

## 桥联 8-氨基喹啉衍生物及其锆配合物的合成及结构

王 鹏 李中元 冯 颖 薛小燕 陈 霞\*

(山西大学化学化工学院, 太原 030006)

**摘要:** 以 8-氨基喹啉和 8-氨基喹啉啉为原料, 通过锂化再与二甲基二氯硅烷反应, 分别得到对称的桥联配体  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{NH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]_2$  (**1a**),  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{NCH}_3(\text{C}_9\text{H}_5\text{N})]_2$  (**1b**)。 **1a** 和 **1b** 分别与 2 倍物质的量的正丁基锂反应, 然后与  $\text{ZrCl}_4$  作用得到 2 种配位模式不同的硅桥联取代 8-氨基喹啉锆配合物  $\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]_2\}_2$  (**2**) 和  $\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{NCH}_3(\text{C}_9\text{H}_5\text{N})]_2\}\text{Cl}_2$  (**3**)。化合物 **1~3** 通过  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和元素分析进行表征, **2** 和 **3** 通过 X-射线单晶衍射确定其晶体结构。结果表明配合物 **2** 的中心 Zr 原子与 8 个 N 原子配位, 属于变形十二面体结构, 单晶属于三斜晶系; 配合物 **3** 的中心 Zr 原子与 4 个 N 原子和 2 个 Cl 原子配位, 属于变形八面体, 单晶属于正交晶系。

**关键词:** 8-氨基喹啉; 桥联; 锆配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.41\*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)10-2360-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.302

## Synthesis and Structures of Symmetric Bridged 8-Aminoquinoliny Derivatives and Their Zirconium Complexes

WANG Peng LI Zhong-Yuan FENG Ying XUE Xiao-Yan CHEN Xia\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Treatment of 8-aminoquinoline and 8-aminoquinoline with *n*-BuLi in  $\text{Et}_2\text{O}$  followed by reacting with dimethyl dichlorosilane, give symmetrical bridged quinoliny ligands  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{NH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]_2$  (**1a**) and  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{NCH}_3(\text{C}_9\text{H}_5\text{N})]_2$  (**1b**) successfully. Reaction of quinoliny ligands **1a** and **1b** with *n*-BuLi in THF, separately, then reacting with  $\text{ZrCl}_4$  *in situ* afford two kinds of multidentate complexes  $\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]_2\}_2$  (**2**) and  $\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{NCH}_3(\text{C}_9\text{H}_5\text{N})]_2\}\text{Cl}_2$  (**3**). All the compounds have been confirmed and characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and elemental analysis. Complexes **2** and **3** were characterized by single-crystal X-ray diffraction analysis. A distorted dodecahedron of  $\text{N}_8$  atoms has been found for the zirconium(IV) center of complex **2**, and the crystal of complex **2** belongs to triclinic space group. Complex **3** is a distorted octahedron for the zirconium(IV) center and belongs to orthorhombic space group. CCDC: 958191, **2**; 999854, **3**.

**Key words:** 8-aminoquinoline; bridged; Zr complex; synthesis; crystal structure

## 0 引 言

8-氨基喹啉因其同时具有胺基和吡啶官能团, 是一种应用较广的配体化合物。Blauch 等报道合成了 8-氨基喹啉钨金属配合物并对其电化学性质进行了研

究<sup>[1]</sup>; Smithies 等报道了 8-氨基喹啉锂金属配合物的结构并研究了其与二甲基硅酮的反应<sup>[2]</sup>; Westerhausen 等报道了 8-氨基喹啉二价镍锌配合物的合成并对其反磁性性质进行了研究<sup>[3]</sup>; Marina 等报道了 8-氨基喹啉锆配合物并对其进行了烯烃聚合活性的研究<sup>[4]</sup>。胺基

收稿日期: 2014-05-01。收修改稿日期: 2014-05-17。

国家自然科学基金(No.20942009, 21072120); 山西省科技攻关计划(No.20110321055); 山西省回国留学人员科研资助项目(No.2013010)。

\*通讯联系人。E-mail: chenxia@sxu.edu.cn

与锆通常可生成不同配位结构的配合物,常见的有六配位和八配位锆配合物,六配位锆配合物常用作烯烃聚合催化,而八配位锆配合物的研究在一定程度上是基于它们的结构,配位化学,分子内力学,以及配体交换性能<sup>[5-10]</sup>。与六配位的锆配合物相比,八配位的锆配合物其立体结构更为刚性,常常具有不同寻常的配位几何构型<sup>[11-13]</sup>。有关八配位锆配合物,文献中所报道的大部分是 N/O 配位的构型,其中配体一般都是 Salen 型配体<sup>[14]</sup>,但 N<sub>4</sub> 八配位锆配合物还鲜有报道。我们曾报道过一些含氮杂烯丙基金属配合物<sup>[15-17]</sup>的合成、结构以及它们在烯烃聚合方面的应用,还报道了二亚胺钴<sup>[18]</sup>以及胍基锂等含氮配位的金属配合物<sup>[19]</sup>。本文中,我们设计合成了 2 种硅基桥联的 8-氨基喹啉配体配合物 Me<sub>2</sub>Si[NH(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N)]<sub>2</sub> (**1a**) 和 Me<sub>2</sub>Si[NCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>2</sub> (**1b**),及其锆金属配合物 Zr{Me<sub>2</sub>Si[N(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N)]<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (**2**) 和 Zr{Me<sub>2</sub>Si[NCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub> (**3**),测定了配合物 **2** 和 **3** 的晶体结构,并对它们的中心原子构型进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所有的反应均采用标准 Schlenk 技术,在高纯氮气保护下进行。正己烷经钠丝浸泡预处理,再经钾钠合金干燥回流 2 d 后使用;乙醚经高锰酸钾,硫酸镁,钠丝预处理,再经钠丝干燥回流后使用;四氢呋喃经钠丝预处理,再经钠丝干燥回流后使用,二氯甲烷分别经五氧化二磷和氯化钙回流后使用。8-氨基喹啉,8-氨基喹哪啶,正丁基锂,二甲基二氯硅烷,氯化锆均为分析纯。Bruker DRX 300 MHz 核磁共振仪,Bruker SMART APEX-II CCD X-射线单晶衍射仪,Vario III-元素分析仪。

### 1.2 配合物的合成

化合物 **1a**:参照文献<sup>[20]</sup>合成。

化合物 **1b**:取 0.795 g 8-氨基喹哪啶(5.0 mmol)溶于 30 mL 乙醚溶剂中,0 °C 下,加入 2.0 mL 正丁基锂(5.0 mmol, 2.5 mol·L<sup>-1</sup>),恢复室温,搅拌 3 h,得到橙黄色浊液;然后在 0 °C 下,加入 0.34 mL Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(2.5 mmol),恢复至室温,搅拌 12 h,得到黄色浑浊液。过滤除去沉淀,取清液,除去乙醚溶剂,得黄色粉末固体 **1b** (0.710 g, 产率:76%)。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  0.067(s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 2.812(s, 6H, CH<sub>3</sub>-quinolyl), 4.891(s, 2H, NH), 6.851~8.060(m, 12H, CH of quinolyl)。

配合物 **2**:取 0.585 g 化合物 **1a**(1.6 mmol)用 30 mL 乙醚溶解,在 0 °C 下,加入 1.28 mL(3.2 mmol, 2.5 mol·L<sup>-1</sup>)正丁基锂,恢复室温,搅拌 3 h,真空除去溶剂,

再加入 30 mL 四氢呋喃溶剂溶解,得到血红色清液。在-78 °C 下,加入 0.373 g(1.6 mmol)四氯化锆,恢复室温,搅拌 24 h,得到橙红色浊液。真空除去溶剂,加入 20 mL 的二氯甲烷萃取,取红色清液,浓缩除去部分溶剂,在-30 °C 条件下结晶,2 d 后得到红色块状晶体 **2** (0.968 g, 产率:78%)。<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  0.34(s, 12H, SiMe<sub>2</sub>), 7.26~8.32(m, 16H, CH of quinolyl), 8.65~8.81(m, 8H, CH of quinolyl)。<sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  1.07(s, SiMe<sub>2</sub>), 110.908, 121.214, 127.323, 129.230, 136.761, 147.967, 148.353, 156.587(quinolyl)。Anal. Calcd. (%) for C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>Zr: C 61.90, H 4.68, N 14.44; Found(%): C 61.86, H 4.52, N 14.41。

配合物 **3**:取 0.710 g 化合物 **1b**(1.9 mmol)用 30 mL 乙醚溶解,在 0 °C 下,加入 1.52 mL 正丁基锂(3.8 mmol, 2.5 mol·L<sup>-1</sup>),恢复室温搅拌 3 h,真空除去溶剂,再加入 30 mL 四氢呋喃溶剂溶解,得到橙红色清液。在-78 °C 下,将上述溶液加入到 0.677 g 四氯化锆(2.9 mmol)的四氢呋喃溶液中,恢复室温继续搅拌 24 h,得到深橙红色浊液。真空除去溶剂,加入 20 mL 的二氯甲烷萃取,过滤,得到红色清液,浓缩除去部分溶剂,放在-30 °C 条件下,3 d 后得到红色块状晶体 **3**(0.362 g, 产率:36%)。<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  0.012(s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 2.727(s, 6H, CH<sub>3</sub>-quinolyl), 6.694~7.454(m, 10H, CH of quinolyl), 7.949(m, 2H, CH of quinolyl)。<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  3.002(s, SiMe<sub>2</sub>), 26.017(s, CH<sub>3</sub>-quinolyl), 118.147, 118.356, 121.615, 127.898, 132.436, 132.756, 141.011, 153.348, 157.604(quinolyl)。Anal. Calcd.(%) for C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>SiZr: C 49.61, H 4.16, N 10.70; Found(%): C 49.56, H 4.13, N 10.78。

### 1.3 配合物 **2** 和 **3** 的晶体结构测定

晶体数据在 Bruker SMART APEX-II CCD X-射线单晶衍射仪上采集,采用石墨单色器单色化的 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda$ =0.071 073 nm)作为入射辐射,以  $\omega/2\theta$  扫描方式收集。晶体结构运用 SHELXS-97 程序<sup>[21]</sup>用直接法解出,精修采用 SHELXL-97<sup>[22]</sup>,全部非氢原子坐标及各向异性热参数经最小二乘法修正。配合物 **2** 和 **3** 的晶体数据列于表 1,配合物 **2** 和配合物 **3** 的部分键长、键角列于表 2。

CCDC:958191, **2**; 999854, **3**。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物 **2** 和 **3** 的合成

以取代 8-氨基喹啉为原料,通过锂化再与二甲基二氯硅烷反应,得到对称的桥联喹啉配体,该配体与 2

表 1 配合物 2 和 3 的晶体数据

Table 1 Crystal data for the complexes 2 and 3

| Complex                                             | 2                                                                               | 3                                                                   |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Empirical formula                                   | C <sub>80</sub> H <sub>72</sub> N <sub>16</sub> Si <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> SiZr |
| Formula weight                                      | 1 552.34                                                                        | 532.65                                                              |
| Temperature / K                                     | 100(2)                                                                          | 223(2)                                                              |
| Wavelength / nm                                     | 0.071 073                                                                       | 0.071 073                                                           |
| Crystal system                                      | Triclinic                                                                       | Orthorhombic                                                        |
| Space group                                         | $P\bar{1}$                                                                      | $Pnma$                                                              |
| <i>a</i> / nm                                       | 1.133 2(2)                                                                      | 1.248 66(11)                                                        |
| <i>b</i> / nm                                       | 1.825 4(4)                                                                      | 1.706 79(17)                                                        |
| <i>c</i> / nm                                       | 2.003 1(4)                                                                      | 1.096 55(11)                                                        |
| $\alpha$ / (°)                                      | 89.58                                                                           |                                                                     |
| $\beta$ / (°)                                       | 83.83                                                                           |                                                                     |
| $\gamma$ / (°)                                      | 85.47                                                                           |                                                                     |
| Volume / nm <sup>3</sup>                            | 4.106 5(14)                                                                     | 2.337 0(4)                                                          |
| <i>Z</i>                                            | 2                                                                               | 4                                                                   |
| <i>D<sub>c</sub></i> / (g·cm <sup>-3</sup> )        | 1.255                                                                           | 1.514                                                               |
| Absorption coefficient / mm <sup>-1</sup>           | 0.363                                                                           | 0.767                                                               |
| <i>F</i> (000)                                      | 1 600                                                                           | 1 080                                                               |
| $\theta$ range for data collection / (°)            | 1.02 to 27.48                                                                   | 2.21 to 25.04                                                       |
| Data / restraints / parameters                      | 18 740 / 0 / 919                                                                | 2 145 / 1 / 148                                                     |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>            | 1.057                                                                           | 1.043                                                               |
| Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.081 3, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.223 2                 | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.043 0, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.114 8     |
| <i>R</i> indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.104 9, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.240 1                 | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.067 2, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.130 9     |
| Largest diff. peak and hole / (e·nm <sup>-3</sup> ) | 744 and -986                                                                    | 433 and -800                                                        |

表 2 配合物 2 和 3 的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complexes 2 and 3

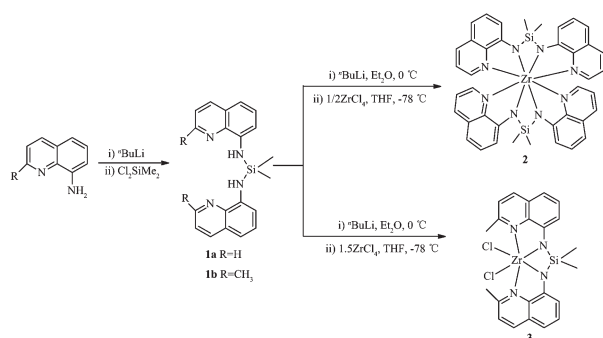
| 2            |            |                         |            |              |            |
|--------------|------------|-------------------------|------------|--------------|------------|
| Zr-N(1)      | 0.244 5(4) | Zr-N(2)                 | 0.223 3(4) | Zr-N(3)      | 0.253 6(4) |
| Zr-N(4)      | 0.220 2(4) | Zr-N(5)                 | 0.242 0(4) | Zr-N(6)      | 0.223 4(4) |
| Zr-N(7)      | 0.252 2(4) | Zr-N(8)                 | 0.219 6(4) | N(2)-C(9)    | 0.135 2(6) |
| N(4)-C(20)   | 0.136 4(7) | N(6)-C(29)              | 0.135 9(6) | N(8)-C(40)   | 0.137 3(6) |
| N(1)-Zr-N(2) | 68.07(15)  | N(1)-Zr-N(3)            | 147.19(14) | N(1)-Zr-N(4) | 134.94(15) |
| N(1)-Zr-N(5) | 72.59(14)  | N(1)-Zr-N(6)            | 79.56(14)  | N(1)-Zr-N(7) | 78.66(14)  |
| N(1)-Zr-N(8) | 107.86(15) | N(2)-Zr-N(3)            | 121.28(15) | N(2)-Zr-N(4) | 67.24(16)  |
| N(2)-Zr-N(5) | 80.12(15)  | N(2)-Zr-N(6)            | 140.75(15) | N(2)-Zr-N(7) | 75.74(14)  |
| N(2)-Zr-N(8) | 142.84(15) | N(3)-Zr-N(4)            | 66.98(15)  | N(3)-Zr-N(5) | 78.16(14)  |
| N(3)-Zr-N(6) | 76.36(14)  | N(3)-Zr-N(7)            | 133.05(14) | N(3)-Zr-N(8) | 83.00(15)  |
| N(4)-Zr-N(5) | 104.90(16) | N(4)-Zr-N(6)            | 143.21(16) | N(4)-Zr-N(7) | 85.19(16)  |
| N(4)-Zr-N(8) | 103.99(16) | N(5)-Zr-N(6)            | 69.15(15)  | N(5)-Zr-N(7) | 147.73(14) |
| N(5)-Zr-N(8) | 135.57(15) | N(6)-Zr-N(7)            | 119.85(14) | N(6)-Zr-N(8) | 67.44(15)  |
| N(7)-Zr-N(8) | 67.42(14)  |                         |            |              |            |
| 3            |            |                         |            |              |            |
| Zr(1)-N(2)   | 0.210 1(4) | Zr(1)-N(2) <sup>i</sup> | 0.210 1(4) | Zr(1)-N(1)   | 0.241 9(4) |

续表 2

| Zr(1)-N(1) <sup>i</sup>      | 0.241 9(4) | Zr(1)-Cl(1)                   | 0.242 81(19) | Zr(1)-Cl(2)                  | 0.243 01(18) |
|------------------------------|------------|-------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| N(2)-Zr(1)-N(2) <sup>i</sup> | 70.3(2)    | N(2)-Zr(1)-N(1)               | 70.38(13)    | N(2)i-Zr(1)-N(1)             | 140.63(14)   |
| N(2)-Zr(1)-N(1) <sup>i</sup> | 140.63(14) | N(2)i-Zr(1)-N(1) <sup>i</sup> | 70.38(13)    | N(1)-Zr(1)-N(1) <sup>i</sup> | 148.84(18)   |
| N(2)-Zr(1)-Cl(1)             | 104.38(12) | N(2)i-Zr(1)-Cl(1)             | 104.38(12)   | N(1)-Zr(1)-Cl(1)             | 83.94(9)     |
| N(1)i-Zr(1)-Cl(1)            | 83.94(9)   | N(2)-Zr(1)-Cl(2)              | 109.64(12)   | N(2)i-Zr(1)-Cl(2)            | 109.64(12)   |
| N(1)-Zr(1)-Cl(2)             | 85.04(9)   | N(1)i-Zr(1)-Cl(2)             | 85.04(9)     | Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)            | 138.05(7)    |

Symmetry code: <sup>i</sup>  $x, -y+1/2, z$ 

倍物质的量的正丁基锂反应,再与不同物质的量的  $\text{ZrCl}_4$  反应分别得到硅基桥联的取代 8-氨基喹啉锆配合物 **2** 和 **3**,合成路线如下(Scheme 1)。



Scheme 1 配合物的合成

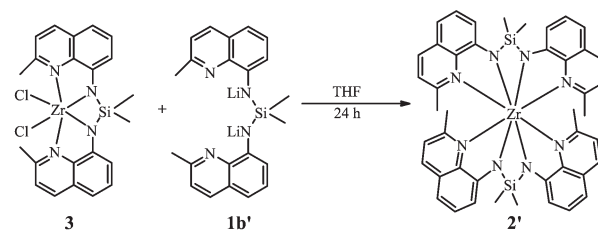
Scheme 1 Preparation of complexes 1~3

配合物 **2** 的合成: 配体 **1a** 在乙醚溶剂与 2 倍物质的量的正丁基锂反应,再与 1 倍物质的量的四氯化锆反应形成配体与中心金属锆比例为 2:1 的配合物 **2**,产率为 78%。从实验结果来看,配合物 **2** 为一种结构新颖的八配位的十二面体构型的配合物。尽管反应时配体与  $\text{ZrCl}_4$  的比例为 1:1,但仍然得到 2:1 的  $\text{ZrL}_2$  型配合物 **2**; 而没有得到 1:1 的  $\text{LZrCl}_2$  型六配位配合物。这种实验结果在文献中也有类似的报道,即在合成 Salen 锆配合物时也是只能得到 2:1 的  $\text{ZrL}_2$  型八配位的十二面体构型的配合物<sup>[23]</sup>,但是,我们所报道的 N,N 配位的此类配合物还未见于报道。

配合物 **3** 的合成: 将配体 **1b** 与 2 倍物质的量的正丁基锂反应后的产物滴加到 1.5 倍物质的量的四氯化锆的四氢呋喃溶液中,反应形成配体与中心金属锆比例为 1:1 的  $\text{LZrCl}_2$  型六配位配合物 **3**,产率为 36%。单晶衍射显示配合物 **3** 为六配位的八面体构型配合物。**3** 与配合物 **2** 比较,不同的是:合成配合物时配体与四氯化锆混合的方法不同,得到的金属锆配合物中心金属与配体的比例也不同进而导致结构各异。

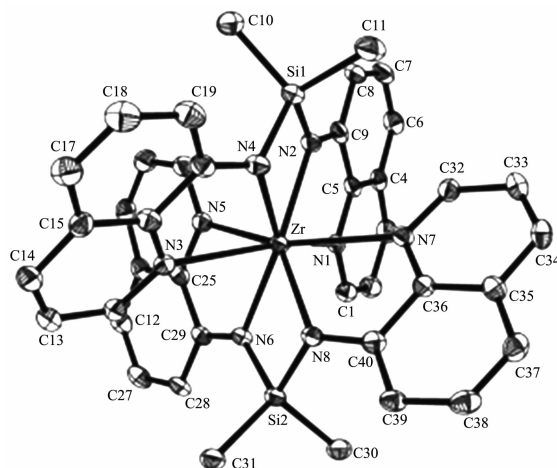
$\text{LZrCl}_2$  型六配位配合物 **3** 在 THF 中与 **1b** 的锂盐 **1b'** 反应 24 h,可以得到  $\text{ZrL}_2$  型八配位配合物 **2'**

(Scheme 2),Lappert 等小组报道过  $\text{LZrCl}_2$  型配合物与  $\text{ZrCl}_4$  反应得到  $\text{LZrCl}_3$  型配合物<sup>[24]</sup>,但是,我们以  $\text{ZrL}_2$  型八配位配合物 **2'**与过量的  $\text{ZrCl}_4$  在二氯甲烷中反应 24 h 没有得到配合物 **3**。

Scheme 2 配合物 **3** 与 **1b'** 之间的反应Scheme 2 Reaction between complexes **3** and **1b'**

## 2.2 配合物 **2** 和配合物 **3** 的结构特征

图 1 是配合物 **2** 的晶体结构图。由图 1 可以看出,在配合物 **2** 中,中心金属锆原子分别与 2 个桥联 8-氨基喹啉上的 8 个氮原子配位形成八配位结构,整个分子呈现为比较罕见的扭曲十二面体构型。分子中的 4 个五元环 N(1)C(5)C(9)N(2)Zr(平面 1)、N(3)C(16)C(20)N(4)Zr(平面 2)、N(5)C(25)C(29)N(6)Zr(平面 3)和 N(7)C(36)C(40)N(8)Zr(平面 4)分别处于 4 个平面。其中,

图 1 配合物 **2** 的分子结构Fig.1 Molecular structure of **2** with thermal ellipsoids at the 30% probability level

平面 1 和平面 2 的二面角为  $37.0^\circ$ , 平面 3 和平面 4 的二面角为  $6.1^\circ$ , 平面 1 和平面 3 即 2 个不同的桥联啞啞环的二面角为  $89.9^\circ$ , 接近垂直。进一步分析发现胺基氮原子: N2, N4, N6 和 N8 原子与相邻碳原子的键长为  $0.135\ 2\sim 0.137\ 3\ \text{nm}$ , 与 C=N 双键( $0.135\ \text{nm}$ )的键长吻合。另外, 它们分别与相邻的 3 个原子之间的夹角接近  $120^\circ$ , 例如:  $\angle \text{N}(4)\text{-N}(4)\text{-Zr}$   $126.2(3)^\circ$ ,  $\angle \text{C}(20)\text{-N}(4)\text{-Si}(1)$   $127.1(4)^\circ$ ,  $\angle \text{Si}(1)\text{-N}(4)\text{-Zr}$   $101.3(2)^\circ$ , 因此, 配合物中的胺基氮原子为  $sp^2$  杂化。

八配位结构的配合物一般有十二面体和反四方棱柱两种不同构型, 配合物 **2** 的构型属于十二面体而不是反四方棱柱。分析原因如下: 在八配位结构中可以将与中心原子配位的 8 个原子分成 A、B 两类原子, 如图 2 所示, N(2)、N(3)、N(6)、N(7) 处于十二面体的 A 位置, N(1)、N(4)、N(5)、N(8) 处于十二面体的 B 位置。2 个相互交叉的梯形平面 Zr、N(1)、N(3)、N(4)、N(6) 与 Zr、N(2)、N(5)、N(7)、N(8) 平面的二面角为  $87.26^\circ$  相对于完美十二面体的  $90^\circ$  和完美反四方棱柱的  $77.4^\circ$  更接近于  $90^\circ$ , 所以中心金属构型属于扭曲十二面体构型<sup>[25]</sup>。3 个参数为  $\theta_A=56.7^\circ$ ,  $\theta_B=66.7^\circ$  和  $d_{Zr-A}/d_{Zr-B}=1.03$  (如图 2 所示), 这 3 个参数常用来表述十二面体的形状<sup>[26]</sup>。组成十二面体的十八条棱可以分为 4 类, 分别为:  $a$ 、 $b$ 、

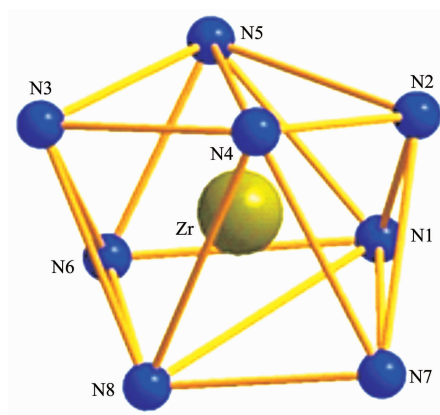


图 2 配合物 **2** 锆中心的配位多面体结构

Fig.2 Coordination polyhedra structure of zirconium center in complex **2**

$g$ 、 $m$ , 具体参数列于表 3 中。十二面体的平均边长  $a$ 、 $b$  和  $m$  几乎相等, 因此,  $b/a$ 、 $b/g$  和  $b/m$  是统一的<sup>[27]</sup>, 这主要是由于更为柔性的配体骨架所致。其他用来描述其配位形状的参数还有  $\delta$ , 其中 2 个相邻三角平面 N(3)N(4)N(5)/N(2)N(4)N(5) 和 N(7)N(1)N(8)/N(6)N(1)N(8) 夹角分别为  $14.8^\circ$  和  $11.1^\circ$ , 比标准的十二面体相应角度 ( $29.5^\circ$ ) 少了  $14.7^\circ$  和  $18.4^\circ$ <sup>[23]</sup>。

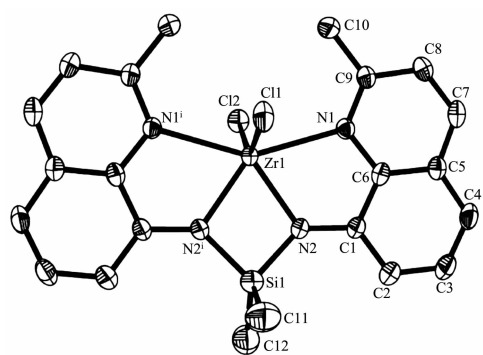
图 3 是配合物 **3** 的晶体结构图。配合物 **3** 的分子中的 2 个五元环 N(1)C(6)C(1)N(2)Zr(1) 和 N(1)C(6)

表 3 配合物 **2** 的配位层十二面体边长数据

Table 3 Dodecahedral edges in the coordination spheres of complex **2**

| Edges              | Edge length / nm | Edges     | Edge length / nm |
|--------------------|------------------|-----------|------------------|
| $a$ Edge           |                  | $b$ Edges |                  |
| N(2)-N(7)          | 0.292 7          | N(1)-N(5) | 0.288 1          |
| N(3)-N(6)          | 0.295 7          | N(1)-N(8) | 0.375 4          |
| mean               | 0.294 2          | N(4)-N(5) | 0.366 6          |
| $g$ Edges          |                  | N(4)-N(8) | 0.346 6          |
| N(1)-N(2)          | 0.262 4          | mean      | 0.344 2          |
| N(1)-N(7)          | 0.314 9          | $m$ Edges |                  |
| N(2)-N(4)          | 0.245 5          | N(1)-N(6) | 0.299 8          |
| N(3)-N(5)          | 0.312 4          | N(2)-N(5) | 0.312 4          |
| N(3)-N(8)          | 0.314 7          | N(3)-N(4) | 0.262 4          |
| N(4)-N(7)          | 0.320 5          | N(7)-N(8) | 0.263 3          |
| N(5)-N(6)          | 0.264 5          | mean      | 0.284 5          |
| N(6)-N(8)          | 0.246 0          |           |                  |
| mean               | 0.285 1          |           |                  |
| Edge length ratios |                  |           |                  |
| $b/a$              | 0.117 0          |           |                  |
| $b/g$              | 0.120 7          |           |                  |
| $b/m$              | 0.121 0          |           |                  |

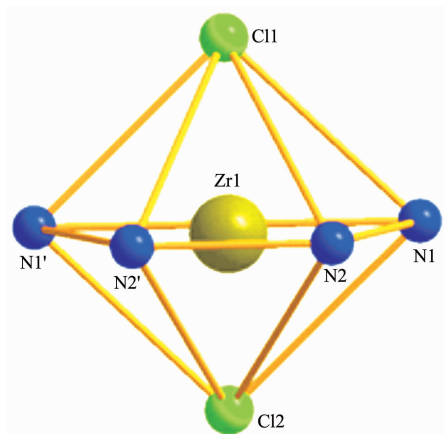
C(1)<sup>i</sup>N(2)<sup>i</sup>Zr(1)处于 1 个平面。其中 N(1)-C(6), N(2)-C(1), N(1)<sup>i</sup>-C(6)<sup>i</sup>, N(2)<sup>i</sup>-C(1)<sup>i</sup> 键长分别为 0.138 4(6), 0.137 4(6), 0.138 4(6), 0.137 4(6) nm, 它们的键长介于 C-N 单键 (0.147 nm) 和双键 (0.134 nm) 之间, 属于共轭双键范围内。配合物 **3** 的中心原子构型为扭曲八面体构型, 其多面体构型如图 4 所示。结构中 4 个 N 原子组成 1 个平面, 2 个氯原子位于八面体的上下 2 个顶点, Cl(1)到平面的距离为 0.230 4 nm, Cl(2)到平面的距离为 0.222 6 nm,  $\angle \text{Cl}(1)\text{-Zr}(1)\text{-Cl}(2)=138.05(7)^\circ$ 。



Symmetry code:  $i-x, -y+1, z$

图 3 配合物 **3** 的分子结构

Fig.3 Molecular structure of **3** with thermal ellipsoids at the 30% probability level



Symmetry code:  $i-x, -y+1/2, z$

图 4 配合物 **3** 中心的配位多面体结构

Fig.4 Coordination polyhedra structure of zirconium center in complex **3**

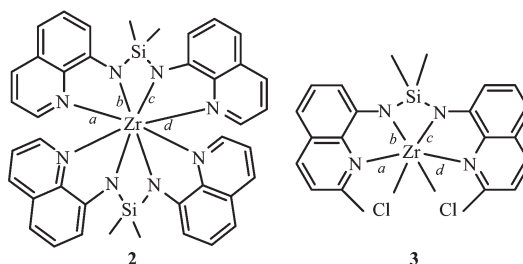
为了比较  $\text{ZrL}_2$  和  $\text{LZrCl}_2$  两种不同构型的结构, 将配合物 **2** 和配合物 **3** 的中心锆原子与氮原子的键长对比(表 4), 发现当配合物 **3** 中与 Zr 原子配位的 Cl 原子被喹啉衍生物取代时, 由于空间位阻效应, 配位分子中与 Zr 原子直接相连的 Zr-N 键都有不同程度的拉伸, 导致配合物 **2** 的 Zr-N 键长均大于配合物 **3** 的 Zr-N 键长。配合物 **2** 和 **3** 的 Zr-N 键长分别均接近于文献

中所报道的八面体及十二面体配合物中的键长<sup>[23]</sup>, 2 个配合物中 Zr 原子与喹啉 N 原子的键长  $a$  和  $d$  均大于 Zr 原子与氨基 N 原子的键长  $b$  和  $c$  (Scheme 3), 这与文献所报道的结果相一致<sup>[24]</sup>。

表 4 配合物 **2** 和 **3** 的部分键长的对比

Table 4 Comparison of selected bond lengths (nm) between complexes **2** and **3**

|     | <b>2</b>   | <b>3</b>   |
|-----|------------|------------|
| $a$ | 0.244 5(4) | 0.241 9(4) |
| $b$ | 0.223 3(4) | 0.210 1(4) |
| $c$ | 0.220 2(4) | 0.210 1(4) |
| $d$ | 0.253 6(4) | 0.241 9(4) |



Scheme 3 配合物 **2** 和 **3** 的部分键

Scheme 3 Selected bonds between complexes **2** and **3**

### 3 结 论

本文合成了两种硅基桥联的多齿锆配合物 **2** 和 **3**, 配合物 **2** 为  $\text{ZrL}_2$  构型, 其中心原子为八配位十二面体构型; 而配合物 **3** 为  $\text{LZrCl}_2$  构型, 其中心原子为六配位八面体构型。  $\text{LZrCl}_2$  型的配合物与过量的锂盐作用可以形成  $\text{ZrL}_2$  构型的配合物, 但是  $\text{ZrL}_2$  构型的配合物与过量的  $\text{ZrCl}_4$  却无法转化为  $\text{LZrCl}_2$  型的配合物。  $\text{LZrCl}_2$  构型配合物可以作为烯烃聚合的催化剂, 它的研究为开发高活性的烯烃聚合催化剂提供了良好的基础。

### 参考文献:

- [1] O'Neill M K, Trappey A F, Battle P, et al. *Dalton Trans.*, **2009**, **18**:3391-3394
- [2] Jones C, Junk P C, Smithies N A. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, **607**:105-111
- [3] Malassa A, Koch C, Stein-Schaller B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**:1405-1414
- [4] Lambertia M, Bortoluzzib M, Paoluccib G, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, **351**:112-119
- [5] Archer R D, Day R O, Illingsworth M L. *Inorg. Chem.*, **1979**, **18**:2908-2916

- [6] Illingsworth M L, Cleary B P, Jensen A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1993**,**207**:147-163
- [7] Illingsworth M L, Schwartz L J, Jensen A J, et al. *Polyhedron*, **2002**,**21**:211-218
- [8] Archer R D, Illingsworth M L. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1977**,**13**:661-664
- [9] Fay R C, Howie J K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**,**101**:1115-1122
- [10] Silver M E, Chun H K, Fay R C. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**:3765-3771
- [11] Hoard J L, Willstadter E, Silverton J V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**,**87**:1610-1611
- [12] Ryu S, Whang D, Kim H, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:4607-4609
- [13] Harben S M, Smith P D, Beddoes R L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36**:1897-1898
- [14] Solari E, Maltese C, Franceschi F, Floriani C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:2903-2910
- [15] Chen X, Du C X, Guo J P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2002**,**655**:89-95
- [16] Chen X, Wang L, Guo J P, et al. *Mendeleev Commun.*, **2005**,**15**:160-161
- [17] Chen X, Guan L L, Eisen M S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**:3488-3495
- [18] CHEN Xia(陈霞), WEI Xue-Hong(魏学红), LIU Dian-Sheng(刘滇生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(4):519-522
- [19] WANG Li(王莉), CHANG Gong-Min(畅功民), XUE Xiao-Yan(薛小燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(5):835-839
- [20] Jones C, Junk P C, Smithies N A. *J. Organomet. Chem.*, **2000**,**607**:105-111
- [21] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [23] ZHU Hong-Jun(朱红军). *Thesis for the Doctorate of Dalian University of Technology*(大连理工大学博士论文). **2006**.
- [24] Deelman B, Hitchcock P B, Lappert M F, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1996**,**513**:281-285
- [25] Muller E G, Day V W, Fay R C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**,**98**:2165-2172
- [26] Hoard J L, Silverton J V. *Inorg. Chem.*, **1963**,**2**:235-242
- [27] Zhu H J, Wang M, Jin K, et al. *Transition Met. Chem.*, **2005**,**30**:517-522