

## $\beta$ -氰乙基- $\alpha$ -二茂铁邻卤代苄基醚的晶体和分子结构

新民 孙晓林\* 刘启旺 胡玉才

(内蒙古大学化学系, 呼和浩特 010021)

本文应用 X 射线单晶衍射方法测定了系列  $\beta$ -氰乙基- $\alpha$ -二茂铁邻卤(氟、氯、溴、碘)代苄基醚的晶体结构, 描述并讨论了由卤原子变更所引起的分子结构差异。结果表明, 取代卤原子种类不同, 导致了该系列化合物分属于两种分子构型。

**关键词** 晶体结构  $\beta$ -氰乙基- $\alpha$ -二茂铁邻卤代苄基醚

我们曾对  $\beta$ -氰乙基- $\alpha$ -二茂铁邻(对)氟代苄基醚两种异构体分子进行了结构测定<sup>[1,2]</sup>, 分析了由于氟原子在苄基上取代位置的不同所引起的两种异构体分子结构的差别。本文进一步对三个邻位卤代(Cl, Br, I)化合物进行了晶体结构和分子结构分析, 并探讨了由于取代卤原子种类的不同对分子构型的影响。

### 实 验

标题化合物是通过  $\alpha$ -邻卤代苄基二茂铁甲醇与丙烯腈的氰乙基化反应得到的, 经元素分析、IR 及 NMR 谱分析确定了化合物分子式, 在 CAD4 四圆衍射仪上收集衍射强度数据, 其结晶学参数及数据收集条件列于表1。

表1 结晶学参数及数据收集条件  
Table 1 Crystallographic data and experimental condition

Formula	FeC <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> F (I)	FeC <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> Cl (II)	FeC <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> Br (III)	FeC <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> I (IV)
$M_r$	363.23	379.68	424.13	471.13
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	4	4	2	2
a/Å	7.849(8)	9.753(2)	7.615(2)	7.595(1)
b/Å	11.744(3)	24.175(4)	9.582(2)	9.530(1)
c/Å	19.337(4)	7.634(3)	12.955(1)	13.320(3)
$\alpha$ /deg.	74.99(1)		77.75(1)	76.67(1)
$\beta$ /deg.	87.28(5)	100.67(3)	78.35(3)	77.64(1)
$\gamma$ /deg.	86.61(5)		79.17(4)	79.23(1)
V/Å <sup>3</sup>	1717.6(2)	1768.8(4)	894.3(2)	906.7(3)
Radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Range of 2 $\theta$ /deg.	1~50	1~50	1~50	1~50
N(data collected)	6032	3376	3283	3319
N(I>3 $\sigma$ (I))	4854	2740	2860	2908
R	0.043	0.059	0.040	0.035
R <sub>w</sub>	0.057	0.063	0.043	0.055

1989年11月17日收到初稿, 1990年3月29日收到修改稿。

## 结 构 分 析

用 SDP 程序在 PDP 11/34 计算机上求解结构, 所有衍射强度数据经  $L_p$  校正及经验吸收校正, 采用直接法和差值 Fourier 合成得到全部非氢原子座标, 用全矩阵最小二乘法作结构精修。三个化合物的非氢原子座标及热参数列于表 2, 主要键长、键角数据列于表 3。

表2 原子座标 ( $\times 10^4$ ) 及等效热参数 ( $\text{Å}^2$ )  
Table 2 Atom coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent thermal parameters ( $\text{Å}^2$ )

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$	Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
<b>I</b>									
Fe	7487.3(7)	1136.7(3)	1154(1)	3.19(1)	Cp5	6127(5)	811(2)	227(7)	3.6(1)
Cl	2483(2)	2801.5(7)	-1112(3)	5.95(4)	Cp6	7799(8)	1774(4)	3616(9)	7.3(2)
O	4481(3)	1100(2)	2890(4)	3.13(7)	Cp7	8454(9)	2081(3)	261(1)	8.0(2)
N	2472(9)	-0026(3)	4391(9)	9.2(2)	Cp8	9425(7)	1767(4)	196(1)	8.9(2)
C1	4231(5)	1429(2)	1302(6)	3.0(1)	Cp9	9373(8)	1238(4)	261(1)	11.6(2)
C2	3758(6)	1290(2)	4223(7)	3.8(1)	Cp10	8298(8)	1250(4)	370(1)	9.2(1)
C3	3900(6)	834(3)	5648(7)	4.3(1)	CB1	2880(5)	1243(2)	107(6)	2.9(1)
C4	3109(7)	346(3)	4956(8)	5.4(2)	CB2	2070(5)	1599(2)	-1087(7)	3.5(1)
Cp1	5417(5)	1329(2)	317(6)	2.9(1)	CB3	892(6)	1418(3)	-2302(8)	4.9(1)
Cp2	5938(6)	1728(3)	-809(7)	4.2(1)	CB4	543(6)	860(3)	-2305(8)	4.9(1)
Cp3	6984(6)	1440(3)	-1559(7)	4.7(1)	CB5	1331(6)	490(3)	-1119(8)	4.7(1)
Cp4	7107(6)	888(3)	-944(7)	4.3(1)	CB6	2507(5)	683(2)	075(7)	3.6(1)
<b>II</b>									
Fe	-377(7)	8334(6)	2110(5)	3.05(1)	Cp5	732(6)	6630(4)	3123(4)	3.89(1)
Br	2794(3)	3369(5)	508(1)	6.83(2)	Cp6	-1282(6)	10461(5)	1677(4)	4.50(1)
O	-2164(3)	5160(3)	2711(2)	3.28(6)	Cp7	-2027(6)	9583(5)	1096(4)	4.60(1)
N	-4257(7)	2726(7)	5938(4)	8.30(2)	Cp8	-3008(6)	8877(5)	1918(5)	5.00(1)
C1	-371(5)	4960(4)	2116(3)	2.95(8)	Cp9	-2861(7)	9008(6)	2899(4)	5.20(1)
C2	-3367(6)	4393(5)	2420(4)	3.90(1)	Cp10	-1785(7)	10120(5)	2677(4)	4.80(1)
C3	-5020(6)	4379(5)	3303(4)	4.60(1)	CB1	691(5)	3538(4)	2591(3)	2.78(8)
C4	-4621(6)	3463(6)	4293(4)	5.10(1)	CB2	2126(6)	2745(4)	2007(4)	3.58(9)
Cp1	566(5)	6185(4)	2177(3)	3.02(9)	CB3	1309(6)	1785(5)	4164(4)	4.40(1)
Cp2	1595(6)	7011(5)	1295(4)	4.10(1)	CB4	2729(7)	1040(5)	3550(5)	4.90(1)
Cp3	2381(6)	7953(5)	1713(5)	5.60(1)	CB5	3154(1)	1521(7)	2467(5)	4.5(1)
Cp4	1850(6)	7722(5)	2835(5)	5.30(1)	CB6	310(5)	2999(5)	3683(4)	3.43(9)
<b>III</b>									
Fe	304.5(6)	-3374.5(5)	-2120.5(4)	2.66(1)	C1	300(4)	031(4)	-2173(3)	2.77(7)
I	-6988.6(5)	-1696.9(4)	503.1(2)	5.733(9)	O	2127(3)	-187(3)	-2736(2)	3.14(6)
Cp1	-647(4)	-1213(4)	-2193(3)	2.80(7)	C2	3295(5)	616(4)	-2495(3)	3.63(8)
Cp2	-1656(5)	-2056(4)	-1318(3)	3.67(9)	C3	4965(5)	616(5)	-3326(4)	4.13(9)
Cp3	-2458(5)	-3028(4)	-1683(4)	4.3(1)	C4	4596(6)	1512(5)	-4332(4)	4.9(1)
Cp4	-1981(5)	-2763(4)	-2781(4)	4.64(9)	N	4294(7)	2197(6)	-5081(4)	7.6(1)
Cp5	-848(5)	-1657(4)	-3113(3)	3.40(8)	CB1	-736(4)	1457(3)	-2672(3)	2.64(7)
Cp6	2953(5)	-3715(4)	-1961(4)	4.3(1)	CB2	-2167(5)	2287(4)	-2135(3)	3.22(8)
Cp7	1982(6)	-4533(5)	-1146(3)	4.06(9)	CB3	-3121(6)	3515(4)	-2630(4)	4.3(1)
Cp8	1197(6)	-5525(4)	-1590(4)	4.2(1)	CB4	-2659(6)	3974(5)	-3704(4)	4.8(1)
Cp9	1702(6)	-5152(5)	-2681(3)	4.4(1)	CB5	-1205(5)	3145(4)	-4266(3)	2.92(7)
Cp10	2784(6)	-4034(5)	-2928(4)	4.5(1)	CB6	-295(5)	1948(4)	-3751(3)	3.20(8)



表3 主要结构参数

Table 3 Selected bond lengths(Å) and bond angles(deg.) of compound I, II, III, IV

bond lengths				bond angles					
	I (1)	II	IV		I (1)	II	IV		
C1-Cp1	1.492(4)	1.511(7)	1.507(2)	1.505(5)	Cp1-C1-O	104.3(2)	107.5(4)	108.4(1)	108.9(3)
C1-CB1	1.504(3)	1.525(6)	1.523(2)	1.522(4)	CB1-C1-O	110.6(2)	108.9(4)	110.3(1)	110.6(3)
C1-O	1.440(3)	1.433(6)	1.426(1)	1.432(4)	$\beta$ (Cp1-C1-CB <sub>1</sub> )	115.3(2)	108.2(4)	108.9(1)	109.3(3)
X-CB2	1.362(4)	1.741(6)	1.899(2)	2.104(4)	$\gamma$ (CB1-CB2-X)	117.9(3)	120.8(4)	120.2(1)	121.5(2)
O-C2	1.416(3)	1.424(7)	1.425(2)	1.401(5)	$\gamma'$ (X-CB2-CB3)	118.0(3)	116.8(5)	116.6(9)	116.1(3)
					$\sigma$ (C1-CB1-CB2)	121.7(2)	122.2(5)	123.1(1)	120.6(3)
					$\sigma'$ (C1-CB1-CB3)	121.7(2)	119.2(4)	119.9(1)	118.8(3)

## 结构描述与讨论

在 $\beta$ -氰乙基- $\gamma$ -二茂铁邻卤(F, Cl, Br, I)代苯基醚四个分子中(以下分别简称氟、氯、溴、碘代分子),从有关键角得知, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN基团, 邻卤代苯基、-Fe基(二茂铁基)以及氢

原子分别与呈 $sp^3$ 杂化的C1原子成键, 形成一个变形四面体, 其分子构型见图1。各分子中, -Fe基的结构参数相似, 两个Cp环(环戊二烯环)平面均不严格平行, 二面角于2~3°之间, 且二者间均偏离重叠构型, 铁原子均近似位于两Cp环中间位置, 到两Cp环的距离平均为1.646 Å。

各分子中, 卤原子与苯环处于同一平面内, 各X-

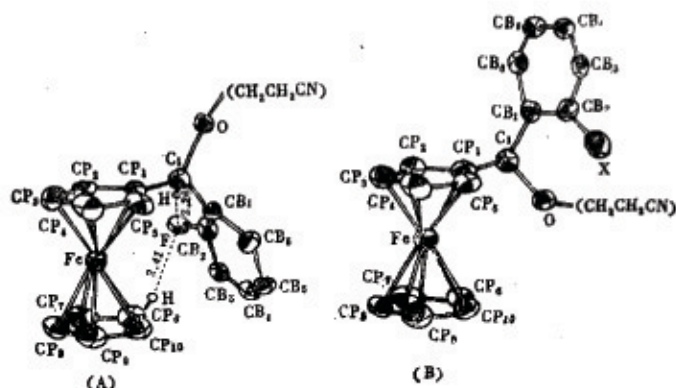


图1 分子构型图

Fig.1 The configuration of the molecules

CB<sub>2</sub>键长依次为1.362, 1.741, 1.899和2.104 Å, 均小于相应的X-C单键长(1.38, 1.77, 1.93和2.14 Å)<sup>[3]</sup>表明卤原子与苯环有共轭 $\pi$ 键作用。各分子的C1-O键(1.43 Å)与正常C-O单键相当, 而C1-Cp1和C1-CB1键均相近于标准的 $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ 键长(1.505 Å)。

由于取代卤原子种类的不同, 导致各晶体分子构型的差异, 如图1。氟代分子(A型), 氟代苯基处于-Fe基的同一侧, 扭角Cp5-Cp1-C1-CB1为44.2°, 且氟原子与Cp6上氢原子间距离(2.41 Å)以及与C1上氢原子间距离(2.26 Å)均小于氟、氢原子间 van der Waals 半径和(2.55 Å), 同时形成强度不同的氢键, 对应的键角Cp6-H-F和C1-H-F分别为145.8°, 112.2°。氯(溴、碘)代分子中(B型), 氯(溴、碘)代苯基位于-Fe基上方, 扭角Cp5-Cp1-C1-CB1分别为-82.8°, -67.1°和-64.7°。A型分子, 虽然氟代苯基与-Fe基间存在空间位阻, 但由于F...H-Cp6氢键的束缚, 使分子仍保持着A构型, 键角 $\beta$ 明显大于109.47°。

而B型分子, 氟(溴、碘)原子较氟原子体积迅速增大, 同时无氢键束缚, 从而分子采取B构型, 键角 $\beta$ 与正常杂化角相当, 表明氟(溴、碘)代苯基与-Fc基间位阻大为减小. A型分子之键角 $\gamma$ 与 $\gamma'$ ,  $\sigma$ 与 $\sigma'$ 几乎相等, 而B型分子,  $\gamma > \gamma'$ ,  $\sigma > \sigma'$ , 且相差程度随氟、溴、碘而依次增大, 表示 $X \sim C1$ ,  $X \sim C1$ 原子间空间张力随卤原子增大而增大.

本文单晶样品均由张玉鸿同志提供, 特致谢意.

#### 参 考 文 献

- [1] 孙晓林, 胡玉才, 新民等, 物理化学学报, 1988, 4(6), 649  
[2] Sun Xiaolin, Hu Yuci, *et al*, *J. Struct. Chem.*, 1989, 8(1), 10  
[3] Jolly, W.L., "The Principles of Inorganic Chemistry", McGrawHill, 1973

## THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF $\beta$ -CYANOETHYL- $\alpha$ -FERROCENYLHALOGENBENZYL ETHERS

Xin Min Sun Xiaolin\* Liu Qiwan Hu Yuci

(Department of Chemistry, Neimenggu University, Huhehaote 010021)

#### ABSTRACT

We have reported the structure of  $\beta$ -cyanoethyl- $\alpha$ -ferrocenylfluorobenzyl ether. Present study is concerned with the crystal and molecular structures of series  $\beta$ -cyanoethyl- $\alpha$ -ferrocenylhalogenbenzyl ethers ( $C_5H_5FeC_5H_4CH(OCH_2CH_2CN)C_6H_4X$ ) ( $X = F, Cl, Br, I$ ). All crystals were solved with direct method and fourier synthesis. The differences of the structures caused by the different halogen atoms are discussed.

The results have shown there are two types of molecular configuration, A for  $X = F$  and B for  $X = Cl, Br, I$ .

**Keywords:** Crystal structure,  $\beta$ -Cyanoeethyl- $\alpha$ -ferrocenylhalogenbenzyl ethers