

混合金属簇 $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$ 和 $(\text{PPh}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{NO})\text{S}$ 的合成与表征

焦凤英 殷元骥

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

Braunstein, P., Rose, J.

(法国路易斯巴斯德大学配位化学实验室, 斯特勒斯堡 67070)

关键词: 异核簇 过渡金属羰基化合物

对于羰基混合金属簇的合成, 利用配体的交换反应, 制备含有不同配体的羰基混合金属簇。配体取代后的羰基金属簇的性质发生了变化, 如可逆氧化还原性质^[1], 催化活性与选择性^[2]等。由于过渡金属原子的性质各不相同, 配位取代反应也有很大差异, 所以研究配体取代反应, 制备含有不同配体的羰基过渡金属簇成为金属簇化学的重要组成部分。

本文合成并表征了由 $\text{HCo}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ ^[3]和 $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{NO})\text{S}$ ^[4]分别与二苯基乙炔和三苯基膦反应得到的二个新簇合物, $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$ 和 $(\text{PPh}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{NO})\text{S}$ 。

实验部分

合成采用士兰克瓶在氮气保护下进行, 所使用溶剂在使用前要干燥和在氮气气氛下回流蒸出。

一. $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$ 的合成

$\text{NEt}_4[\text{RuCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ 与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 在THF中50℃, 反应5小时, 以90%收率得到 $\text{NEt}_4[\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}]$, 它在丙酮中与 HBF_4 反应以66.6%的收率得到 $\text{HCo}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 。

0.1687g(0.2743mmol) $\text{HCo}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 溶解在50ml正己烷中, 在搅拌下将0.0969g(0.5436mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ 加入到上面的溶液中, 温度升至85℃, 红外光谱检测反应进行情况, 8小时反应完成, 经分步结晶, 分离得到0.1369g $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$, 紫黑色结晶固体, 产率56.24%, m.p.190–193℃, $\text{C}_{37}\text{Co}_3\text{HO}_9\text{Ru}$ (计算值: C, 50.08; H, 2.39; 实测值: C, 50.60; H, 2.47), $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 347(sh) 447, 510(sh)nm. $\nu_{\text{max}}(n\text{-C}_6\text{H}_{14})$ 2078, 2050, 2040, 2020, 2000, 1988, 1875, 1855 cm^{-1} , $\nu_{\text{max}}(\text{KBr压片})$, 2066, 2020, 1995(sh), 1975, 1867,

本文于1991年6月4日收到。

国家自然科学基金委, 上海有机所金属有机开放室, 福建物构所
结构化学开放室, 兰州化物所 OSSO 开放室基金资助项目。

1827, 1483, 1437, 772, 765(sh), 750, 708, 694, 612, 590, 570(sh), 545(sh), 532, 510, 484, 473(sh), 456cm^{-1} , $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 6.495–7.094ppm.

二. $(\text{PPh}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{NO})\text{S}$ 的合成

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在高压釜中, 充 CO 压力至 10MPa, 温度升至 150°C , 反应 3 小时, 经酸化后得到 $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{S}$, 在甲醇中, 在 NaOH 和水的介质中与 NaNO_2 反应, 以 50.40% 收率得到 $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{NO})\text{S}$.

0.2074g(0.4278mmol) $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{NO})\text{S}$ 溶解在 50ml 正己烷中, 在搅拌下将 0.1143g(0.6413mmol) 三苯基膦加入到上面的溶液中, 反应在室温下进行 5 小时完成, 母液经分步结晶得到 0.1897g 黑色结晶 $(\text{PPh}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{NO})\text{S}$, 收率 61.67%, m.p. $124\text{--}126^\circ\text{C}$, $\text{C}_{25}\text{CoFe}_2\text{NO}_8\text{PS}$ (计算值: C, 41.76; H, 2.10; N, 1.95. 实测值: C, 42.10; H, 2.20; N, 2.14). $\lambda_{\text{max}}(\text{Et}_2\text{O})$: 284, 335nm. $\nu_{\text{max}}(n\text{-C}_6\text{H}_{14})$: 2076, 2044, 2028, 1988, 1968, 1884, 1776, 1746cm^{-1} . $\nu_{\text{max}}(\text{KBr 压片})$: 2080, 2047, 2014, 1990, 1980(sh), 1874, 1773, 1738, 1435, 1390, 1095, 746, 708, 696, 610, 600(sh), 570, 530, 512, 490(sh). $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$: 7.35–7.39ppm. $\delta_{\text{P}}(\text{CDCl}_3)$: 22.20ppm.

结果与讨论

在正己烷中, $\text{HCo}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 与二分子二苯基乙炔反应, 簇上的三个羰基被取代, 以好的

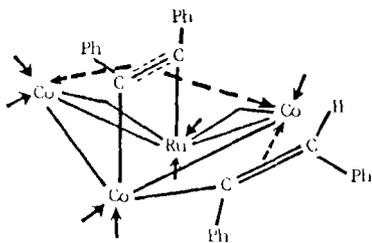
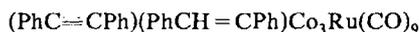


图 1 $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$ 的分子结构

Fig. Molecule structure of



收率生成一个由二个二苯基乙炔配位的四核钴钌簇, $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$, 紫黑色的结晶固体, 在室温下, 空气中适度稳定, 本文对该化合物进行了性质表征, 认为分子结构类似于它的同系物, $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Fe}(\text{CO})_9$ ^[5], 分子结构如图 1 所示。簇合物的正己烷溶液的红外光谱波数为 $1875, 1855\text{cm}^{-1}$ 的羰基峰, 标志着桥羰基·烯炔构型中的氢质子的化学位移值与苯环上的氢质子在大致相同的位置。

本文所得到的 $(\text{PPh}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{NO})\text{S}$ 铁钴三核羰基簇, 由性质表征结果判断, 在原始物 Fe_2CoS 三角锥骨架的周围, 有一个三苯基膦, 七个羰基和一个亚硝基与三个金属原子配位。该化合物有顺磁性, 说明 NO 是端位键联在铁原子上。由铁钴羰基混合金属簇的膦取代化学研究, 认为膦的取代反应发生在钴原子上^[6]。该化合物的正己烷溶液的羰基区红外光谱 1884cm^{-1} 标志着桥羰基的吸收位置。1776, 1746cm^{-1} 标志着 NO 的红外吸收。³¹P NMR 和 KBr 压片红外光谱都证实了三苯基膦的存在。

参 考 文 献

- [1] Braunstein, P., Rose, J., *J. Organomet. Chem.*, **252**, C101 (1983).
[2] 解文娟、焦凤英、杨素坤、殷元骥、李达刚, 催化学报, **6**(2), 172 (1985).
[3] Fakley, M. E., Head, R.A., *Applied Catal.*, **5**, 3 (1983).
[4] Marko, L., *J. Organomet. Chem.*, **213**, 217 (1981).
[5] Aimes, Dsella D., Milone, L., Manotti-Lanfredi, A.M., Tiripicchio CUCHEM Conference Venice (Italy), September (1981).
[6] Bantel, H., Bernhardt, W., Powell, Anne K., Vahrenkamp, H., *Chem. Ber.*, **121**(7), 1247-56 (1988).

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE MIXED METAL
CLUSTERS OF $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$
AND $(\text{PPh}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{NO})\text{S}$**

Jiao Fengying Yin Yuanqi

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Braunstein Pierre Rose Jacky

(Laboratoire de Chimie de Coordination U.A. n°16 du C.N.R.S. Université Louis-Pasteur, 67070
Strasbourg Cedex France)

$\text{HCo}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ and $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{NO})\text{S}$ reacted with diphenylacetylene and triphenylphosphine in hexane to give $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PhCH}=\text{CPh})\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_9$ and $(\text{PPh}_3)\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{NO})\text{S}$ respectively in high yield. In this paper, these two compounds were characterized by IR, UV, ^1H , ^{31}P NMR, the elemental analysis and melting point were determined. The structures and coordinations of both clusters have been described.

Keywords: heteronuclear cluster transition metal carbonyl compound