

1,3-二(三甲基硅基)-2-叔丁基锂与铁(II)、钴(II)、镍(II)、钛(IV)的反应及结构

张 勇 郭建平 童红波 黄淑萍 刘滇生*

(山西大学化学化工学院,太原 030006)

摘要: 1,3-二(三甲基硅基)-2-叔丁基锂与氯化镍或四氯化钛反应合成了内消旋的 1,3-二(三甲基硅基)-2-叔丁基偶联化合物(**1**); 与氯化钴和氯化亚铁反应分别生成了二配位的 1,3-二(三甲基硅基)-2-叔丁基钴和铁配合物(**2,3**)。用 NMR,元素分析和 X-射线衍射对其单晶的结构进行了分析,结果表明:化合物 **1** 属三斜晶系;化合物 **2** 和 **3** 均属单斜晶系,配合物 **2** 中心钴为六配位畸变的八面体构型。配合物 **3** 与 **2** 结构相类似。

关键词: 1,3-二(三甲基硅基)-2-叔丁基锂; 1,3-二(三甲基硅基)-2-叔丁基钴、铁; 偶联化合物; 晶体结构

中图分类号: O614.8⁺1; O614.8⁺2; O614.8⁺3; O614.41⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)07-1175-05

Reaction and Crystal Structures of 1,3-bis(trimethylsilyl)-2-*t*-butyl-aza-allyl-Lithium with Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Titanium(IV)

ZHANG Yong GUO Jian-Ping TONG Hong-Bo HUANG Shu-Ping LIU Dian-Sheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Abstract: Aza-allyl lithium $[\text{LiN(R)C}(\text{t-Bu})\text{CHR}]_2$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$) reacted with NiCl_2 or TiCl_4 to produce a coupling meso-compound $[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{t-Bu})\text{CH}(\text{SiMe}_3)]_2$ (**1**), or with CoCl_2 , FeCl_2 (mole ratio 2:1) to produce complex 1,3-bis(trimethylsilyl)-2-*t*-butyl-aza-allyl cobalt(II) (**2**) and 1,3-bis(trimethylsilyl)-2-*t*-butyl-aza-allyl iron(II) (**3**) respectively. Compounds **1**, **2** and **3** were characterized by elemental analysis, ^1H and ^{13}C NMR spectra and X-ray single crystal diffraction. The results show that the compound **1** belongs to the triclinic space group $P\bar{1}$. A centro-symmetric dimer aggregation is observed with the two moiety positioned in trans manner. The complex **2** belongs to the monoclinic space group $C2/c$. The molecular structure of **2** is rigorous centro-symmetry. The six coordination atoms of two 1-aza-allyl ligands organize the distorted octahedral field of central cobalt atom. The structure of **3** is similar to complex **2**. CCDC: 219193, **1**; 219194, **2**; 219195, **3**.

Key words: 1,3-bis(trimethylsilyl)-2-tert-butyl-aza-allyl-lithium; 1,3-bis(trimethylsilyl)-2-tert-butyl-aza-allyl cobalt; coupling meso-compound; crystal structure

1-氮杂烯丙基锂 $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{t-Bu})\text{CH}(\text{SiMe}_3)]_2$ (1-aza-allyl) 配体转移试剂首次被 Lappert 和刘滇生教授研究小组合成^[1-4]。多年来该小组对氮杂烯丙基配体及金属配合物的合成进行了大量研究,合成了一系列氮杂烯丙基金属配合物,包括主族元素、过渡金属元素和稀土元素等^[5-7]。其中 1-氮杂烯丙基锂与

FeCl_2 生成 1-氮杂烯丙基铁及 1-氮杂烯丙基钾在 I_2 作用下生成偶联化合物的单晶已被合成和测定^[8,9]。本文在系统地考察 1-aza-allyl 与过渡元素铁、钴、镍和钛盐的反应时,发现 1-氮杂烯丙基配体由于端基硅甲基立体效应较强,在与金属形成配合物时的稳定性不同。氧化性较大的金属元素在与其反应时,同

收稿日期:2005-07-11。收修改稿日期:2006-05-25。

国家自然科学基金资助项目(No.20171030)。

*通讯联系人。E-mail: dslu@sxu.edu.cn

第一作者:张 勇,男,43 岁,教授;研究方向:金属有机化学。

I₂ 一样可发生 C-C 偶合反应生成分子内消旋的化合物 [N(R)C(Bu)CH(R)]₂ (R=SiMe₃), 即反应的产物与元素的氧化还原电位之间存在一定的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有反应均在氩气保护下进行, 溶剂在使用前用标准方法进行脱水脱氧处理。LiCHR₂ (R=SiMe₃) 参照文献^[4]制备。其它试剂均为市售并按照标准方法纯化。NMR 谱在 Bruker DKX300 仪器上收录, 氘代溶剂残余峰在扫描 ¹H 和 ¹³C NMR 谱时作为内参。元素分析在 EL-analyzer(Germany)上记录。在 Bruker Smart CCD 上收集单晶 X 射线衍射数据。

1.2 标题化合物的合成

在 [LiN(SiMe₃)C(Bu)CH(SiMe₃)]₂ (1.39 g, 2.78 mmol) 的正己烷 (20 cm³) 溶液中, 加入 NiCl₂ (0.36 g, 2.78 mmol), 保持反应温度在 -78 °C 反应 1 h, 慢慢升至室温后继续反应 12 h, 真空抽去溶剂, 得白色固体, 用正己烷 (ca. 10 cm³) 萃取、过滤, 滤出液浓缩后在 -30 °C 下放置 2 d, 得无色晶体 **1**。产物的产率、元素分析、¹H NMR、¹³C NMR 的数据如下: (0.98 g, 产率 73%), ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.25 (s, 18H, CSiMe₃), 0.45 (s, 18H, NSiMe₃), 1.20 (s, 18H, CMe₃), 3.60 (s, 2H, CH)。 ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.767 (C-SiMe₃), 3.543 (N-SiMe₃), 30.608 (C-Me₃), 43.408 (CH), 44.418 (C-CMe₃), 127.7 (CMe₃)。元素分析: Anal. calcd for C₂₄H₅₆N₂Si₄(%): C, 59.51; H, 11.57; N, 5.78。 Found (%): C, 59.84; H, 11.40; N, 5.62。

按照上面的方法, 用 [LiN(SiMe₃)C(Bu)CH(SiMe₃)]₂ (0.92 g, 1.85 mmol) 和 TiCl₄ (0.2 cm³, 1.85 mmol) 亦可制得化合物 **1**, 产率 78%。

在 [LiN(SiMe₃)C(Bu)CH(SiMe₃)]₂ (1.22 g, 2.44 mmol) 的正己烷 (20 cm³) 溶液中, 加入 CoCl₂ (0.32 g, 2.44 mmol), 保持反应温度在 -78 °C 反应 1 h, 慢慢升至室温后继续反应 12 h, 真空抽去溶剂, 得浅黄色固体, 用正己烷 (ca. 10 cm³) 萃取、过滤, 滤出液浓缩后在 -30 °C 下放置 2 d 后, 得到黄色单晶和无色单晶两种化合物。经 X 射线单晶衍射、核磁共振、元素分析等手段证实该无色晶体为 **1** (0.21 g, 产率 18%)。黄色晶体 **2** 的产率和元素分析结果如下: (0.54 g, 产率 41%)。 Anal. calcd for C₂₄H₅₆CoN₂Si₄(%): C, 52.99; H, 10.38; N, 5.15。 Found (%): C, 52.92; H, 10.35; N, 5.10。

由于化合物 **2** 的 Co(II) 为 d⁷-构型, 其 ¹H NMR 受顺磁效应的影响, 故出现的信号与其归属的信号不完全对应。

在 [LiN(SiMe₃)C(Bu)CH(SiMe₃)]₂ (0.63 g, 1.26 mmol), 加入 FeCl₂ (0.16 g, 1.26 mmol), 同上方法, 反应可得到化合物 **3** (0.35 g, 产率 52%)。 Anal. calcd for C₂₄H₅₆FeN₂Si₄(%): C, 53.11; H, 9.98; N, 5.03。 Found (%): C, 53.28; H, 10.43; N, 5.18。 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.07 (s, 18H, SiMe₃), δ 1.27 (9H, Bu), δ 3.5 (s, 1H, CH)。

1.3 晶体结构的测定

取化合物 **1** 大小为 0.40 mm × 0.30 mm × 0.20 mm 的单晶, 附着在玻璃纤维上, 在 Bruker Smart CCD 单晶 X-射线衍射仪上用石墨单色化的 Mo Kα 辐射为光源, 在 293(2) K, 以 φ-ω 扫描方式, 在 2.06° ≤ θ ≤ 25.01° 范围内共收集 3 276 个衍射点, 其中 2 709 个为独立衍射点 (R_{int}=0.017 3)。晶体结构用 SHELX-97 结构解析程序通过直接法解出 (采用最小二乘法修正至 R₁=0.047 4, wR₂=0.120 9, GOF=1.138)。晶体为三斜晶系, P $\bar{1}$ 空间群。晶体 **1** 的主要键长和键角列于表 1。CCDC: 219193。

表 1 化合物 **1** 的主要键长和键角

C2-C1	0.152 9(3)	C1-N1	0.125 8(2)
C1-C6	0.156 3(3)	C2-Si1	0.193 0(2)
N1-Si2	0.169 83(18)		
C1-N1-Si2	159.52(16)	C2-C1-N1	117.77(17)
C1-C2-Si1	105.00(12)	C2-C1-C6	120.11(16)
N1-C1-C6	122.09(18)		

取配合物 **2** 大小为 0.20 mm × 0.20 mm × 0.20 mm 的单晶, 在 Bruker Smart CCD 单晶 X-射线衍射仪上用石墨单色化的 Mo Kα 辐射为光源, 在 183(2) K, 以 φ-ω 扫描方式, 在 2.18° ≤ θ ≤ 25.01° 范围内共收集 6 478 个衍射点, 其中 2 846 个为独立衍射点 (R_{int}=0.054 0)。晶体结构用 SHELX-97 结构解析程序通过直接法解出 (采用最小二乘法修正至 R₁=0.066 1, wR₂=0.128 1, GOF=1.043)。晶体为单斜晶系, C2/c 空间群。晶体 **2** 的主要键长和键角列于表 2。CCDC: 219194。

取配合物 **3** 大小为 0.40 mm × 0.20 mm × 0.20 mm 的单晶, 在 Bruker Smart CCD 单晶 X-射线衍射

表 2 化合物 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of compound 2

N1-Co1	0.187 8(4)	C6-Co1	0.207 5(4)
C1-Co1	0.210 0(4)	N1-C1	0.135 2(5)
C1-C2	0.153 8(6)	C1-C6	0.143 3(6)
N1-C1-C6	112.7(4)	Co1-N1-C1	79.2(3)
C6-Co1-N1	71.66(16)	Co1-C6-C1	70.9(2)

仪上用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射为光源,在 293(2) K,以 φ - ω 扫描方式,在 $2.19^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 6 436 个衍射点,其中 2 823 个为独立衍射点($R_{\text{int}}=0.0305$)。晶体结构用 SHELX-97 结构解析程序通过直接法解出(采用最小二乘法修正至 $R_1=0.0396$, $wR_2=0.0872$, $\text{GOF}=1.007$)。晶体为单斜晶系, $C2/c$ 空间群。晶体 3 的主要键长和键角列于表 3。CCDC:219195。

表 3 化合物 3 的主要键长和键角

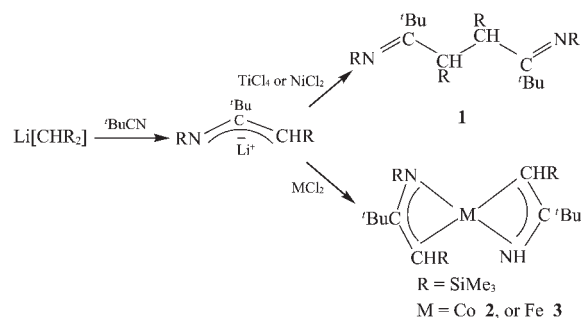
Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of compound 3

N1-Fe1	0.191 05(18)	C2-Fe1	0.213 6(2)
C1-Fe1	0.206 8(2)	N1-C2	0.134 8(3)
C1-C2	0.142 2(3)	C2-C3	0.153 2(3)
C1-C2-N2	112.1(2)	Fe1-N1-C2	79.92(13)
C1-Fe1-N2	70.44(9)	Fe1-C1-C2	72.87(13)

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成及反应机理探讨

二(三甲基硅基)-甲基锂与特丁腈经加成反应后生成氮杂烯丙基锂 $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Bu})\text{CH}(\text{SiMe}_3)]_2^{[1]}$,将生成的产物以 2:1 的比例与 NiCl_2 或 TiCl_4 在 -78°C 的正己烷中反应 12 h 得到一偶联的化合物 $[\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu})\text{CH}(\text{R})]_2(\mathbf{1})$,而没有得到预期的镍或钛的配合物。但是将 $[\text{LiN}(\text{R})\text{C}(\text{Bu})\text{CHR}]_2(\text{R}=\text{SiMe}_3)$ 与 CoCl_2 或 FeCl_2 用同样的方法处理后发现黄色晶体 $[\text{Co}[\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu})\text{CHR}]_2(\text{R}=\text{SiMe}_3)(\mathbf{2})$ 生成或浅黄色的晶体 $[\text{Fe}[\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu})\text{CHR}]_2(\text{R}=\text{SiMe}_3)(\mathbf{3})$ 生成,(Scheme 1)。有趣的是我们在 $[\text{LiN}(\text{R})\text{C}(\text{Bu})\text{CHR}]_2(\text{R}=\text{SiMe}_3)$ 与 CoCl_2 反应时得到的晶体中发现还有另外一种无色晶体,测定结果为 1。配合物均经 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和元素分析表征。结构由 X-射线衍射单晶结构分析确



Reagents and conditions: (i) $t\text{-BuCN}$, Et_2O , 2 h, ca. 0°C ; (ii) NiCl_2 or TiCl_4 , hexane, 12 h, ca. -78°C ; (iii) CoCl_2 or FeCl_2 , hexane, 12 h, ca. -78°C

图式 1 化合物 1~3 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of compounds 1~3

证。

偶联化合物 $[\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu})\text{CH}(\text{R})]_2(\mathbf{1})$ 的生成涉及一个 β 消除反应,相似的偶联反应四氯化钛同苯基锂得到联苯曾被报道 $^{[10]}$,但是镍和钴导致 β 消除反应生成偶联化合物的例子尚未见报道。我们认为偶联化合物的产生是通过氧化作用的自由基机理得到的。即氮杂烯丙基在 $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Ni}(\text{II})$ 或 $\text{Co}(\text{II})$ 的氧化作用下,形成两分子自由基,自由基通过碳-碳 σ 键生成偶联化合物。研究发现过渡金属与 1-氮杂烯丙基锂反应产物与参与反应的金属离子的电极电势相关,按照金属电极电势,氧化顺序为: $\text{Ti}(\text{IV}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Fe}(\text{II})$ ($E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}=0.1\text{ V}$, $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}=-0.25\text{ V}$, $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}=-0.28\text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}=-0.44\text{ V}$) $^{[11]}$ 。 $\text{Co}(\text{II})$ 的电极电势可作为一个转折点($E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}=-0.28\text{ V}$),电势低于这个值,在热力学上 β 消除反应存在阻碍或者能垒大,换言之,在通常环境条件下氮杂烯丙基铁配合物 3 可稳定存在。

2.2 1、2 和 3 的分子结构

配合物 1、2 和 3 的晶体数据见表 4。

2.2.1 化合物 1 的晶体结构

图 1 为化合物 1,在内消旋化合物 $[\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu})$

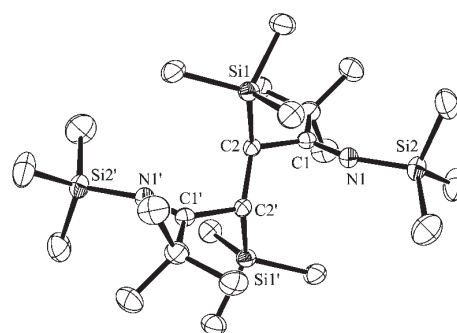


图 1 化合物 1 的分子结构图

Fig.1 ORTEP draw of molecular structure of compound 1

表 4 化合物 1~3 的晶体学数据

Table 4 Summary of crystallographic data for 1~3

Compound	1	2	3
Empirical formula	C ₂₄ H ₅₆ N ₂ Si ₄	C ₂₄ H ₅₆ CoN ₂ Si ₄	C ₂₄ H ₅₆ FeN ₂ Si ₄
Formula weight	485.07	544.00	540.92
Temperature / K	293(2)	183(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$C2/c$	$C2/c$
<i>a</i> / nm	0.894 31(14)	1.574 4(3)	1.569 7(3)
<i>b</i> / nm	0.970 70(15)	1.159 9(2)	1.153 8(2)
<i>c</i> / nm	1.023 57(16)	1.768 4(4)	1.774 9(3)
α / (°)	94.650(3)		
β / (°)	100.630(3)	90.85(3)	90.697
γ / (°)	114.551(2)		
<i>V</i> / nm ³	0.781 9(2)	3.229 0(11)	3.214 4(11)
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.030	1.119	1.118
<i>Z</i>	1	4	4
μ / mm ⁻¹	0.203	0.694	0.632
Reflections collected	3 276	6 478	6 436
Independent reflections	2 709	2 846	2 823
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.047 4	0.066 1	0.039 6
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.120 9	0.128 1	0.087 2

CH(R)₂(**1**)中,当两分子处于反式位置时,可发现有 1 个中心对称的氮杂烯丙基二聚体形成,C(1)-N(1) [0.125 8(2) nm]键为 1 个典型的双键,C(1)-C(2)和 C(1)-C(6)的键长分别为 0.152 9(3)和 0.156 3(3) nm, C(2)-C(1)-N(1)键角为 117.77(17)°,说明 C(1)采取 *sp*² 杂化。

2.2.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的分子结构为中心对称的分子(图 2)。

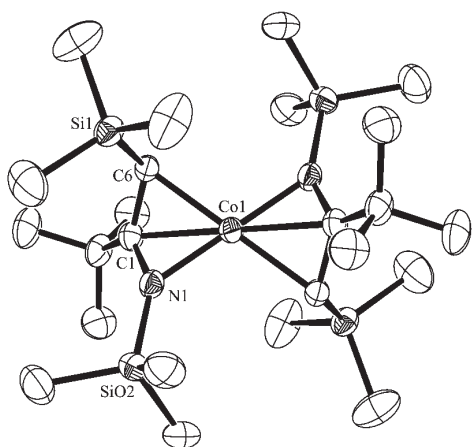


图 2 化合物 2 的分子结构图

Fig.2 ORTEP draw of molecular structure of compound 2

N(1)-C(1)[0.135 2(5) nm]和 C(1)-C(6)[0.143 3(6) nm]表明 N(1)-C(1)-C(6)中 π 电子是离域的, η^3 -阴离子对中心的金属离子提供了 3 个配位点[N(1)-Co(1) 0.187 8(4) nm, C(6)-Co(1) 0.207 5(4) nm, Co(1)-C(1) 0.210 0(4) nm]。两分子的氮杂烯丙基配体使钴原子的中心八面体变形,Co(1)-N(1)-C(6)与 η^3 -阴离子 C(1)-C(6)-N(1)非共平面,二面角为 59.2°,其分子结构就像 1 个弯曲的三明治。

2.2.3 配合物 3 的晶体结构

配合物 3 的分子结构亦为中心对称分子(图 3),

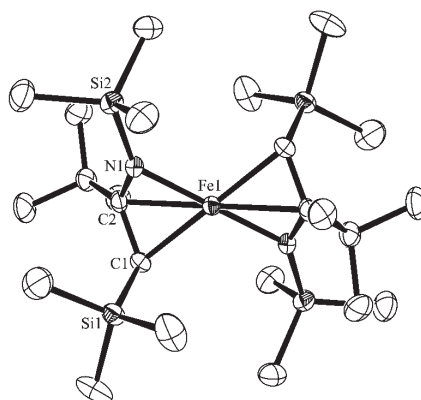


图 3 化合物 3 的分子结构图

Fig.3 ORTEP draw of molecular structure of compound 3

与配合物 **2** 相似。 η^3 -阴离子(N2-C2-C1)给中心金属原子提供 3 个配位点 [N1-Fe1 0.191 05(18), C1-Fe1 0.206 8(2) nm, Fe1-C2 0.213 6(2) nm]。两分子的氮杂烯丙基配体使铁原子的中心八面体变形, Fe1-C1-N2 与 η^3 -阴离子平面 C1-C2-N2 非共平面, 二面角为 57.7°。

2.3 1-氮杂烯丙基金属配合物的分子结构比较

一些相似的氮杂烯丙基配合物已有文献报道, 配合物 **2,3** 和 $\text{Sn}[\text{LL}']_2$, $\text{rac}[\text{Zr}(\text{LL}')_2\text{Cl}_2]$, $\text{rac}[\text{Yb}(\text{LL}')_2]$ 和 $\text{Al}(\text{LL}')_2\text{Cl}$ ($\text{LL}'=\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{tBu})\text{CH}(\text{SiMe}_3)$) 的结构比较见表 5。

MNC 和 η^3 -阴离子面的夹角是一个反映 π 成键程度的重要因素见图 4。对配合物 **2,3**, 2 个面夹角非常接近(59.2°和 57.7°), 大于 $\text{Sn}[\text{LL}']_2$ (37.0°), 而小于 $\text{Al}(\text{LL}')_2\text{Cl}$ (71.44°), 有趣的是恰好与其离子半径成反比, ($r_{\text{Sn}^{2+}} > r_{\text{Fe}^{2+}} > r_{\text{Co}^{2+}} > r_{\text{Al}^{3+}}$)。通常氮杂烯丙基配合物中

M-N 键最短, 而 M-C(中心 C)的键最长, 但 $\text{Sn}[\text{LL}']_2$ 例外, M-C 的键长比 M-N 的键长短。

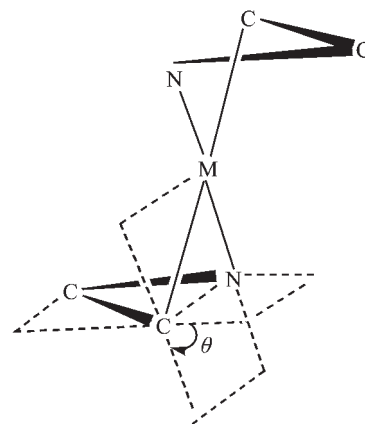


图 4 1-氮杂配合物的 M-N-C 和 η^3 立体骨架图
Fig.4 A diagrammatic sketch showing angles of MNC and η^3 plane of some 1-aza-allyl-complexes

表 5 常见 1-氮杂配合物的主要键长和键角

Table 5 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of some 1-aza-allyl-complexes

Complex	M-N	Terminal carbon M-C	Central carbon M-C	MNC and η^3 plane	Ref
2	0.187 8	0.207 5	0.210 0	59.2	This work
3	0.191 7	0.208 4	0.214 3	57.7	This work
$\text{Sn}[\text{LL}']_2$	0.251 0	0.229 5	0.272 9	37.0	7
$\text{rac}[\text{Zr}(\text{LL}')_2\text{Cl}_2]$	0.222 5	0.237 9	0.255 4		15
$\text{rac}[\text{Yb}(\text{LL}')_2]$	0.234	0.268	0.270		11
$\text{Al}(\text{LL}')_2\text{Cl}$	0.197 0	0.200 3	71.44		6

参考文献:

- [1] Hitchcock P B, Lappert M F, Liu D S. *Soc. Chem. Commun.*, **1994**:2637~2638
- [2] Andrews P C, Armstrong D R, MacGregor M, et al. *Chem. Commun.*, **1989**:1341~1342
- [3] Armstrong D R, Clegg W L, Dunbar S T, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**:3431~3436
- [4] Lappert M F, Liu D S. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **500**:203~217
- [5] Hitchcock P B, Lappert M F, Shun T. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, **549**:1~12
- [6] Hitchcock P B, Lappert M F, Liu D S, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**:2301~2312
- [7] Hitchcock P B, Lappert M F, Wei X H. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, **683**:83~91
- [8] Catherine F C, Lappert M F, Philippe G M. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, **219~221**:605~663
- [9] Avent A G, Hitchcock P B, Lappert M F, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, **3**:2591~2600
- [10] Latjaeva V N, Razuvaev G A, Malisheva A V, et al. *J. Organometal. Chem.*, **1964**, **2**:388~397
- [11] Catherine E, Housecroft and Alan G, Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Edinburgh: Pearson Education Limited, **2001**.752