铑膦配合物与3,5-二叔丁基邻苯醌加成物的电子顺磁共振研究

冯良波　　汪汉卿

(中国科学院兰州化学物理研究所，730000)

钯、铂、铑膦配合物与四氯邻苯醌氧化加成的电子顺磁共振(EPR)研究已有报道[1]。本文介绍两个铑膦配合物，$RhCl(CO)(PPh_3)_2$和$RhCl(PPh_3)_3$，与3,5-二叔丁基-1,2-邻苯醌(DTBQ)加成反应中生成铑邻半醌自由基，采用EPR检测研究的结果。

空白试验表明，　$RhCl(CO)(PPh_3)_2/C_6H_6$或$DTBQ/C_6H_6$均未检测到任何EPR信号。然而，将此二者加在一起则检测到具有很好分辨率的且强度比为1:2:1的三三重超精细结构EPR谱，　如图1a所示。　同样，$RhCl(PPh_3)_3/DTBQ/C_6H_6$体系亦获得类似的EPR谱，如图1c所示。但是，图1c比图1a多一个峰图1c中箭头所示，(g=2.0046)。

图1a和c是由铑邻半醌自由基贡献的三三线EPR超精细结构谱，其EPR参量分别为: g=1.9994，a_P=1.16mT，a_H=0.25mT和g=1.9970，a_P=1.31mT，a_H=0.33mT。将实验获得的EPR参数输入计算机中进行计算，获得其相应的EPR模拟谱，如图1b和d所示，它与实验谱吻合。

在图1c中g=2.0046峰可能是由于[$RhCl(PPh_3)_3$]在加成反应过程中游离的三苯膦与DTBQ生成的加合物所贡献的。因此我们检测了$PPh_3/DTBQ/C_6H_6$，亦获得单峰EPR谱，g=2.0046，Hpp=0.4mT。因此，我们认为图1c中箭头所示的g=2.0046峰是在反应中游离的三苯膦与DTBQ加合物所贡献。

参考文献

[1] A.Y.Girgis, et al., Inorg. Chem., 14, 2327(1975)。

EPR STUDY OF THE ADDUCTS OF Rh-PHOSPHORUS COMPLEXES WITH 3,5-DI-TERT-BUTYL-1,2-O-BENZOQURNONE

Feng Liangbo Wang Hanqing

(Lanzhou Institue Chemical Physics, Academia Sinica, Lqanzhou 730000)

ABSTRACT

In the present work, the Rh-semiquinone radicals whichformed in the adductive reactions of 3,5-di-tert-butyl-1,2-o-benzoquinone (DTBQ) with two Rh-phosphorus complexes, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ and $RhCl(PPH_3)_3$, was detected by using electron paramagnetic resonance (EPR) method. It is revealed that the two spectra resulted from $RhCl(CO)(PPH_3)_2$ and $RhCl(PPH_3)_3$ were very similar in shape and intensity except for a more EPR peak ($g=2.0046$) in the latter. The EPR parameters of the former are: $g=1.994$, $a_P=1.16mT$, $aH=0.25mT$ and the latter's are: $g=1.997$, $a_P=1.31mT$, $a_H=0.33mT$. The EPR signal, $g=2.0046$, is probably contributed by the adduct formed in the reaction of the free triphenyl phosphine with DTBQ.

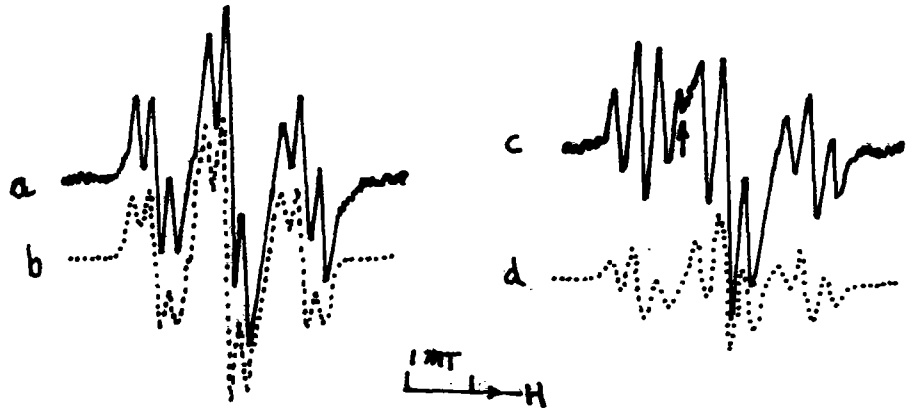

图1, a, $RhCl(CO)(PPh_3)_2/DTBQ/C_6H_6$的EPR谱, b, a的摸拟谱,
c, $RhCl(PPh_3)_3/DTBQ/C_6H_6$的EPR谱, d, c的摸拟谱。

Fig.1, a, EPR Spectrum of $RhCl(CO)(PPh_3)_2/DTBQ/C_6H_6$, b, Simulated Spectrum of a,
c, EPR Spectrum of $RhCl(PPh_3)_3/DTBQ/C_6H_6$, d, Simulated Spectrum of c.