

FeCo₂(CO)₇(μ₃-S)(O[P(SCH₂)₂]₂)₂ 的合成 与晶体结构*

王晓玲 索全伶 王一兵 孙 杰¹

(内蒙古工业大学化学工程系, 呼和浩特 010062; ¹中国科学院上海有机化学研究所
金属有机开放实验室, 上海 200032)

关键词: 合成, Fe-Co 簇, 晶体结构
学科代码: B030106

许多化学工作者对单齿膦配体 (PPh₃, PBu₃, PEt₂Ph, P(OEt)₃, P(OC₆H₅)₃) 与母体簇合物 FeCo₂(CO)₉(μ₃-S) 的取代反应进行过详细研究^[1-3], 但对双齿膦配体与母体簇合物的取代反应研究报导较少. Aime^[4] 合成了含双齿膦配体的簇合物 FeCo₂(CO)₇(μ₃-S)(Ph₂PCH₂PPh₂), 并用 ¹³C NMR 和 IR 光谱方法对其结构进行了表征. 到目前为止, 含双齿膦配体的该类簇合物的晶体与分子结构还未见报导. Rosanna Rossetti^[2] 通过研究母体簇合物与单齿膦配体的取代反应规律发现, FeCo₂ 型簇合物的一、二取代反应总是发生在 Co 原子上, 只有三取代反应才发生在 Fe 原子上.

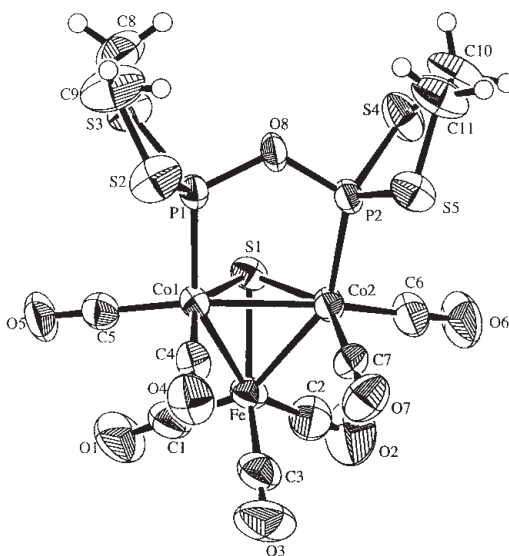


图 1 FeCo₂(CO)₇(μ₃-S)(O[P(SCH₂)₂]₂)₂ 的分子结构

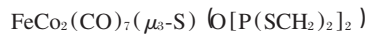
Fig. 1 Molecular Structure of FeCo₂(CO)₇(μ₃-S)(O[P(SCH₂)₂]₂)₂

1998-10-05 收到初稿, 1999-01-19 收到修改稿. 联系人: 索全伶. * 内蒙古自然科学基金 (950331) 和中国科学院兰州化学物理研究所 OSSO 开放实验室基金资助项目 (OSSO9506)

本文报导了含双齿膦配体的簇合物 $\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\text{O}[\text{P}(\text{SCH}_2)_2]_2)$ 的合成和晶体结构, 并证实双齿膦配体的 P 原子分别取代了两个 Co 原子上的羰基.

表 1 $\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\text{O}[\text{P}(\text{SCH}_2)_2]_2)$ 的原子坐标 ($\times 10^4 \text{nm}$) 和各向同性热参数 ($\times 10^4 \text{nm}^2$)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4 \text{nm}$) and isotropic thermal parameters ($\times 10^4 \text{nm}^2$) for



Atom	x	y	z	B_{eq}
Co(1)	9409.8(7)	1360.9(4)	1489.9(6)	294(2)
Co(2)	7138.1(7)	1087.2(4)	1784.9(6)	309(2)
Fe	9234.1(8)	263.3(4)	2435.5(7)	359(2)
S(1)	9298.0(1)	1236.4(7)	3198(1)	337(3)
S(2)	8753.0(2)	2886.9(10)	-265(2)	579(5)
S(3)	10550(2)	3053.9(9)	2472(1)	471(4)
S(4)	5879(2)	2519(1)	2943(1)	517(4)
S(5)	4387(2)	2308(9)	189(1)	442(4)
P(1)	8990(1)	2425.2(7)	1305(1)	311(3)
P(2)	6351(1)	2102.4(7)	1594(1)	304(2)
O(1)	1229.2(5)	-161(3)	3512(5)	790(2)
O(2)	8375(6)	-552(3)	3998(6)	870(2)
O(3)	8129(6)	-571(3)	293(5)	850(2)
O(4)	8390(5)	912(3)	-975(4)	590(1)
O(5)	1256.1(4)	1342(3)	2093(4)	610(1)
O(6)	5524(6)	515(3)	3073(5)	730(2)
O(7)	5402(5)	599(2)	-620(4)	580(1)
O(8)	7513(4)	2647(2)	1475(5)	570(1)
C(1)	11087(7)	9(3)	3071(6)	500(2)
C(2)	8701(7)	-236(3)	3360(6)	520(2)
C(3)	8550(7)	-249(4)	1127(7)	520(2)
C(4)	8773(6)	1081(3)	-10(5)	400(1)
C(5)	11335(7)	1349(3)	1857(5)	410(1)
C(6)	6128(7)	732(3)	2564(6)	480(2)
C(7)	6096(6)	790(3)	325(6)	390(1)
C(8)	10042(8)	3779(4)	1581(8)	640(2)
C(9)	9590(1)	3682(4)	331(7)	750(2)
C(10)	4310(9)	3005(4)	2063(6)	650(2)
C(11)	3972(8)	3040(4)	824(7)	640(2)

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3} \pi^2 [U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{12} aa^* bb^* \cos \gamma + 2U_{13} aa^* cc^* \cos \beta + 2U_{23} bb^* cc^* \cos \alpha]$$

1 实验部分

1.1 合成

反应所用的溶剂均经过脱氧脱水处理, 反应使用 Schlenk 实验技术在氮气保护下进行. 将 0.22 mmol $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ ^[5] 溶解于 20 mL 正己烷, 0.44 mmol $\text{O}[\text{P}(\text{SCH}_2)_2]_2$ ^[6] 溶解在 2 mL CH_2Cl_2 中, 混合二溶液, 在 50 °C 搅拌反应 24 h, 真空除去溶剂, 残留物在硅胶层析柱上分离. 用石油醚/二氯甲烷 (2:1) 作淋洗剂, 收集暗绿色带于圆底烧瓶中. 真空脱除溶剂, 得黑色粗晶体. 用正己烷/二氯甲烷重新溶解粗晶体, 于 -18 °C 重结晶, 得 50 mg 黑色晶体, 产率 37.8%,

熔点 117.5 ~ 118.5 °C. IR (ν_{CO} , cm^{-1}): 2059.9 (s), 2002.0 (vs), 1942.2 (s); $^1\text{H NMR}$ (δ): 3.51 (d, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); MS (m/z): 664 (M^+); 元素分析 (% , 括号内为计算值): C 21.62 (21.58), H 1.37 (1.62).

表 2 $\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})(\text{O}[\text{P}(\text{SCH}_2)_2]_2)$ 簇合物的选择键长 (nm) 和键角 ($^\circ$)

Bond lengths (nm)		Bond angles ($^\circ$)	
Co(1)-Co(2)	0.2500(1)	Co(2)-Co(1)-Fe	60.35(3)
Co(1)-S(1)	0.2160(2)	Co(2)-Co(1)-P(1)	94.83(5)
Co(1)-C(4)	0.1777(6)	Fe-Co(1)-P(1)	149.20(5)
Co(2)-Fe	0.2531(1)	P(1)-Co(1)-C(5)	100.5(2)
Co(2)-P(2)	0.2168(2)	Co(1)-Co(2)-S(1)	54.56(4)
Co(2)-C(7)	0.1770(7)	Fe-Co(2)-S(1)	54.08(5)
Fe-C(1)	0.1766(6)	S(1)-Co(2)-P(2)	98.89(6)
Fe-C(3)	0.1793(7)	Co(1)-Fe-S(1)	54.06(5)
S(2)-C(9)	0.1815(8)	Co(1)-S(1)-Co(2)	70.58(5)
S(3)-C(8)	0.1770(8)	Co(2)-S(1)-Fe	71.56(5)
P(2)-O(8)	0.1646(4)	Co(2)-P(2)-O(8)	113.6(1)
Co(1)-Fe	0.2535(1)	Co(2)-Co(1)-S(1)	54.87(4)
Co(1)-P(1)	0.2177(2)	Fe-Co(1)-S(1)	54.10(5)
Co(1)-C(5)	0.1787(6)	S(1)-Co(1)-P(1)	97.53(6)
Co(2)-S(1)	0.2168(2)	Co(1)-Co(2)-Fe	60.50(3)
Co(2)-C(6)	0.1797(6)	Co(1)-Co(2)-P(2)	95.01(5)
Fe-S(1)	0.2161(2)	Fe-Co(2)-P(2)	150.30(5)
Fe-C(2)	0.1753(7)	Co(1)-Fe-Co(2)	59.15(3)
S(2)-P(1)	0.2065(2)	Co(2)-Fe-S(1)	54.35(4)
S(3)-P(1)	0.2064(2)	Co(1)-S(1)-Fe	71.84(5)
P(1)-O(8)	0.1634(4)	Co(1)-P(1)-O(8)	113.7(2)
C(8)-C(9)	0.143(1)	P(1)-O(8)-P(2)	122.3(3)

1.2 晶体结构分析

选取 0.20mm × 0.20mm × 0.30mm 的单晶置于 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪上, 使用 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71069$) 射线。该晶体的化学式为 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Co}_2\text{FeO}_8\text{P}_2\text{S}_5$, $M_r = 664.14$, 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群; 晶胞参数: $a = 0.9986(2)$ nm, $b = 2.0128(2)$ nm, $c = 1.2274(2)$ nm, $\beta = 114.06(1)^\circ$; $V = 2.2529(6)$ nm³, $Z = 4$, $F(000) = 1312.00e$, $D_c = 1.958$ g · cm⁻³, $\mu = 27.31$ cm⁻¹. 在 $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 范围内, 以 $\omega - 2\theta$ 扫描方式共收集到 4094 个独立衍射点, $I > 3\sigma(I)$ 的 2707 个数据用于结构解析和参与最小二乘法修正. 结构计算采用 TEXSAN 程序包, 直接法和 Fourier 合成解出全部非氢原子, 理论加氢, 全矩阵最小二乘法精修结构. 最终偏离因子 $R = 0.034$, $R_w = 0.042$, $w = F_o^2 / \sigma^2(F_o^2)$. $S = 1.43$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 520$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -350$ e · nm⁻³. 原子坐标和各向同性热参数见表 1, 主要键长和键角见表 2, 分子结构见图 1.

2 结果与讨论

元素分析、IR、 $^1\text{H NMR}$ 和 MS 的表征结果可知, 簇合物 $\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})(\text{O}[\text{P}(\text{SCH}_2)_2]_2)$ 的结构与晶体结构测定的结果一致.

由图 1 可知, 簇合物具有一个畸变的四面体核 FeCo_2S , 其中 Fe、Co(1)、Co(2) 和 S 原子分别占据四面体核的四个顶点, 也可看作是三角形簇骨架 FeCo_2 上含有一个帽接 $\mu_3-\text{S}$ 原子. Fe

原子上有三个端羰基配位, 而每个 Co 原子上只有两个端羰基配位. Co(1) - Co(2) 键上含有一个桥接配体 O[P(SCH₂)₂]₂. 总体上看, 簇合物与其母体簇合物 FeCo₂(CO)₉(μ₃-S) 具有类似的簇骨架结构^[5]. 在簇合物 FeCo₂(CO)₇(μ₃-S)(O[P(SCH₂)₂]₂)₂ 中, 金属 (Fe 和 Co) - 硫 (Fe - S 和 Co - S) 平均键长 (0. 2163 nm) 比其母体簇合物中的平均键长 (0. 2158 nm) 稍长. Fe - Co 键 (0. 2533 nm) 比 Co(1) - Co(2) 键 (0. 2500 nm) 长 0. 0033 nm, 这是由于双齿膦配体在 Co(1)、Co(2) 上配位所致. Co(1) - P(1) - O(8) 与 Co(2) - P(2) - O(8) 键角分别是 113. 7 和 113. 6°, Co(2) - Co(1) - P(1) 与 Co(1) - Co(2) - P(2) 键角分别是 94. 83 和 95. 01°, 键角 P(1) - O(8) - P(2) 是 122. 3°, 因此 Co(1)Co(2)P(2)O(8)P(1) 五原子构成一个平面并以 O(8) 与 Co(1) - Co(2) 键的中点连线为轴对称. 平均金属 - 硫 - 金属键角 (71. 33°) 比母体簇合物中的相应平均键角 (72. 6°) 稍小. 平面 Co(1)Co(2)P(2)O(8)P(1) 与平面 Co(1)Co(2)S(1) 之间的二面角是 96. 44°, 表明两个 Co 原子上的轴向羰基^[7] 分别被双齿膦配体的二个 P 原子所取代.

参 考 文 献

- 1 Burger K, Korecz L, Bor G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, **31**: 1527
- 2 Rossetti R, Gervasio G, Stanghellini P L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**: 222
- 3 Newman J, Manning A R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**: 2549
- 4 Aime S, Milone L, Rossetti R. *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, **25**: 103
- 5 Khattab S A, Mark L, Bor G. *J. Organometal. Chem.*, **1964**, **1**: 373
- 6 Speziale A J. *Organic Syntheses*. New York: John Wiley and Sons Inc., **1986**, **4**: 401
- 7 Lu Qingwei (陆庆伟), Wang Yibing (王一兵), Suo Quanling (索全伶), *et al. Wuli Huaxue Xuebao* (物理化学学报), **1996**, **12**(6): 532

Synthesis and Crystal Structure of FeCo₂(CO)₇(μ₃-S) (O[P(SCH₂)₂]₂)₂*

Wang Xiaoling Suo Quanling Wang Yibing

(Department of Chemical Engineering Inner Mongolia Polytechnic University, Hohhot 010062)

Sun Jie

(Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract The reaction of FeCo₂(CO)₉(μ₃-S) with O[P(SCH₂)₂]₂ ligand in mixed solvents of hexane and dichloromethane at 50 °C leads to the compound FeCo₂(CO)₇(μ₃-S) (O[P(SCH₂)₂]₂)₂. The compound has been characterized by element analysis, IR, ¹H NMR, MS spectra and a single crystal X-ray structure determination. Its structure consists of a distorted tetrahedral core FeCo₂S in which the Co(1), Co(2), Fe, and S atoms occupy a vertex of the tetrahedron respectively, and the P atoms of O[P(SCH₂)₂]₂ bonded to two Co atoms in their axial positions.

Keywords: Synthesis, Fe-Co Cluster, Crystal structure

Received 1998-10-05, revised 1999-01-19. Correspondent: Suo Quanling. * The Project Supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia(950331) and OSSO State Key Lab. Foundation of Lanzhou Inst. of Chem. Physics(OSSO9506)