



C₆₀RuH₂(CO)(PPh₃)配合物的合成和氧化还原性能研究

吴振奕* 林永生 程大典 杨森根 詹梦熊

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 富勒烯 钌配合物 循环伏安

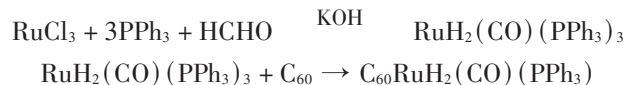
分类号: O613.71 O614.82+1

自从1985年Kroto等人^[1]发现C₆₀等碳原子簇以来,在化学、物理以及材料科学掀起了富勒烯的研究热潮^[2]。目前富勒烯配合物的制备及其性质的研究是富勒烯化学最为活跃的研究领域之一^[3~5],人们正致力于探索富勒烯各类衍生物的结构与性质之间的依赖关系,以期合成出具有特殊性能的富勒烯配合物,为富勒烯的实际开发应用奠定基础。本文合成表征了C₆₀RuH₂(CO)(PPh₃)配合物,研究了其氧化还原特性。

1 实验部分

1.1 C₆₀RuH₂(CO)(PPh₃)的合成

合成按下列反应进行:



具体操作如下:

RuH₂(CO)(PPh₃)₃按文献^[6]方法合成,产物为红褐色晶体。

称取110.0mg RuH₂(CO)(PPh₃)₃于圆底烧瓶中,利用抽真空装置用高纯氮冲洗装置数次,在保持氮气正压的情况下加入20mL甲苯,电磁搅拌使RuH₂(CO)(PPh₃)₃完全溶解,将溶有72mg C₆₀的甲苯溶液300mL倾入滴液漏斗中,鼓氮除氧后,将溶液加入烧瓶中,连续搅拌4小时,得到墨绿色溶液,在氮气保护下把溶液加热浓缩至20mL,冷却后加入30mL正己烷,有墨绿色沉淀产生,沉淀经正己烷多次洗涤,用甲苯重结晶。真空干燥后得墨绿色粉末。产物在氮气下保存。与固态相比,产物于溶液状态比于固态更易于被氧化,其甲苯溶液暴露于大气中2~3h后由墨绿色变为棕色。

1.2 产物的表征

以甲苯为溶剂,在岛津UV-240型紫外可见分光光度计上分别测得C₆₀、RuH₂(CO)(PPh₃)₃及产物的紫外可见光谱(图1)。以KBr压片法在Nicolet AVATAR FT-IR 360型红外分光光谱仪上分别测得C₆₀、RuH₂(CO)(PPh₃)₃及产物的红外光谱(图2)。采用Carlo Erba-1110型元素分析

收稿日期 2001-04-24。收修改稿日期: 2001-07-25。

福建省自然科学基金,厦门大学校级自选课题基金资助课题。

* 通讯联系人。E-mail: zywu@jingxian.xmu.edu.cn

第一作者: 吴振奕,男,33岁,讲师,研究方向:富勒烯衍生物合成及性能研究。

仪对产物进行元素分析。光电子能谱在 VG ESCAB MK-II 能谱仪上测得。

1.3 循环伏安研究

1.3.1 仪器和试剂

电化学仪器: XHD-II 型恒电位仪; LYZ-240 型函数记录仪。

试剂: 采用的溶剂为甲苯和乙腈, 二者经重蒸并分别收集 110.6℃ 和 81.5℃ 的馏份; 四氟硼酸四丁基氨 (TBABF₄) 由 A. R. 级的氟硼酸和四丁基氢氧化胺中和后经两次重结晶得到; 高纯氮。

1.3.2 电极及电解槽

电极: 辅助电极为 Pt 丝, 工作电极为 Pt 片 (1cm²), 电极使用前先浸泡在新配制的重铬酸钾溶液中 1 小时, 用二次蒸馏水洗涤并烘干后再用重蒸过的 CH₂Cl₂ 淋洗, 烘干。参比电极为饱和甘汞电极 (S. C. E.)。

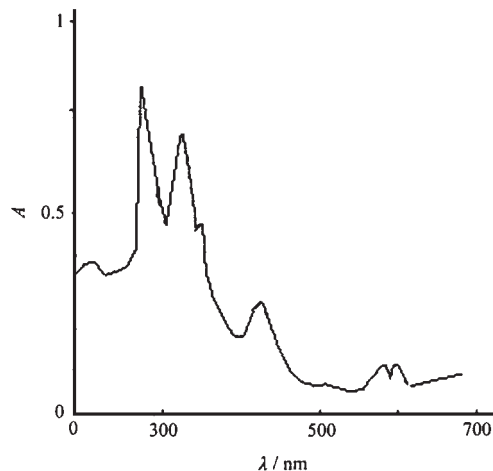


图 1 C₆₀RuH₂(CO)(PPh₃) 电子光谱

Fig. 1 Electronic spectrum for C₆₀RuH₂(CO)(PPh₃)

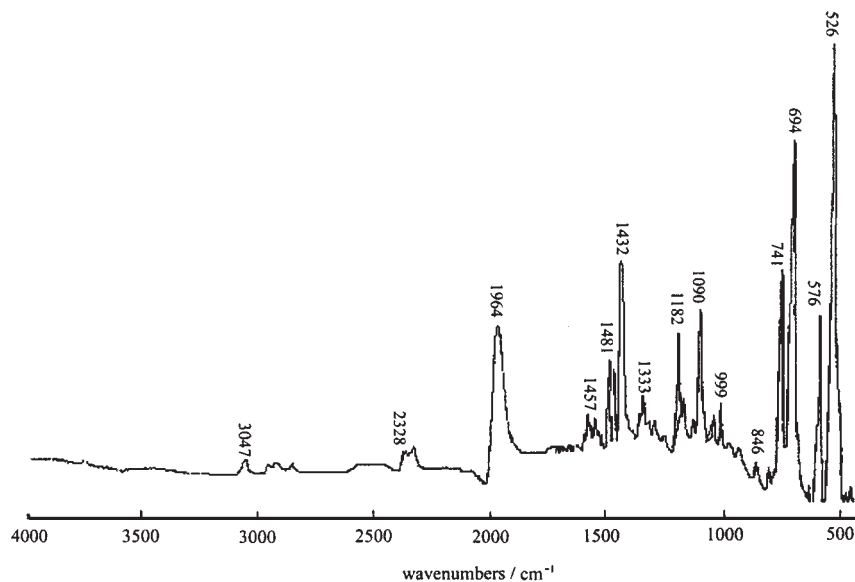


图 2 C₆₀RuH₂(CO)(PPh₃) 红外光谱

Fig. 2 IR spectrum for C₆₀RuH₂(CO)(PPh₃)

电解槽为普通三室电解槽。

1.3.3 循环伏安研究

在含 0.1mol · L⁻¹ 的 TBABF₄ 支持电解质的甲苯/乙腈混合溶剂 (体积比: 甲苯: 乙腈 = 3:1) 中通氮气除氧 15 分钟后进行电位扫描, 扫描速度为 200mV · s⁻¹。加入被测物, 电磁搅拌使之充分溶解, 通氮除氧 15 分钟后再一次进行电位扫描。

2 结果与讨论

2.1 合成反应机理

本文合成过程属于取代反应, 与 Fagan 等人^[7]利用 C_{60} 取代 $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 中 C_2H_4 生成 $C_{60}Pt(PPh_3)_2$ 的过程相比本反应更易于进行, 这是因为本反应的反应物为稳定性较差的非 η^2 型配合物, 经取代反应后生成的产物为具有较高稳定性的 η^2 型配合物。反应时 C_{60} 是以富电子区的 $C=C$ 双键(6 元环与 6 元环之间)接近 $RuH_2(CO)(PPh_3)_2$ 的中心金属 Ru 并提供电子给 Ru 形成 σ 配键, 此时由于 $RuH_2(CO)(PPh_3)_2$ 中聚集过多的负电荷, 拉长并削弱了 $Ru \leftarrow PPh_3$ 配键, 形成中间过度态 $[C_{60} \cdots Ru \cdots PPh_3]^*$, 当 C_{60} 进一步接近 Ru 时, $Ru \cdots PPh_3$ 键很快断裂并离解出 PPh_3 , 此时 C_{60} 上的 $C=C$ 双键上的 π^* 轨道与 Ru 的 d 轨道发生重叠, Ru 上丰富的 d 电子反馈到 C_{60} 的 $C=C$ 键的 π^* 轨道上, 从而削弱并最终打开 $C=C$ 双键, 形成稳定的 $\sigma-\pi$ 配位键。

2.2 产物的组成与结构

产物的元素分析结果为: C 84.21%, H 1.44%, 它与理论值(C 85.0%, H 1.52%)基本一致。

C_{60} 与 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 反应生成 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 后电子光谱变化十分明显, 从图 1 可看出, 产物在可见光区有两个吸收峰, 分别在 430nm 和 580nm 处, 这是由 C_{60} 分子的 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁引起的, 这两个吸收峰在 C_{60} 电子光谱中没有出现。这是因为在单质 C_{60} 中该跃迁为跃迁禁阻, 当 C_{60} 分子打开 $C=C$ 双键与 Ru 形成 C_{60} 金属配合物后, 对称性发生了改变, 从而使该跃迁由跃迁禁阻变为跃迁允许, 证明配合物中 C_{60} 是以 η^2 形式与金属形成 $\sigma-\pi$ 配合物^[8]。

表 1 标题配合物的 FT-IR 的主要变化

Table 1 Main Changes of FT-IR for the Title Complex

$C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$	526	576	1182	1432	1964		2328	694		
$RuH_2(CO)(PPh_3)_3$					1931	2003	2360	697	518	722
C_{60}	526	575	1182	1427						
attribution			C_{60}		$\nu_{C=O}$		ν_{Ru-H}	ν_{Ru-C}		ν_{C-H}

产物 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 红外光谱中 526、576、1182、1432 cm^{-1} 等处吸收峰为 C_{60} 产生, 与纯 C_{60} 相比变化不大, 1964 cm^{-1} 处吸收峰为 $\nu_{C=O}$ 产生, 比反应物的 $\nu_{C=O}$ 吸收峰(1931 cm^{-1})高了 33 cm^{-1} , 说明在形成配合物后配体 $C=O$ 的 π 电子密度上升, 这是由于产物分子中发生了超共轭作用, 即具有大 π 电子库的 C_{60} 通过 Ru 上的 d 轨道与 CO 配体发生分子内超共轭, 从而增大了 $C=O$ 双键上 π 电子云密度。反应前后 ν_{Ru-H} 变化较大, 反应物的 ν_{Ru-H} 在 2003 cm^{-1} 处吸收消失, 2360 cm^{-1} 吸收向低波数方向移至 2328 cm^{-1} , 这是因为反应物与 C_{60} 形成 $\sigma-\pi$ 键配合物后 Ru 的 d 电子向 C_{60} 反馈, Ru 上 d 电子密度下降引起的。产物于 697 cm^{-1} 处振动吸收为 ν_{Ru-C} 产生, 与反应物 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 相比, 基本保持不变。另外, 配位的结果还使反应物 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 在 518 cm^{-1} 和 722 cm^{-1} 处单取代苯环上的 ν_{C-H} 振动吸收峰削弱并发生移动, 说明该反应为 C_{60} 取代 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 中的部分 PPh_3 的反应。

测得产物 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 及反应物 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 中心金属 $Ru_{4d5/2}$ 的 XPS 能谱谱峰位置分别在 280.3 eV 和 280.1 eV 处, 由此可推知产物中金属 Ru 的电子密度较反应配合物中的 Ru 电子密度高, 产物的中心金属呈 0 ~ +2 价 (0 价和 +2 价的 $Ru_{4d5/2}$ 能谱峰分别为 279.8 和 280.6 eV), 这是因为反应物中低价态的 Ru 与 C_{60} 形成 $\sigma-\pi$ 键配合物后, 其 d 电子向 C_{60} 反馈作用大, 从而使 Ru 呈现一定正价态, 而 C_{60} 由于接受了 Ru 的反馈电子, π 电子云密度

增大,这一点佐证了循环伏安实验结果。

2.3 产物的氧化还原特性及稳定性

C_{60} 和 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 的循环伏安曲线如图 3 所示, $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 共出现五对氧化还原峰, 其中 R_2 、 R_4 两个峰为 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 被还原为 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)^-$ 、 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)^{2-}$ 所产生的, 在逆向电位扫描中相对应的氧化峰为 O_2 、 O_4 。 R_1 、 R_3 、 R_5 三峰为 C_{60} 被还原为 C_{60}^- 、 C_{60}^{2-} 、 C_{60}^{3-} 所产生, O_1 、 O_3 、 O_5 为它们相应的氧化峰。

表 2 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 氧化还原电位

Table 2 Redox Potential of $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$

		1	2	3	4	5
$C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$	reduction potential(R)	-0.40	-0.68	-0.86	-1.13	-1.39
	oxidation potential(O)	-0.32	-0.59	-0.76	-1.05	-1.28
C_{60}	reduction potential(R')	-0.40		-0.81		-1.39
	oxidation potential(O')	-0.26		-0.71		-1.23

在 0 ~ -1.9V 电位范围内对反应物 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 进行循环伏安扫描没有出现氧化还原峰, 说明配合物 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 的还原中心是在 C_{60} 而不是在有机金属基团 $RuH_2(CO)(PPh_3)$ 。在配合物 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 溶液中, 由于存在离解-配位平衡 (平衡常数 K_0), 产生一定量 C_{60} 。当电位从 0V 向负方向进行扫描时, 溶液中游离的 C_{60} 首先被还原为 C_{60}^- (R_1)。在电位往负方向增大到 -0.68V 后, 配合物 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 获得一个电子生成 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)^-$ (R_2), 生成的配离子同时部分分解为 C_{60}^- 和 $RuH_2(CO)(PPh_3)$ (平衡常数 K_1)。继续加大负电位, C_{60}^- 进一步被还原生成 C_{60}^{2-} (R_3)。当负电位增大到 -1.13V 时, 配离子 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)^-$ 被还原为 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)^{2-}$ (R_4), 还原产物也部分发生分解 (平衡常数 K_2)。在电位负向扫描至 -1.7V 后, C_{60}^{2-} 再次被还原为 C_{60}^{3-} , 电位逆向扫描与正向扫描的情况相反, 同时相应出现了 O_5 、 O_4 、 O_3 、 O_2 、 O_1 五个氧化峰, 上述过程如下图所示:

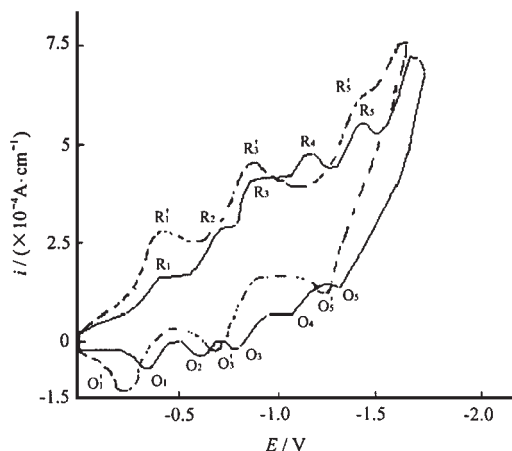
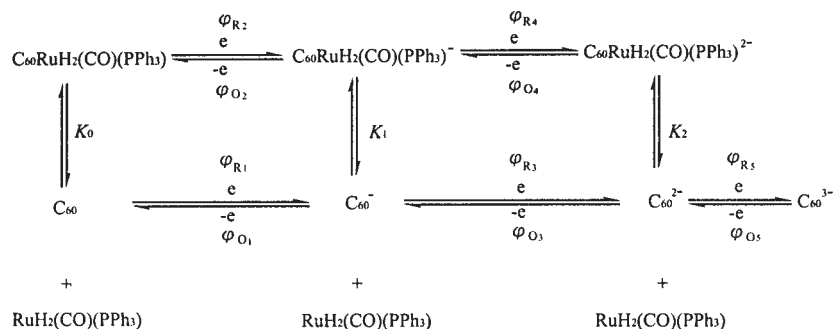


图 3 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ in CH_2Cl_2 with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ at ambient temperature



比较 R_1' 和 R_2 以及 R_3' 和 R_4 两对还原峰的电位数值可看出: 与纯 C_{60} 相比, 配合物获得电子形成 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)^-$ 、 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)^{2-}$ 的还原电位分别向负电位方向移动了 0.28V、0.32V。这是因为在配合物 $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ 中, 中心金属钌呈低价态, 其 d 电子大量反馈到 C_{60} 骨架上, 降低了作为还原中心的 C_{60} 电子亲和力, 因此形成配合物后的 C_{60} 比单纯 C_{60} 更加难以被还原, 而 C_{60} 由于接受从中心金属反馈的电子, 其 π 电子密度增大, 增大幅度较 Zanello 等人^[5]报道的同类配合物 (还原电位负移 0.15V) 大, 因此此配合物分子中电子流动性更大, 这一性质使产物可能成为优良的催化剂及光电转化材料。

参 考 文 献

- [1] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al *Nature*, **1985**, **318**, 162.
- [2] LIN Yong-Sheng(林永生), WU Zhen-Yi(吴振奕), ZHAN Meng-Xiong(詹梦熊) et al *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1996**, (9), 5.
- [3] Sulman E., Matveeva V., Semagina N. et al *Journal of Molecular Catalysis A- Chemical*, **1999**, **146**(1~2), 257.
- [4] Muraoka T., Asaji H., Yamamoto Y. et al *Chemical Communications*, **2000**, **3**, 199.
- [5] Zanello P., Laschi F., Cinquantini A. et al *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, **6**, 1434.
- [6] CHEN Shou-Shan(陈寿山), ZHANG Zheng-Zhi(张政之), WANG Xu-Kun(王序昆) et al *Handbook of Synthesis of Metallo-organic Compounds(金属有机化合物合成手册)*, Beijing: Chem. Industry Press, **1986**, p58.
- [7] Fagan P. J., Calabrese J. C., Malone B. *Science*, **1991**, **252**, 1160.
- [8] Ishii Y., Hoshi H., Hidai M. *Chem. Lett.*, **1994**, 801.

Synthesis and Redox Properties Study of $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ Complex

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

The fullerene complex, $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$, has been prepared and characterized by elemental analyses, IR and electronic spectra. In addition, the redox property of the complex has been studied by cyclic voltammetry. The results show that the reduction potential of $C_{60}RuH_2(CO)(PPh_3)$ is more negative than that of C_{60} . Meanwhile, with the extent of the complex reduction get to increase the stability of the complex ion is on the decrease.

Keywords: fullerene ruthenium complex cyclic voltammetry