

(1,5-环辛二烯)氯化钌(II)多聚体的合成及表征

晏廷玺¹, 赵婧², 李杰², 刘伟平², 晏彩先^{2*}

(1. 云南锡业股份公司大屯锡矿, 云南 红河 661021;

2. 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: 在无水乙醇介质中, 将水合三氯化钌与 1,5-环辛二烯加热回流, 一步合成了(1,5-环辛二烯)氯化钌(II)多聚体 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$, 产率 96%。用元素分析、核磁共振(¹H-NMR、¹³C-NMR)和红外光谱(IR)等分析表明产物为目标化合物。

关键词: (1,5-环辛二烯)氯化钌(II)多聚体; 合成; 表征

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0113-04

Synthesis and Characterization of Dichloro(1,5-cyclooctadiene)ruthenium(II) Polymer

YAN Tingxi¹, ZHAO Jing², LI Jie², LIU Weiping², YAN Caixian^{2*}

(1. Yunnan Tin Co. Ltd., Datun Tin Mine, Honghe 661021, Yunnan, China;

2. 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: $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ was synthesized in one-step process from $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in alcohol by adding 1,5-cyclooctadiene as the anion ligand. The yield was 96%. Structure of the complexes have been represented by the structural analytical methods like elemental analysis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, then their chemical construction were confirmed finally.

Key words: dichloro(1,5-cyclooctadiene)ruthenium(II) polymer; synthesis; characterization

铂族金属包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)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, 在光电材料、催化、生物、金属有机化学气相沉积等领域均有重要应用, 如低价态铂族金属的三苯基膦、羰基等配位化合物, 可作为铂族金属均相催化剂。而铂族金属均相催化剂具有分散度高, 活性中心均一, 适用温度范围广, 结构明确, 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^[1-2]。

相对于铂、钯、铑而言^[3-4], 钌的均相催化配合物研究滞后、报道较少。钌的均相催化配合物具有高催化活性和高选择性的优点, 加之其价格相对廉

价, 在一些重要的有机合成反应中(如 Caltiva 法生产醋酸)已替代铑均相催化剂在工业上得到应用。研究开发新型钌配合物催化剂, 经济绿色, 倍受关注, 也是目前研究的热点。(1,5-环辛二烯)氯化钌(II)多聚体 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 是最近开发的新型铂族金属均相催化聚合物, 它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、氧化反应、氢化反应、环加成反应等一类重要催化剂。

在文献^[5]的基础上, 对聚合物(1,5-环辛二烯)氯化钌(II)制备方法进行改进和优化。采用元素分析、红外光谱(IR)、核磁共振(¹H-NMR、¹³C-NMR)等现代结构分析方法对聚合物的结构进行测定和表征, 确定其化学结构。

收稿日期: 2018-08-22

基金项目: 云南省基础研究计划项目(2017FD212, 2017FB141)、云南省省院省校科技合作项目(2015IB019)。

第一作者: 晏廷玺, 男, 采矿工程师, 研究方向: 矿产开发技术。E-mail: yantingxi1981@163.com

*通讯作者: 晏彩先, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属有机化合物的合成。E-mail: ycx19860706@163.com

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

样品检测仪器与文献一致^[6-7]。水合三氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)($\omega(\text{Ru}) \geq 37\%$, 贵研铂业股份有限公司), α -水芹烯(分析纯, SAFC), 其余试剂均为国产分析纯试剂。

1.2 1,5-环辛二烯氯化钌(II)多聚体的合成

称取 5 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (24.1 mmol), 量取 10 mL 无水乙醇加入到 250 mL 的圆底烧瓶中, 用移液管量取 5 mL (40 mmol) 1,5-环辛二烯(1,5-cod)加入瓶中。氩气保护下, 加热搅拌回流反应 5 h, 混合溶液变成棕色。冷却至室温, 静置, 过滤, 滤饼用乙醚洗涤 2 次, 得到的产品干燥。最后得到棕色粉末 5.29 g, 产率为 96%。

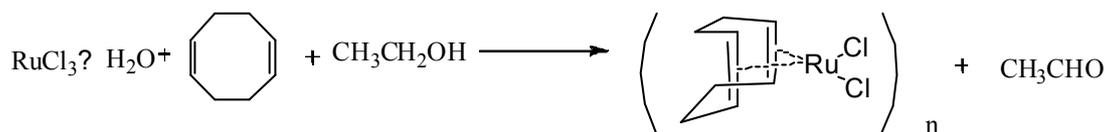


图 1 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 的合成路线 Fig.1 Synthetic scheme of the complex $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$

2.2 元素分析

化合物的元素分析数据见表 1。由表 1 数据可以看出, 样品中 C、H、Ru 三种元素的质量百分含量测量值与理论值基本相吻合, 与 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Ru}$ 分子式吻合较好。

表 1 样品的元素分析

Tab.1 Elemental analysis of the sample %

元素	C	H	Ru
理论值	34.27	4.26	36.1
测定值	34.26	4.23	35.8

2.3 红外光谱分析

红外光谱测试采用 KBr 压片制样, 表征结果如图 2 所示。图 2 中 448 cm^{-1} 出现一个中等强度的吸收峰, 归属为 Ru-C 的伸缩振动; 650 和 692 cm^{-1} 归属于面外弯曲振动的 $-\text{CH}_2$; 782 、 814 和 833 cm^{-1} 归属于 C-C 的伸缩振动; 996 和 1164 cm^{-1} 归属于 $=\text{C}-\text{H}$ 变形振动; 1301 、 1333 、 1434 、 1448 和 1469 cm^{-1} 归属于变形振动的 $-\text{CH}_2$; 1618 cm^{-1} 归属于伸缩振动的 C=C, C=C 双键参与配位后, 双键上的 π 电

2 结果与讨论

2.1 合成方法

(1,5-环辛二烯)氯化钌(II)聚合物是以 1,5-环辛二烯(1,5-cod)为配体的钌(II)配合物, 其合成是以水合三氯化钌和 1,5-环辛二烯为起始原料通过配位取代反应制备的。烯烃的 π 电子云与金属原子的 σ 接受体轨道重叠; 电子从充满金属 d 轨道向碳原子的 π^* 反键轨道流动形成“反馈键”, 其结果就是烯烃与金属形成 $\sigma-\pi$ 键合烯烃的双键被拉长而削弱, 化学性质发生改变, 烯烃部分是缺电子的, 更易被亲核试剂进攻^[8]。(1,5-环辛二烯)氯化钌聚合物的反应合成路线如图 1 所示方式, 参考文献[5]的方法合成。对文献的合成方法进行了优化, 主要改变反应气氛, 缩短了反应时间。

子云向中心离子方向移动, 使得其振动峰向低波数方向移动约 40 cm^{-1} ; 2836 、 2882 、 2910 和 2940 cm^{-1} 归属于伸缩振动的 $-\text{CH}_2$; 3003 cm^{-1} 归属于伸缩振动的 $-\text{OH}$ 。从吸收峰的归属可知, 存在 CH、 CH_2 、C=C、C-C、Ru-C 等基团, 与化合物结构相吻合。

2.4 核磁共振分析

2.4.1 ^1H -NMR 分析

用 Bruker DRX500 核磁共振仪测试了 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 的 ^1H -NMR, 如图 3 所示。 ^1H 化学位移($\delta/10^{-6}$)为 7.26 归属于氘代氯仿(CDCl_3)溶剂峰。从图 3 中可看出溶剂峰很强, 是因为 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 为多聚体, 难溶于溶剂。图中还有多组共振峰, δ 分别为 1.26、1.57 和 3.7 的共振峰归属于反应过程中使用的无水乙醇。2.37 共振峰归属于 1,5-cod 中 CH_2 的氢核, 而 5.59 共振峰归属于 1,5-cod 中 CH 的氢核。同时 CH_2 的氢核和 CH 的氢核的积分面积比为 2:1, 与化学式相符。

2.4.2 ^{13}C -NMR 分析

利用 Bruker DRX500 核磁共振仪测试了产物的 ^{13}C NMR, 如图 4 所示。

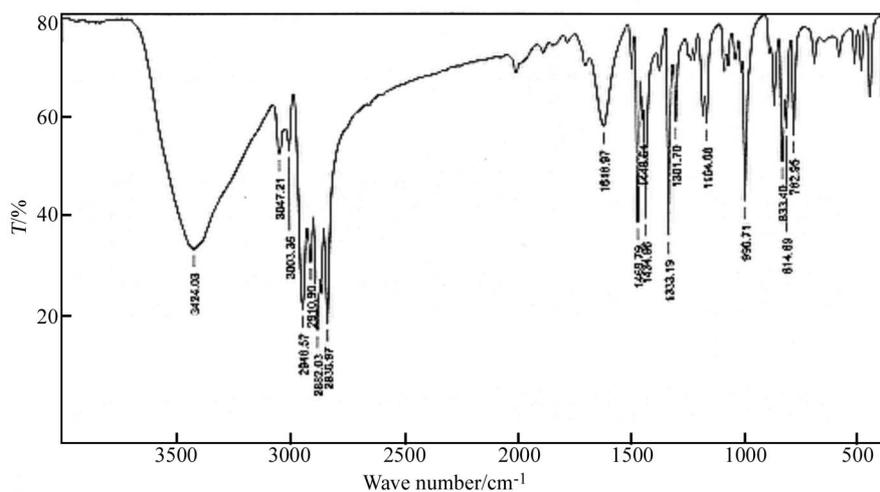


图 2 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 的红外光谱 Fig.2 IR spectra of the complex $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$

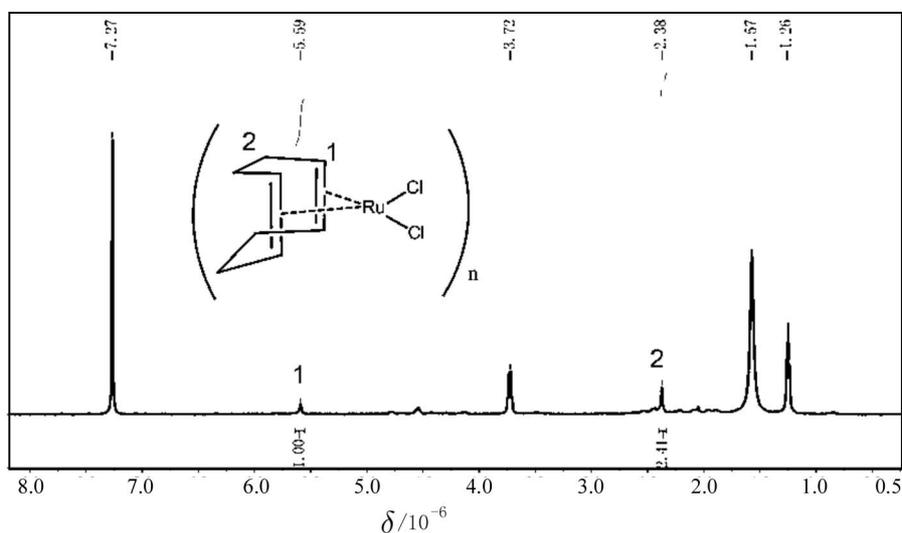


图 3 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 的核磁共振氢谱 Fig.3 ^1H -NMR spectrum of $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$

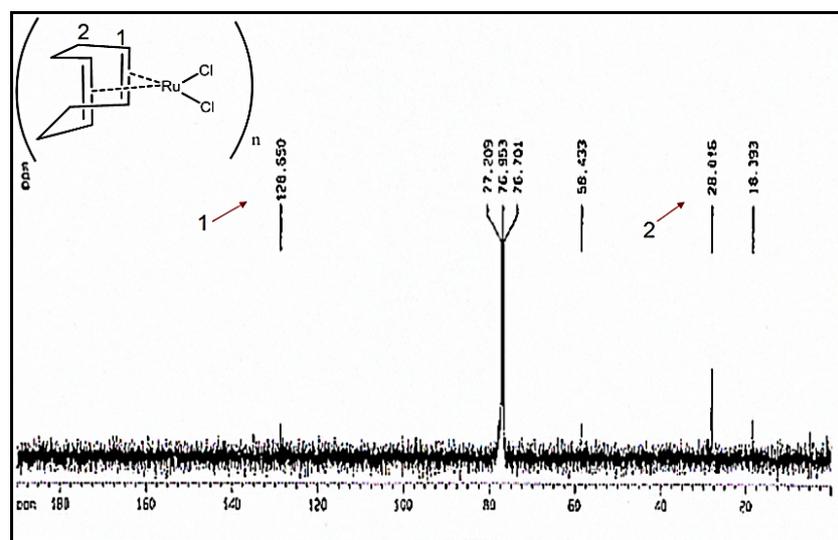


图 4 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 的核磁共振碳谱 Fig.4 ^{13}C -NMR spectrum of $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$

在 ^{13}C -NMR 谱图中, 化学位移($\delta/10^{-6}$)为 77 处的多重峰归属于氘代氯仿(CDCl_3)溶剂峰。除了溶剂峰外, 由于反应过程使用的溶剂为乙醇, 在 δ 为 58.43 和 18.39 分别归属乙醇上的甲基和亚甲基上的碳核峰。剩下的两处共振峰即归属为 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 配合物中有机配体 1,5-cod 上两组化学环境不同的碳, δ 为 128.65 和 28.01 分别对应 1,5-cod 上的双键碳核和单键碳核, 结果与理论化学式一致。

比较 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 可知, 反应产物中含有乙醇杂质。

综上所述, 通过元素分析、核磁共振、红外光谱分析的结果, 可以确定合成的产物即为目标化合物(1,5-环辛二烯)氯化钌(II)多聚体 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 。

3 结论

1) 在无水乙醇介质中, 以水合三氯化钌与 1,5-环辛二烯为原料, 采用氩气氛围下加热回流, 一步合成了(1,5-环辛二烯)氯化钌(II)多聚体 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ 。改变了方法的反应氛围, 反应时间缩短至 5 h, 产率提高至 96%, 适用于批量生产。

2) 元素分析、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR、红外光谱等分析方法对聚合物的结构进行了测试, 确证了

聚合物的结构。

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.
- [2] 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.
- [3] YOSHITAKE T, SHIMAKAWA Y, KUROSHIMA S, et al. Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application[J]. Physica B physics of condensed matter, 2002, 323(1): 124-126.
- [4] BELLINA F, CARPITA A, ROSSI R. Palladium catalysts for the suzuki cross-coupling reaction: an overview of recent advances[J]. Cheminform, 2004(15): 2419-2440.
- [5] ALBERS M O, SINGLETON E, YATES J E, et al. Dinuclear ruthenium(II) carboxylate complexes[J]. Inorganic syntheses, 1989(26): 249-258.
- [6] 晏彩先, 恭恬洁, 李杰, 等. 一种 2-苯基吡啶铱配合物的合成及结构表征[J]. 贵金属, 2017, 38(3): 57-60.
- [7] 晏彩先, 侯文明, 李杰, 等. 对伞花烃二氯化钌(II)二聚体的合成及表征[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 24-29.
- [8] 瞿慕衡. 配位化学[M]. 安徽: 安徽人民出版社, 2009.