

双取代二茂铁为配体的配合物研究

III. 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁氯化钯配合物的合成、表征、电化学性质和晶体结构

席振峰 杨瑞娜 侯益民 金斗满*

(河南化学研究所, 郑州 450003)

罗保生

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

合成了以 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(dppf)为双齿配体的双核配合物 Pd(dppf)Cl₂, 并通过红外、元素分析、热重分析、电子光谱对其进行了表征。该配合物及 dppf 的循环伏安研究结果给出两条可逆性较好的单电子氧化还原曲线。dppf 形成配合物后, 茂基氧化峰电位值显著增加。Pd(dppf)Cl₂ 的 X-射线晶体结构表明, 该配合物属单斜晶系, P2₁/n 空间群, 晶胞参数 $a=12.281(2)\text{\AA}$, $b=16.497(2)\text{\AA}$, $c=16.896(3)\text{\AA}$, $\beta=93.6(2.6)^\circ$, $Z=4$, $D_o=1.423\text{g/cm}^3$ 。与 Pd(dppe)Cl₂ 的晶体结构进行了比较讨论, 进一步研究了配体 dppf 和 dppe 的配位性能的差别。

关键词: 二氯-1,1'-二(二苯基膦)二茂铁合钯(II) 双取代二茂铁 双核配合物 双齿膦配体
合成 结构 循环伏安

前 言

近年来, 以双齿膦配体为主的各种膦桥过渡金属双核配合物由于其特殊结构, 新奇的反应性能和催化行为, 受到了人们的普遍关注, 而已成为金属有机化学的一个前沿领域^(1,2)。dppf 可以作为一个具有潜在用途的双齿膦配体, 又能与另一个过渡金属原子形成各种各样的双金属及多金属配合物⁽³⁻⁵⁾。但是对它的研究没有象 dppm(Ph₂PCH₂PPh₂), dppe(Ph₂POCH₂CH₂PPh₂)那样受到重视⁽⁶⁾。dppf 具有和 dppe 近似的配位能力⁽⁷⁾, 但是 dppf 当与另一个单核或多核过渡金属配合物作用时, 即有可能生成双核或多核配合物, 而这类配合物日益显示出它们在催化、有机合成、生物酶等方面的重要用途。本文通过 dppf 与配合物 Pd(PhCN)₂Cl₂ 发生配体取代反应合成了标题配合物, 通过其晶体结构及氧化还原电位等对配体 dppf 的配位能力进行了研究。

实 验 部 分

本文于1989年3月18日收到。
国家自然科学基金资助项目。

*通讯联系人。

一、试剂及仪器

所有实验均在高纯氮气下进行。据文献合成 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 和 dppf 。其余所用试剂及溶剂均经常规无水无氧处理。

美国 PE-580 型红外光谱仪；意大利 ERBA-1106 型元素分析仪；东德蔡司 SPECORD UV-VIS 紫外可见分光光度计；美国 PE-TGS-2 型热天平；中国山东 79-1 型伏安仪。

二、配合物 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 的合成及单晶培养

在经净化后的无水无氧高纯氮气下，于 50ml Schlenk 反应管中，将 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (0.35g, 0.90mmol) 室温下溶解在 25ml 苯中，成为棕红色液体。磁搅拌下加入 dppf (0.50g, 0.90mmol)，立即有墨绿色沉淀出现随即变成棕褐色沉淀，继续搅拌反应约 1 小时，得橙红色固体。继续反应 4 小时，抽滤，用 10ml 苯分三次洗涤，室温下真空干燥，得橙红色粉状固体 0.60g，产率 91%。氧化分解温度大于 250℃。元素分析结果 $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ ：实测值：C 55.55%，H 3.94%；计算值：C 55.83%，H 3.83%。

取约 10mg $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 溶解在 10ml CHCl_3 中，静置两天得适于单晶结构分析的块状紫红色晶体。

三、晶体结构测定

配合物在 CAD4 四圆衍射仪上测定晶体单胞参数及收集 X-射线衍射强度数据。测得的结晶学数据为：单斜晶系； $P2_1/n$ 空间群。晶胞参数为 $a = 12.281(2)\text{Å}$ ， $b = 16.497(2)\text{Å}$ ， $c = 16.896(3)\text{Å}$ ， $\beta = 93.6(2.6)^\circ$ ， $V = 3416.1\text{Å}^3$ ， $Z = 4$ ， $D_c = 1.423\text{g}/\text{cm}^3$ ， $F_w = 850.9$ 。采用石墨单色化 $\text{MoK}\alpha$ 辐射，以 $\omega/2\theta$ 方式在 $1^\circ < 2\theta < 25^\circ$ 范围内共收集到 6547 个独立衍射，其中 $I > 3\sigma$ 的 4343 个衍射参加最小二乘修正，结构由直接法和 Fourier 合成解出。最终偏离因子 $R = 0.034$ 。

四、循环伏安研究

工作电极和辅助电极分别为直径 3mm 的圆盘铂电极和面积为 $2 \times 8\text{mm}^2$ 的铂片电极。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。 CH_2Cl_2 为溶剂的 $5\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 样品和 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 四丁基高氯酸铵为支持电解质。扫描范围 dppf : 0.5-1V; $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$: 0.5-1.3V。扫描速度 $50\text{mV}/\text{s}$ ，电流倍率 0.1；X-Y 记录仪，X: 经 $100\text{mV}/\text{cm}$ ，Y: $50\text{mV}/\text{cm}$ 。

结果与讨论

一、组成与表征

dppf 与配合物 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 通过配体取代反应得到 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ，该配合物的 C/H 元素分析结果与计算值较好吻合。用 CHCl_3 重结晶得含有一个溶剂分子的该配合物，其 C/H 元素分析结果很好地与理论值吻合。

标题配合物的 TG 研究(空气中)发现，其 TG 曲线上给出二个失重阶段，从 297℃(氧化分解温度)开始至 451℃有一个大的失重阶段，重量变化 43.5%； dppf 的 TG 曲线仅给出一个失重阶段，从 340℃开始氧化分解至 738℃重量变化 65.0%。残留物以氧化物计算基本上符合配合物及 dppf 的组成。

标题配合物的红外光谱图和电子光谱图与 dppf 的十分相似， dppf 的所有特征峰在该配合

物的 IR 谱图中均有出现。在 $1000-1400\text{cm}^{-1}$ 范围内, 观察到标题配合物的谱带与 dppf 相比加宽且强度发生变化, 这些谱带形状的改变是由于磷和金属发生了配位⁽⁸⁾。这些结果都说明 dppf 与 PdCl_2 发生了配位而形成双核物 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 。该配合物的 Pd-Cl 键的振动吸收通过远红外光谱($400-200\text{cm}^{-1}$, CsI 压片法)观察到其 $\nu_{\text{Pd-Cl}}$ 为 350cm^{-1} 。

二、循环伏安研究

配合物 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 和 dppf 分别给出可逆性较好的单电子氧化还原伏安曲线, 分别表示为图 1 和图 2。配合物的氧化峰电位值 $E_{p,a}=+1.14\text{V}$, 还原峰电位值 $E_{p,c}=+1.03\text{V}$; dppf 的 $E_{p,a}=+0.81\text{V}$, $E_{p,c}=+0.74\text{V}$; 二茂铁的 $E_{p,a}=+0.50\text{V}$, $E_{p,c}=+0.43\text{V}$ 。从三个化合物相比较可以看出, 从二茂铁到 dppf 和 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, $E_{p,a}$ 逐渐增大。再如, 单(二苯基膦)二茂铁 FcPh_2P 的 $E_{p,a}=+0.72\text{V}$, $E_{p,c}=+0.41\text{V}$ 。这是由于吸电子基团 PPh_2 的引入, 使其 $E_{p,a}$ 大于二茂铁的 $E_{p,a}$, 再引入一个 PPh_2 基团后, dppf 的 $E_{p,a}$ 又大于 FcPPh_2 的 $E_{p,a}$ 。由此我们可得出如下结论, 由于吸电子基团的引入, 稳定了二茂铁基团中的 Fe 离子, 使其氧化峰电位值增大。 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 的 $E_{p,a}$ 大于 dppf 的 $E_{p,a}$, 可归因于正电性的 Pd 离子通过 P 桥从二茂铁基团中吸引电子云, 从而使茂铁基团中的 Fe 离子稳定性增加, 氧化还原峰电位值相应增大。这同样符合上述的结论。

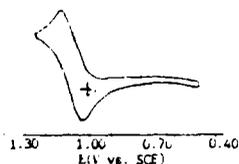


图1 CH_2Cl_2 中 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (5mmol) 的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram of $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (5mmol) in CH_2Cl_2 support electrolyte: $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ scanning velocity: $50\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$

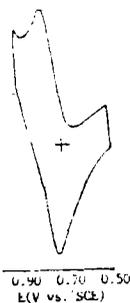


图2 CH_2Cl_2 中 dppf (5mmol) 的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammogram of dppf (5mmol) in CH_2Cl_2 support electrolyte: $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ scanning velocity: $50\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$

三、晶体结构

研究结果表明 dppf 具有和 dppe 相似的配位能力。此处我们把配合物 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ ⁽⁹⁾ 的结构特征进行比较讨论, 以期进一步研究配体 dppf 和 dppe 在电子效应, 空间效应和配位方式上的异同。表 1 为配合物 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 的部分键长和部分键角数据, 图 3 和图 4 分别为该配合物的分子结构和分子堆积图。

表 1 配合物的部分键角和部分键长

Table 1 Selected Chemical Bond Angles and Bond Lengths

angle	degree	bond	length(Å)
$\text{Cl}_1-\text{Pd}-\text{Cl}_2$	87.73(5)	$\text{Pd}-\text{Cl}_1$	2.342(1)
$\text{Cl}_1-\text{Pd}-\text{P}_1$	170.48(5)	$\text{Pd}-\text{Cl}_2$	2.344(2)
$\text{Cl}_1-\text{Pd}-\text{P}_2$	89.05(5)	$\text{Pd}-\text{P}_1$	2.298(1)
$\text{Cl}_2-\text{Pd}-\text{P}_1$	84.15(5)	$\text{Pd}-\text{P}_2$	2.281(1)
$\text{Cl}_2-\text{Pd}-\text{P}_2$	176.77(5)		
$\text{P}_1-\text{Pd}-\text{P}_2$	99.07(5)		

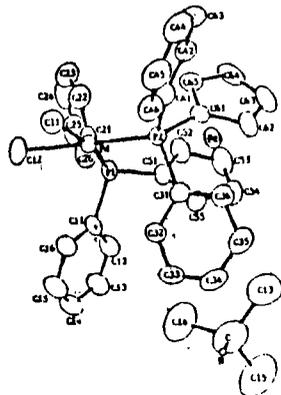
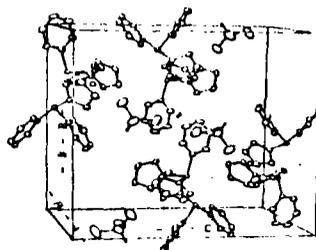
图3 Pd(dppf)Cl₂的晶体结构Fig.3 Crystal structure of Pd(dppf)Cl₂ · (CHCl₃)

图4 单胞中分子的排列

Fig.4 Molecular arrangement in unit cell

该配合物中 Fe-C 键距平均值为 2.025(6) Å, 此值与二茂铁中的 Fe-C 键平均键长很好地吻合。环戊二烯中 C-C 键距平均值为 1.415(9) Å, C-C-C 键角平均值为 108.0 (5)°, 这些结果都近似于自由 dppf 的相应数据。两个环戊二烯环平面夹角为 3.9°, 这与自由 dppf 的两个平行环戊二烯环平面稍有不同, 这可能是由于 dppf 中的两个 P 原子与 Pd 原子成键造成的。

配合物 Pd(dppf)Cl₂ 中的 Pd 原子处于两个 P 原子和两个顺式 Cl 原子组成的假平面中心。Pd-P₁ 和 Pd-P₂ 键长分别为 2.298(1) Å 和 2.281(1) Å, P₁ 和 P₂ 原子都与 Pd 的两个 Cl 原子所组成的平面有些偏离, 可能是由于四个苯基的空间位阻所致。扭曲程度越大 Pd-P 键就越长。在 Pd(dppe)Cl₂ 中, 两个 Pd-P 键长分别为 2.233 (2) Å 和 2.226 (2) Å, 两个 P 原子对于 PdCl₂ 平面的偏离分别为 -0.070 Å 和 +0.087 Å, 其扭曲程度比 Pd(dppf)Cl₂ 的小, 平均 Pd-P 键长也较后者短。可见空间位阻的大小影响到匹配轨道的重叠, 使得 Pd-P 键和 PdCl₂ 部分共平面受到影响, 同时也影响 Pd 和 P 原子间的相互作用。

标题配合物的平均 Pd-Cl 键长为 2.343(2) Å, 而在 Pd(dppe)Cl₂ 中, 两个 Pd-Cl 键的平均值为 2.359 (2) Å。配体 dppe 和 dppf 的空间位阻及刚性不同, 是 Pd-Cl 键长在两个配合物中不同的原因之一; 再一个原因即是反位效应, 处于 Pd-Cl 键反位的原子(基团)的电负性的差别, 影响到 Pd-Cl 键的键长。当反位原子(基团)的电负性增加时, Pd-Cl 键会变短。标题配合物中, P-Pd-P 键角和 Cl-Pd-Cl 键角分别为 99.07(5)° 和 87.73 (5)°; 而在 Pd(dppe)Cl₂ 中, 则分别为 85.82(7)° 和 94.19(7)°, 可见由于 dppf 的空间位阻及刚性大于 dppe 的空间位阻及刚性, 导致前者的 P-Pd-P 角大于后者的。出于同样原因, 前者的两个 P 原子间距 3.484 Å 大于后者的两个 P 原子间的距离(3.036 Å)。

文献报道 Fe(C₃H₄S)₂Pd(PPh₃)₂ 中的 Fe 和 Pd 原子间距为 2.878(1) Å, 存在弱的 Fe→Pd 键⁽¹⁰⁾; 而标题配合物中的 Fe 原子和 Pd 原子间距离为 4.302 (3) Å, 可以肯定该配合物中 Fe 原子和 Pd 原子之间没有成键。

参 考 文 献

- (1) Pöschel, J., *Chem. Soc. Rev.*, 12, 99 (1983).
- (2) Balch, A. L., in Pignolet, L. H. (Ed), *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Plenum Press, New York and London, 167 (1983).
- (3) Jin Douman et al., *Book of Abstracts of 25th ICCS*, Nanjing, China, July 1987.
- (4) 席振峰、金斗满, *河南科学*, 4, 27 (1989).
- (5) 席振峰、杨瑞娜、金斗满, *化学研究*, 1-2, 19 (1989).
- (6) Chaudret, B. et al., *Coord. Chem. Rev.*, 86, 191 (1988).
- (7) Rudic, A.W. et al., *Inorg. Chem.*, 17, 2859 (1978).
- (8) Deacon, G.B., Green, J. H.S., *Chem. Ind(London)*, 1031 (1965).
- (9) Steffen, W. L., Palcnik, G.J., *Inorg. Chem.*, 15, 2432 (1976).
- (10) Seyferth, et al., *Organometallics*, 2, 472 (1983).

STUDY ON BIMETALLIC COMPLEXES OF 1,1'-BISUBSTITUTED FERROCENES

III. PREPARATION, CHARACTERIZATION, ELECTROCHEMISTRY AND CRYSTAL STRUCTURE OF Pd(dppf)Cl₂

Xi Zhenfeng Yang Ruina Hou Yimin Jin Douman

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003)

Luo Baosheng

(Analysing and Testing-Center of Wuhan University, Wuhan 430072)

Pd(dppf)Cl₂ was prepared and characterized by means of IR spectra, electronic spectra and TG. Well-defined, one-electron reversible redox waves were observed on cyclic voltammetry for the oxidation of dppf and the complex. Upon complexation to Pd, the E_{p,a} of ferrocenyl group increased considerably. The crystal structure determined by the single crystal X-ray diffraction shows that the crystal is monoclinic with four formula units in a cell of dimensions: $a = 12.281(2) \text{ \AA}$, $b = 16.497(2) \text{ \AA}$, $c = 16.896(3) \text{ \AA}$, $\beta = 93.6(2.6)^\circ$; space group $P2_1/n$, $D_c = 1.423 \text{ g/cm}^3$. Discussions compared with the crystal structure of Pd(dppe)Cl₂ enable further study on the differences of coordination ability of ligands dppf and dppe.

Keywords: dichloro-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene-Pd(II)
1,1'-bisubstituted ferrocenes binuclear complex crystal structure
bidentate-phosphino ligand cyclic voltammetry synthesis