

[研究简报]

$\eta^2\text{-C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_n$ 配合物的合成和表征

杨森根 唐田 林永生 程大典 詹梦熊 郑兰荪
(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词 $\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2$; $\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$; 合成; 表征

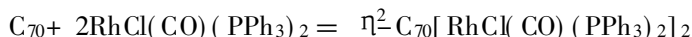
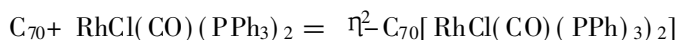
中图分类号 O613.71 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2001)02-0185-03

从1985年Kroto等^[1]发现 C_{60} 等富勒烯至1996年富勒烯发现者获诺贝尔化学奖期间,在化学、物理、材料等领域掀起了富勒烯研究热潮^[2~8].此后,化学工作者致力于富勒烯的化学修饰,探索富勒烯各类衍生物的结构与性能之间的依赖关系,并在此基础上合成出具有独特结构与性能的富勒烯衍生物,以期在富勒烯及其衍生物的开发利用方面取得突破性进展.

本文以生成 $\alpha\pi$ 键的形式配位络合修饰富勒烯,首次合成出 $\eta^2\text{-C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_n$ ($n=1, 2$)配合物,它可能具有的特殊性质正在研究中.

1 实验部分

1.1 $\eta^2\text{-C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_n$ ($n=1, 2$)的合成 合成过程按如下反应进行:



具体操作步骤如下:

$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 参照文献[9]方法合成,产物为黄色细晶.

在氮气保护并不断搅拌下,向溶有34.5 mg $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ 的甲苯溶液中加入溶有42 mg C_{70} 的25 mL甲苯溶液,立即出现沉淀,待反应进行2 h后分别以正己烷、乙醇及乙醚洗涤已分离出的沉淀,经真空干燥后得到紫红色的 $\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 细晶.

若将上述的 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 用量增加一倍(即69.0 mg),保持 C_{70} 的用量不变,则最终产物为紫黑色的 $\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2$ 细晶.

1.2 产物的表征 采用意大利Carbo Erba 1110元素分析仪对产物进行元素分析.用KBr压片法在美国Nicolet 740 FT型红外光谱仪上测定产物的红外光谱.以甲苯为溶剂,在日本岛津2501型分光光度计上测定产物的电子光谱.采用含XPS、UPS与AES系统的VGES CAB MK II型能谱仪测定产物中 $\text{Rh}_{4d_{5/2}}$ 的光电子能谱XPS.

2 结果与讨论

$\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_n$ ($n=1, 2$)的生成过程属于插入型的合成类型^[2],此类反应能较快地进行是由于中心金属铑从四配位变为六配位所致.

$\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2$ (I) 红外光谱各主要吸收峰($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$)为: 2 916.97w, 1 963.99s, 1 476.86m, 1 431.00s, 1 096.57s, 1 026.68m, 996.27m, 794.83m, 774.68s, 692.16s, 673.73s, 641.90m, 576.46s, 533.74s, 518.85s, 505.27s, 457.30m.

收稿日期: 2000-02-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29471024)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 98038410)资助.

联系人简介: 郑兰荪(1954年出生),男,博士,博士生导师,从事原子簇化学研究.

$C_{70}[RhCl(CO)PPh_3]_2$ (II) 的红外光谱各主要吸收峰 (ν_{max}/cm^{-1}) 为: 3 417.55w, 2 916.97w, 1 964.21s, 1 479.41m, 1 430.74s, 1 095.65m, 1 026.76w, 997.66w, 794.86m, 745.26s, 692.70s, 673.65m, 641.90m, 577.16m, 534.47s, 519.18m. 可见, 这二种配合物的红外光谱基本相似, 均有一个生成 η^2 型键合的 $Rh-2C^{[10]}$ 振动吸收峰 (641.90 cm^{-1}). 此外, 它们还包含了反应物的各种吸收峰并稍有移动, 例如 C_{70} 在 673.80 cm^{-1} (C=C 的特征吸收峰) 和 $1 429.30\text{ cm}^{-1}$ (C—C 的特征吸收峰) 的谱峰分别移至 673.73 和 $1 431.00\text{ cm}^{-1}$ (配合物 I) 及 673.65 cm^{-1} 和 $1 430.74\text{ cm}^{-1}$ (配合物 II) 处; $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 在 $1 965.77\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰 (ν_{CO}) 也分别移至 $1 963.99$ (配合物 I) 及 $1 964.21\text{ cm}^{-1}$ (配合物 II) 处.

从图 1 的电子光谱也可得到类似于上述的结论, 即金属 Rh 与 C_{70} 形成 η^2 型的键合. 与反应物 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 相比, 产物 I 与 II 的吸收峰位置与形状发生明显的变化, 它们与 C_{70} 的吸收峰的形状与位置也有差异.

配合物 I 的元素分析结果(%): C 78.93, H 2.78, 与理论值(C 77.81, H 2.70) 基本一致. 配合物 II 的元素分析结果(%): C 82.94, H 1.18, 与理论值(C 83.90, H 1.96) 相近, 其中 H 含量偏低可能是由于配合物 II 不稳定引起的, C_{70} 为椭圆形构型, 它的单边键合 Rh 基团将在较大程度上影响原结构的对称性与稳定性, 而两边键合 Rh 基团的配合物 I 则是较为对称与稳定的. 由于配合物 II 不稳定性所导致的配位键的断裂, 很可能在裂口处引入空气中的 O_2 , 它与 Rh 的 $\alpha\pi$ 键合将促使它活化^[10], 活化的 O_2 与 II 组分中的氢结合后生成水而挥发, 从而导致配合物 II 的元素分析中 H 含量偏低.

从产物的光电子能谱(图 2) 可以算出, 配合物 I 与 II 的 $Rh_{4d_{5/2}}$ 谱峰分别出现在 309.0 与 308.9 eV 处(经标定, 图 2 的实测横坐标数值必须扣去 4 eV, 由此作为校正值求出 $Rh_{4d_{5/2}}$ 谱峰位置), 从而可推测 I 与 II 产物中 Rh 的价数分别为 + 1.6 与 + 1.5(从 0 价与 + 3 价的 $Rh_{4d_{5/2}}$ 分别位于 307.4 与 310.0 eV 处计算). 这表明在形成产物过程中, 中心金属 Rh 向 C_{70} 反馈电子作用较强, 形成强的 η^2 型 $\alpha\pi$ 反馈键^[10], 而且由于反馈作用的结果使 C_{70} 上的电子云密度增大. 此外, 由于三苯基膦 PPh_3 中 P 的外层电子轨道易于形成超共轭作用的特性, 可以推测 $G-Rh-P-C$ 的超共轭体系将使系统内的电子流动性增强, 使产物尤其是较稳定存在的配合物 I 有可能成为优良的光电转换材料.

依据上述分析, 推测产物的结构如图 3 所示.

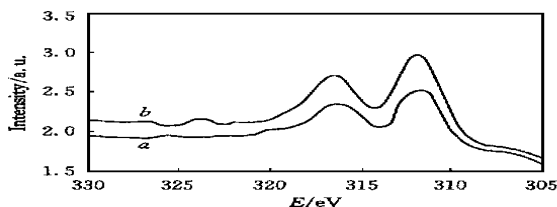


Fig. 2 XPS of Rh for $\eta^2-C_{70}[RhCl(CO)(PPh_3)_2]_2$ (a) and $\eta^2-C_{70}[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$ (b)

中心金属 Rh 是六配位的, 其中 2 个 PPh_3 占据 2 个配位位置; Cl 和 CO 基团各占据一个配位位置; Rh 与 C_{70} 以 η^2 形式组成配合物, 即 C_{70} 上 C=C (六元环与六元环之间) 像烯类那样与 Rh 以 $\alpha\pi$ 键合, C=C 的 2 个端点占据 2 个配位位置. 若 $n=1$, 只有一个 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 基团在 C_{70} 的一侧键合; 若 $n=2$, 则有两个 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 基团在 C_{70} 的左右两侧键合, 且要求它们相距最远.

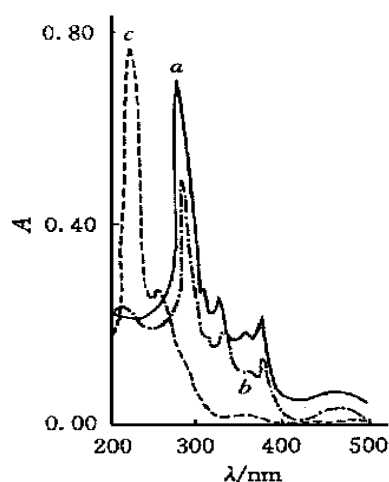


Fig. 1 Electronic spectra for $\eta^2-C_{70}[RhCl(CO)(PPh_3)_2]_n$ and $RhCl(CO)(PPh_3)_2$

- a. $\eta^2-C_{70}[RhCl(CO)(PPh_3)_2]_2$;
b. $\eta^2-C_{70}[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$;
c. $RhCl(CO)(PPh_3)_2$.

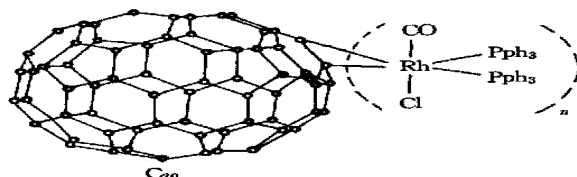


Fig. 3 Diagram for structure of $\eta^2-C_{70}[RhCl(CO)(PPh_3)_2]_n$

参 考 文 献

- 1 KROTO H. W., HEATH J. R., Ó BRIEN S. C. *et al.*. Nature[J], 1985, **318**: 162—163
- 2 LIN Yong-Sheng(林永生), WU Zhen-Yi(吴振奕), ZHAN Meng-Xiong(詹梦熊) *et al.*. Chemistry(化学通报)[J], 1996, (9): 5—9
- 3 YANG Sen-Gen(杨森根), WU Zhen-Yi(吴振奕), CHENG Da-Dian(程大典) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(9): 1 381—1 382
- 4 WU Zhen-Yi(吴振奕), CHENG Da-Dian(程大典), YANG Shi-Yao(杨士姚) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(6): 846—848
- 5 ZHOU Yi-Nan(周异男), CHEN Hong(陈宏), TANG Zi-Chao(唐紫超) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(2): 294—296
- 6 CHENG Da-Dian(程大典), ZHUANG Yan(庄焱), WU Zhen-Yi(吴振奕) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(8): 1 367—1 368
- 7 CHEN Zai-Hong(陈再鸿), XIE Yong-Ming(谢永明), LI Juan(李娟) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(9): 1 534—1 536
- 8 LIN Meng-Hai(林梦海), LU Yun-Peng(陆云鹏), TANG Zi-Chao(唐紫超) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(3): 455—456
- 9 CHEN Shou-Shan(陈寿山), ZHANG Min-Zhi(张敏之), WANG Xu-Kun(王序昆) *et al.*. Handbook of Synthesis of Metal-organic Compounds(金属有机化合物合成手册)[M], Beijing: Chem. Industry Press, 1996: 289—290
- 10 XU Zhi-Gu(徐志固). Modern Coordination Chemistry(现代配位化学)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 247—275; 301—302

Synthesis and Characterization for Complexes $\eta^2\text{-C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_n$

YANG Sen-Gen, TANG Tian, LIN Yong-Sheng

CHENG Da-Dian, ZHAN Meng-Xiong, ZHENG Lan-Sun*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The fullerene complexes, $\eta^2\text{-C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_n$ ($n = 1, 2$), have been prepared by the reaction of C_{70} with $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ in methylbenzene at room temperature. The new complexes were characterized by UV-Vis spectra, IR, XPS and elemental analysis. The results show that the complexes of η^2 form can be formed by $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bonding to C_{70} in the $\sigma\pi$ way. In addition, the complexes structures have been supposed.

Keywords $\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2$; $\text{C}_{70}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$; Synthesis; Characterization

(Ed.: M, G)