

研究快报

 $C_{60} [RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 配合物的合成和表征

吴振奕 林永生 程大典 黄清之 詹梦熊 郑兰荪

(厦门大学化学系 361005)

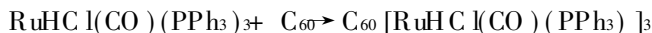
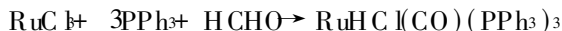
关键词 $C_{60} [RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 合成 表征Key words $C_{60} [RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$, Synthesis, Characterization

富勒烯配合物的制备及其性质的研究是目前富勒烯化学最为活跃的研究领域之一^[1], 人们正致力于探索富勒烯各类衍生物的结构与性质之间的依赖关系, 以期合成出具有特殊性能的富勒烯配合物, 为富勒烯的实际开发应用奠定基础. 本文首次合成 $C_{60} [RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 配合物, 采用元素分析、红外光谱、电子光谱进行鉴定和表征, 并推测了其结构.

1 实验部分

1.1 $C_{60} [RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 的合成

合成按下列反应进行:



具体操作如下:

一氯·一氢·一氧化碳·三(三苯基膦)合钌按文献[2]方法合成, 产物为乳白色晶体.

称取 110.0 mg $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ 于圆底烧瓶中, 利用抽真空装置的高纯氮冲洗装置数次, 在保持氮气正压的情况下加入 20 mL 甲苯, 电磁搅拌使 $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ 完全溶解. 将溶有 72 mg C_{60} 的甲苯溶液 300 mL 倾入分液漏斗中, 鼓氮除氧后, 将溶液加入烧瓶中, 连续搅拌 4 h 得到墨绿色溶液. 在氮气保护下把溶液加热浓缩至 20 mL, 冷却后加入 30 mL 正己烷, 有墨绿色沉淀产生. 沉淀经正己烷多次洗涤, 用甲苯重结晶. 真空干燥后得墨绿色粉末, 产率(按 C_{60} 计) 81.3%, 产物在氮气下保存. 与固态相比, 产物的溶液状态更易于被氧化, 其甲苯溶液暴露于大气中 2~3 d 后由墨绿色变为棕色.

1.2 产物的表征

以甲苯为溶剂, 在岛津 UV-240 型紫外可见分光光度计上分别测得 $C_{60} [RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 及产物的紫外可见光谱(图 1). 以 KBr 压片法在 Nicolet AVATAR FT-IR 360 型红外分光光谱仪上分别测得 $C_{60} [RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 及产物的红外光谱(图 2). 采用 Calo Erba-1106 型元素分析仪对产物进行元素分析.

吴振奕, 男, 30岁, 讲师, 主要从事无机化学教学及配位化学研究工作.

* 国家自然科学基金及教育部博士点基金资助项目 1997-01-20 收稿, 1999-04-25 修回

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 合成反应机理

本文合成过程属于取代反应,与 Fagan 等人^[3]利用 C_{60} 取代 $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 中 C_2H_4 生成 $C_{60}Pt(PPh_3)_2$ 的过程相比反应更易于进行,这是因为本反应的反应物为稳定性较差的非 η^2 型配合物,经取代反应后生成的产物为具有较高稳定性的 η^2 型配合物。反应时 C_{60} 是以富电子区的 $C=C$ 双键(6圆环与6圆环之间)一侧接近 $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ 的中心金属 Ru 并提供电子给钌形成 σ 配键,此时由于 $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ 中聚集过多的负电荷,拉长并削弱了 $Ru-PPh_3$ 配键,形成中间过渡态 $[C_{60} \cdots Ru \cdots PPh_3]^*$,当 C_{60} 进一步接近 Ru 时, $Ru \cdots PPh_3$ 键很快断裂并离解出 PPh_3 ,此时 C_{60} 上的 $C=C$ 双键上的 π^* 轨道与 Ru 的 d 轨道发生重叠, Ru 上丰富的 d 电子反馈到 C_{60} 的 $C=C$ 键的 π^* 轨道上,从而削弱并最终打开 $C=C$ 双键,形成稳定的 $\sigma-\pi$ 配位键。

2.2 产物的组成与结构

产物的元素分析结果为: C 68.81%, H 2.45%, 它与理论值(C 70.11%, H 2.39%)基本一致。

C_{60} 与 $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ 反应生成 $C_{60}[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ 后电子光谱变化十分明显,从图 1 可看出,产物在可见光区有两个吸收峰,分别在 430 nm 和 580 nm 处,这是由 C_{60} 分子的 $HOMO \rightarrow LUMO$ 跃迁引起的,这两个吸收峰在 C_{60} 电子光谱中没有出现。这是因为在单纯 C_{60} 中该跃迁

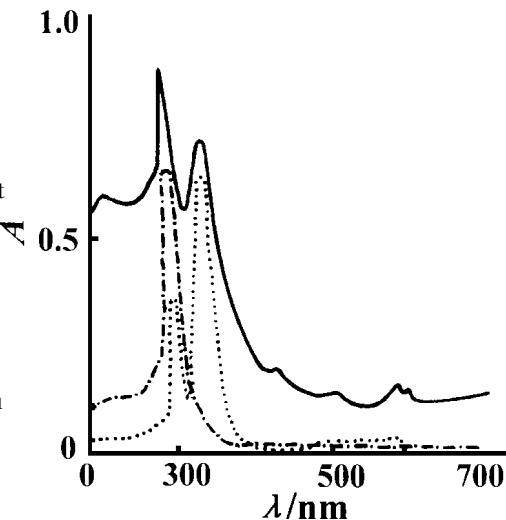


图 1 $C_{60}[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ 电子光谱

..... C_{60} - - - $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$
— $C_{60}[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$

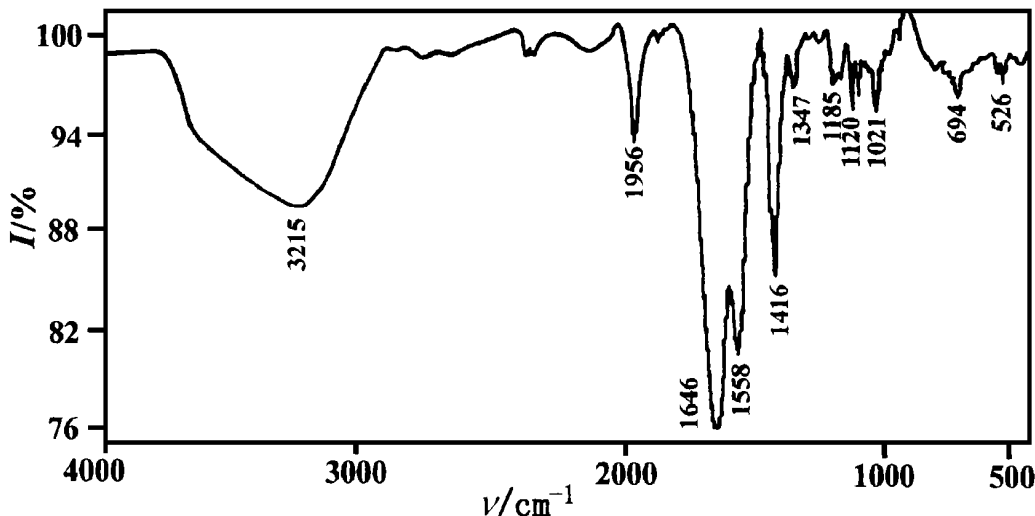


图 2 $C_{60}[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ 红外光谱

为跃迁禁阻,当 C_{60} 分子打开 $C=C$ 双键与 Ru 形成 C_{60} 金属配合物后, C_{60} 分子由原来的 I_h 对称性变为 D_{3h} 对称性,从而使该跃迁由跃迁禁阻变为跃迁允许,证明配合物中 C_{60} 是以 η^2 形式与金属形成 $\sigma-\pi$ 配合物^[4]。

从图2红外光谱也可得到类似的结论。产物 $C_{60}[RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 在 1956 cm^{-1} 处有一中强峰, 这是羰基 $C=O$ 的振动吸收, 与 $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ (1924 cm^{-1}) 相比往高波数方向移动了 31 cm^{-1} , 说明在形成配合物后配体 $C=O$ 上的 π 电子云密度下降, 这主要是由于在 $C_{60}[RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 分子中发生了超共轭作用, 钌上的 d 电子向具有一定电负性的 C_{60} 移动, 从而使 Ru 上的 d 电子云密度下降, 进一步引起了 $C=O$ 键上的电子向钌转移, 因而降低了 $C=O$ 双键上 π 电子云密度。另外配位的结果还使反应物 $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ 在 742 cm^{-1} 处的 $C-P$ 振动吸收峰削弱, 说明该反应为 C_{60} 取代 $RuHCl(CO)(PPh_3)$ 中 PPh_3 的反应。

从以上分析可推测产物的结构如图3中心金属为六配位, 其中 Cl 和 H 占据轴向的两个配位位置,

Ru 与 C_{60} 以 η^2 形式形成配合物, 即 C_{60} 上的 $C=C$ 双键 (六圆环与六圆环之间) 象烯烃那样与 Ru 以 $\sigma-\pi$ 键合, 也就是说碳碳双键的两个端点占据两个配位位置。最后两个配位位置分别被 CO 和 PPh_3 所占据, 3个 $RuHCl(CO)(PPh_3)$ 基团均匀分布在 C_{60} 周围, 整个分子基本上呈 D_{3h} 空间构型。

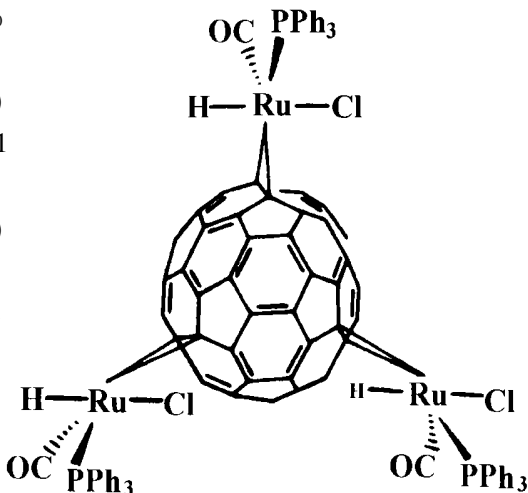


图3 $C_{60}[RuHCl(CO)(PPh_3)]_3$ 结构图

参 考 文 献

- [1] 林永生, 吴振奕, 詹梦熊等. 化学通报, 1996 (9): 5~9
- [2] 陈寿山, 张政之, 王序昆等. 金属有机化合物合成手册, 北京: 化学工业出版社, 1986: 58
- [3] Fagan P J, Cahbrese J C, Malone B et al. Science, 1991, 252: 1160~1166
- [4] Ishii Youichi, Hoshi Hidenori, Hamada Yasushi et al. Chem. Lett., 1994, 4: 801~804

(上接第20页)

(一二六) 对氨水杨酸钠 (PAS Na) [见《汉英词典》香港商务 1981版] 一词有问题。在氨与水之间还应加“基”字, 以免读者误为“氨水”。按水杨酸是邻羟基苯甲酸。有机酸的取代应就羧基而言, 所以氨基应在羧基的对位。它的学名应是 4-氨基-2-羟基水杨酸钠。

(一二七) 将 hexogen 音译为黑索金, 不妥。此化合物是炸药, 既不是黑色, 又不是金子。《汉英化学化工词汇》第三版称之为六素精, 值得推广; 但该书此拼的英文名前头丢了“cycb”字样其英文名应是 cycb trim ethylene trinitramine 中文是环三亚甲基三(硝基胺) 即前加环字, 尾硝基胺三字应加括弧。有了括弧就清楚说明是三个硝

基胺而不至误会为三个硝基。本品结构式为
$$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2 \\ \text{---} \end{array}$$
, 学名为 hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine 简称 RDX, CA 登录号 [121-82-4]

(一二八) 《21世纪初科学发展势》(科学出版社, 1996年) 第53页有两个严重名词错误: (1)“这类物质 (或叫化合物)”按此处是指碳-60, 它不是化合物, 它是元素。与石墨和金刚石一样, 是碳元素的一种形态。(2)在人类文明过程中有石器时代, 决不是“石墨时代”。石墨与石头的化学组成截然不同。科学书籍中出现此等错误, 实在令人遗憾和伤心。

(下转第57页)