

乙酰丙酮铍的合成与结构研究

杨兵初 李文芳 黄小忠 杜作娟

(中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以氧化铍、浓硫酸和乙酰丙酮为原料合成了乙酰丙酮铍。采用 X 射线衍射、元素分析、紫外-可见吸收光谱、核磁共振氢谱、红外吸收光谱等方法对所合成样品进行表征。结果表明:铍离子与乙酰丙酮根形成螯合环结构;在乙酰丙酮铍中存在两种效应,即金属铍离子的强吸电子效应和螯合环的环电子流效应。此外,环内构成的离域大 π 键,增加了该化合物的稳定性。

关键词: 氧化铍; 合成; 乙酰丙酮铍; 结构分析

中图分类号: O641.4

引言

铍是一种稀有轻金属,具有密度低、熔点较高、导电性好、中子俘获截面小等一系列优异的性能,其应用范围主要集中在航空航天、核工业、电子系统等方面。随着高科技的发展,铍合金、铍化合物也以其不可替代的非凡性能和良好的工艺适应性广泛应用于各种关键技术领域。

乙酰丙酮铍[Be(acac)₂]是一种铍的有机化合物,具有易挥发、易分解、易溶于多种有机溶剂等特点,是 CVD 镀膜^[1],载体催化剂、含铍陶瓷、含铍纤维等材料合成中的理想前驱体^[2-3],在新材料和精细化工领域有着广阔的应用前景^[4-5]。但因铍及其化合物具有较大的毒性^[6],以往文献报道中对乙酰丙酮铍的研究主要是基于理论计算,从实验方面对其结构特征的研究报道并不多见。乙酰丙酮类化合物的结构与性质密切相关,例如,乙酰丙酮镁的两个螯合环相互垂直是 D_{2d} 群环状结构,使其具有较好的稳定性^[7];乙酰丙酮铯受热后,键强较弱的配位键优先断裂生成配体 2,4-戊二酮基,2,4-戊二酮基极易分解,进而影响乙酰丙酮铯的热分解性^[8]。因此本文将在合成的基础上对乙酰丙酮铍的结构特征进行系统的研究,并采用元素分析、紫外-可见吸收光谱、X 射线衍射光谱(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)等多种技术手段对其结构特点进行表征和分析。

收稿日期: 2010-03-20

第一作者: 男,1957 年生,教授

E-mail: bingchuyang@163.com

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司);Y-2000 型 X 射线衍射仪(中国丹东);Lambda 800 型 UV-Vis 光谱仪(日本 PE 公司);AC-80 型核磁共振仪(德国);AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);氧化铍粉末为湖南省水口山有色金属集团提供,其余试剂均为国产分析纯。

1.2 样品合成

取 10 gBeO 粉末与热的浓硫酸反应,用 100 mL 的蒸馏水稀释后,滴加 NaOH 溶液调节 pH 在 6.0 ~ 8.0 之间。然后逐滴加入 30 mL 乙酰丙酮(Hacac),水浴加热,温度为 90 °C,反应 5 h 后得到浅黄色沉淀物,经水洗、真空干燥后得到反应产物。

2 结果与讨论

2.1 乙酰丙酮铍的合成原理

由于酮-烯醇互变异构现象,乙酰丙酮以酮式结构或烯醇式结构两种形式存在,其中烯醇式结构占 90% 以上^[9]。烯醇式结构常被看作为环状结构,3 种结构式如图 1 所示。

烯醇式结构中的氢较为活泼,可与金属离子形

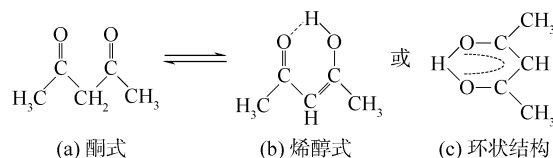
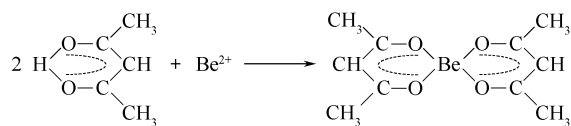


图 1 乙酰丙酮结构式

Fig. 1 Structures of the tautomers of Hacac

成配合物,其与铍离子的化学反应式如下:



2.2 元素组成

图 2 是所合成样品的 XRD 谱图,典型特征峰的衍射角 2θ 在 14.53° , 15.56° , 20.59° , 20.84° , 24.37° , 分别对应的晶面分别为 $(\bar{1}11)$, (210) , (220) , (211) , $(\bar{1}\bar{1}2)$ 。对比 XRD 的 PDF 卡片 18-1504,与 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 谱线基本一致。但在 $2\theta = 34.69^\circ$ 有一个很小的硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)的峰,对应晶面为 $(\bar{2}12)$,这可能是在合成过程中的副产物。通过元素分析测得样品中 C, H 元素的质量分数分别为 58.446%, 6.71%。 $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 元素质量分数理论值为 C 57.95%, H 6.96%。从 C, H 的质量分数可以看出实验所测得的元素含量与理论值基本吻合。初步判断合成物为乙酰丙酮铍。

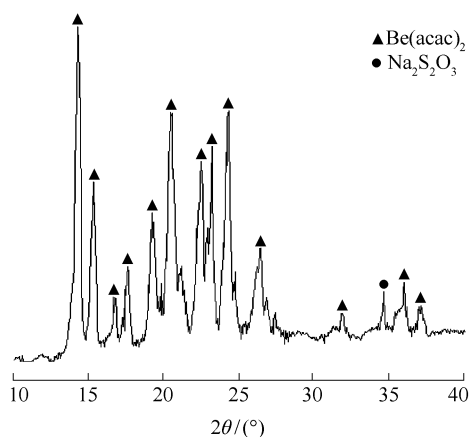


图 2 乙酰丙酮铍的 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD pattern of $\text{Be}(\text{acac})_2$

2.3 紫外-可见光谱分析

以乙醇为溶剂,配制乙酰丙酮溶液以测定乙酰丙酮铍的紫外光谱。溶液浓度为 $5.84 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。由图 3 可知, $\text{Be}(\text{acac})_2$ 在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 的光谱区域内出现了一个强吸收峰与一个弱吸收峰。根据郎伯-比耳定律吸光度的计算公式 $A = \varepsilon cL$ (A 为吸光度; ε 为摩尔吸光系数; c 为样品的浓度, mol/L ; L 为样品池的宽度, cm),可计算出吸收峰的摩尔吸光系数 ε_{max} 。

对于 λ_{max} 为 291 nm 的吸收峰,根据其吸收波长及吸收强度 ($\varepsilon_{\text{max}} = 3900.8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$) 并对照 $\text{Na}(\text{acac})$ 的 UV-Vis 的特征吸收峰(属 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁)的

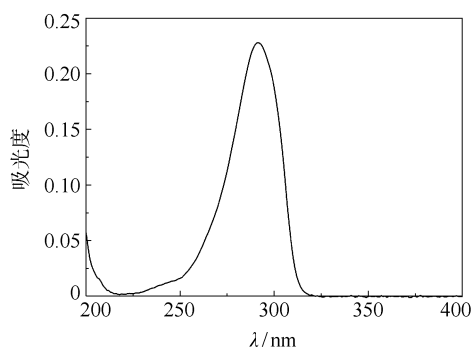


图 3 乙酰丙酮铍的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 UV-visible absorption spectrum of $\text{Be}(\text{acac})_2$

强度和谱带形状^[10],可知该峰是由配体 acac-中的共轭 π 电子的跃迁引起的,属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。对 λ_{max} 为 247 nm 的吸收峰,从吸收波长及强度 ($\varepsilon_{\text{max}} = 246.7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$) 来看,该峰是由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的,因为配位氧原子与铍原子结合后,氧原子仍可能具有孤对电子即非键电子 (n 电子),能产生非键电子到 π^* 轨道的跃迁即 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁属于禁阻跃迁,一般谱带强度弱,摩尔吸光系数小^[11]。

2.4 红外光谱分析

图 4 是 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 的红外光谱图, $1800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的峰值与 Sayyed 等^[12] 计算的结果基本吻合。乙酰丙酮铍的红外光谱频率及归属如表 1。由这些谱带归属比较可知,样品分子中不仅存在着 CH 、 CH_3 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 等基团,同时也得到了 $\text{Be}-\text{O}$ 键和螯合环的红外特征光谱,说明乙酰丙酮根中的 O 与 Be^{2+} 形成了配位键并已成环。

从相关文献^[13-14] 中得知,几乎所有金属的乙酰丙酮化合物的红外光谱中,在 500 cm^{-1} 附近都有

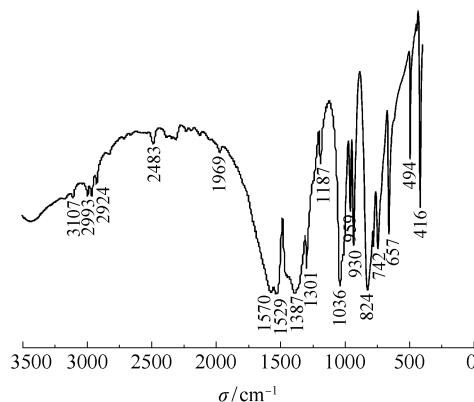


图 4 乙酰丙酮铍的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectrum of $\text{Be}(\text{acac})_2$

表1 乙酰丙酮铍的红外光谱频率及归属

Table 1 FT-IR spectrum of $\text{Be}(\text{acac})_2$

σ/cm^{-1}	谱带归属	σ/cm^{-1}	谱带归属
3107	νCH	1187	$\delta\text{C}-\text{C}-\text{H}$
2993	$\nu_a\text{CH}_3$	1036	ρCH_3
2924	$\nu_s\text{CH}_3$	959	$\delta\text{C}=\text{C} + \delta\text{O}-\text{Be}-\text{O}$
2826		930	$\nu_a\text{C}-\text{CH}_3$
2483	$\nu\text{CH} + \nu\text{CH}_3$	824	$\delta\text{C}-\text{CH}_3 + \nu\text{Be}-\text{O}$
1969		742	$\nu_s\text{O}-\text{Be}-\text{O}$
1570	$\nu_s\text{C}=\text{O} + \nu_s\text{C}=\text{C}$	657	$\delta\text{C}=\text{O}$
1529	$\nu_s\text{C}=\text{C} + \delta\text{CH}$	494	$\nu_s\text{O}-\text{Be}-\text{O}$
1387	$\nu_s\text{C}=\text{O} + \nu_s\text{C}=\text{C}$	416	$\nu_s\text{O}-\text{Be}-\text{O} + \delta\text{C}-\text{CH}_3$

一个与 $\text{M}-\text{O}$ 有关的强烈吸收峰,而乙酰丙酮铍的红外光谱中不存在此峰,却在 824 cm^{-1} 处有一个很强的吸收峰,这可能是由于铍能形成缺电子键型结构的金属有机化合物,与乙酰丙酮反应后,形成了非常强的极性阳离子,这样对螯合环上的电子云具有较大的吸引力向于 Be^{2+} ,进而通过诱导效应增强 $\text{Be}-\text{O}$ 键,增加了键力常数 κ ,使 500 cm^{-1} 附近的吸收峰向高频方向移动。Dismukes 等^[15] 也在 819 cm^{-1} 发现了这一现象,认为是由于铍的原子质量小,以及铍离子较强的配合能力,使得 520 cm^{-1} 处的吸收峰发生蓝移。

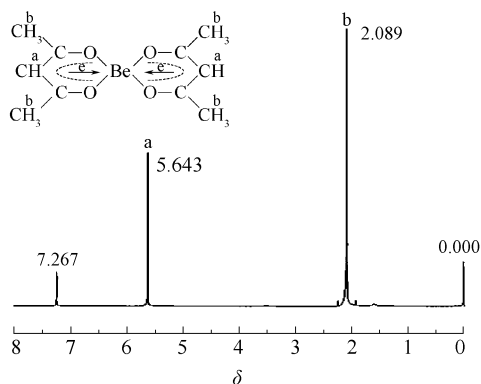
2.5 核磁共振氢谱分析

如图5所示,在样品的¹H-NMR谱中只出现了2个共振峰,积分面积比为1:6,说明它的结构中仅含有2组化学环境不同的氢核,且个数比为1:6。可进一步确定配合物中含有acac-的结构,分子式为 $\text{Be}(\text{acac})_2$,也符合乙酰丙酮铍 $\text{Be}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4)$ 的化学式。

$\text{Be}(\text{acac})_2$ ¹H-NMR 中化学位移 δ 为 2.089 和 5.643 的峰分别对应于 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 中的 6 个甲基氢和 1 个次甲基氢。

乙酰丙酮根与铍配位后形成了离域大 π 键, π 键上的电子云向中心离子移动,使 H 核尤其是环上次甲基 H 核的电子云密度降低,屏蔽效应也降低,产生的与外加磁场相反方向的诱导磁场强度减小,从而使得 δ 值增加到 5.643。此外,在 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 分子中乙酰丙酮分子 2 个氧与 Be^{2+} 配位而形成六元螯合环,在这个环中,由于离域 π 电子的存在而产生环电流效应,同时生成一个感应磁场。该磁场方

向与外加磁场方向在环内相反,在环外相同。因此,在侧面的六个甲基氢核除了受到外加磁场影响外,还受到这个磁感应磁场的去屏蔽作用。所以,共振峰位置向低场移动, δ 值较大为 2.089^[11]。

图5 乙酰丙酮铍的¹H核磁共振谱图Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of $\text{Be}(\text{acac})_2$

3 结论

(1) 以氧化铍、浓硫酸和乙酰丙酮为原料,在一定的条件下制备了浅黄色的乙酰丙酮铍,并通过元素分析及XRD进行了确证。

(2) 乙酰丙酮铍中铍原子取代乙酰丙酮中的氢原子与氧原子构成六元环结构。

(3) Be^{2+} 的强吸电子效应和螯合环的环电子效应导致乙酰丙酮根上 6 个甲基氢原子和 1 个次甲基氢原子发生化学位移,且 Be^{2+} 的强吸电子效应也使得乙酰丙酮铍在 500 cm^{-1} 附近的红外吸收峰发生蓝移。

参考文献:

- [1] 徐宝琨, 杨弘. 热解 CVD 方法制备氧化铍薄膜的研究[J]. 半导体学报, 1992, 13(10): 636-641.
Xu B K, Yang H. Study of BeO films grown by thermal decomposition CVD method[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1992, 13(10): 636-641. (in Chinese)
- [2] 黄小忠, 李文芳, 冯春祥, 等. 含铍先驱体的合成与表征[J]. 高科技纤维与应用, 2009, 34(4): 28-31.
Huang X Z, Li W F, Feng C X, et al. Synthesis and characterization of beryllium containing precursor[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2009, 34(4): 28-31. (in Chinese)
- [3] 黄小忠, 杜作娟, 李文芳, 等. 一种含铍纤维的制备方法: 中国, 101492285A[P]. 2009-07-29.

- Huang X Z, Du Z J, Li W F, et al. Synthesis of beryllium containing fibre: CN,101492285A[P]. 2009 - 07 - 29. (in Chinese)
- [4] Murray H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite; a general overview[J]. Appl Clay Sci, 2000, 17: 207 - 211.
- [5] Vreshch V D, Lysenko A B, Chernega A N, et al. Heterobimetallic Cd(Zn)/Be coordination polymers involving pyridyl functionalized beryllium diketonates[J]. Polyhedron, 2005, 24(8): 917 - 926.
- [6] Schmidbaur H, Kumberger O, Riede J. Beryllium salicylate dihydrate[J]. Inorg Chem, 1991, 30: 3101 - 3103.
- [7] Zakharov A V, Dakkouri M, Krasnov A V, et al. The molecular structure of $\text{Mg}(\text{acac})_2$ determined by gas-phase electron diffraction and quantum mechanical calculations[J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 701: 1 - 8.
- [8] 梁广, 刘伟平, 高文桂, 等. 乙酰丙酮铍(III)的化学性质[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1969 - 1976.
- Liang G, Liu W P, Gao W G, et al. Chemical properties of rhodium(III) acetylacetonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1969 - 1976. (in Chinese)
- [9] Zhou S M, Barnes I, Zhu T, et al. Atmospheric chemistry of acetylacetonate[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(21): 7905 - 7910.
- [10] 闫革新, 刘伟平, 高文桂, 等. 三(乙酰丙酮)合铍(VIII)的谱学性质研究[J]. 贵金属, 2004, 25(2): 24 - 27.
- Yan G X, Liu W P, Gao W G, et al. Study on spectroscopic properties of iridium(VIII) acetylacetonate[J]. Precious Metals, 2004, 25(2): 24 - 27. (in Chinese)
- [11] 王积涛, 王永梅, 张宝申, 等. 有机化学[M]. 天津: 南开大学出版社, 2003: 397 - 409.
- Wang J T, Wang Y M, Zhang B S, et al. Organic Chemistry[M]. Tianjing: Nankai University Press, 2003: 397 - 409. (in Chinese)
- [12] Tayyari S F, Bakhshi T, Ebrahimi M, et al. Structure and vibrational assignment of beryllium acetylacetonate[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2009, 73: 342 - 347.
- [13] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 268 - 273.
- Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. Huang D R trans. Beijing: Chemical Industry, 1986: 268 - 273. (in Chinese)
- [14] Liang Y Q, Liu J Z, Liu G F, et al. Raman and infrared spectre of rare earth acetylacetonate complexes[J]. Journal of Molecular Science, 1981, 1: 101 - 110.
- [15] Dismukes J P, Jones L H, Bailar J C Jr, et al. The measurement of metal-ligand bond vibrations in acetylacetonate complexes[J]. Inorganic Chemistry, 1961, 65: 792.

Synthesis and structural analysis of beryllium acetylacetonate

YANG BingChu LI WenFang HUANG XiaoZhong DU ZuoJuan

(Department of Physical Science and Technology, Central South University, Changsha Hunan 410083, China)

Abstract: Beryllium acetylacetonate has been synthesized using beryllium oxide, concentrated sulfuric acid and acetylacetonate as starting materials. The product was characterized by powder X-ray diffraction, elemental analysis, UV-visible absorption spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. The results showed that the strong electron-withdrawing effect of Be^{2+} and the ring current of the chelate ring were both clearly observed. The chelate ring formed between Be^{2+} and acac-contains conjugate π -bonds which contribute to the stability of $\text{Be}(\text{acac})_2$.

Key words: beryllium oxide; synthesis; beryllium acetylacetonate; structural analysis