

一种三(三苯基膦)二氯化钌的批量制备方法

许明明, 黄光英, 张 柯, 候文亮, 陶乔平, 晏彩先*
(贵研化学材料(云南)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: 以水合三氯化钌和三苯基膦作为原料, 在氩气保护下, 甲醇做溶剂, 批量合成出了一种三(三苯基膦)二氯化钌。通过优化合成原料的摩尔比例, 反应时间, 得到最佳批量制备方法, 并采用元素分析、核磁共振谱和红外光谱表征了它的化学结构。本合成方法操作简单, 产率高, 适合批量化生产。

关键词: 三(三苯基膦)二氯化钌; 合成; 批量

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0107-04

Batch synthesis of ruthenium(II)-tris(triphenylphosphine) dichloride

XU Mingming, HUANG Guangying, ZHANG Ke, HOU Wenliang, TAO Qiaoping, YAN Caixian*
(Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A new ruthenium (triphenylphosphine) dichloride was synthesized by using hydrated ruthenium trichloride and triphenylphosphine as raw materials under the protection of argon gas and methanol as solvent. The optimum batch preparation method was obtained by optimizing the molar ratio and reaction time of the synthetic material. The chemical structure of the synthetic material was characterized by elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and infrared spectroscopy. The synthesis method has the advantages of simple operation and high yield, and is suitable for mass production.

Key words: ruthenium(II)-tris(triphenylphosphine) dichloride; synthesis; batch

铂族金属包括钌、铑、钯、铱、锇、钨 6 个元素, 由于它们具有独特的 d 电子构型, 能形成具有特殊结构的有机金属配合物, 如低价稀贵金属的羧酸、三苯基膦、羰基等配位化合物, 称为稀贵金属均相催化剂。有机金属均相催化剂具有催化效率高、适用温度范围广、催化均匀等优点, 在生物制药、精细化工行业得到应用, 同时也是铂族金属应用研究的热点之一^[1-4]。相对的钯、铑、钯、铱而言, 钌的均相催化具有高选择性和高催化活性的优点加之其价格相对廉价, 开发制备钌化合物催化剂, 能达到低成本绿色化学, 也是目前研究的热点。

而钌金属有机化合物在 1950 年代就受到最令人瞩目的重大发现就是 Ziegler 烯烃聚合催化剂^[5], 这种催化剂的出现使金属有机化学的研究从理论转向工业化生产成功例子^[6]。到中期就发现了烯烃复分解反应^[7], 这一项成果推动了包括材料科学、高分子分子领域等多个学科快速发展。之后美国加州理工学院的 Robert Grubbs 发现了钌卡宾络合物, 并成功的应用于降冰片烯的开环聚合反应^[9-12]。接着 Hoveyda 研究开发出了氧螯合苯亚甲基的 N-杂环卡宾络合物催化剂, 主要应用于烯烃交叉复分解反应的催化剂^[13]。而 2005 年 Robert Grubbs 教授、

收稿日期: 2023-07-17

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2023050217); 云南省技术创新人才培养项目(202205AD160053); 云南省金属有机分子材料与器件重点实验室(202205AG070004)

第一作者: 许明明, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: xumm@ipm.com.cn

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

Yves Chauvin 博士、Richard Schrock 教授获得了诺贝尔化学奖, 表彰这些科学家在烯烃复分解反应及金属钌络合物催化剂发展过程所做的贡献。再之后科研工作者主要集中研究钌卡宾络合物的高催化活性、高选择性的催化剂为中心, 在烯烃复分解反应上得到很广泛的应用^[14-15]。

三(三苯基膦)二氯化钌(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 是一个使用最广泛的均相催化剂之一, 主要用于催化有机化合物的还原、氧化、环化和异构化反应, 如能有效催化卤代物对烯烃的加成反应, 催化 *N*-烯丙基乙酰胺的自由基成环反应, 以及 1,6-二烯立体选择性加成环化反应。同时, 它还能有效实现硝基烷烃到胺、硝基芳烃到芳胺以及亚胺到胺转变的均相催化剂。它在生物制药、精细化工行业中有合成中使用最广泛的催化剂之一。也是作为钌卡宾络合物的合成基础原料。但是目前市面上批量合成的报道很少。

本文使用水合三氯化钌和三苯基膦为原料, 在甲醇为溶剂下, 使用简单的反应装置, 回流, 得到高纯的, 高产率的目标化合物, 并使用各种化学手段对它的化学结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇、乙醚、三苯基膦(PPh_3)均为市售分析纯试剂; 水合三氯化钌, 分析纯, 贵研铂业股份有限公司提供。

VARIO EL III 元素分析仪(Elementar 公司); Bruker DRX-500 核磁共振仪(Bruker, 瑞士), 进行 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 测试以 CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标; FTS-135 型红外光谱仪, 在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区间进行扫描测定。

1.2 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的合成

在氩气保护下, 在干燥的反应釜, 装有回流冷凝管, 向反应瓶中依次加入水合三氯化钌(800.0 g, 2.540 mol)、三苯基膦(3310 g, 12.62 mol)以及 70 L 甲醇做溶剂和还原剂。回流反应 3 h, 有黑色固体析出, 停止反应, 冷却至室温, 过滤, 滤饼用乙醚洗涤。干燥, 得到棕褐色固体 2723 g, 产率为 96.9%。目标产物的合成路线如图 1 所示。

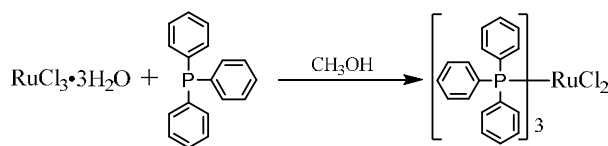


图 1 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的合成路线

Fig.1 Synthetic scheme of the complex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

文献报道^[16-18]的方法是 1 mol 的水合三氯化钌与 7 mol 三苯基膦在甲醇中回流反应, 反应时间约 4 h, 收率为 63%~75%。而本文采用 1 mol 的水合三氯化钌与 5 mol 三苯基膦在甲醇中回流反应, 溶剂甲醇的体积为文献报道的三分之一, 同时调整了反应原料的摩尔比例, 反应时间为 3 h, 收率为 96.9%。该合成方法反应原料用量小, 溶剂用量小, 操作简单, 产率高, 适合批量化生产。

2 结果与讨论

2.1 合物的结构表征

2.1.1 化合物的元素分析

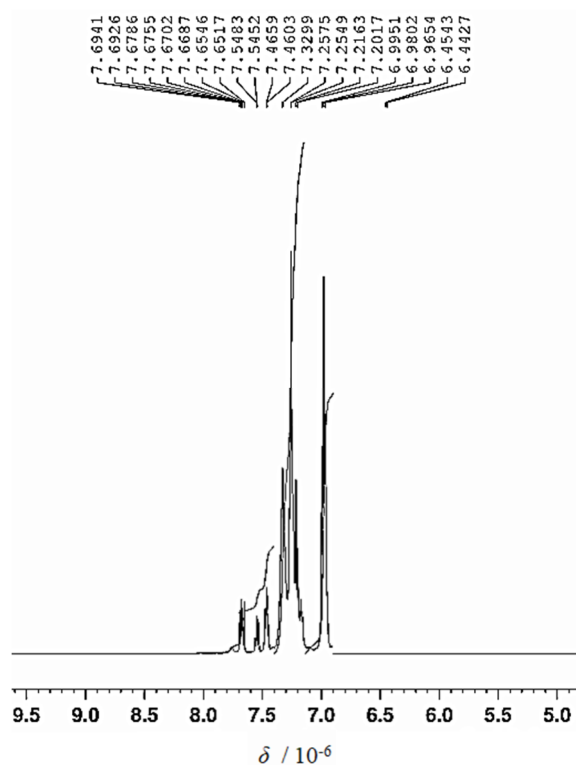
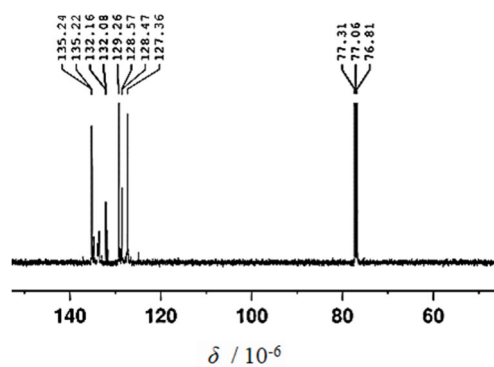
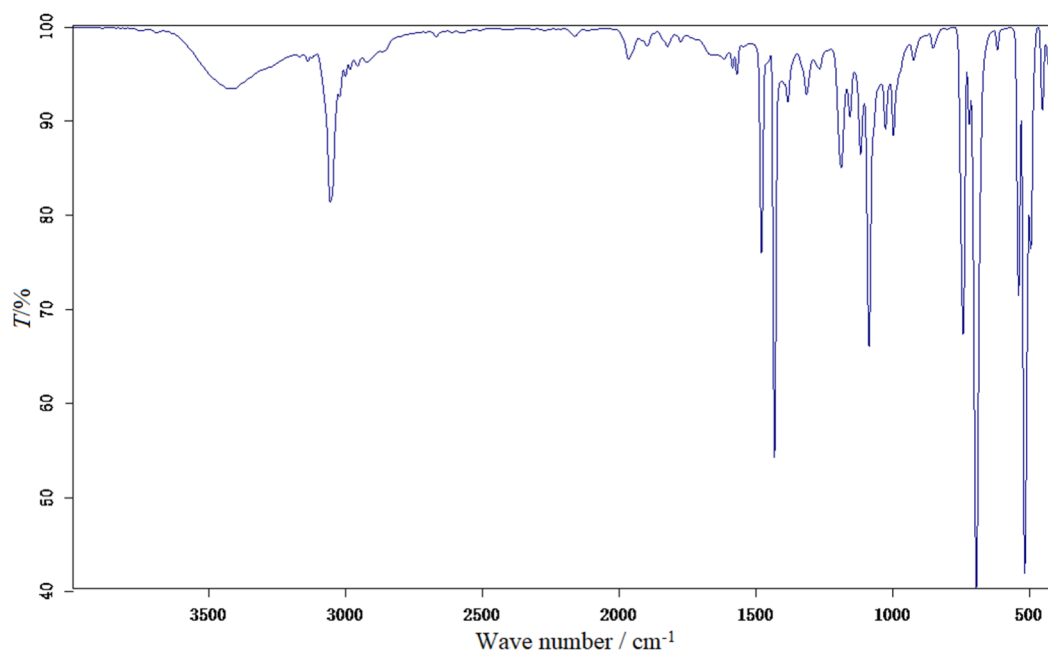
化合物通过元素分析, 理论值: C 为 67.64%, H 为 5.03%, 测定值: C 为 67.60%, H 为 5.02%, 从结果可以看出目标产物中 C、H 的测试值与理论值吻合。

2.1.2 化合物的核磁共振分析

化合物的 ^1H NMR (图 2)和 ^{13}C NMR (图 3)以 CDCl_3 为溶剂。 ^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.67 (ddd, $J = 11.9, 8.2, 1.4\text{ Hz}$, 2H), 7.55 (td, $J = 7.4, 1.6\text{ Hz}$, 1H), 7.46 (ddd, $J = 8.5, 6.9, 3.0\text{ Hz}$, 2H), 7.32 (d, $J = 10.1\text{ Hz}$, 9H), 7.26 (d, $J = 6.2\text{ Hz}$, 10H), 7.21 (q, $J = 7.2, 6.7\text{ Hz}$, 6H), 7.17 (d, $J = 7.4\text{ Hz}$, 2H), 6.97 (q, $J = 7.4\text{ Hz}$, 13H), 6.45 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 135.24, 134.75, 134.01, 133.83, 133.67, 132.13, 129.26, 128.74, 128.61-128.40, 127.34。图 2 中 δ 为 7.26×10^{-6} 为溶剂峰的 CDCl_3 峰。图 3 中 δ 为 77.06×10^{-6} 为 CDCl_3 溶剂峰。

2.1.3 化合物的红外光谱分析

化合物的红外光谱如图 4 所示, 图中 $1650, 1640, 1586, 1481, 1433\text{ cm}^{-1}$ 是属于苯环上 C=C 的吸收峰, 696 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环一取代, 3057 cm^{-1} 为 Ar-H 伸缩振动。

图 2 化合物 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的 ^1H NMRFig.2 ^1H -NMR spectra of the complex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 图 3 化合物 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的 ^{13}C NMRFig.3 ^{13}C NMR spectra of the complex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 图 4 化合物 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的红外光谱图Fig.4 IR spectra of the complex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

3 结论

本文以水合三氯化钌和三苯基膦为原料, 采用

简单的反应装置回流, 在传统的合成方法的基础上, 调整了原料的摩尔比例, 溶剂用量, 反应时间等, 得到了最佳的批量制备三(三苯基膦)二氯化钌的工艺, 产率(96.9%)高于文献方法。

参考文献:

- [1] 常桥稳, 陈祝安, 王姿奥, 等. 基于苯基喹啉配体修饰的铱磷光配合物及其高效纯红光有机电致发光器件[J]. 发光学报, 2022, 43(10):1583-159
- [2] 常桥稳, 陈祝安, 冯璐, 等. 吸电子基团调控苯基喹啉类铱配合物的合成及光物理性能[J]. 无机化学学报, 2023, 39(02):255-261.
- [3] 晏彩先, 许明明, 陈祝安, 等. 一种喹啉类铱配合物的合成、表征及性能测试[J]. 贵金属, 2022, 43(4): 31-36.
- [4] 晏彩先, 王姿奥, 刘盛虎, 等. 一种新型阳离子铱配合物的合成、晶体结构及光物理性能测试. 云南大学学报(自然科学版), 2021, 43(4): 746-752.
- [5] MILLER S A, TEBBOTH J A, TREMAINE J F. Dicyclopentadienyliron[J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 114: 632-635.
- [6] CAPORUSSO A M, GIACOMELLI G, LARDICCI L. Metal catalysis in organic reactions. 3. Nickel-promoted reaction of triisobutylaluminum with terminal acetylenes as a synthetic route to (E)-2,4-dialkyl-1,3-butadienes and/or trialkylbenzenes[J]. Journal of Organic Chemistry, 42(5): 914-916.
- [7] ULMAN M, BELDERRAIN T R, GRUBBS R H. A series of ruthenium(II) ester-carbene complexes as olefin metathesis initiators: metathesis of acrylates[J]. Tetrahedron Letters, 2000 41(24): 4689-4693.
- [8] GARBER S B, KINGSBURY J S, GTAY B L, et al. Highly effective chiral dipyridylphosphine ligands: synthesis, structural determination, and applications in the Ru-catalyzed asymmetric hydrogenation reactions[J]. Tetrahedron Letters, 2000, 123(13): 3186-3186.
- [9] TANG Q, WAREING J R. Ring-closing metathesis versus cross metathesis of resin-bound olefins[J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42(8): 1399-1401.
- [10] GRELA K, HARUTYYUNYAN S, MICHROWSKA A. A highly efficient ruthenium catalyst for metathesis reactions[J]. Angewandte Chemie International, 2002, 41(21): 4038-4040.
- [11] GRELA K, KIM M. A good bargain: an inexpensive, air-stable ruthenium metathesis catalyst derived from α -asarone[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2003(6): 963-966.
- [12] COSSY J, BARGIGGIA F, BOUZBOUZ S. Tandem cross-metathesis/hydrogenation/cyclization reactions by using compatible catalysts[J]. Organic Letters, 2003, 5(4): 459-462.
- [13] OCHIAI M, HASHIMOTO H, TOBITA H. Synthesis and Structure of a hydrido(hydrosilylene)ruthenium complex and its reactions with nitriles[J]. Angewandte Chemie, 2007, 119(43): 8340-8342.
- [14] CHO C S. Ruthenium-catalyzed cross-coupling reactions between ketones and primary amines[J]. 2006, 7(12): 1012-1014.
- [15] SHARMA S K, SRIVASTAVA V K, JASRA R V. Selective double bond isomerization of allyl phenyl ethers catalyzed by ruthenium metal complexes[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 245(1-2): 200-209.
- [16] LIANG H Q, ZHOU Q H, LONG Y J, et al. Synthesis of isotactic polystyrene-block-polyethylene by the combination of sequential monomer addition and hydrogenation of 1,4-trans-polybutadiene block[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(7): 866-873.
- [17] OYAMA D, YAMANAKA T, FUKUDA A, et al. Modulation of intramolecular hydrogen-bonding strength by axial ligands in ruthenium(II) complexes[J]. Chemistry Letters, 2013, 42(12): 1554-1555.
- [18] SAMOUEI H, GRUSHIN V V. New, highly efficient, simple, safe, and scalable synthesis of $[(\text{Ph}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})_2)]$ [J]. Organometallics, 2013, 32(15): 4440-4443.