

研究简报

双〔取代苯乙酮基 β -二酮基〕 合铜(Ⅱ)的合成及表征

张振礼 李 葆 张书文

(吉林师范学院 化学系)

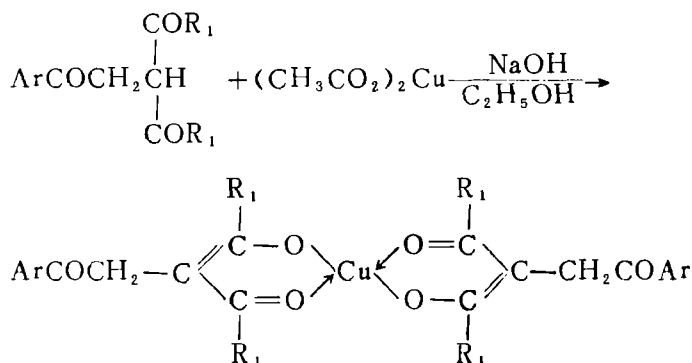
用取代苯乙酮基 β -二酮与醋酸铜作用合成了双〔取代苯乙酮基 β -二酮基〕合铜(Ⅱ)配合物1—3。后者与氨基脲作用,得到相应的缩氨基脲4—6。

关键词: 双〔取代苯乙酮基 β -二酮基〕合铜(Ⅱ)

文献^[1]报道乙酰丙酮金属配合物系新型氧化催化剂。

文献^[2]指出: β -二酮金属配合物又是 β -酮C-烃基化反应的催化剂。

为了选择氧化催化剂和烃基化反应的催化剂,我们应用取代苯乙酮基 β -二酮与醋酸铜作用,得到了双〔取代苯乙酮基 β -二酮基〕合铜(Ⅱ)型配合物。



(1) $\text{Ar} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$;

(2) $\text{Ar} = m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$;

(3) $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$;

1—3与氨基脲作用,得到相应的缩氨基脲4—6。

本文于1987年5月4日收到。

表1 双[取代苯乙酮基 β -二酮基]合铜(II)的表征Table 1 Characterization of Bis[substituted acetophenonyl- β -diketonyl]Copper(II)

compound	formula	elemental analysis(a)			m. p. ($^{\circ}$ C)	yield (%)	IR (cm^{-1})(b)
		C%	H%	Cu%			
1	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Cu}$	54.68 (55.08)	4.31 (4.27)	11.27 (11.21)	224—226	32	3440, 1680, 1600, 1565, 1400, 1290, 1220, 1000, 780, 720
2	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Cu}$	53.10 (53.11)	4.10 (4.11)	10.78 (10.81)	184—186	25	3440, 3160, 1690, 1540, 1350, 1225, 1000, 740, 675
3	$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Cu}$	73.62 (74.03)	4.56 (4.59)	8.53 (8.51)	166—168	22	3450, 3080, 1670, 1600, 1530, 1400, 1280, 1230, 1005, 750
4	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Cu}$	49.10 (49.38)	4.50 (4.44)	9.29 (9.33)	280—282	72	3480, 3360, 1680, 1600, 1560, 1430, 1100, 770, 720
5	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Cu}$	47.76 (47.90)	4.37 (4.31)	9.09 (9.05)	248—250	67	3470, 3200, 3120, 1680, 1525, 1400, 1210, 1060, 670, 650
6	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cu}$	66.84 (67.01)	4.61 (4.69)	7.42 (7.39)	218—220	69	3480, 3420, 3300, 3210, 1690, 1580, 1520, 1430, 1100, 750

(a) calculated values are shown in parentheses

(b) measured by IR 4220 KBr pressed disc

实 验 部 分

一、取代苯乙酮基 β -二酮按文献^[3-5]合成

二、双[取代苯乙酮基 β -二酮基]合铜(I) 1—3 的合成

将0.02mol取代苯乙酮基 β -二酮溶于40ml乙醇水(1:1)溶液中,用NaOH水溶液调至pH=8.5。搅拌滴加醋酸铜的饱和水溶液到呈淡绿色为止。放置10分钟,有灰白色沉淀析出,滤出固体用20ml水洗两次,加10ml水煮沸10分钟,冷后吸滤,再加10ml酒精煮沸10分钟,冷后滤出固体,得产物1—3。

三、双[取代苯乙酮基 β -二酮基]合铜(I) 的缩氨基脲 4—6 的合成

取铜配合物1—3各0.5克,分别与1克氨基脲盐酸盐,2克醋酸钠和10ml乙醇,在水浴上回流一小时。冷后加等体积水,煮沸,冷后滤出晶体,在105℃下干燥,分别得缩氨基脲4—6。

配合物1—6的元素分析、熔点、产率及红外光谱特殊吸收带见表1。

结 果 与 讨 论

配合物1—6的红外光谱图中,在3400—3480 cm^{-1} 处都有 $-\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{Cu}$ 强吸收峰。

配合物1—3在1600—1690 cm^{-1} 处有 $\text{ArCO}-$ 的吸收峰。说明取代苯乙酮基 β -二酮形成了配合物^[7]。

配合物1—2的配体,取代苯乙酮基 β -二酮的最大吸收分别为210, 221, 252 nm; 221, 237, 254 nm^[3, 4]。但形成配合物之后,配合物1—3的紫外光谱图中,最大吸收峰分别为:210, 253, 300 nm; 210, 215, 256 nm; 210, 250 nm(见图1)。说明配体在形成配合物后紫外光谱有显著的变化。

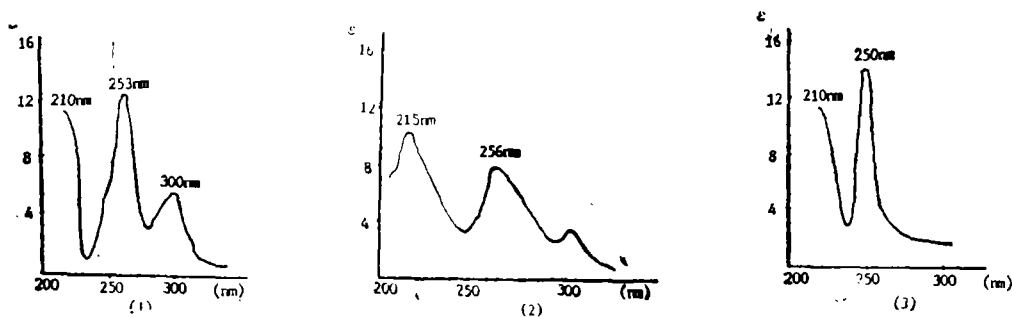


图1 配合物的紫外光谱图

Fig. 1 UV spectra of complexes 1—3
(measured by 75% solvent; anhydrous alcohol)

用BRUKER, ER-200D, EPR仪测定1—3的顺磁共振谱。测试条件:在室温下,用氯仿作溶剂。微波频率:9.76704GHZ;微波功率:2 mW,中心磁场:3287.22G。所得谱图见图2。

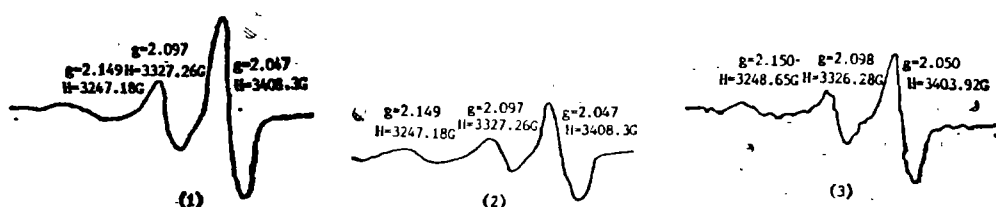


图2 〔配合物的顺磁共振谱图〕

Fig. 2 EPR spectra of complexes 1—3

配合物 1, 2 的 g 和 A 值均为: $g = 2.122 \pm 0.003$, $A = 81\text{G}$ 。配合物 3, $g = 2.129 \pm 0.003$, $A = 77.6\text{G}$ 。从 g 因子及超精细偶合常数 A 来看, 均是 $\text{Cu}(\text{I})$ 的信号。

致谢: 分析工作承蒙吉林师院张晓梅同志; 吉林化工研究院曹连亿、姚玉霞同志; 吉林大学理化研究所郑莹光同志的帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Cou Lawrence, J., *Ger. Offen*, 2, 400, 322(1974).
- Pustarnakova, G.F., *Nefftakhimiya*, 15(1), 124(1975).
- [2] 陈伟兴、王毅军、胡宏纹, 高等学校化学学报, 5, 57(1984).
- [3] 李葆、张书文, 高等学校化学学报, 6, 341(1985).
- [4] 李葆、张书文, 高等学校化学学报, 6, 513(1985).
- [5] 李葆、张振礼, 高等学校化学学报, 6, 917(1985).
- [6] 黄化民、李葆、战永复、沙德有, 高等学校化学学报, 5, 133(1984).
- [7] 张振礼、李葆, 无机化学, 3(3), 115(1987).

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF BIS〔SUBSTITUTED ACETOPHENONYL- β -DIKETONYL〕COPPER(Ⅰ)

Zhang Zhenli Li Bao Zhang Shuwen

(Department of Chemistry, Jilin Teacher's College)

Substituted acetophenonyl- β -diketones: 3-(*p*-chloroacetophenonyl)-2, 4-pentadione, 3-(*m*-nitroacetophenonyl)-2, 4-pentadione, 1,1,2-tribenzoyl-ethane, were treated with copper acetate to obtain bis〔substituted acetophenonyl- β -diketonyl〕copper(Ⅰ), 1—3. Semicarbazones 4—6 were prepared from 1—3.

Compounds 1—6 are reported for the first time.

Keywords bis〔substituted acetophenonyl- β -diketonyl〕copper(Ⅰ)