

一种六核笼状锂配合物的制备、结构及合成机理研究

王 莉¹ 畅功民³ 薛小燕¹ 黄淑萍¹ 陈 霞^{*,1,2}

(¹ 山西大学化学化工学院与应用化学研究所, 太原 030006)

(² 南开大学元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

(³ 山西省农业科学院农产品综合利用研究所, 太原 030037)

摘要: 由 $[\text{PhN}(\text{SiMe}_2(\text{OMe}))\text{Li}]_2$ 与哌啶腈通过加成反应合成了 1 种新型六核笼状锂配合物 **3**, 该配合物晶体结构已经确定, 并用 ^1H NMR 和 X-单晶衍射对配合物 **3** 进行结构表征, 其晶体呈笼状结构且属于单斜晶系: $P2_1/n$, $a=1.248\ 83(19)\ \text{nm}$, $b=1.402\ 7(2)\ \text{nm}$, $c=1.853\ 4(3)\ \text{nm}$; $\beta=95.894(2)^\circ$; $V=3\ 229.5(8)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $R_1=0.047\ 7$, $\text{GOF}=0.946$ 。

关键词: 合成; 晶体结构; 锂配合物; 机理

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)05-0835-05

Synthesis, Structure and Mechanism of a Lithium Complex with Hexanuclear Cage Structure

WANG Li¹ CHANG Gong-Min³ XUE Xiao-Yan¹ HUANG Shu-Ping¹ CHEN Xia^{*,1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(²State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(³Agricultural Utilization Research Institute of Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030037, China)

Abstract: A novel hexanuclear cage lithium complex **3** was synthesized by addition reaction of $[\text{PhN}(\text{SiMe}_2(\text{OMe}))\text{Li}]_2$ with piperidyl nitrile and its crystal structure was determined. Compound **3** was characterized by ^1H NMR spectra and X-ray diffraction patterns. The crystal of compound **3** shows a cage structure and belongs to monoclinic space group: $P2_1/n$, with $a=1.248\ 83(19)\ \text{nm}$, $b=1.402\ 7(2)\ \text{nm}$, $c=1.853\ 4(3)\ \text{nm}$; $\beta=95.894(2)^\circ$; $V=3\ 229.5(8)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $R_1=0.047\ 7$, $\text{GOF}=0.946$. CCDC: 816546.

Key words: synthesis; structure; lithium complex; mechanism

0 引 言

自 20 世纪 80 年代以来, 由于胍基和脒基化合物的立体结构和电子密度的可变性, 已经引起人们广泛的兴趣。特别是胍基化合物, 胍是多功能配体, 具有多种配位方式及其与金属中心的键合模式。胍作为配体可以是分子, 单负离子 $[(\text{RN})_2\text{CNR}]^-$ 或双负离子 $[(\text{RN})_3\text{C}]^{2-}$, 这些特点使胍基配体在配位化学和金属有机化学中将发展成为非常有价值的配体^[1]。

贝利等已经报道了 N, N', N'' -三苯胍单负离子钨配合物^[2]。然而胍双负离子或取代胍双负离子配体形成的过渡金属配合物比较少见。据我们所知, 双核铁羰基化合物作为第一个胍双负离子配体形成的过渡金属配合物被报道^[3]。也有报道 N, N', N'' -三苯胍双锂盐和二杂金属钙-锂 N, N', N'' -三苯胍配合物, 它们的合成表明了胍双负离子配体与金属配位的多样性^[4]。脒基配体多种多样的结构类型, 以及在键型、键长、键角、空间相对位置及排列对化学活性

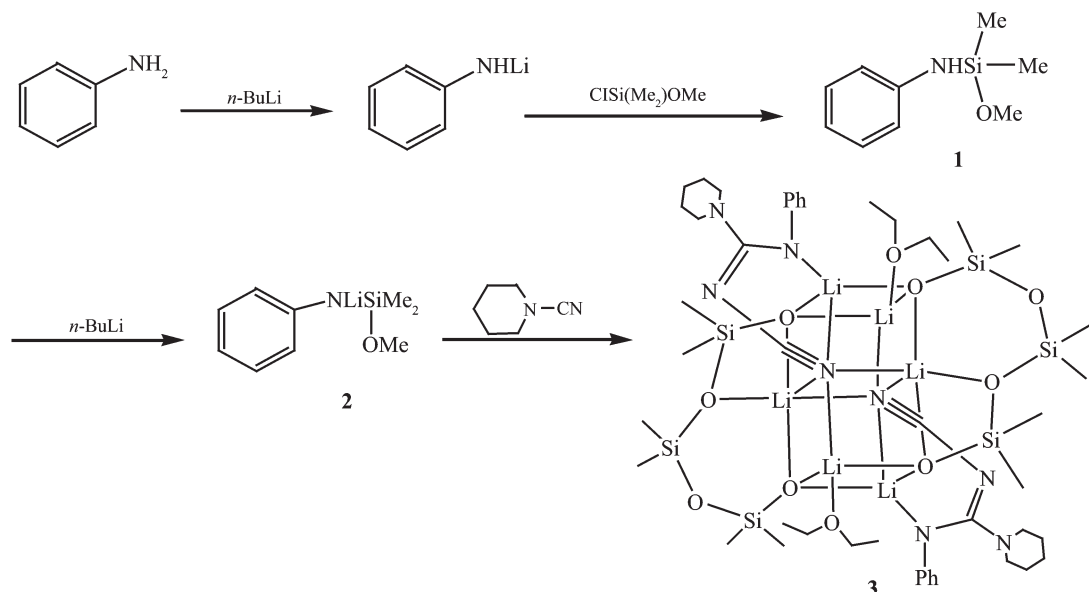
收稿日期: 2010-07-05。收修改稿日期: 2011-01-20。

国家自然科学基金(No.20942009, 21072120), 山西省留学回国人员基金(No.2009010), 山西省科技活动择优(2009)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenxia@sxu.edu.cn

与反应选择性的影响等方面规律性的结果,为结构化学提供了丰富的信息,已成为金属有机化学的重要组成部分。本课题组已经合成了不同结构的脒基

和胍基配体^[5-12],由于脒基和胍基的优良配位能力,本文设计合成了一种新型的胍基锂化合物 **3**,其合成路线如下(Scheme 1):



Scheme 1 Preparation of cage compound **3**

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。苯胺(A.R.级),脒啉脒(A.R.级,购于百灵威试剂公司),正丁基锂(购于百灵威试剂公司)。Bruker DKX300 核磁共振仪,Smart CCD X-射线衍射仪,Vario III-元素分析仪。

1.2 合成

1.2.1 化合物 ClSi(OMe)Me₂ 的制备

0 °C 下,在含 10.40 g MeONa 的甲醇和乙醚的混合溶液中加入 22.00 mL Me₂SiCl₂,搅拌 5 h,产生白色沉淀,静置,过滤,常压蒸馏滤液,收集 70 °C 左右的馏分,得 14.40 g 化合物 **1**,产率 64.0%。¹H NMR(C₆D₆, 298 K, 300 MHz), δ (ppm): 0.109~0.445(3s, 6H, SiMe₂), 3.433 (s, 3H, OMe), 3.708 (s, 1H, NH), 6.753~7.247(q, 5H, Ph)。

1.2.2 化合物 **1** 和化合物 **2** 的制备

-78 °C 下,在含 1.00 mL(10.97 mmol)苯胺的正己烷溶液中加入浓度为 1.795 mol·L⁻¹ 的丁基锂溶液 6.01 mL,反应 4 h 后, -78 °C 下再加入 1.43 mL(10.97 mmol)ClSi(OMe)Me₂,反应 4 h 后,过滤,得化合物 **1** 的正己烷溶液。在 -78 °C 下,继续向化合物

1 的溶液中加入浓度为 1.795 mol·L⁻¹ 的丁基锂溶液 6.01 mL,反应 4 h,恢复至室温,产生白色沉淀,过滤,弃去滤液,抽干沉淀,称重 1.82 g,产率 87.8%,该沉淀为化合物 **2**。¹H NMR(C₆D₆, 298 K, 300 MHz), δ (ppm): 0.18(s, 6H, SiMe₂), 3.15(s, 3H, OMe), 3.708(s, 1H, NH), 6.75 (t, 1H, Ph), 6.87 (d, 2H, Ph), 7.25(m, 2H, Ph)。 ¹³C NMR(C₆D₆, 298 K, 75 MHz), δ (ppm): 2.75(2C, SiMe₂), 51.73 (1C, OMe), 116.93 (1C, Ph), 120.38 (1C, Ph), 125.19(1C, Ph), 131.89(2C, Ph), 160.69 (1C, Ph)。

1.2.3 化合物 **3** 的制备

0 °C 下,在含 0.606 g(3.21 mmol)化合物 **2** 的乙醚溶液中加入 0.37 g(3.21 mmol)脒啉脒,反应 5 h,溶液颜色变为暗红色,有少许棕色沉淀,过滤,浓缩滤液至大约 10 mL,在 -30 °C 下放置,过夜,出现无色块状晶体化合物 **3**,适于 X-单晶衍射测定结构。抽干晶体称重 2.71 g,产率:48.0%。¹H NMR(C₆D₆, 298 K, 300 MHz), δ (ppm): 0.186~0.201(m, 18H, SiMe₂), 1.226 (t, 6H, CH₃), 1.412 (m, 4H, CH₂), 1.587 (m, 2H, CH₂), 3.119(m, 4H, CH₂), 3.517(m, 4H, CH₂), 6.751(m, 2H, Ph), 7.162 (m, 3H, Ph)。 Anal. Calcd. for C₄₆H₈₆Li₆N₈O₁₀Si₆(%): C, 49.89; H, 7.765; N, 11.12。 Found(%): C, 49.84; H, 7.757; N, 11.20。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.4 mm×0.4 mm×0.3 mm 的单晶,

在 Smart CCD-X 射线衍射仪,使用经过石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 013\ \text{nm}$)作为入射辐射,在 178 K 下, $1.82^\circ<\theta<25.00^\circ$ 范围内 ($-13\leq h\leq 14$; $-15\leq k\leq 16$; $-20\leq l\leq 22$),以 $\omega/2\theta$ 的扫描方式,共收集到 5 672 个独立衍射点,其中 3 935 个为独立反射,化合物 3 的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 SHELXS-97 程序进行。最终偏离因子 $R_1=0.0477$ 。

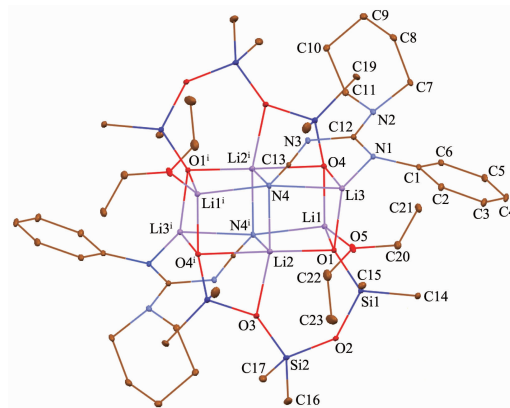
2 结果与讨论

2.1 化合物 3 的晶体结构

X-射线衍射实验结果表明,化合物 3 的晶体结构晶体的组成为 $\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{Li}_6\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Si}_6$,属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数 $a=1.248\ 83\ (19)\ \text{nm}$, $b=1.402\ 7(2)\ \text{nm}$, $c=1.853\ 4(3)\ \text{nm}$; $\beta=95.894(2)^\circ$; $D_c=1.153\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=2$, $F(000)=1\ 200$ 。晶体数据列于表 1,部分键长、键角列于表 2。

CCDC:816546。

由 X-RAY 晶体结构图中可以得出,该化合物存在中心对称,化合物中有 6 个锂原子形成了笼状配位结构。中心 12 个原子形成了 3 个平面和 2 个变形的立方体。Li1 分别和 4 个原子 ($\text{O}1^i$, $\text{O}5$, $\text{O}4$, $\text{N}4$)配



Symmetry code: $i\ 2-x, 1-y, 2-z$

图 1 化合物 3 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of compound 3

表 1 化合物 3 的晶体学数据

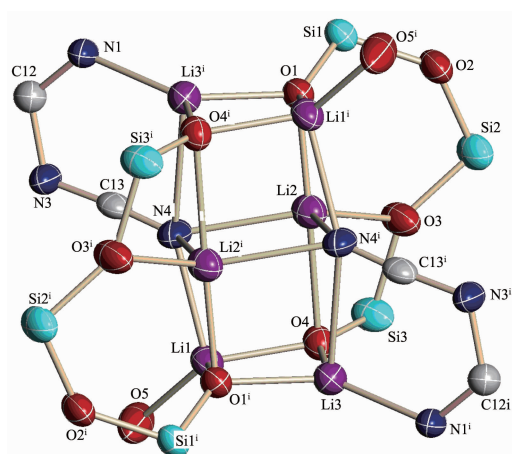
Table 1 Crystal data of compound 3

Empirical formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{Li}_6\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Si}_6$	Density(calculated) / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.153
Formula weight	1 121.41	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.182
Temperature / K	293(2)	$F(000)$	1 200
Wavelength / nm	0.710 73	Volume / nm^3	3 229.5(8)
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	$-13\leq h\leq 14, -15\leq k\leq 16, -20\leq l\leq 22$
Space group	$P2_1/n$	Reflections collected	13 071
a / nm	1.248 83(19)	Independent reflections (R_{int})	5 672 (0.036 3)
b / nm	1.402 7(2)	Data / restraint / parameter	5 672 / 19 / 377
c / nm	1.853 4(3)	Goodness of fit on F^2	0.946
β / ($^\circ$)	95.894(2)	Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.047\ 7, wR_2=0.102\ 7$
Z	2	R indices (all data)	$R_1=0.072\ 0, wR_2=0.110\ 9$

表 2 化合物 3 主要的键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the compound 3

Li(1)-O(4)	0.187 5(4)	Li(2)-O(3)	0.209 7(4)	Li(3)-N(1)	0.203 1(4)
Li(1)-O(1)	0.190 8(4)	Li(2)-N(4)	0.222 3(4)	Li(3)-N(4)	0.240 8(4)
Li(1)-O(5)	0.200 8(7)	Li(2)-N(4) ⁱ	0.217 1(5)	Li(3)-C(13) ^j	0.249 6(4)
Li(1)-N(4)	0.217 0(4)	Li(2)-O(4)	0.224 0(4)		
Li(2)-O(1)	0.196 5(4)	Li(3)-O(1)	0.191 2(4)		
O(4)-Li(1)-O(1) ⁱ	97.77(19)	O(1)-Li(2)-N(4) ^j	92.96(16)	O(4)-Li(3)-N(1) ⁱ	128.8(2)
O(4)-Li(1)-O(5)	120.7(3)	O(3)-Li(2)-N(4) ^j	118.73(19)	O(1) ⁱ -Li(3)-N(1) ^j	131.8(2)
O(4)-Li(1)-N(4)	95.59(16)	O(1)-Li(2)-N(4)	94.39(16)	N(1) ⁱ -Li(3)-C(13) ^j	68.39(14)
O(5)-Li(1)-N(4)	119.7(6)	N(4) ^j -Li(2)-N(4)	102.34(16)		
O(1)-Li(2)-O(3)	105.71(17)	O(4)-Li(3)-O(1) ^j	98.10(19)		



Symmetry code: $1-x, 1-y, 2-z$

图 2 化合物 3 的六核笼状结构图

Fig.2 Hexanuclear cage structure of compound 3

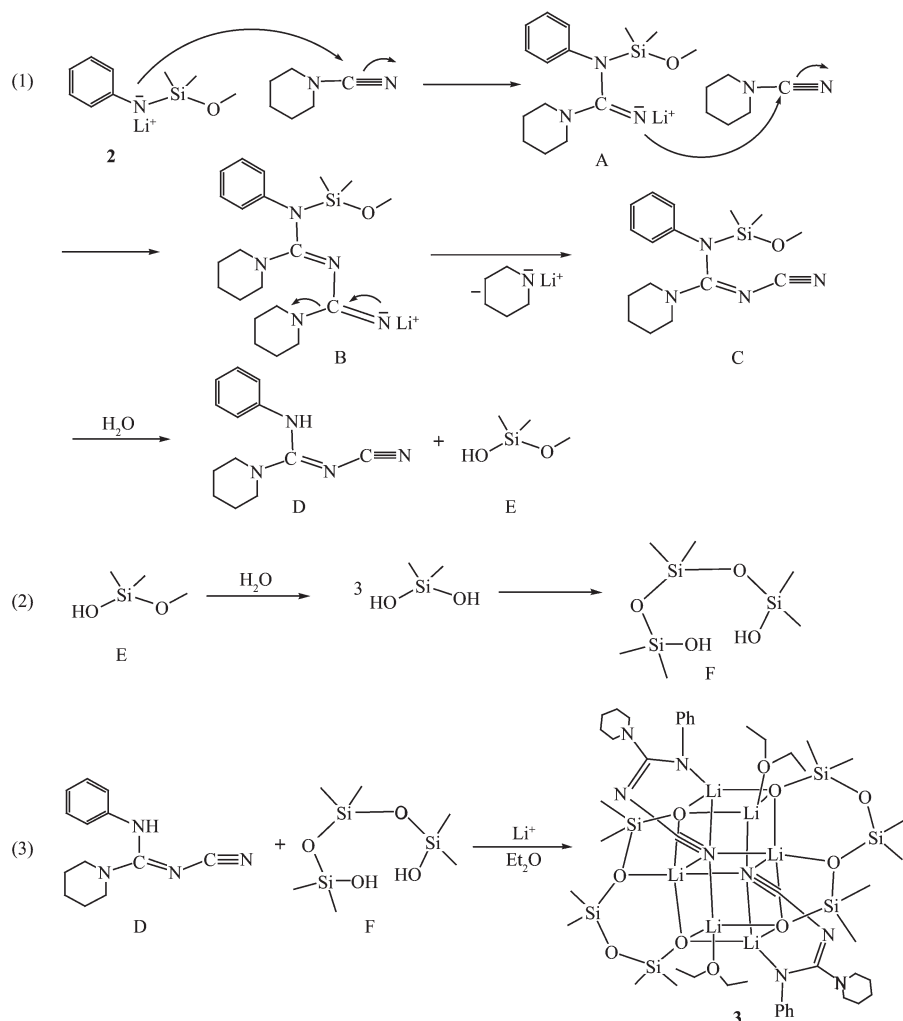
位, 形成了四面体结构。Li3 分别和 4 个原子(O1ⁱ, N4ⁱ, O4, N4)配位, 也形成了四面体结构。Li2 采取五配位的配位方式, 分别和 O1, O3, O4, N4, N4ⁱ 原子配

位。分子内的 Li2-N4 键长为 0.222 3(4) nm, 分子间 Li2-N4ⁱ 键长为 0.217 1(5) nm, 略长于分子内的键长。分子内的 Li1-O4 键长为 0.187 5(4) nm, 分子间 Li1-O1ⁱ 键长为 0.190 8(4) nm, 略长于分子内的键长。

N1-C12、C12-N3 和 N3-C13 的键长分别为 0.130 9(3)、0.138 6(3) 和 0.129 0(3) nm, 介于普通的 C-N 单键(0.147 nm)C=N 双键(0.128 nm)的键长之间, C13-N4 的键长为 0.116 5 (3) nm 与碳氮三键的键长 0.116 nm 接近, 因此, N1-C12-N3-C13-N4 形成共轭体系, N1、N4 与 Li3 配位。N1-C12-N2、N1-C12-N3 和 N2-C12-N3 的键角分别为 127.1 (2)°、119.0 (2)° 和 113.9(2)°, 由于价键之间的范德华斥力所致, C12 并不是标准的 sp^2 杂化。

2.2 化合物 3 的形成机理

通过研究, 我们推断该反应经历了以下历程得到化合物 3(Scheme 2)。(1) 锂盐 2 氮负离子进攻吡啶腈的氰基碳, 发生亲核加成反应, 形成离子 A; 离



Scheme 2 Plausible routes for the compound 3

子 A 的氮负离子进攻哌啶腈的氰基碳,发生二次亲核加成反应,形成离子 B;离子 B 发生 1,3-非键电子对置换,其实质是亲核取代,形成分子 C 和哌啶氮负离子,哌啶氮负离子再水解为哌啶;分子 C 中 Si-N 键易水解,形成分子 D 和分子 E;(2) 分子 E 是烷氧基硅醇,其烷氧基易水解,得到硅二醇;硅二醇不稳定,易发生分子间脱水,形成三聚的相对较稳定硅氧烷二醇分子 F;(3) 分子 D 和分子 F 在乙醚中和锂离子配位形成二聚的六核笼状结构化合物 **3**。

参考文献:

- [1] (a)Bailey P J, Pace S. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**,**214**:91-141
(b)Edelmann F T. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**,**137**:403-481
- [2] Bailey P J, Mitchell L A, Parsons S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**:2839-2841
- [3] Bremer N J, Cutcliffe A B, Farona M F, et al. *J. Chem. Soc. A*, **1971**:3264-3266
- [4] Bailey P J, Mitchell L A, Raithby P R, et al. *Chem. Commun.*, **1996**:1351-1352
- [5] Zhou M S, Wei X H, Liu D S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2007**,**692**:5195-5202
- [6] Bai S D, Guo J P, Liu D S. *Dalton Trans.*, **2006**:2244-2250
- [7] Chen X, Wang L, Liu D S, et al. *Acta Cryst.*, **2005**,**E61**:m574-m576
- [8] Chen X, Guo J P, Liu D S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, **655**:89-95
- [9] Chen X, Wang L, Guo J P, et al. *Mendeleev Commun.*, **2005**, **15**:160-161
- [10]Chen X, Guan L L, Eisen M S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**:3488-3495
- [11]CHEN Xia(陈霞), WEI Xue-Hong(魏学红), LIU Dian-Sheng (刘滇生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(4):519-522
- [12]CHEN Xia(陈霞). *Thesis for the Doctorate of Shanxi University* (山西大学博士论文). **2006**.