

过渡金属氢化物和聚集双键化合物反应的研究

V. Cp_2MH_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 与 RNCS
($\text{R} = n\text{-Bu}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$)、 CS_2 的反应*

王 梅** 陆世维 贝浣智 郭和夫
(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

本文研究了 Cp_2ZrH_2 与 CS_2 、 RNCS ($\text{R} = n\text{-Bu}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$) 和 Cp_2HfH_2 与 $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NCS}$ 的反应, 探讨了在这类新型脱硫反应中锆氢与铪氢配合物化学反应性能上的差异。从以上反应中分别得到两个硫桥同核双金属配合物 (Cp_2MS)₂ (1, $\text{M} = \text{Zr}$; 2, $\text{M} = \text{Hf}$) 和有机铪配合物 $\text{Cp}_2\text{Hf}[\text{SC}(\text{H})\text{NR}]_2$ (3, $\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$)。产物结构由元素分析、IR、 ^1H 和 ^{13}C NMR 及 MS 谱分析鉴定, 产物 1 的晶体结构由 X 光四圆衍射方法测定, 有机产物 $\text{X} = \text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{X}(\text{H})(\text{X} = \text{S}, \text{NR})$ 由 GC-MS 谱分析测定。

关键词: 前区过渡金属氢化物 二硫化碳 异硫氰酸酯 脱硫反应

如何将 CO_2 还原为甲醛、甲醇, 或者通过形成碳碳键将其转化为各种有用的有机化合物是研究过渡金属配合物与 CO_2 反应的两个主要课题。由于聚集双键化合物 $\text{X}=\text{C}=\text{Y}(\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}, \text{CR}_2)$ 的分子结构与 CO_2 相似, 因而过渡金属配合物与 $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ 反应的研究自七十年代以来一直较为活跃。研究这类反应对于 CO_2 以及 $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ 类化合物在有机合成中的开发利用有着重要的意义。但到目前为止, 前区过渡金属氢化物与聚集双键化合物反应的研究报道还很少^{〔1〕}。本文研究了 Cp_2MH_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 与 CS_2 、 RNCS ($\text{R} = n\text{-Bu}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$) 的反应, 分离得到两种含硫的同核双金属配合物 (Cp_2MS)₂ (1, $\text{M} = \text{Zr}$; 2, $\text{M} = \text{Hf}$) 和双插入配合物 $\text{Cp}_2\text{Hf}[\text{SC}(\text{H})\text{NR}]_2$ (3, $\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$)。产物结构利用元素分析、IR、 ^1H 和 ^{13}C NMR 及 MS 谱进行鉴定, 产物 1 的结构由 X 光单晶衍射确定。有机产物 $\text{X} = \text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{X}(\text{H})(\text{X} = \text{S}, \text{NR})$ 采用 GC-MS 方法鉴定。

实 验 部 分

色谱分析用国产 102G 型仪连接岛津 C-R1B 型微处理机进行测定。元素分析用 1106 型仪测定。IR 用 Perkin-Elmer 883 型仪测定。 ^1H 和 ^{13}C NMR 用 FT Varian-80A 型仪测定。MS 用日立 M80 型仪测定。所有反应和实验操作均在纯氮气氛下进行, 溶剂四氢呋喃、甲苯及正己烷经二苯酮钠脱氧脱水后蒸馏出立时使用。

本文于1992年4月4日收到。

本工作为中国科学院科学基金资助的课题。

** 通信联系人。

* 前文见参考文献〔6〕。

反应物 Cp_2ZrH_2 、 Cp_2HfH_2 分别按照文献^(2,3)方法合成。 $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NCS}$ 按照文献⁽⁴⁾合成。其他有机底物经分子筛干燥后使用。

一. Cp_2ZrH_2 与 CS_2 、 $\text{RNCS}(\text{R} = n\text{-Bu}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7)$ 的反应

将 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}(0.36\text{ml}, 3.0\text{mmol})$ 加入到搅拌着的 $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2(0.70\text{g}, 3.0\text{mmol})$ 的 THF(20ml) 悬浮液中, 悬浮固体迅速消失, 在 10°C 下反应 30min 后溶液为深兰绿色清液。过滤除去少量残渣, 滤液减压浓缩至约 10ml, 加入 1ml 正己烷, 析出兰绿色棱形晶体, 产率约 55%。
1, m.p.(dec.): 184°C 。 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Zr}_2$: 计算值: C, 47.43; H, 3.95。实测值: C, 47.15; H, 4.01。
IR(KBr): $\nu_{(\text{Zr}-\text{S}-\text{Zr})} 723\text{m cm}^{-1}$ 。 $\delta_{\text{H}(\text{CDCl}_3)}: 6.35(\text{s}, \text{Cp})$ 。 $\delta_{\text{C}(\text{CHCl}_3)}: 114.3(\text{d}, \text{Cp})$ 。 MS: m/z 506[M]⁺。反应液经 GC-MS 鉴定有 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}_2$ (~40%) 和少量 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ 生成, 且有未反应的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ 。

等摩尔的 Cp_2ZrH_2 与 CS_2 或 $\text{RNCS}(\text{R} = n\text{-Bu}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7)$ 在上述条件下反应均得到晶体 1, 产率 45~60%。反应液经 GC-MS 分析均有与底物相应的有机产物 $\text{X}=\text{CH}_2$ 和少量 $\text{CH}_3\text{X}(\text{H})(\text{X}=\text{S}, \text{NR})$ 生成, 并有未反应的 CS_2 或 RNCS 。

1 的单晶测试条件和数据*: 选取表面光洁的兰绿色晶体 1, 在 CAD4 四圆衍射仪上收集三维衍射数据(45kV, 20mA)。晶体 1 属单斜晶系, $a=8.373(5)\text{\AA}$, $b=8.227(3)\text{\AA}$, $c=13.632(3)\text{\AA}$, $\beta=94.67(4)^\circ$, $V=935.9\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.823\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 空间群为 $P2_1/n$ 。采用 $\text{MoK}\alpha$ 射线, ω - 2θ 扫描方式, 在 $1^\circ < \theta < 26^\circ$ 范围内收集到 2061 个独立衍射的强度数据, 衍射强度经 LP 因子和 PSI 经验吸收等方法校正。选取 $I > 3\sigma(I)$ 的 1378 个衍射数据参加结构计算, 最终偏离因子 R 为 0.039。其结构数据与文献报道的 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_2)_2$ 与硫元素反应所得产物 $(\text{Cp}_2\text{ZrS})_2$ 的结构数据完全相同⁽⁵⁾。

二. Cp_2HfH_2 与 $\text{RNCS}(\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11})$ 的反应

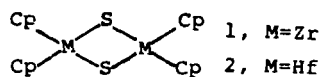
将 $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NCS}(0.06\text{ml}, 1.0\text{mmol})$ 加入到搅拌着的 $\text{Cp}_2\text{HfH}_2(0.31\text{g}, 1.0\text{mmol})$ 的 THF(8ml) 悬浮液中, 在 10°C 下反应 30min 后溶液变为红色清液。滤出残渣, 滤液减压浓缩至约 4ml, 加入数滴正己烷, 析出玫瑰红色晶体。除去母液, 晶体用冷的甲苯洗涤, 抽干得产物 2, 产率约 30%。
2, m.p.(dec.): 170°C 。 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Hf}_2$: 计算值: C, 35.22; H, 2.97。实测值: C, 35.17; H, 2.99。IR(KBr): $\nu_{(\text{Hf}-\text{S}-\text{Hf})} 775\text{m cm}^{-1}$ 。 $\delta_{\text{H}(\text{CDCl}_3)}: 6.40(\text{s}, \text{Cp})$ 。 MS: m/z 680[M]⁺。

将以上母液抽干, 固体用冷的甲苯萃取, 过滤, 滤液减压浓缩, 析出无色片状晶体, 除去溶液, 抽干得产物 3, 产率约 40%。
3, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{Hf}$: 计算值: C, 48.62; H, 5.74; N, 4.73。实测值: C, 48.18; H, 5.48; N, 4.45。IR(KBr): $\nu_{(\text{N}=\text{C})} 1548\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。 $\delta_{\text{H}(\text{CDCl}_3)}: 8.97(\text{s}, 2\text{H}, 2[\text{SC}(\text{H})\text{N}]), 6.14(\text{s}, 10\text{H}, 2\text{Cp}), 1.40\sim 1.95(\text{m}, 22\text{H}, 2(c\text{-C}_6\text{H}_{11}))$ 。

结果与讨论

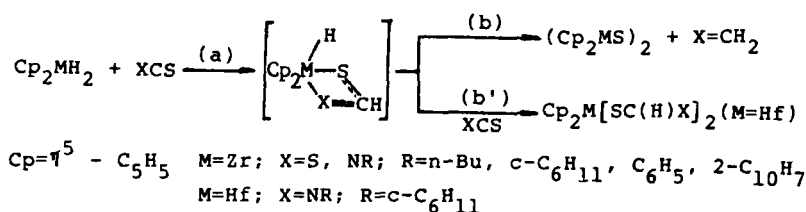
我们曾报道了 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ 与异硫氰酸芳基酯和异氰酸芳基酯等摩尔比的反应⁽⁶⁾。从反应中可以分离得到等摩尔加成产物 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})[\text{SC}(\text{H})\text{NR}]$ 。与 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ 相比, Cp_2ZrH_2 更易使 CS_2 、 RNCS 还原脱硫, 这是一种未见文献报道的新型脱硫反应。根据元素分析、IR、¹H 和 ¹³C NMR 和 MS 谱数据, 以及产物 1 的 X 光单晶衍射解析结果, 产物 1 和 2 为硫桥同核双金属配合物^(5,6)。

* 1 的晶体结构由福建物质结构研究所吴锦金测定并解析。

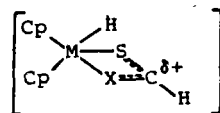


与我们以前所得 1:1 加成产物的谱图相比较,在产物 3 的 IR、 ^1H NMR 谱图中,环戊二烯基和硫代甲酰基两种配体的特征峰位置相似,但强度比明显改变。在 3 的所有谱图中环戊二烯基的特征峰强度均减弱,而硫代甲酰基配体的特征峰强度则相对增强。根据 IR、 ^1H NMR 谱图中峰的位置和强度比例变化以及元素分析结果,推测无色晶体 3 为两分子有机底物 RNCS 分别插入 Cp_2HfH_2 中的两个 Hf-H 键而生成的产物 $\text{Cp}_2\text{Hf}[\text{SC}(\text{H})\text{NR}]_2$ ($\text{R}=\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$)。

根据以上实验结果,反应式可写为:



在 Cp_2ZrH_2 与 RNCS 的反应中未发现类似于 3 的双插入产物生成,仅得到硫桥配合物 $(\text{Cp}_2\text{ZrS})_2$ (1),而从 Cp_2HfH_2 与 RNCS 的反应中同时分离得到硫桥配合物 $(\text{Cp}_2\text{HfS})_2$ (2)和双插入产物 $\text{Cp}_2\text{Hf}[\text{SC}(\text{H})\text{NR}]_2$ (3)。我们推测这种化学反应性能上的差异可能是由于在 1:1 加成物中间体中,硫代甲酰基配体中的碳原子带有部分正电荷,因而 M-H 键中的氢原子上越富电子,越易对硫代甲酰基的碳原子发生分子内亲核进攻,氢转移到该碳原子上,生成硫桥配合物 $(\text{Cp}_2\text{MS})_2$ 和 Schiff 碱型化合物 $\text{RN}=\text{CH}_2$ (途径(b))。反之,则不易发生分子内氢转移反应,而易发生另一分子 RNCS 进攻中心金属的反应,生成双插入产物 $\text{Cp}_2\text{M}[\text{SC}(\text{H})\text{NR}]_2$ (途径(b'))。分析相似的锆、铪氢化物的 ^1H NMR 谱图⁽⁷⁾,可以发现 $\text{Zr}-\text{H}$ (terminal hydride)键中氢的化学位移一般在 δ ca. 4.20~5.04 ppm,而 $\text{Hf}-\text{H}$ (terminal hydride)键中氢的化学位移一般在 δ ca. 7.74~8.19 ppm。这表明较之 $\text{Hf}-\text{H}$ 键上的氢, $\text{Zr}-\text{H}$ 键上的氢原子更富电子,故其 1:1 加成物中间体更容易经途径(b)反应,生成 $(\text{Cp}_2\text{ZrS})_2$ 。而 Cp_2HfH_2 和 RNCS 的 1:1 加成物中间体经过途径(b)发生分子内亲核进攻反应则相对较为困难,可以同时经另一竞争途径(b')发生反应,生成双插入产物。



1:1 加成物中间体

参 考 文 献

- (1) (a) Floriani, C., Fachinetti, G., Roselli, A., Pucci, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **6**, 269 (1978).
 (b) Wilkins, J. D., Erker, G., *J. Organomet. Chem.*, **64**, 383(1984).
 (c) Gamabarotta, S., Strologo, S., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., Guastini, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6278(1985).
 (d) Gamabarotta, S., Strologo, S., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., Guastini, C., *Inorg. Chem.*, **24**, 654(1985).
 (e) Alan, C., Muthukrishna, R., Alicia, T., *Inorg. Chem.*, **26**, 2877(1987).
 (2) Eisch, J. J., King, R. B., *Organometallics Syntheses*, **1**, 75.
 (3) Gautheron, B., Couturier, S., Tainturier, G., *J. Organomet. Chem.*, **195**, 291(1980).
 (4) Horning, E. C., *Org. Synth.*, Vol. IV. P. 700; Vol. III, P. 735.
 (5) Hey, E., Lappert, M. F., Atwood, J. L., Bott, S. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 421(1987).
 (6) (a) 王 梅、贝浣智、郭和夫, 有机化学, **6**, 469(1986).
 (b) 王 梅、贝浣智、郭和夫, 化学学报, **44**, 858(1986).
 (c) 王 梅、贝浣智、郭和夫, 科学通报, **23**, 1837(1986).
 (d) Wang Mei, Lu Shiwei, Bei Meizhi, Guo Hefu, *J. Organomet. Chem.*, (1993).
 (7) Erker, G., Dorf, U., Czisch, P., Petersen, J. L., *Organometallics*, **5**, 668(1986).

STUDIES ON REACTIONS OF TRANSITION-METAL HYDRIDES WITH HETEROCUMULENES

V. REACTIONS OF Cp_2MH_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) WITH RNCS

($\text{R} = n\text{-Bu}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$), CS_2

Wang Mei Lu Shiwei Bei Meizhi Guo Hefu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116023)

A new type of desulfurization reaction was investigated in our laboratory. Two sulfur-bridging homobinuclear complexes $(\text{Cp}_2\text{MS})_2$ (**1**, $\text{M} = \text{Zr}$; **2**, $\text{M} = \text{Hf}$) and a novel organohafnium complex $\text{Cp}_2\text{Hf}[\text{SC}(\text{H})\text{NR}]_2$ (**3**, $\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) were respectively obtained from the reactions of Cp_2ZrH_2 with CS_2 , RNCS ($\text{R} = n\text{-Bu}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$) and Cp_2HfH_2 with $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NCS}$. The structures of the products were identified by elemental analyses, IR, ^1H and ^{13}C NMR and MS spectra. The crystal structure of **1** was confirmed by X-ray diffraction. The organic products $\text{X} = \text{CH}_2$ and $\text{CH}_3\text{X}(\text{H})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{NR}$) were identified by GC-MS analyses in the solution.

Keywords: early-transition-metal hydride carbon disulfide
 isothiocyanate desulfurization