

· 快递论文 ·

$(C_{60})_2 Ru_2 Cl_4 [Ph_2 P(CH_2)_4 PPh_2]$ 配合物的合成*

覃世辉^{1,2}, 吴振奕¹, 杨绳岩¹, 詹梦熊¹

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 广西河池学院 化学与生命科学系, 广西 宜州 546300)

摘要: 在氮气气氛中采用配体取代法合成了 C_{60} 以 $\sigma-\pi$ 配位方式与 Ru 形成的稳定 η^2 型富勒烯双核钌金属配合物 $(C_{60})_2 Ru_2 Cl_4 [Ph_2 P(CH_2)_4 PPh_2]$, 其结构经 UV-IR, XPS, XRD 和元素分析表征。

关键词: 钌; 双核配合物; 富勒烯; 合成

中图分类号: O627.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-1511(2008)05-0581-02

Synthesis of Complex $(C_{60})_2 Ru_2 Cl_4 [Ph_2 P(CH_2)_4 PPh_2]$

QIN Shi-hui², WU Zhen-yi¹, YANG Sheng-yan¹, ZHAN Meng-xiong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

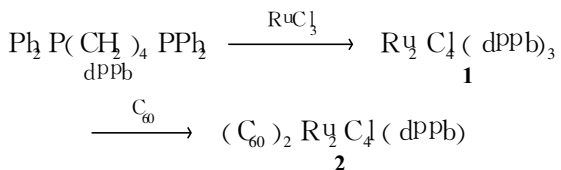
2. Department of Chemistry and Life Science, Hechi University, Yizhou 546300, China)

Abstract: A fullerene double core ruthenium metal η^2 -complex $(C_{60})_2 Ru_2 Cl_4 [Ph_2 P(CH_2)_4 PPh_2]$ with $\sigma-\pi$ feedback pattern between C_{60} and Ru was synthesized by the method of ligand substituting in nitrogen atmosphere. The structure was characterized by UV-IR, XPS, XRD and elemental analysis.

Keywords: ruthenium; double core complex; fullerene; synthesis

富勒烯 (C_{60}) 独特的三维电子及空间结构使其金属配合物具备特殊性质, 在催化剂^[1]、光学非线性材料^[2]、光电转换^[3]、分子电子器件^[4]等领域有潜在的应用前景。因此, 合成 C_{60} 金属配合物成为 C_{60} 化学研究领域的热点之一^[5~8]。

本文在氮气气氛中采用配体取代法合成了 C_{60} 以 $\sigma-\pi$ 配位方式与 Ru 形成的稳定 η^2 型 C_{60} 双核钌金属配合物 $(C_{60})_2 Ru_2 Cl_4 [Ph_2 P(CH_2)_4 PPh_2]$ (2), 其结构经 UV-IR, XPS, XRD 和元素分析表征。



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 UV-240 型紫外分光光度计 (以二氯甲烷为溶剂); 美国 PE Nicolet AVATAR FT-IR 360 型红外分光光谱仪 (KBr 压片); 意大利 CAMEBA 1110 型元素分析仪; 日本理学 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪 (铜靶 $CuK\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 40 kV , 30 mA , 8° , min^{-1}); 英国 VG ESCABMK-II 型能谱仪。

$Ph_2 P(CH_2)_4 PPh_2$ (dPpPh) 参照文献^[9]方法合成; C_{60} , 武汉大学三维碳族材料有限公司; 高纯氮气; 其余所用试剂均为分析纯。

* 收稿日期: 2008-02-21

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (E04100001, E0110002)

作者简介: 覃世辉 (1969-), 男, 壮族, 广西河池人, 硕士, 讲师, 主要从事配位化学的研究。E-mail: qshui@sohu.com

1.2 合成

(1) $Ru_2Cl_4(dppb)_3$ (**1**) 的合成

氮气氛下,在三颈圆底烧瓶中加入 $RuCl_3$ 330.0 mg (1.594 mmol) 的甲醇溶液 (83 mL), 搅拌下于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 5 min 加入 dppb 1 804.1 mg (4.325 mmol), 于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h [反应液变化: 棕 \rightarrow 深棕 \rightarrow 棕绿 (加入 dppb 约 2 h 后) \rightarrow 淡绿]。静置分层 (上层为深棕色溶液, 下层为绿色沉淀), 下层离心分离, 沉淀分别用甲醇和乙醚多次洗涤, 真空干燥得绿色粉末 **1** 1 005.8 mg 产率 77.8%; Anal. calcd for $Ru_2Cl_4(dppb)_3$: C 63.55 H 5.22 found C 62.15 H 5.18

(2) **2** 的合成

氮气氛下,在二颈瓶中加入 **1** 122.3 mg (0.075 mmol) 的甲苯溶液 20 mL, 搅拌下加入 C_{60} 72.0 mg (0.100 mmol) 的甲苯溶液 40 mL, 于室温反应 2 h (反应液由棕色变为褐色)。在氮气氛下浓缩至 10 mL, 加入正己烷 10 mL, 有墨绿色沉淀生成, 离心分离, 沉淀分别用正己烷和乙醚多次洗涤, 真空干燥得墨绿色固体 **2** 101.6 mg 产率 91.95%; UV λ : 225, 405, 496 (405, 496 为 η^2 型 C_{60} 金属配合物的特征峰^[10], 证明 C_{60} 与 Ru 以 $\sigma-\pi$ 方式配位), 257, 329 (C_{60} 为 258, 331) nm; Ru : 998, 1 571, 1 585 (新增峰), 694, 738 (PPH_3), 526, 574, 1 181, 1 428 (C_{60}) cm^{-1} ; Anal. calcd for $(C_{60})_2Ru_2Cl_4(dppb)_2$: C 80.36 H 1.27; found C 79.55 H 1.55

2 结果与讨论

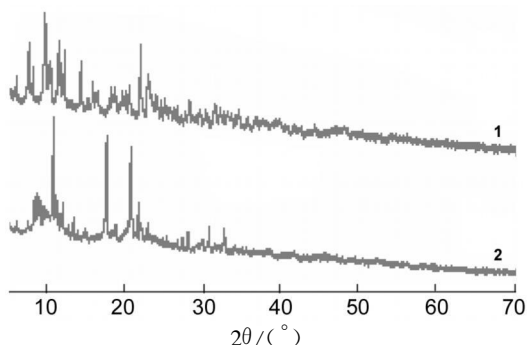


图 1 **1** 和 **2** 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD spectra of **1** and **2**

1 与 **2** 的 XRD 谱图见图 1。由图 1 可见, **2** 与 **1** 比较, 各衍射峰的位置和相对强度均存在较大

差别, 最强峰的位置发生了明显位移, 并出现了一些新的衍射峰, 说明 **2** 不是反应物的简单叠加, 而是生成了一种新的物相, 即生成了新化合物。

2 的光电子能谱 (XPS) 如图 2 所示。由图 2 可见, $Ru_{3d_{5/2}}$ 的电子结合能 (BE^e) 为 280.70 eV 比单质 $Ru(0)$ 的 BE^e (280.00 eV) 高, 而比具有相似配位环境 $Ru(II)(dppm)_2Cl_2$ 的 BE^e (280.81 eV) 低, 说明 **2** 中 Ru 的价态介于 0 价和 +2 价, 且接近 +2 价。另外, BE^e 略大于 BE^e (280.69 eV), 这是因为 C_{60} 在提供 σ 电子给 Ru 与之形成配位键的同时, Ru 可能反馈更多的 d 电子给 C_{60} 的 π 轨道, 净结果是 Ru 上的电子向 C_{60} 流动, 从而导致 Ru 的电子云密度下降。

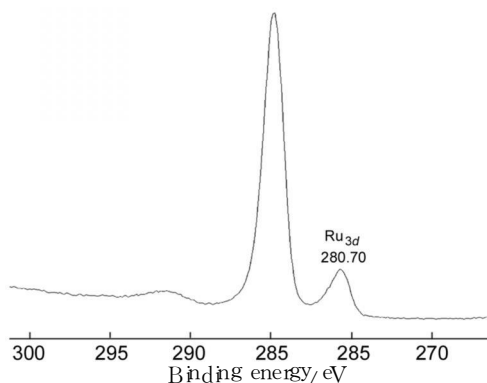
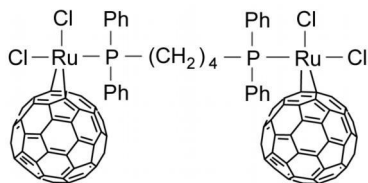


图 2 **2** 的 XPS 谱图

Figure 2 XPS spectrum of **2**

综上所述, C_{60} 与 **1** 发生了配位取代反应, 两个 C_{60} 分子以 $\sigma-\pi$ 配位方式分别取代了 **1** 中 Ru 原子的 2 个 dppb 配体, 生成了新配合物 $(C_{60})_2Ru_2Cl_4[Ph_2P(CH_2)_4PPH_3]$ 。推断其可能的结构如下图所示。



参考文献

- [1] 林永生, 田玲, 庞照勇, 等. $C_{60}Ru(dppes)$ 配合物的合成与氧化还原性能研究 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2005, 44(5): 661-663
- [2] M Praop [60] Fullerene chemistry formal science application [J]. J Mater Chem, 1997, 7(7): 1097-1109

(转至第 588 页)

最佳反应条件下的 7 次平行实验结果见表 2。由表 2 可见, 酯化率均在 98% 以上, 且重现性良好。

在最佳反应条件下用浓硫酸代替 CeO_2 作催化剂, 酯化率 93.4%, 产品颜色较深。说明与浓硫酸相比, 采用 CeO_2 作催化剂, 不但催化效果好, 酯化率高, 而且产品的色泽好。

2.2 CeO_2 的重复使用性能

在最佳反应条件下, 第一次酯化反应结束后, 抽滤回收 CeO_2 , 不经任何处理重复使用, 考察其重复使用性能, 结果见表 3。由表 3 可见, CeO_2 经过 6 次重复使用后仍然具有较高的催化活性, 酯化率可达 94.8%, 说明其重复使用的稳定性较好。酯化率每次稍有下降的原因可能是 CeO_2 表面吸附少量杂质和操作损失所致, 但总体上催化活性保持较好, 完全能满足工业生产的要求。

表 3 CeO_2 的重复使用性能 *
Table 3 Reused Performance of CeO_2

| 使用次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| 酯化率 / % | 98.3 | 98.0 | 97.7 | 97.1 | 96.2 | 94.8 |

* CeO_2 重复使用, 其余反应条件同表 2

参考文献

- [1] A. H 勃拉特. 有机合成 (第二集) [M]. 北京: 科学出版社, 1964
- [2] 樊能廷. 有机合成事典 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992
- [3] 彭静美, 俞善信. 氯化铁催化合成氯乙酸乙酯 [J]. 精细化工, 1995, 12(3): 56—58
- [4] 俞善信, 丁亮中, 雄文中. 硫酸氢钠催化合成氯乙酸乙酯 [J]. 零陵师范高等专科学校学报, 2001, 22(3): 7—8
- [5] 刘华, 嵇学林, 黄昆. 氯乙酸乙酯的树脂的催化合成 [J]. 中国医药工业杂志, 1993, 24(1): 22—23
- [6] 郑纯智, 张国华, 王普力. 磷酸钼催化合成氯乙酸乙酯 [J]. 应用化工, 2001, 30(1): 30—31
- [7] 黄慧, 陈理, 柳金章, 等. 固体超强酸催化合成氯乙酸乙酯新工艺研究 [J]. 应用化工, 2003, 32(5): 36—38
- [8] 孙保平, 杜伟奇, 施秀芳. 新型杂多酸化合物催化合成氯乙酸乙酯 [J]. 河北工业大学学报, 2005, 34(4): 114—116
- [9] 李晓莉, 王晓菊, 於海清, 等. 三氧化二钨催化合成氯乙酸乙酯 [J]. 化学与粘合, 1999(4): 174—175
- [10] 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编. 试剂手册 (第二版) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995

(上接第 582 页)

- [3] 肖丽香, 蔡瑞芳. 富勒烯 (C_{60} , C_{70}) 的金属有机化学 [J]. 有机化学, 1999, 19: 550—558
- [4] 林永生, 吴振奕, 詹梦熊, 等. 球烯配合物的研究进展 [J]. 化学学报, 1996, 9: 5—9
- [5] Li Cheng Song, Peng Chong Liu, Qing Mei Hu. Synthesis, characterization and properties of new organocobalt complexes containing η^5 -functionally substituted cyclopentadienyl and [60] fullerene ligand [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2003, 681: 264—268
- [6] Vasily V Bashipva, Feodor M Dogushina, Pavel V Petrovskij, et al. Synthesis and structure of the chiral palladium—fullerene C_{60} and C_{70} complexes with enantiomeric ligand 2-(20S)-50-tetramethyl-40-bis(diphenylphosphino)-3,30-bithiophene [(—)-tetramethyl-BITDP] [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2005, 690: 4330—4336
- [7] Takaki Kanbara, Takakazu Yamamoto. Synthesis, molecular structure and photoluminescence properties of palladium and platinum complexes containing phosphine sulfide-based SCS pincer ligand [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2003, 688: 15—19
- [8] Jason D Palcic, Russell G Baughman, Misha V Golynskiy. Synthesis and characterization of chromium and molybdenum(0) complexes bearing the (pentafluoroethyl)diphenylphosphine (PfePP) ligand [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2005, 690: 534—538
- [9] 杨瑞娜, 谢文刚, 林昆华, 等. 六种含磷配体的合成研究 [J]. 河南科学, 1994, 12: 99—104
- [10] Youichi Ishiji, Hidenori Hoshi, Yasushi Hamada, et al. Preparation and characterization of rhodium C_{60} complexes $\text{Rh}(\text{acac})\text{L}_2\text{C}_{60}$ ($\text{L} = \text{P}^{\text{Y}}\text{-4-MeP}^{\text{Y}}\text{-3-5-Me}_2\text{P}^{\text{Y}}$) [J]. Chem Lett, 1994(4): 801—804