

## 研究简报

一类新的手性  $\beta$ -二酮铜(Ⅱ)配合物合成及性质

## 1. (+)双[1-对烷氧基苯基-3-对-(2'-甲基丁氧基)

## 苯基-1,3-丙二酮]合铜(Ⅱ)

原现瑞 郭炳南 朱 湛

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

本文合成了一类新的含手性基团的  $\beta$ -二酮铜(Ⅱ)配合物, 双[1-对烷氧基苯基-3-对-(2'-甲基丁氧基)苯基-1,3-丙二酮]合铜(Ⅱ), 经元素分析、红外光谱及比旋光度测定确定了结构。通过偏光显微镜下相变观察及 DSC 图谱, 证实这些配合物没有液晶性, 其原因可能在于分子的对称性不好。

关键词:  $\beta$ -二酮 手性基团 铜(Ⅱ)配合物

二酮 合成

结构

## 0 前言

近十年来,  $\beta$ -二酮铜(Ⅱ)配合物由于其广泛的实际用途引起了人们的极大兴趣<sup>[1~3]</sup>。但是手性  $\beta$ -二酮铜(Ⅱ)配合物的研究较少, 手性基团引入  $\beta$ -二酮铜(Ⅱ)配合物可以用作不对称合成的催化剂, 也可用作色谱分析中的手性固定相或填充剂, 如果能够形成手性金属介晶态则更有价值。作者合成了一类新的含手性基团的  $\beta$ -二酮铜(Ⅱ)配合物, 双[1-对烷氧基苯基-3-对-(2'-甲基丁氧基)苯基-1,3-丙二酮]铜(Ⅱ)配合物  $\{[C_nH_{2n+1}OPhCH(OH)CHCOPhOCH_2C^*H(CH_3)C_2H_5]\}_2Cu$ , 简称为  $CnO-Cu$ ,  $n=1\sim10$ }, 本文报道它们的合成以及相态变化。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器与试剂

Heraeus C. H. N 快速元素分析仪, 日立 270-501600 红外光谱仪, TA2910 差示扫描量热仪, X-6 精密显微熔点测定仪, Perkin-Elmer 240 C 比旋光度仪。

所用试剂均为分析纯试剂。

配体 1-对烷氧基苯基-3-对-(2'-甲基丁氧基)苯基-1,3-丙二酮  $[C_nH_{2n+1}OPhCOCH_2COPhOCH_2C^*H(CH_3)C_2H_5]$ ,  $n=1\sim10$ ]按参考文献[4]的方法合成。

## 1.2 配合物的合成

收稿日期: 1997-06-09。 收修改稿日期: 1997-12-10。

\* 通讯联系人。

第一作者: 原现瑞, 男, 30岁, 博士生, 研究方向: 金属介晶态化学。

## 1.2.1 配合物的合成

具体步骤以  $C_1O-Cu$  为例如下所述,其他配合物的合成步骤均相似。

0.340 g(1 mmol)的 1-对甲氧基苯基-3-对-(2'-甲基丁氧基)苯基-1,3-丙二酮,加入 0.056 g(0.05 mmol)氢氧化钾溶于 10 ml 乙醇的溶液中,加热溶解,称取 0.100 g(0.5 mmol)一水合乙酸铜,加入 5 ml 乙醇,加热溶解,趁热滴加至上述溶液中,立即生成绿色沉淀,放置数日后,过滤收集沉淀,乙醇、热水洗涤,空气干燥,丙酮重结晶,得绿色针状晶体 0.45 g,收率 60%。

## 1.2.2 配合物的分析

配合物收率、元素分析、红外光谱数据及比旋光度见表 1。

表 1 配合物的收率、元素分析、红外光谱数据及比旋光度(溶剂四氢呋喃)

Table 1 Yields, Elemental Analysis Data, Recrystallization Solvent and  $[\alpha]_D^{15}$

(THF) of the Present Complexes

| complexes    | yield<br>/% | elemental anal. (calcd.) /% |            | IR<br>( $\nu_{C=O}, \nu_{C=C}$ ) $cm^{-1}$ | $[\alpha]_D^{15}$<br>[C(mg/ml)] |
|--------------|-------------|-----------------------------|------------|--------------------------------------------|---------------------------------|
|              |             | C                           | H          |                                            |                                 |
| $C_1O-Cu$    | 60          | 67.96(67.95)                | 6.14(6.25) | 1609, 1590 (s)                             | +9.21[2.0]                      |
| $C_2O-Cu$    | 65          | 68.53(68.59)                | 6.39(6.54) | 1603, 1588 (s)                             | +8.76[1.7]                      |
| $C_3O-Cu$    | 75          | 69.18(69.19)                | 6.61(6.81) | 1611, 1592 (s)                             | +8.40[1.4]                      |
| $C_4O-Cu$    | 58          | 69.67(69.75)                | 7.01(7.07) | 1610, 1592 (s)                             | +7.67[1.5]                      |
| $C_5O-Cu$    | 67          | 70.22(70.27)                | 7.33(7.31) | 1601, 1585 (s)                             | +7.64[1.7]                      |
| $C_6O-Cu$    | 61          | 70.69(70.76)                | 7.52(7.53) | 1601, 1586 (s)                             | +7.20[1.3]                      |
| $C_7O-Cu$    | 51          | 70.95(71.21)                | 7.75(7.75) | 1602, 1585 (s)                             | +6.73[1.4]                      |
| $C_8O-Cu$    | 55          | 71.54(71.64)                | 7.85(7.94) | 1601, 1583 (s)                             | +5.71[1.6]                      |
| $C_9O-Cu$    | 60          | 71.86(72.05)                | 8.24(8.13) | 1602, 1588 (s)                             | +5.56[1.7]                      |
| $C_{10}O-Cu$ | 53          | 72.24(72.43)                | 8.19(8.30) | 1600, 1580 (s)                             | +5.47[1.6]                      |

## 1.3 配合物的相转变温度及焓变的测定

配合物的相转变温度以带有偏光显微镜的 X-6 精密熔点测定仪测量, DSC 图谱用 TA2910 型差示扫描量热仪测定, 实验条件: 氮气流速 40 ml/min, 升温速率 10  $^{\circ}C/min$ , 从 25  $^{\circ}C$  扫描至 230  $^{\circ}C$ 。

## 2 结果与讨论

合成了十种新的含手性基团的  $\beta$ -二酮铜(Ⅰ)配合物, 经元素分析、红外光谱及比旋光度的测定, 确定了它们的结构。它们的重结晶溶剂、相态变化及焓变见表 2。

实验表明, 这些配合物没有液晶性质。根据文献[4]报道, 相同结构的  $\beta$ -二酮铜(Ⅰ)配合物, 双[1-对烷氧基苯基-3-对烷氧基苯基-1,3-丙二酮]合铜(Ⅰ), 侧链为正构烷氧基,  $(C_nH_{2n+1}OC_6H_4COCHCOC_6H_4OC_nN_{2m+1})_2Cu$ , 当  $m=n=3\sim 12$  时, 配合物分子为完全对称结构(平面正方形), 具有盘状液晶性质。作者用 S-2'-甲基丁氧基作为这种结构的  $\beta$ -二酮配体的一个侧链, 用正构烷氧基作为另一个侧链, 由于  $\beta$ -二酮铜(Ⅰ)配合物形成平面四方形的配位结构, 这使配合物降低了对称性, 对称性的降低使分子间作用力降低, 分子排列的有序性降低, 相对于分子侧链完全等同的  $\beta$ -二酮铜(Ⅰ)配合物有较高的熔点, 并使液晶性的消失。但是如果  $\beta$ -二酮的侧链烷氧基长度达到一定值, 其铜(Ⅰ)配合物也许仍会表现出液晶性, 文献[5]报道有一例, 进一步的研究工作正在进行之中。

表 2 配合物的重结晶溶剂、相态变化及熔变

Table 2 Recrystallization Solvent, Phase Transition Temperature and Enthalpy

Change ( $\Delta H$ ) of  $C_nO-Cu$  ( $n=1\sim 10$ )

| complexes    | recrystallization<br>solvent | phase $\xrightarrow{T/^\circ C [\Delta H/Jg^{-1}]}$ phase          |                                |
|--------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
|              |                              |                                                                    |                                |
| $C_1O-Cu$    | acetone                      | $K_1 \xrightarrow{147.0[4.01]} K_2$                                | $180.4[56.44] \rightarrow iso$ |
| $C_2O-Cu$    | acetone                      | $K \xrightarrow{211.9[56.15]}$                                     | $\rightarrow iso$              |
| $C_3O-Cu$    | acetone                      | $K \xrightarrow{205.7[67.67]}$                                     | $\rightarrow iso$              |
| $C_4O-Cu$    | THF-ethanol                  | $K_1 \xrightarrow{196.2[18.46]} iso \xrightarrow{211.4[51.4]} K_2$ | $\rightarrow iso$              |
| $C_5O-Cu$    | THF-ethanol                  | $K \xrightarrow{213.3[51.46]}$                                     | $\rightarrow iso$              |
| $C_6O-Cu$    | THF-ethanol                  | $K_1 \xrightarrow{116.6[22.92]} K_2$                               | $180.5[53.45] \rightarrow iso$ |
| $C_7O-Cu$    | THF-ethanol                  | $K_1 \xrightarrow{102.2[25.36]} K_2$                               | $180.3[47.73] \rightarrow iso$ |
| $C_8O-Cu$    | THF-ethanol                  | $K \xrightarrow{180.3[51.87]}$                                     | $\rightarrow iso$              |
| $C_9O-Cu$    | THF-ethanol                  | $K_1 \xrightarrow{77.5[40.65]} K_2$                                | $173.2[53.00] \rightarrow iso$ |
| $C_{10}O-Cu$ | THF-ethanol                  | $K_1 \xrightarrow{89.6[31.94]} K_2$                                | $170.1[52.21] \rightarrow iso$ |

## 参 考 文 献

- [1] Giroud-Godquin, A. M.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 375.  
 [2] Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. et al. *Coord. Chem. Rev.*, 1992, 117, 215.  
 [3] Hudson, S. A.; Maitlis, P. M. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 861.  
 [4] Ohta, K.; Muroky, H.; Takagi, A. et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 140, 131.  
 [5] Giroud-Godquin, A. M.; Billard, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, 97, 287.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHIRAL $\beta$ -DIKETONE COPPER(Ⅱ) COMPLEXES

### I, (+)BIS{[1-(*p*-*n*-ALKOXYPHENYL)3-*p*-(2'-METHYLBUTOXY) PHENYLPROPANE] 1,3-DIONATO} COPPER(Ⅰ) COMPLEXES

Yuan Xianrui Guo Bingnan Zhu Zhan

(School of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

We prepared a new homologous series of  $\beta$ -diketone copper(Ⅱ) complexes containing chiral substituent, (+) bis {[1-(*p*-*n*-alkoxyphenyl)3-(*p*-2'-methylbutoxyphenyl)propane]1,3-dionato} copper(Ⅱ) complexes. They are characterized by IR and elemental analysis and their special rotation power are measured. The study of differential scanning calorimeters and polarized optical microscopy shows they do not exhibit mesophases. This may be due to the loss of molecular symmetry.

Keywords,  $\beta$ -diketone chiral substituent copper(Ⅱ) complex