

文章编号: 1000-5862(2012)06-0558-04

氘代二茂铁炔酮的合成及其在机理研究中的应用

叶红德¹, 童怀多², 邹如意¹, 彭化南¹, 郑大贵¹, 肖依文¹, 焕 权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, 江西 上饶 334001; 2. 江西省上饶中学, 江西 上饶 334000)

摘要: 二茂铁炔醇 $\text{FcCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ (Fc =二茂铁基)与乙基溴化镁反应, 再与重水和氘代乙酸反应, 得到氘代二茂铁炔醇 $\text{FcCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CD}$, 氘代率为 95%。氘代二茂铁炔醇用二氧化锰氧化, 得到氘代二茂铁炔酮 $\text{FcC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CD}$, 氘代率为 92%。氘代二茂铁炔酮与半夹芯 16e 碳硼烷化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 反应, 分离得到 3 个碳碳双键构型分别为 *Z/Z*、*Z/E* 和 *E/E* 的产物 $(\text{FcCH}=\text{CHS})_2(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 。核磁共振氢谱结果表明: 在 $\text{CH}=\text{CHS}$ 结构单元中, 与硫原子相连的 CH 单元上的氢原子氘代率约为 60%~65%, 远离硫原子的 CH 单元上的氢原子氘代率约为 5%~10%。

关键词: 氘代二茂铁炔醇; 氘代二茂铁炔酮; 合成; 氘代率; 机理

中图分类号: O 614.8

文献标志码: A

0 引言

氘代试剂广泛应用于反应机理研究^[1-4], 因此氘代试剂的合成也得到广泛的研究^[5-6]。为了研究需要, 人们还合成了大量的全氘代试剂^[7-10]。卤代烃用 LiAlD_4 (或 LiD) 还原或先制成格氏试剂再用重水水解可制得相应的氘代烃类化合物^[11]。含有较强酸性氢原子的烃类化合物也可以先与格氏试剂(或锂盐)反应, 再用重水水解制得氘代试剂。例如, 二茂铁乙炔 ($\text{FcC}\equiv\text{CH}$) (Fc =二茂铁基)先与正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 反应, 再用重水水解制得氘代二茂铁乙炔 ($\text{FcC}\equiv\text{CD}$)^[12]。

与二茂铁乙炔相比, 二茂铁炔酮 ($\text{FcC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}$) 分子中多了一个羰基。要制成氘代二茂铁炔酮 $\text{FcC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CD}$, 显然不能直接使用二茂铁炔酮与格氏试剂或锂盐反应, 因为格氏试剂或锂盐会与羰基发生加成反应而破坏羰基。因此, 要合成氘代二茂铁炔酮, 起始原料不能用二茂铁炔酮, 而要用二茂铁炔醇。

本文将二茂铁炔酮与半夹芯 16e 碳硼烷化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 反应, 分离得到了 3 个构型异构体, 得出了这 3 个构型异构体的可能生成机理^[13]。

至今尚未查到有关氘代二茂铁炔酮 $\text{FcC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CD}$

的合成文献。因此, 本文准备从二茂铁炔醇开始合成氘代二茂铁炔酮, 用合成的氘代二茂铁炔酮验证上述反应产物的生成机理。测定氘代试剂氘代率的方法主要有 GC/MS 和核磁共振氢谱 ^1H NMR 等, 其中 ^1H NMR 具有误差较小、操作方便等优点^[14]。本文合成的氘代二茂铁炔酮及 3 个碳硼烷构型异构体化合物的氘代率用 ^1H NMR 方法确定。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

溶剂(乙醚、THF 和石油醚)在氮气气氛下回流, 加入钠丝并用二苯甲酮做指示剂, 回流到墨绿色; 二氯甲烷在氮气气氛下加入氢化钙充分回流。溶剂使用前蒸出。正丁基锂 (2.0 mol/L 的环己烷溶液, Aldrich)、邻位碳硼烷 (Katchem, Czech)、二茂铁甲醛 (Alfa Aesar)、重水 (D_2O), 氘代率 (X_D) = 99.9%, 阿拉丁试剂 (中国) 有限公司)、氘代乙酸 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$, X_D = 99.5%, Acros)、升华硫 (化学纯, 上海凌峰化学试剂公司) 等直接由试剂公司购买, 未作进一步纯化。色谱柱硅胶 (100~200 目, 试剂级, 青岛海洋化工厂分厂) 先在 180 °C 烘箱中烘 24 h, 然后在 120 °C 保存备用。所有制备实验均在高纯氩气 (质量浓度为

收稿日期: 2012-07-11

基金项目: 江西省教育厅科技课题 (GJJ09376), 江西省普通高校重点实验室科技计划课题 (GJJ11710) 和教育部第 4 批高等学校特色专业建设点课题 (TS11524) 资助项目。

作者简介: 叶红德 (1968-), 男, 江西万年人, 副教授, 博士, 主要从事有机化学教学和科研工作。

99.99%)下使用标准Schlenk技术操作.跑大板(TLC)采用敞开体系的常规操作.核磁共振氢谱由Bruker AM-500型核磁共振仪(500 MHz)测定,氘代氯仿为溶剂($\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$, $\delta = 7.24$).乙基溴化镁^[15]、半夹芯16e碳硼烷化合物 $\text{CpCoS}_2(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ ^[16-17]、二茂铁炔醇 $\text{FcCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ ^[18]参照相关文献资料方法合成.其他试剂未经说明均为分析纯.

1.2 氘代二茂铁炔醇的合成

向乙基溴化镁(8.00 mmol)的THF(20 mL)溶液中慢慢滴加二茂铁炔醇(0.480 g, 2.00 mmol)的THF(5 mL)溶液,0.5 h加完,之后继续反应2 h.冰水冷却下加入重水2 mL和氘代乙酸1 mL反应2 h.反应混合物用油泵抽干溶剂之后用柱色谱分离提纯,洗脱剂为石油醚:乙醚=3:1(体积比),得到深黄色固体氘代二茂铁炔醇0.448 g,产率为93%.¹H NMR (CDCl_3), δ : 5.16~5.14 (m, 1H, CHOH), 4.37~4.34 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.21 (s, 5H, $\text{Fc}-\text{Cp}$), 4.19~4.18 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 2.60~2.59 (m, $\text{C}-\text{CH}$, $X_D = 95\%$), 2.15~2.13 (m, 1H, OH).

1.3 氘代二茂铁炔酮的合成

冷水冷却下向氘代二茂铁炔醇(0.362 g, 1.50 mmol)的二氯甲烷(10 mL)溶液中慢慢分批加入3.92 g (45.00 mmol)二氧化锰,加完之后继续搅拌反应20 min.反应混合物用油泵抽干溶剂后用柱色谱分离提纯,洗脱剂为石油醚:乙醚=3:1(体积比),得到深红色固体0.325 g,产率为90%.¹H NMR (CDCl_3), δ : 4.93~4.92 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.61~4.60 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.25 (s, 5H, $\text{Fc}-\text{Cp}$), 3.25 (s, $\text{C}-\text{CH}$, $X_D = 92\%$).

1.4 氘代二茂铁炔酮与半夹芯 16e 碳硼烷化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 的反应

在室温下,将0.717 g (0.30 mmol)氘代二茂铁炔酮和0.660 g (0.20 mmol)半夹芯16e碳硼烷化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 溶解在25 mL二氯甲烷中反应12 h.反应混合液经浓缩后用柱色谱进行预分离提纯,含有产物的洗脱液经浓缩后用TLC大板提纯,展开剂为石油醚:二氯甲烷=1:1(体积比),得到产物3、4和5.

化合物3:¹H NMR (CDCl_3), δ : 7.22~7.20 (d, $J = 10$ Hz, $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$, $X_D = 60\%$), 6.66~6.64 (d, $J = 10$ Hz) 和 6.65 (s) ($\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$, $X_D = 10\%$), 4.72~4.71 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.53~4.52 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.12 (s, 5H, $\text{Fc}-\text{Cp}$).

化合物4:¹H NMR (CDCl_3), δ : 7.59~7.56 (d, $J = 15$ Hz, $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}(\text{E})$, $X_D = 65\%$), 7.21~7.19 (d, $J =$

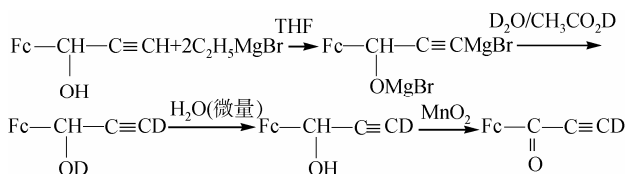
10 Hz, $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}(\text{Z})$, $X_D = 64\%$), 6.69~6.66 (s, $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}(\text{Z}$ 和 $\text{E})$, $X_D = 5\%$), 4.77~4.76 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.72~4.71 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.57~4.56 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.53~4.52 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.15 (s, 5H, $\text{Fc}-\text{Cp}$), 4.14 (s, 5H, $\text{Fc}-\text{Cp}$).

化合物5:¹H NMR (CDCl_3), δ : 7.62~7.59 (d, $J = 15$ Hz, $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$, $X_D = 60\%$), 6.77~6.74 (d, $J = 15$ Hz) 和 6.75 (s) ($\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$, $X_D = 8\%$), 4.77~4.76 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.58~4.57 (m, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}$), 4.18 (s, 5H, $\text{Fc}-\text{Cp}$).

2 结果与讨论

2.1 氘代二茂铁炔醇的合成

二茂铁炔醇分子中有2个酸性氢原子:乙炔基氢原子($\text{C}-\text{CH}$)和羟基氢原子(OH),它们与水分子(H_2O)和乙烷分子(CH_3CH_3)中氢原子的酸性从大到小的顺序为: $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{C}-\text{CH} > \text{CH}_3\text{CH}_3$.因此,二茂铁炔醇分子中的乙炔基氢原子若要被氘代,该分子中的羟基氢原子就必然先被氘代,乙基溴化镁的物质的量理论上应为二茂铁炔醇的物质的量的2倍(见Scheme 1).为了使二茂铁炔醇分子中的乙炔基氢原子氘代反应进行的尽量彻底,本文使用的乙基溴化镁的物质的量过量一点,为理论量的2倍.



Scheme 1 氘代二茂铁炔醇和氘代二茂铁炔酮的合成

合成得到的双氘代二茂铁炔醇($\text{FcCH}(\text{OD})\text{C}\equiv\text{CD}$)在过柱时难免与空气中的水汽接触,导致氘代羟基(OD)与水进行H/D交换反应,从而氘代羟基变成羟基.提纯后的氘代二茂铁炔醇的核磁共振氢谱结果显示,羟基氢原子的氘代率为零,而乙炔基氢原子($\text{C}-\text{CH}$)氘代率为95%,这也说明乙炔基氢原子与水进行H/D交换反应的速度相对慢些.尽管如此,在提纯过程的各个环节,应尽量避免(粗)产物与水汽(空气)接触.本实验中反应溶剂THF应用油泵抽掉而不要用旋转蒸发仪旋掉.即使是非活性氘原子,与水长时间接触也会发生H/D交换反应.例如,制备的氘代产物 PhCH_2CD_3 若用水蒸汽蒸馏方法提纯,甲基上的氘原子与水分子发生H/D交换反应,导致产物的氘代率大为降低^[11].

2.2 氘代二茂铁炔酮的合成

氘代二茂铁炔醇用二氧化锰氧化, 氘代乙炔基(C—CD)氘原子未被氧化, 所以能合成氘代二茂铁炔酮。但是经过一个氧化过程, 其氘代率有所下降。这是因为氘代二茂铁炔酮分子中的乙炔基与羰基共轭, 羰基的吸电子共轭效应导致氘代乙炔基中的C—D键能减小, 氘原子酸性增大, 过柱时与水汽(或环境中的其他氢原子)还是有可能进行H/D原子交换, 并且交换速度也稍微快些, 导致氘代率有所下降。为了减少与空气接触的机会, 本文省掉了粗产物过滤除去二氧化锰的步骤^[18]。有时为了提高氘代产物的氘代率, 在氘代产物后处理手续上要做适当的修正和变通^[19]。氘代二茂铁乙炔在提纯过程中没有过柱, 而是在氮气保护下用升华法提纯, 因而手续简单, 氘代率也就高些^[12]。

2.3 氘代二茂铁炔酮与半夹芯 16e 碳硼烷化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 的反应

二茂铁炔酮 (1) 与半夹芯 16e 碳硼烷化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (2) 反应, 分离得到了 3 个碳碳双键构型分别为 Z/Z (3)、Z/E (4) 和 E/E (5) 的异构体 (见图 1), 提出了可能的生成机理^[13]。

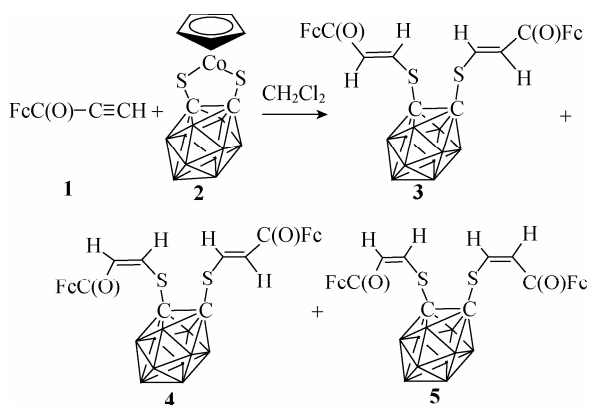


图 1 产物 3~5 的合成

为了验证产物 3~5 的生成机理, 本文用合成的氘代二茂铁炔酮与化合物 2 反应。从分离得到的产物 3~5 的 ^1H NMR 结果看, 与硫原子相连的双键碳原子上的氢原子氘代率为 60%~65%, 比原料氘代二茂铁炔酮乙炔基氢原子氘代率下降了约 30%。这说明氘代二茂铁炔酮乙炔基末端碳原子与原料 2 的硫原子连接成键时, 该碳原子上的氘原子与反应体系中的其他氢原子源(如体系中极微量水汽或原料 2 中的 Cp 环以及反应体系中产生的分子碎片等)发生了部分 D/H 交换反应。另一个原因可能是粗产物在敞开体系下用 TLC 大板分离时, 该氘原子与空气中的

水汽发生了部分 D/H 交换反应。产物 3~5 分子中远离硫原子的双键碳原子上的氢原子氘代率相对就低很多, 可能来自另一个二茂铁炔酮分子的末端乙炔基氢原子。在该氢原子的迁移过程中, 同样反应体系中的其他氢原子源也可能参与迁移竞争, 从而导致产物中该氢原子的氘代率非常低。从反应体系回收的氘代二茂铁炔酮原料的氘代率也下降为零。因此, 未反应的氘代二茂铁炔酮分子中的乙炔基氘原子与反应体系中的其他普通氢原子发生了 H/D 交换反应, 这从另一个侧面也说明了由氘代二茂铁炔醇合成氘代二茂铁炔酮时氘代率有所下降的原因。从以上分析可知, 在该反应中氢(氘)原子的迁移与交换是非常复杂的。实际上, 该反应体系本身就非常复杂, 除了分离得到 3~5 3 个异构体产物外, 还分离到 2 个结构复杂的顺磁性产物和 4 个发生 Diels-Alder 反应的构型异构体产物等^[20]。正方形平面钴(III)碳硼烷化合物与丙炔酸甲酯反应曾经分离得到过 3 个结构与化合物 3~5 类似的产物; 与二茂铁乙炔反应得到含有 2 个 $\text{Fc}-\text{C}=\text{CH}_2$ 结构的产物, 并用氘代二茂铁乙炔验证了该产物的生成机理^[21]。

3 结论

二茂铁炔醇分别与乙基溴化镁、重水和氘代乙酸反应, 得到氘代二茂铁炔醇; 氘代二茂铁炔醇用二氧化锰氧化, 得到氘代二茂铁炔酮。该方法合成氘代二茂铁炔酮副反应少, 氘代率较高。氘代二茂铁炔酮与半夹芯 16e 碳硼烷化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 反应, 分离得到与硫原子相连的碳碳双键构型分别为 Z/Z、Z/E 和 E/E 的 3 个构型异构体产物。从 ^1H NMR 结果可知, 在这 3 个异构体中, 与硫原子相连的双键碳原子的氢原子来自二茂铁炔酮乙炔基末端碳原子上的氢原子; 远离硫原子的双键碳原子的氢原子可能来自另外二茂铁炔酮分子中乙炔基末端碳原子上的氢原子。

4 参考文献

- [1] 齐国鹏, 孙学文, 赵锁奇. [Bmim]Br- AlCl_3 催化苯与 1-十二烯烷基化反应机理的研究 [J]. 有机化学, 2009, 29(12): 1963-1968.
- [2] 齐国鹏, 姜峰, 孙学文, 等. $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ 催化苯与 1-十二烯烷基化反应机理的研究 [J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(5): 461-466.
- [3] 靳立人. 铁(III)催化磺基 α -碳负离子偶联成烯的非异构化证据 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1998, 37(5): 708-710.

- [4] 杨晓萍, 张殿坤, 王积涛. 三乙胺催化的双环氮杂锡氧烷配合物氘代反应研究 [J]. 中国科学: B 辑, 1999, 29(5): 456-460.
- [5] 周泽义, 朱清时. CH_3D 分子 3 V_2 泛频态高分辨红外光谱的振动分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(3): 279-288.
- [6] 金忠翎, 孙令虹, 叶壮. 氘代氨的制备及其稳定性 [J]. 原子能科学技术, 1985(3): 339-342.
- [7] 张林, 游丹, 谢如刚. 苯乙酮- d_8 镍-铝合金液相还原合成苯乙醇- d_{10} [J]. 精细化工, 1998, 15: 54-56.
- [8] 贾献彬, 罗炫, 常冠军, 等. 氘代聚乙烯的合成与表征 [J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(3): 163-166.
- [9] 肖淑兴, 高文德, 刘维铭, 等. 高氘代率乙醛的制备 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 1998, 35(4): 645-647.
- [10] 张林, 李达言, 杜凯, 等. 惯性约束聚变靶材中间体氘代乙醛的合成与表征 [J]. 原子能科学技术, 1999, 33(4): 297-299.
- [11] 陈建平, 何淡云. 乙苯氘标记物的合成 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1985, 24(4): 527-531.
- [12] Subramanian R, Karunatilaka C, Keck K S, et al. The gas phase structure of ethynylferrocene using microwave spectroscopy [J]. Inorg Chem, 2005, 44(9): 3137-3145.
- [13] Ye Hongde, Xu Baohua, Xie Mingshi, et al. Disulfuration and hydrosulfuration of alkyne at 1, 2-dicarba-closo-dodecaborane-thiolate ligand [J]. Dalton Trans, 2011, 40(24): 6541-6546.
- [14] 张林, 谢如刚. 氘代苯乙酮- d_8 的合成与还原反应 [J]. 应用化学, 1999, 16(1): 115-116.
- [15] 兰州大学. 有机化学实验 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2010: 215-221.
- [16] Kim D H, Ko J, Park K, et al. Addition Reactions of the Novel Mononuclear Dithio-*o*-carboranyl cobalt(III) Complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Co}(\eta^2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ [J]. Organometallics, 1999, 18: 2738-2740.
- [17] Won J H, Kim D H, Kim B Y, et al. Investigation of new coordination modes for coordinatively unsaturated (dithiolato) cobalt(III) complex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\text{L}, 2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-S}, \text{S}')]$ [J]. Organometallics, 2002, 21: 1443-1453.
- [18] Barriga S, Marcos C F, Riant O, et al. Synthesis of poly-ferrocene heterocycles by cycloaddition of mono- or bis (ferrocenecarbonyl)acetylenes and bis[1, 2]dithiolo[1, 4]thiazinethiones [J]. Tetrahedron, 2002, 58: 9785-9792.
- [19] 张林, 高文德, 肖淑兴, 等. 新法氘代溴苯- d_5 的合成与表征 [J]. 化学世界, 2000(2): 75-78.
- [20] 叶红德. 含硫族邻位碳硼烷有机金属钴化合物的合成及其与炔烃的反应性研究 [D]. 南京: 南京大学, 2010.
- [21] Xu Baohua, Peng Xuqing, Xu Zhiwei, et al. Cobalt(III)-mediated disulfuration and hydrosulfuration of alkynes [J]. Inorg Chem, 2008, 47: 7928-7933.

The Synthesis of Deuterated Ferrocenyl Alkynone and Its Application in Mechanism Research

YE Hong-de¹, TONG Huai-duo², ZOU Ru-yi¹, PENG Hua-nan¹, ZHENG Da-gui¹, XIAO Yi-wen¹, SONG Huan-quan¹

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

Abstract: Ferrocenyl alkynol $\text{FcCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ (Fc =ferrocenyl) reacted with ethylmagnesium bromide and then with deuterated water and deuterated acetic acid to give deuterated ferrocenyl alkynol $\text{FcCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CD}$. The deuterium content of the synthesized deuterated ferrocenyl alkynol was 95% as measured by ^1H NMR. Deuterated ferrocenyl alkynol was oxidized by manganese dioxide to afford deuterated ferrocenyl alkynone $\text{FcC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CD}$ with the deuterium content of 92%. Deuterated ferrocenyl alkynone reacted with half-sandwich 16e carborane compound $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ to afford three configurational isomers $(\text{FcCH}=\text{CHS})_2(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$, in which the configurations of two $\text{C}=\text{C}$ double bonds were *Z/Z*, *Z/E* and *E/E*, respectively. The results of ^1H NMR showed that in the $\text{CH}=\text{CHS}$ units the deuterium content of the CH units linked with the sulfur atoms was about 60%~65% while that of the CH units far from the sulfur atoms was about 5%~10%.

Key words: deuterated ferrocenyl alkynol; deuterated ferrocenyl alkynone; synthesis; deuterium content; mechanism

(责任编辑: 刘显亮)