

μ 酰基铁硫配合物亲核取代反应的研究 ——若干三苯膦或三苯胂 μ 酰基 铁硫配合物的合成及结构

宋礼成* 刘容刚 胡青眉 王积涛

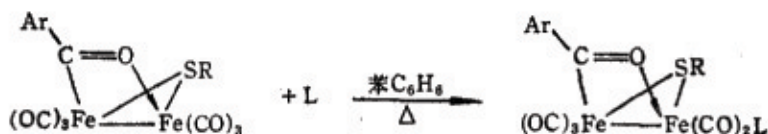
(南开大学化学系, 天津)

刘小兰 缪方明

(天津师范大学化学系)

μ-酰基铁硫配合物 (μ-ArCO)(μ-RS)Fe₂(CO)₆ 和 PPh₃ 在苯中回流 2 小时, 或和 AsPh₃ 在苯中回流 12 小时可分别制得相应的单取代衍生物 (μ-ArCO)(μ-RS)Fe₂(CO)₆PPh₃ (Ar = Ph, R = Et 或 B^t_u; Ar = *p*-ClC₆H₄, R = B^t_u) 和 (μ-ArCO)(μ-RS)Fe₂(CO)₆AsPh₃ (Ar = Ph, R = Et 或 B^t_u)。除用碳氢分析, IR 和 ¹H NMR 光谱表征了这五个单取代衍生物的结构外, 还测得一个代表物 (μ-*p*-ClC₆H₄CO)(μ-B^t_u S)Fe₂(CO)₆PPh₃ 的单晶结构。该晶体属三斜晶系, 空间群 P1, 晶胞参数 a = 10.536(2), b = 11.714(4), c = 14.841(8) Å; α = 98.47(4), β = 102.70(4), γ = 105.78(3)°, V = 1677.1 Å³, Z = 2, D_c = 1.468 g · cm⁻³, 最终偏离因子 R = 0.065。

近年来尽管对非对称及对称型双-μ-烃硫六羰基二铁的羰基亲核取代反应业已进行了较为系统的研究^[1-5], 然而对 μ-酰基-μ-烃硫六羰基二铁的亲核取代反应却很少有人进行过研究^[6]。最近我们在合成某些新 μ-酰基-μ-烃硫六羰基二铁的基础上^[7-8], 进一步考察了它们同三苯膦及三苯胂的取代反应性能, 成功地合成了如下 5 个取代衍生物 1-5:



配合物	1	2	3	4	5
Ar	Ph	Ph	Ph	Ph	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄
R	Et	B ^t _u	Et	B ^t _u	B ^t _u
L	PPh ₃	PPh ₃	AsPh ₃	AsPh ₃	PPh ₃

本文除用碳氢分析、IR 和 ¹H NMR 表征了这些新配合物的结构外, 还制得 5 的单晶进而用 X 光衍射法确证了它的分子结构并取得了有关这类亲核取代反应的某些基本规律。

合 成

1. 配合物1-5的合成 合成反应均在高纯氮保护下进行。溶剂苯经与钠/二苯酮迴流变兰后蒸出使用。母体配合物 $(\mu\text{-ArCO})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 由 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Et_3N , RSH 和 ArCOCl 制备^[7-8], 三苯膦和三苯胂为C.P级商品, 层析硅胶300~400目。IR和 ^1H NMR谱由IR-408型红外光谱仪和JNMPMX 60 Si核磁共振仪测得。碳氢含量用204C碳氢分析仪测定, 熔点未经校正。

向装有搅拌磁子, 迴流冷凝管(上接氮气导管)的250ml两口瓶中加入1.0mmol三苯膦或三苯胂, 0.8mmol $(\mu\text{-ArCO})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 和50ml苯, 开动电磁搅拌, 使成溶液。在与三苯膦反应的情况下一般加热迴流2小时, 在三苯胂情况下迴流12小时。冷至室温, 用迴旋蒸发仪减压蒸去溶剂, 剩余物用石油醚萃取, 萃取液进行柱层分离, 先用5% CH_2Cl_2 /石油醚淋洗下未反应的母体配合物和三苯膦或三苯胂配体。然后改用20% CH_2Cl_2 /石油醚淋洗下产品色带。减压除去溶剂分别制得配合物1-5。分析纯1-5可进一步用5% CH_2Cl_2 /石油醚混合溶剂重结晶法制得。它们的状态、熔点、产率和碳氢分析数据见表1, IR和 ^1H NMR数据见表2。

表1 配合物1-5的状态、熔点、产率和碳氢分析数据
Table 1 States, M.P., yields and C/H analysis data of complexes 1-5

Complexes	States	M.P. (°C)	Yields (%)	C%		H%	
				Calcd.	Found	Calcd.	Found
1	red solid	168-170	77	56.50	56.49	3.70	3.51
2	red solid	175-177	84	57.65	57.92	4.13	4.27
3	black solid	129-131	43	53.07	53.36	3.48	3.43
4	black solid	159-161	52	54.29	54.57	3.89	3.88
5	red solid	142-144	98*	54.98	54.90	3.80	3.83

* refluxing for 4h

2. 结果与讨论 我们知道, 当三苯膦同 $(\mu\text{-PhCO})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 反应2小时, 所得取代物1和2的产率为77%和84%。而三苯胂同 $(\mu\text{-PhCO})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 反应12小时, 所得取代物3和4的产率才43%和52%。由此可见三苯膦较三苯胂是一种更强的亲核试剂。取代物1-5的结构与表1和表2所列碳氢分析, IR和 ^1H NMR数据相吻合。若将1-5的IR和 ^1H NMR数据与其母体配合物相比^[6-8], 则可发现取代物的末端羰基红外波数值以及硫桥原子上所连烃基的化学位移值都显著下降。例如取代物2的 $\nu_{\text{C=O}}$ 为2030, 1970, 1945和1923 cm^{-1} , 其母体配合物的 $\nu_{\text{C=O}}$ 为2060, 2040, 2010, 1982和1950 cm^{-1} ; 2的 $\delta_{\text{a-B}_3\text{P}}$ 和 $\delta_{\text{e-B}_3\text{P}}$ 为0.79和1.21 ppm, 其母体配合物的 $\delta_{\text{a-B}_3\text{P}}$ 和 $\delta_{\text{e-B}_3\text{P}}$ 分别为1.26和1.54 ppm。关于红外波数及烃基 δ 值的这种规律性改变在类似配合物及其膦、胂取代物中是常见的^[1-4], 前一种改变是由于给电子

表2 配合物1-5的IR及¹H NMR数据
Table 2 IR and ¹H NMR data of complexes 1-5

Complexes	IR $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹ , KBr disc)	¹ H NMR (ppm, TMS, CDCl ₃)
1	2040(vs), 1976(vs), 1950(s), 1829(s) μ -ArCO 1466(m),	1.18(t, J=7Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 1.97-2.53(m, 2H, CH ₂ CH ₃) 7.23-7.93[m, 20H, C ₆ H ₄ CO, P(C ₆ H ₅) ₃]
2	2030(vs), 1970(vs) 1945(vs), 1923(s), μ -ArCO 1463(m),	0.79, 1.21(s, s, 9H, <i>o</i> -C ₆ H ₅ ^t , <i>e</i> -C ₆ H ₅ ^t) 7.20-8.00[m, 20H, C ₆ H ₅ CO, P(C ₆ H ₅) ₃]
3	2040(vs), 1978(vs) 1945(s), 1930(s), μ -ArCO 1465(m),	1.20(t, J=8Hz, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.06-2.56(m, 2H, CH ₂ CH ₃) 7.23-7.90[m, 20H, C ₆ H ₄ CO, As(C ₆ H ₅) ₃]
4	2040(vs), 1975(vs) 1943(s), 1915(s), μ -ArCO 1465(m),	0.84, 1.21(s, s, 9H, <i>o</i> -C ₆ H ₅ ^t , <i>e</i> -C ₆ H ₅ ^t) 7.11-7.84[m, 20H, C ₆ H ₅ CO, As(C ₆ H ₅) ₃]
5	2010(vs), 1974(vs) 1942(vs), 1922(s), μ -ArCO 1462(m)	0.90, 1.21(s, s, 9H, <i>o</i> -C ₆ H ₅ ^t , <i>e</i> -C ₆ H ₅ ^t) 7.03-8.15[m, 19H, ClC ₆ H ₄ CO, P(C ₆ H ₅) ₃]

性膦配体使过渡金属与末端羰基的 $d\pi-p\pi$ 反馈键增强,从而使C≡O键序降低的结果。后一种改变则是由于膦配体取代直立羰基后(直立羰基较平伏羰基有更大亲核取代活性)消除了该羰基对羧基去屏蔽效应的结果。值得指出的是在配合物1-5中三苯膦和三苯胂是处在与配位酰基氧原子所连的铁原子上,还是处在与碳原子相连的另一铁原子上,则不能用一般光谱法确定,而需依赖于X光衍射技术。

晶体结构

1. 配合物5的单晶结构测定 选取0.3×0.5×0.5mm的单晶体用于衍射实验。晶胞参数和强度数据由CAD4四圆衍射仪测定和收集,采用Mo-K_α射线,ω/2θ扫描方式,在2°≤2θ≤48°范围内收集强度数据,共收集5177个独立衍射点,其中I>3σ(I)者1947个用于结构的测定和修正,强度经Lp校正。

晶体属三斜晶系,空间群为P $\bar{1}$, a=10.536(2), b=11.714(4), c=14.841(8)Å; α=98.47(4), β=102.70(4), γ=105.78(3)°; V=1677.1Å³; Z=2; D_c=1.468g·cm⁻³。由Patterson函数首先确定二个铁原子的位置,又经数轮Fourier合成找到全部非氢原子的坐标,此结构中重原子较多,故未确定氢原子的位置。结构经全矩阵最小二乘法修正,采用各向异性热参数,最终偏离因子R=0.065, R_w=0.078。

表3 原子分数坐标, 等价各向同性热参数

Table 3 Atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

Atoms	x	y	z	B_{eq}
Fe(1)	0.1380(2)	0.2138(2)	0.1945(2)	2.71(5)
Fe(2)	0.1341(2)	0.4257(2)	0.1767(2)	2.87(5)
P(1)	0.2113(4)	0.0742(3)	0.2630(3)	2.3(1)
S(1)	0.3265(4)	0.3717(3)	0.2153(3)	3.0(1)
Cl(1)	0.1894(6)	0.7737(5)	0.6487(4)	7.1(1)
O(1)	-0.153(1)	0.097(1)	0.1542(8)	4.8(3)
O(2)	0.118(1)	0.1128(9)	0.0013(7)	4.3(3)
O(3)	0.146(1)	0.3083(8)	0.3207(6)	3.3(3)
O(4)	0.058(2)	0.376(1)	-0.0311(8)	7.9(5)
O(5)	-0.147(1)	0.411(1)	0.164(1)	8.0(4)
O(6)	0.265(2)	0.687(1)	0.2051(9)	7.7(4)
C(1)	-0.035(2)	0.143(1)	0.174(1)	3.5(4)
C(2)	0.129(2)	0.151(1)	0.0786(9)	3.1(4)
C(3)	0.135(1)	0.411(1)	0.306(1)	2.5(3)
C(4)	0.109(2)	0.395(1)	0.050(1)	5.9(4)
C(5)	-0.045(2)	0.412(2)	0.164(1)	6.7(5)
C(6)	0.214(2)	0.586(1)	0.195(1)	4.3(5)
C(7)	0.441(2)	0.380(1)	0.138(1)	3.9(4)
C(8)	0.501(2)	0.275(1)	0.148(1)	4.7(5)
C(9)	0.555(2)	0.504(2)	0.183(1)	5.6(5)
C(10)	0.374(2)	0.373(2)	0.034(1)	5.9(6)
C(11)	0.073(2)	-0.042(1)	0.281(1)	3.1(4)
C(12)	0.025(2)	-0.164(1)	0.229(1)	3.9(4)
C(13)	-0.095(2)	-0.244(2)	0.242(1)	4.9(5)
C(14)	-0.154(2)	-0.206(2)	0.306(1)	5.9(5)
C(15)	-0.110(2)	-0.082(2)	0.356(1)	6.0(5)
C(16)	-0.003(2)	0.000(2)	0.340(1)	4.3(4)
C(21)	0.308(1)	-0.006(1)	0.205(1)	2.9(4)
C(22)	0.249(2)	-0.068(1)	0.107(1)	4.0(4)
C(23)	0.329(2)	-0.122(2)	0.062(1)	4.9(5)
C(24)	0.464(2)	-0.103(2)	0.103(1)	6.5(6)
C(25)	0.526(2)	-0.043(1)	0.199(1)	4.8(5)
C(26)	0.437(2)	0.010(1)	0.245(1)	3.8(4)
C(31)	0.319(2)	0.127(1)	0.386(1)	3.1(4)
C(32)	0.321(2)	0.044(1)	0.442(1)	4.0(4)
C(33)	0.402(2)	0.085(2)	0.537(1)	6.8(7)
C(34)	0.481(2)	0.205(2)	0.572(1)	7.5(7)
C(35)	0.479(2)	0.286(2)	0.515(1)	6.2(6)
C(36)	0.400(2)	0.250(1)	0.420(1)	3.5(4)
C(41)	0.147(1)	0.498(1)	0.390(1)	2.5(3)
C(42)	0.119(2)	0.604(1)	0.382(1)	4.8(5)
C(43)	0.128(2)	0.691(2)	0.462(1)	5.4(5)
C(44)	0.172(2)	0.664(1)	0.549(1)	4.3(4)
C(45)	0.197(2)	0.561(1)	0.559(1)	4.7(5)
C(46)	0.184(2)	0.477(1)	0.479(1)	4.1(4)

表4 部分键长/Å
Table 4 Selected bond lengths/Å

Bond lengths		Bond lengths	
Fe(1)-Fe(2)	2.548(2)	P(1)-C(11)	1.798(8)
Fe(1)-P(1)	2.264(3)	P(1)-C(21)	1.820(10)
Fe(1)-S(1)	2.243(2)	P(1)-C(31)	1.832(9)
Fe(1)-O(3)	2.005(5)	S(1)-C(7)	1.853(9)
Fe(1)-C(1)	1.723(11)	Cl(1)-C(44)	1.746(9)
Fe(1)-C(2)	1.738(10)	O(1)-C(1)	1.161(11)
Fe(2)-S(1)	2.264(3)	O(2)-C(2)	1.137(9)
Fe(2)-C(3)	1.946(9)	C(3)-C(41)	1.453(11)
Fe(2)-C(4)	1.809(12)	C(7)-C(8)	1.517(13)
Fe(2)-C(5)	1.81(2)	C(11)-C(12)	1.419(11)
Fe(2)-C(6)	1.792(9)	C(41)-C(42)	1.366(12)

表5 部分键角/deg.
Table 5 Selected bond angles/deg.

bond Angle		bond Angle	
Fe(2)-Fe(1)-P(1)	156.26(9)	C(11)-P(1)-C(21)	106.1(4)
Fe(2)-Fe(1)-O(3)	71.8(2)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	68.84(8)
Fe(2)-Fe(1)-C(2)	99.5(3)	Fe(1)-S(1)-C(7)	124.0(3)
P(1)-Fe(1)-S(1)	105.8(1)	Fe(2)-S(1)-C(7)	121.5(4)
P(1)-Fe(1)-C(3)	91.2(2)	Fe(1)-O(3)-C(3)	105.1(5)
P(1)-Fe(1)-C(1)	97.2(3)	Fe(2)-C(3)-O(3)	112.1(6)
S(1)-Fe(1)-O(3)	80.1(2)	Fe(2)-C(3)-C(41)	132.8(6)
S(1)-Fe(1)-C(1)	155.3(3)	O(3)-C(3)-C(41)	114.4(8)
O(3)-Fe(1)-C(1)	90.6(4)	P(1)-C(11)-C(12)	123.4(7)
C(1)-Fe(1)-C(2)	90.2(4)	P(1)-C(11)-C(16)	115.8(6)
Fe(1)-Fe(2)-S(1)	55.18(7)	P(1)-C(21)-C(22)	118.9(8)
Fe(1)-Fe(2)-C(3)	70.7(2)	P(1)-C(21)-C(26)	121.2(7)
S(1)-Fe(2)-C(3)	81.2(3)	P(1)-C(31)-C(32)	118.9(7)
C(3)-Fe(2)-C(4)	164.4(4)	P(1)-C(31)-C(36)	119.9(7)
C(4)-Fe(2)-C(5)	92.2(5)	Cl(1)-C(44)-C(43)	116.1(9)
Fe(1)-P(1)-C(11)	112.2(3)	Cl(1)-C(44)-C(45)	120.0(1)

表3列出晶胞中原子的分数坐标及等价热参数,表4及表5分别列出有关键长及键角,图1为分子结构透视图。

2. 结果与讨论 结构测定表明,晶体由孤立的分子组成,配合物中的四个原子Fe(1), Fe(2), C(3), O(3)共面,面中原子距最小二乘平面的最大偏离为0.032Å。配合物中的S(1)原子距四原子平面1.859Å,与Fe(1), Fe(2)成一近似等腰三角形(见表4键长数据)。该等腰三角形与Fe(1), Fe(2), Fe(3), O(3)四原子平面成“信封”式构型,二面角为43.3°。配合物分子中存在一硫桥和一酰基桥。Fe原子采取 d^2sp^3 杂化,Fe(1)与Fe(2), S(1), O(3),

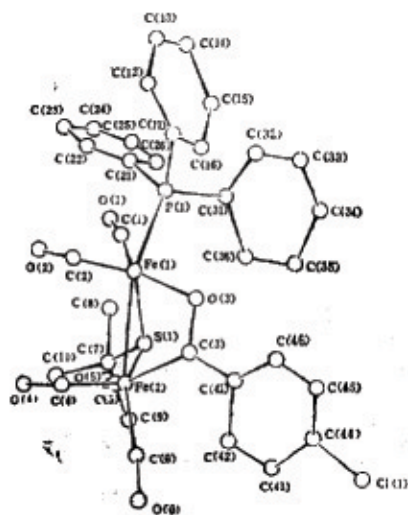


图1 配合物5分子结构透视图
Fig.1 Perspective drawing of the structure of complex 5

P(1), C(1), C(2)配位, Fe(2)与Fe(1), S(1), C(3), C(4), C(5), C(6)配位. 键长, 键角数据表明, Fe原子与其配位原子形成扭曲八面体构型, 与类似物文献报道相似^[1-4]. 结构分析还可看出, 三苯膦取代的是处在Fe(1)-Fe(2)键反位上, 并且与酰基氧原子配位的铁原子Fe(1)上的直立羰基. 前者与由¹H NMR测得结论一致, 也符合类似物末端羰基取代规律^[1-4]; 后者则不能用常规分析法得出. 这里首次用X光衍射技术得到证实.

鉴于1-5的母体均属同类配合物, 而三苯膦与三苯肼又具有类似的亲核取代活性, 因此估计配合物1-4中的膦肼配体也取代在与氧相连的铁原子上. 关于膦肼配体在该取代反应中的这种选择性, 我们认为很可能是由于氧原子较碳原子具有较高的电负性, 从而使与氧相连的铁原子易发生亲核进攻所致.

参 考 文 献

- [1] De Beer, J.A., Haines, R.J., Greatrex, R. and Greenwood N.N., *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 3271.
- [2] Crow, J.P. and Cullen, W.R., *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 2948.
- [3] 宋礼成, 胡青丽, 王积涛, *高等学校化学学报*, 1985, 6(11), 995.
- [4] 宋礼成, 胡青丽, 王积涛, 林秀云, 郑启泰, 张树德, 沈福苓, 吴仲, *化学学报*, 1986, 44, 558.
- [5] 宋礼成, 胡青丽, *有机化学*, 1988, 8(5), 419.
- [6] Seyferth, D. and Archer, C.M., *Organometallics*, 1986, 5, 2572.
- [7] 宋礼成, 刘金亭, 刘容刚, 王积涛, *高等学校化学学报*, 1988, 9(8), 802.
- [8] 宋礼成, 李宇, 胡青丽, 刘容刚, 王积涛, *化学学报*, 待发表.

**STUDIES ON NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTION OF
 μ -ACYL IRON-SULFUR COMPLEXES
— SYNTHESIS AND STRUCTURES OF SOME PPh_3 - OR
 AsPh_3 -SUBSTITUTED μ -ACYL Fe-S COMPLEXES**

Song Licheng* Liu Ronggang Hu Qingmei Wang Jitao

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Liu Xiaolan Miao Fangming

(Department of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin)

ABSTRACT

Mono- PPh_3 - or mono- AsPh_3 -substituted derivatives $(\mu\text{-ArCO})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PPh}_3$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Et}$ or B_u^t ; $\text{Ar} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{B}_u^t$) and $(\mu\text{-ArCO})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{AsPh}_3$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Et}$ or B_u^t) have been synthesized through reaction of the corresponding μ -acyl complexes $(\mu\text{-ArCO})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ with PPh_3 in boiling benzene for 2h or with AsPh_3 in the same solvent refluxing for 12h. For these new substituted derivatives the structures were characterized by combustion analysis, IR and ^1H NMR spectroscopy. Furthermore, the crystal structure of one representative of these new complexes $(\mu\text{-}p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO})(\mu\text{-B}_u^t\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PPh}_3$ has been determined by an X-ray diffraction technique. The crystals belong to triclinic system with space group $P\bar{1}$. The cell parameters are $a = 10.536(2)$, $b = 11.714(4)$, $c = 14.84(8)$ Å; $\alpha = 98.47(4)$, $\beta = 102.70(4)$, $\gamma = 105.78(3)^\circ$; $V = 1677.1$ Å³; $Z = 2$; $D_c = 1.468\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Final deviation factor $R = 0.065$.