

顺式二氯双三苯基膦合铂(II)的晶体结构和反位影响序列

王 毓 宾

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

顺式二氯双三苯基膦合铂(II), $cis\text{-Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$ 的合成、红外光谱及差热分析已见报道^[1,2]。我们用 X 射线衍射法研究了它的晶体结构和分子结构, 以及反位影响规律。

实 验

单晶样品制备 参照文献方法^[1]由四氯铂酸钾和三苯基膦合成顺式二氯双三苯基膦合铂(II)。把此配合物溶解于氯仿中, 在室温下把环己烷逐渐加入氯仿溶液, 使配合物慢慢重结晶, 得无色针状单晶。该单晶红外光谱特征峰(315, 548 cm^{-1})与文献值^[1]相符。

结晶学数据 经旋进法、回摆法和 Weissenberg 法照相, 以及 Philips-PW 1100 型四圆衍射仪测定, 确定 $cis\text{-Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$ 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ 。结晶学数据为: $a=10.273 \text{ \AA}$, $b=24.517 \text{ \AA}$, $c=15.732 \text{ \AA}$; $\beta=98.01^\circ$, $V=3944.3 \text{ \AA}^3$, $D_c=1.330 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。每个晶胞中含四个分子。上述三种照相法都采用 $\text{Cu } K\alpha$ 辐射线。用四圆衍射仪收集衍射强度数据, 采用 $\text{Mo } K\alpha$ 辐射线, 共收集 5991 个独立衍射点。

用英国剑桥大学 Shel-X-76 程序解晶体结构。经以下四个步骤精修结构数据: 用 Patterson 函数法导出铂原子的坐标; 从差值 Fourier 计算了氯、磷和碳原子的坐标; 用块矩阵最小二乘修正程序对铂、氯、磷的原子坐标参数和各向异性温度因子进行了几轮修正; 对碳原子坐标参数和各向同性温度因子也进行了几轮修正。5991 个衍射点最终 R 为 0.0785。计算工作在西德达姆斯达特技术学院计算中心的 IBM/370-168。大型计算机上完成。

非氢原子坐标和热参数列于表 1, 表 2 和表 3 分别给出键长和键角数据, 并列出标准偏差。图 1 是顺式二氯双三苯基膦合铂(II)的分子构型图。图 2 是包含 4 个分子的晶胞投影图。

表 1 Pt, P 和 Cl 等原子坐标及热参数(SD)

	X	Y	Z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Pt	0.0919(0)	0.1506(0)	0.0463(0)	0.0284(3)	0.0318(2)	0.0415(3)	0.0016(2)	0.0043(2)	-0.0030(2)
P (1)	0.2035(3)	0.1951(1)	0.1602(2)	0.0393(18)	0.0353(16)	0.0452(17)	0.0017(13)	0.0013(13)	-0.0054(13)
P (2)	0.2565(3)	0.0967(1)	0.0159(2)	0.0297(16)	0.0327(15)	0.0495(17)	0.0011(12)	0.0070(13)	-0.0045(13)
Cl (1)	-0.0482(3)	0.1091(2)	-0.0641(2)	0.0342(17)	0.0555(19)	0.0590(19)	-0.0009(13)	0.0002(13)	-0.0162(15)
Cl (2)	-0.0888(3)	0.2052(1)	0.0694(2)	0.0384(18)	0.0600(20)	0.0658(21)	0.0180(15)	0.0056(15)	-0.0123(16)

表2 键 长

原 子	键 长 (Å)	原 子	键 长 (Å)
Pt—P(1)	2.270(3)	Pt—Cl(1)	2.333(3)
Pt—P(2)	2.257(3)	Pt—Cl(2)	2.363(3)
P(1)—C(11)	1.831(13)	P(2)—C(41)	1.839(12)
P(1)—C(21)	1.838(15)	P(2)—C(51)	1.809(13)
P(1)—C(31)	1.806(13)	P(2)—C(61)	1.811(13)

表3 键 角

原 子	键 角 (°)	原 子	键 角 (°)
P(1)—Pt—P(2)	97.7(0.1)*	Cl(1)—Pt—Cl(2)	86.5(0.1)
P(1)—Pt—Cl(2)	86.2(0.1)	Cl(1)—Pt—P(2)	89.7(0.1)
P(1)—Pt—Cl(1)	172.3(0.1)	Cl(2)—Pt—P(2)	176.1(0.1)
(B)			
C(11)—P(1)—Pt	114.0(0.4)	C(41)—P(2)—Pt	116.2(0.4)
C(21)—P(1)—Pt	122.1(0.4)	C(51)—P(2)—Pt	113.4(0.4)
C(21)—P(1)—C(11)	101.7(0.6)	C(51)—P(2)—C(41)	100.6(0.6)
C(31)—P(1)—Pt	109.0(0.4)	C(61)—P(2)—Pt	110.4(0.4)
C(31)—P(1)—C(11)	105.6(0.6)	C(61)—P(2)—C(41)	103.1(0.6)
C(31)—P(1)—C(21)	102.9(0.6)	C(61)—P(2)—C(51)	112.4(0.6)

* 括号内为标准偏差。

表4 在铂配合物中 Pt—P 和 Pt—Cl 键长

铂 配 合 物	Pt—P 键长(Å)	参考文献	铂 配 合 物	Pt—Cl 键长(Å)	参考文献
<i>cis</i> -Pt[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ Cl ₂	2.257 2.270		<i>cis</i> -Pt[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ Cl ₂	2.333 2.363	
<i>cis</i> -Pt[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ C ₄ H ₉	2.279 2.285	[3]	<i>cis</i> -Pt[P(CH ₃) ₃] ₂ Cl ₂	2.364 2.388	[5]
<i>cis</i> -Pt[P(CH ₃) ₃] ₂ Cl ₂	2.239 2.256	[4]	<i>cis</i> -Pt[P(C ₂ H ₅) ₃]Cl {CH[P(C ₆ H ₅) ₂]S} ₂	2.372	[8]
<i>cis</i> -Pt[P(C ₂ H ₅) ₃] ₂ WS ₄	2.292 2.311	[5]	<i>cis</i> -[Pt(PEt ₃) ₂ Cl(MTMP)] [BF ₄]	2.357	[9]
<i>cis</i> -Pt[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ (2-CH ₃ O-C ₆ H ₄)-C ₃ H ₆ O	2.309 2.313	[6]	<i>trans</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	2.32	[10]
<i>cis</i> -Pt[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ C ₂ (CN) ₄	2.29 2.30	[7]	<i>trans</i> -Pt{HCl[P(C ₂ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅) ₂] K[PtNH ₃ Cl ₃]	2.422 2.23	同上 同上
<i>cis</i> -Pt[P(C ₂ H ₅) ₃]Cl[CH (C ₆ H ₅) ₂ S] ₂	2.245	[8]	K[PtC ₂ H ₄ Cl ₃]	2.39	同上
<i>cis</i> -[Pt(PEt ₃) ₂ Cl(MTMP)] [BF ₄]*	22.66 2.265	[9]			
<i>cis</i> -[Pt(PEt ₃) ₂ Cl(INN)] [BF ₄]**	2.26 2.28	同上			

* MTMP 为甲基三氟甲基吡唑。

** INN 为吡唑。

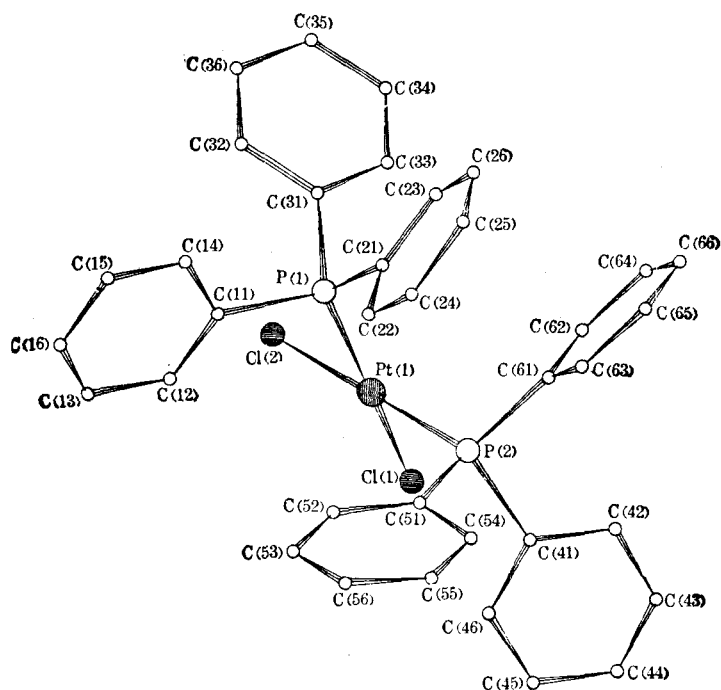


图 1 分子构型图

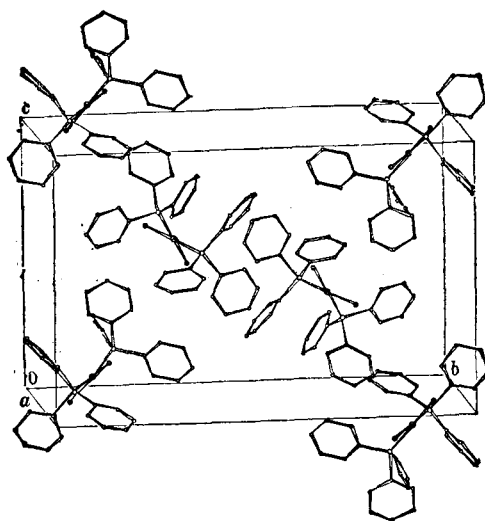


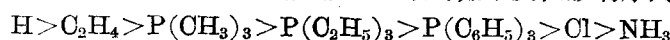
图 2 晶胞投影图

结果和讨论

图 1 表明:在配合物分子中,铂与两个氯及两个磷成键,形成略为扭曲的顺式平面正方形结构,每个磷与三个苯基相联结。图 2 表明每个晶胞中有 4 个配合物分子。标题配合物及其类似物的键长数据列于表 4。

由于三苯基膦有较大的反位效应,使反位 Pt-Cl 键增长($2.348 \pm 0.015 \text{ \AA}$),大于铂和氯的共价半径(2.30 \AA)。

X 射线结晶学方法是研究反位影响较好的方法, 它能定量地比较配合物中配位体反位影响的大小。若取 *cis*-Pt [P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ 和 *cis*-Pt [P(CH₃)₃]₂Cl₂ 的 Pt—Cl 键长的平均值 2.348 Å 和 2.376 Å, 由表 4 可得出与文献报道^[11] 一致的如下反位影响序列:



Pt—P 键长在 2.257 Å 和 2.270 Å 之间, 在文献值(2.24 Å 和 2.313 Å)范围之内^[3, 4, 5~10], 小于其共价半径之和(2.41 Å), 表明 Pt—P 键不是简单的 σ 键。因存在 π 键, 铂的非键 d 轨道插入磷的空 d 轨道, 形成部份多重键。P—C_≡ 键长的平均值(1.822 Å)与它的共价单键半径(1.87 Å)相近。

在顺式二氯双三苯基膦合铂(II)中, 铂与它的四个配位原子呈略为偏离的平面正方形结构, 可能系空间效应所致。其分子扭曲情况与顺式二氯双三甲基膦合铂(II)^[6] 以及 Pt[P(C₆H₅)₃]₂C₄H₈^[3] 的分子扭曲情况相似。

本工作的实验部份在西德 Damstadt 技术学院无机化学研究所里完成。作者衷心感谢 Schäfer, H. 教授的指导。

参 考 文 献

- [1] Brauer, G., "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", in drei Bänden, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, p. 2016.
- [2] 王毓宾, 催化学报, 1982, 2, 147.
- [3] Biefeld, C. G.; Eick, H. A.; Grubbs, R. H., *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2166.
- [4] Messmer, G. G.; Amma, E. L.; Ibers, J. A., *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 725.
- [5] Siedle, A. R.; Hubbard, C. R.; Mighell, A. D.; Doherty, R. M.; Stewart, J. M., *Inorg. Chimica Acta*, 1980, 38, 197.
- [6] Debaerdemaeker, T.; Klein, H. P.; Wiege, M.; Brune, H. A., *Z. Naturforsch.*, 1981, 36(b), 958.
- [7] Panattoni, C.; Bombieri, G.; Belluco, U.; Braddley, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 798.
- [8] Browning, J.; Bushnell, G. W.; Dixon, K. R.; Pidcock, A., *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 2226.
- [9] Atwood, J. L.; Dixon, K. R.; Eadie, D. T.; Stobart, S. R.; Zaworotko, M. J., *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 774.
- [10] Milburn, G. H. W.; Truter, M. R., *J. Chem. Soc., (A)*, 1966, 1609.
- [11] McWeeny, R.; Mason, R.; Towl, A. D. C., *Discuss. Faraday Soc.*, 1969, 20.

A STUDY ON THE CRYSTAL STRUCTURE AND *TRANS* INFLUENCE OF BIS (TRIPHENYLPHOSPHINE) DICHLOROPLATINUM (II)

WANG YU-BIN

(Chengdu Institute of organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

ABSTRACT

The crystal structure of bis (triphenylphosphine) dichloroplatinum (II), *cis*-Pt[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂, has been determined from room temperature diffractometer data. The crystal is monoclinic, space group is $P2_1/c$, with $a=10.327$, $b=24.517$ and $c=15.732$ Å, $\beta=98.01$; with four molecules per unit cell. The structure was solved by conventional Fourier techniques, using 5991 independent reflections. The phosphine and chlorine ligands comprise a square-planar configuration about the Pt atom in which the coordinated Cl atoms are 2.348 ± 0.015 Å from the metal, the coordinated P atoms are 2.264 ± 0.007 Å from the metal. The angles about platinum $\angle P(1)-Pt-P(2)$ is $97.7(0.1)$, $\angle P(2)-Pt-Cl(1)$ $89.7(0.1)$, $\angle P(1)-Pt-Cl(1)$ $172.3(0.1)$, $\angle P(2)-Pt-Cl(2)$ $176.1(0.1)$, $\angle P(1)-Pt-Cl(2)$ $86.2(0.1)$. The series for the *trans* influence of the platinum-chlorine bond length are:

