

行政院國家科學委員會專題研究成果報告
 含氧化還原控制配位子之鐵、釤金屬錯化物
 的合成與結構探討

計畫編號: NSC 88-2113-M-041-004

執行期限: 87年11月1日至88年7月31日

主持人: 王東亮

嘉南藥理學院化妝品應用與管理系

中文摘要

本計畫之起使劑 $\text{FcXCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{O}$) 之氧化還原控制的開關配位子及 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6$ 的過渡金屬錯化物都先由 ferrocene 合成而得。並先進行以鈉汞齊還原 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6$ 之反應，後才將配位子慢慢加入，反應得到一黃色的配位化合物。並初步以元素分析及核磁共振光譜探討其分子結構。

關鍵詞：含氧化還原開關配位子，鐵族金屬錯合物

Abstract

A series of containing Redox-switchable hemilabile ligands, $\text{FcXCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{O}$), and the iron metal complex, $[\text{Fe Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ [\text{PF}_6]^-$, are synthesized from ferrocene in this work. Further, a coordination reaction of $\text{FcXCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ with a nineteen electrons iron metal complex, which is reduced from $[\text{Fe Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ [\text{PF}_6]^-$ with sodium amalgam, give a yellow color product.

The preliminary structure of product is

determined with Elemental analysis, and NMR spectra.

Keywords: Redox-switchable hemilabile ligand, iron metal complexes

一. 導言

參與均相催化反應的有機金屬錯化物，在催化的過程中最重要的步驟^(1~5)，即必須先空出配位處以便反應物進入，然後進行進一步的反應。因此一般的催化劑都含 labile 溶劑的錯化物或好的離去基配位子(ligands)。但是含 labile 溶劑作為配位子的過渡金屬錯化物，易 decompose。為改善此種狀況，利用 opening and closing mechanism⁽⁷⁾ 原理所設計之包含磷及氧的多配位點配位子(polydentate hemilabile ligands)，因而曾使用於前述的催化反應；^{(6) (9)}此類配位子一般與第二或第三系列的過渡金屬形成錯化物。利用氧原子與較 soft 的過渡金屬之結合力較弱，使其與金屬形一種可逆性的結合。⁽¹⁰⁾

Mirkin 曾發表以 $\text{FcO}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)_2$ 為配位子與 Rh 進行合成 cis- $\text{Rh}(\text{FcO}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)_2)^+ \text{BF}_4^-$ 。⁽¹¹⁾當進行 CV 電化學研究，在 Fc 加諸 +400mv 電

位後，於不具配位能力之溶劑 CH_2Cl_2 中氧化 Fc 後很快地形成+2價之 dimer 產物。顯示利用電化學控制 M-O 鍵的解離為可行之道。

為探討兩鐵核之電子狀態及不同配位原子與金屬，於氧化後之結合能力。因此本計畫由 ferrocene 合成 $\text{FcXCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ ($X = \text{S}, \text{O}$) 配位子及 $[\text{Fe Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ [\text{PF}_6]^-$ ，並進一步以上述化合物合成含氧化還原控制開關的配位子之鐵錯化物。

二・實驗部份

溶劑、藥品皆是市售之商品，經除水後備用；water-sensitive 之物質皆於氮氣下並予密封保存。所有反應皆於氮氣下進行，每一步驟之產物都經過以 NMR 做為初步鑑定，並且對照文獻無誤。鑑定化合物之儀器為核磁共振儀、元素分析系。

$\text{FcXCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ ($X = \text{S}, \text{O}$)配位子之合成

1. $\text{FcOCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ 之合成係依據 Mirkin 的方法合成。⁽¹¹⁾

^1H NMR(C_6H_6) : $\delta = 2.43$ (t, $j(\text{H,H}) = 7.5\text{Hz}, 2\text{H}$), 3.36 (t, $j(\text{H,H}) = 1.9\text{Hz}, 2\text{H}$), 3.86 (dt, $j(\text{H,H}) = j(\text{H,P}) = 7.6\text{Hz}, 2\text{H}$), 3.92 (t, $j(\text{H,H}) = 1.9\text{Hz}, 2\text{H}$), 4.02 (S, 5H), 7.00~7.45 (m, 10H)。元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeOP}$: calcd C 69.58, H 5.59 found C 69.78, H 5.67

2. $\text{FcSCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ 之合成

稱取 0.5 克(1.9mmole)bromoferrocene 溶於乙醚備用，另稱取 0.1 克(2.5mmole) 鎂粉及少許碘置於三頸燒瓶於氮氣下再置入乙醚，並於 0°C 一面攪拌且慢慢滴入 bromoferrocene 之乙醚溶液，

若無反應時，可加入一滴 1,2-二溴乙烷，當產生氣泡即表示已開始反應。一面升溫至緩和地迴流，一小時後降至室溫，再稱取 0.061 克(1.9mmole) 硫粉加入，此時又可觀察到氣泡的產生。再度緩和地迴流一小時後，將反應液徐徐滴入盛有 4 毫升之 2-溴 1-氯乙烷的三頸燒瓶，再度緩和地迴流十小時後，冷卻至 0°C，並慢慢加入 1.9 mmole $\text{LiP}\phi_2$ 之 THF 溶液，一面升溫又迴流一小時後，將反應溶液過濾後，濃縮之。將殘留物溶於少量二氯甲烷，以約 25 公分高之 60~270 mesh 砂膠，以正己烷沖提，取黃色帶。經濃縮後得 4.5 克黃色產物(產率 55%)。
 ^1H NMR(CDCl_3) : $\delta = 4.09$ (t, $j(\text{H,H}) = 1.8\text{Hz}, 2\text{H}$), 4.16 (s, 5H), 4.22 (S, 4H), 4.41(dt, $j(\text{H,P}) = 7.8\text{ Hz}, 2\text{H}$), 6.98~7.40 (m, 10H)。元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeSP}$: calcd C 66.97, H 5.35 found C 67.01, H 5.38

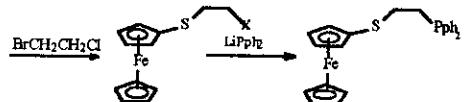
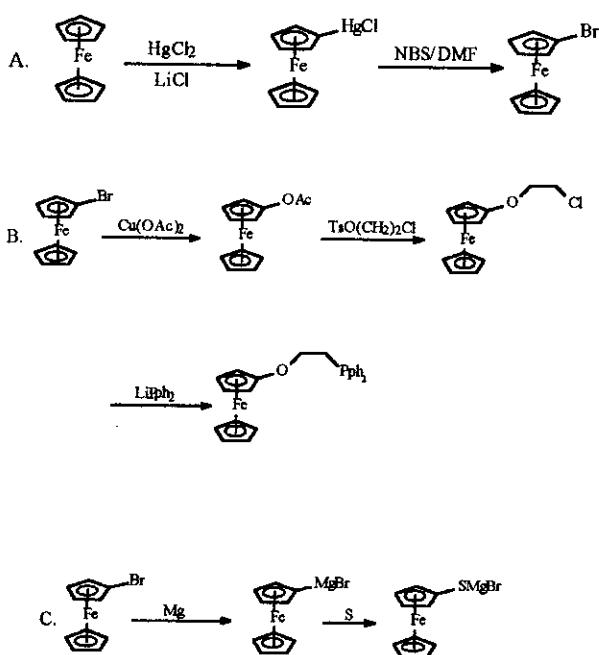
3. $[\text{Fe Cp}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ [\text{PF}_6]^-$ 之合成⁽¹²⁾
稱取 5.58 克(28.4mmole) ferrocene、35 克(142mmole)鋁粉、21.7 克(28.4mmole) 無水三氯化鋁置於三頸瓶，加以入 50 毫升苯及 0.27 克水，一面攪拌迴流於 120°C。十小時後，降溫至 0°C，緩緩加入 200 毫升冰水後，以分液漏斗分離出水層，水層以正己烷洗兩次，加入 5 毫升氨水後，再徐徐加入 7 毫升 HPF_6 ，產生沉澱，將沉澱過濾後乾燥之，得黃綠色固體 7.2 克(產率 70.2%)
 ^1H NMR(aceton) : $\delta = 5.23$ (s, 5H), 6.45~6.48 (m, 6H) 元素分析 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FeP}$: calcd C 37.18, H 3.10 found C 37.22, H 3.12

含氧化還原控制開關的配位子之鐵錯化物的合成

稱取 3mmole $[Fe\ Cp\ (C_6H_6)]^+ [PF_6]^-$ 置於三頸瓶，於低於 $-20^\circ C$ 下，注入 10 毫升 THF，一面攪拌於 20 克之 1% 鈉汞齊，30 分鐘後溶液變為深綠色，過濾之。濾液再加入 3mmole $FcSCH_2CH_2P\phi_2$ ，於低於 $-30^\circ C$ 下一面攪拌 overnight，恢復至室溫，以真空濃縮此綠色液後，以正戊烷萃取沉澱，再以真空濃縮，殘留物溶於 pentane/THF=5:1 之溶液 12 毫升置於 $-40^\circ C$ 一天得黃色結晶 2 mmole(產率 66%)¹H NMR($CDCl_3$) : $\delta = -16.2(t, j(H,P) = 76.6\ Hz, 1H)$, 4.11 (t, $j(H,H) = 1.8\ Hz, 2H$), 4.01(s, 5H) 4.21 (s, 5H), 4.28 (s, 4H), 4.47(dt, $j(H,P) = 7.8\ Hz, 2H$), 7.12~7.60 (m, 10H)。元素分析 $C_{24}H_{23}FeSP$: calcd C 66.97, H 5.35 found C 67.01, H 5.38

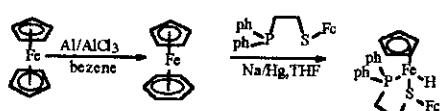
三・結果與討論

由 ferrocene 合成 $FcXCH_2CH_2P\phi_2$ ($X=S,O$)之途徑不同，如下圖。



$FcSCH_2CH_2P\phi_2$ 可同一時間由 bromoferrocene 合成而得； $FcOCH_2CH_2P\phi_2$ 則必須一步一步合成，因此相較之下 $FcSCH_2CH_2P\phi_2$ 的產率高很多(55%)，由於 $FcOH$ 及 $FcSH$ 均為不穩定之化合物因此設計合成的過程皆予避開。事實上，上述 A, B, C 過程中許多步驟之產率都介於 50% 至 60% 之間。當金屬中心由 $[CpFe(CO)_2]$ 與 Br_2 反應產生 $CpFe(CO)_2Br$ ，進一步由 $CpFe(CO)_2Br$ 與配位子進行 $CpFe(CO)BrP\cdot XFc$ 之合成⁽¹²⁾，發現 CO 很難除掉，由過去文獻的報導的結果相同⁽¹³⁾。因此後來選擇將 ferrocene 上的 Cp 環交換與苯置換之錯合物⁽¹⁴⁾，如 $[Fe\ Cp\ (C_6H_6)]^+ [PF_6]^-$ 。若以 $[Fe\ Cp\ (C_6H_6)]^+ [PF_6]^-$ 與上述的配位子於還原劑下，將可得到預定的產物。經以鈉汞齊先與 $[Fe\ Cp\ (C_6H_6)]^+ [PF_6]^-$ 還原使之成為活性的 19 電子之化合物，當配位子慢慢加入後，經純化得一黃色結晶。由核磁共振儀之測定發現於 16.2ppm 的化學位移，應為 terminal hydride 的吸收峰，此外其它氫原子的化學位移與配位子比較並無大的差別，但其化學位移均往 down-field shift，顯示配位子以 bidentate 方式與鐵結合，由吸收峰之積分推斷，此化合物金屬中心與配位子以一比一之比例化合，此經元素分析證明。因此我

們推斷此錯合物應以類似 piano-stool 之化合物。為證明其真正的幾何結構將進一步養出單晶作 X-光繞射之測定。另繼續完成 P⁺OFC 的配位子之錯合物之合成及其結構鑑定。



四・參考文獻

1. Knowles, W. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
2. Keim, W. *Chem. Ing. Techn.* **1984**, *56*, 850.
3. Brunner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897.
4. Schrock, R. R. and Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.
5. Lindner, E.; Schober, U. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 212.
6. Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27. and references therein.
7. Knowles, W. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 106.
8. Braunstein, P.; Matt, D.; Mathey, F.; Thavard, D. *J. Chem. Res. (M)*, **1978**, 3041.
9. (a) Beer, P. D. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409.
(b) Medina, J. C.; Goodnow, T. T.; Rojas, M. T.; Atwood, B. C.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10583.
10. (a) Lorkovic, I. M.; Wrighton, M. S.; Davis, W. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6220.
(b) Kotz, J. C.; Nivert, C. L.; Lieber, J. M.; Reed, R. C. **1975**, *91*, 87.
(c) Braunstein, P.; Douce, L.; Balegronne, F.; Grandjean, D.; Baeul, D.; Dusausoy, Y.; Zanello, L. *New J. Chem.* **1992**, *16*, 925.
11. Singgewald, E. T.; Mirkin, C. A.; Stern, C. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1624.
12. Hamon, J. R.; Astruc, D.; Michaud, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *103*, 758.
13. Stimson, R. E.; Shriver, D. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 797.
14. Ruiz, J.; Lacoste, M.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5471.