

二(1-环戊烯基环戊二烯基)四羰基二钌(I)的合成与晶体结构

马志宏^{1,2} 刘晓焕¹ 林丽枝³ 韩占刚¹ 郑学忠¹ 林 进^{*,1}

(¹ 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

(² 河北医科大学基础医学院, 石家庄 050017)

(³ 华北制药康欣有限公司, 石家庄 050015)

摘要: 由 6,6-四亚甲基富烯与 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 在二甲苯中加热回流, 合成了一个新的双核配合物 $(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{11})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ 。通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱对其结构进行了表征, 用 X 射线单晶衍射法测定了配合物的结构, 结果表明: 晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=0.641\,57(19)$ nm, $b=0.761\,3(2)$ nm, $c=1.192\,4(3)$ nm, $\alpha=89.973(4)^\circ$, $\beta=87.143(4)^\circ$, $\gamma=69.666(4)^\circ$, $V=0.545\,3(3)$ nm³, $D_c=1.756$ g·cm⁻³, $\mu=1.412$ mm⁻¹, $F(000)=286$, $Z=1$, $R_1=0.024\,0$, $wR_2=0.066\,7$ 。晶体结构表明 6,6-四亚甲基富烯在反应过程中发生了双键的异构。CCDC: 748430。

关键词: 羰基钌; 富烯; 二聚物; 晶体结构; X 射线衍射

中图分类号: O614.82¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)05-0913-04

Synthesis and Crystal Structure of Di(1-cyclopentenylcyclopentadienyl) Tetracarbonyl Diruthenium(I)

MA Zhi-Hong^{1,2} LIU Xiao-Huan² LIN Li-Zhi³ HAN Zhan-Gang¹ ZHENG Xue-Zhong¹ LIN Jin^{*,1}

(¹ College of Chemistry & Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

(² College of Basic Medicine, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China)

(³ North China Pharmaceutical Kangxin Co., Ltd, Shijiazhuang 050015, China)

Abstract: 6,6-Tetramethylenefulvene reacted with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in refluxing xylene to give the new dinuclear complex $(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{11})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$. Its molecular structure was characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR. X-ray crystallography of the compound reveals that it belongs to triclinic system $P\bar{1}$ space group, with $a=0.641\,57(19)$ nm, $b=0.761\,3(2)$ nm, $c=1.192\,4(3)$ nm, $\alpha=89.973(4)^\circ$, $\beta=87.143(4)^\circ$, $\gamma=69.666(4)^\circ$, $V=0.545\,3(3)$ nm³, $D_c=1.756$ g·cm⁻³, $\mu=1.412$ mm⁻¹, $F(000)=286$, $Z=1$, $R_1=0.024\,0$, $wR_2=0.066\,7$. Its crystal structure shows that the 6,6-tetramethylenefulvene undergoes double-bond isomerization in the reaction. CCDC: 748430.

Key words: ruthenium carbonyl; fulvene; dimer; crystal structure; X-ray diffraction

富烯与金属羰基化合物的反应引起了人们的广泛关注, 源于富烯是制备活泼茂金属催化剂的高效多功能原料。人们已经由富烯制备出了各种各样的烯烃聚合催化剂, 如 6,6-二甲基富烯和 6-甲基氨基富烯^[1-4]。富烯分子中存在一个环外双键和 2 个环

内双键, 因此它可以与过渡金属中心发生 $\eta^1, \eta^5, \eta^3, \eta^5$ ^[5-10] 和 η^2, η^4 ^[11-12] 等配位模式。基于这一特点使它成为了金属有机化学中研究的一大亮点^[13]。目前, 对于富烯桥连双核化合物和单核化合物的研究较多^[6-7, 14], 但是富烯与金属羰基化合物反应生成只以

收稿日期: 2010-10-11。收修稿日期: 2010-12-09。

河北省自然科学基金(No.B2008000150)、河北师范大学博士启动基金(No.L2005B18)和河北师范大学重点基金(No.L2009Z06)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: linjin64@126.com

η^5 配位配合物的报道却很少。因此, 本文研究了 6,6-四亚甲基富烯与 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 的反应, 合成了一个新的配合物并用 X-射线单晶衍射法确定了其结构, 并且 6,6-四亚甲基富烯在反应过程中发生了环外双键的异构化。本文报道该配合物($\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{11}$) $_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ 的合成及晶体结构。

1 实验部分

本研究所描述的实验均采用 Schlenk 实验技术, 在氩气保护和严格的无水无氧条件下进行。

1.1 试剂和仪器

所用溶剂二甲苯和正己烷使用前在氩气保护下, 经 Na-二苯甲酮回流蒸馏; CH_2Cl_2 经 P_2O_5 干燥后重蒸。测试仪器为: X-4 数字显示型熔点仪(温度计未校正); VarioEL III 型元素分析仪; Bruker AV 500 型核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂; Bruker Smart Apex II CCD 型 X 射线单晶衍射仪; FTIR-8900 型红外光谱仪, KBr 压片。

1.2 配合物的合成

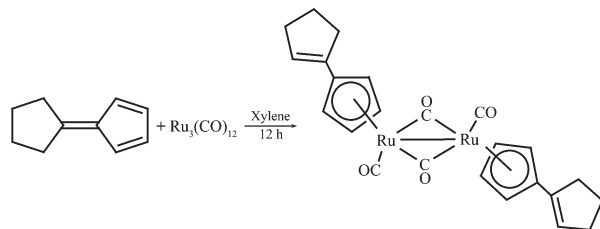
1.2.1 配体 6,6-四亚甲基富烯($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$)的制备

参照文献^[5]中的方法制备。以甲醇为反应溶剂, 四氢吡咯作催化剂, 环戊二烯与环戊烯酮在冰浴下反应, 反应完毕后加入蒸馏水分层, 乙醚萃取有机层, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏, 收集 133 Pa 62~64 $^{\circ}\text{C}$ 的馏分, 得到黄色油状液体, 产率 29.9%。

1.2.2 配合物 $[(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{11})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2]$ 的合成

在 100 mL 装有搅拌、冷凝和保护气装置的两口瓶中加入配体 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (0.19 g, 1.41 mmol)、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.3 g, 0.47 mmol) 和 30 mL 二甲苯, 氩气保护下加热回流 12 h, TLC 监测反应进程(Scheme 1)。将反应混合物冷却至室温, 减压除去溶剂得一橙红色固

体, 二氯甲烷溶解, 过中性氧化铝柱, 用二氯甲烷-石油醚(1:2, V:V)淋洗, 得一橙红色带, 减压除去溶剂, 得橙红色结晶固体 0.017 g, 产率为 17.5%。m.p. 126~127 $^{\circ}\text{C}$ 。Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ru}_2$ (%): C 49.82; H 4.18。Found (%): C 49.85; H 4.20。 ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 1.65~1.75(m, 12H, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 4.94(s, 4H, C_3H_4), 5.90(s, 4H, C_3H_4), 5.19(t, $J=2.0$ Hz, 2H, CH); IR(KBr) ν : 1 938, 1 763 cm^{-1} 。



Scheme 1

1.2.3 配合物单晶的培养及晶体结构的测定

将配合物于室温溶解在二氯甲烷-正己烷的混合溶剂中, 在室温下缓慢挥发溶剂, 10 d 左右在溶液中出现橙红色块状晶体, 将之分离并保存在氩气的氛围下。

选取尺寸为 0.18 mm×0.12 mm×0.08 mm 的单晶, 在 273(2) K 下, 于 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪上用石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073$ nm) 收集数据, 采用 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描方式在 $1.71^{\circ}\leq\theta\leq 25.05^{\circ}$ 范围内共收集 2 880 个衍射点, 其中用于数据修正的独立衍射点 1 918 个($R_{\text{int}}=0.016\ 6$), 全部数据经过 multi-scan 吸收校正。结构采用 SHELXTL 程序用直接法解析, 全矩阵最小二乘法精修。表 1 给出配合物的晶体学数据。

CCDC: 748430。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ru}_2$	$\beta / (^{\circ})$	87.143(4)
Formula weight	576.56	$\gamma / (^{\circ})$	69.666(4)
T / K	273(2)	V / nm^3	0.545 3(3)
Wavelength / nm	0.071 073	Z	1
Crystal system	Triclinic	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.756
Space group	$P\bar{1}$	μ / mm^{-1}	1.412
a / nm	0.641 57(19)	$F(000)$	286
b / nm	0.761 3(2)	Crystal size / mm	0.18×0.12×0.08
c / nm	1.192 4(3)	θ range for data collection / $(^{\circ})$	1.71 to 25.05
$\alpha / (^{\circ})$	89.973(4)	Limiting indices	$-7\leq h\leq 6, -9\leq k\leq 9, -11\leq l\leq 14$

续表 1

Reflections collected / unique (R_{int})	2 880 / 1 918 (0.016 6)	Data / restraints / parameters	1 918 / 0 / 136
Completeness to $\theta=25.05^\circ$ / %	99	Goodness of fit on F^2	1.035
Absorption correction	Multi-scan	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.0240$, $wR_2=0.0667$
Max. and min. transmission	0.8954 and 0.7852	R indices (all data)	$R_1=0.0246$, $wR_2=0.0673$
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Largest diff. peak and hole / ($e\cdot\text{nm}^{-3}$)	720 and -758

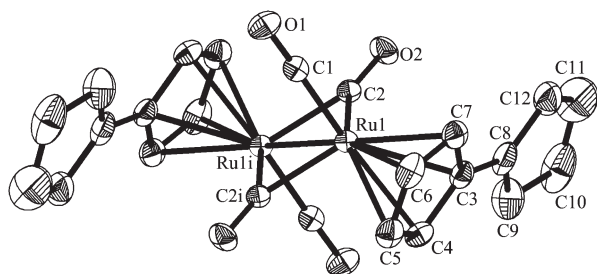
2 结果与讨论

2.1 配合物的波谱分析

配合物的核磁共振氢谱在 δ 4.94、5.90 处出现了环戊二烯基上质子特征吸收峰,在 δ 5.19 处出现了环戊烯双键上质子特征吸收峰。在配合物的红外谱图中,1 938 cm^{-1} 处有强的端羰基吸收峰,1 763 cm^{-1} 出现了强的桥羰基的吸收峰。核磁共振氢谱、红外光谱和 X 衍射所得结论一致。

2.2 配合物的晶体结构分析

配合物的分子结构示于图 1, 部分键长和主要的键角列于表 2。



Symmetry code: $-x+1, -y, -z+2$; displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) for the title complex

Ru(1)-Ru(1i)	0.273 46(7)	Ru(1)-C(5)	0.226 0(3)	C(9)-C(10)	0.149 7(6)
Ru(1)-C(1)	0.186 1(3)	Ru(1)-C(6)	0.223 0(3)	C(10)-C(11)	0.148 2(9)
Ru(1)-C(2)	0.203 3(3)	Ru(1)-C(7)	0.225 6(3)	C(11)-C(12)	0.152 2(7)
Ru(1)-C(3)	0.232 6(3)	C(3)-C(8)	0.146 4(4)	C(8)-C(12)	0.142 8(6)
Ru(1)-C(4)	0.227 8(3)	C(8)-C(9)	0.138 6(6)		
C(1)-Ru(1)-Ru(1i)	91.97(9)	C(2i)-Ru(1)-Ru(1i)	47.72(7)	C(2i)-Ru(1)-C(5)	89.92(12)
C(1)-Ru(1)-C(2)	90.68(11)	C(2)-Ru(1)-Ru(1i)	47.83(8)	Ru(1)-C(2)-Ru(1i)	84.45(10)
C(1)-Ru(1)-C(2i)	91.96(11)	C(2i)-Ru(1)-C(3)	128.45(11)		

Symmetry code: i: $-x+1, -y, -z+2$.

参考文献:

[1] Herrmann G S, Alt H G, Rausch M D. *J. Organomet. Chem.*,

X-射线衍射结果表明:配合物的结构是反式的,分子中存在 2 个桥羰基和 2 个端羰基。2 个 Ru 原子均以 η^5 模式和配体中的环戊二烯基进行了配位,配体中的环外双键没有参与配位。2 个 Ru 原子之间通过单键相连,每个 Ru 原子都连有 2 个桥羰基和 1 个端羰基。分子中的 2 个茂环是平行的,金属原子 Ru 到茂环中心质点的距离为 0.192 4 nm。Ru-Ru 之间的键长为 0.273 46(7) nm,与类似的环戊二烯环上无取代基的化合物 *trans*-[(η^5 -C₅H₅)Ru(CO)(μ -CO)]₂ (0.273 5(2) nm)^[16] 的 Ru-Ru 键的键长非常接近;比以 η^1, η^5 模式配位的富烯桥连 Ru-Ru 键化合物的键长要短许多,如 (η^1, η^5 -CPh₂C₃H₄)Ru₂(CO)₅(SbPh₃) (0.281 6(1) nm)^[7]、(η^1, η^5 -CH₂C₅Me₄)Ru₂(CO)₆ (0.281 3(1) nm)^[14a],说明桥的存在会直接影响到分子中的 Ru-Ru 键的键长。从配合物的晶体数据中可以知道 C(8)-C(9)的键长为 0.138 6(6) nm,非常接近标准的 C=C(0.133 7 nm)的键长,C(3)-C(8)、C(8)-C(12)的键长分别为 0.146 4(4) nm 和 0.142 8(6) nm,比标准的 C-C 单键(0.153 4 nm)的键长要短,但却比标准的 C=C(0.133 7 nm)的键长要长,这说明 C(8)-C(9)是双键,C(3)-C(8)、C(8)-C(12)均为单键。这充分表明了反应过程中,环外双键发生了迁移。

1991,401:C5-C9

[2] Razavi A, Ferrara J. *J. Organomet. Chem.*, **1992**,435:299-310

[3] Alt H G, Jung M, Milius W. *J. Organomet. Chem.*, **1998**,558:

- 111-121
- [4] Kotov V V, Frhlich R, Kehr G, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2003**,**676**:1-7
- [5] Weiss E, Hubel W. *Chem. Ber.*, **1962**,**95**:1186-1196
- [6] Behrens U, Weiss E. *J. Organomet. Ghem.*, **1975**,**96**:435-450
- [7] Tfke S, Haupt E T K, Behrens U. *Chem. Ber.*, **1986**,**119**:96-106
- [8] Bottomley F, Lin I J B, White P S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**:703-704
- [9] Einstein F W B, Jones R H, Zhang X H, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**:1424-1426
- [10] Blake A J, Dyson P J, Johnson B F G, et al. *Organometallics*, **1995**,**14**:4199-4208
- [11] Barlow S, Cowley A, Green J C, et al. *Organometallics*, **2001**, **20**:5351-5359
- [12] Gemel C, Mereiter K, Schmid R, et al. *Organometallics*, **1997**, **16**:5601-5603
- [13](a) Christofides A, Howard J A K, Spencer J L, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1982**,**232**:279-292
(b) Edelmann F, Behrens U. *J. Organomet. Chem.*, **1977**,**134**: 31-36
- [14](a) Hashimoto H, Tobit H, Ogino H. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, **350**:347-354
(b) Hashimoto H, Tobit H, Ogino H. *Organometallics*, **1993**, **12**:2182-2187
(c) Edelmann F T. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:899-902
(d) Barlow S, Cowley A, Green J C, et al. *Organometallics*, **2001**, **20**:5351-5359
(e) Fischer J M, Piers W E, Jr V G Y. *Organometallics*, **1996**, **15**:2410-2412
(f) Glueck D S, Bergman R G. *Organometallics*, **1990**,**9**:2862-2863
(g) Rau D, Behrens U. *J. Organomet. Chem.*, **1990**,**387**:219-231
(h) Straus D A, Zhang C, Tilley T D. *J. Organomet. Chem.*, **1989**,**369**:C13-C17
- [15] CHEN Shou-Shan(陈寿山). *J. Hebei Univ. Sci. Technol. (Hebei Gongshang Xueyuan Xuebao)*, **1987**,**1**:89-93
- [16] Mills O S, Nice J P. *J. Organomet. Chem.*, **1967**,**9**:339-344