

研究简报

乙烯基混金属羰基簇取代衍生物的合成和分子结构

索全伶^{*,1} 张浩¹ 王一兵¹ 冶杰慧¹ 韩利民¹ 翁林红² 冷雪冰²⁽¹⁾ 内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010062⁽²⁾ 南开大学元素有机化学研究所, 天津 300071关键词: 乙烯基混金属簇 合成 分子结构
分类号: O611.4 O614.4

近年来, 随着金属原子簇在合成、结构、成键规律等方面研究的发展, 人们发现许多具有光、电、磁性质的功能分子材料是含 π 共轭体系的金属原子簇合物^[1,2]。据报导, 这类簇合物还可作为催化剂的模型化合物^[3,4], 在均相催化中发挥作用。虽然含有亚烯基桥的异核金属羰基簇合物的 CO 交换机理和反应动力学已被研究^[5-7], 但是, 通过其它配体取代该类簇合物上的羰基来制备新型簇合物的文献报导相对较少。

1988 年, H. Vahrenkamp 利用 $\{\mu_3\text{-H(R)C}\equiv\text{C}\}\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ (R = H, Me, Ph) 簇合物分别与 PMe_3 和 PMe_2Ph 配体进行取代反应, 成功地获得了 RuCo_2 型簇合物相应的取代衍生物^[8]。母体簇合物 $\{\mu_3\text{-H(Ph)C}\equiv\text{C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ (**1**) 早在 1986 年已被合成出来^[9], 但是, 有关母体簇合物 **1** 的取代反应直到 1997 年才见一例报导^[10]。人们发现双齿配体取代金属簇核上的 CO 后, 可对含桥的金属-金属键产生“拉伸作用”或“压缩作用”^[11], 本文的研究结果证实了“拉伸效应”和“压缩效应”的存在。本文合成了母体簇合物 **1** 的单取代和双取代衍生物, 并用元素分析、IR、¹H 或 ³¹P NMR、MS 和 X-ray 单晶衍射等方法对取代衍生物的组成和结构进行了表征。

1 实验部分

合成采用 Schlenk 技术在氮气保护下进行, 所用溶剂经过脱气脱水处理, 柱层析硅胶经干燥

处理。母体簇合物 $\{\mu_3\text{-H(Ph)C}\equiv\text{C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ 按文献^[9]方法合成, 簇合物 $\{\mu_3\text{-H(Ph)C}\equiv\text{C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_8\text{L}$ [L: PPh_3 (**3**); AsPh_3 (**4**)] 按文献^[16]方法合成。

1.1 $\{\mu_3\text{-H(Ph)C}\equiv\text{C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_7\text{dppe}$ (**2**) 的合成

将 0.19 mmol $\{\mu_3\text{-H(Ph)C}\equiv\text{C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ 和 0.19 mmol dppe (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) 及 8.5 g 氧转移剂 Me_3NO 溶于 20 mL 甲苯中, 在 75℃ 搅拌反应 10 h, 溶液变为暗绿色。真空除去溶剂, 残留物用氯仿浸取, 硅胶层析柱分离浸取液。正己烷/苯混合溶剂 (1/1, V/V) 淋下一暗绿色带, 重结晶处理后可得新簇合物 **2** 的单晶。产率: 27%; 熔点: 100 ~ 101℃。C₄₁H₃₀Co₂FeO₇P₂ 的元素分析结果 (% , 括号内为计算值) 为: C: 56.31 (56.58); H: 3.48 (3.47)。IR (KBr 压片, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$: 2049 vs, 1992 vs, 1961 w。 ¹H NMR (CDCl_3 , δ): 6.91 ~ 7.78 (m, 25H, C₆H₅), 6.52 (s, 1H, C-H), 2.52 ~ 2.10 (m, 4H, CH₂CH₂)。 ³¹P NMR (CH_2Cl_2 , δ): 46.24 (d, $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), MS (FD) 870 (M⁺)。

1.2 簇合物 **2** 的晶体结构测定

选取尺寸为 0.40 × 0.20 × 0.05 mm³ 的暗绿色单晶, 在 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪上, 用石墨单色器 Mo K α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 辐射, 在 $1.46^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内收集衍射数据。所有数据均采用 ω 扫描技术在 20℃ 收集, 共收集到 13218 个衍射点, 其中 6314 ($R_{\text{int}} = 0.0632$) 个独立衍射点用于结构测定和修正。采用直接法和扩展傅立叶技术解析

收稿日期: 2002-09-20。收修改稿日期: 2003-02-12。

内蒙古自然科学基金资助项目 (No. 980201) 和国家留学回国人员启动基金资助项目 (No. 2001-345)。

* 通讯联系人。E-mail: szj@mail.impu.edu.cn

第一作者: 索全伶, 男, 47 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

结构^[12], 吸收校正采用 SADABS 程序^[13], 数据收集、简化和晶胞修正采用 Bruker SAINT and SMART^[14] 程序, 结构计算和精修采用 SHELXL 97^[15] 程序, 几何法确定氢原子位置。该晶体的化学式为 $C_{41}H_{30}Co_2FeO_7P_2$, $M = 870.30$, 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群; 晶胞参数: $a = 0.8614(5) \text{ nm}$, $b = 1.6404(8) \text{ nm}$, $c = 2.6574(14) \text{ nm}$, $\beta = 96.3222(12)^\circ$, $V = 3.732(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1768$, $D_c = 1.549 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 13.98 \text{ cm}^{-1}$ 。最终偏离因子 $[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.0695$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0283P)^2]$, 其中 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 。 $S = 0.886$, $\Delta\rho_{\max} = 0.335 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.379 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。簇合物 2 的主要键长和键角见表 1, 分子结构见图 1, CCDC: 164600。簇合物 3、4 的晶体结构数据参见文献^[16]。

表 1 簇合物 2 的选择键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths(nm) and Angles($^\circ$) for Cluster Compound 2

Co(1)-C(8)	0.1883(4)	Co(2)-C(8)	0.1848(4)
Co(1)-P(2)	0.22029(15)	Co(2)-P(1)	0.22038(15)
Co(1)-Co(2)	0.24803(14)	Co(2)-Fe(1)	0.25445(13)
Co(1)-Fe(1)	0.25400(14)	Fe(1)-C(8)	0.1964(4)
C(8)-C(9)	0.1384(5)	Fe(1)-C(9)	0.2262(4)
P(2)-Co(1)-Co(2)	104.99(4)	C(11)-P(1)-Co(2)	116.61(15)
P(2)-Co(1)-Fe(1)	141.75(4)	C(10)-P(2)-Co(1)	115.06(15)
Co(2)-Co(1)-Fe(1)	60.89(3)	C(9)-C(8)-Co(1)	127.2(3)
P(1)-Co(2)-Co(1)	106.61(5)	C(9)-C(8)-Co(2)	144.4(3)
P(1)-Co(2)-Fe(1)	155.93(4)	Co(2)-C(8)-Co(1)	83.33(17)
Co(1)-Co(2)-Fe(1)	60.71(4)	C(8)-Co(1)-Fe(1)	50.08(12)
Co(1)-Fe(1)-Co(2)	58.39(3)	C(8)-Co(2)-Fe(1)	50.11(13)

2 结果与讨论

从簇合物 2、3、4 的红外光谱数据可知, 取代衍生物的羰基伸缩振动吸收峰均属于端基配位的 CO 吸收带 ($2070 \sim 1944 \text{ cm}^{-1}$)。与母体簇合物 1 的红外光谱数据相比 ($2098, 2044, 1977 \text{ cm}^{-1}$), 取代衍生物的 CO 吸收峰向低频移动, 表明配体 dppe、 PPh_3 和 $AsPh_3$ 比 CO 具有更强的 σ -电子给予能力和较弱的 π -电子接受能力。 ^1H 和 ^{31}P NMR 的数据表明, 在簇合物 2、3、4 中, 分别存在 $\text{H(Ph)C}=\text{C}$, dppe, PPh_3 和 $AsPh_3$ 配体。

新簇合物 2 的 Fe(1)-C(8) ($1.964 \text{ \AA}$) 和 Fe(1)-C(9) ($2.262 \text{ \AA}$) 键长数据 (见表 1) 表明, 顶点配位基 C

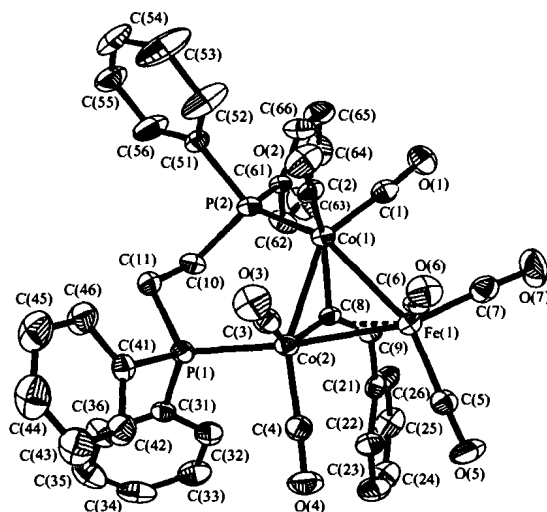


图 1 簇合物 2 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of cluster compound 2

(CH(Ph)) 中的两个碳原子 C(8) 和 C(9) 与 Fe 原子具有不等性的成键作用, 也就是说 C(8) 与 Fe 原子之间为强的化学键, C(9) 与 Fe 原子为弱的化学键。在簇合物 2 中, 顶点配位基 $\text{C}=\text{CH(Ph)}$ 的 $\text{C}=\text{C}$ 双键键长 ($1.384 \text{ \AA}$) 比母体簇中的相应双键键长 ($1.310 \text{ \AA}$)^[10] 要长, 说明在 2 中, Fe 原子与 $\text{C}=\text{C}$ 双键之间存在着较强的相互作用。配体 dppe 分别从两个 Co(CO)_3 基上取代两个 CO 的事实可从分子结构图 (见图 1) 得到证实。实验结果表明, 在 FeCo_2 型混金属簇上进行取代反应, Co 原子比 Fe 原子上的羰基更容易被取代。

与母体簇合物 1 中的 Co(1)-Co(2) ($2.47 \text{ \AA}$)^[10] 相比, 当 1 中 FeCo_2 簇骨架上 Co 原子的 CO 被共价半径较大的 P 原子 ($1.10 \text{ \AA}$) 或 As 原子 ($1.21 \text{ \AA}$) 取代后, 由于配体 PPh_3 或 AsPh_3 空间效应的影响, 致使簇合物 3 或 4 的 Co(1)-Co(2) 键 ($3: 2.51 \text{ \AA}$; $4: 2.60 \text{ \AA}$)^[16] 被拉长。从表 1 的 Co(1)-Co(2) ($2.48 \text{ \AA}$) 键长数据可知, 当双齿膦配体 dppe 取代两个 Co 原子上的 CO 后, 由于配体 dppe 中两个 P 原子与两个 Co 原子之间的成环作用大于空间效应, 与单取代衍生物 3、4 相比, 簇合物 2 中的双齿膦配体 dppe 对 Co(1)-Co(2) 键具有明显的压缩作用。这些事实说明, 在取代衍生物中确实存在“拉伸效应”和“压缩效应”^[11]。本文所合成的取代衍生物均具有 48 个价电子, 因此都满足 Lauher 规则。

参 考 文 献

- [1] Wong K. T. et al *Chem. Commun.*, **2000**, 2259.
 [2] Worth G. H. et al *Organometallics*, **1992**, **11**, 501.
 [3] Sappa E., Tiripicchio A., Braunstein P. *Chem. Rev.*, **1983**, **83**, 203.
 [4] Sappa E., Tiripicchio A., Braunstein P. *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, **65**, 219.
 [5] Rossetti R., Gervasio G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1978**, 222.
 [6] Aime S., Milone L., Rossetti R. *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, **25**, 103.
 [7] Braunstein P., Mourey L., Rose J. *Organometallics*, **1992**, **11**, 2628.
 [8] Bantel H., Bernhardt W., Powell A. K., Vahrenkamp H. *Chem. Ber.*, **1988**, **121**, 1247.
 [9] Albiez T., Bernhardt W., Schnering C., Roland E., Bantel H., Vahrenkamp H. *Chem. Ber.*, **1987**, **120**, 141.
 [10] Onaka S., Katsukawa Y., Furuta H. *J. Coord. Chem.*, **1997**, **42**, 77.
 [11] Benoit A., Darchen A., Le Marouille J. Y. *Organometallics*, **1983**, **2**, 555.
 [12] Sheldrick G. M. *Acta Cryst.*, **1990**, **A46**, 467.
 [13] Sheldrick G. M. *SADABS, Siemens Area Detector Absorption, Correction Software*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
 [14] Bruker *SMART and SAINT. Area Detector Control and Integration Software*, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1998**.
 [15] Bruker *SHELXTL*, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1998**.
 [16] Suo Q. L., Zhang H., Wang Y. B., Wang L., Weng L. H., Leng X. B. *J. Organometal. Chem.*, **2001**, **631**, 87.

Synthesis and Molecular Structure of Substituted Derivatives of the Mixed-metal Carbonyl Clusters Bearing μ_3 -vinylidene Moiety

SUO Quan-Ling^{*·1} ZHANG Hao¹ WANG Yi-Bing¹ YE Jie-Hui¹

HAN Li-Min¹ WENG Lin-Hong² LENG Xue-Bing²

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

(² Institute of Elemento-organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The mono- and di- substituted derivatives of the parent cluster $\{\mu_3\text{-H(Ph)C=C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ (**1**) have been synthesized by facile substitution reactions. The compound $\{\mu_3\text{-H(Ph)C=C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\text{dppe})$ (**2**), $\{\mu_3\text{-H(Ph)C=C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)$ (**3**) and $\{\mu_3\text{-H(Ph)C=C}\}\text{FeCo}_2(\text{CO})_8(\text{AsPh}_3)$ (**4**) were characterized by elemental analysis, IR, ¹H, ³¹P NMR, MS and X-ray crystallography. The new cluster **2** crystallizes in monoclinic space group $P2_1/n$, with $a = 0.8614(5)$ nm, $b = 1.6404(8)$ nm, $c = 2.6574(14)$ nm, $\beta = 96.3222(12)^\circ$, $V = 3.732(3)$ nm³, $Z = 4$, $S = 0.886$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.335\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.379\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$. Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.0695$. CCDC: 164600.

Keywords: mixed-metal cluster with vinylidene moiety synthesis molecular structure