

doi:10.3969/j.issn.1000-9760.2012.05.006

有机膦支持的低价钴对二茂铁甲醛缩萘胺 C—H 键的活化研究

王其宝 李晓燕

(济宁医学院药学院, 山东日照 252000; 山东大学化学与化工学院, 山东济南 250100)

摘要 目的 利用有机膦支持的低价钴配合物对二茂铁 Schiff 碱衍生物 C—H 键活化进行研究。**方法** 采用标准的 Schlenk 无水无氧操作技术, 常温下利用(四甲基膦)甲基钴同二茂铁单甲醛缩萘胺反应, 得到了一种新型的异双核的化合物, 并利用 IR, ^1H NMR 以及 X-ray 单晶衍射对目标化合物进行了表征。**结果** 显示该化合物属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a=10.692(2)\text{Å}$, $b=14.273(3)\text{Å}$, $c=19.719(4)\text{Å}$, $\beta=99.58(3)^\circ$; 中心钴原子与 3 个磷原子、亚氨基氮原子以及萘环上的碳原子成键, 呈 5 配位的三角双锥几何构型。**结论** 利用有机膦支持的低价钴配合物成功实现了二茂铁甲醛缩萘胺 sp^2 杂化的 C—H 键的活化。

关键词 C—H 键活化; 希夫碱; 二茂铁; 单晶结构**中图分类号**: O621.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-9760(2012)10-328-03

Activation of C—H bond in 1,1'-ferrocene derived Schiff base by cobalt(I) complex supported by trimethylphosphine

WANG Qi-bao, LI Xiao-yan

(School of Pharmacy, Jining Medical College, Rizhao 252000, China)

Abstract: Objective To investigate the activation of the C-H bond of N-naphthyl ferrocenyldeneamine with CoMeL_4 ($L=\text{PMe}_3$). **Methods and Results** Reaction of N-naphthyl ferrocenyldeneamine with CoMeL_4 ($L=\text{PMe}_3$) affords a new compounds, $\eta^2[\text{N}, \text{C}](1\text{-N-naphthylferrocenyldeneamine})\text{tris}(\text{trimethylphosphine})\text{cobalt}(\text{I})$, which has been characterized by IR, ^1H NMR spectra, and the crystal structure has been determined by means of X-ray diffraction, as far as our knowledge it is the first example of C—H activation in ferrocenyldeneamine by electron-rich cobalt complexes. The crystal structure crystallized in monoclinic with the space group $P2_1/n$, $a=10.692(2)\text{Å}$, $b=14.273(3)\text{Å}$, $c=19.719(4)\text{Å}$, $\beta=99.58(3)^\circ$. The cobalt atom is penta-coordinate in a trigonal bipyramidal geometry, with two phosphorus atoms and the imino group occupying the equatorial positions, and another phosphorus atom and the carbon atom of the naphthyl group taking the axial position. **Conclusion** A new Fe-Co binuclear complex was synthesized by C—H activation.

Key words: C—H activation; Schiff base; Ferrocene; Crystal structure

C—H 键的活化是金属有机化学中的“传统”而又充满活力的分支, 它通常是多种催化反应、有机合成反应、有机合成新反应得以实现的关键性步骤^[1-2]。过渡金属配合物催化的 C—H 键的活化由于反应条件温和, 选择性高, 易于控制和实现, 一直是金属有机化学家致力于探索的反应。过渡金属催化下的交叉偶联反应是药物合成中构建碳—碳最方便、最有效的手段之一, 研究表明 C—H 键的活化是实现此过程最关键最重要的一步^[3-4]。以往的研究主要应用一些贵金属催化剂, 如三苯基膦氯化铑和醋酸钯等。但由于成本太高, 在很大程度上限制了其应用, 因此寻找一种绿色、廉价、高效的催化

剂成为全世界科研工作者研究的热点^[5]。此外, 在过渡金属有机化合物中, 茂和膦是最常见的两大配体, 由于含磷配体的过渡金属络合物往往具有优异的催化性能, 因此对此类化合物的研究是目前众多化学家致力以求的工作目标^[6]。三甲基膦(PMe_3)是立体位阻最小的三价有机膦, 对过渡金属具有良好的配位性能, 在金属有机化学中其配位化合物占有重要地位。由于其结构上具有良好的对称性(local C_{3v}), 使其具有显著的光谱特征(IR, NMR)^[7]。因此, PMe_3 在配位化学的基础理论研究中, 是一个很好的支持配体。本论文利用三甲膦支持的低价钴成功实现了对二茂铁甲醛缩萘胺

sp² 杂化的 C—H 键的活化,具体研究内容报道如下。

1 实验部分

1.1 试剂和药品

二茂铁甲醛缩萘胺^[8]、三甲基膦^[9]以及四(三甲基膦)甲基钴^[10]根据文献合成,本实验从配体的合成到目标产物的合成均在水无氧的实验装置中通过使用标准的 Schlenk 技术进行。所用氮气均为高纯氮。实验所用溶剂均经预先干燥处理后通过新鲜蒸馏获得。红外光谱由 Nicolet-460 红外光谱仪测定(KBr 压片)。氢原子核磁共振谱由 Varian Mercury Plus 300 MHz 核磁共振仪提供,单晶衍射数据分别由 Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪收集。

1.2 实验方法

氮气保护下,将 0.73 g(2.1 mmol)化合物 17 溶解于 60 ml 乙醚,然后在 -78℃ 下加入 0.80 g(2.11 mmol)CoMe(PMe₃)₄,混合液缓慢升至室温搅拌反应 3d 后,溶液颜色未发生明显变化,转走溶剂,剩余的固体用 30 ml 正戊烷萃取,放置在 -30℃ 时培养晶体,在乙醚溶液中析出 0.17 g 橙红色晶体,产率 13%。

IR(Nujol mull, 2600~1570 cm⁻¹): 1570 s, ν(C=N), 936 vs, ν(P—C). ¹H NMR(300 MHz, benzene-d₆, 297 K): δ 0.61(br, 9 H, PCH₃), 1.24 (br, 9 H, PCH₃), 1.47 (br, 9 H, PCH₃), 4.06-4.77(m, 10 H, Cp—H), 6.85-8.09 (m, 6H, aromatiC—H), 8.93(s, 1H, CH=N).

2 结果与讨论

2.1 红外以及核磁表征

在化合物的红外光谱中,在 1570 cm⁻¹ 出现强的吸收峰,归属为与钴原子配位之后 C=N 双键的吸收峰,与配体中 C=N 双键的吸收峰 1627 cm⁻¹ 相比发生了红移,说明 C=N 双键与钴原子发生了配位作用。在 936 cm⁻¹ 出现强的吸收峰归属为三甲基膦 C—P 键的吸收峰,由此推测配体与 CoMe(PMe₃)₄ 发生了反应。在化合物的¹H NMR 中,3 组三甲基膦上氢的信号分别位于 0.61, 1.24 和 1.47 ppm, CH=N 亚氨基上氢的信号位于 8.93 ppm 且表现为单峰,比配体中向低场位移,推测由于 C=N 双键的配位作用使得氢原子周围的电子云密度降低所致,此结果与红外光谱的数据一致。

2.2 X-ray 结构分析

表 1 目标化合物晶体学数据

分子式	C ₃₀ H ₄₃ CoFeNP ₃	吸收系数(mm ⁻¹)	1.23
分子量	625.34	F(000)	1312
晶体性状	Block, orange	晶体尺寸(mm)	0.25×0.18×0.12
晶系	Monoclinic	收集衍射数据 θ 角(°)	1.77 to 26.01
空间群	P2 ₁ /n	收集数据	12445
a(Å)	10.692(2)	R _{int} 残余因子	0.0668
b(Å)	14.273(3)	衍射点 I ≥ 2σ(I)	4963
c(Å)	19.719(4)	衍射点参数	497
β(°)	99.58(3)	F ²	0.932
体积(Å ³)	2967.3(10)	最终 R 因子[I ≥ 2σ(I)]	0.0441
Z	4	所有衍射点 R 因子[all data]	0.842
密度(calculated, g cm ⁻³)	1.4	残余峰(Å ⁻³)	0.397, -0.316

选取大小为 0.25 mm×0.18 mm×0.12 mm 的标题化合物的单晶样品在 Bruker Smart-1000 CCD X-ray 单晶衍射仪上与室温下收集衍射数据,使用石墨单色器单色化的 Mo Kα 射线(λ = 0.071073 nm),以 ω 扫描方式在 1.77 ≤ θ ≤ 6.01 范围内收集 12445 衍射点,其中独立衍射数据 4963(R_{int} = 0.0668)。晶体结构采用 SHELX-97 程序由直接法解出,结构精修采取了 SHELXL 程序用全矩阵最小二乘法结构加以精修,以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置,晶体学数据详见表 1,配合物的键长键角参数见表 2。

表 2 目标化合物的键长(Å)键角(°)参数

N(1)-C(20)	1.371(6)	C(29)-Co(1)-C(20)	88.34(19)
N(1)-Co(1)	2.035(4)	C(29)-Co(1)-N(1)	84.95(18)
Co(1)-C(29)	1.978(4)	C(20)-Co(1)-N(1)	39.38(18)
Co(1)-C(20)	2.035(5)	C(20)-N(1)-Co(1)	70.3(3)
Co(1)-P(3)	2.1897(14)	C(21)-N(1)-Co(1)	109.0(3)
Co(1)-P(1)	2.2512(14)	C(29)-Co(1)-P(3)	88.86(14)
Co(1)-P(2)	2.2638(14)	C(20)-Co(1)-P(3)	99.33(14)
Fe(2)-C(15)	2.024(5)	N(1)-Co(1)-P(3)	138.26(12)
Fe(2)-C(13)	2.027(5)	C(29)-Co(1)-P(1)	172.78(14)
Fe(2)-C(14)	2.029(6)	C(20)-Co(1)-P(1)	97.08(13)
Fe(2)-C(12)	2.040(5)	N(1)-Co(1)-P(1)	96.20(11)
Fe(2)-C(19)	2.042(6)	P(3)-Co(1)-P(1)	94.92(5)
Fe(2)-C(16)	2.043(6)	C(29)-Co(1)-P(2)	80.61(14)
Fe(2)-C(18)	2.049(6)	C(20)-Co(1)-P(2)	142.30(14)
Fe(2)-C(11)	2.052(5)	N(1)-Co(1)-P(2)	103.40(12)
Fe(2)-C(17)	2.052(6)	P(3)-Co(1)-P(2)	116.22(6)
Fe(2)-C(10)	2.064(5)	P(1)-Co(1)-P(2)	2.20(5)
P(1)-C(2)	1.832(6)	C(20)-N(1)-C(21)	110.1(4)

在化合物的晶体结构中,中心钴原子呈现 5 配位的畸变的三角双锥结构,其中 P2, P3 和 C=N

双键的中心位于三角双锥的平面位置, P1 和 C29 原子位于顶点位置。中心钴原子偏离由 P2, P3 和 C20 与 N1 的中心确定的平面 0.136\AA , 偏向 P1 原子。C=N 双键与 P2, P3 和 C20 与 N1 的中心确定的平面的夹角仅为 0.4° , 符合 π 配位的构型。位于轴角的夹角 $C(29)-Co(1)-P(1)$ 为 $172.78(14)^\circ$, 偏离正常的 180° , 说明钴原子周围的配位构型为畸变的三角双锥构型。化合物 19 中亚氨基 C=N 双键的键长为 $1.371(6)\text{\AA}$, 而在配体化合物 17 中亚氨基 C=N 双键的键长为 1.270\AA , 键长的增加说明由于钴原子的强反馈电子效应导致 C=N 键的双键性减弱, 据我们所知, 这是首例利用 C-H 键的活化制备 Fe-Co 双核的金属有机化合物。

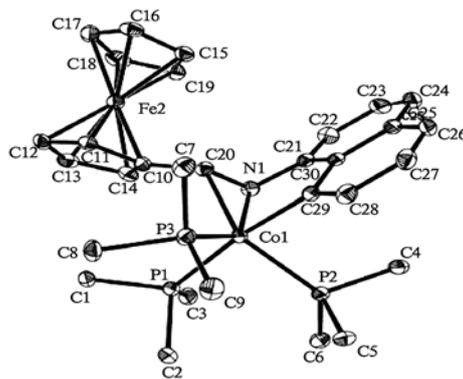
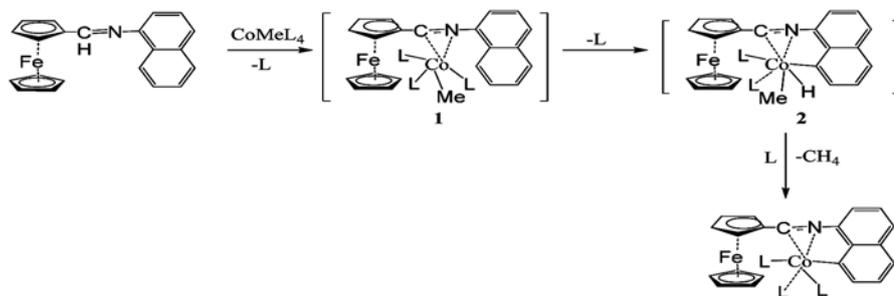


图1 目标配合物的分子结构

2.3 讨论

根据以上的数据分析, 我们推测的反应机制如下:



首先配体的亚氨基双键与钴原子键合形成 π -配位的中间体 1, 同时失去一分子的三甲基膦配体; 接着钴原子进攻萘环 α 位的 C-H 键, 发生氧化加成反应生成中间体 2, 同时失去一分子三甲基膦; 钴氢的中间体 2 不稳定, 进而发生还原消除反应放出一分子的甲烷, 同时与一分子的三甲基膦配位, 从而得最终得到目标化合物。

3 结论

本文利用有机磷支持的低价钴配合物同二茂铁单甲醛缩萘氨反应, 得到了一种新型的异双核的化合物, 并利用 IR, ^1H NMR 以及 X-ray 单晶衍射对目标化合物进行了表征, 确定了所得化合物的空间结构, 结果显示有机磷支持的低价钴配合物成功实现了对二茂铁甲醛缩萘胺 sp^2 杂化的 C-H 键的活化, 为新型廉价、绿色 C-C 偶联催化剂的研发提供了实验基础与理论支持。

志谢: 感谢山东省教育厅基金(J10LB63)以及济宁医学院科研发展计划重点基金项目的支持。

参考文献:

[1] Dyker G. Transition Metal Catalyzed Coupling Reactions under C-H Activation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(12):

1698-1712.

- [2] Lee DY, Kim IJ, Jun CH. Synthesis of Cycloalkanones from Dienes and Allylamines through C-H and C-C Bond Activation Catalyzed by a Rhodium(I) Complex[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(16): 3031-3033.
- [3] Jun CH, Moon CW, Lim SG, et al. Application of Rh(I)-Catalyzed C-H Bond Activation to the Ring Opening of 2-Cycloalkanones in the Presence of Amines[J]. *Org Lett*, 2002, 4(9): 1595-1597.
- [4] Jun CH, Chung KY, Hong JB, et al. C-H and C-C Bond Activation of Primary Amines through Dehydrogenation and Transimination[J]. *Org Lett*, 2001, 3(5): 785-787.
- [5] Shilov AE, Shulpin GB. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes[J]. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 2879-2932.
- [6] 黄耀曾, 钱延龙. 金属有机化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 3-5.
- [7] Angelici RJ. Heterogeneous catalysis of the hydrodesulfurization of thiophenes in petroleum: an organometallic perspective of the mechanism[J]. *Acc Chem Res*, 1988, 21(11): 387-394.
- [8] Sato M, Kono H, Shiga M, et al. A simple modification of vilsmeier method for the preparation of formylferrocene[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1968, 41(1): 252-252.
- [9] Wolfsberger W, Schmidbauer H. Eine Befriedigende Darstellungsmethode für trimethylphosphin[J]. *Syn React Inorg Metal-Org Chem*, 1974, 4: 149-156.
- [10] Klein HF, Karsch HH. Methylkobaltverbindungen mit nicht chelatisierenden Liganden. I. Methyltetrakis(trimethylphosphin)cobalt und seine Derivate[J]. *Chem Ber*, 1975, 108: 944-955.

(收稿日期 2012-07-25)