



基于Trapen配体Ce配合物的合成与表征

郭燕, 刘康, 于吉攀, 石伟群*

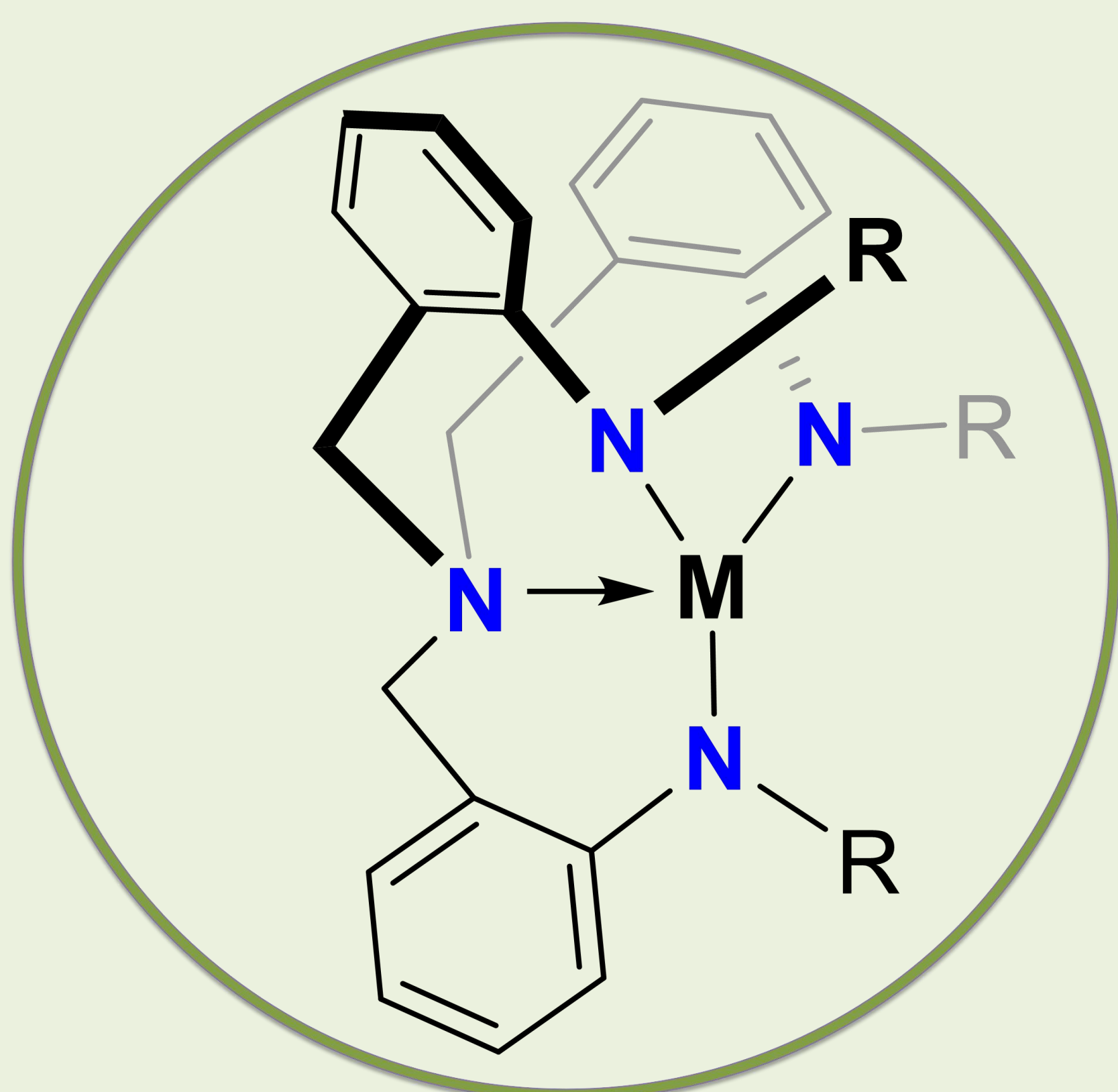
中国科学院高能物理研究所, 北京, 100049 E-mail: shiwq@ihep.ac.cn



Ce(IV)金属有机化合物的研究是金属有机化学领域最具挑战性的课题之一, 而其配位化学研究仍然滞后。Ce(III)/Ce(IV)混价金属化合物的合成和分离更是其中的难点。在课题组前期开发的新型三脚架螯合配体的基础上, 我们进一步使用中性三脚架配体 $[(Li)_3(Trapen^{TMS})]$ 和 $CeCl_3(THF)_2$ 反应, 获得三价Ce前体化合物1, 加入不同的氧化剂构筑了一系列四价Ce配合物2, 3, 4, 5。化合物2与 NaN_3 反应, 分离出首例Ce(III)/Ce(IV)混价双核Ce配合物。并利用X-射线单晶衍射仪和核磁对以上配合物的结构和纯度进行了详细表征。本研究结果揭示了系列Ce配合物有望作为前体构筑新的配合物, 对探索Ce的其他反应性及成键研究有一定的指导意义。

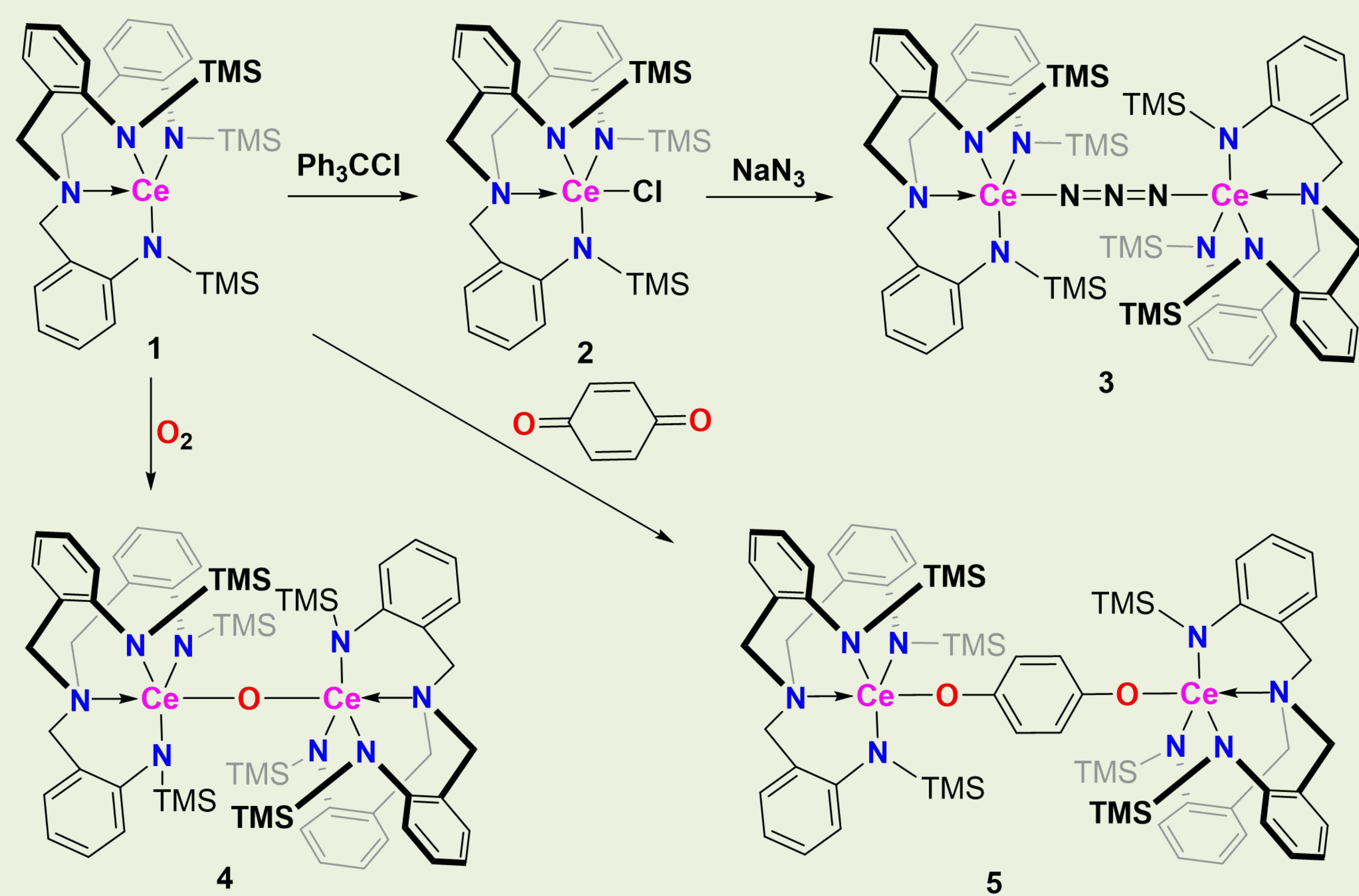
◆ 配体设计

1. 三脚架配体在增强配位金属中心的单一反应位点中起到关键作用;
2. 三脚架配体骨架上的取代基可以有效调控其位阻大小, 从而有效调控反应的活性来实现特定的反应;
3. 三脚架配体提供了口袋型的骨架螯合高配位数的Ce前体。



- 口袋型构象
- 多齿螯合配位
- 反应位点可控

◆ 系列Ce配合物合成路线



◆ 晶体结构

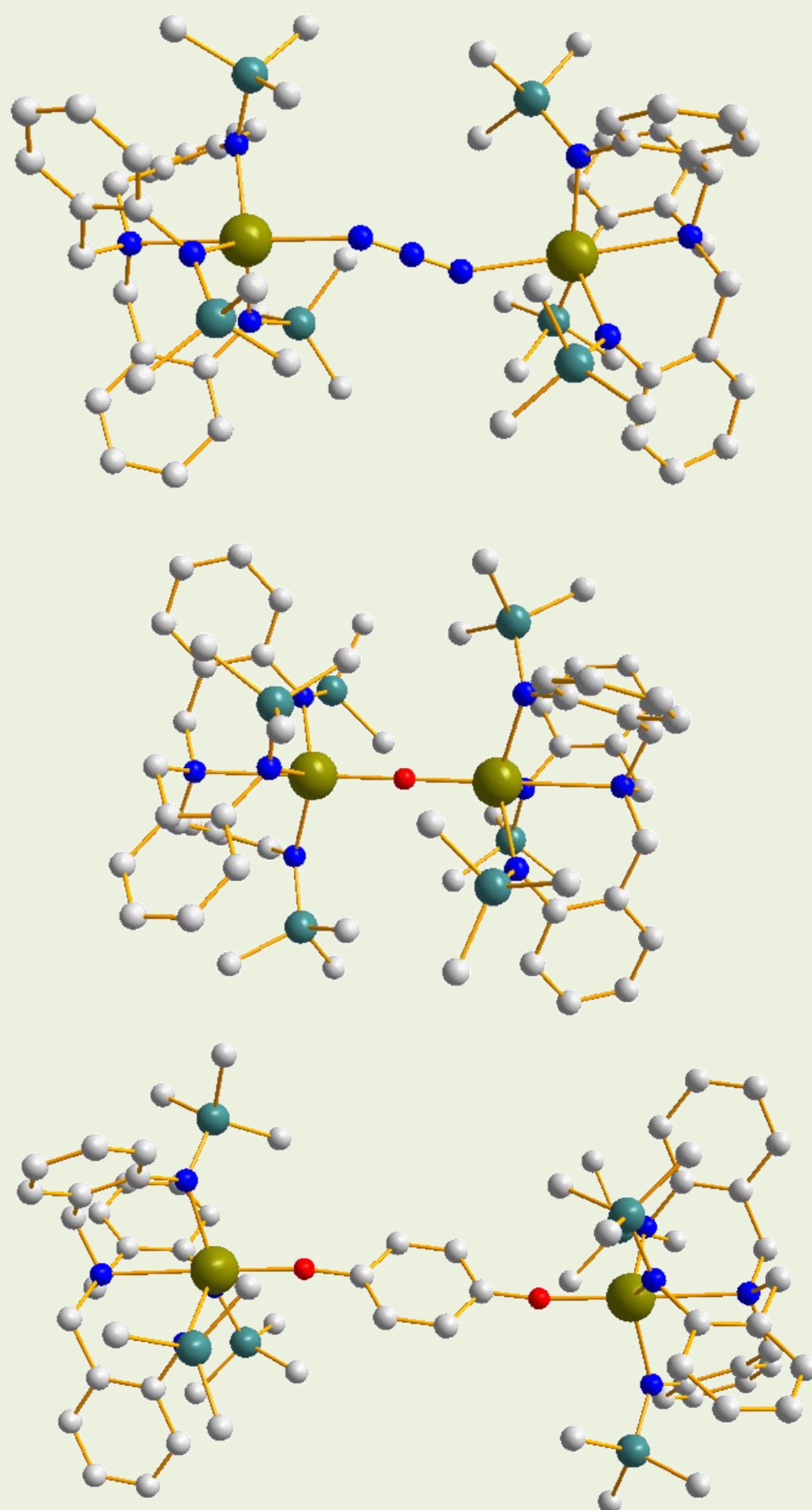


图1. 系列Ce(IV)配合物(3, 4, 5)的晶体结构图

◆ References

- [1] Morton, C.; Alcock, N. W.; Lees, M. R.; Munslow, I. J.; Sanders, C. J.; Scott, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11255-11256.
- [2] Bayer, U.; Werner, D.; Berkefeld, A.; Cäcilia, M-M.; Anwander, R. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 1343-1351.
- [3] Assefa, M. K.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 7873-7878.