

镧系金属有机配合物的研究

XIV. 三(环戊二烯基)稀土金属配合物-氢化钠体系 对烯烃的还原反应

钱长涛* 葛远文 邓道利 顾用信

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

我们曾经用氢化钠还原双(环戊二烯基)氯化镧^[1], 与 Schumann 报道的结果不同^[2,3], 得到中性的双(环戊二烯基)氢化镧二聚体, $[\text{Cp}_2\text{LuH}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8]_2$ (Cp = 环戊二烯基), 并且它能还原烯烃。然而, 将有机镧氢化物在四氢呋喃中重结晶时, 除了得到氢化物单晶外, 还获得少量三茂镧四氢呋喃配合物^[4], 它可能是二茂氯化镧的歧化产物。从而我们设想三茂镧-氢化钠体系可能有还原烯烃的作用。本文报道九种稀土有机配合物, Cp_3Ln (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Y, Er, Yb 和 Lu), 与氢化钠组成一种新的还原体系, 与烯烃进行还原反应的结果。

$\text{Cp}_3\text{Ln}-\text{NaH}$ 体系在 45°C, 四氢呋喃溶液中都能程度不同的将 1-己烯还原成己烷。其结果见表 1。从表 1 中可以看出, 还原活性与稀土金属三价离子的离子半径密切相关。总的来说, 活性顺序是轻稀土 > 中稀土 > 重稀土。除了两个变价元素 Sm 与 Yb 外, 其余七个稀土配合物的活性降低顺序与它们的离子半径逐步减小完全相一致。它们的活性顺序如下: $\text{Cp}_3\text{Sm} > \text{Cp}_3\text{La} > \text{Cp}_3\text{Pr} > \text{Cp}_3\text{Nd} > \text{Cp}_3\text{Tb} > \text{Cp}_3\text{Y} > \text{Cp}_3\text{Er} > \text{Cp}_3\text{Lu} > \text{Cp}_3\text{Yb}$ 。Cp₃Sm 的活性最高, Cp₃Yb 活性最低。它们还原 1-己烯的结果见表 1。

表 1 $\text{Cp}_3\text{Ln}-\text{NaH}$ 体系还原 1-己烯的结果 (45°, $\text{Cp}_3\text{Ln}/\text{NaH}/1\text{-己烯} = 2/7.8/1$)

反应时间(h)	己 烷 得 率 (%)*								
	La	Pr	Nd	Sm	Tb	Y	Er	Yb	Lu
4	13(0)	11(0)	9(0)	16(0)	3(0)	1(0)	1(0)	0(0)	2(0)
8	31(0)	30(0)	27(0)	41(0)	15(0)	8(0)	4(0)	0(0)	3(0)
12	48(0)	46(0)	47(0)	61(3)	35(0)	15(0)	6(0)	0(0)	5(0)
24	72(3)	68(2)	66(6)	86(4)	62(5)	26(7)	17(5)	0(0)	10(3)
48	86(5)	79(7)	78(11)	90(6)	75(18)	49(25)	42(32)	5(0)	32(14)
72	89(7)	83(7)	80(15)	89(8)	74(18)	52(36)	46(43)	28(0)	39(38)

** 括号内系 2-己烯得率。



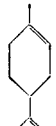
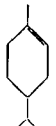
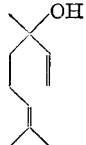
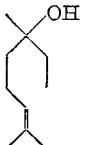
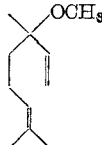
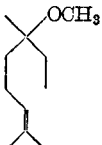
随着反应时间的延长, 还原产率提高, 同时也出现了异构化产物-2-己烯, 就选择性来说也是轻稀土比重稀土好。例如, Cp₃Er 和 Cp₃Lu, 反应 72h, 己烷和 2-己烯的得率已几乎相当, 而 Cp₃La 的选择性高达 93%。

氢化钠必须过量, 它与 1-己烯之比以四至八倍为宜。Cp₃Ln 和 1-己烯的摩尔比对反应类型有极大影响, $\text{Cp}_3\text{Ln}/1\text{-己烯} \geq 1$, 主要进行还原反应。当 $\text{Cp}_3\text{Ln}/1\text{-己烯}$ 为 0.05 时, 仅发生异构化反应, 以较好产率生成 2-己烯, 且产物的顺反式之比近于 1:1, 提高反应温度, 可以提高 1-己烯的转化率。

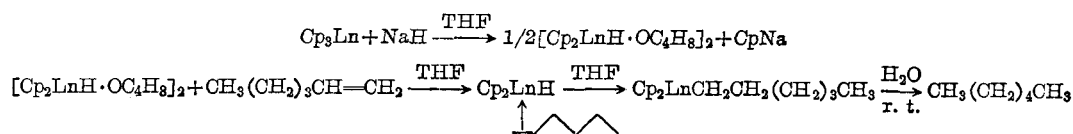
$\text{Cp}_3\text{Ln}-\text{NaH}$ 对内烯和环烯烃的反应速度很慢. 和苯乙烯反应, 虽有乙苯生成, 但大部分苯乙烯发生聚合反应. 比较不同烯烃还原反应速度, 有如下顺序: 1-己烯 $>$ 苯乙烯 $>$ 2-己烯 $>$ 环己烯.

利用该还原剂位阻大的特点, 对含有端烯及内烯的双烯烃能进行高的区域选择性还原. 用 $\text{Cp}_3\text{Sm}-\text{NaH}$ 还原乙烯基环己烯, 柠檬烯, 沉香醇和 3, 7-二甲基-3-甲氧基-1, 6-辛二烯, 都分别得到末端双烯被还原而内双键保留的产物, 区域选择性高达 100%, 结果列于表 2.

表 2 $\text{Cp}_3\text{Sm}-\text{NaH}$ 体系还原多烯烃的结果 (THF, 45°, 48)

化 合 物	摩尔投料比 ($\text{Cp}_3\text{Sm}/\text{NaH}/\text{烯}$)	产 物	得率 (%)
	1.5/7.8/1		90
	2/7.8/1		41
	2/7.8/1		44
	2/7.8/1		38

反应机理可能是 Cp_3Ln 和 NaH 反应, 生成稀土金属有机氢化物^[5,6], 然后与烯烃配位, 插入反应生成 $\text{M}-\text{C}$ σ 键化合物, 水解得到己烷, 反应可能如下列方程所示:



水解反应中间产物生成己烷证明 $\text{M}-\text{C}$ σ 键的存在. 为了进一步证明上述反应机制, 用两种氧化剂 $t\text{-BuOOH}$ 和 $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOOH}$ 分别氧化中间产物, 应该生成醇, 但均生成少量正己醇和大量的正己烷. 它也证明生成了 $\text{M}-\text{C}$ σ 键, 而且这种 σ 键极易水解. 为了验证稀土 $\text{M}-\text{C}$ σ 键这一特性, 将已知 σ 键化合物 $\text{Cp}_2\text{ErC}_6\text{H}_5$ ^[7] 用 $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOOH}$ 氧化, 结果也同样生成少量氧化产物苯酚和大量水解产物苯. 可见稀土 $\text{M}-\text{C}$ σ 键的性质有别于 d 族元素的 σ 键.

$\text{Cp}_2\text{LnCl}-\text{NaH}$ 体系同样能还原烯烃.

反应产物均经色谱-质谱或色谱-红外光谱鉴定. 用气液色谱定量.

参 考 文 献

- [1] 钱长涛, 邓道利, 倪朝周, 未发表.
 [2] Schumann, H.; Genthe, W., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, C7.
 [3] Schumann, H.; Genthe, W.; Hahn, E.; Hossain, M. B.; Helm, D. V. D., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 299, 67.
 [4] Ni, C.-Z.; Deng, D.-L.; Qian, C.-T., *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 110, L7.
 [5] Caubère, P., "Topics in Current Chemistry, Organic Chemistry", Vol. 73, ed. by Dewar, M. J. S.; Hafner, K.; Heilbronner, E.; Ito, S.; Lehn, J. -M.; Niedenzu, K.; Schäfer, K.; Wittig, G., Springer-Verlag, Berlin, **1978**, p. 105.
 [6] Schumann, H.; Jeske, G., *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 208.
 [7] Qian, C.-T.; Ye, C.-Q.; Lu, H.-H.; Li, Y.-Q.; Zhou, J. -L.; Ge, Y. -W., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 247, 161.

Studies on Organolanthanide Complexes
XIV. Reduction of Olefins with Tricyclopentadienyl
Lanthanide-Sodium Hydride

Qian Chang-Tao* Ge Yuan-Wen Deng Dao-Li Gu Yong-Jie

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

Reduction of 1-hexene with $\text{Cp}_3\text{Ln}-\text{NaH}$ at 45°C affords, after hydrolysis, hexane. The reductive activities of Cp_3Ln strongly depend upon the ionic radius of trivalent rare earth ion. The decrease in activity of seven Cp_3Ln is in agreement with the gradual decreasing in radius of rare earth ion Ln^{3+} except for variable valency element Sm^{3+} and Yb^{3+} . Therefore the general activity decreases in the order: $\text{Cp}_3\text{Sm} > \text{Cp}_3\text{La} > \text{Cp}_3\text{Pr} > \text{Cp}_3\text{Nd} > \text{Cp}_3\text{Tb} > \text{Cp}_3\text{Y} > \text{Cp}_3\text{Er} > \text{Cp}_3\text{Lu} > \text{Cp}_3\text{Yb}$. The reaction type of 1-hexene was strongly affected by molar ratio of Cp_3Ln to 1-hexene. If the ratio of $\text{Cp}_3\text{Ln}/1\text{-hexene} > 1$, reduction of 1-hexene occurred predominately. When the ratio of $\text{Cp}_3\text{Ln}/1\text{-hexene}$ was 0.05, isomerization of 1-hexene took place, generating 2-hexene in excellent yield with *cis*- and *trans*-isomer in 1:1 ratio. Moreover, $\text{Cp}_3\text{Ln}-\text{NaH}$ system is also able to reduce dienes locoselectively which contain both a terminal olefin as well as an internal double bond. By using $\text{Cp}_3\text{Sm}-\text{NaH}$ as reducing agent, the locoselective reduction of 4-vinyl-1-cyclohexene affords 4-ethyl-1-cyclohexene in high yield.

A probable mechanism of the formation of organolanthanide hydride as well as $\text{Lu}-\text{H}$ addition to carbon-carbon double bond to generate σ $\text{M}-\text{C}$ bond is proposed for reduction of 1-hexene.