

双(二叔丁基苯基膦)二卤化 Pt(II)配合物的合成及结构测试

巨少英, 李雪, 高安丽, 姜婧, 余娟*, 陈力, 刘伟平
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用铂替代钯合成了以二叔丁基苯基膦[(*t*-Bu)₂PPh]和卤素(Cl、Br)为配体的 Pt(II)配合物。以氯化铂(PtCl₂)和溴化铂(PtBr₂)为起始原料, 二甲亚砜(DMSO)为溶剂, 在氮气保护下与二叔丁基苯基膦反应, 得到目标化合物。结果表明, Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Cl₂产率为 96.9%, Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Br₂产率为 94.1%, 2种化合物的纯度均大于 99%。通过元素分析、核磁共振(¹H-NMR)分析和单晶 X 射线衍射(XRD)分析测定了目标化合物的化学结构, 结果显示, 配合物均为 trans-四配位的平面正方形配合物, Pt(II)处于配位平面的中心, 分别与 2 个 Cl 或者 Br 和 P 键合, 形成 4 配位的平面四边形的结构, 2 个卤素原子和膦配体处于反位。

关键词: 合成; Pt(II)配合物; 二叔丁基苯基膦; 偶联反应; 化学结构

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)02-0062-05

Synthesis and structure test of bis(di-tert-butylphenylphosphine)platinum(II) dihalide complexes

JU Shao-ying, LI Xue, GAO An-li, JIANG Jing, YU Juan*, CHEN Li, LIU Wei-ping
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Two new platinum complexes, Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X₂ (X=Cl, Br) were synthesized using platinum chloride (PtCl₂), platinum bromide (PtBr₂) and di-tert-butyl phenyl phosphine as starting materials, dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent under nitrogen protection. Their structures were characterized by MS, NMR and X-ray single-crystal diffraction analysis. The results showed that the yield of Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Cl₂ was 96.9%, and that the yield of Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Br₂ was 94%. The purity of the two compounds was greater than 99%. The structure analysis results showed that the complexes were all trans- four-coordinated planar square complexes where Pt(II) locates in the center of the coordination plane, bonds with 2 Cl or Br and P respectively, and 2 halogen atoms and the phosphine ligand are in the anti-position.

Key words: synthesis; Pt(II) complex; di-tert-butylphenylphosphine; coupling reaction; chemical structure

偶联反应是构建有机新结构和新骨架(C-C, C-N, C-O 等)的重要手段之一, 广泛用于有机光电功能材料、有机药物和天然产物的合成中^[1-2]。偶联反应离不开催化剂, 其中以有机膦钯基分子催化剂为代表的偶联催化剂应用最为广泛, 目前常用的有 [Pd(PPh₃)₄](PPh₃=三苯基膦)、trans-[Pd(PPh₃)₂Cl₂]

trans-Pd[(*t*-Bu)₂PPh]₂Cl₂、trans-[Pd(Amphos)₂Cl₂](Amphos=二叔丁基-4-二甲氨基苯基膦)和 trans-[Pd(dppf)Cl₂][dppf=双(三苯基)二茂铁膦]等^[3-8], 其中的 trans-Pd[(*t*-Bu)₂PPh]₂Cl₂, 由于(*t*-Bu)₂PPh 存在大的空间位阻和富电性效应^[9], 赋予其 Pd(II)配合物在一些重要的有机偶联反应中具有高的催化活性和

收稿日期: 2020-08-14

基金项目: 云南省科研院所技术开发研究专项(2018DC005, 202104AR040016); 云南省“技术创新人才培养对象项目”(202105AD160048, 202105AD160046); 云南省科技计划项目(202102AB080007, 202102AA310026)

第一作者: 巨少英, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: 1784869968@qq.com

*通讯作者: 余娟, 女, 硕士, 高工, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: juanyu1210@126.com

选择性,在天然产物的合成方面应用特别广泛。2019 年以来,国际金属钯价格走势迅猛,当下已达到铂的 3 倍,造成含钯催化剂的成本大增,因此,寻找钯的替代催化剂成了工业生产降低成本的首选。

铂与钯同属铂族金属,并且处于元素周期表的同族,化学性质最为相似,在许多化学反应中显示出类似的催化性能^[10]。为此,本文采用铂替代钯合成以(*t*-Bu)₂PPh 和 Cl 或 Br 为配体的 Pt(II)配合物,并对它们的化学结构进行测试和表征,为开发有机膦铂分子催化剂的应用提供技术支持。

1 实验

1.1 材料及仪器

PtCl₂ 和 PtBr₂ (纯度≥98.0%, 贵研铂业股份有限公司); (*t*-Bu)₂PPh (纯度≥98.0%, 阿法埃莎化学有限公司), DMSO (AR, 500 mL, 百灵威科技有限公司); 所用其他试剂均为市售分析纯级。

化学合成使用常规实验室玻璃反应器(自组装)和旋转蒸发仪(N-1300, 日本东京理化仪器公司)。测定和表征采用元素分析仪(Vario EL III, 德国 Elementar 公司)、核磁共振仪(Avance III 500MHz, 瑞士 Bruker 公司); X 射线单晶衍射仪(Apex Duo, 德国 Bruker AXS 公司)。

1.2 目标化合物 Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Cl₂ 的合成

称取 PtCl₂ 2.65 g (10 mmol)于玻璃反应器中,加入适量 DMSO,在 50°C 下加热搅拌,直到 PtCl₂ 充分溶解。充换氮气 3 次,并在氮气保护下,滴加无色透明的(*t*-Bu)₂PPh 4.45 g (20 mmol),溶液颜色由棕绿色缓慢变为浅黄色透明液体,继续搅拌反应 1 h,冷却至室温,减压蒸馏,得到黄绿色固体,经乙醇洗涤 2 次,在 50°C 真空干燥 1 h,得到 6.88 g (9.69 mmol) Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Cl₂,产率 96.9%,纯度为 99.5%(以铂为基准进行计算)。

1.3 目标化合物 Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Br₂ 的合成

称取 PtBr₂ 3.54 g (10 mmol)于玻璃反应器中,加入适量的 DMSO,在 50°C 下加热搅拌,待 PtBr₂ 完全溶解,形成澄清的棕色溶液,充换氮气 3 次,并在氮气保护下,搅拌下缓慢滴加(*t*-Bu)₂PPh 4.45 g (20 mmol)。溶液颜色由棕色缓慢变为淡黄色透明液体,继续搅拌反应 1 h,有淡黄色沉淀析出,冷却至室温,减压蒸馏,得到黄绿色固体,经乙醇洗涤 2 次,100°C 干燥 1 h,得到 Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Br₂ 7.52 g (9.41 mmol),产率 94.1%,纯度为 99.1%(以铂含量

为基准进行计算)。

1.4 目标化合物结构测试

1.4.1 元素分析

C、H 元素含量分析:采用元素分析仪,称量样品至体系中彻底燃烧生成二氧化碳和水,再根据产生的二氧化碳和水的量对样品中的 C、H 元素含量进行推算。

铂含量测定采用还原-重量法进行^[11-12],具体操作如下:准确称取一定量样品于烧杯中,加适量去离子水混合,用 NaOH 调节 pH 约 11,加热至沸腾,然后缓慢滴加约 10 倍量的水合肼还原溶液清亮无色为止,过滤收集,水洗涤,在 110°C 下恒重后准确称重,计算金属铂的含量。

1.4.2 核磁共振氢谱(¹H-NMR)的测定

取适量样品加入氘代氯仿(CDCl₃)溶解,在核磁共振仪上进行 ¹H-NMR 测试。

1.4.3 X 射线单晶衍射分析(XRD)

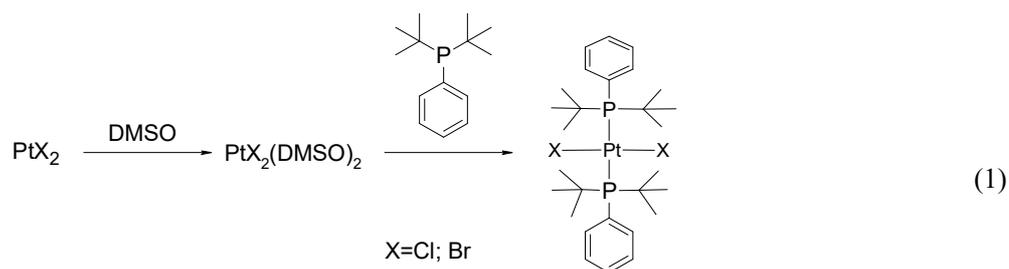
取适量的样品溶于去离子水中和乙醇混合溶液中,采用溶剂扩散法^[12-13]在室温下静置培养单晶,1 个月后得到淡黄色透明的针状晶体。选取大小合适的晶体,置于单晶 X 射线衍射仪上,用 Cu K_α 荧光 X 射线(λ=0.154178 nm)为辐射光源,收集衍射点(θ)。数据经 L_p 因子和经验吸收校正。所有非氢原子坐标由直接法得到,用最小二乘法对非氢原子坐标及各向异性温度因子进行修正。

2 结果与讨论

2.1 合成方法

在合成目标化合物时,选择 PtCl₂ 或 PtBr₂ 为起始原料,主要是考虑到它们比对应的常用化合物 K₂PtBr₄ 和 K₂PtCl₄ 含卤素较少,有利于配位取代反应的进行^[14],同时,以 DMSO 为溶剂是由于 DMSO 也有一定的配位能力,当 PtBr₂ 或 PtCl₂ 溶于 DMSO 时,首先生成不稳定的中间体[Pt(DMSO)₂X₂],而(*t*-Bu)₂PPh 为相对较强的单齿磷配体^[15],与 Pt(II)的配位能力强于 DMSO,当溶液中加入(*t*-Bu)₂PPh,可以直接取代 DMSO 与 Pt(II)配位,得到类似平面结构的取代产物,该类取代产物的溶解度在 DMSO 相对较低,可直接从溶液中析出。由于含膦配体对空气中的水氧敏感,该反应选择在氮气作保护气氛下进行,目的是防止游离的有机膦配体在空气中变质。在所选定的反应条件下,2 个目标化合物的产率分别达到 96.9%和 94.1%,产品纯度均大于 99%。目

标化合物的合成反应过程如式(1)所示:



2.2 结构测试与表征

2.2.1 元素分析

表 1 为样品元素分析结果, C、H、Pt 含量分别与目标化合物化学式计算值基本一致, 即与 2 个目标化合物的化学式 $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ 和 $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Br}_2\text{Pt}$ 数值相符合。

表 1 目标化合物的元素分析结果

Tab.1 The elemental analysis results of the compounds

产物名称	C/%		H/%		Pt/%	
	实测值	理论值	实测值	理论值	实测值	理论值
样品 1	47.1	47.3	6.48	6.53	27.3	27.5
样品 2	41.9	42.1	5.75	5.80	24.2	24.4

2.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 测定

图 1 分别为样品在 CDCl_3 中的 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 谱图。2 个目标化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 非常相似, 提示 Cl 和 Br 的配位对有机膦配体上的质子共振影响不大。化学位移($\delta/10^{-6}$)为 7.89、7.92 和 7.34、7.33 处的共振峰归属为配体上苯环的氢核共振峰。1.61 的共振峰归属为 *t*-Bu 上甲基氢的共振峰。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中的化学位移、耦合常数和峰面积均与目标化合物的质子一一对应。

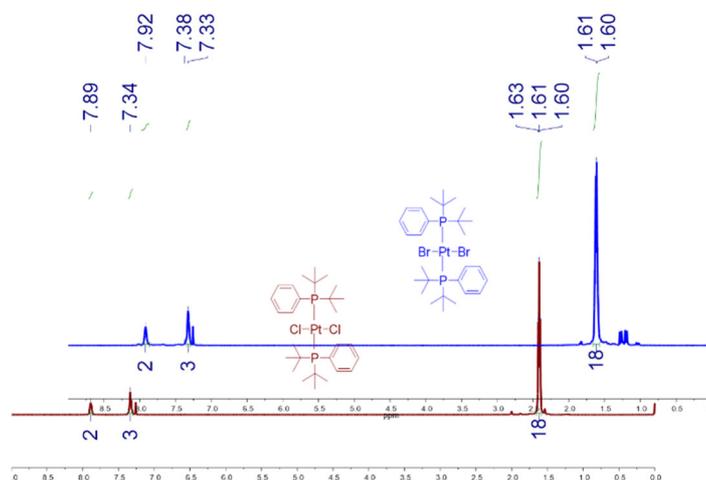


图 1 化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the compounds

2.2.3 XRD 分析

目标化合物的单晶主要衍射数据列于表 2, 主要键长键角列于表 3, 样品的空间结构见图 2。

从单晶结构(图 2)可知, 2 个目标化合物分子中, Pt(II)处于配位的中心, 分别与 2 个卤素原子和 2 个 (*t*-Bu) $_2$ PPh 的磷原子键合, 形成 4 配位的平面四边形

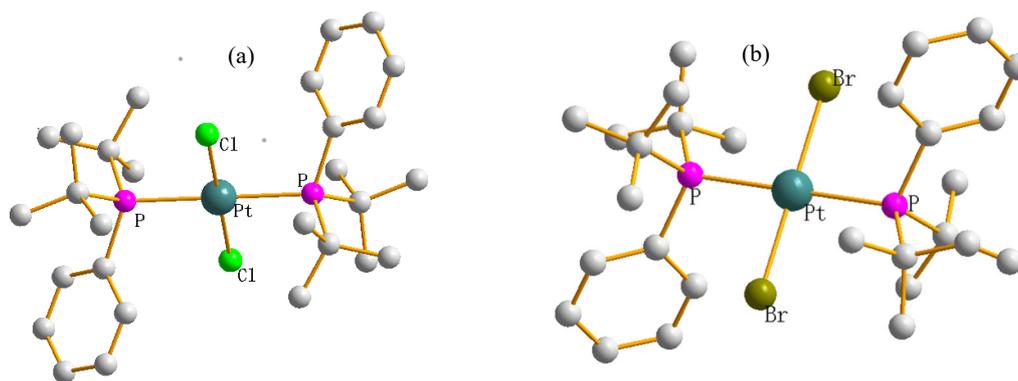
结构, 2 个卤素原子和膦配体处于 *trans*-构型。*trans*-构型的形成主要来自于有机膦配体强的反位效应, 同时采取 *trans*-构型也有利于 2 个庞大体积的有机膦配体在空间上减少拥挤, 从而增加配合物的稳定性。Pt-P 键长为约 0.2365 nm, 处于 Pt-Cl(0.23111 nm)和 Pt-Br(0.24253 nm)键长之间, 表明配位键的键

表2 Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X₂ 晶体结构数据和实验参数Tab.2 Crystal data and structure refinement of Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X₂

化合物	Pt[(<i>t</i> -Bu) ₂ PPh] ₂ Cl ₂	Pt[(<i>t</i> -Bu) ₂ PPh] ₂ Br ₂
分子式	C ₂₈ H ₄₆ Cl ₂ P ₂ Pt	C ₂₈ H ₄₆ Br ₂ P ₂ Pt
M _w (相对分子质量)	710.58	799.50
波长	0.154178 nm	0.154178 nm
晶系	正交晶系	正交晶系
空间群	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
晶胞参数	<i>a</i> = 1.08194(2) nm α = 90°	<i>a</i> = 1.07709(4) nm α = 90°
	<i>b</i> = 1.63013(3) nm β = 90°	<i>b</i> = 1.61992(7) nm β = 90°
	<i>c</i> = 1.64177(3) nm γ = 90°	<i>c</i> = 1.67425(7) nm γ = 90°
体积/nm ³	2.89559(9)	2.9212(2)
晶粒尺寸	0.180 mm×0.160 mm×0.140 mm	0.260 mm×0.230 mm×0.200 mm
θ 范围/(°)	6.06~72.39	1.919~31.102
收集衍射点数目	19899	26408
独立衍射点数目	2851 [R(int) = 0.0324]	3166 [R(int) = 0.0528]

表3 Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X₂ 部分键长和部分键角Tab.3 Selected bond lengths and angles of Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X₂

Pt[(<i>t</i> -Bu) ₂ PPh] ₂ Cl ₂				Pt[(<i>t</i> -Bu) ₂ PPh] ₂ Br ₂			
键名	键长/nm	键名	键角/(°)	键名	键长/nm	键名	键角/(°)
Pt-Cl	0.23111(7)	Cl-Pt-Cl	180	Pt-Br	0.24253(6)	Br-Pt-Br	180
Pt-P	0.23597(6)	Cl-Pt-P	88.12(2)	Pt-P	0.23707(7)	Br-Pt-P	92.08(2)
P-C	0.1834(2)	P-Pt-P	180	P-C	0.1840(3)	P-Pt-P	180
C-C	0.1402(4)	C-P-Pt	111.71(8)	C-C	0.1396(5)	C-P-Pt	112.1(1)

(a). Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Cl₂; (b). Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂Br₂图2 Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X₂ 的空间结构图Fig.2 The structure of Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X₂

能存在 Pt-Cl>Pt-P>Pt-Br 顺序。以 Pt 为配位中心形成的配位平面中, Cl-Pt-Cl、P-Pt-P、Br-Pt-Br 键角均为 180°, 其空间结构具有很好的对称性。在分子中, 2 个(*t*-Bu)₂PPh 配体上的苯环平面相互平行且指向相反, 以取得最小的空间位阻。

3 结论

1) 以 PtCl₂ 和 PtBr₂ 为起始原料, DMSO 为溶剂, 在氮气保护下与(*t*-Bu)₂PPh 反应, 得到目标化合

物 trans-Pt[(*t*-Bu)₂PPh]₂X(X=Cl、Br), 产率分别为 96.9%和 94.1%, 纯度均大于 99%。

2) 元素分析、核磁共振氢谱分析和 XRD 分析, 测定和表征了目标化合物的化学结构。在目标化合物分子中, Pt(II)处于配位中心位置, 分别与 2 个卤素原子和(*t*-Bu)₂PPh 的磷原子键合, 形成 4 配位平面四边形的结构, 2 个卤素原子和磷配体处于反位。

参考文献:

- [1] MIYAURA N, SUZUKI A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(7): 2457-2483.
- [2] NICOLAOU K C, BULGER P G, SARLAH D, et al. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(29): 4442-4489.
- [3] CHENG X, MA S. [Pd(PPh₃)₄]-catalyzed diastereoselective synthesis of trans-1,2-diazetidines from 2,3-allenyl hydrazines and aryl halides[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47(24): 4581-4583.
- [4] OSKOOIE H A, HERAVI M M, BEHBAHANI F K, et al. A facile, mild and efficient one-pot synthesis of 2-substituted indole derivatives catalyzed by Pd(PPh₃)₂Cl₂[J]. *Molecules*, 2007, 12(7): 1438-1446.
- [5] ASHWORTH I W, CAMPBELL A D, CHERRYMAN J H, et al. Process development of a Suzuki reaction used in the manufacture of lanabecestat[J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(12): 1801-1808.
- [6] PRASHAD M, MAK X Y, Liu Y, et al. Palladium-catalyzed amination of aryl bromides with hindered N-alkyl-substituted anilines using a palladium(I) tri-tert-butylphosphine bromide dimer[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2003, 68(3): 1163-1164.
- [7] 靳晓娟, 张阳阳, 左川, 等. 双齿有机膦二茂铁钯(II)配合物的合成和催化活性[J]. *化学通报*, 2018, 81(2): 165-169.
- JIN X J, ZHANG Y Y, ZUO C, et al. Synthesis and catalytic activity of bidentate organophosphine ferrocene palladium(II) complex[J]. *Bulletin of Chemistry*, 2018, 81(2): 165-169.
- [8] MANE P A, DEY S, PATHAK A K, et al. Xantphos-capped Pd(II) and Pt(II) macrocycles of aryldithiolates: Structural variation and catalysis in C-C coupling reaction[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(5): 2965-2978.
- [9] GRUSHIN V V, ALPER H. Transformations of chloroarenes, catalyzed by transition-metal complexes[J]. *Chemical Reviews*, 1994, 94(4): 1047-1062.
- [10] CARIN C C, KITCHING M O, COLACOT T J, et al. Palladium-catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 Nobel prize[J]. *Cheminform*, 2012, 51(21): 5062-5085.
- [11] 王敏, 凌凤香. Pt/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂中铂含量测定的方法[J]. *理化检验-化学分册*, 2008(1): 17-18.
- WANG M, LING F X. Method for determination of platinum content in Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalyst[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis: Part B*, 2008(1): 17-18.
- [12] 余娟, 刘俊, 巨少英, 等. 碳酸二羟基·四氨合铂(IV)二水合物的合成、表征及性质[J]. *贵金属*, 2019, 40(4): 1-6.
- YU J, LIU J, JU S Y, et al. Synthesis, characterization and property of [Pt(NH₃)₄(OH)₂]CO₃·2H₂O[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(4): 1-6.
- [13] 靳晓娟, 张阳阳, 左川, 等. 双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II)的合成及化学结构表征[J]. *贵金属*, 2018, 39(3): 33-37.
- JIN X J, ZHANG Y Y, ZUO C, et al. Synthesis and chemical structure characterization of bis-(dimethoxyphenyl-phosphine) palladium(II) dichloride[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(3): 33-37.
- [14] 余娟, 左川, 叶青松, 等. 双膦氯化钯的制备、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. Preparation, structure characterization and catalytic activity evaluation of dinitrile palladium chloride[J]. *Journal of Yunnan University (Natural Science Edition)*, 2014, 36(5): 728-733.
- [15] MARTIN R, BUCHWALD S L. Palladium-catalyzed Suzuki-miyaura cross-coupling reactions employing dialkylbiaryl phosphine ligands[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(11): 1461-1473.