

铁硫原子簇配合物 $(\mu\text{-CH}_3\text{S})(\mu\text{-C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{S})$ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 的合成和晶体及分子结构

王宏根 姚心侃

宋礼成 胡青眉

(南开大学测试计算中心 天津)

(南开大学化学系 天津)

在一系列铁硫原子簇配合物 $(\mu\text{-R}^1\text{S})(\mu\text{-R}^2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 中,我们研究了不同的 R^1 和 R^2 基团对这类配合物结构的影响规律。本文合成了标题配合物,测定了它的晶体和分子结构,并与其他这类配合物的结构做了比较。

关键词: 铁硫簇合物 晶体和分子结构

实 验 部 分

一. 标题配合物的合成

在氮气保护下,将1克(2.91mmol) $\mu\text{-S}_2\text{Fe}(\text{CO})_6$ 和75毫升THF用于冰-丙酮浴冷却至 -78°C 。在搅拌下慢慢加入等当量的 CH_3MgI 乙醚溶液,溶液变为翠绿色。逐滴加入等当量的三氟醋酸,溶液由翠绿变为橙红色。这时形成了 $(\mu\text{-HS})(\mu\text{-CH}_3\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 。然后顺序注入1毫升丙烯酸乙酯和1毫升六氢吡啶,于 -78°C 下搅拌半小时,撤去冷浴,在室温下反应3小时,相继通过柱层析和重结晶将产物分离纯化。产率为74%。经元素分析,其实验值与理论计算值相符(最大误差 $\text{C} < \pm 0.3\%$, $\text{H} < \pm 0.3\%$)。将红色固体产物溶于石油醚中,用溶剂挥发法可获得适于作X射线结构分析用的标题配合物单晶体。

二. X射线结构分析

将晶体用环氧树脂粘到玻璃丝上,在CAD4四圆衍射仪上完成X射线衍射数据收集工作。有关参数、晶体学数据和偏差因子列于表1内。在强度收集过程中,标准反射点的强度没有衰减。使用 ϕ 扫描数据对吸收效应进行了经验吸收校正。

在 $P\bar{1}$ 空间群中, 通过分析可以知道, 两个 Fe 原子的 Harker 峰为单重峰而它们的非 Harker 峰是双重峰。因此, 在 Patterson 峰表中选取高度相应于 Fe 原子单重峰的两个 Patterson 峰确定了两个 Fe 原子的位置, 再用块矩阵最小二乘修正和差值 Fourier 合成找到两个 S 原子及部分 C 和 O 原子。再使用三轮全矩阵最小二乘修正和差值 Fourier 合成找到其余全部原子 (包括氢原子) 的位置。在最终的差值 Fourier 图中残余电子密度的最高峰只有 $0.2\text{e}/\text{\AA}^3$ 。全部原子的最终坐标参数和热参数列于表 2。

表 1 标题配合物的晶体和衍射数据

Table 1 Crystal and Diffraction Data for Title Complex

formula	$\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{C}_{12}\text{H}_{12}$
fw	460.04
cryst. syst.	triclinic
space group	$P\bar{1}$
a , ($\text{\AA}$)	7.944(0)
b , ($\text{\AA}$)	8.165(3)
c , ($\text{\AA}$)	14.890(1)
α , (deg.)	82.37(2)
β , (deg.)	77.99(6)
γ , (deg.)	71.25(1)
V , ($\text{\AA}^3$)	892.35
Z	2
D_{calc} , g cm^{-3}	1.712
diffractometer	CAD4
radiation	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$), graphite mono chromator
scan type	$\omega/2\theta$
scan range of 2θ , deg.	$4^\circ \sim 50^\circ$
No. of obsd. data	3010
($I > 3\sigma(I)$)	
R , R_w	0.023, 0.028

表 2 原子位置参数及等效热参数

Table 2 Positional Parameters and Equivalent Thermal Parameters of Atoms

atom	X	Y	Z	Beq.(Å ²)
Fe(1)	0.24981(5)	0.29303(5)	0.13405(3)	0.577(8)
Fe(2)	0.29870(5)	0.45183(5)	0.25552(3)	0.683(8)
S(1)	0.03226(9)	0.50356(8)	0.21053(5)	2.75(1)
S(2)	0.27385(9)	0.18231(8)	0.28009(5)	2.77(1)
C(11)	0.1153(4)	0.1783(4)	0.1002(2)	3.25(6)
O(11)	0.0308(3)	0.1961(3)	0.0800(2)	5.01(6)
C(12)	0.5296(4)	0.8530(4)	0.9010(2)	3.93(7)
O(12)	0.3899(4)	0.9449(4)	0.9235(2)	6.61(8)
C(13)	0.2738(4)	0.4330(4)	0.0327(2)	3.76(7)
O(13)	0.2897(4)	0.5215(3)	0.9685(2)	6.13(7)
C(21)	0.2218(4)	0.5246(4)	0.3704(2)	3.83(7)
O(21)	0.1720(4)	0.5678(3)	0.4426(2)	6.21(7)
C(22)	0.4646(4)	0.6463(4)	0.7459(2)	3.97(7)
O(22)	0.3139(3)	0.7102(4)	0.7490(2)	6.53(8)
C(23)	0.3398(4)	0.6407(4)	0.1933(2)	3.78(7)
O(23)	0.3682(4)	0.7591(3)	0.1527(2)	5.95(7)
C(31)	0.9594(5)	0.7070(4)	0.1439(2)	4.15(8)
C(41)	0.9412(4)	0.8242(3)	0.6186(2)	2.99(6)
C(42)	0.0268(4)	0.0093(4)	0.3399(2)	3.62(7)
C(43)	0.1465(4)	0.0079(4)	0.6028(2)	3.19(6)
O(431)	0.1942(3)	0.1309(3)	0.6328(2)	4.03(5)
O(432)	0.2298(3)	0.9263(3)	0.5393(2)	5.00(6)
C(44)	0.3606(4)	0.1606(4)	0.5810(3)	4.57(8)
C(45)	0.3941(5)	0.2954(5)	0.6252(4)	7.1(1)
H(311)	0.945(5)	0.265(4)	0.903(2)	5.1(9)*
H(312)	0.098(5)	0.207(5)	0.814(3)	6.1(9)*
H(313)	0.136(5)	0.303(5)	0.886(3)	7(1)*
H(411)	0.938(4)	0.810(4)	0.588(2)	3.2(8)*
H(412)	0.043(4)	0.729(4)	0.663(2)	3.9(8)*
H(421)	0.117(4)	0.927(4)	0.353(2)	4.3(8)*
H(422)	0.020(5)	0.091(4)	0.279(2)	4.4(9)*
H(441)	0.538(4)	0.948(4)	0.421(2)	5.8(9)*
H(442)	0.351(4)	0.196(4)	0.516(2)	5.4(9)*
H(451)	0.289(5)	0.408(5)	0.624(3)	8(1)*
H(452)	0.408(5)	0.251(5)	0.691(3)	8(1)*
H(453)	0.482(5)	0.322(5)	0.597(3)	9(1)*

* 氢原子的各向同性热参数

isotropic thermal parameters for hydrogen atoms

表 3 部 分 键 长、键 角 数 据

Table 3 Selected Interatomic Distances(Å) and Angles(deg.)

interatomic distance	
Fe(1)—S(1)	2.243(1)
Fe(2)—S(1)	2.247(1)
Fe(1)—S(2)	2.263(1)
Fe(2)—S(2)	2.248(1)
Fe(1)—C(11)	1.807(4)
Fe(2)—C(21)	1.803(4)
Fe(1)—C(12)	1.790(4)
Fe(2)—C(22)	1.778(4)
Fe(1)—C(13)	1.784(4)
Fe(2)—C(23)	1.789(4)
S(1)—C(31)	1.806(4)
S(2)—C(41)	1.827(4)
C(44)—C(45)	1.473(7)
Fe(1)—Fe(2)	2.518(1)
C(41)—C(42)	1.498(5)
C(42)—C(43)	1.498(5)
C(43)—O(431)	1.336(4)
C(43)—O(432)	1.482(4)
O(431)—C(44)	1.461(4)
angle	
Fe(2)—Fe(1)—S(1)	55.96(3)
Fe(2)—Fe(1)—S(2)	55.77(3)
S(1)—Fe(1)—S(2)	80.68(3)
Fe(1)—S(1)—C(31)	115.3(2)
Fe(2)—S(1)—C(31)	114.7(2)
Fe(1)—S(1)—Fe(2)	68.24(3)
S(1)—S(2)—C(41)*	79.72(2)
Fe(1)—Fe(2)—S(1)	55.80(3)
Fe(1)—Fe(2)—S(2)	56.36(3)
S(1)—Fe(2)—S(2)	80.93(3)
Fe(1)—S(2)—C(41)	113.5(1)
Fe(2)—S(2)—C(41)	112.5(1)
Fe(1)—S(2)—Fe(2)	67.87(3)
S(2)—S(1)—C(21)*	159.42(2)
torsion angle	
S(1)—Fe(1)—Fe(2)—S(2)	77.1
S(2)—Fe(1)—S(1)—Fe(2)	54.8

* there is no bond between S(1) and S(2), but the conformation can be judged from these data

结果和讨论

标题化合物的部分键长、键角数据如表 3 所列。其分子结构及晶胞堆积图如图 1、图 2 所示。

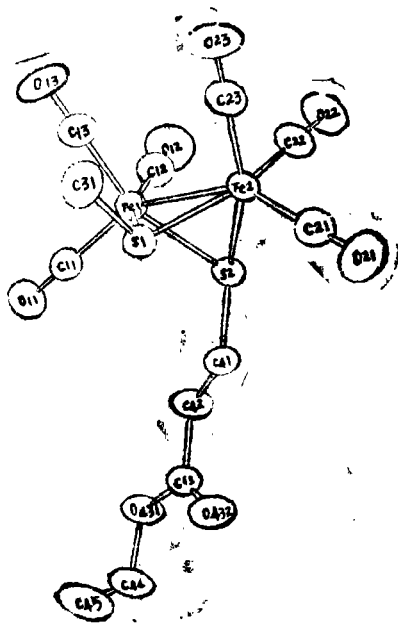


图 1 标题配合物分子的 ORTEP 图
Fig. 1 ORTEP drawing of the title complex

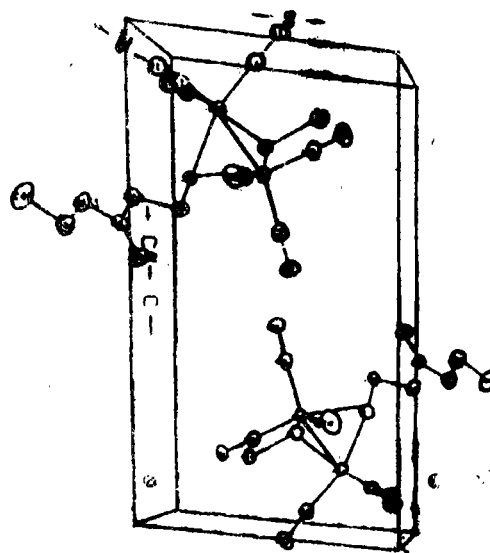


图 2 标题配合物的晶胞堆积图
Fig. 2 Unit cell packing diagram of the title complex

比较簇骨架 Fe_2S_2 中各 Fe-S 键长数据可以看出, 四个 Fe-S 键几乎等同。这显然与两个 Fe 原子的成键情况完全相同这一点直接有关。正因为如此, 甲基和丙酸乙酯基的碳链并不偏向任何一个 Fe 原子, 而是大体上与 Fe(1)—Fe(2) 键的方向垂直。

另外, 表 4 可以看出, 标题配合物的四个 Fe-S 键的平均键长为 $2.250 \text{ \AA}$, 而那些簇

表 4 三个配合物中 Fe-S 键长和 Fe-Fe 键长的比较

Table 4 Comparison of Fe-S Bond Lengths and Fe-Fe Bond Lengths in Three Complexes

compound	average bond length of four Fe-S, $\text{\AA}$	Fe-Fe bond length, $\text{\AA}$
title complex	2.250	2.518
$(\mu\text{-cy-C}_6\text{H}_{11}\text{S})(\mu\text{-n-C}_5\text{H}_{11}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ (1)	2.277	2.527
$(\mu\text{-i-C}_4\text{H}_9\text{S})(\mu\text{-cy-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ (2)	2.273	2.555

骨架上连接有一个或两个三苯基膦 PPh_3 基团的铁硫原子簇配合物中的 Fe-S 平均键长为 $2.277 \text{ \AA}$ 或 $2.278 \text{ \AA}$ 。 Fe-Fe 键长也呈现同样的变化趋势。我们知道, CO 和 PPh_3 都是 π 酸配体, 只是后者的体积大得多。可见, 簇骨架外的基团的体积大小对簇骨架内 Fe-S 键长和 Fe-Fe 键长都会发生影响。

$\text{S}(1)-\text{S}(2)-\text{C}(31)$ 之间的角度为 159.42° , 而 $\text{S}(2)-\text{S}(1)-\text{C}(41)$ 之间的角度为 79.72° 。即甲基处于 e 键位置, 丙酸乙酯基处于 a 键位置, 形成 (a, e) 构象。这是这类配合物中常见的构象^[3,4]。虽然在标题配合物中这种构象未能形成附加的弱相互吸引作用^[3,4], 但至少它有利于减少 R^1 和 R^2 基团之间以及它们与其他基团之间的空间斥力作用。

用分别做有关原子最小二乘平面的方法(所得数据从略)来分析每个 Fe 原子周围 6 个键合原子的空间分布状况, 可以看出是呈畸变的八面体几何构型。我们认为, Fe-Fe 之间形成的略有弯曲的 σ 键^[6] 以及 6 个键合原子彼此不同应该是发生畸变的原因。

参 考 文 献

- [1] 宋礼成、胡青眉、王积涛等, 化学学报, 44, 558 (1986)。
- [2] 王如骥、王宏根、宋礼成、胡青眉, 第四届全国金属有机和1986年元素有机化学会议论文摘要, A060, (1986)。
- [3] Chieh, C., Seyferth, D., Song, L.-C., *Organometallics*, 1, 473 (1982)。
- [4] Mak, T.C.W., Book, L., Gallagher, M.K., Song, L.-C., *Inorg.Chim.Acta*, 73, 159 (1983)。
- [5] Anderson, E.L., Fehlner, T.P., Foti, A.E., Salahub, D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7422 (1980)。

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF Fe-S CLUSTER COMPLEX $(\mu\text{-CH}_3\text{S})(\mu\text{-C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

Wang Honggen Yao Xinkan

(Test and Compute Center, Nankai University)

Song Licheng Hu Qingmei

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

The effects of different substituents R^1 and R^2 on the structures of the kind of $(\mu\text{-R}^1\text{S})(\mu\text{-R}^2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ cluster complexes are significant. The title complex has been synthesized by the reaction of $\mu\text{-S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ with CH_3MgI and ethyl acrylate in THF at -78°C . The title complex belongs to triclinic system, space group $\text{P}\bar{1}$, with unit cell parameters: $a = 7.944(0)$, $b = 8.165(3)$, $c = 14.890(1)\text{\AA}$, $\alpha = 82.37(2)$, $\beta = 77.99(6)$, $\gamma = 71.25(1)^\circ$, $Z = 2$ and $D_{\text{calc.}} = 1.712 \text{ g/cm}^3$. The coordinates of two Fe atoms were obtained by an analysis of a Patterson function. The final deviation factor $R = 0.023$, $R_w = 0.028$. It was shown that the four Fe-S bond lengths in the cluster skeleton are almost the same. The average length of the four Fe-S bonds and the Fe-Fe bond length of the title complex are shorter than the relevant bond lengths of $(\mu\text{-cy-C}_6\text{H}_{11}\text{S})(\mu\text{-n-C}_5\text{H}_{11}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PPh}_3^{(1)}$ and $(\mu\text{-i-C}_3\text{H}_7\text{S})(\mu\text{-cy-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ respectively. Therefore the volume of group bonded to Fe atom of cluster skeleton is able to influence the Fe-S and Fe-Fe bond lengths of the cluster skeleton. The substituent $-\text{CH}_3$ is attached to S1 atom in the conformable with an e-type bond, whereas the substituent $-(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)$ is attached to S2 atom with an axial bond. Presumably this sort of conformation is favourable to decreasing of the steric repelling effect or to packing of the molecule in unit cell. Besides, these two substituents are not bent towards any one of the two Fe atoms, but are perpendicular to the Fe-Fe bond roughly. This is obviously due to that the two Fe atoms have the same bonding environment.

Keywords Fe-S cluster compound crystal molecular structure