基于偶氮桥连的新型双铁羰基配合物: $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_{6-x}(\text{PR}_3)_x$ 的合成及衍生

李冉 徐文元 赵巾钦 余鑫 王文光* 佟振合

(山东大学化学与化工学院 济南 250100)

摘要 具有五元环结构的偶氮化合物 4,4-二甲基-4,5-二氢-3H-吡咯($\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$), 与 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 在甲苯中加热回流反应, 生成双铁六羰基配合物 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_6$ (**1**). 反应中 $\text{N}=\text{N}$ 双键被还原, 配体以 $(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})^{2-}$ 的形式与 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ 配位, 形成具有蝶形结构的 $34e^-$ 化合物. 研究了在脱羰基试剂 Me_3NO 存在条件下, **1** 和单齿膦配体 PR_3 反应生成 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5(\text{PR}_3)$ ($\text{PR}_3=\text{PPh}_3$, **2a**; PCy_3 , **2b**) 单取代配合物. 光照条件下, 化合物 **1** 中的 CO 配体还可以被双齿膦配体 dppe [$\text{dppe}=1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$] 和 dppbz [$\text{dppbz}=1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$] 取代, 生成产物的类型和膦配体的夹角相关. 与夹角较大的 dppe 反应, 生成桥连产物 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppe})$ (**3a**); 而与刚性较大的 dppbz 反应时, $\text{Fe}_2(\text{NR})_2$ 的蝶形结构打开呈四元环; 其中一个 Fe 上的 CO 被取代, dppbz 与该 Fe 中心螯合, 生成具有桥连 CO 的化合物 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppbz})$ (**3b**). 合成具有 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-CO-Fe}^{\text{I}}$ 结构的羰基化合物, 一直是模拟 $[\text{FeFe}]$ 氢化酶活性中心还原态结构 $\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{5-x}\text{L}_x$ 的重要挑战. 该类 $\text{Fe}_2(\text{NR})_2(\text{CO})_{6-x}(\text{PR}_3)_x$ 化合物的合成, 能为探索模拟 $[\text{FeFe}]$ 氢化酶活性中心结构提供新的途径和思路. 以上化合物均通过核磁 [$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR]、红外光谱 (IR)、元素分析及 X 射线单晶结构衍射等表征.

关键词 $[\text{FeFe}]$ 氢化酶; 双铁羰基配合物; 膦配体; 旋转构型; 桥联 CO 配体

Azo-bridged New Diiron Carbonyl Complex: Synthesis of $\text{Fe}_2(\text{NR})_2(\text{CO})_{6-x}(\text{PR}_3)_x$ and the Derivatives

Li, Ran Xu, Wenyuan Zhao, Jinqin Yu, Xin Wang, Wenguang* Tung, Chen-Ho

(Department of Chemistry & Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract Heating the toluene solution of 4,4-dimethyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole ($\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) and $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ at reflux for 1 h produces diiron hexacarbonyls $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_6$ (**1**, $\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 2069, 2022, 1986 cm^{-1}). Compound **1** exhibits $34e^-$ configuration, in which $(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})^{2-}$ coordinates to diiron ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$) centers featuring a butterfly structure. To a solution of **1** in toluene was added one equiv. of decarbonyl agent Me_3NO in MeCN, and the mixture was stirred at room temperature for 20 min. Then, one equiv. of monophosphine was added. After 3 h, the solvent was removed and the residue was extracted into 5 mL CH_2Cl_2 . The product $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5(\text{PR}_3)$ ($\text{PR}_3=\text{PPh}_3$, **2a**; PCy_3 , **2b**) was obtained as brown crystals by allowing a pentane layer to diffuse into the CH_2Cl_2 solution at -20°C . ^31P NMR spectra exhibit a singlet at δ 67 for **2a** and δ 70 for **2b** in CH_2Cl_2 , respectively. In IR spectra, the ν_{CO} bands for **2a** were displayed at 2032, 1968, 1952, 1907 cm^{-1} , which are compared to 2024, 1959, 1937, 1893 cm^{-1} for **2b**. Photolysis the toluene solution of **1** in the presence of chelating diphosphine ligands such as dppe [$\text{dppe}=1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$] and dppbz [$\text{dppbz}=1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$] affords diiron diphosphine carbonyl compounds. For dppe , the product was $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppe})$ (**3a**, ^31P NMR (CD_2Cl_2): δ 95, FT-IR (CH_2Cl_2 , ν_{CO}): 1984, 1940, 1925 and 1900 cm^{-1}), in which dppe is bridging the two iron centers. For more rigid diphosphine ligand dppbz , X-ray crystallographic analysis reveals the structure of $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\text{dppbz})$ [**3b**, ^31P NMR (CD_2Cl_2): δ 93]. In **3b**, $(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})^{2-}$ coordinates to diiron centers in a planar mode, and dppbz chelates at one Fe site by the replacement of one CO ligand. Compound **3b** features a Fe-CO-Fe rotated structure with a bridging CO ligand between the two Fe centers. The ν_{CO} bands for **3b** were displayed at 1990, 1947, 1919, 1895 cm^{-1} . With such a rotated structure, compound **3b** provides a new approach for synthetic models of H_{red} state of $[\text{FeFe}]\text{-H}_2\text{ase}$. The CCDC number for **1**, **2a**, **2b**, **3a** and **3b** are 1494954, 1494955, 1494956, 1494966 and 1494957. All the compounds were well characterized by NMR, IR spectroscopy and elemental analysis.

Keywords $[\text{FeFe}]$ hydrogenase; diiron carbonyls; phosphine ligands; rotated structure; bridging CO ligand

* E-mail: wwg@sdu.edu.cn

Received July 27, 2016; published October 11, 2016

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21402107, 91427303), the financial support from the "1000 Youth Talents Plan" and National Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship (No. 201510422032).

项目受国家自然科学基金 (Nos. 21402107, 91427303), "青年千人" 计划和 "国家级大学生创新创业训练计划 (No. 201510422032)" 资助.

1 引言

[FeFe]-氢化酶能够可逆地催化质子(H^+), 电子(e^-)和氢气(H_2)之间的转换反应: $2H^+ + e^- \leftrightarrow H_2$, 特别是其高效的产 H_2 效率($TOF \approx 6000 \sim 9000 \text{ s}^{-1}$), 引起了化学家们的研究兴趣^[1,2]. [FeFe]-氢化酶活性中心的结构如图 1a 所示^[3], 主要包含蝶形结构的 Fe_2S_2 骨架, 连接在 Fe 上的 3 个 CO、2 个 CN^- 配体及 $[Fe_4S_4]$ 簇. 其中, Fe_p 上的 $[Fe_4S_4]$ 簇在催化过程中起着转移 e^- 的作用^[4]; 两个 Fe 共享一个桥连 CO 配体(μ -CO), 催化活性位点位于 Fe_d 的末端^[5], 与 μ -CO 处于反式位置. 这种具有 Fe-CO-Fe 的结构称为“旋转”构型(“rotated” structure).

图 1 (a) [FeFe]-氢化酶活性中心的结构; (b) 模型化合物示意图
Figure 1 Structures for the active site of [FeFe]-H₂ase (a) and the synthetic models (b)

由于 CN^- 配体的 N 可以和蛋白中的氨基酸残基形成 $Fe_dCN \cdots H_3N-Lys_{358}$ 氢键作用^[6], 尽管在催化过程中 Fe 的化合价态不断变化, 但活性中心始终维持“旋转”的构型, 使得催化 H^+ 还原反应能够高效进行(通常情况下, 金属中心价态变化, 会导致构型翻转, 从而降低中间体的能量或活性). 通过顺磁共振、红外、拉曼等对蛋白中提取出的氢化酶进行表征, 发现按照 FeFe 中心的化合价态可分为氧化态(H_{ox})和还原态(H_{red})两种. 其中, 氧化态为 $Fe^II Fe^I$ 价态; 而还原态可能为 $Fe^I Fe^I$ 或质子化的 $HFe^II Fe^I$ ^[7-9].

为了模拟[FeFe]-氢化酶活性中心的结构和功能, 化学家们致力于合成模型化合物 $Fe_2(SR)_2(CO)_{6-x}L_x$ ($L = PR_3$ ^[10,11], CN^- ^[12], NHC^[13]等配体, 图 1b), 研究其催化质子还原的机制, 理解“结构-功能”之间的关系, 寻求发展高效、廉价的制氢催化剂^[14-16]. 截至目前, 对于活性中心氧化态的模拟已取得了很大的进展. Darensbourg^[17]和 Rauchfuss^[18]等首次报道了氧化态模型化合物 $[Fe_2(S-C_3H_6S)(CO)_4(Imes)(PMe_3)]^+$ 和 $[Fe_2(SC_2H_4S)(CO)_4(dppv)-(PMe_3)]^+$ 具有完美的“旋转”构型. 随后, 很多研究发现这类 $Fe^II Fe^I$ 模型化合物被氧化后, 能实现 H_2 的异裂, 并

生成含有桥连“负氢”(H^-)的产物 $[Fe^II-H-Fe^II]^+[19]$.

文献报道的 $Fe_2(SR)_2(CO)_{6-x}L_x$ 模型化合物, 通常不具有 Fe-CO-Fe 的“旋转”构型, 而是以最低能量状态的 Fe-Fe-CO 构型存在. 含有双齿膦配体(P-P)的不对称取代化合物 $Fe_2(SR)_2(CO)_4(P-P)$, 虽然不具有“旋转”构型, 但在 $-40^\circ C$ 结合 H^+ 时, Fe^I-Fe^I-CO 生成具有“旋转”构型的 $Fe^II-CO-Fe^II-H$. 该类型产物为动力学产物, 构型不稳定, 室温时异构化为 $Fe^II-H-Fe^II-CO$ (图 2)^[20]. 研究发现, 电化学条件下 $Fe^II-CO-Fe^II-H$ 催化 H^+ 还原制 H_2 的电位低于 $Fe^II-H-Fe^II-CO$ ^[21].

图 2 不对称取代化合物 $Fe_2(SR)_2(CO)_4(P-P)$ 和酸(H^+)反应的构型变化示意图

Figure 2 Protonation of the unsymmetrically substituted $Fe_2(SR)_2(CO)_4$ (P-P) compounds in which P-P is chelating diphosphine ligand

合成具有“旋转”构型的 $Fe^I-CO-Fe^I$ 化合物, 一直是模拟[FeFe]-氢化酶活性中心还原态结构的难点所在^[22]. 最近, 文献报道“旋转”构型的 $Fe^I-CO-Fe^I$ 化合物的合成可以通过增大空间位阻和不对称取代的策略初步实现^[23,24]. 例如, 化合物 $(CO)_3Fe(SCH_2CMe_2CH_2S)-Fe(dppv)(CO)$ ($dppv = cis-1,2-Ph_2PC_2H_2PPh_2$)^[23], 在桥头引入双甲基取代基, 结合在其中一个 Fe 上螯合的双齿膦配体, 可以分离得到 $Fe^I-CO-Fe^I$ (13%) 和 Fe^I-Fe^I-CO (87%) 两种异构体. 为了合成稳定构型的 $Fe^I-CO-Fe^I$ 化合物, 化学家们还探索将 Fe_2S_2 簇拓展为 Fe_2X_2 , 如 $Fe_2(SeR)_2(CO)_{6-x}L_x$ ^[25], $Fe_2(PR_2)_2(CO)_{6-x}L_x$ ^[26]等.

相比于 Fe_2Se_2 簇和 Fe_2P_2 簇, 文献关于 Fe_2N_2 簇类化合物的报道极少. 2007 年, Rauchfuss 课题组^[27]报道了以啉($N_2C_{12}H_8$, BC)为配体的 Fe_2N_2 簇 $Fe_2(BC)(CO)_6$, 研究了其 CO 配体的取代反应, 合成了对称取代结构的 Fe^I-Fe^I-CO 类化合物 $[Fe(CO)_2(PMe_3)]_2(BC)$. 迄今为止, 有关对其它 Fe_2N_2 簇进行非对称取代反应的研究还未见报道. 本文利用五元环偶氮化合物 4,4-二甲基-4,5-二氢-3H-吡咯为配体, 合成了 $Fe_2(N_2C_5H_{10})(CO)_6$ (化合物 1); 研究了单、双齿膦配体对其 CO 配体的取代反应, 合成了一系列膦配体衍生物 $Fe_2(N_2C_5H_{10})(CO)_{6-x}(PR_3)_x$. 特别重要的是, 1 和 dppbz 反应, 生成具有“旋转”构型的 $Fe^I-CO-Fe^I$ 羰基化合物 3b.

2 结果与讨论

2.1 化合物 $Fe_2(N_2C_5H_{10})(CO)_6$ 1 的合成及表征

如 Eq. 1 所示, 将溶解有 4,4-二甲基-4,5-二氢-3H-吡咯配体和 $Fe_3(CO)_{12}$ 的甲苯溶液, 在 N_2 保护条件下加热回流. 溶液颜色逐渐由墨绿色变为棕色, 利用傅利叶

红外光谱跟踪反应进程, 反应约 2 h 完成. 经减压蒸出溶剂, 柱层析(乙酸乙酯/石油醚=1/10)分离后, 得到橙红色固体产物 **1**, 分离产率 68%.

化合物的 **1** 的 ^1H NMR 显示为两组单峰, 化学位移分别位于 δ 3.41 (4H) 和 δ 1.32 (6H), 对应于 CH_2 和 CH_3 的核磁共振吸收峰. IR 谱图显示, **1** 在 $1900\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 范围内有三个 CO 共振吸收带 ν_{CO} : 2069, 2022, 1986 cm^{-1} . 与化合物 $\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{CO})_6$ 的 CO 吸收带 ($2073, 2032, 2003\text{ cm}^{-1}$)^[23] 相比, **1** 中 $\Delta\nu_{\text{CO}}$ 向低波数移动约 10 cm^{-1} , 表明该类型 $\text{Fe}_2(\text{NR})_2(\text{CO})_6$ 化合物的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ 中心的电子云密度略强于化合物 $\text{Fe}_2(\text{SCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{CO})_6$.

我们通过 X 射线单晶衍射分析确认了化合物 **1** 的结构, 如图 3 所示. N=N 双键打开呈 $(\text{N}-\text{N})^{2-}$ 阴离子形式, 分别与两个 Fe 配位, 形成蝶形的 Fe_2N_2 骨架结构. 其中 Fe—Fe 键长为 $2.510(2)\text{ \AA}$, 与 $\text{Fe}_2(\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6$ 中的 Fe—Fe 键长相等^[12a]. 值得注意的是, 由于 $\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10}^{2-}$ 配体还处于五元环结构中, 张力较大, 使得 N—Fe—N 的夹角(分别为 49° 和 43°) 远远小于 $\text{Fe}_2(\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6$ 中 S—Fe—S 的夹角 85.2° . 从红外光谱和晶体数据分析可知, 化合物 **1** 保持着 $\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{CO})_6$ 类化合物的蝶形结构, 且 $\text{Fe}(\text{I})\text{Fe}(\text{I})$ 中心有着相似电子云密度.

图 3 化合物 **1** 的晶体结构

Figure 3 Molecular structure (50% probability thermal ellipsoids) of compound **1**

2.2 单齿磷配体取代产物 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5(\text{PR}_3)$ **2a** 和 **2b** 的合成及表征

$\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{CO})_6$ 模型化合物中的 CO 配体, 可以被膦配体取代, 以提高 FeFe 中心的电子云密度. 我们初步探索了 PPh_3 和 PCy_3 与化合物 **1** 的 CO 取代反应. 如 Eq. 2 所示, 向溶有 **1** 的甲苯溶液中, 加入脱羰基试剂 Me_3NO

的乙腈溶液, 反应 20 min 后, 再加入 PPh_3 (或 PCy_3). 室温条件下搅拌 3 h, 反应基本完成. 产物 **2a** 和 **2b** 的分离产率分别为 81% 和 73%.

化合物 **2a** 和 **2b** 的 ^{31}P NMR 分别在 δ 67 和 δ 70 处呈现一个单峰; ^1H NMR 上与 N 相连的 CH_2 的化学位移与化合物 **1** 相比没有明显移动, 但呈现出宽峰. 化合物 **1** 中的 CO 配体被膦配体取代后, Fe 核的电子云密度增强, 金属中心对 CO 有更强的反馈作用, 表现为红外光谱上 CO 的共振吸收带向低波数移动. 如图 4 所示, **2a** 的红外光谱在 $2032, 1968, 1952, 1907\text{ cm}^{-1}$ 呈现四个 CO 吸收峰, $\Delta\nu_{\text{CO}}$ 向低波数移动了约 50 cm^{-1} . **2b** 的红外光谱轮廓和 **2a** 相似, 其 ν_{CO} 位置分别在 $2024, 1959, 1937, 1893\text{ cm}^{-1}$.

图 4 化合物 **1** (a), **2a** (b) 和 **2b** (c) 在 ν_{CO} 的红外光谱图

Figure 4 IR spectra of **1** (a), **2a** (b) and **2b** (c) in ν_{CO} region

化合物 **2a** 和 **2b** 的晶体结构如图 5 所示, 膦配体处于其中一个 Fe 的底部(basal position), 分子保持了 Fe_2N_2 蝶形结构. **2a** 和 **2b** 的 Fe—Fe 键长分别为 $2.5710(6)\text{ \AA}$ 和 $2.6017(6)\text{ \AA}$, 见表 1. 随着化合物 **1** 中的 CO 被单齿膦配体取代, Fe—Fe 键长增加. 膦配体的供电子能力越强, 其键长越长. 另外, N—Fe—N 的键角也有稍许改变, 变化范围在 $1^\circ\sim 2^\circ$ 之间. 由此可见, 对于这种单齿膦配体的不对称取代反应, 对分子的构型影响很小. 因此, 我们继续探索对化合物 **1** 进行双齿膦配体 P—P 的不对称取代反应.

图5 化合物 2a 和 2b 的晶体结构

Figure 5 Molecular structures (50% probability thermal ellipsoids) of compound **2a** and **2b**. For clarity, the phenyl groups, cyclohexyl groups and hydrogen atoms are omitted

表1 化合物 1, 2a, 2b, 3a 和 3b 的部分键长(Å)与键角(°)数据

Table 1 Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1**, **2a**, **2b**, **3a** and **3b**

	1	2a	2b	3a	3b
Fe(1)—Fe(2)	2.510(2)	2.5710(6)	2.6017(6)	2.558(1)	2.5881(6)
N(1)—N(2)	1.40(1)	1.398(2)	1.403(1)	1.404(5)	1.280(3)
Fe(1)—N(1)	1.893(8)	1.904(1)	1.911(1)	1.906(4)	1.894(3)
Fe(1)—N(2)	1.913(8)	1.920(1)	1.924(1)	1.934(4)	—
Fe(2)—N(1)	1.917(7)	1.909(1)	1.904(1)	1.919(4)	—
Fe(2)—N(2)	1.923(7)	1.919(1)	1.932(1)	1.937(4)	1.945(2)
N(1)—Fe(1)—Fe(2)	49.2(2)	47.69(5)	46.90(4)	48.23(12)	70.11(8)
N(2)—Fe(1)—Fe(2)	49.3(2)	47.94(4)	47.72(4)	48.69(11)	—
N(1)—Fe(2)—Fe(1)	48.4(2)	47.54(5)	47.12(4)	47.80(12)	—
N(2)—Fe(2)—Fe(1)	48.9(2)	47.98(4)	47.46(4)	48.58(12)	69.94(7)

2.3 双膦配体取代产物 $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppe})]$ **3a** 和 $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppbz})]$ **3b** 的合成及表征

我们发现, 当使用上述合成 **2a** 和 **2b** 的方法进行双

齿膦配体化合物的合成时, 产率较低. 用红外光谱监测反应, 发现有多种产物(或中间体)生成. 当采用光照方法进行羰基的取代反应时, 能以中等收率分离得到目标产物. 如图式 1 所示, 化合物 **1** 和双齿膦配体溶解于甲苯溶液中, 采用 365 nm 的 LED 灯在室温条件下光照反应溶液. 利用红外光谱跟踪反应进程, 反应历经 5 h 完成, 减压蒸出溶剂, 利用二氯甲烷/正己烷重结晶, 分别以 53% 和 46% 的分离产率得到化合物 **3a** 和 **3b**.

图式 1 化合物 3a 和 3b 的合成

Scheme 1 The synthesis of compounds **3a** and **3b**

化合物 **3a** 的 ^{31}P NMR 谱图呈现一个单峰, 化学位移位于 δ 95. **3b** 中的两个 P 虽处于不同的化学环境, 但两个 P 螯合在一个 Fe 上时, 会发生快速“旋转”, 交换位置, 从而在核磁共振谱上难以区分^[28]. 因此, **3b** 的 ^{31}P NMR 图也呈现单峰, 化学位移为 δ 93. 红外光谱上, **3a** 的羰基的伸缩振动 ν_{CO} 为 1984, 1940, 1925 和 1900 cm^{-1} ; **3b** 的 ν_{CO} 和 **3a** 相近, 吸收带位于 1990, 1947, 1919 和 1895 cm^{-1} ; 相比于单齿膦配体化合物 **2a** 和 **2b**, ν_{CO} 平均向低波数移动约 30 cm^{-1} , 如图 6.

图6 化合物 3a (a) 和 3b (b) 的红外光谱图

Figure 6 IR spectra of **3a** (a) and **3b** (b) in ν_{CO} region

我们利用 X 射线晶体衍射分别对化合物 **3a** 和 **3b** 进行了结构表征, 二者结构有很大的差异, 如图 7 所示. 化合物 **3a** 具有与 **1**, **2a** 和 **2b** 相似的 Fe_2N_2 蝶形结构. dppe 与 Fe(I)Fe(I) 中心桥联配位, 处于 Fe(I)Fe(I) 底部的顺式位置, 形成扭曲的 $(\text{Fe-P-C})_2$ 六元环, 与文献报道的 $\text{Fe}_2(\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppe})$ [29] 结构类似. **3a** 中 Fe-Fe 键长为 2.558(1) Å, 处于 **2a** 和 **2b** 的 Fe-Fe 键长之间, 其它的键长和键角数值与 **2a** 和 **2b** 相比稍有变化.

图 7 化合物 **3a** 和 **3b** 的晶体结构

Figure 7 Molecular structure (50% probability thermal ellipsoids) of compounds **3a** and **3b**. For clarity, the phenyl groups, cyclohexyl groups and hydrogen atoms are omitted

化合物 **3b** 与上述 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_{6-x}(\text{PR}_3)_x$ 类化合物的结构完全不同, 分子中 Fe_2N_2 蝶形结构打开, 成平面四边形. 更为有趣的是, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 单元上只有一个 CO 被取代, 且 dppbz 螯合 Fe 中心, 形成 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppv})$; 其中一个 CO 又与 Fe(I)Fe(I) 桥连, 呈现 Fe-CO-Fe 的“旋转”构型. 其中, Fe-Fe 键长为 2.5881(6) Å, 比 **3a** 中 Fe-Fe 键长 0.03 Å. 迄今为止, 文献只报道了两例具有“旋转”构型的 $\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{CO})_4(\text{P-P})$ 化合物 [23,24], Fe-Fe 键长分别为 2.662(2) Å 和 2.5434(4) Å; **3b** 的 Fe-Fe 键长介于二者之间. 桥连羰基的 C 原子到两个 Fe 原子之间距离不相等, Fe(1)-C(4) 为 2.063(3) Å 比 Fe(2)-C(4) 1.939(3) Å 长 0.12 Å. 另外, 两个 Fe 中心都呈扭曲的八

面体构型, P(1)-Fe(2)-Fe(1) 的键角为 151.35(3)°, C(4)-Fe(2)-P(2) 为 170.86(10)°; N(2)-Fe(2)-Fe(1) 的键角为 69.94(7)° 远远小于 N(2)-Fe(2)-P(1) 的 102.99(7)°. 平面 $\text{N(1)-Fe(1)-Fe(2)-N(2)}$ 并非完全垂直于平面 Fe(1)-C(4)-Fe(2) , 其二面角为 79.4(2)°. 尽管化合物 **3b** 不具有 Fe_2N_2 蝶形结构, 但存在 Fe-CO-Fe 结构单元, 能为探索合成 $[\text{FeFe}]$ 氢化酶活性中心结构提供新的途径和思路.

3 结论

化合物 **1** 具有与 $\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{CO})_6$ 相似的结构, 其中的 CO 配体可以被膦配体取代, 生成一系列有趣的 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x$ 衍生物. **1** 和双齿膦配体 dppe 反应时, 取代反应发生在两个 Fe 上, 生成对称取代产物 **3a**; 与刚性膦配体 dppbz 反应时, 取代反应发生在一个 Fe 上, 生成的化合物 **3b** 具有独特的 Fe-CO-Fe 的“旋转”构型, 可视为 $[\text{FeFe}]$ 氢化酶活性中心还原态的模型化合物. 我们后续的研究将探索这类化合物催化 H^+ 还原制 H_2 的性质, 并且通过改变配体的种类调节金属铁中心的氧化还原电位, 优化其催化性能.

4 实验部分

实验过程中所有的合成都在 N_2 氛围下, 采用标准的 Schlenk 操作方法. 配体 4,4-二甲基-4,5-二氢-3H-吡咯参照文献 [30] 合成. 如无特别说明, 其它化学药品和试剂均通过正常商业渠道购买.

4.1 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_6$ **1** 的合成

氮气氛围下, 向十二羰基三铁 (3.00 g, 6.0 mmol) 的甲苯 (100 mL) 溶液中, 加入 4,4-二甲基-4,5-二氢-3H-吡咯 (0.62 g, 6.3 mmol), 搅拌回流, 溶液由墨绿色逐渐变为深褐色. 利用红外光谱跟踪反应进程, 2 h 后停止反应. 减压蒸除溶剂, 正己烷溶解产物, 硅胶柱柱层析, 以石油醚为洗脱剂, 分离得到 1.54 g 橙色固体, 产率 68%. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 3.41 (4H, 2CH₂), 1.32 (6H, 2CH₃); FT-IR (CH_2Cl_2) ν_{CO} : 2069, 2022, 1986 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6$: C 34.96, H 2.67, N 7.41; found C 35.07, H 2.73, N 7.53.

4.2 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ **2a** 的合成

氮气氛围下, 向 **1** (0.38 g, 1 mmol) 的甲苯 (80 mL) 溶液中, 加入 0.075 g Me_3NO (1 mmol) 的乙腈 (15 mL) 溶液. 搅拌反应 15 min 后, 加入三苯基膦 (0.26 g, 1 mmol) 固体, 溶液由亮橙色变为深褐色. 室温下搅拌 3 h, 停止反应, 减压蒸出溶剂, 用二氯甲烷溶解, 硅藻土过滤. 浓缩滤液, 正己烷沉淀洗涤, 过滤干燥得 0.50 g 棕色固体. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.33~7.46 (15H, 3ArH), 2.91~3.03 (4H, 2CH₂), 0.90~1.48 (6H, 2CH₃); ^{31}P NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 67; FT-IR (CH_2Cl_2) ν_{CO} : 2055,

1981, 1956, 1904 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$: C 54.49, H 4.90, N 4.54; found C 54.61, H 4.63, N 4.64.

4.3 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5\text{PCy}_3$ **2b** 的合成

化合物 **2b** 的合成方法与 **2a** 相同. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 3.47 (4H, 2NCH_2), 1.38~2.02 (39H, 2CH_3 , PCy_3). ^{31}P NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 70. FT-IR (CH_2Cl_2 , ν_{CO}): 2031, 1968, 1950, 1906 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$: C 54.49, H 4.90, N 4.54; found C 54.61, H 4.63, N 4.64.

4.4 $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5(\mu\text{-dppe})]$ **3a** 的合成

将 0.38 g 化合物 **2** (1 mmol) 和 0.40 g 配体 dppe 溶于 80 mL 甲苯, 氮气条件下光照($\lambda=365$ nm)该反应体系. 用红外光谱跟踪反应进程, 约 5 h 后, 反应完成. 浓缩反应溶液, 加入正己烷沉淀, 过滤干燥得 0.38 g 棕黑色固体, 产率 53%. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.14~7.63 (20H, 4ArH), 3.21~3.45, 1.14~1.43 (4H, 2NCH_2), 2.28~2.49 (4H, 2PCH_2), 0.89 (6H, 2CH_3); ^{31}P NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 95. FT-IR (CH_2Cl_2 , ν_{CO}): 1984, 1940, 1925 和 1900 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$: C 58.36, H 4.76, N 3.89; found C 58.41, H 4.78, N 3.92.

4.5 $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppbz})]$ **3b** 的合成

化合物 **3b** 的合成方法与 **3a** 相同. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.22~7.60 (24H, 5ArH), 3.45~1.15 (4H, 2NCH_2), 0.47 (6H, 2CH_3); ^{31}P NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 93; FT-IR (CH_2Cl_2) ν_{CO} : 1990, 1947, 1919, 1895 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$: C 60.33, H 4.30, N 3.52; found C 60.43, H 4.42, N 3.57.

4.6 晶体结构的测定与解析

X 射线晶体结构分析在 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上收集数据, 采用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.0707$ Å). 所收集的数据通过经验吸收校正, 结构由直接法解出. 采用 SHELXTL-97 软件进行结构解析和精修. CCDC: 1494954 (**1**), 1494955 (**2a**), 1494956 (**2b**), 1494966 (**3a**) 和 1494957 (**3b**).

致谢

感谢孙頔博士在 X 射线单晶结构衍射测试和数据解析等方面提供的帮助和建议.

References

- [1] (a) Lubitz, W.; Reijerse, E.; van Gestel, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4331; (b) Ginovska-Pangovska, B.; Ho, M.-H.; Linehan, J. C.; Cheng, Y.; Dupuis, M.; Raugel, S.; Shaw, W. J. *Biochim. Biophys. Acta. Bioenerg.* **2014**, *1837*, 131; (c) Frey, M. *ChemBioChem* **2002**, *3*, 153; (d) Silakov, A.; Kamp, C.; Reijerse, E.; Happe, T.; Lubitz, W. *Biochemistry* **2009**, *48*, 7780; (e) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétillon, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1476; (f) Fontecilla-Camps, J. C.; Volbeda, A.; Cavazza, C.; Nicolet, Y. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4273.
- [2] (a) Siegbahn, P. E. M.; Tye, J. W.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414. (b) Berggren, G.; Adamska, A.; Lambert, C.; Simmons, T. R.; Esselborn, J.; Atta, M.; Gambarelli, S.; Mouesca, J.-M.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Happe, T.; Artero, V.; Fontecave, M. *Nature* **2013**, *499*, 66.
- [3] (a) Nicolet, Y.; Piras, C.; Legrand, P. C.; Hatchikian, E.; Fontecilla-Camps, J. C. *Structure* **1999**, *7*, 13. (b) Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Lemon, B. J.; Seefeldt, L. C. *Science* **1998**, *282*, 1853. (c) Pandey, A. S.; Harris, T. V.; Giles, L. J.; Peters, J. W.; Szilagyi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4533.
- [4] Adams, M. W. W. *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 15054.
- [5] Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152.
- [6] Knörzer, P.; Silakov, A.; Foster, C. E.; Armstrong, F. A.; Lubitz, W.; Happe, T. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 1489.
- [7] Simmons, T. R.; Berggren, G.; Bacchi, M.; Fontecave, M.; Artero, V. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 127.
- [8] Chernev, P.; Lambert, C.; Brünje, A.; Leidel, N.; Sigfridsson, K. G. V.; Kositzki, R.; Hsieh, C.-H.; Yao, S.; Schiwoon, R.; Driess, M.; Limberg, C.; Happe, T.; Haumann, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12164.
- [9] Tschierlei, S.; Ott, S.; Lomoth, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2340.
- [10] (a) Zhao, X.; Georgakaki, I. P.; Miller, M. L.; Yarbrough, J. C.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9710. (b) Song, L.-C.; Yang, Z.-Y.; Bian, H.-Z.; Liu, Y.; Wang, H.-T.; Liu, X.-F.; Hu, Q.-M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6126. (c) Song, L.-C.; Liu, X.-F.; Ming, J.-B.; Ge, J.-H.; Xie, Z.-J.; Hu, Q.-M. *Organometallics* **2010**, *29*, 610. (d) Song, L. C. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 21. (e) Gao, W. M.; Liu, J. H.; Akermark, B.; Sun, L. C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9169.
- [11] (a) Dong, W.; Wang, M.; Liu, X.; Jin, K.; Li, G.; Wang, F.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2006**, 305. (b) Wang, N.; Wang, M.; Zhang, T.; Li, P.; Liu, J.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2008**, 5800. (c) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétillon, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2; (d) Li, P.; Wang, M.; Chen, L.; Liu, J.; Zhao, Z.; Sun, L. *Dalton Trans.* **2009**, 1919. (e) Schwartz, L.; Eilers, G.; Eriksson, L.; Gogoll, A.; Lomoth, R.; Ott, S. *Chem. Commun.* **2006**, 520. (f) Eilers, G.; Schwartz, L.; Stein, M.; Zampella, G.; de Gioia, L.; Ott, S.; Lomoth, R. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7075.
- [12] (a) Lyon, E. J.; Georgakaki, I. P.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3178. (b) Schmidt, M.; Constances, S. M.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9736.
- [13] (a) Capon, J.-F.; El Hassnaoui, S.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2020. (b) Morvan, D.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Le Goff, A.; Marchivie, M.; Michaud, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Yaouanc, J.-J.; Pichon, R.; Kervarec, N. *Organometallics* **2007**, *26*, 2042. (c) Tye, J. W.; Lee, J.; Wang, H.-W.; Mejia-Rodriguez, R.; Reibenspies, J. H.; Hall, M. B.; Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5550.
- [14] (a) Schilter, D.; Camara, J. M.; Huynh, M. T.; Hammes-Schiffer, S.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Rev.* **2016**, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00180. (b) Rauchfuss, T. B. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2107. (c) Lubitz, W.; Ogata, H.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081. (d) Wang, N.; Wang, M.; Chen, L.; Sun, L. C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12059. (e) Wang, M.; Sun, L. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 551.
- [15] (a) Tard, C. D.; Pickett, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245. (b) McGlynn, S. E.; Mulder, D. W.; Shepard, E. M.; Broderick, J. B.; Peters, J. W. *Dalton Trans.* **2009**, 4274. (c) Gloaguen, F.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100. (d) De Lacey, A. L.; Fernández, V. M.; Rousset, M.; Cammack, R. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4304.
- [16] (a) Wu, L.-Z.; Chen, B.; Li, Z.-J.; Tung, C.-H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2177. (b) Wang, F.; Wang, W.-G.; Wang, H.-Y.; Si, G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 407. (c) Wang, F.; Liang, W.-J.; Wang, W.-G.; Chen, B.; Feng, K.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2306. (王锋, 梁文静, 王文光, 陈彬, 冯科, 张丽萍, 佟振合, 吴骊珠, 化学学报, **2012**, *70*, 2306).
- [17] Liu, T.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7008.
- [18] Justice, A. K.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6152.
- [19] (a) Wang, N.; Wang, M.; Wang, Y.; Zheng, D.; Han, H.; Ahlquist, M. S. G.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13688. (b) Mulder, D. W.; Ratzloff, M. W.; Shepard, E. M.; Byer, A. S.; Noone, S. M.; Peters, J. W.; Broderick, J. B.; King, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6921. (c) Camara, J. M.; Rauchfuss, T. B. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 26. (d) Camara, J. M.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8098.

- [20] (a) Barton, B. E.; Zampella, G.; Justice, A. K.; De Gioia, L.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3011. (b) Carroll, M. E.; Barton, B. E.; Rauchfuss, T. B.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1884.
- [21] Barton, B. E.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2261.
- [22] Tye, J. W.; Darensbourg, M. Y.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1552.
- [23] Wang, W.; Rauchfuss, T. B.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; De Gioia, L.; Zampella, G. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 15476.
- [24] Munery, S.; Capon, J.-F.; De Gioia, L.; Elleouet, C.; Greco, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Zampella, G. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 15458.
- [25] (a) Harb, M. K.; Apfel, U.-P.; Kübel, J.; Görls, H.; Felton, G. A. N.; Sakamoto, T.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L.; El-khateeb, M.; Weigand, W. *Organometallics* **2009**, 28, 6666. (b) Harb, M. K.; Niksch, T.; Windhager, J.; Görls, H.; Holze, R.; Lockett, L. T.; Okumura, N.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L.; El-khateeb, M.; Weigand, W. *Organometallics* **2009**, 28, 1039. (c) Harb, M. K.; Windhager, J.; Daraosheh, A.; Görls, H.; Lockett, L. T.; Okumura, N.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L.; El-Khateeb, M.; Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3414.
- [26] (a) Das, P.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K. W. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8203. (b) Zafarani, R.; Rauchfuss, T. B.; Fuller, A.; De Gioia, L.; Zampella, G. *Organometallics* **2013**, 32, 232. (c) Gimbert-Surinach, C.; Bhadbhade, M.; Colbran, S. B. *Organometallics* **2012**, 31, 3480.
- [27] Volkers, P.; Rauchfuss, T. B. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, 101, 1748.
- [28] (a) Carroll, M. E.; Chen, J.; Gray, D. E.; Lansing, J. C.; Rauchfuss, T. B.; Schilter, D.; Volkers, P. I.; Wilson, S. R. *Organometallics* **2014**, 33, 858. (b) Justice, A. K.; Zampella, G.; De Gioia, L.; Rauchfuss, T. B.; van der Vlugt, J. I.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1655.
- [29] Adam, F. I.; Hogarth, G.; Kabir, S. E.; Richards, I. C. *R. Chim.* **2008**, 11, 890.
- [30] van Loevezijn, A.; Venhorst, J.; Iwema Bakker, W. I.; de Korte, C. G.; de Looft, W.; Verhoog, S.; van Wees, J.-W.; van Hoeve, M.; van de Woestijne, R. P.; van der Neut, M. A. W.; Borst, A. J. M.; van Dongen, M. J. P.; de Bruin, N. M. W. J.; Keizer, H. G.; Kruse, C. G. *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 7030.

(Zhao, X.)