

$C_{60}Ru(OCOFC_3)(CO)(PPh_3)$ 配合物的合成及性能

吴振奕 李 斌 杨森根 林永生 程大典 詹梦熊*

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 在 N_2 气氛保护下,以 KBH_4 作为还原剂,通过 C_{60} 和 $Ru(OCOFC_3)_2(CO)(PPh_3)_2$ 反应合成出 $C_{60}Ru(OCOFC_3)(CO)(PPh_3)$,利用元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、核磁共振、光电子能谱等手段对产物进行了表征。结果表明,配合物中 $^-OCOFC_3$ 、 CO 、 PPh_3 各占据中心金属的 1 个配位位置, C_{60} 以 $\sigma-\pi$ 方式占据其余 2 个位置。配合物的氧化还原研究结果表明,配合物的还原电位比纯 C_{60} 的还原电位负。

关键词 富勒烯,钌配合物,合成,循环伏安法

中图分类号:O621.3; O622.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2004)04-0361-04

富勒烯金属配合物的制备和性质已有较为深入的研究^[1]。特别是富勒烯过渡金属配合物,以其特殊的物理化学性能日益受到人们的关注^[2,3],如 C_{60} 与 Pd 形成配合物后具有显著的光电性能^[4],而 $[Rh(PPh_3)_2(CO)(\eta^2-C_{60})H]$ 对丙烯、乙烯的羰基化具有很高的催化活性^[5],富勒烯 Pd、Pt 金属配合物也具有显著的催化性能^[6,7],在太阳能电池材料及新型催化剂等方面具有潜在的应用前景。其合成和性能研究为富勒烯功能材料的开发提供了基础。本文通过改进文献^[2,4]常用的配体直接取代的合成方法,采用还原取代法,用 KBH_4 把中心金属 Ru 由高价态还原为低价态,同时以 C_{60} 取代 $Ru(OCOFC_3)_2(CO)-(PPh_3)_2$ 中的 $^-OCOFC_3$ 和 PPh_3 ,合成了 $C_{60}Ru(OCOFC_3)(CO)(PPh_3)$ 配合物,并对配合物进行了表征。

1 实验部分

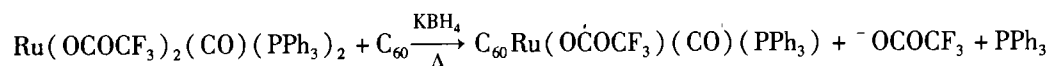
1.1 试剂和仪器

C_{60} (武汉大学三维碳簇材料有限公司), $RuCl_3$ (同济大学微量元素研究所), 甲醛、三氟乙酸、三苯基膦、硼氢化钾、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醚、正己烷均为 AR 级试剂;循环伏安研究使用的甲苯和乙腈均由 AR 级试剂重蒸除水得到;四氟硼酸四丁基铵 ($TBABF_4$) 由氟硼酸和四丁基氢氧化胺 (AR 级) 中和后经 2 次重结晶得到;高纯 N_2 气。

UV-240 型紫外可见分光光度计 (日本岛津公司), 以甲苯为溶剂; Nicolet AVATAR FT-IR360 型红外分光光谱仪 (美国 PE 公司), KBr 压片; Calo Erba-1110 型元素分析仪 (意大利); Unity⁺ 500 Varian 超导高分辨核磁共振谱仪 (美国); VG ESCAB MK-II 能谱仪 (英国 VG 公司); XHD-II 型恒电位仪 (厦门大学化学系), LYZ-240 型函数记录仪 (上海自动化仪表二厂); 用 PCT-II 型差热天平 (北京光学仪器厂), 空气气氛, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测 10 mg 样品的 TG-DTA 曲线。

1.2 配合物 $C_{60}Ru(OCOFC_3)(CO)(PPh_3)$ 的合成

$RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 和 $Ru(OCOFC_3)_2(CO)(PPh_3)_2$ 分别按文献 [8a] 和文献 [8b] 方法合成, 产物分别为红褐色晶体和深黄色晶体。



称 110.0 mg $Ru(OCOFC_3)_2(CO)(PPh_3)_2$ 于烧瓶中, 用高纯 N_2 气冲洗装置数次, 在 N_2 气保护下加入 20 mL 甲苯, 搅拌至固体物完全溶解, 将 300 mL 溶有 72 mg C_{60} 的甲苯溶液置于分液漏斗中, 通 N_2 气

2003-06-28 收稿, 2003-12-31 修回

福建省自然科学基金 (E0110002、F0210010)、高等学校博士学科点专项科研基金 (98038410)、厦门大学校级自选课题基金资助项目
通讯联系人: 詹梦熊, 男, 1938 年生, 教授; E-mail: zywu@jingxian.xmu.edu.cn; 研究方向: 功能配位化学

除 O_2 后,加入烧瓶中。80 $^{\circ}C$ 缓慢滴加 10 mL 溶有 5.4 mg 硼氢化钾的甲醇溶液,连续搅拌 3 h,得黄棕色溶液。在 N_2 气保护下将溶液加热浓缩至 20 mL,冷却后加入 30 mL 正己烷,产生黄褐色沉淀物。沉淀物经正己烷多次洗涤,用甲苯重结晶,真空干燥后得黑褐色粉末,产率(按 C_{60} 计)81.3%,产物在 N_2 气氛下保存。元素分析值(计算值)/%:C 78.82(79.41),H 1.44(1.23)。

1.3 循环伏安分析

三室电解槽,辅助电极为 Pt 丝,工作电极为 Pt 片(1 cm^2),经新鲜重铬酸钾溶液浸泡 1 h 后,用二次蒸馏水洗涤并烘干后再用重蒸 CH_2Cl_2 淋洗,烘干后使用。参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。

在含 0.1 mol/L 的 TBABF₄ 支持电解质(V (甲苯): V (乙腈)=3:1 的混合溶剂)中通 N_2 气除 O_2 ,15 min 后进行电位扫描,扫描速率为 200 mV/s。加入被测物,搅拌使之充分溶解,通 N_2 气除 O_2 ,15 min 后再一次进行电位扫描。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 谱和 IR 谱分析

与 C_{60} 和 $Ru(OCOCF_3)_2(CO)(PPh_3)_2$ 相比,配合物的 UV-Vis 谱出现 410 nm 处键合后 C_{60} 中 π 电子的 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁吸收峰,因为自由 C_{60} 中该跃迁为禁阻跃迁,所以不出现该吸收峰。当 C_{60} 打开富电子区的 C=C 双键(六元环与六元环之间)与中心金属钌形成配合物后,对称性降低,该跃迁变为允许跃迁。

配合物 $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 的红外光谱如图 1 所示。从图中可以看出,527、577、1 183 和 1 427 cm^{-1} 处为 C_{60} 吸收峰,其中自由 C_{60} 在 1 427 cm^{-1} 处 $\nu_{C=C}$ 的吸收峰向高波方向移至 1 437 cm^{-1} 处,这是因为形成配合物后, C_{60} 在向中心金属钌提供配位电子对的同时 π^* 轨道接受了由中心金属反馈的电子,电子密度上升。1 970 cm^{-1} 处吸收峰为配体 CO 的 ν_{CO} 谱带,其吸收峰强度较母体配合物小。反应后配体 CF_3COO^- 的 $\nu_{C=O}$ 及 ν_{C-O} 分别向高波数移动了 8 cm^{-1} 和 7 cm^{-1} ,说明生成配合物后 C_{60} 大 π 电子通过中心金属钌的 d 轨道与配体 PPh_3 、 CF_3COO^- 发生分子内超共轭,使 CF_3COO^- 上 C=O 键及 C—O 的电子云密度增大。694 cm^{-1} 处的吸收峰为 C_{60} 与 Ru 形成的配位键 C—Ru 振动,说明反应生成了目标产物。另外, C_{60} 配位的结果还使反应物 $Ru(OCOCF_3)_2(CO)-(PPh_3)_2$ 在 3 057、2 923、2 853 及 724 cm^{-1} 处单取代苯环上的 $\nu_{C=C}$ 及 ν_{C-H} 振动吸收峰发生移动,发生还原取代反应后 PPh_3 的电子密度发生了变化。

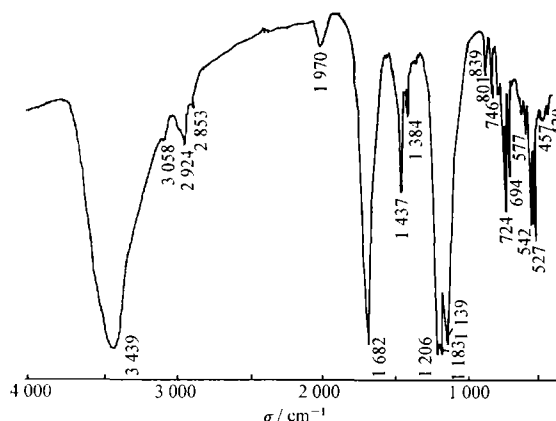


图1 $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$

2.2 XPS 谱和 ^{13}C NMR 谱分析

测得产物 $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 及反应物 $Ru(OCOCF_3)_2(CO)(PPh_3)_2$ 中心金属 $Ru_{3d5/2}$ 的 XPS 能谱谱峰分别在 281.3 和 281.7 eV 处,由此可推知,二者的中心金属钌呈 0 ~ +3 价。产物中 Ru 的电子密度比反应物中 Ru 的电子密度略高,这是因为此反应为还原取代反应,反应后中心金属 Ru(II) 被硼氢化钾所还原,部分 CF_3COO^- 及 PPh_3 被 C_{60} 取代的缘故。产物与反应物的 $Ru_{4d5/2}$ 的 XPS 值相差不大,说明产物钌价态与反应物接近,应介于 +1 ~ +2 之间,而 C_{60} 由于接受了钌的反馈电子, π 电子云密度升高, C_{60} 呈负电性,产物电荷分布应为 $C_{60}^{8-}Ru^{1+\delta}(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 。

^{13}C NMR 结果如图 2。图中可见, δ 142.9 是 C_{60} 特征化学位移, δ 128.9、128.1 和 125.2 是配体三苯基膦中 C 的特征位移, δ 76.7 为 C_{60} 与金属相连的 C(sp^3) 的位移峰, δ 77.3 为 CF_3 —中 C 位移,由于 C_{60} 与中心离子形成 σ - π 配位键, C_{60} 上 2 个与 Ru 相连的 C 原子由原来的 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化,化学环境发

生较大的改变,其化学位移向高场移至 δ 76.7 处。

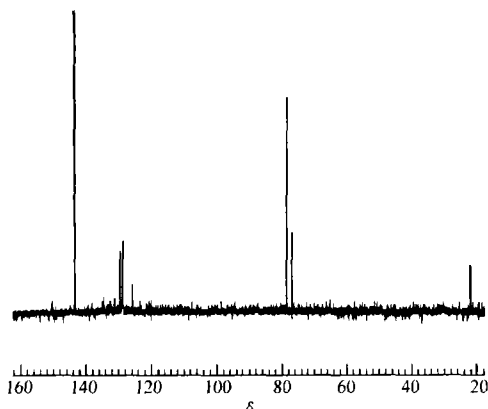


图2 $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 的 ^{13}C 核磁共振谱

Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$

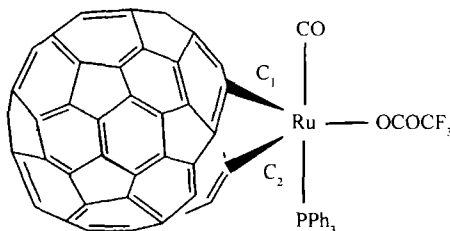


图3 $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 结构图

Fig. 3 Structure diagram of $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$

根据以上分析推测产物结构如图3。图中可见,中心金属钌是五配位,配体 CO 、 PPh_3 及 $OCOCF_3^-$ 各占据1个配位位置, Ru 与 C_{60} 以 η^2 形式配位,即 C_{60} 上的 $C=C$ 双键(六元环与六元环之间)象烯类那样与 Ru 以 $\sigma-\pi$ 键合, $C=C$ 双键的2个端点(C_1 、 C_2)占据2个配位位置,形成以 C_1 、 C_2 、 $OCOCF_3^-$ 为平面, CO 、 PPh_3 为轴向的稳定三角双锥结构。

2.3 循环伏安分析

产物及 C_{60} 的循环伏安曲线均出现3对可逆氧化还原峰,产物的3个还原电位分别为 $E_{P(1)}^R = -0.285$ V、 $E_{P(2)}^R = -0.810$ V、 $E_{P(3)}^R = -1.328$ V,与 C_{60} 的3个还原峰电位(分别为 $E_{C(1)}^R = -0.245$ V、 $E_{C(2)}^R = -0.612$ V、 $E_{C(3)}^R = -1.127$ V)相比,分别向负电位方向移动了0.04、0.198和0.199 V。这是由于 C_{60} 与 $Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 形成配合物后, Ru 的 d 轨道电子与 C_{60} 反键 π^* 轨道形成反馈配键,提高了 C_{60} 的 LUMO 轨道的能量,使 C_{60} 的电子亲和势降低。因此,配合物中 C_{60} 的还原峰电位向负方向移动。可见形成配合物后, C_{60} 上的电子密度增大,电子在整个分子上的流动性增大。因此,这种配合物将可能具有优良的光电转化性能和催化性能。

2.4 热分析

产物的热重-差热曲线如图4。图中可见,从室温至223 $^{\circ}C$,样品无失重,223~412 $^{\circ}C$ 质量损失约13%,并伴有放热,其中223~271 $^{\circ}C$ 失重趋势较大,质量损失约5%,271~412 $^{\circ}C$ 失重趋势减缓。此期间相当于分解产物的燃烧及 C_{60} 与氧结合成氧-碳键,质量损失约8%,412~699 $^{\circ}C$ 间的失重率最大,质量损失约83%,并出现1个大的放热峰,此为 C_{60} 氧化成 CO 和 CO_2 逸出,比纯 C_{60} 氧化成 CO 和 CO_2 的起始分解温度下降了76 $^{\circ}C$,这可能是由于配合物中的金属钌起到催化氧化作用,从而降低了 C_{60} 的氧化温度所致,残留物约为4.5%。

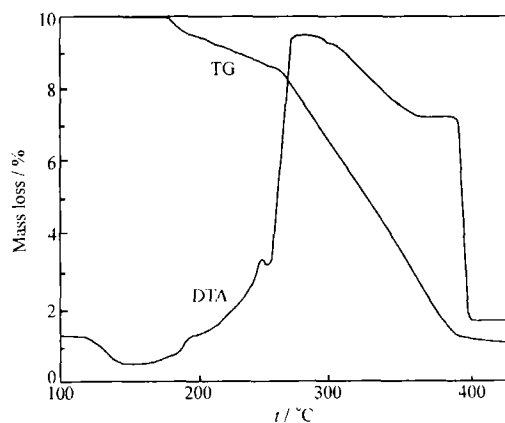


图4 $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$ 热分析曲线

Fig. 4 TG-DTA curves of $C_{60}Ru(OCOCF_3)(CO)(PPh_3)$

参 考 文 献

- 1 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, (19):5

- 2 Usatov A V, Martynova E V, Neretin I S, *et al.* *European J Inorganic Chem*[J], 2003, (11): 2 041
- 3 Xie X J, Jin X L, Tang K L. *Transition Metal Chem*[J], 2003, 28(7): 741
- 4 YANG Sen-Gen(杨森根), ZHUANG Yan(庄焱), CHENG Da-Dian(程大典), *et al.* *Chemistry*(化学通报)[J], 1998, (4): 36
- 5 Osbaldiston R J C, Markel E J. *J Mole Cataly*[J], 1994, 81: 106
- 6 FANG Peng-Fei(方鹏飞), HUANG Chi(黄弛), GONG Shu-Ling(龚淑玲), *et al.* *J Mole Catal*(分子催化)[J], 2002, 16(2): 147
- 7 LIU Ye(刘晔), ZHAO Zhuan-Yun(赵转云), LIU Sheng-Ming(刘省明). *J Molecular Catalysis*(分子催化)[J], 1996, 10(4): 257
- 8 Parshall G W, Auth(著). MA Wei(马维), PAN Pin-San(潘品三), XIONG Zhe-Kai(熊哲垠), *et al.*, Trans(译). *Inorganic Synthesis*(无机合成)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), (a) 1986: 15, 48; (b) 1986: 17, 139

Synthesis and Characterization of Complex $C_{60} Ru(OCOFC_3)(CO)(PPh_3)$

WU Zhen-Yi, LI Bin, YANG Sen-Gen, LIN Yong-Sheng, CHENG Da-Dian, ZHAN Meng-Xiong*
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Fullerene complex $C_{60} Ru(OCOFC_3)(CO)(PPh_3)$ was prepared by reduction-substitution reaction of C_{60} with $Ru(OCOFC_3)_2(CO)(PPh_3)_2$ under nitrogen atmosphere and refluxing, and the complex was characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-vis, ^{13}C NMR and XPS. The results showed that in complex each moiety of PPh_3 , $OCOFC_3$, and CO takes one coordination site from the central metal, and C_{60} takes the two remaining sites in σ - π back-bonding. The redox experiments of the complex indicated the reduction potential of the complex was more negative than that of the pure C_{60} .

Keywords fullerene, ruthenium complex, cyclic voltammetry