

研究简报

NH₄CNS 与 Fe₃(CO)₁₂ 反应的研究

徐吉春 焦凤英 殷元骐

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

薛德胜 李发伸

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

关键词: 含硫羰基铁原子簇 亲核进攻 穆斯堡尔谱

Fe 的簇合物, 在温和的条件下 (常压, 低于 200℃), 可与各种不饱和分子生成各种有机功能团配位的簇合物。因此, 我们想用 Fe₃(CO)₁₂ 与 NH₄CNS 反应得到含 -SCN 的羰基铁簇合物。但实验中未得到这种化合物。不过, Fe₃(CO)₁₂ 与 NH₄CNS 的反应是一个新反应, 穆斯堡尔谱的研究也得到了新信息。因此, 我们认为报道研究结果仍然是十分有意义的。

实 验

一、合成反应: 将 1g (0.002mol) Fe₃(CO)₁₂ 和 0.25g (0.003mol) NH₄CNS 加入 250ml 无水无氧的甲醇中, 在 N₂ 气保护下加热搅拌, 维持温度 85℃, 40 分钟后溶液由亮绿色变为棕色。将反应液减压蒸干后用正己烷萃取, 硅胶柱色谱分离, 得黄色和紫色组分各一个。继续用 1:1 正己烷和 CH₂Cl₂ 混合液淋洗得紫红色的第三组分。

黄色组分量极微, 减压蒸发去溶剂后得紫色结晶。元素分析证明是 Fe₂(CO)₆S₂, Fe%33.0 (32.4), S%17.9 (18.7), C%21.2 (20.9)。紫色组分量多, 去溶剂后得紫黑色结晶 0.43g, 产率 45%, 该产物 114℃ 后分解。元素分析证明为 Fe₃(CO)₉S₂, C%22.53(22.74), S%13.87(13.3), Fe%34.9(35.0), 分子量 (饱和蒸汽压法测) 490 (484), IR 等数据与文献相符。第三组分不稳定, 干燥后得赤灰色粉末。IR 证明无羰基和有机物。元素分析 Fe%43.8, S%54.7, S:Fe=1.87, 显然该组分分解后可能以 FeS, FeS₂ 等形式出现。

二、穆斯堡尔谱的研究: 在室温下, 零场中以载在 Rh 上的 Co⁵⁷ 为放射源, 测定 Fe₃(CO)₉S₂ 的穆斯堡尔谱, 各项参数列于表 1。表中列入 Fe₃(CO)₁₂, 以便对比。

表 1 Fe₃(CO)₉S₂ 与 Fe₃(CO)₁₂ 的穆斯堡尔参数
Table 1 Mössbauer Parameters of Fe₃(CO)₉S₂ and Fe₃(CO)₁₂

compound	relative intensities	chemical isomer shift δ (mm/s)	quadrupole splitting ΔE (mm/s)	width at half-height r (mm/s)	note
Fe ₃ (CO) ₁₂		a* +0.05 b* +0.11	0.11 1.13	0.28 0.30	ref[1]
Fe ₃ (CO) ₉ S ₂	a* 0.228 b* 0.772	-0.018 -0.052	1.029 0.570	0.228 0.277	this work

(a*) refers to the unique iron and (b*) to the two equivalent iron atoms in figure 2. chemical isomer shifts relative to iron

本文于1990年10月28日收到。

国家自然科学基金会, 中国科学院福州物质结构研究所结构化学开放实验室, 上海有机化学研究所金属有机开放室, 兰州化学物理研究所 OSSO 国家实验室资助项目。

结果与讨论

一、由 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 和 NH_4CNS 反应合成 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}$ 含硫羰基铁原子簇化物，是一个新型的脱硫反应。产率高于文献诸法。Hieber 和 Gruber^[2] 用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 Na_2SO_3 反应，在 1958 年首先合成了 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ ，但产率很少。过后，King^[3] 由 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 回流也得到 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ ，产率只有 10%。另有 Bard 等^[4] 使用 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{S}(\text{C}_6\text{Me}_5)_2$ 的反应，产率 7.5%……并且，所用有机硫化物的来源受到限制，难以作进一步的研究。而 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 和 NH_4CNS 反应制 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ ，原料易得，产率高。有条件进行穆斯堡尔谱的研究。

二、在 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 的存在下，一些多硫或含硫化合物经历一个裂解反应^[5]。这正如氰化物对多硫化物进行亲核进攻的反应一样： $\text{S}_n^{2-} + \text{CN}^- \rightarrow \text{S}_{n-1}^{2-} + \text{SCN}^-$

在这个反应中生成颇为稳定的硫氰化物。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 与硫化物反应生成 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ 时，如果 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 被看作亲核试剂，那么，与硫氰化物类似的便是 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ 。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 上的未共享电子对进攻硫化物的链，使其断裂，羰基铁失去 CO 而并入硫。说明 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 是一个比氰化物更强的亲核进攻剂。这正是该反应的机理。

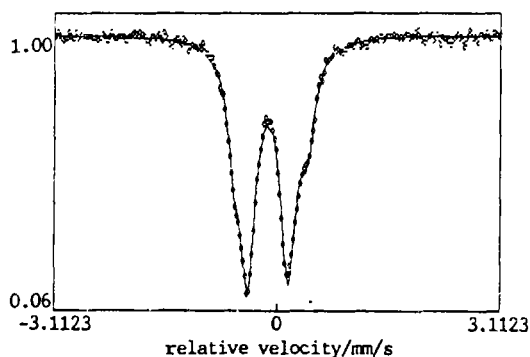


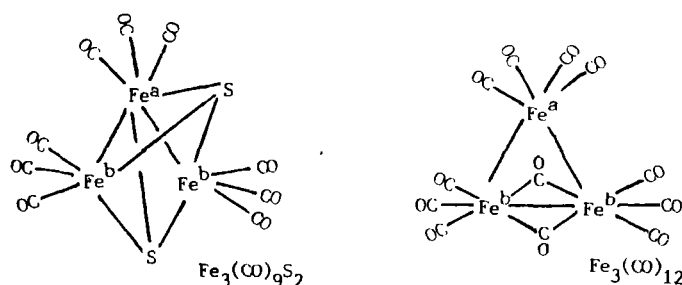
图 1 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ 和穆斯堡尔谱

Fig.1 Mössbauer spectra of $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$

三、本文给出了有关 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ 的穆斯堡尔谱，见表 1 和图 1。结果表明 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ 中 Fe 原子存在于两种类型的局域环境。四极劈裂双线 b 的相对强度约为双线 a 的两倍。设两个晶位的 Fe 原子有相同的无反冲因子，则 b 种 Fe 原子的数量约为 a 种 Fe 原子数量的两倍。这和该化合物中有两个六配位的 Fe 和一个七配位的 Fe 的结构是一致的。

配位化合物的化学位移体现 Fe 原子与配体的电子授受总效应。由于 $\sigma_{\text{L} \rightarrow \text{M}}$ 的给予作用，配体提供电子给金属的杂化轨道，使 Fe 原子核处 s 电子密度增加，而 $\pi_{\text{M} \rightarrow \text{L}}$ 接受作用则把金属原子的 d 电子反馈给配体，使 d 电子密度降低，其屏蔽效应减小。这也将使 Fe 原子核处 s 电子密度增加。这些效应均使化学位移减小^[6]。表 1 指出， $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 的同质异能移为正值，生成 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ 后，Fe 原子核处的 s 电子密度增加，同质异能移减小而变为负值。这些结果与反应机理完全一致。

再从四极劈裂 ΔE 来看，由 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 生成 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ 时，a 种 Fe 原子的 ΔE 由 0.11 变成了 1.029 mm/s，说明 a 种 Fe 原子不对称程度增大。从图 2 可看出，a 种 Fe 原子由六配位变成了七配位。b 种 Fe 原子的 ΔE 由 1.13 减小到 0.570，说明 b 种 Fe 原子不对称程度减小，所以，两个对等的 b 种 Fe 原子由七配位变成了六配位。四极劈裂的变化与结构变化也是一致的。

图2 Fe₃(CO)₉S₂ 和 Fe₃(CO)₁₂ 的结构Fig.2 Structure of Fe₃(CO)₉S₂ and Fe₃(CO)₁₂

参 考 文 献

- [1] Greatrex, R., Greenwood, N. N., Rhee, I., Ryang, M., Tsutsumi, S., *Chem. Comm.*, 1193(1970).
- [2] Aieber, W., Gruber, J., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **296**, 91(1958).
- [3] King, R.B., *Inorg. Chem.*, **2**(2), 327(1963).
- [4] Bard, J., Cowley, A.H. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1303(1985).
- [5] Krause, A., Ruggles, R., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, p.555-558(1958).
- [6] Bancroft, G.M., *Mossbauer Spectroscopy*. Mc-Graw-Hill London, p. 93, (1973).

REACTION OF NH₄CNS WITH Fe₃(CO)₁₂

Xu Jichun Jiao Fengying Yin Yuanqi

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

Xue Desheng Li Fashen

(Department of Physics Lanzhou University, Lanzhou 730000)

In this paper, mechanism of the reaction of Fe₃(CO)₁₂ with NH₄CNS has been studied. Characterization of Fe₃(CO)₉S₂ were performed by means of Mössbauer spectrometer. The Nucleophilic attack is discussed. A close relationship of the quadrupole splitting change to structure of Fe₃(CO)₉S₂ and Fe₃(CO)₁₂ is proposed.

Keywords: sulfido iron carbonyl cluster nucleophilic attack Mössbauer spectra