nm})]$, 并且发现这些值几乎不受取代基 R^1 和 R^2/R^3 (Scheme 5) 的影响, 因此 Δ 值可以作为判断 PDI 配体氧化水平的依据.



图式 5 PDI 配体 Δ 值的计算方式
Scheme 5 Definition of Δ values for PDI ligands

表 1 Zn(II) 的 PDI 配合物的 Δ 值
Table 1 Δ values of PDI-Zn(II) complexes

(PDI) ⁿ /n	$\Delta_{\text{calcd}}/\text{nm}$	$\Delta_{\text{exp}}/\text{nm}$
0	0.0184	0.0185 ± 0.002
1 ⁻	0.0120	0.0120 ± 0.002
2 ⁻	0.0074	0.0065
3 ⁻	0.0001	—
4 ⁻	-0.0039	—

2 PDI-MG 配合物的结构共性

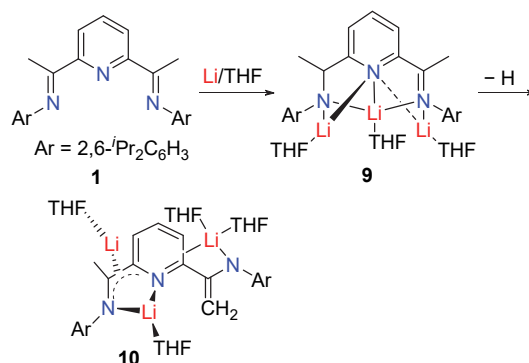
一般而言, 大部分 PDI-MG 配合物的晶体结构具有

主核结构接近平面型(MGN₃C₇ 基本共面)、配体左右近似对称、MG—N_{im} 键长于 MG—N_{py} 键的结构共性.

3 向 PDI 配体中引入主族元素的方式

3.1 PDI 配体稳定的 IA 族元素(Li)配合物的合成

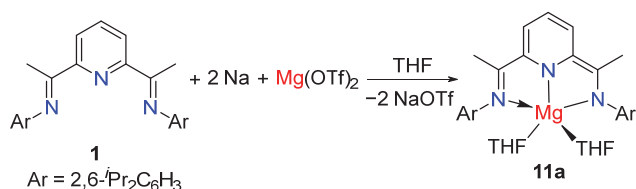
2002 年, Budzelaar 课题组^[45]发现使用不同物质的量的金属 Li 还原 PDI 配体, 最后均得到 **9** 和 **10** 的混合物 (Scheme 6). X 射线单晶衍射表征显示, 化合物 **9** 包含一个 PDI 配体及三个 Li 原子: 四配位的 Li 中心与三个 N 原子和一个四氢呋喃(THF)分子相连, 呈扭曲的平面正方形结构; 两个三配位的 Li 原子呈平面三角形, 对称地分布在由四配位 Li 原子和三个 N 原子所确定的平面的两侧[N_{im}—Li_{四配位}: 0.2276(6), 0.2203(6) nm, N_{im}—Li_{三配位}: 0.1989(6)和 0.1994(6) nm]. 吡啶 N 原子为五配位, 近似呈正三角双锥体的几何结构. 化合物 **9** 中, 配体表现呈现-3 价, 符合 PDI³⁻ 结构; 化合物 **9** 的 Δ 值 $[-0.003 \text{ nm}]$ 与 PDI-Zn(II) 的 PDI³⁻ $[0.000 \text{ nm}]$ 稍有不同, 这可能是由于 X 射线单晶衍射实验的误差造成的^[43]. 化合物 **10** 中的 PDI 配体异构化为烯胺结构, 在此不进行描述.



图式 6 化合物 **9** 和 **10** 的合成
Scheme 6 Synthesis of compounds **9** and **10**

3.2 PDI 配体稳定的 IIA 族元素(Mg)配合物的合成

2015 年, Berben 等^[46]用盐消除的方法制备了 Mg(II) 的 PDI 配合物 **11a** (Scheme 7). X 射线单晶衍射显示化合物 **11a** 的五配位 Mg 中心为畸变四面体构型, $\tau_4 = 0.308$ (τ_4 : “四配位几何指数”^[47], τ_4 值为 1 时, 结构为理想四面体). 配体的三个氮原子和其中一个 THF 分子占据赤道面, 另一个 THF 分子占据轴向位置. $N_{im}-C_{im}-C_{py}-N_{py}$ 的二面角为 1.9° , 即 MgN_3C_7 基本共面; 同时, $N_{im}-C_{im}$ 的键长为 $0.1351(3)$ 和 $0.1368(3)$ nm, $C_{im}-C_{py}$ 的键长为 $0.1435(3)$ 和 $0.1419(3)$ nm, 呈左右对称分布. $Mg-N_{im}$ 的键长 $[0.21547(18)$ 和 $0.2200(2)$ nm] 较 $Mg-N_{py}$ 的键 $[0.2016(2)$ nm] 略长, 即具有 PDI-MG 配合物的结构共性. 在化合物 **11a** 中, 配体表现呈现 -2 价, 即 PDI^{2-} ; 同时根据其晶体结构计算, 化合物 **11a** 的 Δ 值 $[0.0063$ nm] 与 PDI-Zn(II) 的 PDI^{2-} $[0.0074$ nm] 相符^[43]. 同族的 Ca、Sr 和 Ba 在引入 PDI 过程中会发生 C—H 活化^[48], 在此未展开讨论.

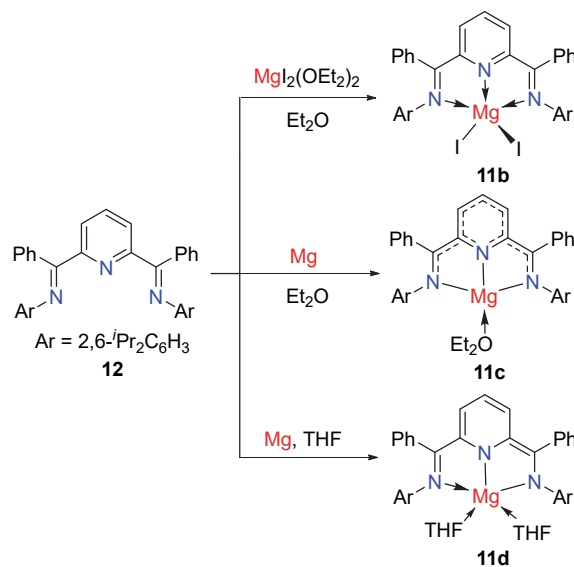


图式 7 化合物 **11a** 的合成
Scheme 7 Synthesis of compound **11a**

2020 年, Jones 和 Simonov 等^[49]用 1 equiv. 的 **12** 与 1 equiv. $MgI_2(OEt)_2$ 在乙醚中通过直接配位制得了化合物 **11b** (Scheme 8). X 射线单晶衍射表征显示, 化合物 **11b** 的五配位 Mg 中心为畸变四面体构型, 配体的三个氮原子和其中一个碘原子占据赤道面, 另一个碘原子占据轴向位置. 化合物 **11b** 具有 PDI-MG 配合物的结构共性. Mg 原子在吡啶环的中线上 $[Mg-N_{im}: 0.2297(3)$ 和 $0.2289(3)$ nm], **11b** 近似镜像对称. **11b** 中 $N_{im}=C_{im}$ $[0.1293(5)$ 和 $0.1302(4)$ nm] 与 $C_{im}-C_{py}$ $[0.1498(5)$ 和 $0.1489(5)$ nm] 的键长与未配位的 PDI^0 $N_{im}=C_{im}$ $[0.1281(5)$ 和 $0.1277(6)$ nm] 和 $C_{im}-C_{py}$ $[0.1498(5)$ 和 $0.1503(5)$ nm] 基本一致^[46]. 化合物 **11b** 中配体表现呈现 0 价, 同时, 根据其晶体数据计算可知, 化合物 **11b** 的 Δ 值 $[0.0174$ nm] 与 PDI-Zn(II) 的 PDI^0 Δ $[0.0184$ nm] 相符^[43]. 因此在化合物 **11b** 中配体为 0 价. 作者用此种方法制备同族的 Ca、Sr 和 Ba, 但是制备出的化合物难以分离, 最后尝试用 KC_8 还原得到了二聚体, 在此不进行讨论.

在配位溶剂乙醚或者 THF 中, 作者将 1 equiv. PDI 配体与 1 equiv. 经过少量碘活化的 Mg 粉混合, 制得了化

合物 **11c** 或 **11d** (Scheme 8). X 射线单晶衍射表征显示, **11c** 中心为四配位的平面四边形结构 (τ_4 值为 0.340 , 与理想的平面四边形结构的 τ_4 值 0 接近). 化合物 **11c** 有 PDI-MG 配合物的结构共性, 且其 Mg 原子在吡啶环的中线上, **11c** 呈镜像对称. 配体的 $C_{im}=N_{im}$ $[0.1360(2)$ 和 $0.1372(2)$ nm] 较化合物 **11b** 的 $C_{im}=N_{im}$ 明显增长, 配体的 $C_{im}-C_{py}$ $[0.1428(2)$ 和 $0.1433(2)$ nm] 较化合物 **11b** 的明显缩短. 在化合物 **11c** 中配体表现呈现 -2 价; 同时, 根据其晶体数据计算可知, 化合物 **11c** 的 Δ 值 $[0.0057$ nm] 与 PDI-Zn(II) 的 PDI^{2-} 的 Δ 值 $[0.0074$ nm] 相符^[43], 因此在化合物 **11c** 中配体为 -2 价. **11d** 的结构与 **11a** 基本一致, 在此不进行赘述. 化合物 **11d** 的 Δ 值 $[0.0060$ nm] 与 PDI-Zn(II) 的 PDI^{2-} 的 Δ 值 $[0.0074$ nm] 相符^[43], 因此在化合物 **11d** 中配体为 -2 价.

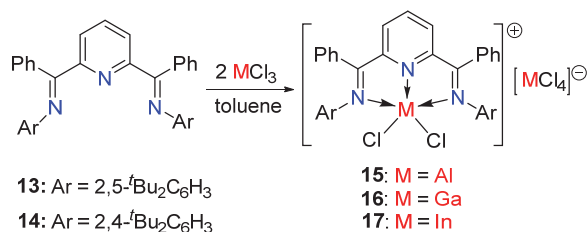


图式 8 化合物 **11b**, **11c** 和 **11d** 的合成
Scheme 8 Synthesis of compounds **11b**, **11c** and **11d**

3.3 PDI 配体稳定的 IIIA 族元素(Al、Ga、In、Tl)配合物的合成

2010 年, Richeson 等^[50]使用 2 equiv. 的 $AlCl_3$ 与 1 equiv. PDI, 通过直接配位制得化合物 **15** (Scheme 9). X 射线单晶衍射表征显示, 化合物 **15** 的五配位 Al 中心为扭曲的三角双锥结构, 配体的吡啶氮和两个氯原子占据赤道面, 两个亚胺氮和 Al 原子占据轴向位置. 化合物 **15** 具有 PDI-MG 配合物的结构共性——配体左右基本对称, AlN_3C_7 共面以及 $Al-N_{im}$ 大于 $Al-N_{py}$ 等特点. Al 原子在吡啶环的中线上 $[Al-N_{im}$ 键长为 $0.2048(3)$ nm], 化合物 **15** 近似镜像对称. 同族的 Ga, In^[51] 的 PDI 配合物 (**16**, **17**) 的合成方法、晶体结构均与化合物 **15** 类似, 不再赘述. 在化合物 **15**~**17** 中配体表现呈现 0 价; 同时, 根据其晶体数据计算可知, 化合物 **15**~**17** 的 Δ 值

[0.0184, 0.0184 和 0.0183 nm]与 PDI-Zn(II)的 PDI^0 的 Δ 值[0.0184 nm]相符^[43], 因此在化合物 **15**~**17** 中配体均为 0 价。



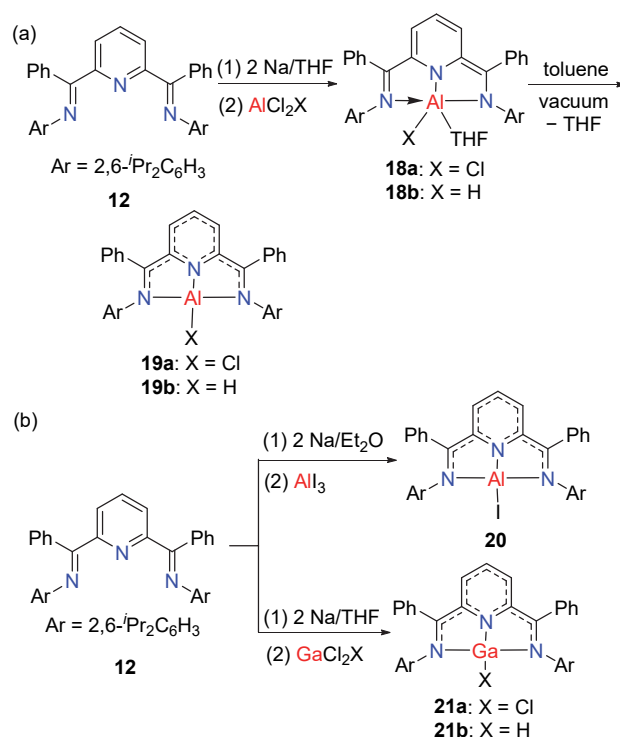
图式 9 化合物 **15**~**17** 的合成

Scheme 9 Synthesis of compounds **15**~**17**

2014 年, Berben 等^[52]用盐消除的方法合成了两种具有平面四边形结构的四配位 Al(III)化合物 **19a/19b** (Scheme 10a). 首先, PDI 配体经 2 equiv. Na 还原生成 PDI-Na_2 , 接着与 AlCl_2X ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 H)发生盐消除生成五配位化合物 **18a/18b**. X 射线单晶衍射表征显示, **18a** 的 Al 中心为五配位的三角双锥结构, 配体的吡啶氮、氯原子以及一个 THF 分子占据赤道面, 两个亚胺氮和 Al 原子占据轴向位置. 化合物 **18a** 中配体对称性低, 例如 $\text{N}_{\text{im}}-\text{C}_{\text{im}}$ 键长为 0.1344(1)和 0.1395(1) nm, $\text{C}_{\text{py}}-\text{C}_{\text{im}}$ 键长为 0.1445(1)和 0.1399(1) nm. **18b** 与 **18a** 结构类似, 不再赘述. 化合物 **18a/18b** 中, 配体表现呈现-2 价; 根据其晶体结构计算得, 化合物 **18a** 和 **18b** 的 Δ 值[0.0044 和 0.0036 nm]均与 PDI-Zn(II) 的 PDI^{2-} 的 Δ 值[0.0074 nm]相对应^[43], 即 **18a** 和 **18b** 中配体为-2 价, Al 为+3 价。

将 **18a/18b** 在乙醚中移除配位的 THF, 在甲苯中重结晶可得四配位化合物 **19a/19b**. ¹H NMR 表明化合物 **19a** 在溶液中具有较高的对称性, 四个取代的异丙基表现为三组峰, 化学位移分别为 δ 3.04 (4H), 1.35 (12H), 0.94 (12H). X 射线单晶衍射表征显示 **19a** 近似平面四边形结构(τ_4 值为 0.22, 与理想的平面四边形结构的 τ_4 值 0 接近). 化合物 **19a** 也具有 PDI-MG 配合物的结构共性: 对称性、平面性和 $\text{MG}-\text{N}_{\text{im}}$ 大于 $\text{MG}-\text{N}_{\text{py}}$. $\text{C}_{\text{im}}-\text{N}_{\text{im}}$ 的键长为 0.1366(18)和 0.1362(17) nm, $\text{C}_{\text{im}}-\text{C}_{\text{py}}$ 键长为 0.1412(18)和 0.1426(18) nm, $\text{N}_{\text{im}}-\text{Al}$ 键长为 0.1930(1)和 0.1936(1) nm, 由此可以推断出, 配体在 $\text{N}_{\text{py}}-\text{Al}-\text{Cl}$ 两侧近似镜像对称的. $\text{C}_{\text{py}}-\text{C}_{\text{py}}$ 键长平均化显著[0.1385(2)~0.1398(2) nm], $\text{N}_{\text{py}}-\text{Al}-\text{Cl}$ 的键角为 167.01°, $\text{N}_{\text{im}}-\text{Al}-\text{N}_{\text{im}}$ 的键角为 161.33°, 符合平面四边形构型结构特点. **19b** 的结构与 **19a** 类似(τ_4 值为 0.13, 近似为平面四边形结构), 不再赘述. 化合物 **19a/19b** 中, 配体表现呈现-2 价; 同时, 根据其晶体结构计算得, 化合物 **19a** 和 **19b** 的 Δ 值[0.0045 和 0.0052 nm]均与 PDI-Zn(II) 的 PDI^{2-} 的 Δ 值[0.0074 nm]相对应^[43], 因此 **19a** 和 **19b** 中配体为-2 价, Al 为+3 价。

2020 年, Berben 课题组^[21]采用盐消除的方法又合成了有平面四边形结构的四配位 Al(III)化合物 **20** 和 Ga(III)的化合物 **21a/21b** (Scheme 10b). X 射线单晶衍射表征显示, 化合物 **20**~**21** 的结构与 **19a** 类似, 每个金属中心都近似平面四边形配位, 其中心元素的 τ_4 值介于 0.13~0.22 之间. 在化合物 **20**、**21a** 和 **21b** 中, 配体表现均呈现-2 价; 同时, 根据其晶体结构计算得, 化合物 **20**、**21a** 和 **21b** 的 Δ 值[0.0036、0.0045 和 0.0049 nm]与 PDI-Zn(II) 的 PDI^{2-} 的 Δ 值[0.0074 nm]相对应^[43], 因此 **20**、**21a** 和 **21b** 中配体均为-2 价。

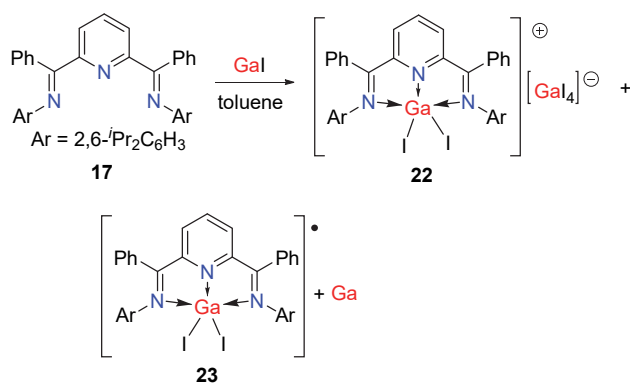


图式 10 化合物 **18a/18b**, **19a/19b**, **20**, **21a/21b** 的合成

Scheme 10 Synthesis of compounds **18a/18b**, **19a/19b**, **20**, **21a/21b**

2010 年, Richeson 等^[50]发现低价镓前体 GaI 与 PDI 配位, 发生热力学上有利的歧化反应, 同时生成 **22**、Ga 金属以及中性的自由基 **23** (Scheme 11), 其中化合物 **22** 也可以由 PDI 配体和 GaI_3 直接配位得到(Scheme 9). X 射线单晶衍射表征表明, 化合物 **22** 与 **23** 的 Al 中心均为五配位的扭曲三角双锥结构, 配体的吡啶氮和两个碘原子占据赤道面, 两个亚胺氮和 Ga 原子占据轴向位置. 化合物 **22** 中配体对称性低, 例如 $\text{N}_{\text{im}}-\text{C}_{\text{im}}$ 键长为 0.127(3)和 0.136(3) nm, $\text{C}_{\text{py}}-\text{N}_{\text{py}}$ 键长为 0.138(3)和 0.131(2) nm. 化合物 **23** 具有 PDI-MG 配合物的结构共性; Ga 原子不在吡啶环的中线上 [$\text{Ga}-\text{N}_{\text{im}}$: 0.2189(13)和 0.2334(13) nm], 配体呈左右对称, 但无上下对称面; $\text{C}_{\text{py}}-\text{N}_{\text{py}}$ 的键长[0.139(3) nm]较 **22** 明显增长. 为了进一

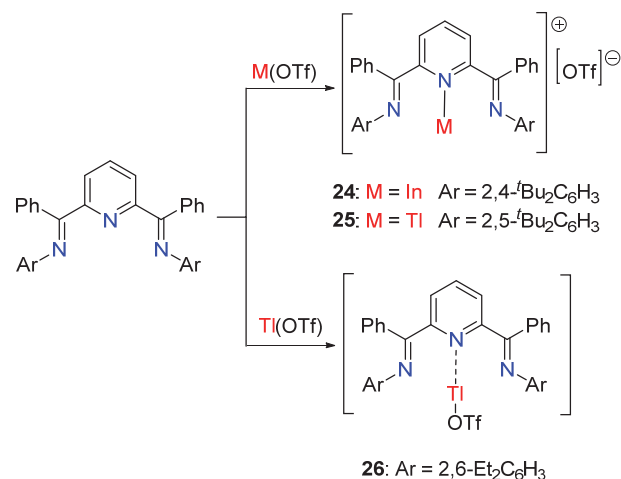
步确认自由基 **23** 的电子性质, 作者进行了密度泛函理论(DFT)计算和电子顺磁共振波谱(EPR 光谱)研究, 两种表征均表明该化合物的未配对电子定域在 PDI 配体的 π^* 轨道上, 来自 Ga 或 I 中心的贡献几乎为零. 根据其晶体结构计算得, 化合物 **22** 的 Δ 值[0.0160 nm]与 PDI-Zn(II)的 PDI^0 的 Δ 值[0.0184 nm]相对应^[43], 即配体为 0 价. 化合物 **23** 的 Δ 值[0.0113 nm]与 PDI-Zn(II)的 PDI^{1-} 的 Δ 值[0.0120 nm]相对应^[43], 与上述的 DFT 计算和 EPR 光谱结果相对应, 因此研究人员认为化合物 **23** 中有一个 N—Ga 键不是配位键, 是共价键, Ga 呈现+3 价.



图式 11 化合物 **22** 和 **23** 的合成
Scheme 11 Synthesis of compounds **22** and **23**

2009 年, Gorelsky 和 Richeson 等^[51]使用适当的 In(I) 源(如 InOTf), 通过直接配位的方法制备了含 In(I) 的化合物 **24** (Scheme 12). ¹H NMR 显示只有两个叔丁基的单峰, 证明化合物 **24** 在溶液中为对称结构. X 射线单晶衍射表征表明, **24** 为单体结构且具有 PDI-MG 配合物的结构共性. OTf⁻ 是游离的 [In—O 的键长为 0.2761(7) 和 0.3045(9) nm]^[53-54]; In 中心为一配位的且 In 原子明显偏离吡啶环的中线, In—N_{im} 之间的相互作用较弱 [0.2748(6), 0.2689(6) nm], 而且 **24** 与含有 In(I) 的阳离子配合^[55-56] 相比, 具有一个长的 In—N_{py} 键 [0.2495(5) nm] (例如二配位二氯丁酯配合物 [In{(NDippCMe)₂CH}] (Dipp=2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) 的 In—N 键长为 0.2276(3) nm^[55], 四配位氨基化合物 [DippNC(Bu)NDipp]In(I) 的 In—N 平均键长为 0.2329(5) nm^[56]).

理论计算证明, **24** 的 In—N_{im} 和 In—N_{py} 的 Mayer 键级分别为 0.23 和 0.28, 这些数值远低于单键的预期指数 1; Wiberg 键级仅为 0.07~0.10, 表明配体与 In 中心相互作用非常弱, 与 **24** 中较长的 In—N 相对应. 此外, In 原子的自然布局分析(NPA)^[57] 电荷为 +0.86e, 即阳离子电荷仍然在 In⁺ 上, 只有 0.14e 从配体转移到配合物中的 In⁺ 上, 这些结果表明 In⁺ 离子与配体的共价供体-受体



图式 12 化合物 **24**~**26** 的合成
Scheme 12 Synthesis of compounds **24**~**26**

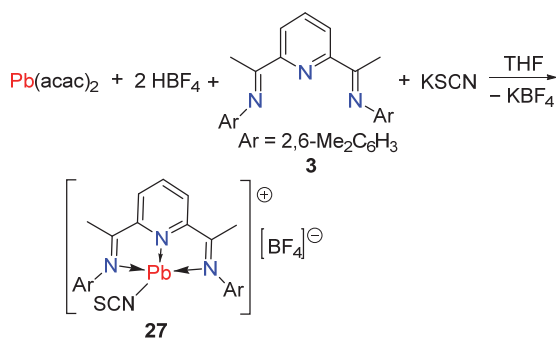
相互作用很小, 并且 In—N_{py} 键共价性质极弱. 化合物 **24** 表观呈现 0 价; 根据其晶体结构计算得 **24** 的 Δ 值 [0.0190 nm] 和 PDI-Zn(II) 的 PDI^0 的 Δ 值 [0.0184 nm] 相对应^[43], 即配体为 0 价, 符合 In(I) 与 PDI 配体之间的为弱配位作用的判断.

2012 年, Gorelsky 和 Richeson 课题组^[58] 合成了 Tl(I) 的 PDI 配合物 **25** 以及 Tl 中心为非共价相互作用的配合物 **26** (Scheme 12). 化合物 **25** 的结构与 **24** 的结构类似, 不进行描述. X 射线单晶衍射表征表明, 化合物 **26** 具有 PDI-MG 配合物的结构共性, 同时 OTf⁻ 是游离的 [Tl—O 的键长为 0.2613(2) nm]^[53-54]; Tl 原子基本在吡啶环的中线上, Tl—N 键长为 0.2739(2)、0.2755(2)、0.2795(2) nm, 均大于 Tl—N 的共价半径之和 [0.216 nm]^[59], 表明金属与配体之间可能存在弱的相互作用. 电子结构计算表明, Tl 原子的 NPA 衍生电荷为 +0.916e; Tl⁺ 阳离子中 Tl—N 相互作用的电子能为 -274.60 kJ·mol⁻¹ [BSSE (基组重叠误差)^[60] 为 -248.22 kJ·mol⁻¹], 证明这种相互作用能中只有很小一部分是由金属-配体的键共价引起的. 金属-配体的总键级为 0.42, 分布在三个 Tl—N 相互作用中, 平均 Mayer 键级为 0.12~0.14^[61], 远低于键级为 1 的经典共价单键, 因此共价作用特别小. 化合物 **25**、**26** 中配体表观均呈现 0 价; 同时, 根据其晶体结构计算得, 化合物 **25** 和 **26** 的 Δ 值 [0.0205, 0.0197 nm] 均与 PDI-Zn(II) 的 PDI^0 的 Δ 值 [0.0184 nm] 相对应^[43], 即配体为 0 价.

3.4 PDI 配体稳定的 IVA 族元素(Ge、Sn、Pb)配合物的合成

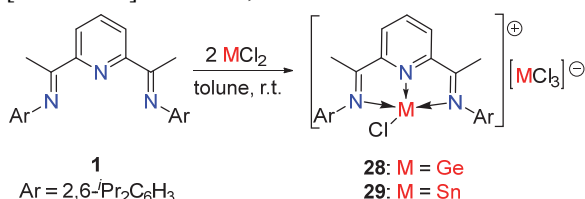
2002 年, Reger 等^[62] 通过直接配位加阴离子交换的方法, 合成了四配位的 Pb(II) 配合物 **27** (Scheme 13). X 射线单晶衍射表明, 化合物 **27** 的结构中有两个独立的

阳离子,二者结构相似,均为单体结构且符合 PDI-MG 配合物的结构共性,四配位 Pb(II)中心呈扭曲四面体的构型,SCN⁻配体中的 N 原子基本垂直于 PbN₃C₇ 平面.两个结构中,Pb—NCS 的键长[0.2275(7)和 0.2333(7) nm]略短于 Pb—NCS 键的常见范围[0.24~0.28 nm]^[63-64],N_{im}—Pb—N_{im} 键角[129.1(2)°和 129.6(2)°]显著偏离直线构型.化合物 **27** 中配体表现呈现 0 价;根据其晶体结构计算得 **27** 的 Δ 值[0.0163 nm]与 PDI-Zn(II)的 PDI⁰ 的 Δ 值[0.0184 nm]相对应^[43],即配体为 0 价.



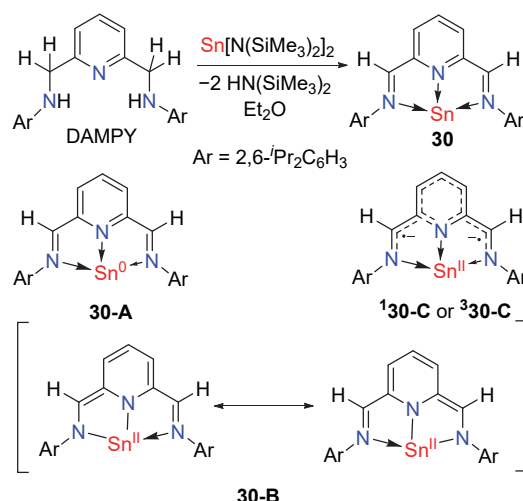
图式 13 化合物 **27** 的合成
Scheme 13 Synthesis of compound **27**

目前,含六电子碳的卡宾已广泛应用于有机化学中,含四电子碳的 RC:⁺和含八电子碳的 R₃C:⁻尚未成功分离^[65],但基于 14 族重元素的 RM:⁺和 R₃M:⁻(R=卤化物或有机基团;M=Ge、Sn)已见报道^[66].2012 年,Roesky 课题组^[67]展示了一种全新的合成 RM:⁺和 R₃M:⁻型基团的方法:PDI 配体和 2 equiv.的 MCl₂反应,其中 MCl₂自电离为阳离子 MCl⁺和阴离子 MCl₃⁻,PDI 配体作为路易斯碱(Lewis base, LB)与 MCl⁺配位,MCl₃⁻则作为平衡阴离子生成化合物 **28** 和 **29** (Scheme 14).X 射线单晶衍射表征表明,**28** 与 **29** 的阳离子结构类似,金属中心均为四配位结构,具有 PDI-MG 配合物的结构共性,MN₃C₇ 共面(M=Ge 或 Sn),M—Cl 几乎垂直于此平面[N_{py}—M—Cl 的键角为 94.25° (M=Ge),88.31° (M=Sn)],如果考虑 M 中心的孤电子对,阳离子中金属中心则为扭曲的四面体几何结构.化合物 **28**、**29** 中配体表现呈现 0 价;同时,根据其晶体结构计算得化合物 **28**、**29** 的 Δ 值[0.0171、0.0165 nm]也和 PDI-Zn(II)的 PDI⁰ 的 Δ 值[0.0184 nm]相对应^[43],即配体为 0 价.



图式 14 化合物 **28** 和 **29** 的合成
Scheme 14 Synthesis of compounds **28** and **29**

2013 年,Fischer 和 Flock 等^[68]运用 DAMPY 配体 [DAMPY = 2,6-[ArNH-CH₂]₂(NC₅H₃) (Ar = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)]与 Sn[N(SiMe₃)₂]₂ 之间的转胺反应,合成了化合物 **30** (Scheme 15).关于化合物 **30** 的成键方式,有如下三种可能的情况:**30-A**,PDI 配体稳定的 0 价 Sn;**30-B**,氮宾稳定的 Sn(II),其中含两个 N—Sn 共价键,一个 N—Sn 配位键,此时配体以闭壳单线态的形式存在;**30-C**,Sn(II)中心与负二价的 PDI 配体,此时配体以开壳单线态双自由基或三线态双自由基^[69]的形式存在.



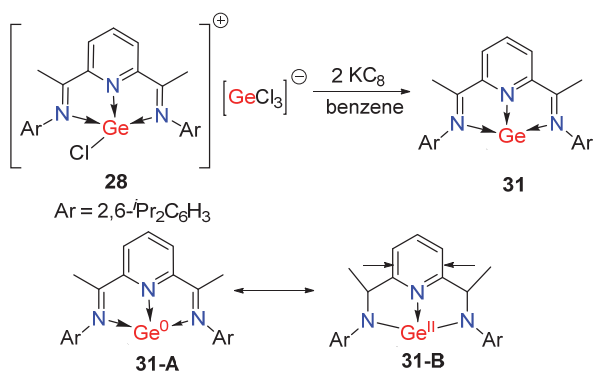
图式 15 化合物 **30** 的合成
Scheme 15 Synthesis of compound **30**

X 射线单晶衍射表征表明,化合物 **30** 具有 PDI-MG 配合物的结构共性,其 SnN₃C₇ 平面基本共面,配体表现为左右对称,但无上下对称面.Sn 原子不在吡啶环的中线上,化合物 **30** 的 Sn—N_{im} 键长[0.2397(2)和 0.2315(2) nm]与文献报道的 N—Sn 配位键[0.2101~0.2687 (17 nm)]的长度一致^[67,69],Sn—N_{py} 的键长[0.2122(2) nm]较化合物 **29** [0.2321(3) nm]明显缩短^[67],且远低于相关物质[0.2286~0.23207(3) nm]^[70-71].化合物 **30** 的 C_{py}—C_{im} 的键长[0.1422(4), 0.1406(4) nm]较化合物 **29** [0.1436(3) nm]也明显缩短,C_{im}=N_{im} 的键长[0.1308(3), 0.1321(3) nm]较化合物 **29** [0.1274(3) nm]明显增长,说明双键特性下降.

基于 ¹¹⁹Sn Mössbauer 光谱和理论计算结果,作者认为 Sn 中心为 0 价的.理论计算表明,PDI²⁻的能量只支持接近 13.7 kJ·mol⁻¹ 的三线态双自由基与单线态双自由基,不支持能量更高的闭壳单线态,所以 **30-B** 被排除.**30** 中没有出现电子自旋共振(ESR)或 ¹H NMR 位移效应,即 **30** 是抗磁性的,三线态的配体与三线态 Sn^{II} 片段抗磁性耦合对能量要求比较高^[72],因此 **30-C** 被排除.计算表明开壳单线态和三重态之间存在很小的能量差

(9.6 kJ·mol⁻¹), 可能会导致顺磁性发生变化, 使核磁共振谱图出现数据, 但是核磁共振光谱没有提供数据, 所以 **30-C** 被排除。 **30** 热稳定性差, 容易分解成单质 Sn 和单体 PDI。 综上所述, 作者认为 **30-A** 为主要共振形式, 配体呈现 0 价。

2014 年, Nikonov 等^[73]用 2 equiv. 的 KC₈ 还原化合物 **28**, 得到了对空气敏感的深绿色化合物 **31** (Scheme 16)。 X-射线单晶衍射表征表明, **31** 与 **30** 结构类似, 没有溶剂分子, 具有 PDI-MG 配合物的结构共性, 其 GeN₃C₇ 平面基本共面, 配体表现为左右对称, 但无上下对称面。 Ge 原子不在吡啶环的中线上 [Ge—N_{im}: 0.2047(7) 和 0.2306(7) nm]; C_{py}—C_{py} 的键长 [0.1389(2), 0.1378(2) nm] 较化合物 **28** [0.1377~0.1393(3) nm] 相差不大, C_{im}=N_{im} 的键长 [0.1320(2) nm] 较化合物 **28** [0.1278(3) 和 0.1274(3) nm] 明显增长, 说明双键成分下降, 在化合物 **30** 中也有此种情况。 C_{py}=N_{py} [0.1405(19) nm] 较 **28** [0.1343(3) 和 0.1345(3) nm] 明显增长, 表明部分电荷转移到了吡啶环上。



图式 16 化合物 **31** 的合成
Scheme 16 Synthesis of compound **31**

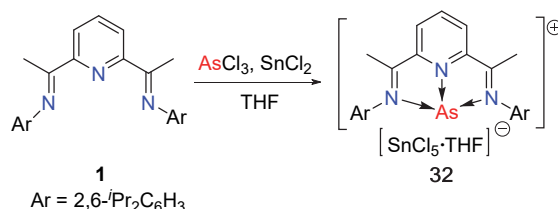
核磁共振谱图显示此化合物为 C_{2v} 构型, 在 δ 2.04 (N=C—CH₃) 处呈单峰, 积分为 6, 属于亚氨基的甲基。 在红外光谱中, N=C(亚胺)在 1575 cm⁻¹ 处相对于未配位 PDI⁰ 配体 (1642 cm⁻¹) 发生了红移, 表明 C=N 的键级降低。 因此, 作者把化合物 **31** 描述为共振形式: **31-A** 闭壳单线态, **31-B** 是单线态双自由基形式。 其中 **31-B** 可以看作是电子从 Ge⁰ 中心离域到 π^* (C=N 亚胺) 轨道的结果, 此形式解释了 **31** 单晶中 N=C(亚胺)键的伸长和红外中 N=C(亚胺)相对于未配位 PDI⁰ 的红移, 此种离域导致了 Ge 原子和亚胺氮原子之间产生了部分共价键特征。

Wieghardt 课题组^[43]对 **30** 和 **31** 中配体呈 0 价持有不同的看法, 他们认为配体为 -2 价。 经过晶体结构计算可知, **30** 和 **31** 的 Δ 值 [0.0050 和 0.0060 nm] 均与 PDI-Zn(II) 的 PDI²⁻ [0.0074 nm] 相符合, 即 PDI 配体为

-2 价; 他们还指出 Fischer 和 Flock 等^[68]报道的 ¹¹⁹Sn Mössbauer 的化学位移^[74]不能区分 Sn^{II} 和 Sn⁰; Nikonov 等^[73]报道的自然键轨道(NBO)分析证实了 π 电子离域使 Ge 中心的第二个孤对电子轨道仅含有 0.27 个电子^[75]; 一般情况下, PDI⁰ 为镜像对称结构(化合物 **22** 除外), 化合物 **30** 和 **31** 非镜像对称; 因此他们认为化合物 **30**, **31** 选用 PDI²⁻ 结构更合适, 即配体为 -2 价。

3.5 PDI 配体稳定的 15 族元素(P、As、Sb、Bi)配合物的合成

2006 年, Cowley 课题组^[76]以 SnCl₂ 为添加剂, 通过 AsCl₃ 与 PDI 反应得到了化合物 **32** (Scheme 17), 其中阴离子 [SnCl₅·THF]⁻ 的生成表明 SnCl₂ 首先还原 AsCl₃, 生成了 “AsCl” 和 SnCl₄, 然后 SnCl₄ 作为路易斯酸, 与 “AsCl” 反应形成 [SnCl₅·THF]⁻, 同时 As(I)⁺ 物种被 PDI 捕获。 X 射线单晶衍射表征表明, 化合物 **32** 具有 PDI-MG 配合物的结构共性, AsN₃C₇ 近似于一个平面, 配体左右对称, N_{py}—As [0.1862(5) nm] 比 N_{im}—As [0.2095(4) nm] 略短, 且三个 N—As 均符合剑桥结构数据库中配位键的范围^[77]。 平均 N_{im}=C_{im} 键长 [0.1294(6) nm] 较未配位的 PDI⁰ 配体^[77] 长 0.002 nm, 与键级 2 符合; C_{py}—C_{py} 和 C_{py}=N_{py} 的平均键长与未配位的 PDI⁰ [0.143, 0.1285, 0.1351 nm] 相差不大^[77], 因此 Cowley 课题组认为化合物 **32** 的结构为 [As^I(PDI⁰)]¹⁺, 即 PDI 配体为 0 价。

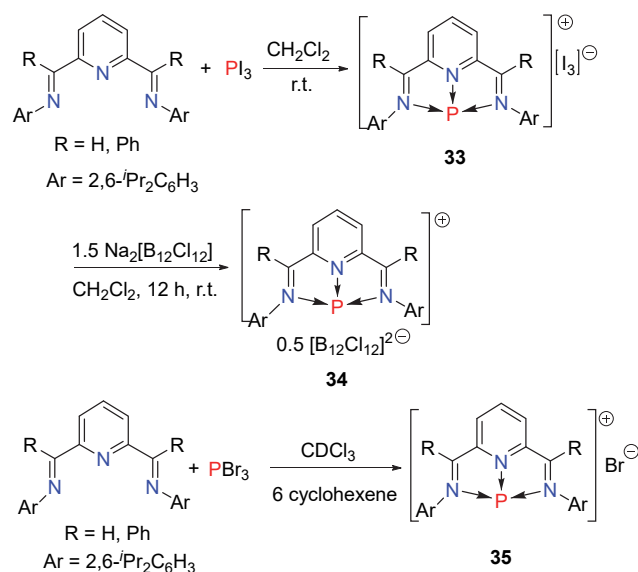


图式 17 化合物 **32** 的合成
Scheme 17 Synthesis of compound **32**

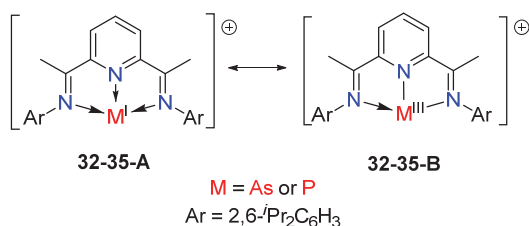
2011 年, Ragogna 课题组^[35]使用 PDI 与 1 equiv. 的 PI₃ 经由氧化还原得到化合物 **33** (Scheme 18)。 化合物 **33** 进一步与 Na[B₁₂Cl₁₂] 发生阴离子交换得到 **34**。 同时, 研究人员发现, 以环己烯作为还原剂, PDI 与等物质的量的 PBr₃ 反应生成 **35**。 X 射线单晶衍射, 表明 **33**~**35** 的阳离子与 **32** 的结构类似, 不进行描述。 作者认为化合物 **33**~**35** 的结构为 [P^I(PDI⁰)]¹⁺, 即 PDI 配体为 0 价。

Cowley^[35]和 Ragogna^[76]等认为化合物 **32**~**35** 中配体表现均呈现 0 价, Wieghardt 等^[43]却保持不同的看法。 他们根据晶体结构计算发现, **32**~**35** 的 Δ 值 [0.0076、0.0086、0.0062 和 0.0070 nm] 都与 PDI-Zn(II) 的 PDI²⁻ 的 Δ 值 [0.0074 nm] 相符合^[43], 即 PDI 配体为 -2 价; 并且, DFT 计算发现 P—N、As—N 键明显具有共价键成分, 所

以将 PDI 的配体描述为 0 价不太合适^[43]。综上所述, Wieghardt 等将化合物 **32**~**35** 表示为 $[M^I(\text{PDI})^0]^+$ 和 $[M^{III}(\text{PDI}^{2-})]^+$ 的共振杂化(Scheme 19)。



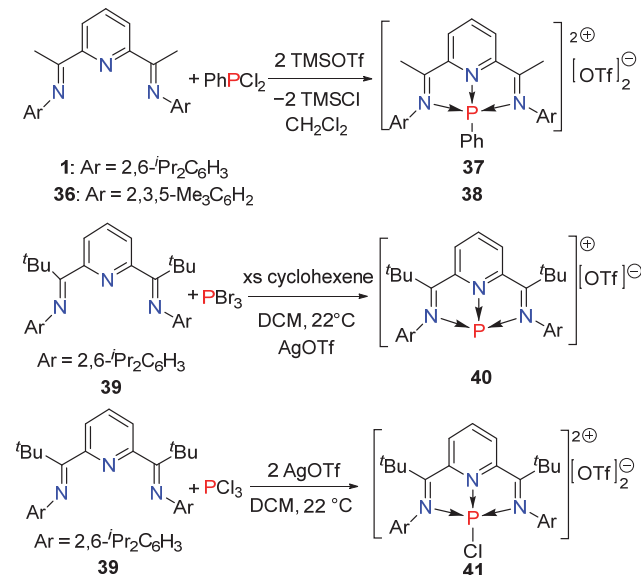
图式 18 化合物 **33**~**35** 的合成
Scheme 18 Synthesis of compounds **33**~**35**



图式 19 化合物 **32**~**35** 的氧化态结构
Scheme 19 Oxidation state structures of compounds **32**~**35**

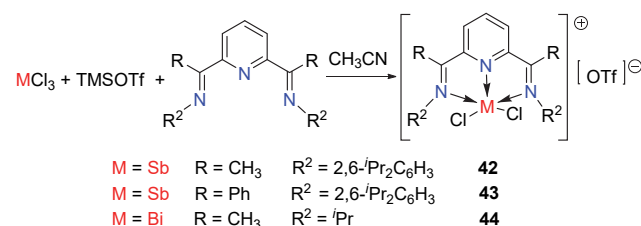
2018 年, Stephan 等^[78]合成了含有苯基取代基的化合物 **37** 和 **38**, 此类化合物可以作为 C—F 键烯丙基化反应的 Lewis 酸催化剂。2020 年, Herbert 课题组^[79]运用叔丁基取代的 PDI 配体骨架制备了 **40** 和 **41**。化合物 **40** 的制备方法与 Ragogna 的一致(Scheme 18), 在此不进行讨论。化合物 **41** 通过直接配位, 阴离子交换制备(Scheme 20)。X 射线单晶衍射表征表明, 化合物 **41** 具有 PDI-MG 配合物的结构共性, P 原子在吡啶环的中线上 [N_{im} —P 键长为 0.2001(19)、0.1999(19) nm], 配体近似镜像对称。化合物 **41** 较化合物 **35** [0.1722(3) nm] 含一个较长的 N_{py} —P 键 [0.17752(18) nm], 造成此现象的原因可能是配位数减少^[80]。化合物 **41** 中 $C_{im}=N_{im}$ 键长 [0.1285(3) 和 0.1294(3) nm] 较化合物 **35** [0.1318(3) 和 0.1309(3) nm] 明显缩短, 可能原因是中心原子的电子未离域到 PDI 配体的 $C=N$ (亚胺)的 π^* 轨道上。P—Cl 的键长 [0.20192(8) nm] 小于 P—Cl 共价键 [0.210 nm]^[81]。化合物 **41** 中的两个 OTf[−] 均为游离的, 其中一个 $P\cdots O$ 键长为 0.2980 nm,

而另一个表现为无序的, 远超出范德华半径之和 [0.232 nm]^[82]。化合物 **41** 中配体表现呈现 0 价; 根据晶体结构计算得出, 化合物 **41** 的 Δ 值 [0.0153 nm] 与 PDI-Zn(II) 中 PDI^0 的 Δ 值 [0.0184 nm] 相对应^[43], 配体为 0 价。



图式 20 化合物 **37**, **38**, **40**, **41** 的合成
Scheme 20 Synthesis of compounds **37**, **38**, **40** and **41**

近年, Martin 课题组^[20,22]使用直接配位和阴离子交换的方法, 经 $SbCl_3$ 、PDI 和 TMSOTf [$TMS=(CH_3)_3Si$] 的等物质的量反应, 脱去 TMSCl, 生成化合物 **42** 和 **43** (Scheme 21)。X 射线单晶衍射表明, 化合物 **42** 和 **43** 中, Sb 中心均为五配位, 呈三角双锥几何构型, 配体的吡啶氮和两个氯原子占据赤道面, 两个亚胺氮和 Sb 原子占据轴向位置。两个末端 Cl 原子呈反式排列, 且两个 Sb—Cl 的键长不等 [**42**: 0.25281(6) 和 0.23560(6) nm; **43**: 0.25224(12) 和 0.23619(11) nm]; Sb 不在吡啶环的中线上 [**42** 的 Sb— N_{im} : 0.24925(18), 0.23002(18) nm; **43** 的 Sb— N_{im} : 0.2310(3), 0.2545(3) nm], 表明亚胺 N 和 Sb 中心之间发生键-非键共振。化合物 **42** 和 **43** 中配体表现呈现 0 价。根据晶体结构计算得出, 化合物 **42** 和 **43** 的 Δ 值 [0.0177, 0.0167 nm] 均与 PDI-Zn(II) 的 PDI^0 的 Δ 值 [0.0184 nm] 一致^[43], 即 PDI 为 0 价。

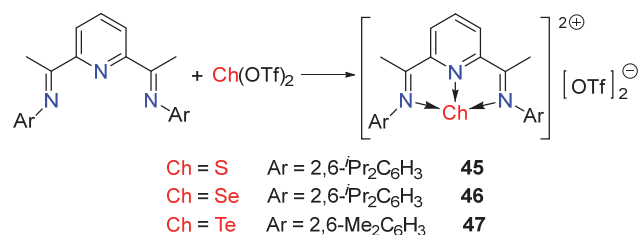


图式 21 化合物 **42**~**44** 的合成
Scheme 21 Synthesis of compounds **42**~**44**

2022 年, 该课题组^[22]运用同种方法又制备了 PDI 的 Bi(III)配合物 **44** (Scheme 21). X 射线单晶衍射表明, 化合物 **44** 的 Bi 中心是六配位的八面体构型, 两个亚胺氮和两个氯原子占据赤道面, 吡啶氮和中心原子上一个孤对电子占据轴向位置, 两个末端 Cl 原子呈反式排列, 且 Bi—Cl 键长为 0.2588(8) 和 0.2654(8) nm; Bi—O 键长[0.2906(3) nm]大于二者共价键之和[0.214 nm]^[81], 小于二者范德华半径之和[0.359 nm]^[82], 因此推断 Bi 中心与 OTf[−]有弱相互作用. 化合物 **44** 中配体表现呈现 0 价; 根据晶体结构计算得出, 化合物 **44** 的 Δ 值[0.0153 nm]与 PDI-Zn(II)中 PDI⁰的 Δ 值[0.0184 nm]相对应^[43], 即配体呈现 0 价.

3.6 PDI 配体稳定的 VIA 族元素(S、Se、Te)配合物的合成

2006 年, Cowley 课题组^[33]尝试运用直接配位的方法合成 PDI-Te 的配合物, 但是由于甲基 PDI 骨架在配位过程中发生了 C—H 活化, 因此并未实现目标. 2009 年, Ragogna 等^[83]通过直接配位的方法, 首次报道了非金属 Ch (Ch=S, Se, Te)的 PDI 配合物 **45~47** (Scheme 22). 化合物 **45~47** 的主族元素中心呈 T 形, 符合 AX₃E₂ 的电子对构型, 并且中心原子半径的增加与 Ch—N 键长度的增加呈正相关. 该类化合物呈三角双锥结构, 两个亚胺氮占据轴向位置, 吡啶氮和中心原子上的两个孤对电子占据赤道面. 此类化合物具有典型的 PDI-MG 配合物的结构共性: 平面性、对称性和 Ch—N_{im} 键比 Ch—N_{py} 键长[S: 0.19068(17) nm>0.1719(3) nm, Se: 0.2025(2) nm>0.1872(3) nm, Te: 0.2243(4) nm>0.2098(3) nm]. **45** 中 N_{py}—S 键略短于典型的 N—S 单键^[81], 略长于其它 S(II)阳离子配合物[0.1655(3)~0.1699(6) nm]^[80], 造成此现象的原因可能是配位数从 2 增加到了 3; N_{im}—S 键[0.19068(17) nm]略长于其它 S(II)阳离子配合物^[83], 这可能是两个亚胺氮原子的孤对电子进入了未杂化 p 轨道. 在 **45** 或 **46** 中, OTf[−]是游离的[S···O 键长为 0.325 nm; Se···O 键长为 0.342 nm, 均超过它们的范德华半径和^[82], 但在 **47** 中阴阳离子之间有相互作用力, Te···O 的键长[0.2776(4) nm]未超过范德华半径和[0.358 nm]^[82].

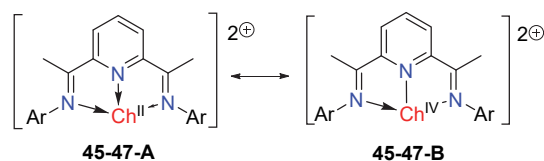


图式 22 化合物 **45~47** 的合成

Scheme 22 Synthesis of compounds **45~47**

此类化合物中配体表现呈现 0 价, 作者将其电子结构表示为[Ch^{II}(PDI)⁰]²⁺.

Wieghardt 等^[43]的观点与上述存在差异, 他们认为 Ch^{IV} 中心也是可能的. 根据晶体结构计算分析得, **45~47** 的 Δ 值[0.010~0.014 nm]与(PDI[−])的 Δ 值[0.0120 nm]相对应, 电子结构为[Ch^{III}(PDI[−])[−]]²⁺, 即配体呈现 −1 价; 然而, 自由基应该是顺磁性的, 但是室温下配合物的表征均显示为抗磁性的, 因此可以描述成 Ch^{III}发生抗磁性耦合, 进而产生开壳单线态双自由基的[Ch^{IV}(PDI^{2−})]²⁺; 或者也可以描述成具有共价反馈 π 键的闭壳单线态[Ch^{II}(PDI)⁰]²⁺, 因此 Wieghardt 等将 **45~47** 表示为[Ch^{IV}(PDI^{2−})]²⁺和[Ch^{II}(PDI)⁰]²⁺的共振杂化(Scheme 23).



图式 23 化合物 **45~47** 的氧化态结构

Scheme 23 Oxidation state structures of compounds **45~47**

4 部分 PDI-MG 配合物的反应性

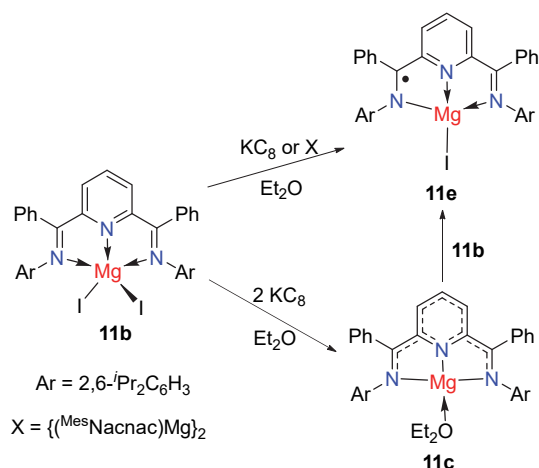
PDI 配体的电子缓冲能力以及三齿配体的稳定作用, 有利于中心元素适应多种价态、配位数, 为 PDI-E (E=TM 或 MG)化合物提供了反应多样性的结构基础; 同时, 由于 PDI-MG 领域起步较晚, 且主族元素最外层的 s, p 电子构型多样性低于过渡金属最外层的 d 电子, 因此目前 PDI-MG 的反应性和应用远不及 PDI-TM.

4.1 PDI-Mg 的配合物的反应性

2020 年, Jones 和 Simonov 等^[49]研究了 PDI-Mg 的一系列反应(Scheme 24). 用 1 equiv.的 KC₈或者 1 equiv.的[(^{Mes}Nacnac)Mg]₂ (^{Mes}Nacnac=^{Mes}NCMe)₂CH; Mes=2,3,5-Me₃C₆H₂)^[84-85]还原 **11b** 得到顺磁性化合物 **11e**. 用 2 equiv.的 KC₈ 还原 **11b** 生成 **11c**. 目前他们也通过运用 1 equiv.的 **11c** 和 1 equiv.的 **11b** 发生氧化还原反应得到化合物 **11e**. **11c** 的直流循环伏安图显示, 完全电解(−1.2V vs. Fc⁰⁺)只允许一次电子氧化, 即 PDI^{2−}发生单电子转移变为 PDI^{1−}, 此过程为准可逆过程. 作者又尝试 **11e** 的单电子氧化, 但并未成功. 作者在探索过程中发现 PDI (−2/−1)的转换过程是准可逆的, 而 PDI (−1/0)的转换不可逆, 含有 PDI⁰的 **11b** 可以作为可溶性氧化剂, 含有 PDI^{2−}的 **11c** 可以作为可溶性还原剂. 根据 PDI-Mg 配合物的还原/氧化反应, 未来可以探索更多可溶性氧化剂、还原剂.

4.2 PDI-Al 的配合物的反应性

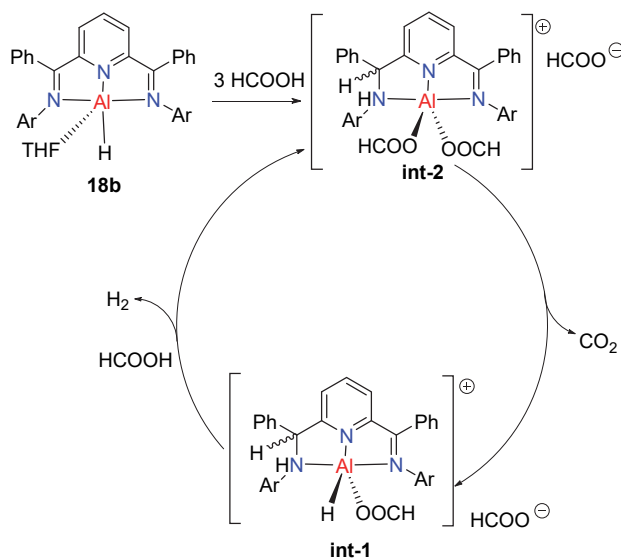
2013 年, Berben 等^[23]经研究发现 **18a/18b** 可以促进



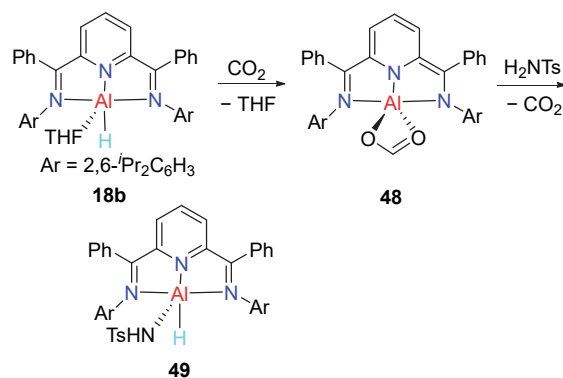
图式 24 PDI-Mg 配合物的氧化/还原反应

Scheme 24 Oxidation/reduction reactions of PDI-Mg complexes

甲酸分解为 H_2 和 CO_2 , 以 **18b** 为例, 反应机理如下: 在低温下, 首先 1 equiv. 的甲酸与化合物 **18b** 在配体的亚胺氮上经过一次质子化, 形成 **int-1**; 然后再与 2 equiv. 的甲酸发生两次质子化, Al 中心发生了 β -氢的消除, 释放 H_2 , PDI 配体经由 **int-1** 生成 **int-2**; **int-2** 发生脱羧反应, 释放 CO_2 , 同时重新生成 **int-1**, 开启下一个催化循环 (Scheme 25). 在研究反应机理过程中, 此课题组做了 **18b** 和 CO_2 的计量反应, 发现在没有质子源的情况下, CO_2 容易插入 **18b** 的 Al—H 键, 并且产生甲酸铝化合物 **48**, 随后加入质子酸, Al 中心接受 β -氢, 释放 CO_2 , 生成 **49** (Scheme 26). 未来此种 PDI-Al 上提取 β -氢的方法可能被应用于其它化学转化中。



图式 25 化合物 **18b** 和甲酸反应选择性脱 H_2 和 CO_2 的机理
Scheme 25 Mechanism of selective removal of H_2 and CO_2 by reaction of compound **18b** with formic acid



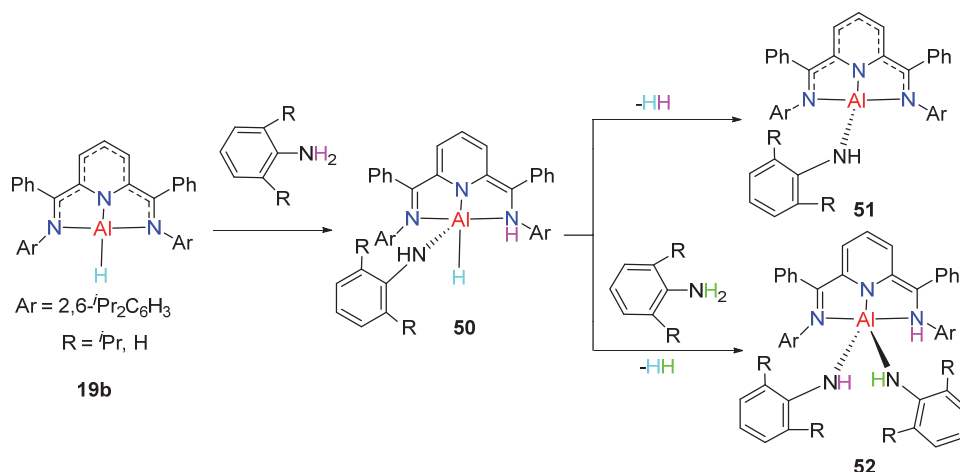
图式 26 化合物 **18b** 插入和消除 CO_2
Scheme 26 Insertion and elimination of CO_2 from **18b**

为了利用储备量较大的金属(如铝)发展可持续的催化转化, 了解键活化反应是必要的第一步. 2014 年, Berben 课题组^[86]发现化合物 **19b** 可以通过金属-配体协同机制激活 N—H (Scheme 27). 作者用 1 equiv. 的 **19b** 与 1 equiv. 的芳胺激活 N—H 得到 **50**, 然后引发胺脱氢催化^[23]得到 **51**. 此反应首先还原 PDI 配体中的亚胺, 进而发生氮质子化过程, 生成的苯胺阴离子与铝原子配位形成中间体, 然后 Al 中心发生了 β -氢消除, 脱去 H_2 .

2020 年, Berben 课题组指出 **19~21** 具有平面四边形的构型是因为存在环电流效应或金属芳香性^[21]. 作者使用金属芳香性实验以及芳香电子结构模型, 证明了 **19~21** 中存在芳香性. 作者还运用金属芳香性解释了上述激活 N—H 键的反应 (Scheme 27), 在上述反应中, 芳香性使配体螯合环的亲核性增加, 进而使 **19b** 发生了亚胺氮质子化, 而 Al 中心的芳香性降低, 使 **50** 的 Al 中心发生了 β -氢的消除, 脱去 H_2 获得 **51**. **19b** 与 2 equiv. 苯胺反应时, 首先发生亚胺质子化形成化合物 **50**, 芳香性被破坏, 无法进行第二次亚胺质子化, 进而使 Al—H 和芳胺中的伯氢反应脱去 H_2 , 形成化合物 **52**. 未来可以根据芳香性的特点, 探索更多 IIIA 族 PDI 化合物的反应性。

5 结论和展望

由于 PDI-MG 配合物具有一个氧化还原活性的特殊三齿配体, 进而得到了化学家、材料学家们的广泛关注. 随着对 PDI-MG 配合物的研究, 我们发现 PDI-MG 配合物的合成方法大体上可分为两种, 分别为直接配位法和盐消除法, 同时本文还总结了个别配合物的一些反应性, 并且根据 PDI 配体的“表观氧化态”, 总结了各配合物的配体氧化态. 在 PDI-MG 配合物中, PDI 配体的表观氧化态与 Δ 值计算值大致契合. 对于后周期元素, PDI 通常呈现 0 价; 对于前周期元素, 低配为数环境以



图式 27 化合物 19b 激活 N—H 键的反应

Scheme 27 The reaction of compound 19b to activate the N—H bond

及中性配体的引入, 有利于 PDI 呈现-2 价. 目前为止 PDI-MG 配合物已经获得了较为长期的发展和关注, 相较于 PDI-TM 配合物, 此类化合物的种类仍比较单一, 低价态 PDI-MG 的研究仍处于初步阶段. 此外, 很多主族非金属元素(B、C、Si、N、O)的 PDI 配合物还未能合成. 目前此类化合物的合成研究仅仅是出于科学上的好奇, 其催化活性的研究还不成熟, 因此投入到实际应用中仍较为困难. 未来 PDI-MG 配合物的研究工作可以从探索未知结构和研究催化活性两个大方向展开, 以期获得更多未知的低价态 PDI-MG 配合物, 同时也希望未来 PDI-MG 类化合物在许多领域得到广泛应用.

References

- [1] Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [2] Flisak, Z.; Sun, W. H. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4713.
- [3] Sieh, D.; Schlimm, M.; Andernach, L.; Angersbach, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 444.
- [4] Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, I. G.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391.
- [5] Bouwkamp, M. W.; Bowman, A. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340.
- [6] Kennedy, C. R.; Chirik, P. J. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 404.
- [7] Jiao, M.; Wang, Z.; Zhang, B.; Chen, B. Z. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 4052.
- [8] Shejwalkar, P.; Rath, N. P.; Bauer, E. B. *Synthesis* **2014**, *46*, 57.
- [9] Liu, P.; Yan, M.; He, R. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 131.
- [10] Chiericato, Jr. G.; Arana, C. R.; Casado, C.; Cuadrado, I.; Abruna, H. D. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *32*~42, 300.
- [11] Jiang, J.; Kucernak, A. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1967.
- [12] Fan, R. Q.; Chen, H.; Wang, P.; Yang, Y. L.; Yin, Y. B.; Hasi, W. J. *Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1514.
- [13] Fan, R.; Yang, Y.; Yin, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6034.
- [14] Shaver, M. P.; Hanhan, M. E. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2127.
- [15] Hu, X.; Li, J. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4378.
- [16] Perry, M. R.; Allan, L. E. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9157.
- [17] Anderson, N. H.; Odoh, S. O.; Yao, Y. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 919.
- [18] Kaim, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343.
- [19] Bruin, B.; Bill, E.; Bothe, E. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936.
- [20] Tidwell, J. R.; Dutton, J. L.; Martin, C. D. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 11716.
- [21] Bass, T. M.; Carr, C. R.; Berben, L. A. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13517.
- [22] Tidwell, J. R.; Martin, C. D. *Organometallics* **2022**, *41*, 1197.
- [23] Myers, T. W.; Berben, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9988.
- [24] Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745.
- [25] Pelascini, F.; Wesolek, M.; Peruch, F.; Lutz, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4309.
- [26] Wallenhorst, C.; Kehr, G.; Luftmann, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 6547.
- [27] Guo, L. H.; Gao, H. Y.; Zhang, L.; Zhu, F. M.; Wu, Q. *Organometallics* **2010**, *29*, 2118.
- [28] Kleigrew, N.; Steffen, W.; Blömker, T.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955.
- [29] Steves, J. E.; Kennedy, M. D.; Chiang, K. P. *Dalton Trans.* **2009**, *29*, 1214.
- [30] Sun, W. H.; Zhao, W.; Yu, J.; Zhang, W.; Hao, X.; Redshaw, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1266.
- [31] Magdzinski, E.; Gobbo, P.; Martin, C. D.; Workentin, M. S.; Ragogna, P. J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8425.
- [32] Orrell, K. G.; Osborne, A. G.; Šik, V. *Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 235.
- [33] Reeske, G.; Cowley, A. H. *Chem. Commun.* **2006**, *46*, 4856.
- [34] Martin, C. D.; Ragogna, P. J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2947.
- [35] Martin, C. D.; Ragogna, P. J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11976.
- [36] Reardon, D.; Conan, F.; Gambarotta, S.; Yap, G.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9318.
- [37] Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Fones, B. B.; Fish, B. M.; Schiffhauer, M. F.; Soper, P. D.; Waterland, R. L.; Spence, R. E.; Xie, T. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 585.
- [38] Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [39] Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Maddox, P. J. *Chem. Commun.* **1998**, *7*, 849.
- [40] Ma, Z.; Sun, W. H.; Li, Z. L.; Shao, C. X.; Hu, Y. L.; Li, X. H. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 994.
- [41] Bart, S. C.; Chłopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901.
- [42] Knijnenburg, Q.; Gambarotta, S.; Budzelaar, P. H. *Dalton Trans.* **2006**, *46*, 5442.
- [43] Römel, C.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 287.
- [44] Brown, S. N. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1251.
- [45] Enright, D.; Gambarotta, S.; Yap, G. P.; Budzelaar, P. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3873.

- [46] Myers, T. W.; Sherbow, T. J.; Fettingner, J. C.; Berben, L. A. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5989.
- [47] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [48] Arrowsmith, M.; Hill, M. S.; Kociok-Köhn, G. *Organometallics* **2010**, 29, 4203.
- [49] Dawkins, M. J. C.; Simonov, A. N.; Jones, C. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 6627.
- [50] Dawson, K.; Mallov, I.; Burchell, T.; Yap, G. P.; Richeson, D. S. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1266.
- [51] Jurca, T.; Lummiss, J.; Burchell, T. J.; Gorelsky, S. I.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4608.
- [52] Thompson, E. J.; Myers, T. W.; Berben, L. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, 53, 14132.
- [53] Andrews, C. G.; Macdonald, C. L. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7453.
- [54] Cooper, B. F. T.; Macdonald, C. L. B. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1707.
- [55] Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Chem. Commun.* **2004**, 16, 1818.
- [56] Jones, C.; Junk, P. C.; Platts, J. A.; Rathmann, D.; Stasch, A. *Dalton Trans.* **2005**, 2497.
- [57] Baba, T.; Takeuchi, M.; Nakai, H. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424, 193.
- [58] Jurca, T.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Richeson, D. S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5749.
- [59] Cordero, B.; Gomez, V.; Reyes, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 21, 2832.
- [60] Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 11024.
- [61] Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 29, 73.
- [62] Reger, D. L.; Wright, T. D.; Smith, M. D.; Rheingold, A. L.; Kassel, S.; Concolino, T.; Rhagitan, B. *Polyhedron* **2002**, 21, 1795.
- [63] Bailey, N. A.; Fenton, D. E.; Jackson, I. T.; Moody, R.; Barbarin, L. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 23, 1462.
- [64] Harrowfield, J. M.; Miyamae, H.; Shand, T. M.; Skelton, B. W.; Soudi, A. A.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 1051.
- [65] Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem* **2020**, 6, 1275.
- [66] Schäfer, A.; Saak, W.; Haase, D.; Müller, T. *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 3945.
- [67] Singh, A. P.; Roesky, H. W.; Carl, E.; Stalke, D.; Demers, J. P.; Lange, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4998.
- [68] Flock, J.; Suljanovic, A.; Torvisco, A.; Schoefberger, W.; Gerke, B.; Pöttgen, R.; Fischer, R. C.; Flock, M. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 15504.
- [69] Bart, S. C.; Chłopek, K.; Bill, E.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13901.
- [70] Khan, S.; Michel, R.; Dieterich, J. M.; Mata, R. A.; Roesky, H. W.; Demers, J. P.; Lange, A.; Stalke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17889.
- [71] Zabala, A. V.; Pape, T.; Hepp, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5648.
- [72] Power, P. P. *Nature* **2010**, 463, 171.
- [73] Chu, T.; Belding, L.; Dudding, T.; Korobkov, I.; Nikonov, G. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 2711.
- [74] Lippens, P. E. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 4576.
- [75] Greb, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202100871.
- [76] Reeske, G.; Cowley, A. H. *Chem. Commun. (Camb.)* **2006**, 16, 1784.
- [77] Yap, G. P. A.; Gambarotta, S. private communication to CCDC (no. 116252), **1999**.
- [78] Chitnis, S. S.; LaFortune, J. H.; Cummings, H.; Liu, L. L.; Andrews, R.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2018**, 37, 4540.
- [79] Gray, P. A.; Braun, J. D.; Rahimi, N.; Herbert, D. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2105.
- [80] Martin, C. D.; Jennings, M. C.; Ferguson, M. J.; Ragogna, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2210.
- [81] Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [82] Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806.
- [83] Martin, C. D.; Le, C. M.; Ragogna, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15126.
- [84] Bonyhady, S. J.; Jones, C.; Nembenna, S.; Stasch, A.; Edwards, A. J.; McIntyre, G. J. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 938.
- [85] Hicks, J.; Juckel, M.; Paparo, A.; Dange, D.; Jones, C. *Organometallics* **2018**, 37, 4810.
- [86] Myers, T. W.; Berben, L. A. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2771.

(Cheng, F.)