

二茂铁基-1, 1'-二烷基二茂铁甲醇的合成与性质

李保国* 边占喜 曹立志 赵 蔚

(内蒙古大学化学系 呼和浩特 010021)

摘 要 10 种二茂铁甲酰基-1, 1'-二烷基二茂铁经 LiAlH_4 还原得到 10 种相应的二茂铁基-1, 1'-二烷基二茂铁甲醇。这类羟基化合物对酸的敏感性很高。由 2 种二茂铁基-1, 1'-二乙基二茂铁甲醇与 BF_3 在二氯甲烷中反应形成了稳定的二茂铁基-1, 1'-二乙基二茂铁甲基碳正离子。无需从反应混合物中分离, 该离子与乙胺作用得到了 2 种 N 取代产物。由元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱证实了化合物的结构。

关键词 二茂铁基二烷基二茂铁甲醇, 二茂铁甲酰基二烷基二茂铁, 二茂铁基二乙基二茂铁甲基碳正离子, 合成

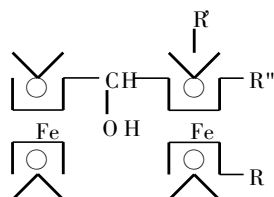
中图分类号: O621

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)11-0877-04

在研制高效、不迁移二茂铁类燃速催化剂时, 我们期望的化合物是含有氨基和羟基等活性官能团的低熔点或液态双核二茂铁衍生物^[1,2]。而前文^[3]报道的二茂铁甲酰基-1, 1'-二烷基二茂铁就是一类低熔点或液态物质, 预期其相应的还原产

物二茂铁基-1, 1'-二烷基二茂铁甲醇也有类似的状态。因此, 本文将 10 种二茂铁甲酰基-1, 1'-二烷基二茂铁用 LiAlH_4 还原为标题化合物, 其结构如下所示:



1: $R = R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $R'' = \text{H}$

3: $R = R' = \text{C}_3\text{H}_7$, $R'' = \text{H}$

5: $R = R' = \text{C}_4\text{H}_9$, $R'' = \text{H}$

7: $R = R' = \text{C}_4\text{H}_9$, $R'' = \text{H}$

9: $R = R' = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $R'' = \text{H}$

2: $R' = \text{H}$, $R'' = R = \text{C}_2\text{H}_5$

4: $R' = \text{H}$, $R'' = R = \text{C}_3\text{H}_7$

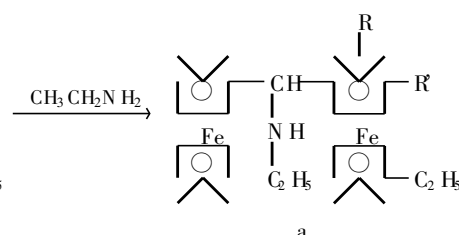
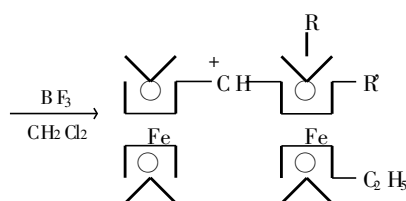
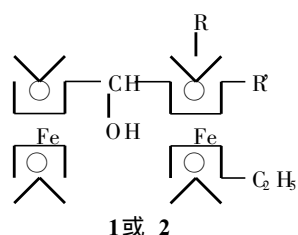
6: $R' = \text{H}$, $R'' = R = \text{C}_4\text{H}_9$

8: $R' = \text{H}$, $R'' = R = \text{C}_4\text{H}_9$

10: $R' = \text{H}$, $R'' = R = \text{C}_5\text{H}_{11}$

这些羟基化合物对酸非常敏感, 遇酸极易形成二茂铁基-1, 1'-二烷基二茂铁甲基碳正离子。为此, 我们用化合物 1 或 2 与 BF_3 在二氯甲烷中

作用形成了相应的碳正离子溶液, 然后用乙胺处理, 即可得到相应的氮取代物。



1a: $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_2\text{H}_5$ 2a: $R = \text{H}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $R'' = \text{C}_2\text{H}_5$

化合物 1~10 及 1a 和 2a 均为新化合物, 在常温呈液态, 似应作为高效、不迁移燃速催化剂。通过元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱确证了这些化合物的结构。

1 实验部分

IR-440 红外光谱仪, KBr 压片 (粘稠样品与

KBr 混匀压片); FX-100 型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂; PE 2400 元素分析仪。

溶剂乙醚经金属钠回流干燥, 二氯甲烷经 P_2O_5 回流干燥; 乙胺为水溶液 (质量分数为 65%~70%), 化学纯; 三氟化硼为乙醚溶液 (质量分数为 46.8%~47.8%); 层析氧化铝为碱性氧化铝 (0.149~0.174 mm)。10 种二茂铁甲酰基-

1, 1'-二烷基二茂铁按文献 [3] 方法合成.

1.1 标题化合物的合成

将二茂铁甲酰基-1, 1'-二烷基二茂铁溶于适量的乙醚, 搅拌下缓慢加入等摩尔的氢化铝锂, 然后于室温搅拌 0.5~ 1 h, 冰水冷却下滴入适量的水分解反应混合物. 倾出醚溶液, 用乙醚洗涤附

在瓶壁的固体物. 用水洗涤醚溶液至中性, 无水碳酸钾干燥. 除尽溶剂, 剩余物经氧化铝柱层析, 苯为洗脱剂. 层析表明, 层析前的产品已很纯, 无需进一步提纯. 化合物 1~ 10均为橙黄色粘稠液体, 产率和元素分析列于表 1, IR和¹H NMR测试结果列于表 2.

表 1 标题化合物的产率和元素分析

Tab. 1 Yield and elemental analysis of the title compounds

Compound	Yield %	Elemental analysis (calcd.) %		Compound	Yield %	Elemental analysis (calcd.) %	
		C	H			C	H
1	89.2	65.27(65.82)	6.28(6.19)	6	89.7	68.10(67.99)	7.14(7.08)
2	90.6	65.24(65.82)	6.13(6.19)	7	91.2	68.50(67.99)	7.25(7.08)
3	88.8	67.20(66.97)	6.35(6.66)	8	93.4	67.81(67.99)	7.38(7.08)
4	92.4	67.38(66.97)	6.51(6.66)	9	90.3	68.72(68.90)	7.71(7.46)
5	90.6	68.28(67.99)	7.00(7.08)	10	89.0	68.83(68.90)	7.62(7.46)

表 2 标题化合物的¹H NMR和 IR

Tab. 2 ¹H NMR and IR of the title compounds

Compound	¹ H NMR, W					IR, ν /cm ⁻¹
	O H (1H)	FeCH	Fe, Fe' (16H)	Fe' (CH ₂) ₂ (4H)	CH ₃ , CH ₂ , CH	
1	5.33(s)	4.40(s)	4.23~ 3.93(m)	2.41~ 2.16(m)	1.17(m, 6H)	3 462
2	5.13(s)	4.38(s)	4.19~ 4.01(m)	2.31(q)	1.18(t, 6H)	3 456
3	5.30(s)	4.41(s)	4.26~ 3.90(m)	2.40~ 2.03(m)	1.36~ 0.91(m, 10H)	3 469
4	5.07(s)	4.40(s)	4.21~ 4.00(m)	2.22(t)	1.36~ 0.90(m, 10H)	3 468
5	5.32(s)	4.52(s)	4.28~ 3.96(m)	2.41~ 2.07(m)	1.34~ 0.89(m, 14H)	3 462
6	5.10(s)	4.55(s)	4.20~ 4.05(m)	2.42~ 2.10(m)	1.40~ 0.90(m, 14H)	3 457
7	5.30(s)	4.40(s)	4.25~ 4.17(m)	2.28~ 2.00(m)	1.45~ 0.89(m, 14H)	3 452
8	5.15(s)	4.44(s)	4.20~ 3.95(m)	2.30~ 2.02(m)	1.46~ 0.91(m, 14H)	3 453
9	5.28(s)	4.40(s)	4.24~ 3.98(m)	2.31~ 2.01(m)	1.47~ 0.90(m, 18H)	3 450
10	5.12(s)	4.46(s)	4.22~ 4.06(m)	2.40~ 2.00(m)	1.50~ 0.93(m, 18H)	3 456

1.2 化合物 1和化合物 2与 BF₃的反应

将 2.28 g (0.005 mol) 化合物 1或 2溶于 30 mL CH₂Cl₂中, 然后滴加 10 mL溶有 0.01 mol BF₃的 CH₂Cl₂溶液, 于室温搅拌 10 min, 即形成深蓝色的 2或 3-二茂铁基-1, 1'-二乙基二茂铁甲基碳正离子.

1.3 化合物 1a和 2a的制备

在 100 mL三口瓶中加入 1.4 g (0.02 mol) 乙胺水溶液, 搅拌下将上述制得的 2或 3-二茂铁基-1, 1'-二乙基二茂铁甲基碳正离子于室温滴入其中. 滴毕, 继续搅拌片刻, 反应混合物由蓝色变为橙黄色表明反应完毕. 将反应混合物倒入水中. 有机相依次用 5% KOH溶液和水洗涤, 硫酸镁干燥. 减压除去溶剂得橙黄色粘稠液体. 粗产品经氧化铝柱层析, 苯为展开剂. 收集黄色主要色带, 除尽溶剂即得产品. 化合物 1a和 2a在常温均为橙色粘稠液体.

1a 收率 86.2%. 元素分析 C₂₇H₃₃Fe₂N, 测定值 (计算值) %: C 66.75(67.11), H 7.15(6.88), N 3.11(2.99). IR, ν /cm⁻¹: 3 330(ν_{N-H}, w), 3 090(Fe, ν_{C-H}, m), 1 100 and 997(unsubstituted Cp, m), 812(Fe, ν_{C-H}, s). ¹H NMR(W): 5.26(s, 1H, NH), 4.52(s, 1H, FeCHFe'), 4.26~ 3.90(m, 16H, Fe, Fe'), 2.56(q, 2H, NCH₂), 2.23(m, 4H, 2CH₂), 1.23(t, 3H, NCH₂CH₃), 1.04(m, 6H, 2CH₃).

2a 收率 86.0%. 元素分析 C₂₇H₃₃Fe₂N, 测定值 (计算值) %: C 66.67(67.11), H 7.07(6.88), N 3.19(2.99). IR, ν /cm⁻¹: 3 320(ν_{N-H}, w), 3 090(Fe, ν_{C-H}, m), 1 100 and 999(unsubstituted Cp, m), 812(Fe, ν_{C-H}, s). ¹H NMR, W 5.28(s, 1H, NH), 4.45(s, 1H, FeCHFe'), 4.26~ 3.97(m, 16H, Fe, Fe'), 2.74(q, 2H, NCH₂), 2.28(q, 4H, 2CH₂), 1.25(t, 3H, NCH₂CH₃), 1.13(t, 6H,

2CH₃)· (Fc= C₅H₅FeC₅H₅, Fc' = C₅H₅FeC₅H₅)

2 结果与讨论

2.1 标题化合物的合成和物理性质

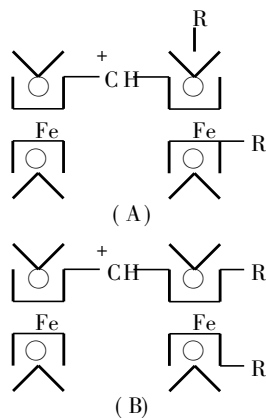
脂肪酰基或芳酰基二茂铁化合物用硼氢化钠(钾)就可将其还原为羟基化合物^[4],但二茂铁甲酰基-1,1'-二烷基二茂铁化合物的羰基连有 2 个体积大、斥电子强的二茂铁基,反应活性较低,硼氢化钠和异丙醇铝等较弱的还原剂不能将其还原,强还原剂 LiAlH₄ 才能将其顺利还原为标题化合物,且 LiAlH₄ 和此类酰基化合物的摩尔比达到 1:1 才能使其还原完全。

本文合成的 10 种标题化合物在室温均为粘稠液体,能溶于石油醚、苯和多卤代烃等多数有机溶剂,而双二茂铁甲醇 FeCH(OH)Fc 是熔点较高(166~167℃^[5])的结晶固体,溶于醇,但在弱极性溶剂中的溶解度很小,可见,在双二茂铁甲醇的茂环上引入烷基后,其对称性降低,导致标题化合物在室温不能结晶而为液态。同时也观察到,随着烷基的碳链增加,化合物的粘度逐渐变小。

2.2 标题化合物的酸敏感性

标题化合物的一个显著特性是对酸异常敏感,弱酸(如乙酸)就可将其转化为一种深蓝色物质。这种蓝色物质经多种实验确证为二茂铁基-1,1'-二烷基二茂铁基甲基碳正离子。而单核 1-二茂铁烷基醇在强酸介质才能形成 1-二茂铁烷基碳正离子^[6]。这说明标题化合物形成的碳正离子受 2 个斥电子的二茂铁基的作用,其稳定性很高,极易形成。

实验证明,10 种标题化合物中奇数编号的化合物对酸的敏感性稍差。如这些化合物的溶液可用硫酸镁干燥。而偶数编号的化合物用硫酸镁(含 0.05% 游离酸)干燥时,硫酸镁表面变蓝。这种差异可由两类碳正离子的结构加以说明。



在碳正离子 A 中,由于烷基的空间位阻,2 个二茂铁基及桥碳原子不能很好地共轭,导致其稳定性较低,从而相应奇数编号的标题化合物的酸敏感性稍低。

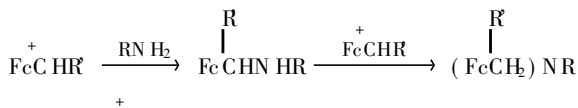
2.3 二茂铁基-1,1'-二乙基二茂铁甲基碳正离子的形成与性质

1-二茂铁烷基醇与 HBF₄ 在乙醚介质中作用是制备 1-二茂铁烷基碳正离子的重要方法^[7]。但由该法得到的碳正离子与亲核试剂作用时,需用绝对乙醚将碳正离子分离出来^[8,9]。除消耗大量乙醚外,游离的 1-二茂铁烷基碳正离子在分离过程中易分解。考虑到双二茂铁基甲基碳正离子的稳定性,本文尝试用 BF₃ 在 CH₂Cl₂ 中与化合物 1 和 2 作用制备碳正离子,获得了满意结果。无需从反应混合物中分离出来,形成的碳正离子便直接与亲核试剂(乙胺)作用,得到产率颇高的取代产物。

多次实验表明,化合物 1 和 2 与 BF₃ 的最佳反应摩尔比为 1:2,若 BF₃ 的相对摩尔比小于 2,则该羟基化合物不能完全转化为碳正离子。过量的 BF₃ 是没有必要的,只能消耗更多的亲核试剂。形成的碳正离子在二氯甲烷溶液中具有高度稳定性,在空气中长时间放置无分解现象。

由不同摩尔比的乙胺和碳正离子作用发现,化合物 1 或 2 与 BF₃ 和乙胺的适宜摩尔比为 1:2:4。若乙胺的相对摩尔数小于 4,则反应混合物仍呈蓝色,这表明碳正离子未完全被消耗。这一事实也说明反应混合物中 BF₃ 也消耗胺。

单核 1-二茂铁基烷基碳正离子与伯胺作用既可以形成单取代物,又可以形成双取代物^[8],如下式所示。



但 FcCH₂Fc⁺Et₂ 离子与 CH₃CH₂NH₂ 作用只能得到单取代产物,其主要原因可能是该碳正离子的空间位阻太大。

2.4 波谱分析

与相应的酰基化合物相比,标题化合物的红外谱图上酰基化合物在 1620 cm⁻¹附近的 ν_{C=O}^[3]消失,而在约 3450 cm⁻¹出现 ν_{O-H} 的宽吸收带。化合物 1a 和 2a 在 3310 cm⁻¹处的弱吸收归属于仲胺 N-H 伸缩振动 ν_{N-H}。本文报道的 12 个化合物的红外光谱的共同特征是在 3090 和 820 cm⁻¹

出现二茂铁基的 ν_{C-H} 和 ν_{C-H} . 在 1100和 1000 cm^{-1} 的 2个吸收说明这些化合物含有 1个未取代的茂环 (9-10 μ 规则).

在 1H NMR谱图上,二茂铁乙酰基-1,1'-二烷基二茂铁被还原为标题化合物之后,烷基质子的化学位移及峰形变化不大,但茂环质子的化学位移 δ 值由原来的 4.97~4.00降低至 4.30~4.00. 可见,尽管酰基化合物和相应的醇均有电负性氧的吸电子效应,但酰基化合物的羰基的各向异性效应对茂环质子的去屏蔽更为强烈. 由于 2个二茂铁核和羟基的共同去屏蔽作用,桥碳原子上质子的化学位移处于较低场, δ 值约为 4.50. 10个标题化合物在 δ 值约 5.20处的 1个质子吸收峰经重水交换而消失,说明为羟基质子峰. 化合物 1a和 2a的烷基和茂环质子峰的化学位移及峰形与相应的羟基化合物的相似, δ 值约 5.30处出现的 1个质子吸收峰经重水交换后也消失,说明为 $N-H$ 质子峰.

参 考 文 献

1 BIAN Zhan-Xi(边占喜), WANG Jian-Chun(王健

春), LI Feng-Ze(李逢泽). *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1995, **12**(2): 37
2 Brawn J D, Nielsen A, Pickell M F, *et al.* US 3 968 126, 1976
3 LI Bao-Guo(李保国), FAN Rui-Lan(范瑞兰), BIAN Zhan-Xi(边占喜), *et al.* *Yingyong Huaxue* (应用化学), 2000, **17**(1): 78
4 ZHANG Yu-Hong(张玉鸿), ZHANG Jian-Guo(张建国), SHI Shu-Jian(师书简), *et al.* *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (高等学校化学学报), 1986, **7**(7): 605
5 Pauson P L, Watts W E. *J Chem Soc*, 1962 3 880
6 Hill E A, Richards J H. *J Am Chem Soc*, 1961, **83**(18): 3 840
7 Allenmark S. *Tetra Lett*, 1974, **15**(4): 371
8 WU Shu-Lin(吴树林), WANG Jian-Chun(王健春), BIAN Zhan-Xi(边占喜). *Neimenggu Daxue Xuebao* (内蒙古大学学报), 1995, **26**(3): 436
9 LUO Mei-Hua(罗美华), LI Feng-Ze(李逢泽). *Neimenggu Daxue Xuebao* (内蒙古大学学报), 1987, **18**(4): 531

Synthesis and Properties of Ferrocenyl-1,1'-dialkylferrocenylmethanols

LI Bao-Guo^{*}, BIAN Zhan-Xi, CAO Li-Zhi, ZHAO Wei
(Department of Chemistry, Inner Mongolia University, Huhehaote 010021)

Abstract Ten ferrocenyl-1,1'-dialkylferrocenylmethanols were prepared by reduction of corresponding ferrocenyl-1,1'-dialkylferrocens with $LiAlH_4$. The hydroxyl group containing compounds with ethyl groups in 1 and 1' positions of two ferrocenyls are very sensitive to acid, forming stable ferrocenyl-1,1'-dialkylferrocenylmethyl carbocations in CH_2Cl_2 in the presence of BF_3 . The carbocations thus obtained in reaction with $CH_3CH_2NH_2$ gave the corresponding ethylamino compounds. All of the compounds synthesized were characterized by IR and 1H NMR spectrometric measurements.

Keywords ferrocenyl dialkylferrocenylmethanol, ferrocenyl dialkylferrocene, ferrocenyl diethylferrocenylmethyl carbocation, synthesis