

铁杂环戊二烯配合物的结构稳定性

韩利民 赵瑞霞 吴 乐 高媛媛 竺 宁 苏 倩 洪海龙 索全伶*

(内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 采用谱学和 X 射线单晶衍射技术, 分别对四苯基铁杂环戊二烯羰基铁配合物(μ_2 , η^4 -C₄Ph₄)Fe₂(CO)₆(**1**)和四苯基取代环戊二烯酮(Ph₄C₄CO)(**2**)的晶体结构进行了分析和表征。在太阳光和氙灯光(带有 4 种滤光片)的照射下, 利用红外吸收光谱, 详细地考察了配合物 **1** 的光分解过程和分解产物。实验结果表明, 配合物 **1** 的光分解速率与光源和波长有关, 太阳光的光解速率最快; 在同一氙灯光源下, 全波长滤光片(320~780 nm)的光解速率最快。本文还对配合物 **1** 的热分解和溴分解反应进行了对比研究, 结果证实, 3 种分解反应的主要产物均为配体 **2**。

关键词: 四苯基环戊二烯酮; 铁杂环戊二烯; 结构稳定性; 光解作用; 分解反应

中图分类号: O614.81+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)12-2349-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.312

Structural Stability of Ferracyclopentadiene Complex (μ_2 , η^4 -C₄Ph₄)Fe₂(CO)₆

HAN Li-Min ZHAO Rui-Xia WU Le GAO Yuan-Yuan ZHU Ning SU Qian

HONG Hai-Long SUO Quan-Ling*

(College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The crystal structures of hexa-carbonyl-di-iron complex with ferratetraphenyl cyclopentadiene ring (μ_2 , η^4 -C₄Ph₄)Fe₂(CO)₆ (**1**) and tetraphenyl substituted cyclopentadienone ligand (Ph₄C₄CO) (**2**) were characterized by spectroscopic determination and X-ray single crystal diffraction technique. The decomposition products and process of ferrole complex **1** were studied by FTIR, using sun light and xenon lamp with four filters as light source, respectively. The results show the light decomposition rate of ferrole complex **1** relates to light source and wavelength. The decomposition rate of sun light source is the fastest, and the decomposition rate of whole wavelength (320~780 nm) is correspondingly faster than that of other wavelengths under irradiation of the same xenon lamp. Ligand **2** is the main product from three decomposition reactions of ferrole complex **1** in the presence of light, heat and Br₂ in acetic acid, respectively. CCDC:937369, **1**; 937370, **2**.

Key words: tetraphenylcyclopentadienone; ferracyclopentadiene; structural stability; decomposition function of light; decomposition reaction

0 引 言

金属杂环戊二烯类化合物是指金属原子取代了环戊二烯饱和碳原子形成的结构较为稳定的环金属化二烯类金属杂环化合物^[1]。这类化合物一出现, 就

引起化学工作者的极大兴趣。人们不仅用多种方法合成了这类金属杂环化合物, 而且还利用 X 射线单晶衍射技术, 精确测定了它们的分子结构^[2-3]。金属杂环戊二烯类化合物在构建功能有机化合物中发挥着重要作用, 是许多炔烃催化偶联和环加成反应的中

收稿日期: 2015-06-24。收修改稿日期: 2015-09-22。

国家自然科学基金(No.21266019, 21062011)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: szj010062@163.com

间体,这方面的研究目前仍然十分活跃^[4-6]。

早期化学家研究乙炔与五羰基铁的化学反应时,仅从复杂的反应产物中分离出一个环戊二烯酮三羰基铁配合物^[7]。由于受分析测试条件所限,他们推测的配合物结构被后来的研究证实为不准确的分子结构。随着研究手段的不断进步,这类配合物被大量合成;这类配合物的晶体结构测定结果显示,铁杂环戊二烯配合物具有多种分子构型。通过双二茂铁基乙炔^[8]、双烷基乙炔^[9]、二茂铁基乙炔^[10]及其它各类炔烃^[11]与单核或多核羰基铁进行反应,能合成出各种结构类型的铁杂环戊二烯类配合物。结构研究发现,炔烃取代基的种类对反应产物的分子结构有较大影响。X 射线单晶衍射测定结果已证实,取代炔烃与羰基铁的反应产物主要有取代环戊二烯酮三羰基配铁合物、取代铁杂环戊二烯羰基铁配合物、羰基取代双铁杂环戊二烯酮羰基铁配合物^[12]。由于炔烃与羰基铁的热解、光解反应过程十分复杂,迄今为止,这一类配合物的反应机理研究尚未见报道。

1959 年, Schrauzer 研究羰基铁与二苯基乙炔的化学反应时,发现了四苯基铁杂环戊二烯羰基铁配合物,并通过热分解方法,对配合物的结构变化进行了研究^[13]。但是, Schrauzer 推测的分子结构并不精确,他给出的四苯基铁杂环戊二烯羰基铁配合物分子中,两个铁原子之间并未成键(未形成铁簇),也未见桥连羰基。1975 年, Riley 利用 X 射线单晶衍射技术,精确测定了该配合物的晶体结构^[14]。Ogliaruso 等对四苯基铁杂环戊二烯羰基铁配合物结构稳定性的研究表明^[15],在加热或溴化条件下,该配合物分子结构会发生逐级变化。首先四苯基铁杂环戊二烯羰基铁配合物分解成四苯基环戊二烯酮三羰基铁配合物,进一步分解,最后生成四苯基环戊二烯酮化合物。

早在 20 世纪初,四苯基环戊二烯酮就被人们发现^[16],然而,直到 1991 年,才由 Barnes 等第一次精确测定出该化合物的晶体结构^[17]。环戊二烯酮或取代环戊二烯酮是用途十分广泛的有机合成试剂,以它为起始原料,可设计合成各类功能有机化合物^[18-21]。

本文采用一锅法,将 $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$) 与 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 进行加热反应,同时分离出四苯基铁杂环戊二烯羰基铁配合物($\mu_2, \eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4$) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (**1**)和四苯基环戊二烯酮 $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{CO}$ (**2**)两个反应产物。利用 X 射线单晶衍射技术,分析了配合物 **1** 和配体 **2** 的晶体结构。研究了配合物 **1** 的光分解、热分解和溴分解反

应,证实了 3 种分解反应的主要产物均为配体 **2**。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用二氯甲烷、石油醚、甲苯、环己烷等溶剂均进行了脱水、脱氧处理,使用前蒸馏使用。二苯基乙炔、柱层析硅胶(200~300 目)为市售分析纯试剂。十二羰基三铁 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 按文献方法合成^[22]。利用 Schleck 操作技术进行制备反应,采用 TLC 技术监测反应进程。

日本 Rigaku Saturn CCD 型 X-射线单晶衍射仪;德国 Elementar 公司 Vario III 型元素分析仪;美国 Nicolet 公司 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片);美国 Varian 公司 Uinityi-Nova-500 核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标);日本岛津公司 LCMS-2020 液质联用仪(ESI 源,液体进样);中国 PLS-SXE300C 高性能模拟日光氙灯光源(300 W)。

1.2 配合物 **1** 和配体 **2** 的合成与谱学表征

在氩气保护下,向 100 mL 史莱克反应瓶中加入 178 mg(1.0 mmol)二苯基乙炔 $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ 和 252 mg(0.5 mmol)十二羰基三铁 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$,然后加入 15 mL 干燥的新蒸甲苯,加热回流 24 h。当反应液变为棕色时,停止反应。减压除去反应溶剂,残余物用硅胶层析柱进行分离。用石油醚/二氯甲烷混合溶剂(4:1, V/V)洗脱,收集到配合物 **1** 的黄色带;石油醚/二氯甲烷混合溶剂(2:1, V/V)洗脱,收集到配体 **2** 的紫色带。减压除去溶剂,得到 260 mg 黄色粉末状固体(配合物 **1**),产率 41%,熔点:173~175 $^\circ\text{C}$;24 mg 紫色粉末状固体(配体 **2**),产率 6.2%,熔点:225~227 $^\circ\text{C}$;分别利用二氯甲烷/石油醚对配合物 **1** 和配体 **2** 进行重结晶处理,成功获得黄色针状配合物 **1** 和紫色颗粒状配体 **2** 的单晶。

配合物 **1**: 元素分析理论值 ($\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_6$, %): C, 64.15; H 3.14; 实验值 (%): C, 64.28; H, 3.46。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.84~7.25 (20H, Ph = phenyl); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 127.46, 127.57, 127.80, 131.49, 134.97, 136.58 (24C, Ph); 126.29, 148.17 (4C, C2-C2); 173.12, (1C, $\mu\text{-CO}$); 203.73, 211.47, 215.28(6C, CO)。FTIR (KBr disk, cm^{-1}): 1 848 (ν_{CO} , $\mu\text{-CO}$), 1 972, 2 007, 2 058 (ν_{CO} , CO)。ESI-MS (CH_2Cl_2 , m/z): 633.1[M-2H] $^+$, 525.0 [$\text{Ph}_4\text{C}_4\text{COFe}(\text{CO})_3$] $^+$ 。

配体 **2**: 元素分析理论值($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$, %): C, 90.60; H, 5.24; 实验值(%): C, 90.34; H, 5.13。 ^1H NMR (500

MHz, CDCl_3): δ 6.92~7.25 (20H, Ph); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 127.44, 127.97, 128.49, 129.32, 130.13, 130.73, 133.05 (24C, Ph); 125.29, 154.64 [4C, C₂-C₂], 200.32 (1C, CO)。FTIR (KBr disk, cm^{-1}): 1 027 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, C₂-C₂); 1 439, 1 490, 1 618 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, Ph); 1 708 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, CO)。ESI-MS (CH_2Cl_2 , m/z): 791.45[2M+Na]⁺。

1.3 配合物 1 和配体 2 的晶体结构分析

选取配合物 1 的 0.3 mm×0.2 mm×0.1 mm 和配体 2 的 0.3 mm×0.2 mm×0.2 mm 单晶置于日本 Rigaku Saturn CCD X-射线单晶衍射仪上,用经石墨

单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)分别在 $2.34^\circ<\theta<27.50^\circ$ (1)和 $2.64^\circ<\theta<27.46^\circ$ (2)范围内以 ω 扫描方式于 293 K 下收集单晶衍射数据。采用 Crystalclear 软件包进行数据收集和处理及晶胞参数的确定和修正。晶体结构用 SHELXS-97 程序^[23]经直接法解出。全部非氢原子坐标及其各向异性温度因子用 SHELXL-97 程序^[23]进行全矩阵最小二乘法精修至收敛。氢原子为理论加氢。配合物 1 和配体 2 的主要晶体学数据见表 1,主要键长和键角见表 2。

CCDC:937369, 1;937370, 2。

表 1 配合物 1 和配体 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex 1 and ligand 2

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_6$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$
Formula weight	636.20	384.45
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1$	$C2/c$
a / nm	1.134 29(15)	2.619 2(2)
b / nm	0.770 58(9)	0.820 38(6)
c / nm	1.638 20(19)	0.215 23(2)
$\beta / (^\circ)$	97.680 0(10)	119.751(2)
V / nm^3	1.419 0(3)	4.015 1(6)
Z	2	8
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.489	1.272
μ / mm^{-1}	1.068	0.075
$F(000)$	648	1 616
Reflections collected	15 348	14 107
Independent reflections, R_{int}	6 413, 0.025 3	4 528, 0.036 2
Observed reflections [$I>2\sigma(I)$]	6 067	3 776
Completeness to $\theta / \%$	99.4	98.6
Goodness-of-fit on F^2	1.072	1.069
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.028\ 9$, $wR_2=0.068\ 1$	$R_1=0.045\ 5$, $wR_2=0.112\ 5$
R indices (all data)	$R_1=0.031\ 5$, $wR_2=0.077\ 5$	$R_1=0.057\ 6$, $wR_2=0.119\ 3$

表 2 配合物 1 和配体 2 的主要键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex 1 and ligand 2

1					
Fe(1)-C(7)	0.197 6(2)	C(9)-C(10)	0.142 0(3)	Fe(1)-C(10)	0.197 7(2)
C(9)-C(8)	0.144 7(3)	Fe(1)-Fe(2)	0.250 24(5)	C(7)-C(8)	0.142 5(3)
Fe(1)-C(1)	0.237 8(3)	Fe(2)-C(1)	0.180 6(3)	Fe(2)-C(2)	0.179 0(3)
Fe(2)-C(7)	0.208 1(3)	Fe(2)-C(8)	0.216 4(3)	Fe(2)-C(9)	0.214 7(2)
Fe(2)-C(10)	0.211 2(2)				

Continued Table 2

C(7)-Fe(1)-C(10)	80.30(10)	C(7)-C(8)-C(9)	112.5(2)	C(10)-C(9)-C(8)	113.0(2)
C(9)-C(10)-Fe(1)	116.58(17)	C(8)-C(7)-Fe(1)	116.41(17)		
2					
C(25)-C(26)	0.150 34(17)	C(27)-C(26)	0.135 56(16)	C(29)-C(25)	0.151 52(17)
C(29)-C(28)	0.134 96(17)	C(27)-C(28)	0.152 12(17)		
C(26)-C(25)-C(29)	107.59(10)	C(26)-C(27)-C(28)	109.61(11)	C(29)-C(28)-C(27)	109.88(11)
C(28)-C(29)-C(25)	106.27(11)				

1.4 配合物 1 的光分解反应

将 0.15 g 配合物 1 溶于 40 mL 二氯甲烷中,制成配合物 1 的黄色溶液,分别置于太阳光和氙灯光(分别选用 VISREF,UVREF,UVCUT420 及波长为 405 nm 的滤光片)下进行照射。定时取出 0.1 mL 光照后的溶液,除去溶剂,残余物用溴化钾压片。利用红外吸收光谱对羰基伸缩振动吸收峰进行测定,得到配合物 1 的羰基伸缩振动吸收峰随时间变化的红外吸收光谱图。

将 0.15 g 配合物 1 溶于 40 mL 二氯甲烷中,制成配合物 1 的黄色溶液。将太阳光照射 4 h 后的配合物 1 的溶液(颜色由黄色变为紫红色)真空除去溶剂,残余物用硅胶柱层析进行分离。利用二氯甲烷/石油醚对分离产物进行重结晶处理,得到紫色晶状颗粒 0.045 4 g,产率 50.1%。

经熔点、质谱、核磁和红外光谱鉴定证实,太阳光照射 4 h 后,配合物 1 已分解为配体 2。

将 0.15 g 配合物 1 溶于 40 mL 二氯甲烷中,制成配合物 1 的黄色溶液。分别选用 VISREF (320~780 nm),UVREF(250~380 nm),UVCUT420(420~780 nm)及单一波长的滤光片(405 nm),用氙灯光分别照射配合物 1 的溶液 24、32、52 和 64 h 后,配合物 1 的溶液由黄色变为紫红色。真空除去溶剂,残余物用硅胶柱层析进行分离,利用二氯甲烷/石油醚对分离产物进行重结晶处理,分别获得紫色晶状颗粒 0.047 8 g(产率 52.8%)、0.045 0 g(产率 49.7%)、0.043 5 g(产率 48.0%)、0.046 2 g(产率 51.0%)。

经熔点、质谱、核磁和红外光谱鉴定证实,用氙灯光照射配合物 1 的溶液,也能将配合物 1 分解为配体 2。

将配合物 1 的二氯甲烷溶液放入单口反应瓶,用定性滤纸封住反应瓶口,置于空气中放置。避光放置配合物 1 的二氯甲烷溶液 64 h 后,真空除去溶

剂,残余固体用 KBr 压片法测定其红外吸收光谱。测定结果表明,配合物 1 的铁羰基红外吸收峰基本不变。

将配合物 1 的黄色粉末放入单口反应瓶,用定性滤纸封住反应瓶口,置于空气中放置。用太阳光照射装有配合物 1 固体的单口反应瓶 64 h 后,取样,用 KBr 压片法测定红外吸收光谱。结果表明,配合物 1 的铁羰基红外吸收峰基本不变。

1.5 配合物 1 的热分解反应

将 0.15 g 配合物 1 溶于 5 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中,加热至 140 ℃,搅拌反应 4 h(用 TLC 监测反应进程)。溶液由黄色变为紫红色,停止反应。用水洗涤反应液,二氯甲烷萃取有机相。用无水硫酸钠干燥有机相,过滤、真空除去溶剂,残余物用硅胶层析柱进行分离。选用二氯甲烷/石油醚对分离产物进行重结晶处理,得到紫色晶状颗粒产物 65 mg,产率 68.4%。经熔点、质谱、核磁和红外吸收光谱鉴定证实,配合物 1 的热分解产物(紫色)为配体 2。

1.6 配合物 1 的溴分解反应

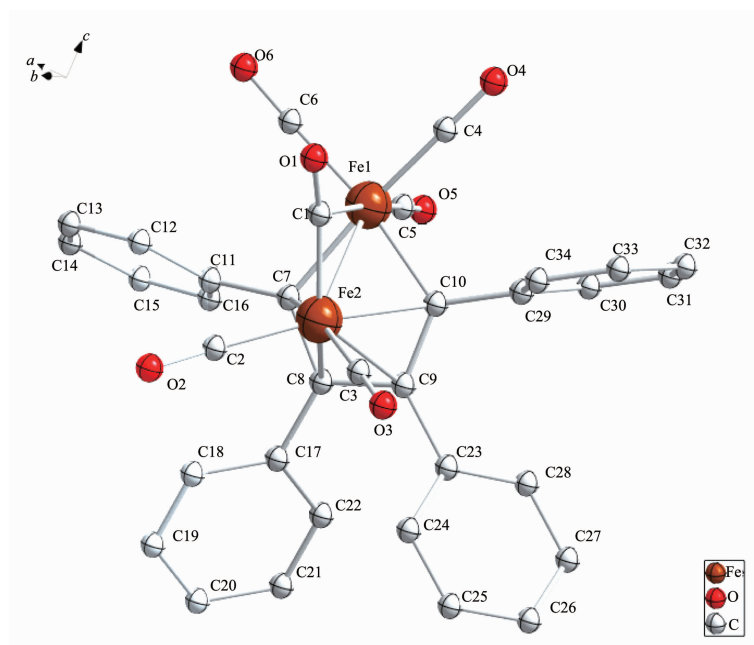
将 0.15 g 配合物 1 溶于 5 mL 热的乙酸溶液中,加入 4 mL 含溴的乙酸溶液(1.0 mol·L⁻¹),室温下搅拌反应 6 h(用 TLC 监测反应进程)。当溶液由黄色变为暗红色时,停止反应。用水洗涤反应液,二氯甲烷萃取有机相。用无水硫酸钠干燥有机相,过滤、真空除去溶剂,残余物用硅胶层析柱进行分离。选用二氯甲烷/石油醚对分离产物进行重结晶处理,得到紫色晶状颗粒产物 54 mg,产率 56.3%。

经熔点、质谱、核磁和红外光谱鉴定证实,配合物 1 的溴分解产物(紫色)为配体 2。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 和配体 2 的晶体结构分析

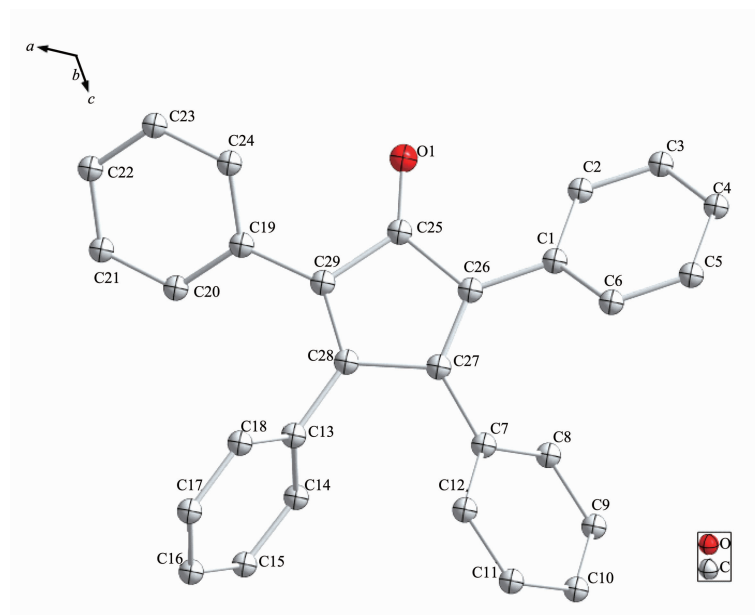
配合物 1 和配体 2 的分子结构见图 1 和图 2。



Hydrogen atoms have been omitted for clarity

图 1 配合物 **1** 的分子结构椭球图

Fig.1 Molecular structure of complex **1** with 30% probability ellipsoid



Hydrogen atoms have been omitted for clarity

图 2 配体 **2** 的分子结构椭球图

Fig.2 Molecular structure of ligand **2** with 30% probability ellipsoid

从图 1, 图 2 和表 2 中的数据可知, 配合物 **1** 的分子结构中包含一个由 Fe(1)C(7)C(8)C(9)C(10)组成的闭合铁杂五元环, 而配体 **2** 的分子结构中仅含有碳原子组成的闭合五元环 C(25)C(26)C(27)C(28)C(29)。配合物 **1** 中的 Fe(1)-C(7)和 Fe(1)-C(10)键长分别为

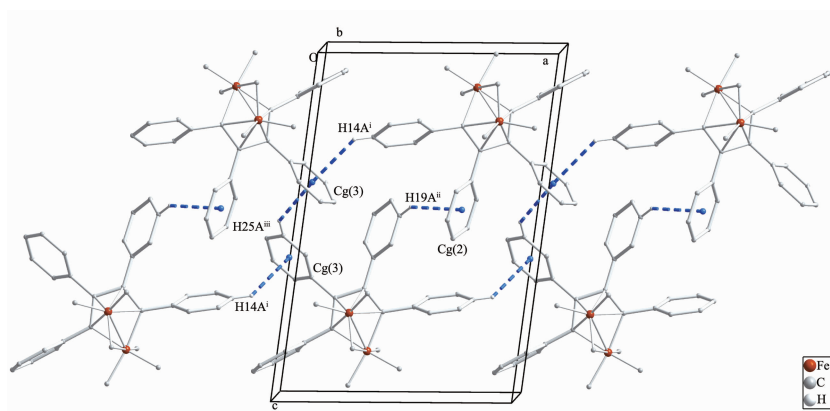
0.197 6(2)和 0.197 7(2) nm, 比配体 **2** 中相应的键长 C(25)-C(26) (0.150 34 (17) nm) 和 C(25)-C(29) (0.151 52(17) nm) 更长; 配合物 **1** 中的碳碳双键 C(7)-C(8)和 C(9)-C(10)键长分别为 0.142 5(3)和 0.142 0(3) nm, 比配体 **2** 中相应的键长 C(26)-C(27) (0.135 56(16)

nm)和 C(28)-C(29) (0.134 96(17) nm)长,它们均属于正常的共轭双键范围。

配合物 **1** 的键角 C(7)-Fe(1)-C(10)(80.30(10)°)比配体 **2** 中的相应键角 C(26)-C(25)-C(29) (107.59(10)°)小,表明配合物 **1** 的环张力更大,环更容易破裂。

由最大扭转角数据 10.2 (3)°可知,配合物 **1** 的

Fe(1)原子与 C(7),C(8),C(9),C(10)原子近似在一个平面内。配体 **2** 的最大的扭转角为 4.455(14)°,表明 C(25)原子与 C(26),C(27),C(28),C(29)原子几乎在一个平面内。扭转角数据说明,配体 **2** 五元碳环的共平面性比配合物 **1** 铁杂五元环的共平面性好。



O atoms have been omitted for clarity; Symmetry code: ⁱ $-1+x, y, z$; ⁱⁱ $1-x, 1/2+y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $2-x, 1/2+y, 1-z$; Cg is the centroid of plane

图 3 C-H $\cdots\pi$ 相互作用形成的配合物 **1** 的三维网络结构

Fig.3 3D network structure of complex **1** formed by C-H $\cdots\pi$ interactions

配合物 **1** 中 Fe(1)-Fe(2)的键长 0.250 24(5) nm 与配合物 Fe₂(CO)₉ 中的 Fe-Fe (0.252 3 nm)键长^[24]接近,属正常的铁簇成键。Fe(1)-C(1)和 Fe(2)-C(1)的键长分别为 0.237 8(3)和 0.180 6(3) nm,比 Fe(2)-C(2) (0.179 0(3) nm) 的键长略长,表明羰基 C(1)O(1)在铁簇 Fe(1)-Fe(2)之间形成了桥式羰基配位。Fe(2)与 C(7),C(8),C(9),C(10)的键距分别为 0.208 1(3), 0.216 4(3), 0.214 7(2)和 0.211 2(2) nm,比 Fe(1)-C(7) (0.197 6(2) nm)和 Fe(1)-C(10) (0.197 7(2) nm) 键长稍长,说明形成五元杂环的 Fe(1)原子与半夹心配位的 Fe(2)原子配位环境不同。

配合物 **1** 的铁杂五元环与 4 个取代苯环的二面角分别为 71.078(76)° (C(11)C(12)C(13)C(14)C(15)C(16)), 50.780(73)° (C(17)C(18)C(19)C(20)C(21)C(22)), 54.041(76)° (C(23)C(24)C(25)C(26)C(27)C(28)), 88.440(78)° (C(29)C(30)C(31)C(32)C(33)C(34)), 而配体 **2** 的闭合五元碳环 C(25)C(26)C(27)C(28)C(29)与 4 个取代苯环的二面角分别为 34.750(45)° (C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(6)), 44.873(43)° (C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)), 60.784(50)° (C(13)C(14)C(15)C(16)C(17)C(18)), 27.709(45)° (C(19)C(20)C(21)C(22)C(23)C(24))。二面角数据表明,在配体 **2** 中,取代苯环与闭合五元碳环的共平面性优于

配合物 **1** 取代苯环与铁杂五元环的共平面性。

图 3 为配合物 **1** 的空间堆积图。通过苯环的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用,配合物 **1** 的分子之间形成了三维网状结构。C-H 到苯环质心距离分别为 0.377 87 nm (C(14)-H(14A)ⁱ $\cdots$ Cg(3)), 0.395 03 nm (C(19)-H(19A)ⁱⁱ $\cdots$ Cg(2)) 和 0.389 82 nm (C(25)-H(25A)ⁱⁱⁱ $\cdots$ Cg(3)), Cg(2)和 Cg(3)分别是平面 C(17)C(18)C(19)C(20)C(21)C(22)和 C(23)C(24)C(25)C(26)C(27)C(28)的质心。图 4 和图 5 分别为配体 **2** 的氢键和空间堆积图。通过氢键作用,配体 **2** 的分子之间连成一维链状结构;而链与链之间又通过苯环的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用形成了三维网状结构。C(10)-H(10A) $\cdots$ O(1)氢键的键长为 0.328 03 nm, C-H 到苯环质心距分别为 0.352 85 nm (C(6)-H(6A)ⁱ $\cdots$ Cg(5)), 0.342 50 nm (C(8)-H(8A)ⁱⁱ $\cdots$ Cg(5)) 和 0.385 83 nm (C(11)-H(11A)ⁱⁱⁱ $\cdots$ Cg(3)), Cg(5)和 Cg(3)分别是平面 C(19)C(20)C(21)C(22)C(23)C(24)和 C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)的质心。从配合物 **1** 和配体 **2** 的空间堆积图可知,配体 **2** 的分子之间除了 C-H $\cdots\pi$ 相互作用外,还存在氢键作用,因此,配体 **2** 的晶体结构相对更加稳定。

晶体结构分析结果表明,与配体 **2** 相比,配合物 **1** 分子结构中铁杂五元环的存在是导致配合物 **1** 的

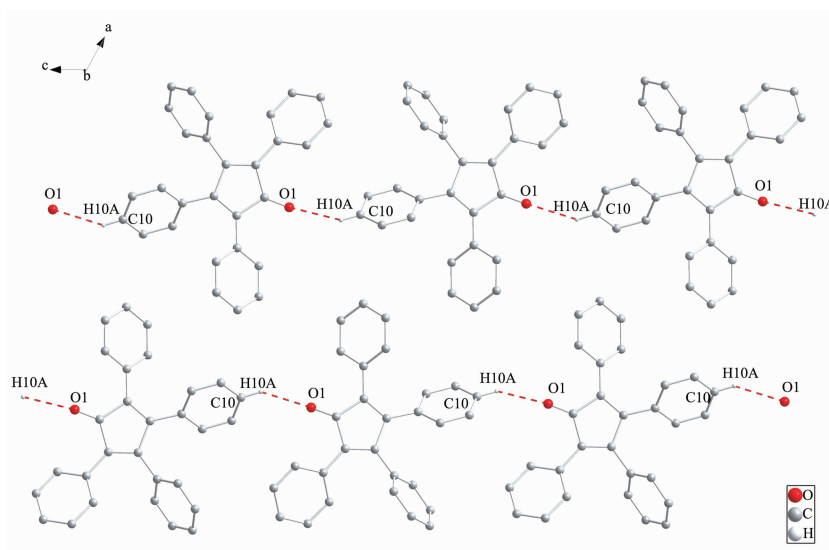
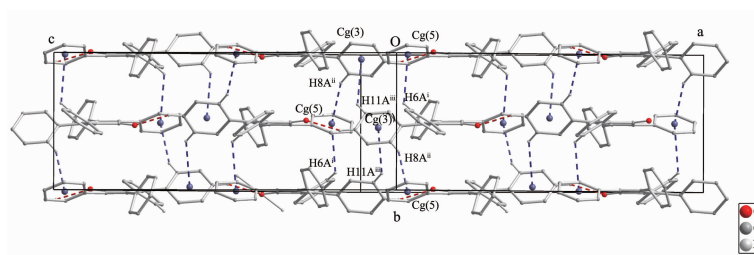


图 4 配体 2 的氢键堆积图

Fig.4 Hydrogen bond stacking sketch of ligand 2



Symmetry code: ⁱ 1/2-x, 3/2-y, 1-z; ⁱⁱ 1/2-x, 1/2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; Cg is the centroid of plane

图 5 C-H... π 相互作用形成的配体 2 的三维网络结构Fig.5 3D network structure of ligand 2 formed by C-H... π interactions

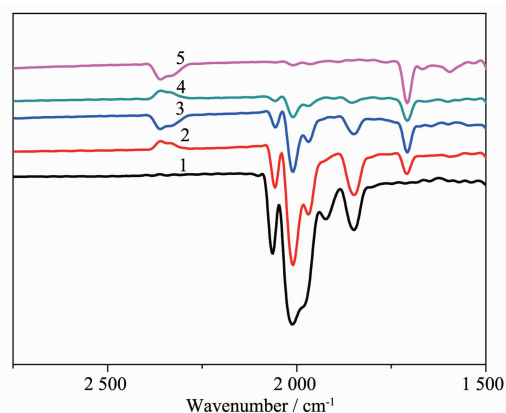
分子结构相对不稳定的主要因素。因此,在适当的外界条件(如光照、加热)下,溶液中配合物 1 的分子结构易发生解离和重排,形成结构相对稳定的配体 2。

2.2 配合物 1 的光解稳定性

在空气中,用太阳光照射配合物 1 的黄色固体粉末 64 h,其红外吸收光谱的铁羰基伸缩振动吸收峰未观测到明显变化(图 7)。实验结果表明,固体状态的配合物 1 对光和空气均不敏感。

在避光条件下,配合物 1 的二氯甲烷溶液暴露于空气中存放 64 h,其红外吸收光谱的铁羰基伸缩振动峰也没有明显变化,说明溶液中的配合物 1 对空气不敏感。

为了考察溶液中的配合物 1 对光是否敏感,结构是否稳定,我们分别选择太阳光和四种波长范围的氙灯光源照射配合物 1 的二氯甲烷溶液,实验结果见图 6 和图 7。太阳光照实验结果表明,在太阳光



1: Prior to illumination; 2: Illumination for 1 h; 3: Illumination for 2 h; 4: Illumination for 3 h; 5: Illumination for 4 h

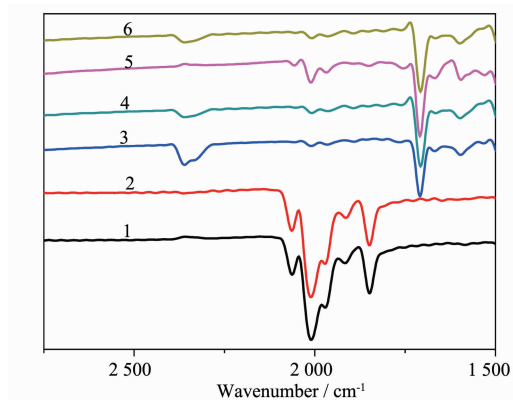
图 6 配合物 1 二氯甲烷溶液的红外吸收光谱(太阳光照射)

Fig.6 FTIR of complex 1 in CH_2Cl_2 solution (sun illumination)

下,连续照射配合物 **1** 的二氯甲烷溶液 4 h, 铁羰基红外吸收峰(1 848, 1 972, 2 007, 2 058 cm^{-1})基本消失(图 6), 出现了配体 **2** 的特征羰基吸收峰(1 708 cm^{-1})。铁羰基红外吸收峰的变化说明, 配合物 **1** 已经分解, 并转化为配体 **2**。

采用氙灯光源照射配合物 **1** 的二氯甲烷溶液, 配合物 **1** 也分解为配体 **2**, 但是, 需要的分解反应时间均比太阳光照射的时间长(图 7)。太阳光源比氙灯光源分解时间短的原因可能是太阳光的波长范围更宽, 更有利于配合物 **1** 的光分解。

由光解结果可知, 在二氯甲烷溶液中配合物 **1** 进行光分解, 不仅需要紫外光, 也需要可见光。VISREF 滤光片(320~780 nm)的分解时间相对最短(图 7), 紫外光分解时间比可见光短, 而单一可见光的分解时间比复合可见光长。



1: Solid complex **1** before illumination; 2: Solid complex **1** irradiated by xenon lamp in air for 64 h; 3: Complex **1** in solution irradiated by ultraviolet-visible light (320~780 nm) for 24 h; 4: Complex **1** in solution irradiated by visible light (420~780 nm) for 52 h; 5: Complex **1** in solution irradiated by ultraviolet light (250~380 nm) for 32 h; 6: Complex **1** in solution irradiated by a single wavelength of visible light (405 nm) for 64 h

图 7 配合物 **1** 固体和溶液的红外吸收光谱(氙灯照射)

Fig.7 FTIR spectra of complex **1** in solid state and CH_2Cl_2 solution(Xenon lamp illumination)

2.3 配合物 **1** 的热解和溴解稳定性

为了进一步考察配合物 **1** 分子结构的稳定性, 我们又分别选择加热和溴分解的方法, 对配合物 **1** 在溶液中的分解产物进行研究。实验结果表明, 将配合物 **1** 的 DMF 溶液于 140 $^{\circ}\text{C}$ 加热反应 4 h, 可将配合物 **1** 以 78% 的产率转化为配体 **2**。将配合物 **1** 置于 Br_2 的醋酸溶液反应 6 h, 也以 49% 的产率将配合物 **1** 转化为了配体 **2**。

3 结 论

配合物 **1** 处于固态比溶液状态稳定。固态配合物 **1** 是空气中较稳定的化合物, 可在避光条件下长期保存。配合物 **1** 的晶体结构分析结果表明, 形成于配合物 **1** 分子中的铁杂五元环是结构不稳定的内在因素。在光照、加热、溴化等条件下, 处于溶液中的配合物 **1** 均能以较高产率转化为配体 **2**。

通过炔烃与羰基铁的光解或热解反应, 可设计合成种类十分丰富的取代环戊二烯酮羰基铁配合物^[12], 然而, 其反应机理尚不清楚。本文研究结果有助于揭示光解或热解反应中, 反应物变为产物过程中的结构变化机制。我们给出的光解或热解配合物 **1** 转化为配体 **2** 的方法, 可为从二苯乙炔和 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 制备四苯基环戊二烯酮提供一条新的合成途径。

参考文献:

- [1] WANG Chun-Xiang(王春翔), LI Xin-Cheng(李新成), WAN Bo-Sun(万伯顺), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**, **22**(4): 610-630
- [2] Hock A A, Mills O S. *Acta Crystallogr.*, **1961**, **14**:139-148
- [3] Zeng Y, Feng H, King R B, et al. *Polyhedron*, **2014**, **78**:123-129
- [4] Altenburger K, Arndt P, Rosenthal U, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 44-48
- [5] Wei J N, Liu L, Xi Z F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**:5634-5638
- [6] Li S, Zhou L S, Takahashi T, et al. *J. Heterocycl. Chem.*, **2011**, **48**(3):517-528
- [7] Reppe V W, Vetter H. *Ann. Chem. (Eur. J. Org. Chem.)*, **1953**, **582**:133-161
- [8] Rosenblum M, Brawn N, King S J B. *Tetrahedron Lett.*, **1967**, **13**(45):4421-4425
- [9] Victor R, Usieli V, Sarel S. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, **129**: 387-399
- [10] Mathur P, Singh A K, Singh V K, et al. *Organometallics*, **2005**, **24**(20):4793-4798
- [11] Mathur P, Jha B, Raghuvanshi A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, **712**:7-14
- [12] Mathur P, Ji R S, Boodida S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, **695**:1986-1992
- [13] Schrauzer G N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, **81**:5307-5310
- [14] Riley P E, Davis R E. *Acta Crystallogr.*, **1975**, **B31**:2928-2930
- [15] Ogliaruso M A, Romanelli M G, Becker E I. *Chem. Rev.*

- 1965,65**(3):261-367
- [16]Allen C F H. *Chem. Rev.* **1945,37**:209-268
- [17]Barnes J C, Horspool W M, Mackie F I. *Acta Crystallogr.*, **1991,C47**:164-168
- [18]Qiao X X, Padula M A, Ho D M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996,118**(4):741-745
- [19]Craciun L, Ho D M, Jr Jones M, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2004,45**:4985-4987
- [20]Roberts D J, Gregg D J, Draper S M, et al. *Organometallics*, **2010,29**(23):6541-6547
- [21]Roberts D J, Nolan D, Draper S M, et al. *Dalton Trans.*, **2012,41**:8850-8860
- [22]Kleinberg J, Translated by ZHANG Liang-Hua (张靓华). *Inorganic Syntheses* (无机合成). Beijing: Science Press, **1974**:155-157
- [23]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement*, and *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen University, Germany, **1997**.