

簇合物 $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-CNP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}]$ 和
 $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-SCNC}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})]$ 的合成与晶体结构

关敏 刘树堂* 吴秉芳 于世泳

(内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021)

用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 分别与两个杂环配体 $\text{C}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}$ (L_1) 和 $\text{C}(\text{S})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})$ (L_2) 反应, 合成两个新的三核钴羰基硫簇合物 $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-CNP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}]$ (I) 和 $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-SCNC}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})]$ (II)。用元素分析, IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR 及 MS 谱表征了它们的结构, 同时用 X 射线衍射法测定了它们的晶体分子结构, 二者属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, I 的晶胞参数为: $a = 0.84768(1) \text{ nm}$, $b = 1.19049(3) \text{ nm}$, $c = 1.43639(1) \text{ nm}$, $\alpha = 86.926(1)^\circ$, $\beta = 81.601(3)^\circ$, $\gamma = 88.535(2)^\circ$, $V = 1.4318(5) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.641 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 716$, $\mu = 1.893 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0602$, $R_w = 0.1515$ 。II 的晶胞参数为: $a = 1.2050(2) \text{ nm}$, $b = 1.2448(2) \text{ nm}$, $c = 0.8951(2) \text{ nm}$, $\alpha = 97.49(1)^\circ$, $\beta = 93.552(4)^\circ$, $\gamma = 108.432(3)^\circ$, $V = 1.2554(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.841 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 690$, $\mu = 2.419 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0423$, $R_w = 0.1075$ 。I 和 II 的分子骨架 Co_3S 为三角锥构型, S 作为面桥基配体, 所有 CO 作为端基配体与三个 Co 原子成键。I 中含有 CoCoCN 四元环组件, II 中含有 CoCoSCN 五元环组件。

关键词: 钴羰基硫簇合物 合成 晶体结构

分类号: O614.81

过渡金属羰基化合物与各种含 $\text{C}=\text{S}$ 基团的有机化合物反应可以得到不同配位方式和多种立体结构的金属羰基硫簇合物^[1-6]。我们曾用铁、钴羰基化合物与含 $\text{C}=\text{S}$ 基团的化合物反应, 得到了一些有意义的结果^[7,8]。本文用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 分别与两个含 $\text{C}=\text{S}$ 基团的杂环有机前配体 L_1 、 L_2 反应, 得到两个新的三核钴羰基硫簇合物 $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-C}^*\text{N}^*\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}]$ (I) 和 $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-S}^*\text{CN}^*\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})]$ (II) (* 代表配位原子)。通过元素分析, IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, MS 谱以及 X 射线晶体结构测定, 证实它们的分子骨架 Co_3S 为三角锥构型, S 原子作为面桥基配体与三个钴原子成键, 所有 CO 配体采取端基配位。I 分子中含有 CoCoCN 四元环组件, 即双齿配体 $\text{C}^*\text{N}^*\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}$ 通过 C^* 和 N^* 原子与分

子骨架中的两个 Co 原子成键。II 分子中含有 CoCoSCN 五元环组件, 即双齿配体 $\text{S}^*\text{CN}^*\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})$ 通过 S^* 和 N^* 原子与分子骨架中的两个 Co 原子成键。在簇合物 I 和 II 中, Co_3S 三角锥的 Co_3 平面不是等边三角形, 三个 Co 原子的配位环境不同。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪, NEXUS-670 FT 型红外光谱仪 (CH_2Cl_2 作溶剂), Bruker-AC400 型核磁共振仪 (CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, ^{31}P NMR 用 85% H_3PO_4 作外标), ZAB-HS 型质谱仪 (FAB 法), Rigaku RAXIS RAPID IP 型面探测仪和 XT α 型显微熔点仪。

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 由中科院兰州化学物理研究所提供,

收稿日期: 2001-06-29。收修改稿日期: 2001-12-30。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29861001)。

* 通讯联系人。E-mail: celtekr@imu.edu.cn

第一作者: 关敏, 女, 26 岁, 硕士; 研究方向: 过渡金属原子簇化学。

配体 $C(S)NHP(S)(C_6H_4OCH_3)OC(Ph)CH(L_1)$ 和 $C(S)NHC(CH_3)_2P(S)(Cl)N(Ph)(L_2)$ 分别按文献^[9,10]方法合成,柱层析硅胶(100~200目,青岛海洋化工厂产品),所有溶剂按常规方法脱水提纯,所有反应和操作均用 Schlenk 技术在惰性气体保护下进行。

1.2 标题簇合物 I 和 II 的合成

1.2.1 I 的合成

向 100mL Schlenk 瓶中加入 0.340g(1.0mmol) $Co_2(CO)_8$ 和 0.170g(0.5mmol) 配体 L_1 及 30mL 苯溶剂,于 36~38℃ 不断搅拌下反应 24h,然后减压浓缩,直接上硅胶层析柱(400×15mm)分离,用体积比为 1:1 石油醚/苯混合溶剂洗脱,适当浓缩收集液,在 -18℃ 下重结晶,得到黑色晶体 I。

1.2.2 II 的合成

向 100mL Schlenk 瓶中加入 0.340g(1.0mmol) $Co_2(CO)_8$ 和 0.145g(0.5mmol) 配体 L_2 及 30mL 苯溶剂,于 42~44℃ 不断搅拌下反应 24h,经硅胶层析柱(400×15mm)分离,用体积比为 5:1 石油醚/苯混合溶剂洗脱,收集液浓缩后,在 -18℃ 下重结晶,得到黑色晶体 II。

I 和 II 的物理性质,质谱和元素分析结果见表 1,IR 和 1H NMR, ^{31}P NMR 数据见表 2。

1.3 晶体结构测定

簇合物 I,选取 0.50×0.30×0.25mm 的黑色柱状晶体,用 Rigaku RAXIS RAPID IP 面探测器收集数据。石墨单色化 $MoK\alpha$ 射线($\lambda=0.071073nm$),以回摆法扫描方式,温度 293(2)K,在 $2.43^\circ < \theta < 27.45^\circ$ 范围内,收集到 5472 个独立衍射点,其中可观测衍射点 3197 个 [$I > 2.0\sigma(I)$]。对数据进行经

验吸收校正,利用直接法和差值 Fourier 合成法确定全部非氢原子坐标,通过全矩阵最小二乘法进行结构和各向异性热参数修正,最终偏离因子 $R=0.0609$, $R_w=0.1668$ 。

I 的分子式为 $C_{23}H_{13}NO_9PS_2Co_3$, 分子量 719.22,晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数为: $a=0.84768(1)nm$, $b=1.19049(3)nm$, $c=1.43639(1)nm$, $\alpha=86.926(1)^\circ$, $\beta=81.601(3)^\circ$, $\gamma=88.535(2)^\circ$, $V=1.4318(5)nm^3$, $Z=2$, $D_c=1.641g\cdot cm^{-3}$, $F(000)=716$, $\mu=1.893mm^{-1}$, $(\Delta\rho)_{max}=1.140e\cdot \text{\AA}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{min}=-0.394e\cdot \text{\AA}^{-3}$, $S=1.024$ 。

非氢原子坐标和热参数见表 3,主要键长和键角见表 4。

簇合物 II,选取 0.40×0.30×0.25mm 的黑色柱状晶体,所用仪器型号, $MoK\alpha$ 射线波长,扫描方式和晶体结构解析及修正方法同簇合物 I。在 $1.79^\circ < \theta < 27.48^\circ$ 范围内,收集到 5186 个独立的衍射点,其中可观察到衍射点 3865 [$I > 2.0\sigma(I)$]。最终偏离因子 $R=0.0423$, $R_w=0.1075$ 。

II 的分子式为 $C_{17}H_{12}N_2O_7PS_3ClCo_3$, 分子量 695.68,晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数为: $a=1.2050(2)nm$, $b=1.2448(2)nm$, $c=0.8951(2)nm$, $\alpha=97.49(1)^\circ$, $\beta=93.552(4)^\circ$, $\gamma=108.432(3)^\circ$, $V=1.2554(3)nm^3$, $Z=2$, $D_c=1.841g\cdot cm^{-3}$, $F(000)=690$, $\mu=2.419mm^{-1}$, $(\Delta\rho)_{max}=0.655e\cdot \text{\AA}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{min}=-0.616e\cdot \text{\AA}^{-3}$, $S=1.010$ 。

非氢原子坐标和热参数见表 5,主要键长和键角见表 6。

CCDC: I: 178132; II: 178133

2 结果与讨论

2.1 谱学表征

表 1 簇合物的物理性质,质谱和元素分析数据

Table 1 Physical Properties, Data of Elementary Analysis and MS for the Clusters

cluster	formula (M_r)	yield/%	m. p. / $^\circ C$	elementary analysis/% (calcd.)			MS (m/z)
				C	H	N	
I	$C_{23}H_{13}NO_9PS_2Co_3$ (719.22)	23	92	38.23(38.39)	1.56(1.81)	1.85(1.95)	720
II	$C_{17}H_{12}N_2O_7PS_3ClCo_3$ (695.68)	12	81	29.15(29.37)	1.36(1.58)	4.12(4.03)	695

表 2 簇合物的光谱数据

Table 2 Spectroscopic Data for the Clusters

cluster	IR, ν_{CO}/cm^{-1}	1H NMR, δ/ppm	^{31}P NMR, δ/ppm
I	2085(m), 2042(vs), 2023(m)	7.01~7.84(9H, m, $-C_6H_4-$, $-C_6H_5$), 3.92(3H, s, $-OCH_3$), 1.27(H, s, $-CH$)	73.64(P, s, $-P-C_6H_4OCH_3$)
II	2089(s), 2026(vs), 2025(m)	7.19~7.43(5H, m, $-C_6H_5$), 1.41~1.74(6H, d of d, $-CH_3$)	100.14(P, s, $SP-Cl$)

表3 簇合物 I 的非氢原子坐标和热参数

Table 3 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters ($\times 10^3 \text{nm}^2$) for I

atom	x	y	z	U(eq) ^a	atom	x	y	z	U(eq) ^a
Co(1)	3642(1)	7541(1)	8218(1)	61(1)	C(5)	7289(1)	-154(7)	6048(7)	88(2)
Co(2)	4815(1)	1718(1)	6741(1)	55(1)	C(6)	7225(13)	180(8)	7943(9)	121(4)
Co(3)	5974(1)	-207(1)	7176(1)	70(1)	C(7)	573(1)	-1676(8)	7479(6)	89(2)
S(1)	3842(2)	5073(2)	6847(1)	70(1)	C(8)	2366(7)	2119(5)	8049(4)	53(1)
S(2)	3587(2)	155(2)	6807(1)	67(1)	C(9)	1102(7)	2587(6)	8697(4)	61(2)
P(1)	2306(1)	3912(1)	6854(2)	49(1)	C(10)	301(7)	3539(5)	8470(4)	51(1)
O(1)	1259(8)	-748(6)	9296(5)	119(2)	C(11)	-936(6)	4139(5)	9103(4)	53(1)
O(2)	5102(9)	1669(7)	9759(6)	128(3)	C(12)	-1593(8)	3643(6)	9980(5)	72(2)
O(3)	5428(8)	2296(5)	4691(4)	111(2)	C(13)	-2730(9)	4209(7)	10579(5)	84(2)
O(4)	7232(8)	3077(6)	7437(5)	121(2)	C(14)	-3228(8)	5271(8)	10320(5)	76(2)
O(5)	8085(8)	-106(6)	5341(5)	127(3)	C(15)	-2627(8)	5755(7)	9470(5)	79(2)
O(6)	815(1)	36(1)	8465(8)	202(6)	C(16)	-1497(8)	5202(6)	8857(5)	64(2)
O(7)	5620(9)	-2621(7)	7686(6)	133(3)	C(17)	1623(6)	3728(5)	5748(4)	49(1)
O(8)	659(5)	4085(4)	7598(3)	60(1)	C(18)	546(8)	2860(5)	5696(4)	63(2)
O(9)	327(6)	3119(5)	3135(3)	91(2)	C(19)	52(8)	2650(6)	4833(5)	62(2)
N(1)	2912(5)	2623(4)	7231(3)	50(1)	C(20)	670(7)	3296(6)	4021(4)	61(2)
C(1)	219(1)	-171(7)	8879(6)	77(2)	C(21)	1726(8)	4138(7)	4073(5)	76(2)
C(2)	457(1)	1301(7)	9130(7)	90(2)	C(22)	2218(8)	4359(6)	4934(4)	64(2)
C(3)	5194(8)	2094(6)	5479(6)	71(2)	C(23)	-85(1)	2302(8)	3021(6)	96(3)
C(4)	6304(8)	2531(8)	7190(6)	84(2)					

^a U_{eq} is defined one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor, 下同。

表4 簇合物 I 的部分键长和键角

Table 4 Selected Bond Lengths(nm) and Bond Angles(°) for I

Co(1)-Co(2)	0.2447(2)	Co(1)-Co(3)	0.2581(2)	Co(2)-Co(3)	0.2553(1)
Co(1)-S(2)	0.2191(2)	Co(2)-S(2)	0.2146(2)	Co(3)-S(2)	0.2191(2)
Co(1)-C(1)	0.1804(9)	Co(1)-C(2)	0.1781(1)	Co(1)-C(8)	0.1954(6)
Co(2)-C(3)	0.1827(8)	Co(2)-C(4)	0.1819(7)	Co(2)-N(1)	0.1980(4)
Co(3)-C(5)	0.1826(9)	Co(3)-C(6)	0.1721(1)	Co(3)-C(7)	0.1790(9)
C(8)-N(1)	0.1317(7)	C(8)-C(9)	0.1434(8)	C(9)-C(10)	0.1355(9)
C(10)-O(8)	0.1376(7)	O(8)-P(1)	0.1645(4)	P(1)-S(1)	0.1921(2)
P(1)-N(1)	0.1693(5)	P(1)-C(17)	0.1794(6)		
Co(1)-Co(2)-Co(3)	62.10(4)	Co(1)-Co(3)-Co(2)	56.95(4)	Co(2)-Co(1)-Co(3)	60.95(4)
S(2)-Co(1)-Co(2)	54.78(6)	S(2)-Co(1)-Co(3)	53.94(6)	S(2)-Co(2)-Co(1)	56.52(6)
S(2)-Co(2)-Co(3)	54.78(6)	S(2)-Co(3)-Co(1)	53.91(6)	S(2)-Co(3)-Co(2)	53.12(6)
C(8)-Co(1)-S(2)	96.0(2)	Co(2)-S(2)-Co(1)	68.70(6)	Co(2)-S(2)-Co(3)	72.10(7)
Co(1)-S(2)-Co(3)	72.15(7)	C(18)-Co(1)-Co(2)	72.8(2)	C(8)-Co(1)-Co(3)	133.5(2)
N(1)-Co(2)-Co(1)	73.7(1)	N(1)-Co(2)-Co(3)	135.3(2)	N(1)-C(8)-C(9)	122.8(5)
N(1)-C(8)-Co(1)	108.6(4)	C(9)-C(8)-Co(1)	128.5(4)	C(8)-N(1)-P(1)	124.6(4)
C(8)-N(1)-Co(2)	104.7(4)	P(1)-N(1)-Co(2)	129.4(3)		

簇合物 I 和 II 的 C、H、N 的元素百分含量实测值与计算值相符, MS(m/z) 所测的分子离子峰与分子量的计算值一致, 表明给出的化学式正确, 并与 X 光晶体分析结果相同。

I 和 II 的 IR(ν_{CO}), ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 数据见表 2, 它们的 ν_{CO} 在 2020~2090 cm^{-1} 间有三个特征吸收峰, 证明簇合物中所有 CO 配体以端基方式与分子骨架上的 3 个钴原子配位。从 ^1H NMR 数据可以

看出, I 中含有单取代、双取代苯环及 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{CH}$ 基团。II 中含有一个单取代苯环和两个 $-\text{CH}_3$ 、两个甲基由于受到隔位磷原子及两个甲基间的相互偶合作用, 使得甲基上的氢原子信号在 $\delta = 1.41 \sim 1.74$ 位置分裂为双二重峰。 ^{31}P NMR 数据表明, I 在 $\delta = 73.64$ 和 II 在 $\delta = 100.14$ 处有磷原子的单峰出现, 由于两个磷原子的环境不同, 所以化学位移有较大差异。

表 5 簇合物 II 的非氢原子坐标和热参数

Table 5 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters ($\times 10^3 \text{m}^2$) for II

atom	x	y	z	U(eq) ^a	atom	x	y	z	U(eq) ^a
Co(1)	7064(1)	2058(1)	5050(1)	24(1)	C(1)	7097(4)	1677(3)	6934(4)	32(1)
Co(2)	7688(1)	2477(1)	2562(1)	23(1)	C(2)	5528(4)	1371(3)	4451(4)	30(1)
Co(3)	7986(1)	776(1)	3595(1)	27(1)	C(3)	8348(4)	112(4)	5171(5)	41(1)
Cl(1)	5884(1)	5814(1)	1836(1)	54(1)	C(4)	8942(4)	431(4)	2254(5)	41(1)
P(1)	7570(1)	6150(1)	2736(1)	32(1)	C(5)	6599(4)	-287(4)	2836(5)	35(1)
S(1)	8517(1)	7695(1)	2727(1)	46(1)	C(6)	8669(4)	2511(3)	1116(4)	30(1)
S(2)	6961(1)	3824(1)	5737(1)	28(1)	C(7)	6296(4)	1770(3)	1436(4)	30(1)
S(3)	8854(1)	2561(1)	4537(1)	27(1)	C(8)	7377(3)	4517(3)	4229(4)	23(1)
O(1)	7111(3)	1415(3)	8088(3)	51(1)	C(9)	8017(4)	4930(3)	1886(4)	32(1)
O(2)	4548(3)	929(3)	4085(4)	43(1)	C(10)	9364(4)	5349(4)	2021(5)	41(1)
O(3)	8573(4)	-282(3)	6161(4)	62(1)	C(11)	7463(5)	4459(4)	252(5)	50(1)
O(4)	9519(3)	209(3)	1384(4)	60(1)	C(12)	7244(3)	6287(3)	5775(4)	27(1)
O(5)	5737(3)	-986(3)	2365(4)	50(1)	C(13)	6141(4)	6367(4)	5918(5)	38(1)
O(6)	9299(3)	2460(3)	234(3)	42(1)	C(14)	5930(4)	6919(4)	7261(5)	42(1)
O(7)	5415(3)	1297(3)	746(3)	41(1)	C(15)	6812(4)	7391(4)	8438(5)	39(1)
N(1)	7621(3)	4076(3)	2927(3)	25(1)	C(16)	7925(4)	7329(4)	8287(5)	41(1)
N(2)	7467(3)	5674(3)	4400(3)	27(1)	C(17)	8143(4)	6769(3)	6949(4)	32(1)

表 6 簇合物 II 的部分键长和键角

Table 6 Selected Bond Lengths(nm) and Bond Angles($^\circ$) for II

Co(1)-Co(2)	0.24613(9)	Co(1)-Co(3)	0.2498(1)	Co(2)-Co(3)	0.25329(9)
Co(1)-S(3)	0.2145(1)	Co(2)-S(3)	0.2159(1)	Co(3)-S(3)	0.2163(1)
Co(1)-C(1)	0.1812(4)	Co(1)-C(2)	0.1789(4)	Co(1)-S(2)	0.2248(1)
Co(2)-C(6)	0.1802(4)	Co(2)-C(7)	0.1798(4)	Co(2)-N(1)	0.2004(3)
Co(3)-C(3)	0.1822(5)	Co(3)-C(4)	0.1817(5)	Co(3)-C(5)	0.1798(5)
S(2)-C(8)	0.1713(4)	C(8)-N(1)	0.1312(5)	C(8)-N(2)	0.1397(5)
N(1)-C(9)	0.1489(5)				
Co(1)-Co(2)-Co(3)	60.00(3)	Co(2)-Co(3)-Co(1)	58.58(3)	Co(3)-Co(1)-Co(2)	61.42(3)
Co(1)-S(3)-Co(2)	69.77(4)	S(3)-Co(1)-Co(2)	55.38(4)	Co(1)-Co(2)-S(3)	54.86(3)
Co(2)-S(3)-Co(3)	71.76(5)	S(3)-Co(2)-Co(3)	54.20(4)	S(3)-Co(3)-Co(2)	54.04(3)
Co(1)-S(3)-Co(3)	70.87(5)	S(3)-Co(1)-Co(3)	54.90(4)	S(3)-Co(3)-Co(1)	54.23(4)
S(2)-Co(1)-Co(2)	92.82(4)	Co(1)-Co(2)-N(1)	93.69(9)	Co(1)-S(2)-C(8)	104.7(1)
S(2)-C(8)-N(2)	116.7(3)	S(2)-C(8)-N(1)	126.9(3)	N(1)-C(8)-N(2)	116.5(3)
C(8)-N(1)-Co(2)	121.7(2)	C(8)-N(1)-C(9)	113.3(3)	C(9)-N(1)-Co(2)	124.3(2)

2.2 晶体结构

簇合物 I 和 II 的分子结构分别如图 1 和图 2 所示。从图 1 看出, 簇 I 是一个三核钴簇, 分子骨架 Co_3S 为三角锥构型, 含有一个与 3 个钴原子相连 $\mu_3\text{-S}$ 的原子, 和一个不对称的双齿环状桥基配体 $[\mu_3\eta^2\text{-C}^*\text{N}^*\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}]$, 所有 CO 配体均为端基配位, 它可以看作是母体簇 $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ ^[13] 的二取代产物, 即双齿环状桥基配体作为 3e 供体分别取代了 $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ 基底的两个钴原子上的一个 CO 配体。

I 的 3 条 Co-Co 键长分别为 Co(1)-Co(3) (0.2581 nm)、Co(2)-Co(3) (0.2553 nm) 和 Co(1)-Co(2)

(0.2447 nm), 其平均值等于 0.2527 nm, 比母体簇 $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ 的 3 个 Co-Co 键长平均值 0.2637 nm 短, 其中含有双齿桥基配体的 Co(1)-Co(2) 键长最短。这可以用 Benoit^[13] 的“压缩效应”给以解释, 即由于双齿桥基配体的存在, 含桥的 Co-Co 边比 Co_3S 三角形中其它两个 Co-Co 边短。因此, 簇 I 中 Co_3S 三角锥的底面不再是等边三角形, 并扭曲了 Co_3S 分子骨架。与 Co(1) 原子配位的 C(8) 原子周围的 3 个键角分别为 $122.8(5)^\circ$, $108.6(4)^\circ$, $128.5(4)^\circ$, 总和为 359.9° , 与 Co(2) 原子配位的 N(1) 原子周围的 3 个键角分别为 $124.5(4)^\circ$, $104.7(4)^\circ$, $129.4(3)^\circ$, 总和为 358.7° , 表明 C(8) 原子及 N(1) 原子都采取 sp^3 杂

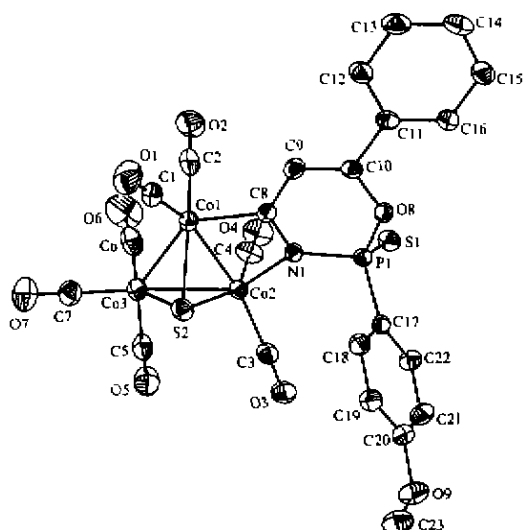


图1 簇合物 I 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure for I

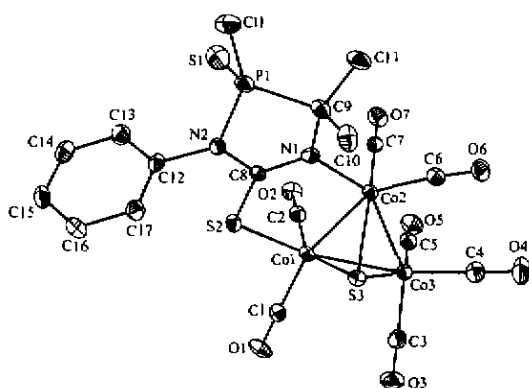


图2 簇合物 II 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure for II

化与周围原子成键。 $\text{Co}(\text{I})-\text{C}(8)$ 键长为 0.1954nm 是在稳定的过渡金属卡宾键长范围内 ($\text{Co}-\text{C}$ 键长 0.1953nm)^[11]。 $\text{C}(8)-\text{N}(1)$ 键长 (0.1317nm)，比一般的 $\text{C}-\text{N}$ 单键键长 (0.146nm)^[12] 短，表明 $\text{C}(8)-\text{N}(1)$ 键具有双键性质。电子计数表明， $\mu_3\text{-S}$ 为 $4e$ 供体，双齿环状桥基配体 $[\mu, \eta^2\text{-C}^*\text{N}^*\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}]$ 为 $3e$ 供体， CO 为 $2e$ 电子共体，所以，3 个 Co 原子价电子总和等于 $48e$ ，符合 $18e$ 规则，应具有反磁性且性质稳定。而母体簇 $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ 中 3 个 Co 原子价电子之和为 $49e$ ，具有顺磁性。此外， $\mu_3\text{-S}(2)-\text{Co}(2)$ 键长 (0.2146nm) 比其它两个 $\text{S}(2)-\text{Co}(1)$ (0.2191nm) 和 $\text{S}(2)-\text{Co}(3)$ (0.2191nm) 键长短，由此推测， $\mu_3\text{-S}(2)$ 的 4 个价电子不是等量分配给 3 个钴原子，而可能较多地分配给具有卡宾键的 $\text{Co}(2)$ 原

子上。

从图 2 看出，簇合物 II 也是一个三核钴簇，它的分子骨架立体结构和骨架价电子分布与簇合物 I 类似，这里不在赘述。二者所不同的是，II 的 3 个 $\text{Co}-\text{Co}$ 键长的平均值 0.2497nm 比 I 的 3 个 $\text{Co}-\text{Co}$ 键长的平均值 0.2527nm 稍短，这可能与 I 和 II 含有的双齿桥连配体 $[\mu, \eta^2\text{-C}^*\text{N}^*\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}]$ 和 $[\mu, \eta^2\text{-S}^*\text{CN}^*\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})]$ 的结构和性质不同有关，如在 I 中的卡宾碳原子 $\text{C}(8)$ 与 $\text{N}(1)$ 原子键含有双键性质，从而使金属卡宾键 $\text{Co}(\text{I})-\text{C}(8)$ 得以稳定。在 II 中 $\text{Co}(1)-\text{Co}(2)$ 键长 (0.2461nm) 明显短于 $\text{Co}(1)-\text{Co}(3)$ (0.2498nm) 和 $\text{Co}(2)-\text{Co}(3)$ (0.2533nm) 键长，同样证明在与双齿桥连配体键合 $\text{Co}(1)-\text{Co}(2)$ 键长出现了压缩效应。

值得注意的是，由于 I 和 II 的分子骨架 Co_3S 中的 3 个 Co 原子的配位环境不同，这类分子可能存在旋光异构体。

参 考 文 献

- [1] Jeannin S., Jeannin Y., Lavigne G. *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2103.
- [2] Patin H., Mignani G., Mahe C. et al *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *208*(2), C39.
- [3] Mahe C., Patin H., Benoit A. et al *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *216*(1), C15.
- [4] Dettlaf G., Hubemer P., Klimes J. et al *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *229*, 63.
- [5] Benoit A., Darchen A., Marouille J. Y. Le et al *Organometallics*, **1983**, *2*(4), 555.
- [6] Brodie A. M., Holden H. D., Lewis J. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, *3*, 633.
- [7] CHENG Qing-Min(成庆民), LIU Shu-Tang(刘树堂), HU Xiang(胡 襄) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**, *18*(8), 1246.
- [8] LIU Bing(刘 兵), WU Bing-Fang(吴秉芳), HU Xiang(胡 襄) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1998**, *56*(9), 930.
- [9] Pedersen B. S., Lawesson S. O. *Tetrahedron*, **1979**, *35* (20), 2433.
- [10] FENG Ke-Sheng(冯克胜), CHEN Ru-Yu(陈茹玉), CHENG Mu-Ru(程慕如) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1993**, *14*(10), 1387.
- [11] Patin H., Mignani G., Mahe C. et al *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *197*(3), 315.
- [12] Lappert M. F., Pye P. L., McLaughlin G. M. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, *13*, 1272.

Syntheses and Crystalline Structures of $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-C}^*\text{N}^*\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}](\text{I})$ and $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-S}^*\text{CN}^*\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})](\text{II})$

GUAN Min LIU Shu-Tang* WU Bing-Fang YU Shi-Yong

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

Through the reaction of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ with two heterocyclic ligands of $\overline{\text{C}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}}$ (L_1) and $\overline{\text{C}(\text{S})\text{NHC}(\text{CH})\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})}$ (L_2), the two trinuclear cobalt carbonyl sulfur clusters, $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-C}^*\text{N}^*\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OC}(\text{Ph})\text{CH}](\text{I})$ and $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-S}^*\text{CN}^*\text{C}(\text{CH})\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})](\text{II})$, were prepared and characterized by IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, MS spectroscopy and X-ray crystal diffraction. The crystals of **I** and **II** are triclinic, belonging to space group $P\bar{1}$, $a = 0.84768(1) \text{ nm}$, $b = 1.19043(3) \text{ nm}$, $c = 1.43639(1) \text{ nm}$, $\alpha = 86.926(1)^\circ$, $\beta = 81.603(3)^\circ$, $\gamma = 88.535(2)^\circ$, $V = 1.4318(5) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.641 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 716$, $\mu = 1.893 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0602$, $R_w = 0.1515$ for complex **I**; $a = 1.2050(2) \text{ nm}$, $b = 1.2448(2) \text{ nm}$, $c = 0.8951(2) \text{ nm}$, $\alpha = 97.49(1)^\circ$, $\beta = 93.552(4)^\circ$, $\gamma = 108.432(3)^\circ$, $V = 1.2554(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.841 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 690$, $\mu = 2.419 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0423$, $R_w = 0.1075$ for complex **II**. The structure analyses show that the Co_3S frameworks of **I** and **II** are a triangular pyramid, respectively, and for which the sulfur atom as face bridging ligand and all carbonyls as terminal ligand link up with three cobalts in the cluster framework. **I** contains a four-member ring of CoCoCN and **II** has a five-member of CoCoSCN .

Keywords: cobalt carbonyl sulfur cluster synthesis crystal structure