

## 研究简报

 $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ 簇合物羰基取代衍生物的合成与表征

王晓玲 乌仁 索全伶 王一兵

(内蒙古工业大学化学工程系, 呼和浩特 010062)

关键词: 羰基取代 混金属簇 合成  
分类号: O611.61

簇合物

铁 钴 簇合物

1964年 Samir A. K. 等人合成了第一个既含金属-金属键又含有金属-硫键的簇合物  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ <sup>[1]</sup>。该簇合物在空气中相对稳定, 其结构中含有一个  $\text{FeCo}_2\text{S}$  构成的四面体骨架。1969年 Burger K. 等人报道了  $\text{PPh}_3$  对  $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_n$  的取代反应<sup>[2]</sup>, 1978年 Rossetti R. 等人研究了  $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$  与一系列含磷配体  $\text{L}$  ( $\text{L} = \text{PEt}_3$ ,  $\text{PBu}_3$ ,  $\text{P(OPh)}_3$ ,  $\text{P(OEt)}_3$  等) 之间的取代反应<sup>[3]</sup>。对该簇合物取代反应规律的研究表明, 在  $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$  簇合物中, 三个金属上的配位羰基均可被有机磷配体取代, 但取代难易程度不同。钴原子上的配位羰基最容易被取代, 即一取代、二取代总是发生在钴原子上, 只有发生三取代时, 铁原子上的配位羰基才被取代。我们的研究结果也证实了这一反应规律。

## 1 实验部分

合成采用 Schlenk 技术在氮气保护下进行, 所用溶剂经过脱气脱水处理。柱层析硅胶经干燥处理。  $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ <sup>[1]</sup> 及配体  $\text{P(OR)}_3$ <sup>[4]</sup> [ $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (a)、 $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (b)、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (c)] 按文献方法合成。

## 1.1 簇合物的合成

在  $\text{N}_2$  气流中, 将 0.2 g (0.44 mmol)  $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$  溶于 40 mL 正己烷中, 1.32 mmol  $\text{P(OR)}_3$  [ $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (a)、 $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (b)、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (c)] 溶于 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 将两种溶液混合, 滴加 2 滴电子转移剂(二苯甲酮钠的 THF 溶液), 室温下搅拌反应 2 h, 停止反应。真空抽去溶剂, 残留物用石油醚浸取, 用硅胶层析柱(60×2.0 cm)分离浸取液。含配体 a 的反应物用石油醚/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20:1) 混合溶剂淋洗下一条红色带, 真空抽去溶剂, 经纯化处理后, 得暗红色粘稠状产物(I) 180 mg。含配体 b 的反应物用石油醚/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) 混合溶剂淋洗下三条暗红色带, 分别收集三条带, 真空抽去溶剂, 经纯化处理后, 分别得到三个暗红色粘稠状产物(Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ), 它们的产量分别是: Ⅰ, 80 mg; Ⅱ, 90 mg; Ⅳ, 40 mg。含配体 c 的反应物用石油醚/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20:1) 混合溶剂淋洗下一条棕红色带, 真空抽去溶剂, 经纯化处理后, 得棕红色粘稠状

收稿日期: 1999-01-13。 收修改稿日期: 1999-03-15。

内蒙古自然科学基金和中科院兰州化物所 OSSO 开放室基金资助项目(No. 950331 和 OSS09506)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 王晓玲, 女, 26 岁, 助教, 硕士, 现在西南民族学院化学系。

产物(V) 220 mg; 用石油醚/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) 混合溶剂淋洗下一条黑色带, 真空抽去溶剂, 经纯化处理后, 得到棕黑色粘稠状产物(VI) 120 mg。

## 2 结果与讨论

所得取代产物的产率和元素分析结果列于表 1。它们的 IR、 $^1\text{H}$  NMR 和 MS 数据列于表 2。

表 1 取代产物的产率和元素分析

Table 1 Yield Ratio and Elemental Analysis of the Substituted Derivatives

| No. | molecular formula                                                                                            | formula weight | rate of production / % | elemental analysis / % [found (calc.)] |            |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|----------------------------------------|------------|
|     |                                                                                                              |                |                        | C                                      | H          |
| I   | $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_1$                           | 638.01         | 41.5                   | 31.97(32.00)                           | 3.04(3.37) |
| II  | $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_8\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$                | 680.09         | 27.0                   | 35.97(35.32)                           | 4.01(4.00) |
| III | $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$            | 902.41         | 23.0                   | 41.13(41.23)                           | 4.01(4.00) |
| IV  | $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_3$            | 1124.73        | 8.0                    | 44.85(44.90)                           | 7.26(7.20) |
| V   | $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_4$ | 722.17         | 69.3                   | 37.87(38.25)                           | 4.14(4.58) |
| VI  | $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_2$ | 986.57         | 27.7                   | 44.90(45.04)                           | 6.87(6.74) |

表 2 簇合物(I-VI)的 IR、 $^1\text{H}$  NMR 和 MS 数据

Table 2 IR,  $^1\text{H}$  NMR and MS Data of the Cluster Compounds

| cluster compound                     | IR/ $\text{cm}^{-1}$                                    | $^1\text{H}$ NMR/ppm                                                                                                                        | MS( $m/z$ ) |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ | 2106.4(m), 2050.5(s)<br>1969.5(m), 1900.0(w), 1855.6(s) |                                                                                                                                             |             |
| I                                    | 2081.1(m), 2026.1(vs),<br>1964.4(s)                     | 3.96(doublet, 2H, -OCH <sub>2</sub> -)<br>1.75(multiplet, 2H, -CH <sub>2</sub> -)<br>1.06(triplet, 3H, -CH <sub>3</sub> )                   |             |
| II                                   | 2081.1(m), 2024.2(vs)<br>1964.4(w)                      | 4.00(triplet, 2H, -OCH <sub>2</sub> -)<br>1.55, 1.31(doublet, 4H, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -)<br>1.03(triplet, 3H, -CH <sub>3</sub> ) |             |
| III                                  | 2051.2(s), 2008.7(vs)<br>1991.4(s), 1956.7(w)           | 3.96(triplet, 2H, -OCH <sub>2</sub> -)<br>1.65(multiplet, 4H, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -)<br>1.02(triplet, 3H, -CH <sub>3</sub> )     | 903         |
| IV                                   | 2021.3(s), 1975.9(vs)<br>1915.2(m)                      | 4.00(singlet, 2H, -CH <sub>2</sub> -)<br>1.60(singlet, 4H, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -)<br>1.05(doublet, 3H, -CH <sub>3</sub> )        | 1125        |
| V                                    | 2080.1(s), 2029.0(vs)<br>1965.4(s)                      | 4.01(doublet, 1H, -OCH-)<br>1.66(multiplet, 4H, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -)<br>0.98(doublet, 3H, -CH <sub>3</sub> )                   |             |
| VI                                   | 2051.2(s), 2009.7(vs)<br>1953.8(w)                      | 3.99(singlet, 1H, -OCH-)<br>1.68(multiplet, 4H, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -)<br>1.10(doublet, 3H, -CH <sub>3</sub> )                   |             |

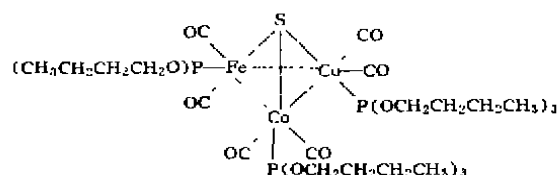
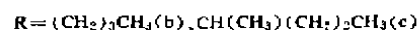
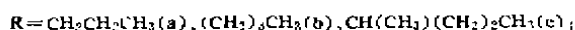
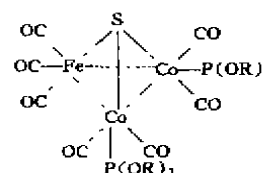
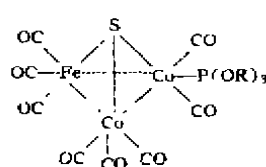
由表 1 可知, 簇合物(I-VI)的元素分析测定结果与理论计算值基本一致, 说明簇合物(I-VI)分子式的推测合理。IR 光谱数据表明, 母体簇合物  $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$  上的羰基被磷配体  $\text{P}(\text{OR})_3$  取代后, 桥式羰基伸缩振动吸收峰( $1855.6\text{ cm}^{-1}$ )消失, 簇合物(I-VI)的羰基伸缩振动吸收峰出现在  $1900\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  的区间内, 即这些簇合物上的 CO 全部变成端基配位。与母体簇合物相比, 簇合物 CO 吸收峰均向低频位移, 而且被取代 CO 越多, 位移越明显。当金属簇骨

架  $\text{FeCo}_2$  上的 CO 被  $\text{P(OR)}_3$  取代后, CO 的对称性及化学环境都发生了变化,使桥式 CO 配位变得困难,端基 CO 配位变得容易。由于  $\text{P(OR)}_3$  是比 CO 弱的  $\pi$  酸性配体,当  $\text{P(OR)}_3$  配体取代 CO 后,  $\pi$  接受能力下降,金属簇骨架  $\text{FeCo}_2$  上的电子云密度增大,因此在金属簇骨架上配位的 CO 伸缩频率向低频位移,这一实验结果与文献<sup>[3]</sup>报道的结果一致。

从  $^1\text{H NMR}$  数据可以看出,配体  $\text{P(OR)}_3$  中的不同环境氢原子的化学位移在各自的  $^1\text{H NMR}$  谱图上都得以反映。在 3.96~4.01 ppm 化学位移范围内的核磁信号为  $-\text{OCH}_2-$  或  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  上的质子信号;在 1.31~1.75 ppm 范围内为  $-\text{CH}_2-$  上的质子信号;在 0.98~1.10 ppm 范围内为  $-\text{CH}_3$  上的质子信号。 $^1\text{H NMR}$  实验结果表明,在簇合物(I-VI)中均含有  $\text{P(OR)}_3$  [ $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ] 配体。

用场解吸(FD)法对簇合物(II、IV)进行了质谱测定。实验结果表明,II、IV 的最大同位素分子离子峰的  $m/z$  值分别为 903 和 1125,与推测的化合物 II、IV 的分子式理论计算值 902 和 1124 相吻合。

对我们合成出的  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})[\text{P}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]$  簇合物进行单晶结构分析<sup>[5]</sup>表明,膦配体取代了 Co 原子上的 CO,取代衍生物与母体簇合物  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  具有类似的簇骨架结构。根据以上实验结果可以推测,簇合物(I-VI)中的膦配体  $\text{P(OR)}_3$  首先应该取代 Co 上的 CO,只有在三取代衍生物(IV)中,Fe 上的 CO 才被取代。簇合物(IV)的红外光谱数据与 Rossetti R. 合成的同类三取代衍生物的红外光谱结果<sup>[3]</sup>一致也支持了我们的推测。因此,所合成的六个簇合物(I-VI)应具有如下的分子结构:



## 参 考 文 献

- [1] Samir A. K., Laszl M. et al *J. Organomet. Chem.*, 1964, 1, 373.
- [2] Burger K., Korecz L. et al *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, 31, 1527.
- [3] Rossetti R., Gervasio G. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, 222.
- [4] Gennady M. K. *Organophosphorus Compounds*, 1950, 180.
- [5] WANG Xiao-Ling(王晓玲), SUO Quang-Ling(索全伶) et al *Jieyou Huarue (Chinese Journal of Structural Chemistry)*, 1998, 17(2), 97.

# SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF CARBONYL SUBSTITUTED DERIVATIVES OF $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ CLUSTER COMPOUND

WANG Xiao-Ling WU Ren SUO Quan-Ling WANG Yi-Bing

(Department of Chemical Engineering, Inner Mongolia Polytechnic University, Hohhot 010062)

Mono-, di- and tri-substituted derivatives of  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$  with  $\text{P}(\text{OR})_3$  were synthesized. They have the following formular,  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_{9-n}(\mu_3\text{-S})[\text{P}(\text{OR})_3]_n$  [ $n=1$ ,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (a);  $n=1, 2, 3$ ,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (b);  $n=1, 2$ ,  $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (c)].

The six new compounds were characterized by elemental analysis, IR,  $^1\text{H}$  NMR and MS spectra and their molecular structures were deduced.

**Keywords:** carbonyl replacement mixed metal cluster syntheses