

文章编号: 2095-0411 (2011) 03-0061-04

配合物 $[\text{Ru}_2 (\mu-\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{PF}_6$ 的合成、表征及电化学性质^{*}

严生虎, 姜冬明, 张 跃, 刘建武, 沈介发

(常州大学 化工设计研究院, 江苏 常州 213164)

摘要: $[\text{Ru}_2 (\mu-\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{PF}_6$ 是以 $\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \text{Cl}$ 为前体配合物, 在甲醇水 (体积比 7:1) 溶液中用 Ag_2SO_4 和 NH_4PF_6 进行脱氯配位反应而得。用元素分析、红外光谱、热重分析、循环伏安、X-衍射单晶结构分析等对其进行表征。晶体结构表明, 标题化合物的晶体属单斜晶系, 空间群为 $\text{C}2/c$, 晶胞参数为 $a = 1.9\,523\,(9)\,\text{nm}$, $b = 1.2\,830\,(6)\,\text{nm}$, $c = 0.8\,468\,(4)\,\text{nm}$, $\beta = 93.11\,(10)^\circ$, $Z = 4$ 。通过热失重分析研究配合物的热分解机理。用循环伏安法对其电化学性质进行表征, 结果为一对可逆的氧化还原峰, 表明该配合物的中心金属 2 价钌原子 $\text{Ru}(\text{II})$ 与 3 价钌原子 $\text{Ru}(\text{III})$ 之间存在电子转移。

关键词: $\text{Ru}_2 (\text{II}, \text{III})$; 单晶结构; 表征; 热分解机理

中图分类号: O 69

文献标识码: A

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Complex $[\text{Ru}_2 (\mu-\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{PF}_6$

YAN Sheng-hu, JIANG Dong-ming, ZHANG Yao, LIU Jian-wu, SHEN Jie-fa

(Institute of Chemical Design and Research, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The title compound, $[\text{Ru}_2 (\mu-\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{PF}_6$, was prepared by treating $\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \text{Cl}$ with methanol aqueous solution at the presence of Ag_2SO_4 and NH_4PF_6 through coordinating process. The compound was characterized by elemental analysis, IR spectra, cyclic voltammetry and X-ray single crystal structure analysis. The result reveals that the compound crystallizes in the monoclinic system with space group at $\text{C}2/c$, and $a = 1.9\,52\,3\,(9)\,\text{nm}$, $b = 1.2\,83\,0\,(6)\,\text{nm}$, $c = 0.846\,8\,(4)\,\text{nm}$, $\beta = 93.11\,(10)^\circ$ and $Z = 4$. Thermogravimetric analysis was carried out to study the mechanism of thermal decomposition of the complex. The electrochemical property of ruthenium complex were studied by means of cyclic voltammetry, the results show that electron transfer between $\text{Ru}(\text{II})$ and $\text{Ru}(\text{III})$ in electrolysis is quasi-reversible process.

key words: $\text{Ru}_2 (\text{II}, \text{III})$; single crystal structure; characterized; thermal decomposition mechanism

过渡金属钌形成的双核配合物中, 目前研究比较多的是双核钌四羧酸类化合物, 此类化合物的结构为: $[\text{Ru}_2 (\mu-\text{O}_2\text{CR})_4]^{+}$ 。根据中心金属的价态不同, 分为两种类型: 均价态 $\text{Ru}_2 (\mu-\text{O}_2\text{CR})_4$

L_2 、混合价态 $[\text{Ru}_2 (\mu-\text{O}_2\text{CR})_4 \text{L}_2] \text{X}$, 其中 R 为烷基或芳基, L 为路易斯碱, X 为阴离子^[1-5]。这类配合物有独特的磁性, 电化学性质, 一直是光

* 收稿日期: 2010-12-21

作者简介: 严生虎 (1972-), 男, 江苏靖江人, 副研究员。

电、医药、催化领域的重要研究对象^[3,4]。对这类配合物的研究,有助于研制具有一定功能的分子器件、抗癌药物及新型催化剂。

金属钌属于元素周期表中的 d 区过渡金属,其电子结构特点是:除了具有 s, p 轨道外,还有未被电子充满的 d 轨道。因此,钌对 N、O、P 原子有很好的配位能力,其反键 π^* 分子轨道容易接受来自 σ -供体的孤对电子。迄今,相比单一羧酸根配位的钌配合物,涉及混配型的混价羧酸钌配合物的研究报道较少。本课题组前期已合成了此类化合物^[6],但没有对其进行晶体结构与热分解性质研究分析。据此,本文成功合成并纯化了此混价羧酸钌配合物,解析了配合物的单晶结构,并对其进行了元素分析、红外光谱、紫外可见光谱等表征,通过循环伏安法研究了配合物的电化学性质,并探索了配合物的热分解机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有试剂和溶剂皆为市售分析纯,使用前无需进一步纯化,其中 $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}$ 按照文献方法自制^[7]。

元素分析使用 Perkin2 Elemer 2400 型元素分析仪;单晶结构测定使用 Bruker Smart Apex CCD 面探衍射仪;红外光谱分析使用美国 Nicolet PROTEGE 460 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片处理;循环伏安测定采用 LK98B II 电化学分析系统,分析时由铂工作电极、铂丝辅助电极、甘汞电极作为参比电极构成三电极结构,扫描 1mM 配合物的溶液中加入 0.100M NaClO_4 的电解液进行分析测定;配合物热分解分析采用美国 TA 公司 Q600-TGA/DSC 热分析仪,测量范围 25℃-800℃,以氮气为保护气,扫描速度 20℃/min。

1.2 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{PF}_6$ 的合成

将自制的 $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}$ (0.1g, 0.21mmol) 溶解于甲醇溶液 (50ml) 中,滴加 Ag_2SO_4 (0.033g, 0.1mmol) 水溶液, 40-50℃ 反应 1h 后,冷却过滤除去 AgCl 沉淀。加入 0.2g 的 NH_4PF_6 搅拌 0-5h,将棕黄色溶液于 4℃ 下静置 1-2 周,得到橙红色片状单晶。经真空干燥后得到标题配合物,产率约 80%。元素分析实测值: C, 15.31; H, 2.78。理论值: C, 15.52; H,

2.60。IR (溴化钾压片, ν) cm^{-1} : 3 446 (OH), 2 938、2 864 (CH), 1 448、1 398 (OCO), 840 (PF_6)。

1.3 单晶分析

将培养得到的大小适合的晶体放到 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪上,用石墨为单色化 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\,073\,\text{nm}$),以 $\psi-\omega$ 扫描方式在 $3.02^\circ \leq \theta \leq 30.03^\circ$ 范围内收集独立衍射点,使用其中 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点,配合物的结构采用 SHELXS-97 程序,用直接法解出结构,对全部的非氢原子的坐标及各向异性参数和氢原子坐标用 SHELXS-97 程序进行全矩阵二阶乘最小数据进行修正。详细晶体参数见表 1。

表 1 化合物部分晶体学参数

Table 1 Crystal and structure refinement data for the complex	
Formula	$\text{Ru}_2\text{O}_{13}\text{C}_8\text{H}_{22}\text{PF}_6$
Formula weight	673.37
Crystal color	red
Crystal size/mm	$0.16 \times 0.20 \times 0.23$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{C}2/c$
Scan type	$\psi-\omega$
a/nm	1.952 3 (9)
b/nm	1.283 0 (6)
c/nm	0.846 8 (4)
$\beta/^\circ$	93.11 (10)
Volume/ nm^3	2.118 (17)
Z	4
$D_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.112
μ	1.610
Temperature / K	296 (2)
Index ranges (h, k, l)	$-22/23, -12/15, -9/10$
$F(000)$	1 324
Unique reflections	1 610
θ range for data collection/ $^\circ$	$3.02-30.3$
Reflections collected	5 755
Independent reflections (R_{int})	1 840 (0.020 7)
Observed reflections ($I > n\sigma(I)$)	1 670
Data/restraints/parameters	1 840/57/162
$R_{1,\omega} R_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.039 4, 0.153 8
$R_{1,\omega} R_2$ (all data)	0.042 6, 0.160 0
Goodness-of-fit on F^2	1.045
Max. peak/ $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	2 205
Min. peak/ $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	-1 225

2 结果与讨论

2.1 化合物晶体结构的描述

配合物的主要键长和键角数据列于表 2, 分子结构图和晶胞图见图 1 和图 2。化合物属于单斜晶

系, C2/c 空间群。与 Drysdale 和他的合作者所报道的一种非均相反应体系及合成工艺不同^[3], 本文采用了一种均相反应体系, 并延长了脱氯反应时间, 使得反应更易发生, 产率较高。配合物的结构与 Cotton 及其合作者研究得到的 BF_4^- 盐 $[\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{BF}_4)^{[8]}$ 的结构一致, Ru—Ru 键长为 0.226 0nm, 比 $[\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{BF}_4)$ 中的 Ru—Ru 键长 0.224 8nm 略大, 近似于其他 2 种报道较多的四乙酸化化合物的结构: $[\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{OPPh}_3)_2] (\text{PF}_6)$ (Ru—Ru=0.226 7nm)^[9], $[\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] \text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ru—Ru=0.226 5nm^[10], Ru—O 键(桥基)键长范围为 0.201 8—0.203 9nm。

表 2 $\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{PF}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中部分键的键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complex		
Ru (1) — Ru (1)	0.226 0	(7)
Ru (1) — O (1)	0.201 9	(4)
Ru (1) — O (2)	0.203 4	(3)
Ru (1) — O (3)	0.200 9	(4)
Ru (1) — O (4)	0.201 7	(3)
Ru (1) — O (5)	0.228 3	(4)
Ru (1) — Ru (1) — O (1)	89.79	(10)
Ru (1) — Ru (1) — O (2)	89.26	(9)
Ru (1) — Ru (1) — O (3)	88.97	(10)
Ru (1) — Ru (1) — O (4)	90.30	(10)
Ru (1) — Ru (1) — O (5)	174.60	(11)
O (1) — Ru (1) — O (2)	178.05	(14)
O (1) — Ru (1) — O (3)	90.00	(15)
O (1) — Ru (1) — O (4)	88.44	(15)
O (1) — Ru (1) — O (5)	92.75	(16)
Ru (1) — O (1) — C (2)	119.4	(3)
Ru (1) — O (2) — C (2)	119.1	(3)
Ru (1) — O (3) — C (4)	120.2	(3)
Ru (1) — O (4) — C (4)	118.2	(3)
O (1) — C (1) — O (2)	123.1	(5)

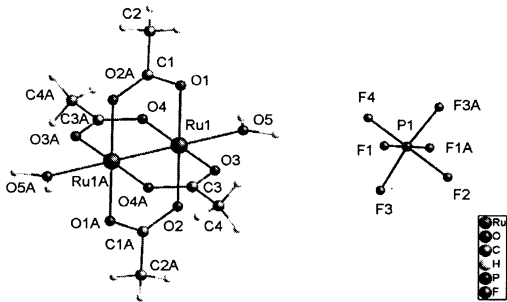


图 1 化合物的分子结构图, 游离水分子在图中已省略
Fig. 1 Molecular structure of the compound, free water molecules are omitted for clarity

2.2 轴向配体配合物的热失重分析

由图 3 可知配合物的热分解过程由 4 个吸热过

程组成, 90—150℃为第一、第二个吸热过程, 该过程失重率为 13.274%, 这和 1mol 配合物分子失去 3mol 结晶水和 2mol 配位水的理论值 13.37%仅存在很小的误差; 继续加热, 在 300—350℃区间内配合物进行第二次失重, 失重为 36.53%, 这与失去 2mol 乙酐的理论失重率相当 (30.46%), 最后残余质量为原始质量的 35.53%, 这与剩余产物为 Ru_2O_2 的理论计算值 37.39%误差很小。

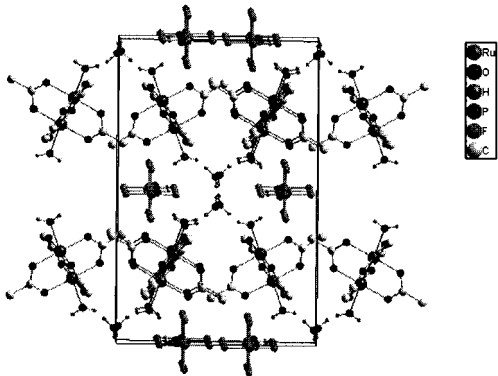


图 2 化合物的晶胞堆积图
Fig. 2 Molecular crystal cell packing of the compound

2.3 电化学性质

采用三电极体系, 以去离子水为溶剂, 高氯酸钠为支持电解质, 配合物的浓度为 1mmol/L, 从 -0.5—0.5V 进行扫描, 扫描速度为 100mV/s。配合物的循环伏安测定结果见图 4。由图 4 可见, 阴极峰 E_{pc} 和阳极峰 E_{pa} 的电位分别为 3 mV 和 113 mV, $\Delta E = 0.116\text{V}$, $E_{1/2} = 61\text{mV}$, $i_{pa}/i_{pc} = 0.93$, 其氧化还原半波长电位与其它中强的路易斯碱配体钌配合物相当^[1], 且 Ru (II) /Ru (III) 的电子转移呈现了一对可逆的氧化还原峰。

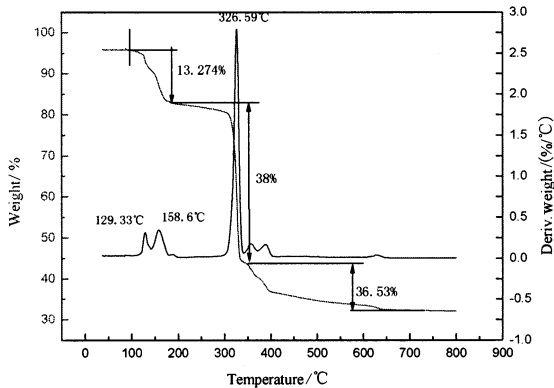


图 3 配合物的 DSC—TGA 曲线
Fig. 3 DSC—TGA curves of the complex

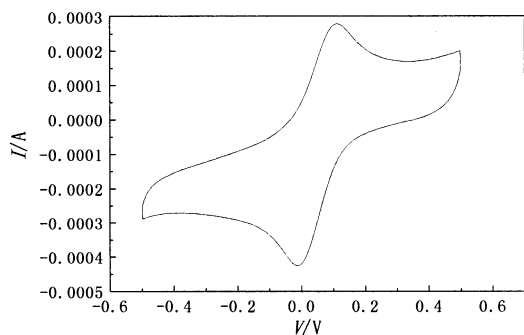


图 4 水溶液中配合物的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammetry of the compound in aqueous solution

3 结 论

合成并表征了一种新型稳定的、溶解性较好的含氧配体的钌配合物,探索了配合物的热分解机理,它的物理化学性质与同类配合物的性质差异不大。配合物的循环伏安图显示 Ru (II) /Ru (III) 的电子转移的一对可逆的氧化还原峰。

参考文献:

[1] Manuel A S Aquino. Recent developments in the synthesis and properties of diruthenium tetracarboxylates [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248 (11): 1025—1045.
 [2] Manuel A S Aquino. Diruthenium and diosmium tetracarboxylates synthesis, physical properties and applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 170: 142—144.
 [3] Manuel A S Aquino. Crystal structures and physico—chemical

properties of a series of $[\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \text{L}_2] (\text{PF}_6)$ adducts ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, DMF, DMSO) [J]. Inorganica Chimica Acta, 1997, 256 (2): 243—252.
 [4] G V amvounis, J F Caplan, Cameron T S. Synthesis, structure and electrochemistry of nitrogen base Adducts of tetraacetato diruthenium (II, III): Dependence of redox potential and Ru—Ru bond length on axial ligand donor strength [J]. Inorganica Chim Acta, 2000, 304: 87—98.
 [5] Heather J Gilfoy, Katherine N, Robertson T. et al. Synthesis and structure of the first sulfur—donor adduct of a diruthenium tetracarboxylate [J]. Inorganica Chimica Acta, 2002, 331: 330—335.
 [6] 张跃, 冯婕妤, 刘建武, 等. $[\text{Ru}_2 (\mu - \text{O}_2\text{CCH}_3)_4 (\text{L})_2] \text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, MeOH) 的合成、表征及电化学性质 [J]. 江苏工业学院学报, 2009, 21 (1): 57—59.
 [7] Mitchell R W, Spencer A, Wilkinson G. Carboxylato—triphenylphosphine complexes of ruthenium, cationic triphenylphosphine complexes derived from them, and their behavior as homogeneous hydrogenation catalysts for alkenes [J]. Chem Soc, Dalton Trans, 1973 (8): 846—854.
 [8] Bino A, Cotton F A, Felthous T R, Structural studies of some multiply bonded diruthenium tetracarboxylate compounds [J]. Inorg. Chem, 18 (1979) 2599; Marsh R E. and Schemaker V, Inorg Chem, 1989, 20: 299.
 [9] Barral M C, Jimenez—Aparicio R, Royer E C. Tertiary phosphine oxide adducts of diruthenium (II, III) tetraacetate. Crystal structure of $[\text{Ru}_2 (\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \text{L} (\text{OPPh}_3)_2] \text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$. [J]. Polyhedron, 1989, 21 (8): 2 571.
 [10] Cotton F A, Matusz M, Zhong B. Diosmium and dirhodium compounds containing a cisoid arrangement of 2—diphenylphosphinopyridine bridges [J]. Inorg Chem, 1988, 27: 4—68.