

镧的富勒烯配合物的合成与表征

杨森根, 刘见永, 吴振奕, 林永生, 陈骁彦, 詹梦熊

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 合成了富勒烯、环戊二烯基镧配合物: $(\eta^2-C_{60})(\eta^5-C_5H_5)_2La$, 并采用元素分析、IR、UV-VIS、XPS 对其进行了表征.

关键词: 富勒烯; 环戊二烯; 稀土金属

中图分类号: O 613. 71

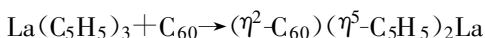
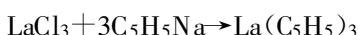
文献标识码: A

从 1985 年 krotto 等^[1]发现富勒烯以来, 化学、物理、材料、生物等众多学科的科学工作者相继投入到富勒烯及其相关的研究工作^[2, 3]中, 其中化学工作者尤其重视富勒烯衍生物的合成、结构与有关性能的研究. 目前有关富勒烯金属配合物的研究由于其潜在广阔的应用前景和对富勒烯结构化学的贡献而备受关注, 特别是某些有特殊结构的富勒烯金属配合物所具有的不同寻常的物理化学性能成为人们关注的焦点. 本文所合成的 $(\eta^2-C_{60})(\eta^5-C_5H_5)_2La$ 结构示意图如图 4 所示, 其可能具有的特殊性能正在研究中.

1 实验

1.1 $(\eta^2-C_{60})(\eta^5-C_5H_5)_2La$ 的合成

合成反应按如下的反应式进行:



具体操作步骤如下:

$La(C_5H_5)_3$ 中间物按文献[4]制备, 产物为黄褐色的微晶.

称取 32 mg $La(C_5H_5)_3$ 置于圆底烧瓶中, 抽真空, 然后用高纯氮冲洗反应系统多次, 在氮气保护下

将溶有 72.0 mg C_{60} 的甲苯溶液 50 mL 倾入恒压式筒型分液漏斗中, 鼓氮除氧后加入至圆底烧瓶中. 在不断搅拌下反应 20 h, 溶液由透明紫红色渐渐变为暗红色, 静置 24 h 后得紫黑色溶液, 减压蒸发使沉淀析出.

1.2 产物的表征

采用意大利 Carbo Erba-1110 型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与反应物的红外光谱; 以甲苯为溶剂, 在日本岛津 2501 型和 240 型分光光度计上测定产物与反应物的电子光谱; 采用 XPS、UPS 与 AES 系统的 VGESCAP MKII 型电子能谱仪测定产物及中间物的 X 光电子能谱.

2 结果与讨论

$(\eta^2-C_{60})(\eta^5-C_5H_5)_2La$ 的合成过程属于插入型合成类型^[5]. $La(C_5H_5)_3$ 为离子型化合物^[6]. 当 C_{60} 靠近 La^{3+} 时, C_{60} 的高电子区(6'6 上) π 电子移向镧形成 η^2 型配位键, 这将导致镧的正电性下降, 有利于 C_5H_5 基与镧形成 η^5 型配位键. 由于在通常情况下稀土金属配合物的最高配位数为 12^[6], 为此镧只键合 2 个 C_5H_5 基和 C_{60} 的 1 个碳碳双键, 以致于形成 $(\eta^2-C_{60})(\eta^5-C_5H_5)_2La$ 产物. 从元素分析与多种波谱测定的结果也证明了该结论.

La^{3+} 离子由于具备封闭型的电子构型, 它在可见、紫外光区均无吸收^[7], 产物与另一反应物 C_{60} 的电子光谱差别示于表 1、图 1. 从表 1、图 1 数值可看出, 产物与反应物 C_{60} 的紫外可见光谱是有较大差

收稿日期: 2003-06-23

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(98038410); 福建省自然科学基金(E0110002); 厦门大学校级自选课题基金(0040-Y07008)资助

作者简介: 杨森根(1946-), 男, 副教授.

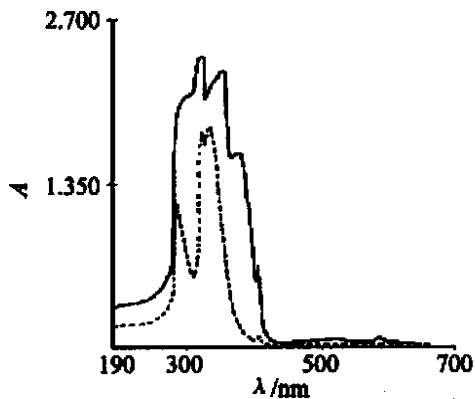


图1 C₆₀和(η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La的电子吸收光谱

Fig. 1 Electron Absorption Spectrum of C₆₀ and (η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La

别的,这说明C₆₀与镧产生了键合作用.在产物的紫外可见光谱中于580.0和520.6 nm处出现了新的吸收峰,而反应物C₆₀于290.4 nm处吸收峰却消失了.已有文献报道⁸,在可见光区有3个吸收峰可用于判断η²-C₆₀金属配合物的形成,并以此来推断配合物的结构.为此产物的紫外可见光谱中存在的412.3、520.6和580.0 nm吸收峰将预示着η²-C₆₀金属配合物的形成.

表1 C₆₀和(η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La的电子吸收光谱

Tab. 1 Electron Absorption Spectrum of C₆₀ and (η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La

C ₆₀ 波长 nm(光密度 ABS.)	产物 波长 nm(光密度 ABS.)
	580.0(0.052)
	520.6(0.056)
410.2(0.027)	412.3(0.650)
340.5(1.740)	350.7(2.310)
336.8(1.728)	330.3(2.430)
290.4(1.140)	

X光电子能谱(XPS)测定结果显示(见图2),反应物La(C₅H₅)₃(线R)中La3d_{5/2}的结合能(真正的结合能是图2表示的数值扣除本实验测试系统的校正值8.2 eV)为835.0 eV;产物(线P)中La3d_{5/2}的结合能为833.6 eV.这首先说明La(C₅H₅)₃中镧的价数为+3(在XPS手册中,La³⁺的3d_{5/2}数值是834.8 eV,它与835.0 eV值相近),其中镧的正电性

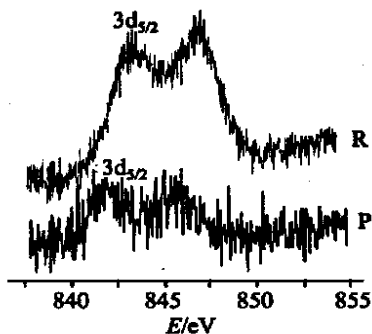


图2 (η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La和La(C₅H₅)₃的XPS

Fig. 2 XPS of (η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La and La(C₅H₅)₃

大,La(C₅H₅)₃为离子型化合物.其次,从产物La3d_{5/2}数据下降了1.4 eV说明产物中镧的正电性明显地下降,其价数也有明显下降.这从一个侧面证实C₆₀与C₅H₅基同中心金属镧是配位键合的.其配位键合的理由如下:当镧的价数为+3,即镧的正电性大时,它与C₅H₅基必然形成离子键⁹,可是当C₆₀的六元环与六元环之间的碳碳双键上π电子移向镧的空轨道时,镧的正电性下降,此时它与C₅H₅基不再形成离子键,而是以配位键形式键合.

产物的红外光谱各主要吸收峰位置在526.69(VS)、576.17(S)、719.62(M)、1047.15(M)、1182.21(S)、1428.67(S)、1461.49(S)、1635.86(W)、2848.81(S)、2918.97(S)、3398.15(S)与3554.34(S)cm⁻¹处(如图3实线所示).与中间物La(C₅H₅)₃红外光谱的各主要吸收峰552.34、710.32、1040.11、1130.29、1418.57、1627.73、2919.49、3404.24和3569.43cm⁻¹(如图3虚线

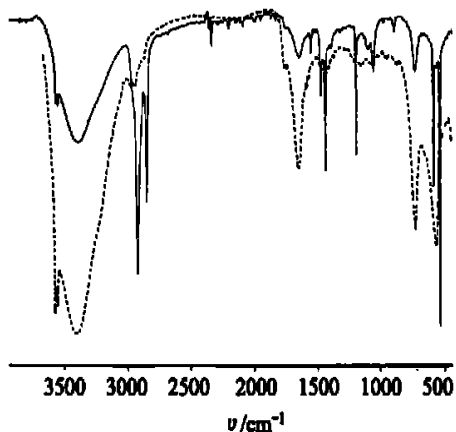


图3 (η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La La(C₅H₅)₃红外光谱

Fig. 3 IR Spectrum of (η²-C₆₀)(η⁵-C₅H₅)₂La and La(C₅H₅)₃

所示)及反应物 C_{60} 红外光谱的各主要吸收峰 526.60、576.12、1 162.44 和 1 426.90 cm^{-1} 相比, 产物的红外光谱基本上保持了中间物与反应物两者的吸收峰, 但峰的位置和相对强度有不同程度的变化, 如中间物的 $C=C$ 振动吸收峰(在 1 627.73 cm^{-1} 处)蓝移至 1 635.86 cm^{-1} 处, 提高了 18.1 cm^{-1} , 此外产物的红外光谱中增加了 2 个新吸收峰, 即位于 1 461.69 和 2 848.81 cm^{-1} 处的峰, 这是反应后对称性下降所引起的吸收峰. 上述的配位前后红外光谱的变化证明 C_{60} 与 $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 确实进行反应而产生新的化合物.

产物的元素分析结果为: $\omega_{\text{C}}=84.12\%$; $\omega_{\text{H}}=1.36\%$, 这与计算值($\omega_{\text{C}}=84.94\%$; $\omega_{\text{H}}=1.02\%$)基本相符, 说明产物的组成为 $(\eta^2\text{-C}_{60})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}$. 其中产物的氢含量偏高可能是由于在测定过程吸取少量的水所致, 这与产物易吸潮性质有关.

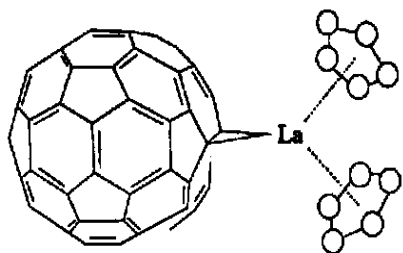


图4 $(\eta^2\text{-C}_{60})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}$ 的可能结构

Fig. 4 Diagram for the structure of $(\eta^2\text{-C}_{60})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}$

综上所述, 可推测产物的结构示意图如图4所示, 其中镧的3个配位基团(即一个 C_{60} 与 2 个 C_5H_5 基)基本上是均匀地分布在镧周围的3个方向上, C_{60} 上

1 个碳碳双键与中心金属镧组成 η^2 型配位键, C_5H_5 基与中心金属镧形成 η^5 型配位键, 其分子式为 $(\eta^2\text{-C}_{60})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}$, 这与文献^[9]所记述的 $(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}$ 的空间构型基本一致.

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318: 162—163.
- [2] Kubozono Y, Maeda H, Takabayashi Y, et al. Extractions of Y@C60, Ba@C60, La@C60, Ce@C60, Pr@C60 Nd@C60 with Aniline[J]. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118: 6 998—6 999.
- [3] Gan Liangbing, Huang Shaohua, Shang Gao, et al. Fullerene as a tert-Butylperoxy radical trap: metal catalyzed reaction of tert-Butyl hydroperoxide with Fullerenes and Formation of the First Fullerene Mixed Peroxides $C_{60}(\text{O})(\text{OO}^t\text{Bu})_4$ and $C_{70}(\text{OO}^t\text{Bu})_{10}$ [J]. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124: 13 384—13 385.
- [4] 陈寿山, 张正之, 王序昆, 等. 金属有机化合物合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 186.
- [5] 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.
- [6] Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry, 3rd edition[M]. New York: Interscience Publishers 1972. 707.
- [7] 金斗满, 朱文祥, 编著. 配位化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 66—69.
- [8] Ishii Y, Hoshi H, Hidai M, et al. Preparation and characterization of Rhodium C_{60} complexes [Rh(acac)(L)₂(C₆₀)] [J]. Chem. Letter., 1994, 4: 801—804.
- [9] 徐志固, 编著, 蔡启瑞, 张乾二主审. 现代配位化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 318.

Synthesis and Characterization of Complex $(\eta^2\text{-C}_{60})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}$

YANG Sen-gen, LIU Jian-yong, WU Zhen-yi,

LIN Yong-sheng, CHEN Xiao-yan, ZHAN Meng-xiong

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

Abstract: $(\eta^2\text{-C}_{60})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}$ complex was prepared by the reaction of C_{60} with $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ in inert. The new complex was characterized by elemental analysis, IR, electronic spectrum and XPS. The complex structure was suggested.

Key words: fullerene; cyclopentadiene; rare earth metal