

双膦钌配合物 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_3\text{COO})(\text{dppm})_2][\text{CH}_3\text{COO}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备、晶体结构和催化性能*

高景星 王金枝 胡盛志 万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词 双膦配体 钌配合物 氢化 晶体结构

膦钌配合物在均相催化反应中的应用一直受到人们的注意. 早期合成的膦钌配合物多半含有单齿的三苯基膦配体^[1]. 近年来, 由于多膦配体的应用, 使得许多低氧化态的金属配合物得以稳定和分离^[2,3]. 鉴于它们具有种种有趣的结构和在不对称合成中的重要应用, 双膦与手性双膦金属配合物的研究十分活跃^[4]. 本文报道螯合双膦钌配合物 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_3\text{COO})(\text{dppm})_2][\text{CH}_3\text{COO}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{dppm} = \text{双}-(\text{二苯基膦})\text{甲烷}$]的合成、晶体结构和催化性能.

1 题示物的合成、元素分析与谱学表征

合成实验在氮气下进行. 溶剂甲苯经钠回流处理. 其余溶剂均为分析纯. $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 按文献[1]合成, dppm 为 Strem 公司产品. 元素分析数据由中国科学院上海有机化学研究所提供. 分别用 Nicolet 740-FT 红外光谱仪和 JEOL 270 核磁共振仪测定 IR 光谱和 NMR 谱. $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 和 2mol/L 的 dppm 在甲苯中回流 12~14h, 得黄色溶液. 减压除甲苯, 分别用乙醚、正己烷洗后, 从二氯甲烷/正己烷重结晶得黄色晶体. 产率为 78%~83%. mp 205~207 °C. 元素分析 $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$, 实验值(计算值) % C, 65.81(65.66); H, 5.22(5.07). IR (KBr): 3 052 m, 2 920 w, 1 584 m, 1 568 m, 1 522 m, 1 484 m, 1 454 s, 1 436 vs, 1 392 m, 1 330 w, 1 190 w, 1 098 s, 998 w, 732 s, 712 s, 692 vs, 676 m, 510 vs, 484 cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): $\eta^2\text{-CH}_3\text{COO}^-$, δ 1.77 s (3); CH_3COO^- , δ 1.96 s (3); $-\text{CH}_2-$, δ 3.90 m (2), δ 4.54 m (2); C_6H_5^- , δ 6.10 m (4), 6.94 ~ 7.69 m (36); ^{31}P NMR (CDCl_3): δ -12.65 t (2); $J_{\text{P-P}} = 39.1\text{Hz}$; δ 6.87 t (2), $J_{\text{P-P}} = 39.1\text{Hz}$.

2 晶体结构分析

题示物 ($\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$, $M_r = 1\,042.01$) 的单晶从二氯甲烷/正己烷重结晶获得. 选取一大小为

1994-12-22 收稿, 1995-07-18 收修改稿

* 国家教育委员会留学回国人员基金资助项目

0.15m × 0.15m × 0.20mm 的单晶安装在 CAD-4 四圆衍射仪 (MoK α , λ = 0.071 073 nm, 石墨单色器) 上, 在 $\theta \leq 26^\circ$ 范围内收集到 10 085 个独立衍射, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的 4 710 个衍射用于结构修正. 强度数据经 Lp 因子和经验吸收校正. 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$. 晶胞参数: a = 1, 2 864(2), b = 2.669 5(5), c = 1.535 6(4) nm, β = 107.30(2)°, Z = 4, D_c = 1.375g/cm³, $F(000)$ = 2 160, μ = 4.786cm⁻¹. 在 80486 微机上运行 MoLEN 程序包, 从直接法解出全部非氢原子坐标, 再从差分 Fourier 图求得部分氢原子坐标, 其余氢原子由加氢程序得到. 对非氢原子采用各向异性热参数进行单位权重全矩阵最小二乘修正, 全部氢原子未参与修正而仅参加结构因子的计算, 最后偏离因子 R = 0.062, 而差值电子密度图上最高峰为 $1.03 \times 10^3 \text{e/nm}^3$.

3 氢化实验

氢化实验在一容量为 250mL 的高压釜中进行. 温度精确至 $\pm 1^\circ\text{C}$, 转速为 500r/min. 按常规的加压氢化实验进行操作, 产物经气相色谱定量.

4 晶体结构描述与催化性能讨论

晶体结构分析结果表明, 题示物具有离子型结构. 钌阳络离子 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_3\text{COO})(\text{dppm})_2]^+$ 的构型如图 1 所示, Ru 原子呈六配位而总体具有通过 Ru, C1 和 C2 原子的膈二次轴对

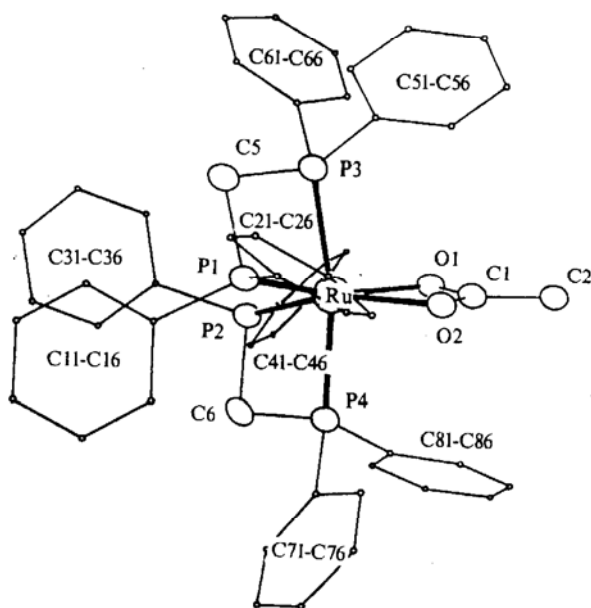


图 1 钌阳络离子 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_3\text{COO})(\text{dppm})_2]^+$ 的构型

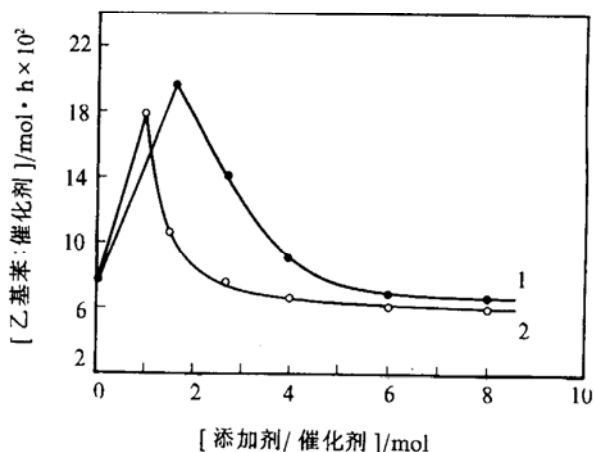


图 2 添加剂对氢化活性的影响

反应条件: 催化剂为 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_3\text{COO})(\text{dppm})_2][\text{CH}_3\text{COO}]$, 0.0125mmol, 苯乙烯为 50 mmol, 30°C ;

氢压为 3.0 MPa; 时间为 1h

1 为添加剂为 AgNO_3 , 2 为添加剂为 NH_4PF_6

称性. 表 1 为主要键长和键角值. C5 和 C6 与 P 原子形成的键角分别为 $92.2(5)$ 和 $92.7(5)^\circ$, 以保证 P 原子与 Ru 配位从而极大偏离正四面体角. 其余键长和键角均落在正常值范围. 除与 Ru 原子呈双齿配位的 CH_3COO^- 外, 晶胞中还有未参与配位的 CH_3COO^- 与水分子形成 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键体系.

在反应温度 $30 \sim 100^\circ\text{C}$, 氢压 2.0 ~ 5.0MPa 的范围内, 考察了题示物催化 α , β -不饱和酸和几种醛、酮的选择氢化, 其结果如表 2 所示. 由表 2 看出, 题示物催化苯乙烯和丙烯酸

表 1 主要键长10nm和键角(°)

Ru	P1	2.277(3)	P1	Ru	P2	92.02(8)
Ru	P2	2.277(3)	P1	Ru	P3	70.2(1)
Ru	P3	2.376(3)	P1	Ru	P4	102.2(2)
Ru	P4	2.346(4)	P1	Ru	O1	160.8(2)
Ru	O1	2.188(8)	P1	Ru	O2	107.2(2)
Ru	O2	2.192(7)	P2	Ru	P3	100.8(2)
P1	C5	1.89(2)	P2	Ru	P4	70.5(1)
P1	C11	1.79(1)	P2	Ru	O1	104.6(2)
P1	C21	1.82(1)	P2	Ru	O2	157.0(2)
P2	C6	1.84(2)	P3	Ru	P4	168.63(9)
P2	C31	1.84(1)	P3	Ru	O1	96.8(3)
P2	C41	1.824(9)	P3	Ru	O2	97.6(3)
P3	C5	1.83(1)	P4	Ru	O1	92.7(3)
P3	C51	1.82(1)	P4	Ru	O2	92.7(3)
P3	C61	1.82(1)	O1	Ru	O2	59.4(2)
P4	C6	1.85(2)	Ru	P1	C5	96.4(3)
P4	C71	1.81(2)	Ru	P1	C11	128.3(3)
P4	C81	1.81(2)	Ru	P1	C21	116.6(4)
O1	C1	1.26(1)	C5	P1	C11	105.5(6)
O2	C1	1.29(1)	C5	P1	C21	103.9(4)
O3	C3	1.28(2)	C11	P1	C21	102.9(5)
O4	C3	1.24(2)	Ru	P2	C6	97.8(3)
C1	C2	1.49(2)	Ru	P2	C31	130.1(3)
C3	C4	1.54(2)	Ru	P2	C41	114.3(4)
			C6	P2	C31	105.7(5)
			C6	P2	C41	104.9(5)
			C31	P2	C41	101.4(5)
			Ru	P3	C5	95.1(3)
			Ru	P3	C51	117.8(4)
			Ru	P3	C61	126.2(3)
			C5	P3	C51	106.4(5)
			C5	P3	C61	105.7(6)
			C51	P3	C61	103.3(5)
			Ru	P4	C6	95.1(3)
			Ru	P4	C71	125.5(3)
			Ru	P4	C81	115.9(3)
			C6	P4	C71	107.1(6)
			C6	P4	C81	107.1(5)
			C71	P4	C81	104.2(5)
			O1	C1	O2	117.6(9)
			O1	C1	C2	122(1)
			O2	C1	C2	120(1)
			O3	C3	O4	121(2)
			O3	C3	C4	117(2)
			O4	C3	C4	121(2)
			P1	C5	P3	92.2(5)
			P2	C6	O4	92.7(5)

表 2 $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_3\text{COO})(\text{dppm})_2][\text{CH}_3\text{COO}]$ 催化几种底物的氢化^{a)}

序号	底物	产物	温度 /℃	氢压 /MPa	时间 /h	转化率 /%	催化转换数 /h ⁻¹
1	丙烯酸	丙 酸	65	2.0	1.0	30.5	610
2	α -甲基丙烯酸	α -甲基丙酸	65	2.0	1.0	13.1	262
3	苯乙烯	乙基苯	30	3.0	1.0	39.2	784
4	苯乙酮	苯乙醇	100	5.0	2.0	0	0
5	环己酮	环己醇	100	5.0	2.0	7.1	71
6	糠 醛	糠 醇	65	3.0	2.0	11.3	113
7	苯甲醛	苯甲醇	100	5.0	2.0	28.9	289
8	邻羟基苯甲醛	邻羟基苯甲醇	100	5.0	2.0	21.1	211

a) 反应条件: 催化剂, 0.012 5mmol; 底物为 25.0mmol; 底物/催化剂 = 2 000: 1(摩尔比率); 溶剂为甲醇, 35.0mL

氢化最有效, 但对环己酮的氢化活性较低, 而对苯乙酮的氢化无活性. 添加适量的促进剂对题示物催化苯乙烯的加氢反应有明显的作用, 参见图 2. 当添加剂 AgNO_3 或 NH_4PF_6 与题示物的摩尔比分别为 1:1 和 1:1.5 时, 氢化活性最佳. 超过上述比值时活性下降. 产生这种现象的可能原因是作为活性中心的 Ru 原子呈六配位的配位饱和构型. 添加 Ag^+ 或 NH_4^+ 有可能促使双齿配体 CH_3COO^- 的开环或脱离, 从而生成配位不饱和的催化活性品种^[5], 而添加过量的 Ag^+ 或 NH_4^+ 将导致催化剂的分解并被还原成黑色的 Ru 颗粒, 因而活性下降.

参 考 文 献

- 1 Mitchell W R, Spencer R, Wilkinson G. Carboxylates triphenylphosphine complexes of ruthenium, cationic triphenylphosphine complexes derived from them and their behaviour as homogeneous hydrogenation catalysts for alkenes. J C S Dalton Trans, 1973, (8): 846~854
- 2 Esther B, Boyar P, Harding A *et al.* Complexes of platinum metals. Part 31. Reactions of binuclear ruthenium (II, III) and rhodium(II) carboxylates with chelating diphosphines: X-ray crystal structure of (acetato-o, o') bis [bis (diphenylphosphino)-methane-P, P'] ruthenium (II) tetraphenylborate. J C S Dalton Trans, 1986, (9): 1771~1778
- 3 Jia Guochen, Arnold L R, Brian S H *et al.* Synthesis and Characterization of ruthenium acetate complexes containing triphosphines. Inorg Chem, 1992, 31(5): 900~904
- 4 Noyori Ryoji, Takaya Hidemasa. BINAP: An efficient chiral element for asymmetric catalysis. Acc Chem, 1990, 23(10): 345~350
- 5 Suarez T, Fontal B, Garcia D. Hydrogenation reactions with $\text{RuCl}_2(\text{L-L})_2$ (L-L=bidentate phosphine). J Mol Catal, 1986, 34(2): 163~171