

· 研究简报 ·

$C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 的合成与表征

覃世辉*, 吴振奕**, 杨绳岩, 詹梦熊

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 富勒烯金属配合物具有特殊的物理和化学性质. 本实验在氮气气氛中采用配体取代法合成了富勒烯 Ru 金属配合物 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$, 并利用元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、光电子能谱、X 射线多晶粉末衍射对配合物的组成、结构等进行了表征. 结果表明, C_{60} 以 $\sigma-\pi$ 配位方式与 Ru 形成了稳定的 η^2 型 C_{60} 金属配合物 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$.

关键词: 富勒烯; 钌配合物; 配体取代

中图分类号: O 641.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)03-0438-03

富勒烯是 20 世纪自然科学的重大发现之一, 其发现者 K roto 等也因此荣获 1996 年度诺贝尔化学奖. 富勒烯 C_{60} 六元环间的 6:6 双键为富电子区, 能以 $\sigma-\pi$ 形式与过渡金属发生配位, 形成 η^2 型金属配合物. 富勒烯独特的三维电子及空间结构, 使其及配合物具有特殊的性质, 所形成的富勒烯配合物在光学非线性材料^[1]、光电转换^[2]、分子电子器件^[3] 等领域具有潜在的应用前景. 另外, C_{60} 分子具有较高的电子亲和力 (2.6~2.8 eV), 可通过分子内或分子间的电子转移而发生氧化还原反应, C_{60} 及 C_{60} 的金属配合物还有可能成为性能优良的催化剂^[4]. 因此合成富勒烯金属配合物是富勒烯化学研究领域的一大热点^[5-8]. 本文采用配体取代法合成了 C_{60} 的新型钌配合物 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$, 并对其进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

C_{60} (武汉大学三维碳蒞材料有限公司)、无水四氢呋喃(A. R)、三苯基膦(A. R)、氯代叔丁烷(A. R)、金属锂带、三氯化钌(A. R); 二甲亚砜、甲苯、水合肼、乙醇、乙醚、正己烷等均为分析纯; 高纯氮气.

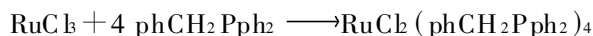
岛津 UV-240 型紫外分光光度计(日本岛津公司), 以二氯甲烷为溶剂; Nicolet AVATAR FT IR360 型红外分光光谱仪(美国 PE 公司), KBr 压片; EAL-MA 1110 型元素分析仪(意大利 Calo Erba 公司); VG

ESCABMK-II 型能谱仪(英国 VG 公司); 日本理学 Rigaku Rotaflex D/Max C 型 X 射线粉末衍射仪, 铜靶 $CuK\alpha(\lambda=0.154\ 06\ nm)$, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 $8^\circ/min$.

1.2 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 配合物的合成

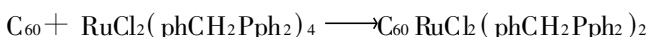
配体 $phCH_2Pph_2$ 参照文献[9] 合成, 产物为白色粉末.

$RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 的合成反应式如下:



氮气气氛下, 将 0.33 g $RuCl_3$ 溶于 83 mL 甲醇溶液中, 将混合液用针筒转移至三颈圆底烧瓶中, $65^\circ C$ 下回流 5 min. 加入 1.804 1 g $phCH_2Pph_2$, $65^\circ C$ 下, 不断搅拌, 反应 3 h. 溶液由棕色 \rightarrow 深棕色 \rightarrow 棕绿(加入 $phCH_2Pph_2$ 约 2 h 后) \rightarrow 淡绿变化. 反应完成, 停止搅拌, 溶液分层, 上层为深棕色溶液, 下层为绿色沉淀. 离心分离得到绿色沉淀, 依次用甲醇和乙醚各洗涤 2 次, 真空干燥得到绿色粉末状固体, 产率 25.5% (以 $RuCl_3$ 计). 元素分析实测值(%), 计算值): C 70.23(71.47), H 5.11(5.33).

产物 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 按如下反应合成:



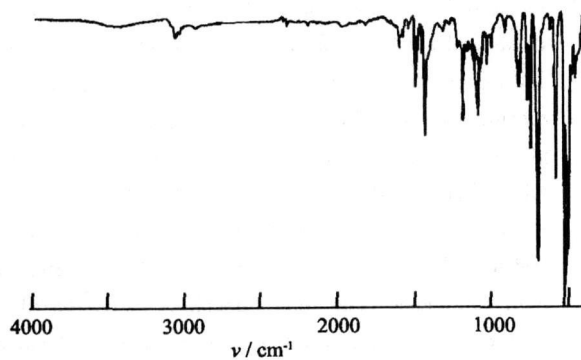
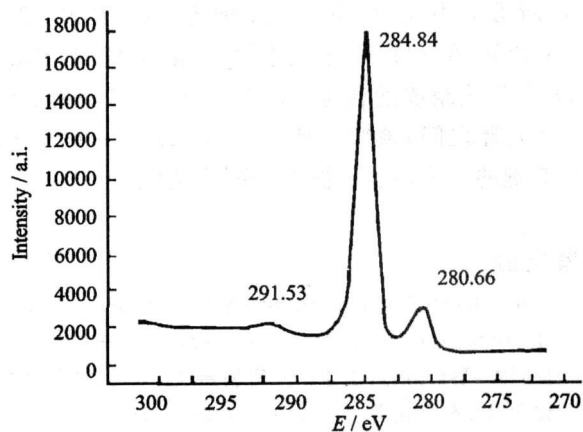
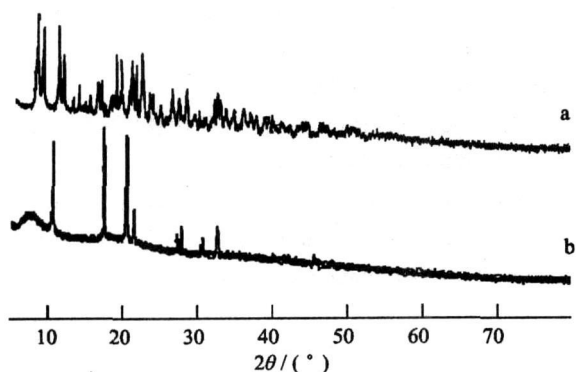
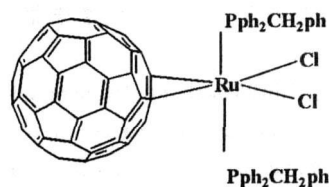
在氮气气氛保护下, 在 150 mL 二颈瓶中加入 20 mL 溶有 0.153 1 g $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 的甲苯溶液, 然后在搅拌下加入 40 mL 溶有 72 mg C_{60} 的甲苯溶液, 常温下搅拌 2 h, 溶液由棕色 \rightarrow 褐色. 在氮气气氛下浓缩至 10 mL, 加入正己烷, 有褐色沉淀生成, 离心分离. 沉淀依次用正己烷和乙醚各洗涤 2 次, 真空干燥得褐色固体, 产量 128.2 mg, 产率 89.02% (以 C_{60} 计).

收稿日期: 2006 09 06

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

* 在职研究生, 现在广西河池学院工作

** 通讯作者: zywu@xmu.edu.cn

图1 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 的红外光谱Fig. 1 IR spectrum of $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 图2 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 中 $Ru3d_{5/2}$ 的 XPS 谱图Fig. 2 XPS of $Ru3d_{5/2}$ for $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 图3 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 的 XRD 谱图a: $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$;b: $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ Fig. 3 XRD spectrum of $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 图4 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 产物结构示意图Fig. 4 Diagram of the $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$

2 产物分析与表征

元素分析实测值(C 81.29%, H 2.68%)与计算值(C 81.44%, H 2.35%)基本相符。

与 C_{60} 及中间物 $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 相比较, $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 的红外光谱(图1)发生较大变化. 如在产物谱图中原来 $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 在 $472, 1212, 1409, 1956\text{ cm}^{-1}$ 等处的吸收峰消失, 而在 1119 cm^{-1} 处新增一个 C—P 键振动吸收峰, 这是因为 $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 与 C_{60} 配位后对称性发生了变化, 某些红外活性振动变为非红外活性振动, 而原来的非红外活性振动变为红外活性振动. 纯 C_{60} 在 $528, 577, 1183\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收向低波数移至 $526, 574, 1181\text{ cm}^{-1}$, 而在 $694, 742\text{ cm}^{-1}$ 处保留了 Pph 基团的特征吸收峰。

产物的紫外可见光谱在 $200\sim 400\text{ nm}$ 范围内基本上都有保留了 C_{60} 特征峰($257, 329, 404\text{ nm}$). 而在 225 nm 处有新峰生成, 新峰的生成说明 C_{60} 分子的对称性发生改变, 由跃迁禁阻变为跃迁允许。

测得的产物光电子能谱如图2所示, $Ru3d_{5/2}$ 的电子结合能为 280.66 eV , 大于 0 价的单质 Ru ($Ru3d_{5/2}$ $280.00\text{ eV}^{[10]}$), 小于 Ru^{2+} 的 $Ru3d_{5/2}$ XPS 值 ($280.50\text{ eV}^{[10]}$), 也比具有相似配位环境的 +2 价 $Ru(dppm)_2Cl_2$ ($Ru3d_{5/2}$ $280.81\text{ eV}^{[10]}$) 小 0.15 eV , 说明产物中心金属 Ru 的价态介于零价和二价之间, 接近 +2 价. 另外, 产物 $Ru3d_{5/2}$ 的电子结合能略大于中间物 $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 的 $Ru3d_{5/2}$ 电子结合能 (280.63 eV), 这是因为 C_{60} 在提供 σ 电子给中心金属与之形成配位键的同时, 中心金属 Ru 反馈更多的 d 电子到 C_{60} 的 π 轨道上, 净结果是金属有机基团上的电子向 C_{60} 流动, 从而导致 Ru 的电子密度下降。

从图3可看出, 产物与中间物 XRD 图谱的各衍射峰的位置和相对强度均存在着较大的差别, 如产物在 $10.85^\circ, 17.68^\circ, 20.77^\circ$ 等处的强衍射峰在中间物 $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 的 XRD 谱图没有出现, 说明产物不是两个原料化合物的简单叠加, 而是生成了一种新的物相, 即生成了新的化合物 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$ 。

综上所述, C_{60} 与中间物 $RuCl_2(phCH_2Pph_2)_4$ 发生了配位取代反应, C_{60} 以 $\sigma-\pi$ 配位方式取代了中间物中的两个 $phCH_2Pph_2$ 配体, 这与以上各表征结果相吻合. 由此说明生成了新配合物 $C_{60}RuCl_2(phCH_2Pph_2)_2$, 经推断, 产物可能的结构如

图 4 所示, 中心金属是六配位的, 其中 2 个 $\text{phCH}_2\text{Pph}_2$ 和 2 个 Cl 各占据 2 个配位位置; Ru 与 C_{60} 以 η^2 形式组成配合物, 即 C_{60} 上 $\text{C}=\text{C}$ 双键(六元环与六元环之间)象烯类那样与 Ru 以 $\sigma-\pi$ 键合, $\text{C}=\text{C}$ 双键的 2 个端点占据 2 个配位位置.

参考文献:

- [1] Prato M. [60] fullerene chemistry for material science application [J]. *J Mater Chem*, 1997, (7): 1097 - 1109.
- [2] 肖丽香, 蔡瑞芳, 黄祖恩, 等. 富勒烯(C_{60} , C_{70}) 的金属有机化学 [J]. *有机化学*, 1999, 19(6): 550 - 558.
- [3] 林永生, 吴振奕, 詹梦熊, 等. 球烯配合物的研究进展 [J]. *化学通报*, 1996, 9: 5 - 9.
- [4] 林永生, 田玲, 庞照勇, 等. $\text{C}_{60}\text{Ru}(\text{dppe})$ 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.
- [5] Song Licheng, Liu Pengchong, Hu Qingmei, et al. Synthesis, characterization and properties of new organocobalt complexes containing η^5 functionally substituted cyclopentadienyl and [60] fullerene ligands [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, 681(1/2): 264 - 268.
- [6] Bashilov V V, Dolgushin F M, Petrovskii P V, et al. Synthesis and structure of the chiral palladium fullerene C_{60} and C_{70} complexes with enantiomeric ligand 2, 20, 5, 50 tetramethyl 4, 40 bis (diphenylphosphino) 3, 30 bithiophene [(-) tetramethyl BITIOP] [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(19): 4330 - 4336.
- [7] Kanbara T, Yamamoto T. 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(1/2): 15 - 19.
- [8] Palcic J D, Baughman R G, Golynskiy M V, et al. Synthesis and characterization of chromium and molybdenum(0) complexes bearing the (pentafluoroethyl) diphenylphosphine (pfep) ligand [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(2): 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(2): 99 - 104.
- [10] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X ray photoelectron spectroscopy* [M]. Minnesota: Perkin Elmer Corporation, 1978: 106.

Synthesis and Characterization of the Fullerene Complex $\text{C}_{60}\text{RuCl}_2(\text{phCH}_2\text{Pph}_2)_2$

QIN Shi hui^{*}, WU Zhen yi^{**}, YANG Sheng yan, ZHAN Meng xiong

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Fullerene ruthenium metal complex $\text{C}_{60}\text{RuCl}_2(\text{phCH}_2\text{Pph}_2)_2$ was synthesized using the method of ligand substitution via the reaction of C_{60} with $\text{RuCl}_2(\text{phCH}_2\text{Pph}_2)_4$ under condition of a nitrogen atmosphere and refluxing. The title compound was characterized by using elemental analysis, infrared spectroscopy, UV-vis, XPS, XRD. The results showed that the $\text{phCH}_2\text{Pph}_2$ took up two coordination sites of the central metal, and C_{60} took up another two sites in $\sigma-\pi$ feedback pattern.

Key words: fullerene; ruthenium complex; ligand substituting