

α -戊二酮缩 N,N-二乙基乙二胺的 Cu(II) 金属配合物的合成、表征及结构分析

赵 庆 曹维良 杨作银 张敬畅*
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: α -戊二酮和 N,N-二乙基乙二胺作原料,在甲苯溶液中通过甲苯和水共沸原理,合成了 α -戊二酮缩 N,N-二乙基乙二胺席夫碱配体,通过加入过量的无水 CuCl_2 与该配体合成了一种新的 Cu(II) 配合物 $[\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]_2\text{CuCl}_2$ 。用元素分析、核磁共振和红外光谱对合成的配体及配合物进行表征。采用局域自旋密度近似的 DFT 方法优化了配体和配合物最稳定的几何构型,计算得到了红外光谱图,并与实验结果进行了比较。

关键词: α -戊二酮; N,N-二乙基乙二胺; 配合物; 量子化学计算

中图分类号: O621.258

α -酮配体^[1]和 α -酮亚胺配体^[2]在配位化学中是常见的螯合体系,但是单电子 α -酮二亚胺配体最近才被合成出来^[3]。在配体中所关心的是 N 的位置上 R 基团的改变,R 可以是 H,烷基和甲硅烷基。R 基团也可以和 R₁,R₂ 基团结合形成六元环或者五元环(如图 1)。在 α -酮二亚胺配体中,R 为 H 的配体和一些衍变

胺配体和金属形成了强有力的金属键、可自由调节和延伸的空间立体构型和各种各样的配位成键的方式,并且可以使氧化态很低的金属配合物稳定。许多这样的配位化合物都是不饱和螯合,最重要的就是他们有不同的催化作用,对于烯烃的低聚、聚合和共聚,平面物或者单聚物的开环,二氧化碳和多氧化物的共聚都有一定的催化作用^[4]。

在合成了 α -戊二酮缩 N,N-二乙基乙二胺配体的基础上,制备了一种新的 α -戊二酮缩 N,N-二乙基乙二胺的二价铜的配合物,并对配体及其二价铜配合物进行了表征。最后用量子化学计算的方法对其结构进行了优化,并与实验结果进行了比较。

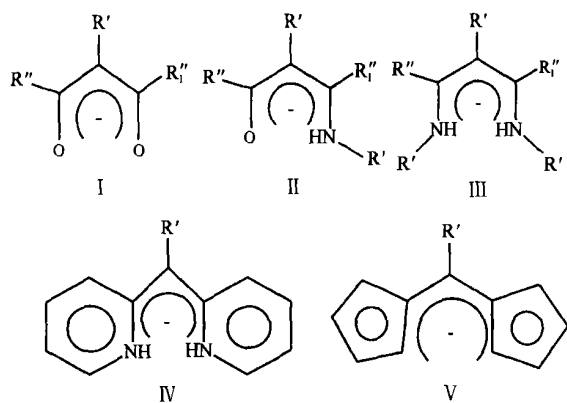


图 1 α -酮型配体

Fig. 1 Ligands of the α -diketonato type

后得到金属化合物已经被合成。研究发现,端位的 α -酮二亚胺化合物是最重要的化合物。90 年代中期一个重要的发展就是认识到了 α -酮二亚胺配体在配体中起到独特的配位作用,因为 α -酮二亚

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Mattson Alpha-centauri FT-IR 光谱仪(KBr 压片); Carlo Erba 1106 型元素自动分析仪;(AC-80) 300 MHz NMR,以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标;实验所用化学试剂均为分析纯药品,且经干燥处理,N,N-二乙基乙二胺为比利时 ACROS 公司生产。

1.2 配体和金属配合物的合成

1.2.1 α -戊二酮缩 N,N-二乙基乙二胺 500 mL 的圆底烧瓶中加入 29.3 g (0.29 mol) α -戊二酮和 34 g (0.29 mol) N,N-二乙基乙二胺,在 250 mL 甲苯的溶液中通过甲苯和水共沸原理,将反应过程中产生的水分不断地分离出去^[5]。除去甲苯溶剂,在氮气保护下减压蒸馏,得到淡黄色油状物 54.7 g,产率为 95%。

1.2.2 Cu(II) 金属配合物的制备 在较低的温度

收稿日期: 2004-12-23

第一作者: 男,1980 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhangjc1@mail.buct.edu.cn

下,取新制备的 -戊二酮缩 N,N-二乙基乙二胺 0.02 mol(约 4 g)加入干燥的 CuCl_2 (约 6 g)(过量),以适量的丙酮作溶剂,溶液呈黑褐色。反应放热,在油浴中(60~65)加热并搅拌,回流约 3 h,静置 2 d,烧瓶中有固体出现,减压过滤,把分离出的化合物用乙醇淋洗,再用蒸馏水淋洗,得到的固体放入甲醇溶液中回流,最后在溶液中有不溶淡蓝色固体,减压过滤,空气中干燥,得到配体淡蓝色的粉末^[6]。此化合物不易溶于水及氯仿、乙醇等有机溶剂。

2 结果与讨论

2.1 合成实验的分析

文献[5]报导, -戊二酮缩 N,N-二乙基乙二胺的合成是将干燥过的 -戊二酮及 N,N-二乙基乙二胺与苯一起加入 500 mL 的三口瓶中,连续回流 48 h。本实验采用甲苯做溶剂,通过甲苯与水共沸的原理,利用油水分离器,将反应中产生的水分不断地分离出去,使反应顺利进行,并且通过理论出水量判断反应终点。结果表明,仅用 12 h 就可达到反应终点,大大缩短反应达到平衡的时间。

对于配合物的合成,大多数 Cu() 配合物的制备使用的是新制 Cu(OH)_2 ,但是新制的 Cu(OH)_2 含有大量的水分,而本实验使用的配体遇水后极易分解变质。所以本实验采用的是 CuCl_2 ,加入过量干燥的 CuCl_2 可以尽量避免由于水造成的副反应。实验中产生一些副产物和一些可能的金属化合物,通过乙醇淋洗可以除去,所形成的金属配合物恰恰不溶于乙醇,这样可以过滤分离出金属配合物,而没有反应的配体和金属化合物被过滤到溶液中,把淋洗过的粗金属配合物混合物在乙醇的溶液中回流,最后得到金属配合物。

2.2 配合物的元素分析

对 Cu() 的配合物作元素分析得:化合物 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{CuCl}$ 中各元素质量分数实测值(理论值)(%),C 44.35 (44.37),H 7.38 (7.39),N 9.40 (9.41),O 5.36(5.38),Cu 21.50(21.51),Cl 12.01 (11.94),其熔点为 209 。

2.3 配体的核磁共振谱

从核磁¹H-NMR 谱图(图 2)可以断定配体主要是以图 3 第(2)种方式存在。

2.4 配体的红外光谱

配体的红外光谱特征频率为:2 958.4 cm^{-1} ($\text{O—H} \cdots \text{N}$ 与 $\text{O} \cdots \text{H—N}$ 共振伸缩),1 612.5 cm^{-1}

(C=O 伸缩振动),1 565.4 cm^{-1} (C=C 伸缩振动),1 509.3 cm^{-1} (C=N 伸缩振动)。在谱图 4 中,1 509.3 cm^{-1} 处出现了 C=N 伸缩振动吸收峰,表明席夫碱的形成, N—H 的面内弯曲振动在 1 292.7 cm^{-1} ,在 2 958.4 cm^{-1} 处是配体分子酮式与烯醇式共振结构(如图 3) $\text{O—H} \cdots \text{N}$ 与 $\text{O} \cdots \text{H—N}$ 的伸缩振动吸收。

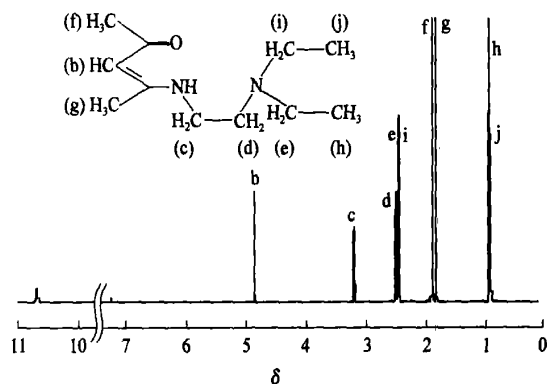


图 2 配体的¹H-NMR 谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of the ligand

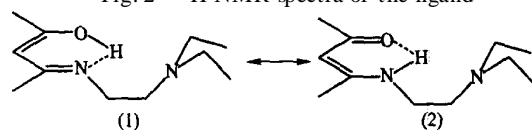


图 3 配体的酮式与烯醇式共振结构转换图

Fig. 3 Exchangeable pattern of ketone and enol of the ligand

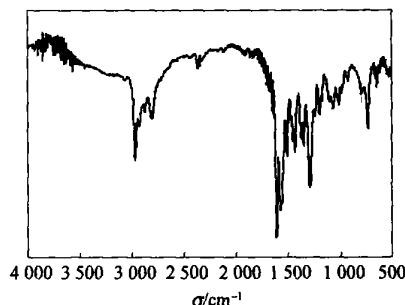


图 4 配体的红外谱图

Fig. 4 IR spectra of the ligand

2.5 Cu() 席夫碱配合物的红外光谱

在图 5 中,各种 $\text{C—H}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ 伸缩振动为 2 921.7 cm^{-1} ;在 1 465.9 cm^{-1} 处的吸收认为 CH_2 和 CH_3 的变形;在 1 589.3 cm^{-1} 处的强吸收认为 C=O 的伸缩振动。而当配体与二价金属 Cu() 配位后 C=O 伸缩振动从 1 612.5 cm^{-1} 红移了约 23.5 cm^{-1} 达到了 1 589.3 cm^{-1} ,这主要是由于羰基氧与金属发生配位引起的;而 C=C 的伸缩振动也出现了红

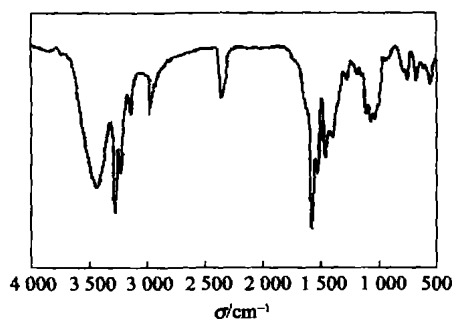


图 5 配合物的红外光谱

Fig. 5 IR pattern of the compound

移,由 1565.4 cm^{-1} 红移至 1521.66 cm^{-1} 。在配合物中, 2968.4 cm^{-1} 处的 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ 与 $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰消失,并在 3444.63 cm^{-1} 处出现 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动特征吸收, 1377.4 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩吸收, $1062.7, 848.6\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰, $\text{Cu}(\quad)$ 和 Cl 原子配合的伸缩振动在 530 cm^{-1} 左右。由此可见,在配合物分子中 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 基团的存在也可以断定自由配体主要以图 3 中 (2) 式存在与 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上断定配体以内酮式进行配位相吻合。从红外谱图的分析 and 配位化合物的元素分析可推断此类化合物的结构式如图 6。

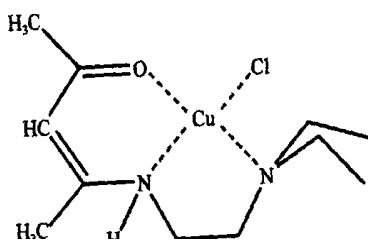


图 6 金属配合物的结构图

Fig. 6 Structural pattern of the metal compound

2.6 量子化学计算结果

尽管 Dante Neculai 等报导了 γ -戊二酮缩 N,N' -二乙基乙二胺配体的合成^[5],但其结构数据迄今未见报导。本文从 γ -戊二酮缩 N,N' -二乙基乙二胺配体的 NMR 及 IR,以及配合物的 IR,推测了配体及配合物的可能结构,分别如图 3,6 所示。为了验证上述结构推测的合理性,使用了 SVWN5 为相关函数的局域自旋密度近似 (LSDA) 方法,采用 6-31G (d) 基组,对配体首先进行结构全优化,然后通过振动频率分析确认结构的稳定性质,结果表明它是稳定的基态结构,且 γ -戊二酮缩 N,N' -二乙基乙二胺配体主要以内酮式结构存在,这与 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 结果是一致的。图 7 是根据配体全优化的几何构型参数绘制的平面结构透视图和正面结构透视图。

图 8 给出了经过振动分析得到的配体的红外光谱的吸收波数和相应的强度,强度最大的几个分别为 $1668.7, 1613.7, 3058, 1569.3\text{ cm}^{-1}$ 乘以校正因子 0.9657 为 $1611.5, 1557.7, 2953.1, 1515.5\text{ cm}^{-1}$,分别对应于实验值的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动 (1612.5 cm^{-1}), $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动 (1565.4 cm^{-1}), $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ 与 $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ 共振伸缩 (2958.4 cm^{-1}) 和 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动 (1509.3 cm^{-1}),这些最大的几个吸收峰从峰值的强弱和峰值对应的频率都与实验值几乎相同,表明对配体结构的推断是正确的。

从图 7 可知, $\text{O}3$ 和 $\text{H}22$ 保持在氢键的范围内 0.18161 nm , $\text{O}3-\text{C}22-\text{C}7$ 键角为 135.476° ,这也验证了从核磁和红外谱图上分析所得到的配体主要是按照图 3 第 (2) 种方式存在。从图 7 中还可以看出, $\text{O}3, \text{C}2, \text{C}5$ 和 $\text{C}6, \text{N}7$ 和 $\text{H}22$ 构成了一边为氢键的平面六边形,构成了一个大 π 键,使体系保持在最低的能量状态下,并且 $\text{O}3, \text{N}7$ 和 $\text{N}10$ 也在同一个

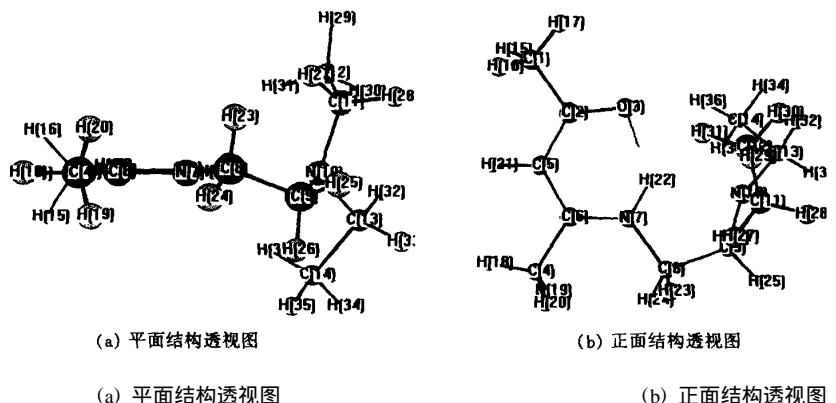


图 7 配体的结构透视图

Fig. 7 Structural scenograph of the ligand

平面内,同时构成了近似等边三角形,有利于 Cu(II) 进攻配体和 O3, N7 和 N10 螯合,并和 Cl 形成空间四面体的构型。

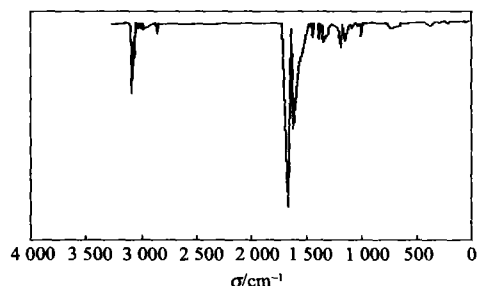


图8 计算得到的配体红外谱图

Fig. 8 IR spectra of the calculated ligand

未见用量子化学方法计算二价铜配合物的报道,大多数的方法只适用于 Cu(II) 的配位化合物,本文使用了和配体同样的方法对合成的 Cu(II) 配合物进行了构型的全优化,也通过振动频率分析确认其稳定结构,优化得到相应的构型见图9。图10

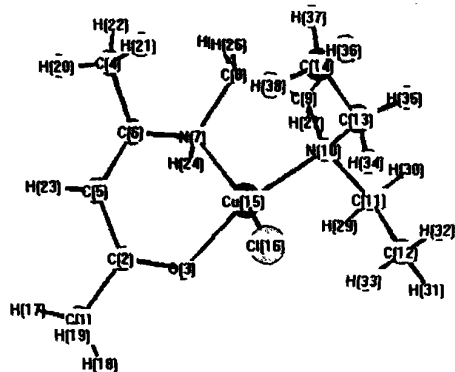


图9 配合物的结构透视图

Fig. 9 Structural scenograph of the compound

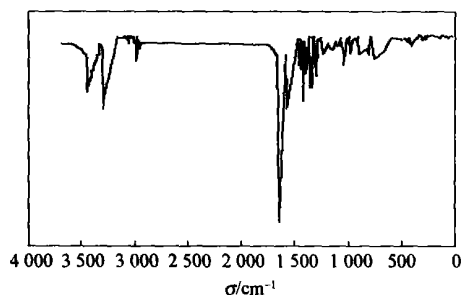


图10 计算得到的配合物红外谱图

Fig. 10 IR spectra of the calculated compound

画出几条强度最大的吸收峰 $1\,651.7, 3\,350.7, 1\,570.5, 1\,423.3\text{ cm}^{-1}$ 乘以校正因子 0.9657 分别为 $1\,595.05, 3\,235.7, 1\,516.6, 1\,347.5\text{ cm}^{-1}$, 对应于实

验值的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动 ($1\,589.3\text{ cm}^{-1}$), $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动 ($3\,240.5\text{ cm}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动 ($1\,521.66\text{ cm}^{-1}$) 和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动 ($1\,377.4\text{ cm}^{-1}$), 这些最大的几个吸收峰从峰值的强弱和峰值对应的频率都与实验值几乎相同,可以确认优化的几何构型是合理的。从图中可以看出, O3, N7, N10, Cu15 和 Cl16 形成了近似正四面体的稳定且能量很低的结构,而且 O3, C2, C5 和 C6, N7 和 Cu15 构成一个具有共扼体系的六边形,这也体现体系保持在能量低的状态。

3 结论

(1) 在配体合成过程中,及时分离出生成的水可缩短反应时间,有利于控制反应的终点。

(2) 配体的 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR 以及量子化学计算结果都表明,配体具有内酮式与烯醇式共振结构,内酮式结构更稳定。这种分子内的氢键使其稳定存在,并有助于和金属螯合形成金属配位化合物。

(3) 通过量子化学优化配合物 $[\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]\text{CuCl}$, 优化的构型及计算的红外光谱与实验数据基本吻合。

参考文献

- [1] Mehrotra R C, Bohra R, Gaur D P. Metal β -diketimines and Allied Derivatives [M]. New York: Academic Press, 1978
- [2] Iolm R, Everett G W Chakravorty. Metal β -enaminoketonato chemistry [J]. Inorg Chem, 1966, 6 (7): 83
- [3] Cui Chunming, Herbert W Roesky, Hao Haijun, *et al.* The first structurally characterized metal-SeH compounds: $[\text{LAl}(\text{SeH})_2]$ and $[\text{L}(\text{HSe})\text{AlSeAl}(\text{SeH})\text{L}]$ [J]. Angew Chem, 2000, 39: 1815
- [4] Laurence Bourget-Merle, Michael F Lappert, John R Severn. The chemistry of β -diketiminato metal complexes [J]. Chem Rev, 2002, 102: 3031 - 3065
- [5] Dante Neculai, Herbert W Roesky, Ana Mirela Neculai, *et al.* Synthesis and structure of monomeric and solvent-free LPrX_2 compounds supported by a new β -diketiminato ligand $[\text{L} = \text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Net}_2\text{X} = \text{Cl, Br, BH}_4]$ [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2002, 643 - 644: 47 - 52
- [6] 姚克敏, 吴大庆, 杨卫红. 苯甲酰丙酮缩乙二胺与镧系元素多核配合物的合成及表征 [J]. 应用化学, 1992, 9 (4): 812

(下转第 93 页)

Continuous synthesis of thiourea dioxide with a pipe-style reactor

ZHAO Pei-yue CHEN Xiao-chun WU Xin-ying SUN Wei LIU Shi-wei
YUAN Yin-shi LIU Hu

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The batch synthesis of thiourea dioxide (TD) in an aqueous solvent was changed to a continuous pipe-style process in this paper. The influences of the feed rate of the raw materials, reactant concentration and the quantity of the promoter, ammonium bicarbonate on the performance of TD synthesis were investigated. Through experimental study, the suitable reaction conditions such as the reaction temperature, raw material ratio, reaction time, reactant concentration, etc. were obtained. Under the suitable conditions, the yield and purity of TD product were higher than 80 % and 99 %, respectively.

Key words: thiourea; thiourea dioxide; continuous reaction technology; pipe reactor

(责任编辑 云志学)

(上接第 71 页)

Synthesis, characterization and structure determination of a novel LCuX compounds coordinated by the α -diketiminato ligand [L = Et₂NCH₂CH₂NC(Me)CHC(Me)O, X = Cl]

ZHAO Qing CAO Wei-liang YANG Zuo-ying ZHANG Jing-chang

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel LCuX [L = Et₂NCH₂CH₂NC(Me)CHC(Me)O, X = Cl] compound was coordinated by the α -diketiminato ligand and plenty of drying CuCl₂, and characterized by elemental analysis, NMR and infrared spectra techniques. Such α -diketiminato ligand was prepared in a toluene solvent in light of the theory of co-boiling of oil and water. The geometries of the ligand and the complex were optimized in terms of the DFT method, a Local Spin Density Approximation Calculations. The IR spectra were also calculated and compared with the experimental data. And the results are reasonable.

Key words: α -diketiminato; N,N-diethyl-ethylenediamine; coordination compound; quantum chemical calculation

(责任编辑 曾宪玉)