

# 金属配合物 $[MBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$ , $[M = Pd(II)、Pt(II)]$ 的合成及晶体结构

陆庆宁\*

(上海应用技术学院, 上海 200233)

Chaloupka S. Venanzi L. M.

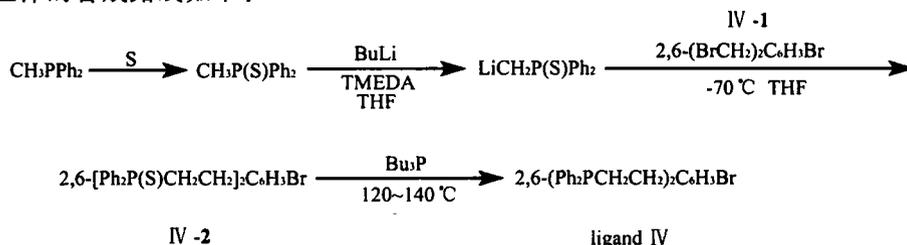
(瑞士联邦工学院, 无机化学研究所, CH-8092 苏黎士, 瑞士)

合成了一个新的双膦配位体: 2, 6-双(二苯基膦乙基)溴苯, 通过  $Pd^0(DBA)_2$ , (DBA 为  $PhHC = CHCOCH = CHPh$ ),  $Pt^0(PPh_3)_4$  和该配位体的氧化加成反应, 分别得到了两个新的金属配合物:  $[PdBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$  (1) 和  $[PtBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$  (2), 并进行了  $^{31}P$  NMR,  $^1H$  NMR 的表征。通过 X-射线晶体结构测定, 这两个配合物的晶体学参数分别为: 配合物 (1) 的晶体属正交晶系, 空间群  $Pna2_1$ ,  $a = 16.806(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.578(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.643(5) \text{ \AA}$ ; 配合物 (2) 的晶体属单斜晶系, 空间群  $P2_1/a$ ,  $a = 12.364(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.676(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.672(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.86(3)^\circ$ 。

关键词: 整形双膦配体 钯(II)和铂(II)的配合物 合成 晶体结构  
分类号: O614.82 O627.8

由于过渡金属含磷配合物在均相催化中的广泛应用, 人们对含磷配合物的合成及研究给予了极大的关注<sup>[1-3]</sup>。前文报导了整形双膦配位体  $[1.3-(R_2PCH_2)_2(C_6H_4)]$  ( $R = Et$ , ligand I;  $R = Me$ , ligand II) 和铂族元素配合物  $[M(II)L_2X_2]$  反应<sup>[4]</sup>, 可得到带有双五元环的金属环化配合物。这类配合物因其特有的刚性骨架, 是一类极有希望的不对称氢化的催化剂前体。为了进一步研究环的大小和构型对这类配合物性质的影响, 本文合成了一个新的双膦配位体:  $[2, 6-(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3Br]$ , 通过它和  $Pd^0(DBA)_2$  (DBA =  $PhHC = CHCOCH = CHPh$ ),  $Pt^0(PPh_3)_4$  的氧化加成反应, 合成了二个新的带有双六元环的金属环化配合物:  $[PdBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$  (1) 和  $[PtBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$  (2)。对这两个配合物进行了表征和 X-射线晶体结构分析。

配位体的合成路线如下:



收稿日期: 2000-09-27。收修改稿日期: 2000-12-06。

本文合成部分的工作在瑞士联邦工学院无机化学研究所完成。

\* 通讯联系人。

第一作者: 陆庆宁, 女, 58 岁, 教授; 研究方向: 均相催化和精细化工。

# 1 实验

## 1.1 试剂与仪器

所有涉及对空气过敏的化合物的操作,均采用 Schlenk 技术,在氮气或氩气气氛下进行,溶剂都经过脱水,脱氧处理。

$\text{CH}_3\text{PPh}_2^{[5]}$ ,  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2^{[6]}$ ,  $\text{Pd}^0(\text{DBA})_2$  (DBA 为  $\text{PhHC}=\text{CHCOCH}=\text{CHPh}$ )<sup>[7]</sup>,  $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4^{[8]}$  参照文献制备,其它试剂均为市售分析纯。

$^{31}\text{P}$  NMR 和  $^1\text{H}$  NMR 谱在 Bruker AC250 核磁共振仪上测定,配合物晶体结构测定在 Rigaku AFC 7R 四圆衍射仪上进行。

## 1.2 配位体的合成

### 1.2.1 2,6-(BrCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br (IV-1)

将 25.0g (135mmol) 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br 溶于 200mL CCl<sub>4</sub> 中,加入 48.1g (270.0mmol) NBS (COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONBr) 和 500mg (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (作为引发剂)。在 90~95℃ 回流三小时,趁热过滤,收集滤液,将其在减压下蒸干,用少量 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶解残余物,加入 5 倍体积的 CH<sub>3</sub>OH,在 -22℃ 下冷却结晶。得粗产品 23.5g,产率 ~73%。粗品用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 重结晶,备用。

### 1.2.2 2,6-[Ph<sub>2</sub>P(S)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br (IV-2)

将 7.3g (31.5mmol) CH<sub>3</sub>P(S)Ph<sub>2</sub> 溶于 30mL THF 中,用针筒注入 4.7mL (31.5mmol) TMEDA (tetramethylethylenediamine) 和 18.7mL (31.5mmol) BuLi (缓缓注入)。室温下搅拌 4 小时,作核磁分析,证实反应完全,得到 LiCH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub>。 $^{31}\text{P}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 45.54\text{ppm}$ 。

将上述装有 LiCH<sub>2</sub>P(S)Ph<sub>2</sub> 的烧瓶置于干冰-丙酮冷浴中冷却。约在 1.5 小时内缓缓注入 5.14g (15.0mmol) 化合物 (IV-1) (先用少量 THF 溶解),加毕,撤去冷浴,令其自然升至室温。加入 5mL 被 H<sub>2</sub>O 饱和的 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O,过滤,收集滤液在减压下将其蒸干。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶解残余物,加入 H<sub>2</sub>O 萃取分离以除去 LiBr。有机相用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥,过滤,滤液蒸干得浅黄色粘性固体。在索氏提取器中,用 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O 提取该黄色固体,得到 8.3g 白色粉末,产率 85.7%。元素分析 C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Br ( $M = 645.60$ ), 计算值 (%): C 63.25, H 4.84; 实测值 (%): C 62.36, H 4.9。 $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 7.92 \sim 7.09(\text{m}, 23\text{H}, \text{aromatic})$ ;  $3.11 \sim 3.00(\text{m}, 4\text{H}, \text{P-CH}_2)$ ;  $2.80 \sim 2.68(\text{m}, 4\text{H}, -\text{CH}_2)$ 。 $^{31}\text{P}$  NMR (Acetone-d<sub>6</sub>),  $\delta = 40.75\text{ppm}$ 。

### 1.2.3 2,6-(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br (Ligand IV)

取 2.85g (4.4mmol) 化合物 (IV-2) 和 12.0mL Bu<sub>3</sub>P 混合,在 120~125℃ 回流 3 小时。待反应体系冷却后,在减压下蒸馏,除去过量的 Bu<sub>3</sub>P (85~90℃ / 0.1 torr)。然后向残余物中加入除去氧的 CH<sub>3</sub>OH,搅拌,加热回流有白色粉末析出。混合物于 0℃ 过夜后,过滤并用 CH<sub>3</sub>OH (0℃) 将滤饼洗涤数次得到产品 2.26g,产率 88.3%,熔点 111.3℃。元素分析 C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>P<sub>2</sub>Br ( $M = 581.47$ ), 计算值 (%): C 70.23, H 5.37, Br 13.7; 实测值 (%): C 69.89, H 5.47, Br 14.39。 $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 7.52 \sim 7.04(\text{m}, 23\text{H}, \text{aromatic})$ ;  $2.90 \sim 2.84(\text{m}, 4\text{H}, \text{P-CH}_2)$ ;  $2.40 \sim 2.36(\text{m}, 4\text{H}, -\text{CH}_2)$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = -15.54\text{ppm}$ 。

## 1.3 金属环化配合物的制备

### 1.3.1 配合物 [PdBr{(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}] (1)

将 345mg (0.6mmol) Pd<sup>0</sup>(DBA)<sub>2</sub> 溶于 10mL CH<sub>3</sub>OH 中,加入 350mg (0.6mmol) 新合成的配位体 (IV) 及 5mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。室温下搅拌 24 小时,过滤,滤液在减压下蒸干,得到黄色粉末,经

$CH_2Cl_2/C_2H_5OH$  重结晶 ( $0^\circ C$ ), 得到黄色晶体 0.34g, 产率 ~ 83%, 熔点  $205.2^\circ C$ 。元素分析,  $C_{34}H_{31}P_2BrPd$  ( $M = 687.89$ ), 计算值 (%): C 59.37, H 4.54; 实测值 (%): C 59.17, H 4.54。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta = 7.53 \sim 6.67$  (m, 23H, aromatic), 3.27 ~ 3.14 (t, 4H, P-CH<sub>2</sub>), 2.62 ~ 2.24 (d, 4H, -CH<sub>2</sub>)。 $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta = 26.07$  ppm。

### 1.3.2 配合物 $[PtBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$ (2) 和 $[PtCl\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$ (3)

将 602mg (1.04mmol) 的双膦配位体(IV)溶于 10mL THF 中, 加入 1.24g (1.0mmol) 新鲜制备的  $Pt^0(PPh_3)_4$ , 室温下搅拌 4 小时, 过滤。减压下蒸干滤液, 用  $(C_2H_5)_2O$  ( $-10^\circ C$ ) 浸洗残余物数次 (以除去  $PPh_3$ ), 得黄白色粉末, 真空下干燥得到配合物 (2) 0.56g, 产率 72%, 熔点  $213.4^\circ C$ 。元素分析  $C_{34}H_{31}P_2BrPt$  ( $M = 776.55$ ), 计算值 (%): C 52.59, H 4.02; 实测值 (%): C 52.65, H 4.17。 $^{31}P$  NMR (Acetone- $d_6$ ),  $\delta = 22.457$  ppm,  $J(Pt, P) = 2944.39$  Hz。

将 100mg (0.129mmol) 配合物 (2) 溶于丙酮, 加入等摩尔的  $AgCF_3SO_3$  (溶于丙酮), 室温下搅拌半小时 (遮光), 过滤。向滤液中加入 6.6mg (0.16mmol) 的 LiCl, 搅拌片刻, 蒸去溶剂。用  $CH_2Cl_2$  溶解残余物, 滤去过量的 LiCl, 向滤液中加入  $C_2H_5OH$ , 令其缓慢蒸发, 得到无色晶体  $[PtCl(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3]$ , 熔点  $201.5^\circ C$ 。元素分析  $C_{34}H_{31}P_2ClPt$  ( $M = 732.10$ ), 计算值 (%): C 55.78, H 4.27; 实测值 (%): C 55.73, H 4.53。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta = 6.76 \sim 7.62$  (m, 23H, aromatic), 3.22 (s, 4H, P-CH<sub>2</sub>), 2.38 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>)。 $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta = 24.82$  ppm,  $J(Pt, P) = 2958.1$  Hz。

## 1.4 配合物的晶体结构测定

### 1.4.1 配合物 $[PdBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$ (1)

选取配合物 (1) 的黄色棱柱状晶体, 在 Rigaku AFC7R 四园衍射仪上, 用经单色化的  $Mo K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), 以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集独立衍射点 3905 个, 其中  $I > 2.50\sigma(I)$  的可观测点为 2733 个。全部强度数据经过  $L_p$  因子校正及经验吸收校正。晶体结构的解析: 先用 Patterson 法确定 Pd 原子坐标, 然后用差值 Fourier 合成法得到全部非氢原子坐标, 按理论加氢法投入全部氢原子。用全矩阵最小二乘法对原子坐标及各向异性热参数进行修正。最终偏差因子  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.034$ 。结构分析的全部计算采用 TEXSAN 结晶学程序完成。

### 1.4.2 配合物 $[PtBr\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3\}]$ (2)

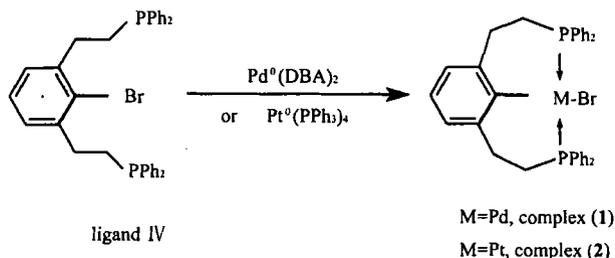
选取配合物 (2) 的无色透明棱柱状晶体, 在 Rigaku AFC7R 四园衍射仪上, 用经单色化的  $Mo K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), 以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式, 收集独立衍射点 4053 个, 其中  $I > 3.00\sigma(I)$  的可观测衍射点为 3067 个。最终偏差因子  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.037$ , 晶体结构的解析及计算方法同 1.4.1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属环化配合物的合成

按照下述方程式, 本文成功地合成了二个带双六元环的金属环化配合物:

曾试图用和文献<sup>[4]</sup>相似的方法合成: 即用  $[M(II)X_2L_2]$  作为起始反应物和配位体  $[1, 3-(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_4]$  (III) 反应。实验表明, 它们不能生成金属环化配



合物。

经元素分析和  $^{31}\text{P}$  NMR 指认, 反应生成不溶于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的浅黄色粉末是配合物  $[\text{M}(\text{II})\text{X}_2\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ 。元素分析  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$  ( $M = 679.90$ ) 理论值(%): C 60.06, H 4.74; 实测值(%): C 59.60, H 4.96。  $^{31}\text{P}$  NMR (Acetone- $d_6$ ),  $\delta = 14.747\text{ppm}$ 。

这可能是由于配位体(III)比文献<sup>[4]</sup>中的配位体(I)、(II)增加了两个碳原子, 它更适于作为对位跨越的配体去取代  $\text{X}^1$  (图 1), 这样金属环化反应所涉及的 C-H 键离金属中心更远了。而且配位体(III)具有较长和更有柔韧性的骨架, 甚至还可能取代  $\text{X}^2$  阴离子中的一个形成顺式配位, 这些因素都使 M(II)金属中心和此类较“长臂”配位体更难生成金属-碳键并闭合成环, 即更难生成金属环化配合物。

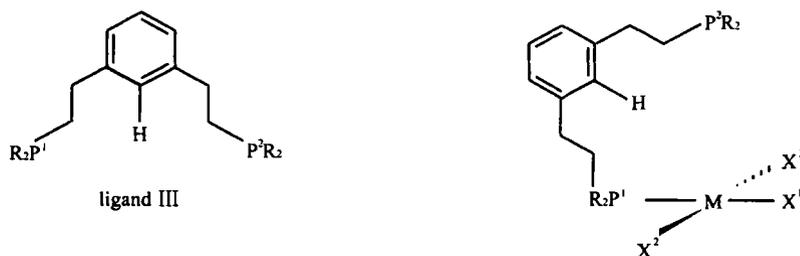


图 1 配位体(III)和  $[\text{M}(\text{II})\text{X}_2\text{L}_2]$  反应的示意图

Fig. 1 Reaction of Ligand (III) with  $[\text{M}(\text{II})\text{X}_2\text{L}_2]$  (Scheme)

为此, 本文设计用  $\text{Pd}^0(\text{DBA})_2$ 、 $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$  分别和配位体(IV)反应。由于  $\text{Pd}(0)$ 、 $\text{Pt}(0)$  中心电子非常丰富, 可作为亲核试剂进攻苯环上的 C-X 键。又由于采用 M(0)配合物时, 在金属中心及芳环之间会发生一个有利于金属环化反应的  $\pi$ -型交相互作用。因此当双膦配体(IV)的一个磷原子被加到金属中心上, 即发生氧化加成反应, 形成 C-M-X 键, 接着由于螯合效应再形成另一个环, 很容易就得到了带双六元环的金属环化配合物(图 2)。

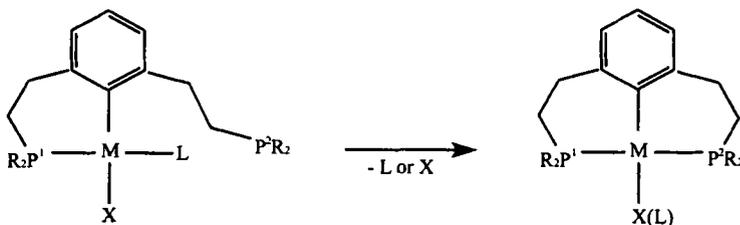


图 2 配位体(IV)和  $\text{Pd}^0(\text{DBA})_2$  [or  $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$ ] 反应的示意图

Fig. 2 Reaction of Ligand (IV) with  $\text{Pd}^0(\text{DBA})_2$  [or  $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$ ] (Scheme)

## 2.2 配合物的晶体结构

测定了配合物(1)和(2)的晶体结构, 晶体学数据列于表 1, 非氢原子坐标和热参数见表 2, 主要的键长、键角列于表 3。配合物的分子结构如图 1、图 2 所示。

从图 3、图 4 可见, 两个配合物的分子结构十分相似。在配合物(1)中, Pd 原子与周围的二个磷原子, 一个  $\text{Br}^-$  离子和一个碳原子 C(8) 形成平面四边形的配位结构。Pd-C(8) 距离为  $2.029(6)\text{Å}$ , 双膦配体的二个磷原子配位在 Pd 的对位, 形成二个双六元环的刚性骨架, 环(1)  $[\text{P}(1)、\text{C}(1)、\text{C}(2)、\text{C}(3)、\text{C}(8)、\text{Pd}]$  和环(2)  $[\text{P}(2)、\text{C}(10)、\text{C}(9)、\text{C}(7)、\text{C}(8)、\text{Pd}]$  都是扭曲的

表 1 配合物(1)和(2)的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Complexes(1) and (2)

crystal data	complex(1)	complex(2)
empirical formula	$C_{34}H_{31}P_2BrPd$	$C_{34}H_{31}P_2BrPt$
molecular weight	687.89	776.55
crystal color, habit	yellow, prismatic	colorless, prismatic
crystal dimension	$0.20 \times 0.20 \times 0.30 \text{mm}^3$	$0.20 \times 0.20 \times 0.30 \text{mm}^3$
crystal system	orthorhombic	monoclinic
space group	$Pna2_1$	$P2_1/a$
$a/\text{\AA}$	16.806(2)	12.364(3)
$b/\text{\AA}$	18.578(2)	17.676(4)
$c/\text{\AA}$	9.643(5)	13.672(7)
$\beta/^\circ$		94.86(3)
$V/\text{\AA}^3$	3010(1)	2977(1)
Z	4	4
$D/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.517	1.732
R	0.031	0.029
Rw	0.034	0.037

表 2 配合物(1)、(2)的非氢原子坐标和热参数

Table 2-1 Positional Parameters and B(eq) of Complex(1)

atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>	atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Pd	0.22296(2)	0.11106(2)	0.0078	2.848(8)	Br	0.17392(4)	0.22748(3)	-0.0912(1)	4.10(2)
P(1)	0.35126(9)	0.10396(9)	-0.0799(2)	3.19(3)	P(2)	0.10873(9)	0.07965(9)	0.1233(2)	2.96(3)
C(1)	0.4177(4)	0.1196(4)	0.0670(8)	4.1(2)	C(2)	0.3722(4)	0.1090(4)	0.2038(8)	4.4(2)
C(3)	0.3299(4)	0.0379(4)	0.2087(8)	3.6(1)	C(4)	0.3579(4)	-0.0186(4)	0.2875(9)	4.3(2)
C(5)	0.3243(5)	-0.0859(4)	0.2815(9)	4.6(2)	C(6)	0.2607(4)	-0.0975(4)	0.1924(10)	4.5(2)
C(7)	0.2315(3)	-0.0421(3)	0.1120(8)	3.5(1)	C(8)	0.2651(3)	0.0265(3)	0.1186(7)	3.2(1)
C(9)	0.1598(4)	-0.0542(3)	0.0256(9)	3.7(1)	C(10)	0.0857(4)	-0.0142(3)	0.0788(8)	3.9(1)
C(11)	0.3894(4)	0.1601(4)	-0.2188(8)	3.5(1)	C(12)	0.3396(4)	0.1879(4)	-0.3199(8)	4.3(2)
C(13)	0.3694(4)	0.2269(4)	-0.4296(8)	4.4(2)	C(14)	0.4499(5)	0.2408(4)	-0.4371(9)	5.0(2)
C(15)	0.5007(5)	0.2140(5)	-0.337(1)	5.7(2)	C(16)	0.4714(4)	0.1746(4)	-0.2290(9)	4.7(2)
C(17)	0.3692(4)	0.0138(4)	-0.1500(8)	3.6(2)	C(18)	0.3345(5)	-0.0014(5)	-0.277(1)	5.7(2)
C(19)	0.3388(6)	-0.0701(5)	-0.332(1)	6.6(3)	C(20)	0.3795(7)	-0.1225(5)	-0.267(1)	7.1(3)
C(21)	0.4159(6)	-0.1082(5)	-0.140(1)	7.2(3)	C(22)	0.4106(4)	-0.0394(4)	-0.0849(10)	4.9(2)

Table 2-2 Positional Parameters and B(eq) of complex(2)

atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>	atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Pt	0.22838(3)	0.14198(2)	0.25203(2)	2.857(8)	Br	0.13963(9)	0.26456(5)	0.20556(8)	5.62(3)
P(1)	0.3064(2)	0.1883(1)	0.3975(1)	3.05(5)	P(2)	0.1653(2)	0.0877(1)	0.1070(1)	3.46(5)
C(1)	0.4468(7)	0.1548(5)	0.4179(7)	4.5(2)	C(2)	0.4804(6)	0.1070(5)	0.3325(6)	3.8(2)
C(3)	0.4114(6)	0.0365(4)	0.3163(5)	3.1(2)	C(4)	0.4622(7)	-0.0332(5)	0.3358(6)	4.2(2)
C(5)	0.4057(8)	-0.1008(5)	0.3205(6)	4.5(2)	C(6)	0.2983(8)	-0.0974(4)	0.2899(6)	4.2(2)
C(7)	0.2442(7)	-0.0280(4)	0.2725(5)	3.4(2)	C(8)	0.3028(6)	0.0406(4)	0.2856(5)	2.7(2)
C(9)	0.1261(7)	-0.0276(4)	0.2374(6)	3.9(2)	C(10)	0.1056(7)	-0.0045(4)	0.1299(6)	4.3(2)
C(11)	0.3153(6)	0.2910(4)	0.4046(6)	3.1(2)	C(12)	0.3767(7)	0.3280(5)	0.3391(6)	4.5(2)
C(13)	0.3775(9)	0.4070(5)	0.3378(7)	5.6(3)	C(14)	0.3226(10)	0.4473(5)	0.3998(8)	5.8(3)
C(15)	0.2614(8)	0.4113(4)	0.4659(6)	4.5(2)	C(16)	0.2594(7)	0.3331(4)	0.4688(5)	3.6(2)
C(17)	0.2381(7)	0.1652(4)	0.5062(6)	3.2(2)	C(18)	0.1278(8)	0.1513(5)	0.4955(6)	4.1(2)
C(19)	0.0704(8)	0.1414(5)	0.5779(7)	5.0(3)	C(20)	0.124(1)	0.1436(5)	0.6690(7)	5.8(3)
C(21)	0.2337(10)	0.1573(5)	0.6808(7)	5.4(3)	C(22)	0.2895(7)	0.1689(5)	0.5998(6)	4.2(2)

表3 配合物(1)和(2)的部分键长和键角

Table 3-1 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°) of Complex (1)

Pd-Br	2.5038(9)	Pd-P(1)	2.320(2)	Pd-P(2)	2.295(2)
Pd-C(8)	2.029(6)	P(1)-C(1)	1.827(7)	P(1)-C(11)	1.814(7)
P(1)-C(17)	1.831(7)	P(2)-C(10)	1.836(6)	P(2)-C(23)	1.824(7)
P(2)-C(29)	1.830(6)	C(1)-C(2)	1.54(1)	C(2)-C(3)	1.500(10)
C(7)-C(9)	1.482(9)	C(3)-C(8)	1.409(9)	C(9)-C(10)	1.539(9)
C(7)-C(8)	0.395(8)				
Br-Pd-P(1)	102.47(5)	Br-Pd-P(2)	97.43(5)	Br-Pd-C(8)	170.1(2)
P(1)-Pd-P(2)	160.06(6)	P(1)-Pd-C(8)	79.8(2)	P(2)-Pd-C(8)	80.8(2)
Pd-P(1)-C(1)	106.0(2)	C(1)-C(2)-C(3)	112.0(6)	Pd-P(2)-C(10)	107.7(2)
C(2)-C(3)-C(8)	118.6(6)	P(1)-C(1)-C(2)	110.0(4)	Pd-C(8)-C(3)	118.6(5)
C(8)-C(7)-C(9)	119.7(6)	P(2)-C(10)-C(9)	111.5(4)	Pd-C(8)-C(7)	122.8(5)
C(7)-C(9)-C(10)	113.4(6)				

Table 3-2 Selected Bond lengths (Å) and Angles (°) of complex (2)

Pt-Br	2.487(1)	Pt-P(1)	2.287(2)	Pt-P(2)	2.280(2)
Pt-C(8)	2.049(7)	P(1)-C(1)	1.833(9)	P(1)-C(11)	1.821(7)
P(1)-C(17)	1.818(8)	P(2)-C(10)	1.828(8)	P(2)-C(23)	1.825(9)
P(2)-C(29)	1.805(9)	C(1)-C(2)	1.53(1)	C(2)-C(3)	1.52(1)
C(7)-C(9)	1.50(1)	C(3)-C(8)	1.37(1)	C(9)-C(10)	1.53(1)
C(7)-C(8)	1.42(1)				
Br-Pt-P(1)	93.12(6)	Br-Pt-P(2)	91.91(6)	Br-Pt-C(8)	178.1(2)
P(1)-Pt-P(2)	174.19(8)	P(1)-Pt-C(8)	88.3(2)	P(2)-Pt-C(8)	86.6(2)
Pt-P(1)-C(1)	109.9(3)	C(1)-C(2)-C(3)	112.4(7)	Pt-P(2)-C(10)	109.8(3)
C(2)-C(3)-C(8)	121.6(7)	P(1)-C(1)-C(2)	112.2(6)	Pt-C(8)-C(3)	121.5(5)
C(8)-C(7)-C(9)	120.7(7)	P(2)-C(10)-C(9)	111.5(5)	Pt-C(8)-C(7)	120.3(6)
C(7)-C(9)-C(10)	112.8(7)				

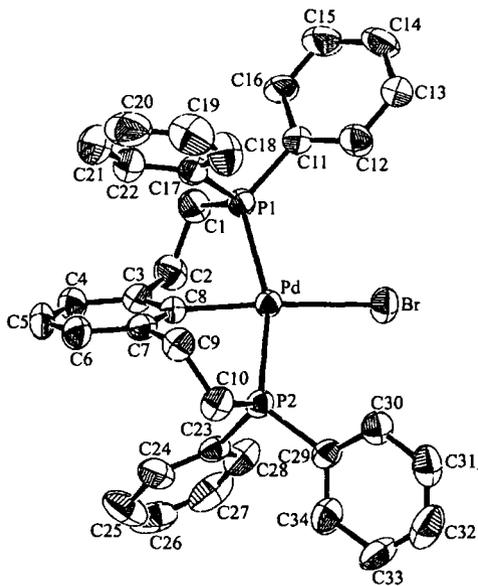


图3 配合物(1)的分子结构

Fig. 3 Molecular structure of complex (1)

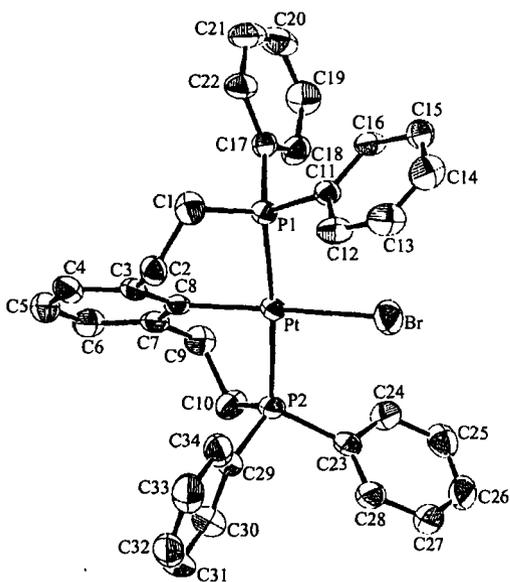


图4 配合物(2)的分子结构

Fig. 4 Molecular structure of complex(2)

六元环, 在 Pd 的端位与一个  $\text{Br}^-$  阴离子配位。

在配合物 (2) 中 Pt 原子也形成平面四边形的配位结构。配位原子由苯环上的碳原子 C(8), 双膦配体上两个磷原子及一个  $\text{Br}^-$  阴离子组成, 金属碳键 Pt-C(8) 距离为  $2.049(7)\text{Å}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Walter O., Klein T. et al *J. Organomet. Chem.*, **1993**, **458**, 63.
- [2] ZHOU Wei-Shan(周维善), ZHUANG Zhi-Ping(庄治平) *Asymmetric Synthesis* (不对称合成), Beijing: Science Press, **1996**, p7.
- [3] Jiang Q. Z., Rueegger H., Venanzi L. M. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **488**(1~2), 233.
- [4] LU Qing-Ning(陆庆宁), Chaloupka S., Venanzi L. M. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **1998**, **14**(4), 449.
- [5] Markham R. T., Dietz E. A., Martin D. R. *Inorganic Syntheses*, Vol. X VI, 157.
- [6] Peterson D. J., Hays H. R. *J. Org. Chem.*, **1965**, **30**, 1939.
- [7] Takahashi Y., Sakai S., Ishii Y. *Chem. Comm.*, **1970**, 1065.
- [8] Ugo R., Cariati F., Monica G. La. *Inorganic Syntheses*, Vol. XI, 105.

## Synthesis and Crystal Structure of two New Complexes [MBr{(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}], [M = Pd (II), Pt (II)]

LU Qing-Ning

(Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200233)

Chaloupka S. Venanzi L. M.

(Lab. Fur Anorg. Chemie. ETH-Zentrum, CH-8092 Zurich, Switzerland)

A new diphosphine ligand, 2, 6-bis(diphenylphosphinoethyl) bromobenzene, was synthesized and two new complexes,  $[\text{PdBr}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}]$  (1) and  $[\text{PtBr}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}]$  (2), were obtained by the oxidative addition reaction of  $\text{Pd}^0(\text{DBA})_2$  (DBA is  $\text{PhHC}=\text{CHCOCH}=\text{CHPh}$ ) and  $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$  with this ligand, respectively. The two complexes were characterized by  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR and X-ray diffraction. The crystallographic data of complex (1) are: space group  $Pna2_1$ ,  $a = 16.806(2)\text{Å}$ ,  $b = 18.578(2)\text{Å}$ ,  $c = 9.643(5)\text{Å}$  and these of complex (2) are: space group  $P2_1/a$ ,  $a = 12.364(3)\text{Å}$ ,  $b = 17.676(4)\text{Å}$ ,  $c = 13.672(7)\text{Å}$ ,  $\beta = 94.8\text{b}(3)^\circ$ .

**Keywords:** chelating diphosphine ligand      palladium (II) and platinum (II) complexes  
synthesis      crystal structure