

新型含钌异核过渡金属簇合物的合成及其结构表征

张玉华 谢宝汉 陈致 祝馨怡 景欢旺 殷元骐*

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

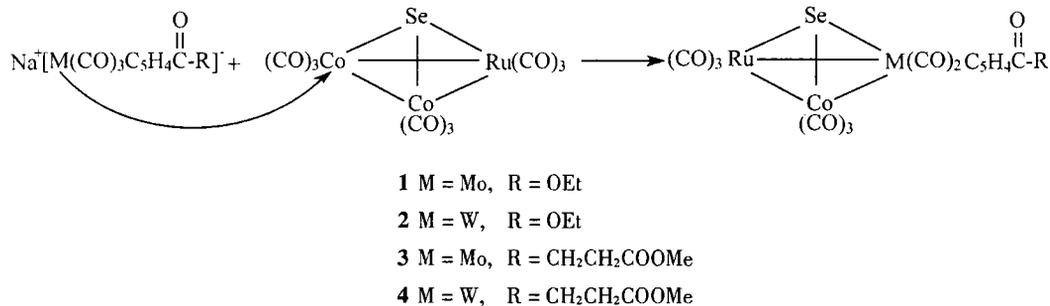
黄小荣

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

利用金属交换法合成了四个新的含钌手性过渡金属簇合物 $[\text{MRuCo}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}\}]$ (1 $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{OEt}$; 2 $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{OEt}$; 3 $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$; 4 $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$), 并用红外、核磁、元素分析测试结果进行表征, 对簇合物 1 进行了单晶结构测定, 晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a = 10.168(2)\text{\AA}$, $b = 9.018(2)\text{\AA}$, $c = 23.121(3)\text{\AA}$, $\beta = 92.50(1)^\circ$, $Z = 4$ 。

关键词: 手性簇合物 晶体结构 钌 合成
分类号: O614.82 0741

实现以骨架手性的过渡金属原子簇诱导的不对称催化反应, 一直是金属有机化学领域极具挑战性的课题^[1,2]。困扰该课题的“瓶颈”之一, 便是实现其手性拆分, 获取具光学活性的骨架异构体^[3]。近年来, 我们合成了一系列带有醛、酮、酯等功能取代基的异核簇合物^[4-9], 利用有机化学中拆分醛、酮、酯的方法, 拆分异核簇, 是我们的思路之一。这里我们描述了四个含有酯基的新型含钌异核金属簇合物的合成方法及其结构表征。



1 试验部分

1.1 试剂和仪器

所有操作均在 N_2 气保护下进行, 所用溶剂石油醚 (60~90 $^\circ\text{C}$)、四氢呋喃均在金属钠/二苯甲酮中回流变蓝后蒸出使用, 二氯甲烷在氯化钙存在下回流后蒸出使用, N,N -二甲基甲酰胺经分子筛脱水后蒸出使用。160~200 目的硅胶用于柱色谱分离。

$\text{SeRuCo}_2(\text{CO})_9$ ^[10] 和 $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}]$ ($\text{R} = \text{OEt}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$)^[11] 按文献方法由环戊二烯钠和相应的酯制备, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 $\text{W}(\text{CO})_6$ 由试验室自制。

收稿日期: 1999-09-20。收修改稿日期: 1999-11-08。

* 通讯联系人。

第一作者: 张玉华, 男, 26 岁, 博士生; 研究方向: 异核过渡金属簇合物的合成及其手性拆分。

红外光谱在 Nicolet FT-IR 10DX 红外光谱仪上完成(KBr 压片); ^1H NMR 用 Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪记录(TMS, CDCl_3); 元素分析在 Carl Erba 1106 型元素分析仪上测定。

1.2 异核金属簇合物的合成

1.2.1 簇合物 1 的合成

在 N_2 保护下, 取代环戊二烯钠 ($\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOEt}]$) 160mg(1.0mmol), $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 264mg(1.0mmol) 在 30ml 四氢呋喃中回流 14h, 冷却, 加入潜手性簇合物 $\text{SeRuCo}_2(\text{CO})_9$ 550mg(1.0mmol), 回流 1.5h, 浓缩, 用少量 CH_2Cl_2 萃取, 1.5cm \times 25cm 硅胶柱分离。石油醚(60~90 $^\circ\text{C}$)/ CH_2Cl_2 ($V/V=4/1$) 淋下未反应的原料和一黄带。 CH_2Cl_2 淋下产品(红带), 浓缩, 在 CH_2Cl_2 /石油醚(60~90 $^\circ\text{C}$) 中, -20 $^\circ\text{C}$ 重结晶, 得棕红色晶体 223mg(产率 32.0%)。 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{CoMoRuSe}$ (计算值: C, 27.61; H, 1.30, 实测值: C, 27.53; H, 1.28)。IR(KBr): 2081.3vs, 2040.8vs, 2004.2vs, 1973.3vs, 1878.8s($\text{C}\equiv\text{O}$), 1720.6s($\text{C}=\text{O}$)。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 5.88~5.42(t, 4H, C_5H_4), 4.35~4.29(q, 2H, CH_2), 1.33(t, 3H, CH_3)。

1.2.2 簇合物 2 的合成

在 N_2 保护下, 取代环戊二烯钠 ($\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOEt}]$) 160mg(1.0mmol), $\text{W}(\text{CO})_6$ 352mg(1.0mmol) 在 30 ml N,N -二甲基甲酰胺中 120 $^\circ\text{C}$ 搅拌 14h, 冷却, 减压抽去溶剂, 加入 30ml 四氢呋喃、潜手性簇合物 $\text{SeRuCo}_2(\text{CO})_9$ 550mg(1.0mmol), 回流 1.5h, 浓缩, 用少量 CH_2Cl_2 萃取, 1.5cm \times 25cm 硅胶柱分离。石油醚(60~90 $^\circ\text{C}$)/ CH_2Cl_2 ($V/V=4/1$) 淋下未反应的原料和一黄带。 CH_2Cl_2 淋下产品(红带), 浓缩, 在 CH_2Cl_2 /石油醚(60~90 $^\circ\text{C}$) 中, -20 $^\circ\text{C}$ 重结晶, 得棕红色晶体 260mg(产率 33.2%)。 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{CoRuSeW}$ (计算值: C, 24.51; H, 1.16, 实测值: C, 24.67; H, 1.09)。IR(KBr): 2077.5vs, 2037.0vs, 2013.8vs, 1992.6vs, 1967.5vs, 1917.4s($\text{C}\equiv\text{O}$), 1726.4s($\text{C}=\text{O}$)。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 5.86~5.49(t, 4H, C_5H_4), 4.33(s, 2H, CH_2), 1.34(s, 3H, CH_3)。

1.2.3 簇合物 3 的合成

同 1 得棕红色晶体 348mg(产率 47.2%)。 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_{11}\text{CoMoRuSe}$ (计算值: C, 29.29; H, 1.50, 实测值: C, 29.23; H, 1.54)。IR(KBr): 2075.5vs, 2038.9vs, 2019.6vs, 1996.5vs, 1975.2vs, 1871.1s($\text{C}\equiv\text{O}$), 1734.1s, 1684.0s($\text{C}=\text{O}$)。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 5.99~5.52(q, 4H, C_5H_4), 3.69(s, 3H, CH_3), 2.99(s, 2H, CH_2), 2.72(s, 2H, CH_2)。

1.2.4 簇合物 4 的合成

同 2 得棕红色晶体 348mg(产率 42.1%)。 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_{11}\text{CoRuSeW}$ (计算值: C, 26.17; H, 1.34, 实测值: C, 26.; 26; H, 1.40)。IR(KBr): 2081.9vs, 2039.3vs, 2012.2vs, 1967.7vs, 1826.3s($\text{C}\equiv\text{O}$), 1730.2s, 1678.0s($\text{C}=\text{O}$)。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 5.91-5.53(q, 4H, C_5H_4), 3.89(s, 3H, CH_3), 2.99(s, 2H, CH_2), 2.74(s, 2H, CH_2)。

1.3 晶体结构的测定

结晶学数据: 化学式 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{CoMoRuSe}$; $M_r=696.14$, 单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$; 晶体学参数 $a=10.168(2)\text{ \AA}$, $b=9.018(2)\text{ \AA}$, $c=23.121(3)\text{ \AA}$, $\beta=92.50(1)^\circ$, $Z=4$, $V=2118.1(6)\text{ \AA}^3$, $D_c=2.183\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=37.83\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=1328$ 。

选取体积为 $0.2\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$ 簇合物 1 晶体, 在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上进行 X-射线衍射实验, $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.71069\text{ \AA}$) 射线, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 23 $^\circ\text{C}$, $0^\circ < 2\theta < 51.9^\circ$ 范围内共收集 4515 个独立衍射数据, 其中 3359 个为可观测点 [$I > 3.0\sigma(I)$]。强度数据经过 L_p 因子校正及经验吸收校正。用 TEXSAN 程序直接法求解出全部 30 个非氢原子坐标, 并用全矩

阵最小二乘法进行结构精修,氢原子坐标理论加入,未参与修正。最终偏离因子 $R = 0.047$, $R_w = 0.057$ 。加权方程 $w = 1/(\sigma^2 F)$, $(\Delta/\sigma) = 0.0006$, $S = 1.60$ 。最后最大残留电子峰密度为 $1.24e \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。计算工作在 VAX- II 计算机上完成。

2 结果与讨论

通过金属交换反应,合成的四个手性簇合物都为空气中较为稳定的棕红色晶体,在溶液中的稳定性稍差一些。它们的元素分析、红外光谱、氢核磁谱数据与其预期结构相一致。取代环戊二烯钼的钠盐可在四氢呋喃中由 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 与取代环戊二烯钠回流 12 小时以上即可生成。而相应钨的钠盐则较难合成,文献通常采用二缩乙二醇二甲醚^[12]为溶剂。我们改用 N, N-二甲基甲酰胺为溶剂,在 120°C 搅拌 14 小时,也得到了同样结果,而且相应的阴离子交换剂在 DMF 中的溶解度要好于前种溶剂。

簇合物的红外光谱分析表明,酯羰基的特征吸收在 1720.6cm^{-1} (1), 1726.4cm^{-1} (2), 1734.1cm^{-1} (3), 1730.2cm^{-1} (4), 簇合物 3 和 4 的酮羰基吸收峰分别在 1684.0cm^{-1} 和 1678.0cm^{-1} , 而在 $2082 \sim 1967\text{cm}^{-1}$ 范围内出现的强吸收带,归属于簇合物中过渡金属上端羰基的特征吸收。在 $1917 \sim 1826\text{cm}^{-1}$ 范围出现的强吸收是簇合物中 Mo(W) 和 Ru 之间的半桥羰基吸收峰。

氢的核磁谱分析发现,在 $\delta 5.99 \sim 5.42$ 范围内出现的四重峰归属于环戊二烯上的四个质子,由于有吸电子取代基的影响,四个质子相比没有取代基的五个质子^[13]均出现在低场。在簇合物 1 和 2 中,取代基 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOC}$ 中的 CH_3 和 CH_2 质子峰分别出现在 $\delta 1.33$ 和 $\delta 4.33$ 附近。簇合物 3 和 4 中,取代基 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ 中的 CH_3 出现在 $\delta 3.69 \sim 3.89$, 两个 CH_2 质子峰分别以单峰出现在 $\delta 2.99$ 和 $\delta 2.74$ 附近。

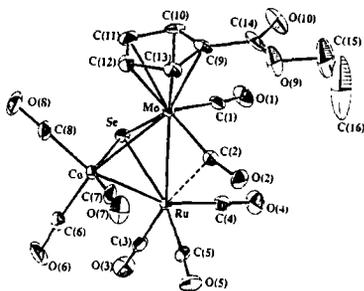


图 1 簇合物 1 的晶体结构图

Fig. 1 Molecular structure of cluster 1

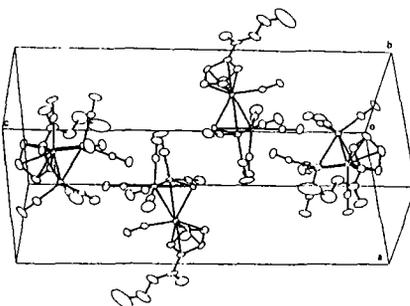


图 2 簇合物 1 的晶胞图

Fig. 2 Unit cell contents for cluster 1

3 X 射线单晶结构分析

簇合物 1 的非氢原子坐标和热参数列于表 1。主要的键长和键角列于表 2。分子结构图及晶胞图绘于图 1 和图 2。从图 1 和图 2 可见,簇合物 1 晶胞中含有四个分子,每个分子具有由 Se、Ru、Co、Mo 四原子组成的四面体骨架结构,Co、Ru 还分别被三个羰基配位,Mo 被两个羰基和一个 5 电子环戊二烯配位,从而达到 18 电子结构。四面体的四个顶点均不相同,整个分子具有手性结构。由表 2 可见,簇合物中四面体骨架的键长 ($2.8788(9)\text{\AA} \sim 2.316(1)\text{\AA}$)、键角 ($71.28(3)^\circ \sim 51.81(3)^\circ$) 相差较大,四面体骨架是一变形结构,这是由四个原子本身半径及配

位性质决定的。

表1 簇合物1的原子坐标和热参数

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates and Thermal Parameters(\AA^2) of Cluster 1

atom	x	y	z	B(eq)	atom	x	y	z	B(eq)
Ru	0.24842(5)	-0.05041(5)	0.14642(2)	1.78(2)	C(2)	0.3904(7)	0.2069(7)	0.1687(3)	2.3(3)
Mo	0.35538(6)	0.19612(6)	0.08460(2)	1.62(2)	C(3)	0.1421(8)	-0.2232(9)	0.1456(3)	3.1(3)
Se	0.23018(8)	-0.01933(8)	0.04165(3)	2.34(3)	C(4)	0.4021(8)	-0.1586(8)	0.1683(3)	3.1(3)
Co	0.08929(9)	0.13393(10)	0.08999(4)	2.13(4)	C(5)	0.2121(8)	0.0079(8)	0.2232(3)	2.5(3)
O(1)	0.5931(7)	-0.0240(7)	0.0820(3)	4.9(3)	C(6)	-0.0478(9)	0.0174(11)	0.1033(4)	4.2(4)
O(2)	0.4259(6)	0.2311(6)	0.2153(2)	3.8(3)	C(7)	0.0924(8)	0.2598(9)	0.1489(3)	3.0(3)
O(3)	0.0785(8)	-0.3263(7)	0.1445(3)	5.6(4)	C(8)	0.0232(8)	0.2468(9)	0.0308(3)	3.2(4)
O(4)	0.4950(7)	-0.2197(8)	0.1813(3)	5.9(4)	C(9)	0.5042(8)	0.3791(7)	0.0690(3)	2.9(3)
O(5)	0.1883(7)	0.0454(6)	0.2670(3)	4.3(3)	C(10)	0.4725(9)	0.3101(8)	0.0155(3)	3.3(4)
O(6)	-0.1340(7)	-0.0586(10)	0.1132(4)	7.5(5)	C(11)	0.3414(10)	0.3391(9)	0.0000(4)	3.9(4)
O(7)	0.0866(7)	0.3394(7)	0.1860(3)	5.1(3)	C(12)	0.2884(8)	0.4281(8)	0.0439(4)	3.3(4)
O(8)	-0.0156(7)	0.3167(7)	-0.0060(3)	5.1(3)	C(13)	0.3868(8)	0.4500(7)	0.0871(3)	2.8(3)
O(9)	0.6377(7)	0.4583(8)	0.1465(3)	5.5(4)	C(14)	0.6369(9)	0.3803(9)	0.0986(5)	4.2(4)
O(10)	0.7285(7)	0.3207(9)	0.0796(4)	6.5(4)	C(15)	0.7633(15)	0.4623(19)	0.1779(8)	10(1)
C(1)	0.5072(8)	0.0542(9)	0.0843(3)	2.8(3)	C(16)	0.744(3)	0.524(3)	0.2307(13)	18(2)

表2 簇合物1的主要键角和键长

Table 2 Selected Bond Angles($^\circ$) and Lengths(\AA) in Cluster 1

Ru-Se	2.4373(9)	Ru-Co	2.629(1)	Ru-Mo	2.8788(9)	Mo-Se	2.5024(9)
Mo-Co	2.770(1)	Se-Co	2.316(1)	Ru-C(3)	1.894(8)	Ru-C(2)	2.766(7)
Ru-C(4)	1.894(8)	Co-C(7)	1.772(9)	Co-C(6)	1.78(1)	Co-C(8)	1.811(8)
Mo-C(13)	2.311(7)	Mo-C(12)	2.382(7)	O(9)-C(14)	1.31(1)	O(10)-C(14)	1.18(1)
Ru-C(5)	1.905(8)	Mo-C(2)	1.964(7)	Mo-C(1)	2.008(9)	Mo-C(9)	2.276(7)
Mo-C(10)	2.277(7)	Mo-C(11)	2.340(8)				
C(3)-Ru-Se	93.7(2)	C(3)-Ru-Co	100.2(2)	C(1)-Mo-Se	83.2(2)	C(3)-Ru-Mo	148.9(2)
C(1)-Mo-Co	128.7(2)	C(1)-Mo-Ru	79.4(2)	C(4)-Ru-Se	110.6(2)	C(4)-Ru-Co	160.6(2)
C(4)-Ru-Mo	101.9(2)	C(5)-Ru-Se	152.3(2)	C(5)-Ru-Co	985(2)	Co-Se-Mo	70.06(3)
C(7)-Co-Ru	92.0(2)	C(9)-Mo-Se	145.9(2)	C(5)-Ru-Mo	110.0(2)	C(9)-Mo-Co	144.1(2)
Se-Ru-Co	54.24(3)	C(9)-Mo-Ru	154.8(2)	Se-Ru-Mo	55.41(2)	Co-Ru-Mo	60.19(3)
C(10)-Mo-Se	110.0(2)	C(10)-Mo-Co	131.5(2)	C(10)-Mo-Ru	156.3(2)	Ru-Se-Mo	71.28(3)
C(7)-Co-Se	139.8(2)	C(7)-Co-Mo	85.5(3)	C(2)-Mo-Se	119.9(2)	C(13)-Mo-Se	147.7(2)
C(2)-Mo-Co	95.8(2)	C(13)-Mo-Co	109.3(2)	C(2)-Mo-Ru	66.6(2)	C(11)-Mo-Co	97.1(2)
C(11)-Mo-Ru	146.0(2)	C(12)-Mo-Se	113.1(2)	C(12)-Mo-Co	86.0(2)	C(12)-Mo-Ru	140.0(2)
Se-Mo-Co	51.81(3)	Se-Mo-Ru	53.31(2)	Co-Mo-Ru	55.43(3)	C(6)-Co-C(8)	101.1(4)
C(6)-Co-Ru	90.7(3)	C(8)-Co-Ru	158.6(3)	Se-Co-Mo	58.13(3)	C(13)-Mo-Ru	143.7(2)
C(6)-Co-Se	103.7(4)	C(6)-Co-Mo	154.0(3)	C(8)-Co-Mo	100.6(3)	Ru-Co-Mo	64.39(3)
Co-Se-Ru	67.10(3)	C(8)-Co-Se	100.9(3)	Se-Co-Ru	58.66(3)	C(11)-Mo-Se	94.8(2)

环戊二烯中所有的碳原子和酯基取代基中 C(14)、O(10)、O(9) 构成一平面 (C(13)-C(9)-C(14)-O(9) 的扭曲角为 0°), C(9)-C(14) 键长 (1.49\AA) 短于普通碳碳单键 (1.54\AA), 因此, 酯基中 C=O π 体系与环戊二烯 π 体系完全共轭。配位于 Mo 的羰基 C(2)-O(2) 与其他七个端羰基不同, 是一半桥羰基 ($\alpha = 0.41$)^[14]。

参 考 文 献

- [1] Vahrenkamp H. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **370**, 65.
- [2] ZHANG Jie(张 斐), ZHANG Yu-Hua(张玉华), YIN Yuan-Qi(殷元骐) et al *Fenzi Cuihua (J. Mol. Cat. (China))*, **1999**, **13**(1), 70.
- [3] Clark D. T., Sutin K. A., McGlinchey M. J. *Organomet.*, **1989**, **8**, 155.
- [4] Wu He-Ping, Yin Yuan-Qi *Polyhedron.*, **1995**, **15**(1), 43.
- [5] Ding Er-run, Liu Sheng-Min, Yin Yuan-Qi et al *Polyhedron.*, **1997**, **16**(14), 2387.
- [6] Ding Er-run, Liu Sheng-Min, Yin Yuan-Qi et al *Polyhedron.*, **1997**, **16**(19), 3273.
- [7] Wu He-Ping, Yin Yuan-Qi, Yang Qing-Chuan *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, **245**, 143.
- [8] Wu He-Ping, Yin Yuan-Qi, Huang Xiao-Ying et al *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **498**, 119.
- [9] Wu He-Ping, Yin Yuan-Qi, Jin Dao-Sen *Chinese Science Bulletin.*, **1995**, **40**(19), 1613.
- [10] Roland E., Bernhardt W., Vahrenkamp H. *Chem. Ber.*, **1985**, **119**, 2566.
- [11] Hart W. P., Dong Sh. H., Rausch M. D. *J. Organomet. Chem.*, **1985**, **282**, 111.
- [12] Roland E., Vahrenkamp H. *Chem. Ber.*, **1984**, **117**, 1039.
- [13] SONG Li-Cheng(宋礼成), Shen Jin-Yu(申金玉) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1992**, **13**(9), 1227.
- [14] Curtis M. D., Han K. R., Butler W. M. *Inorg. Chem.*, **1980**, **19**, 2096.

Synthesis and Characterization of Cluster Derivatives Containing the MRuCoSe (M = Mo or W) Core

ZHANG Yu-Hua XIE Bao-Han CHEN Zhi ZHU Xin-Yi JING Huan-Wang YIN Yuan-Qi

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

HUANG Xiao-Ying

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

Four new clusters $[\text{MRuCo}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-Se})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}\}]$ (**1** M = Mo, R = OEt; **2** M = W, R = OEt; **3** M = Mo, R = CH₂CH₂COOMe; **4** M = W, R = CH₂CH₂COOMe) were prepared by the reaction of $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})]$ and $[\text{M}(\text{CO})_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}\}]^-$ (M = Mo or W, R = OEt or CH₂CH₂COOMe). They were characterized by elemental analysis, IR and ¹H NMR. and the structure of cluster **1** has been established by single crystal X-ray diffraction methods. Crystal Structure Data: $P2_1/n$ (No. 14), monoclinic, $a = 10.168(2) \text{ \AA}$, $b = 9.018(2) \text{ \AA}$, $c = 23.121(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.50(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2118.1(6) \text{ \AA}^3$, $D_c = 2.183 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 37.83 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.9^\circ$, and $F(000) = 1328$.

Keywords: chiral cluster crystal structure syntheses ruthenium