

研究简报

新型手性骨架异核原子簇化合物的合成及表征

丁二润¹ 李庆山¹ 刘省明¹ 殷元骥^{1*} 孙杰²⁽¹⁾ 中科院兰州化学物理研究所, 兰州 730000⁽²⁾ 中科院上海有机化学研究所, 上海 200032

首次合成了未见文献报道的两种新的手性簇合物, $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoW}(\text{CO})_9\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 对其合成、谱学性质及晶体结构进行了研究。

关键词:

异核原子簇合物

手性骨架

晶体结构

过渡金属

本世纪六十年代以来, 过渡金属原子簇化学取得了巨大的进展。过渡金属原子簇丰富多彩的化学性质吸引着不少化学工作者从不同的角度去研究它们的性质, 使得这个化学中年轻的领域百花争妍, 一片兴旺^[1]。

近年来, 我们报道了大量有关异核原子簇化合物的合成、性质表征^[2,3,4]及其催化性能的研究^[5,6]。本文介绍首次合成的未见文献报道的两种新型手性骨架异核原子簇化合物: $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoW}(\text{CO})_9\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 并对其进行了元素分析、红外光谱、核磁共振谱的表征, 对簇合物 $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoW}(\text{CO})_9\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 进行了 X 射线单晶结构分析。

1 实验部分

所有操作者都是利用 Schleck 技术在氮气氛围下进行, 所有溶剂都经脱水脱氧处理。 $(\mu_3\text{-S})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ ^[2]、 $\text{NaW}(\text{CO})_9\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}$ ^[7] 参照文献制备。红外光谱使用 Nicolet FT-IR 10 DX 光谱仪; 核磁共振谱在 Bruker AM-300 Hz 光谱仪上测定; C/H 元素分析在 1106 元素分析仪上进行; X-射线单晶衍射数据用单色化 MoK α 衍射, 在 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪上收集。

簇合物 $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoW}(\text{CO})_9\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{COCH}_3$) 的合成: 在氮气饱和的三口瓶中加入等摩尔的 $\text{W}(\text{CO})_6$ 和 $\text{NaCpC}(\text{O})\text{R}$ [$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$] 的二缩乙二醇二甲醚溶液, 回流四小时后抽干, 再加入等量的 $(\mu_3\text{-S})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ 的四氢呋喃溶液回流两小时, 经柱层析分离得产物。性质如下:

$\text{FeCoWSC}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_9$ 为黑色固体, 元素分析理论值(计算值): C, 33.15(33.20); H, 1.24(1.16); 羰基区 IR 谱: 2079 vs, 2031 vs, 1891 s, 1658 m, cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$: δ 5.26-6.01(q, 4H,

收稿日期: 1997-01-20, 收修改稿日期: 1997-10-22。

中科院上海有机所金属有机开放室及中科院兰州化物所所长基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 丁二润, 男, 29 岁, 助理研究员, 研究方向: 原子簇化学和配位催化等。

C_5H_4) δ 7.34-7.48(s, 5H, C_5H_4)ppm。

$\text{FeCoWSCl}_2\text{H}_{11}\text{O}_{11}$ 为黑色固体, 元素分析的理论值(计算值): C, 33.76(33.62); H, 1.41(1.38); 羰基区 IR 谱: 2033 vs, 2007 vs, 1987 s, 1978 s, 1932 w, m, 1902 w, m, 1855 m, 1723 s, 1654 m, cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 3.90(s, 3H, CH_3), δ 5.73-5.99(q, 4H, C_5H_4), δ 7.77-8.12 (q, 4H, C_6H_4)。

2 结果与讨论

新的金属交换试剂 $\text{Na}[\text{WC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}(\text{CO})_3]$ 与潜手性异核簇合物 $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ 在加热条件下反应生成目标化合物。此反应亦可在室温进行, 但产率较低反应时间较长。IR 分析表明, 两种化合物均含有大量的端羰基吸收峰(1855-2079 cm^{-1}), 由于与环戊二烯基的共轭效应, $\text{C}=\text{O}$ 的红外吸收(1654 cm^{-1} 、1658 cm^{-1}) 较一般的 $-\text{C}=\text{O}$ 的吸收要低得多, ^1H NMR 中取代环戊二烯质子的化学位移比未取代环戊二烯质子的化学位移低。这是由于取代基强烈的吸电子作用所致。值得一提的是, 两种化合物中环戊二烯的 ^1H NMR 谱均表现为 A_2BB 系统而不是一般的单取代环戊二烯应该表现的 A_2B_2 系统。这可能是由于手性四面体核 FeCoWS 起作用的结果^[8]。

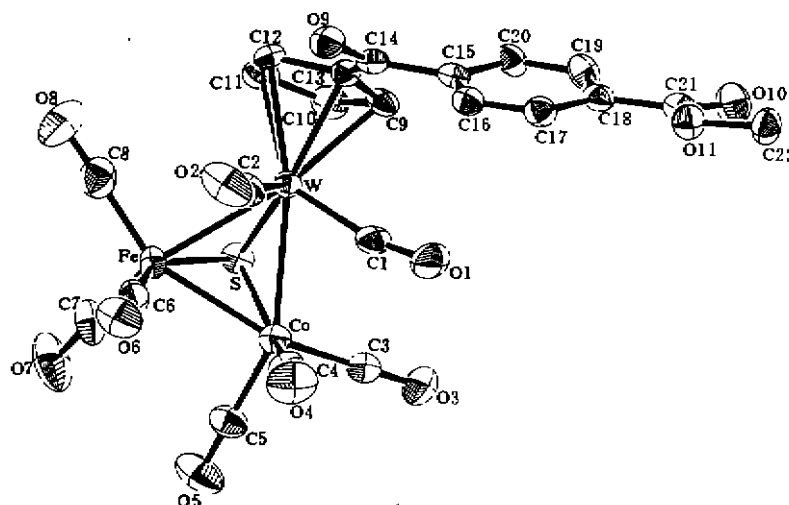


图1 化合物 $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoW}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 结构

Fig 1 Structure of compound $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoW}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

对化合物 $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoW}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 进行了 X 射线单晶结构分析。由于 Fe、Co 用四圆衍射仪难以分辨, 我们先通过能量色散分析确定该化合物中 Fe : Co : Mo 为 1 : 1 : 1, 再利用优化 R 值的方法确定其结构 (Fig. 1)。该化合物属单斜晶系, $P2_1/a$ 空间群, $a = 16.298(3) \text{ \AA}$, $b = 7.831(3) \text{ \AA}$, $c = 19.376(4) \text{ \AA}$, $\beta = 100.69(2)^\circ$, $V = 2430(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, 最终偏离因子为: $R = 0.029$, $R_w = 0.034$ 。化合物的四面体骨架由四个不同的原子(S、Fe、Co、W)组成, 三个金属之间的键长分别是: Fe-Co 2.273 $\text{\AA}$ 、W-Co 2.797 $\text{\AA}$ 、Fe-W 2.777 $\text{\AA}$ 。Fe、Co 分别与三个端羰基成键, W 与两个端羰基及一个取代环戊二烯成键。由于 $-\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})-$ 与环戊

二烯有很好的共轭效应, C(13)-C(14)(1.489 Å)、C(14)-C(15)(1.507 Å)、C(18)-C(21)(1.490 Å)的键长分别比C-C单键的键长(1.54 Å)短而比C=C双键的键长(1.34 Å)长。该化合物共有48个电子, 整个化合物电子饱和。

参 考 文 献

- [1] 项斯芬, 无机化学新型领域导论, 北京: 北京大学出版社, 1988, 第11页。
- [2] Ding, E. R.; Yin, Y. Q.; Sun, J. *Polyhedron*, 1997, 16, 3067.
- [3] Ding, E. R.; Ying, Y. Q.; Sun, J. *Polyhedron*, 1997, 16, 2387.
- [4] Wu, H. P.; Zhao, Z. Y.; Liu, S. M.; Ding, E. R.; Yin, Y. Q. *Polyhedron*, 1998, 15, 4117.
- [5] 殷元骐, 分子催化, 1987, 1, 246.
- [6] 解文娟、焦凤英、殷元骐, 分子催化, 1985, 8, 172.
- [7] Seyferth, D.; Hallgren J. E.; Hung, P. L. K. *J. Organomet. Chem.*, 1973, 265, 50.
- [8] Roland, E.; Vanhorenkamp, H. *Chem. Ber.*, 1984, 117, 1039.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL TYPE CHIRAL SKELETON HETERONUCLEAR CLUSTER COMPOUNDS

Ding Errun¹ Li Qingshan¹ Liu Shengmin¹ Yin Yuanqi¹ Sun Jie²

(¹Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academy of Science, Lanzhou 730000)

(²Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academy of Science, Shanghai 200032)

The reaction of the monoanion $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}(\text{CO})_3\text{W}]^-$ with $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_8$ yields the new clusters $\text{SFeCoW}(\text{CO})_8\text{RC}_5\text{H}_4$ [$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})$, $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})$]. The clusters were characterized by C/H analysis, IR, ¹H NMR and the cluster $\text{SFeCoW}(\text{CO})_8\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ was determined by single crystal X-ray diffraction.

Keywords: heteronuclear cluster compound chiral skeleton crystal structure