

含有吡嗪配体的有机金属铑大环化合物的合成及结构表征

王建强 张 铮 翁林红 金国新*

(上海市分子催化和功能材料重点实验室, 复旦大学化学系, 上海 200433. * 联系人, E-mail: gxjin@fudan.edu.cn)

摘要 双核夹心结构铑的氯化物($\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ (**1**) ($\text{Cp}^{\text{r}} = \eta^5\text{-}^i\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$)与等摩尔量的 AgSO_3CF_3 反应, 可以形成三氯桥联的离子型化合物($\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3[\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (**2**). 进一步与 AgSO_3CF_3 反应, 可以得到二氯桥的中间体化合物 $[(\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ (**3**). **3** 与双氮配体——吡嗪反应, 制备出四核半夹心结构 14 元环化合物 $[(\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_4(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-pyrazine})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_4$ (**4**). 采用红外光谱、核磁共振、元素分析等方法, 表征了所形成的化合物, 并用X射线单晶结构解析方法对化合物 **2** 和 **4** 进行了晶体结构分析. **2** 中 3 个氯桥原子所组成的平面同时与两个环戊二烯所组成的平面平行; **4** 中四核 14 元环呈矩形, 其环内孔径为 $0.3748\text{ nm} \times 0.7027\text{ nm}$, 环上两吡嗪组成的平面相互平行, 其平面间距离为 0.3510 nm , 存在分子间相互作用.

关键词 半夹心结构铑化合物 有机金属大环化合物 吡嗪 单晶结构

有机金属大环化合物的合成及结构研究是现代化学研究中一个十分活跃的领域^[1-3], 这方面的研究最早是利用 Pd^{2+} , Pt^{2+} 配合物为构筑模块, 与含氮杂环桥联配体组装成多核环状化合物^[4,5], 此外, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)也是常用的大环化合物的合成单元^[6]. 研究表明, 许多大环化合物在分子识别^[7]、分子催化^[8]方面具有很好的应用前景. 相比较而言, 半夹心结构有机金属 Re , Rh , Ir , Ru 配合物具有更新颖的结构^[9-11], 半夹心结构有机金属作为大环化合物的构筑单元, 具有如下优点: 环戊二烯基团屏蔽住金属一半, 有利于定向成键; 通过改变环戊二烯基团的取代基, 可以改善大环化合物的溶解性. 近年来, 人们利用半夹心结构的金属配合物相继合成了一些大环化合物, 研究表明这类化合物具有新颖的结构和独特的性质^[12,13], 例如以 Cp^*ReCl_4 为金属单元合成的 24 元大环化合物 $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{Se}_3)(\mu\text{-Se})_2]_8$ ^[14], 在 $[\text{Re}(\mu\text{-Se})_2]_8$ 环骨架外每个金属 Re 均配位有 Cp^* 基团, 该多核化合物即使是在甲苯中也具有很好的溶解性. 本文以半夹心结构的有机金属铑的配合物($\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ ($\text{Cp}^{\text{r}} = \eta^5\text{-}^i\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$)为金属模块, 通过分步法合成矩形 16 元环状化合物(见图 1), 并对其结构进行了表征.

1 实验

() 仪器与试剂. 所有实验与操作均在氮气氛围下, 采用Schlenk技术进行. 溶剂经无氧无水处理回流后蒸出使用. 化合物($\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ (**1**)按文献

方法制备^[15], 吡嗪为分析纯, 直接使用.

元素分析(C, H, N)在德国Elementar vario El元素分析仪上测定, 红外光谱用Nicolet AVATAR-360IR红外光谱仪测定(KBr压片), 扫描宽度为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, ^1H NMR在Bruker DMX500 核磁谱仪上测定, 以TMS为内标, CDCl_3 为溶剂.

() 配合物($\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3[\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (**2**)的合成与表征. 在室温、避光、搅拌状况下, 将 AgSO_3CF_3 (26 mg, 0.1 mmol)加入到($\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ (70 mg, 0.1 mmol)的 30 mL CH_2Cl_2 溶液中, 搅拌 1 h, 有灰色沉淀生成, 静止后过滤, 清液浓缩至 5 mL, 加入己烷, -18°C 静止, 约一周后有红色柱状晶体(62 mg)生成, 产率: 76%; IR(KBr) cm^{-1} : 3068w, 2969w, 2870w, 1490m, 1374m, 1261s, 1144s, 1031m, 637s; ^1H NMR(CDCl_3): 1.31 (s, 36H, ^iBu); 5.81(d, 4H, Cp^{r}), 6.18(t, 2H, Cp^{r}); 元素分析($\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{F}_3\text{Cl}_3\text{Rh}_2\text{S}$), 计算值(%): C 39.75, H 5.19; 实测值(%): C 39.60, H 5.36.

() 配合物 $[(\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_4(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-pyrazine})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_4$ (**4**)的合成与表征. 在室温、避光、搅拌状况下, 将 AgSO_3CF_3 (52 mg, 0.2 mmol)加入到($\text{Cp}^{\text{r}}\text{Rh})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ (70 mg, 0.1 mmol)的 30 mL CH_2Cl_2 溶液中, 搅拌 3 h, 有灰色沉淀生成, 静止后过滤, 清液中加入吡嗪 (8 mg, 0.1 mmol), 搅拌反应 12 h, 过滤, 清液浓缩至 5 mL, 加入环己烷, 0°C 静止, 约一周后有红色晶体(70 mg)生成, 产率: 68%; IR(KBr) cm^{-1} : 3100w, 2969m, 1488m, 1423w, 1376m, 1263s, 1163s, 1031s, 812m, 638s;

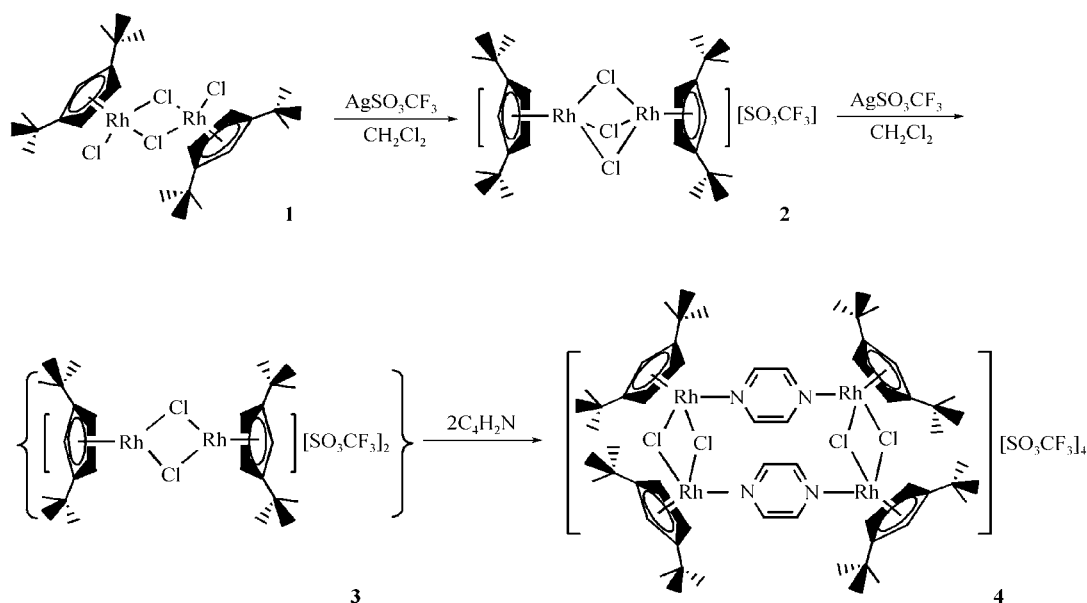


图1 大环化合物4的合成

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.31 (s, 72H, ^tBu); 5.82 (d, 8H, Cp''), 6.22(t, 4H, Cp''); 8.67, 8.97(d, 8H, pyrazine); 元素分析 $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_4\text{Rh}_4$, 计算值(%): C 38.07, H 4.59, N 2.77; 实测值(%): C 38.58, H 4.62, N 2.98.

() 晶体结构的测定. 将配合物 2, 4 的红色单晶封于锂玻璃毛细管中, 在 CCD-Bruker Smart APEX 衍射仪上, 以石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda =$

0.071073 nm)作为入射辐射, 在 293 K 收集数据. 晶体结构用直接法解出, 经全矩阵最小二乘法进行结构修正, 非氢原子加上各向异性热因子, 氢原子只参与各向同性结构因子计算, 不参与结构修正, 晶体结构计算是用 SHELXTL 程序包进行的, 配合物 2, 4 的晶体学数据及结构分析参数列于表 1.

表1 化合物 $[(\text{Cp}''\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (2)和 $[(\text{Cp}''\text{Rh})_4(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-pyrazine})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]_4$ (4)的晶体数据

	2	4 · CH_2Cl_2 · C_6H_{12}
化学式	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{F}_3\text{Cl}_3\text{Rh}_2\text{S}$	$\text{C}_{74}\text{H}_{112}\text{Cl}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Rh}_4\text{S}_4$
分子量	815.86	2442.96
晶系	单斜	单斜
空间群	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
a/nm	1.5164(2)	1.4120(2)
b/nm	1.2591(3)	2.2435(3)
c/nm	1.8388(2)	1.7048(2)
$\beta/^\circ$	105.434(3)	107.331(2)
V/nm^3	3.0108(9)	5.1553(13)
晶体尺寸	0.20 mm × 0.15 mm × 0.15 mm	0.30 mm × 0.25 mm × 0.10 mm
晶体颜色	红色	红色
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.703	1.574
温度/K	298	293
$2\theta/^\circ$	3 ~ 50	3 ~ 50
衍射点	7863	21435
独立衍射点	7322	9095
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.0859	0.0519
$R(\text{wF})$	0.1640	0.0970
GOF	0.879	0.765

2 结果与讨论

取代环戊二烯双核铑的化合物 $(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$ 与 AgSO_3CF_3 反应, 利用生成难溶的 AgCl 夺去 Cl 离子, 形成一个三氯桥的离子型化合物 **2**, 从 ^1H NMR中可以看到在 $\delta = 1.31$ 的叔丁基上的甲基信号. 当反应摩尔比为2:1时, 双核化合物**2**再脱去一个氯原子, 形成一个二氯桥的离子型化合物 **3**. 化合物**3**是一个非常不稳定的中间体, 没有被分离出来. 而**3**与吡嗪配体进一步反应, 可以得到四核 14 元大环化合物 **4**, 从 ^1H NMR中可以看到桥联的吡嗪配体上氢原子的信号($\delta = 8.67, 8.97$). 此外, 化合物**2**和**4**的晶体结构图也可以说明双核化合物及大环化合物的形成.

化合物**2**的分子结构见图 2, 主要的键长、键角列于表 2. $\text{Cl}(1), \text{Cl}(2), \text{Cl}(3)$ 三个原子形成一个平面, 把整个分子分成均等的两部分. 两个 Cp^* 环平行, 并几乎与 $\text{Cl}(1), \text{Cl}(2)$ 和 $\text{Cl}(3)$ 三个原子形成平面平行, 两个 Cp^* 采取重叠式构象, 这种重叠式构象也存在于类似的结构中, 例如 $[(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)^[16], 而双氯桥类双核化合物则一般采取椅式构象, 如 $[\text{Cp}^*\text{RhX}(\mu\text{-X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[17], 这些事实说明三原子桥式结构优先选择重叠式构象, 而双原子桥式结构选择椅式构象. 其中 $\text{Rh}\dots\text{Rh}$ 距离为 0.3238 nm略短于 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (0.3719 nm)^[17], 与 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{PtCl}_5(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]$ ^[16] (0.3216 nm)相接近, $\text{Rh}\text{-Cl}$ 键长(0.2379(2)~0.2439(3) nm)与 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ 和 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{PtCl}_5(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]$ 中 $\text{Rh}\text{-Cl}$ 键长接近(0.2464(11), 0.2452(10) nm). $\text{Cl}\text{-Rh}\text{-Cl}$ 和 $\text{Rh}\text{-Cl}\text{-Rh}$ 平均键角分别为 79.31° 和 84.02° , 均小于 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ ($81.71^\circ, 98.29^\circ$)中相应的键角, 而与 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{PtCl}_5(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]$ ($82.34^\circ, 81.57^\circ$)相接近.

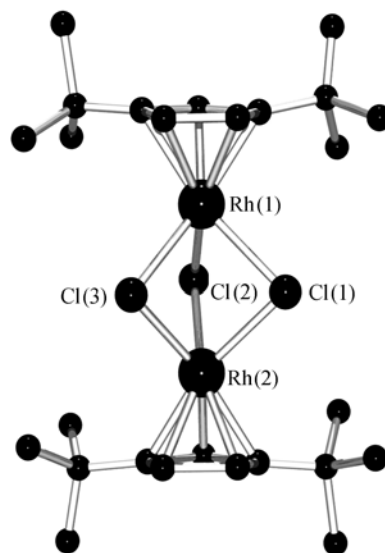


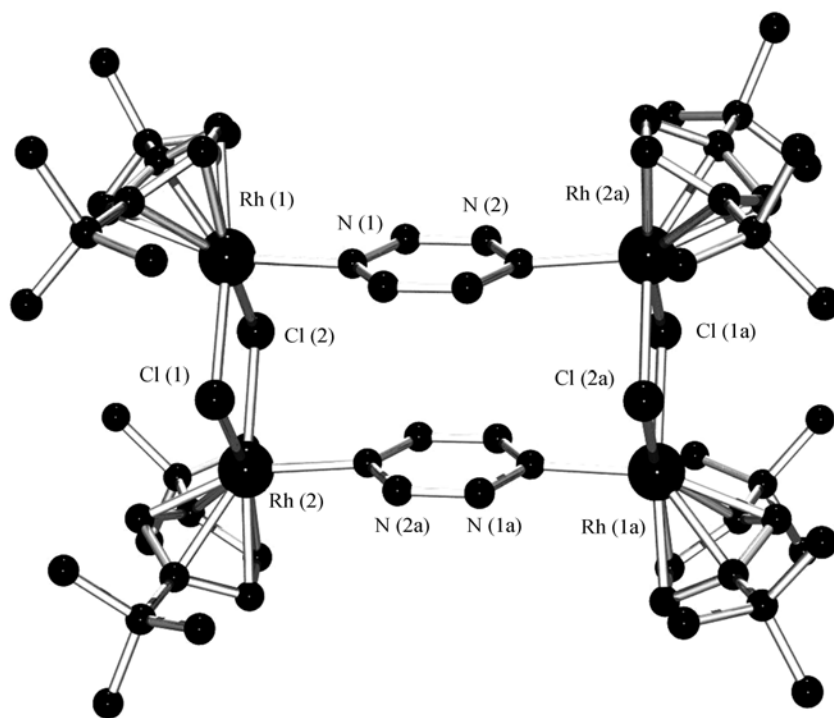
图 2 化合物 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ 的分子结构图

($\mu\text{-Cl}$)₂($81.71^\circ, 98.29^\circ$)中相应的键角, 而与 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{PtCl}_5(\text{CH}_3\text{CONH}_2)]$ ($82.34^\circ, 81.57^\circ$)相接近.

图 3 是化合物**4**的分子结构图, 主要的键长、键角列于表 2. 阳离子部分 4 个 Rh 原子通过 4 个氯原子和两个吡嗪分子桥联组成 14 元环化合物, 其环内孔径为 $0.3748 \text{ nm} \times 0.7027 \text{ nm}$, 呈矩形大环结构, 相似结构的矩形大环分子 $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-4,4'-dipyridyl})_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_4$ 孔径为 $0.368 \text{ nm} \times 1.1445 \text{ nm}$ ^[12]. 在这个矩形分子**4**中, $\text{Rh}(1)\text{-Rh}(1a)$ 和 $\text{Rh}(2)\text{-Rh}(2a)$ 角线的长度分别为 0.7952, 0.7976 nm, 桥联分子 $\text{Cl}(1)\dots\text{Cl}(2)$ 距离为 0.3148 nm, $\text{Rh}(1)\dots\text{Rh}(2)$ 距离为 0.3748 nm. 两个吡嗪分子的平面平行, 其平面之间距离为 0.3510 nm, 这表明两个吡嗪配体间存在 $\pi\text{-}\pi$ 效应.

表 2 化合物**2**和**4**的部分键长和键角

2				4			
键长/nm		键角/($^\circ$)		键长/nm		键角/($^\circ$)	
$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(1)$	0.2439(2)	$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(1)\text{-Rh}(2)$	83.65(5)	$\text{Rh}(1)\text{-N}(1)$	0.2125(6)	$\text{N}(1)\text{-Rh}(1)\text{-Cl}(1)$	87.88(18)
$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(2)$	0.2379(3)	$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(2)\text{-Rh}(2)$	83.79(8)	$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(1)$	0.2444(2)	$\text{N}(1)\text{-Rh}(1)\text{-Cl}(2)$	88.00(19)
$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(3)$	0.2433(2)	$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(3)\text{-Rh}(2)$	84.62(16)	$\text{Rh}(1)\text{-Cl}(2)$	0.2451(2)	$\text{N}(2a)\text{-Rh}(2)\text{-Cl}(2)$	87.60(17)
$\text{Rh}(2)\text{-Cl}(1)$	0.2416(2)	$\text{Cl}(1)\text{-Rh}(1)\text{-Cl}(2)$	79.35(7)	$\text{Rh}(2)\text{-N}(2a)$	0.2123(6)	$\text{N}(2a)\text{-Rh}(2)\text{-Cl}(1)$	88.20(19)
$\text{Rh}(2)\text{-Cl}(2)$	0.2469(3)	$\text{Cl}(1)\text{-Rh}(1)\text{-Cl}(3)$	79.28(5)	$\text{Rh}(2)\text{-Cl}(1)$	0.2444(2)	$\text{Rh}(2)\text{-Cl}(1)\text{-Rh}(1)$	100.15(8)
$\text{Rh}(2)\text{-Cl}(3)$	0.2377(5)			$\text{Rh}(2)\text{-Cl}(2)$	0.2451(2)	$\text{Rh}(2)\text{-Cl}(2)\text{-Rh}(1)$	99.74(7)

图3 化合物 $[(Cp''Rh)_4(\mu-Cl)_4(\mu-pyrazine)_2][SO_3CF_3]_4$ 的分子结构图

致谢 本工作为国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 29925101)和教育部重点基金及博士点专项基金资助项目。

参 考 文 献

- Fujita M. Metal-directed self-assembly of two- and three-dimensional synthetic receptors. *Chem Soc Rev*, 1998, 27(6): 417~425
- Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals. *Chem Rev*, 2000, 100(3): 853~908[DOI]
- Holliday B J, Mirkin C A. Strategies for the construction of supramolecular compounds through coordination chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2001, 40(11): 2022~2043[DOI]
- Fujita M, Yazaki J, Ogura K. Preparation of a macrocyclic polynuclear complex, $[(en)Pd(4, 4'-bpy)]_4(NO_3)_8$, which recognizes an organic molecule in aqueous media. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(14): 5645~5647
- Schmitz M, Leininger S, Fan J, et al. Preparation and solid-state properties of self-assembled dinuclear platinum () and palladium () rhomboids from carbon and silicon tectons. *Organometallics*, 1999, 18(23): 4817~4824[DOI]
- Sun S S, Lees A J. Transition metal based supramolecular systems: synthesis, photophysics, photochemistry and their potential applications as luminescent anion chemosensors. *Coord Chem Rev*, 2002, 230(1-2): 170~191[DOI]
- Lehaire M L, Scopelliti R, Piotrowski H, et al. Selective recognition of fluoride anion using a Li^+ -metallacrown complex. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2002, 41(8): 1419~1422[DOI]
- Melissa L M, del Pilar Mejia M, Nguyen S T. Artificial enzymes formed through directed assembly of molecular square encapsulated epoxidation catalysts. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2001, 40(22): 4239~4242[DOI]
- Lu S X, Jin G X, Eibl S, et al. Dinuclear half-sandwich complexes containing bridging 1,2-dicarba-closo-dodecaborane-1,2-dichalcogenolato ligands. *Organometallics*, 2002, 21(12): 2533~2535[DOI]
- 孔庆安, 金国新. 有机金属半夹心结构铑的硒、碲化合物和 Te-Te 键间插入碳原子的反应. *科学通报*, 2001, 46(21): 1778~1780
- 孔庆安, 金国新, 蔡淑怡, 等. 16-电子体系金属铑环化合物 $Cp''Rh(E_2C_2B_{10}H_{10})$ 的合成和加成反应. *科学通报*, 2003, 48(8): 783~786
- Yamamoto Y, Suzuki H, Tajima N, et al. Stepwise formation of quasi-octahedral macrocyclic complexes of rhodium bearing a pentamethylcyclopentadienyl group. *Chem Eur J*, 2002, 8(2): 372~379[DOI]
- Severin K. Self-assembled organometallic receptors for small ions. *Coord Chem Rev*, 2003, 245(1-2): 3~10[DOI]
- Jin G X, Arikawa Y, Tatsumi K. Spontaneous formation of a diamond-crown structure of Re_8 polyselenide and a cage structure of Re_3 polytelluride. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(4): 735~736[DOI]
- Yu X Y, Jin G X, Hu N H, et al. Synthesis and structural characterization of organolanthanide complexes with 1,2-dicarba-closo-dodecaborane-1,2-dichalcogenolato ligands. *Organometallics*, 2002, 21(25): 5540~5548[DOI]
- Nutton A, Bailey P M, Maitlis P M. Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium complexes. Part 29. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1981, 10(9): 1997~2002[DOI]
- Churchill E R, Julis S A, Rotella F J. Comparative geometry $Rh(\mu-Cl)Rh$ and $Rh(\mu-H)(\mu-Cl)Rh$ bridges. *Inorg Chem*, 1977, 16(5): 1137~1141

(2004-03-02 收稿, 2004-03-26 收修改稿)