

2, 2'-联咪唑类离子液体配位的双核铜配合物的合成、光谱表征及晶体结构研究

姜明月 杨茂志 刘延福 郑昌戈¹

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道1800号 214122)

摘 要 以 2, 2'-联咪唑为原料制得离子液体 1, 3, 1'-三丁基-2, 2'-联咪唑六氟磷酸盐, 将此离子液体与醋酸铜配位得到了 1, 3, 1'-三丁基-2, 2'-联咪唑六氟磷酸盐配位的双核铜配合物。采用元素分析, IR, UV, ESI 对其结构进行了表征。并用 X-ray 单晶衍射仪确定了其单晶结构, 化合物属三斜晶系, 空间群 P-1 晶胞参数 $a = 0.84507(11) \text{ nm}$, $b = 1.11663(15) \text{ nm}$, $c = 1.6262(2) \text{ nm}$, $A = 96.640(2)^\circ$, $B = 11.860(3)^\circ$, $C = 98.091(3)^\circ$; $V = 1.4760(3) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.418 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$, $F(000) = 654$, $L = 0.865 \text{ mm}^{-1}$ 。

关键词 离子液体, 双核铜配合物, 光谱, 晶体结构。

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)05-0779-05

1 前言

离子液体在各个领域的应用及研究日益引起国内外学者的广泛兴趣^[1,2]。离子液体应用于有机合成领域时可作为反应的溶剂、催化剂, 还可以用于固定反应中所用的催化剂, 使其重复利用^[3-5]。用于固定反应中所用的催化剂时, 常规离子液体显得有些能力不足^[6-9], 催化剂的流失不可避免。但是联咪唑类离子液体在此方面显现出很强的优势, 它可与金属催化剂进行配位, 不但达到了固定金属催化剂的作用, 而且可以达到很好的催化效果^[10]。咪唑类离子液体是目前人们研究的热点, 但是关于联咪唑类离子液体及其金属配合物的合成与结构的报道还并不多见^[10,11]。

本文对 2, 2'-联咪唑类离子液体的原合成方法^[10]进行了优化, 使反应产物单一, 后处理操作简便。将得到的 1, 3, 1'-三丁基-2, 2'-联咪唑六氟磷酸盐与醋酸铜进行配位, 得到了结构新颖的 2, 2'-联咪唑类离子液体配位的双核铜配合物单晶。通过多种光谱方法对其进行了结构表征和研究, 其结果将对此类配合物在金属铜催化的有机反应中的潜在应用具有积极意义。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

Bruker AM-300 (300MHz) 核磁共振仪 (TMS 为内标) (德国 Bruker 公司); FT-185 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) (美国尼高力公司); CARY100 型紫外分光光度计 (美国 Varian 公司); VARIO EL III 型全自动元素分析仪 (德国 Elementar 公司); Hewlett-Packard HP-5989 型质谱分析仪 (美国惠普公司); SMART APEX 型 X-ray 单晶衍射仪 (德国 Bruker 公司)。所用溶剂和试剂除特殊说明外, 均为直接购得未进行进一步纯化, 实验用水为去离子水。

¹ 联系人, 电话: (0510) 89880763; E-mail: cgzheng@126.com

作者简介: 姜明月 (1981—), 女, 河北省廊坊市人, 硕士研究生, 主要从事有机/配位化学研究工作。

收稿日期: 2008-01-30; 接受日期: 2008-03-10

2.2 合成路线

合成路线如图 1:

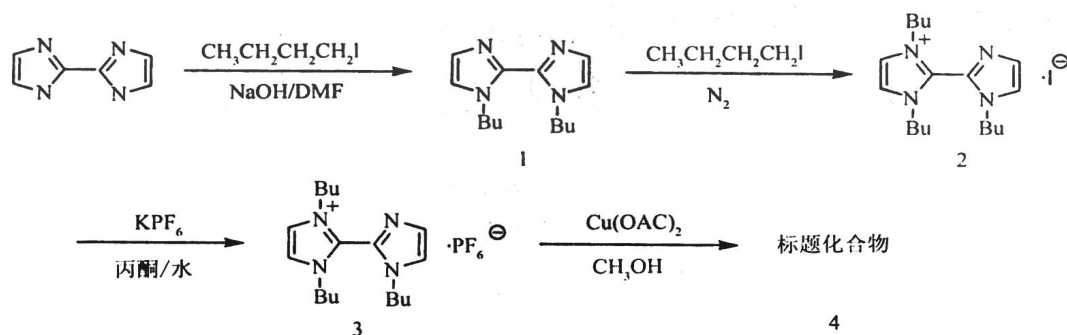


图 1 标题化合物(4)的合成路线

2.3 配体 1, 3, 1'-三丁基-2, 2'-联咪唑六氟磷酸盐(3)的合成

1, 1'-二丁基-2, 2'-联咪唑(1): 35% 的氢氧化钠水溶液(5mL)加入到 2, 2'-联咪唑(1.341g, 10mmol)的DMF(20mL)溶液中, 室温搅拌1h。缓慢加入碘代正丁烷(5.521g, 30mmol), 室温搅拌过夜。将反应液倒入50mL水中, 用氯仿萃取(3×30mL), 合并有机相并水洗(3×30mL), 无水硫酸钠干燥。柱层析, 洗脱剂为CHCl₃:CH₃OH=10:1, 得无色油状液体(2.21g, 收率89%)。¹H NMR(CDCl₃): 7.04(s, 2H), 6.93(s, 2H), 4.38(t, J = 7.2Hz, 4H), 1.60—1.69(m, 4H), 1.20—1.27(m, 4H), 0.81(t, J = 7.3Hz, 6H)。

1, 3, 1'-三丁基-2, 2'-联咪唑六氟磷酸盐(3): 1, 1'-二丁基-2, 2'-联咪唑(1)(1.232g, 5mmol)和碘代正丁烷(0.920g, 5mmol)置于10mL封管中, 氮气保护下, 于外温90℃反应12h, 得红色粘稠液体(2)。将此液体溶于丙酮和水的混合溶液(30mL, V_{丙酮}:V_水=1:1), 加入六氟磷酸钾(1.105g), 室温搅拌过夜。减压除去丙酮, 用二氯甲烷萃取(3×20mL), 合并有机相并水洗(3×20mL), 无水硫酸钠干燥。减压除去溶剂, 得无色粘稠液体(3)(2.062g, 收率92%)。¹H NMR(CD₃COCD₃): 8.03(s, 2H), 7.69(d, J = 1.1Hz, 1H), 7.37(d, J = 1.1Hz, 1H), 4.26—4.35(m, 2H), 3.99—4.10(m, 4H), 1.74—1.84(m, 6H), 1.19—1.27(m, 6H), 0.77—0.87(m, 9H)。¹⁹F NMR(CD₃COCD₃): -72.51(d, J = 707Hz, 6F)。

2.4 标题化合物(4)的合成

醋酸铜(0.091g, 0.5mmol)的甲醇(5mL)溶液, 加入到 1, 3, 1'-三丁基-2, 2'-联咪唑六氟磷酸盐(3)(0.261g, 0.6mmol)的甲醇(5mL)溶液中, 室温搅拌过夜。加入乙醚(20mL), 静置于冰箱冷冻过夜。过滤, 滤渣用乙醚洗涤, 真空干燥, 得绿色晶体(4)(0.585g, 收率95%)。元素分析(%), C₄₄H₇₄Cu₂F₁₂N₈O₈P₂, 实测值(计算值): C, 42.00(41.94); H, 6.05(5.92); N, 8.94(8.89)。IR(KBr, cm⁻¹): 3166, 2968, 2941, 2880, 1623, 1518, 1439, 1387, 1350, 1267, 1248, 1160, 941, 842, 790, 744, 682, 626, 558。

2.5 单晶培养及结构测定

将标题化合物(4)溶于适量丙酮, 采用缓慢挥发法培养单晶, 得到绿色块状结晶。

将大小为0.403×0.256×0.137mm的标题化合物(4)单晶放置在Smart Apex HCCD 衍射仪

上, 用单色化的石墨 $\text{Mo2KA} (\lambda = 0.071073 \text{ nm})$ 在 $2.10^\circ < 2\theta < 26.00^\circ$ 范围内, 以 X 扫描方式, 共收集 8189 个衍射点, 独立衍射点 5701 个 [$R(\text{int}) = 0.0845$], 收集衍射数据并用 SADABS 程序进行经验吸收校正。晶体结构用 SHELXTL 程序直接法解出。所有的非氢原子都进行了各向异性修正, 配合物中氢原子的位置通过计算确定。由最小二乘法修正的最后一轮数据分别为 $R = 0.0782$, $W_r = 0.1979$, $\text{GOF} = 0.923$, 最终差值残余电子密度的最高峰为 $592 \text{ e}^-/\text{nm}^3$, 最低峰 $-415 \text{ e}^-/\text{nm}^3$ 。晶体属三斜晶系, 空间群 $P-1$, 晶胞参数 $a = 0.84507(11) \text{ nm}$, $b = 1.11663(15) \text{ nm}$, $c = 1.6262(2) \text{ nm}$, $A = 96.640(2)^\circ$, $B = 11.860(3)^\circ$, $C = 98.091(3)^\circ$, $V = 1.4760(3) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.418 \text{ g}/\text{cm}^3$, $Z = 1$, $F(000) = 654$, $L = 0.865 \text{ mm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 标题化合物(4)的谱学特征

标题化合物(4)为离子液体与金属的配合物, 做其质谱分析 ESI 时, 此化合物发生电离, 只能够得到离子液体阳离子部分的质谱信号, 为 $303.1 (\text{M}^+ = \text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_4^+)$ 。

标题化合物(4)的红外谱图如图 2 所示, 3166 cm^{-1} 为咪唑环上 C—H 的伸缩振动特征吸收峰; $2968, 2941, 2880 \text{ cm}^{-1}$ 为丁基链上 C—H 的伸缩振动特征吸收峰; 1623 cm^{-1} 和 1439 cm^{-1} 为羧基的特征吸收峰; 842 cm^{-1} 为六氟磷酸根的吸收峰。

将标题化合物(4)溶于无水甲醇, 配制成浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的溶液, 测得其 UV-Vis 吸收光谱如图 3 所示, 其在 223 nm 和 252 nm 处有两个强的吸收峰。

标题化合物(4)为顺磁化合物, 故其核磁谱不能用一般方法得到。

3.2 标题化合物(4)的单晶结构描述

标题化合物(4)的分子结构如图 4, 其晶胞堆积图见图 5。部分键长列于表 1, 部分键角列于表 2。

由分子结构图(图 4)可以看出, 该配位化合物中有两个金属中心, 为双核结构。两分子含有 N 给体的 1,3,1'-三丁基-2,2'-联咪唑六氟磷酸盐与两分子含有 O 给体的醋酸铜分子共同构筑了这样一个结构新颖的离子液

体与金属配位的双核铜配合物, 六氟磷酸根作为平衡价态的阴离子而存在。由表 1 可知, 配位结构单元中两个金属中心 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(1)A$ 之间的距离为 0.26177 nm , 这与文献报道值基本相符^[12]。8 个参与配位的氧原子均来自两分子醋酸铜中的醋酸根离子, 它们在此不仅作为配位原子, 而且还起到了桥连的作用。一个醋酸根离子中的两个氧原子分别与两个金属中心配位, 使此双核配体得以形成。联咪唑中两个咪唑环的环平面, 空间位置基本处于垂直状态, 所有的丁基链均指向分子外围, 两

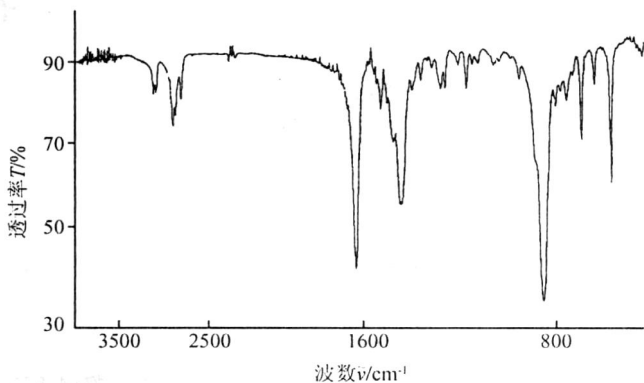


图 2 铜配合物(4)的红外谱图

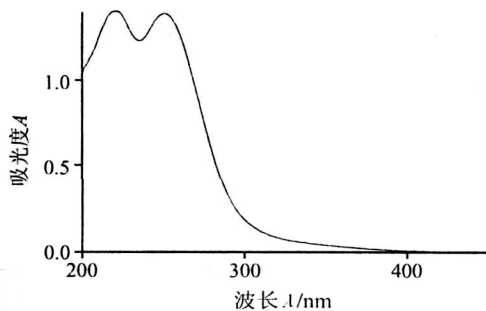


图 3 配合物(4)的紫外-可见吸收光谱

个六氟磷酸根阴离子分别处于两个阳离子中心的周围, 这样的空间结构有利于分子结构的稳定。

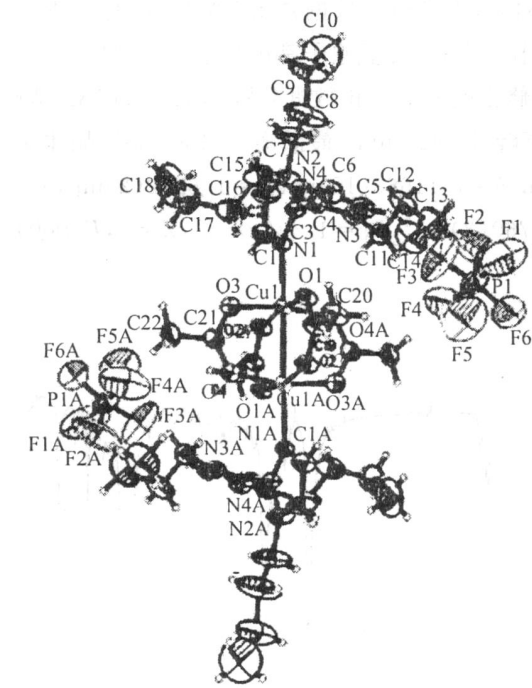


图 4 配合物(4)的分子结构图

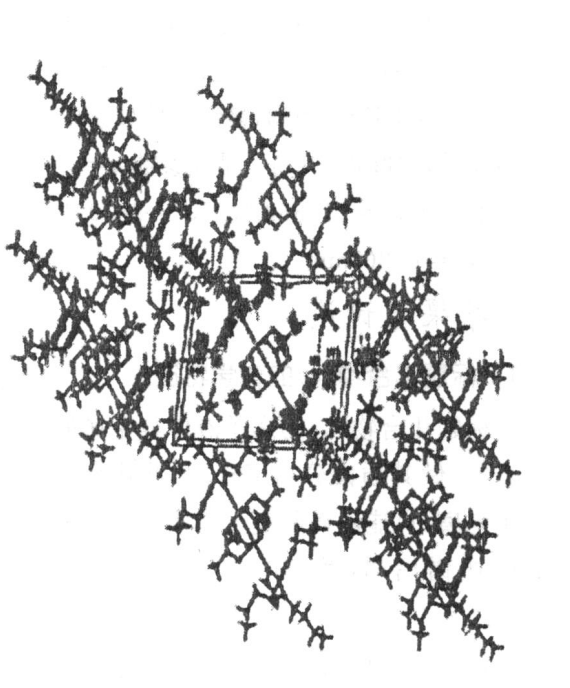


图 5 配合物(4)的晶胞堆积图

表 1 配合物(4)的主要键长

化学键	键长(10 ⁻¹ nm)	化学键	键长(10 ⁻¹ nm)
Cu(1)- O(1)	1.959(4)	Cu(1)- O(2)A	1.965(4)
Cu(1)- O(4)A	1.959(4)	Cu(1)- N(1)	2.194(4)
Cu(1)- O(3)	1.963(4)	Cu(1)- Cu(1)A	2.6177(12)
O(3)- C(21)	1.277(7)	O(4)- C(21)	1.241(7)

表 2 配合物(4)的主要键角

化学键	键角(°)	化学键	键角(°)
O(1)-Cu(1)-O(4)A	89.66(18)	O(1)-Cu(1)-O(3)	89.78(18)
O(4)A-Cu(1)-O(3)	168.70(16)	O(1)-Cu(1)-O(2)A	168.18(15)
O(4)A-Cu(1)-O(2)A	89.03(18)	O(3)-Cu(1)-O(2)A	89.21(18)
O(1)-Cu(1)-N(1)	97.54(16)	O(4)A-Cu(1)-N(1)	95.54(17)
O(3)-Cu(1)-N(1)	95.72(17)	O(2)A-Cu(1)-N(1)	94.28(16)
O(1)-Cu(1)-Cu(1)A	84.19(11)	O(4)A-Cu(1)-Cu(1)A	84.83(12)
O(3)-Cu(1)-Cu(1)A	83.89(12)	O(2)A-Cu(1)-Cu(1)A	83.99(11)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)A	178.23(13)		

综上所述, 合成了一种联咪唑类离子液体配位的双核铜配合物, 采用元素分析, IR, UV, ESI 对其结构进行了表征, 并用X-ray 单晶衍射仪确定了其单晶结构。

参考文献

[1] Wasserscheid P, Welton T. Ionic Liquids in Synthesis[M]. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

[2] Dupont J, de Souza R F, Suarez P, A, Z. Ionic Liquid(Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis[J]. Chem. Rev. , 2002, 102: 3667—3692.

[3] Dyson P J, Ellis D J, Welton T. A Temperature-Controlled Reversible Ionic Liquid-Water Two Phase-Single Phase Protocol for

- Hydrogenation Catalysis[J]. Can. J. Chem., 2001, 79: 705—708.
- [4] Dyson P J, Ellis D J, Parker D G, Welton T. Arene Hydrogenation in a Room-Temperature Ionic Liquid using a Ruthenium Cluster Catalyst[J]. Chem. Commun., 1999, 1: 25—26.
- [5] Stenzel O, Raubenheimer H G, Esterhuysen C. Biphasic Hydroformylation in New Molten Salts-Analogies and Differences to Organic Solvents[J]. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 6: 1132—1138.
- [6] Kottsieper K W, Stelzer O, Wasserscheid P. 1-Vinylimidazole-a Versatile Building Block for the Synthesis of Cationic Phosphines Useful in Ionic Liquid Biphasic Catalysis[J]. J. Mol. Catal. A: Chem. 2001, 175: 285—288.
- [7] Zhao D, Fei Z, Scopelliti R et al. Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Incorporating the Nitrile Functionality[J]. Inorg. Chem. 2004, 43: 2197—2205.
- [8] Wasserscheid P, Waffenschmidt H, Machnitzki P et al. Cationic Phosphine Ligands with Phenylguanidinium Modified Xanthene Moieties-A Successful Concept for Highly Regioselective, Biphasic Hydroformylation of Oct-1-ene in Hexafluorophosphate Ionic Liquids[J]. Chem. Commun., 2001, 5: 451—452.
- [9] Brauer D J, Kottsieper K, Liek C et al. Phosphines with 2-Imidazolium and Para-Phenyl-2-Imidazolium Moieties-Synthesis and Application in Two-Phase Catalysis[J]. J. Organomet. Chem. 2001, 630: 177—184.
- [10] Xiao J C, Twamley B, Shreeve J M. An Ionic Liquid-Coordinated Palladium Complex: A Highly Efficient and Recyclable Catalyst for the Heck Reaction[J]. Org. Lett., 2004, 6: 3845—3847.
- [11] Xiao J C, Shreeve J M. Synthesis of 2, 2'-Biimidazolium-Based Ionic Liquids: Use as a New Reaction Medium and Ligand for Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reactions[J]. J. Org. Chem. 2005, 70: 3072—3078.
- [12] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H et al. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material[Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n]. Science, 1999, 283: 1148—1150.

Synthesis and Crystal Structure of an Ionic Liquid-Coordinated Copper Complex

JIANG Ming-Yue YANG Mao-Zhi LIU Yan-Fu ZHENG Chang-Ge

(School of Chemical and Material Engineering of Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract The title complex, 1, 3, 1'-tributyl-2, 2'-biimidazolium hexafluoro-phosphate coordinated with copper, was synthesized. The chemical structure was determined by elemental analysis, IR spectrum, UV-Vis spectrum, ESI, and X-ray diffraction analysis. The crystal structure belongs to triclinic system, space group P-1 with $a = 0.84507(11) \text{ nm}$, $b = 1.11663(15) \text{ nm}$, $c = 1.6262(2) \text{ nm}$, $A = 96.640(2)^\circ$, $B = 11.860(3)^\circ$, $C = 98.091(3)^\circ$, $V = 1.4760(3) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.418 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$, $F(000) = 654$, $L = 0.865 \text{ mm}^{-1}$.

Key words Ionic Liquid, Coordinated Copper Complex, Spectra, Crystal Structure.

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2004, 2005 及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费(含包扎费和人工费)自付, 每6本(不同期)为1个单元, 约重2-2.2kg, 普通印刷品收邮费(可用邮票支付)15元, 挂号另加3元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095