

研究简报

某些含二茂铁基的 酰氧基茂锆配合物的合成

马春林 马永祥*

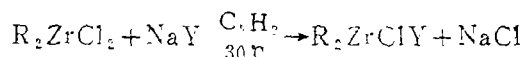
(兰州大学化学系)

本文由二氯二茂锆和二氯二(甲基环戊二烯基)锆与二茂铁羧酸钠盐反应合成了六种二茂铁酰氧基茂锆配合物, R_2ZrCl_2Y : $R=C_6H_5$, $Y=FcCOO(1)$, $FcCH_2COO(2)$, $FeCOCH_2CH_2COO(3)$; $R=CH_3C_5H_4$, $Y=FcCOO(4)$, $FcCH_2COO(5)$, $FeCOCH_2CH_2COO(6)$ (Fc = 二茂铁基)。

关键词: 二茂锆衍生物 二茂铁羧酸 配合物 双金属有机化合物

前 言

自从二氯二茂锆和二氯二(甲基环戊二烯基)锆合成以来,对它们的衍生物也相继开始了广泛地研究^[1,2],但是锆和铁的双金属有机化合物,特别是含二茂铁基的茂锆配合物的研究报道极少^[3,4]。本文把三种二茂铁基羧酸钠盐分别与二氯二茂锆和二氯二(甲基环戊二烯基)锆反应制备了六种二茂铁酰氧基茂锆配合物:



- 1: $R=C_6H_5$ $Y=FcCOO$; 2: $R=C_6H_5$ $Y=FcCH_2COO$;
3: $R=C_6H_5$ $Y=FeCOCH_2CH_2COO$; 4: $R=CH_3C_5H_4$ $Y=FcCOO$;
5: $R=CH_3C_5H_4$ $Y=FcCH_2COO$; 6: $R=CH_3C_5H_4$ $Y=FeCOCH_2CH_2COO$

实 验 部 分

按文献方法制备二茂铁甲酸^[5], 2-二茂铁基乙酸^[6], 3-(二茂铁甲酰)丙酸^[7]。配合物1—6是二氯二茂锆或二氯二(甲基环戊二烯基)锆与相应的二茂铁羧酸钠在苯溶剂中反应而得。

本文于1987年8月11日收到。

* 通信联系人

红外光谱测定采用了 NIC-5DX 红外分光光度计, 溴化钾压片, 氯化钠板间测定, 测定范围 $400-4000\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振采用 PMX-60 型核磁共振仪, 以 TMS 为内标, CDCl_3 作溶剂。

结果与讨论

这类化合物不稳定, 对空气、湿气和光均敏感, 遇光变为黑色, 易溶于苯、氯仿、四氢呋喃等多种有机溶剂, 难溶于石油醚、正己烷和乙醚。

配合物 1—6 的物理性质和元素分析见表 1。

表 1 配合物 1—6 的物理性质和元素分析

Table 1 Physical Properties and Elemental Analysis of Complexes

complex	colour	melting point($^{\circ}\text{C}$)	yield (%)	elemental analysis (%)		
				C	H	Cl
1	reddish orange	186—187.5	95	51.38 (51.91) ^a	3.92 (3.94)	7.81 (7.30)
2	yellow	>153(dec.)	85	52.65 (52.85)	4.20 (4.23)	7.47 (7.19)
3	reddish orange	>196(dec.)	93	53.67 (53.19)	4.26 (4.28)	7.10 (6.55)
4	reddish orange	133—134.5	91	53.41 (53.74)	4.53 (4.51)	7.36 (6.90)
5	yellow	93.5—94.5	65	54.01 (54.59)	4.69 (4.77)	7.19 (6.72)
6	orange	132—133.5	96	54.93 (54.78)	4.72 (4.77)	6.80 (6.23)

^a calculated values are given in parentheses

表 2 配合物 1—6 的 ^1H NMR 谱, $\delta(\text{ppm})$

Table 2 ^1H NMR Spectra of Complexes 1—6, $\delta(\text{ppm})$

complex	CH_3	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ or $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$	$\text{Fe}-\text{CH}_2-$	$\text{FeCOCH}_2\text{CH}_2$
1	—	6.26 s (10) ^b	4.26 s 4.43 m 4.80 m (9)	—	—
2	—	6.14 s (10)	4.12 s (9)	3.24 s (2)	—
3	—	6.23 s (10)	4.23 s 4.43—7.52 t 4.73—4.82 t (9)	—	2.43—2.63 t 2.97—3.17 t (4)
4	2.17 s (6)	6.0—6.23 m (8)	4.23 s 4.40 s 4.80 s (9)	—	—
5	2.03 s (6)	5.8—6.13 m (8)	4.11 s (9)	3.28 s (2)	—
6	2.15 s (6)	5.9—6.15 m (8)	4.23 s 4.43—4.50 t 4.73—4.80 t (9)	—	2.48—2.67 t 2.95—3.15 t (4)

^b integral ratios of ^1H are given in parentheses

化合物 1 文献^[1]用一氯二茂锆氢化物与二茂铁甲酸反应而得, 但产率只有 26%, 用本文的方法可达 95%, 2—6 为首次合成的新化合物。

红外光谱测定表明, 配合物 1—6 谱图中原羧酸 3000cm^{-1} 处强而宽的羟基特征峰消失, 在 $1509\text{—}1530\text{cm}^{-1}$ 附近出现了新的强吸收峰, 这是羧酸盐中非对称伸缩的特征频率; 另外, 在 $1360\text{—}1459\text{cm}^{-1}$ 处出现 2—3 个中等强度吸收峰, 这是羧酸盐的对称伸缩特征频率。

配合物 1—6 ^1H NMR 谱相应质子的化学位移见表 2。

由上述元素分析、IR 谱和 NMR 谱数据可知, 二氯二茂锆和二氯二(甲基环戊二烯基)锆与三种二茂铁羧酸钠反应后消去一份氯化钠, 形成含 Zr-O 键的酰氧基茂锆配合物。

参 考 文 献

- [1] Брайннива, Э.М., Фрейдгина, Р.Х., Изв.АН СССР, О.Х.Н., 835(1963).
- [2] Брайннива, Э.М., Фрейдгина, Р.Х., Несмеянов, А.Н., Док.АН СССР, 154, 1113(1964).
- [3] Razuvaev, G.A. et al., *J.Organomet.Chem.*, 141, 313(1977).
- [4] Etievant, P., Gautheron, B., Tainturier, G., *Bull.Soc.Chim. Fr.*, **Part I**, 292(1978).
- [5] Rinehart, K.L., Jr., Motz, K.L., Moon, S., *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 2749(1957).
- [6] Graham, P.J., Lindsey, R.V., Parshall, G.W., Peteson, M.L., Whitman, G.M., *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 3416(1957).
- [7] Rinehart, K.L., Jr., Curby, R.J., Sokol, P.L., *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 3420(1967).

SYNTHESES OF SOME COMPLEXES OF ZIRCONOCENE DERIVATIVES CONTAIN- ING SUBSTITUTED FERROCENE

Ma Chunlin Ma Yongxiang

(*Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou*)

Some complexes of zirconocene derivatives containing ferrocenecarboxyl moiety, R_2ZrClY ; $R=C_5H_5$, $Y=FcCOO$ (1), $FcCH_2COO$ (2), $FcCOCH_2CH_2COO$ (3); $R=CH_3C_5H_4$, $Y=FcCOO$ (4), $FcCH_2COO$ (5) and $FcCOCH_2CH_2COO$ (6) have been synthesized from $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ or $(CH_3C_5H_4)_2ZrCl_2$ with sodium ferrocenecarboxylate.

Keywords zirconocene derivative ferrocenecarboxylic acid complex
organometallic compound