

C₆₀Pt(CO)₂(PPh₃)₂配合物的合成及氧化还原性能研究*

吴振奕**，杨森根，林永生，程大典，詹梦熊

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要: 采用配体取代法, 即在惰性气氛下以 C₆₀ 取代 Pt(CO)₂(PPh₃)₂ 中的 CO 及 PPh₃, 合成了 C₆₀Pt(CO)₂(PPh₃)₂ 富勒烯金属配合物. 利用元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、光电子能谱等手段对产物进行鉴定和表征, 结果表明, C₆₀ 以 σ-π 配位方式与 Pt 形成了稳定的 η² 型 C₆₀ 配合物. 由于该分子存在超共轭作用, 分子内电子流动性大, 因而该配合物可能具有良好的光电转化性能及催化性能. 氧化还原性能研究表明, C₆₀ 在与金属有机基团 Pt(CO)₂(PPh₃)₂ 形成配合物后, 其还原电位向负方向发生了移动.

关键词: 富勒烯; 铂配合物; 循环伏安

中图分类号: O641.0644.2 文献标识码: A

Synthesis and Redox Study for Complex C₆₀Pt(CO)₂(PPh₃)₂*

Wu Zhenyi**, Yang Sengen, Lin Yongsheng, Cheng Dadian, Zhan Mengxiong

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Fullerene and its dervant have unique poperties on physics and chemistry. The main purpose of the synthesis of new type fullerene complexes is to exploit the applications of fullerene and its dervant as functional materials. The method of ligand substituting was employed, by which, the fullerene complexe C₆₀Pt(CO)₂(PPh₃)₂ has been perpared by the reaction of C₆₀ replacing the ligands CO and PPh₃ in Pt(CO)₂(PPh₃)₂ under a nitrogen atmosphere and refluxing. The title compound was characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-vis, XPS. The results show that the structure of purposeful product is that the ligands CO and PPh₃ take up two coordination sites of the central metal, and C₆₀ take up another two sites in σ-π feeback pattern. The electron flowing power of the molecule is strong, because of super conjugation in the molecule. The complexe may have super poperties on photoelectricity and catalysis. The result of redox research indicates that the reduction potential of the complexe is more negative than that of pure C₆₀.

Key words Fullerenes, Platinum complex, Cyclic voltammetry

1 引言

自从富勒烯被发现并克量级制备以来, 富勒烯及其衍生物因具有奇特的光电性、非线性光学特性、铁磁性及生物活性等物理化学性质而备受广大科学工作者的关注, 并已在化学、物理及材料科学等领域掀起了富勒烯及其衍生物的研究热潮^[1-3]. 由于富

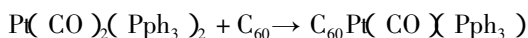
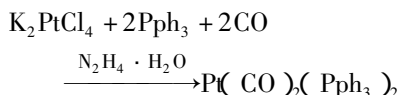
勒烯本身的结构和化学性质的研究已较为完善, 因此, 富勒烯衍生物的合成及性能研究在很大程度上决定富勒烯科学的发展. 目前富勒烯配合物的制备及其性质研究是富勒烯化学最为活跃的研究领域之一^[4,5]. 通过合成具有特殊性能的富勒烯配合物为其在实际开发应用奠定基础. 本工作合成并表征了 C₆₀Pt(CO)₂(PPh₃)₂ 配合物, 研究了其氧化还原特性.

* 福建省自然科学基金(E0110002)资助课题、高等学校博士学科点专项科研基金(98038410)资助课题、厦门大学校级自选课题基金资助. ** 通讯联系人, E-mail: zyzw@jingxian.xmu.edu.cn 收稿日期: 2002-10-24; 修回日期: 2003-03-06.

2 实 验

2.1 $C_{60}Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 的合成

合成按下列反应进行:



具体操作: $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 按文献[6]方法合成, 产物为淡黄色粉末。

称取 78 mg $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 于圆底烧瓶中, 利用抽真空装置用高纯氮冲洗装置数次, 在保持氮气正压的情况下加入 20 mL 甲苯, 电磁搅拌使 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 完全溶解, 将溶有 72 mg C_{60} 的甲苯溶液 300 mL 倾入分液漏斗中, 鼓氮除氧后, 加入烧瓶中, 连续搅拌 4h 得到墨绿色溶液, 在氮气氛围保护下把溶液加热浓缩至 20 mL, 冷却后加入 30 mL 正己烷, 有墨绿色沉淀产生, 沉淀经正己烷及乙醚多次洗涤, 用甲苯重结晶。真空干燥后得黑褐色粉末, 产率(按 C_{60} 计)70.3%。

2.2 产物的表征

以甲苯为溶剂, 在岛津 UV-240 型紫外可见分光光度计上分别测得 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 、 C_{60} 及产物的紫外可见光谱。以 KBr 压片法在 Nicolet AVATAR FT-IR360 型红外分光光谱仪上分别测得 C_{60} 、 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 及产物的红外光谱。采用 Calo Erba-1110 型元素分析仪对产物进行元素分析。光电电子能谱在 VG ESCAB MK-II 能谱仪上测得。

2.3 循环伏安研究

电化学仪器: XHD-II 型恒电位仪; LYZ-240 型函数记录仪。

试剂: 甲苯; 乙腈(二者经重蒸并分别收集 110.6 和 81.5°C 的馏份); 四氟硼酸四丁基氢(TBABF₄, 由分析纯氟硼酸和四丁基氢氧化胺中和后经两次重结晶得到); 高纯氮。

电极及电解槽: 辅助电极为 Pt 丝, 工作电极为 Pt 片(1 cm²), 电极使用前先浸泡在新配制的重铬酸钾溶液中 1 h, 用二次蒸馏水洗涤并烘干后再用重蒸过的 CH₂Cl₂ 淋洗, 烘干。参比电极为饱和甘汞电极(S.C.E.), 电解槽为普通三室电解槽。

在含 0.1 mol/L 的 TBABF₄ 支持电解质的甲苯/乙腈混合溶剂(体积比为甲苯:乙腈 = 3:1)中通氮气除氧 15 min 后进行电位扫描, 扫描速度为

200 mV/s。加入被测物, 电磁搅拌使之充分溶解, 通氮除氧 15 min 后再一次进行电位扫描。

3 结果与讨论

3.1 合成反应机理

本工作合成过程属于取代反应, 与 Fagan 等人利用 C_{60} 取代 $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 中 C_2H_4 生成 $C_{60}Pt(PPh_3)_2$ 的过程^[7]相比更易进行, 这是因为, 反应物为稳定性较差的非 η^2 型配合物, 经取代后生成具有较高稳定性的 η^2 型配合物, 反应时 C_{60} 以其富电子区的 C=C 双键(6 员环与 6 员环之间)接近反应物 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$, 中心金属提供 π 电子对给 Pt 形成 σ 配位键, 此时由于 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 聚集了较多负电荷, 拉长并削弱 Pt←PPh₃ 及 Pt←CO 键, 形成活化中间过渡态 $[C_{60}Pt(CO)_2(PPh_3)_2]^*$, 当 C_{60} 进一步接近 Pt 时, Pt-PPh₃ 和 Pt-CO 键断裂并离解出 PPh₃ 和 CO, 此时, C_{60} 上 C=C 双键的 π^* 轨道与 Pt 的 d 轨道发生重叠, Pt 上丰富的 d 电子反馈到 C_{60} 的 C=C 键的反键 π^* 轨道上, 削弱并最终打开 C=C 双键, 形成稳定的 η^2 - C_{60} 配合物。

3.2 产物的组成与结构

产物的元素分析结果为 C 79.93%, H 1.57%, 与理论值(C 80.75%, H 1.28%)基本一致。 C_{60} 与 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 反应生成标题产物后电子光谱变化十分明显(图 1), 产物在 662、592 nm 处出现两个新的吸收峰, 这两峰是由产物分子中 C_{60} 的 HOMO → LUMO 电子跃迁引起的, 在纯 C_{60} 中由于该跃迁是禁阻跃迁, 故不出现上述两峰。当 C_{60} 与 Pt 形成 η^2 - C_{60} 配合物后, 对称性发生变化, 该跃迁由跃迁禁阻变为跃迁允许, 证明产物中 C_{60} 是以 η^2 形式与金属形成 σ - π 配合物^[8]。

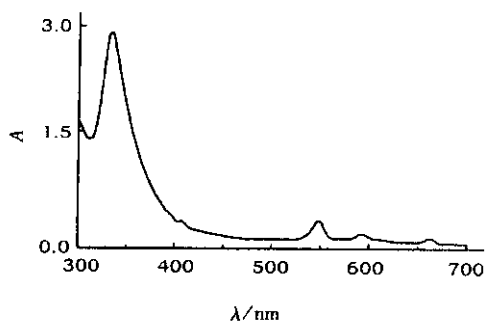


图 1 $C_{60}Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 电子光谱

Fig. 1 Electronic spectra of $C_{60}Pt(CO)_2(PPh_3)_2$

产物 $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)_2$ 红外光谱(图 2)中 576、1182、1428、1538 cm^{-1} 处吸收峰为产物中 C_{60} 产生,与纯 C_{60} 相比均向高波数方向发生移动,这主要是因为 C_{60} 以富电子区的 $C=C$ 在向中心金属 Pt 提供配位电子并与 Pt 形成 σ 配键的同时,接受了低价态 Pt 大量的 d 轨道的反馈电子,使其电子密度升高. 发生配位后原来纯 C_{60} 在 523 cm^{-1} 的振动吸收峰消失,说明配位后对称性发生了变化,使 C_{60} 中某些红外活性振动变为非红外活性振动. 产物红外光谱中的 1479、1158 cm^{-1} 以及 1095、1048、739、692、615 cm^{-1} 处吸收分别为单取代苯环上的 $C=C$ 及

$C-H$ 的振动吸收峰,与反应物 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 红外光谱相比,均向低波数发生移动. 这是因为形成标题配合物后, PPh_3 的苯环通过 Pt 的 d 轨道与 C_{60} 的 π 轨道发生分子内超共轭, PPh_3 苯环上的 π 电子通过金属 d 轨道转移到 C_{60} 上,从而使自身电子密度下降所致. 而 C_{60} 的 π 电子密度的升高将更有利于电子在整个分子中的流动,从而将进一步提高其光电转化性能及催化性能. 形成配合物后,反应物 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 在 1685、1626、849、813 cm^{-1} 等处的吸收峰消失.

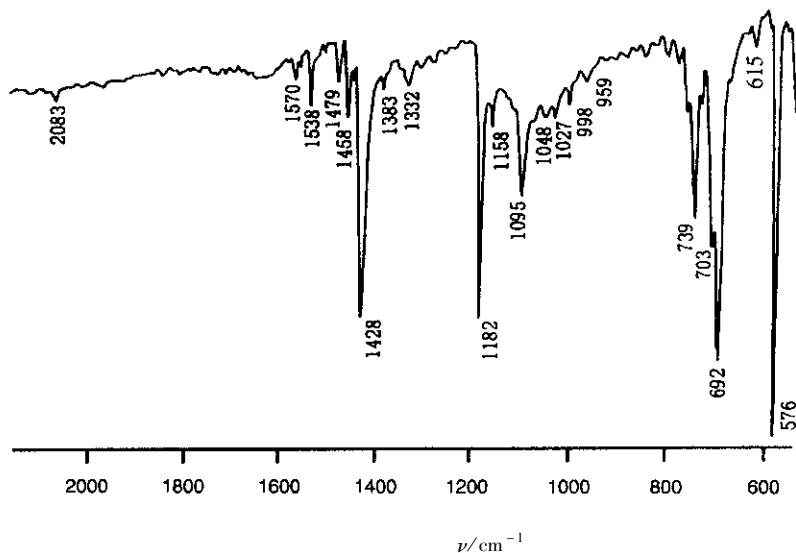


图 2 $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)_2$ 红外光谱
Fig. 2 IR Spectrum of $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)_2$

测得产物 $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)_2$ 以及中间物 $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ 的中心金属 $Pt_{4f_{7/2}}$ 的 XPS 能谱谱峰位置分别在 71.8 和 71.6 eV 处(图 3),说明产物上中心金属 Pt 的电子云密度较反应物低,这是因为

C_{60} 与 Pt 形成配合物后, Pt 向 C_{60} 反馈大量 d 电子,造成自身电子密度下降. 因此,产物中的中心金属 Pt 呈一定的正电性,为 0 ~ +2 价(单质 $Pt_{4f_{7/2}}$ 的 XPS 值为 71.07 eV,而 $PtCl_2$ 的 $Pt_{4f_{7/2}}$ 的 XPS 值为 76.3 eV).

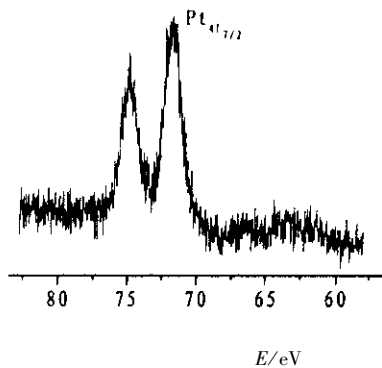
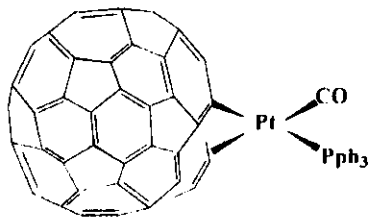
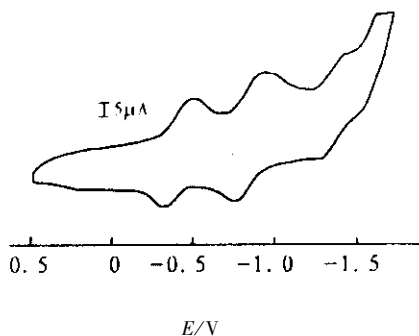


图 3 $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)_2$ $Pt_{4f_{7/2}}$ 的 XPS
Fig. 3 XPS of $Pt_{4f_{7/2}}$ for $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)_2$

根据以上分析,产物中心金属 Pt 的四个配位位置中的两个配位位置分别被 CO 和 PPh_3 所占据,另两个配位位置与 C_{60} 以 σ - π 键方式配位,分子结构如图 4 所示.

3.3 产物的氧化还原性能研究

产物及 C_{60} 的循环伏安曲线(图 5)均出现三对可逆的氧化还原峰,产物的三个还原峰分别出现在 $\varphi_{R(1)}^R = -0.49$ V, $\varphi_{R(2)}^R = -0.90$ V 和 $\varphi_{R(3)}^R = -1.39$ V,与纯 C_{60} 的还原电位(分别为 $\varphi_{R(1)}^R = -0.40$ V, $\varphi_{R(2)}^R = -0.81$ V 和 $\varphi_{R(3)}^R = -1.23$ V)相

图4 $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)$ 结构图Fig. 4 Diagram for structure of $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)$ 图5 $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)$ 的循环伏安曲线Fig. 5 Cyclic voltammogram of $C_{60}Pt(CO)(PPh_3)$

比分别向负电位方向移动了 0.09、0.09 和 0.16 V. 这是因为 C_{60} 与金属有机基团 $Pt(CO)(PPh_3)$ 形成配合物后,低价态的中心金属 Pt 的 d 电子反馈到 C_{60} 上,使 C_{60} 的 LUMO 轨道能量升高, C_{60} 得电子能力下降^[9,10].

参 考 文 献

- [1] Lin Yongsheng (林永生), Wu Zhenyi (吴振奕), Zhan Mengxiong (詹梦熊), *et al. Chemistry (化学通报)*, 1996, (9): 5
- [2] Meijer M D, Van Klink G P M, Van Koten G. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, **230** : 141
- [3] Iglesias B, Pena D, Perez D, *et al. Synlett.*, 2002, (3): 486
- [4] Talyzin A V, Jansson U, Usatov A V, *et al. Physics of the Solid State*, 2002, **44** : 506
- [5] Lee K, Choi Z H, Cho Y J, *et al. Organometallics*, 2001, **20** : 5564
- [6] Chen Shoushan (陈寿山), Zhang Zhengzhi (张正之), Wang Xukun (王序昆), *et al. Handbook of Synthesis of Metallo-organic Compounds (金属有机化合物合成手册)*, Chem. Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1986. 333
- [7] Fagan P J, Calabrese J C, Malone B. *Science*, 1991, **252** : 1160
- [8] Ishii Y, Hoshi H, Hidai M. *Chem. Lett.*, 1994, **4** : 801
- [9] Liu Hong (刘红), Chen Zongzhang (陈宗璋), Peng Jingcui (彭景翠). *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 1999, **12** : 401
- [10] Cao Yang (曹阳), Chen Liangjin (陈良进), Chen Bo (陈波), *et al. Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 1994, **7** : 551