

铁硫原子簇配合物 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_6$ 羰基取代反应的研究

——单三苯膦与双三苯膦取代的铁硫 配合物的合成及结构*

宋礼成 胡青眉

(南开大学化学系, 天津)

通过铁硫配合物 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_6$ (R 及 R' = 烷基、酯乙基、甲氧甲基)同三苯膦在苯或甲苯中回流数小时, 分别合成了五个单三苯膦取代配合物 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_6PPh_3$ (A)和五个双三苯膦取代配合物 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_6(PPh_3)_2$ (B)。除用碳氢分析、IR及 1H NMR光谱鉴定了这些新配合物的结构外, 还讨论了单三苯膦、双三苯膦取代反应的条件以及三苯膦对配合物光谱性质的某些影响。

关键词: Fe-S配合物 三苯膦 羰基 取代

前文^[1-4]曾报道: 非对称型铁硫配合物 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_6$ 同三苯膦的亲核取代反应以及取代产物的性质及结构研究。这些研究所涉及的铁硫配合物, 其 R 和 R' 皆为一般烷基(烷基、烯丙基、苄基等), 而且所得产物几乎全部为单三苯膦取代物。为了更深入地了解这种取代反应以及取代产物的性质和结构, 我们对一般烷基铁硫配合物的取代反应作了进一步研究, 合成了通式为(A)的单三苯膦取代物AⅠ及通式为(B)的双三苯膦取代物BⅠ-BⅣ。此外, 还对某些含醚键或酯基官能团铁硫配合物进行研究, 合成了通式为(A)的单三苯膦取代物AⅡ-AⅤ, 通式为(B)的双三苯膦取代物BⅤ。其中配合物AⅠ的 R 和 R' 分别为 $cy-C_6H_{11}$ 和 $CH_2=CHCH_2$; AⅡ为 $PhCH_2$,

$CH_2CH_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} OC_2H_5$; AⅢ为 C_2H_5 , CH_3OCH_2 ; AⅣ为 $CH_2=CHCH_2$, CH_3OCH_2 ;

AⅤ为 Ph , CH_3OCH_2 ; BⅠ为 CH_3 , Ph ; BⅡ为 CH_3 , $cy-C_6H_{11}$; BⅢ为 CH_3 ,

$PhCH_2$; BⅣ为 C_2H_5 , $PhCH_2$; BⅤ为 C_2H_5 和 $CH_2CH_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} OC_4H_9$ 。

本文于1987年5月21日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

实 验 部 分

所有反应在高纯氮气保护下进行。苯、甲苯经 Na/二苯酮蒸馏纯化,三苯膦为 CP 级商品,层析硅胶约 300 目。 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 按文献^[5-7,*]方法制备。IR 和 ^1H NMR 分别用 IR-408 红外光谱仪及 JNM-PMX60Si 核磁共振仪测定,碳氢含量用 204C 型碳氢分析仪测定,熔点未经校正。

一、配合物 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3(\text{A})$ 的一般制法

向装有搅拌磁子、软胶塞和回流冷凝管(顶端连有氮气导管)的 250ml 两口瓶中,加入一定量的 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 、 PPh_3 (两者比为 1:1.2 mmol) 和 50ml 苯,搅拌,加热并保持回流。反应中用硅胶薄层法跟踪取代产物生成的情况。经 2—3 小时,薄层分析表明,原料斑点基本消失,产生一个新的红色斑点。停止加热,待反应物冷却后,用减压回旋蒸发法除去溶剂,得棕色粘稠物,该粘稠物用 CH_2Cl_2 /石油醚充分提取,将提取液蒸发至适当体积后进行柱层分离。分别用纯石油醚、20% CH_2Cl_2 /石油醚冲洗,收集红色色带,减压除去溶剂并经真空干燥,即得单三苯膦取代配合物(A)。产物一般为棕红色固体,经 CH_2Cl_2 /石油醚重结晶后用于分析鉴定。各单取代配合物 A I—A V 的产率、物理常数、碳氢分析数据见表 1, IR 和 ^1H NMR 数据列于表 2。

二、配合物 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ 的一般制法

向制配合物(A)相同装置的两口瓶内加入一定量的 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, PPh_3 (1:2.5 mmol) 及 50ml 甲苯。电磁搅拌,加热并保持回流。薄层分析表明,开始阶段先生成单三苯膦取代物,随着时间推移,双三苯膦取代物增多,而起始原料及单三苯膦取代物逐渐减少。当反应进行到 6 小时左右,薄层板上主要显示双三苯膦取代物斑点。停止加热,待反应物冷却后,减压蒸去溶剂,剩余物用 CH_2Cl_2 /石油醚萃取后进行柱层分离。依次用纯石油醚、20% 及 40% CH_2Cl_2 /石油醚冲洗,收集红色色带,减压蒸去溶剂并经真空干燥,即得双三苯膦取代配合物(B)。用 CH_2Cl_2 /石油醚重结晶后用于分析鉴定。各双三苯膦取代物 B I—B V 的产率、物理常数、碳氢分析数据见表 1; IR 和 ^1H NMR 光谱数据列于表 2。

* 将在“有机化学”上发表。

表1 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_4PPh_3(A)$ 和 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_4(PPh_3)_2(B)$ 的物理常数、产率及碳氢分析数据Table 1 Physical Constants, Yields and C/H Analysis Data of $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_4PPh_3(A)$ and $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_4(PPh_3)_2(B)$

complex	R	R'	state	m. p. (°C)	yield (%)	C%		H%	
						calcd.	found	calcd.	found
A I	cy-C ₆ H ₁₁	CH ₂ =CHCH ₂	brown red solid	135—137	70	51.72	54.45	4.45	4.70
A II	PhCH ₂	CH ₂ CH ₂ C(=O) NOC ₂ H ₅	brown red solid	138—140	78	54.55	54.24	4.09	3.98
A III	C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₂	brown red solid	114—115	84	53.17	53.62	3.60	3.44
A IV	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ OCH ₂	brown red solid	113—114	79	19.72	49.95	3.86	3.87
A V	Ph	CH ₂ OCH ₂	brown red solid	130—131	82	50.63	50.62	3.79	3.77
B I	CH ₃	Ph	deep brown solid	174—176	85	62.41	62.14	4.23	4.31
B II	CH ₃	cy C ₆ H ₁₁	deep brown solid	212—214	90	61.99	62.10	4.87	4.99
B III	CH ₃	PhCH ₂	deep brown solid	195—197	80	62.76	62.64	4.39	4.37
B IV	C ₂ H ₅	PhCH ₂	deep brown solid	186—188	75	63.11	63.32	4.54	4.76
B V	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ C(=O) NOC ₂ H ₅	deep brown solid	94—96	78	60.63	60.80	4.98	5.12

表2 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ (A) 和 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh-})_2$ (B)
的IR及 ^1H NMR光谱数据

Table 2 IR and ^1H NMR Data of $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ (A)
and $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ (B)

complex	R	R'	IR $\nu_{\max}$ (cm^{-1})	^1H NMR (δ ppm, TMS, CDCl_3)
A I	cy-C ₆ H ₄	CH ₂ = CHCH ₂	2030(vs) 1970(vs) 1919(s)	0.53-2.00(m, 13H, CH ₂ =CHCH ₂ S, C ₆ H ₄) 4.63-5.50(m, 3H, CH ₂ =CHCH ₂) 7.22-7.79(m, 15H, 3C ₆ H ₅)
A I	PhCH ₂	CH ₂ CH ₂ - C=O OC ₂ H ₅	2030(s) 1985(vs) 1923(s) 1720(m)	0.99-3.74(m, 9H, CH ₂ CH ₂ , CH ₂ CH ₂ C ₂ H ₅ , PhCH ₂) 4.17(q, J=7Hz, 2H, OCH ₂ CH ₂) 6.74-7.83(m, 2OH, 4C ₆ H ₅)
A I	C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₂	2030(s) 1980(vs) 1965(s) 1925(s) 1089(s)	0.80-1.27(m, 3H, SCH ₂ CH ₃) 1.47-2.36(m, 2H, SCH ₂ CH ₂) 3.08-3.41(m, 3H, SCH ₂ OCH ₂) 3.76-4.52(m, 2H, SCH ₂ OCH ₂) 7.32-8.02(s, 15H, 3C ₆ H ₅)
A IV	CH ₂ = CHCH ₂	CH ₂ OCH ₂	2030(vs) 1973(vs) 1930(s) 1085(s)	1.20-2.89(m, 2H, CH ₂ =CHCH ₂) 3.07-3.48(m, 3H, CH ₂ OCH ₂ S) 3.72-4.51(m, 2H, CH ₂ OCH ₂ S) 4.75-5.84(m, 3H, CH ₂ =CHCH ₂) 7.30-7.93(s, 15H, 3C ₆ H ₅)
A V	Ph	CH ₂ OCH ₂	2040(vs) 1982(vs) 1931(s) 1085(s)	3.15-3.44(m, 3H, SCH ₂ OCH ₂) 4.03-4.60(m, 2H, SCH ₂ OCH ₂) 6.86-8.03(m, 20H, 4C ₆ H ₅)
B I	CH ₃	Ph	1990(vs) 1925(vs) 1896(s)	0.30, 1.33(S, S, 3H, SCH ₃) 6.20-8.23(m, 35H, 7C ₆ H ₅)
B I	CH ₃	cy-C ₆ H ₄	1985(vs) 1928(vs) 1903(s)	0.17-2.68(m, 14H, CH ₃ , C ₆ H ₄) 7.48(S, 30H, 6C ₆ H ₅)

续表2

complex	R	R'	IR $\nu_{\max}$ (cm^{-1})	^1H NMR (δ_{ppm} , TMS, CDCl_3)
B I	CH_3	PhCH_2	1985(vs) 1939(s) 1917(vs)	0.63—1.77(m, 3H, SCH_3) 2.90, 3.11(S, S, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) 6.80—7.94(m, 35H, 7 C_6H_5)
B II	C_2H_5	PhCH_2	1985(vs) 1940(s) 1918(vs)	0.17—0.79(m, 3H, SCH_2CH_3) 1.46—2.10(m, 2H, SCH_2CH_3) 2.88, 3.05(S, S, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) 7.06—7.79(br, 35H, 7 C_6H_5)
B V	C_2H_5	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ $\text{C}=\text{O}$ OC_2H_5	1985(vs) 1939(s) 1918(vs) 1924(s)	0.23—2.13(m, 16H, CH_2CH_2) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3.71—4.13(m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 7.20—7.83(br, 30H, 6 C_6H_5)

结果和讨论

本文进一步证明, 非对称铁硫配合物 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, 不管R, R'为一般烃基, 还是含氧官能团烃基, 当与 PPh_3 以1:1.2摩尔比, 在苯中回流2—3小时则可制得单三苯膦取代配合物A I—A V且产率高。增加三苯膦用量和延长反应时间, 单三苯膦取代物的产率不仅没能提高, 反而略有下降。通过薄层检测可知, 这是由于经2—3小时回流, 原料配合物基本耗尽, 而所生成的单三苯膦配合物部分被 PPh_3 进一步取代的结果。

为了制得满意产率的双三苯膦配合物 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$, 只靠增加 PPh_3 用量和延长反应时间是不够的。例如前文已经报道^[1], $(\mu\text{-CH}_3\text{S})(\mu\text{-PhS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $(\mu\text{-CH}_2\text{S})(\mu\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $(\mu\text{-CH}_3\text{S})(\mu\text{-PhCH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $(\mu\text{-C}_2\text{H}_5\text{S})(\mu\text{-PhCH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 分别和 PPh_3 约以1:1.2摩尔比在苯中回流3小时左右, 主要得到它们的单三苯膦取代物(产率分别为85%, 84%, 83%和84%)。即使将上述各配合物和 PPh_3 以1:2.5摩尔比在苯中回流8小时, 还是分离不出足够鉴定用的双取代产物。事实上在苯的回流温度下, 第二个三苯膦取代羰基的速度太慢了。因此为了有效地合成非对称铁硫配合物的双三苯膦取代衍生物, 还必须提高反应温度。如本文实验部分所述, 将上述各母体配合物以及 $(\mu\text{-C}_2\text{H}_5\text{S})(\mu\text{-H}_3\text{C}_4\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{Fe}_2(\text{CO})_6)$ 与 PPh_3 以1:2.5摩尔比在沸点较高(111℃)的甲苯中回流反应, 结果经6小时左右, 双三苯膦取代物B I—B V的产率高达80%左右。

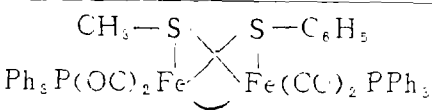
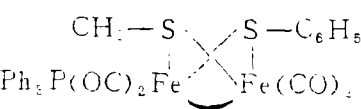
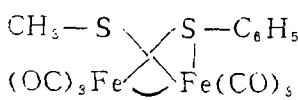
单三苯膦和双三苯膦取代配合物A I—A V及B I—B V分别为具有一定熔点的红棕色和棕褐色固体。从表2的IR栏可见, 所有这些配合物在 2000cm^{-1} 左右有3—4个末端羰基吸收峰。这些吸收峰与相应母体配合物的相比, 其频率显著降低, 而双取代物降低

得更多。例如单取代配合物 A I 的 $\nu_{\max}(\text{C}\equiv\text{O})$ 为: 2030, 1970, 1919 cm^{-1} , 而母体配合物的 $\nu_{\max}(\text{C}\equiv\text{O})$ 为: 2070, 2040, 1998, 1980 cm^{-1} ^[5]。双取代配合物 B IV 的 $\nu_{\max}(\text{C}\equiv\text{O})$ 为: 1985, 1940, 1918 cm^{-1} , 而母体配合物 $\nu_{\max}(\text{C}\equiv\text{O})$ 为: 2080, 2030, 1985 cm^{-1} ^[5]。末端羰基红外吸收峰波数的降低可能是由于三苯膦给电子效应使 $\text{C}\equiv\text{O}$ 与 Fe 之间的 $d\pi-p\pi$ 反馈增强, 从而进一步使 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键序降低的结果^[8]。此外, 在含酯基的配合物 A II 和 B V 中, 都分别有酯基特征吸收峰(波数为 1720 和 1724 cm^{-1})。在含醚键的配合物 A III, A IV, A V 中, 都分别有 C—O 吸收峰(波数为 1089, 1085 和 1085 cm^{-1})。

各取代配合物 ^1H NMR 数据与分子中所含的硫桥上的烃基和三苯膦的苯基相一致。但应注意的是在取代配合物中, 由于三苯膦的影响, 硫桥烃基的 δ 值一般向高场位移^[1, 9-10]。例如单取代配合物 A I 烯丙基双键上的氢 ($\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 是一组多峰, δ 范围是 4.63—5.50 ppm, 而它的母体配合物的相应 δ 值为 4.96—6.18 ppm^[5]。显然双取代配合物, 由于有两个三苯膦配体, 硫桥烃基的 δ 向高场位移的程度应当更大。下面以母体配合物 $(\mu-\text{CH}_3\text{S})(\mu-\text{PhS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 及其单取代物 $(\mu-\text{CH}_3\text{S})(\mu-\text{PhS})\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ ^[11] 和双取代物 B I 为例, 不仅可以看到三苯膦配体对硫桥烃基 δ 值的这种影响, 而且还可以看到对不同键型的硫桥烃基 δ 值的影响。三种配合物的 δ_{CH_3} 见下表:

表 3 双取代、单取代及母体配合物的 δ_{CH_3} 值

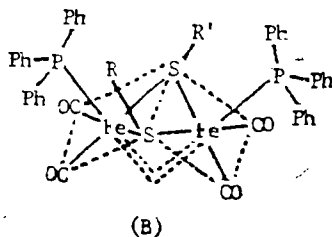
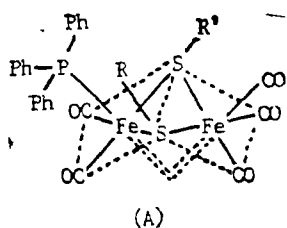
Table 3 δ_{CH_3} of Bis-substituted, Mono-substituted and Parent Complexes

complex	structural formulas	$\delta_{\text{CH}_3-\text{OH}}$	$\delta_{\text{a-CH}_3}$
bis-substituted complex B I		1.33	0.30
mono-substituted complex		1.70	0.99
parent complex		2.05	1.71

由上表的数据可以看出, 对于 $e\text{-CH}_3$ 来说, 单取代物比母体物降低 0.35 ppm, 双取代物比单取代物降低 0.37 ppm, 而相对母体物则降低 0.72 ppm。另外对 $a\text{-CH}_3$ 来说, 单取代物比母体物降低 0.72 ppm, 双取代物比单取代物降低 0.69 ppm, 而相对母体物则降低 1.41 ppm。这说明三苯膦配体可使任一种键型烃基的 δ 值移向高场(直立键甲基所受的影响比平伏键的要大一些), 并且两个三苯膦配体的影响差不多是一个三苯膦的两倍。我们知道, 当三苯膦取代羰基(取代的是 Fe—Fe 反位的羰基)后, 硫桥烃基失去了反位

羰基的去屏蔽作用^[1],同时也受到三苯膦配体的给电子影响^[8]。另外由于空间距离的关系, $\alpha-CH_3$ 所受的反位羰基的去屏蔽作用比 $e-CH_3$ 强。鉴于上述这些原因,当三苯膦取代反位羰基形成衍生物后,硫桥烃基的共振吸收所显示的上述规律性变化是不难理解的。

基于上面所讨论的硫桥烃基¹HNMR变化的事实和以前一系列有关研究^[1,9-10],尤其是根据类似物X-射线单晶测定结果^[4],我们认为三苯膦对这些铁硫配合物 $(\mu-RS)(\mu-R'S)Fe_2(CO)_6$ 所进行的羰基单取代和双取代反应应当是定向的,即取代Fe-Fe弯键反位的羰基,因此本文所合成的(A)和(B)看来应有如下的结构(以 ae 构象体为例):



参 考 文 献

- [1] 宋礼成、胡青眉、王积涛, 高等学校化学学报, 6, 995 (1985)。
- [2] 陈荣梯、张启衍、宋礼成、朱承越, 高等学校化学学报, 6, 166 (1985)。
- [3] 宋礼成等, 化学学报, 44, 558 (1986)。
- [4] Song, L.C., Wang, R.J., Hu, Q.M., Wang, H.G., Molecular Structure: Chemical Reaction and Biological Activity, An International symposium, Beijing, China, September, 15—21(1986)。
- [5] 宋礼成、胡青眉、刘容刚、杨国强、王积涛, 中国科学, B辑, 11, 1129 (1986)。
- [6] 宋礼成、胡青眉、刘建秀、王积涛, 高等学校化学学报, 7, 797 (1986)。
- [7] 宋礼成、胡青眉、单志新、王积涛, 中国科学, B辑, 5, (1987)。
- [8] Collman, J.P. et al., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, (1980)。
- [9] Beer, J.A., de Haines, R.J., Greatrex, R., Greenwood, N.N., *J.Chem. Soc., (A)*, 3271(1971)。
- [10] Crow, J.P., Cullen, W.R., *Can.J.Chem.*, 49, 2948(1971)。

STUDIES ON CARBONYL SUBSTITUTION REACTION OF IRON-SULFUR CLUSTER COMPLEXES $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

—SYNTHESIS AND STRUCTURES OF MONO- PPh_3 -SUBSTITUTED AND BIS- PPh_3 -SUBSTITUTED Fe-S COMPLEXES

Song Licheng Hu Qingmei

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Through reaction of Fe-S complexes $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (R and R' = alkyl, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{R''OCCH}_2\text{CH}_2$, CH_3OCH_2) with PPh_3 in boiling benzene and toluene for several hours, five mono- PPh_3 -substituted complexes (A), $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3$, and five bis- PPh_3 -substituted complexes (B), $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-R'S})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$, have been synthesized, respectively. For these new substituted complexes the structures have been characterized by C/H analysis, IR and $^1\text{HNMR}$ spectroscopy. While the reaction conditions for mono-substitution and bis-substitution have been established, some influences of ligand PPh_3 towards spectroscopic properties of the complexes have also been pointed out.

Keywords: Fe-S complex triphenylphosphine carbonyl substitution