



氧桥双 β -二亚胺钴配合物的合成及结构

陈霞 魏学红 郭建平 刘滇生*

(山西大学化学化工学院, 太原 030006)

关键词: 合成; β -二亚胺钴; 晶体结构; 配合物

中图分类号: O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0519-04

Synthesis and Crystal Structure of β -diketiminato Co(II) Complex

CHEN Xia WEI Xue-Hong GUO Jian-Ping LIU Dian-Sheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Abstract: Treatment of the lithium β -diketiminato $[\text{Li}\{\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{R})\}]_2$ (**1**) ($\text{R}=\text{SiMe}_3$) with KOBu' , $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and CoCl_2 in tetrahydrofuran gave in good yields the RO bridged β -diketiminato Co(II) complex $[\text{Co}\{\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{R})-(\mu\text{-OR})\}]_2$ (**2**) at ambient condition. The crystal data of (**2**) are as follows: crystal system, monoclinic; space group, $P121/n1$; $a=0.9639(3)$ nm, $b=1.0772(3)$ nm, $c=2.0250(6)$ nm, $V=2.1025(10)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.186$ g $\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=804$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.934$ mm⁻¹, $R_1=0.0478$, $wR_2=0.0979$. In solid state, complex (**2**) is a dimer bridged by RO ($\text{R}=\text{SiMe}_3$) group and the two Co^{2+} are in distorted tetrahedron. CCDC: 249253.

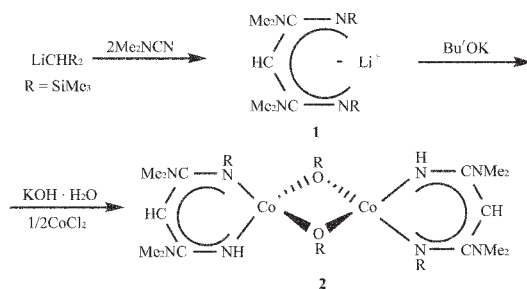
Key words: synthesis; β -diketiminato Co(II); crystal structure; complex

0 引言

亚胺类配位的后过渡金属(如: Ni、Pd、Fe、Co 等)配合物,早在二十世纪六十年代就已经用于烯烃聚合催化剂了,但由于后过渡金属有较强的 β -H消除倾向,因而大多数后过渡金属催化剂只适用于烯烃二聚或齐聚,难以得到高分子量的烯烃聚合物。1995年, Brookhart 等人报道了 Ni、Pd 的二亚胺化合物对烯烃的聚合有较高的催化活性,这一发现为烯烃聚合催化剂开拓了一个新的领域^[1-6]。

合成 β -二亚胺配合物的方法很多,例如: β -二酮与一级胺的缩合或 β -二酮转变为缩酮再得到 β -二亚胺^[7]; Maraval 等用丙二腈做原料与 Schwartz 试剂及氯化磷采用一锅法制备 N,N' -二膦基- β -二亚胺^[8]; Lappert 教授与刘滇生教授利用烷基锂与无 α -H的

腈加成反应,发现了合成 β -二亚胺金属化合物的新方法^[9-13]。近年来,我们用(二)三甲基硅基甲基锂与无 α -H的腈反应合成了一系列具有特殊结构的 β -二亚胺的金属化合物^[14,15],但氧桥联的 β -二亚胺钴化合物还未见文献报道。文中所报道的化合物合成路线如下:



收稿日期: 2004-06-22。收修改稿日期: 2004-11-26。

国家自然科学基金(No.20171030),山西省归国基金(No.),山西省自然科学基金(No.20021010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dsliu@sxu.edu.cn

第一作者: 陈霞, 女, 39岁, 副教授; 研究方向: 金属有机化学。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验采用标准 Schlenk 技术,在氮气保护下进行。乙醚、四氢呋喃、正己烷等溶剂先经钠丝干燥处理,再回流后使用。二甲氨基脒(A.R.级,购于百灵威试剂公司),无水氯化钴(A.R.级,购于百灵威试剂公司)。二(三甲基硅基)甲基锂参照文献^[10]方法合成。Bruker DKX300 核磁共振仪,Smart CCD X-射线衍射仪。

1.2 配体 $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{NMe}_2)_2\text{CH}\}_2$ (1)的合成

在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将二甲氨基脒(0.43 cm^3 , 5.30 mmol)用注射器逐滴加入二(三甲基硅基)甲基锂(0.44 g , 2.65 mmol)的乙醚($ca. 20\text{ cm}^3$)溶液中,搅拌反应 30 min 。混合液逐渐恢复至室温,继续搅拌反应 2 h 后,真空抽去溶剂。残余物溶于正己烷中,过滤,滤液浓缩。在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到无色的晶体化合物 (1)(0.46 g , 72%)。 $^1\text{H NMR}$ (298 K , C_6D_6): δ 0.45(s,18H, SiMe_3), 2.79 (s,12H, NMe_2), 4.35 (s,1H,CH)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz , C_6D_6): δ = 3.48 (s, SiMe_3), 41.32 (s, NMe_2), 83.4 (s,CH) 173.32 (s,CN)。

1.3 $[\text{Co}\{\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{R})-(\mu\text{-OR})\}_2$ (2)的合成

在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将叔丁醇钾(0.34 g , 3.02 mmol)加入

配合物(1)(0.73 g , 3.02 mmol)的正己烷溶液中,搅拌 12 h ,过滤,将剩余物抽干,得淡黄色固体配合物 $[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}(\text{NMe}_2)_2\text{CH}\}_2]$ (1.02 g , 3.02 mmol),再将含水 16% 的 KOH (0.34 g , H_2O 3.02 mmol)加到 $[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}(\text{NMe}_2)_2\text{CH}\}_2]$ 的 THF ($ca. 15\text{ cm}^3$)溶液中,室温下搅拌反应过夜。将混合液过滤除去生成的一些白色沉淀。在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将 CoCl_2 (0.35 g , 2.71 mmol)加入滤液中,反应液逐渐恢复至室温,搅拌反应过夜。真空抽去溶剂,残余物在室温下(10^{-2} Torr)干燥一小时后,用二氯甲烷($ca. 20\text{ cm}^3$)萃取。将蓝紫色的萃取液过滤,浓缩滤液,在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到紫色的晶体化合物(2)(0.58 g , 59%)。

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 $0.20\text{ mm} \times 0.15\text{ mm} \times 0.10\text{ mm}$ 的化合物(2)的单晶,在 Smart CCD-X 射线衍射仪上收集数据。使用经过石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)作为入射辐射,在 $293(2)\text{ K}$, $2.01^\circ \leq \theta \leq 26.38^\circ$ 范围内($h:-7\sim 12$; $k:-13\sim 10$; $l:-25\sim 25$),以 $\omega-2\theta$ 的扫描方式,共收集到 $9\,614$ 个衍射点,其中 $4\,269$ 个为独立衍射。结构采用直接法解出,全部非氢原子坐标及各向异性热参数经最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序进行。最终偏离因子 $R_1=0.0478$ 。有关的晶体数据列于表 1。

CCDC:249253。

表 1 配合物(2)的晶体学数据
Table 1 Crystal data for the complex (2)

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{68}\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Si}_4$	Crystal system	Monoclinic
Formula weight	751.07	Space group	$P2_1/n$
Crystal size / mm	$0.20 \times 0.15 \times 0.10$	a / nm	$0.963\,9(3)$
Crystal color, habit	Red, chunk	b / nm	$1.077\,2(3)$
Temperature / K	$293(2)$	c / nm	$2.025\,0(6)$
Reflections collected	9614	$\beta / (^\circ)$	$90.12(2)$
Independent reflections	4 269	V / nm^3	$2.102\,5(10)$
$F(000)$	804	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.186
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.934	Z	2
R_1	0.047 8	wR_2	0.097 9
GOF	0.801		

2 结果与讨论

2.1 配合物(2)的合成

利用二(三甲基硅基)甲基锂和二甲氨基脒的加成插入反应并伴随着三甲基硅基的 $1,3$ -碳-氮迁移反应合成得到 β -二亚胺锂配合物(1),(1)和叔丁醇钾在正己烷溶液中反应,使 β -二亚胺锂配合物转化为

β -二亚胺钾配合物,然后加含水 16% 的 KOH 使之在碱性条件下水解,再加入 CoCl_2 在四氢呋喃中反应,得到较高产率(59%)的紫红色晶体状三甲基硅氧基桥联的 β -二亚胺钴配合物(2)。

2.2 配合物(2)的晶体结构讨论

配合物(2)的分子结构见图 1,主要的键长、键角分别列于表 2。

表2 配合物(2)的主要键长和键角

Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for the complex (2)

Co(1)-N(2)	0.194 8(4)	Si(1)-N(1)	0.176 0(4)	C(1)-C(2)	0.137 0(6)
Co(1)-N(1)	0.197 0(3)	Si(2)-O(1)	0.162 4(3)	C(1)-N(3)	0.146 2(5)
Co(1)-O(1)'	0.199 7(3)	O(1)-Co(1)'	0.199 7(3)	C(2)-C(3)	0.142 5(6)
Co(1)-O(1)	0.198 8(3)	N(1)-C(1)	0.134 3(5)	C(3)-N(4)	0.137 3(6)
Co(1)-Co(1)'	0.294 04(14)	N(2)-C(3)	0.131 4(5)		
N(2)-Co(1)-N(1)	96.47(15)	O(1)'-Co(1)-Co(1)'	42.32(8)	C(3)-N(2)-Co(1)	126.8(3)
N(2)-Co(1)-O(1)'	119.24(14)	O(1)-Co(1)-Co(1)'	42.56(8)	N(1)-C(1)-C(2)	129.0(4)
N(1)-Co(1)-O(1)'	117.80(13)	Si(2)-O(1)-Co(1)'	128.83(16)	N(1)-C(1)-N(3)	113.2(4)
N(2)-Co(1)-O(1)	113.84(15)	Si(2)-O(1)-Co(1)	135.74(17)	C(2)-C(1)-N(3)	117.8(4)
N(1)-Co(1)-O(1)	126.86(13)	Co(1)'-O(1)-Co(1)	95.12(12)	C(1)-C(2)-C(3)	128.1(4)
O(1)'-Co(1)-O(1)	84.88(12)	C(1)-N(1)-Si(1)	119.3(3)	N(2)-C(3)-N(4)	120.5(5)
N(2)-Co(1)-Co(1)'	127.22(12)	C(1)-N(1)-Co(1)	118.6(3)	N(2)-C(3)-C(2)	120.5(4)
N(1)-Co(1)-Co(1)'	136.24(11)	Si(1)-N(1)-Co(1)	122.08(19)	N(4)-C(3)-C(2)	118.9(4)

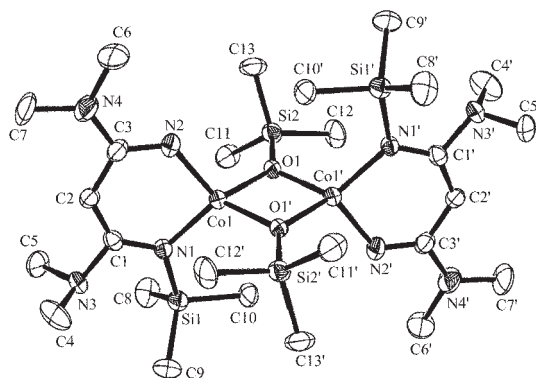
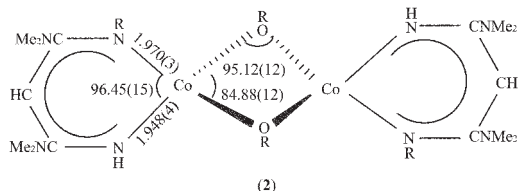


图1 配合物(2)的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex (2)

配合物(2)具有中心对称结构,中心原子钴为四配位, β -二亚胺作为双齿配体提供两个氮原子和两个氧桥原子配位,形成了扭曲的四面体结构。Co1, O1, Co1', O1' 四个原子位于同一个平面,该平面与 β -二亚胺配体平面(稍有扭曲)的二面角为 96° 。在Co1-O1-Co1'-O1'形成的中心四元环中,氧原子内角 $[95.12(12)^{\circ}]$ 要大于钴原子内角 $[84.88(12)^{\circ}]$ 。



二亚胺钴配合物(B)中的 Co1-N1 和 Co1-N2 键长长 $[0.186\ 3(3)$ 和 $0.185\ 6(2)\ \text{nm}]^{[6]}$;化合物(2)的 N1-Co1-N2 键角 $96.47(15)^{\circ}$ 较化合物(A)的 N1-Co1-N2 键角小 $[103.0(2)^{\circ}]$,而较化合物(B)的 N1-Co1-N2 键角小大 $[89.9(1)^{\circ}]$ 。从上述数据的比较中可知,配位原子 N 上所连基团不同对化合物(2)、(A)和(B)的影响也不同,位阻大的基团使得配位原子与中心原子的键长加长、键角增大,使其结构趋于稳定。

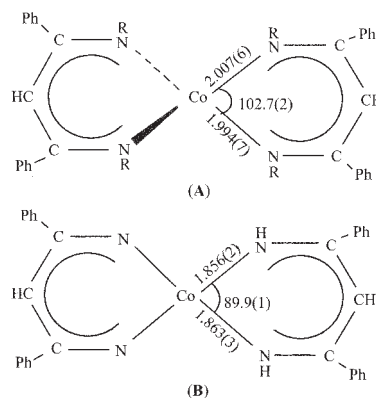
图2 配合物(2)与相类似的 β -二亚胺钴配合物(A)和(B)的结构比较

Fig.2 Structural comparison of complex (2) with the related complexes (A) and (B)

参考文献:

- [1] Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**,7:849~850
- [2] ZHANG Dao(张 道), LIU Chang-Kun(刘长坤), JIN Guo-

由图2可看出,Co1-N1 和 Co1-N2 的键长分别为 $0.197\ 0(3)$ 和 $0.194\ 8(4)\ \text{nm}$,较类似的未水解的 β -二亚胺钴配合物(A)中的 Co1-N1 和 Co1-N2 键长短 $[0.200\ 7(6)$ 和 $0.199\ 4(7)\ \text{nm}]$,而较完全水解的 β -

- Xin(金国新). *Fenzi Cuihua(Molecular Catalysis)*, **2002**,**16**(5):390~399
- [3] Svejda S A, Bookhart M. *Organometallics*, **1999**,**18**:65~74
- [4] Rachita M J, Huff R L, Bennett J L, et al. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **2000**,**38**:4627~4640
- [5] Laine T V, Piironen U, Lappalainen K. *J. Organomet. Chem.*, **2000**,**606**:112~124
- [6] Tohi Y, Masui S, Fujita T W. *Patent Application* 9965952, 16 Jun, **1998**.
- [7] Mcgeachin S G. *Can. J. Chem.*, **1968**,**46**:1903~1912
- [8] Maraval A, Arquier D, Igau A, Coppel Y, et al. *Organometallics*, **2001**,**20**:1716~1718
- [9] Hitchcock P B, Lappert M F, Liu D S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**:2637~2638
- [10] Hitchcock P B, Lappert M F, Liu D S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**:1699~1700
- [11] Hitchcock P B, Lappert M F, Liu D S. *J. Organomet. Chem.*, **1995**,**488**:241~248
- [12] Hitchcock P B, Lappert M F, Liu D S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:1263~1269
- [13] Hitchcock P B, Lappert M F, Layh M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:2301~2312
- [14] Chen X, Du C X, Guo J P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655:89~95
- [15] Chen X, Wang L, Huang S P, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:o473~o475
- [16] Laurence B M, Lappert M F, Severn J R. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**:3031~3065