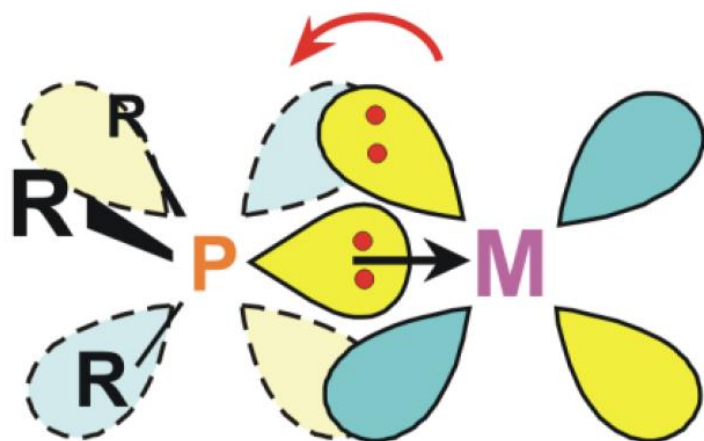


# 金属有机化学基础

## 第8章 过渡金属膦配合物

## 8.1 膦配体

$\text{PR}_3$



中性2e配体

- 优异的软配体；
- 通过改变R基团可以很容易地调节膦配体的立体和电子性质；
- 具有空的d轨道，也可以作为 $\pi$ 电子接受体（当R为吸电子基团时起重要作用）；

R：烃基

phosphine （美国）

phosphane （德国/欧洲）

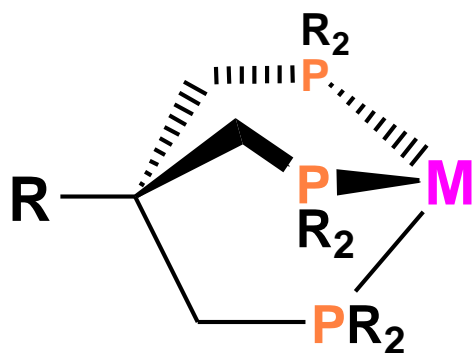
R：OR（烷氧基）

phosphite/亚磷酸酯

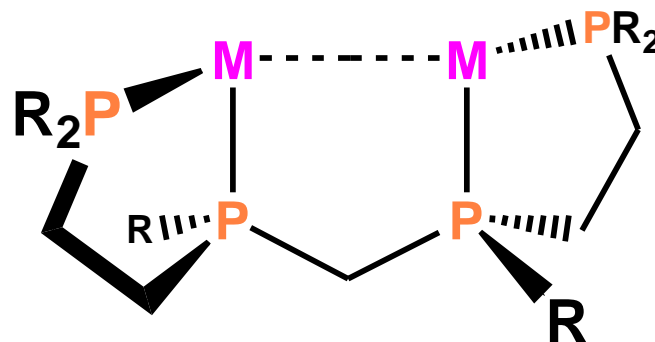
膦配体具有三个R基团，与金属配位后则具有四面体的配位构型，从而成为最具有变化性的中性 $2e^-$  给电子配体。

通过改变R基团，可以显著改变膦配体的性质：

- 显著改善膦配体的电子因素（从优秀的给体/弱的 $\pi$ -电子受体转变为弱的给电子体/好的 $\pi$ -电子受体）；
- 显著改变立体位阻因素（从小位阻配体到巨大位阻的配体）；
- 可以衍生变化出大量的多齿膦配体，从而可形成多变的配位结构；



*$M(\eta^3\text{-tripod})$   
facial coordinating*



*racemic- $M_2(P_4)$   
binucleating phosphine  
able to bridge and chelate 2 metals*

## 8.2 膦配体立体位阻和给电子能力的量度

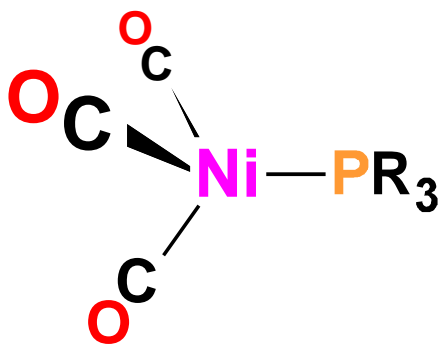
1977, 杜邦公司Chad Tolman ( *Chem. Rev.* 1977, 77, 313-348 )

给电子能力的测定:

- $\text{Ni(CO)}_4$ 与一当量单齿膦配体反应, 生成 $\text{Ni(CO)}_3(\text{PR}_3)$ 络合物;
- 测定 $\text{C}\equiv\text{O}$ 的红外伸缩振动频率: 膦配体贡献越多的电子密度给金属中心, 金属的d-反馈作用越强, 从而削弱 $\text{C}\equiv\text{O}$ 的三键, 使CO伸缩振动频率降低。

Lowest CO stretching frequency:

*most donating phosphine*

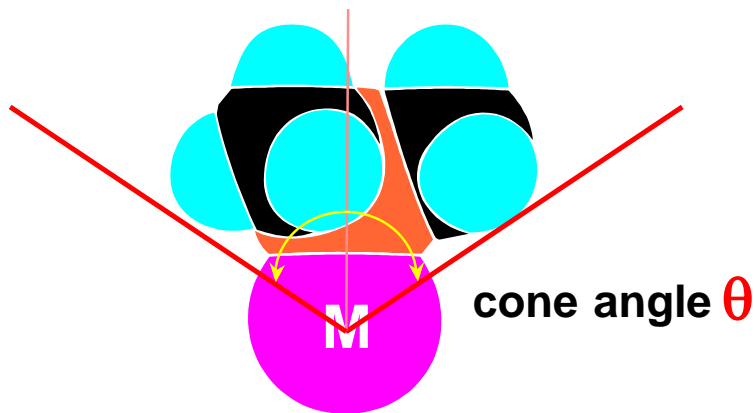


Highest CO stretching frequency:

*least donating phosphine  
(best  $\pi$ -acceptor)*

## 膦配体的大小或立体位阻的测定：

- 从膦配体的3D填充模型获得；
- 用锥角（**cone angle**）的大小来近似衡量膦配体与金属配位后所形成的配位空间的大小。



用Tolman的方法所测定的**膦配体给电子能力**的大小（**由强到弱**）

PR <sub>3</sub>	mixed	P(OR) <sub>3</sub>	PX <sub>3</sub>	$\nu$ , cm <sup>-1</sup>
P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>				2056.1
PCy <sub>3</sub>				2056.4
P( <i>o</i> -OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				2058.3
P( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>				2059.2
PBu <sub>3</sub>				2060.3
PEt <sub>3</sub>				2061.7
	PEt <sub>2</sub> Ph			2063.7
PMe <sub>3</sub>				2064.1
	PMe <sub>2</sub> Ph			2065.3
P( <i>p</i> -OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )			2066.1
PBz <sub>3</sub>				2066.4
P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>				2066.6
P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub>	PEtPh <sub>2</sub>			2066.7
	PMePh <sub>2</sub>			2067.0
P( <i>m</i> -Tol) <sub>3</sub>				2067.2
	PPh <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> )			2067.3
	PPhBz <sub>2</sub>			2067.6
	PPh <sub>2</sub> Bz			2068.4
<b>PPh<sub>3</sub></b>				<b>2068.9</b>

用Tolman的方法所测定的**膦配体给电子能力**的大小（**由强到弱**）

PR <sub>3</sub>	mixed	P(OR) <sub>3</sub>	PX <sub>3</sub>	v, cm <sup>-1</sup>
	PPh <sub>2</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )			2069.3
P(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	PPh <sub>2</sub> ( <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )			2069.5
	PPh( <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			2070.0
P( <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				2071.3
	PPh <sub>2</sub> (OEt)			2071.6
	PPh <sub>2</sub> (OMe)			2072.0
	PPh(O- <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub>			2072.2
P( <i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				2072.8
	PPh <sub>2</sub> H			2073.3
	PPh(Obu) <sub>2</sub>			2073.4
P( <i>m</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				2074.1
	PPh(OEt) <sub>2</sub>			2074.2
	PPh <sub>2</sub> (OPh)			2074.6
	PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )			2074.8

用Tolman的方法所测定的**膦配体给电子能力**的大小（**由强到弱**）

$\text{PR}_3$	mixed	$\text{P(OR)}_3$	$\text{PX}_3$	$\nu, \text{cm}^{-1}$
		$\text{P(O-}i\text{-Pr)}_3$		2075.9
		$\text{P(OEt)}_3$		2076.3
	$\text{PPhH}_2$			2077.0
$\text{P(CH}_2\text{CH}_2\text{CN)}_3$				2077.9
		$\text{P(OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe)}_3$		2079.3
		$\text{P(OMe)}_3$		2079.5
	$\text{PPh(OPh)}_2$			2079.8
		$\text{PPh}_2\text{Cl}$		2080.7
		$\text{PMe}_2\text{CF}_3$		2080.9
		$\text{P(O-2,4-Me-C}_6\text{H}_3)_3$	$\text{PH}_3$	2083.2
		$\text{P(OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl)}_3$		2084.0
		$\text{P(O-Tol)}_3$		2084.1
		$\text{P(OPh)}_3$		2085.3
		$\text{P(OCH}_2)_3\text{CR}$		2086.8
		$\text{P(OCH}_2\text{CH}_2\text{CN)}_3$		2087.6
	$\text{P(C}_6\text{F}_5)_3$			2090.9
			$\text{PCl}_3$	2097.0
			$\text{PF}_3$	2110.8

**$\sigma$ -给电子能力:**

烷基膦 > 芳基膦 > 烷氧基膦 > 卤化膦

**$\pi$ -接受电子反馈能力:**

烷基膦 < 芳基膦 < 烷氧基膦 < 卤化膦



用Tolman的方法所测定的**膦配体立体位阻**的大小（**由小到大**）

$\text{PR}_3$	mixed	$\text{P(OR)}_3$	$\text{PX}_3$	$\theta (^{\circ})$
			$\text{PH}_3$	87
	$\text{PPhH}_2$			101
			$\text{PF}_3$	104
	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$	$\text{P(OMe)}_3$		107
		$\text{P(OEt)}_3$		109
	$\text{P(CH}_2\text{O)}_3\text{CR}$			114
	$\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$			115
	$\text{P(OMe)}_2\text{Ph}$			115
	$\text{PPh(OEt)}_2$			116
$\text{PMe}_3$				118
	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$			121
	$\text{PMe}_2\text{Ph}$			122
		$\text{PMe}_2\text{CF}_3$	$\text{PCl}_3$	124
	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$			125
	$\text{PPh}_2\text{H}$	$\text{P(OPh)}_3$		128
		$\text{P(O-}i\text{-Pr)}_3$		130
			$\text{PBr}_3$	131

用Tolman的方法所测定的**膦配体立体位阻**的大小（**由小到大**）

PR <sub>3</sub>	mixed	P(OR) <sub>3</sub>	PX <sub>3</sub>	θ (°)
PEt <sub>3</sub> , PPr <sub>3</sub> , PBu <sub>3</sub>	PPh <sub>2</sub> (OMe)			132
	PPh <sub>2</sub> (OEt)			133
	PEt <sub>2</sub> Ph, PMePh <sub>2</sub>			136
P(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				137
	Cy <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PCy <sub>2</sub>			142
<b>PPh<sub>3</sub></b>				<b>145</b>
	PPh <sub>2</sub> ( <i>i</i> -Pr)			150
	PPh <sub>2</sub> ( <i>t</i> -Bu)			157
	PPh <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )			158
P( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>				160
PBz <sub>3</sub>				165
PCy <sub>3</sub>	PPh( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub>			170
		P(O- <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>		175
P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>				182
	P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>			184
P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>				194
P(mesityl) <sub>3</sub>				212

## 8.3 常用的单齿膦配体

**$\text{PPh}_3$**  ( $145^\circ$  , 中等给电子配体), triphenylphosphine, **tpp** “The KING”

- 空气稳定的白色晶体，没有气味；

*增加 $\sigma$ -给电子能力:*

**$\text{PMePh}_2$  ( $136^\circ$  ),  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ( $122^\circ$  ),  $\text{PMe}_3$  ( $118^\circ$  ),  $\text{PEt}_3$  ( $132^\circ$  )**

**$\text{P(Cy)}_3$  ( $170^\circ$  ),  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  ( $182^\circ$  )**

- 烷基膦配体是**强的 $\sigma$ -给电子体**，通常是无色液体，但对空气非常敏感，气味难闻（除非具有高分子量及没有挥发性）；

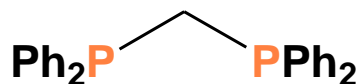
*弱的 $\sigma$ -给体，好的 $\pi$ -受体:*

**Phosphites:  $\text{P(OMe)}_3$  ( $107^\circ$  ),  $\text{P(OEt)}_3$  ( $110^\circ$  ),  $\text{P(OPh)}_3$  ( $128^\circ$  )**

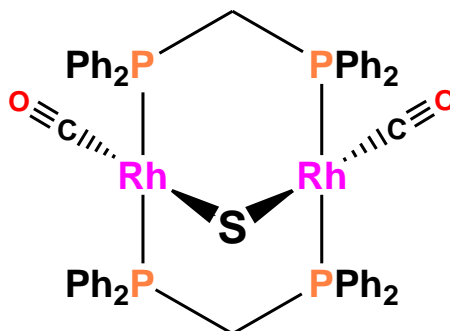
- 亚膦酸酯相对是弱的 $\sigma$ -给体，但可以是较好的 $\pi$ -受体(相当于CO的一半); 低分子量的通常是无色液体，高分子量的是白色固体；通常对空气稳定，但对潮气敏感，带有一些甜味；

**$\text{PF}_3$**  ( $104^\circ$  )：非常差的 $\sigma$ -给体，强的 $\pi$ -受体，几乎与CO一样强。

## 8.4 常用的多齿磷配体



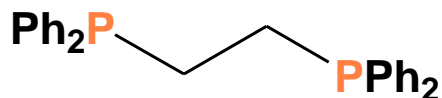
**dppm (121°)**  
diphenylphosphinomethane  
bis(diphenyl)phosphinomethane  
*bridging ligand*



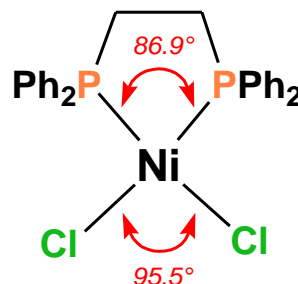
*A-Frame bimetallic*



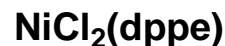
Kubiak & Eisenberg  
JACS, 1977, 99, 6129



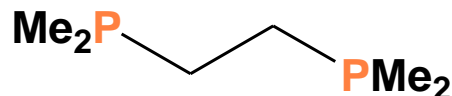
**dppe (125°)**  
diphenylphosphinoethane  
bis(diphenyl)phosphinoethane  
*chelating ligand*



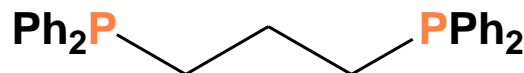
*typical P-M-P angle for a  
5-membered chelate ring  
82-87°*



van Koten, et al  
Acta Crys. C, 1987, 43, 1878



**dmpe (107°)**  
dimethylphosphinoethane  
bis(dimethyl)phosphinoethane  
*chelating ligand*  
*electron-rich, strong donor*

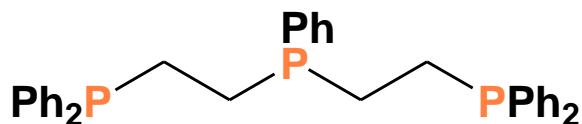
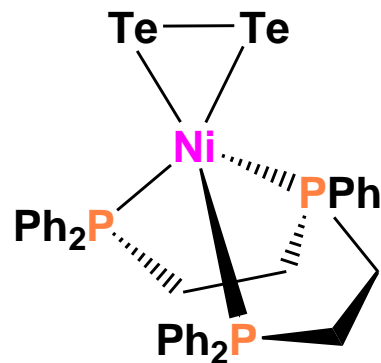


**dppp (127°)**  
diphenylphosphinopropane  
bis(diphenyl)phosphinopropane  
*chelating ligand*  
*forms 6-membered rings*

*typical P-M-P  
angle for a  
6-membered  
chelate ring  
88-92°*

*facial coordinating mode*

Vaira & coworkers  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 1987, 26, 916



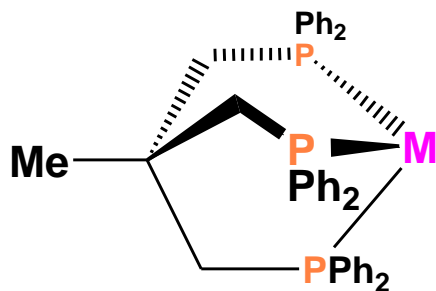
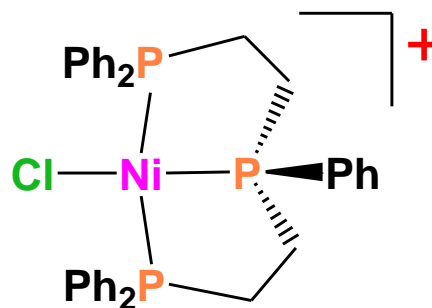
**triphos**

bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine

*bis-chelating ligand*

Bertinsson  
*Acta Crys. C.*, 1983, 39, 563

*planar coordinating mode*

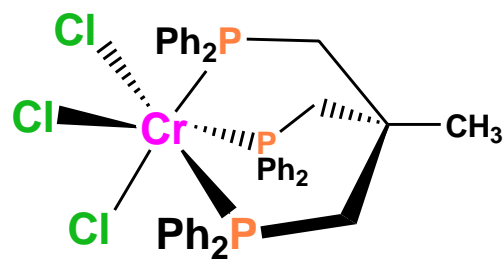


**tripod**

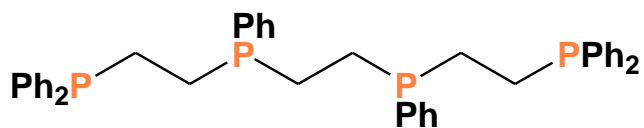
tris(diphenylphosphinoethyl)methane

*bis-chelating ligand*

*facial coordination*

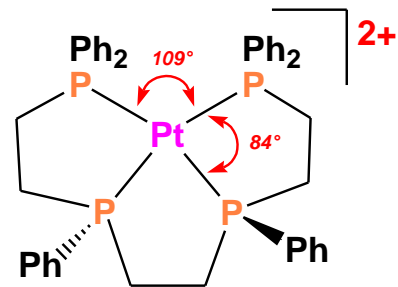


Jones & coworkers  
*Inorg. Chem.*, 1986, 25, 1080

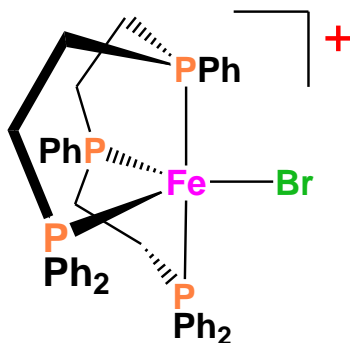


**tetraphos-1**

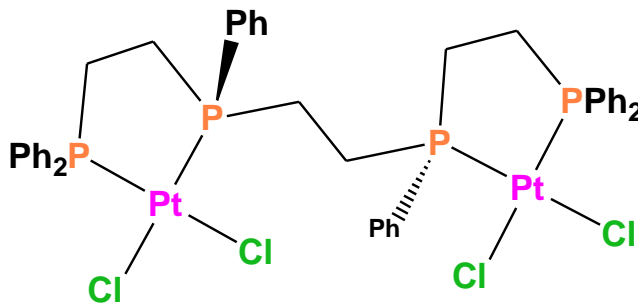
1,1,4,7,10,10-hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecane  
*tris-chelating or binucleating (bridging) ligand*



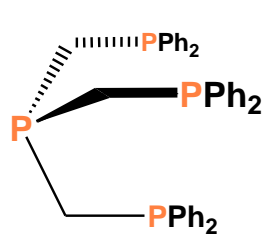
Bruggeller & coworkers  
*Acta Cryst. C.*, 1990, 46, 388



Bacci & coworkers  
*Inorg. Chem.*, 1984, 23, 2798

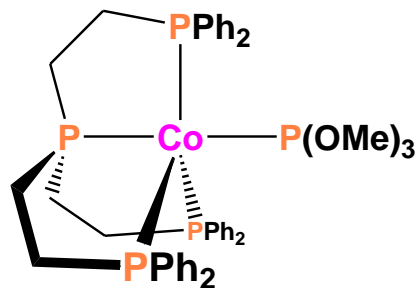


Bruggeller & coworkers  
*Inorg. Chim. Acta*, 1992, 197, 75

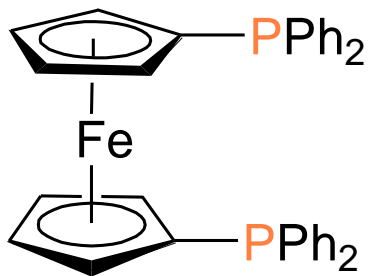


**tetraphos-2**

tris(diphenylphosphinoethyl)phosphine  
*tris-chelating ligand*  
*facial coordination*



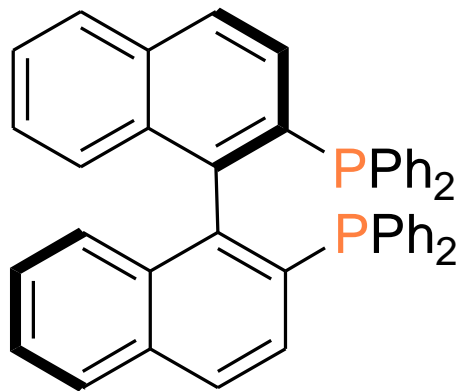
Meek & coworkers  
*Inorg. Chem.*, 1983, 25, 616



dppf

1,1'-bis(diphenylphosphino)-  
ferrocene

1,1'-二(二苯基膦基)-二茂铁



BINAP

2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-  
binaphthalene

2,2'-二(二苯基膦基)-1,1'-联二萘

## 8.5 过渡金属磷配合物的结构特点

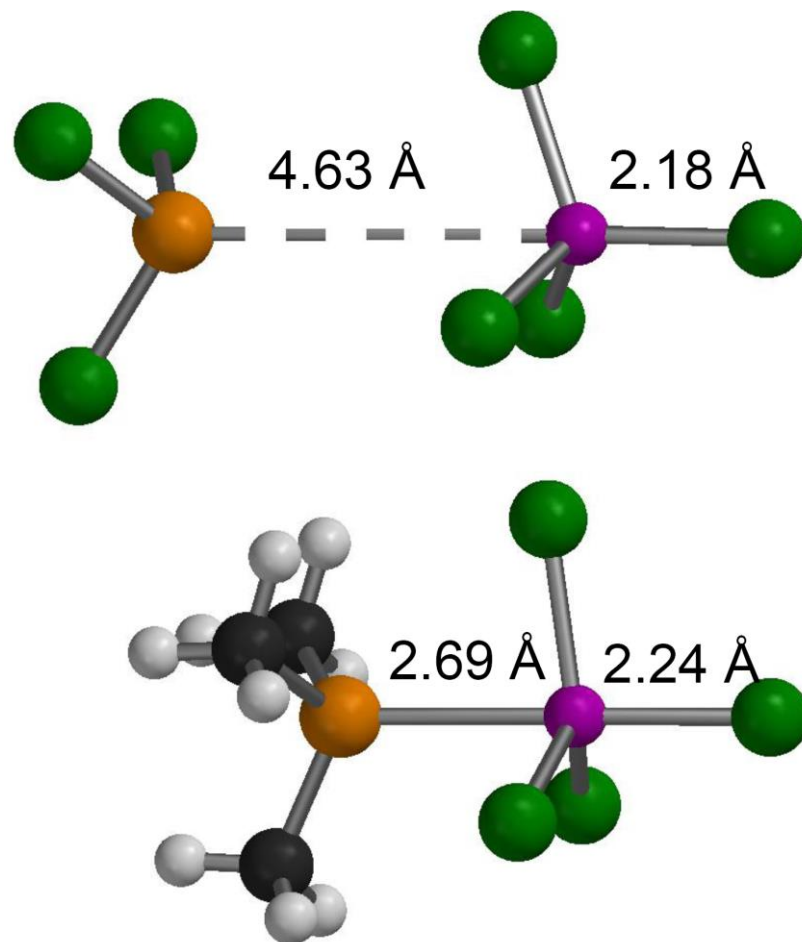
- ◆ 磷化合物 $\text{PR}_3$ 仅被发现作为 $2e^-$ 给体以端基形式与金属配位，没有真正意义上的 $\mu$ -单磷桥；
- ◆ 过渡金属络合物中具有多个磷配体时，它们倾向于彼此之间成反式结构以消减立体排斥作用（特别是具有大位阻的磷配体）；具螯合结构的双齿磷配体通常会构筑一个顺式的配位构型；
- ◆ 以第一周期过渡金属为例，从左往右， $\text{M-P}$ 键长逐渐减小，这一方面是由于金属的电负性逐渐增加，此外也由于 $\text{M-P}$ 作用在逐渐增强（后过渡金属相对更“软”，更容易与 $\text{P}$ 发生作用）；

Ti-P	2.6 Å
V-P	2.5 Å
Cr-P	2.4 Å
Ni-P	2.1 Å
- ◆ 烷基磷配体与缺电子的中、后过渡金属的中性或一价阳离子金属中心所形成的 $\text{M-P}$ 最强；高氧化态的前过渡金属太“硬”以致不能与大多数的磷配体形成有效的键（尽管目前有越来越多的结构比较稳定的前过渡金属磷配合物被合成出来）；



## TiCl<sub>4</sub>(PCl<sub>3</sub>) 和 TiCl<sub>4</sub>(PMe<sub>3</sub>)

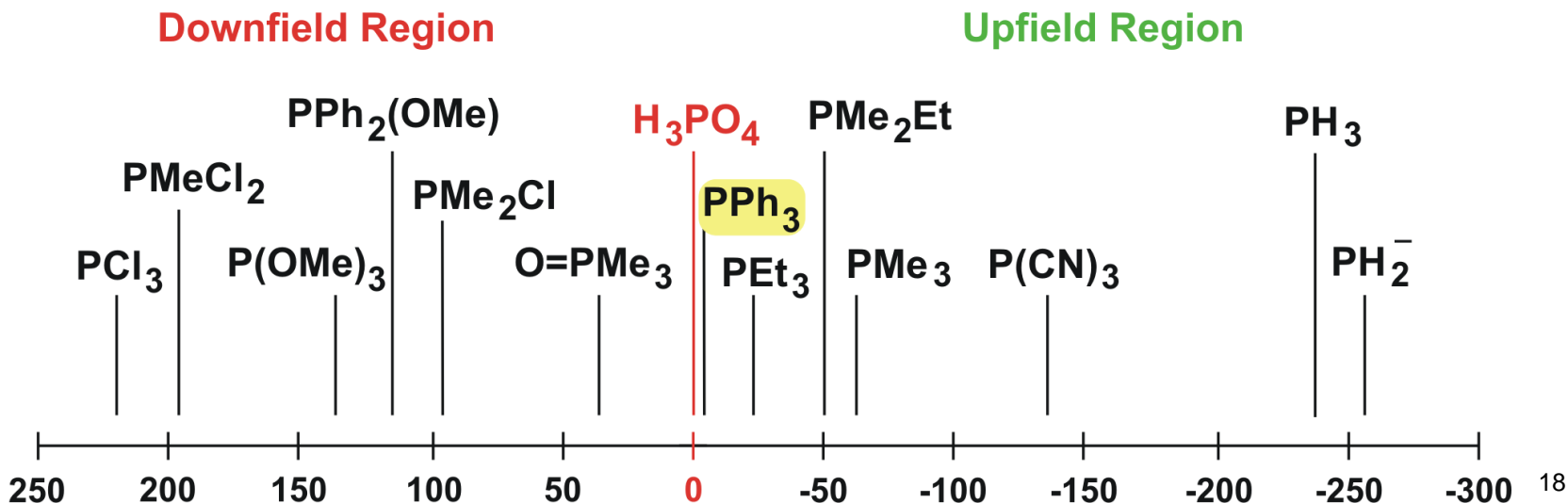
- d<sup>0</sup> 体系，缺少任何π-反馈作用；
- 良好的Ti–Cl键倾向于差σ-给体PCl<sub>3</sub>的完全解离；
- 好的σ-给体PMe<sub>3</sub> 却能与Ti(+4) d<sup>0</sup> 金属中心形成很好的键力作用。



## 8.6 $^{31}\text{P}$ NMR谱

$^{31}\text{P}$ 核自旋量子数是 $\frac{1}{2}$ ，丰度达到 100%，因此它的重要性几乎媲美 $^1\text{H}$ 核： $^{31}\text{P}$  NMR对于研究磷化合物，特别是金属磷配合物是非常有效可行的工具，这也是为什么磷配体成为广泛使用的配体的另一原因。

典型 $^1\text{H}$  NMR的化学位移范围通常在20 ppm之间。 $^{31}\text{P}$  NMR要大得多，达到1000 ppm (包括亚磷酸酯配体)!



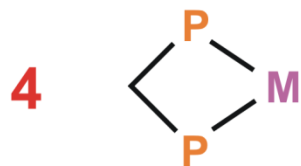
## 常见磷化合物的 $^{31}\text{P}$ NMR化学位移

Ligand	Chemical Shift (ppm)	Ligand	Chemical Shift (ppm)
$\text{PCl}_3$	220	$\text{H}_3\text{PO}_4$	<b>0 (reference)</b>
$\text{PMeCl}_2$	191	$\text{P}(\text{CF}_3)_3$	-2
$\text{PCy}(\text{OBu})_2$	184	$\text{PPh}_3$	-6
$\text{P}(\text{OMe})_3$	140	$\text{PEt}_3$	-20
$\text{P}(\text{OPh})_3$	126	$\text{NaPPh}_2$	-24
$\text{PEt}_2\text{Cl}$	119	$\text{PMePh}_2$	-28
$\text{PPh}_2(\text{OMe})$	115	$\text{PPr}_3$	-33
$\text{PF}_3$	97	$\text{PMe}_2\text{Et}$	-50
$\text{PMe}_2\text{Cl}$	96	$\text{PMe}_3$	-62
$\text{PMe}_2(\text{O}-t\text{-Bu})$	91	$\text{P}(\text{CN})_3$	-135
$\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	45	$\text{PH}_3$	-238
$\text{O}=\text{PMe}_3$	36	$\text{KPH}_2$	-255

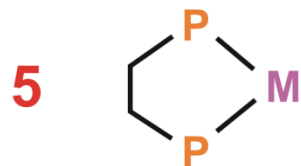
注意: 70年代以前,  $^{31}\text{P}$  NMR谱中, 化学位移正、负值的约定与现在使用的相反: 即在老一些的文献中, 自由  $\text{PMe}_3$  的 $^{31}\text{P}$  NMR化学位移为 **+62 ppm**。

# 影响 $^{31}\text{P}$ NMR谱化学位移的因素

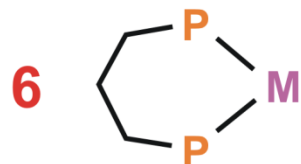
## 螯合环效应



upfield shift  $\sim -50$  ppm



downfield shift  $\sim +30$  ppm



upfield shift  $\sim -14$  ppm

轨道重  
叠程度  
的影响

## 金属的影响

$\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})$  -23.7 ppm

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})$  0 ppm

$\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})$  23.5 ppm

金属电负  
性的影响

# Q&A

1. 按 $\sigma$ -给电子能力的强弱排序（由强到弱）



2. 按立体位阻的大小排序（由大到小）；

按 $\pi$ -电子接受能力的强弱排序（由强到弱）



# Q&A

3. 以下那个金属络合物其IR具有最高的 $\nu_{\text{CO}}$  伸缩振动频率，为什么？

- A)  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3]^+$
- B)  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_3$
- C)  $[(\text{PF}_3)\text{Ag}(\text{CO})]^+$

4. 以下哪个金属络合物其IR具有最低的 $\nu_{\text{CO}}$  伸缩振动频率，为什么？

- A)  $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$
- B)  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$
- C)  $[\text{Re}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]^+$