

嘉南藥理學院教師專題研究計畫成果報告

計畫名稱： $(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCHCN})$ 有機金屬鎢錯化合物之合成

編號：CNAC-89-03

執行期間：88年9月1日至89年6月30日

計畫類別：個別型

主持人：汪文忠

摘要

親核性 $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$ 金屬化合物在 THF, 0°C 下與 $\text{Cl-CH}_2\text{CHCHCN}$ 反應可得到化合物 $\text{CpW}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCHCN})(\text{trans/cis})$ **1a/1b**, 化合物 **1a/1b** 在 CH_2Cl_2 , 0°C 下與 Me_3NO 反應產生化合物 $\text{CpW}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCN})(\text{syn/anti})$ **2a/2b**。

關鍵字： η , 親核性, syn/anti

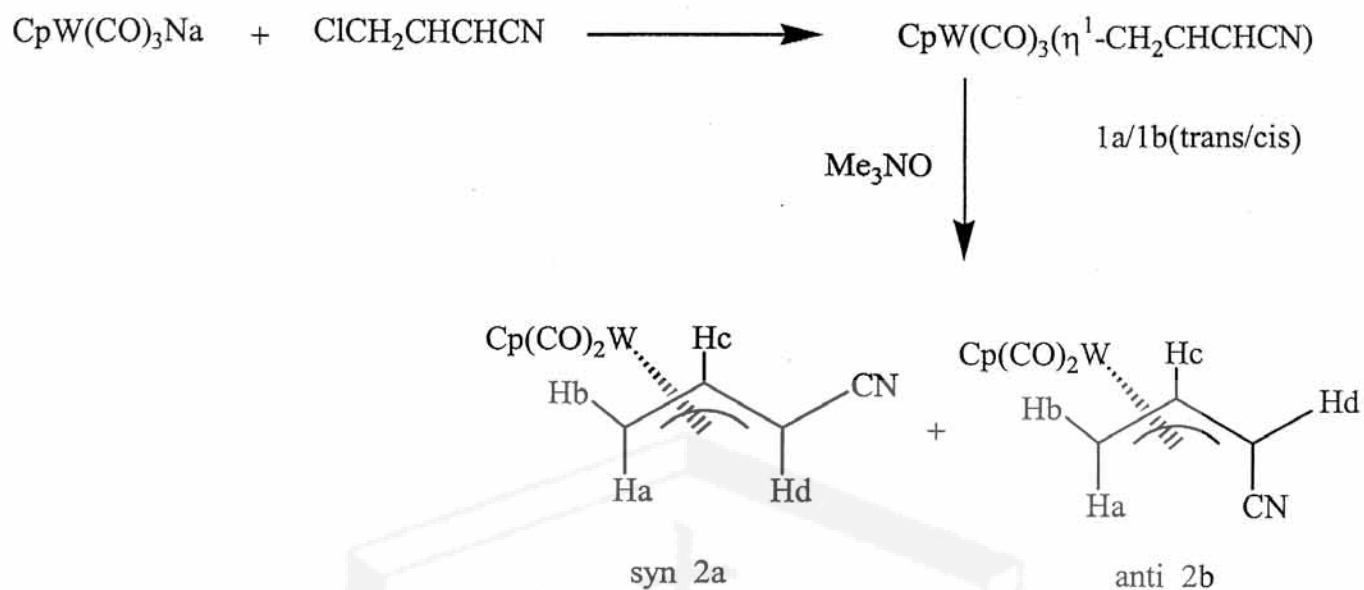
前言

η^1 丙烯基金屬錯化合物具有未飽和碳碳雙鍵的活性⁽¹⁻⁴⁾, 加上金屬後金屬原子上豐富的電子雲可增加其活性, 且金屬本身體積大可當作立體屏障, 在控制立體方位上具有發展潛力, 因此我們將合成 $\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCHCN}$ 金屬錯化合物並探討其反應性。

本文

親核性金屬陰離子 $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$ 與 $\text{Cl-CH}_2\text{CHCHCN}$ 反應可得到黃色固體, 從 IR 光譜中見到在 1916cm^{-1} , 2016cm^{-1} 附近有一粗一細的強吸收, 此為金屬上 CO, 在 2209cm^{-1} 位置則有一中度吸收為 CN; 在 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜中發現接在金屬上的 CH_2 受其影響出現在較高磁場位置, 說明此碳原子受金屬遮蔽很大, 判斷此固體為 $\text{CpW}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCHCN})(\text{trans/cis})$ **1a/1b**, trans/cis 為 55/45, 此異構物可以 silica gel 管柱用乙醚/己烷=1/4 分離。

化合物 **1a**, **1b** 溶與二氯甲烷中加入過量 Me_3NO , 發現產生大量氣體, 為失去一分子 CO 是放熱反應, 得到化合物 $\text{CpW}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCN})(\text{syn/anti})$ **2a/2b**, 如圖一; 從 IR 光譜中發現金屬上 CO 變為兩根一樣大的尖銳強吸收, $^1\text{H-NMR}$ 光譜中碳碳雙鍵上的氫原子向高磁場移, 顯示碳碳雙鍵上的 π 電子供給金屬, 固向高磁場移; 如此 η^3 -allyl 上的氫原子將分為 syn(Ha) 氫及 anti(Hb) 氫, 其中 syn(Ha) 氫因在環內較靠近金屬受其遮蔽大, 固比環外 anti(Hb) 氫偏向高磁場; η^3 -allyl 中間碳上氫(Hc)受到 Ha, Hb 及 -CHCN 上氫(Hd)的偶合, 分裂成八重峰, 而 Hd 受 CN 影響出現在較低磁場。



圖一

syn 與 anti 異構物可從 Hc 與 Hd 的偶合常數來分辨, syn 式 Jcd=9.2Hz 較 anti 式 Jcd=5.9Hz 大; syn 與 anti 異構物皆含有 exo 與 endo 可從 η^3 -ally 開口分辨; η^3 -ally 開口向 Cp 稱為 endo, 反之 η^3 -ally 開口遠離 Cp 稱為 exo。

實驗

以下反應皆在氮氣底下進行, 溶劑須先經過乾燥去水, 在氮氣底下蒸餾出後才使用。乾燥方法如下(溶劑/乾燥劑): 二氯甲烷/ CaH_2 , 乙醚/ CaH_2 , THF/ Na -benzophenone, 正己烷/ CaCl_2 。

a. 化合物 $\text{CpW(CO)}_3(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCHCN})(\text{trans/cis})$ 1a/1b 之合成

取 0.50 克(21.74mmol)加入 20ml 二甲苯加熱作成鈉沙, 冷卻後用 5ml THF 洗兩次, 加入 60ml THF 及已裂解的環戊二烯(1.5g), 攪拌至不在冒泡, 將此粉紅色溶液加入含有 5g W(CO)_6 燒瓶中加熱迴流 72 小時; 冷卻後 0°C 下加入以合成的 $\text{ClCH}_2\text{CHCHCN}$ 1.5 克, 攪拌 4 小時, 抽乾加入 40ml 水 80ml 乙醚及 20ml 二氯甲烷萃取, 水層再用乙醚/二氯甲烷=30/10ml 萃取二次; 收集有機層用無水硫酸鎂去水, 抽乾經以矽膠填充管柱分離, 先以乙醚/正己烷=1/10 沖, 後用乙醚/正己烷=1/3 沖得黃色帶; 抽乾得黃色固體, 產率 66.1%。IR(neat): $\nu(\text{CO})=1916(\text{vs})\text{cm}^{-1}$, 2016cm^{-1} , $\nu(\text{CN})=2209\text{cm}^{-1}$, $^1\text{H-NMR}(200\text{Hz}, \text{CDCl}_3)$: **1a**: δ 2.32(2H, dd, Jab=9.2, Jac=1.2, W- CH_2), 4.89(1H, dt, Jbc=15.8, CHCN), 5.40(5H, Cp), 6.88(1H, dt, CHC); **1b**: δ 2.55(2H, dd, Jab=9.5, Jac=0.9, W- CH_2), 4.72(1H, dt, Jbd=10.5, CHCN), 5.47(5H, s, Cp), 6.76(1H, dt, CHC); $^{13}\text{C-NMR}(50\text{Hz}, \text{CDCl}_3)$: **1a** ppm -9.28(C_1), 89.09(C_2), 91.88(Cp), 118.97(CN), 164.21(C_3), 216.56(2CO), 226.09(CO); **1b** ppm 10.47(C_1), 87.85(C_2), 92.03(Cp), 117.76(CN), 164.05(C_3), 216.73(2CO), 226.65(CO)

b. 化合物 $\text{CpW}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCN})(\text{syn})$ **2a** 之合成

取 0.50 克的 1a 化合物溶於 30 毫升的二氯甲烷中， 0°C 下加入無水 Me_3NO 0.20 克，攪拌 6 小時後抽乾，以矽膠填充管柱分離，以乙醚/正己烷=1/2 沖，抽乾得黃色固體 0.41 克產率 88.4%，IR(neat) : $\nu(\text{CO})$ 1866(s) cm^{-1} , 1948(s) cm^{-1} , $\nu(\text{CN})$ 2211(s) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 1.40(1H, Ha), 1.84(1H, Hd), 2.84(1H,dd, $J_{bc}=7.1$, Hb), 4.25(1H,m,Hc), 5.54(5H, s, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, CDCl_3) : ppm 12.60(C_1), 32.38(C_3), 62.97(C_2), 92.46(Cp), 123.08(CN), 222.21(CO), 223.26(CO)

c. 化合物 $\text{CpW}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCN})(\text{anti})$ **2b** 之合成

步驟同 2a 得黃色固體 0.38 克產率 81.9%， $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 2.70(1H, d, $J_{ac}=10.5$, Ha), 2.92(1H, d, $J_{bc}=5.9$, Hb), 3.11(1H,d, $J_{cd}=5.9$, Hd), 4.13(1H,dt,Hc), 5.31(5H, s, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, CDCl_3) : ppm 22.86(C_1), 37.08(C_3), 82.89(C_2), 93.91(Cp), 123.27(CN), 234.94(CO), 235.59(CO)

參考文獻

1. Yamamoto,H. In *Comprehensive Organic Synthesis ; addition to C-X π bond Part II* , Trost, B. ,Fleming, I. Eds ; Pergamon Press; oxford, 1991, Vol. 2, chapter 13, pp81
2. Welker, M.E. *Chem. Rev.* 1992, 92, 97
3. Raseta, M. E. ; Mishra, R.K.; Cawod, S.A.; Welker, M.E. *Organometallics* 1991, 10, 2936
4. Keng, R.S. ; Lin, Y.C. *Organometallics* 1990, 9, 289
5. Agoston, G.E.; Cabal, M.P.; Touros, E. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 3001
6. Hayaski, J.; Komishi, M.; Kumada, M. *J.Am.Chem. Soc.* 1982, 104, 4936