

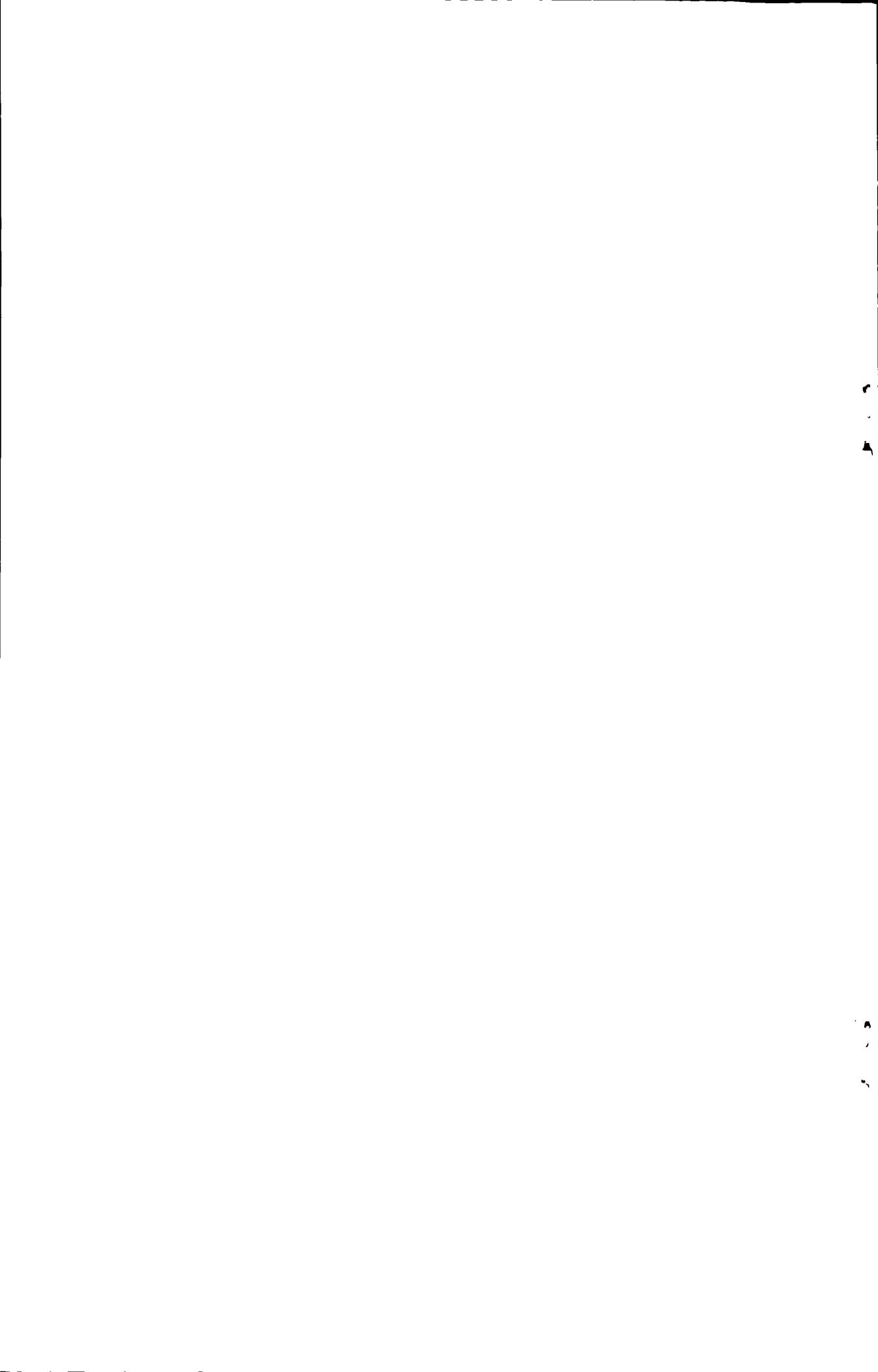
学位论文数据集



Y1810409

中图分类号	0627.31	学科分类号	150.20	
论文编号	1001020070705	密 级	无	
学位授予单位代码	10010	学位授予单位名称	北京化工大学	
作者姓名	杨林	学 号	2004000705	
获学位专业名称	有机化学	获学位专业代码	070303	
课题来源	主管部门(部委级)项目	研究方向	金属有机化学	
论文题目	铝杂环丁烯酮化合物的合成、结构与反应			
关 键 词	β-酮二亚胺配体, 铝杂环丁烯酮, 酰基负离子, 环丙烯			
论文答辩日期	2007.06.08	* 论文类型	基础研究	
学位论文评阅及答辩委员会情况				
	姓名	职称	工作单位	学科专长
指导教师	郝海军	副教授	北京化工大学	有机化学
评阅人 1	高明智	高级工程师	北京化工研究院	高分子化工
评阅人 2	盲评			
评阅人 3				
评阅人 4				
评阅人 5				
答辩委员会主席	高明智	高级工程师	北京化工研究院	高分子化工
答辩委员 1	许家喜	教授	北京大学	有机化学
答辩委员 2	周云山	副教授	北京化工大学	化学
答辩委员 3				
答辩委员 4				
答辩委员 5				

- 注：一. 论文类型：1. 基础研究 2. 应用研究 3. 开发研究 4. 其它
 二. 中图分类号在《中国图书资料分类法》查询。
 三. 学科分类号在中华人民共和国国家标准 (GB/T 13745-9)《学科分类与代码》中查询。
 四. 论文编号由单位代码和年份及学号的后四位组成。



铝杂环丁烯酮化合物的合成、结构与反应

摘 要

本文以 β -酮二亚胺配体 $\text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$ ($\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 螯合的化合物 $\text{LAl}[\eta^2\text{-(CPh)}_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **4**) 为前体, 合成了一系列结构新颖的化合物。化合物 $\text{LAl}[\eta^2\text{-(CPh)}_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **4**) 在室温下与 CO 通过插入反应生成含有端酰基的铝杂环丁烯酮结构的化合物 $[\text{LAl}[\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]]$, ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **5**)。并对 **5** 的酰基进行了反应研究: 在室温下 **5** 与 Ph_2CO 反应生成化合物 $\text{LAl}[\text{OC}(\text{Ph})_2\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **6**); 通过该反应证实了 **5** 端酰基具有酰基负离子的性质。在 -78°C 下与 Me_3SiCN 反应生成含有取代的环丙烯结构的化合物 $\text{LAl}[\text{OSiMe}_3][\text{C}_3(\text{Ph})_2\text{CN}]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **7**); 在室件下与 PhCN 反应生成了化合物 $\text{LAl}[\text{N}=\text{CPhC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}(\text{CMeNAr})_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **8**); 与 O_2 , S 单质反应分别生成了相应的化合物 $\text{LAl}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **9**); $\text{LAl}[\text{SC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **10**)。

本文还通过以(2-N, N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇与烷基铝进行了反应, 得到了相应的(2-N, N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇-烷基铝的配合物 **11** 与 **12**。

对化合物 **4-12** 运用了红外、核磁共振氢谱、碳谱、元素分析和 EI-MS

质谱等分析手段进行了表征。X-Ray单晶衍射分析得出化合物4、5和6的单晶结构。

关键词： β -酮二亚胺配体，铝杂环丁烯酮，酰基负离子，环丙烯

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REACTIONS OF ALUMINACYCLOBUTENE

ABSTRACT

Reaction of $(\text{LAl}[\eta^2\text{-(CPh)}_2])$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), **4**) with carbon monoxide at room temperature afforded aluminacyclobutene $(\text{LAl}[\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2])$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), **5**). We testified the carbonyl of compound **5** is a terminal "acyl anion" by reaction of **5** with diphenylketone in toluene at room temperature afforded compound $((\text{LAl}[\text{OC}(\text{Ph})_2\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2])$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), **6**). Reaction of **5** with phenyl cyanide in toluene at room temperature formed compound **8** $(\text{LAl}[\text{N}=\text{CPhC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2])$, ($\text{L} = \text{HC}(\text{CMeNAr})_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Reaction of **5** with Me_3SiCN at -78°C afforded compound **7** which containing a "cycloprotene" structure. Compound **5** reacted with dioxygen, sulfur respectively obtained $\text{LAl}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), **9**) and $\text{LAl}[\text{SC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), **10**). IR, Element Analysis, ^1H and ^{13}C NMR and EI-MS were employed to characterize these complexes. The molecular structures of **5**, **6** and **7** were detected by X-ray single crystal diffraction analysis.

Alkylaluminum Complexes **11** and **12** with (2-dimethylamino

-5-methylphenyl) diphenylcarbinol were prepared under a purified nitrogen atmosphere and characterized by IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR.

KEY WORDS: β -diketiminato ligand, aluminacyclobutene, acyl anion, cyclopropene

符号说明

ⁿ Bu	正丁基 (n-butyl)
^t Bu	叔丁基 (t-butyl)
d	双重峰 (doublet)
EI	离子源 (electron impact ionization)
equiv	当量 (equivalent(s))
Et	乙基 (ethyl)
g	克 (gram(s))
h	小时 (hour(s))
Hz	赫兹 (Hertz)
¹ H NMR	核磁共振氢谱 (¹ H nuclear magnetic resonance)
¹³ C NMR	核磁共振碳谱 (¹³ C nuclear magnetic resonance)
K	开尔文 (Kelvin)
M	摩尔当量 (mole/L)
m/e	质核比 (mass/charge)
Me	甲基 (methyl)
mL	毫升 (milliliter(s))
mmol	毫摩尔 (millimole(s))
mol	摩尔 (mole(s))
MS	质谱 (mass spectrometry)
M _w	分子量 (molecular weight)
Ph	苯基 (phenyl)
ⁱ Pr	异丙基 (isopropyl)
q	四重峰 (quartet)
quint	五重峰 (quintet)
s	单峰 (singlet)
sept	七重峰 (septet)
t	三重峰 (triplet)
THF	四氢呋喃 (tetrahydrofuran)
TMS	三甲基硅基 (trimethylsilyl)
Tol	甲苯 (toluene)
δ	化学位移 (chemical shift(ppm))

°C.....摄氏度 (degree Celsius)

第一章 文献综述	1
1.1 酰基负离子的等价物.....	1
1.2 金属酰基化反应.....	3
1.3 主族金属铝杂环丙烯.....	6
1.4 本论文的内容与目的.....	7
第二章 实验部分	9
2.1 试剂与仪器.....	9
2.2 合成.....	9
2.3 化学废物的处理.....	12
第三章 结果与讨论	13
3.1 前体的合成.....	13
3.2 含端酰基的铝杂环丁烯酮化合物 5 的合成与表征.....	14
3.3 化合物(LAl[OC(Ph) ₂ C(O)C ₂ Ph ₂ , 6)的合成与表征.....	17
3.4 化合物(LAl[OSiMe ₃][C ₃ (Ph) ₂ CN], 7)的合成与表征.....	20
3.5 化合物(LAl[XC(O)C ₂ Ph ₂], 8 , 9)的合成与表征.....	24
3.6 化合物(LAl[N=CPhC(O)C ₂ Ph ₂], 10)的合成与表征.....	25
3.7 化合物[(2-N,N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇-烷基铝化合物 11 、 12 的合成与表征.....	26
第四章 总结	29
参考文献	31
附录 I	35

附录 II	47
致谢	51
研究成果及发表的学术论文	53
作者简介	55

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Acyl anion equivalents	1
1.2 Acylation for metal elements	3
1.3 Aluminacyclopropene	6
1.4 The aim of this work	7
Chapter 2 Experiments	9
2.1 General procedure	9
2.2 Preparations	9
2.3 Handling and disposal of wastes	12
Chapter 3 Results and discussion	13
3.1 Synthesis of Precursor compounds	13
3.2 Synthesis and characterization of Aluminacyclobutene 5	14
3.3 Synthesis and characterization of compound 6	17
3.4 Synthesis and characterization of compound 7	20
3.5 Synthesis and characterization of compounds 8 and 9	24
3.6 Synthesis and characteration of compound 10	25
3.7 Synthesis and characteration of compounds 11 and 12	26
Chapter 4 Summary	29
References	31
Appendix I	35
Appendix II	47

Acknowledgement	51
Publications	53
Curriculum Vitae	55

第一章 文献综述

1, 2-官能化的有机物是药物化学中一类重要物质。因此, 通过碳碳键的生成来合成 1, 2-官能化的化合物在有机合成中起着很重要的作用。通过碳碳键的形成来合成 1, 2-官能化的化合物, 可通过 α -烯醇的羰基化合物与亲电试剂的反应得到。例如与烷基卤代烃、过氧化物、羰基化合物或不饱和的羰基化合物等物质的反应^[1]; 另一种重要的方法是酰基负离子进攻亲电试剂而形成碳碳键。通常情况下酰基负离子很难得到, 所以大量的工作都在进行酰基负离子的等价物(或称: 伪酰基负离子)的研究。例如, 有机化学中最经典的反应之一, 苯偶因缩合反应就是典型的酰基负离子的等价物参与的反应。通过苯偶因缩合反应得到的 α -羟基酮($\text{ArCH}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{Ar}$), 再经过官能团转化后得到其它的 1, 2-二官能团的化合物。

虽然酰基负离子难以得到, 但是近年来仍然颇受关注, 是一个研究热点。酰基负离子可以由烷基金属在金属与烷基之间进行羰基化反应得到。

众所周知, 过渡金属的羰基化合物是非常多的。对于酰基化来说, 文献报道过渡金属锆实现了酰基化, 它是通过氯化二茂锆的氢化物与烯烃或炔烃反应后再在金属碳键之间插入单分子 CO 得到锆的酰基化合物^[2]。该酰基化合物与含有羰基的化合物进行反应得到 α -羟基酮; 与 RX 类的化合物进行亲核反应得到相应的酮类化合物^[3~6]。锆酰基化的发现, 推进了酰基负离子在有机合成中的应用研究。因此, 酰基负离子在有机合成中非常具有研究前景。对于其它过渡金属的酰基化反应, 目前尚未见报道。

而对于主族金属而言, 羰基化合物目前报道的不多, 仅有碳族元素^[7~11]以及第三主族的铝^[12, 13]。所以, 主族金属的羰基化、酰基化有待于科研工作者的进一步研究, 对于这方面的研究很具有创新意义。

1.1 酰基负离子的等价物

在有机化学学科的不断发 展过程中, 不断的涌现光辉的篇章。在酰基负离子难以得到的情况下, 化学家去追求酰基负离子的等价物。

苯偶因及其相关反应

在有机合成中应用非常广泛的苯偶因缩合反应, 就是典型的酰基负离子的等

价物参与的反应^[1](图1-1)。

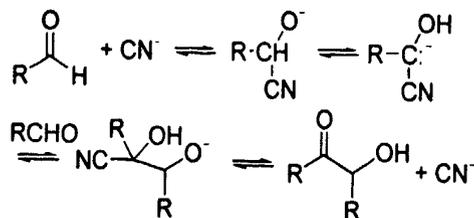


图1-1 苯偶因缩合反应

Fig.1-1 Benzoin Ccondensation

Stork G^[14, 15]和Hunig^[16]研究的O-保护的酰基负离子等价物在有机合成中有着广泛的应用。例如脂肪类、芳香类或 α, β -不饱和醛的O-保护的酰基负离子等价物与环状或非环状的不饱和酮进行加成反应。这类保护基的合成意义在于进行1, 4加成时有区域选择性, 主要决定因素有保护的负离子的结构、底物和反应溶剂。

如图1-2的O-保护的酰基负离子等价物与醛酮反应可合成出不对称的苯偶因^[17]。

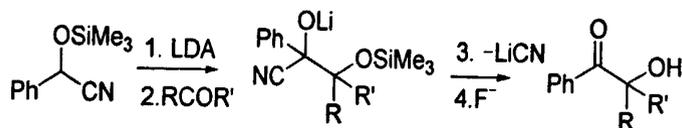


图1-2 与醛酮进行1, 2加成反应

Fig. 1-2 1, 2-Addition to aldehydes and ketones

O-保护的酰基负离子等价物与 α, β -不饱和羰基化合物进行1, 4加成得到有区域选择性的物质^[18, 19](图1-3)。

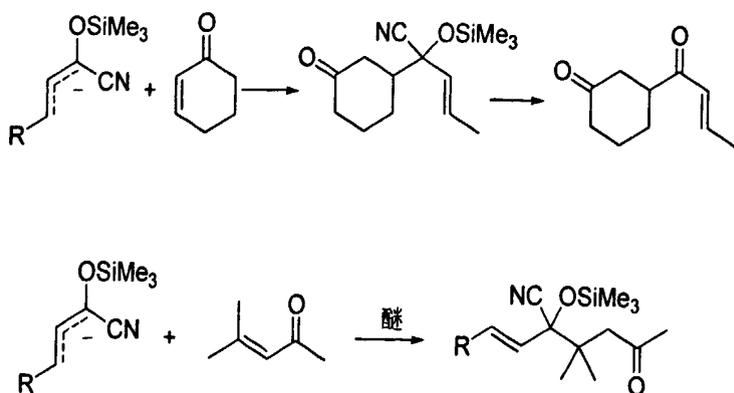


图1-3 与 α, β -不饱和羰基化合物进行1, 4加成

Fig. 1-3 1, 4-Addition to α, β -unsaturated carbonyl compounds

二硫缩醛与二噻烷

二硫缩醛或二噻烷在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时用 $n\text{BuLi}$ ，或在室温下用 $\text{NaNH}_2\text{-RONa}$ 夺取相应的氢后得到的负离子也是典型的酰基负离子等价物。该负离子与含有羰基的化合物反应后，有 Hg 、 Cu 盐存在下，在极性溶剂中水解得到被保护的羰基。

上述所述形成的锂盐可与醛酮发生1,2-加成反应，脱保护后得 α -羟基酮，如图1-4^[20,21]。

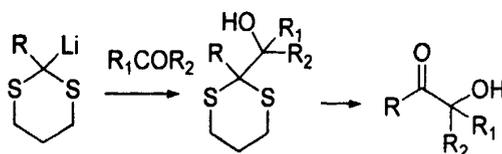


图1-4 与醛酮发生1,2加成

Fig. 1-4 1, 2-Addition to Aldehydes and Ketones

而锂盐与 α 、 β -不饱和羰基化合物进行1,4-加成可得到1,4-二羰基化合物，这在有机合成中合成1,4-二羰基化合物颇有重要意义，图1-5^[22]：

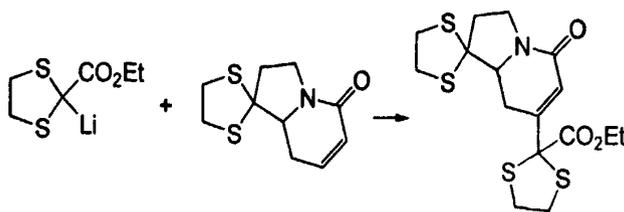


图1-5 与醛酮发生1,4加成

Fig. 1-5 1, 4-Addition to Aldehydes and Ketones

可以看出酰基负离子等价物在有机合成中研究如此的广泛，从而可见酰基负离子在有机合成中的重要性。

1.2 金属酰基化反应

过渡金属酰基化

过渡金属的羰基化合物种类很多，因此关于过渡金属的羰基化合物研究也很多。与过渡金属羰基化合物相关的文献数不胜数，而关于过渡金属的酰基化的报道却为数不多，目前只有金属钨实现了酰基化反应。Schwartz J 等通过钨的烷基化合物与 CO 在金属碳键之间发生插入反应得到了第一个钨的酰基化合物，并与

亲电试剂进行了反应研究,与水发生氢甲酰化反应生成醛、与双氧水反应生成相应的羧酸以及与甲醇反应生成相应的酯^[2]。可以说锆酰基化的实现开创了过渡金属酰基化的新篇章。

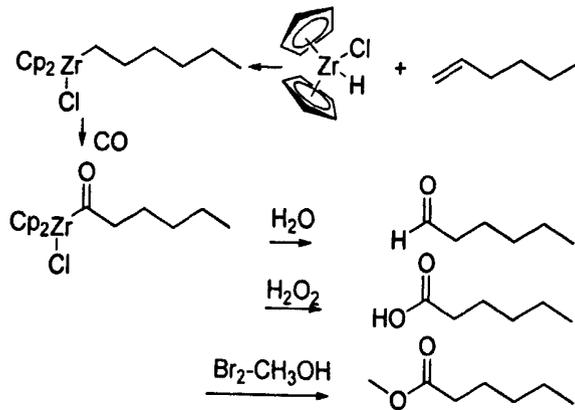


图1-6 锆酰基化合物的合成

Fig. 1-6 Preparation of acylzirconium complex

Hanzawa Y等通过CO与锆的烷基、或含有双键的烃基化合物进行反应得到了相应的锆的酰基化合物,并对锆的酰基化合物进行大量的研究,并取得了很好的研究结果^[3~6],如图1-7。

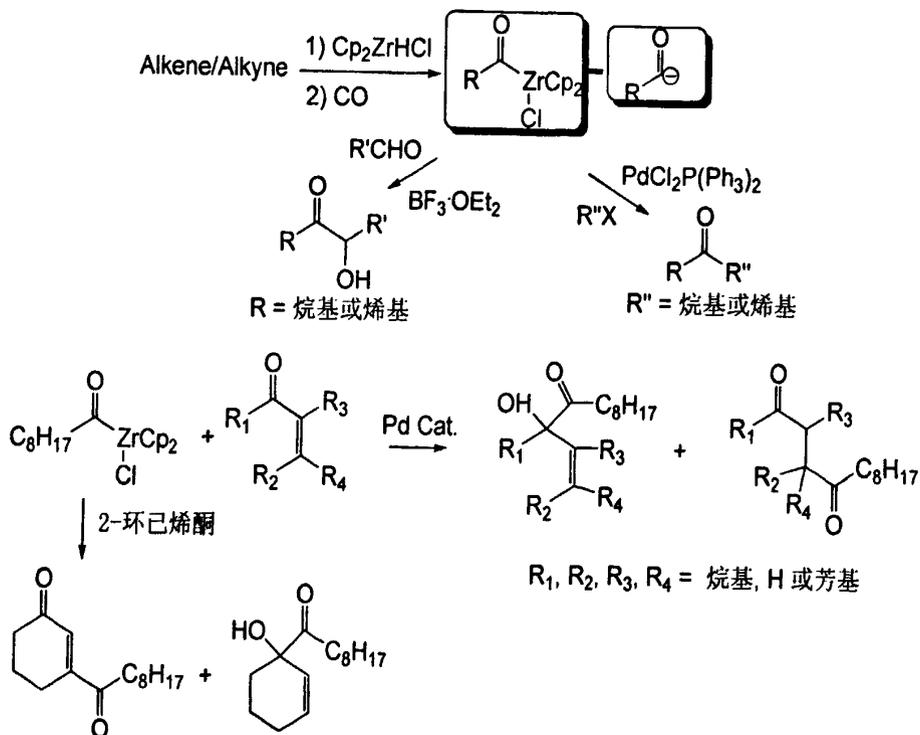


图1-7 锆酰基化合物的合成及反应

Fig. 1-7 Preparation and reactions of acylzirconium complexes

主族金属酰基化

主族金属的羰基化合物与过渡金属相比要少得多，目前报道的有碳族元素锗、锡以及第三主族的金属铝等实现了酰基化的反应。

Soderquist J A^[7,8]等和Klump G W^[9]等合成出碳族元素硅、锗和锡的酰基化合物。Soderquist J A、Verlhac J B^[10]以及 Kosugi M^[11]等对锡的酰基化合物进行了性质研究，发现其具有酰基负离子的性质。详见图1-8。

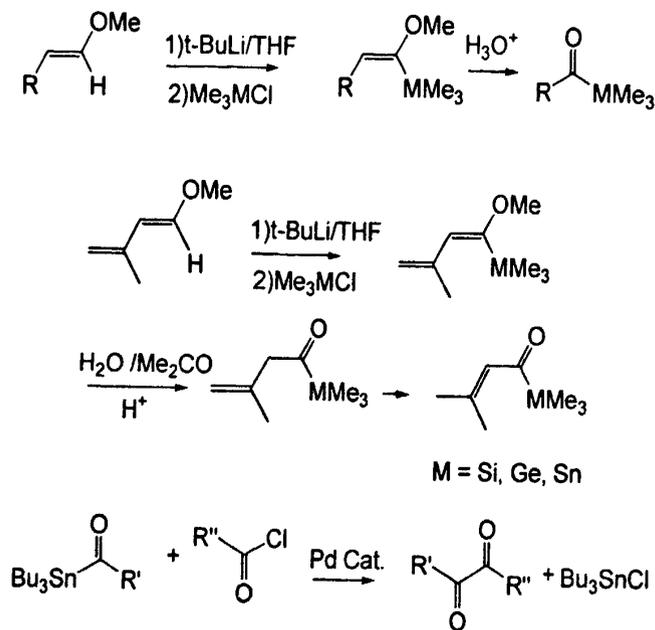


图1-8 硅、锗与锡的酰基化合物的合成及反应

Fig. 1-8 Preparation and reactions of M-COR complexes (M = Si, Ge and Sn)

Mason M R等^[12]对金属铝的三烷基化合物进行了羰基化得到了六元环状结构的铝的酰基化合物，如图1-9。

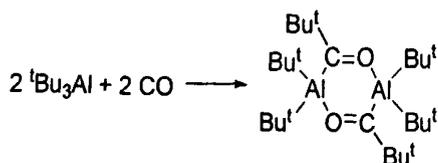


图1-9 铝的酰基化合物的合成

Fig. 1-9 Preparation of acylaluminum complex

崔春明等^[13]对三甲基硅基取代的铝杂环丙烯结构的化合物与CO进行了反应研究，得到的物质经推测可能是酰基化合物，但最终没有获得晶体结构得以进一

步证实。

1.3 主族金属铝杂环丙烯

关于主族金属铝的配合物的研究非常广泛，哥廷根大学Roesky H W 研究组对铝的配合物的研究已经形成了体系。他们以 β -酮二亚胺配体螯合的铝的二碘化物在金属钾存在下还原，获得室温下稳定存在的Al(I)单体^[23]。这项研究开创了一价铝化学的新的篇章。后来关于Al(I)单体研究得以顺利进行，并取得很多具有创新意义的研究成果。Al(I)单体与 Me_3SiN_3 经过[2+3]环加成反应得到了含有AlN₄杂环的a^[24]；与1,3-二-N-杂的碳卡宾反应得到b^[25]；与白磷在甲苯溶液中反应得到了含有(P₄)⁴⁺的c^[26]；与单质硫反应得到了含有Al₂S₆核的新颖结构d^[27]；与氧气反应得到了双氧桥的e^[28]，e再与水反应得到单氧桥铝羟基化合物；与芳基叠氮反应生成f，f加热后生g^[29]；与乙炔在低温下反应得到铝的烯炔化合物h^[30]。

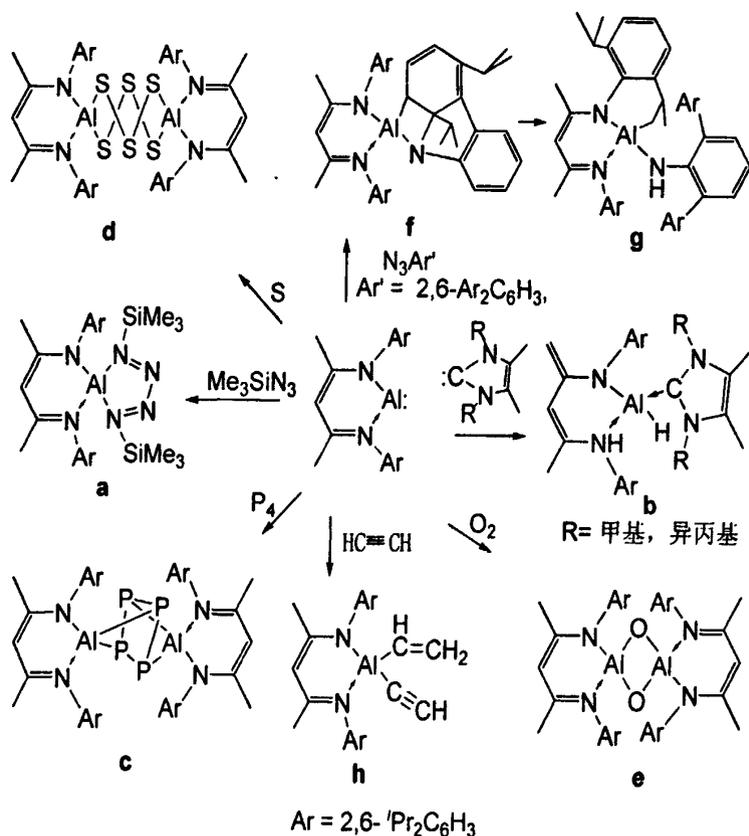


图1-10 铝卡宾及其反应

Fig. 1-10 Aluminum (I) and its reactions

而在研究上述室温下稳定存在的一价铝单体的同时，另一个很有意义的研究

是以 β -酮二亚胺配体整合的铝杂环丙烯结构的 **i**^[31], 崔春明等对该化合物进行了合成。因其含有铝杂的环丙烯三元环结构, 活性很高, 崔春明等对其进行了大量的研究, 发表了大量重要的成果。该化合物是通过 β -酮二亚胺配体整合的铝的二碘化物与二取代乙炔在金属钾存在的条件下还原得到的。**i**在室温下与苯甲腈进行插入反应得含有 AlNCCC 五元杂环的化合物 **j**, 而与 CO_2 进行插入反应得到了含有 AlOCCC 杂环的化合物 **k**, 与叔丁腈反应得到化合物 **l**, 与二苯基甲酮反应生成化合物 **m**, 与 RN_3 反应得到化合物 **q**^[31]; 与氧气反应生成双羟基桥连化合物 **n**^[32]; Zhu H P 等用 **i** 与 CS_2 反应得到结构奇特的化合物 **o**^[33]; **i** 与吡啶反应生成 **p**^[34];

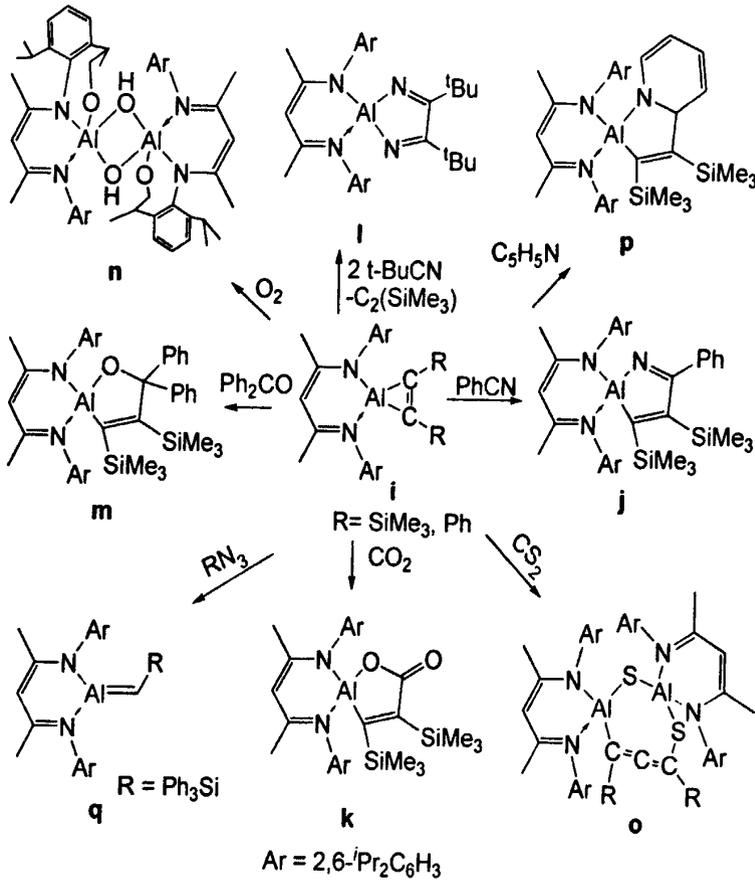


图1-11 铝杂环丙烯的反应

Fig. 1-11 Reactions of Aluminacyclopropylene

1.4 本论文的内容及目的

本论文工作是在以上研究背景下进行的。在前人研究的基础上, 本论文设计并合成了含有端酰基负离子结构的铝杂环丁烯酮化合物, 并对此物质进行了表征、反应研究。主要工作如下:

1. 合成了含有端酰基负离子的铝杂环丁烯酮化合物，并测定了其结构；对其酰基进行了研究。

2. 对含有酰基负离子的铝杂环丁烯酮化合物进行了研究，并合成出一系列衍生物，得到了结构新颖的含有环丙烯结构的化合物，并测定了部分衍生物的结构。

3. 以(2-N, N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇为配体与烷基铝反应，合成出相应的烷基铝配合物，并对其进行了表征。

第二章 实验部分

2.1 试剂与仪器

本论文中所使用的化学试剂和药品均为市售商品。分别从以下公司购得：

北京化学试剂公司：乙酰丙酮和碘；东方龙顺化学试剂公司：盐酸、四氢呋喃、甲苯、正己烷、无水乙醚、苯甲腈、无水甲醇和无水乙醇；百灵威化学技术有限公司：氘代苯、氘代氯仿、2,6-二异丙基苯胺和二苯乙炔； Me_3Al 、 Et_3Al 由北京化学所提供。

化合物 1-4 用文献方法制备^[31]。所有操作均使用 Schlenk 技术在氮气或氩气保护下进行。所用到的无水溶剂分别用相应的干燥剂处理：氘代氯仿用氢化钙干燥，氘代苯、甲苯、正己烷、四氢呋喃和乙醚都用钠或钠钾合金干燥。红外光谱是由化工大学 Nicolet 210 红外光谱仪测试； ^1H 和 ^{13}C NMR 是在南开大学、北京化工研究院 Bruker Mercury 300 MHz 核磁仪及北京化工大学 Bruker Mercury 600 MHz 核磁仪上测试的；EI-MS 是在北京化工研究院 QUATTR II 质谱仪上测试的；元素分析是在北京化工研究院与南开大学分析测试中心的 Perkin-Elmer 2400C 元素分析仪上完成的；论文中的单晶衍射数据的收集是在地质大学(北京) Enraf Nonius CAD-4 和清华大学的 Bruker P4 上完成的。

2.2 合成

(1) 化合物 5

室温下，向化合物 4 (0.63 g, 1.0 mmol) 的甲苯或 THF 溶液中，通入 CO 气体，溶液颜色由橙红色立即变成深红色，再继续通 CO 气体 2-3 min。反应液存放于室温条件下静置结晶，2 h 后得深红色、棱柱状晶体 (0.36 g, 55%)，熔点：230 - 232 °C。红外 (KBr, ν_{CO}): 1630 cm^{-1} 。元素分析 ($\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{AlN}_2\text{O}$)，实测值(理论值)：C 80.90 (81.19), H 7.76 (7.90) ; N 4.39 (4.30)。 ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.60 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, HCMe_2), 0.99 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, HCMe_2), 1.14 (q, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, HCMe_2), 2.91-3.00 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, 4 H, HCMe_2), 3.04-3.13 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, HCMe_2), 5.32 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 6.53-7.19 (m, 16 H, ArH)。 ^{13}C NMR (600.13 MHz, C_6D_6): δ 23.1, 24.3, 24.5, 24.6, 24.7, 24.9, 28.2, 28.4, 28.9, 29.0 (HCMe_2 and Me), 98.5 ($\gamma\text{-C}$), 124.2, 124.7, 125.4, 126.2, 129.1, 131.8, 136.0, 138.8, 138.8, 142.2, 144.0, 143.9, 144.2 (Ph), 171.2 (CN), 179.0 (Al-C)。质谱 (EI-MS) 分析, m/e (%): 651(6) $[(\text{M}+1)^+]$, 607 (42) $[(\text{M}-\text{CO}-\text{Me})^+]$, 444 (25) $[(\text{M}-\text{PhC}=\text{C}(\text{CO})\text{Ph})^+]$, 429 (100) $[(\text{H}\text{CMe}(\text{CN}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Al})^+]$, 178 (50) $[\text{PhCCPh}^+]$ 。

(2) 化合物 6

将含有二苯基甲酮 (0.090 g, 0.50 mmol) 的甲苯溶液, 用导管转移至含有化合物 5 (0.33 g, 0.50 mmol) 的甲苯溶液中混合均匀, 室温搅拌反应至橙红色变成亮黄色 (24 h)。减压下除去挥发物得浅黄色晶体状物质, 加入正己烷/甲苯混合 (3:1) 溶剂 50 mL 溶解, 在室温下结晶得浅黄色晶体 (0.35 g, 84%), 熔点: 226 °C (分解)。红外 (KBr, ν_{CO}): 1651 cm^{-1} 。元素分析 ($\text{C}_{57}\text{H}_{61}\text{AlN}_2\text{O}_2$), 实测值 (理论值): C 82.12 (82.18); H 7.65 (7.38); N 3.35 (3.37)。 ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.99 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 1.06 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 1.20 (q, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 3.16-3.22 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 3.31-3.37 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 5.19 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 6.93-7.37 (m, 26 H, Ar-H)。 ^{13}C NMR (600.13 MHz, C_6D_6): δ 11.6, 19.36, 24.0, 24.5, 24.6, 28.4 (HCMe_2 and Me), 91.1 (OCPh_2) 99.5 ($\gamma\text{-C}$), 113.8, 127.7, 129.0, 144.6, 144.9, 146.2, 154.8 (Ph), 172.5 ($\beta\text{-C}$), 202.1 (CO)。质谱 (EI-MS) 分析, m/e (%): 832 (8) [M^+], 831 (28) [($\text{M}-1$) $^+$], 626 (100) [($\text{M}-\text{PhC}(\text{CO})\text{CPh}$) $^+$], 429 (76) [($\text{HCMe}(\text{CN}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Al}$) $^+$], 178 (50) [PhCCPh]。

(3) 化合物 7

在 -78 °C 下, 用注射器将过量的三甲基氰硅烷 (1.0 mmol) 加入到含有化合物 5 (0.33 g, 0.50 mmol) 的甲苯溶液中, 搅拌反应。随着反应进行, 红色溶液渐渐变成棕黄色, 继续搅拌反应 24 h。减压下抽干, 用正己烷/甲苯 (3:1) 混合溶剂提取。提取液在室温下结晶得无色晶体 (0.30 g, 80%), 熔点: 206 °C (分解)。红外 (KBr, ν_{CO}): ν_{CN} 2206.2 cm^{-1} , $\nu_{\text{O-Si}}$ 1077.6 cm^{-1} 。元素分析 ($\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{AlN}_3\text{OSi}$), 实测值 (理论值): C 76.62 (76.86); H 8.10 (8.06)。 ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.17 (s, 9 H, SiMe_3), 0.54 (d, 3 H, $\beta\text{-H}$), 1.05-1.20 (q, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 1.32-1.38 (q, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 2.03 (s, 3 H, $\beta\text{-H}$), 2.28-2.42 (sept, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 3.19-3.29 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 3.30-3.38 (sept, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 5.49 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 6.96-7.75 (m, 16 H, Ar-H); ^{13}C NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 2.5 SiMe_3 , 20.1, 23.5, 24.5, 25.5, 26.0, 26.5, 28.8 (HCMe_2 and Me), 100.4 ($\gamma\text{-C}$), 124.4, 124.9, 125.2, 126.3, 128.8, 129.2, 129.6, 140.0, 142.6, 143.4, 145.0, 145.8 (Ph), 171.9 (CN), 174.4 (Al-C)。质谱 (EI-MS) 分析, m/e (%): 749 (9) [M^+], 734 (12) [($\text{M}-\text{Me}$) $^+$], 533 (100) [($\text{M}-\text{PhC}(\text{CO})\text{CPh}$) $^+$], 216 (56) [$\text{PhC}(\text{CO})\text{CPh}$]。

(4) 化合物 8

室温下, 向含有化合物 5 (0.33 g, 0.50 mmol) 的甲苯溶液中, 通入干燥的 O_2 , 溶液颜色由红色立即变成黄色, 再继续通 O_2 气体 2-3 min。室温下再搅拌 6 h, 减压除去挥发物得浅黄色固体。用正己烷/甲苯 (2:1) 混合溶剂提取, 存于 0 °C 结晶得黄色针状晶体 (0.50 g, 75%)。熔点: 210 °C (分解)。 ^1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.94 (d, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 1.07 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, HCMe_2), 1.43 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz,

H CMe_2), 1.48 (s, 6 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, Me), 2.98-3.05 (sept, 2 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 3.48-3.55 (sept, 2 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 5.17 (s, 1 H, γ -H), 6.69-7.69 (m, 16 H, Ar-H)。

(5) 化合物 9

室温下, 向含有化合物 5 (0.33 g, 0.50 mmol) 的甲苯溶液中, 加入 0.016 g 硫粉, 室温搅拌 72 h, 最终溶液颜色由红色逐渐变成黄色。减压除去挥发物得浅黄色固体, 用正己烷/甲苯(2:1)混合液提取, 提取液存放于 -30 °C, 得黄色晶体(0.17 g, 50%), 熔点: 160 °C (分解)。 1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.94 (d, 6 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 1.02 (d, 6 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 1.15 (d, 6 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 1.48 (d, 6 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 1.50 (s, 6 H, Me), 2.99 - 3.10 (sept, 2 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, 4 H, H CMe_2), 3.38-3.44 (sept, 2 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 5.15 (s, 1 H, γ -H), 6.90-7.22 (m, 16 H, Ar-H)。质谱(EI-MS)分析, m/e (%): 683 (5) [M^+], 668 (100) [(M-Me) $^+$], 429 (20) [(H CMe (CN $^+Pr_2C_6H_3)_2Al$) $^+$], 178 (50) [PhCCPh $^+$]。

(6) 化合物 10

室温下, 向含有化合物 5 (0.33 g, 0.50 mmol) 的甲苯溶液中, 加入 0.050 g 苯甲腈, 室温搅拌 24 h, 溶液颜色由深红色逐渐变成橙黄色。减压抽干得黄色固体, 用正己烷/甲苯(1:1)混合液提取抽干后的黄色固体, 提取液存放于 -30 °C, 得黄色晶体(0.27 g, 61%), 熔点: 230 - 232 °C。 1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.97 (d, 12 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 1.12 (d, 6 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 1.49 (d, 6 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 1.51 (s, 6 H, Me), 3.02-3.08 (sept, 2 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 3.54-3.60 (sept, 2 H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, H CMe_2), 5.21 (s, 1 H, γ -H), 6.69-7.70 (m, 16 H, Ar-H)。 ^{13}C NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 23.8, 24.5, 24.9, 28.3 (H CMe_2 and Me), 100.0 (OCPh $_2$) 111.5 (γ -C), 124.0, 127.0, 129.1, 146.6, 146.8, 157.8 (Ph), 162.8 (PhC=N), 172.7 (CO)。

(7) 化合物 11

在室温下, 向通有氮气保护的含有(0.64 g, 2.0 mmol)化合物[(2-N,N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇]的甲苯或正己烷溶液中, 用注射器缓慢加入 $AlMe_3$ 的正己烷溶液 1.5 mL (2 M)。搅拌、加热回流 1.5 h (室温: 6 h)。冷却后用减压除去挥发物得白色晶体状固体。加入正己烷 25 mL, 微热溶解后, 于 0 °C 静置结晶得无色晶体 0.70 g (95%); 熔点: 182 - 184 °C; 元素分析(EA)实测值(理论值): C 77.22 (77.18); H 7.52 (7.56); N 3.71 (3.75)。 1H NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$): δ -0.18 (s, 6 H, $AlMe_2$), 2.05 (s, 3 H, ArMe), 2.33 (s, 6 H, NMe_2), 6.87-7.87 (m, 13 H, Ar-H)。

(8) 化合物 12

在室温下, 向通有氮气保护的含有(0.64 g, 2.0 mmol)化合物[(2-N,N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇]的甲苯或正己烷溶液中, 用注射器缓慢加入 Et_3Al 的正己烷溶液 1.5 mL (1.75 M)。搅拌、加热回流 1.5 h (室温: 6 h)。冷却后用真空泵抽干得白色

晶体状固体。加入正己烷 30 mL, 微热溶解后, 于 0 °C 结晶得无色晶体 0.73 g (91 %); 熔点: 184 - 186 °C。元素分析(EA)实测值(计算值): C 77.80 (77.77); H 8.00 (8.03); N 3.52 (3.49)。¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ -0.02 (q, 4 H, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, CH₂Me), 1.12 (t, 6 H, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, CH₂Me), 2.28 (s, 3 H, Ar-Me), 2.71 (s, 6 H, NMe₂), 6.77-7.37 (m, 13 H, Ar-H)。¹³C NMR (300.13 MHz, C₆D₆): -1.1 (-CH₂), 9.63 (Me), 21.1 (Ar-Me), 42.7 (NMe₂), 83.4 (Ar₃-C-O), 119.4, 126.6, 127.6, 128.1, 134.4, 135.5, 142.5, 143.5, 150.9 (Ph)。

2.3 化学废物的处理

处理方法:

- a. 实验过程中所产生的废溶剂按照含卤素与不含卤素分开, 分别用试剂瓶收集。
- b. 在样品进行核磁测试过程中所用的氘代试剂按照是否含卤素和是否含重金属而分开存放。
- c. 含重金属的残留物先用硝酸溶解, 再用碱中和后用容器专门收集。
- d. 干燥溶剂用的 KOH、CaCl₂、CaH₂ 和 P₂O₅ 先用水水解(其中水解 CaH₂ 时水要逐滴逐滴的加入以免水解过于剧烈), 然后再按酸和碱分开存放。
- e. 用金属钠和金属钾干燥溶剂时, 残留的金属钠和金属钾(在户外开阔的地方处理)分别用乙醇和异丙醇来分解, 分解的速度不得过快以免发生危险。
- f. 清洗容器所用产生废酸液用 Na₂CO₃ 中和后可以直接排放。
- g. 用乙醇与 KOH 所配的碱液清洗容器而产生的废碱液用专门的容器收集。

本论文过程中所产生的废物:

含金属的废水溶液	5 升
含卤素的废溶液	5 升
不含卤素的废溶液	40 升
废酸	10 升
废碱	15 升

第三章 结果与讨论

近年来, β -酮二亚胺配体整合的铝配合物的研究取得了一些重要成果^[35]。如崔春明等合成的 β -酮二亚胺配体整合的铝杂环丙烯结构的化合物有着很高的活性, 它可以进行小分子插入而进行环扩张的反应^[31]。

3.1 前体的合成

铝杂环丙烯化合物 **4** 的合成参照相关文献合成方法^[31]。配体 **1** 是在甲醇作为溶剂的体系中, 乙酰丙酮、盐酸与 2, 6- i -Pr₂C₆H₃NH₂ 以物质量比 1:1:2 进行反应, 失去两分子水缩合而成。合成路线如图 2-1 所示。

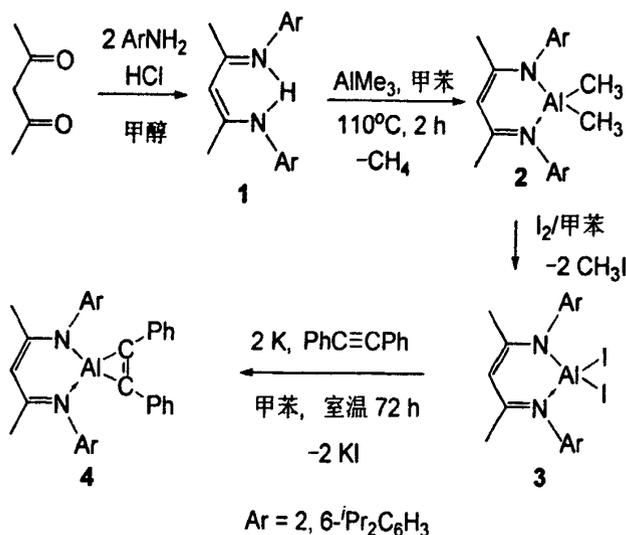


图 2-1 前体 1-4 的合成路线

Fig.2-1 Synthesis of the compounds 1 to 4

配体 **1** 与三甲基铝在甲苯溶液中反应得到二甲基铝配合物 **2**; **2** 在甲苯溶液与两倍(物质量比)的单质碘发生碘代反应得到铝的二碘化物 **3**。因改进合成方法, 即将碘的甲苯溶液慢慢加入到 **2** 的甲苯溶液, 使得收率由 70% 提高到 85%; 在该步反应中碘不能过量, 否则过量的碘很难除去, 影响结晶产率、纯度以及下一步的反应。

铝的二碘化物 **3** 与二苯基乙炔在金属钾或 C₈K 存在下还原得到含有铝杂环丙烯结构的化合物 **4**。在化合物 **3** 到 **4** 反应的过程中文献方法是用金属钾还原, 因金属钾是块状固体, 所以反应相对较慢, 而本实验室改用粉末状 C₈K 进行还原反应使得反应时间大大减少, 由原来的 72 h 减少到 24 h。同时反应收率从 70% 提高到 76% 左右。

3.2 含端酰基的铝杂环丁烯酮化合物 5 的合成及表征

合成

化合物 5 的合成路线见图 2-2。在通入氮气保护条件下，向 4 的甲苯或 THF 溶液通入干燥的 CO 气体，溶液颜色由橙黄色立即变成深红色。反应液置于室温下 2 h 结晶出单晶质量的深红色棱柱状晶体 5。

通入 CO 气体后溶液颜色由橙黄色立即变成深红色，可判断反应进行得很快。从结晶的速度可看出，该物质在甲苯与 THF 中溶解度都较低，结晶较容易；结晶收率在 55% 左右，收率不高的原因可能是前体 4 不是很纯。化合物 5 在正己烷、乙醚中溶解性很差，室温、回流几乎不溶。热稳定性较好(熔点：230 °C)；该物质对水汽和空气均很敏感，暴露在空气中逐渐变成黄色。

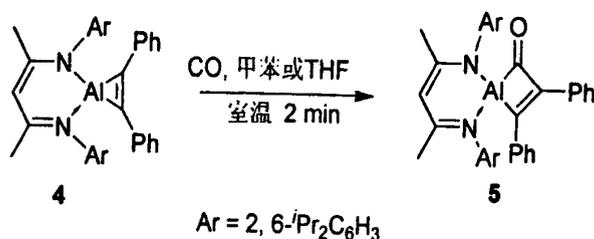


图2-2 化合物5的合成路线

Fig.2-2 Synthesis of Compound 5

我们推测反应机理如图 2-3 所示：

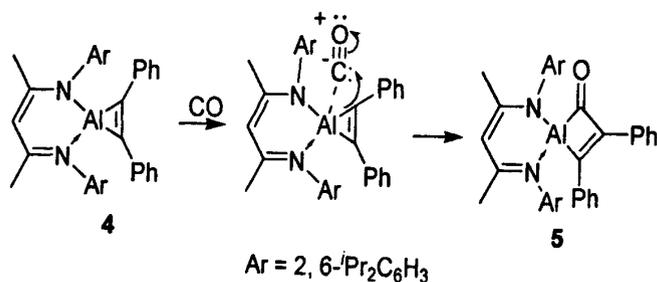


图2-3 生成化合物5的可能机理

Fig.2-3 Proposed Mechanism of the formation of Compound 5

表征

化合物 5 的元素分析数据表明, 测试值与理论值相差均在 0.3 % 之内。元素分析显示与推测的分子式相符。

化合物 5 的 ^1H NMR 见附图 1, 化合物 5 与 4 的核磁氢谱相比, 5 的 $\gamma\text{-H}$ ($\delta=5.31$ ppm) 比 4 的 $\gamma\text{-H}$ ($\delta=4.89$ ppm) 向低场移动了 0.42 ppm。HCMe₂ 的次甲基氢在 4 中是一组七重峰, 而在产物 5 中却是两组七重峰, 并且化学位移向高场移动了近 0.2 ppm, 原因可能是化合物 4 是对称的结构, 两组次甲基氢处于相同的化学环境, 而反应后的产物 5 改变了原来的对称结构, 由于空间使得两组次甲基氢化学环境改变而导致 H 环境的不同, 出现了两组七重峰。同样的原因导致两组 HCMe₂ 甲基峰出现, 其中一组向高场移动了 0.5 ppm。化合物 5 的 ^{13}C NMR 见附图 2。从化合物 5 的核磁碳谱图上观察不到明显的羰基碳的化学位移, 可能是由于羰基碳的低信号强度和在 C₆D₆ 中的低溶解度所致。我们在 600 MHz 的核磁共振仪上累积 4 个小时, 仍未能找到其信号。

我们对化合物 5 进行了红外光谱的分析, 从 5 的红外光谱显示在 1630 cm⁻¹ 处有明显的羰基吸收峰。从化合物 4 与 5 的红外光谱对比图(见附图 14)来看, 化合物 4 在对应位置处无吸收。

化合物的 EI-MS 质谱显示(见附图 19), 651(6%) 为 [(M+1)⁺] 峰, 429(100%) 为裂分后所对应的 [(HCMe(CN⁺Pr₂C₆H₃)₂Al)⁺] 峰, 178(50%) 为 [PhCCPh⁺] 峰。

晶体结构解析

化合物 5 的晶体参数见附表 1, 晶体结构见图 2-4。在表 2-1 中, 给出了化合物 5 的部分键长与键角。

从化合物 5 的晶体结构图可以看出, Al(1)、C(22)、C(23)和 C(28)构成的铝杂环丁烯酮四元环共处一平面上, 且同 C(22)相连的苯环共平面, 而与同 C(23)相连的苯环垂直。化合物 5 的分子结构关于 Al(1)、C(22)、C(23)和 C(28)所在平面对称, 配体的 C(14)和 O(1)原子均处于该平面内, 配体的其它部分对称的分布于该平面(对称面)两侧。键长 C(22)-C(16)(1.489(6)Å)比 C(23)-C(24)(1.450(6)Å)稍长。同时又因为与 C(22)相连的苯环的空间阻碍作用, 使得配体两芳基向两侧扭转。O(1)-C(28)的键长为 1.219(6)Å, 比通常醛酮的羰基 C=O 键(1.204 Å)略长。C(22)-C(23)的键长为 1.374(7)Å, 比典型的 C=C 双键地(1.34 Å)稍长, C(28)-C(23)的键长(1.527(6)Å)与普通的 C-C 单键(1.54Å)稍短。Al(1)-C(28), Al(1)-C(22)的键长(1.972(5)Å, 1.972(5)Å)与 sp² 杂化的 Al-C 键相符^[26]。

表 2-1 化合物 5 的部分键长和键角数据

Table.2-1 Selected bond lengths and angles of compound 5

键长(Å)		键角(°)	
Al(1)-N(1)	1.893(3)	N(1)-Al(1)-N(1A)	97.20(19)
Al(1)-N(1A)	1.893(3)	N(1)-Al(1)-C(22)	121.24(11)
Al(1)-C(22)	1.972(5)	N(1A)-Al(1)-C(22)	121.24(11)
Al(1)-C(28)	2.006(6)	N(1)-Al(1)-C(28)	123.59(12)
Al(1)-C(23)	2.479(5)	N(1A)-Al(1)-C(28)	123.59(12)
O(1)-C(28)	1.219(6)	C(22)-Al(1)-C(28)	71.6(2)
C(22)-C(23)	1.374(7)	C(23)-C(22)-Al(1)	93.9(3)
C(23)-C(28)	1.527(6)	C(16)-C(22)-Al(1)	139.0(4)
C(23)-C(24)	1.450(6)	C(22)-C(23)-C(28)	106.5(4)
C(16)-C(22)	1.489(6)	C(23)-C(28)-Al(1)	88.0(3)

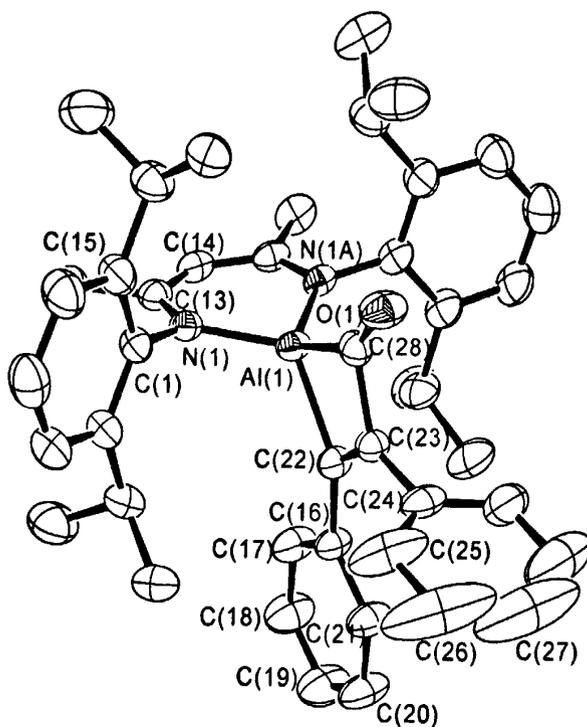


图 2-4 化合物 5 的分子结构(略去氢原子)

Fig.2-4 ORTEP drawing of compound 5 with 35% probability ellipsoids,

hydrogen atoms were omitted for clarity

3.3 化合物(LAl[OC(Ph)₂C(O)C₂Ph₂, L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2, 6-ⁱPr₂C₆H₃) 6)的合成与表征

合成

为了验证化合物 5 中与金属铝成键的端羰基的性质, 我们设计了通过化合物 5 与二苯甲酮的酮羰基进行的反应, 如图 2-5 所示。从该反应的产物 6 我们可以推测与金属铝成键的羰基具有酰基负离子的性质。

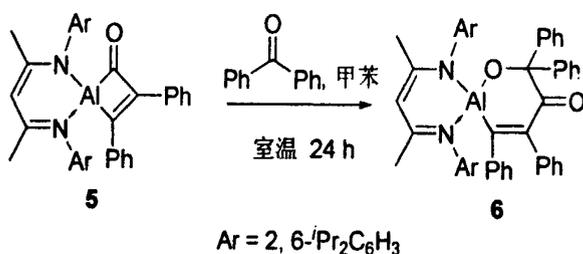


图 2-5 化合物 6 的合成路线

Fig.2-5 Synthesis of compound 6

将溶解二苯甲酮(0.092 g, 0.50 mmol)的甲苯溶液, 转移至含有化合物 5 (0.32 g, 0.5 mmol)的甲苯溶液中, 室温搅拌反应 24 小时, 溶液由橙红色变成亮黄色。减压除去溶剂得浅黄色晶体状物质, 加入体积比为 3:1 的正己烷与甲苯的混合溶剂 50 mL, 微热溶解。在室温下结晶得浅黄色晶体(0.35 g, 84%)。该反应可能的机理如图 2-6 所示。

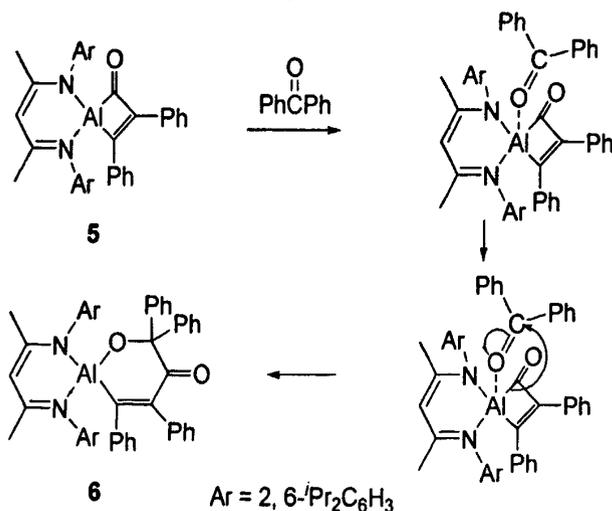


图 2-6 化合物 6 的可能形成机理

Fig.2-6 Proposed Mechanism of the formation of Compound 6

表征

化合物 6 的元素分析测试值与理论值相差均在 0.3 % 之内。从化合物 6 的红外光谱图(见附图 15)可看出, 在 1651 cm^{-1} 处有着明显的羰基特征吸收, 证明了羰基的存在。

我们对化合物进行了 EI-MS 质谱分析(见附图 20), 从图中可以看出峰的归属 $m/e(\%)$: 651(6) 峰为 $[(M+1)^+]$, 429(100) 为 $[(\text{H}\text{C}\text{M}\text{e}(\text{C}\text{N}^+\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Al})^+]$ 离子峰; 其它主要碎片峰如下: 607(42) $[(\text{M}-\text{CO}-\text{Me})^+]$, 444(25) $[(\text{M}-\text{PhC}=\text{C}(\text{CO})\text{Ph})^+]$, 178(50) $[\text{PhCCPh}^+]$ 。

从化合物 5 的核磁共振氢谱(见附图 3)可以看出化学位移处于 1.22、1.17、1.08、0.99 处的四个两重峰为化合物配体上的两个异丙基 $[\text{CH}(\text{Me})_2]$ 的甲基峰, 而次甲基化学位移是在 3.35, 3.20 处的组七重峰, 较化合物 5 相比较次甲基化学位移向低场移动了 0.2 ppm。在 $\delta = 1.55$ 的单峰对应为配体的两个甲基氢的峰, 在 $\delta = 5.19$ 处为配体的 γ -H。在低场 $\delta = 6.93-7.35$ 一组多重峰为苯环上 26 个氢对应的共振峰。对比化合物 6 与 5 的核磁图, 可以看出, 在低场处 6.9-7.3 处的苯环氢积分面积为 26 从而可以看出化合物 5 与二苯基酮是 1:1 反应的。而在其它化学位移处看不出与原料 5 有太大的变化。从碳谱图(见附图 4)可以看出, 11.6, 19.36, 24.0, 24.5, 24.6, 28.4 等高场处的峰为 $\text{H}\text{C}\text{M}\text{e}_2$ 和 Me 所产生的吸收峰。 $\delta = 99.5$ 处为 γ -C 所产生的吸收; 113.8, 127.7, 129.0, 144.6, 144.9, 146.2, 154.8 等为苯环碳所产生的吸收; $\delta = 202.1$ 处对应为羰基碳的吸收峰。

晶体结构分析

化合物 6 的晶体参数见附表 3, 晶体结构见图 2-7。表 2-2 给出了化合物 6 的部分键长与键角。

表 2-2 化合物 6 的部分键长和键角数据
Table.2-2 Selected bond lengths and angles of compound 6

键长(Å)		键角(°)	
Al(1)-O(2)	1.712(2)	C(43)-C(24)-C(37)	112.1(2)
Al(1)-N(2)	1.888(2)	C(26)-C(52)-C(27)	123.0(3)
Al(1)-N(1)	1.894(3)	N(2)-Al(1)-N(1)	97.29(11)
Al(1)-C(52)	1.984(3)	O(2)-Al(1)-C(52)	103.87(12)
C(24)-O(2)	1.397(4)	C(52)-C(26)-C(25)	123.9(3)
C(24)-C(25)	1.567(4)	C(26)-C(25)-C(24)	124.1(3)

C(25)-C(26)	1.499(4)	C(26)-C(52)-Al(1)	116.9(2)
C(26)-C(52)	1.358(4)	O(2)-C(24)-C(25)	112.9(2)
C(25)-O(1)	1.218(4)	C(52)-C(26)-C(31)	125.5(3)

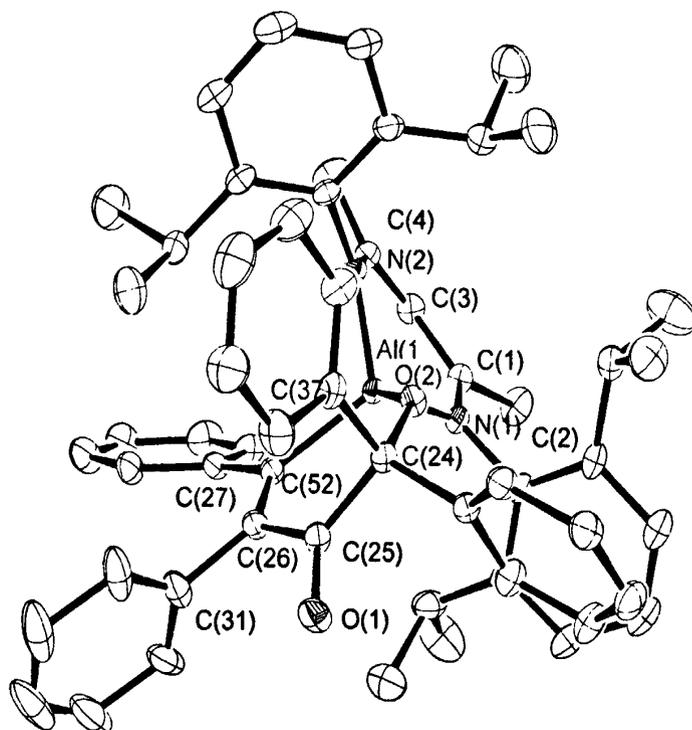


图 2-7 化合物 6 的分子结构(略去氢原子)

Fig.2-7 ORTEP drawing of compound 6 with 25% probability ellipsoids,
hydrogen atoms were omitted for clarity

从化合物 6 的单晶衍射图，可以看出金属中心铝链接着两个六元环 Al(1)N(1)C(1)C(3)C(4)N(2) 和 Al(1)O(2)C(24)C(25)C(26)C(52)，金属铝处于由 N(1)N(2)O(2)C(52)构成的四面体内；因空间位阻的原因，与 C(52)，C(26)相链接的苯环所在平面与化合物 5 中对应的苯环相比都发生了偏转；与 C(24)链接的两个苯环所在平面相互接近垂直。O(1)-C25 键长为 1.218(4)Å，可看出是明显碳氧双键，C(26)-C(52) 键长为 1.358(4)Å，比典型的 C=C 双键(1.34 Å)略长。羰基相连的两个碳碳单键 C(26)-C(25)键长(1.499(4)Å)与 C(24)-C(25)键长 1.567(4)Å相比较可看出，前者并不是典型单键，而是介于单键与双键之间，这是因为前者处于 β 位苯环取代的 α, β-不饱和酮的超共轭体系内使得其键长比典型的单键要短些。因含有羰基的杂环的扩大，使

得构成羰基的三个碳原子形成的键角由原来的 $88.0(3)^\circ$ 变成 $124.1(3)^\circ$ 。

3.4 化合物(LAl[OSiMe₃][C₃(Ph)₂CN], L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2, 6-ⁱPr₂C₆H₃) 7)的合成与表征

Me₃SiCN 与醛酮反应生成的氰醇是一个很好的反应中间体,可以用于合成 α -羟基酸、 α -羟基醛、1, 2-二醇以及 α -氨基醇类化合物^[36 ~ 40]; Me₃SiCN 与氮丙啶、酰基氮啶类物质反应再经过水解,可生成天然产物及合成药物中极其有用的中间体— β -氨基酸。而与环氧类化合物反应可得到 β -羟基酸、 β -羟基醛、 β -氨基醇类化合物,这类化合物在药物合成中是很有用的中间体^[41]。

合成

化合物 7 的合成路线见图 2-8。在 -78°C 下,用注射器向化合物 4 的甲苯溶液中加入过量的三甲基氰硅烷,搅拌反应。温度渐渐恢复至室温,继续搅拌反应 24 h,最终颜色由深红色转变成淡黄色。减压下抽干,用正己烷/甲苯 (体积比为 3:1)混合溶剂提取。提取液在室温下结晶得无色晶体。本反应收率达 80%,在 206°C 时分解。

开始进行该反应时是在室温条件下进行的,发现刚加入三甲基氰硅烷后,溶液颜色由深红色立刻转变成淡黄色(或淡绿色)。反应结束后,下面有少许不溶性物质。减压下抽干后,用正己烷/甲苯 (3:1)混合溶剂提取、过滤,滤液存放于室温、 0°C 均不结晶。根据上述实验现象可以发现反应很为迅速,同时又不好结晶。因此我们改变实验反应温度至 -78°C 下进行,反应液的颜色变化较为缓慢。反应液减压处理后用正己烷/甲苯 (3:1)混合溶剂提取存于室温即结晶得无色的单晶质量的晶体。化合物 7 在正己烷溶解度较低,在甲苯中溶解度很好;其热稳定性较好(在 203°C 分解);该物质对水、氧气均很敏感。

推测本反应可能有两种结构:一种可能是 Me₃SiCN 的 CN 进攻酮羰基反应生成如图 2-8 所示的化合物 I; 别一种可能是 Me₃SiCN 的氰基上配位能力较强的 N 先与 Al 成键,而羰基负离子再进攻氰基碳反应生成化合物 II。但是从 X-Ray 检测的单晶结构来看,得到的却是取代的含有环丙烯结构的化合物 7, 各类表征也验证了这一结构。

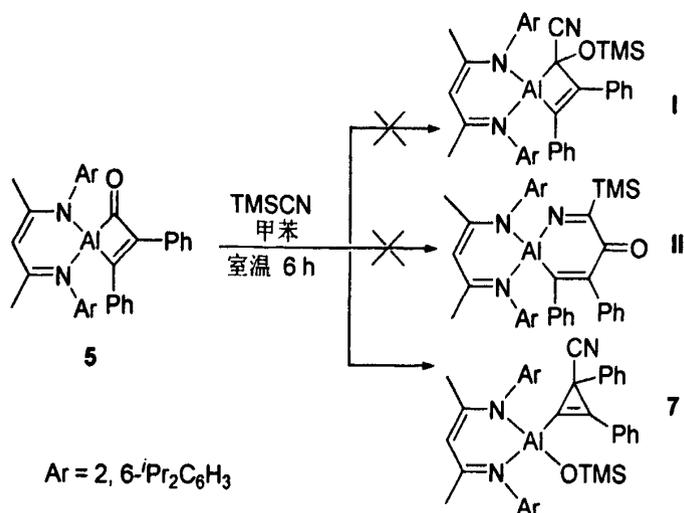


图 2-8 化合物 7 的合成路线

Fig. 2-8 Synthesis of compound 7

该反应机理可能是按照如下图 2-9 进行的。

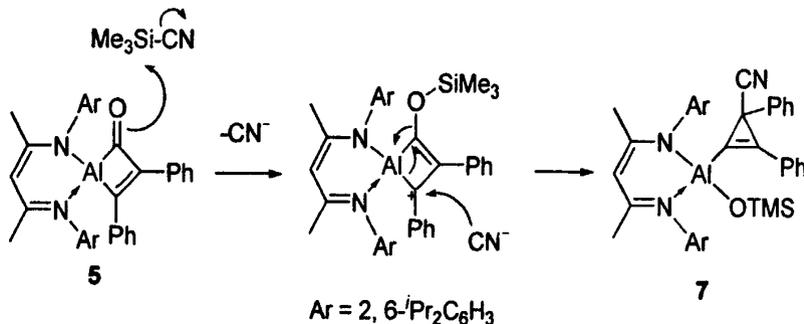


图 2-9 化合物 7 的可能机理

Fig. 2-9 Proposed Mechanism of the formation of Compound 7

表征

我们对化合物 7 进行了 IR、¹H NMR、¹³C NMR、EI-MS 和 X-Ray 单晶衍射分析。对化合物 7 进行了 X-射线单晶衍射分析。化合物 7 的元素分析数据表明，测试值与理论值相差均在 0.3% 之内。元素分析显示与推测的结构相符。

化合物 7 的红外光谱显示在 2206 cm⁻¹ 处有明显的氰基(CN)吸收峰，见附图 16。从化合物 7 与 5 的红外光谱对比图可以看出 7 有明显的氰基(CN)吸收峰而无羰基吸收峰。

化合物 7 的质谱(EI-MS)表征见附图 21，从图中我们可以看出分子在 749(9%)处的离子峰[M⁺]; 734(12%)为失去甲基后对应的碎片峰 [(M-Me)⁺]; 丰度 100% 的 533

峰为碎片 $[(M-\text{PhC}(\text{CO})\text{CPh}^+)]$ 形成; 216 (56) 为 $[\text{PhC}(\text{CO})\text{CPh}^+]$ 碎片。质谱分析数据与化合物 7 的结构相符。

化合物 7 的核磁共振氢谱、碳谱分别见附图 5 和 6。核磁氢谱中, 在高场 -0.17 处单峰为 Me_3Si -的三个甲基氢的归属, 这是因为 Me_3Si -与金属中心铝成键而受到铝的影响, 从而使得其化学位移向高场移动。在 $\delta = 0.56$ 处积分面积 3 为配体一个甲基峰, 在 2.01 处也是配体一甲基的峰。 $\delta = 2.35$ 和 3.23、3.33 处七重峰是配体上异丙基的 CH 的吸收峰。 $\delta = 5.49$ 处为配体的 γ -H, $\delta = 6.90$ -7.50 的多重峰为苯环上的氢。核磁碳谱中的 $\delta = 2.25$ 为 Me_3Si -所产生的吸收峰, 100.39 处为 γ -C 的吸收峰; 124.4, 124.9, 125.2, 126.3, 128.8, 129.2, 129.6, 140.0, 142.6, 143.4, 145.0, 145.8 为苯环碳的对应峰; $\delta = 171.9$ 处为羰基碳的吸收峰; 174.4 处为环丙烯上与金属铝相连的碳的吸收峰。

晶体结构分析

化合物 7 的晶体参数见附表 3, 晶体结构见图 2-10。表 2-3 给出了化合物 7 的部分键长与键角。

表 2-3 化合物 7 的部分键长和键角数据
Table.2-3 Selected bond lengths and angles of compound 7

键长(Å)		键角(°)	
Al(1)-O(1)	1.6780(11)	O(1)-Al(1)-C(6)	111.22(7)
Al(1)-C(6)	1.9710(16)	Si(1)-O(1)-Al(1)	166.03(9)
C(6)-C(7)	1.307(2)	C(7)-C(6)-C(8)	61.05(11)
C(6)-C(8)	1.588(2)	C(6)-C(7)-C(8)	68.82(11)
C(7)-C(16)	1.452(2)	C(7)-C(8)-C(6)	50.13(10)
C(7)-C(8)	1.490(2)	C(10)-C(8)-C(6)	121.85(13)
C(8)-C(9)	1.453(3)	N(3)-C(9)-C(8)	177.5(2)
C(8)-C(10)	1.495(2)	C(9)-C(8)-C(10)	112.69(15)
C(9)-N(3)	1.145(3)	C(6)-C(7)-C(16)	148.68(17)
O(1)-Si(1)	1.6145(12)	C(15)-C(10)-C(11)	117.93(18)

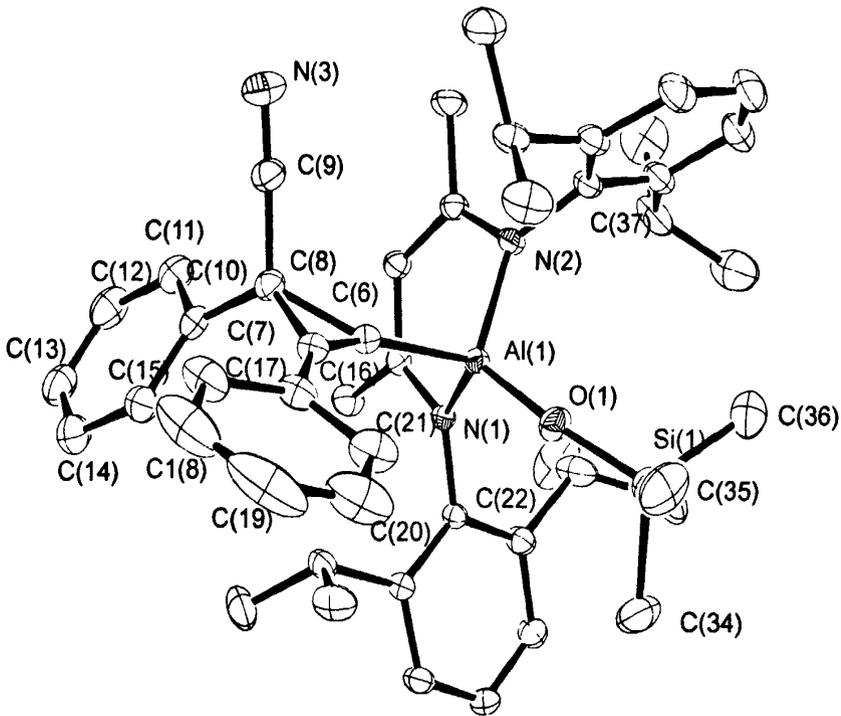


图 2-10 化合物 7 的分子结构(略去氢原子)

Fig.2-10 ORTEP drawing compound 7 with 25% probability ellipsoids.

Hydrogen atoms were omitted for clarity

为了更加准确的表征该化合物，我们对该化合物进行了 X-Ray 晶体衍射分析，从单晶结构图我们可以看出，该化合物含有一个取代的环丙烯结构。由 C(6)C(7)C(8)构成的环丙烯三元环所在平面与 C(7)相链接的苯环所在平面几乎同处一个平面。C(6)-C(7)键长为 $1.307(2)\text{\AA}$ ，比典型的碳碳双键(134\AA)要短些，而 C(7)-C(8)键长为 $1.490(2)\text{\AA}$ 要比典型的碳碳单键(154\AA)稍短；C(8)-C(9)键长为 $1.453(3)\text{\AA}$ ，因其另一端有氰基存在。由于共轭的原因，使得 C(7)-C(16)键长($1.452(2)\text{\AA}$)介于碳碳单双键之间。N(3)-C(9)-C(8)的键角为 $177.5(2)^\circ$ ，接近于直线型 180° 。

3.5 化合物(LAl[XC(O)C₂Ph₂], L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) 8, 9)的合成与表征

合成

化合物 8、9 的合成路线如下图 2-11 所示。在室温下,向含有化合物 5 的甲苯溶液中充入干燥纯净的氧气,溶液颜色由深红色立即变成亮黄色,再继续通氧气 1 分钟然后室温搅拌反应 6 h。减压下抽干得黄色固体,加入正己烷/甲苯(2:1)混合溶剂提取,存于 0 °C 结晶得黄色针状晶体。化合物 8 收率达 75%,在室温下稳定,对水、空气敏感。我们为了得到单晶质量的晶体,尝试了用正己烷、甲苯、四氢呋喃以及正己烷的不同比例的混合溶剂均得不到好的晶体。

室温下,向含有化合物 5 的甲苯溶液中,加入等物质量的硫粉,或将等物质量的硫粉的甲苯悬浮液转移到含有化合物 5 的甲苯溶液中,室温搅拌 72 h,最终溶液颜色由深红色逐渐变成黄色。减压抽干得浅黄色固体,用正己烷/甲苯(2:1)混合液提取,提取液存放于 -30 °C,得规则的黄色晶体。该反应收率只有 50%左右。化合物 9 在室温下稳定,160 °C 时分解,对水、空气等敏感。

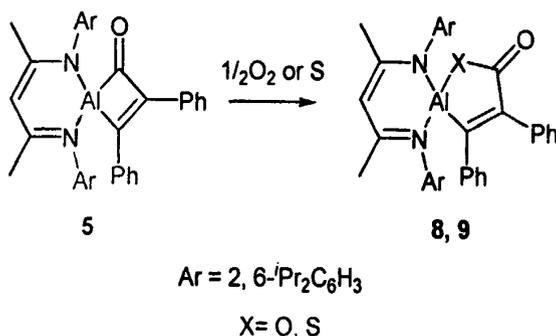


图 2-11 化合物 8、9 的合成路线

Fig.2-11 Synthesis of compounds 8 and 9

表征

对化合物 8 进行了核磁共振分析;对化合物 9 进行了核磁共振分析、质谱(EI-MS)分析。

为了更进一步对化合物 9 进行结构分析,我们对化合物 9 进行了质谱(EI-MS)分析,见附图 21。从谱图上可以清楚的看出有一个丰度为 5%, *m/e* 为 683 的峰为分子离子峰;100%丰度的为(M-Me)⁺;429(20%)对应为碎片[(HCMe(CNⁱPr₂C₆H₃)₂Al)⁺],178(50%)对应为碎片 [PhCCPh⁺]。

我们对化合物 8 进行了核磁共振氢谱分析(见附图 7), 从谱图中我们可以清楚的看到在化学位移 $\delta = 0.94$ 、 1.07 与 1.43 的三处双峰均为配体芳基的异丙基甲基对应吸收峰, 它们的积分面积分别为 12、6 与 6。化学位移在 1.48 处的尖锐的单峰为配体的两个 β -Me 所产生的吸收峰。在化学位移 2.98 - 3.05 与 3.48 - 3.55 两组七重峰, 从偶合常数的计算可知道是异丙基的 CH 与异丙基的两个 Me 相偶合而产生的峰。

化合物 9 的核磁共振氢谱分析见附图 8, 从谱图中我们可以看出在化学位移 $\delta = 0.94$ 、 1.02 、 1.15 与 1.48 等四处的双峰均为配体芳基的异丙基上甲基所对应的吸收峰; 化学位移 1.50 处的尖锐单峰为配体的两个 β -Me 所产生的吸收峰。在化学位移 2.99 - 3.10 与 3.38 - 3.44 两组偶合常数为 $J = 6.6$ Hz 的七重峰是配体芳基的异丙基上 CH 对应的共振吸收峰。 5.15 处为配体的 γ -H。

3.6 化合物(LAl[N=CPhC(O)C₂Ph₂], L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2, 6-ⁱPr₂C₆H₃) 10)的合成与表征

合成

化合物 10 的合成路线见图 2-12。在室温下, 用注射器向化合物 5 的甲苯溶液中加入过量干燥的苯甲腈, 搅拌反应 24 h, 最终颜色由深红色转变成橙黄色。减压下抽干, 用正己烷/甲苯(1:1)混合溶剂提取。提取液在 0 °C 结晶得黄色针状晶体, 收率达 80%。

本反应产物的结晶很不好控制, 经过反复试验用正己烷、甲苯以及正己烷与甲苯不同比例的混合溶剂来控制结晶, 但最终均没有得到 X-Ray 质量的晶体。该化合物熔点为 230 - 232 °C。对水、空气均敏感。

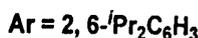
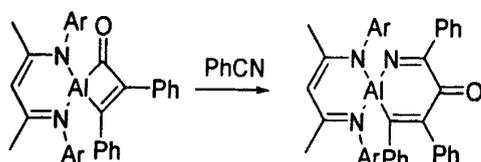


图 2-12 化合物 10 的合成路线

Fig.2-12 Synthesis of compound 10

本反应的形成机理与化合物 6 的形成机理类似。即苯甲腈的氰基氮原子与铝发生配位的同时化合物 5 的酰基与金属中心铝发生断裂进攻氰基碳原子, 进而得到化合物

10。

表征

化合物 10 的核磁共振氢谱见附图 9, 从核磁共振氢谱图上可以看出在 $\delta=0.99$ 处积分面积为 12 的配体的两组异丙基上四个甲基所产生的吸收峰, 同样在 $\delta=1.12$ 处也是一组异丙基上两个甲基所产生的吸收峰。而在化学位移 $\delta=1.48$ 处积分面积为 12 的是配体 β -Me 与一组异丙基上两个甲基所产生的吸收峰, 它们产生了化学位移相近, 导致峰发生重叠。在 $\delta=3.06$ 、 3.56 处两个七重峰为配体芳基上异丙基的 CH 与 Me 发生偶合得到的, 因配体上两芳基上异丙基处于不同的化学环境从而使它们的化学位移有差异。化学位移 5.22 处为 γ -H 所产生的吸收峰。

化合物 10 核磁共振碳谱见附图 10, 从核磁共振碳谱图上可清楚的看出在化学位移 23.8, 24.5, 24.9, 28.3 对应为 $\text{H}\text{C}\text{M}\text{e}_2$ 和 Me 碳所对应的吸收峰, 化学位移为 100.0 处为 $\text{O}\text{C}\text{P}\text{h}_2$ 碳所对应的吸收峰; 111.5 处为 γ -C 产生的吸收峰; 化学位移在 162.8、172.7 分别对应为 $\text{P}\text{h}\text{C}=\text{N}$ 与 CO 碳对应的吸收峰。

3.7 化合物(2-N,N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇-烷基铝 11、12 的合成与表征

含有 N, O 原子的配体及其配合物研究很为广泛。如 β -酮亚胺类配体、水杨醛亚胺类配体如图 2-13 所示, 近年来关于这类配体及配合物的研究是一个非常引人关注的热点^[42-46]。

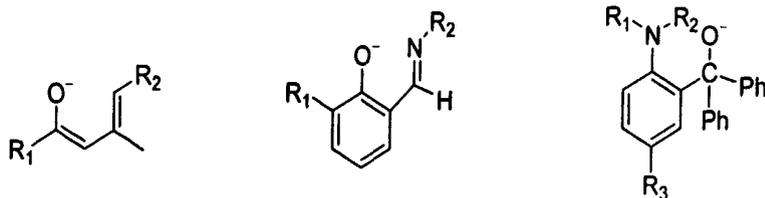


图 2-13 几类含 N, O 原子的配体

Fig.2-13 Containing N, O Ligands

这类配体的金属配合物, 在诸多领域都有着不同程度的应用研究。因其具有一定的催化活性而被用于催化领域的研究, 如用于二聚乳酸(丙交酯, Lactide)、己内酯等开环聚合的催化剂以及用于催化不同碳数内酯开环共聚的研究, 并取得了很好的研究成果^[47, 48]。而利用其生物活性, 应用于生物、医学等领域中作为抗菌剂、抑酶剂、

抗菌消炎、抗癌药物等。铝的配合物由于对催化烯烃、环氧化物、乳酸及内酯有着较高的催化性能^[49~51]以及低毒性能，因此目前对铝的配合物的研究比较广泛。

合成

化合物 11、12 的合成路线如图 2-14 所示。

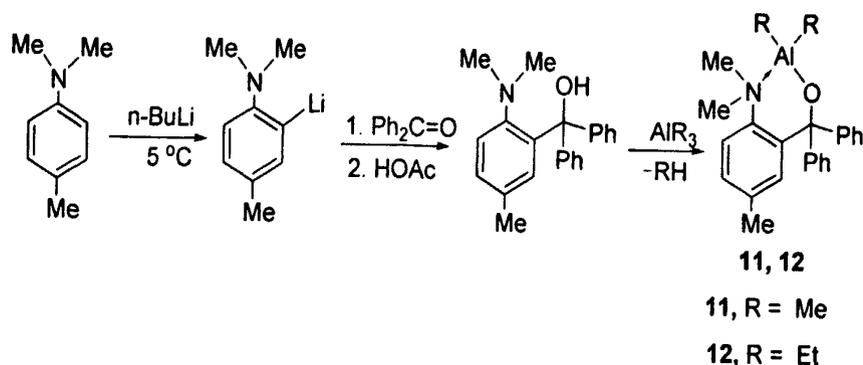


图2-14 化合物11、12的合成路线

Fig.2-14 Synthesis of compounds 11 and 12

向含有配体的甲苯或正己烷溶液中，用注射器向其中加入 R_3Al ($R = Me, Et$) 的正己烷溶液，加热回流反应 1.5 h 或室温搅拌反应 6 h。减压下抽干得白色晶体状物质。用正己烷提取后于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶得无色晶体。两者的反应收率回流条件下都达 90% 以上，室温反应收率也接近 90%。

化合物 11、12 在正己烷、甲苯中溶解性都很好。化合物 11、12 常温下很稳定，化合物 11 的熔点为 $182\text{-}184\text{ }^\circ\text{C}$ ，化合物 12 的熔点为 $184\text{-}186\text{ }^\circ\text{C}$ 。两者对水、氧气均敏感。

后来对化合物 11、12 进行了碘取代甲基反应，最终的反应液经过相关程序处理后没有得到很好的结果。

我们还对化合物 11、12 分别在甲苯、THF 及二氯甲烷中，室温与回流条件下进行催化己内酯的开环聚合的初步研究，发现化合物 11、12 对己内酯开环聚合有一定的催化性能。在二氯甲烷中催化活性较高些，在甲苯与 THF 中较低；同时发现在回流条件下比室温时催化活性要高些。

表征

从化合物 11、12 元素分析的结果来看测量值与计算值之间的误差均在 0.3% 以内。

与化合物的预测结构相符。从化合物 11、12 与其相应配体的红外光谱(见附图 17、18)对比可看出,在配体的谱图中 3425 cm^{-1} 处有明显的宽而强的羟基吸收峰,而与烷基铝反应后生成化合物 11、12 的红外光谱图中对应位置的羟基吸收峰消失,证明了羟基氢的消失,即羟基氢与烷基铝的一个烷基生成相应的烷烃气体逸去。

化合物 11 核磁氢谱见附图 11 所示,在高场化学位移 $\delta = -0.18$ 处有一积分面积为 6 的单峰,对应为铝上面的两个甲基所产生的峰。化学位移在 2.05 处单峰为苯环上的甲基所产生对应的峰,2.33 处的单峰对应为 NMe_2 的两个甲基氢的归属;6.87-7.87 处多重峰为苯环氢的吸收峰。证实了推测的结构。

化合物 12 核磁共振氢谱、碳谱分别见附表 12、13。在化学位移 $\delta = -0.02$, 1.12 处的四重峰、三重峰对应为铝上面的乙基上 CH_2 、 Me 的归属;2.28 单峰为芳甲基的对应峰;在化学位移 2.71 处为 NMe_2 两个甲基氢的归属;6.77-7.37 的多重峰为苯环上的氢对应峰。核磁共振碳谱对应峰归属如下: ^{13}C NMR (300.13 MHz, CDCl_3): -1.1 ($-\text{CH}_2$); 9.63 (Me); 21.1 (Ar-Me); 47.3 (N-Me_2); 83.4 ($\text{Ar}_3\text{-C-O}$); 119.4, 126.5, 127.6, 128.1, 134.5, 135.6, 142.6, 143.6, 150.9 (Ph)。由于乙基与金属中心相连使得乙基的 CH_2 的化学位移向高场移动。在 77.2 处的三重峰为溶剂氘代氯仿的峰。

第四章 总结

本文以 $\text{LAl}[\eta^2\text{-(CPh)}_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **4**) 为前体, 合成了含有端酰基负离子的铝杂环丁烯酮化合物 $\text{LAl}[\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **5**)。

对化合物 **5** 的端酰基进行了反应研究: 在室温下与 Ph_2CO 反应生成化合物 $\text{LAl}[\text{OC}(\text{Ph})_2\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **6**), 可证明 **5** 的端酰基可以对酮羰基发生亲核反应, 从而可证明该酰基具有酰基负离子的性质; 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下与 Me_3SiCN 反应生成含有环丙烯结构的化合物 $\text{LAl}[\text{OSiMe}_3][\text{C}_3(\text{Ph})_2\text{CN}]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **7**); 在室温条件下与 PhCN 反应生成了化合物 $\text{LAl}[\text{N}=\text{CPhC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}(\text{CMeNAr})_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **8**), 也可以说明 **5** 的端酰基对氰基也有亲核性; 以及与 O_2 , S 单质发生环扩张的插入反应分别生成了化合物 $\text{LAl}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **9**); $\text{LAl}[\text{SC}(\text{O})\text{C}_2\text{Ph}_2]$, ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **10**)。

本文还通过以(2-N, N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇作为配体, 与烷基铝进行了反应, 得到了相应的(2-N, N-二甲基氨基-5-甲基苯基)二苯甲醇-烷基铝的配合物 **11** 与 **12**。

参考文献

- [1] Hassner A, Lokanatha R. The benzoin and related acyl anion equivalent reactions [M]. *Comp Org Synth*, 8: 542-577
- [2] Bertelo C A, Schwartz J. Hydrozirconation. II. Oxidative homologation of olefins via carbon monoxide insertion into the carbon-zirconium bond [J]. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 228-230
- [3] Hanzawa Y, Tabuchi N, Saito K, et al. Acylzirconocene chloride as an "unmasked" acyl anion: Enantioselective 1,2-addition to α , β -unsaturated ketone derivatives [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 2395-2398
- [4] Hanzawa Y, Tabuchi N, Taguchi T. Palladium-catalyzed reactions of acylzirconocene chloride with organic halides [J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39: 6249-6252
- [5] Hanzawa Y, Tabuchi N, Taguchi T. Palladium catalyzed acylation reactions of α , β -unsaturated ketones with acylzirconocene chloride: remarkable control of 1, 2- and 1, 4-selectivity by the catalyst [J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39: 8141-8144
- [6] Harada S, Taguchi T, Hanzawa Y, et al. Acylzirconocene chloride as an "unmasked" acyl anion [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 1969-1971
- [7] Soderquist J A, Hassner A. Unsaturated acyl derivatives of silicon, germanium, and tin from metalated enol ethers [J]. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 1577-1583
- [8] Soderquist J A, Hsu G J. Pure, unsolvated (*a*-methoxyvinyl)lithium and related acyl anion equivalents via the transmetalation of organotin compounds [J]. *Organometallics*, 1982, 1: 830-833
- [9] Kruthof K J-H, Schmitz R F, Klumpp G W. Synthesis of silyl, germyl, and stannyl alkynyl ketones from 2-lithio-2- (trimethylsilylethynyl) -1,3-dioxan [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1983, 2: 239-239
- [10] Verlhac J B, Chanson E, Quintard J P. A versatile access to unsymmetrical and symmetrical α -diketones via organotin reagents [J]. *Tetrahedron Lett*, 1985, 26: 6075-6078
- [11] Kosugi M, Naka H, Migita T. Palladium catalyzed reaction of acyltins with organic halides [J]. *Chem Lett*, 1987, 1371-1372
- [12] Mason M R, Song B X, Kirschbaum K. Remarkable room-temperature insertion of carbon monoxide into an aluminum-carbon bond of tri-*tert*-butylaluminum [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 11812-11813
- [13] Li X, Ni C, Cui C, et al. Formation of aluminacyclobutenes via carbon monoxide and isocyanide insertion [J]. *Chem Commun*, 2006, 16: 1763-1765
- [14] Stork G, Maldonado L. Anions of protected cyanohydrins as acyl carbanion equivalents and their use in a new synthesis of ketones [J]. *J Am Chem Soc*, 1971, 93: 5286-5287
- [15] Stork G, Maldonado L. Conjugate addition of acyl carbanion equivalents via the protected cyanohydrin method [J]. *J Am Chem Soc*, 1974, 96: 5272-5274
- [16] Hertenstein U, Hunig S. Nucleophile acylierung mit verkappten acyl-anionen IV; α , β -ungesättigte acyl-anionen [J]. *Synthesis*, 1976, 416-417
- [17] Hunig S, Wehner G. Trimethylsilylcyanid als umpolungsreagens, II. nucleophile acylierung von aldehyden und ketonen unter anionischer 1,4-O,O-silylgruppenwanderung [J]. *Chem Ber*, 1979, 112: 2062-2067

- [18] Jacobson R M, Lahm G P, Clader J W. Three-carbon annelations. Regiocontrolled reactivity of trimethylsilyl- and ethoxyethyl-protected cyanohydrins. Versatile homoenolate and acyl anion equivalents [J]. *J Org Chem*, 1980, 45: 395-405
- [19] Albright J D. Reactions of acyl anion equivalents derived from cyanohydrins, protected cyanohydrins and α -dialkylaminonitriles [J]. *Tetrahedron*, 1983, 39: 3207-3233
- [20] Grobel B T, Seebach D. Umpolung of the reactivity of carbonyl compounds through sulfur-containing reagents [J]. *Synthesis*, 1977, 357-402
- [21] Davey A E, Taylor R J. A novel 1,3-dithiane-based cyclopenta-annellation procedure: synthesis of the rocaglamide skeleton [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1987, 25-27
- [22] Lever O W. New horizons in carbonyl chemistry: reagents for nucleophilic acylation [J]. *Tetrahedron*, 1976, 32: 1943-1971
- [23] Cui C, Roesky H W, Schmidt, et al. Synthesis and structure of a monomeric aluminum(I) compound [$\{HC(CMeNAr)_2\}Al$] [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000 39: 4274-4276
- [24] Cui C, Roesky H W, Schmidt H G, et al. $[HC\{(CMe)(NAr)\}_2Al\{(NSiMe_3)_2N_2\}]$ (Ar = 2,6- $Pr_2C_6H_3$): The first five-membered AlN_4 ring system [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 4531-4533
- [25] Zhu H, Chai J, Roesky H W, et al. Reactions of the aluminum(I) monomer LAl [$L=HC\{(CMe)(NAr)\}_2$; Ar = 2,6- $Pr_2C_6H_3$] with imidazol-2-ylidene and diphenyldi-azomethane. A hydrogen transfer from the L ligand to the central aluminum atom and formation of the diiminylaluminum compound $LAl(N=CPh_2)_2$ [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 20: 4046-4051
- [26] Peng Y, Fan H, Roesky H W, et al. [$\{HC(CMeNAr)_2\}_2Al_2P_4$] (Ar = 2,6- $Pr_2C_6H_3$): A reduction to a formal $\{P_4\}^4$ charged species [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3443-3445
- [27] Peng Y, Fan H, Roesky H W, et al. $[LAl(m-S_3)_2AlL]$: A homobimetallic derivative of the sulfur crown S_8 [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 6190-6192
- [28] Zhu H, Chai J, Roesky H W, et al. The selective preparation of an aluminum oxide and its isomeric C-H-activated hydroxide [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10170-10171
- [29] Zhu H, Chai J, Roesky H W, et al. Two types of intramolecular addition of an Al-N multiple-bonded monomer $LAlNAr'$ arising from the reaction of LAl with N_3Ar' ($L = HC\{(CMe)(NAr)\}_2$, $Ar' = 2,6-Ar_2C_6H_3$, Ar = 2,6- $Pr_2C_6H_3$) [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9472-9473
- [30] Zhu H, Chai J, Roesky H W, et al. A stable aluminacyclopentene $LAl(\eta^2-C_2H_2)$ and its end-on azide insertion to an aluminaazacyclobutene [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5090 - 5093
- [31] Cui C, Kopke S, Roesky H W. Facile synthesis of cyclopropene analogues of aluminum and an aluminum pinacolate, and the reactivity of $LAl[\eta^2-C_2(SiMe_3)_2]$ toward unsaturated molecules ($L = HC\{(CMe)(NAr)\}_2$, Ar = 2,6- $i-Pr_2C_6H_3$) [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9091-9093
- [32] Li X, Song H, Cui C, et al. C-H-Activated aluminum hydroxide via molecular oxygen [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45: 1912-1914
- [33] Zhu H, Chai J, Roesky H W, et al. A seven-membered aluminum sulfur allenyl heterocycle arising from the conversion of an aluminacyclopentene with CS_2 [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10194-10195

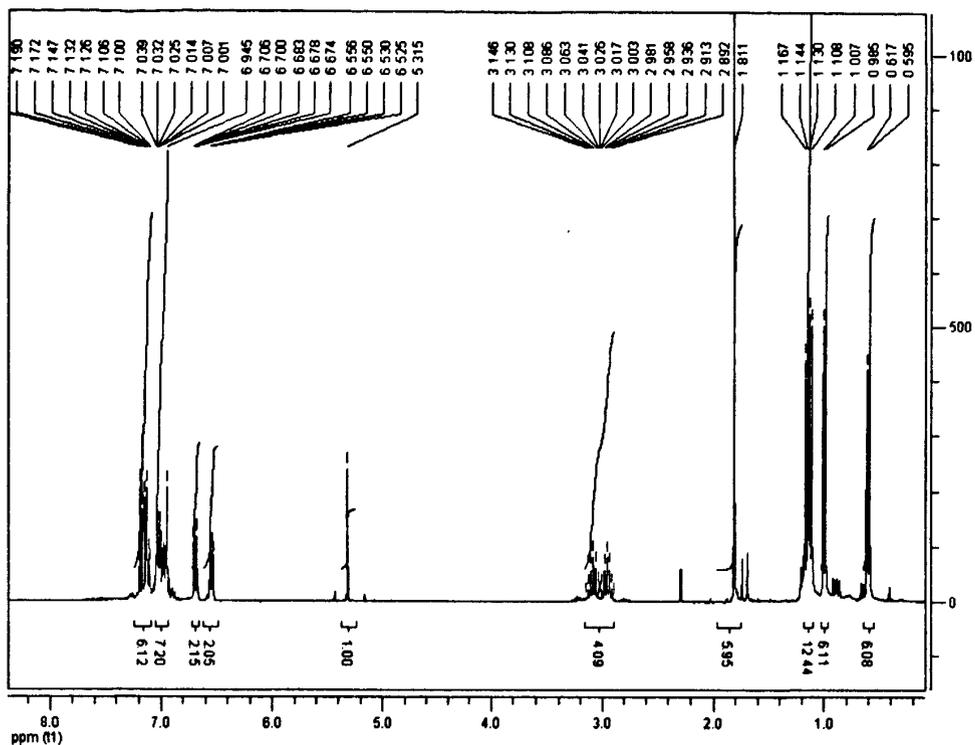
- [34] Li X, Duan L, Haibin, Cui C, et al. Facile generation of aluminum 1,2-dihydro-pyridyl and hydroxyl derivatives from an aluminum cyclopropene analogue [J]. *Organometallics*, 2006, 25: 5665-5667
- [35] Bourget M L, Lappert M F, Severn J R. The chemistry of β -diketiminatometal complexes [J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 3031-3065
- [36] Song J, Gallou F, Reeves J T, et al. Activation of TMSCN by N-heterocyclic carbenes for facile cyanosilylation of carbonyl compounds [J]. *J Org Chem*, 2006, 71: 1273-1276
- [37] Groger H. Catalytic enantioselective strecker reactions and analogous syntheses [J]. *Chem Rev*, 2003; 103: 2795-2828
- [38] Kobayashi S, Ishitani H. Catalytic enantioselective addition to imines [J]. *Chem Rev*, 1999, 99: 1069-1094
- [39] Grunewald G L, Brouillette W J, Finney J A. Synthesis of α -hydroxyamides via the cyanosilylation of aromatic ketones [J]. *Tetrahedron Lett*, 1980, 21: 1219-1220
- [40] Horiie T, Inoue M, Shiahayama Y, et al. Cyanotrimethylsilane as a versatile reagent for introducing cyanide functionality [J]. *Tetrahedron*, 1983, 39: 967-670
- [41] Schaus S E, Jacobsen E N. Asymmetric ring opening of meso epoxides with TMSCN catalyzed by (pybox) lanthanide complexes [J]. *Org Lett*, 2000, 2: 1001-1004
- [42] Schuetz S, Silvermail C, Incarvito C D, et al. Mononuclear, five-coordinate lanthanide amido and aryloxide complexes bearing tetradentate (N_2O_2) schiff bases [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 6203-6214
- [43] Hsu S, Chang J, Lai C, et al. Terminal titanium-ligand multiple bonds: cleavages of C=O and C=S double bonds with Ti imido complexes [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 6786-6792
- [44] Li X, Dai K, Ye W, et al. New titanium complexes with two β -enaminoketonato chelate ligands: syntheses, structures, and olefin polymerization activities [J]. *Organometallics*, 2004, 23: 1223-1230
- [45] He X, Yao Y, Luo X, et al. Nickel (II) Complexes bearing N,O-chelate ligands: synthesis, solid-structure characterization, and reactivity toward the polymerization of polar monomer [J]. *Organometallics*, 2003, 22: 4952-4957
- [46] Yu R, Hung C, Huang J, et al. Four- and five-coordinate aluminum ketimate complexes: synthesis, characterization, and ring-opening polymerization [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41: 6450-6455
- [47] Nimitsirawat N, Marshall E L, Gibson V C. Unprecedented reversible migration of amide to schiff base ligands [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13598-13599
- [48] Hormnirun P, Marshall E L, Gibson V C. Remarkable stereocontrol in the polymerization of racemic lactide using aluminum initiators supported by tetradentate aminophenoxide ligands [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2688-2689
- [49] Kim K C, Reed C A, Long G. S, et al. Et_2Al^+ aluminum ion-like chemistry: synthesis and reactivity toward alkenes and alkene oxides [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7662-7663
- [50] Doherty S, Errington R J, Housley N, Clegg W. Dimeric aluminum chloride complexes of N-Alkoxyalkyl- β -ketoimines: activation with propylene oxide to form efficient lactide polymerization catalysts [J]. *Organometallics*, 2004, 23: 2382-2388
- [51] Chakraborty D, Chen E. Neutral, three-coordinate, chelating diamide aluminum

complexes: catalysts/initiators for synthesis of telechelic oligomers and high polymers [J].
Organometallics, 2002, 21: 1438-1442

附录 I

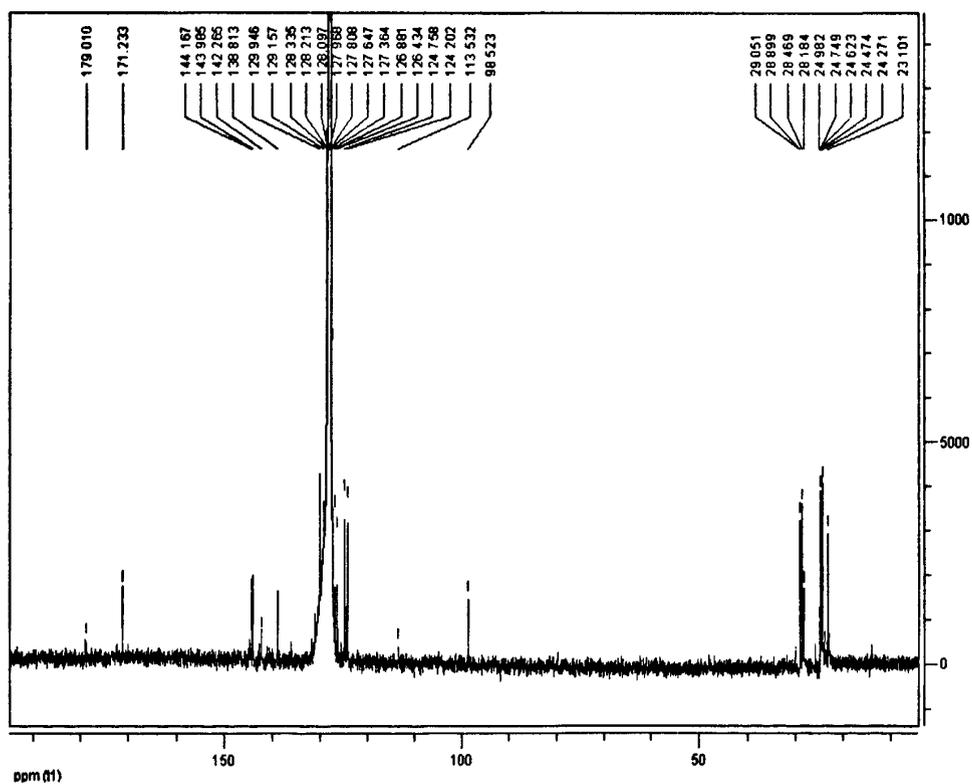
 ^1H 、 ^{13}C NMR 谱图、IR 谱图与 EI-MS 谱图

附图 1	35
附图 2	35
附图 3	36
附图 4	36
附图 5	37
附图 6	37
附图 7	38
附图 8	38
附图 9	39
附图 10	39
附图 11	40
附图 12	40
附图 13	41
附图 14	41
附图 15	42
附图 16	42
附图 17	43
附图 18	43
附图 19	44
附图 20	44
附图 21	45
附图 22	45



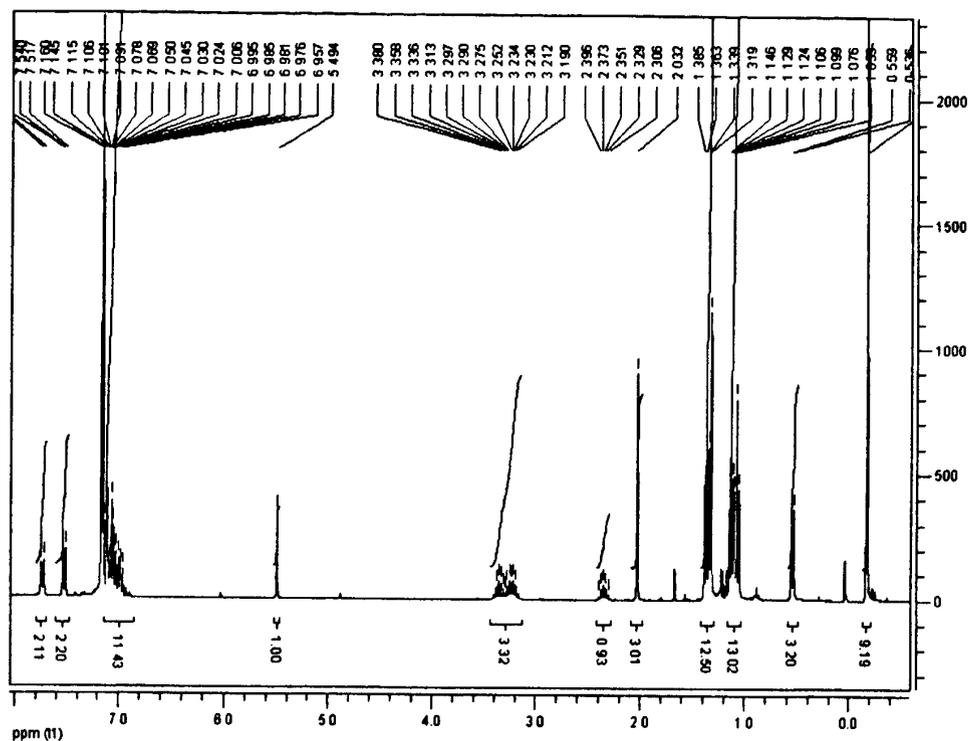
附图 1 化合物 5 的核磁氢谱图

Fig. 1 The ^1H NMR spectra of compound of 5

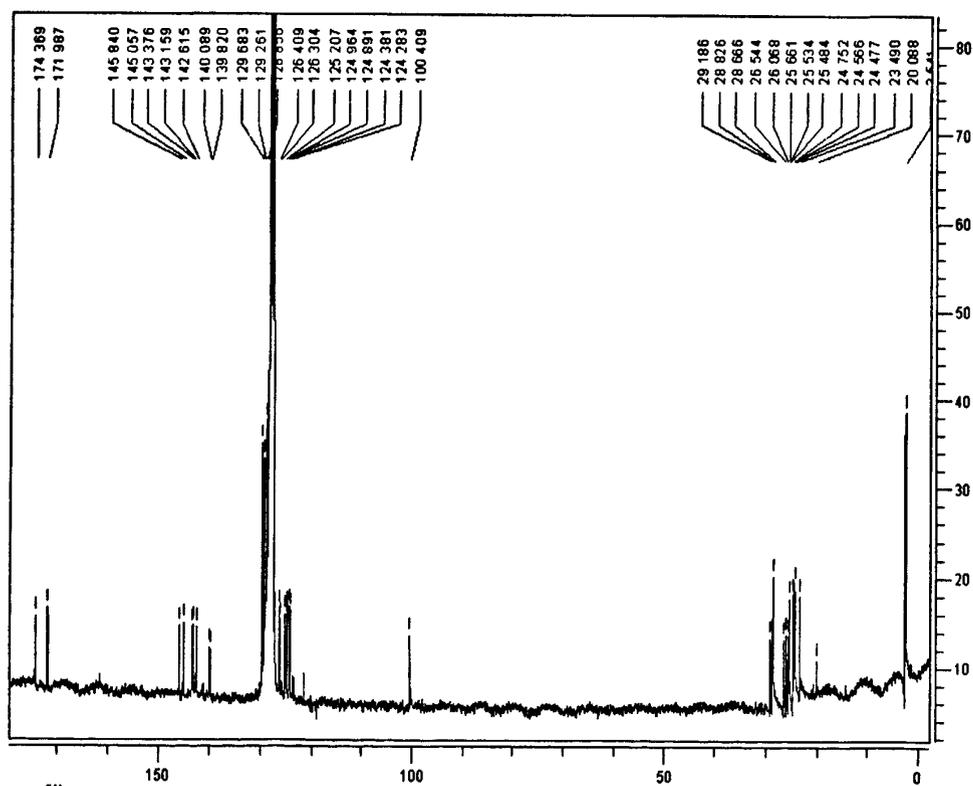


附图 2 化合物 5 的核磁碳谱图

Fig. 2 The ^{13}C NMR spectra of compound of 5

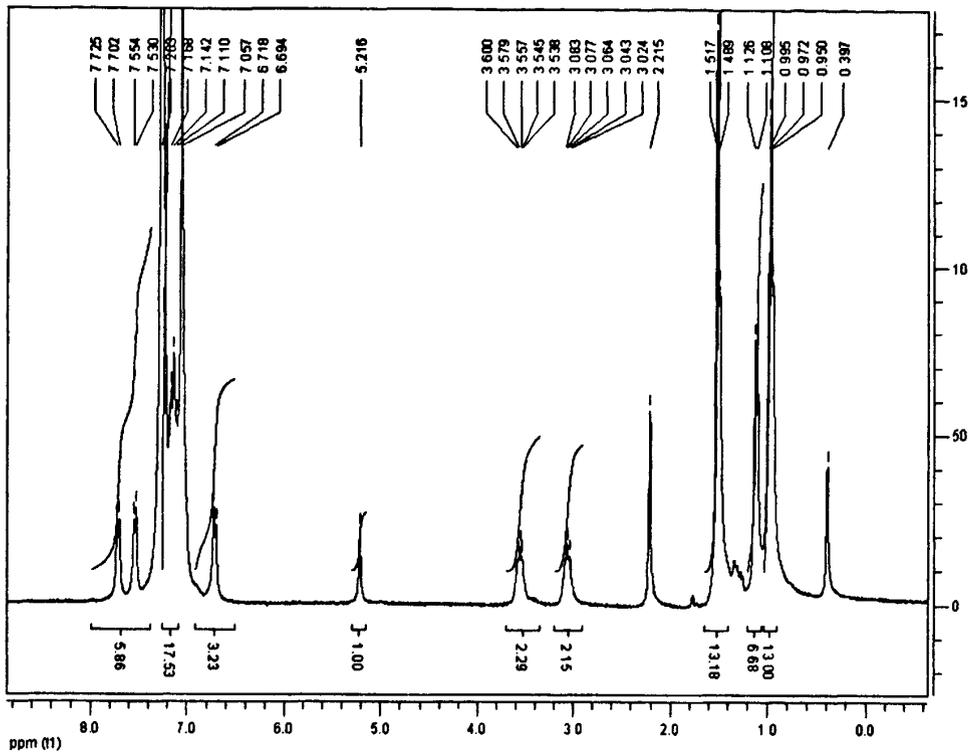


附图 5 化合物 7 的核磁氢谱图

Fig. 5 The ^1H NMR spectra of compound of 7

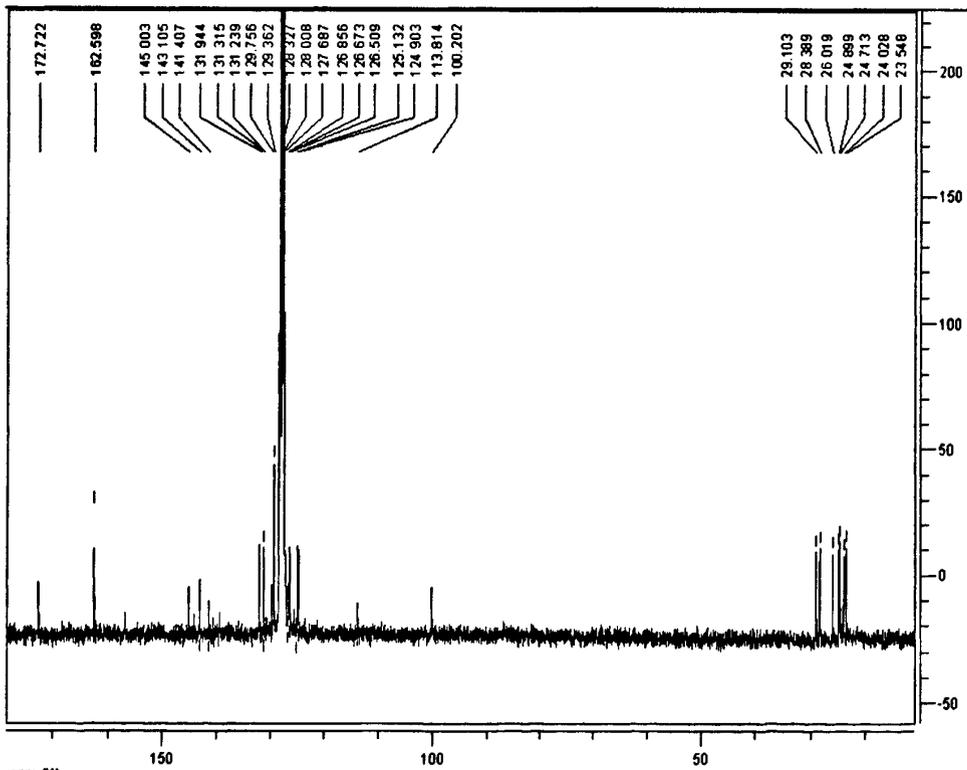
附图 6 化合物 7 的核磁碳谱图

Fig. 6 The ^{13}C NMR spectra of compound of 7



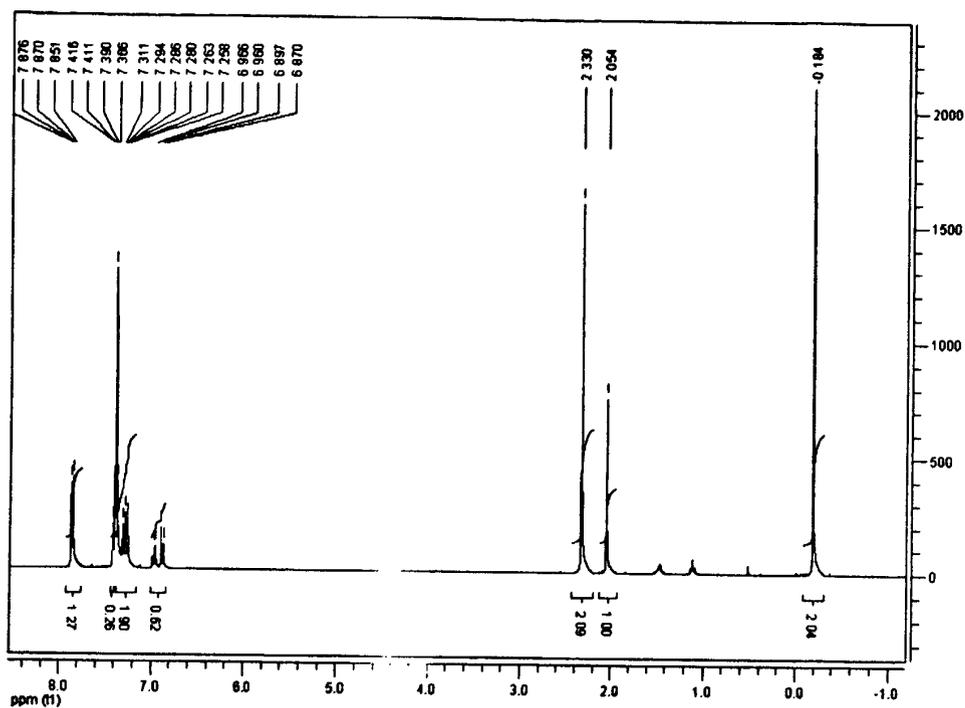
附图 9 化合物 10 的核磁氢谱图

Fig. 9 The ^1H NMR spectra of compound of 10

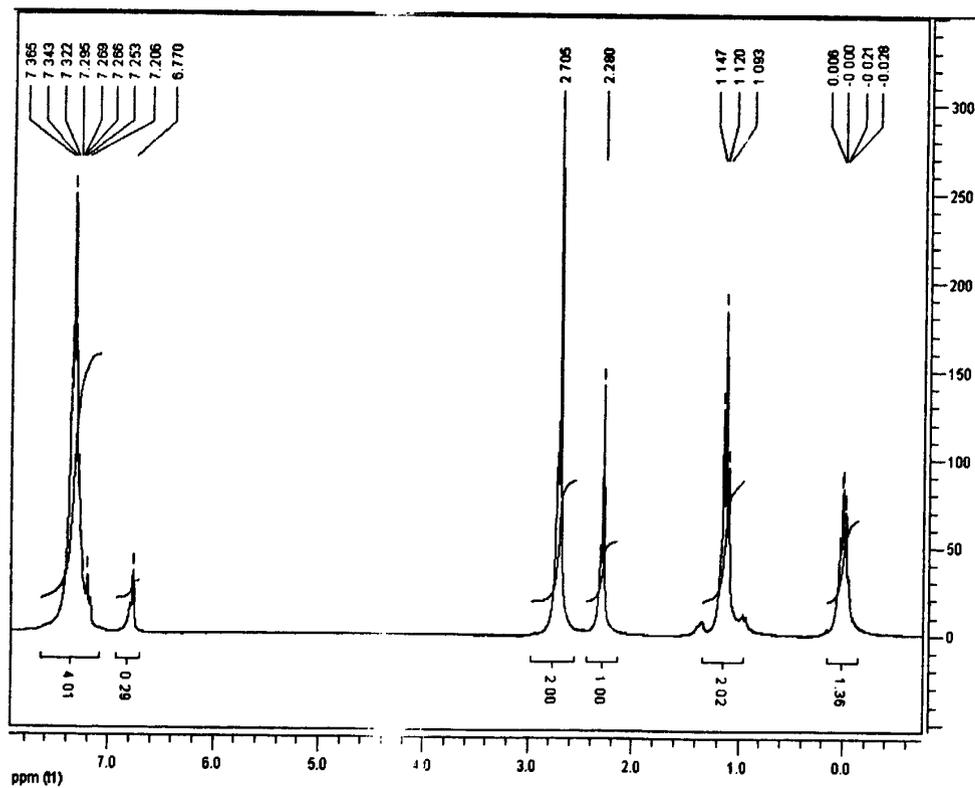


附图 10 化合物 10 的核磁碳谱图

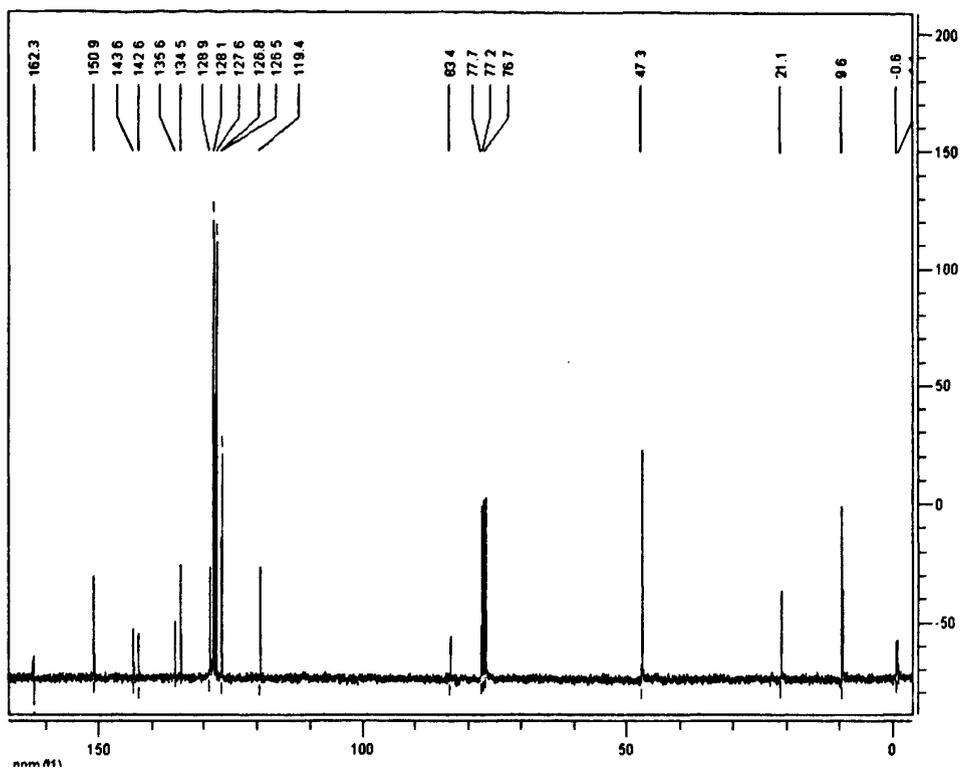
Fig. 10 The ^{13}C NMR spectra of compound of 10



附图 11 化合物 11 的核磁氢谱图
 Fig. 11 The ^1H NMR spectra of compound of 11

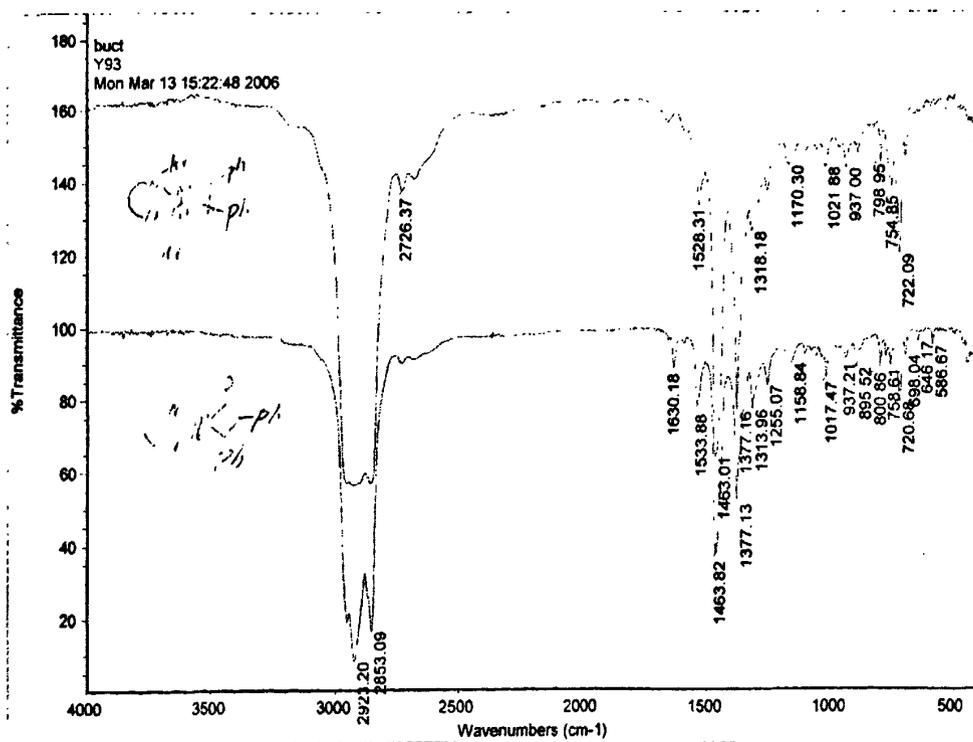


附图 12 化合物 12 的核磁氢谱图
 Fig. 12 The ^1H NMR spectra of compound of 12



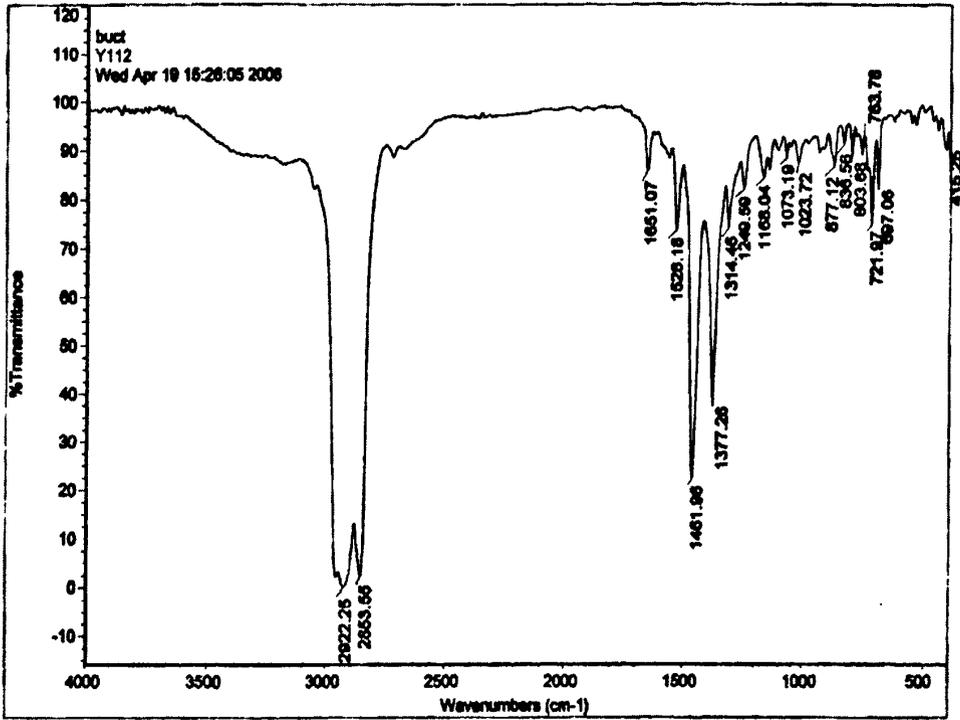
附图 13 化合物 12 的核磁共振谱图

Fig. 13 The ^{13}C NMR spectra of compound of 12

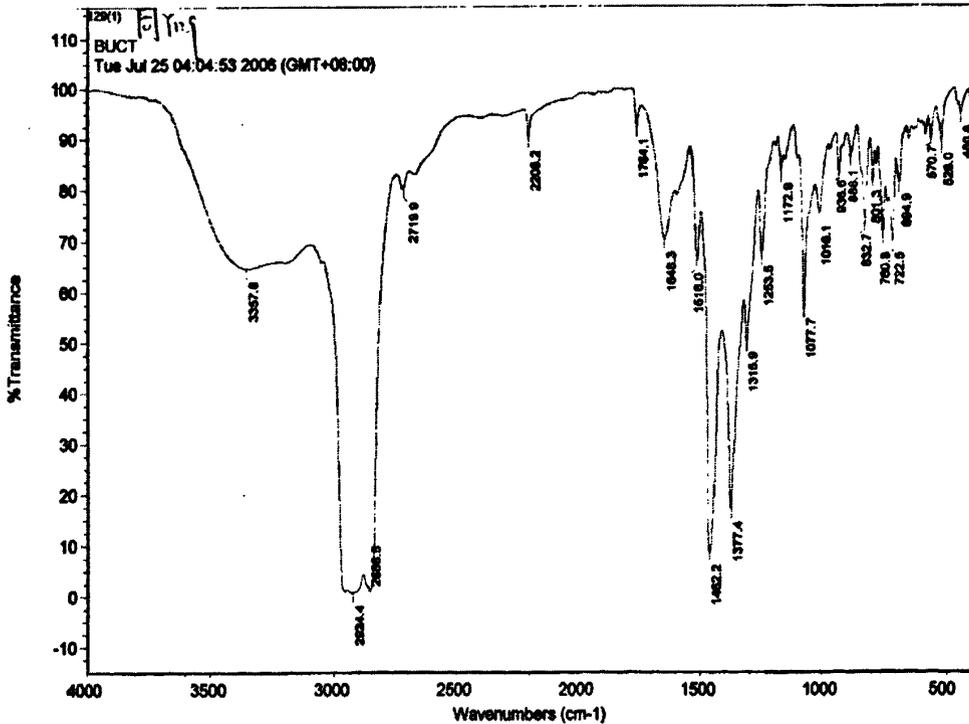


附图 14 化合物 4 与 5 的 IR 光谱图

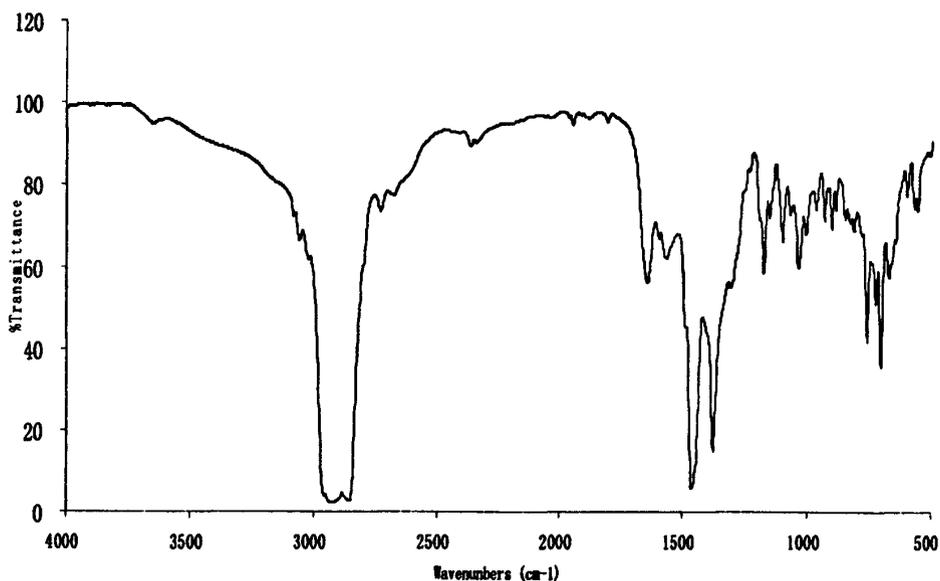
Fig. 14 The IR spectra Preparation of compounds of 4 and 5



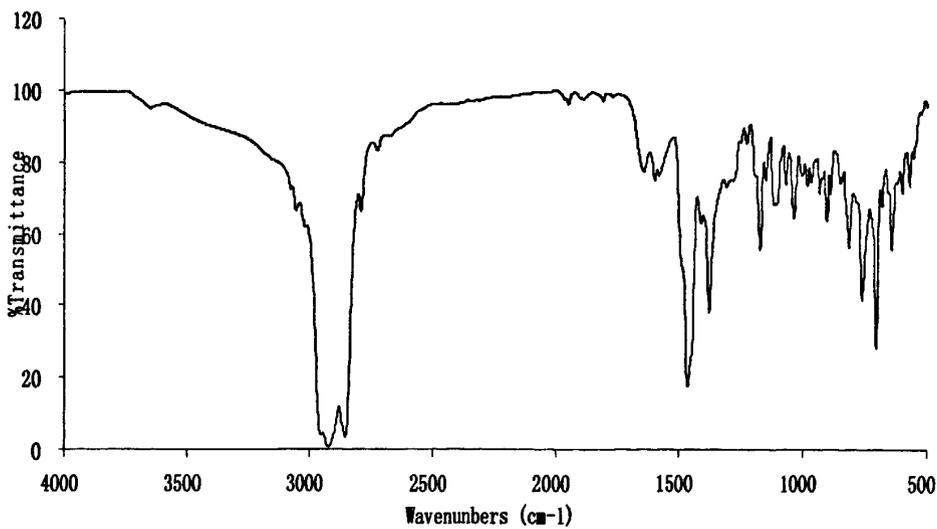
附图 15 化合物 6 的 IR 光谱图
Fig. 15 The IR spectra of compound 6



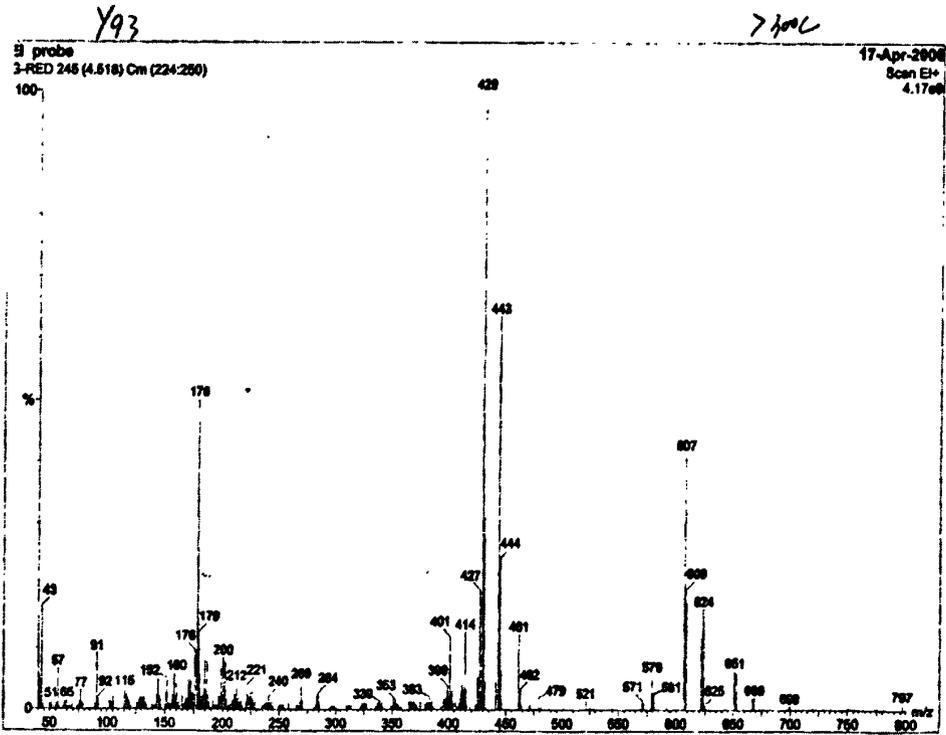
附图 16 化合物 7 的 IR 光谱图
Fig. 16 The IR spectra of compound 7



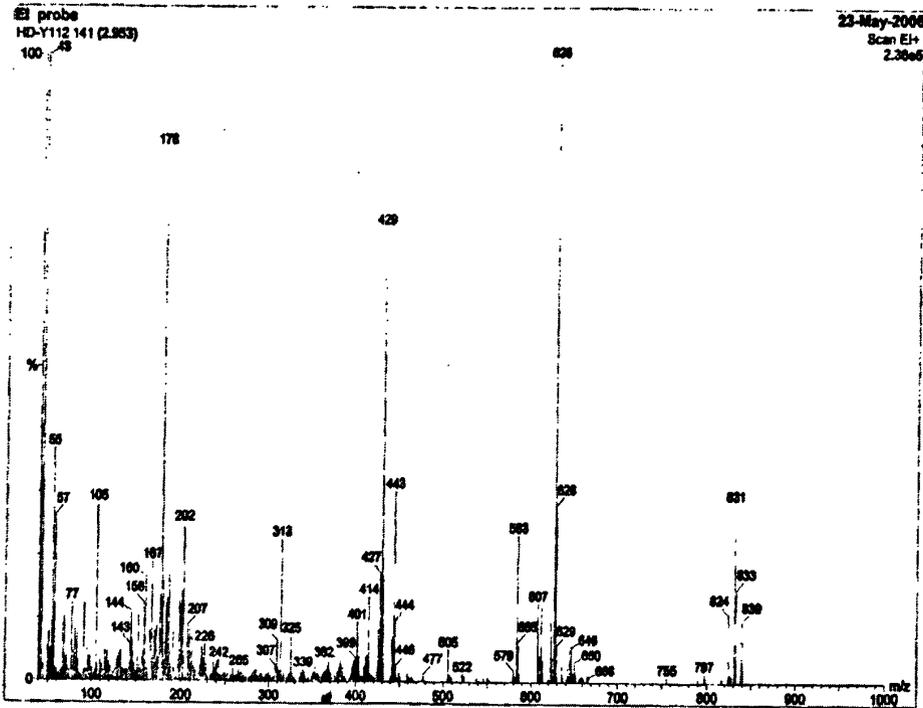
附图 17 化合物 11 的 IR 光谱图
Fig. 17 The IR spectra of compound 11



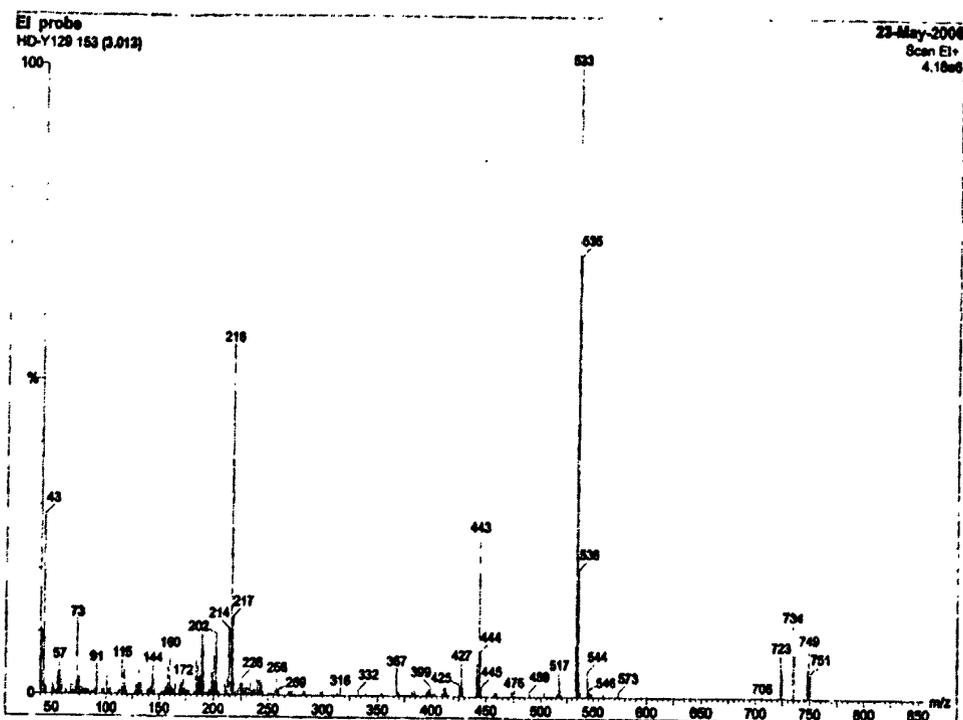
附图 18 化合物 12 的 IR 光谱图
Fig. 18 The IR spectra of compound 12



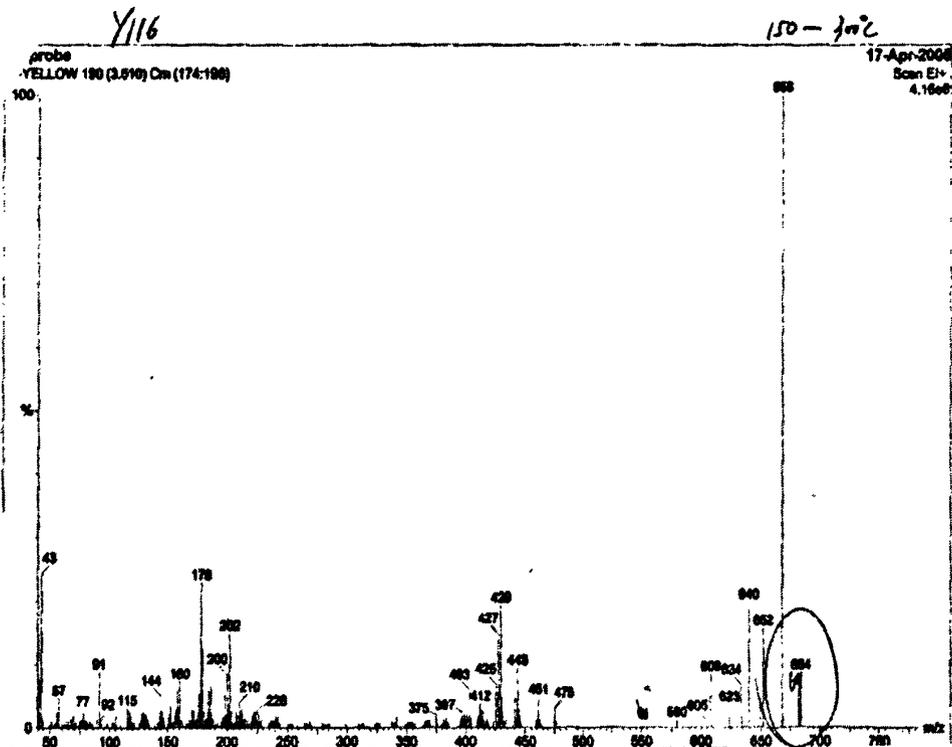
附图 19 化合物 5 的 EI-MS 谱图
Fig. 19 The EI-MS spectra of compound 5



附图 20 化合物 6 的 EI-MS 谱图
Fig. 20 The EI-MS spectra of compound 6



附图 21 化合物 7 的 EI-MS 谱图
Fig. 21 The EI-MS spectra of compound 7



附图 22 化合物 10 的 EI-MS 谱图
Fig. 22 The EI-MS spectra of compound 10

附录 II

晶体参数

附表 1 化合物 5 的晶体参数

Table 1 Crystal parameters of compound 5

Molecular formula	C ₄₄ H ₅₁ AlN ₂ O		
Molecular weight	650.85		
Color and habit	red prism		
Crystal size	0.2 × 0.4 × 0.4 mm		
Crystal system	monoclinic		
Space group	P2 ₁ /m (No. 11)		
Unit cell parameters	$a = 10.399(3) \text{ \AA}$ $b = 18.270(6) \text{ \AA}$ $c = 11.279(3) \text{ \AA}$ $V = 1905.4(10) \text{ \AA}^3$	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 117.24(2)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$ $Z = 2 \quad F(000) = 700$	
Density (calcd)	1.134 g/cm ³		
Diffractometer	Bruker P4		
Radiation	graphite-monochromatized Mo K _α , λ = 0.71073 Å		
Temperature	295±2K		
Scan type	ω-scan		
Data collection range	-1 < h < 12, -21 < k < 21, -13 < l < 12; θ _{max} = 25.0°		
Reflections measured	Total: 7543	Unique (n): 3473 Observed [I ≥ 2σ(I)]: 2040	
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹		
No. of variables, p	239		
Weighting scheme	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0001P)^2 + 15000P} \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
R1	$R1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$ (for all reflections)	0.1292	0.0806 (for observed data)
wR2	$wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2}}$ (for all reflections)	0.1632	0.1496 (for observed data)
Goof = S	$S = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{n - p}}$	1.061	
Largest and mean Δ/σ	0.005, 0.000		
Residual extrema in final difference map	-0.373 to 0.404 e Å ⁻³		

附表 2 化合物 6 的晶体参数
Table 1 Crystal parameters of compound 6

Empirical formula	$C_{57}H_{61}AlN_2O_2$	
Formula weight	833.09	
Temperature	299(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 14.0341(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 24.5023(14)$ Å	$\beta =$
	$c = 17.4430(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5892.7(6)$ Å ³	
Z	5	
Density (calculated)	1.143 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.086 mm ⁻¹	
F(000)	2150	
Crystal size	0.2 x 0.3 x 0.4 mm ³	
Theta range for data collection	2.04 to 33.50°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 21, -28 ≤ k ≤ 37, -27 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	50425	
Independent reflections	21104 [R(int) = 0.0487]	
Completeness to theta = 33.50	91.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	21104 / 0 / 679	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1124, wR2 = 0.3132	
R indices (all data)	R1 = 0.2320, wR2 = 0.3876	
Largest diff. peak and hole	0.579 and -0.511 e. ⁻³	

附表 3 化合物 7 的晶体参数
Table 2 Crystal parameters of compound 7

Empirical formula	$C_{48}H_{60}AlN_3OSi$
Formula weight	750.06
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 13.5100(6) Å = 90? b = 20.7387(9) Å = 94.9010(10)? c = 15.9273(7) Å = 90?
Volume	4446.2(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.121 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.110 mm ⁻¹
F(000)	1616
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.3 mm ³
Theta range for data collection	2.29 to 33.52°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 18, -26 ≤ k ≤ 31, -24 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	38557
Independent reflections	16365 [R(int) = 0.0347]
Completeness to theta = 33.52	93.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16365 / 0 / 661
Goodness-of-fit on F ²	0.982
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1782
R indices (all data)	R1 = 0.1218, wR2 = 0.2130
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.209 e. ⁻³

致 谢

作者感谢中石化科学技术研究开发项目(X504013)资助。本论文是在导师郝海军副教授的亲切关怀和孜孜不倦地指导下完成的,在此向郝老师致以最诚挚的谢意;同时非常感谢郝老师在生活方面给予的关心和帮助。感谢同实验室庄俊鹏副教授在生活学习上对我的无私帮助,在此向庄老师表达深深的谢意。

感谢南开大学唐良富教授在分析测试方面的热心帮助,使得我能顺利的进行核磁共振氢谱、碳谱与元素分析的测试;感谢北京化工研究院的高明智高级工程师在核磁共振氢谱、碳谱、元素分析与EI-MS质谱测试方面给予的热情帮助。感谢清华大学晶体衍射测试中心王老师在晶体结构测试方面给予的热情帮助。感谢北京化工大学核磁测试中心王老师、红外测试中心杨老师给予分析测试的支持与帮助。感谢张发良师兄在实验技能方面对我的指导和帮助;同时感谢同门胡双喜、韩秀敏等同学以及师弟孙睿、亓恒振与师妹赵鹏娟同学在实验期间给予我的支持与帮助。

最后,感谢我的父母多年来在生活和学习上给予我的无微不至的关心和爱护;特别感谢我的女朋友在我攻读硕士期间在生活和学习上给予我的无微不至的关爱和支持。

研究成果及发表的学术论文

1. 杨林, 陈海燕, 张健。β-氨基醇配体及其烷基铝配合物的合成、表征与催化性能的初探。《化学试剂》, 已接收。

作者简介

姓名 杨林 性 别 男 出生年月 1977-11-23

民族 汉 出生地 江苏涟水县 学 位 学士

联系方式: nilgnay2@163.com

学习经历:

2004.9 — 2007.3 北京化工大学

1998.9 — 2002.6 徐州师范大学

1995.9 — 1998.7 江苏省涟水县中学

北京化工大学

硕士研究生学位论文答辩委员会决议书

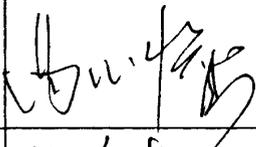
研究生姓名：杨林 专业：有机化学

论文题目：铝杂环丁烯酮化合物的合成、结构与反应

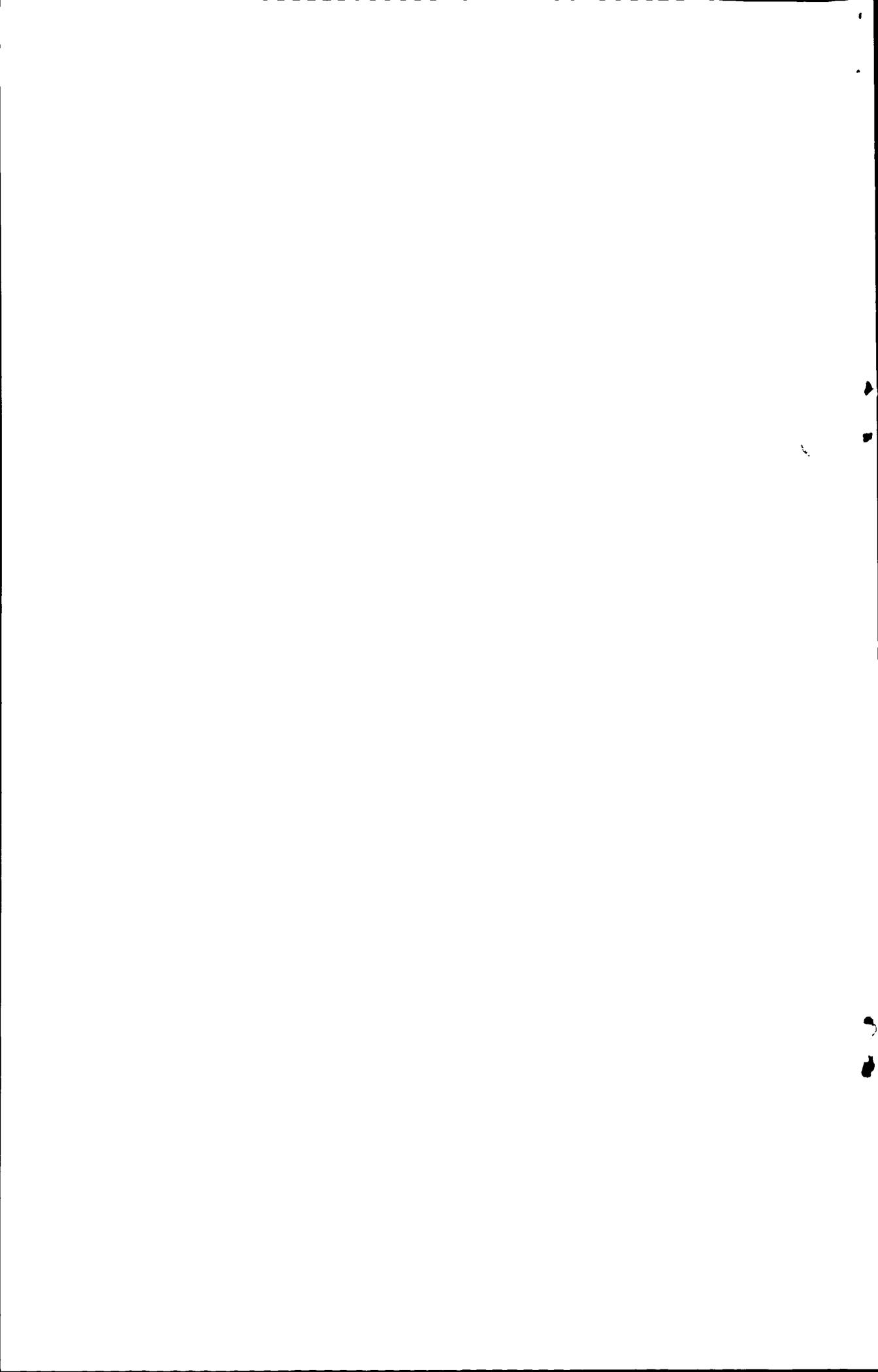
指导教师姓名：郝海军 职称：副教授

论文答辩日期：2007年6月8日 地点：教学楼206

论文答辩委员会成员

姓名	职称	工作单位	本人签名
高明智	高级工程师	北京化工研究院	
许家喜	教授	北京大学	许家喜
周云山	副教授	北京化工大学	周云山

注：此表用于存档，除本人签名务必用钢笔填写外，其余处必须用计算机打印。



答辩委员会对论文的评语（选题意义、文献综述、论文所取得的成果及水平、学风和论文写作水平、论文的不足之处）：

论文工作是关于具环张力的铝杂环丙烯化合物与 CO 的反应，以及此反应所生成的铝杂环丁烯酮的反应活性研究。一般来讲，CO 较难插入到 C-Al 键之间。所得铝杂环丁烯酮由于酰基直接与金属铝成键，因此酰基可能具有负离子的特征，而酰基负离子是很难得到的。因此，论文工作具有新颖性。

经进一步反应，作者发现铝杂环丁烯酮化合物可以与二苯酮和苯甲腈反应，经单晶结构、核磁谱图和质谱等手段的表征，证明与铝成键的酰基对碳进行了亲核进攻。这表明，该化合物中酰具有负离子的特征。

当铝杂环丁烯酮化合物与 Me_3SiCN 反应时，出人意料地得到了一个晶体结构表征的环缩小产物。其机理可能是 Me_3SiCN 对铝杂环丁烯酮先发生 1,4-加成，紧跟着一个环缩小的反应。作者对上述反应的研究细致，化合物表征明确，成果具有创新性。

文献综述反映作者对酰基负离子等价物的研究有全面的了解，较完整地总结了该研究方向的进展。论文写作亦清晰规范，符合要求。答辩中表述清楚，回答问题基本正确。表明作者具备了从事科学研究的能力。是一篇优秀的毕业论文。

对学位论文水平的总体评价	优秀	良好	一般	较差
	√			

答辩委员会表决结果：

同意授予硕士学位 3 票，不同意授予硕士学位 0 票，弃权 0 票。根据投票结果，答辩委员会做出建议授予该同学硕士学位的决议。

答辩委员会主席签字：



2007 年 6 月 8 日

