

含硫磷桥基的两核铁羰基簇化合物的合成和晶体结构

宫培军 吴秉芳* 胡其图 刘树堂

(内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021)

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 与杂环二硫代次膦酸盐 $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}(\text{Me})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) 反应, 得到两个新的含硫磷桥基的双核铁羰基簇合物 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]$ (I) 和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]$ (II), 以及簇合物 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ (已知)。对它们进行了元素分析, IR, $^1\text{H NMR}$ 和 MS 等谱学表征, 并用 X-ray 衍射技术测定了(I)的晶体结构。该晶体属单斜晶系, $P2(1)/n$ 空间群, 晶胞参数: $a = 11.192(2)\text{\AA}$, $b = 14.272(3)\text{\AA}$, $c = 16.281(3)\text{\AA}$, $\beta = 108.22(3)^\circ$, $V = 2470.2(8)\text{\AA}^3$, $Z = 4$ 。两核簇合物中含有两个桥基 Fe-S-Fe 和 Fe-P-Fe, 而且 -C(7)-N(2)-N(1)- 链连结在 S、P 原子间, 形成了两个六元螯环 Fe(1)SCNPN 和 Fe(2)PNNCS, 增强了簇合物的稳定性。

关键词: 双核铁羰基簇合物 硫磷桥基配体 合成 晶体结构
分类号: O614.812

含有桥基磷配体的双核和多核过渡金属簇合物可显示良好的催化活性^[1], 而铁硫原子是固氮酶活性中心的重要组成部分, 对含磷、硫配体的过渡金属簇合物的研究可为揭示酶的活性中心结构提供有用信息。用较复杂的含磷硫原子的有机化合物与二元铁羰基簇合物反应, 合成具有 $\mu\text{-SR}$ 和 $\mu\text{-PR}_2$ 双桥基的两核铁羰基簇的研究已有一些报道, 我们曾报道过 $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)\{\mu\text{-P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\}\{\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3\}$ ^[2] 和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)\{\mu\text{-P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\}$ ^[3] 等两核铁羰基簇的合成和结构。但用上述方法合成含联 S...P 链、双桥基的两核铁羰基簇只见一例报道: $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-\eta^2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ ^[4]。这类簇合物的特点是分子中有两个五元或六元螯环, 使簇合物的稳定性增强。本文报道用有机杂环二硫代次膦酸盐与 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 反应, 合成两个新的含硫磷桥基的两核铁羰基簇合物 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]$ (I) 和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]$ (II), 通过 IR (ν_{CO})、 $^1\text{H NMR}$ 、MS 等谱学表征和 X-ray 晶体结构测定, 确定了簇合物的分子结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验采用标准 Schlenk 技术, 所有操作都在氩气保护下进行, 所用溶剂均经脱水处理。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 按文献^[5]方法合成, 柱层析硅胶(100~200目, 青岛海洋化工厂生产)在120℃下烘24小时后抽空充氩气使用。IR用NEXUS-670型FT-IR仪测定(正己烷作溶剂); $^1\text{H NMR}$ 用Bruker-80型核磁共振仪(TMS作内标, CD_3Cl 作溶剂)测定; MS用Finnigan MAT90型双聚焦质谱仪、以场解析(FD)法测定; 元素分析(C、H、N)在Perkin-Elmer 2400型仪上测定; 熔点用

收稿日期 2001-04-06。收修改稿日期: 2001-05-22。

国家自然科学基金资助项目(No. 29861001)和内蒙古自然科学基金资助项目(No. 980201)。

* 通讯联系人。

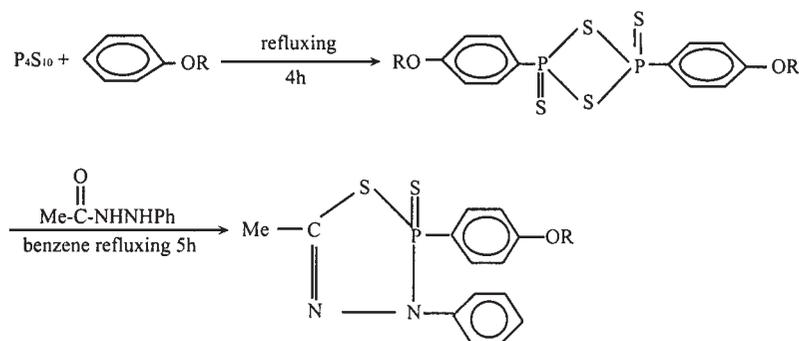
第一作者: 宫培军, 男, 24岁, 硕士研究生, 研究方向: 过渡金属原子簇化学。

XT-4 型显微熔点仪测定。

1.2 合成

1.2.1 前配体杂环二硫代次膦酸盐的合成

按文献方法^[6], 用五硫化二磷分别与苯甲醚、苯乙醚反应, 合成 Lawesson 试剂, 再参考文献^[7], 用乙酰苯肼与 Lawesson 试剂反应, 得到杂环硫代次膦酸盐, 反应路线如下:



$L_1: R = \text{Me}, L_2: R = \text{Et}$

L_1 : 1-硫-2-对甲氧基苯基硫化磷-3-苯基氮-4-氮-5-甲基-杂环戊烯, 浅土黄色晶体, 熔点: 133 ~ 135°C (文献值: 133°C), 产率 90%; L_2 : 1-硫-2-对乙氧基苯基硫化磷-3-苯基氮-4-氮-5-甲基-杂环戊烯 (为新物种), 土黄色晶体, 熔点: 145 ~ 147°C, 产率 92%, $^1\text{H NMR}$ (ppm): 4.06 ~ 4.14 (2H, q, OCH_2), 2.40 ~ 2.43 (3H, s, CCH_3), 1.36 ~ 1.53 (3H, t, CH_3), 6.95 ~ 8.05 (9H, m, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$)。

1.2.2 簇合物(I)的合成

在 100 cm^3 Schlenk 瓶内, 加入前配体 L_1 300mg (0.90mmol), 氩气氛中注入 30 cm^3 苯作溶剂, 搅拌下加入 500mg (0.99mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 在 57 ~ 63°C 下反应 24 小时后, 用旋转蒸发器浓缩至 5 ~ 10 cm^3 , 然后在硅胶层析柱上分离, 依次用体积比为 4:1 和 2:1 的石油醚/苯淋洗, 脱出深红色和橙红色二条带, 经二次上柱提纯, 并在正己烷中、于 -18°C 下重结晶, 分别得到黑红色针状晶体 I_0 200mg, 收率 42%, 和深红色柱状晶体 I 190mg, 收率 23%。经表征 I_0 为已知簇合物 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$, I 的熔点: 175 ~ 176°C。元素分析值 (计算值%) : C: 43.43 (43.37), H: 2.75 (2.60), N: 4.66 (4.81); MS (m/e): 581.4 (582.1); IR (ν_{CO}): 2062v, 2023v, 1996vs, 1975vs; $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm): 2.53 (3H, s, CCH_3), 3.75 (3H, s, OCH_3), 6.70 ~ 7.70 (9H, m, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$)。

1.2.3 簇合物(II)的合成

与 1.2.2 的操作相同, 用 500mg (0.99mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 和 L_2 310mg, (0.90mmol) 在 61 ~ 65°C 下反应, 经提纯得到黑红色针状晶体 II_0 210mg (收率 43%) 和深红色柱状晶体 II 205mg (收率 24%), 经表征 II_0 与 I_0 是同一已知物种。II 的熔点: 150 ~ 151°C。元素分析值 (计算值%) : C: 44.60 (44.33), H: 2.90 (2.88), N: 5.07 (4.71); MS (m/e): 595.4 (596.1)。IR (ν_{CO}): 2064s, 2025s, 1988vs, 1962vs; $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm): 1.40 (3H, t, CH_3), 2.53 (3H, s, CCH_3), 4.0 (2H, q, OCH_2), 6.67 ~ 7.61 (9H, m, $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$)。

1.3 簇合物(I)的晶体结构测定

选取 0.50 × 0.40 × 0.20mm 的单晶, 用毛细管封装, 在 Rigaku-AFC6S 四圆衍射仪上, 用石墨单色 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$), 以 ω -2 θ 方式扫描, 在 2.39 < θ < 24.99 范围内收集衍射

强度数据, 独立衍射点为 4580 个, 其中 4344 个为可观察点 [$I > 2\sigma(I)$]. 经 LP 因子和经验吸收校正, 采用 SHELXS-86 程序, 直接法解出全部非氢原子坐标, 并用全矩阵最小二乘法进行结构精修, 用差值 Fourier 法获得氢原子坐标. 最终偏离因子 $R = 0.0460$, $R_w = 0.1196$, 最终差值电子密度的最高峰和最低峰分别为 0.585 和 $-0.541\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 谱学表征

所得晶体 I 和 II 的 IR (ν_{CO}) 谱在 2000cm^{-1} 附近均出现四个端羰基伸缩振动峰, 而且这两个化合物红外 CO 吸收峰的强度相同、位置相近, 只是由于 II 中 R 的基团 (C_2H_5) 较 I 中 R (CH_3) 稍大, 对 CO 伸缩振动影响也稍大, 使 CO 峰有一定位移; ^1H NMR 谱中, 均能找到 C- CH_3 , O- CH_2 , O- CH_3 , CH_3 等基团的 H 信号和两个不同化学环境苯环 P- C_6H_4 和 N- C_6H_5 的 9 个 H 信号, 它们的 MS 谱分子离子峰数值 (581.4 和 595.4) 与理论式量相符, 两个簇合物只相差一个亚甲基 CH_2 值 (14.0), 因此, 这两个化合物有着相似的组成和结构. 再根据元素分析以及 18 电子规律, 可以确定它们的分子组成为 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu-\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})]$ (I: R = Me, II: R = Et).

2.2 簇合物(I)的晶体结构

簇合物(I)的非氢原子坐标及等价各向同性热参数列于表 1, 主要键长键角列于表 2, 分子结构如图 1 所示, 该簇合物属单斜晶系, $P2(1)/n$ 空间群. 晶胞参数: $a = 11.192(2)\text{\AA}$, $b = 14.272(3)\text{\AA}$, $c = 16.281(3)\text{\AA}$, $\beta = 108.22(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2470.2(8)\text{\AA}^3$, $D_c = 1.565\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 1176$.

表 1 簇合物(I)的非氢原子坐标及其热参数

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U _{eq}	atom	x	y	z	U _{eq}
Fe(1)	6774(1)	3033(1)	1495(1)	47(1)	Fe(2)	5982(1)	1683(1)	384(1)	49(1)
S(1)	5440(1)	3204(1)	137(1)	46(1)	P(1)	7836(1)	2334(1)	753(1)	42(1)
N(1)	8162(3)	2999(2)	-24(2)	45(1)	N(2)	7352(3)	3640(2)	-533(2)	45(1)
O(1)	8251(5)	2129(4)	3097(3)	106(2)	O(2)	8057(4)	4834(3)	1735(3)	99(2)
O(3)	4616(5)	3302(3)	2145(3)	107(2)	O(4)	6995(4)	-6(3)	1355(3)	102(2)
O(5)	5704(5)	1093(3)	-1380(3)	102(2)	O(6)	3483(4)	1248(4)	526(4)	113(2)
O(7)	12622(4)	245(3)	2132(3)	99(2)	C(1)	7676(5)	2475(4)	2466(3)	65(1)
C(2)	7533(5)	4135(4)	1662(3)	62(1)	C(3)	5450(6)	3204(4)	1888(3)	64(1)
C(4)	6602(5)	661(4)	970(4)	65(1)	C(5)	5813(5)	1295(3)	-688(4)	63(1)
C(6)	4426(6)	1440(4)	476(4)	72(2)	C(7)	6237(4)	3760(3)	-510(3)	45(1)
C(8)	5470(5)	4494(3)	-1097(3)	60(1)	C(9)	9399(4)	3076(3)	-108(3)	48(1)
C(10)	10164(5)	3786(4)	287(4)	76(2)	C(11)	11352(6)	3870(6)	189(5)	101(2)
C(12)	11728(7)	3241(7)	-302(6)	104(3)	C(13)	10958(7)	2535(6)	-700(5)	99(2)
C(14)	9783(6)	2441(4)	-607(4)	71(2)	C(15)	9285(4)	1713(3)	1206(3)	47(1)
C(16)	10278(5)	2102(3)	1839(3)	54(1)	C(17)	11411(5)	1640(4)	2166(3)	63(1)
C(18)	11554(5)	771(4)	1861(3)	66(1)	C(19)	10568(6)	360(4)	1236(4)	77(2)
C(20)	9447(5)	827(3)	908(3)	62(1)	C(21)	13706(6)	647(6)	2726(4)	111(3)

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

从图 1 可见, 簇合物(I)分子中, Fe-Fe 成键 (2.601\AA), S、P 原子分别与两个 Fe 原子形成两个 Fe-S-Fe 和 Fe-P-Fe 桥, -C(7) -N(2) -N(1) - 链联接 S 和 P 原子, 整个 $\text{SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$

表 2 簇合物(1)的部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Distances(Å) and Angles(°) of Cluster 1

Fe(1)-C(2)	1.768(6)	Fe(1)-C(1)	1.775(5)	Fe(1)-C(3)	1.804(6)
Fe(2)-C(4)	1.763(5)	Fe(2)-C(5)	1.784(6)	Fe(2)-C(6)	1.828(6)
Fe(1)-P(1)	2.1825(14)	Fe(1)-S(1)	2.2608(15)	Fe(1)-Fe(2)	2.6015(10)
Fe(2)-P(1)	2.1788(14)	Fe(2)-S(1)	2.2560(14)	S(1)-C(7)	1.768(5)
P(1)-N(1)	1.710(3)	P(1)-C(15)	1.793(5)	N(1)-N(2)	1.370(5)
N(1)-C(9)	1.437(5)	N(2)-C(7)	1.271(5)	O(7)-C(18)	1.363(6)
C(7)-C(8)	1.494(6)				
P(1)-Fe(2)-S(1)	79.56(5)	P(1)-Fe(2)-Fe(1)	53.45(4)	S(1)Fe(2)-Fe(1)	54.92(4)
C(7)-S(1)-Fe(2)	112.33(15)	C(7)-S(1)-Fe(1)	109.27(15)	N(1)-P(1)-C(15)	101.76(19)
Fe(2)-S(1)-Fe(1)	70.33(4)	N(1)-P(1)-Fe(2)	115.91(14)	C(15)-P(1)-Fe(2)	124.30(16)
N(1)-P(1)-Fe(1)	115.81(13)	C(15)-P(1)-Fe(1)	125.29(15)	Fe(2)-P(1)-Fe(1)	73.24(5)
C(10)-C(9)-N(1)	119.84(4)	C(14)-C(9)-N(1)	119.7(4)	C(16)-C(15)-P(1)	121.6(3)
C(20)-C(15)-P(1)	120.5(4)	P(1)-Fe(1)-S(1)	79.37(5)	P(1)-Fe(1)-Fe(2)	53.32(4)
S(1)-Fe(1)-Fe(2)	54.75(4)				

(C₆H₄OMe) 链为 3e 供体。由于该链上 C₆H₅, C₆H₄OR 基团的位阻, 使得 Fe-Fe 键比文献^[4]报道的 Fe-Fe 键(2.57Å)稍长。同时发现 Fe-P 键(2.18Å)反而比 Fe-S 键(2.26Å)短, 这可能是由于与 P 原子相连的 C₆H₄OR 基团的推电子作用造成的。该簇合物中心骨架 Fe₂SP 环以 Fe-Fe 键为折线折叠的两个平面 Fe(1)-Fe(2)-S(1)和 Fe(1)-Fe(2)-P(1)之二面角为 110.8°, 中心骨架呈蝶翅状。分子中的桥联配体分别与两个 Fe 原子构成了两个六员螯环 Fe(1)SCNPN 和 Fe(2)PNNCS, 增强了簇合物的稳定性。两个 Fe 原子的配位环境基本相同, 都是由三个羰基 CO 和 S、P 及另一个 Fe 原子构成的变形三角双锥(中心原子 Fe 为两个三角锥的共顶点)。

综上所述, 本文用有机杂环二硫代次膦酸盐 SP(S)(C₆H₄OR)N(C₆H₅)NC(Me)和 Fe₃(CO)₁₂ 反应, 得到两类簇合物: 一类是新的化合物 Fe₂(CO)₆[μ-η²-SC(Me)NN(C₆H₅)P(C₆H₄OR)], 另一类是已知化合物 Fe₂(CO)₉(μ₃-S)₂。因此, 我们认为, 在反应中, 由于杂环上的“软”原子 S、P 易与羰基中的 Fe 原子配位, 使得杂环分子中的 P-S 键断裂而开环, 铁羰基物中也发生 Fe-Fe, Fe-CO 键的裂解, 结果重新组合产生了前一类化合物; 同时也发生了这样的情况: 前配体中的 S(=P)原子取代了 Fe₃(CO)₁₂ 中的三个 CO 基, 以面桥基 μ₃-S 与三个 Fe 原子配位, 使得 P=S 键断裂, 形成了后一类化合物。这种“劈开重组法”^[8]可以为设计合成过渡金属原子簇合物开辟一种新途径。

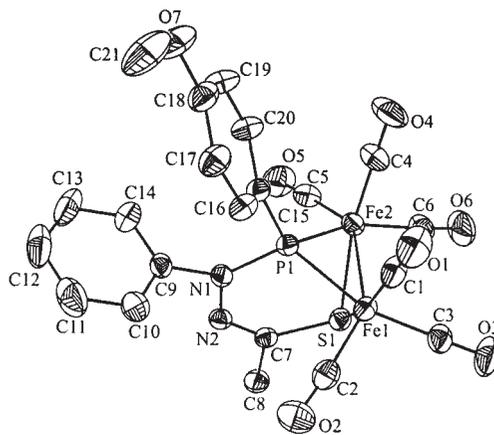


图 1 簇合物(1)的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of cluster

参 考 文 献

- [1] CHEN Xin-Zi(陈新滋), QIAN Yan-Long(钱延龙) *Organometal Chemistry and Catalysis*(1)(金属有机化学与催化(1)), Beijing: Chemistry Industry Press, **1997**, p1.
- [2] WU Bing-Fang, SU Hai-Quan, YAN Xiu-ying et al *J. Struct. Chem.*, **1992**, **11**(5), 339.
- [3] WU Bing-Fang(吴秉芳), YAN Xiu-Ying(阎秀英), SU Hai-Quan(苏海全) et al *Neimongol Daxue Xuebao Ziran Kexue Ban(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis NeiMongol)*, **1992**, **23**(2), 216.
- [4] Mathey F., Comarmond M. B., Moras D. *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1979**, 417.
- [5] Farlane W. Mc. Willkison G. *Inorg. Synth.*, **1966**, **8**, 181.
- [6] Lehk H. Z., Greenwood R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, **78**, 5018.
- [7] Ei-Bary A. A., Scheibyes S., Lawesso S. O. et al *Acta. Chemica. Scandinavia*, **1980**, **B34**, 597.
- [8] HU Xiang(胡 襄), LIU Shu-Tang(刘树堂), LIU Qi-Wang(刘启旺) et al *Neimongol Daxue Xuebao Ziran Kexue Ban(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis NeiMongol)*, **1997**, **28**(3), 387.

Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Iron Carbonyl Clusters Containing a Phosphido-Thiolato Bridging Ligand

GONG Pei-Jun WU Bing-Fang HU Qi-Tu LIU Shu-Tang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Neimongol University, Huhhot 010021)

The reaction of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with two cyclic dithiophosphate $\text{SP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}(\text{Me})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), yields two novel dinuclear iron carbonyl clusters containing a phosphido-thiolato bridging $\mu\text{-}\eta^2\text{-SCNNP}$ ligand $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-}\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]$ (I), $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-}\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})]$ (II) and cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ (known). We suggest that during the reaction, the ligand precursor has been cleaved in its $\text{P}=\text{S}$ and P-S bonds and opened its ring to give the fragments as ligands $\mu_3\text{-S}$, $\mu\text{-}\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})$ that coordinated to the iron atoms of the decarbonyl fragmental $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ to form the clusters as listed above. The clusters were characterized by elemental analysis, IR, ^1H NMR and Ms spectrometric methods, and the molecular structure of cluster (I) has been determined by X-ray diffraction method, it belongs to monoclinic with space group $P2(1)/n$, $a = 11.192(2) \text{ \AA}$, $b = 14.272(3) \text{ \AA}$, $c = 16.281(3) \text{ \AA}$, $V = 2470.2(8) \text{ \AA}^3$, $\beta = 108.22(3)^\circ$, $D_c = 1.565 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 1176$, $R = 0.0460$, $R_w = 0.1196$. The dinuclear cluster has two bridges Fe-S-Fe and Fe-P-Fe , and the chain $\text{C}(7)\text{-N}(2)\text{-N}(1)$ link the sulphur atom and the phosphorus atom, that contains two six-membered chelate rings $\text{Fe}(1)\text{SCNNP}$ and $\text{Fe}(2)\text{PNNCS}$ in the cluster, they enhanced the stability of the cluster.

Keywords: dinuclear iron carbonyl cluster phosphido-thiolato bridging ligand
synthesis crystal structure