

甲基三氧化铼卤代席夫碱配合物的合成及晶体结构

王春玲 张月成 丁春浦 赵继全*

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 利用 4-氟苯胺、4-氯苯胺与 2-吡啶甲醛缩合得到 2 个席夫碱 (S1, S2), 席夫碱与甲基三氧化铼(VII)反应生成相应的配合物 (1, 2)。利用核磁共振波谱、红外光谱、质谱、元素分析和 X-射线单晶衍射方法对配合物进行了表征。X-射线单晶衍射分析表明, 配合物 1 晶体属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=0.783\ 65(16)$ nm, $b=0.844\ 97(17)$ nm, $c=1.004\ 2(2)$ nm, $\beta=76.62(3)^\circ$, $V=0.635\ 0(2)$ nm³, $M_r=449.45$, $Z=2$, $D_c=2.351$ g·cm⁻³, $F(000)=424$, 最终偏离因子 $R_1=0.022\ 8$, $wR_2=0.058\ 6$ 。配合物 2 晶体属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a=0.953\ 60(8)$ nm, $b=1.410\ 70(17)$ nm, $c=1.070\ 90(10)$ nm, $\beta=108.188(6)^\circ$, $V=1.368\ 6(2)$ nm³, $M_r=465.90$, $Z=4$, $D_c=2.261$ g·cm⁻³, $F(000)=880$, 最终偏离因子 $R_1=0.031\ 5$, $wR_2=0.061\ 5$ 。配合物 1 和 2 都具有不规则八面体构型。

关键词: 甲基三氧化铼(VII)配合物; 卤代席夫碱; 晶体结构

中图分类号: O614.7⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0114-05

Synthesis and Crystal Structures of Methyl Trioxide Rhenium Halogenated Schiff-Bases Complexes

WANG Chun-Ling ZHANG Yue-Cheng DING Chun-Pu ZHAO Ji-Quan*

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Two Schiff-bases were prepared by the condensation of 2-pyridinecarboxaldehyde with 4-fluoroaniline and 4-chloroaniline respectively. The two Schiff-bases as ligands coordinated with methyltrioxorhenium(VII) to afford the corresponding complexes (1, 2) smoothly. The complexes were characterized by NMR, IR, MS, elemental analysis and X-ray diffraction single crystal structure analysis. Crystal structure analysis showed that complex 1 belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=0.783\ 65(16)$ nm, $b=0.844\ 97(17)$ nm, $c=1.004\ 2(2)$ nm, $\beta=76.62(3)^\circ$, $V=0.635\ 0(2)$ nm³, $M_r=449.45$, $Z=2$, $D_c=2.351$ g·cm⁻³, $F(000)=424$ and final $R_1=0.022\ 8$, $wR_2=0.058\ 6$, and complex 2 belongs to monoclinic, space group $P2_1/n$, $a=0.953\ 60(8)$ nm, $b=1.410\ 70(17)$ nm, $c=1.070\ 90(10)$ nm, $\beta=108.188(6)^\circ$, $V=1.368\ 6(2)$ nm³, $M_r=465.90$, $Z=4$, $D_c=2.261$ g·cm⁻³, $F(000)=880$, and final $R_1=0.031\ 5$, $wR_2=0.061\ 5$. It was also showed that both complex 1 and 2 had distorted octahedral geometry. CCDC: 797928, 1; 797929, 2.

Key words: methyltrioxorhenium(VII) complex; halogenated Schiff-base; crystal structure

甲基三氧化铼(MTO)是一种优良的烯烃环氧化反应催化剂^[1], 它对各种结构的烯烃的环氧化(如环己烯、苯乙烯、1-辛烯等)都具有催化活性^[2], 而且以 30% H₂O₂ 为氧化剂, 副产物为水, 不污染环境。但是, 由于甲基三氧化铼本身的路易斯酸性, 在环氧

化过程中导致环氧化产物开环, 造成环氧化物选择性降低, MTO 与路易斯碱配位形成配合物在一定程度上可以克服上述缺点^[3-7]。目前, 许多以吡啶衍生物^[8]、苯胺^[4]或席夫碱^[9]为配体的 MTO 单齿配合物的晶体结构已见报道, 为获得 MTO 配合物结构与

收稿日期: 2010-07-05。收修改稿日期: 2010-08-20。

国家自然科学基金资助项目(No.20776035)。

*通讯联系人。E-mail: zhaojq@hebut.edu.cn, Tel: (022)60202926

催化性能的关系提供了直观的信息。相对而言, MTO 双齿配合物则报道较少^[10-12], 其中首个晶体结构由 Paula Ferreira^[10]等于 2001 年报道。为进一步确定配体结构对配合物结构的影响进而了解配合物结构与催化性能的关系, 我们以 4-氟苯胺和 4-氯苯胺分别与 2-吡啶甲醛缩合得到的 2 个席夫碱为配体, 与 MTO 生成配合物, 对它们的晶体结构进行了分析。

1 实验部分

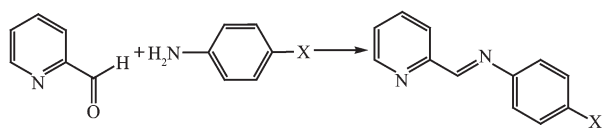
1.1 主要试剂与仪器

2-吡啶甲醛(A.R.)和甲基三氧化铼(MTO)购自阿法埃莎天津化学有限公司; 甲醇(A.R.)购自天津科锐思精细化工有限公司, 使用前进行无水处理; 其余试剂(A.R.)均购自中国医药集团上海化学试剂公司。

核磁共振氢谱采用德国 Bruker AC-P 400 型核磁共振波谱仪测定, 以氘代二甲基亚砷(DMSO)为溶剂, TMS 为内标; 红外光谱采用 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪测定, KBr 压片; 质谱采用英国 VG ZAB-HS 型高分辨有机磁式质谱仪测定; 元素分析采用德国 Elementar vario EL 型元素分析仪测得; 晶体结构采用日本 Rigaku Saturn CCD 型 X-单晶衍射仪测定, 用石墨单色化的 Mo K α 作为入射辐射。

1.2 席夫碱的合成

2-吡啶甲醛分别与 4-氟苯胺和 4-氯苯胺缩合得到双氮席夫碱配体 S1、S2。合成方法参考文献^[11] (Scheme 1)。



S1 (X=F), S2 (X=Cl)

Scheme 1 Synthesis of Schiff-base

S1: 浅黄色固体, 产率 87%, m.p. 50~51.5 °C; ¹H NMR(*d*₆-DMSO, ppm): 7.26~7.30 (m, 2H, PhH), 7.42~7.45 (m, 2H, PhH), 7.53~7.56 (m, 1H, PyH), 7.95~7.99 (m, 1H, PyH), 8.14~8.16 (d, *J*=8.0 Hz, 1H, PyH), 8.61 (s, 1H, HC=N), 8.72~8.74 (d, *J*=4.8 Hz, 1H, PyH)。IR (KBr, cm⁻¹): 1 627, 1 582。

S2: 浅黄色固体, 产率 80%, m.p. 65~65.6 °C; ¹H NMR (*d*₆-DMSO, ppm): 7.37~7.40 (m, 2H, PhH), 7.49~7.52 (t, 2H, PhH), 7.54~7.57 (m, 1H, PyH), 7.95~7.99 (t,

1H, PyH), 8.15~8.17 (d, *J*=8.0 Hz, 1H, PyH), 8.60 (s, 1H, HC=N), 8.73~8.74 (d, *J*=4.8 Hz, 1H, PyH)。IR (KBr, cm⁻¹): 1 625, 1 587。

1.3 配合物的合成

将 0.080 1 g(0.4 mmol)S1 溶于 3 mL 无水甲醇, 再加入 0.099 7 g(0.4 mmol)甲基三氧化铼, 室温搅拌 10 min, 有亮黄色固体生成, 过滤, 无水甲醇洗涤滤饼, 真空干燥, 得配合物 1。与之类似合成配合物 2。

在西林瓶中用新生成的配合物配制饱和的甲醇溶液, 1~2 °C 静置 3~4 d, 待甲醇缓慢挥发可得供测试用的规则晶体。

配合物 1: 亮黄色固体, 产率 80%; m.p. 101 °C (分解); ¹H NMR(*d*₆-DMSO, ppm): 1.89 (s, 3H, ReCH₃), 7.26~7.30 (m, 2H, PhH), 7.42~7.45 (m, 2H, PhH), 7.53~7.56 (m, 1H, PyH), 7.95~7.99 (m, 1H, PyH), 8.14~8.16 (d, 1H, PyH), 8.61 (s, 1H, HC=N), 8.72~8.74 (m, 1H, PyH); IR (KBr, cm⁻¹): 1 623, 1 594, 944, 908; MS(ESI): *m/z* 201.1[M⁺-MTO]; 配合物 C₁₃H₁₂FN₂O₃Re 元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 34.92 (34.74); H 2.68 (2.69); N 6.24(6.23)。

配合物 2: 亮黄色固体, 产率 80%; m.p. 112 °C (分解); ¹H NMR(*d*₆-DMSO, ppm): 1.89 (s, 3H, ReCH₃), 7.37~7.40 (m, 2H, PhH), 7.48~7.52 (m, 2H, PhH), 7.54~7.57 (m, 1H, PyH), 7.95~8.00 (m, 1H, PyH), 8.15~8.17 (m, 1H, PyH), 8.61 (s, 1H, HC=N), 8.72~8.73 (m, 1H, PyH); IR (KBr, cm⁻¹): 1 628, 1 592, 945, 915; MS(ESI): *m/z* 217.0[M⁺-MTO]; 配合物 C₁₃H₁₂ClN₂O₃Re 元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 33.34(33.51); H, 2.84 (2.60); N 6.07(6.01)。

1.4 晶体结构的测定

配合物 1 和 2 的单晶均采用日本 Rigaku Saturn CCD 单晶衍射仪收集数据, 用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm), 以 φ - ω 扫描方式收集一定 θ 范围内的衍射数据。

配合物 1 选取大小为 0.18 mm×0.16 mm×0.10 mm 的单晶用于 X-射线衍射分析, 在 2.46°≤ θ ≤25.02°范围内收集 4 444 个衍射数据, 其中含 2 201 个独立衍射数据(*R*_{int}=0.028 5), *I*>2 σ (*I*)的可观测衍射 2 066 个。配合物 2 选取大小为 0.22 mm×0.20 mm×0.18 mm 的单晶用于 X-射线衍射分析, 在 2.47°≤ θ ≤37.68°范围内收集 27 223 个衍射数据, 其中含 7 030 个独立衍射数据(*R*_{int}=0.063 2), *I*>2 σ (*I*)的可观测衍射 5 462 个。

晶体结构用 SHELXS-97 程序由直接法解出。用理论加氢法获得氢原子在晶胞中的位置。用 SHELXL-97 程序对所有非氢原子的坐标及其各向

异性参数进行了全矩阵最小二乘法修正。表 1 给出配合物的晶体学数据。

CCDC:797928,1;797929,2。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complexes

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₂ FN ₂ O ₃ Re	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₂ O ₃ Re
Formula weight	449.45	465.90
Temperature / K	113(2)	113(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> / nm	0.783 65(16)	0.953 60(8)
<i>b</i> / nm	0.844 97(17)	1.410 70(17)
<i>c</i> / nm	1.004 2(2)	1.070 90(10)
β / (°)	76.62(3)	108.188(6)
<i>V</i> / nm ³	0.635 0(2)	1.368 6(2)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.351	2.261
Size / mm	0.18×0.16×0.10	0.22×0.20×0.18
Limiting indices	-9< <i>h</i> <9, -10< <i>k</i> <6, -11< <i>l</i> <11	-16< <i>h</i> <16, -24< <i>k</i> <21, -17< <i>l</i> <18
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.958 9	0.908 1
<i>F</i> (000)	424	880
θ range for data collection / (°)	2.46~25.02	2.47~37.68
Reflections collected	4 444	27 223
Independent reflections (<i>R_{int}</i>)	2 201 (0.028 5)	7 030 (0.063 2)
Reflections observed (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	2 066	5 462
Data / restraints / parameters	2 201 / 3 / 193	7 030 / 0 / 182
Goodness-of-fit (GOF)	1.073	1.009
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.022 8, <i>wR</i> ₂ =0.058 6	<i>R</i> ₁ =0.031 5, <i>wR</i> ₂ =0.061 5
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.023 8, <i>wR</i> ₂ =0.058 8	<i>R</i> ₁ =0.045 6, <i>wR</i> ₂ =0.071 9
Largest diff. peak hole / (e·nm ⁻³)	1 083 and -1 222	1 875 and -2 750

2 结果与讨论

配合物 **1** 和 **2** 的分子结构分别见图 1 和图 2。**1** 和 **2** 部分键长键角列于表 2。配合物 **1** 晶体属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=0.783\ 65(16)$ nm, $b=0.844\ 97(17)$ nm, $c=1.004\ 2(2)$ nm, $\beta=76.62(3)^\circ$, $V=0.635\ 0(2)$ nm³, $M_r=449.45$, $Z=2$, $D_c=2.351$ g·cm⁻³, $F(000)=424$, 最终偏离因子 $R_1=0.022\ 8$, $wR_2=0.058\ 6$ 。

从图可以看出配合物 **1** 中席夫碱的 2 个氮原子同时与 MTO 配位生成了双齿配合物。配合物中以 N1 为中心的键角 C1-N1-Re1, C5-N1-Re1 和 C1-N1-C5 之和为 360°, 可见 Re1 与吡啶环在同一平面内。同样分别以 C5、C6 为中心的各键角之和也均为

360°, 说明吡啶环、亚胺双键和铼原子共同组成了一个平面。

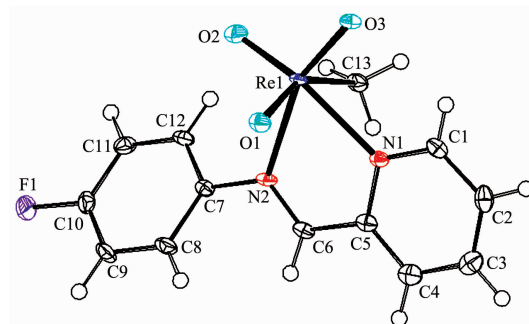


图 1 配合物 **1** 的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex **1** (with thermal ellipsoids at 30% probability)

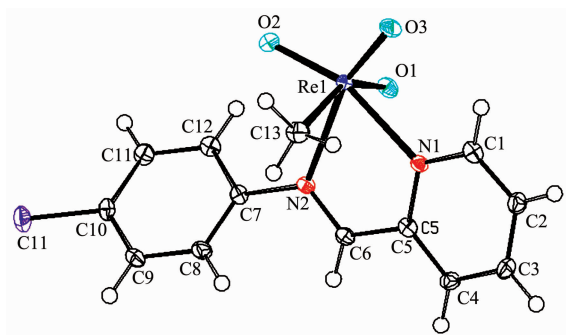


图 2 配合物 2 的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.2 Molecular structure of the complex 2 (with thermal ellipsoids at 30% probability)

C13、O1 分别分布在吡啶环两侧, C13-Re1-N2、C13-Re1-N1、O1-Re1-N2 和 O1-Re1-N1 键角分别为 75.05° 、 75.26° 、 78.46° 和 81.08° , 可见 C13-Re1、O1-Re1 键与吡啶环并不垂直。因此与大多数 MTO 双齿配合物构型类似^[10,12], 配合物 1 中的甲基、3 个氧原子以及配体的 2 个氮原子与 Re 共同构成不规则的八面体构型。

配合物 2 晶体属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $a=0.953\ 60(8)\text{ nm}$, $b=1.410\ 70(17)\text{ nm}$, $c=1.070\ 90(10)\text{ nm}$, $\beta=108.188(6)^\circ$, $V=1.368\ 6(2)\text{ nm}^3$, $M_r=465.90$, $Z=4$,

$D_c=2.261\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=880$, 最终偏离因子 $R_1=0.031\ 5$, $wR_2=0.061\ 5$ 。

整体来看配合物 2 与 1 相似, 二者都是双齿配合物, 但配合物 1、2 的不同之处是双齿配体与铼原子配位的构型相反。与文献中报道的其它单齿或双齿配合物存在构型异构体的现象相似^[4,9]。

配合物 1 和 2 中亚胺键上氮原子与铼原子配位键(N2-Re1)键长分别是 $0.233\ 9$ 和 $0.231\ 0\text{ nm}$ 。我们已报道溴代席夫碱和甲基三氧化铼配合物的晶体结构, 对应的 N2-Re1 键长为 $0.230\ 8\text{ nm}$ ^[11]。三者相比发现, 配体随卤原子由 $\text{F}\rightarrow\text{Cl}\rightarrow\text{Br}$, N2-Re1 键长越来越短, 亚胺键与铼的配位强度越来越强, 或者说配体上吸电子基可减弱 N 原子与 Re 的配位强度。因此可以预期, 当以这些配合物为催化剂用于 30% 的 H_2O_2 环氧化烯烃的催化反应时, 其对环氧化反应的选择性的提高程度由 $\text{F}\rightarrow\text{Cl}\rightarrow\text{Br}$ 依次增强。

综合配合物的晶体数据, Re1-N2 键长在 $0.231\sim0.234\text{ nm}$ 之间, Re1-N1 键长在 $0.226\sim0.229\text{ nm}$ 之间, 前者键长较长, 说明吡啶环上的氮与铼之间的相互作用强于亚胺键上的氮。而以叔丁基吡啶为配体的甲基三氧化铼单齿配合物中相应的键长

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the complex 1 and 2

	1	2		1	2
Re1-O1	0.176 0(3)	0.176 7(2)	Re1-N1	0.228 7(4)	0.226 2(3)
Re1-O2	0.171 4(4)	0.172 2(2)	Re1-N2	0.233 9(4)	0.231 0(2)
Re1-O3	0.170 5(3)	0.172 1(2)	Re1-C13	0.220 4(5)	0.221 1(3)
N2-C6	0.127 1(7)	0.128 6(4)	N2-C7	0.143 6(6)	0.143 8(4)
C5-C6	0.146 1(7)	0.146 2(4)	C5-N1	0.136 9(6)	0.135 3(4)
O3-Re1-O2	105.59(17)	106.43(11)	O3-Re1-C13	93.21(18)	92.59(11)
O3-Re1-O1	106.10(16)	106.40(10)	O2-Re1-C13	91.8(2)	89.78(11)
O2-Re1-O1	105.58(17)	106.23(10)	O1-Re1-C13	148.99(18)	149.99(11)
O3-Re1-N2	158.28(16)	156.95(10)	O3-Re1-N1	88.65(16)	87.18(10)
O2-Re1-N2	93.19(15)	92.98(10)	O2-Re1-N1	161.44(15)	160.76(10)
O1-Re1-N2	78.46(14)	79.06(9)	O1-Re1-N1	81.08(16)	82.02(9)
C13-Re1-N2	75.05(16)	74.82(10)	C5-N1-Re1	117.5(3)	118.0(2)
C13-Re1-N1	75.26(18)	75.81(10)	N1-C5-C4	122.4(5)	122.4(3)
C6-N2-Re1	116.1(3)	116.55(19)	N2-C6-C5	120.6(4)	119.1(3)
C1-N1-Re1	124.6(3)	123.28(19)	N1-C5-C6	114.6(4)	114.9(3)
N1-Re1-N2	70.86(14)	71.19(9)	C1-N1-C5	117.9(4)	118.7(3)
C6-N2-C7	119.4(4)	120.0(2)	C4-C5-C6	123.0(4)	122.5(3)
C9-C10-F/Cl	118.7(5)	118.4(2)	N2-C6-H6	119.7	120.4
C5-C6-H6	119.7	120.4	N2-C7-C8	120.6(5)	119.2(3)

约为 0.240 5(4) nm^[8], 比这里卤代席夫碱甲基三氧化铼配合物中 Re1-N1 的键长要长, 甚至比 Re1-N2 键长值还大, 说明二齿配合物中 2 个氮原子与铼共同配位有相互促进的作用, 吡啶环和亚胺键上氮的配位能力均比单齿配位时强。此外文献中报道^[13]联吡啶类配体和氧化铼的二齿配合物中 Re-N 键长约为 0.222~0.224 nm, 比这里的卤代双氮席夫碱甲基三氧化铼配合物中相应的键长略短, 说明甲基三氧化铼与卤代双氮席夫碱类配体的相互作用比与联吡啶的作用要弱。

参考文献:

- [1] Herrmann W A, Fischer R W, Marz D W. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1991**, **30**(12):1638-1641
- [2] GAO Yu(高宇), ZHANG Yue-Cheng(张月成), ZHAO Ji-Quan(赵继全). *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2009**, **30**(12):1243-1247
- [3] Herrmann W A, Kuchler J G, Weichselbaumer G, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **372**:351-370
- [4] Herrmann W A, Weichselbaumer G, Herdtweck E. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **372**:371-389
- [5] Rudolph J, Reddy K L, Chiang J P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:6189-6190
- [6] Herrmann W A, Kratzer R M, Ding H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, **555**:293-295
- [7] Yamazaki S. *Tetrahedron*, **2008**, **64**:9253-9257
- [8] Herrmann W A, Kühn F E, Mattner M R, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, **538**(1/2):203-209
- [9] Zhou M D, Zang S L, Herdtweck E, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, **693**:2473-2477
- [10] Ferreira P, Xue W M, Bencze E, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**(23):5834-5841
- [11] GAO Yu(高宇), ZHANG Yue-Cheng(张月成), ZHAO Ji-Quan(赵继全). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(9):1686-1689
- [12] Qiu C J, Zhang Y C, Gao Y, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, **694**(21):3418-3424
- [13] Kühn F E, Haider J J, Herdtweck E, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **279**(1):44-50