双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II)的合成及化学结构表征

靳晓娟，张阳阳，左 川，程 勇，韩 旭，高安丽，余 娟*，刘伟平
(昆明贵金属研究所，贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，昆明 650106)

摘 要：以氯亚钯酸钠、双甲氧基苯基膦酸盐为起始原料，通过配位取代反应合成了大配体 C-C 偶联催化剂双(二甲氧基苯基磷)二氯化钯(II) ($PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$)。优化的一步合成条件为：在氩气保护下，向双甲氧基苯基膦酸盐的四氢呋喃溶液中滴加 0.5 倍摩尔分数的氯亚钯酸钠水溶液，50℃反应得到配合物，产率为 96.5%。采用核磁共振(^{1}H NMR)及单晶 X 射线衍射(XRD)对产物化学结构进行测定和解析。^{1}H NMR 显示，2 个苯环及 4 个甲氧基上的氢核信号的化学位移、峰面积与目标化合物对应一致；单晶 XRD 确定其晶体为单斜晶系空间群为 C2/c，获得了相应的键长和键角参数。
关键词：无机化学；双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯($PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$)；合成；化学结构；单晶
中图分类号：O627.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2018)03-0033-05

Synthesis and Structure of Dichloridobis(dimethoxyphenylphosphine)palladium(II)

JIN Xiaojuan, ZHANG Yangyang, ZUO Chuan, CHENG Yong, HAN Xu, GAO Anli, YU Juan*, LIU Weiping
(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Dichloridobis(dimethoxyphenylphosphine)palladium(II) ($PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$), a new type C-C coupling catalyst containing bulky organic phosphine, was synthesized via the ligand substitution reaction from sodium tetrachloropalladate(II) and dimethyl phenylphosphonite as the starting material. Under the Ar-protecting atmosphere a 0.5 mole fraction of sodium tetrachloropalladate(II) solution was added dropwise to the solution of dimethyl phenylphosphonite in tetrahydrofuran, and the yield was up to 96.5% based on the palladium content. The resulting compound was characterized by ^{1}H NMR and single crystal X-ray diffraction analysis (XRD). ^{1}H NMR revealed that the compound contains hydrogen signals due to two benzene rings and four methoxy groups. The results from XRD pattern demonstrated that the crystal form of the compound belongs to monoclinic with a space group of C2/c. Five atoms, P^1, P^2, Cl^1, Cl^2 and Pd, are almost in the same plane. The two benzene rings are staggered.
Key words: inorganic chemistry; $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$; synthesis; chemical structure; single crystal

过渡金属配合物作为均相催化剂中的重要一员，在石油化工、精细化工中扮演着重要的角色，其中钯配合物在有机合成过程中发挥着至关重要的作用，尤其在催化偶联反应形成 C-C 键过程中是一种重要工具。钯配合物还广泛应用于合成药物、农业化学品、聚合物、天然产物等方面[1]。

钯是第 46 号元素，它和镍、铂属于同一副族。原子半径较大的铂更倾向于形成 Pt(IV)八面体配合物；而原子半径较小、也可用于催化偶联反应的金属镍可以失去一个单电子形成一系列 Ni(I)物种[2-4]。由于催化剂的稳定性和反应活性是密切相关的，所以钯配合物与镍配合物相比具有更高的稳定性，更

收稿日期：2017-10-25
基金项目：国家科技支撑计划项目(2012BAE06B08)、云南省科技人才计划(2015HC022)。
第一作者：靳晓娟，女，硕士研究生，研究方向：贵金属化学。E-mail: jin_xjuan@163.com
*通讯作者：余 娟，女，硕士，工程师，研究方向：贵金属化学。E-mail: juanyu1210@126.com

加有利于催化反应的选择性。还能最大限度的降低反应副产物的生成，提高了反应产率。总体来说，钯在催化有机反应时具有更好的化学稳定性和立体选择性[5]。

同时，钯配合物能够很容易地参与协同那些活化能较低的有机反应。通常钯能以相对稳定的 16e 或具有更少最外层电子数的配合物形式存在，因为这类配位不饱和钯配合物中具有至少一对价层空轨道以及被占有的非键轨道。正是由于钯配合物的配位性质，使其能够协同众多高选择性有机反应[6]。作为媒介的钯配合物能有效地活化一些通常被认为是惰性的化合物，例如羰基化合物。而且钯还具有低毒性。因此，钯配合物被广泛应用于合成药物、农业化学品、聚合物、天然产物等方面。

钯配合物作为催化剂大量应用于工业生产的过程中，四(三苯基膦)钯是一种应用非常广泛的钯催化剂。但其对空气、光、热、潮湿敏感，保存条件苛刻，不利于大量制备存储。因此，开发新型便于制备、存储，催化活性高，化学性质稳定的钯催化剂势在必行，而空间体积庞大的膦配体与金属钯络合得到的钯配合物正好满足了以上要求[7]。同时，膦配体的过渡金属化合物常常被看作是一些有机化合物催化加氢反应、甲酰化反应的催化活性物种[8]。双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II) (化学式为 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 正是这样一种含有空间体积较大的双齿膦配体的过渡金属催化剂，因此研究该新型钯催化剂具有重要的意义。本文拟通过改进合成工艺提高目标化合物产率，并采用核磁共振氢谱(^{1}H NMR)及单晶 X 射线衍射(XRD)对其进行化学结构表征。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂及仪器

1.1.1 试剂

氯亚钯酸钠(M=294，质量分数≥98.0%)购自贵研铂业股份有限公司；二甲基苯基磷酸盐(M=170，质量分数≥98.0%)购自阿法埃莎化学有限公司；四氢呋喃(AR，500 mL)购自西陇化工股份有限公司。

1.1.2 仪器

实验室用控温带磁力搅拌器的化学合成反应瓶(如图 1 所示)；核磁共振仪(Avance III 500MHz，瑞士 Bruker 公司)；单晶 X 射线衍射仪(Apex Duo 双光源单晶衍射仪，德国布鲁克 AXS 公司)。

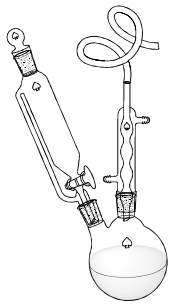


图 1 厌氧装置图

Fig.1 Anaerobic device diagram

1.2 双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II)的合成

取 1.6 mL 二甲基苯基磷酸盐配体于三颈圆底烧瓶中，充入氩气保护，加入适量四氢呋喃，50℃加热搅拌 10 min。滴加褐色的 1.47 g (5.00 mmol)氯亚钯酸钠水溶液，烧瓶中溶液颜色由黄色迅速变为无色透明，最后缓慢变为浅黄色透明液体，反应 5 min。撤除加热，降至室温，旋转蒸发得到黄色固体，经水洗涤 2 次，100℃干燥得到 2.5 g (4.83 mmol)产物。产物为黄中带绿，类似于抹茶色，产率为 96.5%，取适量产物样品分别溶于氘代试剂及氯仿中进行 ^{1}H NMR 及 XRD 测试。

1.3 双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II)单晶的制备及单晶结构的测试

取适量样品溶于氯仿中，滴加氯仿至溶液接近饱和状态，在室温中缓慢挥发溶剂 20 天，获得单晶。

取大小为 0.800×0.600×0.050 mm^3 单晶体，置于单晶 X 射线衍射仪内，以石墨单色化 Mo K_α 射线(λ= 0.071073 nm)为光源，在 100(2) K 下收集衍射点，共收集 13582 个衍射数据，包括 2978 [R(int)= 0.0492]个独立衍射点，衍射点收集范围 2.0~31.0°。经 LP 因子及经验吸收校正，晶体结构用直接法解析，所有非氢原子的坐标及各向异性热参数以全矩阵最小二乘法进行最后修正。

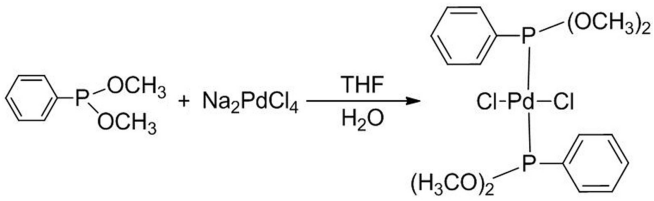
2 结果与讨论

2.1 合成方法

钯配合物 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的合成方法报道较少。Slawin 等[9]提出了该配合物的单晶结构；Jenkins 等[10]提出 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的制备需在氩气保护下，反应较长时间得到产物，但合成产率不到 40%。Church 等[11]提出了顺式-双三甲氧基膦二氯化铂(cis-$PtCl_2[P(OMe)_3]_2$ 的合成方法，在氮气保

护下通过两步反应制得。首先由氯亚铂酸钾制备得到中间体 *trans*-$PtCl_2(PhCN)_2$，该过程需在 70℃下水及苯甲腈的混合溶剂中剧烈搅拌反应 3 h；第二步将制得的中间体溶于丙酮中，并滴加至 $P(OMe)_3$ 的丙酮溶液中，制备得到目标产物 *cis*-$PtCl_2[P(OMe)_3]_2$，产率仅为 50%[12]。该合成方法不可取：方法分为两步进行，合成工艺繁杂；以毒性较大的苯甲腈为溶剂，且在第一步合成中过量使用。经计算，第一步合成中间体的产率不到 60%，这严重影响目标产物产率。

Shahsavari 等[13]指出铂族配合物如有机膦铂、有机膦钯具有相似的性质。*cis*-$PtCl_2[P(OMe)_3]_2$ 与 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 具有十分相似的结构，推断这两种配合物在合成方法及化学结构方面有相似之处。基于以上制备工艺，结合 1,1-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯(II)[14-16]等相似化合物的合成方法[17]，本文提出一步合成制备目标化合物 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的新方法。即在氩气保护下，以氯亚钯酸钠及二甲基苯基磷酸盐为原料，在适宜的溶剂中混合加热反应得到目标化合物，化学反应式为：



(1)

本文采用的合成工艺通过氩气保护杜绝了空气中其他物质对反应的干扰，减少相应杂质的产生；采用一步法，简化了合成工艺。若反应不完全，剩余的原料仅存在于混合溶剂中。本工艺增大了目标产物的产率，对未反应的原料也方便集中处理；同时反应在 50℃下反应，既不会影响化合物稳定性及副反应的发生，又能缩短反应时间。综上所述，本合成方法具有以下几个优点：合成工艺简单，反应时间短，使用低毒试剂，目标化合物产率高(96.5%)。

2.2　核磁共振谱图

图 2 为制备得到的样品在 $CDCl_3$ 中的 ^1H NMR 谱图。

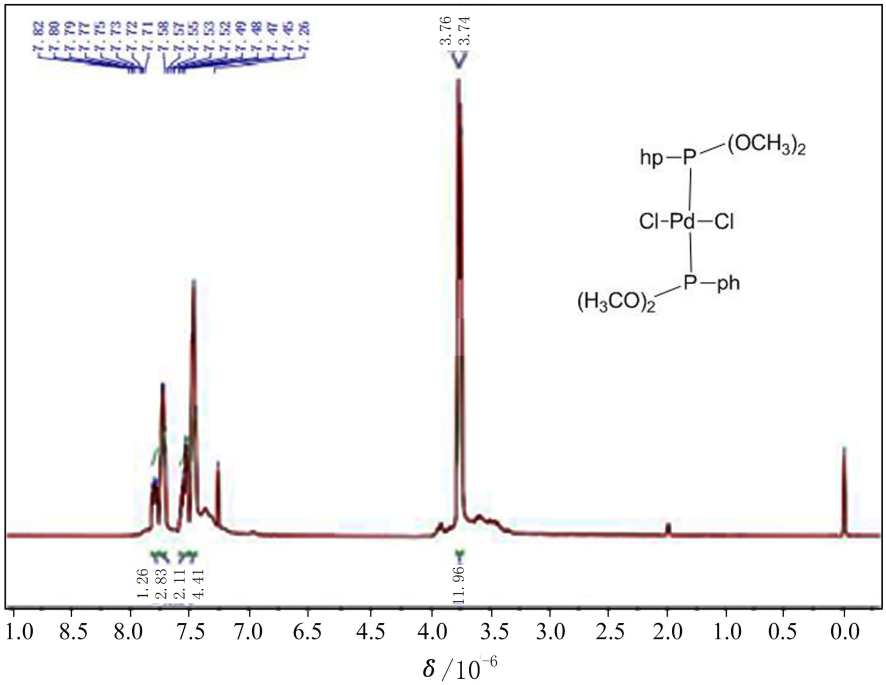


图 2　$PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 在 $CDCl_3$ 中的 ^1H NMR 谱图

Fig.2 ^1H NMR spectra of $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ in $CDCl_3$

对图 2 中的化学位移($\delta/10^{-6}$)进行分析，其中 δ=7.26 处的质子峰来自溶剂，δ=−0.01 处是硅脂峰。处于高场化学位移为 3.76 和 3.74 的质子峰发生分裂，峰面积相当于 12 个 H，应归属于 2×2 CH_3，来自 4 个甲氧基。而 δ=7.82~7.45 的质子峰，从化学位移的大小可以判断为苯环的氢核振动峰，其峰面积相当于 10 个 H，可以确定为二甲基苯基磷酸二氯化钯中 2 个苯环上的氢核。数据说明，样品 ^{1}H NMR 谱图出现的质子信号的化学位移、峰形和峰面积均与目标化合物 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的化学结构一致。

2.3 单晶结构

$PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的主要键长、键角如表 1 所列，配合物结构示意如图 3 所示。

表 1 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的主要键长(d)和键角(ω)

Tab.1 Bond lengths(d) and bond angles(ω) of $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$

Bond	d/nm	Bond	ω/(°)
Pd-P	0.2228(1)	P^1-Pd-P^2	101.14(6)
Pd-Cl	0.2350(1)	Cl^1-Pd-Cl^2	91.61(5)
P-O	0.1587(3)	O^2-P^1-Pd	114.19(13)
P-C	0.1797(4)	O^1-P^1-Pd	115.23(13)
O-C	0.1453(5)	C^2-P^1-Pd	113.70(14)

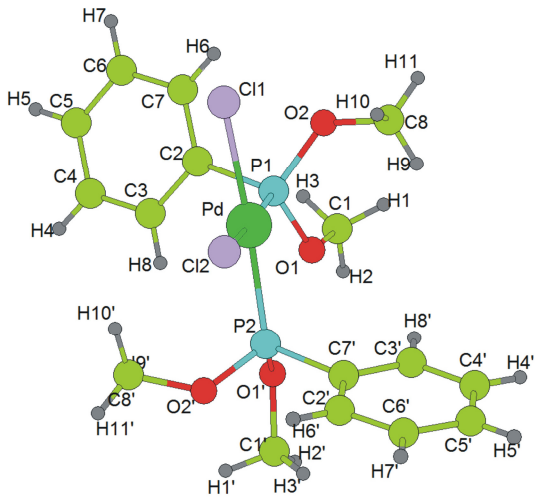


图 3 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的原子结构示意图

Fig.3 A view molecule of $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$

由图 3 可见，钯原子处于一个几乎是平面四边形的中心位置，四周分别与 2 个顺氯和 2 个磷原子结合，为单斜晶系空间群 C2/c。Pd-P 键长均为 0.23 nm，Pd-Cl 键长均为 0.24 nm，对比发现，Pd-P 键键长小于 Pd-Cl 键，表明 Pd-P 键比 Pd-Cl 键稳定。由于配体中的 2 个 $P(OMe)_2Ph$ 体积庞大，相互之间的空间位阻大，导致 P-Pd-P 键角较大，为 101.1°，而由较小体积的氯配位构成的 Cl-Pd-Cl 键角较小，为 91.6°，接近于直角。P-Pd-P 平面与 Cl-Pd-Cl 平面夹角只有 3.0°，提示 2 个氯原子、2 个磷原子和钯原子几乎处于同一平面上，符合中心原子 dsp^2 杂化对配位构型的要求[18]。2 个膦配体中的苯环平面为了获得最小的空间位置，相互错开，夹角成 67.4°。

3 结论

目标化合物双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II)($PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$)是一个配体体积庞大、可用于 C-C 偶联反应的催化剂。本文采用新的一步合成方法制备该化合物，并对其进行核磁共振及单晶 X 射线衍射测定，确定其化学结构。

1) 以氯亚钯酸钠、二甲氧基苯基膦酸盐为起始原料，在氩气气氛下于 50℃保温，一步合成得到产物，其产率达到 96.5%。

2) 核磁共振氢谱(^{1}H NMR)测定结果表明产物结构与目标化合物 $PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 的化学结构一致。

3) 采用 XRD 得到配合物的键长、键角和空间立体结构。结果表明，$PdCl_2[P(OMe)_2Ph]_2$ 分子为单斜晶系空间群 C2/c，配合物中的 2 个苯环平面为了降低空间位阻效应，有一个 67.4°的夹角。由于配体之间相互的空间位阻，P-Pd-P 的键角比较大，Cl-Pd-Cl 键角较小接近于直角(91.6°)。配合物拥有较长的 Pd-Cl 键、较短的 Pd-P 键，示意 Pd-Cl 键相当不稳定，易断裂。

参考文献：

[1] MEIJERE A D, BRÄSE S, OESTREICH M. Metal-catalyzed cross-coupling reactions and more[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.

[2] WENKERT E, MICHELOTTI E L, SWINDELL C S, et al. Transformation of carbon-oxygen into carbon-carbon bonds mediated by low-valent nickel species[J]. Journal of organic chemistry, 1984, 49(25): 4894-4899.

[3] MICHELOTTI E L, SWINDELLl C S. Nickel-induced conversion of carbon-oxygen into carbon-carbon bonds. One-step transformations of enol ethers into olefins and aryl ethers into biaryls[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101(8): 2246.

[4] DANKWARDT, JOHN W. Nickel-catalyzed cross -coupling of aryl grignard reagents with aromatic alkyl ethers: An efficient synthesis of unsymmetrical biaryls[J]. Angewandte chemie, 2004, 43(18): 2428-2432.

[5] 肖唐鑫, 刘立, 强琚莉, 等. 钯催化剂的交叉偶联反应 - 2010 年诺贝尔化学奖简介[J]. 自然杂志, 2010, 32(6): 332-337.
XIAO T X, LIU L, QIANG J L, et al. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions: A brief intrduction to the Nobel Prize in chemistry 2010[J]. Chinese journal of nature, 2010, 32(6): 332-337.

[6] 潘再富, 刘伟平, 陈家林, 等. 铂族金属均相催化剂的研究和应用[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 42-49.
PAN Z F, LIU W P, CHEN J L, et al. Research and applicantion of platinum metal homogeneous catalysts[J]. Precious metals, 2009, 30(3): 42-49.

[7] 孙静, 杨燕. 膦配体在Suzuki偶联反应中的应用[J]. 中国科技信息, 2012(11): 61.
SUN J, YANG Y. Application of phosphine ligand in Suzuki coupling reaction[J]. China science and technology information, 2012(11): 61.

[8] 邵昌平, 王捷宇, 郭和夫. Rh(I), Co(I)和 Ru(II)双齿膦氢化物的合成, 结构表征和催化加氢活性[J]. 分子催化, 1993, 7(1): 62-66.
SHAO C P, WANG J Y, GUO H F. Synthesis, characterization and catalytic hydrogenation activity of Rh(I), Co(I), and Ru(II) hydrides with 1,2-bis(diphenyl phosphino) ethane (DPPE)[J]. Journal of molecular catalysis (China), 1993, 7(1): 62-66.

[9] SLAWIN A M Z, WADDELL P G, WOOLLINS J D. *cis*-Dichloridobis(dimethoxyphenylphosphine) palladium (II)[J]. Acta crystallographica, 2010, 66(Pt 3): m321.

[10] JENKINS J M, SHAW B L. Nuclear magnetic resonance studies on metal complexes. Part I. Dimethylphenyl phosphine complexes of platinum(II) and palladium(II)[J]. Journal of the chemical society (Section A) inorganic physical theoretical, 1966: 770-775.

[11] CHURCH M J, MAYS M J. The preparation and NMR spectra of some trimethylphosphite complexes of platinum[J]. Journal of inorganic & nuclear chemistry, 1971, 33(1): 253-257.

[12] DUDDELL D A, EVANS J G, GOGGIN P L, et al. Proton magnetic resonance spectra of trimethylphosphine and trimethylarsine complexes of palladium(II), platinum(II), and gold(I)[J]. Journal of the chemical society A inorganic physical theoretical, 1969, A(14): 2134-2138.

[13] SHAHSAVARI H R, FEREIDOONNEZHAD M, NIAZI M, et al. Cyclometalated platinum(II) complexes of 2,2'-bipyridine N-oxide containing a 1,1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene ligand: structural, computational and electrochemical studies[J]. Dalton transactions, 2017, 46(6): 2013-2022.

[14] 帅复华, 张良辅, 李广年. 1,1'-二(二苯基膦)二茂铁作为双膦螯合配体性能的研究[J]. 西南交通大学学报, 1992, 27(2): 108-114.
SHUAI F H, ZHANG L F, LI G N. Study on the performance of 1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene as a diphosphine ligand[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 1992, 27(2): 108-114.

[15] 魏青, 陈波, 刘秋香, 等. 1,1’-二(二苯基膦)二茂铁二氯化钯(II)催化剂的合成及优化[J]. 浙江冶金, 2010(2): 37-39.
WEI Q, CHEN B, LIU Q X, et al. Synthesis and optimization of 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene palladium(II) catalyst[J]. Journal of Zhejiang metallurgy, 2010(2): 37-39.

[16] TAMIO HAYASHI, MITSUO KONISHI, YUJI KOBORI, et al. Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene] palladium(II): An effective catalyst for cross-couplingof secondary and primary alkyl grignard and alkylzinc reagents with organic halides[J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(1): 158-163.

[17] 余娟, 左川, 叶青松, 等. 双腈氯化钯的制备、结构表征及催化活性评价[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2014, 36(5): 728-733.
YU J, ZUO C, YE Q S, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of bis(nitrile) dichloropalladium(II) [J]. Journal of Yunnan University (Natural sciences edition), 2014, 36(5): 728-733.

[18] 余建民, 赵云昆, 卢军, 等. 贵金属化合物及配合物合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
YU J M, ZHAO Y K, LU J, et al. A handbook of synthesis of precious metals compounds and complexes[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.