

## 研究简报

## 含硫帽的三核和四核钌羰基簇化合物的合成和结构表征

韩瑞敏 吴秉芳\* 王丁泽 刘树堂 胡 襄  
(内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021)关键词: 钌羰基簇合物 帽桥硫配体 合成 晶体结构  
分类号: O614. 812

## 0 引言

磷、硫原子与过渡金属有较强的键合能力, 尤其是硫原子可作为多配位、多电子桥配体, 在过渡金属簇合物中起重要作用<sup>[1, 2]</sup>。含硫羰基簇合物不断引起人们的关注, 不仅因为它们诱人的结构化学, 而且也由于它们潜在的催化性能和作为电子储存器的能力<sup>[3]</sup>。近年来, 我们合成了一系列含硫、磷桥基的铁、钴、钌羰基簇合物。特点是, 将一些较复杂的有机化合物作为前配体与金属羰基簇反应时, 前配体分子中的某些键劈开, 产生的多个分子片作为配位体与金属二元羰基簇重新组合, 结果形成多个结构和成键方式各异的含硫桥基或磷桥基的新簇合物。例如, 用五元杂环  $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}(\text{Me})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) 作前配体, 分别与  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  和  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  反应, 得到了  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-S})[\mu_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})]$ 、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-S})[\mu_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}(\text{Me})]$ <sup>[4]</sup> 和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-}\eta^2\text{-SC}(\text{Me})\text{NN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OR})]$ <sup>[5]</sup>。用  $\overline{\text{C}(\text{S})\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})}$  与  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  反应, 得到了  $\text{Co}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})[\mu, \eta^2\text{-SCNC}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})]$ <sup>[6]</sup>。

本文用五元杂环  $\overline{\text{SP}(\text{Fc})(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}(\text{Me})}$  作前配体与  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  反应, 结果得到在结构和成键方式上与上述簇合物完全不同的两个新的含帽桥硫 ( $\mu_3\text{-S}$ ) 或 ( $\mu_4\text{-S}$ ) 的三核和四核钌羰基簇合物衍生物。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

合成反应及分离提纯用标准 Schlenk 技术在氩气氛中进行, 所用溶剂均经去水去氧处理。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  由中国科学院兰州化学物理研究所提供, 前配体  $\text{SP}(\text{Fc})(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}(\text{Me})\text{L}$  按参考文献方法<sup>[7, 8]</sup>合成。柱层析硅胶 (100 ~ 200 目) 由青岛海洋化工厂生产, 在 120 °C 下烘 24 h 后充氩气使用。红外光谱用 NEXUS-670 FT 型 IR 仪测定 (KBr 压片);  $^1\text{H}$  NMR 谱用 Bruker DRX-500 型核磁共振仪测定 (TMS 为内标,  $\text{CDCl}_3$  作溶剂); MS 谱用 ZAB-HS 型质谱仪以 FAB 法测定; 元素分析在 Perkin-Elmer 2400 型仪上测定; 熔点用 XT-4 型显微熔点仪测定。

## 1.2 簇合物 1 和 2 的合成

在 100 mL Schlenk 瓶中先加入前配体 L 200 mg (0.49 mmol), 抽空充氩气后注入 25 mL THF, 加热并搅拌至配体全部溶解后, 再在氩气氛中加入 200 mg (0.31 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 62 °C 左右回流 24 h, 经浓缩后, 在硅胶层析柱上分离, 用体积比为 2:1 的石油醚/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  作淋洗液, 脱出一红色带, 二次上柱提纯, -18 °C 下用正己烷重结晶, 先析出一红色粒状晶体 1, 后析出一黑红色粒状晶体 2。簇合物 1: 65 mg, 产率: 22%, m. p. 153 °C (分解),  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}_3\text{FeRu}_3$ , 式量: 971.75 [元素分析计算值 (%): C 32.13, H 1.76, N 2.88; 实验值 (%): C 32.40, H

收稿日期: 2003-06-12。收修改稿日期: 2003-09-11。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29861001) 和内蒙古教育厅科学基金资助项目 (No. ZD01071)。

\* 通讯联系人。E-mail: dnwbf@imu.edu.cn

第一作者: 韩瑞敏, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 金属原子簇化学。

1.89, N 2.77]; IR( $\nu_{\text{CO}}$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 2077m, 2048s, 2030s, 2016m, 1997m, 1976vs;  $^1\text{H}$  NMR,  $\delta$ : 2.49(s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 4.36 ~ 4.74(m, 9H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe C}_5\text{H}_4$ ), 7.08 ~ 7.24(m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )。MS( $m/z$ ): 972。簇合物 2: 12 mg, 产率: 5%,  $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PS}_3\text{FeRu}_4$ , 式量: 1128.87[元素分析计算值(%): C 29.79, H 1.52, N 2.48, 实验值(%): C 30.34, H 1.69, N 2.35]; IR( $\nu_{\text{CO}}$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 2070s, 2035vs, 1992s, 1969w, 1869m, 1823w;  $^1\text{H}$  NMR,  $\delta$ : 2.13(s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 4.56 ~ 5.36(m, 9H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe C}_5\text{H}_4$ ), 7.08 ~ 7.25(m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )。MS( $m/z$ ): 1128。

### 1.3 簇合物 2 的晶体结构测定

选取 0.60 mm × 0.50 mm × 0.35 mm 的单晶, 封入毛细管, 在 Rigaku-RAXLSRAPID IP 型面探仪上, 采用石墨单色器, MoK $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.071073$  nm), 以  $\omega$ - $\theta$  扫描方式, 在  $2.26^\circ < \theta < 27.48^\circ$  ( $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-28 \leq l \leq 27$ ) 范围内共收集 25808 个衍射点, 其中独立衍射点 7489 个, 可观察衍射点为 5428 [ $I > 2\sigma(I)$ ], 所有衍射强度均经  $L_p$  因子校正。采用 SHELXTL-PLUS 程序, 用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。最终偏离因子  $R = 0.0369$ ,  $wR = 0.0717$ 。该晶体属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群, 晶胞参数  $a = 1.18744(7)$  nm,  $b = 1.36041(11)$  nm,  $c = 2.20026(18)$  nm,  $\beta = 104.126(3)^\circ$ ,  $V = 3.4468(5)$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 2.175$  g · cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 2176$ 。最终差值电子密度的最高和最低峰分别为  $850 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$  和  $-962 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 217076。

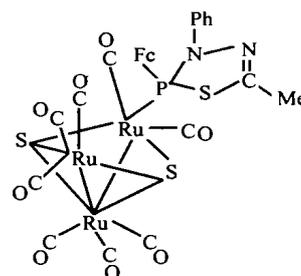
## 2 结果与讨论

### 2.1 簇合物的分离提纯和谱学表征

值得提出的是, 反应混合物首先在硅胶层析柱上分离时, 出现了罕见的现象: 1 和 2, 总是作为一条均匀红色带一起被淋洗下, 但在  $-18^\circ\text{C}$  下重结晶时, 却先后析出晶体。这种组成和结构都不同的两种物质在分离过程中出现的这种现象值得注意。

簇合物 1 的 IR( $\nu_{\text{CO}}$ ) 谱在  $2000 \text{ cm}^{-1}$  左右共有 6 个端羰基伸缩振动峰, 这与文献<sup>[3]</sup>报道的簇合物 [ $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})_2(\text{PhPC}_2\text{Bu}^t)$ ] 的红外谱 [ $\nu_{\text{CO}}$ (环己烷) 2078s, 2046vs, 2028s, 2009s, 1992m, 1981m] 很相似;  $^1\text{H}$  NMR 谱在  $\delta 2.49$  ppm 处是杂环配体 C 原子

上的甲基氢信号, N 原子上苯基的氢信号出现在 7.08 ~ 7.24 ppm 处, 二茂铁环戊二烯基的 9 个氢信号在 4.36 ~ 4.74 ppm 左右。结合元素分析和 MS 数据以及唐敖庆先生的 9N-L 规则<sup>[9]</sup>, 推测其组成和结构与文献<sup>[3]</sup>报道的簇合物相似, 它可能是  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})_2[\text{P}(\text{Fc})\text{N}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Me})\text{S}]$ 。其结构示意图如下图。



簇合物 2 的 IR( $\nu_{\text{CO}}$ ) 在  $2000 \text{ cm}^{-1}$  附近有四个端羰基伸缩振动峰,  $1850 \text{ cm}^{-1}$  左右出现两个桥羰基伸缩振动峰, 与 X 射线晶体结构测定的结果一致。2 应该是  $\text{Ru}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-S})_2[\text{P}(\text{Fc})\text{N}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Me})\text{S}]$ 。

### 2.2 簇合物 2 的晶体和分子结构

簇合物 2 的主要键长和键角列于表 1, 分子结构如图 1 所示。该簇合物的结构分析表明, 分子中四个钌原子构成了一个正方平面 (平面 Ru(1) Ru(2) Ru(4) 和 Ru(3) Ru(2) Ru(4) 之二面角为  $179.7^\circ$ )。由于平面 Ru(2) Ru(1) Ru(4) 和 C(8) Ru(1) Ru(4), 平面 Ru(3) Ru(1) Ru(2) 和 C(9) Ru(1) Ru(2) 以及平

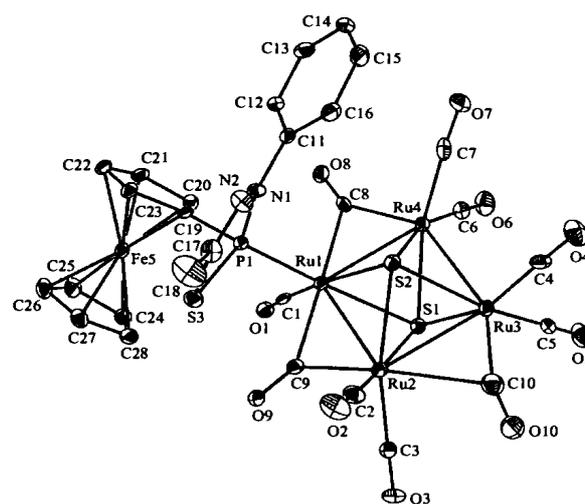


图 1 簇合物 2 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of cluster 2

表 1 簇合物 2 的部分键长和键角

Table 1 Selected Bond Length (nm) and Bond Angle ( $^{\circ}$ ) for 2

Ru(1)-C(1)	0.1870(4)	Ru(1)-C(9)	0.2102(5)	Ru(1)-C(8)	0.2196(5)
Ru(1)-P(1)	0.22741(11)	Ru(1)-S(2)	0.25481(11)	Ru(1)-S(1)	0.25677(12)
Ru(1)-Ru(2)	0.27381(7)	Ru(1)-Ru(4)	0.27400(5)	Ru(2)-C(9)	0.1892(5)
Ru(2)-S(2)	0.24693(13)	Ru(2)-S(1)	0.24757(13)	Ru(2)-Ru(3)	0.27629(7)
Ru(3)-S(1)	0.24309(11)	Ru(3)-S(2)	0.24526(12)	Ru(3)-Ru(4)	0.27806(7)
Ru(4)-S(1)	0.24587(13)	Ru(4)-S(2)	0.24593(13)	Fe(5)-C(19)	0.2018(4)
S(3)-C(17)	0.1769(5)	S(3)-P(1)	0.21177(16)	P(1)-N(1)	0.1723(3)
P(1)-C(19)	0.1778(4)	N(1)-N(2)	0.1395(4)	N(1)-C(11)	0.1405(5)
N(2)-C(17)	0.1257(6)	C17-C18	0.1493(6)		
P(1)-Ru(1)-S(2)	93.44(4)	P(1)-Ru(1)-S(1)	166.90(4)	S(2)-Ru(1)-S(1)	73.87(4)
P(1)-Ru(1)-Ru(2)	114.68(4)	S(2)-Ru(1)-Ru(2)	55.55(3)	S(1)-Ru(2)-Ru(2)	55.51(3)
P(1)-Ru(1)-Ru(4)	120.28(3)	S(2)-Ru(1)-Ru(4)	55.28(3)	S(1)-Ru(1)-Ru(4)	55.08(3)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	89.34(2)	S(2)-Ru(2)-S(1)	76.88(4)	S(2)-Ru(2)-Ru(1)	58.32(3)
S(1)-Ru(2)-Ru(1)	58.75(3)	S(2)-Ru(2)-Ru(3)	55.56(3)	S(1)-Ru(2)-Ru(3)	54.96(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	91.54(2)	S(1)-Ru(3)-Ru(2)	56.50(3)	S(2)-Ru(3)-Ru(2)	56.14(3)
S(1)-Ru(3)-Ru(4)	55.81(3)	S(2)-Ru(3)-Ru(4)	55.64(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	88.01(2)
S(1)-Ru(4)-S(2)	77.38(4)	S(1)-Ru(4)-Ru(1)	58.90(3)	S(2)-Ru(4)-Ru(1)	58.39(3)
S(1)-Ru(4)-Ru(3)	54.87(3)	S(2)-Ru(4)-Ru(3)	55.41(3)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	91.12(2)
C(17)-N(2)-N(1)	115.4(4)	Ru(4)-C(8)-Ru(1)	80.74(17)	Ru(2)-C(9)-Ru(1)	82.48(16)
Ru(3)-C(10)-Ru(2)	74.03(17)	N(2)-C(17)-S(3)	120.5(4)	Ru(3)-S(1)-Ru(4)	69.31(3)
Ru(3)-S(1)-Ru(2)	68.54(4)	Ru(4)-S(1)-Ru(2)	102.61(4)	Ru(3)-S(1)-Ru(1)	104.07(4)
Ru(4)-S(1)-Ru(1)	66.02(3)	Ru(2)-S(1)-Ru(1)	65.74(3)	Ru(3)-S(2)-Ru(4)	68.96(3)
Ru(3)-S(2)-Ru(2)	68.30(3)	Ru(4)-S(2)-Ru(2)	102.78(4)	Ru(3)-S(2)-Ru(1)	104.02(4)
Ru(4)-S(2)-Ru(1)	66.32(4)	Ru(2)-S(2)-Ru(1)	66.13(3)	C(17)-S(3)-P(1)	92.42(18)
N(1)-P(1)-S(3)	91.55(13)	N(2)-N(1)-P(1)	119.7(3)	C(19)-P(1)-S(3)	105.48(15)

面 Ru(1) Ru(2) Ru(3) 和 C(10) Ru(2) Ru(3) 的二面角分别为  $180^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  和  $171.5^{\circ}$ , 因此, 三个边桥羰基 CO 与四个 Ru 原子共面。三个具有边桥 CO 基的 Ru-Ru 键 (平均键长 0.2747 nm) 比无桥羰基的 Ru(3)-Ru(4) 键 (0.27806(7) nm) 稍短。在 Ru4 平面两侧对称地有两个  $\mu$ -S 原子“盖帽”。由于 Ru(1) 原子上配体 [P(Fe)N(Ph)NC(Me)S] 的  $\sigma$  诱导效应<sup>[3]</sup>, 使其较高的电子密度从 Ru(1) 经 Ru(2) 传递到 Ru(3) 上<sup>[10]</sup>, 因此键长 Ru(1)-S(0.25677 nm, 0.25481 nm), Ru(2)-S(0.24757 nm, 0.24693 nm) 和 Ru(3)-S(0.24309, 0.24526 nm) 依次缩短; 而 Ru(4) 与 Ru(1) 直接键合, Ru(4)-S 的键长为 0.24587 nm, 0.24593 nm。该分子中 Ru<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 骨架为假八面体构型。

簇合物 2 分子中, 四核钌原子簇骨架共 62 个价电子 (两个  $\mu$ -S 原子各提供 4e, 杂环配体的 P 原子提供 2e, 10 个 CO 基提供 20e), 根据 (9N-L) 规则, 对于正方形的四核簇骨架应该为 64e。但 (9N-L) 个价轨道中包括非键轨道, 而非键轨道上是否充满电子不影响簇合物的稳定性, 因此, 簇价电子数略低于 64e, 该簇合物也是稳定的。

### 2.3 Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 与前配体 L 的反应性

对簇合物 1 和 2 的谱学和结构表征结果表明, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 在与前配体五元杂环 L 反应过程中, 前配体只发生 P=S 键的断裂, 没有开环, 形成的分子片中 S 当做帽桥 ( $\mu$ -S), 而分子片 [P(Fe)N(Ph)NC(Me)S] 则取代在 Ru 的端位上。这与本文开头提到的 Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 和 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 与类似的五元杂环 SP(PhOR)(S)N(Ph)NC(Me) 反应时的情况不同, 后者在反应中, 不仅有 P=S 键劈开, 而且环上的 P-S, P-N 和 S-C 键均发生断裂, 形成更多的分子片作配体。原因可能有两个: 其一是由于二茂铁基比苯氧烷基 (PhOMe, PhOEt) 的空间位阻大, 倾向于端位单取代; 其二是 Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 比 Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 和 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 稳定, 其反应活性较低, 配体环不易被打开。

### 参 考 文 献

- [1] Adams R. D., Foust D. F. *Organometallics*, **1983**, *2*, 323.
- [2] Adams R. D., Babin J. E., Tasi M. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4512.

- [3] Hogarth G., Taylor N. J., Carty A. J. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, **11** ~ **12**, 834.
- [4] WU Bing-Fang(吴秉芳), ZHANG Fu-Qiang(张富强), LIU Shu-Tang(刘树堂) et al *Gaodeng Xuaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2002**, **23**(8), 1470.
- [5] GONG Pei-Jun(宫培军), WU Bing-Fang(吴秉芳), HU Qi-Tu(胡其图) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(6), 794.
- [6] GUAN Min(关敏), LIU Shu-Tang(刘树堂), WU Bing-Fang(吴秉芳) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, **18**(4), 351.
- [7] Lecher H. Z., Greenwood R. A., Whitehouse K. C. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, **78**, 5018.
- [8] El-Barbry A. A., Scheibye S., Lawesson S. O. et al *Acta Chemica Scandinavica*, **1980**, **B34**, 579.
- [9] TANG Ao-Qing(唐敖庆), LI Shu-Qian(李树前) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1983**, (1), 25.
- [10] Bodensieck U., Santiago J., Stoeckli-Evens H. et al *J. Chem. Dalton Trans.*, **1992**, **2**, 255.

## Synthesis, Characterization and Structures of Trinuclear and Tetranuclear Ruthenium Carbonyl Clusters Containing Capping S Atoms

HAN Ruei-Min WU Bing-Fang\* WANG Ding-Ze LU Shu-Tang HU Xiang  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Neimongol University, Hohhot 010021)

The reaction of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  with five-membered cyclic  $\overline{\text{SP}(\text{S})(\text{Fc})\text{N}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Me})}$  gave two novel trinuclear and tetranuclear ruthenium carbonyl clusters containing capping S atoms in  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})_2[\text{P}(\text{Fc})\text{N}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Me})\text{S}]$  **1** and  $\text{Ru}_4(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[\text{P}(\text{Fc})\text{N}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Me})\text{S}]$  **2** ( $\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$ ). During the reaction, the ligand precursor cleaved only in its P = S bond to give the fragments S and  $[\text{P}(\text{Fc})\text{N}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Me})\text{S}]$ , and then coordinated to the ruthenium atoms to form the clusters as listed above. The clusters have been characterized by elementary analysis, IR,  $^1\text{H}$  NMR and MS spectroscopy. The crystal structure of cluster **2** has been determined by X-ray diffraction techniques. The crystal belongs to monoclinic with space group  $P2_1/c$ . The unit cell parameters are as follows:  $a = 1.18744(7)$  nm,  $b = 1.36041(11)$  nm,  $c = 2.20026(18)$  nm,  $\beta = 104.126(3)^\circ$ ,  $V = 3.4468(5)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 2.175$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . In the molecule, the three bridging carbonyls and Ru4 are planar and with a pseudo-octahedral  $\text{Ru}_4\text{S}_2$  skeleton. The terminal carbonyl of Ru1 was substituted by the cyclic ligand  $[\text{P}(\text{Fc})\text{N}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Me})\text{S}]$ . CCDC: 217076.

**Keyword:** ruthenium carbonyl cluster coordinated capping S atom synthesis crystal structure