

活泼配盐 $[(\mu\text{-RE})(\mu\text{-E}')\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}][\text{E}, \text{E}' = \text{S}, \text{Se}]$ 的亲电反应研究——蝶状 Fe_2SSe 及 Fe_2Se_2 簇合物的合成及表征

宋礼成* 颜朝国[✓] 胡青眉

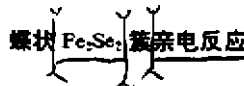
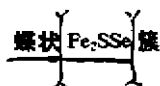
06/4.811

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文由 $[(\mu\text{-t-BuS})(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ 和硒粉形成的 $[(\mu\text{-t-BuS})(\mu\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$, 分别与溴化苄、二碘甲烷及邻-、间-、对-双(溴甲基)苯反应, 合成了蝶状 Fe_2SSe 单簇 $[(\mu\text{-t-BuS})(\mu\text{-PhCH}_2\text{Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (3a) 和双簇物 $[(\mu\text{-t-BuS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu\text{-SeZSe-}\mu)$ [$\text{Z} = \text{CH}_2$, o, m, p-双(亚甲基)苯] (4a-d)。类似地, 由 $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ 和硫粉或硒粉所形成的 $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ 或 $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ 分别与对-双(溴甲基)苯反应合成了蝶状 Fe_2SSe 和 Fe_2Se_2 双簇物 $[(\mu\text{-PhSe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu\text{-S-(p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-S-}\mu)$ (5a) 及 $[(\mu\text{-PhSe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu\text{-Se-(p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-Se-}\mu)$ (5b)。所有产物均经元素分析、IR 和 ^1H NMR 表征。

铁 簇合物

关键词:



合成

表征

近年来, 蝶状 Fe_2S_2 和蝶状 Fe_2Se_2 簇合物的研究较多^[1~4], 而含混合硫分族元素的蝶状 Fe_2SSe 簇合物研究甚少^[5], 最近我们^[5]曾报道单质硫或单质硒可方便地置换 $[(\mu\text{-RE})(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) 中的 $\mu\text{-CO}$ 配体, 生成活泼络盐 $[(\mu\text{-RE})(\mu\text{-E}')\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ ($\text{E}, \text{E}' = \text{S}, \text{Se}$), 它不仅可方便地用于合成蝶状 Fe_2S_2 和 Fe_2Se_2 ($\text{E} = \text{E}'$) 簇合物, 而且已成为制备蝶状 Fe_2SSe ($\text{E} \neq \text{E}'$) 簇合物的一种有效的合成试剂。本文报道 $[(\mu\text{-RE})(\mu\text{-E}')\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ 与各种有机单卤化物和双卤化物发生的烃基化反应, 以及所产生的七个新 Fe_2SSe 和 Fe_2Se_2 蝶状簇合物的合成及结构表征。

1 实验部分

1.1 试剂、溶剂和测试仪器

THF 经二苯甲酮/钠处理后重蒸, 三乙胺经 KOH 干燥后重蒸。叔丁硫醇、硫黄、硒粉、溴化苄和二碘甲烷为化学纯试剂。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^[6], PhSeH ^[7], 和邻-、间-、对-双(溴甲基)苯^[8]参照文献合成。所有反应在高纯氮气保护下进行; 产物用柱层析(200-300 目硅胶)和 TLC(硅胶 G)纯化, 产率基于 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 。熔点和元素分析分别用 Yanaco MP-550 型熔点仪和 Perkin-Elmer

收稿日期: 1996-08-28。 收修改稿日期: 1996-12-22。

国家自然科学基金和结构化学国家重点实验室资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 宋礼成, 男, 58 岁, 教授, 研究方向: 铁硫硒碲原子簇化合物、过渡金属原子簇化合物、官能团金属有机物、巴基球 C_{60} 金属有机衍生物的合成方法学、结构推断及化学反应活性等重要性质的研究和应用。

240C 分析仪测定。 ^1H NMR(CDCl_3 , TMS 内标), IR(KBr 压片)和 MS 谱分别用 JEOL FX-90Q 核磁共振仪, Nicolet FT-IR 5DX 红外光谱仪及 HP 5988 A 质谱仪测定。

1.2 $(\mu\text{-t-BuS})(\mu\text{-PhCH}_2\text{Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (3a) 的合成

向装有磁搅拌子、氮气导管和软胶塞的 100 ml 三口瓶中,依次加入 1.50 g (2.98 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 40 ml THF, 0.34 ml (3.03 mmol) 叔丁硫醇和 0.5 ml (3.58 mmol) 三乙胺,室温搅拌 30 min,得棕红色溶液。将该溶液用干冰/丙酮浴冷至 -78°C ,加入 0.474 g (6.00 mmol) 硒粉,搅拌 30 min,加入 0.5 ml (4.20 mmol) 溴化苄,搅拌 30 min,撤去干冰/丙酮浴,升至室温,继续搅拌 3 h。减压除去溶剂,残余物用柱层分离。将用 1:9(V/V) CH_2Cl_2 /石油醚洗下的色带进一步用 TLC 纯化,展开剂为石油醚,由第一红色带得 0.099 g $(\mu\text{-t-BuS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$,产率 8%;由第二红色带得 0.570 g 3a,产率 36%,红色固体,mp $86-88^\circ\text{C}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{SSe}$,计算值(%):C,37.88;H,2.99;实测值(%):C,37.78;H,2.74。 $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$: 2065(S), 2024(vs), 1975(vs), 1959(vs) cm^{-1} 。 δ_{H} : 1.52 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.61 (s, 2H, CH_2), 7.04-7.40 (m, 5H, C_6H_5) ppm。

1.3 $[(\mu\text{-t-BuS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{Se-}\mu)$ (4a) 的合成

用 0.12 ml (1.50 mmol) 二碘甲烷代替溴化苄重复上述过程,得 0.093 g $(\mu\text{-t-BuS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$,产率 7% 和 0.191 g 4a,产率 14%,红色固体,mp 75°C (dec.)。 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Se}_2$,计算值(%):C,27.72;H,2.22;实测值(%):C,27.63;H,1.97。 $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$: 2065(S), 2032(vs), 1983(vs) cm^{-1} 。 δ_{H} : 1.22, 1.24, 1.36 (s, s, s, 18H, $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.04-3.32 (m, 2H, CH_2) ppm。

1.4 $[(\mu\text{-t-BuS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2[\mu\text{-Se-(o-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-Se-}\mu]$ (4b) 的合成

用 0.364 g (1.38 mmol) 邻-双(溴甲基)苯代替溴化苄重复 3a 制备过程,得 0.128 g $(\mu\text{-t-BuS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$,产率 10% 和 0.491 g 4b,产率 33%,红色固体,mp 140°C (dec.)。 $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Se}_2$,计算值(%):C,33.63;H,2.62;实测值(%):C,33.86;H,2.69。 $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$: 2065(S), 2032(vs), 2000(vs), 1975(vs) cm^{-1} 。 δ_{H} : 0.63-2.00 (m, 18H, $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.30-3.93, 4.20-4.77 (m, m, 4H, 2CH_2), 6.87-7.57 (m, 4H, C_6H_4) ppm。

1.5 $[(\mu\text{-t-BuS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2[\mu\text{-Se-(m-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-Se-}\mu]$ (4c) 的合成

用 0.364 g (1.38 mmol) 间-双(溴甲基)苯代替溴化苄重复 3a 合成过程,得 0.163 g $(\mu\text{-t-BuS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$,产率 12% 和 0.429 g 4c,产率 29%,红色固体,mp 115°C (dec.)。 $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Se}_2$,计算值(%):C,33.63;H,2.62;实测值(%):C,33.69;H,2.47。 $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$: 2065(S), 2024(vs), 1983(vs) cm^{-1} 。 δ_{H} : 1.20, 1.40, 1.53 (s, s, s, 18H, $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.63-4.03, 4.70 (m, s, 4H, 2CH_2), 7.10-7.57 (m, 4H, C_6H_4) ppm。

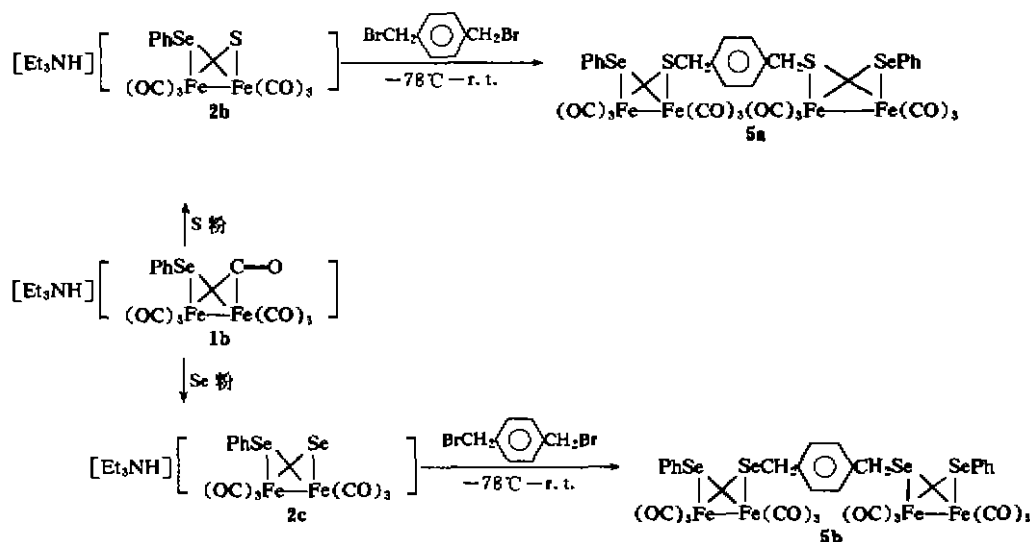
1.6 $[(\mu\text{-t-BuS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2[\mu\text{-Se-(p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-Se-}\mu]$ (4d) 的合成

用 0.364 g (1.38 mmol) 对-双(溴甲基)苯代替溴化苄重复 3a 的制备过程,得 0.149 g $(\mu\text{-t-BuS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$,产率 11% 和 0.355 g 4d,产率 24%,红色固体,mp $126-127^\circ\text{C}$ 。 $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Se}_2$,计算值(%):C,33.63;H,2.62;实测值(%):C,33.59;H,2.73。 $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$: 2065 (vs), 2032 (vs), 1932(vs) cm^{-1} 。 δ_{H} : 0.70-2.07 (m, 18H, $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.47-4.07, 4.37-4.83 (m, m, 4H, CH_2), 7.03-7.83 (m, 4H, C_6H_4) ppm。

1.7 $[(\mu\text{-PhSe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2[\mu\text{-S-(p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-S-}\mu]$ (5a) 的合成

向上述三口瓶中加入 1.50 g (2.98 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 40 ml THF, 0.32 ml (3.03 mmol) 苯硒酚和 0.50 ml (3.58 mmol) 三乙胺,室温搅拌 10 min 后,用干冰/丙酮浴冷至 -78°C ,加入 0.196 g (6.00 mmol) 硫黄,搅拌 30 min,再加入 0.364 g (1.38 mmol) 对-双(溴甲基)苯,再搅拌

加入到 **1b** 中,通过先生成的 μ -Se 活泼配盐 $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}](\text{2c})$,与对-双(溴甲基)苯进一步作用,则得含两个相同蝶状子簇 Fe_2Se_2 的桥联双簇物 $[(\mu\text{-PhSe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2[\mu\text{-Se-(p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-Se-}\mu](\text{5b})$ 。合成 **5a** 和 **5b** 的重要反应如下所示:



新蝶状簇合物 **3a**, **4a-d** 和 **5a-d** 的结构均与元素分析, IR 和 ^1H NMR 数据相符。例如在其 IR 光谱的 $2080-1950\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在有 3-4 个特征于末端羰基的吸收峰;在 ^1H NMR 光谱中存在有各相应烃基的质子共振吸收峰。值得指出的是,类似于蝶状 Fe_2S_2 簇合物,根据硫桥和硒桥原子所连烃基的 ^1H NMR 数据,可以推断单簇物 **3a** 的烃基取向。原则上 **3a** 可存在 4 种不同烃基取向的构象体,即 $a(\text{Bu})a(\text{CH}_2\text{Ph})$, $a(\text{Bu})e(\text{CH}_2\text{Ph})$, $e(\text{Bu})a(\text{CH}_2\text{Ph})$, $e(\text{Bu})e(\text{CH}_2\text{Ph})$ ^[9]。考虑到体积庞大的叔丁基和苄基同处于 a 键的构象体 aa 是不稳定的,因此 **3a** 至多能以三种构象体存在。然而基于 **3a** 的叔丁基在 $\delta=1.52\text{ ppm}$ 和亚甲基在 $\delta=3.61\text{ ppm}$ 的质子信号皆为单峰,并且分别与 $(\mu\text{-t-BuS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ee 构象体的 e -键叔丁基 $\delta=1.5\text{ ppm}$ ^[10] 以及 $(\mu\text{-PhCH}_2\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ee 构象体的 e -键亚甲基的 $\delta=3.6\text{ ppm}$ ^[2] 几乎相等,因此 **3a** 最终很可能只是以一种 ee 构象体存在。不过与 **3a** 的情况不同,对于 **4a-d** 和 **5a-d** 来说,一则由于它们包含两个蝶状子簇核,致使构象更为复杂,二则由于其桥联部分的亚甲基显示多个单峰或多峰,乃至 **4a-d** 的叔丁基显示的也是多个单峰或多峰(表明它们是多种异构体的混合物),因此无法准确地指派其构象体。

最后值得指出的是,在用本法合成上述新单簇物和双簇物 **3a**, **4a-d** 和 **5a**, **5b** 的同时尚分离制得一定量的已知物 $(\mu\text{-t-BuS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 和 $(\mu\text{-PhSe})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 。通过反应过程中 TLC 检测表明,这些已知物基本上是由 $\mu\text{-CO}$ 和 $\mu\text{-E(E=S, Se)}$ 中间物 **1a-b** 和 **2a-c** 在后续反应中自身分解形成的。

参 考 文 献

- [1] 黄耀曾,钱延龙主编,金属有机化学进展,宋礼成,第11章,铁硫原子簇化学,北京:化学工业出版社,1997,181.
- [2] Seyferth, D.; Henderson, R. S.; Song, L. C. *Organometallics*, 1982, 1, 125.

- [3] Seyferth, D.; Henderson, R. S. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *204*, 333.
 [4] Mathur, P.; Hossain, M. M.; Rheingold, A. L. *Organometallics*, **1993**, *12*, 5029.
 [5] Song, L. C.; Yan, C. G.; Hu, Q. M.; Wang, R. J.; Mak, T. C. W.; Huang, X. Y. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1535.
 [6] King, R. B. *Organometallic Syntheses, Transition-Metal Compounds*, Vol. 1, New York, Academic Press, 1965, p. 95.
 [7] Foster, D. G. *Organic Syntheses*, **1995**, *3*, 771.
 [8] Wenner, W. *J. Org. Chem.*, **1952**, *17*, 523.
 [9] Shaver, A.; Fitzpatrick, P. J.; Steliou, K.; Butler, I. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1313.
 [10] De Beer, J. A.; Haines, R. J. *J. Organomet. Chem.*, **1970**, *24*, 757.

**STUDY OF ELECTROPHILIC REACTIONS OF ACTIVE COMPLEX
 SALTS $[(\mu\text{-RE})(\mu\text{-E}')\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}][\text{E}, \text{E}' = \text{S}, \text{Se}]$
 —SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BUTTERFLY Fe_2SSe
 AND Fe_2Se_2 CLUSTERS**

Song Licheng Yan Chaoguo Hu Qingmei

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The in situ reaction of $[(\mu\text{-t-BuS})(\mu\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$, generated from $[(\mu\text{-t-BuS})(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ and selenium powder, with benzyl bromide, methylene diiodide, *o*-, *m*- and *p*-bis (bromomethyl) benzene gave one butterfly single cluster $(\mu\text{-t-BuS})(\mu\text{-PhCH}_2\text{Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (3a) and four double clusters $[(\mu\text{-t-BuS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu\text{-SeZSe-}\mu)$ ($\text{Z} = \text{CH}_2$, *o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) (4a-d), respectively. Similarly, reaction of $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$, formed from $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ and elemental sulfur, with *p*-bis (bromomethyl) benzene afforded a double cluster $[(\mu\text{-PhSe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2[\mu\text{-S-(p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-S-}\mu]$ (5a), whereas $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$, formed from $[(\mu\text{-PhSe})(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\text{CO})_6][\text{Et}_3\text{NH}]$ and elemental selenium, reacted with *p*-bis (bromomethyl) benzene to yield a double cluster $[(\mu\text{-PhSe})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2[\mu\text{-Se-(p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-Se-}\mu]$ (5b).

These new clusters 3a, 4a-d and 5a, 5b have been characterized by elemental analysis, IR and ^1H NMR spectroscopy.

Keywords: Fe_2SSe cluster Fe_2Se_2 cluster electrophilic reaction synthesis
 characterization