

## 双二苯基膦基吡啶钯氯化物的合成和分子结构

赵维君\* 关新新 张书笈 方延铨

(南开大学化学系, 天津, 300071)

王宏根 王如骥

(南开大学测试中心, 天津, 300071)

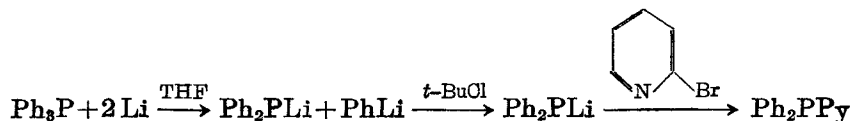
二苯基膦基吡啶( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ )同氯化钯配位反应得到配合物 $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 配合物经 X 衍射测定了晶体及分子结构. 该晶体属正交晶系  $Pcab$ ,  $a=0.8050(1)\text{nm}$ ,  $b=2.0152(4)\text{nm}$ ,  $c=2.3067(9)\text{nm}$ ,  $Z=4$ . 晶体结构经全矩阵最小二乘修正, 得  $R=0.059$ .

近年来的工作已证明双齿配体 2-(二苯基膦基)吡啶( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ )是合成同核和异核双金属化合物的良好配体<sup>[1,2]</sup>, 为了进行这方面的研究, 我们合成了可作为双金属化合物原料的配合物, 并测定了该配合物的晶体学参数和分子结构.

### 实 验

红外光谱用 Nicolet 170-SX 型仪, KBr 压片测定. X 衍射分析用 Enraf-Nonius 型四圆衍射仪测定.

苯基膦基吡啶( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ )的合成  $\alpha$ -溴吡啶按文献[3]合成.  $\text{Ph}_2\text{PPy}$  按下列路线合成:



取 26.2g (0.1 mol) 三苯基膦溶于无水 THF, 加入 1.5g 金属锂(剪碎), 常温、氮气保护下反应 3h, 滤除未反应完的锂, 冰水浴下滴加 9 mL 用 THF 稀释的氯代叔丁烷, 反应 30 min, 再滴加 10 mL 用 THF 稀释的  $\alpha$ -溴吡啶, 水浴加热回流 30 min, 抽除溶剂, 用 60 mL 盐酸水溶液溶解, 在分液漏斗中分层, 除水层, 在油层中加入饱和碳酸钠溶液, 有棕黄色油状物出现, 过滤, 用石油醚提取, 得白色晶体, 产率 60%, m.p. 80—81°C,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NP}$  (计算值: C, 77.55; H, 5.36; N, 5.32. 实测值: C, 76.34; H, 5.02; N, 4.99).

双(二苯基膦基吡啶)氯化钯 [ $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ] 的合成 取 100 mg (0.026 mmol) 苯氧氯化钯和 137 mg (0.52 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PPy}$  分别溶于 10 mL 二氯甲烷, 两溶液混合, 常温下搅拌, 加无水乙醚, 有黄色晶体析出, 过滤, 用乙醚洗涤, 干燥, 产率 45%, m. p. 230—232°C,  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{PdCl}_2\text{N}_2\text{P}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (计算值: C, 55.52, H, 3.82; N, 3.76. 实测值: C, 55.16; H, 3.88; N, 3.67).

( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ ) $_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的远红外分析 我们分别作了  $\text{PdCl}_2$ , ( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ ) $_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{PPy}$  的远红外谱图, 从 ( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ ) $_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的远红外谱图中, 可以看到, 在  $358.034\text{cm}^{-1}$  处有一明显的吸收峰, 根据文献<sup>[4]</sup>, 此峰是  $\text{Pd}-\text{Cl}$  键的红外吸收峰,

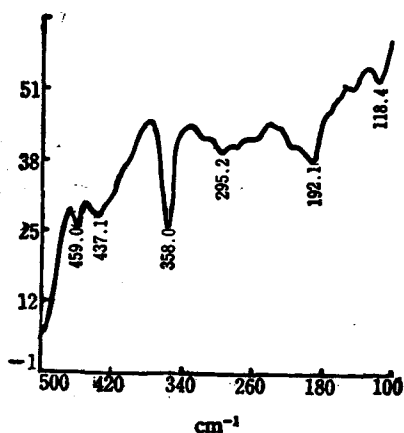


图1 ( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ ) $_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的远红外光谱

$\text{PdCl}_2$  的远红外谱亦有此峰, 而  $\text{Ph}_2\text{PPy}$  的红外谱中则无此峰。

因  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  在远红外区无吸收峰, 所以, ( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ ) $_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的远红外谱中没有出现  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的特征谱带。

( $\text{Ph}_2\text{PPy}$ ) $_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的 X 射线晶体结构分析 将晶体粘于玻璃纤维上, 单晶体粒径为  $0.2 \times 0.2 \times 0.15\text{mm}$ , 用  $\text{MoK}\alpha$  辐射, 以  $\omega-2\theta$  扫描方式, 在  $2^\circ < \theta < 25^\circ$  范围内共收集 3764 个独立衍射点, 其中可观察点为 1315 个 ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) 强度经  $L_p$  因子校正及经验吸收校正。晶体学数据为: 分子式  $\text{C}_{84}\text{H}_{28}\text{PdCl}_2\text{N}_2\text{P}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 745.9$ , 晶体属正交晶系  $Pcab$ ,  $a = 0.8050(1)\text{nm}$ ,  $b = 2.0152(4)\text{nm}$ ,  $c = 2.3067(9)\text{nm}$ ,

$\alpha, \beta, \gamma$  均为  $90^\circ$ ,  $D_m = 1.34\text{g/cm}^3$ ,  $D_c = 1.39\text{g/cm}^3$ , 晶胞中分子数 ( $Z$ ) 为 4, 吸收系数 ( $\mu$ ) 为  $8.85\text{cm}^{-1}$ 。

根据 E 图确定了 Pd 原子的位置并将原点固定, 用差值 Fourier 合成求得其他非氢原子的坐标参数。在 [N(12), O(16), O(22), O(26), O(32), O(36)] 的六个原子中, 可能是 N 且与 Pd 原子距离最近的是 O(16), 为  $0.3507\text{nm}$  和 O(32), 为  $0.3663\text{nm}$ , 而 Bondi 提出的 Pd 和 N 的 van der Waals 半径分别是  $0.163$  和  $0.155\text{nm}$ <sup>[5]</sup>, 二者之和比 Pd 原子与 O(16) 之间的距离短  $0.03\text{nm}$ , 可以认为 Pd 与  $\text{Ph}_2\text{PPy}$  配体中的 N 原子之间不存在相互作用, 因而指定这六个原子中热振动参数最小的一个为 N 原子是有道理的。

用全矩阵最小二乘法对非氢原子采用各向异性温度因子进行修正, 得到偏差因子  $R = 0.059$ , 最后一轮差值 Fourier 图上残余电子密度最高峰为  $970\text{e/nm}^3$ 。

所有计算均是由 PDP11/44 计算机用 SDP-PLUS 程序系统进行的。

分子的原子坐标列于表 1, 键长列于表 2, 键角列于表 3, 平面的二面角列于表 4。

## 结构描述和讨论

分子结构如图 2 所示, 配合物分子属  $C_i$  点群, Pd 原子位于对称中心, Pd 原子具有平面四方配位能力,  $\text{Ph}_2\text{PPy}$  仅以 P 原子与 Pd 原子配位, 而 N 原子未参与配位。与钯同族的镍配合物 [ $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{Ni}(\text{OO})_2$ ] 与该配合物有相同之处也存在差异<sup>[6]</sup>, 镍配合物 [ $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{Ni}(\text{OO})_2$ ] 也属于正交晶系, 配体  $\text{Ph}_2\text{PPy}$  也是仅以 P 原子与 Ni 原子配位, 不同的是, Ni 原子是空间四面体配位,  $\text{P}-\text{Ni}-\text{P}$  键角为  $112.87^\circ$ 。

二者分子中都有两个 N 的孤对电子, 可以与第二个金属原子配位, 是合成同双核和异双核金属配合物的良好中间体。

经实验证明, 这两个配合物对乙醇羧化反应合成丙酸乙酯均有较好的催化活性, 乙醇的转化率达 90% 以上, 丙酸乙酯的选择性达 70% 以上。

表 1  $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中非氢原子的原子坐标和各向异性温度参数

原 子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (nm)
Pd	1.000	0.000	0.500	0.293 (2)
Cl	1.0422 (6)	-0.0965 (2)	0.5497 (2)	0.453 (9)
O (11)	0.998 (2)	0.1128 (6)	0.6104 (5)	0.31 (3)
N (12)	1.058 (2)	0.1480 (7)	0.6591 (6)	0.38 (3)
O (13)	0.953 (2)	0.1847 (8)	0.6911 (7)	0.50 (4)
O (14)	0.784 (3)	0.1862 (7)	0.6785 (7)	0.50 (4)
O (15)	0.721 (2)	0.1528 (8)	0.6316 (8)	0.52 (4)
O (16)	0.831 (2)	0.1158 (8)	0.5970 (7)	0.42 (4)
O (21)	1.265 (2)	0.0191 (6)	0.6223 (6)	0.36 (3)
O (22)	1.431 (2)	0.0218 (7)	0.6199 (7)	0.43 (4)
O (23)	1.525 (3)	-0.0128 (9)	0.6603 (8)	0.73 (5)
O (24)	1.446 (2)	-0.0476 (8)	0.7045 (7)	0.58 (5)
O (25)	1.274 (3)	-0.0484 (9)	0.7064 (7)	0.60 (5)
O (26)	1.179 (2)	-0.0150 (7)	0.6658 (6)	0.41 (4)
O (31)	1.288 (2)	0.1185 (7)	0.5336 (6)	0.35 (3)
O (32)	1.394 (2)	0.0904 (7)	0.4940 (7)	0.41 (3)
O (33)	1.511 (2)	0.1289 (9)	0.4670 (7)	0.55 (4)
O (34)	1.513 (3)	0.1984 (8)	0.4773 (6)	0.53 (4)
O (35)	1.403 (2)	0.2255 (8)	0.5147 (7)	0.51 (4)
O (36)	1.291 (2)	0.1865 (7)	0.5443 (7)	0.42 (4)
Cl (1)	0.242 (1)	0.2640 (4)	0.3373 (3)	1.04 (2)*
Cl (2)	0.1424 (9)	0.1423 (4)	0.2825 (3)	1.01 (2)*
O	0.208 (3)	0.182 (1)	0.347 (1)	0.87 (6)*

表 2  $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的键长 (nm)

原 子 1	原 子 2	键 长	原 子 1	原 子 2	键 长
Pd	Cl	0.2283 (2)	O (22)	O (23)	0.139 (1)
Pd	P	0.2314 (2)	O (23)	O (24)	0.139 (1)
P	O (11)	0.1811 (7)	O (24)	O (25)	0.139 (1)
P	O (21)	0.1837 (6)	O (25)	O (26)	0.138 (2)
P	O (31)	0.1807 (9)	O (31)	O (32)	0.138 (1)
O (11)	N (12)	0.1115 (8)	O (31)	O (36)	0.139 (1)
O (11)	O (16)	0.138 (1)	O (32)	O (33)	0.1369 (9)
N (12)	O (13)	0.136 (1)	O (33)	O (34)	0.143 (1)
O (13)	O (14)	0.139 (2)	O (34)	O (35)	0.136 (2)
O (14)	O (15)	0.137 (2)	O (35)	O (36)	0.138 (1)
O (15)	O (16)	0.141 (2)	Cl (1)	O	0.169 (2)
O (21)	O (22)	0.1340 (9)	Cl (2)	O	0.177 (2)
O (21)	O (26)	0.1398 (9)			

表 3  $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的键角( $^\circ$ )

原子 1	原子 2	原子 3	键 角	原子 1	原子 2	原子 3	键 角
Cl	Pd	Cl	180.0	P	Pd	P	180.0
Cl	Pd	P'	86.7(3)	Cl'	Pd	P	86.7(3)
Cl	Pd	P	93.28(6)	P	O(21)	O(26)	117.3(6)
Pd	P	O(11)	111.1(2)	O(22)	O(21)	O(26)	122.9(6)
Pd	P	O(21)	117.6(2)	O(21)	O(22)	O(23)	119.8(7)
Pd	P	O(31)	111.5(2)	O(22)	O(23)	O(24)	119.6(9)
O(11)	P	O(21)	104.0(3)	O(23)	O(24)	O(25)	119.2(9)
O(11)	P	O(31)	108.2(3)	O(24)	O(25)	O(26)	121.5(8)
O(21)	P	O(31)	103.9(4)	O(21)	O(26)	O(25)	116.9(8)
P	O(11)	N(12)	119.5(6)	P	O(31)	O(32)	116.4(6)
P	O(11)	O(16)	121.3(5)	P	O(31)	O(36)	122.8(7)
N(12)	O(11)	O(16)	119.3(7)	O(32)	O(31)	O(36)	120.8(8)
C(11)	N(12)	O(13)	119.5(7)	O(31)	O(32)	O(33)	119.8(7)
N(12)	O(13)	O(14)	121.2(8)	O(32)	O(33)	O(34)	119.5(7)
O(13)	O(14)	O(15)	120.9(8)	O(33)	O(34)	O(35)	119.8(7)
O(14)	O(15)	O(16)	118.6(8)	O(34)	O(35)	O(36)	121.1(7)
O(11)	O(16)	O(15)	120.6(6)	O(31)	O(36)	O(35)	119.0(8)
P	O(21)	O(22)	119.8(4)	Cl(1)	O	Cl(2)	113.2(7)

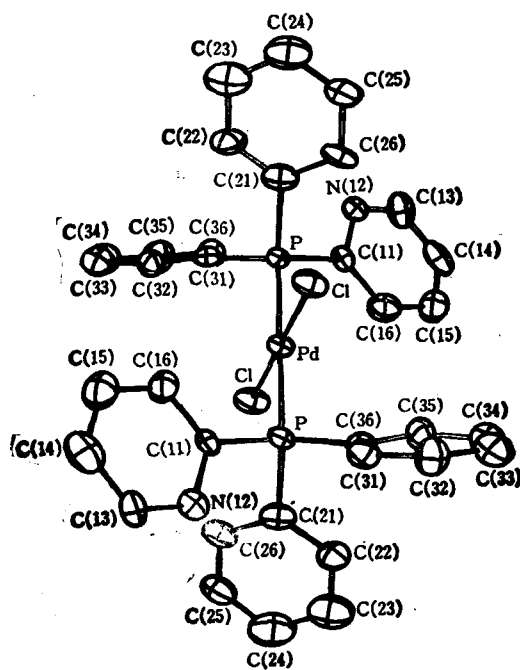
图 2  $(\text{Ph}_2\text{BPY})_2\text{PdCl}_2$  的分子结构图

表 4 平面的二面角

平 面	平面上的原子	角 度	2	3
1	O(11)O(12)O(13)	1	108.55±0.37	63.92±0.52
	O(14)O(15)O(16)			
2	O(21)O(22)O(23)	2		71.52±0.50
	O(24)O(25)O(26)			
3	O(31)O(32)O(33)			
	O(34)O(35)O(36)			

## 参 考 文 献

- [1] Farr, J. P.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L.; *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1229.
- [2] 张正之, 王序昆, 王宏根, 王如骥, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *314*, 357.
- [3] Horning, E. O., 南京大学化学系有机教研室译, “有机合成”, 科学出版社, 北京, **1981**.
- [4] Clark, H. O.; Dixon, K. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 596.
- [5] Bondi, A., *J. Phy. Chem.*, **1964**, *68*, 441.
- [6] 王宏根, 王如骥, 张正之, 王序昆, 赵维君, 杨丽梅, “高等学校化学学报”, **1989**, *10*, 809.

## Syntheses and Molecular Structure of 2-(Diphenylphosphino) Pyridine Palladium Complex

Zhao, Wei-Jun\* Guan, Xin-Xin Zhang, Shu-Ji Fang, Yan-Quan

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Wang, Hong-Gen Wang, Ru-Ji

(Centre of Measurement and Computation Nankai University, Tianjin, 300071)

### Abstract

Bidentate ligand 2-(diphenylphosphino) pyridine react with palladium chloride to form a complex  $(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and the structure of which was determined by X-ray diffraction. The complex crystallized in the orthorhombic space group  $Pcab$  with  $a=0.8050$  (1),  $b=2.0152$  (4),  $c=2.3067$  (9) nm. and  $Z=4$ . The reliability index  $R=0.059$  were obtained for 1315 independent reflections.