

含烯烃配体的过渡金属卡宾配合物的研究

XIII. π -环戊二烯基(二羰基)(芳酰基)铁配合物的新合成法及其晶体结构

陈家碧* 殷建国 雷桂馨

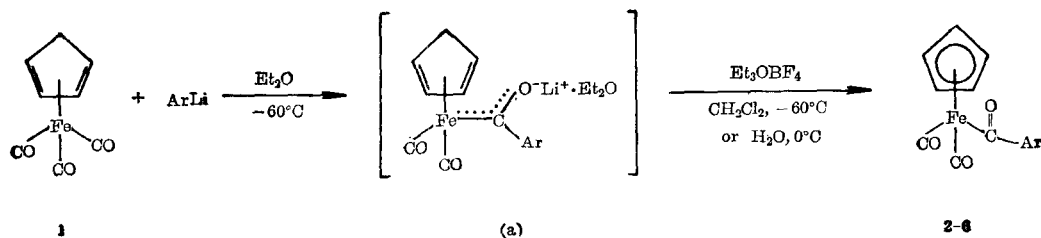
(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

王永银 林光大

(中国科学院上海生物化学研究所, 上海)

不同环多烯配位的羰基铁化合物与亲核试剂芳基锂在低温下反应后再用鎓盐 (Et_3OBF_4) 烷基化, 得到完全不同的产物。例如, 环辛四烯-和 1, 3-环己二烯(三羰基)铁生成一系列异构化的卡宾铁配合物^[1, 2]。在这些产物中, 环烯烃配体上的一个碳原子键联到“卡宾”碳原子上形成双烯丙基二羰基铁配合物。而环庚三烯(三羰基)铁在相似的条件则发生开环反应, 生成开环的双烯丙基铁配合物^[3]。在这个相关的研究中, 我们选择环较小的环烯烃配位的羰基金属化合物, 环戊二烯(三羰基)铁(**1**)^[4]为原料进行类似的反应, 以进一步研究不同环烯烃配体对反应的影响。结果表明, 环戊二烯配位的羰基铁化合物发生一个有趣的反应, 生成 π -环戊二烯基(二羰基)(芳酰基)铁配合物, 而不是类似于上述的异构化卡宾铁配合物或开环的配合物。

等摩尔量的 **1** 和芳基锂试剂 (ArLi , $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, p -, o - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, p - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, p - $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) 在乙醚中于 -60°C 反应, 所生成的酰羰基锂盐随后在 CH_2Cl_2 中于 -60°C 或在水溶液中于 0°C 用 Et_3OBF_4 烷基化。反应混合物经低温柱层析分离和用石油醚在 -80°C 重结晶后, 以中等产率获得组成为 $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COAr})$ 的浅黄色结晶化合物 **2—6**。经鉴定 **2—6** 为一类 π -环戊二烯基(二羰基)(芳酰基)铁配合物。其中 **2** 为已知化合物^[5]。配合物 **2—6** 易溶于极性和非极性有机溶剂, 它们对空气敏感。**2—6** 的组成和结构由元素分析, IR, ^1H NMR 和质谱鉴定, **6** 的结构并为 X 射线结构测定进一步证实。



2, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, 51%; **3**, $\text{Ar}=p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 56%; **4**, $\text{Ar}=o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 53%; **5**, $\text{Ar}=p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 46%; **6**, $\text{Ar}=p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 62%

图 1 是 **6** 的分子结构图, 证明了 η^4 -环戊二烯配体饱和碳原子上的一个氢原子在铁媒介作用下被消除, 转变为 η^5 -环戊二烯基与铁原子配位的标题化合物。中心金属和配体的键合方式

符合 18 电子规则。铁原子与八个碳原子配位, 其中两个 CO 基配体都与 Fe 形成 $\alpha-\pi$ 键, 并各提供一对电子。而芳酰基的酮碳原子 C(7) 则与 Fe 形成 σ 键并提供一个电子。环烯烃配体上的 C(11)、C(12)、C(13)、C(14) 和 C(15) 均以 sp^2 杂化轨道与相邻的碳、氢原子成键, 并以五个纯 p_z 轨道组成一个共轭离域 π 键与 Fe 原子配位, 同时提供五个电子以满足 18 电子规则。

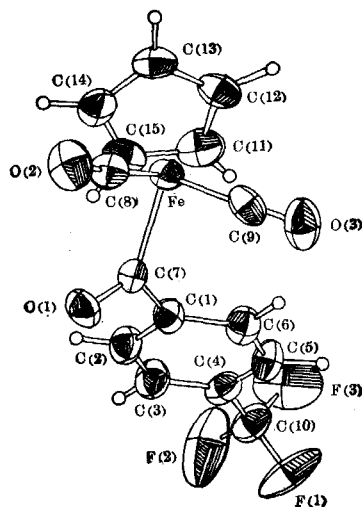


图 1 配合物 6 的分子结构

本文为中国科学院科学基金和国家自然科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] Chen, J.-B.; Lei, G.-X.; Xu, W.-H.; Pan, Z.-H.; Zhang, S.-W.; Zhang, Z.-Y.; Jin, X.-L.; Shao, M.-C.; Tang, Y.-Q., *Organometallics*, **1987**, *6*, 2461.
- [2] 陈家碧, 雷桂馨, 张泽莹, 唐有祺, 化学学报, **1987**, *45*, 418.
- [3] Chen, J.-B.; Lei, G.-X.; Pan, Z.-H.; Zhang, S.-W.; Tang, Y.-Q., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1273.
- [4] Kochhar, R. K.; Pettit, R., *J. Organomet. Chem.*, **1966**, *6*, 272.
- [5] King, R. B.; Bisnette, M. B., *J. Organomet. Chem.*, **1964**, *2*, 15.

Studies on Olefin-Coordinating Transition Metal Carbene Complexes

XIII. The Novel Synthesis and Crystal Structure of π -Cyclopentadienyl(dicarbonyl) (arylformacyl) iron Complexes

Chen Jia-Bi* Yin Jian-Guo Lei Gui-Xin

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

Wang Yong-Yin Lin Guang-Da

(Shanghai Institute of Biochemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

Five π -cyclopentadienyl(dicarbonyl) (arylformacyl) iron complexes **2-6** with the compositions $C_5H_5(CO)_2Fe(COAr)$ (**2**, $Ar = C_6H_5$; **3**, $Ar = p-CH_3C_6H_4$; **4**, $Ar = o-CH_3C_6H_4$; **5**, $Ar = p-CH_3OC_6H_4$; **6**, $Ar = p-CF_3C_6H_4$) have been synthesized by the reaction of cyclopentadiene(tricarbonyl) iron (**1**) with aryllithium reagents in ether at low temperature and subsequent alkylation of the acylmetalates formed with Et_3OBF_4 in CH_2Cl_2 at $-60^\circ C$ or in aqueous solution at $0^\circ C$. The new complexes **2-6** were well characterized by elemental analyses, IR, 1H NMR and mass spectra, and the structure of **6** is further confirmed by X-ray diffraction study.