

• 研究论文 •

## 大取代茂锆配合物合成及分子内消除反应研究

许 胜 黄吉玲\*

(华东理工大学应用化学研究所 上海 200237)

**摘要** 通过 6,6-二烷基富烯与 2-MeOArLi 进行加成反应, 得到含芳氧取代的环戊二烯基锂盐, 再与取代茂三氯化锆反应, 合成了不对称大位阻取代茂锆配合物  $\text{RCpCp}^{\text{o}}\text{ZrCl}_2$  [ $\text{Cp}^{\text{o}} = 2\text{-MeOArCR}^1\text{R}^2\text{Cp}$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_2)_5, \text{etc.}$ ], 所得的配合物均通过  $^1\text{H}$  NMR, IR, MS 和 EA 鉴定. 在此过程中发现该类配合物能进行分子内消除反应, 脱去苯甲醚得到烷基取代的二氯二茂锆配合物, 该反应为未见文献报道的新反应, 对该反应进行了研究.

**关键词** 合成; 二氯二茂锆; 分子内消除

## Syntheses of Bulkily Substituted Zirconocene Dichloride Complexes and Study on Their Intramolecular Elimination Reaction

XU, Sheng HUANG, Ji-Ling\*

(Institute of Applied Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The bulkily substituted zirconocene dichloride complexes of the type  $\text{RCpCp}^{\text{o}}\text{ZrCl}_2$  [ $\text{Cp}^{\text{o}} = 2\text{-MeOArCR}^1\text{R}^2\text{Cp}$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_2)_5, \text{etc.}$ ] have been synthesized by the reaction of 6,6-dialkylfulvene with 2-MeOArLi followed by treatment with  $\text{RCpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Pr}$ ), and all the complexes were characterised by  $^1\text{H}$  NMR, IR, MS and elemental analysis. A new type of intramolecular elimination reaction was found and anisole was eliminated from the complexes with formation of alkenyl-substituted zirconocene.

**Keywords** synthesis; zirconocene dichloride; intramolecular elimination

不对称二氯二茂钛族配合物是一类有效的烯烃聚合催化剂, 近年来得到了长足的发展. 钱延龙等<sup>[1-6]</sup>最早在茂环配体上引入含氧基团, 并通过 6,6-二烷基富烯与芳基锂进行加成反应制备了一系列对称、不对称二茂 Ti, Zr 配合物, 并发现该类茂钛配合物在特定条件下通过分子内消除  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 生成氧原子与中心金属原子成键的分子内环化产物(Scheme 1).

当我们合成结构相似的茂锆配合物时, 未能得到预期产物, 却发现一类尚未见文献报道的新型分子内消除反应, 我们对此进行了深入研究.

## 1 实验部分

### 1.1 溶剂及试剂

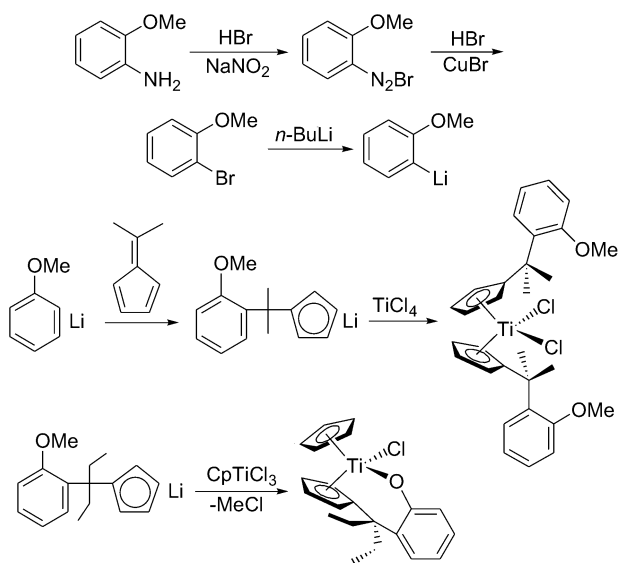
所有操作均采用标准 Schlenk 技术.

四氢呋喃、无水乙醚、石油醚(30~60 °C)、甲苯、正己烷、乙二醇二甲醚等均为分析纯试剂, 上海化学试剂厂生产. 用钠丝干燥一昼夜后, 在氩气保护下, 钠丝/二苯甲酮回流变色后蒸出使用. 氯仿、氯代正丁烷等试剂用五氧化二磷干燥, 在氩气保护下回流 5 h, 收集使用.

\* E-mail: qianling@online.sh.cn

Received November 24, 2004; revised February 2, 2005; accepted March 29, 2005.

高等学校博士点基金(No. RFDP 20020251002)、国家 973 基金(No. G1999064801)资助项目.

图式 1 2-MeOArCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CpLi 与 CpTiCl<sub>3</sub> 或者 TiCl<sub>4</sub> 反应

**Scheme 1** Reaction of 2-MeOArCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CpLi with CpTiCl<sub>3</sub> or TiCl<sub>4</sub>

## 1.2 仪器

<sup>1</sup>H NMR: BRUKER-200, BRUKER-500, GRMIN-300 M 核磁仪(美国 VARIAN 公司), CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 作内标. IR: NICOLET MAGNA-IR550 (美国 NICOLET 公司). MS: HP5980A 质谱仪 EI 70 eV (美国惠普公司). EA: EA-1106 元素分析仪(意大利卡拉欧巴公司). GC: Shimadzu GC-14B 型气相色谱仪(日本岛津公司).

## 1.3 配合物 RCpCp<sup>0</sup>ZrCl<sub>2</sub> (Cp<sup>0</sup>=2-MeOArCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Cp) 1~3 的合成

实验所用 6,6-二甲基富烯和 6,6-五亚甲基富烯<sup>[7]</sup>, RCpZrCl<sub>3</sub>•DME<sup>[8]</sup>, Cp<sup>0</sup>Li (Cp<sup>0</sup>=2-MeOArCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Cp) 根据文献合成<sup>[1]</sup>.

配合物 MeCp[2-MeOArC(Me)<sub>2</sub>Cp] ZrCl<sub>2</sub> (**1**) 的合成: MeCpZrCl<sub>3</sub>•DME 1.30 g (3.54 mmol), 溶于 20 mL THF, 冰水浴冷却, 搅拌, 滴加 2-MeOArC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CpLi 8.5 mL (4.12 mol/L, 3.50 mmol), 室温反应 10 h, 减压下除去溶剂, 剩余固体用正己烷 2 mL×2 洗涤, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-hexane 重结晶, 得到淡黄色晶体 0.88 g, 产率为 55%. m.p. 142~143 °C. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.81 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3H, Cp-CH<sub>3</sub>), 3.58 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 6.11 (t, *J*=2.7 Hz, 2H, CpH), 6.21~6.24 (m, 4H, CpH), 6.47 (t, *J*=2.7 Hz, 2H, CpH), 6.82 (t, *J*=6.8 Hz, 1H, ArH), 6.89 (t, *J*=6.8 Hz, 1H, ArH), 7.18~7.26 (m, 2H, ArH); IR (KBr) ν: 3107 (w), 2932 (m), 2834 (w), 1595 (w), 1577 (w), 1489 (s), 1451 (s), 1435 (s), 1361 (m), 1291 (w), 1236 (s), 1177 (w), 1148 (w), 1078 (m), 1051 (m), 1017 (m), 840 (s), 815 (s), 764 (s), 676(w) cm<sup>-1</sup>; MS (70


eV) *m/z* (%): 417 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 100), 372 ([M-MeCpH]<sup>+</sup>, 57), 77 (Ar<sup>+</sup>, 19). Anal. calcd for C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>OZr: C 55.49, H 5.32; found C 55.11, H 5.24.

配合物 Cp[2-MeOArC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cp] ZrCl<sub>2</sub> (**2**) 的合成: CpZrCl<sub>3</sub>•DME 1.68 g (4.8 mmol), 溶于 20 mL THF, 冰水浴冷却, 搅拌, 滴加 2-MeOArC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CpLi 8.0 mL (0.62 mol/L, 4.9 mmol), 室温反应 10 h, 减压下除去溶剂, 剩余固体用正己烷 2 mL×2 洗涤, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-hexane 重结晶, 得到无色透明针状晶体 0.98 g, 产率为 48%, m.p. 162~164 °C. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.34 [br, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 1.60 [br, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 1.87 [br, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 3.03 [br, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 3.75 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 6.20 (t, *J*=3.0 Hz, 7H, CpH), 6.50 (t, *J*=3.0 Hz, 2H, CpH), 6.90~7.00 (m, 2H, ArH), 7.23~7.29 (m, 1H, ArH), 7.41~7.47 (m, 1H, ArH); IR (KBr) ν: 107 (w), 2938 (s), 2852 (m), 1596 (w), 1490 (m), 1467 (m), 1451 (m), 1293 (w), 1241 (s), 1181 (m), 1144 (w), 1100 (m), 1019 (s), 839 (m), 813 (s), 754 (m), 738 (w), 671 (w), 653 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 446 ([M-CH<sub>3</sub>O-H]<sup>+</sup>, 46), 442 ([M-Cl-H]<sup>+</sup>, 100). Anal. calcd for C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>OZr: C 57.48, H 5.45, found C 57.55, H 5.35.

配合物 MeCp[2-MeOArC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cp] ZrCl<sub>2</sub> (**3**) 的合成: MeCpZrCl<sub>3</sub>•DME 2.075 g (5.66 mmol), 溶于 20 mL THF, 冰水浴冷却, 搅拌, 滴加 2-MeOArC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CpLi 5.0 mL (1.122 mol/L, 5.6 mmol), 室温反应 12 h, 正己烷 2 mL×2 洗涤, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-hexane 重结晶, 得到无色透明针状晶体 1.20 g, 产率为 44%, m.p. 160~161 °C. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.32 [br, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 1.60 [br, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 1.88 [br, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 2.23 (s, 3H, CpCH<sub>3</sub>), 3.03 [br, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 3.73 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 5.92~5.96 (m, 4H, CpH), 6.18~6.22 (m, 2H, CpH), 6.48 (t, *J*=2.5 Hz, 2H, CpH), 6.89~7.03 (m, 2H, ArH), 7.26 (m, 1H, ArH), 7.40~7.46 (m, 1H, ArH); IR (KBr) ν: 3112 (w), 2924 (s), 2856 (m), 1594 (w), 1494 (m), 1451 (m), 1433 (m), 1244 (s), 1180 (w), 1095 (m), 1041 (m), 1021 (s), 912 (w), 884 (w), 855 (s), 828 (s), 806 (s), 760 (s), 658 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 461 ([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 5), 457 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 13), 442 ([M-Me-Cl]<sup>+</sup>, 64), 415 ([M-MeCp]<sup>+</sup>, 100), 413 ([M-MeCp-2H]<sup>+</sup>, 99), 363 ([M-MeCp-Me-Cl]<sup>+</sup>, 92). Anal. calcd for C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>OZr: C 58.28, H 5.71; found C 58.14, H 5.70.

## 1.4 消除产物 RCpCp<sup>-</sup>ZrCl<sub>2</sub> (Cp<sup>-</sup>=vinylCp) 4~8 的合成

消除产物 *i*-PrCp(H<sub>2</sub>C=C(Me))CpZrCl<sub>2</sub> (**4**): 3.70 g (9.5 mmol) *i*-PrCpZrCl<sub>3</sub>•DME 溶于 20 mL THF 中, 冰水

浴冷却, 搅拌, 慢慢滴加 20 mL (0.5 mol/L, 10 mmol) 的 2-MeOArC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CpLi 配体锂盐溶液, 室温反应 5 h, 减压蒸馏, 并收集溶剂, 气相色谱检测该溶液中含有苯甲醚. 固体用石油醚洗涤, 得到淡黄色粉末, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane 重结晶, 得到 1.80 g 颗粒状黄色晶体, 产率 42%, 180 °C 分解. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.33 (d, *J* = 2.0 Hz, 6H, 2 × CH<sub>3</sub>), 2.04 (t, *J* = 1.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.06 ~ 3.20 (m, *J* = 7.0 Hz, 1H, CH), 5.16 (s, 1H, C = CH<sub>2</sub>), 5.38 (s, 1H, C = CH<sub>2</sub>), 6.31 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H, CpH), 6.37 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H, CpH), 6.51 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H, CpH), 6.53 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H, CpH); IR (KBr) *v*: 3427 (m), 3110 (s), 2966 (s), 2917 (s), 1627 (s), 1484 (m), 1453 (s), 1411 (m), 1387 (s), 1304 (m), 1159 (w), 1054 (s), 944 (w), 883 (s), 854 (s), 835 (s), 732 (w), 679 (w), 621 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 372 (M<sup>+</sup>, 15), 336 ([M-H-Cl]<sup>+</sup>, 78), 267 ([*i*-PrCpMCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 229 ([-CpMCl]<sup>+</sup>, 63). Anal. calcd for C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>Zr: C 51.32, H 5.38; found C 51.08, H 5.21.

消除产物 *i*-PrCp(cyclohexenyl)CpZrCl<sub>2</sub> (**5**): 3.70 g (9.5 mmol) *i*-PrCpZrCl<sub>3</sub>·DME 溶于 20 mL THF 中, 冰水浴冷却, 搅拌, 慢慢滴加 20 mL (0.5 mol/L, 10 mmol) 的 2-MeOArC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CpLi 配体锂盐溶液, 反应体系变澄清, 室温反应 10 h, 减压蒸馏, 并收集溶剂, 气相色谱检测该溶液中含有苯甲醚. 固体用 5 mL 正己烷洗涤两次, 得到黄色粉末, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane 重结晶, 得到 1.25 g 颗粒状黄色晶体, 产率 42%, m.p. 112 ~ 114 °C. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.21 (dd, *J*<sub>1</sub> = 2.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.62 ~ 1.78 [m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 2.26 [br, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], 3.12 (q, 1H, CH), 6.21 ~ 6.45 (m, 9H, CpH, CpC = CH); IR (KBr) *v*: 3110 (w), 2962 (m), 2928 (m), 2869 (w), 1630 (w), 1486 (w), 1455 (w), 1435 (w), 1417 (m), 1389 (w), 1316 (w), 1262 (s), 1088 (s), 1048 (s), 926 (w), 855 (s), 837 (s), 801 (s), 677 (w), 648 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 412 (M<sup>+</sup>, 16), 376 ([M-H-Cl]<sup>+</sup>, 100), 340 ([M-2H-2Cl]<sup>+</sup>, 32), 305 ([M-*i*-PrCp]<sup>+</sup>, 62), 269 ([M-*i*-PrCp-H-Cl]<sup>+</sup>, 55), 267 (*i*-PrCpZrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, 59). Anal. calcd for C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>Zr: C 55.05, H 5.84; found C 54.67, H 5.76.

消除产物 *i*-PrCp(H<sub>2</sub>C = C(Et))CpZrCl<sub>2</sub> (**6**), *i*-PrCp-(CH<sub>3</sub>CH = C(Me))CpZrCl<sub>2</sub> (**7**): 1.03 g (2.60 mmol) *i*-PrCpZrCl<sub>3</sub>·DME 溶于 20 mL THF, 慢慢滴入 5.0 mL (0.51 mol/L, 2.55 mmol) 的 2-OArC(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)CpLi 锂盐溶液, 反应 8 h, 减压蒸馏, 并收集溶剂, 气相色谱检测该溶液中含有苯甲醚. 固体用石油醚洗涤后, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane 重结晶, 得到 450 mg 淡黄色晶体, 产

率为 45%, 120 °C 分解. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) **6**: δ 1.16 ~ 1.21 (m, 6.3H, CH<sub>3</sub>), 2.35 ~ 2.46 (m, 1.4H, CH<sub>2</sub>), 3.17 (q, *J* = 7.0 Hz, 0.7H, CH), 5.16 (s, 0.7H, C = CH<sub>2</sub>), 5.45 (s, 0.7H, C = CH<sub>2</sub>), 6.19 ~ 6.23 (m, 2.8H, CpH), 6.36 (t, *J* = 2.8 Hz, 1.4H, CpH), 6.55 (t, *J* = 3.0 Hz, 1.4H, CpH); **7**: δ 1.16 ~ 1.21 (m, 2.0H, CH<sub>3</sub>), 1.84 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, C = CCH<sub>3</sub>), 1.93 [s, 1H, CpC(CH<sub>3</sub>) = C], 3.17 (q, *J* = 7.0 Hz, 0.3H, CH), 6.04 (dd, *J*<sub>1</sub> = 1.4 Hz, *J*<sub>2</sub> = 5.4 Hz, 0.3H, C = CH), 6.19 ~ 6.23 (m, 1.2H, CpH), 6.33 (t, *J* = 2.8 Hz, 0.6H, CpH), 6.48 (t, *J* = 3.0 Hz, 0.6H, CpH); IR (KBr) *v*: 3109 (s), 2963 (s), 2780 (s), 1767 (w), 1660 (w), 1628 (s), 1485 (s), 1458 (s), 1437 (s), 1414 (s), 1389 (s), 1361 (m), 1318 (m), 1277 (w), 1241 (w), 1143 (w), 1086 (m), 1053 (s), 1014 (w), 927 (s), 882 (s), 855 (s), 836 (s), 733 (w), 678 (m), 612 (w), 586 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV) *m/z* (%): 386 (M<sup>+</sup>, 14), 350 ([M-H-Cl]<sup>+</sup>, 100), 335 ([M-Me-H-Cl]<sup>+</sup>, 21), 314 ([M-2H-2Cl]<sup>+</sup>, 33), 279 ([M-*i*-PrCp]<sup>+</sup>, 41), 267 ([*i*-PrCpZrCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 21), 243 ([M-*i*-PrCp-HCl]<sup>+</sup>, 22), 229 ([M-*i*-PrCp-MeCl]<sup>+</sup>, 23). Anal. calcd for C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>Zr: C 52.56, H 5.71; found C 51.89, H 5.80.

消除产物 MeCp(H<sub>2</sub>C = C(Me))CpZrCl<sub>2</sub> (**8**): 取 0.10 g (0.22 mmol) 配合物 **1**, 加入 40 mL 正己烷回流 4 h, 减压蒸馏, 并收集溶剂, 气相色谱检测该溶液中含有苯甲醚. 剩余固体为白色片状晶体 63 mg, 产率 83%. 118 °C 分解. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (s, 3H, CpCH<sub>3</sub>), 5.15 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.38 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 6.15 (t, *J* = 2.6 Hz, 2H, CpH), 6.24 (s, *J* = 2.8 Hz, 2H, CpH), 6.38 (t, *J* = 2.6 Hz, 2H, CpH), 6.58 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H, CpH).

## 2 结果与讨论

我们采用如下方法合成 RCpCp<sup>o</sup>ZrCl<sub>2</sub> (Cp<sup>o</sup> = 2-MeOArCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Cp) 大取代二氯二茂锆的配合物时发现, 当 R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub> 时得到预期产物 **1** ~ **3** (Scheme 2)

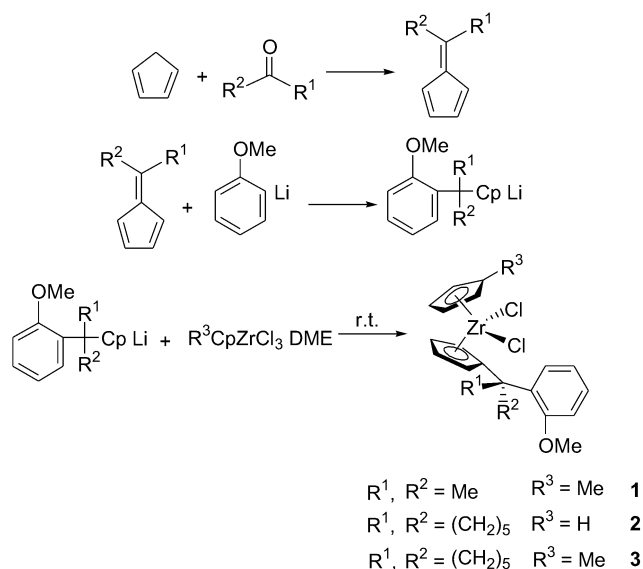
配合物 **1** ~ **3** 结构通过 <sup>1</sup>H NMR, MS, IR 和 EA 分析而确证. 而当 R<sup>3</sup> = *i*-Pr 时未获得预想产物, 分别得到产物 **4**, **5** (Scheme 3).

**4**, **5** 结构通过 <sup>1</sup>H NMR, MS, IR 和 EA 分析而确证.

很显然, 当 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> 时, 消除产物只有一种. 为了考察 R<sup>1</sup> 与 R<sup>2</sup> 不相同同时消除反应情况, 我们设计以下反应, 采用 R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Et, 希望得到两个互为异构的消除产物 (Scheme 4).

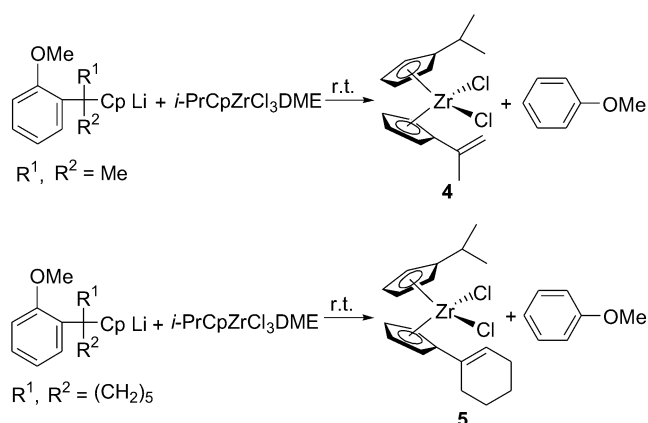
分析结果表明, 当 R<sup>3</sup> = *i*-Pr, R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup> 时得到 2 种互为异构体的消除产物. **6** 和 **7** 互为同分异构, 从 <sup>1</sup>H NMR 可

以看出, **6** 中 C=C 双键上有 2 个 H, 分别为 5.16 (s, 0.7H), 5.45 (s, 0.7H), **7** 中 C=C 双键上两个甲基分别为



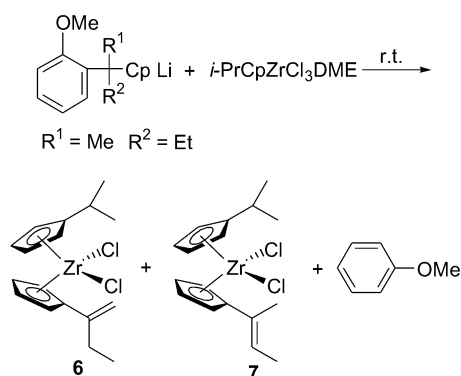
图式 2 配合物 1~3 的合成

Scheme 2 Synthesis of complexes 1~3



图式 3 配合物 4, 5 的合成

Scheme 3 Syntheses of complexes 4 and 5



图式 4 混合物 6, 7 的合成

Scheme 4 Synthesis of complexes 6 and 7

1.84 (d,  $J=3.0$  Hz,  $\text{C}=\text{CCH}_3$ , 1H), 1.93 (s,  $\text{CpC}(\text{CH}_3)=\text{C}$ , 1H), 从中可以算出 **6** 与 **7** 含量之比为 7:3, 从含氢较多的  $\beta$ -碳原子上脱氢的产物 **6** 是主要产物. 其  $^1\text{H}$  NMR 图见图 1.

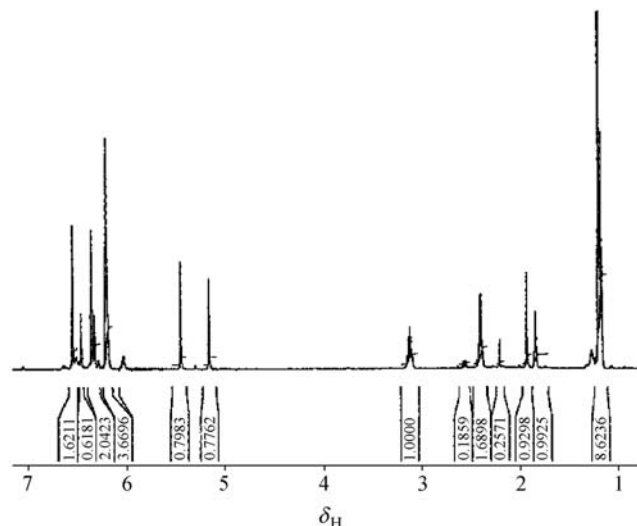
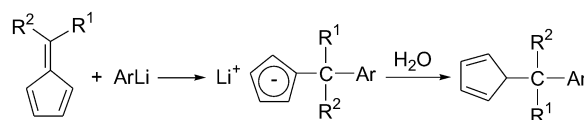


图 1 混合物 6, 7 的  $^1\text{H}$  NMR 图

Figure 1  $^1\text{H}$  NMR of complexes 6 and 7

消除究竟发生在金属与含氧配体配位以前还是以后? 陈寿山等<sup>[9~13]</sup>曾研究了不同位置取代的苯基锂与 6,6-二烷基富烯进行环外双键加成反应的立体效应 (Scheme 5):

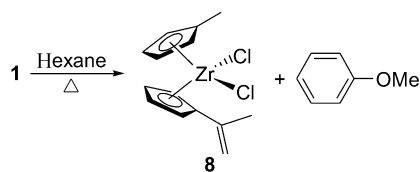


图式 5 富烯与芳基锂盐反应

Scheme 5 Reaction of 6,6-dialkylfulvene with ArLi

作者利用上述反应, 成功合成多个含大取代基的双(取代环戊二烯基)钛、锆、钪的配合物及其衍生物<sup>[9~13]</sup>, 这些实验结果证实了 6,6-二烷基富烯与芳基锂发生环外双键的加成反应. 本文将 6,6-二甲基富烯与 2-MeOArLi 的反应产物水解而得到取代的环戊二烯, 其结构用  $^1\text{H}$  NMR 确定无疑. 由此证明了消除反应不可能发生在配体合成过程中, 只能发生在金属与 2-MeOAr  $\text{CR}^1\text{R}^2\text{CpLi}$  配合以后. 配合物 1~3 的合成则进一步表明, 消除反应发生在金属与 2-MeOAr  $\text{CR}^1\text{R}^2\text{CpLi}$  配合以后. 为了验证我们的预测, 进行如下反应: 将 **1** 在正己烷中回流, 发现消除苯甲醚得到 **8** (Scheme 6).

反应前 **1** 和反应后 **8** 的  $^1\text{H}$  NMR 图分别见图 2 和图 3.



图式 6 配合物 1 消除  
Scheme 6 Elimination of complex 1

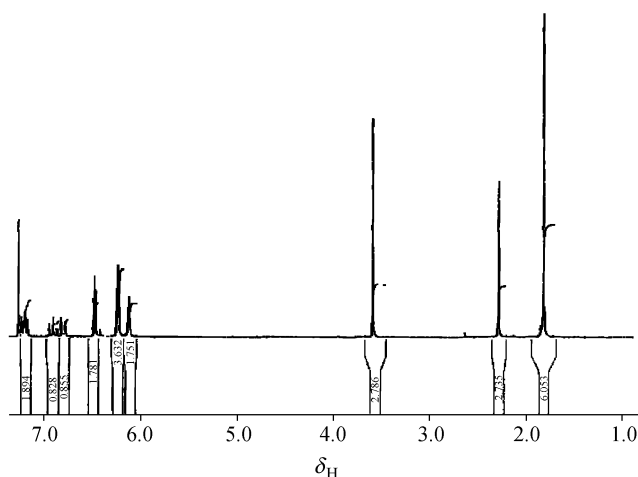


图 2 1 的  $^1\text{H}$  NMR 图  
Figure 2  $^1\text{H}$  NMR of complex 1

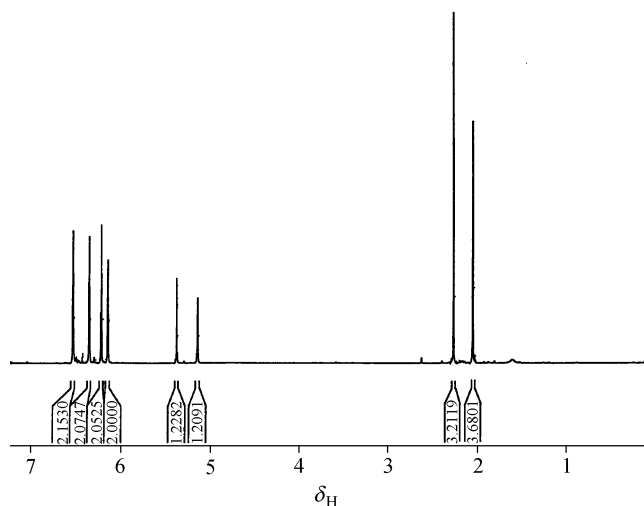


图 3 8 的  $^1\text{H}$  NMR 图  
Figure 3  $^1\text{H}$  NMR of complex 8

与 1 相比, 8 的  $^1\text{H}$  NMR 图在  $\delta$  2.05 处出现了新的峰, 对应  $\text{CpC}(\text{CH}_3)=\text{C}$  中甲基, 在  $\delta$  5.38 (s, 1H),  $\delta$  5.15 (s, 1H) 出现了新的峰, 对应  $\text{C}=\text{C}$  末端的质子化学位移, 1 异丙基中的甲基氢  $\delta$  1.81 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H) 在反应后成为  $\delta$  2.05 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 而 1 中标志性的  $\delta$  3.58 ( $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$ )

反应后消失, 苯环上质子峰也消失, 同时在反应母液中用气相色谱检测到苯甲醚, 这说明在该条件下苯甲醚消除。

对于配合物 6, 7 的前体来说, 有两种  $\beta$  碳原子, 一个是甲基, 一个是亚甲基, 从两种  $\beta$  碳原子上脱氢, 就得到了两种产物。但是我们发现, 从两种  $\beta$  碳原子上脱氢的几率是不一样的, 从实验结果可以看出, 从甲基上脱氢的产物多一些。

该反应的发现为烯基取代的茂金属配合物<sup>[14]</sup>合成提供了一种新的方法。

## References

- 1 Qian, Y.-L.; Huang, J.-L. *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*(11), 1009.
- 2 Qian, Y.-L.; Huang, J.-L.; Yang, J. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*(2), 263.
- 3 Tian, J.; Hu, N.-H.; Sheng, Q.; Huang, B.-T. *J. Struct. Chem.* **1995**, *14*, 83 (in Chinese). (田军, 胡宁海, 沈琪, 黄葆同, 结构化学, **1995**, *14*, 83.)
- 4 Qian, Y.-L.; Yan, J.-M.; Sun, W.-C.; Ling, Y.; Huang, J.-L. *Chin. Chem. Lett.* **1997**, *8*(4), 305.
- 5 Qian, Y.-L.; Huang, J.-L.; Ding, K.; Zhang, Y.; Huang, Q.-L.; Chen, X.-P.; Chan, A. S. C.; Wong, W.-T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*(1-2), 59.
- 6 Ma, H.-Y.; Huang, J.-L.; Qian, Y.-L. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*(1-2), 114.
- 7 Chen, S.-S. *J. Hebei Institute Technology* **1987**, *1*, 89 (in Chinese). (陈寿山, 河北工学院学报, **1987**, *1*, 89.)
- 8 Eric, C. L.; Tom, L. *Organometallics* **1990**, *9*, 2426.
- 9 Liu, L.-L.; Chen, S.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **1989**, *10*(5), 546 (in Chinese). (刘玉龙, 陈寿山, 高等学校化学学报, **1989**, *10*(5), 546.)
- 10 Chen, S.-S.; Yao, W.-Q. *Acta Chim. Sinica* **1990**, *48*(3), 262 (in Chinese). (陈寿山, 姚文庆, 化学学报, **1990**, *48*(3), 262.)
- 11 Wang, J.-X.; Chen, S.-S.; Wang, X.-K.; Wang, H.-G. *Acta Chim. Sinica* **1993**, *51*(5), 506 (in Chinese). (王家喜, 陈寿山, 王序昆, 王宏根, 化学学报, **1993**, *51*(5), 506.)
- 12 Chen, S.-S.; Yao, W.-Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1991**, *7*(3), 267 (in Chinese). (陈寿山, 姚文庆, 无机化学学报, **1991**, *7*(3), 267.)
- 13 Wang, J.-X.; Chen, S.-S.; Wang, X.-K. *Chem. J. Chin. Univ.* **1993**, *14*(4), 495 (in Chinese). (王家喜, 陈寿山, 王序昆, 高等学校化学学报, **1993**, *14*(4), 495.)
- 14 Qian, X.-M.; Xu, S.; Qian, Y.-L. *J. Funct. Polym.* **2000**, *13*(3), 358 (in Chinese). (钱贤苗, 许胜, 钱延龙, 功能高分子学报, **2000**, *13*(3), 358.)