

# 羰基过渡金属异核原子簇 $(PPh_3)_2CuFe_2Co(CO)_8(\mu_3-S)$ 和 $(PPh_3)_3AuFe_2Co(CO)_7(\mu_3-S)$ 的合成与表征

殷元联 张新堂 焦凤英  
(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

祝英

(兰州大学分析测试中心, 兰州 730000)

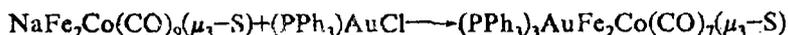
本文利用高压法制备  $HFe_2Co(CO)_9(\mu_3-S)$ , 作为原料, 经脱质子化作用, 再分别与  $(PPh_3)_2Cu(NO_3)$  和  $PPh_3AuCl$  反应, 将  $Ph_3Cu-$  或  $Ph_3Au-$  联接到原始簇合物的中心骨架上, 使簇核扩大, 得到了组成为  $(PPh_3)_2CuFe_2Co(CO)_8(\mu_3-S)$  和  $(PPh_3)_3AuFe_2Co(CO)_7(\mu_3-S)$  的化合物。文中对此两个新化合物进行了 IR, UV,  $^1H$  和  $^{31}P$  NMR, 元素分析、熔点测定等性质表征, 并对  $(PPh_3)_2CuFe_2Co(CO)_8(\mu_3-S)$  进行了单晶 X-射线衍射分析。两个化合物具有类似的中心骨架, 在  $Fe_2$  和  $Co$  原子三角形的上面和下面分别键联着  $Cu$  和  $S$ , 或  $Au$  和  $S$  原子, 构成了三角双锥结构。其中一个簇合物由二个三苯基膦和八个羰基配位, 另一个则由三个三苯基膦和七个羰基配位。

关键词: 异核原子簇 过渡金属羰基化合物 X 射线单晶分析

## 引 言

以羰基和其他有机基团为配体的过渡金属原子簇, 特别是多金属异核羰基原子簇的研究正处于发展中, 对于异核羰基原子簇的合成方法<sup>[1]</sup>, 成键规律<sup>[2]</sup>, 簇核的扩大与缩小<sup>[3,7]</sup>, 以及它们在均相或多相催化中, 作为催化剂前体的研究<sup>[4]</sup>, 都具有理论意义和潜在的实用价值。

含硫的铁原子簇在生物体系中是解蛋白电子转移反应的活性基团<sup>[5]</sup>的发现, 引起了合成化学和理论化学界的关注。硫元素在金属有机化学中, 是一个很重要的配体, 它能与许多过渡金属配位形成结构各异的单核、双核有机金属化合物, 或多核原子簇合物。本文用高压法<sup>[6]</sup>以 50% 的收率得到  $HFe_2Co(CO)_9(\mu_3-S)$ , 经脱质子化作用得到  $NaFe_2Co(CO)_9(\mu_3-S)$ , 它再与含负离子基团 (X) 的单核金属配合物反应, 脱去  $NaX$ , 使原子的类四面体的中心骨架扩大, 成为一个以三角双锥为核心的异核原子簇。反应方程式可表示如下:



## 合 成 方 法

### 一. $(PPh_3)_2CuFe_2Co(CO)_8(\mu_3-S)$ 的合成

1. 在 250 毫升的士兰瓦瓶中, 加入脱气并干燥的四氢呋喃 50 毫升,  $HFe_2Co(CO)_9(\mu_3-S)$  0.18 克 (0.39 mmol) 和过量的  $NaH$ , 搅拌 30 分钟, 加入无水乙醇 1 毫升,

本文于1989年7月31日收到。

国家自然科学基金会资助项目。

除去过量的 NaH, 然后加入  $(PPh_3)_2Cu(NO_3)_2$  0.28 克 (0.43mmol) 在室温下搅拌 9 小时, 除去溶剂, 用正己烷充分萃取, 得咖啡色溶液, 浓缩后, 在  $-20^\circ C$  下析出黑色和红色两种产物, 不溶于正己烷的剩余物用甲苯 / 正己烷 (1/5) 混合溶剂萃取, 于  $-20^\circ C$  结晶出紫黑色晶体,  $(PPh_3)_2CuFe_2Co(CO)_8(\mu_3-S)$ .

2. 在士兰克瓶中加入四氢呋喃 50 毫升,  $HFe_2Co(CO)_9(\mu_3-S)$  0.34 克 (0.75mmol) 和三乙胺 1 毫升, 搅拌 15 分钟, 再加入  $(PPh_3)_2Cu(NO_3)_2$  0.67 克 (1.0mmol) 在室温下反应 12 小时, 分离方法同上, 也可得  $(PPh_3)_2CuFe_2Co(CO)_8(\mu_3-S)$ .

## 二. $(PPh_3)_3AuFe_2Co(CO)_7(\mu_3-S)$ 的合成

1. 在一个 250 毫升的士兰克瓶中, 加入脱气并干燥的四氢呋喃 50 毫升,  $HFe_2Co(CO)_9(\mu_3-S)$  0.17 克 (0.37mmol) 和过量的 NaH, 搅拌 10 分钟后, 加入无水乙醇 1 毫升, 再在 5 分钟后加入  $PPh_3AuCl$  0.24 克 (0.48mmol), 室温下反应 10 小时, 减压除去四氢呋喃, 剩余物用二氯甲烷充分萃取, 浓缩, 经柱色谱分离, 用无水乙醚淋洗, 收集红棕色馏分, 去溶剂后, 残留物在二氯甲烷和正己烷混合溶剂中重结晶, 得紫黑色晶体  $(PPh_3)_3AuFe_2Co(CO)_7(\mu_3-S)$ .

2. 在士兰克瓶中加入四氢呋喃 50 毫升和三乙基胺 2 毫升, 搅拌 15 分钟, 再加入  $PPh_3AuCl$  0.25 克 (0.51mmol), 在室温下反应 14 小时, 分离方法同上, 也可得 A 法中的产物  $(PPh_3)_3AuFe_2Co(CO)_7(\mu_3-S)$ .

## 结构分析

选取晶粒大小为  $0.22 \times 0.30 \times 0.40 mm$  的样品, 在 CAD4 型四园单晶衍射仪上, 用经过石墨单晶单色化的  $CuK\alpha(1.542 \text{ \AA})$  X 射线, 收集结晶学数据, 并以  $\omega/2\theta$  扫描方式在  $1^\circ < 2\theta < 120^\circ$  范围内收集 6600 个独立衍射点, 其中  $I > 2\sigma$  的独立可观测的衍射点为 3297 个. 在收集衍射强度数据过程中, 设立了 3 个强度监测点, 每小时监测一次, 以监测仪器和晶体的稳定性.

化合物 (1) 晶胞参数:  $a = 12.1843$ ,  $b = 13.4225$ ,  $c = 13.4842$ ,  $F(000) = 972$ ,  $\alpha = 104.96$ ,  $\beta = 91.84$ ,  $\gamma = 93.54$ ,  $\mu(CuK\alpha) = 80.743 cm^{-1}$ ,  $Z = 2$ ,  $D = 1.587 g/cm^3$ ,  $V = 2123.8 \text{ \AA}^3$ ,  $M = 1014.9$ . 由晶胞参数可断定该晶体为三斜晶系, 衍射数据没有系统消光现象, 其空间群可能是  $P\bar{1}$  或  $P\bar{1}$ , 根据  $N(E)$  统计, 确定晶体为中心对称, 从而确定晶体属  $P\bar{1}$  空间群.

晶体衍射强度数据经 PL 因子校正, 各向异性校正, 还原为结构振幅. 结构振幅经 Wilson 统计得整体温度因子  $\beta = 3.494$ , 标度因子  $K = 0.547$ . 由结构振幅数据, 根据公式:  $|E_H|^2 = |F_H|^2 / \epsilon \Sigma f_j^2$ , 计算归一结构因子得  $|E| = 0.774$ ,  $|E|^2 - 1 = 0.973$ ,  $|E^2 - 1| = 2.204$ , 进一步确定晶体属中心对称的  $P\bar{1}$  空间群.

结构解析工作在 PDP-11/44 计算机上用 SDP 程序包进行. 由直接法所得的图形, 考虑键长、键角及使用的反应原料, 根据峰高, 确定了 1 个 Cu, 2 个 Fe, 1 个 Co, 2 个 P, 1 个 S 等 7 个较重的原子的座标参数, 用最小二乘法修正其  $R$  因子为  $R_1 = 0.33$ ,  $R_w = 0.41$ , 再进行差值傅里叶合成, 经几次循环, 确定全部 59 个非氢原子的坐标参数. 再用最小二乘法对 59 个非氢原子的坐标, 及各向同性热参数进行修正,  $R_1$  降至 0.24, 对 59 个非氢原子各向异性热参数加权修正 ( $\omega = 1.0$ ), 最终  $R_1 = 0.093$ ,  $R_w = 0.109$ , 这时差值傅里叶合成的最高峰强度为

0.58. 化合物 (1) 的键长数据列于表 1, 键角数据列于表 2, 而化合物的部分非氧原子座标及等效各向同性参数列于表 3.

一个晶胞单位中含有两个  $(PPh_3)_2CuFe_2Co(CO)_8(\mu_3-S)$  分子, 分子中  $CuFe_2CoS$  组成一个三角双锥结构. 在  $Fe_2Co$  三个金属原子组成的平面的上面和下面分别由  $Cu$  和  $S$  原子在三角双锥顶点键联着这三个金属原子. 在这个中心骨骼的周围, 有二个三苯基膦和八个羰基与它配位, 如图 1 所示.

表 1 簇合物(1)部分化学键键长(A)

Table 1 Selected Bond Lengths of Cluster (1) Å

bonds	lengths(Å)	bonds	lengths(Å)
Cu—Co	2.521(1)	Cu—Fe1	2.583(1)
Cu—Fe2	2.581(1)	Cu—P1	2.233(2)
Co—Fe1	2.598(2)	Co—Fe2	2.593(1)
Co—S	2.170(2)	Co—P1'	2.208(2)
Fe1—Fe2	2.624(2)	Fe1—S	2.191(2)
Fe2—S	2.191(2)	Co—C02	1.704(7)
Co—C05	1.731(7)	Fe1—C01	1.754(7)
Fe1—C04	1.784(7)	Fe1—C06	1.780(6)
Fe2—C03	1.739(8)	Fe2—C07	1.739(7)
Fe2—C08	1.696(7)	O02—C02	1.203(7)
O01—C01	1.158(8)	O04—C04	1.124(8)
O03—C03	1.166(8)	O06—C06	1.169(7)
O05—C05	1.186(8)	O08—C08	1.245(9)
O07—C07	1.143(8)		

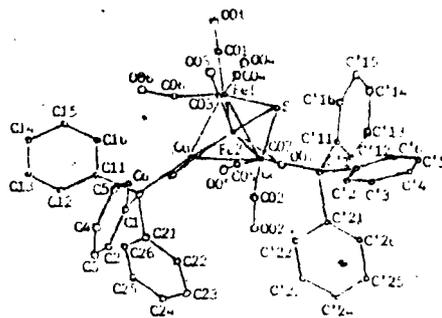


图 1 簇合物(1)的分子结构

Fig.1 Molecular structure of cluster (1)

表 2 簇合物(1)的化学键键角

table 2 Selected Bond Angles of Cluster (1)

bond angle	degree	bond angle	degree
Co—Cu—Fe1	61.19(4)	Co—Cu—Fe2	61.08(4)
Co—Cu—P1	140.18(7)	Fe1—Cu—Fe2	61.08(4)
Fe1—Cu—P1	148.97(7)	Fe2—Cu—P1	142.55(6)
Cu—Co—Fe1	60.58(5)	Cu—Co—Fe2	60.60(4)
Cu—Co—S	102.18(6)	Cu—Co—P1'	162.90(7)
Fe1—Co—Fe2	60.72(4)	Fe1—Co—S	53.81(6)
Fe1—Co—P1'	129.38(7)	Fe2—Co—S	53.88(5)
Fe2—Co—P1'	135.10(7)	S—Co—P1'	94.39(7)
Cu—Fe1—Co	58.23(4)	Cu—Fe1—Fe2	59.43(4)
Cu—Fe1—S	99.67(6)	Co—Fe1—Fe2	59.55(4)
Co—Fe1—S	53.08(5)	Fe2—Fe1—S	53.21(5)
Cu—Fe2—Co	58.31(4)	Cu—Fe2—Fe1	59.49(4)
Cu—Fe2—S	99.74(6)	Co—Fe2—Fe1	59.73(4)
Co—Fe2—S	53.16(5)	Fe1—Fe2—S	53.23(5)
Co—S—Fe1	73.11(6)	Co—S—Fe2	72.96(6)
Fe1—S—Fe2	73.56(6)		

表3 簇合物(1)的非氢原子座标和热参数

Table 3 Nonhydrogen Atomic Coordinate, Thermal Parameters and Standard Deviation for Cluster (1)

atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Cu	0.8163(2)	0.2690(2)	0.2705(2)	3.64(6)	C6'	0.303(2)	0.411(1)	0.095(2)	4.7(5)
Co	0.6346(2)	0.3005(2)	0.1934(2)	3.24(6)	C6	0.090(2)	-0.006(2)	0.841(2)	4.6(5)
Fe1	0.8166(2)	0.3688(2)	0.1304(2)	3.26(6)	C06	0.068(1)	0.702(1)	0.854(1)	3.7(4)
Fe2	0.7520(3)	0.4543(2)	0.3148(2)	3.79(7)	C07	0.349(2)	0.481(1)	0.611(2)	4.8(5)
S	0.6683(4)	0.4525(3)	0.1680(4)	3.7(1)	C08	0.181(1)	0.584(1)	0.590(2)	6.4(6)*
P1'	0.4668(4)	0.2783(3)	0.1208(4)	3.1(1)	C11	0.034(1)	0.183(1)	0.383(1)	3.2(4)
P1	0.8917(4)	0.1540(3)	0.3404(4)	3.2(1)	C11'	0.459(1)	0.252(1)	0.980(1)	3.4(4)
O01	0.049(1)	0.453(1)	0.894(1)	7.2(5)	C12'	0.420(2)	0.162(2)	0.920(2)	4.8(6)
O02	0.442(1)	0.725(1)	0.613(1)	6.3(4)	C12	0.099(2)	0.112(1)	0.415(2)	4.5(5)
O03	0.087(2)	0.371(1)	0.655(1)	8.5(5)	C13'	0.393(2)	0.149(2)	0.513(2)	6.5(7)
O04	0.214(2)	0.734(1)	0.087(1)	7.0(5)	C13	0.208(2)	0.136(2)	0.440(2)	5.8(6)
O05	0.299(1)	0.899(1)	0.923(1)	6.5(4)	C14	0.264(2)	0.231(2)	0.440(2)	5.1(6)
O06	0.983(1)	0.739(1)	0.862(1)	6.2(4)	C14'	0.441(2)	0.221(2)	0.768(2)	6.8(7)
O07	0.410(2)	0.437(1)	0.557(1)	8.7(6)	C15'	0.500(2)	0.687(2)	0.172(2)	5.9(6)
O08	0.138(2)	0.596(1)	0.510(1)	7.8(5)	C15	0.198(2)	0.301(2)	0.408(2)	5.4(6)
C1'	0.381(1)	0.386(1)	0.162(1)	3.1(4)	C16	0.087(2)	0.279(1)	0.383(2)	3.9(5)
C1	0.109(1)	0.978(1)	0.738(1)	3.6(4)	C16'	0.496(2)	0.673(2)	0.062(2)	4.9(5)
C01	0.101(2)	0.523(2)	0.882(2)	4.8(5)	C21	0.178(2)	0.855(1)	0.544(1)	4.4(5)
C2'	0.388(2)	0.441(1)	0.264(2)	4.1(5)	C21'	0.379(1)	0.171(1)	0.145(1)	3.4(4)
C2	0.120(2)	0.063(1)	0.689(2)	5.8(6)	C22'	0.429(2)	0.082(2)	0.156(2)	5.3(6)
C02	0.400(1)	0.177(1)	0.688(1)	3.7(4)	C22	0.293(2)	0.890(2)	0.561(2)	5.5(6)
C3	0.108(2)	0.163(2)	0.758(2)	7.2(7)	C23'	0.361(2)	-0.002(1)	0.167(2)	5.8(6)
C3'	0.322(2)	0.519(2)	0.303(2)	4.9(5)	C23	0.358(2)	0.888(2)	0.472(2)	8.8(7)
C03	0.150(2)	0.442(2)	0.670(2)	4.9(6)	C24'	0.250(2)	0.004(2)	0.173(2)	4.9(6)
C4	0.085(2)	0.177(2)	0.862(2)	8.1(8)	C24	0.300(2)	0.853(2)	0.374(2)	9.2(7)
C4'	0.237(2)	0.543(2)	0.239(2)	5.8(6)	C25	0.187(2)	0.824(2)	0.360(2)	6.3(6)
C04	0.203(2)	0.693(1)	0.004(2)	5.8(6)	C25'	0.202(2)	0.090(2)	0.163(2)	4.6(5)
C5'	0.235(2)	0.489(2)	0.137(2)	5.7(6)	C26'	0.271(2)	0.175(1)	0.151(2)	4.0(5)
C5	0.078(2)	0.095(2)	0.907(2)	7.1(7)	C26	0.127(2)	0.823(2)	0.446(1)	5.0(5)
C05	0.320(2)	0.816(2)	0.875(1)	4.0(5)					

\* empirical factor is not positive-definite for atom C08

## 结果和讨论

本文对簇合物(1)和(2)进行了 IR, UV, <sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR 谱, 元素分析及熔点测定等, 所得结果分别列于表 4-6.

表4 元素分析和熔点测定

Table 4 Elementary Analysis and Melting Point Determination

cluster	C%	H%	MP/DPC	colour
(1)	51.92(52.02)	3.73(2.96)	160	violet-black
(2)	52.71(52.97)	3.70(3.27)	136-141	violet-black

Note: Calculated values are given in parentheses.

表5 红外光谱特征吸收频率(KBr 压片), cm<sup>-1</sup>

Table 5 Characteristic Absorption Frequency of IR, K Br Pellet, (cm<sup>-1</sup>)

cluster	$\nu_{CO}$	$\nu_{NH}$	$\nu_{\mu-S, M-CO}$
(1)	2073, 2033, 1977, 1970, 1954, 1947, 1918, 1907, 1894	1480, 1432, 1091, 743, 692	593, 577, 559, 522, 512
(2)	2050, 2021, 1964, 1941, 1922, 1903	1432, 1092, 743, 692	601, 572, 519, 503

表6 紫外光谱(在乙醚中)和核磁共振谱(在  $\text{CDCl}_3$  中)Table 6 Spectrum of UV (in ether) and NMR (in  $\text{CDCl}_3$ )

cluster	wavelength(nm)	$^1\text{H}$ $\delta$ ppm	$^{31}\text{P}$ $\delta$ ppm
(1)	434,490,632	7.33-7.50	45, 74
(2)	330,530	7.36-7.55	39, 68

由红外光谱数据可以看出,二个簇合物所具有的羰基均处于端位,并可清楚地辨认位于苯环及  $\text{M}-\text{CO}$  的红外光谱的特征吸收。由  $^1\text{H}$  NMR 数据可以看出,氢的化学位移分别在 7.33-7.50 和 7.36-7.55ppm,相应地标志着苯环上的氢原子。从  $^{31}\text{P}$  NMR 数据可以看到,簇合物(1)的磷化学位移在 45 和 74ppm 处,标志为分别配位键联在 Co 和 Cu 原子的不同位置上。簇合物(2)的磷化学位移在 39 和 68ppm 处的峰,也表明了磷原子是键联在中心骨架上的二个不同位置上。

通过性质表征,可以认为簇合物(2)是簇合物(1)的类晶异质物,它的结构核心三角双锥骨架则是由  $\text{Fe}_2$ , Co, Au 和 S 原子组成, Au 和 S 原子分别在三角双锥的顶点,与平面上的  $\text{Fe}_2$  和 Co 三个原子键联,在中心骨架周围有三个三苯基膦和七个端位羰基与之配位。

簇合物(1)和(2)均为紫黑色固态结晶,在空气中适度稳定,可以溶解在极性溶剂中,而不溶于正己烷等非极性溶剂中。

本文对二个簇合物的合成方法进行了研究, A 法是在中性溶剂中进行,两种原料以脱除  $\text{NaNO}_3$  或  $\text{NaCl}$  的方式来合成异核金属原子簇,而 B 法是在碱性溶剂中以脱除  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{NO}_3$  或  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  的方式达到合成的目的。两种方法都得了满意的结果,分离出相同的簇合物。

## 结 论

四面体原子簇  $\text{NaFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3-\text{S})$  与三苯基配位的铜或金的硝酸盐及氯化物反应,脱去一分子钠盐(或铍盐),可得到三角双锥结构的簇合物。使原来的簇核扩大,而达到合成异核金属簇合物的目的。

## 参 考 文 献

- [1] Sappa, E., Tiripicchio, A., Braunstein, P., *Chem. Rev.*, 83, 203(1983).
- [2] Vahrenkamp, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 379(1987).
- [3] Braunstein, P., Jud, J.M., Dusausoy, Y., Fischer, J., *Organometallics*, 2, 180(1983).
- [4] Fakley, M. E., Head, R. A., *Applied Catal.*, 5, 3(1983).
- [5] Yolly, M. L., *Modern Inorganic Chemistry*, p.517, Graw-Hill M., (1984).
- [6] Marko, L., *J. Organomet. Chem.*, 213, 271(1981).
- [7] Bruel, M. I., *J. Organometallic Chemistry*, 257-258, pp.417(1983).

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRANSITION METAL CARBONYL HETERONUCLEAR CLUSTERS

$(\text{PPh}_3)_2\text{CuFe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$  and  $(\text{PPh}_3)_3\text{AuFe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$

Yin Yuanqi    Zhang Xintang    Jiao Fengying

(Lanzhou Institute of Chemical Physics Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Zhu Ying

(Analysis and Testing Center Lanzhou University, Lanzhou 730000)

$\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$  as a starting material was synthesized with a high-pressure method, it was deprotonated in the presence of base and the resultant anion reacted with  $(\text{PPh}_3)_2\text{CuNO}$  or  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  to produce  $(\text{PPh}_3)_2\text{CuFe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$  and  $(\text{PPh}_3)_3\text{AuFe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$  respectively in which  $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu-}$  or  $\text{PPh}_3\text{Au-}$  is bonded to a centric core of the starting cluster to form a larger cluster.

In this paper, these two compounds were characterized by IR, UV,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR, the elementary analysis and melting point were determined and the single crystal structure was carried out by XRD for  $(\text{PPh}_3)_2\text{CuFe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$ . Both clusters have a similar core structure, Cu (or Au) and S atoms bonded upon and under the  $\text{Fe}_2\text{-Co}$  atoms triangle plane respectively form a trigonal bipyramidal structure. One cluster is coordinated by two triphenylphosphine molecules and eight carbonyls and the other by three triphenylphosphine molecules and seven carbonyls.

**Keywords:** transition metal carbonyl compound    heteronuclear cluster    XRD characterization