

## 双(三甲硅基环戊二烯基羰基钼)配合物的合成和结构

邱代治\*

周秀中\*

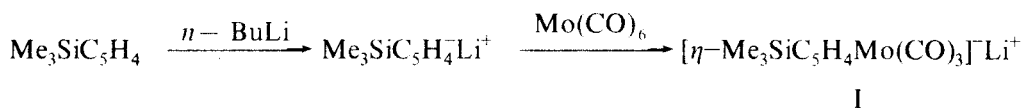
(衡阳师范专科学校化学系 衡阳 421008)

(南开大学化学系 天津 300071)

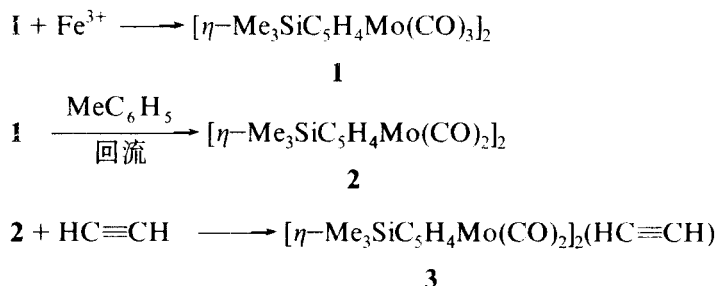
**摘要** 通过三羰基(三甲硅基环戊二烯基)钼负离子盐 $[\eta\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Mo(CO)}_3]^- \text{Li}^+$ 氧化偶联合成了 Mo—Mo 键双核化合物 (1), 在甲苯中回流制得含 Mo≡Mo 叁键化合物 (2), 乙炔对这 Mo≡Mo 键加成形成四面体形配合物 (3), 经元素分析、IR 和  $^1\text{H}$  NMR 谱表征了标题化合物的结构. 并用 X 射线衍射测定了配合物 $[\eta\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Mo(CO)}_3]_2$  (1) 的晶体结构. 1 为单斜晶系, 空间群为  $P2_1/c$ , 晶体学数据:  $a=1.2826(2)$ ,  $b=0.8211(5)$ ,  $c=1.2902(1)$  nm,  $\beta=104.80(2)^\circ$ ,  $V=1.3138\text{nm}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_x=1.604\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=10.530\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=636$ . 硅桥联双[三羰基(三甲硅基环戊二烯基)钼]负离子盐  $\text{E}[\eta\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3\text{Mo(CO)}_3]_2^- \text{Li}_2^+$ ,  $[\text{E}=\text{SiMe}_2, \text{O}(\text{SiMe}_2)_2]$ , 也用类似方法合成化合物 4、5, 也经元素分析、IR、 $^1\text{H}$  NMR 表征.

**关键词** 三甲硅基环戊二烯, 钼负离子, 氧化偶联, 晶体结构

通过三羰基环戊二烯基钼负离子的反应制取其衍生物是金属有机化学中很活跃的领域<sup>[1]</sup>. 前文我们报道了三羰基(五甲二硅基)环戊二烯基钼负离子的卤代和环氧卡宾等反应及晶体分子结构<sup>[2]</sup>. 本文报道三羰基(三甲硅基环戊二烯基)钼负离子 (I) 和硅桥联类似钼负离子的氧化偶联合成 Mo—Mo 键双核配合物及其衍生物. I 的 THF 溶液与硫酸铁的醋酸水溶液反应氧化偶联得双核

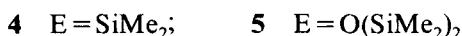
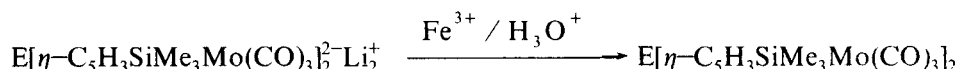


Mo—Mo 键配合物 (1), 加热回流 1 脱羰生成 Mo≡Mo 键配合物 (2), 乙炔对这 Mo≡Mo 键加成得到  $\mu$ -乙炔-二(三甲硅基环戊二烯基)四羰基二钼四面体型的配合物 (3).



硅桥联二(三甲硅基环戊二烯基三羰基钼)配合物也用类似方法获得:





经碳、氢分析、IR 及  $^1\text{H}$  NMR 谱表征了 1~5 的结构, 并用 X 射线衍射测定了配合物 1 的晶体及分子结构.

## 1 实验

### 1.1 仪器

IR 用 Nicolet FT-5DX 红外光谱仪测定;  $^1\text{H}$  NMR 用 JNM-PMX 60SI 核磁共振仪测定,  $\text{DCCl}_3$  溶剂,  $\text{HCCl}_3$  内标; 碳、氢分析用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪; 熔点用 YANACO 显微熔点仪测定, 温度计未经校正; 合成实验在高纯氩气保护下进行, 反应装置用火焰烘烤干燥和使用 Schlenk 方法.

### 1.2 试剂

四氢呋喃、甲苯溶剂经二苯甲酮/金属钠处理. 三甲硅基环戊二烯、三羰基(三甲硅基环戊二烯基)钼负离子盐自制.

### 1.3 1 的合成

三羰基(三甲硅基环戊二烯基)钼负离子盐(I)按文献[2]制备. 在 I 的 THF 溶液滴加 2g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 / 2\text{mL HOAc} - 20\text{mL H}_2\text{O}$  溶液, 搅拌 2h, 收集沉淀, 分别用水、乙醇、己烷洗涤, 干燥, 得 0.52g 红色固体 1, 收率 82.0%, m.p.  $145^\circ\text{C}$  (分解),  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Si}_2\text{Mo}_2$  (计算值: C, 41.65; H, 4.13. 实测值: C, 41.65; H, 3.96).  $\nu_{\text{CO}}(\text{KBr})$ :  $1942.2(\text{s}), 1901.2(\text{s})\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 5.33 (4H, t,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_2$ ), 5.26 (4H, t,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_2$ ), 0.17 [18H, s,  $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

### 1.4 2 的合成

取 0.35g (0.55mmol) 配合物 1, 溶于 50mL 甲苯, 回流 5h, 反应液由红变为橙黄色, 冷却. 减压除去溶剂, 加少许  $\text{CHCl}_3$  溶解,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱层析, 19:1 乙醚-三氯甲烷淋洗, 旋转蒸发除去溶剂, 得 0.22g 红色固体 2, 收率 69.1%, m.p.  $130^\circ\text{C}$  (分解),  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$  (计算值: C, 41.53; H, 4.53. 实测值: C, 41.81; H, 4.28).  $\nu_{\text{CO}}(\text{KBr})$ :  $2024.2(\text{w}), 1950.4(\text{s}), 1901.2(\text{s})\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 5.36 (4H, t,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_2$ ), 5.24 (4H, t,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_2$ ), 0.19 [18H, s,  $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

### 1.5 3 的合成

取 0.30g (0.52mmol) 配合物 2, 溶于 15mL 甲苯, 室温、磁搅拌下通乙炔气体 12h, 减压除去甲苯,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱层析, 19:1 三氯甲烷-石油醚淋洗, 旋转蒸发浓缩溶剂, 低温下析出产物, 得 0.28g 红色针晶 3, 收率 89.1%, m.p.  $90^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Mo}_2$  (计算值: C, 43.71; H, 4.67. 实测值: C, 44.11; H, 5.03).  $\nu_{\text{CO}}(\text{KBr})$ :  $1983.2(\text{s}), 1909.4(\text{s}), 1810.9(\text{s})\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 5.46 (4H, t,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_2$ ), 5.30 (4H, t,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.72 (2H, s,  $2 \times \text{CH}$ ), 0.09 [18H, s,  $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ].

### 1.6 4 的合成

取 1mmol 二甲基硅桥联双(三甲硅基环戊二烯)(自制), 溶于 15mL THF 中, 合成方法步骤类似 1 的合成, 得 0.41g 红色稠油状液体 4, 收率 59.4%,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}_3\text{Mo}_2$  (计算值: C, 41.73; H, 4.35. 实测值: C, 42.11; H, 4.65).  $\nu_{\text{CO}}(\text{KBr 膜})$ :  $2007.8(\text{s}), 1958.6(\text{s}), 1909.4(\text{s})\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 5.3 (6H, m,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_3$ ), 0.24 (24H, s,  $8 \times \text{SiCH}_3$ ).

### 1.7 5的合成

取 1mmol 四甲基硅氧硅桥联双(三甲硅基环戊二烯), 溶于 15mL THF 中, 方法步骤同 4 的合成, 得 0.51g 红色稠油状液体 5, 收率 66.7%,  $C_{26}H_{36}O_7Si_4Mo_2$  (计算值: C, 40.83; H, 4.71. 实测值: C, 41.13; H, 4.90).  $\nu_{CO}(KBr \text{ 膜})$ : 2007.8 (m), 1958.6 (s), 1917.6 (s)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 5.3 (6H, m,  $2 \times C_5H_3$ ), 0.03 (30H, s,  $10 \times SiCH_3$ ).

### 1.8 1的单晶结构测定

1 单晶是从二氯甲烷和己烷的溶液中缓慢结晶制得, 呈红色. 选取  $0.4 \times 0.3 \times 0.15mm$  的单晶体, 用 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪测定, 用 Mo  $K\alpha$  ( $\lambda=0.071073nm$ ) 射线, 以  $\theta-2\theta$  扫描, 在  $1^\circ < \theta < 24^\circ$  范围内收集 2228 个独立衍射点, 其中 1920 个可观察衍射点, 测得的衍射强度数据经  $L_p$  校正和经验吸收校正后, 被还原为结构振幅数据, 晶体结构由直接法 (MULTAN-82) 解出, 首先从 E 图上获得 Mo 原子, 随后用数轮差值 Fourier 合成法陆续确定了所有非氢原子坐标, 用理论加氢法获得所有氢原子坐标. 对所有非氢原子坐标及各向异性热振动参数进行了全矩阵最小二乘法结构修正. 1 的晶体属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群, 晶体学数据:  $a=1.2826(2)$ ,  $b=0.8211(5)$ ,  $c=1.2902(1) nm$ ,  $\beta=104.80(2)^\circ$ ,  $V=1.3138nm^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_x=1.604g \cdot cm^{-3}$ ,  $\mu=10.530cm^{-1}$ ,  $F(000)=636$ , 偏差因子  $R=0.045$ ,  $R_w=0.064$ , 最终差值 Fourier 图上最高电子密度峰的高度为  $486e/nm^3$ , 全部计算在 PDP11/44 计算机上用 SDP-PLUS 程序包完成.

## 2 结果和讨论

配合物 1 的非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 表 2, 3 分别是部分键长和键角值, 图 1 为 1 的分子结构图.

从图 1 和结构参数可知, 晶胞的每个不对称单位含一个配合物 1 双核分子, Si 原子伸向茂环外方, 距茂环平面高出只有 0.0276nm, 每个 Mo 原子上方一个茂环以  $\eta^5$  配位外, 下方三个羰基与 Mo 原子配位, 茂环的五个碳 C(11)~C(15) 分别与 Mo 原子的距离在 0.232~0.240nm 之间, 且又由于茂环五个碳-碳键长由 0.1404~0.1446nm 范围而成为变形五边形, 但有良好的共平面性, 离开环平面最远的 C(11), C(13), C(14), C(15) 原子也只有 0.0001nm, 因而 Mo 原子与茂环碳原子构成五锥形, 茂环中心与 Mo 原子之间为 0.2018nm. Mo 与三个羰基碳之间的距离为 0.1971~0.1999nm, 羰基碳之间 C(1)~C(2), C(2)~C(3) 和 C(1)~C(3) 分别为 0.24528, 0.25009 和 0.31847nm, 因此 Mo 与三个羰基构成畸形四面体形. Mo 位于三棱锥与五棱锥的共顶点处. 分子中所有 C-H 键长均较短, 在 0.095~0.097nm 范围, 茂环上受

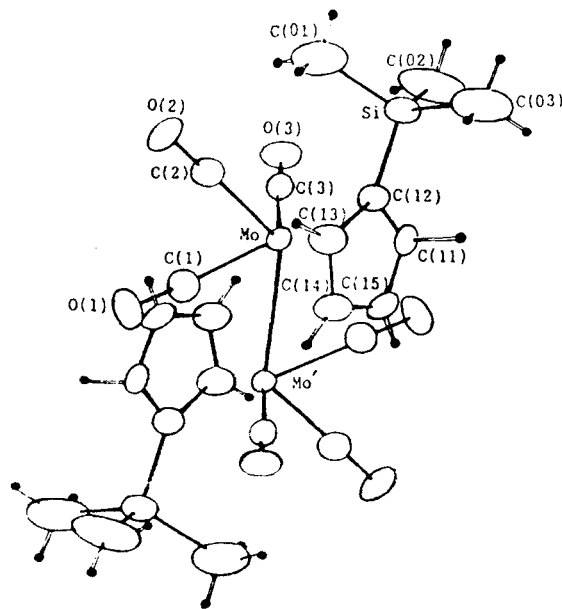


图 1 1 的分子结构图

茂环上受

到三甲硅基的影响还使环上四个碳-氢键长也有一定差异: C(11)—H, 0.0967(8); C(13)—H, 0.0970(10); C(14)—H, 0.0963(10); C(15)—H, 0.0959(18) nm. 整个分子由两个相同结构单元部分通过 Mo—Mo 键相连, Mo—Mo 键长为 0.32381(7)nm. 分子的 Mo—Mo 键中点为对称中心, 为  $C_2$  对称性.

三甲硅基引上茂环, 对茂环上 H 的核磁共振有明显影响, 环上氢发生分裂, 1~3 中分裂成两组 (AA'BB'裂分), 4, 5 中茂环上有两个硅烷基, 由于硅基迁移<sup>[3~6]</sup>而存在异构现象, 所以茂环上 H 在 NMR 谱上于~5.3 处呈“面包峰”. 与茂环上无取代基的类似物<sup>[1a]</sup>相比, 1~5 配合物的茂环 H 化学位移均移向高场, 显然是由于硅烷基的供电性使茂环增加了电荷密度之缘故; 比较它们的红外光谱的羰基振动频率  $\nu_{CO}$  便知, 三甲硅基的存在使配合物的红外光谱  $\nu_{CO}$  移向高波数, 表明羰基对钼配位后, 钼对羰基电荷反馈作用由于硅烷的存在而加强, 羰基键强增强, 因而  $\nu_{CO}$  发生紫移.

表 1 1 的非氢原子坐标参数及等同温度因子

原子	x	y	z	$B_{eq}$ (nm <sup>2</sup> )
Mo	0.12648(5)	-0.01152(9)	1.00191(5)	0.0181(1)
Si	0.3668 (2)	-0.2955 (3)	1.0591 (2)	0.0310(5)
C(1)	0.0652 (7)	0.201 (1)	0.9393 (7)	0.029 (2)
C(2)	0.1865 (7)	0.016 (1)	0.8768 (7)	0.033 (2)
C(3)	0.0484 (7)	-0.184 (1)	0.9044 (7)	0.027 (2)
C(01)	0.414 (1)	0.224 (2)	0.941 (1)	0.072 (3)
C(02)	0.287 (1)	-0.482 (2)	1.026 (1)	0.084 (4)
C(03)	0.485 (1)	-0.330 (2)	1.169 (1)	0.091 (4)
C(11)	0.1962 (7)	-0.175 (1)	1.1545 (7)	0.027 (2)
C(12)	0.2809 (6)	-0.140 (1)	1.1032 (7)	0.024 (2)
C(13)	0.2970 (7)	0.034 (1)	1.1129 (7)	0.029 (2)
C(14)	0.2256 (8)	0.102 (1)	1.1673 (7)	0.034 (2)
C(15)	0.1615 (7)	-0.028 (1)	1.1937 (7)	0.034 (2)
O(1)	0.0413 (6)	0.3280 (8)	0.9032 (6)	0.043 (2)
O(2)	0.2220 (6)	0.036 (1)	0.8045 (5)	0.055 (2)
O(3)	0.0108 (6)	-0.2902 (9)	0.8479 (6)	0.043 (2)
Mo'	-0.1265	0.0115	0.9980	1.81 (1)

$$B_{eq} = 4/3 \cdot [a^2 \cdot B_{11} + b^2 \cdot B_{22} + c^2 \cdot B_{33} + a \cdot b(\cos\beta) \cdot B_{13} + b \cdot c(\cos\alpha) \cdot B_{23}].$$

表 2 1 的部分键长 ( $\times 10^{-1}$ ) nm

Cp—Mo	2.018	Si—C(02)	1.828(14)	Mo—C(12)	2.328 (8)	C(11)—C(12)	1.439(13)
Mo—Mo'	3.2381 (7)	Si—C(03)	1.820(13)	Mo—C(13)	2.319 (8)	C(11)—C(15)	1.423(14)
Mo—C(1)	1.997 (9)	Si—C(12)	1.868(10)	Mo—C(14)	2.379 (9)	C(12)—C(13)	1.446(13)
Mo—C(2)	1.971 (10)	C(1)—O(1)	1.152(12)	Mo—C(15)	2.403 (8)	C(13)—C(14)	1.404(15)
Mo—C(3)	1.985 (8)	C(2)—O(2)	1.149(13)	Si—C(01)	1.87 (2)	C(14)—C(15)	1.440(15)
Mo—C(11)	2.362 (8)	C(3)—O(3)	1.165(11)				

表 3 1 的部分键角 ( $^{\circ}$ )

Mo'—Mo—C(1)	69.7(3)	C(11)—Mo—C(13)	58.7(3)	O(3)—C(3)—Mo	174.5(8)	Si—C(12)—C(11)	125.2(7)
Mo'—Mo—C(2)	125.5(3)	C(11)—Mo—C(14)	58.3(3)	C(1)—Mo—C(2)	76.3(4)	Si—C(12)—C(13)	128.3(7)
Mo'—Mo—C(3)	72.0(3)	C(12)—Mo—C(14)	59.4(3)	C(2)—Mo—C(3)	78.7(4)	C(01)—Si—C(02)	110.4(8)
Mo'—Mo—C(11)	102.1(3)	C(12)—Mo—C(15)	59.2(3)	C(1)—Mo—C(3)	106.4(3)	C(01)—Si—C(03)	107.9(7)
Mo'—Mo—C(12)	137.8(2)	C(13)—Mo—C(15)	58.2(3)	C(11)—Mo—C(12)	35.7(3)	C(02)—Si—C(03)	111.2(7)
Mo'—Mo—C(13)	141.6(3)	C(11)—C(12)—C(13)	105.5(8)	C(11)—Mo—C(15)	34.7(4)	C(01)—Si—C(12)	111.7(6)
Mo'—Mo—C(14)	107.1(3)	C(12)—C(13)—C(14)	109.9(9)	C(12)—Mo—C(13)	36.3(3)	C(02)—Si—C(12)	107.8(6)
Mo'—Mo—C(15)	86.7(2)	C(13)—C(14)—C(15)	107.8(9)	C(13)—Mo—C(14)	34.8(4)	C(03)—Si—C(12)	107.9(6)
O(1)—C(1)—Mo	172.4(8)	C(14)—C(15)—C(11)	107.4(9)	C(14)—Mo—C(15)	35.1(4)	Mo—C(12)—Si	128.5(4)
O(2)—C(2)—Mo	178.7(9)	C(15)—C(11)—C(12)	109.5(8)				

表 4 标题配合物与类似物六羰基双环戊二烯基二钼的部分谱学数据比较

	$[\eta-C_5H_5Mo(CO)_3]_2$	1	2	3	4	5
$\delta_{H(Cp)}$	5.39	5.33 5.26	5.36 5.24	5.46 5.30	5.3	5.3
$\nu_{CO}$ ( $cm^{-1}$ )	1956 1920	1942.2 1901.2	2024.2 1950.4 1901.2	1983.2 1909.4 1810.9	2007.8 1958.6 1909.6	2007.8 1958.6 1917.6

## 参考文献

- (a) Barnett, K. W.; Slocum, D. W., *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *44*, 1.  
(b) Malisch, W., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *82*, 185.  
(c) Filippou, A. C.; Gruenleire, W. H.; Herdtweck, E., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *373*, 325.  
(d) Grossbruchhaus, V.; Rehder, D., *Inorg. Chem. Acta*, **1988**, *141*, 9.  
(e) King, R. B.; Bisnette, M. B., *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *7*, 311.  
(f) Moss, J. R.; Niven, M. L.; Stretch, P. M., *Inorg. Chem. Acta*, **1986**, *119*, 117.
- (a) Zhou, X. Z.; Xu, S. S.; Kuang, D. Z., *Chin. Chem. Lett.*, **1992**, *3*, 1015.  
(b) 邝代治, 周秀中, 化学通报, **1993**, *5*, 301.  
(c) 邝代治, 周秀中, 徐善生, 化学学报, **1993**, *51*, 1035.
- Pavison, A., *J. Organomet. Chem.*, **1970**, *23*, 407.
- Larrabee, R. B.; Dowden, B. F., *Tetrahedron Lett.*, **1970**, *12*, 915.
- Rakita, P. E.; Taylor, G. A., *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *61*, 71.
- Rakita, P. E., *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 2136.

## Synthesis and Structures of Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl Carbonyl Molybdenum) Complexes

Kuang, Dai-Zhi\*

(Department of Chemistry, Hengyang Teachers' College, Hengyang, 421008)

Zhou, Xiu-Zhong

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

**Abstract** The Mo—Mo bond dinuclear compounds were synthesized via oxidative coupling tricarbonyl trimethyl silylcyclopentadienyl molybdenum anion salt and silylene-bridged bis (tricarbonyl trimethyl silylcyclopentadienyl molybdenum anion salt)  $E[\eta-Me_3SiC_5H_3Mo(CO)_3]_2^-Li_2^+$ ,  $[E=SiMe_2, O(SiMe_2)_2]$ , respectively. Compound of containing molybdenum—molybdenum triple bond was also prepared by heating under reflux **1** in toluene. Acetylene add to the  $Mo \equiv Mo$  triple bond to give tetrahedron complex, structures of the title compounds were characterized by elemental analyses, IR and  $^1H$  NMR spectra, furthermore, the crystal structures of complex  $[\eta-Me_3SiC_5H_4Mo(CO)_3]_2$ , **1** was determined by X-ray diffraction. The crystals of **1** are monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with  $a=1.2826(2)$ ,  $b=0.8211(5)$ ,  $c=1.2902(1)$  nm,  $\beta=104.80(2)^\circ$ ,  $V=1.3138nm^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_x=1.604g \cdot cm^{-3}$ ,  $\mu=10.530cm^{-1}$ ,  $F(000)=636$ .