

1,2-二(对-甲苯基)-1,2-二甲基二硅桥连二环戊二烯基四羰基二铁的合成及热重排反应

孙怀林, 张会利, 马玉新
(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ 与环戊二烯基锂及对甲苯基溴化镁反应, 生成 $\text{C}_5\text{H}_5(p\text{-Tol})\text{MeSiSiMe}(p\text{-Tol})\text{C}_5\text{H}_5$. 后者再与五羰基铁反应, 得到标题化合物 $[\eta^5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(p\text{-Tol})\text{MeSiSiMe}(p\text{-Tol})\text{C}_5\text{H}_4]\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ (**3**); 同时还得到两个单硅桥连副产物 $[\eta^5, \eta^5\text{-}(p\text{-Tol})_2\text{MeSiSiMe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ (**4**) 和 $[\eta^5, \eta^5\text{-}(p\text{-Tol})\text{Me}_2\text{SiSiMe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ (**5**). 化合物 **3** 中顺式异构体 (**3a**) 占绝对优势, 可通过简单重结晶分离出纯品. 化合物 **3a** 在加热条件下发生分子内的硅硅键和铁铁键之间的复分解重排反应, 生成 $[\eta^5\text{-}(p\text{-Tol})\text{MeSiC}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**6**). 该产物为顺反异构体的混合物(顺反异构体的摩尔比为 4:3), 表明重排反应不涉及协同历程. 利用 X 射线衍射法测定了化合物 **4** 的分子结构.

关键词 热重排; 硅硅键; 环戊二烯基; 复分解

中图分类号 O626

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)11-2097-04

分子内硅硅键和铁铁键之间复分解重排反应是一个新的、有趣的反应类型^[1~3]. 该反应可广泛发生于硅硅桥连二环戊二烯基四羰基二铁的各种衍生物中. 例如, 在环戊二烯基上可以引入多种取代基(包括四甲基^[4]、叔丁基^[5]、五甲基二硅基^[6], 或用茚基^[7]代替环戊二烯基等); 在铁原子上也可引入不同配体(例如磷配体^[8]和异腈^[9]等). 但是, 在硅硅键上引入其它取代基的研究报道甚少. 前文曾报道了用苯基或正丁基取代每个硅原子上一个甲基的化合物的合成, 并研究了这些体系重排反应的立体化学特征^[10]. 研究发现, 苯基的引入所生成的重排底物中, 顺式异构体占有绝对优势, 但对于产生这种现象的原因尚未能给予明确解释. 本文以对-甲苯基取代的体系为例, 对这种现象进行了深入考察.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有反应均在高纯氮或氩气氛下进行. 四氢呋喃和对二甲苯用前经过金属钠/二苯甲酮法处理. 化合物 **1** 按文献^[11]方法合成.

Nicolet 560 E. S. P. FTIR 型红外光谱仪; Mercury Vx300 型核磁共振波谱仪; Perkin-Elmer 240C 型和 CHN Corder M73 自动元素分析仪; Yanaco MP-500 型熔点仪.

1.2 化合物 **3a**, **3b**, **4** 和 **5** 的合成及分离

在装有回流冷凝管、恒压滴液漏斗和电动搅拌装置的 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 6.70 g (29 mmol) 四氯二甲基二硅烷(**1**)和 30 mL 四氢呋喃. 在冰水浴冷却下, 缓慢滴加 51 mL (1.16 mol/L, 58 mmol) 对-甲苯基溴化镁的四氢呋喃溶液, 滴毕, 自然升至室温, 并搅拌 1 h. 在另一装有回流冷凝管、恒压滴液漏斗和电磁搅拌装置的 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 4.7 g (71 mmol) 环戊二烯和 45 mL 四氢呋喃, 在液氮-丙酮浴下, 缓慢滴加 49 mL (1.24 mol/L, 61 mmol) 正丁基锂的正己烷溶液, 滴毕, 自然升至室温. 将制得的环戊二烯基锂溶液滴加到液氮-丙酮浴冷却下的反应瓶中, 滴毕, 自然升至室温, 并搅拌 1 h,

收稿日期: 2005-11-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29872020, 20372036)、教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 03406)和天津市科技发展计划项目(批准号: 05YFJMJC06800)资助.

联系人简介: 孙怀林(1962年出生), 男, 博士, 教授, 从事有机硅化学及过渡金属有机化学研究. E-mail: sunhl@nankai.edu.cn

然后加热回流 3 h. 用饱和氯化铵水溶液水解; 分离出有机相并用水洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥. 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 残留物过硅胶柱纯化, 用体积比 10:1 的石油醚/二氯甲烷淋洗, 得到 6.1 g 黄色油状物 **2**, 收率 52%.

在装有回流冷凝管的 100 mL 二口瓶中, 加入 3.1 g (7.8 mmol) 上述产物、45 mL 对二甲苯和 2.8 mL (21 mmol) 五羰基铁, 加热回流 6 h. 冷至室温后, 改成蒸馏装置, 减压蒸除二甲苯 (由于未反应的五羰基铁有毒, 需要用液氮冷阱收集). 残留物用柱色谱纯化 (中性氧化铝, 石油醚/乙醚体积比 10:1), 收集红带, 得暗灰色固体 925 mg (收率 19%). $^1\text{H NMR}$ 数据表明, 该产物为化合物 **3a**, **3b**, **4** 和 **5** 的混合物, 摩尔比例为 100:13:11:65. 用二氯甲烷-正己烷混合溶剂重结晶, 得到大量的暗红色晶体 **3a**. 将母液进一步反复结晶, 得到 5.5 mg 黑褐色晶体 **3b**、11 mg 黑褐色晶体 **4** 以及 63 mg 黑褐色晶体 **5**.

化合物 **3a**: m. p. 180 ~ 183 °C. 元素分析实测值 (% , $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 计算值): C 58.10 (58.08), H 4.54 (4.55). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.10 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, C_6H_4), 7.02 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, C_6H_4), 5.53 (2H, s, Cp), 5.32 (2H, s, Cp), 5.11 (2H, s, Cp), 4.67 (2H, m, Cp), 2.28 (6H, s, Me), 0.70 (6H, s, SiMe). IR (KBr, ν_{CO}), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1 993 (s), 1 949 (m), 1 800 (w), 1 767 (s).

化合物 **3b**: m. p. 211—213 °C. 元素分析实测值 (% , $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 计算值): C 58.00 (58.08), H 4.55 (4.55). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.09 (8H, d, $J = 7.8$ Hz, C_6H_4), 5.48 (2H, s, Cp), 5.42 (2H, s, Cp), 5.01 (4H, s, Cp), 2.30 (6H, s, Me), 0.60 (6H, s, SiMe). IR (KBr, ν_{CO}), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1 994 (s), 1 949 (m), 1 799 (w), 1 765 (s).

化合物 **4**: m. p. 167 ~ 169 °C. 元素分析实测值 (% , $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 计算值): C 57.90 (58.08), H 4.51 (4.55). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.27 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, C_6H_4), 7.15 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, C_6H_4), 5.52 (2H, s, Cp), 5.36 (2H, s, Cp), 5.10 (2H, s, Cp), 4.64 (2H, s, Cp), 2.35 (6H, s, Me), 0.65 (3H, s, SiMe), 0.50 (3H, s, SiMe). IR (KBr, ν_{CO}), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1 992 (s), 1 951 (m), 1 777 (s).

化合物 **5**: m. p. 120 ~ 121 °C. 元素分析实测值 (% , $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 计算值): C 52.93 (52.96), H 4.30 (4.44). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.27 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, C_6H_4), 7.16 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, C_6H_4), 5.50 (2H, s, Cp), 5.39 (2H, s, Cp), 5.06 (2H, s, Cp), 4.74 (2H, s, Cp), 2.35 (3H, s, Me), 0.42 (3H, s, SiMe), 0.42 (6H, s, SiMe). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3), δ : 212.2 (CO), 212.1 (CO), 139.6 (C_6H_4), 134.0 (C_6H_4), 132.9 (C_6H_4), 129.3 (C_6H_4), 100.3 (Cp), 98.2 (Cp), 87.8 (Cp), 87.3 (Cp), 86.0 (Cp), 21.7 (Me), -3.0 (SiMe), -6.2 (SiMe). IR (KBr, ν_{CO}), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1 981 (s), 1 938 (s), 1 777 (s).

1.3 化合物 **6a** 和 **6b** 的合成

在 5 mL 的封管中, 封入 100 mg 化合物 **3a** 和 2 mL 对二甲苯. 在烘箱中于 140 °C 下加热 24 h, 溶液由黑红色变为红色透明溶液, 底部有固体沉淀. 打开封管后, 把溶液倾出, 收集到 31 mg 淡黄色固体 **6b** (收率 31%); 倾出溶液, 减压除去溶剂, 用适量苯溶解, 过硅胶柱, 用石油醚/苯 (体积比 3:1) 淋洗. 收集黄色带, 得 42 mg 化合物 **6a** (收率 42%); 收集另一红色带, 回收 5 mg 化合物 **3a** (收率 5%).

化合物 **6a**: m. p. 237 ~ 239 °C. 元素分析实测值 (% , $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 计算值): C 57.90 (58.08), H 4.60 (4.55). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.40 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, C_6H_4), 7.13 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, C_6H_4), 5.22 (2H, s, Cp), 5.18 (2H, s, Cp), 5.11 (2H, s, Cp), 4.80 (2H, s, Cp), 2.32 (6H, s, Me), 0.77 (6H, s, SiMe). IR (KBr, ν_{CO}), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1 992 (s), 1 936 (s).

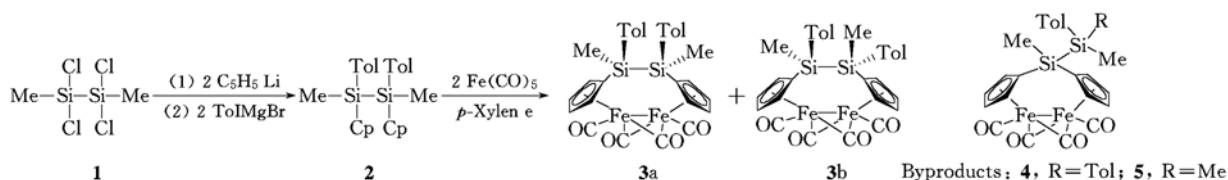
化合物 **6b**: m. p. 308 ~ 310 °C. 元素分析实测值 (% , $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 计算值): C 57.83 (58.08), H 4.30 (4.55). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 7.34 (4H, d, $J = 8.1$ Hz, C_6H_4), 7.09 (4H, d, $J = 7.5$, C_6H_4), 5.31 (2H, s, Cp), 5.18 (2H, s, Cp), 5.14 (2H, s, Cp), 4.90 (2H, d, Cp), 2.63 (6H, s, Me), 0.86 (6H, s, SiMe). IR (KBr, ν_{CO}), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1 985 (s), 1 940 (s).

1.4 化合物 4 分子结构的测定

在 -20 °C 下从乙醚/戊烷(体积比 4:1)混合溶液中培养化合物 4 的单晶. 选择大小为 0.25 mm × 0.20 mm × 0.15 mm 的单晶, 在 Bruker SMART 1000 型 X 射线衍射仪上, 用 Mo K α 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式在室温下收集衍射数据. 共收集到 10 940 个衍射点, 其中 2 548 个为可观测点 [$I > 2\sigma(I)$]. 结构由直接法解出, 用全矩阵最小二乘法进行修正. 晶体属于正交晶系, 空间群为 $Pnma$. 晶胞参数 $a = 1.043\ 4(4)\ \text{nm}$, $b = 1.462\ 4(5)\ \text{nm}$, $c = 1.913\ 1(6)\ \text{nm}$. $V = 2.919\ 2(16)\ \text{nm}^3$, $Z = 4$, $D = 1.412\ \text{g/cm}^3$. 最终偏离因子 $R_1 = 0.063\ 0$, $wR_2 = 0.122\ 2$.

2 结果与讨论

1,2-二甲基四氯二硅烷(1)先后与 2 mol 环戊二烯基锂和过量的对甲苯基溴化镁反应, 生成 1,2-二环戊二烯基二硅烷配体(2). 后者进一步与五羰基铁在对二甲苯中回流, 得到预期的硅硅桥连二环戊二烯基二铁化合物 3; 同时还得到少量的单硅桥副产物 4 和 5 (Scheme 1).



Scheme 1 Synthetic route of the complexes

化合物 3 含有顺反两种异构体. $^1\text{H NMR}$ 数据表明, 二者摩尔比约为 8:1, 即顺式产物占绝对优势. 虽然合成路线和以前苯基取代的体系不同(即化合物 1 与环戊二烯基锂, 而不是先与对甲苯基溴化镁反应), 但顺式产物为主的结果并未改变. 从 Neumann 投影图(图 1)可以看出, 顺式产物应来自配体 2 的内消旋体(*meso*), 而反式产物则来源于配体 2 的外消旋体(*rac*). 由于内消旋体中体积较大的基团可以处于全反式构象, 能量上比较有利, 这可能是顺式产物优先生成的一个重要原因.

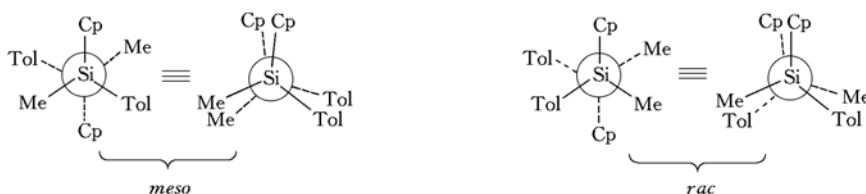
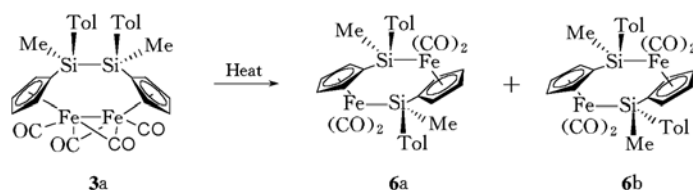


Fig. 1 Origins of *cis* and *trans* products

化合物 3a 在加热条件下, 发生硅硅键和铁铁键之间复分解重排反应:



生成含两个硅铁键的产物 6, 其顺反异构体 6a 和 6b 的摩尔比为 4:3, 说明反应没有立体专一性, 即硅硅键断裂后和硅铁键生成前, 硅-环戊二烯键发生自由旋转, 再次证明反应未按协同历程进行^[10].

副产物 4 和 5 的生成可能是由于原料合成中的一些副反应, 导致配体 2 中伴随有少量相应的单硅桥连 1,1-二环戊二烯基配体生成. 值得注意的是, 这些单硅桥副产物 4 和 5 在同样的加热条件下, 不发生硅硅键和铁铁键反应, 说明上述复分解反应具有位置选择性, 反应仅仅发生在环内的硅硅键上.

利用 IR, NMR 和元素分析对化合物 3~6 的结构进行了鉴定, 并利用 X 射线衍射法测定了化合物 4 的分子结构(图 2). 该化合物在晶体状态下具有 C_s 对称性, 对称面通过硅硅键以及铁铁键的中点. 该化合物的键角和键长均在正常范围内, 硅桥原子、桥头碳原子以及两个铁原子组成的五元环具有平面构象(平均偏差只有 0.001 15 nm), 其 5 个内角之和为 539.9°, 非常接近于平面五边形的数值(540°). 分子的这一特点可从图 3 看出. 这种情况比较罕见, 因为一般情况下这类单硅桥连化合物的

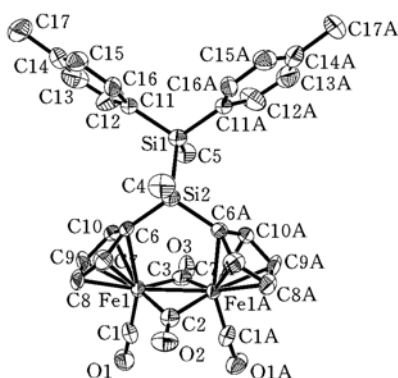


Fig. 2 Molecular structure of compound 4

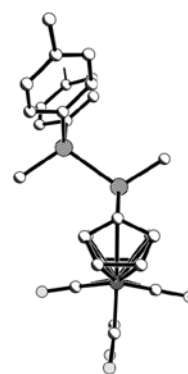


Fig. 3 Side-view of compound 4

硅桥总是离开上述平面。这类化合物构象变化的原因尚有待深入研究。

参 考 文 献

- [1] Sun H. , Xu S. , Zhou X. *et al.* . J. Organomet. Chem. [J] , 1993 , **444** : C41—C43
- [2] Sun H. , Zhang Z. , Pan Y. *et al.* . Inorg. Chem. [J] , 2003 , **42** : 4076—4081
- [3] Sun H. , Zhang Z. , Zhou X. . Chin. J. Chem. [J] , 2003 , **21** : 839—842
- [4] Zhou X. , Zhong X. , Zhang Y. *et al.* . J. Organomet. Chem. [J] , 1997 , **545/546** : 435—439
- [5] Zhou X. , Zhang Y. , Xie W. *et al.* . Organometallics[J] , 1997 , **16** : 3474—3481
- [6] Sun H. , Huang X. , Hu Z. *et al.* . Inorg. Chim. Acta[J] , 2003 , **348** : 8—14
- [7] SUN Huai-Lin(孙怀林) , ZHANG Hui-Li(张会利) , MA Yu-Xin(马玉新) . Acta Chimica Sinica(化学学报) [J] , 2004 , **62** (3) : 283—287
- [8] Sun H. , Teng X. , Huang X. *et al.* . J. Organomet. Chem. [J] , 2000 , **595** : 268—275
- [9] Zhang Y. , Sun X. , Wang B. *et al.* . Organometallics[J] , 1999 , **18** : 4493—4500
- [10] Sun H. , Pan Y. Huang X. *et al.* . Organometallics[J] , 2006 , **25** : 133—139
- [11] Sakurai H. , Watanabe T. , Kumada M. . J. Organomet. Chem. [J] , 1967 , **7** : 15—18

Synthesis and Thermal Rearrangement of 1,2-Di(*p*-tolyl)- 1,2-dimethyldisilanylene Bridged Bis(cyclopentadienyl) tetracarbonyldiiron

SUN Huai-Lin* , ZHANG Hui-Li , MA Yu-Xi

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ (**1**) reacted with $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ and subsequently with *p*-tolylmagnesium bromide to afford C_5H_5 (*p*-Tol)MeSiSiMe(*p*-Tol) C_5H_5 (**2**). The latter further reacted with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gave the title complex $[\eta^5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ (*p*-Tol)MeSiSiMe(*p*-Tol) $\text{C}_5\text{H}_4]$ $\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ (**3**). Meanwhile, two mono-silicon bridged by-products $[\eta^5, \eta^5\text{-(}p\text{-Tol)}_2\text{MeSiSiMe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ $\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ (**4**) and $[\eta^5, \eta^5\text{-(}p\text{-Tol)}\text{Me}_2\text{SiSiMe} \cdot (\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ $\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$ (**5**) were also obtained. Product **3** contains predominantly the *cis* isomer(**3a**), which was isolated in pure form by simple recrystallization. Compound **3a** underwent the metathesis rearrangement reaction between Si—Si and Fe—Fe bonds under thermal conditions giving complex $[\eta^5\text{-(}p\text{-Tol)}\text{MeSiC}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**6**). This product was a mixture of *cis* and *trans* isomers with a molar ratio about 4:3, demonstrating that the reaction does not involve a concerted process. The molecular structure of compound **4** was determined by X-ray diffraction method.

Keywords Thermal rearrangement; Silicon-silicon bond; Cyclopentadienyl; Metathesis

(Ed. : H, J, Z)