

(15) 77-82

含硫杂核原子簇  $\text{Cp}^* \text{WFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$ 和  $(\text{Cp}^* \text{W})_2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$  的合成及结构研究

徐峰 孙文华 杨世琰 殷元骥

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

吴翎金

(中国科学院福州物质结构研究所, 福州 350002)

0641.4

本文利用过渡金属的亲硫性, 通过  $\text{Cp}^* \text{-W}(\text{CO})_5\text{Cl}$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ) 与  $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_5(\mu_3\text{-S})$  反应, 得到四种含硫异核金属羰基原子簇化合物  $\text{Cp}^* \text{WFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_5, \text{I-a}$ ;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3, \text{I-a}$ ),  $(\text{Cp}^* \text{W})_2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_5, \text{I-b}$ ;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3, \text{I-b}$ ). 对合成的簇合物进行了 IR,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR, C/H 及金属分析, 并对 I-a 进行了 X-射线单晶结构分析。

关键词: 杂核原子簇 羰基 四面体结构 硫基

## 0 前言

含硫过渡金属簇合物往往具有独特的结构或化学性能<sup>[1]</sup>, 近年来, 又有将此类簇合物用于均相或模拟多相催化过程的报道<sup>[2,3]</sup>, 使这一领域研究更加活跃。尤其是 Vahrenkamp 研究小组等<sup>[4]</sup>报道了含硫手征性骨架簇合物之后, 具有手征性骨架的含硫簇合物倍受化学家关注。但 Vahrenkamp 方法须使用有机砷试剂, 且过程复杂。本文报道了我们利用过渡金属亲硫性, 通过较为简便的方法合成了四种含硫杂金属羰基原子簇。对合成的原子簇进行了 IR,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR, C/H 及金属分析, 并对 I-a 进行了 X-射线单晶结构研究, 探讨了有关反应机理。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器、溶剂和原料

Carlo-Erba 1106 型元素分析仪; Nicolet FT-IR 10DX 红外光谱仪 (KBr 压片); Bruker AM-400 NMR 超导仪 ( $\text{CDCl}_3$  溶剂, TMS 内标); 金属分析采用 ICP-AES 法。

所有操作都在高纯氮保护下完成, 溶剂用金属钠和二苯甲酮回流变蓝后蒸出待用。

- \* 收稿日期: 1996-04-25。 收修改稿日期: 1996-10-21。
- \* “不对称合成联合实验室”(中国科学院成都有机所, 香港理工学院、国庆化学股份有限公司) 资助课题。
- \* 通讯联系人。
- \* 第一作者: 徐峰, 男, 27岁, 博士生; 研究方向: 过渡金属有机化学。

$\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})^{[5]}$  和  $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}^{[6]}$  分别依文献合成, 柱层析在 200-300 目中性层析氧化铝柱上进行。

### 1.2 合成

在高纯氮保护下, 向反应瓶内加 1.90 g (0.0051 mol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  和 2.5 g (0.0053 mol)  $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ , 然后加入 THF 80 ml, 升温回流 8 h。反应完成后, 氮气保护下反应液降至室温, 减压抽除大部分溶剂, 并将剩余物担载在适量的层析氧化铝上, 柱层析分离。石油醚淋洗, 得少量紫色组份  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-W}(\text{CO})_3]_2$  (0.15 g 左右); 再用石油醚/THF (4/1) 淋洗, 得黑色组份 I-a  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeCoW}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$  (0.96 g, 31%); 然后用石油醚/THF (1/4) 淋洗得棕色组份 I-b  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}]_2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$  (0.15 g, 14%)。将上述两组份经柱层析再次纯化后分析。

I-a 黑色固体:  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{WFeCoSO}_6$  元素分析(%): 计算值 C: 25.18; H: 0.81, 实测值 C: 25.34; H: 0.83。羰基区 IR 谱: 2071.7(vs), 2021.5(vs), 1977.2(vs), 1955.8(vs.sh), 1944.4(s.sh), 1901.9(s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ : 5.54(s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )ppm;  $^{13}\text{C}$ : 88.86(s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )ppm, 212.51(s, CO) ppm。

I-b 棕色固体:  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{WFeSO}_7$  元素分析(%): 计算值 C: 28.27; H: 1.39, 实测值 C: 28.42; H: 1.44。羰基区 IR 谱: 2021.5(vs), 1975.2(vs.sh), 1934.7(vs), 1892.3(s.sh), 1869.2(s), 1828.6(vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ : 5.37(s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$ : 89.22(s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )ppm 211.61-213.56(m, CO)ppm。

以 2.0 g (0.0052 mol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  和 2.5 g (0.0052 mol)  $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  于 80 ml THF 中回流 10 h, 后处理同上, 柱层析分离。石油醚淋洗得少量紫红色组份  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  (0.2 g 左右); 石油醚/THF (4/1) 淋洗得黑色组份 I-a  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{WFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})$  (0.92 g, 29%); 石油醚/THF (1/4) 淋洗得棕色组份 I-b  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{W}]_2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$  (0.36 g, 8.9%)。将上述两组份再次纯化后分析。

I-a 黑色固体:  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{WFeCoSO}_6$  元素分析(%): 计算值 C: 26.51; H: 1.10; W: 28.99; Fe: 8.81; Co: 9.34, 实测值 C: 26.38; H: 1.03; W: 29.03; Fe: 8.92; Co: 9.37。羰基区 IR 谱: 2073.1(vs), 2052.3(vs.sh), 2021.5(vs.sh), 2006.1(vs), 1979.1(vs), 1959.8(vs), 1884.6(vs), 1851.3(vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ : 2.27(s,  $\text{CH}_3$ ), 5.32-5.44(m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$ : 14.36(s,  $\text{CH}_3$ ), 85.8-108.1(m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 211.12(s, CO)ppm。

I-b 棕色固体:  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{W}_2\text{FeSO}_7$  元素分析(%): 计算值 C: 28.18; H: 1.78; W: 45.4; Fe: 6.89, 实测值 C: 28.24; H: 1.83; W: 45.91; Fe: 6.96。羰基区 IR 谱: 2038.9(vs), 1967.5(vs), 1946.3(vs), 1913.3(vs), 1890.4(s), 1955.6(s.sh), 1838.3(vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ : 2.36(s,  $\text{CH}_3$ ), 5.52-5.68(m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ )ppm;  $^{13}\text{C}$ : 14.62(s,  $\text{CH}_3$ ), 86.11-109.35(m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 212.5~224.13(m, CO)ppm。

### 1.3 X-射线单晶分析

簇合物 I-a 的单晶是从正己烷/THF 溶液中重结晶获得, 将选好的晶体安放在四圆衍射仪上, 用经石墨单色化的  $\text{Mo-K}\alpha$  射线以  $\omega/2\theta$  扫描方式, 用  $16^\circ/\text{min}$  的扫描速度收集衍射数据, 强度因子经  $L_p$  因子校正后还原成结构振幅数据。以  $I \geq 3.0\sigma(I)$  的可观察衍射点进行结构计算, 用 Patterson 函数解出重原子坐标, 经多次 Fourier 合成逐渐得到其他非氢原子坐标, 各非氢原子坐标与热参数以全矩阵最小二乘法修正至收敛。由于钴原子和铁原子的原子序

数、配位环境非常接近,很难确定其在簇中的位置,因此先经 X-射线能量色散谱确定它们在簇中以 1:1 摩尔比存在,然后通过优化  $R$  因子法,当铁和钴原子交换时, $R$  值稍增大,以  $R$  值较小的位置为最终位置。全部计算在 VAX-1 计算机上以 TEXSAN 程序包来完成,晶体学参数及数据收集和结果修正结果如表 1 所示。

表 1 晶体学参数

Table 1 Crystallographic Parameters

color	black
chemical formula	$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{WFeCoS}_6\text{O}$
formula weight	563.85
crystal system	monoclinic
$a, b, c$ (Å)	8.009(2), 17.600(5), 12.003(4)
$\beta$ (°)	95.9(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1683.0(9)
space group	$P2_1/a$ (#14)
$Z$	4
$D_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.22
$F(000)$	1048
$\mu$ (MoK $\alpha$ )cm <sup>-1</sup>	89.27
diffractometer	rigaku AFC 5R
radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ )
	graphite, . . . . . monochromated
$2\theta$ (°)	50.0
No. observations ( $I \geq 3.0\sigma(I)$ )	2121
No. variables	226
$R, R_w$	0.039, 0.049
residual ( $e/\text{Å}^3$ )	0.074
maximum shift in final cycle	0.03

## 2 结果与讨论

我们直接利用过渡金属亲硫性,利用簇本身的硫原子,而不是利用有机砷试剂为桥联试剂来合成标题化合物。在极性溶剂中  $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  受到  $\text{Cp}^* \text{W}(\text{CO})_3$  阳离子进攻的同时失去氢质子,发生亲电加成。继而碎片  $\text{Cp}^* \text{W}(\text{CO})_3$  取代—消除  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  碎片,生成 I-a 和 II-a。I-b 和 II-b 我们认为是 I-a 和 II-a 与  $\text{Cp}^* \text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  发生二次亲电加成反应取代消除  $\text{Co}(\text{CO})_3$  碎片的结果。反应过程如图 1 示。

尽管我们未分离到上述反应中形成的中间体  $\text{Cp}^* \text{WFe}_2\text{Co}(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-S})$ ,但是,当我们用  $\text{Cp}^* \text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  的等电子体  $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  参与反应时却成功地得到上述中间体的等电子簇合物  $[\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{CO})_2][\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9][\mu_4\text{-S}]^{[7]}$ 。由此证明上述中间体的确存在。这就为该反应机理提供了有力佐证。

本文报道的四个簇合物中, I-a 和 I-b 是已知物, Vahrenkamp 等曾以  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  与  $\text{Cp}^* \text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  反应制得,以 MS 确定结构。未见晶体结构报道,本文报道的 IR, C/H 分析及 <sup>1</sup>H-NMR 数据与文献值相符。II-a、II-b 则为新化合物,其 IR 表明所有羰基均为端羰基,

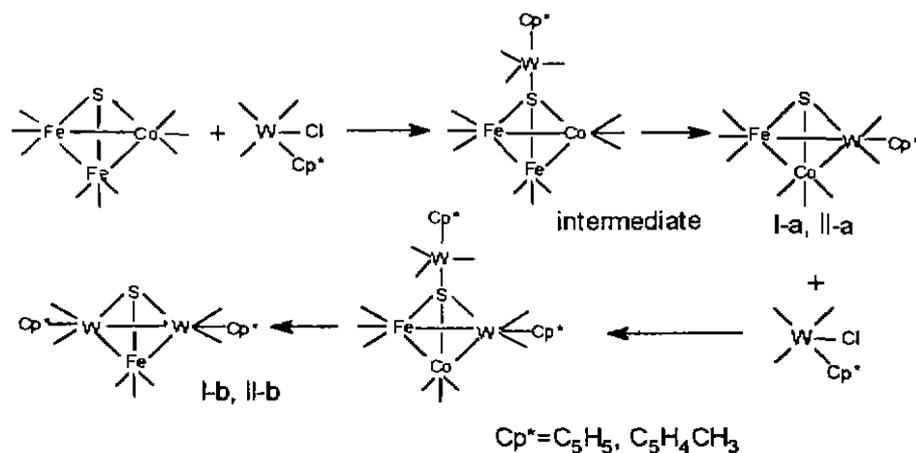


图 1 亲电加成取代消除反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism of electrophilic addition-elimination via substitution

<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-NMR 谱表明其甲基环戊二烯基的碳、氢化学吸收均呈多重吸收峰。<sup>13</sup>C 谱中 109.35 和 108.07 ppm 吸收峰分别为 I-a 和 I-b 中环上与甲基相连的碳原子吸收。对比 I-a、I-a 与 I-b、I-b 的羰基碳化学位移, I-a 和 I-a 中的多个羰基碳仅出现一个单包峰,说明其在溶液中存在动力学流变现象。而 I-b 和 I-b 由于一个簇骨架中存在两个取代环戊二烯环,使簇骨架刚性增大,因而与金属原子相连的多个羰基碳表现清楚的多重峰。对标题簇合物进行电子能谱分析,表明 I-a 和 I-a 中的 Fe/Co/W 原子比为 1:1:1,而 I-b 与 I-b 中 Fe/W 原子比为 1:2。

为确证其结构,对 I-a 进行 X-射线晶体结构分析,单晶解析过程如前述。非氢原子坐标和热力学参数如表 2 示,选择键长和键角如表 3 示, I-a 的结构如图 2 示。

表 2 非氢原子坐标(Å × 10<sup>4</sup>)和热参数(Å<sup>2</sup>)Table 2 Non-Hydrogen Atomic Coordinates (Å × 10<sup>4</sup>) and Thermal Parameter (Å<sup>2</sup>)

atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>	atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
W	8735.7(6)	2449.8(2)	7099.9(4)	2.24(2)	C2	7250(1)	1941(6)	5880(1)	2.5(5)
Co	11433(2)	1628.3(8)	6474(1)	2.98(4)	C3	7920(2)	643(8)	8540(1)	5.0(8)
Fe	9278(2)	904.2(8)	7507(1)	2.93(7)	C4	8170(2)	426(6)	6370(1)	3.5(6)
S	10906(4)	1826(2)	8204(3)	3.3(3)	C5	13060(2)	1416(7)	5100(1)	3.6(6)
O1	5980(1)	2057(6)	8600(1)	5.7(6)	C6	13080(2)	943(8)	6660(1)	4.7(7)
O2	6290(1)	1725(4)	5193(7)	4.2(4)	C7	12730(2)	2419(8)	6150(1)	4.4(7)
O3	7000(2)	450(6)	9160(1)	7.4(7)	C8	10650(2)	127(7)	7910(1)	4.5(7)
O4	7460(1)	106(5)	5599(9)	5.7(5)	C11	8660(2)	3613(6)	7950(1)	2.7(5)
O5	9700(1)	1288(6)	4268(8)	5.5(5)	C12	10100(2)	3609(6)	7450(1)	3.8(6)
O6	14150(1)	516(7)	6790(1)	7.4(7)	C13	9680(2)	3579(7)	6260(1)	5.1(8)
O7	13550(1)	2909(6)	6000(1)	6.8(6)	C14	7890(2)	3552(6)	6100(1)	3.9(6)
O8	11550(1)	-350(6)	8190(1)	6.9(6)	C15	7300(2)	3573(6)	7130(1)	4.2(7)
C1	7010(2)	2162(7)	8080(1)	3.4(6)					

表 3 选择键长(Å)和键角(°)  
Table 3 Selected Bond Distance(Å) and Angles(°)

W-Fe=2.790(2)	Co-Fe=2.566(3)	W-Co=2.767(2)	W-S=2.346(3)	Fe-S=2.193(3)
Co-S=2.189(4)	Fe-C4=1.76(1)	Fe-C8=1.79(1)	Fe-C3=1.79(1)	W-C1=1.97(1)
W-C2=2.00(1)	Co-C6=1.79(1)	Co-C7=1.80(1)	Co-C5=1.82(1)	W-C11=2.29(1)
W-C12=2.33(1)	W-C13=2.39(1)	W-C14=2.34(1)	W-C15=2.29(1)	
Co-W-Fe=55.01(5)	Fe-Co-W=62.95(6)	Co-Fe-W=62.03(5)	S-W-Co=49.9(1)	
S-W-Fe=49.62(8)	S-Co-W=55.04(9)	S-Co-Fe=54.2(1)	C1-W-S=93.9(4)	
C1-W-Co=130.0(4)	C1-W-Fe=75.6(4)	C2-W-S=123.6(3)	C2-W-Co=89.4(3)	
C2-W-Fe=76.3(3)	C6-Co-S=101.6(5)	C6-Co-W=155.1(5)	C6-Co-Fe=97.5(5)	
C7-Co-S=104.6(5)	C7-Co-W=97.9(4)	C7-Co-Fe=156.7(5)	C5-Co-S=140.6(4)	
C5-Co-Fe=93.3(4)	C5-Co-W=92.5(4)	C4-Fe-S=151.8(4)	C4-Fe-Co=100.1(4)	
C4-Fe-W=105.8(4)	C8-Fe-S=97.9(4)	C8-Fe-Co=94.7(5)	C8-Fe-W=150.7(4)	
C3-Fe-S=107.7(5)	C3-Fe-W=106.1(4)	C3-Fe-Co=161.5(5)	S-Fe-Co=54.1(1)	
S-Fe-W=54.61(8)	Co-S-Fe=71.7(1)	Co-S-W=75.1(1)	Fe-S-W=75.8(1)	

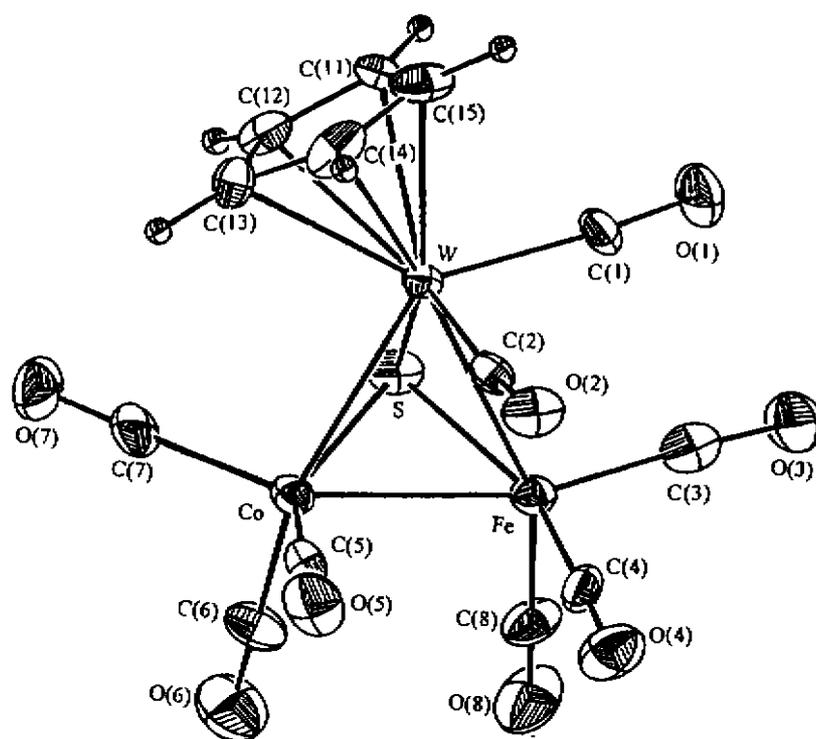


图 2 簇合物 1-a 结构

Fig. 2 Structure of cluster 1-a

1-a 簇中通过  $\mu_3\text{-S}$  原子桥连三个金属原子组成四面体结构,四个顶点分别为不同原子占据,因而具有手征性骨架。环戊二烯以  $\eta^5$  与钨原子相连,羰基提供两个电子,当硫原子以四电子参与成键时,整个簇合物中金属原子满足 18 电子结构。

由 I -a 和 I -b 的 IR、NMR 及元素分析可以得到结论, I -a 结构是以甲基环戊二烯取代 I -a 中的环戊二烯来参与成簇, 形成手性原子簇。I -b 的结构则是在 I -a 的基础上取代  $\text{Co}(\text{CO})_3$  为  $\text{Cp}^* \text{W}(\text{CO})_3$ , 而形成  $\mu_3$ -S 原子桥连两个钨原子和一个铁原子形成的四面体簇合物。

## 参 考 文 献

- [1] a. Chevrel, R.; Sergent, M. *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structure*, Reidel, D. Pub. Co.; Dordrecht, 1986, pp. 315-373.  
 b. Saito, T.; Yamamoto, W.; Yamagato, T.; Tomoto, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1646.
- [2] Dubois, M.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 17.
- [3] Curtis, M.D. *Appl. Organomet. Chem.*, 1992, 6, 429.
- [4] (a) Richter, F.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1978, 17(11), 864.  
 (b) 武和平、殷元骥, *J. Organomet. Chem.* 1995, 498, 119.
- [5] Marko, L. *J. Organomet. Chem.*, 1981, 213(1).
- [6] Piper, T.S.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, 992, 104.
- [7] Sun, W.H.; Yang, S.Y.; Wang H.Q. et al *Organometallics*, 1994, 13(7), 2910.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
 HETEROMETALLIC CARBONYL SULFIDO CLUSTERS  
 $\text{Cp}^* \text{WFeCo}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-S})$  AND  $[\text{Cp}^* \text{W}]_2 \text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$**

Xu Feng Sun Wenhua Yang Shiyan Yin Yuanqi

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

Wu Qiangjin

(Fuzhou Institute of Research on Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

The reaction  $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})(\mu_3\text{-S})$  with  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$  has been carried out to give heterometallic carbonyl sulfido clusters  $\text{Cp}^* \text{WFeCo}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-S})$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_5$ , I -a;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4$ , I -b) and  $(\text{Cp}^* \text{W})_2 \text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ , I -a;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ , I -b) by electrophilic addition-elimination reaction. These clusters were characterized by elemental analyses, IR and  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR. The proposal concerning reaction mechanism was discussed herewith and the structure of I -a was determined by X-ray diffraction.

**Keywords:** heterometallic clusters carbonyl tetrahedral framework sulfido