

## 硅基取代及硅桥连双环戊二烯基四羰基二铁与 HgCl<sub>2</sub> 的反应及产物结构研究

谢文华 周秀中\* 徐善生

王宏根 王如骥

(南开大学化学系 天津 300071)

(南开大学中心实验室 天津 300071)

**摘要** 二(硅基取代环戊二烯基)四羰基二铁化合物 $[\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}]_2(\mu\text{-CO})_2$  ( $\text{R}=\text{SiMe}_3$ , **1**;  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ , **2**) 与  $\text{HgCl}_2$  反应得到预期的 Fe—Fe 键被断裂的铁氯化物 **6** ( $\text{R}=\text{SiMe}_3$ ) 和 **8** ( $\text{R}=\text{Si}_2\text{Me}_5$ ) 及铁氯汞化物 **5** ( $\text{R}=\text{SiMe}_3$ ) 和 **7** ( $\text{R}=\text{Si}_2\text{Me}_5$ )。硅桥连的类似物  $\text{R}^1[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}]_2(\mu\text{-CO})_2$  ( $\text{R}^1=\text{SiMe}_2$ , **3**;  $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ , **4**) 由上述反应除得到预期产物外, 还分离到相应的歧化产物  $\text{R}^1[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}]_2\text{HgCl}_2$  ( $\text{R}^1=\text{SiMe}_2$ , **10**;  $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ , **13**) 与  $\text{R}^1[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}]_2\text{Cl}_2$  ( $\text{R}^1=\text{SiMe}_2$ , **11**;  $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ , **14**)。讨论了歧化产物的生成原因。对产物 **5**~**14** 的结构用元素分析、IR、 $^1\text{H}$  NMR 进行了表征, 并测定了 **5** 的晶体结构。**5** 为单斜晶系, 空间群  $P2_1/n$ ,  $a=1.1648(3)$ ,  $b=0.7484(4)$ ,  $c=1.6823(5)$  nm,  $\beta=106.55(2)^\circ$ ,  $V=1.405(2)\text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=2.29\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

**关键词** 环戊二烯, 二氯化汞, 断键反应, 歧化

二环戊二烯基四羰基二铁及其羰基被其它配体所取代的类似物与亲电试剂  $\text{HgCl}_2$  的反应, 通常生成 Fe—Fe 键断裂的产物<sup>[1,2]</sup>, 但在某些情况下只得到底物与  $\text{HgCl}_2$  的加合物<sup>[3~5]</sup>。本文研究了二(硅基取代环戊二烯基)类似物 $[\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}]_2(\mu\text{-CO})_2$  ( $\text{R}=\text{SiMe}_3$ , **1**;  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ , **2**) 及硅桥连双环戊二烯基类似物  $\text{R}^1[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}]_2(\mu\text{-CO})_2$  ( $\text{R}^1=\text{SiMe}_2$ , **3**;  $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ , **4**) 与  $\text{HgCl}_2$  的反应, 结果表明, 对于桥连化合物 **3** 和 **4**, 上述反应除得到预期的 Fe—Fe 键断裂的产物外, 还有相应的歧化产物生成。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

所用反应溶剂经无水无氧处理, 所有反应均在高纯氩气氛下于室温进行。IR 谱采用 Nicolet FT-5DX 型仪测定,  $^1\text{H}$  NMR 在 JEOL FX-90Q 核磁共振仪上测定。

### 1.2 化合物的合成及反应

1.2.1 化合物 **1**~**4** 按文献[6~9]方法合成。

1.2.2 化合物 **1** 与  $\text{HgCl}_2$  的反应 0.5g (1.0mmol) **1** 与 0.28g (1.0mmol)  $\text{HgCl}_2$  于 30mL 3:2 苯-甲醇中搅拌 15h, 减压除去溶剂, 以乙醚提取残余物, 浓缩后加入少量戊烷, 于  $-20^\circ\text{C}$  放置过夜, 分离所析出的黄色结晶, 得 0.31g **5**, 余液浓缩后柱层析 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\times 20\text{cm}$ , 3:1

石油醚-丙酮), 得 0.15g 红色针状结晶 **6**.

**5**, 收率 32%,  $C_{10}H_{13}ClFeHgO_2Si$  (计算值: C, 24.76; H, 2.70. 实测值: C, 24.72; H, 2.69), m.p. 80~81°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2007.8(s), 1958.6(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.32 (9H, s,  $3 \times SiCH_3$ ), 5.02 (2H, d,  $C_5H_2$ ), 5.10 (2H, d,  $C_5H_2$ ).

**6**, 收率 26%,  $C_{10}H_{13}ClFeO_2Si$  (计算值: C, 42.20; H, 4.60. 实测值: C, 42.25; H, 4.64), m.p. 31~32°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2040.6(s), 1994.9(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.40 (9H, s,  $3 \times SiCH_3$ ), 5.10 (4H, s,  $C_5H_4$ ).

1.2.3 化合物 **2** 与  $HgCl_2$  的反应 0.40g (0.65mmol) **2** 与 0.18g (0.65mmol)  $HgCl_2$  在上述条件下反应, 经类似处理, 得 0.25g 黄色晶体 **7** 与 0.1g 红色晶体 **8**.

**7**, 收率 35%,  $C_{12}H_{19}ClFeHgO_2Si_2$  (计算值: C, 26.53; H, 3.52. 实测值: C, 26.46; H, 3.42), m.p. 59~61°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 1999.6(s), 1950.4(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.16 (9H, s,  $3 \times SiCH_3$ ), 0.40 (6H, s,  $2 \times SiCH_3$ ), 4.85 (2H, d,  $C_5H_2$ ), 5.10 (2H, d,  $C_5H_2$ ).

**8**, 收率 22%,  $C_{12}H_{19}ClFeO_2Si_2$  (计算值: C, 42.05; H, 5.59. 实测值: C, 41.80; H, 5.43), m.p. 56~57°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2045.3(s), 1991.4(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.16 (9H, s,  $3 \times SiCH_3$ ), 0.45 (6H, s,  $2 \times SiCH_3$ ), 4.90 (2H, s,  $C_5H_2$ ), 5.14 (2H, s,  $C_5H_2$ ).

1.2.4 化合物 **3** 与  $HgCl_2$  的反应 0.54g (1.3mmol) **3** 与 0.36g (1.3mmol)  $HgCl_2$  于 30mL **3**: **2** 苯-甲醇中反应 15h, 过滤, 滤液在旋转蒸发除溶剂的过程中析出黄色固体, 分离得 0.29g **10**, 薄层色谱分析表明, 余液中除少量 **10** 外, 还有一橙色和一红色组分. 用制备薄层色谱分离得 0.17g 橙色固体 **9** 与 0.21g 红色晶体 **11**.

**9**, 收率 20%,  $C_{16}H_{14}Cl_2Fe_2HgO_4Si$  (计算值: C, 28.20; H, 2.07. 实测值: C, 28.35; H, 2.06), m.p. 102~104°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2057.0(s), 1991.4(s), 1950.4(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.44 (6H, s,  $2 \times SiCH_3$ ), 5.06 (8H, s,  $2 \times C_5H_4$ ).

**10**, 收率 23%,  $C_{16}H_{14}Cl_2Fe_2Hg_2O_4Si$  (计算值: C, 21.78; H, 1.60. 实测值: C, 22.00; H, 1.65), m.p. 96~97°C (分解).  $\nu_{CO}(KBr)$ : 1991.4(s), 1942.2(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.55 (6H, s,  $2 \times SiCH_3$ ), 4.92 (8H, s,  $2 \times C_5H_4$ ).

**11**, 收率 33%,  $C_{16}H_{14}Cl_2Fe_2O_4Si$  (计算值: C, 39.96; H, 2.93. 实测值: C, 40.01; H, 2.89), m.p. 98~99°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2048.8(s), 1999.6(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.73 (6H, s,  $2 \times SiCH_3$ ), 4.92 (4H, s,  $2 \times C_5H_2$ ), 5.18 (4H, s,  $2 \times C_5H_2$ ).

1.2.5 化合物 **4** 与  $HgCl_2$  的反应 0.45g (0.93mmol) **4** 与 0.25g (0.93mmol)  $HgCl_2$  在相同条件下反应, 经类似处理, 分离得 0.18g 黄色固体 **13**, 0.12g 橙色固体 **12** 及 0.15g 红色晶体 **14**.

**12**, 收率 17%,  $C_{18}H_{20}Cl_2Fe_2HgO_5Si_2$  (计算值: C, 28.61; H, 2.67. 实测值: C, 28.69; H, 2.72), m.p. 112~113°C (分解).  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2052.1(s), 2001.4(s), 1955.4(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.30 (12H, s,  $4 \times SiCH_3$ ), 4.98 (8H, s,  $2 \times C_5H_4$ ).

**13**, 收率 20%,  $C_{18}H_{20}Cl_2Fe_2Hg_2O_5Si_2$  (计算值: C, 22.61; H, 2.11. 实测值: C, 22.68; H, 2.06), m.p. 123~125°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2007.8(s), 1958.6(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.42 (12H, s,  $4 \times SiCH_3$ ), 5.10 (8H, s,  $2 \times C_5H_4$ ).

**14**, 收率 29%,  $C_{18}H_{20}Cl_2Fe_2O_5Si_2$  (计算值: C, 38.95; H, 3.63. 实测值: C, 38.82; H, 3.52), m.p. 105~106°C.  $\nu_{CO}(KBr)$ : 2050.0(s), 1990.0(s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.36 (12H, s,  $4 \times SiCH_3$ ), 5.04 (8H, s,  $2 \times C_5H_4$ ).

### 1.3 歧化与交换

取 20mg **9** 溶于 10mL 3:2 苯-甲醇, 搅拌 15h, TLC 分析 (硅胶 15:5:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-石油醚-丙酮) 结果显示黄、橙、红三个组分, 其  $R_f$  值依次为 0.92, 0.75, 0.55. 分别与化合物 **10**, **9** 和 **11** 的相同. 另取 20mg **10** 重复上述实验, TLC 结果未见有新组分产生. 取 20mg **10** 与 20mg **11** 在 15mL 上述溶剂中混合搅拌 15h, 以同样方法分析, 发现有 **9** 生成. 用 15mg **7** 与 15mg CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl (Cp=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 进行上述实验, TLC 检测结果显示有四个组分, 其  $R_f$  值依次为 0.94, 0.89, 0.76 与 0.63, 其中三个分别与两个原料组分及 **8** 的相同, 推测另一组分 (黄色,  $R_f=0.76$ ) 应是 CpFe(CO)<sub>2</sub>HgCl.

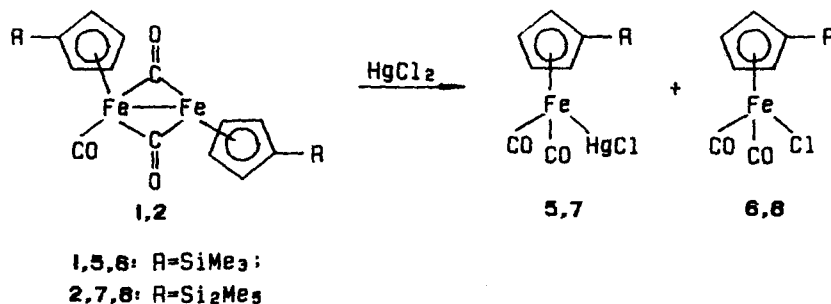
### 1.4 化合物 **5** 晶体结构的测定

从丙酮-戊烷溶液中培养出 **5** 的单晶, 选取一大小约为 0.3 × 0.3 × 0.4mm 的单晶, 在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上进行测定, 使用经石墨单色器单色化的 Mo K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.071073\text{nm}$ ) 作为入射辐射, 在  $2^\circ < \theta < 25^\circ$  范围内, 以  $\omega-2\theta$  扫描方式于室温下共收集 2707 个独立衍射点, 其中 1821 个为可观测衍射, 全部强度数据经  $L_p$  因子校正和经验吸收校正. **5** 的晶体属单斜晶系,  $P2_1/n$  空间群,  $a=1.1648(3)$ ,  $b=0.7484(4)$ ,  $c=1.6823(5)$  nm,  $\beta=106.55(2)^\circ$ ,  $V=1.405(2)\text{nm}^3$ ,  $M_r=485.19$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=2.29\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=122.0\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=904$ . 晶体结构由直接法 (MULTAN 82) 解出, 根据 E-图确定了 Hg, Fe 原子的位置, 随后用数轮差值 Fourier 合成陆续确定了其余非氢原子坐标, 对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正, 参加精修的参数数目为 145,  $R=0.061$ , 最后一轮修正的  $\Delta/\sigma$  值为 1.6,  $S(\text{goodness})$  值为 56.4, 最终的差值 Fourier 图上最高电子密度峰的高度为  $980\text{e}/\text{nm}^3$ . 全部计算在 PDP 11/44 计算机上以 SDP-PLUS 程序系统完成.

## 2 结果与讨论

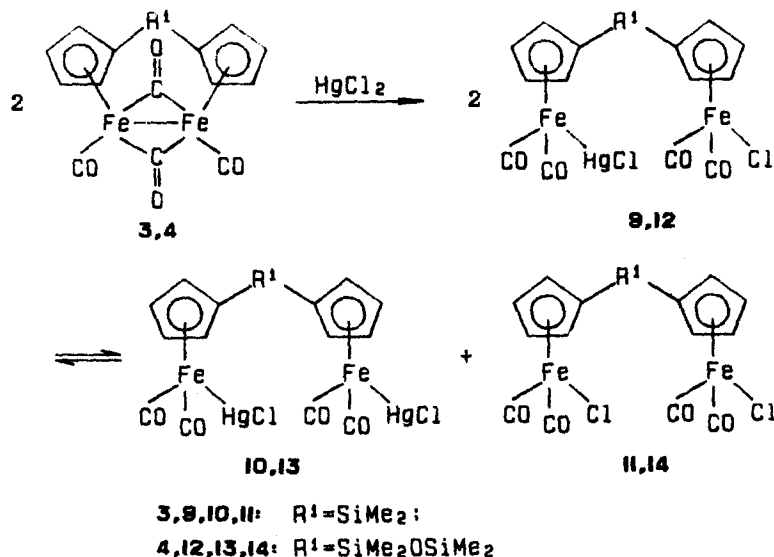
### 2.1 反应

化合物 **1** 和 **2** 分别与 HgCl<sub>2</sub> 反应都生成 Fe—Fe 键被断裂的铁氯汞化物和铁氯化物:



这一实验结果与文献报道的类似反应相一致. 该反应的机理文献[1~5]已有讨论. 按上述方式, 硅桥连类似物 **3** 和 **4** 与 HgCl<sub>2</sub> 的反应应分别生成 **9** 与 **12**, 但实验中除 **9** 和 **12** 外, 还分离到两者的歧化产物 **10** 与 **11** 以及 **13** 与 **14**. 由于红外光谱中 Cp'Fe(CO)<sub>2</sub>Cl 与 Cp'Fe(CO)<sub>2</sub>HgCl (Cp'为环戊二烯基或取代环戊二烯基) 的羰基吸收存在很大差异, 前者的两个羰基吸收峰比后者的分别高出 40~50cm<sup>-1</sup>, 上述三种产物很容易由红外加以区分. 为研究上述各产物的生成过程, 我们进行了下述实验: 将 **9** 溶于苯-甲醇中, 一定时间后用 TLC 检测, 结果表明 **9** 可部分转化为 **10** 与 **11**; 反之, **10** 与 **11** 的混合溶液经搅拌一定时间后, 也有少

量 **9** 生成, 而用 **10** 单独进行实验则没有新组分生成. 由此可以推断, 产物 **10** 与 **11** 及 **13** 与 **14** 是分别由最先生成的 **9** 与 **12** 歧化而来, 而该歧化是通过  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{HgCl}$  与  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  之间  $\text{HgCl}$  与  $\text{Cl}$  的交换而实现的. 实验还初步证实上述交换过程在非桥连化合物的反应中也存在. 据此推测, **1** 和 **2** 的反应中也分别存在  $\text{Cl}$  与  $\text{HgCl}$  的交换, 只是在该两种情形下, 交换的结果并不产生新物种, 因而不能被直接观察到.



## 2.2 化合物 5 的晶体结构

表 1 为化合物 **5** 的非氢原子坐标, 表 2, 3 分别是 **5** 的部分键长与键角值, 图 1 为 **5** 的分子结构图. **5** 的分子为典型的钢琴架结构, 与  $\text{Fe}$  原子相连的  $\text{HgCl}$  与茂环上的  $\text{SiMe}_3$  处于反式构象.  $\text{Fe}(1)-\text{C}(1)$  比  $\text{Fe}(1)-\text{C}(2)$  短近  $0.01\text{nm}$ , 同时  $\text{O}(1)-\text{C}(1)$  比  $\text{O}(2)-\text{C}(2)$  要稍长, 这反映 **5** 中的两个羰基与  $\text{Fe}$  原子间的授予-反馈作用存在强度上的差异.

表 1 化合物 **5** 的非氢原子坐标及等当热参数

原子	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\times 10^{-2}, \text{nm}^2)$	原子	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\times 10^{-2}, \text{nm}^2)$
Hg(1)	0.90734(6)	0.22147(8)	0.43173(4)	2.604(8)	C(11)	0.947 (2)	0.706 (2)	0.316 (1)	6.2 (3)
Fe(1)	0.9634 (2)	0.4279 (3)	0.3351 (1)	2.35 (3)	C(12)	0.934 (2)	0.613 (3)	0.240 (1)	6.7 (4)
Cl(1)	0.8394 (5)	0.0120 (7)	0.5167 (3)	4.76 (8)	C(13)	0.835 (2)	0.509 (3)	0.228 (1)	8.0 (4)
Si(1)	1.0283 (5)	0.6496 (7)	0.1664 (3)	3.88 (8)	C(14)	0.787 (2)	0.521 (3)	0.295 (2)	7.8 (4)
O(1)	1.016 (2)	0.103 (2)	0.259 (1)	7.5 (3)	C(15)	0.860 (2)	0.647 (3)	0.353 (2)	8.4 (4)
O(2)	1.207 (2)	0.456 (3)	0.449 (2)	8.3 (5)	C(16)	0.952 (6)	0.809 (5)	0.087 (2)	10 (1)
C(1)	0.988 (3)	0.231 (4)	0.288 (1)	7.6 (5)	C(17)	1.184 (2)	0.714 (6)	0.231 (4)	11 (1)
C(2)	1.113 (2)	0.447 (3)	0.407 (2)	7.2 (4)	C(18)	1.028 (6)	0.435 (7)	0.114 (2)	12 (1)

表 2 化合物 **5** 的部分键长 (nm)

$\text{Fe}(1)-\text{Hg}(1)$	0.24610(3)	$\text{Fe}(1)-\text{C}(15)$	0.2108 (3)	$\text{Si}(1)-\text{C}(12)$	0.1903 (3)
$\text{Hg}(1)-\text{Cl}(1)$	0.24027(7)	$\text{C}(11)-\text{C}(15)$	0.1407 (5)	$\text{Fe}(1)-\text{C}(1)$	0.1733 (4)
$\text{Fe}(1)-\text{C}(11)$	0.2108 (5)	$\text{C}(11)-\text{C}(12)$	0.1422 (4)	$\text{Fe}(1)-\text{C}(2)$	0.1823 (5)
$\text{Fe}(1)-\text{C}(12)$	0.2065 (3)	$\text{Si}(1)-\text{C}(16)$	0.1821 (5)	$\text{O}(1)-\text{C}(1)$	0.1168 (5)
$\text{Fe}(1)-\text{C}(13)$	0.2079 (3)	$\text{Si}(1)-\text{C}(17)$	0.1895 (5)	$\text{O}(2)-\text{C}(2)$	0.1127 (5)
$\text{Fe}(1)-\text{C}(14)$	0.2085 (3)	$\text{Si}(1)-\text{C}(18)$	0.1829 (7)		

表 3 化合物 5 的部分键角 (°)

Fe(1)—Hg(1)—Cl(1)	175.35(2)	C(16)—Si(1)—C(17)	116.3 (3)	C(12)—Si(1)—C(17)	107.3 (3)
C(1)—Fe(1)—C(2)	96.8 (2)	Hg(1)—Fe(1)—C(1)	82.7 (1)	C(16)—Si(1)—C(18)	107.0 (3)
Fe(1)—C(1)—O(1)	173.4 (4)	Hg(1)—Fe(1)—C(2)	89.57(9)		
C(12)—Si(1)—C(16)	108.5 (3)	Fe(1)—C(2)—O(2)	177.5 (4)		

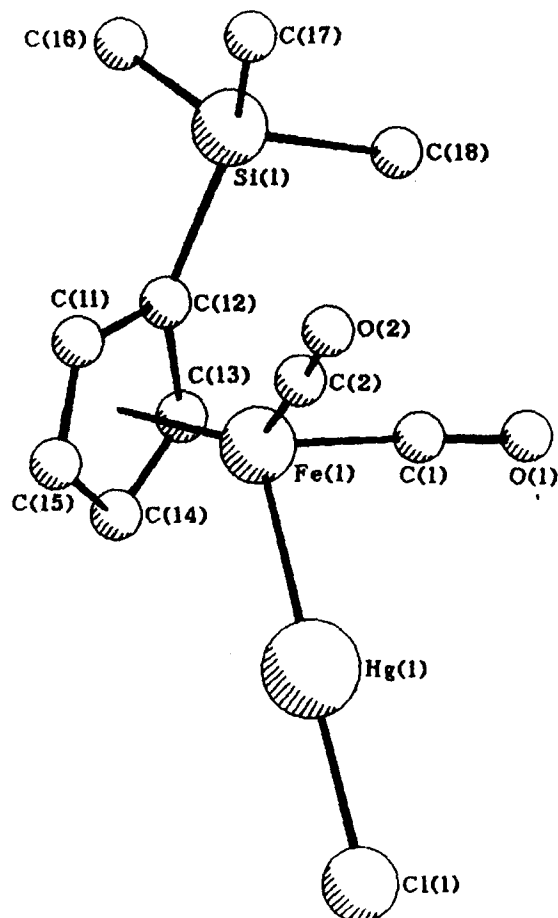


图 1 化合物 5 的分子结构图

## 参考文献

- 1 R. Kumar, A.R. Manning, P.T. Murry, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 323, 53.
- 2 J. Thomas, *Chem. Abstr.*, **1959**, 53, 4298.
- 3 M.H. Quick, R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1674.
- 4 R.J. Angelici, J.W. Dunker, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2209.
- 5 A.R. Manning, *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, 51, 41.
- 6 C.S. Kraihanzel, J. Conville, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 23, 357.
- 7 周秀中, 孙怀林, *有机化学*, **1991**, 11, 476.
- 8 J. Weaner, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 1439.
- 9 M. Moran, I. Cuadrado, J.R. Masaguer, J. Losada, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 833.

**Reaction of Silyl-Substituted and Sila-Bridged Biscyclopentadienyl  
Tetracarbonyl Diiron with  $\text{HgCl}_2$  and Structures of the Products**

XIE Wen-Hua    ZHOU Xiu-Zhong\*    XU Shan-Sheng

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

WANG Hong-Gen    WANG Ru-Ji

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin, 300071)

**Abstract** Reactions of bis(silylcyclopentadienyl) tetracarbonyl diiron compounds  $[\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})_2$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , **1**;  $\text{Si}_2\text{Me}_5$ , **2**) with  $\text{HgCl}_2$  resulted in cleavage of Fe—Fe bond and gave expected products **5**~**8**, while from the corresponding reactions of bridged analogues  $\text{R}^1[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})_2$  ( $\text{R}^1 = \text{SiMe}_2$ , **3**;  $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ , **4**), unexpected products of disproportionation were isolated, as well as the expected ones. The occurrence of the disproportionation was investigated. All the products were characterized by IR,  $^1\text{H}$  NMR and elemental analysis. The crystal structure of **5** was determined. The crystals of **5** are monoclinic, space group  $P2_1/n$  with  $a = 1.1648(3)$ ,  $b = 0.7484(4)$ ,  $c = 1.6823(5)$  nm and  $\beta = 106.55(2)^\circ$ ,  $V = 1.405(2)\text{nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.29\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .