

两个含铁、钴、硫金属异核羰基取代簇合物的合成及结构

冶杰慧¹ 索全伶^{*1} 王晓玲² 王一兵¹ 韩利民¹ 竺宁¹ 郑红娜¹

(¹ 内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特, 010062)

(² 西南民族大学, 成都 610041)

关键词: Fe₂Co 簇合物; 取代衍生物; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O641.81¹; O641.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0523-04

Synthesis and Crystal Structure of Two Heterometallic Carbonyl Substituted Clusters with Fe, Co and S atoms

YE Jie-Hui¹ SUO Quan-Ling^{*1} WANG Xiao-Ling² WANG Yi-Bing¹

HAN Li-Min¹ ZHU Ning¹ ZHENG Hong-Na¹

(¹ Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010062)

(² Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041)

Abstract: Two novel substituted derivatives (μ_3 -S)(μ -H)Fe₂Co(CO)₇L_n ($n=2$, L=AsPh₃ (**3**) $n=1$, L=dppm (**4**)) have been synthesized and characterized by IR, ¹H NMR, ³¹P NMR, MS and X-ray crystallography. The cluster **4** crystallizes in monoclinic space group *C2/c*, with $a=1.589\ 1(7)$, $b=1.814\ 9(8)$, $c=2.277\ 8(11)$ nm, $\beta=96.861(8)$, $V=6.522(5)$ nm³, $Z=8$, $D_c=1.552\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=3\ 094$, $\mu=12.95\ \text{cm}^{-1}$. Final R indices [$I>2\sigma(I)$]: $R_1=0.054\ 3$, $wR_2=0.101\ 1$. The cyclic voltammetric behavior for the parent cluster **1** and its substituted derivatives were investigated, the results show that the order of σ -donator ability is CO < PPh₃ < AsPh₃ < dppm. CCDC: 221867.

Key words: Fe-Co cluster; substitution derivative; crystal structure; electrochemical property

金属羰基簇合物上的 CO 很容易被较强 π 酸性的单齿或双齿膦配体所取代。人们在研究 FeCo₂ 型混金属羰基簇合物的 CO 取代反应规律时发现, 簇合物中 Co 原子上的 CO 比 Fe 原子上的更容易被取代^[1-4]。然而, 前人的工作主要研究含钴较多的 FeCo₂ 型簇合物的取代反应, 而对含铁较多的 Fe₂Co 型簇合物的取代反应研究很少。本文选择了一个 Fe₂Co 型簇合物进行取代反应规律研究, 所得取代衍生物分子结构测定结果进一步证实, 无论是在 FeCo₂ 或 Fe₂Co 型簇合物中, 都是配位于 Co 上的 CO 更容

易被取代。

本文对合成的两个新的 Fe₂Co 型簇合物取代衍生物(**3**、**4**)的组成和结构进行了表征, 簇合物 (μ_3 -S)(μ -H)Fe₂Co(CO)₇(dppm)(dppm=Ph₂PCH₂PPh₂)的分子与晶体结构尚未见报道。本文利用循环伏安法对母体簇合物及其取代衍生物进行了电化学性质研究。

1 实验部分

合成簇合物的反应使用 Schlenk 技术在氮气保护下进行, 利用 TLC 技术监测反应, 所用溶剂均经

收稿日期: 2004-07-05。收修修改稿日期: 2005-01-13。

留学回国人员启动基金(No.教外司留, 2001-345)、内蒙古自然科学基金(No.200208020113)、内蒙古人才基金和内蒙古工业大学校基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: szj@imut.edu.cn; Tel: (0471)6575796

第一作者: 冶杰慧, 女, 29 岁, 硕士; 研究方向: 金属有机化学。

过脱氧脱水处理。

熔点测定采用 XT-4 型熔点仪; 采用 Elementar var III 元素分析仪进行 C、H、N 元素分析; 采用 Nicolet FTIR 红外光谱仪测定红外光谱数据; 利用 JNM-AL-300FT-NMR spectrometer 核磁共振仪测定 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 数据; ^{31}P NMR 利用 Bruker AC-500 核磁共振仪测定; 质谱数据是采用电喷雾电离 (ESI) 方式, 利用 Micromass LCT 质谱仪测定; 采用 BAS 100A 型电化学综合测试仪对母体簇合物及其取代衍生物进行了电化学性质测定。

1.1 $(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)$ (**2**) 簇合物的合成

将 0.24 mmol $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{S}^{[4]}$ 和 0.25 mmol PPh_3 溶解于 20 mL 甲苯中, 在 40 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 4 h, 真空除去溶剂, 残留物在硅胶层析柱上分离。用正己烷/二氯甲烷 (10:1) 作淋洗剂, 收集紫黑色带于圆底烧瓶中, 真空除去溶剂, 得黑色粗晶体。用二氯甲烷/正己烷重新溶解粗晶体, 于 -20 $^\circ\text{C}$ 重结晶, 得 35 mg 黑色晶体 **2**, 产率 21%, 熔点 142 $^\circ\text{C}$ 。元素分析(% , 括号内为计算值): $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CoFe}_2\text{O}_8\text{PS}$, C 44.46 (45.28), H 2.58 (2.18); IR (ν_{CO} , cm^{-1}) 2 079s, 2 018vs, 1 980s, 1 942s; ^1H NMR (DCCl_3 , δ): 7.43~7.48(m, 15H, C_6H_5)。

1.2 $(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2$ (**3**) 簇合物的合成

将 0.24 mmol $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{S}$ 和 0.25 mmol AsPh_3 溶解于 20 mL 甲苯中, 在 60 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 24 h, 真空除去溶剂, 残留物在硅胶层析柱上分离。用正己烷/二氯甲烷 (10:1) 作淋洗剂, 收集紫黑色带于圆底烧瓶中, 真空除去溶剂, 得 60 mg 棕黑色油状产品 **3**, 产率 25%。元素分析(% , 括号内为计算值): $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{CoFe}_2\text{O}_7\text{As}_2\text{S}$, C 50.77 (50.99), H 3.02 (3.06); IR (ν_{CO} , cm^{-1}) 2 076s, 2 043vs, 2 010vs, 1 944s; ^1H NMR (DCCl_3 , δ): 7.23~7.63 (m, 30H, C_6H_5), -19.93, -20.50 (d, Fe-H-Fe)。

1.3 $(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{dppm})$ (**4**) 簇合物的合成

将 0.24 mmol $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{S}$ 和 0.25 mmol dppm 溶解于 20 mL 甲苯中, 在 40 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 6 h, 真空除去溶剂, 残留物在硅胶层析柱上分离。用正己烷/二氯甲烷 (3:1) 作淋洗剂, 收集棕黑色带于圆底烧瓶中, 真空除去溶剂, 得黑色粗产品。用二氯甲烷/正己烷重新溶解粗产品, 于 -20 $^\circ\text{C}$ 重结晶, 得 32 mg 黑色晶体 **4**, 产率 10%, 熔点 177 $^\circ\text{C}$ 。元素分析(% , 括号

内为计算值): $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{CoFe}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{S}$, C 48.61 (48.98), H 3.17 (2.93); IR (ν_{CO} , cm^{-1}) 2 056vs, 1 994vs, 1 925m; ^1H NMR (DCCl_3 , δ): 7.14~7.66(m, 20H, C_6H_5), -20.90, -20.93 (d, Fe-H-Fe); 2.16 (s, 2H, CH_2); ^{31}P NMR (CH_2Cl_2 , δ): 61.38~63.49, 41.51(br, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$), MS (ESI): 784 (M^+)。

1.4 晶体结构分析

选取大小为 0.40 mm $\times$ 0.24 mm $\times$ 0.20 mm 的配合物 **4** 的单晶置于 Bruker SMART 1000 CCD X 射线单晶衍射仪上, 在 293.15 K 下使用 Mo $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 收集数据。在 $1.71^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内, 共收集到 13 587 个衍射点, 其中独立衍射点为 5 648 个 ($R_{\text{int}}=0.053\ 1$), 可观测衍射点为 3 427 个 ($I > 2\sigma(I)$)。数据收集和还原采用 Bruker SMART and SAINT 程序^[5]。吸收校正采用 SADABS 程序^[6]。结构解析采用直接法和差值傅立叶合成技术^[7]。结构解析和精修使用 SHELXTL 程序^[8]。采用几何法确定氢原子位置。最终偏离因子为: $R_1=0.054\ 3$, $wR_2=0.101\ 1$ [$I > 2\sigma(I)$] 和 $R_1=0.110\ 8$, $wR_2=0.127\ 9$ (all data), $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.044\ 6P)^2+13.310\ 7P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。配合物 **4** 的化学式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{CoFe}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{S}$, $M_r=784.18$ 。其晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群; 晶胞参数: $a=1.589\ 1(7)\ \text{nm}$, $b=1.814\ 9(8)\ \text{nm}$, $c=2.277\ 8(11)\ \text{nm}$, $\beta=96.861(8)^\circ$; $V=6.522(5)\ \text{nm}^3$, $Z=8$, $F(000)=3\ 094$, $D_c=1.552\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=12.95\ \text{cm}^{-1}$, $S=1.052$, $\Delta\rho_{\text{max}}=631\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-367\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。分子结构见图 1, 主要键长和键角见表 1。

CCDC: 221867。

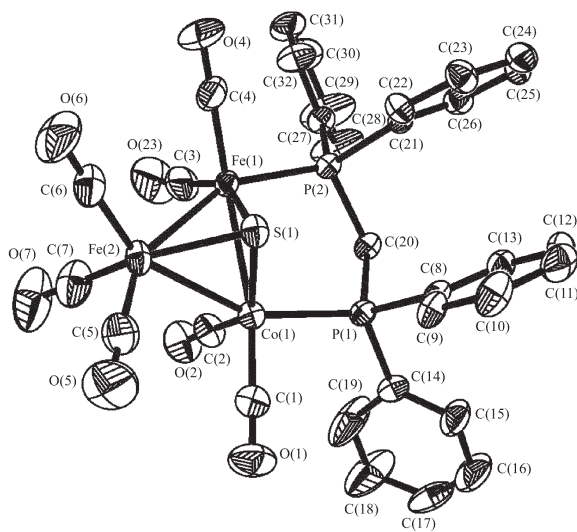


图 1 簇合物 **4** 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of cluster **4**

表 1 簇合物 4 的选择键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for cluster compound 4

Bond lengths / nm					
Co(1)-S(1)	0.214 94(17)	Fe(1)-P(2)	0.221 00(17)	C(1)-O(1)	0.114 6(7)
Co(1)-P(1)	0.220 23(18)	Fe(1)-Fe(2)	0.259 64(14)	C(2)-O(2)	0.115 4(7)
Co(1)-Fe(2)	0.254 63(16)	Fe(2)-S(1)	0.217 63(18)	Fe(1)-C(3)	0.176 0(8)
Co(1)-Fe(1)	0.256 05(13)	Co(1)-C(2)	0.173 4(7)		
Fe(1)-S(1)	0.217 7(2)	Co(1)-C(1)	0.176 1(7)		
Bond angles / (°)					
C(2)-Co(1)-P(1)	101.6(2)	P(2)-Fe(1)-Co(1)	94.57(6)	Co(1)-S(1)-Fe(2)	72.12(6)
C(1)-Co(1)-P(1)	97.9(2)	P(2)-Fe(1)-Fe(2)	151.93(6)	Co(1)-S(1)-Fe(1)	72.58(6)
P(1)-Co(1)-Fe(2)	152.18(6)	Co(1)-Fe(1)-Fe(2)	59.17(4)	S(1)-Fe(1)-Co(1)	53.22(5)
P(1)-Co(1)-Fe(1)	96.61(6)	Co(1)-Fe(2)-Fe(1)	59.71(3)		
Fe(2)-Co(1)-Fe(1)	61.12(4)	Fe(2)-S(1)-Fe(1)	73.24(6)		

1.5 电化学性质实验

用乙腈(CH_3CN)为溶剂,把母体簇合物 $(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9$ (**1**)与其取代衍生物 **2**、**3**、**4** 均配成 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,在室温条件下,以 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $n\text{-Et}_4\text{NClO}_4$ (TEAP)为支持电解质。用 1 mm^2 的铂棒做工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,以直径为 0.55 mm ,长为 3 cm 的铂丝为辅助电极,在 BAS 100A 型电化学综合测试仪上进行循环伏安数据测定。测定前通高纯氮气 20 min ,除去溶解在溶液中的氧气。在氮气保护下,以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率测定簇合物及取代衍生物的电化学性质。簇合物的循环伏安数据见表 2。

表 2 簇合物的循环伏安数据

Table 2 Cyclic voltammetric data for cluster compounds

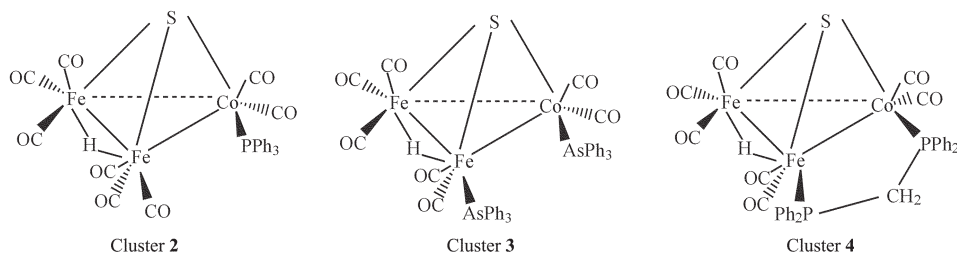
Compound	$E_{\text{pa1}} / \text{V}$	$E_{\text{pa2}} / \text{V}$	E_{pc} / V
1	0.308	0.664	-0.920
2	1.156	—	-1.028
3	0.480	—	-1.100
4	0.228	—	-1.320

a platinum electrode (AgCl/Ag standard) with $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEAP at 20°C in 100 mV scan rate.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

新簇合物 **3**、**4** 的羰基区红外光谱数据($2076 \sim 1925 \text{ cm}^{-1}$)表明,CO 为端羰基配位。与母体簇合物 **1** 的 IR 光谱数据($2106, 2048, 2018, 1997, 1980 \text{ cm}^{-1}$)相比,取代衍生物的 CO 吸收带移向低频,而且取代掉的 CO 越多,簇合物的 CO 吸收带向低频移动越明显,说明 PPh_3 、 AsPh_3 、dppm 是比 CO 更强的 π 酸性配体。新簇合物的 ^1H NMR 数据显示,在高场 $-19.93, -20.50 \text{ ppm}$ (**3**); $-20.90, -20.93 \text{ ppm}$ (**4**) 处均出现双重峰信号,说明簇合物中存在金属-氢桥(Fe-H-Fe)键,双峰是由于 ^{31}P 与 $\mu\text{-H}$ 的相互耦合所致^[49]。簇合物 **3** 的反应产物很复杂,由于分离、纯化困难等原因,仅仅分离出二取代产物。早在 1999 年,簇合物 **2** 的分子与晶体结构就由本课题组测定^[10]。元素分析、 ^1H 和 ^{31}P NMR 和 MS 的测定结果证实,簇合物 **2**、**3**、**4** 中含有 PPh_3 、 AsPh_3 、dppm 配体,其分子式分别为: $(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)$ 、 $(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{AsPh}_3)_2$ 和 $(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\text{dppm})$,其分子结构简图见图 2。

图 2 簇合物 **2**、**3**、**4** 的分子结构Fig.2 Molecular structure of the clusters **2**, **3**, **4**

