

研究简报

高分子双联吡啶钌络合物的合成及光谱研究*

黄长凯 莫企雯 刘云圻 朱秀昌

(中国科学院化学研究所)

利用太阳能光解水制氢的研究引起了人们极大的兴趣^[1]。在络合催化光解水的研究中,低分子双联吡啶钌络合物, $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ 的光化学催化性质也被充分地研究^[2-4]。我们用低分子双联吡啶钌络合物接到高分子链上,形成了一种新的高分子双联吡啶钌络合物

实验部分

1. 聚4-乙烯吡啶的合成

聚4-乙烯吡啶(4-PVP)是根据 Katchalski 等的方法制备^[5]。根据 Mark-Houwink 公式

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha$$

这里, $k = 2.5 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.68$ (25°C, 乙醇中)。溶液聚合所得的聚合物 $[\eta] = 0.56$, $\bar{M}_n = 85,000$; 乳液聚合所得的聚合物 $[\eta] = 1.89$, $\bar{M}_n = 500,000$ 。

2. 聚4-乙烯双联吡啶 PV(bipy)的合成

2克 PVP 加热溶解在40毫升4-甲基吡啶中,然后加入6克 Pt-Pd/C 催化剂^[6],搅拌下加热回流70小时。加入18毫升无水乙醇后再回流1小时。反应溶液乘热过滤,滤液在真空下浓缩至20毫升,过滤,滤液倾入乙醚中,析出沉淀。沉淀重新溶解在乙醚中,经离心后再用乙醚沉淀,真空干燥,得1克聚乙烯双联吡啶。

3. 顺式-二氯,二双联吡啶钌络合物

$\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按照 Whitten^[7] 的方法制备。我们曾分别用 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 和 $\beta\text{-RuCl}_3$ 与双联吡啶反应制备此络合物,但只有 $\beta\text{-RuCl}_3$ 能形成络合物,因为 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 不溶于反应液中。按 $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 计算:

计算值(%): C, 44.78; H, 4.10; N, 10.07

测定值(%): C, 44.10; H, 3.52; N, 10.17

4. 氯吡啶,二双联吡啶钌过氯酸盐

2.5克 $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和2.5克吡啶加到25毫升乙醇和25毫升水溶剂中,加热回流2小时,然后加入7克 NaCl 继续回流15分钟。溶液过滤,滤液加入22克过氯酸钠,立即析出桔红色沉淀,用冰水洗涤数次。真空干燥,得3.5克产物。按 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2 \cdot \text{PyCl}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计算

* 1980年7月16日收到。

计算值(%): C, 46.00; H, 3.83; N, 10.74

测定值(%): C, 45.90; H, 3.48; N, 10.52

5. 聚 4-乙烯双联吡啶, 二双联吡啶钌络合物

0.35 克 (0.0031 克分子) PV(bipy) 加热溶解在去气的 200 毫升乙醇中, 加入 1.0 克 (0.0019 克分子) $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 通氮, 搅拌下回流 7 小时。溶液过滤, 滤液用玻璃纸渗析。取 50 毫升渗析液加入 12 克 NaI, 析出深红色沉淀, 过滤, 冰水洗涤, 真空干燥后得 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{PV}(\text{bipy})]\text{I}_2$ 。将剩余之渗析液真空蒸发干燥, 得 0.9 克 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2 \cdot \text{PV}(\text{bipy})]\text{Cl}_2$ 。

6. 聚 4-乙烯吡啶, 二双联吡啶, 吡啶钌络合物

0.5 克 (0.004 克分子) PVP 溶于 20 毫升乙醇中, 加入 1.5 克 (0.0029 克分子) $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 通氮, 搅拌下回流 7 小时。加入 0.44 克 (0.0056 克分子) 吡啶后继续回流 5.5 小时, 溶液过滤, 滤液用玻璃纸渗析。取 25 毫升渗析液加入 5 克 NaI, 得深红色 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PVP})(\text{Py})]\text{I}_2$ 。剩余之溶液真空蒸发干燥, 得 1.5 克 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PVP}) \cdot (\text{PY})]\text{Cl}_2$ 。

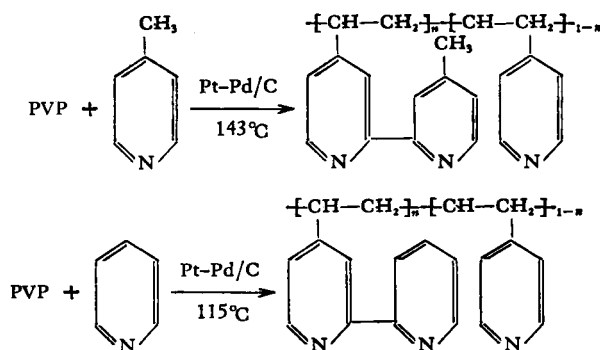
7. 光谱测定

250 $^1\text{H-NMR}$ 谱采用 CAMECA 250 兆核磁共振仪测定, IR 谱采用 Perkin Elmer 180 Grating 红外光谱仪。紫外可见光谱采用 Specord UV Vis 光谱仪。

结果与讨论

1. 聚 4-乙烯双联吡啶的合成

脱氢反应及双联度 (n): 用 Pt-Pd/C 作催化剂, PVP 与甲基吡啶反应即可制得聚乙烯双联吡啶, PV(bipy)。



以 250 兆 $^1\text{H-NMR}$ 谱证明。甲基吡啶接在 PVP 的吡啶环上形成双联吡啶。从 A 和 B 二个峰的面积比可估计双联度 n 约为 10% (图 1)。

2. 高分子双联吡啶钌络合物的合成

如图 2 所示, 高分子双联吡啶钌络合物可用 $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 PVP 或 PV(bipy) 反应来制备。如 PVP 和 RuCl_3 反应则得交联产物, 如 PVP 和 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2 \cdot$

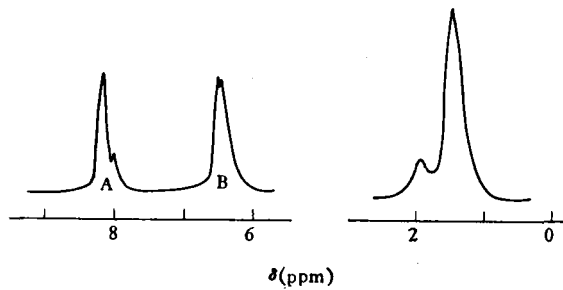


图 1 PV(bipy) 的 250 兆核磁共振波谱

(Py)Cl]·ClO₄·2H₂O 反应, 所希望的产物没有得到。(I) 和 (II) 都是未知的高分子钌络合物, 其结构如图 2。

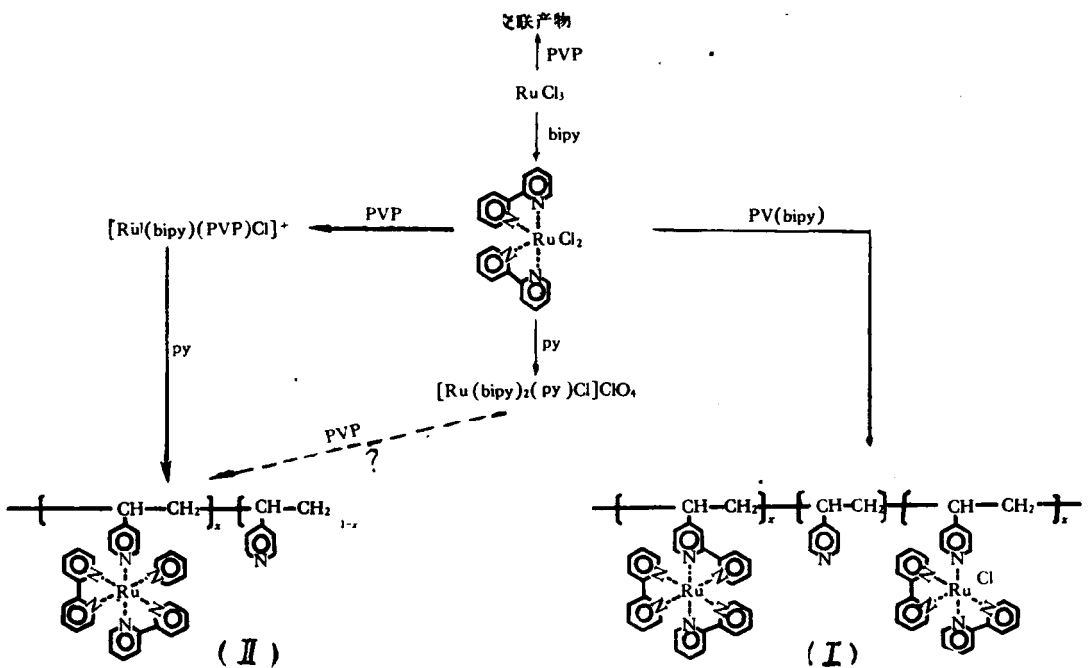


图 2 高分子双联吡啶钌络合物的结构及合成路线

3. 光谱研究

(1) ¹H-NMR PVP、Cis-[Ru(bipy)₂Cl₂]·3H₂O、[Ru(bipy)₂(PVP)(Py)]Cl₂ 在 DMSO 中的 250 MHz ¹H-NMR 谱如图 3。在 1—3ppm 范围内, PVP 链上—CH—和—CH₂—质子的吸收峰约在 1.50ppm, 低分子双联吡啶钌络合物在此范围内没有吸收峰。反应产物在 1.44 ppm 附近也有一个吸收峰, 而且峰形比 PVP 宽, 说明是高分子。在低场范围 (6—10ppm), 聚乙烯吡啶环上的 α 和 β 质子的吸收峰分别在 8.18 和 6.48 ppm。Cis-[Ru(bipy)₂Cl₂]·3H₂O 在 6—7ppm 之间没有吸收峰而出现在 7—10ppm 之间。但反应产物在 6—7ppm 之间有一个较宽的吸收峰, 它包括配位和未配位的 PVP 吡啶环上的 β 质子。其它质子的吸收峰在 7—10 ppm 之间。另外, 反应产物的核磁谱与 PVP 及 Cis-

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的混合物相比。其峰形和位置都不同, 说明合成产物是高分子双联吡啶的络合物。

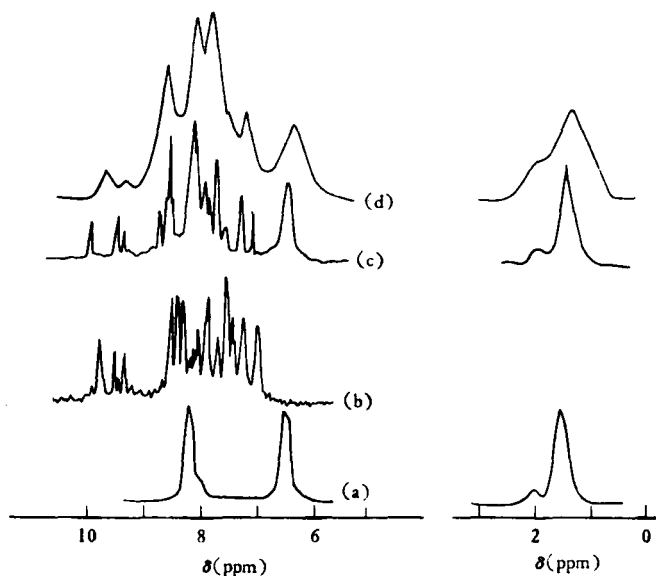


图3 PVP (a), $\text{Cis}-[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b), a, b 混合物 (c) 及 $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{PVP})(\text{PY})]\text{Cl}_2(\text{d})^*$ 的 250MHz $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

溶剂: DMSO-d_6 , 75°C , 内标 TMS * 其他高分子双联吡啶钌络合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱与 d 相似

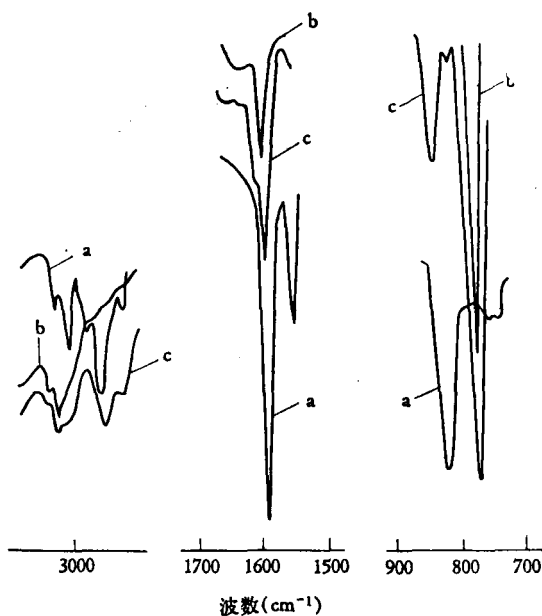


图4 PVP (a), $\text{Cis}-[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b), $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PVP})(\text{PY})]^{2+}$ (c) 的红外光谱

(2) 红外光谱 PVP、 $\text{Cis}-[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及高分子双联吡啶钌络合物的红外光谱如图4所示。PVP 吡啶环上 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\text{C}=\text{N}$ 的吸收峰在 1592cm^{-1} 。 $\text{Cis}-[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}$ 的吸收峰在 1600cm^{-1} 。合成产物在此处出现二个吸收峰, 一个在 1600cm^{-1} , 另一个新的峰出现在 1610cm^{-1} , 这是配位的 PVP 特征峰。说明 PVP 和 $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产生了配位作用。

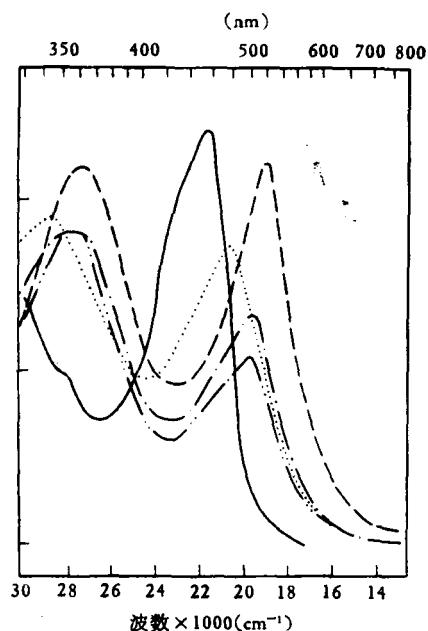


图 5 低分子和高分子络合物的吸收光谱

— $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PY})\text{Cl}]\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 ——— $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$;
 - - - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PVP})(\text{Py})]\text{Cl}_2$;
 - · - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{PV}(\text{bipy})]\text{Cl}_2$

乙醇和水中, 但不溶于氯仿中。由此也证明产物是 PVP 与 $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的络合物, 而不是混合物。

致谢: 中国科学院化学研究所胡昌同志在 $^1\text{H-NMR}$ 谱研究中给予了极大的帮助, 特致深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 黄长凯, 化学通报, 1980(9), 6—15.
- [2] Kirch, M., Lehn, L. M., Sauvage, J. P., *Helvetica Chimica Acta*, 62, Fasc. 4(1979) -Nr. 142.
- [3] Brown, G. M., Sutin, N., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1298—300(1979).
- [4] Moggi, L., "Solar Power and Fuels", Ed. By Bolton, J. R., (1979), p. 147.
- [5] Katchalski, A., Rosenheck, K., Altmann, B., *J. Polym. Sci.*, 23, 955—965(1957).
- [6] 荻庭大寿, 樋口義洋, 薬学雑誌, 93(2), 140—3(1975).
- [7] Sprintschnik, G., Sprintschnik, H. W., Kirsch, P. P., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4947(1977).

PVP 的 δ_{CH} 振动吸收峰在 815cm^{-1} , 在高分子络合物中也漂移到较高的波数, 825cm^{-1} , 这更进一步证明 PVP 与 $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之间的配位作用。在高波数位置上, PVP 观察到二个吸收峰, 3020 和 2922cm^{-1} , $\text{Cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 只有一个吸收峰而 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PVP})(\text{PY})]\text{Cl}_2$ 有二个吸收峰 3060 和 2920cm^{-1} , 峰形和波数均发生了变化, 红外光谱也证明产物是高分子双联吡啶络合物。

(3) 可见光谱 低分子和高分子双联吡啶络合物的吸收光谱如图 5 所示。高分子络合物中金属对配位体的电荷转移 (MLCT $d \rightarrow \pi^*$ 转移) 的吸收峰在 357 和 506nm , 低分子络合物、 $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ 在 245 和 455nm 。由于高分子络合物的吸收光谱更接近于太阳光谱, 因此更有利于吸收太阳光。

(4) 溶解性 PVP 和低分子双联吡啶络合物溶于乙醇和氯仿中, 前者不溶于水, 后者微溶。所有高分子双联吡啶络合物都溶于

SYNTHESES AND SPECTRA STUDIES OF BIS-2,2'-BIPYRIDINE RUTHENIUM COMPLEXES OF POLYMER

Huang Changkai, Mo Qiwen, Liu Yunqi, Zhu Xiuchang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The photochemical catalytic properties of tris-2, 2'-bipyridine ruthenium complex, $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, in splitting of water, have received extensive study. In this report, we describe the preliminary results of synthetic work. A new polymeric bipyridine ruthenium complex was synthesized and its spectra were discussed.