

氯桥钌配位聚合物 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 的合成及表征

晏彩先, 李 杰, 姜 婧, 陈家林, 刘伟平, 常桥稳*

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 对一步反应合成二氯(五甲基环戊二烯基)合钌(III)聚合物 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 的方法进行改进, 将原料中水合三氯化钌与配体的摩尔比调整为 1:1.66, 采用氩气保护的无水无氧制备装置, 产率达到 80%。元素分析、红外光谱(IR)、核磁共振(1H -NMR)的表征结果证实了目标产物结构。

关键词: 有机金属配合物; 二氯(五甲基环戊二烯基)合钌(III)聚合物; 合成; 结构

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0120-04

Synthesis and Characterization of Chloride-bridged Ruthenium $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ Polymer

YAN Caixian, LI Jie, JIANG Jing, CHEN Jialin, LIU Weiping, CHANG Qiaowen*

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ has been synthesized through one-step reaction. Preparation method has been improved and optimized, thus the productivity was up to 80%, which was higher than reported values of literature. Structure of the complexes have been represented by the structural analytical methods like elemental analysis, IR, 1H -NMR, then their chemical construction were confirmed finally.

Key words: organometallic complex; dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(III) polymer; synthesis; structure

铂族金属包括钌、铑、钯、铱、锇、铼共 6 个元素, 因具有独特的 d 电子构型, 可形成一类特殊结构的有机金属配合物, 如低价态铂族金属的三苯基膦、羧酸、羰基等配位化合物等, 可作为铂族金属均相催化剂。铂族金属均相催化剂分散度高, 结构明确, 活性中心均一, 具有适用温度范围广, 反应条件温和, 催化活性高, 化学区域和立体选择性高等优点, 在精细化工、生物制药等行业的化学合成上有重要的应用, 是目前铂族金属应用研究的热点之一^[1-3]。

相对于钯、铑、铱均相催化剂^[4], 钌的均相催化配合物研究报道较少。钌的 π -烯烃配合物对均相催化反应有着广泛的催化应用, 如烷基化反应、环反应、氢化还原反应等。同时, 钌的均相催化配合

物具有高催化活性和高选择性, 钌的价格相对又低廉, 在有机合成反应中(如 Caltiva 法生产醋酸)已替代铑均相催化剂在工业上得到应用。二氯(五甲基环戊二烯基)合钌(III)聚合物 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 是一种典型的 π -烯烃配合物, 由于五甲基环戊二烯配体对钌中心供电子作用促进了氧化成环, 同时空间位阻较大的五甲基环戊二烯配体造成配位阻力, 有助于位置选择性和控制化学, 使得这类催化剂获得广泛关注^[5-6]。该聚合物具有适用底物范围广、原料易得、对映选择性高的优点, 是烷基化反应、氢化反应、氧化反应和环加成反应的一类重要中间体和催化剂。尤其是使用五甲基环戊二烯钌的络合物为二环庚二烯(NBD)与烯烃、炔烃的[2+2]和[2+2+2]Homo Diels-Alder 的环加成反应, 提供了温和的催化反应

收稿日期: 2016-08-16

基金项目: 云南省省院省校科技合作项目(2015IB019)、昆明市科技计划项目(2016-1-G-03331)。

第一作者: 晏彩先, 女, 助理工程师, 研究方向: 贵金属有机化合物合成。E-mail: ycx19860706@163.com

*通讯作者: 常桥稳, 男, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属化学材料合成。E-mail: changqiaowen@126.com

途径, 对选择性的化具有重大的推动作用^[7-8]。它还可作为合成金属有机化合物气相化学沉积(MOCVD)钌膜金属有机沉积源化合物, 也是合成系列均相催化剂 $(C_5Me_5)RuCl_2$ (η^3 -CH₂CH(R)CH₂ (R=H, Me, Ph, Cl)、 $(C_5Me_5)RuX_2$ (η^3 -C₃H₅) (X=Br, I)^[8]和 $[(C_5Me_5)RuX]_n$ (X=Cl, Br, I)^[9]的前驱体。

钌配合物的合成较多采用取代反应法。通过调节不同给电子体与金属中心的相互作用, 可以控制配合物的立体与电子效应, 这对钌配合物的合成、结构与应用都产生了一定的影响^[10-14]。开发制备新型钌配合物催化剂, 是目前研究的热点^[15-16]。二氯(五甲基环戊二烯基)合钌(III)聚合物的制备方法^[17]为水合三氯化钌与 2.33 倍的五甲基环戊二烯回流反应 3 h, 产率为 61%。该法存在产率低、成本高等不足, 因此, 本文对其合成方法进行改进, 并对它的结构进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

水合三氯化钌($RuCl_3 \cdot 3H_2O$) (分析纯, 贵研铂业股份有限公司提供), 五甲基环戊二烯(C_5Me_5H , 纯度 95%, Alfa Aesar 提供), 其余试剂均为国产分析纯试剂。

用 Vario EL III 型元素分析仪(Elementar 公司)进行产物元素分析, 其余检测仪器与此前文献^[18-19]相同。

1.2 合成装置

制备反应在高纯氩气保护下运用无水无氧 Schlenk 技术进行^[20], 反应装置如图 1 所示。

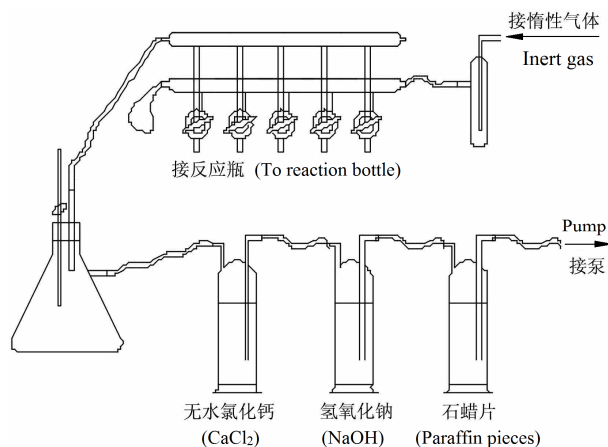


图 1 无水无氧真空装置

Fig.1 Equipment of Schlenk

图 1 中的双排管是进行无水无氧反应操作的重要部分, 其工作原理是: 两根分别具有多个支管口的平行玻璃管, 通过控制它们连接处的双斜三通活塞, 对体系进行抽真空和充惰性气体两种互不影响的实验操作, 从而使体系得到实验所需要的无氧惰性气体的环境要求。

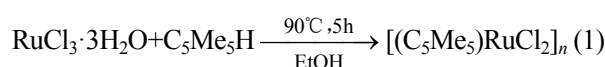
1.3 合成步骤

称取 5.0 g $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (24.1 mmol) 置于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 50 mL 无水乙醇, 再用移液管向烧瓶中移入 6.3 mL (40 mmol) 五甲基环戊二烯。90℃ 加热搅拌回流反应 5 h, 得到棕色溶液。溶液静置冷却至后过滤, 分别用无水乙醇和乙醚洗涤滤渣 2 次, 并将产物干燥。得到棕色目标产物粉末 4.70 g, 产率为 80%。

2 结果与讨论

2.1 合成方法的优化

以乙醇为溶剂, 三氯化钌与五甲基环戊二烯回流反应, 生成二氯(五甲基环戊二烯基)合钌(III)聚合物, 反应式为:



文献^[17]以 2.23 倍(摩尔比)的五甲基环戊二烯配体与水合三氯化钌在乙醇作为溶剂条件下回流反应 3 h, 产率 61%。参照该方法, 本文采用的合成工艺如图 2 所示。

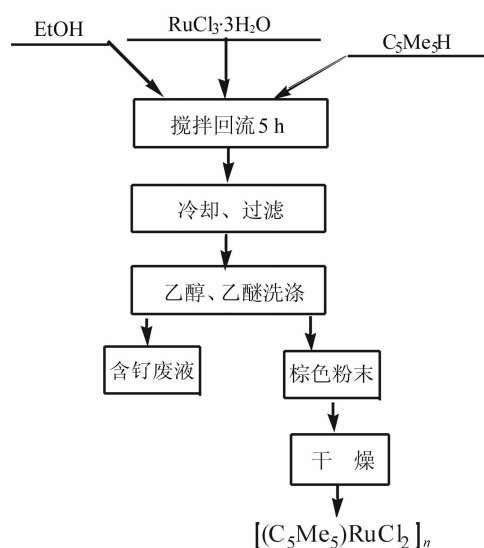


图 2 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 合成工艺流程

Fig.2 Synthetic process diagram of the complex

$[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$

与文献方法相比, 本文进行了两方面的改进:

1) 调整反应物比例, 将水合三氯化钌与 1.66 倍(摩尔比)的五甲基环戊二烯配体反应; 2) 运用无水无氧 Schlenk 技术, 在高纯氩气保护下进行反应。经 90℃ 加热回流反应 5 h, 产率为 80%。本文选择惰性气体保护下, 使得反应在高温下不被氧化, 反应时间稍长, 原料充分反应, 更好的转化为目标产物, 投料反应比例低, 节约了成本, 产率明显提高, 适于批量合成。

2.2 产物的表征

2.2.1 元素分析

样品的元素分析数据见表 1。由表 1 数据可以看出, 样品中 C、H、Cl 的测量值与 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 的理论值基本吻合。

表 1 样品的元素分析

Tab.1 Element analysis of sample

元素	C%	H%	Cl%
理论值	39.10%	4.49%	23.08%
测定值	39.07%	5.13%	24.01%

2.2.2 核磁共振谱

以 $CDCl_3$ 为溶剂, 测定了样品的 1H NMR (如图 3 所示)。在 1H 化学位移($\delta/10^{-6}$)为 4.90 处出现了五甲基环戊二烯基上的甲基质子峰, 在 7.26 处出现了 $CDCl_3$ 的溶剂峰, 与 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 结构相吻合。

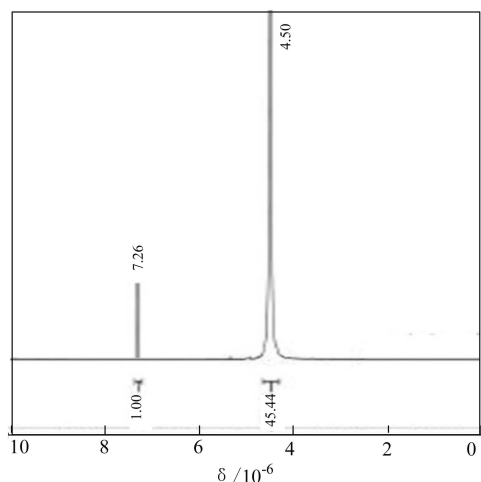


图 3 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 的 1H NMR

Fig.3 1H -NMR spectra of the complex $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$

2.2.3 红外光谱

图 4 是 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 的红外光谱图。图中 1023 cm^{-1} 的吸收峰可归属于 C-C 键伸缩振动, 1377

cm^{-1} 和 1444 cm^{-1} 是甲基的对称弯曲振动, 1637 cm^{-1} 的吸收谱带为 C=C 键伸缩振动; 2912 cm^{-1} 和 2984 cm^{-1} 是甲基的对称伸缩振动。文献^[17]IR 图谱给出特征峰 1023、1375、1478、2906、2983 cm^{-1} 与本文测试的红外光谱图基本一致, 说明红外光谱特征与产物主要基团相符。

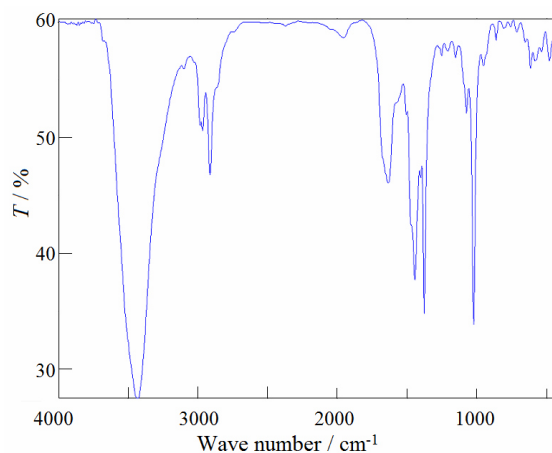


图 4 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of the $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$

3 结论

对一步合成钌聚合物 $[(C_5Me_5)RuCl_2]_n$ 的方法进行了改进。调整水合三氯化钌与五甲基环戊二烯配体的摩尔比为 1:1.66, 采用氩气保护的无水无氧反应条件, 将回流反应时间增加到 5 h, 产率达到 80%。元素分析、红外光谱分析和核磁共振谱确证了目标产物结构。

参考文献:

- [1] 潘再富, 刘伟平, 陈家林, 等. 铂族金属均相催化剂的研究和应用[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 42-49.
PAN Z F, LIU W P, CHEN J L, et al. Research application of platinum metal homogeneous catalysts[J]. Precious metals, 2009, 30(3): 42-49.
- [2] LIU W. Catalyst technology development from macro-, micro-down to nano-scale[J]. China particulology, 2005, 3(6): 383-394.
- [3] 李贤均, 陈华, 付海燕, 等. 均相催化原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
LI X J, CHEN H, FU H Y, et al. The principle and application of homogeneous catalysis[M]. Beijing: Chemical industry press, 2011.
- [4] BELL M N, BLAKE A J, SCHRODER M, et al.

- Carbocyclic complexes incorporating macrocyclic ligands. The synthesis and single crystal X-Ray structure of the binuclear species $[Rh_2(\eta-C_5Me_5)_2C_{12}(L)](BPh_4)_2$ ($L=1, 4, 7, 10, 13, 16$ -hexathiacyclo-octadecane)[J]. Journal of the chemical society chemical communications, 1986, 6(6): 471-472.
- [5] YAMAMOTO Y, ARAKAWA T, OGAWA R, et al. Ruthenium(II)-catalyzed selective intramolecular [2+2+2] alkyne cyclotrimerizations[J]. Journal of the American chemical society, 2003, 125(40): 12143-12160.
- [6] 熊唯诚. 降冰片二烯钌配合物与烯烃/炔烃的环加成反应研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2005.
- XIONG W C. Study on the cycloaddition of norbornadienyl ruthenium complex with alkenes/alkynes [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2005.
- [7] MITSUDO T A, HORI Y, WATANABE Y. Novel organic syntheses catalyzed by (cyclooctadiene)(cyclooctatriene) ruthenium and its derivatives[J]. Journal of organometallic chemistry, 1987, 334(s1/2): 157-167.
- [8] NAGASHIMA H, MUKAL K, SHLOTA Y, et al. A convenient route to ruthenium(IV)-allyl complexes $(C_5Me_5)_2RuX_2(\eta^3\text{-allyl})$ from $[C_5Me_5RuCl_2]_n$ [J]. Organometallics, 1985, 4(1): 1314-1315.
- [9] KOELLE U, KOSSAKOWSKI J. Pentamethylcyclopentadienylruthenium complexes: IV . pentamethylcyclopentadienyl(halo) ruthenium(III, III/II, or II), and pentamethylcyclopentadienyl(alkoxo)ruthenium(II) complexes [J]. Journal of organometallic chemistry, 1989, 362(1): 383-398.
- [10] LUGAN N, LAURENT F G, LAVIGNE G, et al. Nucleophilic activation of triruthenium carbonyl complexes by semilabile ancillary ligands. Cluster-assisted codimerization of alkynes and ethylene to give 1,2-disubstituted 1,3-butadienes[J]. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112(1): 8607-8607.
- [11] NELSON G O, SUMNER C E. Synthesis and reactivity of pentamethylcyclopentadienyl ruthenium formyl and α -hydroxy complexes[J]. Organometallics, 1986, 5(10): 1983-1990.
- [12] WANG X, JIN G X. Preparation, structure, and ethylene polymerization behavior of half-sandwich picolyl-functionalized carborane iridium, ruthenium, and rhodium complexes[J]. Chem. Eur. J., 2005, 11(1): 5758-5764.
- [13] WONG W K, CHEN Y. Synthesis and X-ray Crystal structure of $[(C_5Me_5)Ru(P_2N_2)]_2 \cdot 2H_2O$ [J]. Communication, 1996, 15(9): 1575-1577.
- [14] BRUCE M I, HALL B C, ZAITSEVA N N. Preparation and reactions of some neutral pentamethylcyclopentadienylruthenium vinylidene complexes[J]. Journal of the chemical society dalton transactions, 1998, 17(11): 1793-1804.
- [15] TILLEY T D, GRUBBS R H, BERCAW J E. Halide, hydride, and alkyl derivatives of (pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphine)-ruthenium[J]. Organometallics, 1984, 3(2): 274-278.
- [16] 赵婧, 晏彩先, 常桥稳, 等. 铱的氯桥双核配合物作为均相催化剂在有机合成中的应用[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 64-81.
- ZHAO J, YAN C X, CHANG Q W, et al. Applications of chloride-bridged dimeric complex of iridium as the homogeneous catalyst in organic synthesis[J]. Precious metals, 2014, 35(2): 64-81.
- [17] NORIAKI O, HIROHARU S, YOSHIKO M O. Synthesis and some reactions of dichloro(pentamethylcyclopentadienyl) ruthenium(III) oligomer[J]. Chemistry letters, 1984, 13(7): 1161-1164.
- [18] 晏彩先, 李艳, 常桥稳, 等. 高效磷光材料 $Ir(ppy)_2$ (acac)的批量合成、结构表征及光物理性能测试[J]. 稀有金属, 2015, 39(2): 144-151.
- YAN C X, LI Y, CHANG Q W, et al. Batch synthesis, characterization and light-physical properties of bis(2-phenylpyridine) (acetylacetonate) iridium(III)[J]. Chinese journal of rare metals, 2015, 39(2): 144-151.
- [19] 晏彩先, 李艳, 姜婧, 等. 蓝光材料 $Irpic$ 的合成、结构表征及光物理性能测试[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 19-25.
- YAN C X, LI Y, JIANG J, et al. Synthesis, characterization and light-physical property of bis(4,6-difluorophenyl-pyridine)(picolinate)iridium(III)[J]. Precious metals, 2014, 35(4): 19-25.
- [20] 路国梁, 宋福全, 王昭煜, 等. 无水无氧实验技术[J]. 化学通报, 1993, 10(1): 48-53.
- LU G L, SONG F Q, WANG Z Y, et al. Without water without oxygen experiment technology[J]. Chemistry, 1993, 10(1): 48-53.