

## 羧酸铑(II)轴向配合物的合成、表征及催化性能

倪文若<sup>1</sup>, 刘学<sup>2</sup>, 余娟<sup>1</sup>, 高安丽<sup>1</sup>, 田乙然<sup>1</sup>, 童应成<sup>1</sup>, 张振强<sup>1\*</sup>, 刘伟平<sup>1</sup>

(1. 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106;

2. 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:** 以羧酸铑(II)为母体, 吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮(24ma)为轴向配体, 合成了4种新型羧酸铑(II)轴向配合物, 且成功培养出化合物单晶。使用<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、MS、IR和X-单晶射线衍射对其结构进行表征, 讨论了取代基和轴向配体对分子结构的影响, 并初步测试了它们对美罗培南类化合物合成反应的催化性能。结果表明, 与母体分子羧酸铑(II)相比, 所选定的羧酸铑(II)轴向配合物因在反应体系中溶解度较差、配体不易解离等原因, 导致催化合成美罗培南类化合物的产率不高。

**关键词:** 双核羧酸铑(II)配合物; 晶体结构; 键长; 催化性能

中图分类号: O614.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2024)01-0056-08

### Synthesis, structure characterization and catalytic properties of rhodium(II) carboxylate axial complex

NI Wenruo<sup>1</sup>, LIU Xue<sup>2</sup>, YU Juan<sup>1</sup>, GAO Anli<sup>1</sup>, TIAN Yiran<sup>1</sup>, TONG Yingcheng<sup>1</sup>, ZHANG Zhenqiang<sup>1\*</sup>, LIU Weiping<sup>1</sup>

(1. Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Four novel axial complexes of rhodium(II) carboxylate pyridin-2-yl(pyridin-4-yl) ketone were synthesized with rhodium(II) carboxylate as the main body, and the single crystals were successfully grown. Their structures were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS, IR and X-ray single crystal diffractions. The effects of substituents and axial ligands on the molecular structure were discussed, and their catalytic properties for the synthesis of meropenem like compounds were preliminarily tested. The results showed that compared with the parent molecule rhodium carboxylate(II), the selected axial complex of rhodium carboxylate(II) had poor solubility in the reaction system, and the ligand was not easy to dissociate, which led to the low yield of catalytic synthesis of meropenem compounds.

**Key words:** binuclear rhodium(II) carboxylate complex; crystal structure; key length; catalytic properties

双核羧酸铑(II)配合物是一类结构独特的同核双金属化合物, 作为均相催化剂被广泛应用于催化一系列重要的化学反应, 如 C-H 键、N-H 键和 C-C 键插入反应, 环丙烷化反应, 交叉偶联反应等。因其具有高活性、高选择性的特点, 成为目前碳青霉烯类抗生素药物高效合成的首选催化剂。自 1970 年代 Cotton 团队<sup>[1]</sup>首次报道双核羧酸铑(II)轴向配

合物 Rh<sub>2</sub>(OOCR)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> 的确切结构至今, 国内外许多学者围绕双核羧酸铑(II)展开了大量研究, 合成了不同类型的羧酸铑(II)催化剂, 这些工作主要集中在桥联配体结构的改变和反应性能方面, 而有关轴向配体方面的研究报道不多。Tan<sup>[2]</sup>、Gomes<sup>[3]</sup>和 Saito<sup>[4-5]</sup>等研究组发现吡啶类、烷基磷类和氮杂环卡宾类等轴向配体可以调控母体双核羧酸铑(II)的催化反应

收稿日期: 2023-03-24

基金项目: 云南省基础研究专项-重点项目(202101AS070049); 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050232); 云南省贵金属新材料控股集团有限公司 R&D 项目(2020040602)

第一作者: 倪文若, 女, 助理工程师; 研究方向: 贵金属化合物合成的研究; E-mail: nwr813@163.com

\*通信作者: 张振强, 男, 博士, 高级工程师; 研究方向: 贵金属有机化合物的研究; E-mail: zhenqiang.zhang@163.com

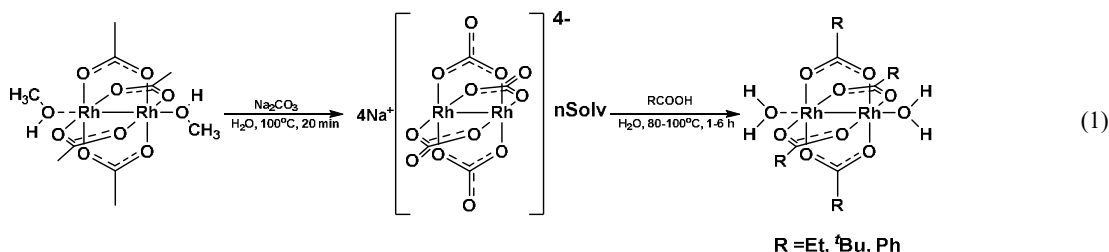
活性, 从而对其催化性能产生一定影响。这些研究的发现给双核羧酸铑(II)配合物催化剂带来了新的发展契机, 引起了学术界和产业界的广泛关注。

基于此, 本研究以不同的羧酸铑(II)为母体, 吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮(24ma)为轴向配体, 合成了 4 种新型羧酸铑(II)轴向配合物( $\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4(24ma)_2$ ) ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}, \text{Ph}$ ), 并以美罗培南类化合物的合成反应作为模型, 对其中 2 种稳定性较好的配合物进行了催化性能的初步测试。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

核磁共振仪(AVANCE III 500MHz, 瑞士 Bruker 公司); 红外光谱仪(PMA-50 型, 德国 Bruker 公司);



具体方法如下: 取碳酸钠(0.5 mol)溶于 250 mL 去离子水中, 溶解加热至 50 °C。称取乙酸铑(II) (20 mmol)分 4 次加入到碳酸钠溶液中, 升温至 100 °C 加热回流反应 1 h。反应完成后, 冷却至室温并过滤, 依次使用冷水、甲醇、乙醇洗涤, 然后将产物在 80 °C 下真空干燥 6 h, 得到碳酸铑(II)四钠盐( $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4$ )。再分别取 20 mL 丙酸、三甲基乙酸、苯甲酸与碳酸铑(II)四钠盐(2 mmol)混合, 加入 100 mL 去离子水, 在油浴中加热至 90 °C, 加热回流反应 1 h。反应完成后, 冷却至室温, 旋蒸除去溶剂获得不同的羧酸铑(II)( $\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4$ )。丙酸铑(II)产率为 92%, 三甲基乙酸铑(II)产率为 89%, 苯甲酸

飞行时间质谱仪(Agilent G6230, 美国 Agilent 公司); 快原子轰击离子源质谱仪(DFS 型, 德国 Thermo Fisher Scientific 公司); 单晶衍射仪(Bruker D8 Quest Photon II 型, 德国 Bruker 公司)。

吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮(24ma,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ )配体购自天津阿尔法生物科技有限公司; 乙酸铑(II) ( $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4$ ) (98%)来自贵研铂业股份有限公司; 其他试剂均为分析纯。

### 1.2 实验操作方法

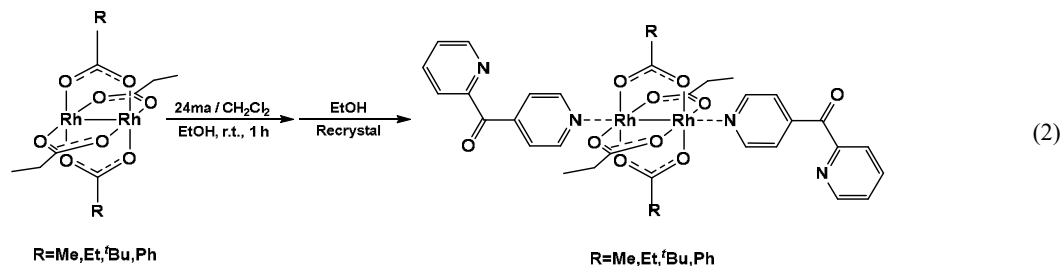
#### 1.2.1 羧酸铑(II)( $\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4$ )的合成

参考文献<sup>[6]</sup>合成丙酸铑(II) ( $\text{Rh}_2(\text{OOCeT})_4$ )、三甲基乙酸铑(II) ( $\text{Rh}_2(\text{OOC-tBu})_4$ )、苯甲酸铑(II) ( $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4$ )等 3 种羧酸铑(II), 合成路线通式如式(1)所示。

铑(II)产率为 91%, 均为绿色粉末。

#### 1.2.2 羧酸铑(II)-吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮轴向配合物的合成

使用直接合成法<sup>[7-9]</sup>, 分别取 4 种不同的羧酸铑(II) 0.07 mmol 溶解于 15 mL 乙醇中, 得到溶液 A; 取轴向配体(24ma) 0.28 mmol 搅拌溶解于 15 mL 二氯甲烷中, 得到溶液 B。将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中, 完全滴加后在室温条件下持续搅拌反应 1 h。然后将混合物旋蒸除去溶剂, 获得粉末状固体。用少量冰乙醇对其进行洗涤, 并在 60 °C 下真空干燥 6 h 得到目标产物, 合成通式见式(2)。



1) 乙酸铑(II)-吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮 ( $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24ma)_2$ )为橙黄色粉末, 产率为 85%。其波谱数据如下:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  9.55 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H), 8.79 (ddd,  $J = 4.7, 1.8, 0.9$

Hz, 1H), 8.36~8.31 (m, 2H), 8.24 (dt,  $J = 7.9, 1.1$  Hz, 1H), 7.99 (td,  $J = 7.8, 1.7$  Hz, 1H), 7.59 (ddd,  $J = 7.6, 4.7, 1.2$  Hz, 1H), 1.93 (s, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  23.87, 124.77, 125.54, 127.18, 137.32,

143.83, 148.97, 151.19, 153.60, 191.81, 192.29。IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053(w), 1667(vs), 1589(vs), 1548(m), 1435(vs), 1420(vs), 1343(m), 1327(s), 1305(vs), 1286(s), 1244(m), 1156(m), 1068(m), 1056(w), 996(m), 944(m), 860(m), 804(w), 752(m), 696(s), 661(s), 619(m), 475(w)。

2) 丙酸铑(II)-吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮( $\text{Rh}_2(\text{OOC}(\text{Et})_4(24\text{ma})_2)$ )为红色颗粒状晶体, 产率为 87%。其波谱数据如下:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  9.55 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H), 8.80 (d,  $J = 4.7$  Hz, 1H), 8.34 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H), 8.24 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 8.02~7.95 (m, 1H), 7.59 (dd,  $J = 7.6, 4.7$  Hz, 1H), 2.16 (q,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 0.96 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.45, 30.65, 124.77, 125.47, 127.15, 137.32, 143.65, 148.97, 151.30, 153.67, 192.34, 195.01。IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063(w), 2977(w), 1677(s), 1583(vs), 1464(w), 1419(vs), 1371(w), 1327(w), 1306(s), 1286(m), 1242(w), 1167(w), 1068(w), 994(w), 947(m), 847(w), 801(w), 754(w), 693(w), 658(m), 617(w), 433(w)。ESI<sup>+</sup>-MS (in MeOH)  $m/z$ :  $[\text{L}+\text{H}]^+ = 185$ ;  $[\text{M}+2\text{L}+\text{Na}+\text{H}-\text{OOC}(\text{Et})^+] = 817$ ,  $[2\text{M}+\text{L}+\text{Na}]^+ = 1203$ ,  $[2\text{M}+2\text{L}+\text{Na}]^+ = 1387$  (calcd. 498.10 for  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Rh}_2]$ ,  $[\text{M}]$ , 184.20 for  $[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}]$ ,  $[\text{L}]$ )。

3) 三甲基乙酸铑(II)-吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮( $\text{Rh}_2(\text{OOC}-t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$ )为红色颗粒状晶体, 产率为 89%。其波谱数据如下:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  9.46~9.42 (m, 2H), 8.82 (dt,  $J = 4.6, 1.3$  Hz, 1H), 8.30~8.21 (m, 4H), 8.00 (td,  $J = 7.7, 1.7$  Hz, 1H), 7.59 (ddd,  $J = 7.6, 4.7, 1.3$  Hz, 1H), 0.95 (s, 18H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  27.85, 40.15, 124.77, 125.00, 127.13, 137.42, 143.17, 148.91, 151.44, 153.75, 192.65, 198.42。IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 2961(m), 1669(s), 1581(vs), 1483(s), 1457(w), 1415(vs), 1375(m), 1362(m), 1326(m), 1306(m), 1282(m), 1224(s), 1164(s), 1067(w), 995(w), 946(m), 896(w), 850(w), 802(w), 781(w), 753(m), 688(w), 658(m), 635(m), 464(m)。ESI<sup>+</sup>-MS (in MeOH)  $m/z$ :  $[\text{L}+\text{H}]^+ = 185$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 633$ ;  $[\text{M}+\text{L}+\text{Na}]^+ = 817$ ;  $[2\text{M}+2\text{L}+\text{Na}]^+ = 1611$  (calcd. 610.31 for  $[\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Rh}_2]$ ,  $[\text{M}]$ , 184.20 for  $[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}]$ ,  $[\text{L}]$ )。

4) 苯甲酸铑(II)-吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮( $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$ )为橙黄色粉末, 产率为 85%。其波谱数据如下:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)

$\delta$  9.85 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 8.90 (dt,  $J = 4.7, 1.3$  Hz, 1H), 8.54~8.49 (m, 2H), 8.35~8.29 (m, 1H), 8.05 (td,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, 1H), 7.93~7.88 (m, 4H), 7.64 (ddd,  $J = 7.7, 4.7, 1.3$  Hz, 1H), 7.34~7.27 (m, 2H), 7.20 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  124.87, 125.52, 127.27, 127.31, 128.99, 131.31, 132.14, 137.48, 143.83, 149.05, 151.65, 153.73, 185.42, 192.47。IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3027(w), 1687(m), 1603(s), 1564(vs), 1493(w), 1396(vs), 1326(w), 1308(m), 1284(m), 1242(w), 1175(w), 1068(w), 1026(w), 994(w), 945(m), 845(m), 752(w), 715(s), 693(s), 658(m), 617(m), 516(m)。

### 1.2.3 培养晶体

将过量  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$ 、 $\text{Rh}_2(\text{OOC}(\text{Et})_4(24\text{ma})_2)$  和  $\text{Rh}_2(\text{OOC}-t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$  配合物溶于二氯甲烷中,  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$  配合物溶于三氯甲烷中, 超声溶解, 滤去过量不溶物。在溶液上层分别缓慢加入 3 倍体积的乙醇, 封口并静置约 3~7 d, 在烧杯壁两相交界面附近会生成深浅不一的红色单晶, 用于后续表征。

### 1.2.4 催化性能测试

选取稳定性较好的 2 种羧酸铑(II)轴向配合物  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  和  $\text{Rh}_2(\text{OOC}-t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$  作为催化剂, 分别称取 5 mg 和 10 mg 固体粉末加入到 10 mL 乙酸乙酯中, 室温下搅拌 1 h 后, 使用滤膜 (PTFE,  $\phi = 0.45 \mu\text{m}$ ) 过滤, 将滤液加入到含重氮反应物的 10 mL 乙酸乙酯溶液中, 回流反应 15 min 后停止加热, 将反应混合物旋蒸除去溶剂, 得到粗产物, 经快速柱色谱法(石油醚:乙酸乙酯=1:1)纯化, 得到美罗培南类化合物[4-nitrobenzyl(4R,5R,6S)-6-((R)-1-hydroxyethyl)-4-methyl-3,7-dioxo-1-azabicyclo[3.2.0]heptane-2-carboxylate], 通过液相色谱法计算目标产物的产率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4(24\text{ma})_2$ 配合物晶体的结构

表 1 给出了 4 种目标产物  $\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4(24\text{ma})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) 晶体的结构数据和实验参数。表 2~5 分别给出了  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$ 、 $\text{Rh}_2(\text{OOC}(\text{Et})_4(24\text{ma})_2$ 、 $\text{Rh}_2(\text{OOC}-t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$ 、 $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$  晶体的部分键长、键角数据, 对应的分子结构分别如图 1~4 所示。

表 1 Rh<sub>2</sub>(OOCR)<sub>4</sub>(24ma)<sub>2</sub> 晶体的结构数据和实验参数( $T=100(2)$  K,  $\lambda=1.54178$  Å)Tab.1 Crystal data and experimental parameters of Rh<sub>2</sub>(OOCR)<sub>4</sub>(24ma)<sub>2</sub>

配合物	Rh <sub>2</sub> (OOCMe) <sub>4</sub> (24ma) <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> (OOCeT) <sub>4</sub> (24ma) <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> (OOC-Bu) <sub>4</sub> (24ma) <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> (OOCPh) <sub>4</sub> (24ma) <sub>2</sub>
分子式	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Rh <sub>2</sub> ·2(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Rh <sub>2</sub> ·2(CHCl <sub>3</sub> )
分子量	980.23	866.49	978.69	1297.38
晶系	单斜晶系	三斜晶系	单斜晶系	三斜晶系
空间群	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i>	18.1640(11) Å	9.1104(5) Å	12.7495(3) Å	12.6182(3) Å
<i>b</i>	13.4246(8) Å	9.3965(6) Å	15.1802(3) Å	12.8002(3) Å
<i>c</i>	7.6208(5) Å	11.5269(7) Å	12.1923(3) Å	17.5974(4) Å
$\alpha$	90°	68.2480(10)°	90°	79.5440(10)°
$\beta$	100.269(2)°	75.5870(10)°	110.2280(10)°	74.9250(10)°
$\gamma$	90°	73.029(2)°	90°	74.2550(10)°
晶胞体积	1828.5(2) Å <sup>3</sup>	865.53(9) Å <sup>3</sup>	2214.16(9) Å <sup>3</sup>	2622.59(11) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2	1	2	2
理论密度	1.780 g/cm <sup>3</sup>	1.662 g/cm <sup>3</sup>	1.468 g/cm <sup>3</sup>	1.643 g/cm <sup>3</sup>
线性吸收系数	10.521 mm <sup>-1</sup>	8.251 mm <sup>-1</sup>	6.516 mm <sup>-1</sup>	8.425 mm <sup>-1</sup>
F(000)	980	438	1004	1300
晶体尺寸/mm	0.320×0.130×0.100	0.230 x 0.180 x 0.120	0.180 x 0.120 x 0.060	0.170 x 0.140 x 0.020
$\theta$ 数据收集范围	4.12~72.09°	4.18 to 72.47°	3.69 to 72.09°	2.62 to 72.76°
指数 <i>h</i>	-22≤ <i>h</i> ≤22	-11≤ <i>h</i> ≤11	-15≤ <i>h</i> ≤15	-15≤ <i>h</i> ≤15
指数 <i>k</i>	-16≤ <i>k</i> ≤16	-11≤ <i>k</i> ≤11	-18≤ <i>k</i> ≤18	-15≤ <i>k</i> ≤15
指数 <i>l</i>	-9≤ <i>l</i> ≤6	-14≤ <i>l</i> ≤14	-11≤ <i>l</i> ≤15	-21≤ <i>l</i> ≤21
收集衍射点数目	8173	12562	22272	84559
独立衍射点数目	1876 ( $R_{int} = 0.0656$ )	3399 ( $R_{int} = 0.0631$ )	4351 ( $R_{int} = 0.0602$ )	10366 ( $R_{int} = 0.1454$ )
完整性 $\theta = 72.09^\circ$	99.4%	98.7%	99.8%	99.4%
吸收修正	相应的半经验计算	相应的半经验计算	相应的半经验计算	相应的半经验计算
最大值到最小值	0.42 and 0.11	0.44 and 0.09	0.70 and 0.07	0.85 and 0.24
精修衍射点数目	1876	3399	4351	10366
几何限制数	0	0	0	0
参考数目	161	228	268	667
$F^2$ 的拟合度	1.051	1.105	1.051	1.093
可观测衍射点 <i>R</i> 值	$R_1=0.0868, wR_2=0.2112$	$R_1=0.0632, wR_2=0.1690$	$R_1=0.0434, wR_2=0.1056$	$R_1=0.0548, wR_2=0.1555$
全部衍射点 <i>R</i> 值	$R_1=0.0880, wR_2=0.2142$	$R_1=0.0642, wR_2=0.1712$	$R_1=0.0467, wR_2=0.1079$	$R_1=0.0792, wR_2=0.1723$
最大/平均移动值	5.018 / -1.604 e·Å <sup>-3</sup>	2.867 / -1.475 e·Å <sup>-3</sup>	1.857 / -0.386 e·Å <sup>-3</sup>	1.616 / -1.877 e·Å <sup>-3</sup>

表 2 Rh<sub>2</sub>(OOCMe)<sub>4</sub>(24ma)<sub>2</sub> 部分键长、键角数据Tab.2 Selected bond lengths and angles of Rh<sub>2</sub>(OOCMe)<sub>4</sub>(24ma)<sub>2</sub>

键名	键长/Å	键名	键角/(°)	键名	键角/(°)	键名	键角/(°)
Rh(1)-O(4)	2.030(4)	O(4)#1-Rh(1)-O(4)#2	89.1(2)	O(4)#1-Rh(1)-N(1)	90.98(19)	O(5)-Rh(1)-Rh(1)#1	87.60(12)
Rh(1)-O(5)	2.032(4)	O(4)#1-Rh(1)-O(5)#3	91.2(2)	O(4)#2-Rh(1)-N(1)	90.98(19)	N(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	178.9(2)
Rh(1)-N(1)	2.213(9)	O(4)#1-Rh(1)-O(5)#3	175.82(12)	C(11)-O(5)-Rh(1)	119.6(3)	O(5)#3-Rh(1)-N(1)	93.18(19)
Rh(1)-Rh(1)#1	2.3981(10)	O(4)#1-Rh(1)-O(5)	175.81(12)	O(4)#1-Rh(1)-Rh(1)#1	88.24(11)	O(5)-Rh(1)-N(1)	93.19(19)
		O(4)#2-Rh(1)-O(5)	91.2(2)	O(4)#2-Rh(1)-Rh(1)#1	88.24(11)		
		O(5)#2-Rh(1)-O(5)	88.2(2)	O(5)#3-Rh(1)-Rh(1)#1	87.60(12)		

表 3  $\text{Rh}_2(\text{OOCt})_4(24\text{ma})_2$  部分键长、键角数据Tab.3 Selected bond lengths and angles of  $\text{Rh}_2(\text{OOCt})_4(24\text{ma})_2$ 

键名	键长/Å	键名	键角/(°)	键名	键角/(°)	键名	键角/(°)
Rh(1)-O(2)	2.031(3)	O(2)-Rh(1)-O(4)	89.68(14)	O(3)-Rh(1)-O(5)	91.50(14)	O(2)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.21(10)
Rh(1)-O(4)	2.032(3)	O(2)-Rh(1)-O(3)	176.11(10)	O(2)-Rh(1)-N(1)	93.32(14)	O(4)-Rh(1)-Rh(1)#1	87.83(10)
Rh(1)-O(3)	2.039(3)	O(4)-Rh(1)-O(3)	89.29(14)	O(4)-Rh(1)-N(1)	90.46(14)	O(3)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.00(10)
Rh(1)-O(5)	2.045(3)	O(2)-Rh(1)-O(5)	89.27(14)	O(3)-Rh(1)-N(1)	90.44(14)	O(5)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.15(10)
Rh(1)-N(1)	2.222(4)	O(4)-Rh(1)-O(5)	175.87(11)	O(5)-Rh(1)-N(1)	93.59(14)	N(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	177.70(10)
Rh(1)-Rh(1)#1	2.3971(6)						

表 4  $\text{Rh}_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$  部分键长、键角数据Tab.4 Selected bond lengths and angles of  $\text{Rh}_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$ 

键名	键长/Å	键名	键角/(°)	键名	键角/(°)	键名	键角/(°)
Rh(1)-O(4)	2.0341(19)	O(4)-Rh(1)-O(1)	93.80(7)	O(2)-Rh(1)-O(3)	93.66(8)	O(4)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.16(6)
Rh(1)-O(1)	2.035(2)	O(4)-Rh(1)-O(2)	86.12(8)	O(4)-Rh(1)-N(1)	92.93(9)	O(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	87.61(7)
Rh(1)-O(2)	2.041(2)	O(1)-Rh(1)-O(2)	176.00(8)	O(1)-Rh(1)-N(1)	93.22(9)	O(2)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.39(7)
Rh(1)-O(3)	2.043(2)	O(4)-Rh(1)-O(3)	175.92(7)	O(2)-Rh(1)-N(1)	90.77(9)	O(3)-Rh(1)-Rh(1)#1	87.76(6)
Rh(1)-N(1)	2.216(2)	O(1)-Rh(1)-O(3)	86.14(8)	O(3)-Rh(1)-N(1)	91.15(9)	N(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	178.58(6)
Rh(1)-Rh(1)#1	2.3944(4)						

表 5  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$  部分键长、键角数据Tab.5 Selected bond lengths and angles of  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$ 

键名	键长/Å	键名	键角/(°)	键名	键角/(°)
Rh(1)-O(1)#1	2.030(3)	O(1)#1-Rh(1)-O(2)	176.05(15)	O(9)-Rh(2)-O(6)	91.19(15)
Rh(1)-O(2)	2.030(3)	O(1)#1-Rh(1)-O(4)	88.73(15)	O(9)-Rh(2)-O(8)#2	176.01(16)
Rh(1)-O(4)	2.037(4)	O(2)-Rh(1)-O(4)	91.34(15)	O(6)-Rh(2)-O(8)#2	88.99(15)
Rh(1)-O(3)#1	2.058(4)	O(1)#1-Rh(1)-O(3)#1	91.94(15)	O(9)-Rh(2)-O(7)#2	88.46(15)
Rh(1)-N(1)	2.230(5)	O(2)-Rh(1)-O(3)#1	87.70(15)	O(6)-Rh(2)-O(7)#2	176.19(16)
Rh(1)-Rh(1)#1	2.3993(8)	O(4)-Rh(1)-O(3)#1	175.74(15)	O(8)#2-Rh(2)-O(7)#2	91.09(15)
Rh(2)-O(9)	2.034(3)	O(1)#1-Rh(1)-N(1)	87.95(15)	O(9)-Rh(2)-N(3)	93.93(16)
Rh(2)-O(6)	2.039(4)	O(2)-Rh(1)-N(1)	96.00(16)	O(6)-Rh(2)-N(3)	91.53(17)
Rh(2)-O(8)#2	2.043(3)	O(4)-Rh(1)-N(1)	90.56(16)	O(8)#2-Rh(2)-N(3)	90.05(16)
Rh(2)-O(7)#2	2.049(4)	O(3)#1-Rh(1)-N(1)	93.67(16)	O(7)#2-Rh(2)-N(3)	92.27(17)
Rh(2)-N(3)	2.208(5)	O(1)#1-Rh(1)-Rh(1)#1	87.90(11)	O(9)-Rh(2)-Rh(2)#2	87.83(12)
Rh(2)-Rh(2)#2	2.3993(8)	O(2)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.15(11)	O(6)-Rh(2)-Rh(2)#2	87.92(11)
		O(4)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.24(11)	O(8)#2-Rh(2)-Rh(2)#2	88.19(12)
		O(3)#1-Rh(1)-Rh(1)#1	87.58(11)	O(7)#2-Rh(2)-Rh(2)#2	88.28(12)
		N(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	175.71(11)	N(3)-Rh(2)-Rh(2)#2	178.17(12)

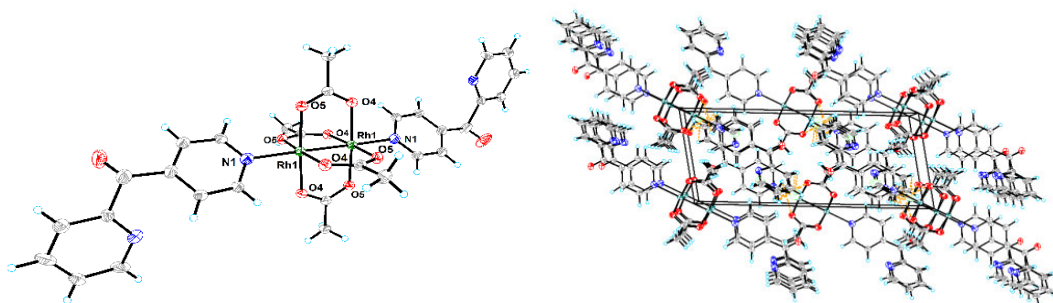


图 1  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  的分子结构图(左)和晶胞堆积图(右)

Fig.1 Molecular structure (Left) and packing diagram (Right) of  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$

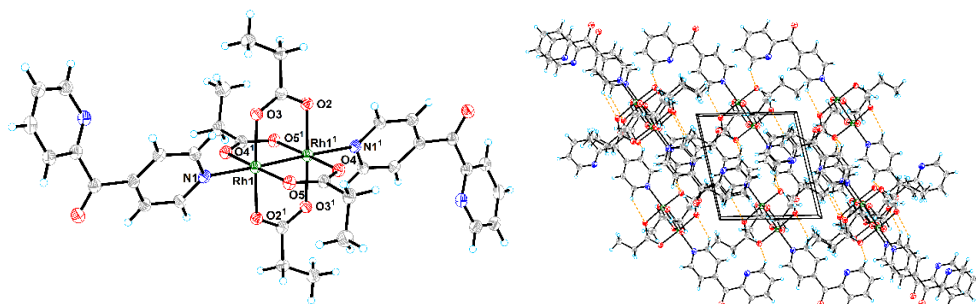


图 2  $\text{Rh}_2(\text{OOCEt})_4(24\text{ma})_2$  的分子结构图(左)和晶胞堆积图(右)

Fig.2 Molecular structure (Left) and packing diagram (Right) of  $\text{Rh}_2(\text{OOCEt})_4(24\text{ma})_2$

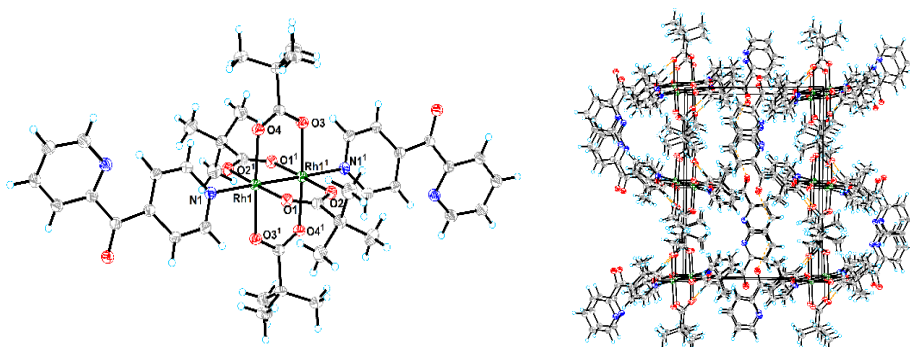


图 3  $\text{Rh}_2(\text{OOC-tBu})_4(24\text{ma})_2$  的分子结构图(左)和晶胞堆积图(右)

Fig.3 Molecular structure(Left) and packing diagram (Right) of  $\text{Rh}_2(\text{OOC-tBu})_4(24\text{ma})_2$

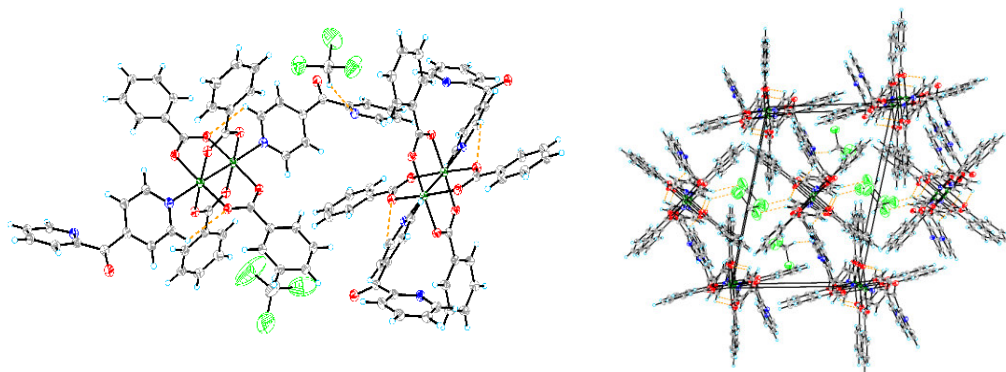


图 4  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$  的分子结构图(左)和晶胞堆积图(右)

Fig. 4 Molecular structure(Left) and packing diagram (Right) of  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$

### 2.1.1 $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$ 晶体结构

由图 1 可知,  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  分子是由一分子乙酸铑(II)和两分子 24ma 配体配位构成, 24ma 配体分子中吡啶-2-基向两个方向的概率完全相同(图 1(左))。每个铑原子都处于轻微扭曲的八面体中心, 其中四个赤道平面位置被乙酸根配体的氧原子占据; 轴向位点被 24ma 配体中吡啶-4-基的一个氮原子和  $\text{Rh}_2$  单元的另一个铑原子占据。在 Rh-Rh 键的中心有一个分子对称中心, 轴向 N-Rh-Rh-N 链几乎是线性的, 吡啶-4-基平面平分两垂直的乙酸基团平面, 它与桥连乙酸根的 O(4)-O(5)-O(4)-O(5) 平面形成  $44.355(75)^\circ$  的二面角。Rh-O 键平均键长为  $2.031 \text{ \AA}$ , Rh-N 键键长为  $2.215(9) \text{ \AA}$ ; 相较可知, Rh-O 键键长小于 Rh-N 键键长, 故 Rh-O 键比 Rh-N 键键能更高, 乙酸根桥连配体比轴向配体更稳定。分子间 C-H $\cdots$ O、C-H $\cdots$ Cl 氢键相互作用在晶体结构堆叠中起重要作用, 由 C(15)-H(15) $\cdots$ O(5)#1 ( $2.47 \text{ \AA}$ ), C(15)-H(15) $\cdots$ O(4)#2 ( $2.44 \text{ \AA}$ )、C(9)-H(7) $\cdots$ Cl(3)#3 ( $2.98 \text{ \AA}$ )、C(9)-H(7) $\cdots$ Cl(3)#4 ( $2.98 \text{ \AA}$ ) 和 C(13)-H(13) $\cdots$ O(5)#1 ( $2.33 \text{ \AA}$ ) 的分子间 C-H $\cdots$ O、C-H $\cdots$ Cl 氢键使分子彼此相连, 相互堆叠形成如图 1(右)所示的三维结构。

### 2.1.2 $\text{Rh}_2(\text{OOCtEt})_4(24\text{ma})_2$ 晶体结构

由图 2 可知,  $\text{Rh}_2(\text{OOCtEt})_4(24\text{ma})_2$  分子结构与  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  相似, Rh-O 键键长小于 Rh-N 键键长, 故 Rh-O 键比 Rh-N 键键能更高, 丙酸根桥连配体比轴向配体更稳定。分子内氢键 C(11)-H(6) $\cdots$ O(3) ( $2.59 \text{ \AA}$ ) 使轴向配体更稳定, 由 C(2)-H(1) $\cdots$ O(4)#1 ( $2.50 \text{ \AA}$ ) 和 C(9)-H(3) $\cdots$ O(2)#2 ( $2.58 \text{ \AA}$ ) 的分子间 C-H $\cdots$ O 氢键形成片层, 将片层进一步结合形成如图 2(右)所示的三维网络结构。

### 2.1.3 $\text{Rh}_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$ 晶体结构

由图 3 可知,  $\text{Rh}_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$  分子结构与  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  相似, Rh-O 键键长小于 Rh-N 键键长, 故 Rh-O 键比 Rh-N 键键能更高, 三甲基乙酸根桥连配体比轴向配体更稳定。由 C(17)-H(20) $\cdots$ O(5)#1 ( $2.59 \text{ \AA}$ ) 和 C(21)-H(25) $\cdots$ O(3) ( $2.63 \text{ \AA}$ ) 的分子间 C-H $\cdots$ O 氢键形成片层, 将片层进一步结合形成如图 3(右)所示的近似 S 型的三维网络结构。

### 2.1.4 $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$ 晶体结构

由图 4 可知,  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$  分子结构与  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  相似, Rh-O 键键长小于 Rh-N 键键长, 故 Rh-O 键比 Rh-N 键键能更高, 苯甲酸根桥连配体比轴向配体更稳定。晶体的最小重复单元由两分子的  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$  和两分子的三氯甲烷构成(图 4(左)), 由于使用了三氯甲烷作为溶剂进行单晶培养, 从而导致部分三氯甲烷也参与结晶。分子内氢键 C(19)-H(19) $\cdots$ O(4) ( $2.65 \text{ \AA}$ ) 和 C(44)-H(44) $\cdots$ O(6) ( $2.59 \text{ \AA}$ ) 使轴向配体更稳定, 分子间 C-H $\cdots$ O、C-H $\cdots$ N 氢键相互作用和分子与三氯甲烷 C-H $\cdots$ Cl 氢键相互作用在晶体结构堆叠中起重要作用, 由 C(22)-H(22) $\cdots$ O(2)#1 ( $2.41 \text{ \AA}$ )、C(47)-H(47) $\cdots$ O(9)#3 ( $2.49 \text{ \AA}$ ) 和 C(51)-H(51) $\cdots$ N(4) ( $2.34 \text{ \AA}$ ) 的分子间 C-H $\cdots$ O、C-H $\cdots$ N 氢键形成片层, C(43)-H(43) $\cdots$ Cl(4)#2 ( $2.98 \text{ \AA}$ ) 和 C(44)-H(44) $\cdots$ Cl(5)#2 ( $2.75 \text{ \AA}$ ) 与溶剂形成的 C-H $\cdots$ Cl 氢键将片层进一步结合形成如图 4(右)所示的三维网络结构。

比较  $\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4(24\text{ma})_2$  系列配合物可以发现: 以  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  为基准, Rh-N 键键长为  $2.214 \text{ \AA}$ ;  $\text{Rh}_2(\text{OOCtEt})_4(24\text{ma})_2$  的 Rh-N 键键长为  $2.222 \text{ \AA}$ , 键长变长  $0.008 \text{ \AA}$ , 变化率为  $0.36\%$ ;  $\text{Rh}_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$  的 Rh-N 键键长为  $2.216 \text{ \AA}$ , 键长变长  $0.002 \text{ \AA}$ , 变化率为  $0.09\%$ ; 而  $\text{Rh}_2(\text{OOCPh})_4(24\text{ma})_2$  的 Rh-N 键键长为  $2.231 \text{ \AA}$ , 键长变长  $0.017 \text{ \AA}$ , 变化率为  $0.77\%$ , 有相对较大的变化, 造成此现象的原因可能是苯基的共轭效应导致的。当 R 基为给电子基团时, 电子会从 R 基向中心 Rh 原子移动, 使 Rh 原子上电子云密度增加, 中心 Rh 原子接受孤对电子能力(路易斯酸性)减弱, 配位形成的 Rh-N 键键能降低, 键长变长, 此时苯基表现为给电子共轭效应, 较烷基类(乙基、叔丁基)的弱给电子基团有更大的给电子能力, 从而使键长增加的幅度更大。

## 2.2 $\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4(24\text{ma})_2$ 配合物的催化性能

选取稳定性较好的 2 种羧酸铑(II)轴向配合物  $\text{Rh}_2(\text{OOCMe})_4(24\text{ma})_2$  和  $\text{Rh}_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_4(24\text{ma})_2$  作为催化剂, 催化重氮反应物制备美罗培南类化合物, 催化反应式见式(3), 测试数据列于表 6。

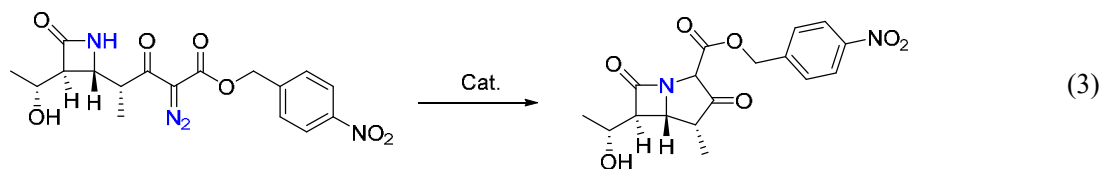




表 6 不同羧酸铑(II)催化剂对目标反应的催化效果

Tab.6 Catalytic effects of different dirhodium(II) carboxylic acid catalysts on target reaction

催化剂		催化剂 加入量/mg	产率/%
羧酸铑(II)母体	轴向配体		
No catalyst	/	/	N.R.
Rh <sub>2</sub> (OOCMe) <sub>4</sub>	/	5	62±3
	24ma	5	15±3
	/	10	65±3
Rh <sub>2</sub> (OOC- <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	24ma	10	14±3
	/	5	58±3
	24ma	5	16±3
Rh <sub>2</sub> (OOC- <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	/	10	59±3
	24ma	10	15±3

由表 6 的催化性能测试数据可以看出, 在没有催化剂的情况下, 该反应难以发生。在相同催化剂不同添加量的条件下, 二者的反应产率存在微小差别。轴向配合物催化剂其反应产率都显著低于无轴向配体的母体分子。究其原因可能有以下 3 点: 1) 相比于母体羧酸铑(II), 所合成的轴向配合物在常用的有机溶剂(乙酸乙酯、二氯甲烷等)中溶解度较低, 导致催化性能表现较差; 2) 轴向配体吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮(24ma)的存在使得轴向配合物分子体型大, 底物分子亦较大, 二者的接触不容易, 故反应概率降低; 3) 轴向配体吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮(24ma)在催化反应过程中可能存在解离困难的问题, 使之不易形成催化剂活性中心, 进而造成催化性能不佳的结果。但通过羧酸铑(II)轴向配位配体, 可实现对配合物催化性能诸如反应活性和选择性的调控, 仍然是羧酸铑(II)催化剂研发的方向之一。

### 3 结论

1) 本文以不同的羧酸铑(II) Rh<sub>2</sub>(OOCR)<sub>4</sub> (R=Me, Et, <sup>t</sup>Bu, Ph)为母体, 吡啶-2-基(吡啶-4-基)甲酮(24ma)为轴向配体, 合成了 4 种新型羧酸铑(II)轴向配合物, 并对各个化合物结构进行了较全面的表征。

2) 根据晶胞参数、键长、键角等详细结构信息, 绘制了分子结构图及晶胞堆积图, 确定了所合成的轴向配合物为目标产物。

3) 晶体结构解析数据显示, 取代基和轴向配体对分子结构有一定的影响: 当 R 为弱给电子基团(乙基、叔丁基)时, 对 Rh-N 键的键长影响不大, 而当 R 为苯基时, 苯基的共轭效应使 Rh-N 键键长出现

了明显的增长。

4) 催化性能表征数据表明, 所选定的羧酸铑(II)轴向配合物因在美罗培南合成体系中存在溶解度低、轴向配体不易解离等原因, 催化效果不明显。

### 参考文献:

- [1] COTTON F A, DEBOER B G, LAPRADE M D, et al. Multiple chromium(II)-chromium(II) and rhodium(II)-rhodium(II) bonds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1970, 92(9): 2926-2927.
- [2] TAN J, KUANG Y, WANG Y, et al. Axial tri-tertbutyl phosphane coordination to Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>: Synthesis, structure, and catalytic studies[J]. *Organometallics*, 2016, 35(18): 3139-3147.
- [3] GOMES L F R, TRINDADE A F, CANDEIAS N R, et al. Intramolecular C-H insertion using NHC-di-rhodium(II) complexes: The influence of axial coordination[J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(52): 7372-7375.
- [4] SAITO H, UCHIYAMA T, MIYAKE M. Asymmetric intermolecular NH insertion reaction of phenyldiazoacetates with anilines catalyzed by achiral dirhodium(II) carboxylates and cinchona alkaloids[J]. *Heterocycles*, 2010, 81(5): 1149-1155.
- [5] SAITO H, IWAI R, UCHIYAMA T, et al. Chiral induction by cinchona alkaloids in the rhodium(II) catalyzed O-H insertion reaction[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2010, 58(6): 872-874.
- [6] ROOS G H P, MCKERVEY M A. A facile synthesis of homochiral Rh(II) carboxylates[J]. *Synthetic Communications*, 1992, 22(12): 1751-1756.
- [7] 刘学, 张向慧, 叶青松, 等. (1,5-环辛二烯)氯铑二聚体的合成、表征及制备工艺优化[J]. *贵金属*, 2020, 41(S1): 146-153.
- [8] LIU X, ZHANG X H, YE Q S, et al. Synthesis, characterization, and preparation process optimization of (1,5-cyclooctadiene) chlororhodium dimer[J]. *Precious Metals*, 2020, 41 (S1): 146-153.
- [9] YE Q S, LI X N, JIN Y, et al. Synthesis, crystal structures and catalytic activity of tetrakis(acetato)dirhodium(II) complexes with axial picoline ligands[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 4349(3), 113-120.
- [10] KANG J, ZHU B, LIU J, et al. Chiral dirhodium catalysts derived from L-serine, L-threonine and L-cysteine: Design, synthesis and application[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2015, 2(8): 890-907.