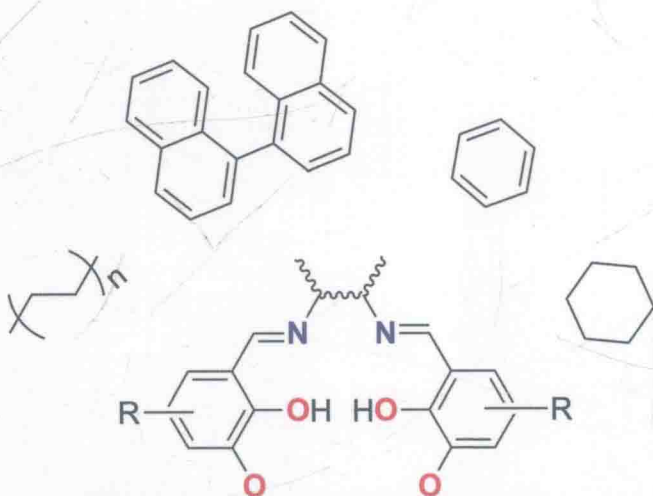


类Salen稀土基配合物的合成、结构及性质研究

孙文彬◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

类Salen稀土基配合物的 合成、结构及性质研究

孙文彬◇著



Lanthanides														Lanthanides			
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
140.12	140.91	144.24	144.91	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.05	175.04				
3, 4	3, 4	3	3	2, 3	2, 3	3	3	2, 4	2	3	3	2, 3	2, 3				
Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe				



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

类 Salen 稀土基配合物的合成、结构及性质研究 / 孙文彬著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2015.5

ISBN 978 - 7 - 81129 - 878 - 9

I. ①类… II. ①孙… III. ①材料科学 - 应用化学
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 062858 号

类 Salen 稀土基配合物的合成、结构及性质研究

LEI Salen XITU JI PEIHEWU DE HECHENG JIEGOU JI XINGZHI YANJIU

孙文彬 著

责任编辑 肖嘉慧 李 卉
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 × 1000 1/16
印 张 16.5
字 数 225 千
版 次 2015 年 5 月第 1 版
印 次 2015 年 5 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 878 - 9
定 价 52.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 类 Salen 稀土配合物的合成、结构及性能研究	3
1.3 类 Salen 3d-4f 双核和三核金属配合物的 结构及性能研究	22
1.4 类 Salen 稀土配合物在催化领域中的应用	31
1.5 稀土有机配合物在光致发光领域中的应用	33
1.6 稀土单分子磁体	36
第 2 章 实验部分	50
2.1 实验试剂	50
2.2 实验仪器与设备	51
2.3 原料的制备及实验方法	52
2.4 表征方法及性能测试	73
第 3 章 四齿类 Salen 稀土配合物的结构、 表征及性能研究	77
3.1 四齿类 Salen 稀土配合物的概述	77
3.2 H_2salpn 和 H_2salcy 的合成与表征	78
3.3 H_2salpn 稀土配合物的合成、表征与结构	79
3.4 H_2salcy 稀土配合物的合成、表征与结构	93
3.5 H_2salpn 和 H_2salcy 稀土配合物的荧光性质研究	104
3.6 类 Salen / 稀土催化不对称氢转移反应	119
3.7 本章小结	131

第 4 章 1,2 - 丙二胺缩邻香兰素单核、双核及 三核金属配合物的结构、表征和性能研究	133
4.1 引言	133
4.2 $H_2\text{mosalpn}$ 的合成与表征	135
4.3 $H_2\text{mosalpn}$ 稀土配合物的合成、表征与结构	136
4.4 $H_2\text{mosalpn}$ 3d - 4f 双核金属配合物的合成、 表征与结构	149
4.5 配合物的电化学性质	157
4.6 $H_2\text{mosalpn}$ 3d - 4f - 3d' 三核金属配合物的合成、结构及磁性	162
4.7 本章小结	174
第 5 章 环二胺类 Salen 杂核(d/f) 配合物结构及单分子磁性	175
5.1 配合物(23), (24)的晶体结构描述	176
5.2 配合物(25 ~ 27)的晶体结构描述	178
5.3 配合物(29)的晶体结构描述	182
5.4 配合物(30)的晶体结构描述	183
5.5 配合物(32)的晶体结构描述	185
5.6 配合物(35)的晶体结构描述	187
5.7 配合物(36)的晶体结构描述	188
5.8 配合物(37), (38)的晶体结构描述	190
5.9 具有荧光和单分子磁性的 Schiff 碱稀土配合物	192
5.10 一类 Zn - Dy - Dy 型单分子磁体	200
结 论	210
参考文献	212
附 录	241
符号说明(包括缩写)	257
后 记	259

第1章 绪论

1.1 引言

近年来,随着高新技术的日益发展,具有特殊物理、化学和生物化学功能的金属功能配合物材料得到蓬勃的发展,广泛地应用在信息材料、光电技术、分子光电功能材料、生命科学、生物技术、医药等领域。Schiff 碱因其化学环境易于改造和修饰,能够衍生出结构不同、性能各异的有机配体,从而在分子设计、分子识别及应用上独具特色,成为当前金属配位化学研究热点之一。其中 H_2salen (双水杨醛缩乙二胺) 及类 Salen 化合物是一类配位灵活的多齿配体,能与大多数过渡金属、稀土金属和主族金属离子较好地配位。早期的研究工作主要集中在过渡金属配合物的合成及其应用,相比之下稀土金属配合物的研究起步较晚。1968 年, N. K. Dutt 和 K. Nag 首次报道了以 H_2salen 为配体的稀土配合物的合成,此后类 Salen 稀土配合物逐渐成为人们研究的热点。

H_2salen 及类 Salen 化合物合成简便,一般是由一分子的二元胺与两分子的水杨醛或其衍生物缩合而成(反应式 1-1)。



反应式 1-1 H_2salen 和类 Salen 化合物的合成

类 Salen 化合物的结构显示,此类化合物的配位形式灵活多样。根据软硬酸碱理论,此类配体的内部配位点(N 配位原子)易与过渡金属离子配位,而外部配位点(O 配位原子)易与稀土离子配位,如此独特的配位特点使此类配体可以实现从单核到多核、从链状到网状等性能迥异、结构多变的金属配合物的合成。在早期的类 Salen 金属配合物的研究中,同时含有过渡金属和稀土金属离子的 3d-4f 双核金属配合物的合成及其磁性研究得到了迅猛的发展,目前这一领域已经扩展出了 3d-4f-3d' 和 3d-4f-2p 等多种结构类型。虽然类 Salen 稀土配合物的合成备受关注,但是因为稀土离子配位数高、配位环境复杂以及晶体难培养等条件的制约,类 Salen 稀土配合物结构模型的建立还有待进一步完善。但是,稀土离子特殊的电子结构加之一般金属无法比拟的光学性能,使此类配合物表现出优异的光、电、磁功能,人们对此类配合物探索的脚步也从未停止过。

类 Salen 过渡金属配合物的应用范围除了医药领域外,还在催化尤其是不对称催化领域得到了系统深入的研究,并且取得了突出的成果。类 Salen 过渡金属配合物在该领域成功的运用为其稀土配合物在催化领域的应用打好了坚实的基础。另外,随着研究不断深入,多核金属配合物的应用领域也得到了不断拓展。可见,此类配合物在配位化学发展过程中起着重要的作用,尤其是功能配合物和生物无机化学的发展,更加促进了类 Salen 金属配合物的发展。

下面简要介绍类 Salen 稀土、3d-4f 双核金属及 3d-4f-3d' 三核金属配合物的合成、结构及其相关的应用领域现状。

1.2 类 Salen 稀土配合物的合成、结构及性能研究

类 Salen 化合物结构独特,是较早被人们应用于合成金属配合物的有机配体。此类双 Schiff 碱化合物一经出现就在过渡金属配合物的催化领域表现出独特的性能。相比之下,类 Salen 稀土配合物的研究起步较晚,不过已有的研究结果表明此类配合物同样具有与众不同的结构特点和光、电、磁以及催化性能。根据其结构特点对其进行划分,主要可以分为四齿和六齿两类应用较广泛的化合物,下面将分别介绍四齿和六齿类 Salen 稀土配合物的合成、结构及其性能研究。

1.2.1 四齿类 Salen 稀土配合物的合成、结构及性能研究

四齿类 Salen 稀土配合物按其配位形式的不同可分为两种类型。第一类是近年来出现的以中性的 H_2salen 为配体与稀土盐形成的结构新颖的金属配合物,中心稀土只与酚羟基 O 原子配位,而亚氨基 N 原子不参与配位。1999 年, Xie 等人首次以中性 H_2salen 为配体与硝酸稀土合成了一维金属配位聚合物 $[La(H_2salen)(NO_3)_3(MeOH)_2]_n$ (图 1-1)。晶体结构显示,每个 H_2salen 配体分别以两个酚羟基 O 原子与两个稀土离子桥连,中心稀土离子为十配位构型。光谱分析表明,在形成此类配合物时原中性配体中的分子内氢键 ($N-H-O$) 打开,酚羟基的 H^+ 质子转移到亚氨基团的 N 原子上,体系中形成两性离子基团 ($C=NH^+、O^-$)。

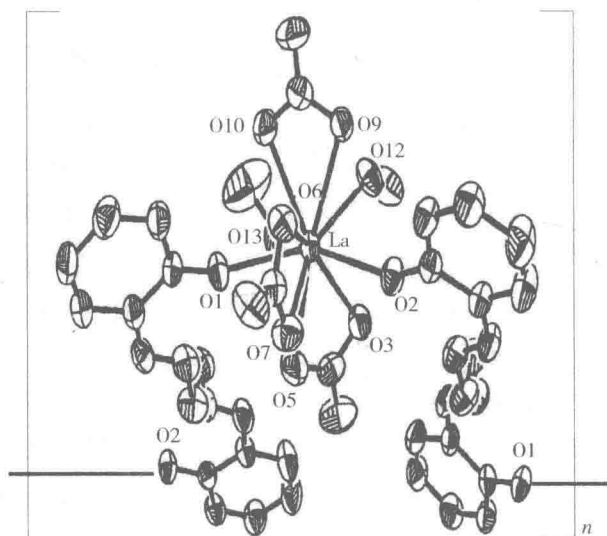


图 1-1 配合物 $[\text{La}(\text{H}_2\text{salen})(\text{NO}_3)_3(\text{MeOH})_2]_n$ 的结构

2004 年, Radecka - Paryzek 等人以四齿 4-甲基-1,3-苯二胺缩水杨醛(L^1)为配体与稀土盐合成了配合物 $\text{LnL}_2^1(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 和 Gd) (图 1-2), $\text{GdL}_2^1(\text{NO}_3)_3$ 的晶体结构显示, 每个稀土离子与三个配体配位, 配体中只有酚羟基 O 参与配位。如图 1-2 所示, 在两个稀土离子之间有两个配体分别以两个酚羟基 O 原子桥连在一起, 而在稀土离子的外围, 配体只是以其中的一个酚羟基 O 原子配位, 中心稀土离子为九配位构型。

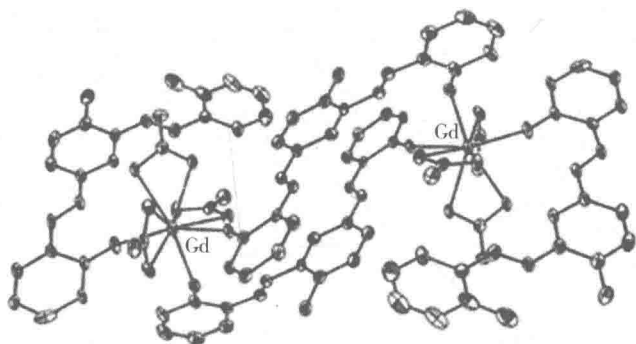
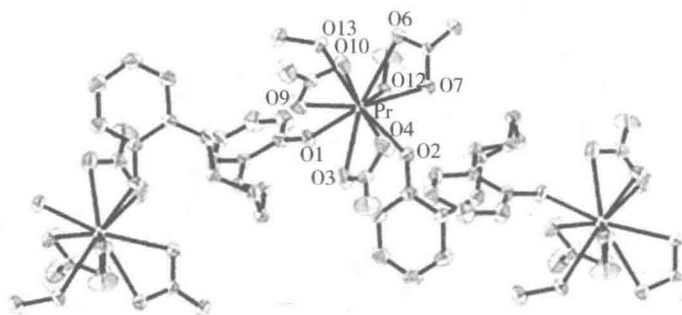
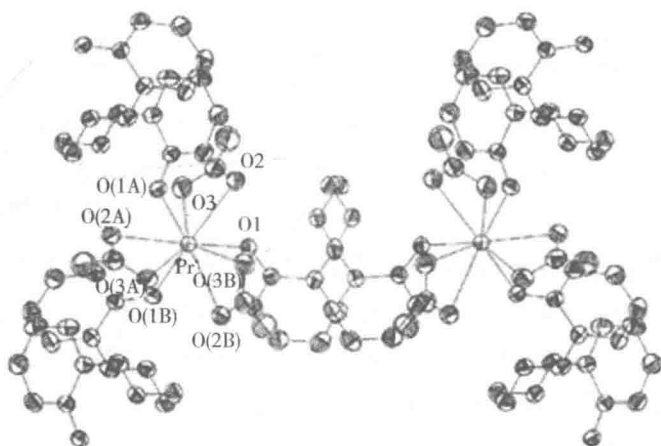


图 1-2 配合物 $\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3$ 的结构

2007 年, Radecka - Paryzek 等人又以 1,4 - 丁二胺缩水杨醛 (L^2) 为配体合成了配合物 $[\text{La}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_6]_n$ 。晶体结构显示, 每个中心稀土 $\text{La}(\text{III})$ 离子分别与三个硝酸根中的六个 O 原子和四个配体中酚羟基的 O 原子配位形成十配位构型, 亚氨基中的 N 原子未发生配位。最近的报道称在合成 H_2salen 稀土配合物时除了得到一维链状聚合物外还获得了一类结构新颖的二维孔道结构的稀土配合物。采用 1,2 - H_2salen 为配体, 与硝酸稀土反应得到了两类结构不同的稀土配位聚合物。第一类如图 1-3 所示, 配体 H_2salen 与 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 反应得到一维链状结构的 $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{salen})(\text{NO}_3)_3(\text{MeOH})_2]_n$, 该结构与 Xie 等人报道的配合物 $[\text{La}(\text{H}_2\text{salen})(\text{NO}_3)_3(\text{MeOH})_2]_n$ 结构类似。除此之外, 配体 H_2salen 与 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ 和 Lu) 反应还得到了如图 1-4 所示的二维结构配位聚合物 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{salen})_{1.5}(\text{NO}_3)_3\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ 和 Lu)。

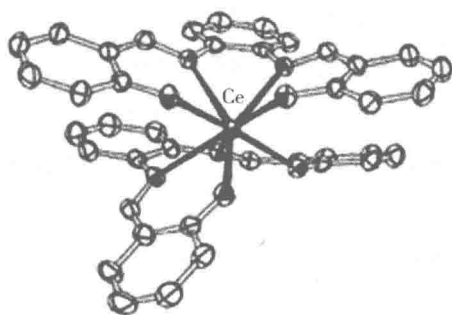
图 1-3 配合物 $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{salen})(\text{NO}_3)_3(\text{MeOH})_2]_n$ 的结构图 1-4 配合物 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{salen})_{1.5}(\text{NO}_3)\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]_n$ 的结构

在配合物 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{salen})_{1.5}(\text{NO}_3)\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]_n$ 中, 配体只以酚羟基 O 原子参与配位, 每个稀土离子与三个不同的配体 O 原子配位, 每个配体中的两个酚羟基 O 原子分别桥连两个不同的稀土离子。此外, 稀土离子还与三个双齿配位的硝酸根离子配位, 中心稀土离子形成九配位构型。

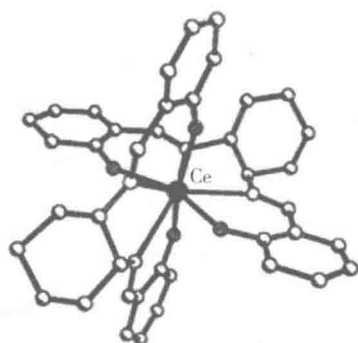
第二类配合物是类 Salen 配体中的两个 N 和 O 原子都与稀土离子发生配位, 形成与第一类配合物截然不同的结构。1968 年, N. K. Dutt 和 K. Nag 首次报道了 H_2salen 系列稀土配合物, 并且通过光谱分

析给出了组成式为 $\text{Ln}_2(\text{Salen})_3$ 和 $\text{Ce(IV)}(\text{Salen})_2$ 的配位模型。该配位模型显示,每个稀土离子与两个 H_2salen 配位,其中一个配体作为桥连体形成 LnO_2Ln 型配合物,亚氨基的 N 原子和酚羟基的 O 原子都参与配位。遗憾的是至今仍没有 X-ray 单晶数据证实这一构型。1984 年, Terzis 等人以 1,2-邻苯二胺缩水杨醛(H_2dsp)与稀土 Ce(IV) 盐在三乙胺条件下反应生成配合物 $\text{Ce}(\text{dsp})_2$ 。晶体结构如图 1-5(a)所示,中心稀土 Ce(IV) 离子是八配位构型,两个配体 H_2dsp 分别在稀土金属的上下以两个 N 原子和两个 O 原子与稀土配位形成一个类似“三明治”结构的金属配合物。

2008 年, Gottfriedsen 等人利用碱夺取类 Salen 配体[乙二胺缩 3,5-二叔丁基水杨醛($\text{H}_23,5\text{-tbusalen}$)]中的酚羟基 H, 然后与 CeCl_3 反应合成配合物 $[(\text{THF})_2\text{KCe(III)}(3,5\text{-tbusalen})_2]$, 配合物可以进一步被氧化为 $[\text{Ce(IV)}(3,5\text{-tbusalen})_2]$ 。同年 Szlyk 等人报道了 1,2-环己二胺缩水杨醛(H_2salcy)与 $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应合成配合物 $[\text{Ce(IV)}(\text{H}_2\text{salcy})_2]$, 如图 1-5(b)所示。



(a)

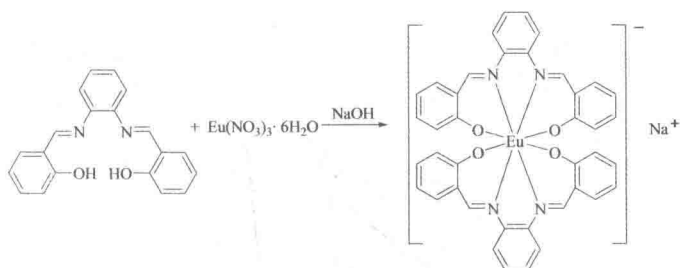


(b)

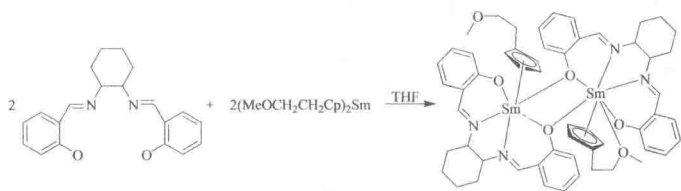
图 1-5 配合物 $\text{Ce}(\text{dsp})_2$ (a) 和 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{salcy})_2$ (b) 的结构

可见在合成类 Salen 稀土 $\text{Ce}(\text{III})$ 配合物的过程中,低价 $\text{Ce}(\text{III})$ 配合物离子很容易氧化成 $\text{Ce}(\text{IV})$ 配合物。无论配体中酚羟基 O 原子上的 H 原子是否存在,形成的 $\text{Ce}(\text{IV})$ 配合物配体中的 N 原子及 O 原子均发生配位。配合物 $[\text{Ce}(\text{IV})(3,5\text{-tbusalen})_2]$ 和 $[\text{Ce}(\text{IV})(\text{H}_2\text{salcy})_2]$ 的合成显现出一种与类“三明治”构型不同的 $\text{Ce}(\text{IV})$ 配位形式。两个类 Salen 配体交叉并互相垂直与 $\text{Ce}(\text{IV})$ 离子配位。利用类似的方法可以顺利地得到很多类 Salen 配体 $\text{Ce}(\text{IV})$ 配合物,目前此类稀土配合物主要应用在金属有机化学蒸镀等领域。

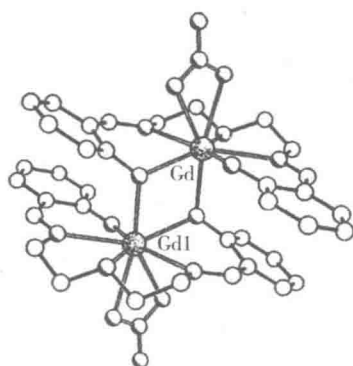
除稀土 $\text{Ce}(\text{IV})$ 离子以外,人们还获得了其他稀土离子的这种 N_2O_2 配位形式的配合物。1994 年,Archer 等人合成并表征了 H_2dsp 的系列稀土配合物,通过大量光谱分析推测出两种 H_2dsp 稀土配合物:第一种是在碱金属存在下形成的配合物 $\text{M}[\text{Ln}(\text{dsp})_2]$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ ; $\text{Ln} = \text{La}$ 、 Eu 、 Gd 、 Yb 和 Y) (反应式 1-2);另外一种是与 N. K. Dutt 和 K. Nag 报道过的同系列结构的配合物 Ln_2dsp_3 。此外,通过紫外以及核磁共振可知配合物 Ln_2dsp_3 在 N,N-二甲基酰胺(DMSO)溶液中存在电离式 $\text{Ln}_2\text{dsp}_3 \longleftrightarrow [\text{Ln}(\text{dsp})]^+ + [\text{Ln}(\text{dsp})_2]^-$,并且该电离式受不同半径大小稀土离子的影响。

反应式 1-2 配合物 $\text{Na}[\text{Eu}(\text{dsp})_2]$ 的合成

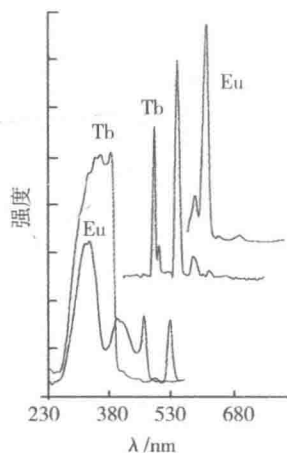
钱延龙等人采用三环戊二烯基稀土配合物与配体 H_2salcy 反应得到只有酚羟基 O 原子配位的金属有机配合物 $[(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5) \text{Yb}(\mu - \text{O} - \text{salcy})]_2(\mu - \text{THF})(\text{THF})$ 。同时 H_2salcy 与稀土反应得到了 N_2O_2 配位形式的金属配合物 $(\eta^5 - \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Sm}(\text{salcy})_2$ ，由反应式 1-3 可见，配合物中的配体酚羟基 O 原子以桥连的形式配位形成二聚体金属配合物。目前，此类配合物主要应用于催化烯烃聚合反应。

反应式 1-3 配合物 $(\eta^5 - \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Sm}(\text{salcy})_2$ 的合成

1996 年, Kahwa 等人以二乙基三胺缩水杨醛 (L^3) 为配体与 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 合成一类 N 原子和 O 原子同时参与配位的同核二聚体配合物 $[\text{Gd}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)]_2$ 。晶体结构表明, 每个稀土离子与配体中 N_3O_2 配位, 还与一个双齿配位的硝酸根配位, 此外每个配体中的一个酚羟基 O 原子又与另一分子中的稀土离子配位, 中心稀土金属离子形成了八配位构型(图 1-6a)。研究发现此类配体的 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 金属配合物显示出明显的稀土离子荧光(图 1-6b)。



(a)

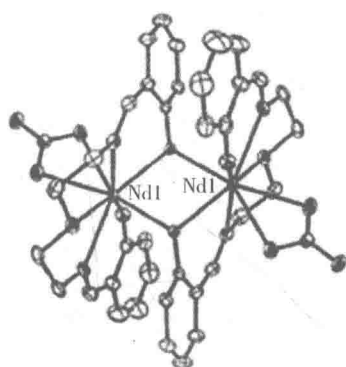


(b)

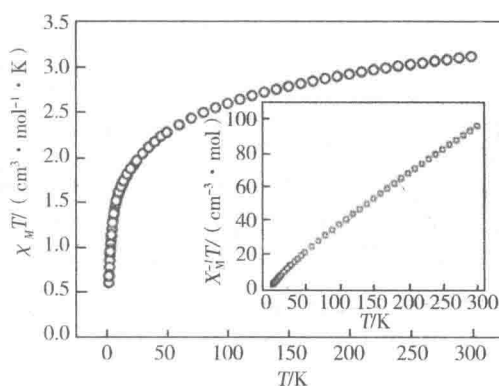
图 1-6 配合物 $[\text{Gd}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)]_2$ 的结构(a);

Eu(Ⅲ)和 Tb(Ⅲ)离子的激发、发射光谱(b)

2007年, Pilet 等人以相同的配体与 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 合成了具有类似结构的稀土配合物 $[\text{Nd}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)]_2$, 不同的是稀土离子与三个 N 原子和五个 O 原子形成八配位环境, 中心金属与 N 和 O 杂原子形成反四棱柱构型(图 1-7a)。配合物的磁学性质研究表明, 两个稀土 $\text{Nd}(\text{Ⅲ})$ 离子之间表现出反铁磁性相互作用(图 1-7b)。



(a)



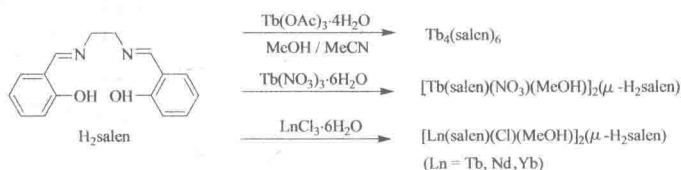
(b)

图 1-7 配合物 $[\text{Nd}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)]_2$ 的结构(a); $\chi_M T$ 对温度 T 的变化曲线图(b)

已有的研究表明,四齿类 Salen 配体与稀土发生配位时通常以中性配体的形式配位,以酚羟基 O 原子参与配位而亚氨基中的 N 原子不发生配位的类型居多。然而,随着反应条件的改变,亚氨基 N 原子和酚羟基 O 原子同时参与配位的配合物往往显示出有趣的结构类型。

2008 年, Jones 和 Wong 等人对 H_2salen 稀土配合物进行了深入的研究。如反应式 1-4 和图 1-8 所示,配体与 $\text{Tb}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在摩尔比为 3:2、甲醇和乙腈的混合溶剂条件下回流反应,得到 N_2O_2 供体参与配位、稀土离子夹在两个配体之间的类“三明治”夹心构型配合物

$\text{Tb}_4(\text{salen})_6$, 其相邻配体之间存在 $\pi - \pi$ 相互作用。自从 1968 年 N. K. Dutt 和 K. Nag 报道了第一类 H_2salen 稀土系列配合物 $\text{Ln}_2(\text{salen})_3$ 以来, 还没有一个晶体结构能够证实这一模型。配合物 $\text{Tb}_4(\text{salen})_6$ 的结构简式与之相符, 但是其晶体结构与 N. K. Dutt 和 K. Nag 推测的结构截然不同。此外, 在相同的反应条件下配体 H_2salen 分别与 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Nd}$ 和 Yb) 反应又得到了两个结构类似但与配合物 $\text{Tb}_4(\text{salen})_6$ 的结构不同的配合物 $[\text{Tb}(\text{salen})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})]_2(\mu - \text{H}_2\text{salen})$ 和 $[\text{Ln}(\text{salen})(\text{Cl})(\text{MeOH})]_2(\mu - \text{H}_2\text{salen})$ 。



反应式 1-4 H_2salen 稀土配合物的合成

如图 1-8(b) 所示, 在配合物 $[\text{Ln}(\text{salen})(\text{Cl})(\text{MeOH})]_2(\mu - \text{H}_2\text{salen})$ 中, 配体有两种配位形式, 一种是配体中的 N_2O_2 供体与稀土离子配位; 另一种是配体中亚氨基中的 N 原子没有参与配位而两个酚羟基中的 O 原子分别与两个不同分子中的稀土离子配位, 配体是以酚羟基桥连的中性配位形式参与配位的。两类稀土配合物除了配体配位形式的不同外, 在配合物 $\text{Tb}_4(\text{salen})_6$ 中, 中心稀土 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子与两分子的配体配位是八配位构型, 稀土离子周围没有溶剂或小分子参与配位。在配合物 $[\text{Tb}(\text{salen})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})]_2(\mu - \text{H}_2\text{salen})$ 中, 稀土 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子与两个配体分子中的 O 原子配位, 同时还与一个 MeOH 和一个 NO_3^- 配位, 中心稀土离子是八配位环境。配合物 $[\text{Ln}(\text{salen})(\text{Cl})(\text{MeOH})]_2(\mu - \text{H}_2\text{salen})$ 与之类似, 不同的是分子中的阴离子 NO_3^- 变成了 Cl^- , 中心稀土离子是七配位环境。另外, 后面