

· 研究论文 ·

四甲基二硅桥连二(环己基环戊二烯基)四羰基二铁的 合成、结构及热重排反应研究

孙秀丽^a 王佰全^{*,a,b} 徐善生^a 周秀中^a 翁林红^c

(^a 南开大学化学系 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

(^b 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

(^c 复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 1,2-二(环己基环戊二烯基)四甲基二硅烷与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在二甲苯中加热回流生成二铁化合物 $(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)[(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Fe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})_2$ (**2**)。通过柱层析分离到 **2** 的顺反两种异构体 **2c** 和 **2t**, 并分别进行热重排反应, 发现顺式底物 **2c** 重排生成反式重排产物 $(\text{Me}_2\text{Si}[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{C}_5\text{H}_3])\text{Fe}(\text{CO})_2$ (**3t**), 而反式底物 **2t** 重排则生成顺式重排产物 **3c**。这表明重排反应是立体专一性的。通过 X 射线衍射分析测定了化合物 **2c** 和 **3t** 的晶体结构。

关键词 热重排 环戊二烯基 立体专一性 晶体结构

Synthesis, Structure and Thermal Rearrangement Reaction of Tetramethyldisilane-bridged Bis(cyclohexylcyclopentadienyl)tetracarbonyldiiron

SUN, Xiu-Li^a WANG, Bai-Quan^{*,a,b} XU, Shan-Sheng^a

ZHOU, Xiu-Zhong^a WENG, Lin-Hong^c

(^a State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(^b State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(^c Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The reaction of 1,2-bis(cyclohexylcyclopentadienyl)tetramethyldisilane with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in refluxing xylene afforded a mixture of *cis* and *trans* isomers of the diiron complex $(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)[(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{C}_5\text{H}_3)\text{Fe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})_2$ (**2**), which were separated by column chromatography. When the two isomers were heated in refluxing xylene, the *cis* substrate **2c** rearranged to the *trans* product $(\text{Me}_2\text{Si}[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{C}_5\text{H}_3])\text{Fe}(\text{CO})_2$ (**3t**), while the *trans* substrate **2t** to the *cis* product **3c**. This indicates that the rearrangement reaction is stereospecific. Molecular structures of **3c** and **4t** were determined by X-ray diffraction analysis.

Keywords thermal rearrangement, cyclopentadienyl, stereospecificity, crystal structure

近年, 我们报道了分子内 E—E (E = Si, Ge) 键与 M—M (M = Fe, Ru) 键之间的新颖的热重排反应(Eq. 1)^[1~15]. 重排过程中 E—E 键与 M—M 键发生断裂, 生成两个 M—E 键. 根据重排反应的立体化学、交叉反应以及反应活性中间体的检测等研究, 提出了重排反应的可能机理^[2,3].

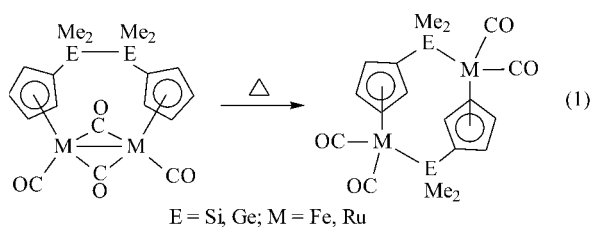
在研究中我们发现当茂环上的氢原子全被甲基取代时, 重排反应几乎难以发生(重排产率 < 3%)^[11]. 这说明茂环上取代基的位阻效应对重排反应有很大影响. 同时, 我们在茂环上引入叔丁基或用四氢茛基取代茂环时, 发现生成的二铁化合物存在顺反两种异构体, 将其分别进行热重排, 发现重

* E-mail: bqwang@nankai.edu.cn

Received August 12, 2002; revised October 8, 2002; accepted January 19, 2003.

国家自然科学基金(Nos. 29972023, 20202004), 高等学校博士学科点专项科研基金(No. 2000005504)和教育部留学回国人员科研启动基金(No. 2001-345)资助项目.

排反应具有立体专一性^[2,3].为进一步深入理解茂环上取代基对重排反应的影响,本文在茂环上引入环己基,合成了四甲基二硅桥连二(环己基环戊二烯基)四羰基二铁,分离了其顺反异构体,并研究了其热重排反应的立体化学.



1 实验

1.1 实验材料与仪器

所有的反应都在高纯氩气下进行.四氢呋喃、乙醚和二甲苯经钠/二苯甲酮回流处理.¹H NMR 谱采用 BRUKER AC-P200 型核磁共振仪,红外光谱采用 Nicolet 560 E. S. P. FTIR 红外光谱仪,元素分析采用 CHN CORDER MF-3 型自动元素分析仪测定.6- μ -五亚甲基富烯参照文献^[16]方法合成.

1.2 化合物的合成

1.2.1 环己基环戊二烯(*c*-C₆H₁₁C₅H₅)的合成

0 °C 下,向 10.8 g (0.29 mol) LiAlH₄ 的 750 mL 乙醚溶液中滴加 4.0 g (0.27 mol) 6- μ -五亚甲基富烯的 50 mL 乙醚溶液,加完,室温搅拌 1 h.在 0 °C 下,缓慢加水分解未反应完全的 LiAlH₄,然后加 10% 盐酸,分液,用乙醚提取水相,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,除去溶剂,减压蒸馏收集 b. p. 60 ~ 62 °C/1.6 kPa 馏份,得 33 g 淡黄色油状物,产率为 80.2%. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 6.50 ~ 5.90 (m, 3H, C₅H₅), 2.90 (d, *J* = 7.91 Hz, 2H, C₅H₅), 2.50 ~ 1.10 (m, 11H, C₆H₁₁).

1.2.2 1,2-二(环己基环戊二烯基)四甲基二硅烷(*c*-C₆H₁₁C₅H₄Me₂SiSiMe₂C₅H₄C₆H₁₁-*c*)的合成

0 °C 下,向 7.4 g (50 mmol) 环己基环戊二烯的 100 mL THF 溶液中滴加 50 mmol *n*-BuLi 己烷溶液,加毕,室温搅拌过夜,得到淡黄色双锂盐溶液.在 0 °C 下,向其中滴加 4.68 g (25 mmol) ClMe₂SiSiMe₂Cl 的 10 mL THF 溶液,然后室温搅拌 8 h,再加热回流 1 h.用饱和氯化铵水溶液水解,分液,用乙醚提取水相,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,减压除去溶剂后,过硅胶柱(3 cm \times 30 cm),用石油醚淋洗,得 12.1 g 淡黄色油状物,产率为 58.7% (没有得到满意的¹H NMR 谱,未进一步提纯,直接用于下步反应).

1.2.3 化合物 2 的合成

4.8 g (11.6 mmol) 配体 1 与 5 mL (37 mmol) Fe(CO)₅ 在 50 mL 二甲苯中加热回流 10 h,减压除去未反应的 Fe(CO)₅ 及溶剂,得到黑色粗品.用少量二氯甲烷溶解,过中性氧化铝柱,先用石油醚(30 ~ 60 °C)淋洗得一黄带,由此得 50 mg

(0.7%) 黄色晶体,为重排产物 3t.然后用石油醚/CH₂Cl₂ (V:V = 5:1)淋洗,得一红带,浓缩得 2c 和 2t 的混合物.最后用石油醚/CH₂Cl₂ (V:V = 1:1)的淋洗,得第二个红带,浓缩得 180 mg (2.5%) 红色晶体,为脱硅桥产物 4. 2c 和 2t 的混合物,再用硅胶柱层析分离,以石油醚/CH₂Cl₂ (V:V = 5:1)淋洗,先洗下的为 2c,以二氯甲烷和己烷重结晶得 390 mg 黑红色晶体,产率为 5.3%.后洗下的为 2t,用同样方法得到 160 mg 黑红色晶体,产率为 2.2%.

2c: m. p. 182 ~ 183 °C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 5.21 (s, 2H, C₅H₅), 4.49 (t, *J* = 2.53 Hz, 4H, C₅H₅), 2.50 ~ 1.10 (m, 22H, C₆H₁₁), 0.23 (s, 12H, Si—Me); IR (KBr) ν : 1974 (s), 1935 (m), 1802 (m), 1759 (s) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₄₀Fe₂O₄Si₂: C 56.97, H 6.37; found C 56.75, H 6.33.

2t: m. p. 163 ~ 165 °C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 5.21 (s, 2H, C₅H₅), 4.58 (s, 2H, C₅H₅), 4.48 (s, 2H, C₅H₅), 2.50 ~ 1.10 (m, 22H, C₆H₁₁), 0.23 (s, 6H, Si—Me), 0.20 (s, 6H, Si—Me); IR (KBr) ν : 1981 (s), 1939 (m), 1793 (w), 1764 (s) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₄₀Fe₂O₄Si₂: C 56.97, H 6.37; found C 56.71, H 6.48.

3t: m. p. 248 ~ 250 °C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 4.90 (s, 2H, C₅H₅), 4.72 (s, 4H, C₅H₅), 2.30 ~ 1.10 (m, 22H, C₆H₁₁), 0.45 (s, 6H, Si—Me), 0.40 (s, 6H, Si—Me); IR (KBr) ν : 1978 (s), 1912 (s) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₄₀Fe₂O₄Si₂: C 56.97, H 6.37; found C 56.81, H 6.37.

4: m. p. 118 ~ 119 °C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 4.71 (s, 4H, C₅H₄), 4.25 (s, 4H, C₅H₄), 2.73 ~ 0.80 (m, 22H, C₆H₁₁); IR (KBr) ν : 1942 (s), 1906 (m), 1759 (s), 1736 (m) cm⁻¹.

1.3 热重排反应

120 mg 2c 在 50 mL 二甲苯中加热回流 24 h,减压除去溶剂,残余物以少量二氯甲烷溶解,过中性氧化铝柱,以石油醚淋洗,收集黄色带,以二氯甲烷和己烷重结晶得 63 mg 黄色晶体 3t,产率为 52.5%.用同样的方法,由 120 mg 2t 热重排得 70 mg 黄色晶体 3c,产率为 53.8%.

3c: m. p. 247 ~ 248 °C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 4.90 (s, 2H, C₅H₅), 4.71 (s, 4H, C₅H₅), 2.35 ~ 1.05 (m, 22H, C₆H₁₁), 0.45 (s, 6H, Si—Me), 0.40 (s, 6H, Si—Me); IR (KBr) ν : 1978 (s), 1912 (s) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₄₀Fe₂O₄Si₂: C 56.97, H 6.37; found C 57.12, H 6.38.

1.4 晶体结构测定

由二氯甲烷/己烷混合溶液培养出化合物 2c 和 3t 的单晶.在 BRUKER SMART 1000 单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo K α 射线收集衍射数据,全部数据经过经验吸收校正.晶体结构由直接法解出,对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正,所有计算用 SHELXS-97 程序完成.X 射线衍射数据列于表 1.部分键长及键角列于表 2 和表 3.化合物的分子结构列于图 1 和图 2.

表 1 化合物 2c 和 3t 的 X 射线衍射数据
Table 1 X-Ray diffraction data for complexes 2c and 3t

	2c	3t
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₀ Fe ₂ O ₄ Si ₂	C ₃₀ H ₄₀ Fe ₂ O ₄ Si ₂
Formula weight	632.50	632.50
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
<i>Z</i>	4	1
<i>a</i> /nm	2.2489(5)	0.85505(12)
<i>b</i> /nm	1.0036(2)	0.91533(13)
<i>c</i> /nm	1.3297(3)	1.05581(15)
$\alpha(^{\circ})$	90	113.143(2)
$\beta(^{\circ})$	90.451(5)	93.764(3)
$\gamma(^{\circ})$	90	94.466(3)
<i>V</i> /nm ³	3.0011(11)	0.75334(18)
<i>D</i> _{calc} /(g·cm ⁻³)	1.400	1.394
Crystal size/mm ³	0.30 × 0.40 × 0.45	0.30 × 0.35 × 0.40
λ (Mo K α)/nm	0.071073	0.071073298(2)
<i>T</i> /K	298(2)	293(2)
μ /mm ⁻¹	1.080	
<i>F</i> (000)	1328	332
Data collection method	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Max 2 $\theta(^{\circ})$	50.14	50.04
Reflection collected	12134	3145
Independent reflections	5300	2640
<i>R</i> _{int}	0.0449	0.0152
Final no. of variables	343	174
<i>R</i> , <i>wR</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0377 , 0.0919	0.0369 , 0.0864.
<i>R</i> , <i>wR</i> (all data)	0.0571 , 0.1007	0.0369 , 0.0897
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.0946	1.066

表 2 化合物 2c 的部分键长(10⁻¹ nm)和键角($^{\circ}$)
Table 2 Selected bond lengths(10⁻¹ nm) and bond angles($^{\circ}$) for complex 2c

Si(3)—Si(4)	2.3586(12)	Fe(1)—Fe(2)	2.5348(7)
Fe(1)—Cl(11)	2.155(3)	Fe(2)—Cl(16)	2.163(3)
Si(3)—Cl(11)	1.874(3)	Si(4)—Cl(16)	1.884(3)
Fe(1)—Cl(1)	1.937(3)	Fe(2)—Cl(1)	1.923(3)
Fe(1)—Cl(2)	1.914(3)	Fe(2)—Cl(2)	1.929(3)
Cl(11)—Fe(1)—Fe(2)	109.69(8)	Cl(16)—Fe(2)—Fe(1)	106.93(8)
Si(4)—Cl(16)—Fe(2)	131.97(15)	Cl(16)—Si(4)—Si(3)	115.79(10)
Cl(11)—Si(3)—Si(4)	111.65(10)	Si(3)—Cl(11)—Fe(1)	129.62(15)
Fe(2)—Cl(1)—Fe(1)	82.14(12)	Fe(1)—Cl(2)—Fe(2)	82.53(12)
Cl(2)—Fe(1)—Cl(1)	96.67(13)	Cl(1)—Fe(2)—Cl(2)	96.66(12)

表 3 化合物 3t 的部分键长(10^{-1} nm)和键角($^{\circ}$)Table 3 Selected bond lengths (10^{-1} nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complex 3t

Fe(1)—C(6)	2.107(2)	C(6)—Fe(1)—Si(2)	99.34(6)
C(6)—Si(2A)	1.890(2)	C(6A)—Si(2)—Fe(1)	113.38(7)
Fe(1)—Si(2)	2.317(2)	Si(2A)—C(6)—Fe(1)	131.42(11)

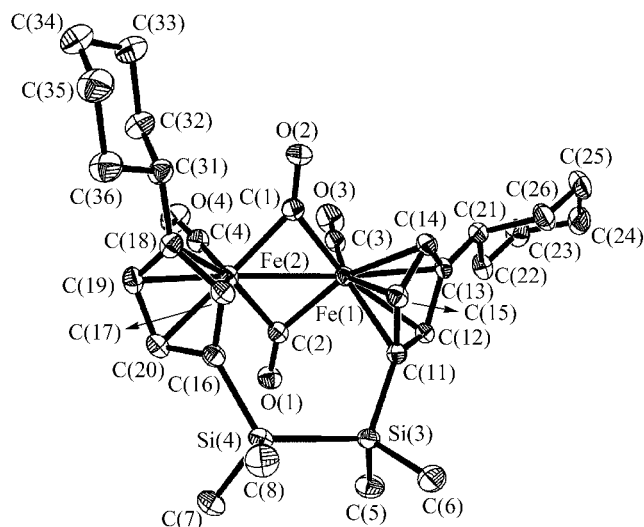


图 1 化合物 2c 的分子结构图

Figure 1 Molecular structure of complex 2c

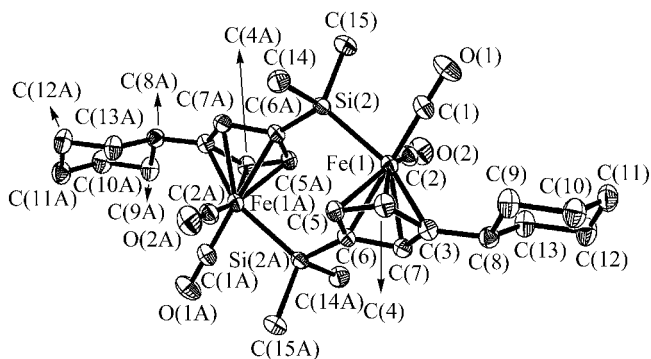
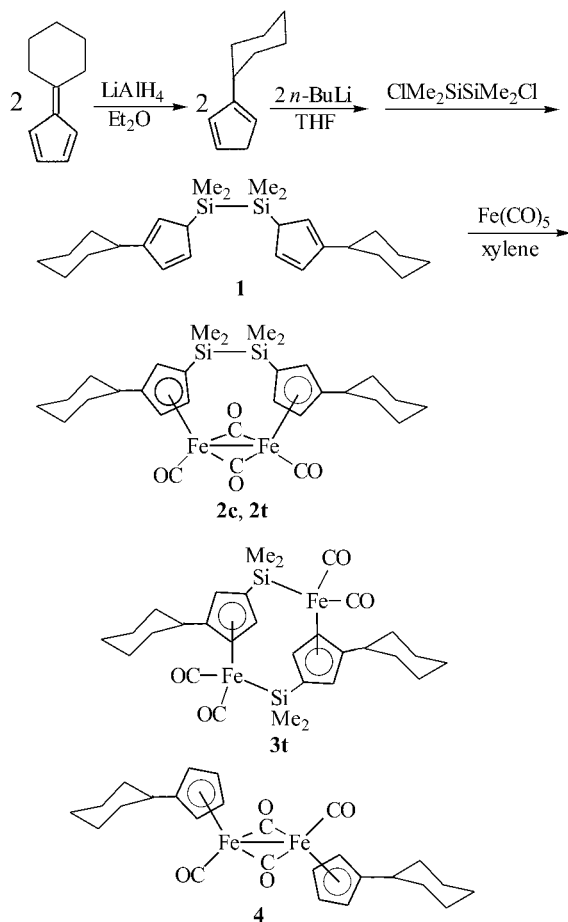


图 2 化合物 3t 的分子结构图

Figure 2 Molecular structure of complex 3t

步通过硅胶柱分离,得到顺式异构体 2c 和反式异构体 2t.产物 2 中顺式产物 2c 为主要部分(5.3%),反式产物 2t 产率较低(2.2%),这也解释了为什么在合成化合物 2 的同时只得到一种重排产物 3t,而不是 3c 和 3t 的混合物.



Scheme 1

2 结果和讨论

2.1 二铁化合物 2 的合成

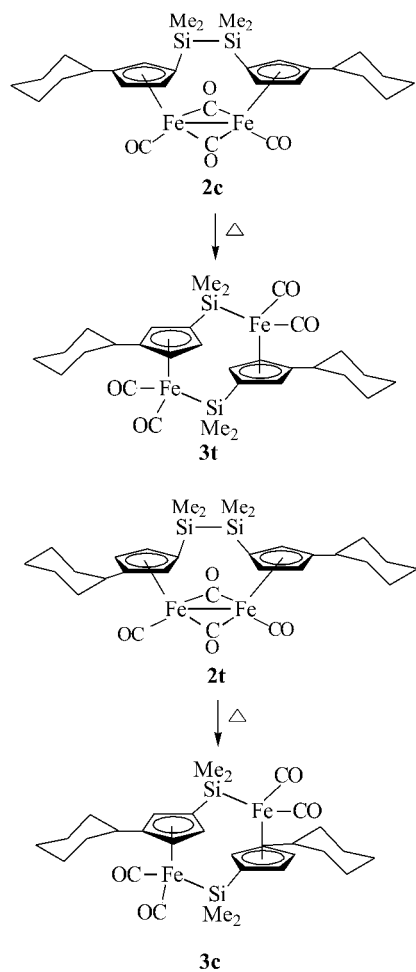
用 LiAlH_4 还原 6-五亚甲基富烯得到环己基环戊二烯,再相继与 $n\text{-BuLi}$ 和 $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ 反应得到配体($c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{-C}_5\text{H}_4$) $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-c})$ (1)($c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ = cyclohexyl).配体 1 与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在二甲苯中回流反应 10 h,通过中性 Al_2O_3 柱层析分离,得到三种产物:黄色晶体 3t,为反式重排产物;深红色晶体 2,为四甲基二硅桥连二(环己基环戊二烯基)四羰基二铁化合物的顺反两种异构体的混合物;浅红色晶体 4, ^1H NMR 表明为脱硅桥产物(Scheme 1).化合物 2 再进一

在 ^1H NMR 谱中,顺式产物 2c 的硅甲基只显示为一组单峰,茂环上的氢裂分为一组单峰和一组双重峰,二者的积分比为 1:2.而反式产物 2t 的硅甲基却呈现为两组单峰,茂环上的氢裂分为三组单峰.2c 和 2t 的 IR 光谱差别不大,都在 $1900 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1650 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 处有很强的端羰基和桥羰基吸收峰.

2.2 热重排反应

将 2c 和 2t 分别在二甲苯中回流 17 h,除去部分底物分解外,均顺利发生重排,并且发现顺式底物 2c 重排得到反式产物 3t,而反式底物 2t 重排则生成顺式产物 3c(Scheme 2).

这表明重排反应是立体专一性的,这与我们以前报道的结果相一致^[2,3].



Scheme 2

重排产物 **3c** 和 **3t** 的 ^1H NMR 和 IR 光谱差别都不大. 在 ^1H NMR 谱中, 硅甲基都呈现为两组单峰, 茂环上的氢裂分为积分比为 1:2 的两组单峰. 在 IR 光谱中都只在 $1900 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 处有很强的端羰基吸收峰, 而没有桥羰基吸收峰.

2.3 晶体结构

用 X 射线衍射测定了化合物 **2c** 和 **3t** 的晶体结构. 其部分键长和键角分别列于表 2 和表 3, 分子结构列于图 1 和图 2.

化合物 **2c** 的分子结构具有近似的镜面对称性, 两个环己基均采取椅式构象并向同侧伸展. 构成其分子骨架的六元环 $\text{Si}(3), \text{Si}(4), \text{C}(11), \text{C}(16), \text{Fe}(1), \text{Fe}(2)$ 呈船式构象, 两个 Si 原子和两个 Fe 原子处于同一平面内, 两个桥头碳原子 $[\text{C}(11), \text{C}(16)]$ 位于该平面同侧, 分别偏离该平面 0.04765 和 0.03298 nm . 由于取代基之间的相互排斥作用, $\text{Fe}-\text{Fe}$ 键与 $\text{Si}-\text{Si}$ 键 $0.2534(7), 0.2358(12) \text{ nm}$ 都比其

未取代的母体化合物稍长 $[0.252(2), 0.234(4) \text{ nm}]^{[1]}$. 两茂环平面的二面角为 85.37° , 明显小于类似化合物 $\{91.98^\circ, \text{cis}(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)[(t\text{-BuC}_5\text{H}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2]\}^{[2]}$; $103.4^\circ, \text{cis}(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)[(\text{IndH}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]\}^{[3]}$.

化合物 **3t** 的分子结构具有中心对称性, 两个茂环平面互相平行. 与同类化合物相似, 组成其分子骨架的六元环 $[\text{Fe}(1), \text{Fe}(1a), \text{Si}(2), \text{Si}(2a), \text{C}(6), \text{C}(6a)]$ 采取标准的椅式构象, $\text{Si}(2), \text{Si}(2a), \text{C}(6)$ 和 $\text{C}(6a)$ 在同一平面内, 两个铁原子分别反向偏离该平面 0.07910 nm . $\text{Fe}-\text{Si}$ 键长为 $0.2317(7) \text{ nm}$, 与母体化合物相近 $0.231(2) \text{ nm}$.

References

- Sun, H.; Xu, S.; Zhou, X.; Wang, H.; Wang, R.; Yao, X. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C41.
- Zhou, X.; Zhang, Y.; Xie, W.; Xu, S.; Sun, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3474.
- Wang, B.; Zhang, Y.; Xu, S.; Zhou, X. *Organometallics* **1997**, *16*, 4620.
- Zhang, Y.; Xu, S.; Zhou, X. *Organometallics* **1997**, *16*, 6017.
- Zhang, Y.; Xu, S.; Tian, G.; Zhou, X.; Sun, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 1122.
- Xie, W.; Wang, B.; Dai, X.; Xu, S.; Zhou, X. *Organometallics* **1998**, *17*, 5406.
- Zhang, Y.; Sun, X.; Wang, B.; Xu, S.; Zhou, X. *Organometallics* **1999**, *18*, 4493.
- Zhang, Y.; Wang, B.; Xu, S.; Zhou, X. *Organometallics* **2001**, *20*, 3829.
- Xie, W.; Wang, B.; Dai, X.; Xu, S.; Zhou, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1143.
- Wang, B.; Xu, S.; Zhou, X. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 101.
- Zhou, X.; Zhong, X.; Zhang, Y.; Xu, S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 435.
- Zhang, Y.; Wang, B.; Xu, S.; Zhou, X.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 356.
- Xie, W.; Wang, B.; Xu, S.; Zhou, X. *Polyhedron* **1999**, *18*, 1647.
- Xie, W.; Wang, B.; Xu, S.; Zhou, X.; Cheung, K.-K. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2645.
- Sun, X.; Wang, B.; Xu, S.; Zhou, X.; Weng, L. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 1639 (in Chinese). (孙秀丽, 王佰全, 徐善生, 周秀中, 翁林虹, 化学学报, **2001**, *59*, 1639.)
- Stone, K. J.; Little, R. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849.