

研究简报

含异硫氰酸苯酯裂解碎片的铁硫羰合簇 取代衍生物的合成与表征

陆庆玮 王 一兵 吴宝山 索全伶* 刘莲云 支继武

(内蒙古工业大学化学工程系, 呼和浩特 010062)

刘树堂 胡 襄

(内蒙古大学化学系, 呼和浩特 010021)

关键词: 裂解碎片 三核铁簇 合成

近年来, 金属羰基化合物与异硫氰酸苯酯 PhNCS 反应曾有过报道^[1-3], 但反应条件各异, 多半得到一取代产物。本文用 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 与 PhNCS 在温和条件下缓慢反应, 除了得到一取代产物外, 还得到一个新的二取代产物。通过元素分析、IR、MS、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 X-ray 四园衍射表征, 确定它们的化学式为 $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CNPh})(\mu_3\text{-S})_2$ (I) 和 $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{CNPh})_2(\mu_3\text{-S})_2$ (II)。

实 验 部 分

合成采用 Schlenk 技术在氮气保护下进行, 所使用溶剂经过脱气脱水处理。

一. 簇合物的合成

0.5 g (1.0 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 和 1.1 g (8.2 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ 溶解在 30 ml 四氢呋喃中, 室温下反应 70 小时, 真空除去溶剂, 得暗红色粘稠物。用石油醚浸取, 滤液用 40×1.5 cm 硅胶层析柱分离。用石油醚/ CH_2Cl_2 (20:1) 混合溶剂淋洗下一暗红色带, 经浓缩冷却结晶, 再用正己烷重结晶, 得到 60 mg (产率 11%) 黑红色晶体 I。m.p. 74–75°C, 元素分析(%) 实验值: C 32.46, H 0.81, N 2.54; 理论值: C 32.24, H 0.90, N 2.51。 $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$ ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) 2073.4 m, 2033.8 vs, 2013.6 m (sh), 1968.2 w。EIMS, m/Z (fragments, %): 558 (M^+ , 0.4), 530 ($\text{M}-\text{CO}$, 1.6), 502 ($\text{M}-2\text{CO}$, 3.5), 446 ($\text{M}-4\text{CO}$, 2.3), 418 ($\text{M}-5\text{CO}$, 2.2), 390 ($\text{M}-6\text{CO}$, 6.7), 362 ($\text{M}-7\text{CO}$, 4.5), 334 ($\text{Fe}_3\text{S}_2\text{CNC}_6\text{H}_5$, 12.4), 231 (Fe_3S_2 , 17.4), 167 (Fe_3 , 2.6), 103 (CNC_6H_5 , 100), 76 (C_6H_4 , 100)。 ^1H NMR (ppm): 7.52 (br, 5H, C_6H_5), ^{13}C NMR (ppm): 127.16–131.04 (C_6H_5), 161 (NC), 206.23–213.54 (CO)。用石油醚/ CH_2Cl_2 (4:1) 混合溶剂淋洗下一暗色带, 经浓缩冷却结晶, 得到 30 mg (产率 5%) 红色粘稠物 II。元素分析(%) 实验值: C 40.51, H 1.

* 收稿日期: 1995-05-15。

内蒙古自然科学基金和兰州化物所 OSSO 开放室基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 陆庆玮, 女, 59 岁, 教授。研究方向为金属羰基簇合物的合成和表征。

50, N 4. 13; 理论值: C 39. 97, H 1. 58, N 4. 42。 ν_{CO} (cm^{-1}) 2060. 8 m, 2049. 3 m (sh), 2022. 2 vs, 1991. 4 m (sh), 1966. 3 w。 EIMS, m/Z (fragments, %): 578 (M-2CO, 0. 1), 530 ($\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_7\text{CNC}_6\text{H}_5$, 0. 3), 522 (M-4CO, 0. 1), 502 ($\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_6\text{CNC}_6\text{H}_5$, 0. 8), 391 ($\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5$, 1. 6), 335 ($\text{Fe}_3\text{S}_2\text{CNC}_6\text{H}_5$, 3. 9), 232 (Fe_3S_2 , 7. 2), 168 (Fe_3 , 5. 9), 103 (CNC_6H_5 , 100), 76 (C_6H_4 , 100)。 ^1H NMR (ppm): 7. 51 (br, 5H, C_6H_5); ^{13}C NMR (ppm): 126. 79-130. 66 (C_6H_5), 162. 93-165. 60 (NC), 207. 13-216. 66 (CO)。

结 果 与 讨 论

如图1所示, 簇合物 I 的分子结构中含有一个 Fe_3S_2 畸变四方锥骨架。配体 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$) 配位于基底的 Fe (3) 原子上, 这与 Raubenheimer 用光照法合成的配位于锥顶 Fe (1) 原子上的分子结构不同^[3]。

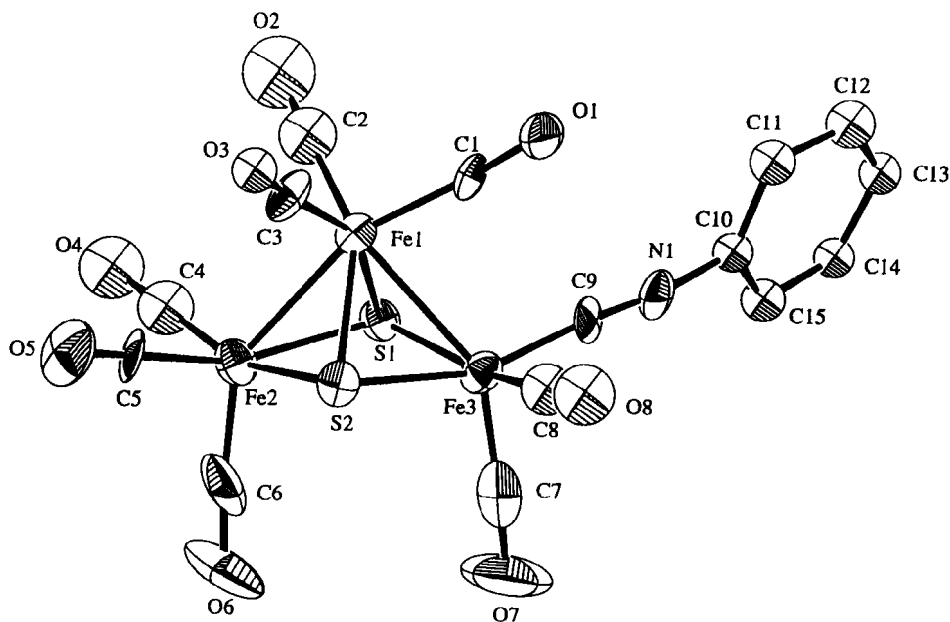


图1 簇合物 I 的分子结构

Fig. 1 Molecule structure of cluster I

由 IR 光谱数据可知, 簇合物 I、II 在 $1900\sim 2090\text{ cm}^{-1}$ 范围内只出现端基配位 CO 伸缩振动吸收峰, 没有发现边桥或面桥基 CO 配体的特征吸收峰, 这与文献报道的一取代 $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}(\mu_3-\text{S})_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{NCMe}$) 和二取代 $\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{L}_2(\mu_3-\text{S})_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{NCMe}, \text{N}_2\text{H}_8\text{C}_{12}$) 产物的红外光谱数据类似^[5]。

由 MS 谱数据可知, 簇合物 I 的分子离子峰 ($m/Z = 558$) 与分子量计算值一致。它失去 1-2 个和 4-8 个 CO 的碎片峰也分别被检出。同时, m/Z 值分别为 231 (Fe_3S_2), 167 (Fe_3) 和 103 (CNC_6H_5) 的碎片峰也被检测到, 说明簇合物 I 的分子式是正确的。簇合物 II 的分子离子峰虽然没有检测到, 但其失去 2 个、4 个 CO 及失去 CNC_6H_5 的裂解碎片峰在质谱图中出现。质谱图

中还出现了 m/Z 值分别为 232(Fe_3S_2)、168(Fe_3)、103(CNC_6H_5) 的碎片峰, 由此推测 II 是一个含有两个 CNC_6H_5 配体的二取代衍生物。

从 ^1H NMR 谱数据可以看出, I 和 II 在化学位移 $\delta = 7.5$ 处均出现苯环质子的特征信号, 说明这两个簇合物中都有苯环存在。 ^{13}C NMR 谱表明, $\delta = 127.16\text{--}131.04$ ppm 范围内出现的多重峰是由 I 中苯环的 ^{13}C 化学位移引起的, 配体 CO 的三个核磁信号出现在 $\delta = 206.23\text{--}213.54$ ppm 范围内, 这与文献^[3]中报道的端铁一取代衍生物 $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CNPh})(\mu_3\text{-S})_2$ 的 ^{13}C CO 化学位移值一致。簇合物 II 中, 苯环的 ^{13}C 化学位移出现在 $\delta = 126.79\text{--}130.66$ ppm 范围内。与 I 相比, 信号明显增多, 说明 II 中不止一种苯环, 也就是说簇合物 II 中确实存在两种配位方式不同配体 CNC_6H_5 。在 $\delta = 207.13\text{--}214.66$ ppm 范围内, CO 的 ^{13}C 核磁信号增至 5 个, 间接证明 II 中含有两个 CNC_6H_5 配体, 使簇骨架上配位 CO 的化学环境更复杂, 从而引起 CO 的 ^{13}C 核磁信号增多。

从以上分析可知, 簇合物 I 和 II 的化学式应分别为 $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CNC}_6\text{H}_5)(\mu_3\text{-S})_2$ 和 $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-S})_2$ 。

参 考 文 献

- [1] Ashton, H. C., Manning, A. R., *Inorg. Chem. Acta*, **71**, 163 (1983).
- [2] Adams, R. D., Dawoodi, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6510 (1981).
- [3] Raubenheimer, H. G., Linfood, L. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2795 (1991).
- [4] King, R. B., *Organometallic Syntheses*, Academic Press, **1**, 95 (1965).
- [5] Chaudhuri, M. K., *J. Organomet. Chem.*, **91**, 81 (1975).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON CARBONYL CLUSTERS WITH PHENYLISOCYANIDO AND THIO LIGANDS FROM CLEAVING OF THE PHENYLISOTHIOCYANATE

Lu Qingwei Wang Yibing Wu Baoshan Suo Quanling Liu Lianyun Zhi Jiwei
(Department of Chemical Engineering, Inner Mongolia Polytechnic University, Huhehaote 010062)

Liu Shutang Hu Xiang

(Department of Chemistry, Inner Mongolia University, Huhehaote 010021)

New mono- and di-substituted derivatives of $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ were synthesized by reaction of $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ at room temperature. Their structure were characterized by means of IR (ν_{CO}), MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elemental analysis and X-ray four cycle diffractometer. The results showed that the formulas of the cluster compounds are $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CNC}_6\text{H}_5)(\mu_3\text{-S})_2$ and $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2(\mu_3\text{-S})_2$ respectively.

Keywords: synthesis cleaving fragment trinuclear iron