

双二茂铁甲氨基醇的合成及其硅烷基化

李保国* 赵 蔚 曹立志

(内蒙古大学化学系 呼和浩特 010021)

摘 要 双二茂铁甲醇、二茂铁基-2,1'-二乙基二茂铁基甲醇和二茂铁基-3,1'-二乙基二茂铁基甲醇与 BF_3 在 CH_2Cl_2 中形成稳定的双二茂铁基碳正离子,该离子无需从反应混合物中分离,便可与乙醇胺作用得到 3 种双二茂铁甲氨基醇。在三乙胺存在下,用三甲基氯硅烷对这些氨基醇进行硅烷基化可直接得到相应的烷氧基硅烷。用元素分析、红外光谱法和核磁共振氢谱法证实了化合物的结构。

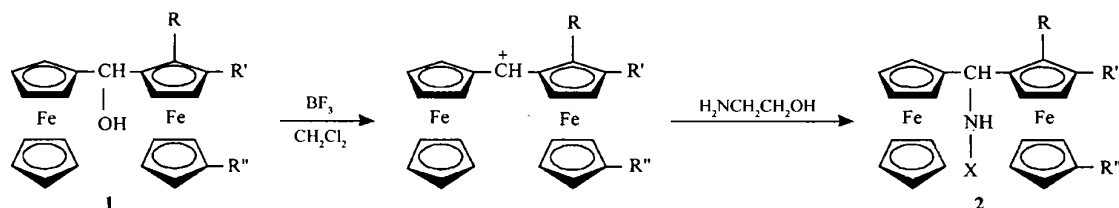
关键词 双二茂铁甲氨基醇,双二茂铁甲醇,合成,硅烷基化

中图分类号: O621

文献标识码: A

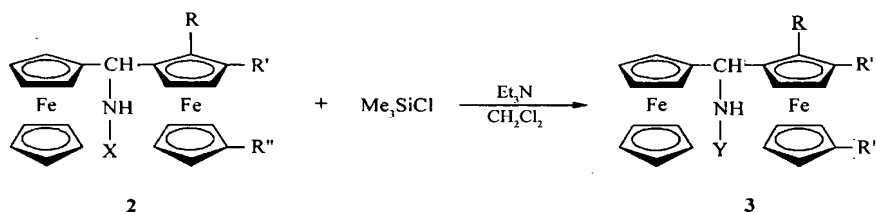
文章编号: 1000-0518(2002)12-1142-04

T-二茂铁基醇与 HBF_4 在乙醚溶液中作用是制备 T-二茂铁烷基碳正离子的有效方法^[1,2],但由此方法得到的碳正离子与亲核试剂反应时,须用乙醚将碳正离子分离出来,操作烦琐,且消耗大量的乙醚。前文^[3]报道了 2(和 3),1'-二乙基二茂铁基甲醇与 BF_3 在 CH_2Cl_2 中作用可形成稳定的双二茂铁甲基碳正离子,该离子无需从溶液中分离出来,便可与乙胺水溶液作用形成产率颇高的氮取代物。在此基础上,本文报道由双二茂铁甲醇及上述 2 种二茂铁醇制得的碳正离子与乙醇胺作用,也得到产率良好的双二茂铁甲氨基醇,反应式如下所示:



1a, 2a R = R' = R'' = H; 1b, 2b R = H, R' = R'' = C_2H_5 ; 1c, 2c R = H, R' = R'' = C_2H_5 ; X = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

这类双核二茂铁衍生物同时含有活性基团氨基和羟基,应能作为高效、不迁移燃速催化剂^[4,5],同时也能作为螯合剂和偶联剂等^[6,7]。含硅-氧键的二茂铁衍生物与丁羟固体推进剂的某些组分具有键合作用,可增强其与推进剂的相容性^[8],从而具有良好的燃速催化性能。为此本文报道由化合物 2a~2c 与三甲基氯硅烷在 Et_3N 存在下作用,得到 3 种双二茂铁甲氨基乙氧基硅烷,反应式如下所示:



Y = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$

此类既含有硅-氧键又含有氨基的双核二茂铁衍生物,预期有更好的燃速催化性能。化合物 2a~2c 和 3a~3c 均为新化合物,通过元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱证实了它们的结构。

2002-04-17 收稿, 2002-09-10 修回

内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (20001301)

通讯联系人: 李保国,男,1957年生,硕士,副教授; E-mail: baoguo@ sina.com; 研究方向: 金属有机化学

1 实验部分

IR-440型红外光谱仪, KBr压片; FX-100型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂; PE2400元素分析仪。

三乙胺为分析纯试剂, 用前经 KOH 干燥后重蒸。溶剂和其它试剂的处理及化合物 **1b** 和 **1c** 的制备见文献 [1]。双二茂铁甲醇 (**1a**) 由双二茂铁甲酮经 LiAlH_4 还原制得, 收率 70%, 黄色结晶, mp 176~177 $^{\circ}\text{C}$ (由环己烷重结晶), 与文献值一致 [9]。

1.1 双二茂铁甲氨基醇的合成

按文献 [1] 的方法, 将 2 mmol 化合物 **1a**、**1b** 或 **1c** 溶于 30 mL CH_2Cl_2 , 加入 0.52 mL (4 mmol) BF_3 的乙醚溶液, 形成深蓝色的双二茂铁甲基碳正离子溶液。

在 100 mL 三颈瓶中, 加入 0.61 g (10 mmol) 乙醇胺和 10 mL CH_2Cl_2 , 搅拌下于室温滴入上述制得的碳正离子溶液。搅拌约 10 min, 反应混合物变为橙色表明反应完毕。反应混合物依次用去离子水、5% KOH 溶液和去离子水洗涤, 无水 K_2CO_3 干燥。蒸除溶剂, 粗产物经氧化铝柱层析, 乙醚为洗脱剂。固体用二氯甲烷重结晶, 液体除尽溶剂即为产品。

2a 橙色结晶, mp 158~159 $^{\circ}\text{C}$, 收率 68%。 $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{Fe}_2\text{NO}$ 元素分析测定值 (计算值) $\%$: C 62.26 (62.34), H 6.05 (5.69), N 3.26 (3.16)。IR, e/cm^{-1} : 3 400 ($\nu_{\text{O-H}}$, b), 3 325 ($\nu_{\text{N-H}}$, w), 3 100 (Fe-C , $\nu_{\text{C-H}}$, m), 1 100 和 1 000 (未取代的 Cp , m), 815 ($\text{Fe-}\overline{\text{W}}_{\text{C-H}}$, s)。 $^1\text{H NMR}$, δ : 4.34 (s, 1H, Fe_2CH), 4.32~4.00 (m, 18H, Fe), 3.80 (t, 2H, OCH_2), 2.90 (t, 2H, NCH_2), 2.68 (s, 2H, OH 和 NH) ($\text{Fe}=\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$)。

2b 橙色结晶, mp 98~99 $^{\circ}\text{C}$, 收率 78%。 $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{NO}$ 元素分析测定值 (计算值) $\%$: C 64.62 (64.96), H 6.89 (6.66), N 2.47 (2.81)。IR, e/cm^{-1} : 3 420, 3 310, 3 090, 1 104, 995, 816。 $^1\text{H NMR}$, δ : 4.63 (s, 1H, FeCHFe'), 4.32~4.01 (m, 16H, Fe , Fe'), 3.69 (t, 2H, OCH_2), 3.56 (s, 2H, OH 和 NH), 2.74 (t, 2H, NCH_2), 2.28~2.17 (m, 4H, 2CH_2), 1.18~1.05 (m, 6H, 2CH_3) ($\text{Fe}'=\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$)。

2c 橙色粘稠液体, 收率 84%。 $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{NO}$ 元素分析测定值 (计算值) $\%$: C 64.87 (64.96), H 6.98 (6.66), N 2.34 (2.37)。IR, e/cm^{-1} : 3 425, 3 300, 3 087, 1 106, 995, 814。 $^1\text{H NMR}$, δ : 4.52 (s, 1H, FeCHFe'), 4.25~3.98 (m, 16H, Fe , Fe'), 3.65 (t, 2H, OCH_2), 3.16 (s, 2H, OH 和 NH), 2.87 (t, 2H, NCH_2), 2.28~2.21 (m, 4H, 2CH_2), 1.18~1.01 (m, 6H, 2CH_3)。

1.2 双二茂铁甲氨基乙氧基硅烷的制备

在 100 mL 三颈瓶中加入 0.30 mL (2.4 mmol) 三甲氯硅烷和 20 mL CH_2Cl_2 , 冰水冷却和搅拌下滴入含有 1 mL 吡啶的 10 mL CH_2Cl_2 溶液。搅拌 10 min 后, 滴入含有 2.4 mmol 化合物 **2a**、**2b** 或 **2c** 的 40 mL CH_2Cl_2 溶液。滴毕, 移去冰水浴, 室温搅拌 30 min, 然后回流 1.5~2.5 h。用薄层色谱监察反应程度, 苯为展开剂。减压蒸除溶剂, 用乙醚溶解粗产品。滤去不溶物, 滤液用冰水洗涤 2 次, 无水 K_2CO_3 干燥。蒸除乙醚, 剩余物用氧化铝柱层析纯化, 乙醚-石油醚 (体积比 1:2) 为洗脱剂, 除尽溶剂即得产品。

3a 黄色固体, mp 87~88.5 $^{\circ}\text{C}$, 收率 84%。 $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{NOSi}$ 元素分析测定值 (计算值) $\%$: C 60.63 (60.60), H 6.99 (6.45), N 3.18 (2.72)。IR, e/cm^{-1} : 3 340 ($\nu_{\text{N-H}}$, w), 3 100 (Fe-C , $\nu_{\text{C-H}}$, m), 1 250 (SiCH_3 , $\overline{\text{W}}_{\text{C-H}}$, s), 1 100 和 1 000 (未取代的 Cp , m), 838 ($\text{Fe-}\overline{\text{W}}_{\text{C-H}}$, s)。 $^1\text{H NMR}$, δ : 4.30 (s, 1H, Fe_2CH), 4.25~4.00 (m, 18H, Fe), 3.78 (t, 2H, OCH_2), 2.82 (t, 2H, NCH_2), 1.82 (s, 1H, NH), 0.17 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)。

3b 橙红色粘液, 收率 83%。 $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{NOSi}$ 元素分析测定值 (计算值) $\%$: C 63.13 (63.03), H 7.45 (7.23), N 2.67 (2.45)。IR, e/cm^{-1} : 3 340, 3 100, 1 250, 1 100, 996, 840。 $^1\text{H NMR}$, δ : 4.54 (s, 1H, FeCHFe'), 4.47~3.87 (m, 16H, Fe , Fe'), 3.70 (t, 2H, OCH_2), 2.86 (s, 1H, NH), 2.68 (t, 2H, NCH_2), 2.24 (m, 4H, 2CH_2), 0.92~1.32 (m, 6H, 2CH_3), 0.18 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)。

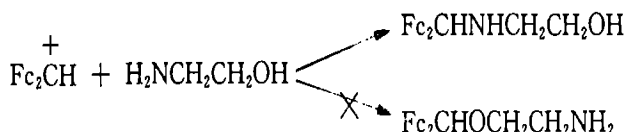
3c 橙红色粘液, 收率 87%。 $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{NOSi}$ 元素分析测定值 (计算值) $\%$: C 63.13 (63.03), H 7.43 (7.23), N 2.51 (2.39)。IR, e/cm^{-1} : 3 330, 3 090, 1 256, 1 100, 998, 838。 $^1\text{H NMR}$, δ : 4.32 (s, 1H, FeCHFe'), 4.27~3.85 (m, 16H, Fe , Fe'), 3.70 (t, 2H, OCH_2), 2.86 (s, 1H, NH), 2.70 (t, 2H, NCH_2), 2.24 (m, 4H, 2CH_2), 1.28~1.08 (m, 6H, 2CH_3), 0.17 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)。

2 结果讨论

2.1 双二茂铁甲氨基醇的合成及性质

与文献 [1] 所述的操作方法几乎相同,由化合物 **1a** **1b** 或 **1c** 与 BF_3 在 CH_2Cl_2 中作用形成双二茂铁甲基碳正离子,该离子无需从溶液中分离出来,与乙醇胺作用便可得到二茂铁甲氨基醇化合物,双二茂铁甲氨基醇 BF_3 和乙醇胺的反应摩尔比为 1:2:5,乙醇胺的用量较乙胺要多。在双二茂铁甲基碳正离子与乙醇胺的反应过程中,产生了不少不溶于二氯甲烷的粘稠物粘在瓶壁,应该是乙醇胺与反应过程产生的质子形成的盐,该粘稠物中可能包含了不少乙醇胺,导致其用量较多。此外,后处理用水洗涤时须用去离子水,否则会形成絮状物,给分离造成困难。这可能是这类氨基醇可作为螯合剂,与自来水中某些金属离子形成不溶性的络合物所致。

羟基和氨基作为亲核试剂均可与双二茂铁甲基碳正离子反应^[10],但如下式所示,由于氨基的亲核性远比羟基的强,所以乙醇胺与双二茂铁甲基碳正离子反应仅得到了氨基取代物



由于同时含有羟基、氨基和 2 个二茂铁基,该类化合物的极性较大,微溶于石油醚和苯,易溶于醇和二氯甲烷等。化合物 **2a** 的茂环上无烷基,对称性较高,故形成的结晶熔点较高。化合物 **2b** 和 **2c** 为异构体,但前者是结晶,后者为粘稠液,其原因可能是 **2b** 茂环上乙基的空间位阻不利于氨基醇的羟基与氮原子形成分子内氢键,却易于形成分子间氢键,分子间作用力大而呈固体。而 **2c** 有利于形成分子内氢键,分子间作用力小,故呈液态。

2.2 双二茂铁甲氨基乙氧基硅烷的合成与性质

氨基烷氧基硅烷一般不由氯硅烷和氨基醇直接反应合成,而是由氨基醇与硅氮烷、硅硫烷和烷氧基硅烷等^[11,12]作用制备。因为氨基醇的氨基和羟基能同时被活泼的氯硅烷硅化,且氨基还可以与反应产生的质子成盐,导致产物复杂,分离困难。

本文先以三甲基氯硅烷与三乙胺在适当的溶剂中形成 $\text{Me}_3\text{Si}^+\text{N}^-\text{Et}_3\text{Cl}^-$,接着加入双二茂铁甲氨基醇,一步制得产率较高的化合物 **3a**~**3c**。这样,先以三乙胺与三甲基氯硅烷形成 Si^-N^+ 键,然后利用硅的亲氧性,使羟基顺利硅化。

反应所用的较为理想的溶剂是二氯甲烷和氯仿,形成的 $\text{Me}_3\text{Si}^+\text{N}^-\text{Et}_3\text{Cl}^-$ 能很好的溶于其中,使反应顺利进行。加料顺序对反应也有很大影响,若将三甲基氯硅烷和三乙胺的二氯甲烷溶液加入双二茂铁甲氨基醇溶液中,除形成产物外,尚有不少不溶于乙醚等溶剂的副产物。这可能是反应过程中过量的氨基醇接受反应产生的质子形成盐。

与化合物 **2a**~**2c** 相比,**3a**~**3c** 的极性有所降低,可溶于石油醚、乙醚和苯等大多数有机溶剂。熔点和物理状态也发生变化,如 **3a** 的熔点比 **2a** 显著降低,**3b** 和 **3c** 均呈液体,且粘度比 **3c** 小得多。烷氧基硅烷的 $\text{Si}-\text{O}$ 键极性较大,易发生水解,但实验表明,化合物 **3a**~**3c** 对水的敏感性并不高,在中性介质中用冰水处理无任何水解现象,在室温与水接触 3~5 h 才发现略有水解发生(将化合物 **3a** **3b** 或 **3c** 溶于含水的 THF 中,用薄层色谱观察水解现象,乙醚为展开剂)。

2.3 波谱分析

化合物 **2a**~**2c** 的红外谱图在约 3400 和 3300 cm^{-1} 分别出现宽吸收和弱吸收,归属于 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 和 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 。化合物 **3a**~**3c** 在 3400 cm^{-1} 处的吸收消失,仅存在 3300 cm^{-1} 的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 。这 6 个化合物均在约 3100 和 820 cm^{-1} 出现二茂铁基的 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 和 $\omega_{\text{C}-\text{H}}$ 。在 1100 和 1000 cm^{-1} 的 2 个强吸收表明这些化合物有未取代的茂环。**3a**~**3c** 在约 1260 cm^{-1} 出现强吸收表明存在 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 。

在化合物 **2a**~**2c** 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图上,茂环质子的化学位移和峰形与化合物 **1a**~**1c** 的极为相近。这 3 个化合物在 $\delta 2.7\sim 3.5$ 出现 2 个质子的钝峰,该峰经重水交换消失,说明为羟基和氨基质子的共同吸

收峰 由于 2种活泼氢可进行快速交换,故仅出现 1个单峰^[13],化合物 3_a~ 3_c的¹H NMR谱与 2_a~ 2_c的几乎一致,在 W 1.80附近出现 1个质子的钝峰,重水交换后该峰消失,说明为 N—H 质子峰,W值约 0.18处的吸收峰表明存在 SiCH₃

参 考 文 献

- 1 Allenmark S. *Tetrahedron Lett* [J], 1974, **15** 371
- 2 Zhou C F, Wrighton M S. *J Am Chem Soc* [J], 1990, **112** 7 578
- 3 LI Bao-Guo(李保国), BIAN Zhan-Xi(边占喜), CAO Li-Zhi(曹立志), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J], 2001, **18**(11): 877
- 4 Swarts P J, Immelman M, Lamprecht G J, *et al.* *S Afr J Chem* [J], 1997, **50**(4): 2 083
- 5 BIAN Zhan-Xi(边占喜), WANG Jian-Chun(王健春), LI Feng-Ze(李逢泽). *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J], 1995, **12**(2): 37
- 6 Neuse E W, Meinn M G, Blom N F. *Organometallics* [J], 1988, **7** 2 562
- 7 Edwards E I, Epton R, Marr G. *J Organomet Chem* [J], 1979, **107**: 351
- 8 Kishore K, Rajalingam P. *J Polym Sci, Part C: Polym Lett* [J], 1986, **24** 471
- 9 Pauson P L, Watts W E. *J Chem Soc* [J], 1962 3 880
- 10 Bildstein B, Denifl P, Wurst K. *J Organomet Chem* [J], 1995, **496** 175
- 11 Fridland D V, Lebedev E P. *Zhur Obshch Khim* [J], 1976, **42** 326
- 12 Andrianou K A, Volkova L M. *Izv Akad Nauk SSSR, Otd Khim Nauk* [J], 1957 577
- 13 NING Yong-Cheng(宁永成) Auth(著). *Structure Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy* (有机化合物结构鉴定与有机波谱学), 2nd Edn(第 2版) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001: 83

Synthesis of Diferrocenylmethylaminoalcohols and Their Silylation

LI Bao-Guo^{*}, ZHAO Wei, CAO Li-Zhi

(Department of Chemistry, Inner Mongolia University, Huhehaote 010021)

Abstract The reactions of diferrocenylmethanol, ferrocenyl-2, 1'-diethylferrocenylmethanol and ferrocenyl-3, 1'-diethylferrocenylmethanol with BF₃ in CH₂Cl₂ produced the stable diferrocenylmethyl carbocations. Without separation from the reaction mixture, the cations were treated with aminoethyl alcohol to afford three diferrocenylmethylaminoethyl alcohols respectively. The silylation of the aminoalcohols with trimethylchlorosilane in the presence of triethylamine gave directly the corresponding alkoxysilanes. All of the compounds synthesized were characterized by IR, ¹H NMR spectra and elemental analysis.

Keywords diferrocenylmethylaminoalcohol, diferrocenylmethanol, synthesis, silylation