

半夹芯 16 电子碳硼烷化合物 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 与二茂铁炔酮的反应性

叶红德^{*,1,2} 幸泽升¹ 胡久荣¹ 彭化南¹ 谢嘉霖¹ 刘林海¹

(¹ 上饶师范学院化学化工学院, 江西省普通高校应用有机化学重点实验室, 上饶 334001)

(² 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 邻位碳硼烷分别与正丁基锂、硫粉和 $\text{Me}_4\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ 反应合成得到半夹芯 16 电子碳硼烷化合物 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**1**)。 **1** 与二茂铁炔酮在二氯甲烷中反应得到产物 $\{(\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})[\text{FcC}(\text{O})\text{CHCCHCC}(\text{O})\text{Fc}]\}$ (**2**) (Fc=二茂铁基)。**2** 是一个 1:2 的加成产物, 2 个二茂铁炔酮分子以头-尾的方式加成到分子 **1** 中的 1 个 Co-S 键上。**1** 和 **2** 分别用红外、核磁、元素分析、质谱和单晶 X-射线衍射等表征方法进行了结构表征。

关键词: 半夹芯; 碳硼烷; 二茂铁炔酮; 表征

中图分类号: O614.81*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1534-05

DOI: 10.11862/CJIC.2015.138

Reactivity of Half-Sandwich 16e Carborane Compound $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ with Ferrocenyne Ketone

YE Hong-De^{*,1,2} XING Ze-Sheng¹ HU Jiu-Rong¹

PENG Hua-Nan¹ XIE Jia-Lin¹ LIU Lin-Hai¹

(¹Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Higher Institutions of Jiangxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Shangrao, Jiangxi 334001, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: *o*-Carborane reacts with *n*-butyllithium, sulfur powder and $\text{Me}_4\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ respectively to give the half-sandwich 16e carborane compound $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**1**). The reaction of **1** with ferrocenyne ketone in dichloromethane leads to the product $\{(\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})[\text{FcC}(\text{O})\text{CHCCHCC}(\text{O})\text{Fc}]\}$ (**2**) (Fc=ferrocenyl). **2** is a 1:2 adduct. The alkynone is twofold inserted into one Co-S bond of **2** in a head-tail mode. **1** and **2** have been characterized by IR, NMR, elemental analysis, mass spectrum and single-crystal X-ray diffraction analysis. CCDC: 1045890, **1**; 1045891, **2**.

Key words: half-sandwich; carborane; ferrocenyne ketone; characterization

20 世纪 60 年代以来, 多面体碳硼烷由于特殊的物理性质和化学性质而得到了广泛的研究^[1]。例如, 多面体碳硼烷可以用于催化剂、超分子、聚合物

以及配位化学等领域^[2]。邻位碳硼烷(*o*-carborane, 又称 1,2-二碳代-闭式-十二硼烷) 由于相对容易制备而研究的最多。邻位碳硼烷 2 个碳原子上的氢原子

收稿日期: 2015-01-28。收修改稿日期: 2015-03-20。

国家自然科学基金(No.21361022、21261020), 江西省教育厅 2014 年度普通本科高校大学生创新创业教育计划项目, 南京大学配位化学国家重点实验室第 25 批开发课题, 第 54 批中国博士后科学基金面上基金(No.2013M541640)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yehongde@163.com

由于碳硼烷笼体的吸电子效应而具有一定的酸性,能够与正丁基锂等强碱反应。据此,我们可以制备一系列含过渡金属钌、钴、铈或铈等金属离子的单核半夹芯 16 电子碳硼烷有机金属化合物^[3-4]。这类半夹芯 16 电子碳硼烷化合物分子中的金属中心电子和配位没有达到饱和性,能够与桥连配体^[5]、多碳基金属化合物^[6]和炔烃^[7-8]等一系列供电子配体反应,反应具有一定的特点和规律。

例如,含硫原子的半夹芯 16 电子碳硼烷化合物比相应含硒原子的半夹芯 16 电子碳硼烷化合物的反应性强^[9]。炔烃不如相应的炔酮活泼^[10]。另外,中心金属离子以及中心金属离子上的辅助配体等对反应产物的种类和结构都有很大的影响。例如, $\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}$ 与二茂铁乙炔^[9]和苯乙炔^[11]反应得到 B(3)/B(6) 位 B-H 键活化产物; $\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}$ 与苯炔酮反应, $\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}$ 中的 Cp 环参与 Diels-Alder 反应,产物还具有顺磁性^[10]。 $\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}$ 与二茂铁炔酮反应甚至得到 Cp 环参与的 Diels-Alder 反应的顺磁性产物和失去金属中心产物,这些产物之间在适当条件下还能发生转化^[12]。 $\text{Cp}^*\text{CoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}$ ($\text{Cp}^*=\text{Me}_5\text{Cp}$) 与二茂铁炔酮的反应并没有那么复杂,只得到加成产物^[13]。目前, $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}$ (**1**) 与二茂铁炔酮的反应体系尚未见报道。本文中,我们报道该反应体系,**1** 的表征数据(包括晶体结构数据)也一并报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

溶剂在氮气气氛下用金属钠(石油醚,乙醚和四氢呋喃)或者氢化钙(二氯甲烷)干燥,使用前进行重蒸。正丁基锂($2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in cyclohexane, Aldrich)直接使用。二茂铁炔酮^[14]参照文献制备。合成过程采用标准的 Schlenk 技术,使用 Bruker SMART Apex II 型 X-射线单晶衍射仪收集化合物 **1** 和 **2** 的单晶体数据。

1.2 化合物 **1** 的合成

半夹 16e 芯碳硼烷化合物 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**1**) 参照相关文献^[8]合成。粗产物经 200~300 目硅胶柱分离,洗脱剂为石油醚和 CH_2Cl_2 (1:1, V/V), 可得到棕色固体产物 **1**, 产率: 86.0%, 熔点: 215 °C (分解)。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 5.05 (s, 1H, CH), 1.71 (s, 6H, CH_3), 1.59 (s, 6H, CH_3)。 ^{11}B NMR (CDCl_3): δ 10.93 (1B), 1.05 (1B), 2.69 (1B), 5.99 (2B), 6.55 (1B), 9.13 (1B), 13.48 (1B), 17.67 (1B), 22.31 (1B)。 IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2 579 (B-H)。

EI-MS (70 eV): m/z 386.1 (M^+ , 100.00%)。元素分析按 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}$ 计算值 (%): C, 34.19; H, 6.00。实测值 (%): C, 34.02; H, 5.95。

1.3 化合物 **2** 的合成

氩气保护下将 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**1**) (77.3 mg, 0.2 mmol) 和二茂铁炔酮 (119.0 mg, 0.5 mmol) 加入到 20 mL 二氯甲烷中。上述溶液室温下反应 10 h, 之后减压抽去溶剂, 粗产物经 200~300 目硅胶柱分离, 洗脱剂为石油醚和 CH_2Cl_2 (1:1, V/V), 可得到棕色固体产物 **2** (Scheme 1), 产率: 41% (71 mg), 熔点: 273 °C (分解)。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 10.75 (s, 1H, C(12)H), 9.26 (s, 1H, C(14)H), 5.18 (s, 1H, $\text{Me}_4\text{Cp-CH}$), 4.95 (m, 1H, Fc-CH), 4.93 (m, 1H, Fc-CH), 4.89 (m, 1H, Fc-CH), 4.65 (m, 1H, Fc-CH), 4.64 (m, 1H, Fc-CH), 4.63 (m, 1H, Fc-CH), 4.57 (m, 1H, Fc-CH), 4.55 (m, 1H, Fc-CH), 4.39 (s, 5H, Fc-Cp), 4.22 (s, 5H, Fc-Cp), 1.57 (s, 3H, $\text{Me}_4\text{Cp-CH}_3$), 1.55 (s, 3H, $\text{Me}_4\text{Cp-CH}_3$), 1.50 (s, 3H, $\text{Me}_4\text{Cp-CH}_3$), 1.49 (s, 3H, $\text{Me}_4\text{Cp-CH}_3$)。 ^{11}B NMR (CDCl_3): δ 2.8 (7B), 6.0 (3B)。 EI-MS (70 eV): m/z 862.1 (M^+ , 1.59%)。 IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1 621 (C=O), 2 562 (BH)。元素分析按 $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{B}_{10}\text{CoFe}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 计算值 (%): C, 51.52; H, 5.02。实测值 (%): C, 51.35; H, 4.95。

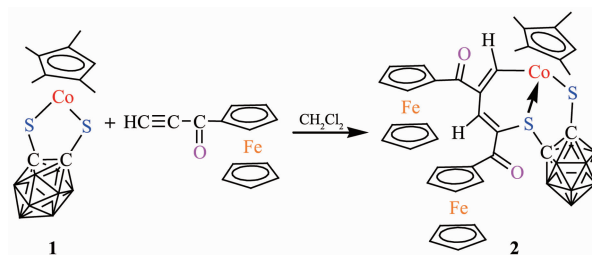


表 1 化合物 1 和 2 的晶体和结构精修数据

Table 1 Crystal and structure refinement data for complexes 1 and 2

Compound	1	2
Formula	C ₁₁ H ₂₃ B ₁₀ CoS ₂	C ₃₇ H ₄₃ B ₁₀ CoFe ₂ O ₂ S ₂
Formula weight	386.44	862.56
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> / nm	1.101 80(19)	1.119 77(5)
<i>b</i> / nm	1.350 8(2)	3.330 72(16)
<i>c</i> / nm	1.237 4(2)	1.154 92(6)
β / (°)	91.027(3)	107.131 0(10)
<i>V</i> / nm ³	1.841 4(6)	4.116 3(3)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.394	1.392
Absorp. coeff. / mm ⁻¹	1.147	1.228
<i>F</i> (000)	792	1 768
Feflns collected	14 134 (<i>R</i> _{int} =0.036 4)	35 563 (<i>R</i> _{int} =0.011 1)
Indep. reflns	4 552	17 478
Reflns obs. (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	4 140	14 884
Data / restr. / paras	4 552 / 0 / 221	17 478 / 1 / 981
GOF	1.001	1.050
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.050 4, <i>wR</i> ₂ =0.115 3	<i>R</i> ₁ =0.049 6, <i>wR</i> ₂ =0.124 8
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.051 2, <i>wR</i> ₂ =0.115 7	<i>R</i> ₁ =0.052 9, <i>wR</i> ₂ =0.125 5
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	941 and -579	522 and -439

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的结构

化合物 1 在我们以前发表的论文^[19]中曾有报道,但是缺乏相关表征数据。本文把 1 的表征数据补齐。1 的分子结构如图 1 所示,部分键长和键角数据列于表 2。

从化合物 1 的分子结构图可以看出,与金属中心钴离子配位的辅助配体是 Me₄Cp 基团。C(1)、C(2)、S(1)、S(2)和 Co(1)等 5 个原子组成了 1 个五元环,该五元环接近 1 个平面,以 S(1)⋯S(2)为矢量的二面角是 175.6°。1 是 1 个半夹芯 16 电子原料化合物,类似的半夹芯原料化合物的晶体结构在以前的相关文献中有报道^[8,20]。由于该原料化合物 1 的中心钴离子配位没有达到饱和,能与炔烃等供电子配体反应。

2.2 1 与二茂铁炔酮的反应

1 与二茂铁炔酮在二氯甲烷中反应可以得到化合物 2。化合物 2 的分子结构如图 2 所示,部分键长和键角数据列于表 2。

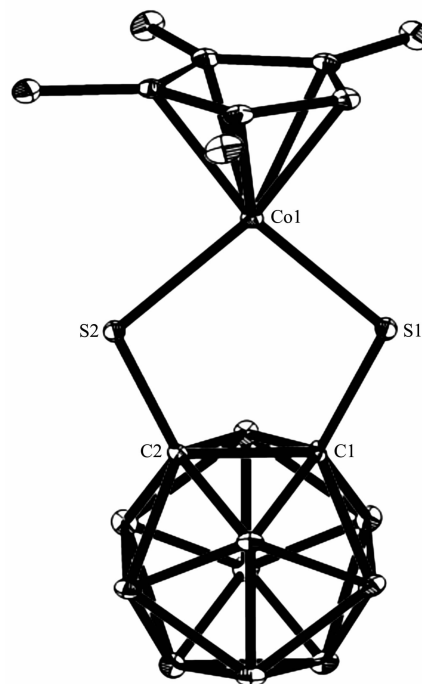


图 1 化合物 1 的分子结构(椭球几率 30%)

Fig.1 Molecular structure of complex 1 with 30% probability ellipsoids

表 2 化合物 1 和 2 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for the complexes 1 and 2

1					
C1-C2	0.165 1(3)	C1-S1	0.179 6(2)	C2-S2	0.179 1(2)
Co1-S1	0.212 63(6)	Co1-S2	0.215 78(6)		
C1-C2-S2	114.61(13)	C2-C1-S1	116.71(13)	C1-S1-Co1	105.59(7)
C2-S2-Co1	106.08(7)	S1-Co1-S2	96.80(2)		
2					
C1-C2	0.168 3(6)	C1-S1	0.180 9(5)	C2-S2	0.179 9(4)
S1-Co1	0.217 63(13)	S2-Co1	0.225 80(13)	S1-C15	0.179 3(4)
C12-Co1	0.191 6(5)	C12-C13	0.136 4(7)	C13-C14	0.144 5(7)
C13-C16	0.149 5(7)	C14-C15	0.132 2(6)	C15-C27	0.151 0(6)
C1-C2-S2	119.8(3)	C2-C1-S1	112.6(3)	C1-S1-Co1	108.73(16)
C2-S2-Co1	103.49(15)	S1-Co1-S2	95.22(5)	S1-Co1-C12	95.23(16)
C12-C12-C14	126.3(5)	C12-C13-C16	119.5(4)	C14-C13-C16	114.0(4)
C13-C14-C15	127.4(4)	C14-C15-S1	123.4(4)		
C14-C15-C27	127.4(4)	S1-C15-C27	109.1(3)		

从化合物 2 的分子结构图可以看出,2 个二茂铁炔酮分子中的末端炔基碳原子以头-尾方式连接成键(C(13)-C(14)),另外 2 个炔基碳原子分别与 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 中的钴离子和硫原子连接成键(C(12)-Co(1))和(C(15)-S(1))。由于这 3 个键的形成,2 个二茂铁炔酮分子和 1 个 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 分子组成了 1 个新的化合物分子 2。在化合物 2 中,形成 1 个新的六元环(Co(1)S(6)C(15)C(14)C(13)C(12)),该六元环和五元环(Co(1)S(1)C(1)C(2)S(2))通过共用 Co(1)-S(1)键稠合在一起,二面角是 85.1° 。值得注意的是原料 1 中原来的五元环(Co(1)S(1)C(1)C(2)S(2))

的平面性并没有因为 2 个二茂铁炔酮分子的加成而发生根本的改变,在以 S(1)⋯S(2)为矢量的二面角是 177.0° 。C(13)-C(14)键的键长为 0.144 5(7) nm,属于 C-C 单键;C(12)-C(13)和 C(14)-C(15)键的键长分别为 0.136 4(7) nm 和 0.132 2(6) nm,属于 C=C 双键^[11,13]。Co(1)-S(1)键是配位键,键长为 0.215 78(6) nm,比相应的 Co(1)-S(2)共价键(0.212 63(6) nm)稍长些^[9]。

半夹芯 16 电子碳硼烷化合物与炔烃的反应受到多种因素的影响。炔烃,硫族元素、中心金属离子以及辅助配体等都会影响产物的结构和种类。例如 $\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 与二茂铁炔酮反应,可以得到:(1) 2 个二茂铁炔酮分子分别连接到 2 个硫原子的产物^[21];(2) Cp 环参与 Diels-Alder 反应的顺磁性产物^[12];(3) 失去 CpCo 碎片的复杂 Diels-Alder 反应产物^[12]。二茂铁炔酮与 $\text{Cp}^*\text{CoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 的反应体系,并未分离得到上述结构类型的产物,而是只得到 2 个原料分子个数比为 1:2 的加成产物^[13]。产生差别的原因是体积较大的辅助配体 Cp^* 阻碍了二茂铁炔酮接近碳硼烷笼体的 B(3)/B(6)位,从而阻止了 B(3)/B(6)位 B-H 键活化反应的发生。由于同样的位阻原因,体积较大的辅助配体 Me_4Cp 也阻止了二茂铁炔酮与 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 分子中碳硼烷笼体的 B(3)/B(6)位接近,所以没有发生 B-H 键活化反应,也没有发生 Me_4Cp 环参与的 Diels-Alder 反应。如果使用体

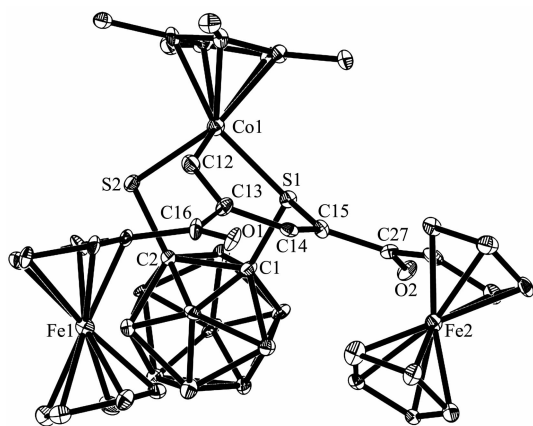


图 2 化合物 2 的分子结构(椭球几率 30%)

Fig.2 Molecular structure of complex 2 with 30% probability ellipsoids

积小、活性大的丙炔酸甲酯与 $\text{Me}_4\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ^[19] 和 $\text{Cp}^*\text{CoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ^[22] 反应,除了加成产物外,均有 B(3)/B(6)位 BH 键活化产物生成。

参考文献:

- [1] Fox M A, Hughes A K. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**:457-476
- [2] Valliant J F, Guenther K J, King A S, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**,**232**,173-230
- [3] Meng X, Wang F, Jin G X. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**,**254**:1260-1272
- [4] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:3689-3691
- [5] Liu S, Han Y F, Jin G X. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**,**36**:1543-1560
- [6] Zhang J S, Jin G X. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:145-149
- [7] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**:388-395
- [8] Kim D H, Ko J, Park K, et al. *Organometallics.*, **1999**,**18**:2738-2740
- [9] Xu B H, Peng X Q, Li Y Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**:9347-935
- [10] Li Y G, Jiang Q B, Li Y Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:4-6
- [11] Xu B H, Wu D H, Li Y Z, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**:4344-4349
- [12] Wang Z J, Ye H D, Li Y G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**:11289-11298
- [13] Ye H D, Ding G Y, Xie M S, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:2306-2313
- [14] Barriga S, Marcos C F, Riant O, et al. *Tetrahedron*, **2002**,**58**:9785-9792
- [15] SAINT-Plus, Version 6.02. Bruker Analytical X-ray System, Madison, WI, **1999**.
- [16] Sheldrick G M. SADABS, *An Empirical Absorption Correction Program*. Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, **1996**.
- [17] Sheldrick G M. SHELXS 97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [18] Sheldrick G M. SHELXL 97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] Zhang R, Zhu L, Lu Z Z, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:12054-12063
- [20] Bae J, Park Y, Ko J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**,**289**:141-148
- [21] Ye H D, Xu B H, Xie M S, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:6541-6546
- [22] Li Y G, Ye H D, Guoyiqibayi G, et al. *Sci. China Ser. B Chem.*, **2010**,**53**(10):2129-2138