

茂铁基稀土铈配合物的合成与结构

温丽丽^{1,2} 张丙广^{1,2} 彭正合^{*,1} 任建国¹ 蔡 苹² 段春迎^{*,2}

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(² 南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

本文利用单羧基二茂铁 Fc-COOH 和 1,1'-二羧基二茂铁 HOOC-Fc-COOH 作为配体分别合成了双核铈配合物 $\text{Ce}_2(\text{FcCOO})_6$ (**1**)和二维层状配位聚合物 $\text{Ce}_2(\text{OOC-Fc-COO})_3$ (**2**),测定了两种配合物的晶体结构。配合物 **1** 中的金属铈离子为九配位结构,分别与周围的羧基二茂铁上的氧原子和作为辅助配体的水分子配位,茂铁间的 π - π 相互作用将配合物 **1** 的二聚体单元连结在一起形成二维的网状结构。配合物 **2** 中的金属铈离子亦为九配位结构,分别与周围的羧基二茂铁上的氧原子,作为辅助配体的水分子和甲醇配位形成类似于配合物 **1** 的二聚体单元,1,1'-二羧基二茂铁 HOOC-Fc-COOH 作为桥基配体将二聚体单元连结在一起,形成二维网状的配位聚合物。

关键词: 二茂铁羧酸 铈离子晶体结构
分类号: O614.81+1

无机-有机杂化的配位聚合物是有机配体和金属离子之间通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物。与传统的无机聚合物相比,结构多样、功能丰富的配位化合物作为基本构造单元的无机-有机复合聚合物材料的结构和性能都具有更多的可调性^[1-4]。在配位聚合物中,金属离子和配体分子之间通过对彼此包含的结构信息的解读和识别^[5,6],控制之间的连结方式和取向,使具有特定功能和结构的配体分子和金属离子按照预先设计的方式排列,因此金属的不同环境、氧化数、自旋状态等都可以影响到配体配位模式^[7],从而导致产生数量庞大的配合物。和 d 外层轨道的过渡金属相比,碱金属、碱土金属和稀土金属的配位构型非常灵活,在新型网状结构的制备中格外引入瞩目^[8]。

有机金属化合物,特别是茂铁及其衍生物,常被用作研究具有电化学、磁性、光和非线性光学性能的材料^[9,10]。从结构上看,二茂铁具有两个特点:其一,由于重叠和交错构象间的势垒非常小,两个茂环几乎可以自由转动而不破坏二茂铁分子的构型;其二,由于茂环的富电子特性及多个可极化的 C-H 体系,使得茂环之间可能产生 C-H $\cdots\pi$ 作用及 π - π 堆积作用,为形成奇特的拓扑结构提供了十分有利的条

件^[11,12]。从性能上看,将具有良好氧化还原性能的二茂铁单元引入到配位聚合物中可以通过对茂铁单元的部分氧化调节体系中的电子的布居数,改变体系的光电功能。含羧基的配体在配位化学中占有很重要的地位。羧基通常采用不同的配位模式,如端基单齿、螯合、双齿桥联两个金属或三齿桥联。大量的含羧基的稀土配合物被合成出来,其中大部分是聚合物。茂铁单酸、茂铁双酸及其盐作为多齿配体引起人们的极大兴趣。研究表明,茂铁酸的羧基通常有端基单齿、双齿和 O,O'-桥联模式。重要的是,根据茂铁酸配位模式的不同,含茂铁基的许多配合物会出现许多奇特的性质,如均相催化、分子传感器、分子磁体及非线性光学材料等方面的性质。为此采用 1,1'-双羧基二茂铁^[13]和二茂铁单酸^[14]作为构筑含茂铁的异金属配位聚合物的基本单元,用稀土金属与茂铁单元进行组装。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

二茂铁双酸和二茂铁单酸是根据文献方法合成的。其他所有试剂均为分析纯,使用前未经纯化。C, H 和 N 含量测定使用 Perkin-Elmer 240 元素分析

收稿日期:2004-08-10。收修改稿日期:2004-08-27。

* 通讯联系人。E-mail:duancy@nju.edu.cn; pengzh@chem.shu.edu

第一作者:温丽丽,女,26岁,博士研究生;研究方向:配位化学。

仪。红外光谱使用 Nicolet 170SX FT-IR 光谱仪(KBr 压片)在 4000~400 cm^{-1} 范围内测定。电子吸收光谱使用 Shimadzu 3100 光谱仪。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 将茂铁单羧酸 (0.14 g, 0.60 mmol) 和 NaOH (0.02 g, 0.60 mmol) 的甲醇溶液(10 mL) 放置在 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.07 g, 0.20 mmol) 的水溶液(10 mL) 上面。然后将溶液在室温下避光静置 30 d, 得到可以直接进行单晶 X 射线衍射测量的红色块状晶体 (0.13 g, 0.07 mmol), 产率为 64%。元素分析: 计算值 $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{Ce}_2\text{Fe}_6\text{O}_{19}$: C, 45.2; H, 4.0。实测值 C, 45.1; H, 4.0%。IR (KBr, cm^{-1}): 3 421w, 1 523vs, 1 466vs, 1 388 vs, 1 359s, 1 186w, 1 106w, 1 002w, 810m, 506m。UV/Vis [DMF: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\varepsilon/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$): 299(19 400), 342(6 400), 454(3 300)。

配合物 **2** 将 1,1'-茂铁双羧酸 (0.08 g, 0.30 mmol) 和 NaOH (0.02 g, 0.62 mmol) 的甲醇溶液(10 mL) 放置在 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.07 g, 0.20 mmol) 的水溶液(10 mL) 上面。然后将溶液在室温下避光静置 30 d, 得到可以之间进行单晶 X 射线衍射测量的红色的块状晶体(0.07 g, 0.06 mmol), 产率为 60%。元素分析: 计算值 $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Ce}_2\text{Fe}_3\text{O}_{17}$: C, 37.0; H, 3.2。实测值 C, 37.4;

H, 3.5%。IR(KBr, cm^{-1}): 3 418m, 3 141m, 2 938w, 1 580 m, 1 530s, 1 492s, 1 471s, 1 396s, 1 349m, 1 189m, 1 025 m, 803m, 608w, 561w, 515m。

1.3 晶体结构的测定

衍射使用的单晶直接从上面的合成中得到。配合物 **1** 和 **2** 的单晶, 用 Siemens 公司 SMART-CCD 衍射仪, $\text{MoK}\alpha$ 射线波长为 ($\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$, 通过 SMART 和 SAINT 程序收集衍射数据。数据用 XSCANS 程序还原, 进行 ψ -扫描半经验吸收和 LP 校正。结构用 SHELXTL 5.1 直接法解出, 对 F^2 用全矩阵最小二乘法精修。非氢原子采用各向异性热参数精修。所有的氢原子在电子密度图上确定并采用各向同性的固定模型进行修正。所有的氢原子在电子密度图上确定并采用各向同性的固定模型进行修正。

CCDC: 248690, 248691。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的合成与结构

配合物是通过将稀土硝酸盐与二茂铁双酸配体在碱性溶液中分层扩散得到, 晶体结构表明, 配合物 **1** 通过 2 个羧基二茂铁阴离子桥连的含由 6 个二茂

表 1 化合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Compounds 1 and 2

	complex 1	complex 2
molecular formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{Ce}_2\text{Fe}_6\text{O}_{19}$	$\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Ce}_2\text{Fe}_3\text{O}_{17}$
formula weight	1 808.35	1 202.46
crystal system	triclinic	monoclinic
space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a/nm	0.895 2(1)	1.128 26(14)
b/nm	1.453 8(2)	1.032 58(12)
c/nm	1.537 5(2)	1.721 9(2)
$\alpha/^\circ$	117.513(2)	
$\beta/^\circ$	105.720(2)	91.220(2)
$\gamma/^\circ$	90.859(2)	
V/nm^3	1.685 1(3)	2.005 6(4)
Z	1	2
density / ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.782	1.991
$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.464	3.358
No. reflections measured	10221	8831
No. of unique reflections	7480	3905
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.050	0.054
wR_2	0.116	0.140

铁单元和2个稀土铈离子的二聚体结构,每一个稀土离子分别与来自4个不同羧基二茂铁单元的2个桥连的羧基氧原子,5个端配位的羧基氧原子以及辅助的水分子配位。端配位的 Ce-O 键长(表2)在 0.250~0.260 nm,桥配位的 Ce-O 键长为 0.270 nm。6个羧基二茂铁配体分属于2种不同的配位类型,其中氧原子 O(3)和 O(3A)作为桥氧连结2个稀土离子。其它4个为双齿配位构型,羧基上的2个氧原子同时配位于1个稀土离子。

表2 配合物1和2的重要键长数据

Table 2 Selected Bond Distances (nm)

complex 1		complex 2	
Ce(1)-O(4)	0.250 1(4)	Ce(1)-O(1)	0.243 1(5)
Ce(1)-O(3)	0.251 0(4)	Ce(1)-O(2)	0.243 2(6)
Ce(1)-O(2)	0.251 9(3)	Ce(1)-O(4)	0.246 5(6)
Ce(1)-O(2W)	0.254 7(3)	Ce(1)-O(7)	0.247 3(5)
Ce(1)-O(6)	0.255 0(4)	Ce(1)-O(5)	0.247 7(5)
Ce(1)-O(1W)	0.256 4(4)	Ce(1)-O(3)	0.251 1(6)
Ce(1)-O(1)	0.257 0(3)	Ce(1)-O(2W)	0.251 4(6)
Ce(1)-O(5)	0.260 5(4)	Ce(1)-O(6)	0.252 8(7)
Ce(1)-O(3)	0.270 2(3)	Ce(1)-O(1)	0.280 2(5)

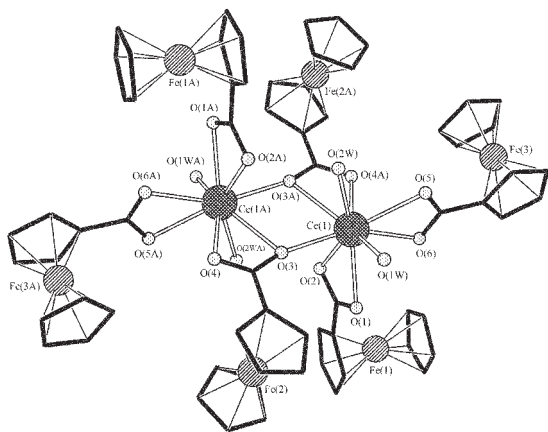


图1 配合物1的分子结构图

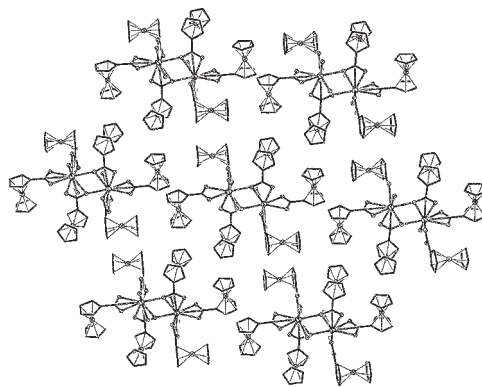
对称操作 A: $2-x, -y, 1-z$

Fig.1 Molecular structure of complex 1

稀土离子之间的距离为 0.44 nm。羧基与其连结的环戊二烯环基本上铈共面的,配体上羧基的内切角在 118.2°到 121.0°的范围,和环戊二烯环基本在一个平面上(二面角大约在 2.5°)。茂环上 C-C 距离(平均在 0.141 4 nm),Fe-C_{ring} 距离(平均在 0.203 1 nm),C-C-C 角(平均 108°)和以前报道的配合物中的数据一致。在每个茂铁基团中,环戊二烯环之间呈平面并相互平行,二面角平均为 3.5°。Ce(III)和

Fe(II)间的距离平均为 0.56 nm。

有趣的是,这些风车形分子通过茂环间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用堆积成二维网络结构(图2)。原子 C(8)和茂环[由原子 C(18B)到 C(22B)定义,对称操作 B: $x, -1+y, -1+z$]中心(M)的距离为 0.364 nm (H $\cdots$ M 0.283 nm, C-H $\cdots$ M 142°);原子 C(21)和茂环[由 C(29C)到 C(33C)定义,对称操作 C: $1-x, 1-y, 1-z$]中心的距离为 0.367 nm [H $\cdots$ M 0.301 nm, C-H $\cdots$ M 127°]。值得注意的是,这些距离小于苯的晶体结构中的相似作用的距离(0.378 nm),至今只有很少和配合物中茂铁环之间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用相关的报道。

图2 配合物1的分子堆积图,显示茂铁环戊二烯环的 C-H $\cdots\pi$ 作用Fig.2 Crystal packing of complex 1, showing the C-H $\cdots\pi$ interaction

2.2 配合物2的合成与结构

配合物2是通过将稀土硝酸盐与1,1'-二羧基二茂铁 HOOC-Fe-COOH 在碱性溶液中分层扩散得到。配体和d轨道过渡金属反应往往采取顺式构型形成独立的分子结构。然而,稀土离子的立体化学多样性和高配位数使得茂铁双酸配合物形成无限的网状结构成为可能。配合物2的晶体结构表明其为二维的网状结构。在此结构中茂铁双酸出现两种不同配位模式及不同的构型:(a)一种配体采取 synperipicene 构型,其扭转角为 7.4°。一端的羧基[O(3), O(4)]采用双齿模式连接两个不同的铈原子[Ce(1)和 Ce(1A),对称操作 A: $2-x, 1-y, 2-z$];另外一端的羧基[O(1)和 O(2)]则双齿螯合一个铈原子 Ce(1)。(b)另一种配体的茂铁单元显示 antiperipicene 构型(扭转角为 180°)。每个羧基采取双齿 $\mu^2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -配位模式连接两个铈原子。每个铈原子都是九配位构型,分别和来自

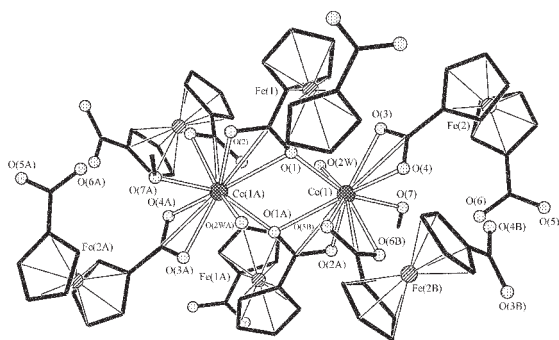


图 3 配合物 2 的分子结构示意图,显示二聚体结构单元

Fig.3 Molecular structure of complex 2, showing the dimeric unite

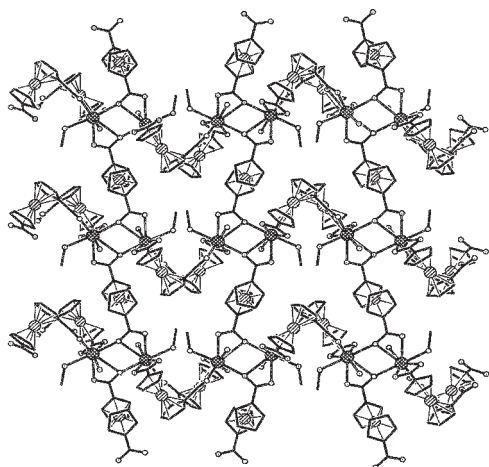


图 4 配合物 2 的二维网状结构

Fig.4 Two dimensional network of complex 2

两个 antiperipicnar 构型茂铁双酸的两个羧基上的三个氧原子[O(1),O(1A)和 O(2A),对称操作 A:1-x, 1-y,2-z],来自两个 synperipicnar 构型的配体的三个不同的羧基的四个氧原子[O(3),O(4),O(5B)和 O(6B)]及来自两个甲醇分子和一个水分子的两个氧原子[O(7)和 O(2W)]配位。在 $Ce_2(syn-L^1)_2$ 单元中最短的

$Ce \cdots Ce$ 金属间距为 0.375 nm,表明没有直接的金属-金属键的形成。 $Ce-O$ 键长在 0.240 3 (5) nm 到 0.260 1(4) nm 的范围,和其他相关体系的 $Ce-O$ 键长一致。每个 $Ce_2(syn-L^1)_2$ 单元通过 antiperipicnar 构型的配体用羧基相连接成二维层状结构(图 4)。

参 考 文 献

- [1] Lee I., Han S. W., Choi H. J. et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**, 1617.
- [2] Fletcher A. J., Cussen E. J., Prior T. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**,10001.
- [3] Walters K. A., Dattelbaum D. M., Ley K. D. et al. *Chem. Commun.*, **2001**,1834.
- [4] Kim J., Chen B. L., Reineke T. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**,8239.
- [5] Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keefe M., Yaghi O. M. *Science*, **2002**,**295**,469.
- [6] Noro S., Kitaura R., Kondo M., Kitagawa S., Ishii T., Matsuoka H., Yamashita M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**,2568.
- [7] Lehn J. M. *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH: Weinheim, **1995**.
- [8] Bünzli J. C. G., Piguet C. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**,1897.
- [9] Demadis K. D., Hartshorn C. M., Meyer T. *J. Chem. Rev.*, **2001**,**101**,2655.
- [10] Barrière F., Camire N., Geiger W. E., Mueller-Westerhoff U. T., Sanders R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**,7262.
- [11] Fang C. J., Duan C. Y., Mo H., He C., Meng Q. J., Liu Y. J., Mei Y. H., Wang Z. M. *Organometallics*, **2001**,**20**,2525.
- [12] Guo D., Mo H., Duan C. Y., Lu F., Meng Q. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**,2593.
- [13] Rausch M. D., Ciappenelli D. J. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, **10**,127.
- [14] Rinehart Jr K. L., Curby Jr R. J., Sokol P. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**,**79**,3420.

Synthesis and Crystal Structures of Two New Ferrocenecarboxylato-Bridged Lanthanide Complexes

WEN Li-Li^{1,2} ZHANG Bing-Guang^{1,2} PENG Zheng-He^{*1} REN Jian-Guo¹ CAI Ping² DUAN Chun-Ying^{*2}

(¹College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

(²Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

Two new ferrocenecarboxylato lanthanide complexes [Ce₂(FcCOO)₆(H₂O)₄], **1** and [Ce₂(OOC-Fc-COO)₃(H₂O)₃(CH₃OH)] **2** have been synthesized and characterized by single-crystal X-ray crystallographic. In complex **1**, two Ce(III) ions are bridged by two ferrocenecarboxylate anions as asymmetrically bridging ligands, leading to dimeric cores, each Ce(III) ion has an irregular polyhedral coordination environment with nine coordinated oxygen atoms derived from the ferrocenecarboxylate ligands and coordinated solvent molecules. Complex **2** is a two-dimensional network structure. Two types of coordination modes of ferrocenedicarboxylato(−2) ligands with different conformations are present in this structure. Each Ce(III) atom is in an eight coordination geometry bound by two oxygen atoms from two carboxylate groups of two antiperiplanar ferrocenedicarboxylato(−2), four oxygen atoms from three different carboxylate groups of two synperiplanar ligands and two oxygen atoms from two methanol molecules, respectively. CCDC: 248690, 248691.

Keywords: ferrocenecarboxylato cerium crystal structure