第4期 无机化学学报 Vol.7,No.4
1991年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec.,1991

μ-σ,π-苯乙烯基铁硫配合物亲核取代反应的研究

—某些三苯膦或三苯胂 μ-σ,π-苯乙烯基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 300071)

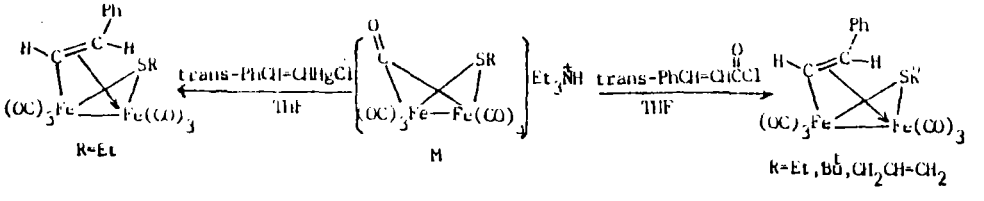
周忠远　　胡国志　　向在筠

(中国科学院成都分院测试中心，成都 610015)

$(\mu$-σ,π-PhCH=CH)(μ-RS)$Fe_2(CO)_6$ 和 PPh_3 或 $AsPh_3$ 在苯中回流可分别制得(μ-σ,π-PhCH=CH)(μ-RS)$Fe_2(CO)_5PPh_3$(R=Et,Bu^t,CH_2=$CHCH_2$)和 (μ-σ,π-PhCH=CH)(μ-RS)$Fe_2(CO)_5AsPh_3$(R=Et,Bu^t)。经 X-射线衍射法测得(μ-σ,π-PhCH=CH)(μ-Bu^tS)$Fe_2(CO)_5AsPh_3$ 的单晶结构。该晶体属三斜晶系，空间群 $P\bar{1}$，晶胞参数：a=10.196(2)，b=11.62(2)，c=15.814(3)Å；α=102.41(1)，β=91.38(2)，γ=112.93(1)°；V=1673.1.Å^3，D_c=1.49 g·cm^{-3}，Z=2。

关键词： 苯乙烯基配体　Fe-S 配合物　羰基取代　单晶结构

含 μ-σ，π-苯乙烯基的铁硫配合物是一类引人注目的新颖金属有机化合物，对于这类化合物目前有两种制法，一种是基于 β-苯乙烯基氯化汞同活泼配合物 M 的相互作用；另一种是基于 α，β-不饱和酰氯同 M 的相互作用，例如[1-2]：



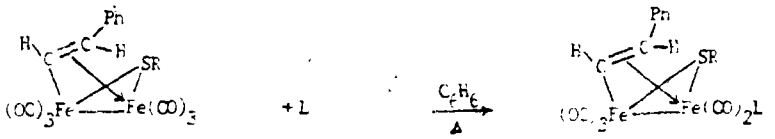
为了系统地了解铁硫配合物中桥连配体对末端羰基取代反应的影响以及取代产物的结构和性质之间的关系[3-8]，我们对上述这类配合物同 PPh_3 或 $AsPh_3$ 的反应进行了研究，合成了如下五个迄今未知的新配合物，基本上实现了我们预期的目的：

一、合成实验，结果和讨论

1.配合物 1-5 的合成

本文于1989年3月31日收到。
国家自然科学基金资助课题。

所有反应在高纯氩保护下进行．溶剂经二苯酮／金属钠处理．$(\mu\text{-PhCH=CH})(\mu\text{-RS})Fe_2(CO)_6$ 是按文献[2]所述方法制得．PPh_3 和 $AsPh_3$ 为 C.P.级商品，回流温度 300～400 K．IR 和 ^{1}HNMR 谱由 IR-408 型红外光谱仪和 JNMPMX 60 Si 核磁共振仪测得．碳氢分析用 204C 型分析仪进行，温度计未校正．



配合物	1	2	3	4	5
R	Et	Bu^t	$CH_2=CHCH_2$	Et	Bu^t
L	PPh_3	PPh_3	PPh_3	$AsPh_3$	$AsPh_3$

向装有搅拌子，氩气导管和回流冷凝管的 250ml 两口瓶中加入 1.0mmol PPh_3 或 $AsPh_3$，0.8mmol$(\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-PhCH=CH})(\mu\text{-RS})Fe_2(CO)_6$ 和 50ml 苯，开动电磁搅拌．在与 PPh_3 反应的情况下回流 2h，在 $AsPh_3$ 情况下回流 12h．冷至室温，用旋蒸发器减压蒸去溶剂，剩余物用石油醚萃取，萃取物进行柱层分离，先用 5%CH_2Cl_2／石油醚淋洗下未反应的母体配合物和 PPh_3 或 $AsPh_3$，然后改用 20%CH_2Cl_2／石油醚淋洗下产品色带．除去溶剂，分别制得柱色谱纯配合物 1-5．分析纯 1-5 用 5%CH_2Cl_2／石油醚重结晶制得．它们的颜色、熔点、产率和碳氢分析数据见表 1，IR 和 ^{1}HNMR 数据见表 2．

表 1　配合物 1-5 的颜色、熔点、产率和碳氢分析数据

Table 1　Colors, m.p., Yields and C／H Analysis Data of Complexes 1-5

complexes	colors	m.p.(℃)	yields (%)	C%		H%	
				calcd.	found	calcd.	found
1	red	118-120	85	58.43	58.82	4.01	3.92
2	red	179-181	86	59.51	59.18	4.42	4.23
3	red	102-104	87	59.16	58.79	3.94	3.89
4	black	137-139	42	54.88	54.88	3.77	3.88
5	black	159-161	45	56.03	55.81	4.16	4.20

2.结果和讨论

实验表明，$(\mu\text{-}\sigma,\pi\text{-苯乙烯基})(\mu\text{-烃硫})$六羰基二铁能顺利地同膦、胂配体发生羰基亲核取代反应．不过由于它们同 PPh_3 反应 2h 所得取代产物的产率可高达 85-87%，而同 $AsPh_3$ 反应 12h，其取代产物的产率仅 42-45%，因此 PPh_3 较 $AsPh_3$ 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 ^{1}HNMR 数据相符．值得提及的是 1-5 的末端羰基红外吸收波数较相应母体配合物的有所下降，例如取代物 1 的 $\nu_{C\equiv O}$ 为 2050，1990，1970，1937cm^{-1}，而其母体的 $\nu_{C\equiv O}$ 为 2060，2040，1999 和 1978cm^{-1} [2]，其吸收波数下降的原因看来是给电子性的膦或胂配体使过渡金属铁与羰基碳之间的 $d\pi\text{-}p\pi$ 键增强，从而降低 C≡O 键序的结果[6-8]．另外由表 2 的 ^{1}HNMR 栏可看到 1-5 的硫桥烃基以及苯乙烯基中与苯基相连碳上氢的 δ 值较各自母体的相应氢的 δ 值[2]也均有所下降，如 1 中乙基的$\delta_{CH_3}=1.18$，$\delta_{CH_2}=2.20$，而其母体乙基的$\delta_{CH_3}=1.38$，$\delta_{CH_2}=2.45$[2]．根据类似物双-μ-烃硫六羰基二铁及其 PPh_3 或 $AsPh_3$ 取代物的 μ-烃硫基 ^{1}HNMR 数值的对比研究，我

表 2　配合物 1-5 的 IR 及 ^{1}HNMR 数据

Table 2　IR and ^{1}HNMR Data of Complexes 1-5

complexes	IR(KBr disc) $\nu_{terminal}$C≡O,cm^{-1}	^{1}HNMR δ(ppm, TMS, $CDCl_3$)
1	2050(vs), 1990(vs), 1970(s), 1937(s)	1.18(t,J = 7.6Hz,3H,$CH_2C\underline{H}_3$),2.20(q,J = 7.6Hz,2H, $C\underline{H}_2CH_3$), 4.05(d,J = 13.6Hz,1H,PhC$\underline{H}$ = CH), 6.67-7.73[m,20H,C_6H_5,$P(C_6H_5)_3$], 8.45(d,J = 13.6Hz,1H,PhCH = C$\underline{H}$)
2	2040(vs),1980(vs), 1958(vs),1935(s)	1.27(s,9H,$C_4H_9^t$),4.65(d,J = 13.6Hz,1H, PhC$\underline{H}$ = CH),6.97-7.93[m,20H,C_6H_5, $P(C_6H_5)_3$], 8.21(d,J = 13.6Hz,1H,PhCH = C$\underline{H}$)
3	2050(vs), 1980(vs), 1972(vs),1931(s)	2.83(d,J = 7.6Hz,2H,$CH_2CH = CH_2$), 4.07(d,J = 14Hz,1H,PhC$\underline{H}$ = CH) 4.94-6.11(m,3H,$CH_2C\underline{H} = C\underline{H}_2$) 7.10-7.70[m,20H,$C_6H_5$,$P(C_6H_5)_3$] 8.49(d,J = 14Hz,1H,PhCH = C$\underline{H}$)
4	2040(vs), 1990(vs), 1970(vs), 1932(s)	1.13(t,J = 8Hz,3H,$CH_2C\underline{H}_3$) 2.18(q,J = 8Hz,2H,$C\underline{H}_2CH_3$) 4.04(d,J = 13.6Hz,1H,PhC$\underline{H}$ = CH) 6.70-7.63[m,20H,C_6H_5,$As(C_6H_5)_3$] 8.65(d,J = 13.6Hz,1H,PhCH = C$\underline{H}$)
5	2040(vs), 1978(vs), 1958(vs), 1935(s)	1.20(s,9H,$C_4H_9^t$),4.52(d,J = 14Hz,1H,PhC$\underline{H}$ = CH), 6.82-7.53[m,20H,C_6H_5,$As(C_6H_5)_3$], 8.61(d,J = 14Hz,1H,PhCH = C$\underline{H}$)

们认为这同样是由于 PPh_3 和 $AsPh_3$ 取代了具有去屏蔽效应的末端羰基所致[6-8]．我们曾经指出在 1-5 的母体配合物中由于同铁原子以 σ 键相连碳上的氢受该铁原子直立末端羰基的去屏蔽作用，结果这一氢的化学位移处在 8ppm 以上的低场区[2]．而本文所制得的取代物 1-5 的这种氢依然处在 8ppm 以上的低场区，只是较相应母体的数值略高或略低一点，这表明 PPh_3 或 $AsPh_3$ 取代的是另一铁原子上的直立羰基，即 PPh_3 或 $AsPh_3$ 在 1-5 中，是处在同苯乙烯基以 π-键配位的铁原子上．

二、晶体结构测定，结果和讨论

1.晶体结构测定

将 5 的一粒单晶(0.6×0.4×0.3mm^3) 置于 R3M/E 四圆衍射仪上，用 Mo$K\alpha$ 射线(55kV,30mA)，以 θ-2θ 扫描方式，在 3°<2θ<50° 范围内收集到 6385 个独立衍射数据，其中 $I<3\sigma(I)$的独立可观察点有 3864 个．晶体属三斜晶系，空间群 $P\bar{1}$，晶胞参数为 a=10.196(2), b=11.621(2), c=15.814(3)Å, α=102.4(1), β=91.38(2), γ=112.93(1)°．V=1673.1Å^3, D_c=1.49g·cm^{-3}, Z=2, μ=19.4cm^{-1}.

经 Patterson 函数分析获得 Fe 和 As 原子坐标，非氢原子坐标由多次 Fourier 合成得到．原子坐标参数，各向同性及各向异性热参数经最小二乘法修正．由差值 Fourier 合成及几何位置分析求得氢原子坐标．所有参数经 LS 修正至收敛，最终偏离因子 R=0.038.

表 3　原子坐标($\times 10^4$)与热参数($\times 10^3$)

Table 3　Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters($\times 10^3$)

atom	x	y	z	U
Fe(1)	3724(1)	−3106(1)	2093(1)	44(1)
Fe(2)	4453(1)	−728(1)	2809(1)	34(1)
As	4271(1)	1280(1)	3007(1)	35(1)
C(1)	5313(4)	−1624(3)	1820(2)	44(2)
C(2)	5255(4)	−622(3)	1483(2)	39(2)
C(3)	6585(4)	424(3)	1334(2)	37(2)
C(4)	7968(4)	629(4)	1646(2)	47(2)
C(5)	9157(5)	1568(4)	1438(2)	56(2)
C(6)	8994(6)	2338(4)	928(3)	62(2)
C(7)	7647(5)	2167(4)	624(2)	54(2)
C(8)	6461(5)	1221(3)	821(2)	42(2)
C(9)	2759(4)	1479(3)	3663(2)	35(1)
C(10)	2647(5)	1192(4)	4480(2)	48(2)
C(11)	1572(5)	1324(4)	4952(3)	54(2)
C(12)	592(5)	1703(4)	4627(2)	50(2)
C(13)	702(5)	1994(4)	3827(2)	53(2)
C(14)	1797(4)	1894(3)	3350(2)	43(2)
C(15)	3942(4)	1845(3)	1979(2)	38(2)
C(16)	2901(4)	981(4)	1313(2)	46(2)
C(17)	2650(5)	1343(4)	564(2)	58(2)
C(18)	3465(6)	2563(4)	483(3)	74(3)
C(19)	4505(6)	3427(4)	1140(3)	71(2)
C(20)	4741(5)	3069(4)	1891(2)	54(2)
C(21)	5937(4)	2782(3)	3640(2)	41(2)
C(22)	7253(5)	3000(4)	3346(3)	54(2)
C(23)	8449(5)	4071(4)	3750(3)	69(2)
C(24)	8341(5)	4926(4)	4468(3)	74(2)
C(25)	7040(5)	4735(4)	4775(3)	73(2)
C(26)	5806(5)	3647(4)	4366(3)	60(2)
C(31)	6186(4)	−102(3)	3383(2)	45(2)
O(31)	7294(3)	238(3)	3765(2)	70(2)
C(32)	3802(4)	−1214(4)	3759(2)	49(2)
O(32)	3527(4)	−1505(3)	4405(2)	74(2)
C(41)	2511(5)	−4220(4)	2629(3)	63(2)
O(41)	1827(4)	−5001(4)	2964(3)	108(2)
C(42)	3321(5)	−4116(4)	1033(3)	60(2)
O(42)	3069(4)	−4739(3)	327(2)	95(2)
C(43)	5133(5)	−3423(4)	2537(3)	61(2)
O(43)	6060(4)	−3591(3)	2829(3)	99(2)
S	2385(1)	−2022(1)	1869(1)	40(1)
C(51)	517(4)	−2594(4)	2177(3)	53(2)
C(52)	−112(5)	−1712(5)	1911(4)	77(3)
C(53)	435(5)	−2524(5)	3143(3)	71(3)
C(54)	−293(5)	−3974(4)	1625(3)	76(3)

2.结果和讨论

经单晶结构测定所得原子坐标和热参数列于表 3，部分键长和键角列于表 4 和表 5。晶体分子结构如图 1 所示。

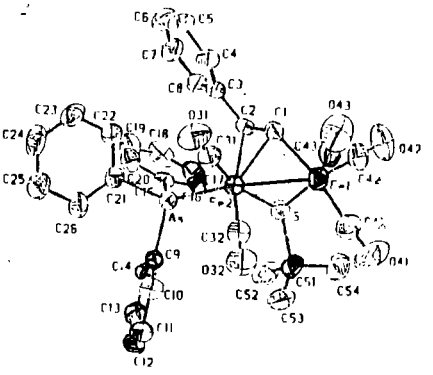


图 1　配合物 5 的分子结构图

Fig.1　Perspective view of the molecular structure of complex 5

由表 4 键长数据可见，C1–C2 为 1.402Å，它比一般 C=C 双键（1.34Å）略长，这表明 5 中的苯乙烯基碳–碳双键是以 σ，π–方式与 Fe1 和 Fe2 两个铁原子相配位．另外由于 Fe1–C1(1.989Å)较 Fe2–C1(2.092Å)和 Fe2–C2(2.279Å)短得多，因此 Fe1 与 C1 之间存在的键应是 σ 键，而 Fe2 与 C1 和 C2 之间存在的键应包括 σ 授予键和 π–反馈键．至于 C1–C2 双键上的两个氢则由图 1 可见，显然是反式的，这与它们的 ^{1}HNMR 偶合常数值相吻合，同时也表明母体配合物在发生三苯胂取代反应后，苯乙烯基配体双键的几何构型[9]未发生转化．

另外应强调指出的是在这类取代反应中，PPh_3 和 $AsPh_3$ 不仅优先取代了铁–铁键反位的直立羰基，而且还优先取代了与 C–C 双键发生 π–配位的 Fe2 原子上的直立羰基．关于这一点不仅可由 ^{1}HNMR 数据推得，而且也由 5 的单晶衍射分子结构图 1 直观地得到了确证．

表 4　部分键长(Å)

Table 4　Selected Bond Lengths(Å)

Fe(1)–Fe(2)	2.546(1)	Fe(1)–C(1)	1.989(3)
Fe(1)–C(41)	1.789(4)	Fe(1)–S	2.254(1)
Fe(2)–As	2.368(1)	Fe(2)–C(1)	2.092(4)
Fe(2)–C(2)	2.279(3)	Fe(2)–C(31)	1.765(4)
As–C(9)	1.938(4)	C(1)–C(2)	1.402(6)
C(2)–C(3)	1.492(5)	C(3)–C(4)	1.393(6)

表 5　部分键角(°)

Table 5　Selected Bond Angles(°)

Fe(2)–Fe(1)–C(1)	53.2(1)	Fe(2)–Fe(1)–C(41)	116.0(1)
C(1)–Fe(1)–C(41)	164.7(2)	C(41)–Fe(1)–C(42)	98.4(2)
C(1)–Fe(1)–C(42)	96.1(2)	C(42)–Fe(1)–C(43)	101.6(2)
Fe(2)–Fe(1)–C(43)	102.4(1)	C(1)–Fe(1)–S	83.9(1)
Fe(2)–Fe(1)–S	57.1(1)	C(42)–Fe(1)–S	96.4(2)
C(41)–Fe(1)–S	99.0(2)	Fe(1)–Fe(2)–As	154.4(1)
C(1)–Fe(2)–C(2)	37.1(2)	As–Fe(2)–C(1)	129.0(1)
As–Fe(2)–C(31)	95.7(1)	Fe(1)–Fe(2)–C(31)	108.9(1)
C(2)–Fe(2)–C(31)	94.4(2)	C(1)–Fe(2)–C(31)	84.8(2)
As–Fe(2)–C(32)	101.9(1)	Fe(1)–Fe(2)–C(32)	87.0(1)
C(2)–Fe(2)–C(32)	165.5(2)	C(1)–Fe(2)–C(32)	129.0(2)

参 考 文 献

(1) Seyferth, D., Archer, C.M., *Organometallics*, 5, 2572(1986).

(2) 宋礼成、刘金亭、刘容刚、王积涛，高等学校化学学报，9(8), 802(1988).

(3) De Beer, J.A., Haines, R.J., Greatrex, R., Greenwood, N.N., *J. Chem. Soc.*(A), 3271(1971).

(4) Crow, J.P., Cullen, W.R., *Can. J. Chem.*, 49, 2948(1971).

(5) 宋礼成、胡青眉、王积涛、林秀云、郑启泰、张树德、沈福苓、吴仲，化学学报，44, 558(1986).

(6) 宋礼成、胡青眉、王积涛，高等学校化学学报，6(11), 995(1985).

(7) 宋礼成、胡青眉，有机化学，8(5), 419(1988).

(8) 宋礼成、胡青眉，无机化学，4(4), 35(1988).

STUDY ON NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTION OF μ-σ,π-PHENYLETHYLENYL Fe-S COMPLEXES

—SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SOME PPh_3- OR $AsPh_3$-SUBSTITUTED μ-σ,π-PHENYLETHYLENYL Fe-S COMPLEXES

Song Licheng Hu Qingmei

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Zhou Zhongyuan Hu Guozhi Xiang Zhaiyun

(Chengdu Center of Analysis and Determination, Academia Sinica, Chengdu 610015)

(μ-σ,π-PhCH=CH)(μ-RS)$Fe_2(CO)_5PPh_3$(R = Et, Bu^t, $CH_2CH=CH_2$) and (μ-σ,π-PhCH=CH)(μ-RS)$Fe_2(CO)_5AsPh_3$(R = Et, Bu^t) were prepared through reaction of (μ-σ,π-PhCH=CH)(μ-RS)$Fe_2(CO)_6$ with PPh_3 or $AsPh_3$ in refluxing benzene. The single crystal structure of (μ-σ,π-PhCH=CH)(μ-Bu^tS)$Fe_2(CO)_5$ $AsPh_3$ was determined by X-ray diffraction method. The crystal is triclinic system, belonging to space group $P\bar{1}$. Cell constants are as follows: $a = 10.196(2)$, $b = 11.62(2)$, $c = 15.814(3)$ Å; $\alpha = 102.4(1)$, $\beta = 91.38(2)$, $\gamma = 112.93(1)°$; $V = 1673.1$ Å^3; $D_c = 1.49$ g · cm^{-3}, Z = 2.

Keywords: phenylethylenyl Fe-S complex CO substitution crystal structure