醋酸铑(II)与 2-吡啶羧酸的反应研究

侯文明,崔浩,叶青松*,刘伟平

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 醋酸铑(II)与 2-吡啶羧酸在水溶液中反应,并没有生成与吡啶基团配位该有的紫色或红色 产物,而是生成一种绿色混合物。绿色混合物的乙醇溶液在空气中静置 2 个月时,被空气中的氧气 缓慢氧化成单核的三(2-吡啶羧酸)合铑。X 衍射单晶测试表明,三(2-吡啶羧酸)合铑为经式结构,同 时晶体中含有一个结晶水分子,水分子通过氢键将相邻的 2 个三(2-吡啶羧酸)合铑分子连接成一维 链状超分子,链状分子间又进一步通过吡啶环之间的强烈 π-π 作用堆积成三维结构。 关键词: 醋酸铑; 吡啶羧酸; 单晶结构; 氧化反应 中图分类号: O627.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2017)S1-0127-07

A Study on the Reaction Process of Dirhodium Tetraacetate and 2-Picolinic Acid

HOU Wenming, CUI Hao, YE Qingsong^{*}, LIU Weiping

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A green but not a purple or red product was obtained by reaction of dirhodium(II) tetraacetate with 2-picolinic acid in an aqueous solution, indicated that the 2-picolinic acid are bound to the rhodium center through O atoms but not N atoms. While the ethanol solution of the green product was allowed to evaporate slowly in the air, it was oxidized to mer-rhodium(III) trispicolinate, which was characterized by single-crystal X-ray diffraction, by the oxygen in the air within two months. There is one molecule of water of crystallization per molecule of rhodium(III) trispicolinate complexes. The water molecule is hydrogen-bonded to two carboxylate oxygen atoms from two adjacent rhodium(III) trispicolinate molecular structure. The chains are further packed to a three-dimensional network by the π - π interactions of the rhodium(III) trispicolinate molecules between the neighboring pyridine rings.

Key words: dirhodium tetraacetate; picolinic acid; single-crystal structure; oxidation reaction

双核羧酸铑(II)是一种具有"灯笼"状结构的 配合物,其中羧酸根是以桥联的形式与铑配位,两 个铑原子以金属单键连接成双核结构(如图 1 所 示)^[1]。这种双核结构非常稳定,不但它的轴向位置 可以很容易与不同的路易斯碱配位生成加合物,而 且它的桥联羧酸根也可以被其它羧酸根、酰胺或磷 酸根取代而不破坏它的双核结构。因此,自从第一 个具有这种双核结构的铑化合物一醋酸铑(II)一被 发现以来,很多研究人员以醋酸铑(II)为原料,合成 了大量的醋酸铑(II)加合物及其它新型双核铑(II)配 合物,并系统地研究了它们的结构和化学性质,包 括催化活性^[2-7]、抗癌活性^[8-12]以及用于构筑超分子 等^[13-15]。

双核铑化合物在构筑超分子方面相比单核化合

收稿日期: 2017-08-29

基金项目: 云南省院省校科技合作项目(2013IB019).

第一作者:侯文明,工程师,研究方向:贵金属化学。E-mail:hwm@ipm.com.cn

^{*}通讯作者:叶青松,男,高级工程师,研究方向:贵金属化学。E-mail:qingsongye@126.com

物具有更大的优势。这是由于双核铑既可以通过改 变桥联配体,又可以改变轴向配体来构筑超分子。 醋酸铑(II)易于制备,常作为构筑双核铑超分子的首 选化合物。近年来,各国学者以研究功能性超分子 化合物为目的,合成了数百种醋酸铑(II)加合物,这 些加合物中大多数的轴向配体都是含N化合物,尤 其是吡啶类衍生物^[13-15]。然而,尽管吡啶羧酸含有 易于与醋酸铑(II)轴向配位的吡啶基团,但它们和醋 酸铑(II)的反应尚未见报道。基于此,我们希望合成 醋酸铑(II)的吡啶羧酸加合物,并期望通过羧酸的氢 键作用形成如图2所示的一维链状结构。



R: 有机基团(Organic group), L: 路易斯碱(Lewis base)

图 1 双核羧酸铑(II)化合物的结构式

Fig.1 The structure of dirhodium(II) tetracarboxylates(Rh₂(O₂CR)₄L₂)



图 2 双核铑与 2-吡啶羧酸可能形成的链状结构

Fig.2 The possible 1D chain structure of the 2-picolinic acid adducts of dirhodium(II) tetraacetate

遗憾的是,研究表明: 2-吡啶羧酸的吡啶 N 并 不能与醋酸铑(II)的轴向位置配位,相反以羧酸根上 的 O 与醋酸铑(II)配位,并在空气中氧气的作用下, Rh²⁺被氧化成 Rh³⁺,双核铑的"灯笼"结构被破坏。 本文报道醋酸铑(II)与 2-吡啶羧酸的反应过程,以及 反应最终产物的晶体结构。双核羧酸铑(II)仅靠空气 中的氧气就被氧化成单核三价铑的研究目前尚未见 文献报道。

1 实验

1.1 试剂与仪器

水合三氯化铑购自贵研铂业股份有限公司。醋酸铑(II)根据文献[16]方法合成。2-吡啶羧酸购自阿法埃莎化学有限公司。其它试剂均为国产分析纯试剂。单晶 X 衍射分析采用 SMART APEX II CCD 衍射仪测定。

1.2 醋酸铑(II)与 2-吡啶羧酸的反应

称取 200 mg 无水醋酸铑(II)粉末和 300 mg 2-

吡啶羧酸,加水40 mL,在95℃搅拌反应3h后, 冷却,浓缩至20 mL,过滤得绿色固体。将绿色固 体加乙醇100 mL,加热回流下搅拌2h后趁热过滤, 滤液敞开在空气中静置,2个月后有黄色晶体析出, 过滤收集、干燥,得120 mg 黄色晶体。

1.3 单晶测试

从析出的黄色晶体中选取尺寸为 $0.27 \times 0.19 \times 0.15$ mm 的单晶置于单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo K_a射线($\lambda = 0.071073$ nm),在 293(2)K 温度下,以 ω 扫描方式收集衍射数据。

在θ=2.49°~25.01°范围内收集到 9833 个衍射 点,3172 个独立衍射点,其中 *I*≥2σ(*I*)的 2802 个可 观察衍射点用于结构修正。采用 SHELXTL 程序^[17] 计算,用直接法进行结构解析,用数轮差值 Fourier 合成法确定了非氢原子和部分氢原子的坐标,同时 按理论值投入部分氢原子坐标。用全矩阵最小二乘 法对结构进行修正,对非氢原子修正了各向异性温 度因子,氢原子修正了各向同性温度因子,主要晶 体数据和结构精修列于表 1。

表1 三(2-吡啶羧酸)合铑的晶体数据和结构精修

Tab.1 Crystal data and structure refinement for rhodium(III) trispicolinate

unspiconnate				
分子式	$C_{18}H_{14}N_3O_7Rh$			
分子量	487.23			
温度	293(2) K			
波长	0.071073 nm			
晶系	单斜			
空间群	C2/c			
	$a=3.0415(3) \text{ nm}$ $\alpha = 90^{\circ}$			
晶胞参数	$b=0.85104(7) \text{ nm}$ $\beta = 95.29(1)^{\circ}$			
	$c=1.39546(12) \text{ nm} \gamma = 90^{\circ}$			
体积	3.5967(5) nm ³			
Z	8			
晶体密度	1.800 g/cm ³			
线性吸收系数	0.999 mm ⁻¹			
F(000)	1952			
晶体尺寸	$0.27 \times 0.19 \times 0.15 \text{ mm}$			
θ 收集范围	2.49°~25.0°			
	$-36 \le h \le 34$			
最大和最小衍射指标	$-10 \le k \le 7$			
	$-16 \le l \le 15$			
收集衍射点数	9833			
独立衍射点数	$3172 [R_{int} = 0.0263]$			
最大和最小透过率	1.0000 and 0.7933			
精修方法	Full-matrix least-squares on F^2			
精修衍射点数/限制数/参数	3172 / 3 / 268			
可观测衍射点的 S 值	1.048			
可观测衍射点的 R 值	$R_1 = 0.0236, wR_2 = 0.0526$			
全部衍射点的 R 值	$R_1 = 0.0287, wR_2 = 0.0550$			
最大峰顶和峰谷	275 and -375 $e \cdot nm^{-3}$			

2 结果与讨论

2.1 醋酸铑(II)与 2-吡啶羧酸的反应

双核羧酸铑(II)的轴向位置(见图 1)很容易与各种路易斯碱配位,其轴向配位原子可以是 O、N、S、

P、C 等各种原子^[1]。吡啶羧酸化合物由于含有易于 与双核羧酸铑轴向配位的吡啶基团,理论上它们应 该能与醋酸铑(II)反应生成紫色或红色的轴向加合 物,同时由于羧酸分子间会形成2个强的氢键,因 此该加合物能形成如图2所示的一维链状结构。然 而在醋酸铑(II)和 2-吡啶羧酸的反应过程中,并没有 出现与N原子配位该有的紫色或红色产物,而是生 成一种绿色产物。该产物微溶于乙醇但不溶于水, 但经核磁共振分析,产物纯度较低,因此本文尝试 采用乙醇做溶剂培养晶体进行单晶测试。在敞开空 气的环境下将产物放置2个月后析出黄色晶体,单 晶测试显示黄色晶体已经不是双核铑,而是三(2-吡 啶羧酸)合铑(III)。据此推测,在反应过程中,2-吡 啶羧酸的吡啶 N 原子由于在水溶液中发生质子化 (如图3所示)而失去与醋酸铑(II)轴向位置配位的能 力,因此反应中首先与醋酸铑(II)轴向位置发生配位 的是羧酸根上的 O 原子, 所以反应过程中没有出现 N原子与醋酸铑(II)配位形成的紫色或红色产物。



图 3 2-吡啶羧酸在水溶液中质子化

Fig.3 The protonation of 2-picolinic acid in aqueous solutions

反应生成的绿色产物,很可能是醋酸铑(II)轴向 与 2-吡啶羧酸中氧原子配位的加合物,以及醋酸根 被 2-吡啶羧酸根部分取代的几种产物的混合物,但 其中心的铑原子可能仍是+2 价,双核结构可能也仍 然存在。当绿色产物长期置于敞开空气的环境下时, 由于空气中的氧气逐渐将 Rh(II)氧化成 Rh(III),同 时双核结构被破坏,醋酸根进一步被完全取代生成 黄色三(2-吡啶羧酸)合铑,推测的反应过程如图 4 所示。在此反应过程中,醋酸根被部分或完全取代 可能是氧气能氧化稳定的双核羧酸铑的关键,这也 可能是目前尚未见文献报道双核羧酸铑(II)被空气 氧化成单核三价铑的主要原因。



图 4 醋酸铑(II)与 2-吡啶羧酸可能的反应过程

Fig.4 The possible reaction process of dirhodium tetraacetate and 2-picolinic acid

2.2 三(2-吡啶羧酸)合铑的晶体结构解析

三(2-吡啶羧酸)合铑的晶体结构如图 5 所示,主 要键长和键角见表 2。

由图 5 可见,每个 Rh 原子与 3 个 2-吡啶羧酸 根分子中的 3 个 N 原子和 3 个 O 原子配位形成稍微 变形的八面体结构。由于 2-吡啶羧酸根属于不对称 的双齿配体,理论上应该有经式和面式 2 种配位方 式,产物中可能会存在经式和面式 2 种异构体,但 实际上最终产物只有经式结构一种形式。





表 2 三(2-吡啶羧酸)合铑的主要键长和键角

Tab.2 Selected bond lengths and angles for rhodium(III) trispicolinate

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Rh(1)-O(1)	0.20111(17)	Rh(1)-N(1)	0.2013(2)
Rh(1)-O(3)	0.20185(17)	Rh(1)-N(2)	0.2024(2)
Rh(1)-O(5)	0.20230(17)	Rh(1)-N(3)	0.20318(19)
O(1)-C(6)	0.1303(3)	O(2)-C(6)	0.1214(3)
O(3)-C(12)	0.1308(3)	O(4)-C(12)	0.1207(3)
O(5)-C(18)	0.1287(3)	O(6)-C(18)'	0.1211(3)
化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
O(1)-Rh(1)-N(1)	82.14(7)	O(3)-Rh(1)-N(2)	81.24(8)
O(5)-Rh(1)-N(3)	81.82(7)	O(5)-Rh(1)-N(2)	90.49(7)
O(1)-Rh(1)-O(5)	90.52(7)	O(1)-Rh(1)-N(3)	86.01(8)
O(3)-Rh(1)-O(5)	90.27(7)	N(1)-Rh(1)-N(3)	97.16(8)
O(1)-Rh(1)-N(2)	98.94(8)	O(3)-Rh(1)-N(3)	93.92(7)
N(1)-Rh(1)-N(2)	91.07(8)	N(1)-Rh(1)-O(3)	97.07(8)
O(1)-Rh(1)-O(3)	179.19(7)	N(2)-Rh(1)-N(3)	170.93(8)
N(1)-Rh(1)-O(5)	172.65(8)		—

由表 2 可见, 三(2-吡啶羧酸)合铑的分子中 Rh-O 键的键长介于 0.20111(17)和 0.20230(17) nm 之间, 而 Rh-N 键的键长位于 0.2013(2)~0.20318(19) nm 之间, 羧酸根上 C-O 单键和双键的键长差在 0.0076~0.0089 nm 之间,这些数据都和文献[1, 15] 报道的相关化合物的键长相当。由于受 2-吡啶羧酸 根分子中的刚性结构影响,2 个配位原子 N、O 与 铑形成的夹角在 81.24(8)°和 82.14(7)°之间,显著小 于标准的六配位中相邻 2 原子之间的角度(90°);相 应的 N(2)-Rh(1) -N(3) (170.93(8)°)和 N(1)-Rh(1)-O(5) (172.65(8)°)的键角也与标准角度 180°相差较大。

三(2-吡啶羧酸)合铑晶体中每个配合物分子中 含有1个结晶水分子,水分子通过氢键连接了相邻 的2个三(2-吡啶羧酸)合铑分子,如图6所示。结晶 水分子的其中一个H原子和羧酸根中与铑配位的O 原子(O3)形成氢键,另一个H原子则与相邻的配合 物分子中未与铑配位的羧酸根上的 O 原子(O6)形成 氢键,2 个氢键受体和供体之间的距离分别为 0.2863(4) nm 和 0.2851(4) nm(如表 3 所列)。因此, 结晶水分子实际上起到铰链作用,并将三(2-吡啶羧 酸)合铑分子连接成一维链状超分子(图 6)。每条链 状超分子中 O3 所在的 2-吡啶羧酸上的吡啶环都是 相互平行,它们与相邻的链状超分子上对应的吡啶 环也相互平行(图7)。相邻的两条链中最近的两个吡 啶环平面之间的距离为 0.3491 nm, 而两个吡啶环 的中心距离是 0.3690 nm, 这说明吡啶环之间有强 烈的 π-π 错位面对面堆积作用。



图 6 三(2-吡啶羧酸)合铑分子中的氢键作用

Fig.6 The hydrogen bonds interaction of rhodium(III) trispicolinate

表 3 三(2-吡啶羧酸)合铑的氢键

Tab.3 Hydrogen bonds for rhodium(III) trispicolinate

No.	DЦ…人建		键长/nm		DHA 键色/(°)	受休百子位署
	D-II A WE	D-H	$H{\cdots}A$	D…A	DHA 谜用/()	又评尿了世重
1	O(1W)-H(1W)O(6)	0.068(4)	0.218(4)	0.2851(4)	171(5)	- <i>x</i> +1, <i>y</i> , - <i>z</i> +1/2
2	O(1W)-H(2W)O(3)	0.076(4)	0.213(4)	0.2863(4)	162(4)	<i>-x</i> +1, <i>-y</i> , <i>-z</i> +1



图 7 三(2-吡啶羧酸)合铑的 π-π 错位面对面堆积

Fig.7 View showing the offset face-to-face π - π packing interactions of the rhodium(III) trispicolinate molecules between the neighboring pyridine rings

3 结论

本文研究了醋酸铑(II)与 2-吡啶羧酸之间的反 应。由于吡啶 N 原子在水溶液中被质子化,2-吡啶 羧酸首先以羧酸根上的 O 原子与醋酸铑(II)配位形 成轴向加合物,然后醋酸根逐渐被 2-吡啶羧酸根取 代,最后在敞开空气的环境里,Rh(II)被空气中的氧 气缓慢氧化成 Rh(III),同时双核铑的结构被破坏, 醋酸根全部被 2-吡啶羧酸根取代,生成黄色晶体。 单晶 X 衍射分析表明,黄色晶体为经式结构的三(2-吡啶羧酸)合铑,同时晶体中含有一个结晶水分子, 水分子通过氢键将相邻的 2 个三(2-吡啶羧酸)合铑 分子连接成一维链状超分子,链状分子间又进一步 通过吡啶环之间的强烈 π-π 作用堆积成三维结构。

参考文献:

- BOYAR E B, ROBINSON S D. Rhodium(II) carboxylates[J]. Coordination chemistry reviews, 1983, 50(1-2): 109-208.
- [2] HANSEN J, DAVIES H M L. High symmetry

dirhodium(II) paddlewheel complexes as chiral catalysts[J]. Coordination chemistry reviews, 2008, 252(5-7): 545-555.

- [3] DOYLE M P. Perspective on dirhodium carboxamidates as catalysts[J]. The journal of organic chemistry, 2006, 71(25): 9253-9260.
- [4] DOYLE M P, DUFFY R, RATNIKOV M, et al. Catalytic carbene insertion into C-H bonds[J]. Chemical reviews, 2010, 110(2): 704-724.
- [5] CHOI H, DOYLE M P. Oxidation of secondary amines catalyzed by dirhodium caprolactamate[J]. Chemical communications, 2007(7): 745-747.
- [6] BARBERIS M, PEREZ-PRIETO J, HERBST K, et al, Chiral dirhodium(II) catalysts with ortho-metalated arylphosphine ligands: synthesis and application to the enantioselective cyclopropanation of α-diazo ketones[J]. Organometallics, 2002, 21(8): 1667-1673.
- [7] SOKOLOV M N, ADONIN S A, PERESYPKINA E V, et al. Reactions of rhodium (II) acetate with non-lacunary Keggin and Dawson polyoxoanions and related catalytic studies[J]. Inorganica chimica acta, 2013, 394(1):

656-662.

- [8] ASARA J M, HESS J S, LOZADA E, et al. Evidence for Binding of dirhodium bis-acetate units to adjacent GG and AA sites on single-stranded DNA[J]. Journal of the american chemical society, 2000, 122(1): 8-13.
- [9] CHIFOTIDES H T, HESS J S, ANGELES-BOZA A M, et al. Structural evidence for monodentate binding of guanine to the dirhodium(II,II) core in a manner akin to that of cisplatin[J]. Dalton transactions, 2003(23): 4426-4430.
- [10] FRADE R F M, CANDEIAS N R, DUARTE C M M, et al. New dirhodium complex with activity towards colorectal cancer[J]. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2010, 20(11): 3413-3415.
- [11] CHIFOTIDES H T, FU P K-L, DUNBAR K R, et al. Effect of equatorial ligands of dirhodium(II,II) complexes on the efficiency and mechanism of transcription inhibition in vitro[J]. Inorganic chemistry, 2004, 43(3): 1175-1183.
- [12] ANGELES-BOZA M, CHIFOTIDES H T, AGUIRRE J D, et al. Dirhodium(II,II) complexes: molecular characte-

ristics that affect in vitro activity[J]. Journal of medicinal chemistry, 2006, 49(23): 6841-6847.

- [13] BONAR-LAW R P, MCGRATH T D, SINGH N, et al. Dinuclear complexes as connectors for carboxylates. Self-assembly of a molecular box[J]. Chemical communications, 1999(24): 2457-2458.
- [14] BICKLEY J F, BONAR-LAW R P, FEMONI C, et al. Dirhodium(II) carboxylate complexes as building blocks. Synthesis and structures of square boxes with tilted walls[J]. Journal of the chemical society, Dalton transactions, 2000(22): 4025-4027.
- [15] COTTON F A, LIN C, MURILLO C A. Supramolecular arrays based on dimetal building units[J]. Accounts of chemical research, 2001, 34(10): 759-844.
- [16] JOHNSON S A, HUNT H R, NEUMANN H M. Preparation and properties of anhydrous rhodium-(II) acetate and some adducts thereof[J]. Inorganic chemistry, 1963, 2(5): 960-962.
- [17] SHELDRICK G M. A short history of SHELX[J]. Acta crystallographica section A, 2008, 64(1): 112-122.