

## 四面体异核金属羰基簇合物的合成、 表征及单晶结构分析

武和平 殷元骐\* 金道森

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

黄小荣

(中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

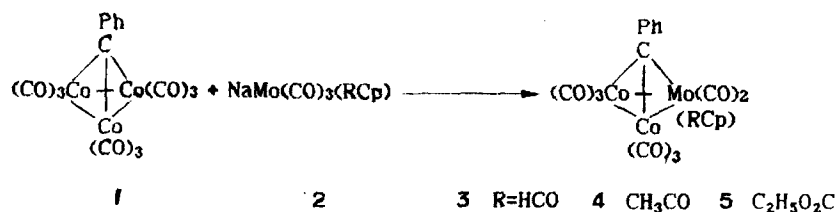
**摘要** 利用金属交换反应,使金属羰基配合物  $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$  和过渡金属配合物  $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{RCp})$  在 THF 中回流反应,制备出三个新的异核三金属羰基簇合物  $\text{PhCCO}_2\text{Mo}(\text{CO})_8(\text{RCp})$  ( $\text{R} = \text{HCO}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}$ ). 结果表明,与金属交换剂  $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$  相比较,环戊二烯上吸电子基团  $\text{C}=\text{O}$  的存在减弱了金属交换剂  $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{RCp})$  的交换活性.同时发现加热可加速该反应向产物的转化以及进一步证明了该金属交换反应的普遍性.对合成的簇合物进行了元素分析,红外和氢的核磁谱的结构表征.对簇合物  $\text{PhCCO}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCp})$  的单晶进行了 X 射线结构测定,该晶体属于单斜晶系,空间群为  $P2_1/c$ , 晶胞参数:  $a = 1.1356(2)\text{nm}$ ,  $b = 1.4030(2)\text{nm}$ ,  $c = 1.6076(3)\text{nm}$ ,  $\beta = 107.19(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.80\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.057$ .

**关键词** 过渡金属羰基化合物,四面体簇合物,单晶分析

Vahrenkamp 曾提出直接金属交换反应为四面体异核金属羰基簇合物的合成提供了一条非常重要的合成途径.他们以钼和钨的三羰基  $\eta^5$ -环戊二烯钠盐作为金属交换剂,与前体簇合物  $\text{RCCO}_3(\text{CO})_9$  ( $\text{R} = \text{烷基}, \text{芳基和氯}$ ) 反应,合成出一些四面体异核三金属羰基簇合物  $\text{RCCO}_2\text{M}(\text{CO})_8\text{Cp}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[1,2]</sup>. 本文作者也曾研究了  $\text{RCCO}_3(\text{CO})_9$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}$ ) 与  $\text{NaM}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{Cp})$  的反应,合成出相应的簇合物<sup>[3]</sup>. 在这些反应中,配合物  $\text{RCCO}_3(\text{CO})_9$  中的一个金属碎片  $\text{Co}(\text{CO})_3$  被另一个碎片  $\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}$  或  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{Cp})$  所交换,实现了金属交换过程.过渡金属钼,钨和钨的三羰基  $\eta^5$ -环戊二烯和取代  $\eta^5$ -环戊二烯钠盐是重要的金属羰基化合物.大量的过渡金属配合物由它们衍生而来<sup>[4]</sup>. 但这些金属羰基化合物的化学性质却受到环戊二烯上取代基的影响<sup>[5~7]</sup>. 由此出发,为了探索钼和钨的三羰基取代环戊二烯钠盐的化学性质和上述金属交换反应的普遍性,我们对配合物  $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$  和含有羰基吸电子基团的环戊二烯的金属交换剂  $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{RCp})$  ( $\text{R} = \text{HCO}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}$ ) 之间的反应进行了研究,合成出三个新的异核三金属羰基簇合物  $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{Cp})$ .

### 1 结果与讨论

通过金属羰基配合物  $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$  (**1**) 与金属交换剂  $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{RCp})$  (**2**) 在 THF 溶液中回流反应 5~8h, 制备出三个黑色产物  $\text{PhCCO}_2\text{Mo}(\text{CO})_8(\text{RCp})$ , 同时伴有由配合物 **2** 氧化生成的红色副产物  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{RCp})]_2$  (通过元素分析、红外和氢的核磁谱证实). 其合成路线如下:



标题簇合物是空气稳定的黑色固体, 其收率为 25~30%. 它们的元素分析、红外和氢的核磁谱数据与预期结构相一致. 据文献报道<sup>[2]</sup>, 在常温下反应, 簇合物  $\text{PhCCO}_2\text{Mo}(\text{CO})_8\text{Cp}$  和  $\text{PhCCO}_2\text{Mo}(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{Cp})$  的收率分别为 61% 和 56%. 然而在相同反应条件下, 仅有少量的标题簇合物生成 (通过 TLC 检测). 这一结果表明环戊二烯上的羰基吸电子基团减弱了金属交换剂 **2** 的反应活性. 同时我们还发现, 在回流条件下, 产物的转化率高于常温条件, 因此上述反应为热驱动反应. 据文献报道,  $\text{RCCO}_3(\text{CO})_9$  与  $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{R}'\text{Cp})$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$ ) 反应生成两种簇合物  $\text{RCCO}_2\text{Mo}(\text{CO})_8(\text{R}'\text{Cp})$  与  $\text{RCCoMo}_2(\text{CO})_7(\text{R}'\text{Cp})_2$ <sup>[2,3]</sup>, 但在本文研究中, 并未发现产物  $\text{PhCCoMo}_2(\text{RCp})_2$ . 以上结果可能与环戊二烯上的羰基吸电子性质有关. 反应结果表明, 当环戊二烯上带有吸电子基团  $\text{RCO}$  时, 虽然对反应产率发生影响, 但簇合物 **1** 中的  $\text{Co}(\text{CO})_3$  碎片同样可被等电子金属碎片  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{RCp})$  交换, 进一步表明上述金属交换反应的普遍性.

上述簇合物的红外光谱分析表明, 羰基  $\text{C}=\text{O}$  的特征吸收峰分别在  $1690\text{cm}^{-1}$  (**3**),  $1686\text{cm}^{-1}$  (**4**),  $1719\text{cm}^{-1}$  (**5**). 而在  $2085\sim 1943\text{cm}^{-1}$  范围出现的强吸收带归属于端羰基特征吸收峰.

氢的核磁谱分析发现, 在 7.10~7.36 范围出现的多重峰归属于桥取代基苯环质子. 由于环戊二烯上羰基吸电子基团的影响, 在 5.17~5.49 出现的高场单峰, 应归属于环戊二烯质子 3-H 和 4-H (3-H 和 4-H 代表环戊二烯上取代基间位碳原子上的 H); 在 5.76~5.82 范围出现的低场单峰, 则归属于环戊二烯质子 2-H 和 5-H (2-H 和 5-H 代表环戊二烯上取代基邻位碳原子键合的 H). 簇合物的  $^1\text{H}$  NMR 谱中, 并未出现环戊二烯质子 3,4-H 和 2,5-H 的一对三重峰 ( $\text{A}_2\text{B}_2$  型), 同样在取代基  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  中的  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  质子的三重峰和四重峰被两个单峰取代. 这可能是由于簇合物中金属钴原子磁性的影响.

## 2 X 射线单晶结构分析

簇合物的非氢原子坐标和热参数列于表 1. 键长和键角的选值列于表 2. 其单晶结构图见图 1. 从图 1 可见, 簇合物具有由 C, Mo 和两个 Co 原子组成的四面体结构, Co 原子被三个 2 电子羰基配体配位, Mo 原子被两个 2 电子羰基配体和一个 5 电子环戊二烯配体配位, 从而达到 18 电子饱和结构. 与文献中簇合物  $\text{PhCCO}_2\text{Mo}(\text{CO})_8\text{Cp}$  的结构数据相比较, 由表 2 可见, 簇合

物骨架中相关的键长和键角基本相等. 簇合物 **5** 的三角底面 Co(1)—Co(2)—Mo 中, 键角 Co(1)Co(2)Mo 与 Co(2)Co(1)Mo 相等, 但不等于 Co(1)MoCo(2). 键长 Co(1)—Mo 和 Co(2)—Mo 相等, 但二者又不等于 Co(1)—Co(2), 因此三角底面 Co(1)—Co(2)—Mo 为等腰三角形.

环戊二烯中所有的碳原子和取代基  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$  中的 C(16), O(18) 和 O(17) 构成一个面, 因此取代基  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$  中的  $\text{C}=\text{O}$   $\pi$  体系和环戊二烯  $\pi$  体系完全共轭. 桥碳原子和苯环共面, 该面和三角底面 C—Co(1)—Co(2) 之间的二面角为  $95.89^\circ$ , 近似于垂直关系.

表 1 簇合物 **5** 的原子坐标和热参数

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (eq)
Mo	0.12916(4)	0.05893(3)	0.21961(3)	3.76(2)
Co(1)	0.36379(6)	0.01796(5)	0.30660(4)	4.03(3)
Co(2)	0.32251(7)	0.16746(4)	0.22008(4)	4.13(3)
O(1)	0.0942(4)	-0.1536(3)	0.1602(3)	6.2(2)
O(2)	0.0291(5)	0.1068(3)	0.0221(3)	8.0(2)
O(3)	0.6010(5)	-0.0475(4)	0.2895(4)	8.3(3)
O(4)	0.2862(4)	-0.1635(3)	0.3607(3)	7.0(2)
O(5)	0.4191(5)	0.1138(4)	0.4760(3)	9.1(3)
O(6)	0.2181(5)	0.2864(3)	0.0679(3)	7.5(2)
O(7)	0.2976(5)	0.3016(3)	0.3538(3)	8.4(3)
O(8)	0.5788(5)	0.1864(4)	0.2235(3)	7.8(3)
O(17)	-0.0265(4)	-0.1345(3)	0.3358(3)	6.2(2)
O(18)	0.1034(4)	-0.0569(2)	0.4459(2)	5.1(2)
C	0.2893(5)	0.0375(3)	0.1817(3)	3.7(2)
C(1)	0.1084(5)	-0.0762(4)	0.1819(3)	4.5(2)
C(2)	0.0674(6)	0.0896(4)	0.0935(4)	5.4(2)
C(3)	0.5112(4)	-0.0194(4)	0.2974(4)	5.5(3)
C(4)	0.3141(5)	-0.0928(4)	0.3381(4)	5.2(2)
C(5)	0.3957(6)	0.0770(4)	0.4101(4)	5.8(3)
C(6)	0.2576(5)	0.2396(4)	0.1276(4)	5.1(2)
C(7)	0.3161(6)	0.2493(4)	0.3023(4)	5.6(3)
C(8)	0.4789(6)	0.1777(4)	0.2220(4)	5.2(3)
C(11)	0.0219(5)	0.0252(4)	0.3185(4)	4.6(2)
C(12)	-0.0663(5)	0.0446(4)	0.2357(4)	5.7(3)
C(13)	-0.0520(6)	0.1417(5)	0.2167(5)	6.8(3)
C(14)	0.0399(6)	0.1818(4)	0.2846(5)	6.0(3)
C(15)	0.0888(5)	0.1116(4)	0.3477(4)	4.8(2)
C(16)	0.0297(5)	-0.0650(4)	0.3652(4)	4.6(2)
C(19)	0.1151(6)	-0.1412(4)	0.5007(4)	6.1(3)
C(20)	0.2073(7)	-0.1195(5)	0.5854(4)	7.2(3)
C(21)	0.3184(5)	-0.0140(3)	0.1107(3)	4.1(2)
C(22)	0.3178(6)	0.0315(4)	0.0337(4)	5.1(2)
C(23)	0.3411(6)	-0.0186(5)	-0.0342(4)	6.1(3)
C(24)	0.3679(6)	-0.1132(5)	-0.0273(4)	6.2(3)
C(25)	0.3704(6)	-0.1600(4)	0.0487(5)	6.1(3)
C(26)	0.3462(6)	-0.1107(4)	0.1169(4)	5.2(2)

表 2 簇合物 5 的选值键角和键长

键角(°)					
Co(1)MoCo(2)	55.33(2)	CMoCo(1)	46.1(1)	CMoCo(2)	45.7(1)
CMoC(11)	147.5(2)	CMoC(12)	163.4(2)	CMoC(13)	153.0(2)
CMoC(14)	138.1(2)	CMoC(15)	134.9(2)	C(1)MoCo(1)	88.0(2)
C(1)MoCo(2)	124.7(2)	C(1)MoC	79.1(2)	C(1)MoC(2)	85.5(2)
C(1)MoC(11)	88.5(2)	C(1)MoC(12)	85.4(2)	C(1)MoC(13)	116.2(3)
C(1)MoC(14)	142.7(2)	C(1)MoC(15)	122.0(2)	C(2)MoCo(1)	125.2(2)
C(2)MoCo(2)	85.5(2)	C(2)MoC	79.1(2)	C(2)MoC(11)	130.2(2)
C(2)MoC(12)	94.1(2)	C(2)MoC(13)	80.2(3)	C(2)MoC(14)	102.8(2)
C(2)MoC(15)	136.3(2)	C(11)MoCo(1)	103.9(1)	C(11)MoCo(2)	135.5(1)
C(11)MoC(13)	58.7(2)	C(11)MoC(14)	58.1(2)	C(11)MoC(15)	35.7(2)
C(12)MoCo(1)	139.5(2)	C(12)MoCo(2)	149.6(2)	C(12)MoC(11)	36.1(2)
C(12)MoC(13)	35.3(2)	C(12)MoC(14)	58.2(2)	C(12)MoC(15)	59.3(2)
C(13)MoCo(1)	147.2(2)	C(13)MoCo(2)	115.6(2)	C(13)MoC(14)	34.0(2)
C(13)MoC(15)	57.8(2)	C(14)MoCo(1)	114.3(2)	C(14)MoCo(2)	92.4(2)
C(14)MoC(15)	34.2(2)	C(15)MoCo(1)	91.8(1)	C(15)MoCo(2)	101.0(1)
Co(2)Co(1)Mo	62.15(37)	CCo(1)Co(2)	49.7(1)	CCo(1)Mo	51.1(1)
C(3)Co(1)Mo	145.5(2)	C(3)Co(1)Co(2)	103.0(2)	C(3)Co(1)C	95.0(2)
C(4)Co(1)Mo	89.2(2)	C(4)Co(1)Co(2)	151.0(2)	C(4)Co(1)C	151.0(2)
C(4)Co(1)C(3)	98.6(3)	C(4)Co(1)C(5)	97.6(3)	Co(1)Co(2)Mo	62.53(3)
CCo(2)Co(1)	50.7(1)	CCo(2)Mo	51.4(2)	C(6)Co(2)Mo	100.8(2)
C(6)Co(2)Co(1)	156.2(2)	C(6)Co(2)C	106.0(2)	C(6)Co(2)C(7)	98.6(3)
C(7)Co(2)Mo	95.9(2)	C(7)Co(2)Co(1)	99.8(2)	C(7)Co(2)C	141.8(2)
C(8)Co(2)Mo	149.9(2)	C(8)Co(2)Co(1)	92.1(2)	C(8)Co(2)C	100.5(2)
C(8)Co(2)C(7)	104.8(3)	Co(1)CMo	82.6(2)	Co(2)CMo	82.9(2)
C(2)CMo	135.0(3)	C(21)CCo(1)	126.9(4)	C(21)CCo(2)	130.3(3)
OCMo	178.4ave	OCCo(1)	177.3ave	OCCo(2)	178.4ave
C(15)C(11)C(16)	128.2(5)	C(15)C(11)Mo	73.5(3)	C(16)C(11)Mo	124.4(4)
C(12)C(11)Mo	71.9(3)	C(12)C(11)C(16)	124.2(5)	C(11)C(12)Mo	72.1(3)
C(13)C(12)Mo	73.6(4)	C(12)C(13)Mo	71.1(3)	C(14)C(13)Mo	74.6(4)
C(13)C(14)Mo	71.4(4)	C(15)C(14)Mo	71.4(4)	C(11)C(15)Mo	70.8(3)
C(14)C(15)Mo	74.1(3)	O(17)C(16)O(18)	124.8(5)	O(17)C(16)C(11)	124.4(5)
O(18)C(16)C(11)	110.8(4)	O(18)C(19)C(20)	107.6(5)	C(26)C(21)C	121.6(4)
O(22)C(21)C	121.5(4)	C(16)O(18)C(19)	116.2(4)	<sup>b</sup> C <sub>Cp</sub> —C <sub>Cp</sub> —C <sub>Cp</sub>	108.0ave
键长(0.1nm)					
Mo—Co(1)	2.6801(9)	Mo—Co(2)	2.6707(9)	Mo—C	2.103(5)
Mo—C(CO)	1.985ave	Mo—C <sub>Cp</sub>	2.345ave	Co(1)—Co(2)	2.484(1)
Co(1)—C	1.954(5)	Co(1)—C(CO)	1.792ave	Co(2)—C	1.926(4)
Co(2)—C(CO)	1.784ave	O—C(Mo)	1.132ave	O—C(Co)	1.135ave
O—C(Co)	1.132ave	O(17)—C(16)	1.186(6)	O(18)—C(16)	1.325(6)
O(18)—C(19)	1.458(7)	C—C(21)	1.468(7)	C(11)—C(16)	1.460(7)
C(19)—C(20)	1.48(1)	C <sub>Cp</sub> —C <sub>Cp</sub>	1.416ave		

估值标准误差列于括弧内. C<sub>Cp</sub>表示由 C(11)~C(15)原子构成的环戊二烯中的诸碳原子.

### 3 实验

所有操作都是利用 Schlenk 和真空线技术在高纯氮气气氛下进行的. 所用试剂正己烷、苯

和四氢呋喃先经钠丝处理,然后在  $N_2$  保护下,从钠-二苯甲酮的蓝色溶液中蒸出.配合物  $NaMo(CO)_3(RCp)$  和  $PhCCO_3(CO)_9$  按文献制备<sup>[5,8]</sup>.柱色谱分离使用 160~200mesh 硅胶.

红外光谱记录使用 Nicolet FT-IR 10DX 光谱仪;氢的核磁谱在 Bruker AM-400MHz 光谱仪上测定, C/H 元素分析在 1106 型元素分析仪上进行.

### 3.1 合成

将簇合物  $PhCCO_3(CO)_9$  加到盛有配合物  $NaMo(CO)_3(RCp)$  和 20mL 四氢呋喃的 50mL 反应瓶中,回流反应 5~6h.在真空条件下除去溶剂,剩余物用苯抽提.浓缩后在  $20 \times 2.5$ cm 的硅胶柱上用苯和正己烷混合溶剂作洗脱剂进行色谱分离.产物在  $-20^\circ C$  正己烷和苯的混合溶剂中重结晶,得到黑色晶体.

化合物 3 的产率为 25%.  $C_{21}H_{10}Co_2MoO_9$  (计算值: C, 40.65; H, 1.61. 实测值: C, 40.53; H, 1.56).  $\nu_{max}$ : 1690(m, C=O), 2072, 2012, 1995, 1977, 1948(s, 末端 CO)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 9.55(1H, s, HCO), 5.78(2H, s, 2-H, 5-H), 5.30(2H, s, 3-H, 4-H), 7.17~7.26(5H, m,  $C_6H_5$ ).

化合物 4 的产率为 30%.  $C_{22}H_{12}Co_2MoO_9$  (计算值: C, 41.64; H, 1.89. 实测值: C, 41.63; H, 1.69).  $\nu_{max}$ : 1690(m, C=O), 2070, 2060, 2008, 1993, 1973, 1647(s, 末端 CO)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 2.30(3H, s,  $CH_3CO$ ), 5.76(2H, s, 2-H, 5-H), 5.17(2H, s, 3-H, 4-H), 7.16~7.26(5H, m,  $C_6H_5$ ).

化合物 5 的产率为 28%.  $C_{23}H_{14}Co_2MoO_{10}$  (计算值: C, 41.56; H, 2.11. 实测值: C, 41.66; H, 1.95).  $\nu_{max}$ : 1719(s, C=O), 2085, 2070, 2022, 2000, 1979, 1943(s, 末端 CO)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 1.30(3H, s,  $CH_3$ ), 4.24(2H, s,  $OCH_2$ ), 5.80(2H, s, 2-H, 5-H), 5.22(2H, s, 3-H, 4-H), 7.17~7.26(5H, m,  $C_6H_5$ ).

### 3.2 晶体结构测定

结晶学数据: 化学式  $C_{23}H_{14}Co_2MoO_{10}$ ;  $M_r = 664.16$ , 单斜晶系, 空间群  $P2_1/c$ ; 晶体学参数  $a = 1.1356(2)$ nm,  $b = 1.4030(2)$ nm,  $c = 1.6076(3)$ nm,  $\beta = 107.19(1)^\circ$ ,  $D_c = 1.80$ g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 最终偏离因子  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.057$ . 最后的差值电子密度图上最高峰  $\Delta\rho_{max}$  为 980e/nm<sup>3</sup>.

用于 X 射线测定的黑色晶体是在  $-20^\circ C$  的正己烷和苯的混合溶剂中得到的. 取  $0.60 \times 0.45 \times 0.35$ mm 大小的单晶, 在 Enraf-nonius CAD4 X 射线衍射仪上收集衍射数据. 在  $23^\circ C$  下采用石墨单色化  $MoK_\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.071069$ nm) 以  $\omega - 2\theta$  扫描方式在  $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$  范围内收集独立衍射点 4572 个, 其中  $I \geq 3\sigma(I)$  的衍射点数为 3664 个. 衍射强度经  $Lp$  和经验吸收校正. 其结构由 Patterson 法解出, 先由重原子法找出金属原子 Mo, 然后逐渐修正, 并从 DF 图中找到其它非氢原子. 所有计算在 MICROV $\times$ 3100 计算机上用 TEXSAN 程序包完成.

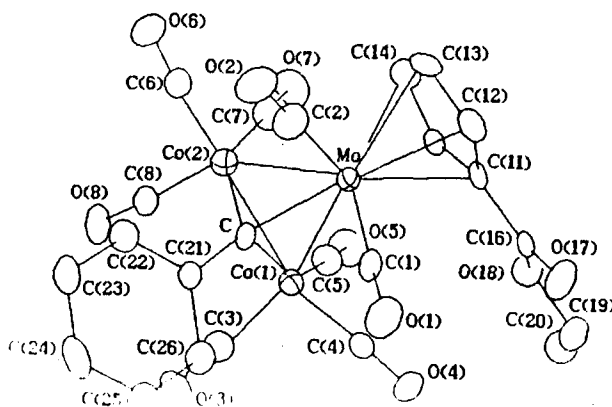


图 1 簇合物 5 的 X 射线结构图

## 参考文献

- 1 (a) H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 128.  
(b) H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 1.
- 2 H. Beurich, R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **1986**, 119, 194.
- 3 武和平, 赵转云, 殷元骥, 金道森, 未发表.
- 4 Song, L. C., Shen, J. Y., Hu, Q. M., *Organometallics*, **1993**, 12, 408.
- 5 W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1196.
- 6 D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 331.
- 7 D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Organometallics*, **1983**, 2, 1523.
- 8 D. Seyferth, J. E. Hallgren, P. L. K. Hung, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 50, 265.

## Synthesis, Characterization and Crystal Structure Analysis of Tetrahedral Hetero - metal Carbonyl Clusters

WU He - Ping      YIN Yuan - Qi\*      JIN Dao - Sen

(Lanzhou Institute of Chemical Physics The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

HUANG Xiao - Ying

(State Key Laboratory of Structure Chemistry, Fujian Institute of Research on Structure of  
Matter. The Chinese Academy of Sciences. Fuzhou, 350002)

**Abstract** Three new tetrahedral hetero - metal carbonyl clusters were synthesized by refluxing a solution of precursor  $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$  with complexes  $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{RCp})$  ( $\text{R} = \text{HCO}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ ) in THF using metal exchange reaction. Compared with metal exchange reagent  $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ , the results exhibited that electron - withdrawing group  $\text{C} = \text{O}$  on cyclopentadienyl decrease exchange activity of metal exchange reagent  $\text{NaMo}(\text{CO})_3(\text{RCp})$  and conversion degree to product was accelerated thermally. The results further showed the generality of this kind of metal exchange reaction. The clusters were characterized by C/H analysis, IR and  $^1\text{H}$  NMR spectra and X - ray structure determination of cluster  $\text{PhCCO}_2\text{Mo}(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCp})$ . This cluster is monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a = 1.1356(2)\text{nm}$ ,  $b = 1.4030(2)\text{nm}$ ,  $c = 1.6076(3)\text{nm}$ ,  $\beta = 107.19(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.80\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $R = 0.048$  and  $R_w = 0.057$ .