

四面体手性簇合物 $\text{CpMo}(\text{RCp})\text{WFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 和 $\text{CpW}(\text{RCp})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 的合成及结构表征 ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{COMe}, n - \text{Bu}$)

徐 峰 杨世琰* 孙文华 殷元骐

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘要 利用等瓣置换法,通过 $\text{M}^*[(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1(\text{CO})_3](\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{COMe}; \text{M}^* = \text{Na}; \text{R} = n - \text{Bu}; \text{M}^* = \text{Li})$ 与 $\text{CpM}^2\text{FeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 反应,得到六种环戊二烯配体含有较大取代基的含硫四面体手性簇合物 $(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1\text{CpM}^2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ (I - 3; $\text{M}^1 = \text{W}, \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$; II: $\text{M}^1 = \text{W}, \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{R} = \text{COMe}$; III: $\text{M}^1 = \text{W}, \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{R} = n - \text{Bu}$; IV - 2: $\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{W}, \text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$; V: $\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{W}, \text{R} = \text{COMe}$; VI: $\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{W}, \text{R} = n - \text{Bu}$). 通过元素分析, IR, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR 对合成的簇合物结构进行了表征,并讨论了反应途径.

关键词 手性簇合物, 硫基, 羧基, 四面体结构

含杂原子簇合物因其独特的成键方式和化学性质,在催化和结构化学上扮演着重要角色^[1],手性簇合物具有显著的潜在不对称催化应用前景,引起了研究者的普遍关注^[2,3]. 我们通过较为简便的方法合成了一系列手性含硫四面体簇合物,并提出了其反应机理^[4,5]. 曾有对此类手性簇合物对映体进行 HPLC 分离的报道^[6],我们希望在其环戊二烯配体中引入较大取代官能团,增强手性簇合物立体位阻,使这类簇合物的对映体分离更加容易. 本文报道了我们以等瓣置换法^[7]合成的六种环戊二烯配体带有取代官能团的手性簇合物,并对目标物进行了碳氢及金属元素分析, IR, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR, 推测了其结构.

1 实验部分

1.1 溶剂、原料和仪器

所有溶剂均进行除水、除氧处理,氮气保护蒸出待用. 所有操作均在氮气保护下进行. $\text{W}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 为 Aldrich 产品, $(\text{Cp} - \text{COMe})\text{Na}$ ^[8], $(\text{Cp} - \text{CO}_2\text{Et})\text{Na}$ ^[9], $(\text{Cp} - n - \text{Bu})$ ^[10] 按照文献合成, $\text{CpMoFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 和 $\text{CpWFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 自制. 柱色谱分离用 200 ~ 300 mesh 中性氧化铝为填料.

元素分析采用 Carlo - Erba 1106 型元素分析仪;金属元素分析采用 Plasma 400 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP - AES);金属原子比例在 JEM - 1200EX/S 型透射电子显微镜的能量

* 男, 64 岁, 研究员

收稿日期: 1998 - 11 - 03, 修回日期: 1998 - 12 - 22, 定稿日期: 1999 - 02 - 01

色散谱仪上测定;红外光谱在 Nicolet 10 DX FT-IR 仪器上完成(KBr 压片); $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR 谱在 Bruker-Am-400Hz 超导 NMR 仪(CDCl_3 TMS 内标)上记录.

1.2 实验

1.2.1 $\text{CpW}(\text{RCp})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})$ 的合成 ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{COMe}, n-\text{Bu}$)

(1) $\text{CpW}(\text{Cp}-\text{CO}_2\text{Et})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})$ 的合成 向装有回流冷凝管、磁力搅拌子、氮气导入管的三颈瓶内加入 0.32g (2.0 mmol) $\text{Na}(\text{Cp}-\text{CO}_2\text{Et})$ 和 30mL THF, 室温下搅拌至溶液呈淡黄色, 加入 0.475g (1.8 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 搅拌回流 24h, 得浅红色 $\text{Na}(\text{Cp}-\text{CO}_2\text{Et})\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的 THF 溶液, 再加入 50mL $\text{CpWFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3-\text{S})$ (0.553g 0.9 mmol) 的甲苯溶液, 升温回流 15h. 薄层色谱(TLC)检验 $\text{CpWFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3-\text{S})$ 反应完全. 停止反应, 氮气保护降至室温, 减压抽除大部分溶剂, 将剩余物担载在适量的中性氧化铝上, 柱层析分离得三个组分: ①极少量棕色组分 I-1, 红外确证为原料 $\text{CpWFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3-\text{S})$; ②黑色组分 I-2, 副产物 $\text{CpWCpMoFe}(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})$; ③红棕色组分目标产物 I-3, 再次纯化该组分得 0.519g I-3, 产率 74.5%, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{MoWFeSO}_9$ (计算值: C, 31.36; H, 1.84; Mo, 12.52; W, 24.00; Fe, 7.29. 实测值: C, 31.31; H, 1.85; Mo, 12.50; W, 23.85; Fe, 7.39). $\nu_{\max}(\text{CO}): 2040.8(\text{vs}), 1977.2(\text{vs}), 892.3(\text{vs}), 1840.2(\text{s}), 1712.9(\text{s})\text{cm}^{-1}$. $\delta_{\text{H}}: 1.359(3\text{H}, \text{t}, \text{CH}_2\text{CH}_3), 4.273(2\text{H}, \text{q}, \text{CH}_2\text{CH}_3), 5.94, 5.99(2\text{H}, \text{s}, \text{B})^*, 5.34, 5.43(2\text{H}, \text{s}, \text{A})^*, 5.269(5\text{H}, \text{s}, \text{C}_5\text{H}_5\text{W})$. $\delta_{\text{C}}: 14.43(\text{s}, \text{CH}_2\text{CH}_3), 61.27(\text{s}, \text{CH}_2\text{CH}_3), 89.44(\text{s}, \text{C}_5\text{H}_5\text{W}), 89.22, 91.56, 96.03, 94.40, 93.19(\text{s}, \text{C}_5\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Et}), 163.88(\text{s}, \text{C}_5\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Et}), 210.74 \sim 228.64(\text{m}, \text{CO})$. 其中 * B = RCp 中环戊二烯基中 3-H, 4-H; A = 2-H, 5-H 下同.

(2) $\text{CpW}(\text{Cp}-\text{COMe})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})$ 的合成 以 0.273g (2.1mmol) $\text{Na}(\text{Cp}-\text{COMe})$ 代替反应(1)中的 $\text{Na}(\text{Cp}-\text{CO}_2\text{Et})$, 制得浅红色 $\text{Na}(\text{Cp}-\text{COMe})\text{Mo}(\text{CO})_3$ THF 溶液, 然后与 50mL $\text{CpWFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3-\text{S})$ (0.569g 0.92 mmol) 的甲苯溶液反应, 回流 15h, 后处理同(1), 柱层析分离得三个组分: ①极少量棕色原料 I-1; ②黑色副产物 I-2; ③红色目标产物 II, 再次纯化后得 0.512g II, 产率 75.6%, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{MoWFeSO}_8$ (计算值: C, 31.00; H, 1.64; Mo, 13.04; W, 24.98; Fe, 7.5. 实测值: C, 31.20; H, 1.68; Mo, 13.18; W, 25.00; Fe, 7.61). $\nu_{\max}(\text{CO}): 2031.2(\text{vs}), 1977.2(\text{vs}), 1952.1(\text{vs}), 1909.7(\text{s}), 1884.6(\text{s}), 1809.4(\text{vs}), 1674.3(\text{s})\text{cm}^{-1}$. $\delta_{\text{H}}: 2.31(3\text{H}, \text{t}, \text{COCH}_3), 5.59, 5.85(2\text{H}, \text{s}, \text{B})^*, 5.45, 5.27(2\text{H}, \text{s}, \text{A})^*, 5.21(5\text{H}, \text{s}, \text{C}_5\text{H}_5\text{W})$. $\delta_{\text{C}}: 27.16(\text{s}, \text{COCH}_3), 89.56(\text{s}, \text{C}_5\text{H}_5\text{W}), 86.25, 92.01, 95.14, 95.87, 100.10(\text{s}, \text{C}_5\text{H}_4-\text{COMe}), 192.78(\text{s}, \text{C}_5\text{H}_4-\text{COMe}), 210.43 \sim 228.64(\text{m}, \text{CO})$.

(3) $\text{CpW}(\text{Cp}-n-\text{Bu})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})$ 的合成 反应装置同上, 加入 0.30g (25mmol) 的 $(\text{Cp}-n-\text{Bu})$ 和 10mL THF, 于 0°C 下逐滴加入溶于 15mL 乙醚中的 2mL (1.2mol/L, 2.4mmol) BuLi 溶液, 室温搅拌 8h, 减压抽去溶剂和过量的 $(\text{Cp}-n-\text{Bu})$, 加入 30mL THF 和 0.53g (2.0mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 回流 48h, 氮气保护降至室温, 再加入 50mL $\text{CpWFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3-\text{S})$ (0.588g 0.95mmol) 的甲苯溶液, 回流 15h, 经 TLC 检验 $\text{CpWFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3-\text{S})$ 基本反应完全, 后处理同上. 柱层析得四个组分: ①鲜红色极敏感组分量少, 未及鉴定即分解; ②极少量未反应原料 I-1; ③棕红色目标产物 III, 再次纯化得 0.366g III, 产率 51.5%; ④少量黑色组分 III-1 $\text{CpW}(\text{Cp}-2n-\text{Bu})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3-\text{S})$. 产物 III $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{MoWFeSO}_7$ (计算值: C, 33.63; H, 2.42; Mo, 12.79; W, 24.51; Fe, 7.45. 实测值: C, 33.74; H, 2.52; Mo, 12.83; W, 24.65; Fe, 7.71). $\nu_{\max}(\text{CO}): 2035.0(\text{vs}), 1975.0(\text{vs}), 1894.2(\text{vs}), 1836.4(\text{s})\text{cm}^{-1}$. $\delta_{\text{H}}: 0.949(3\text{H}, \text{t}, \text{CH}_3), 1.34 \sim$

1.52[4H, m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 2.331[2H, t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 5.02 ~ 4.97(2H, t, B)*, 5.17 ~ 5.08(2H, t, A)*, 5.32(5H, s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}$). δ_{C} : 13.81(s, CH_3), 22.32 ~ 33.80[m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 89.16(s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}$), 88.93, 90.25, 90.65, 90.91, 113.99(s, $\text{C}_5\text{H}_4 - n - \text{Bu}$), 206.84 ~ 230.36(m, CO). 产物Ⅲ-1经能量色散谱分析 Mo:Fe:W:S = 1:1:1:1, 红外光谱与Ⅲ极相似, 但 C-H 振动增强, 故可能为 $\text{CpW}(\text{Cp} - 2n - \text{Bu})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$, 因量少, 未进一步分析.

1.2.2 $\text{CpMo}(\text{RCp})\text{WFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 的合成 (R = CO_2Et , COMe, $n - \text{Bu}$)

(1) $\text{CpMo}(\text{Cp} - \text{CO}_2\text{Et})\text{WFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 的合成 如 1.2.1 中反应(1)过程, 0.32g (2.0 mmol) $(\text{Cp} - \text{CO}_2\text{Et})\text{Na}$ 溶于 70mL 乙二醇二甲醚(DME)与 0.66g (1.9mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ 反应, 回流 24h 得 $\text{Na}(\text{Cp} - \text{CO}_2\text{Et})\text{W}(\text{CO})_3$ 的 DME 溶液, 加入 50mL $\text{CpMoFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ (0.484g 0.91mmol) 的甲苯溶液, 回流 17h, TLC 检验反应基本完成, 后处理同上. 柱层析分离得到四个组分: ①黑色组分Ⅳ-1, 少量未反应原料 $\text{CpMoFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$; ②副产物Ⅰ-2; ③红色组分Ⅳ-2; ④红色组分Ⅳ-3 [$(\text{CpCO}_2\text{Et})\text{W}$] $_2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$, 再次纯化两组分得 0.434g Ⅳ-2, 产率 68%; 0.18g Ⅳ-3, 产率 12%. 产物Ⅳ-2 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{MoWFeSO}_9$ (计算值: C, 31.36; H, 1.84; Mo, 12.52; W, 24.00; Fe, 7.29. 实测值: C, 31.34; H, 1.91; Mo, 12.50; W, 23.87; Fe, 7.33). $\nu_{\text{max}}(\text{CO})$: 2039.3(vs), 1981.0(vs), 1892.3(vs), 1842.1(s), 1716.8(s) cm^{-1} . δ_{H} : 1.35(3H, t, CH_2CH_3), 4.31(2H, q, CH_2CH_3), 5.89, 5.83(2H, s, B)*, 5.51, 5.29(2H, s, A)*, 5.33(5H, s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}$). δ_{C} : 14.32(s, $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 61.67(s, CH_2CH_3), 91.58(s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}$), 89.79, 89.99, 90.38, 92.78, 91.18(s, $\text{C}_5\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{Et}$), 162.95(s, $\text{C}_5\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{Et}$), 211.67 ~ 228.08(m, CO). 产物Ⅳ-3 $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{W}_2\text{FeSO}_{11}$ (计算值: C, 29.83; H, 1.96. 实测值: C, 30.02; H, 2.03), $\nu_{\text{max}}(\text{CO})$: 2029.3(vs), 1981.0(vs), 1946.3(vs), 1898.1(sh), 1878.8(s), 1836.4(vs), 1712.9(s) cm^{-1} . 能量色散谱确定 W/Fe/S = 1:1:1, 无钼原子.

(2) $\text{CpMo}(\text{Cp} - \text{COMe})\text{WFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 的合成 如上反应制得含有 1.9mmol $\text{Na}(\text{Cp} - \text{COMe})\text{W}(\text{CO})_3$ 的 DMF 溶液, 减压抽除大部分溶剂, 加入溶于 50mL 甲苯/30mL THF 混合溶液中的 0.495g (0.95mmol) $\text{CpMoFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 溶液, 回流 8h 后停止反应, 后处理同上. 柱层析分离得三个组分: ①极少量未反应原料Ⅳ-1; ②副产物Ⅰ-2; ③目标产物黑色固体Ⅴ, 再次纯化得 0.431g Ⅴ, 产率 63%, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{MoWFeSO}_8$ (计算值: C, 31.00; H, 1.64; Mo, 13.04; W, 24.98; Fe, 7.5. 实测值: C, 31.12; H, 1.69; Mo, 13.15; W, 24.87; Fe, 7.89). $\nu_{\text{max}}(\text{CO})$: 2037.0(vs), 1977.2(vs), 1888.4(s), 1840.2(s), 1809.4(vs), 1682.0(s) cm^{-1} . δ_{H} : 2.38(3H, t, COCH_3), 5.84, 5.80(2H, d, B)*, 5.56, 5.36(2H, d, A)*, 5.21(5H, s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}$). δ_{C} : 27.07(s, COCH_3), 91.74(s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}$), 89.78, 92.87, 93.17, 97.24, 97.74(s, $\text{C}_5\text{H}_4 - \text{COMe}$), 191.74(s, $\text{C}_5\text{H}_4 - \text{COMe}$), 211.39 ~ 227.71(m, CO).

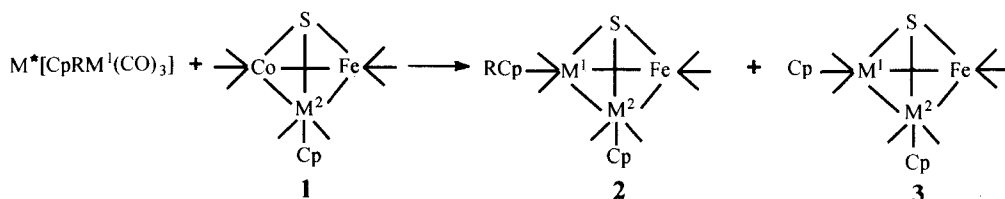
(3) $\text{CpMo}(\text{Cp} - n - \text{Bu})\text{WFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 的合成 按照 2.2.1(3)方法, diglyme 取代 THF 为溶剂制得含 1.5mmol $(\text{Cp} - n - \text{Bu})\text{W}(\text{CO})_3\text{Li}$ 的 diglyme 溶液, 加入溶于 50mL $\text{CpMoFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ (0.480g 0.9mmol) 的甲苯溶液, 回流 48h, TLC 检验反应物基本反应完全, 停止反应后处理同上. 柱层析分离得三个组分: ①红色极敏感组分, 未作鉴定; ②棕色组分Ⅰ-2, 未反应完全的原料; ③黑色目标产物Ⅳ, 再次纯化得 0.386g Ⅳ, 产率 58%, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{MoWFeSO}_7$ (计算值: C, 33.63; H, 2.42; Mo, 12.79; W, 24.51; Fe, 7.45. 实测值: C, 33.68; H, 2.48; Mo, 12.90; W, 24.35; Fe, 7.47). $\nu_{\text{max}}(\text{CO})$: 2038.9(vs), 1977.5(vs), 1891.7(vs), 1838.3(s) cm^{-1} . δ_{H} : 0.951(3H, t, CH_3), 1.36 ~ 1.58[4H, m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 2.39[2H, t, $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 5.26 ~ 5.18

(2H, t, A) *, 5.05 ~ 5.11 (2H, t, B) *, 5.43 (5H, s, C₅H₅Mo). δ_{C} : 13.85 (s, CH₃), 22.65 ~ 33.15 [m, CH₂(CH₂)₂CH₃], 91.34 (s, C₅H₅Mo), 87.26, 88.72, 89.06, 90.64, 115.67 (s, C₅H₄ - n - Bu), 211.61 ~ 229.03 (m, CO).

2 结果与讨论

2.1 合成

$M^*[\eta^5 - \text{RCp}]M^1(\text{CO})_3$ 在适当的条件下可以提供 $(\eta^5 - \text{RCp})M^1(\text{CO})_2[d^5\text{ML}_5]$ 碎片, 而原料簇合物 $\text{CpMoFeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 中存在 $\text{Co}(\text{CO})_3[d^9\text{ML}_3]$ 碎片, 根据等瓣相似关系理论^[11,7], $(\eta^5 - \text{RCp})M^1(\text{CO})_2$ 与 $\text{Co}(\text{CO})_3$ 有等瓣相似关系, 在反应时可以得到等瓣置换产物 **2**, 同时分离到副产物 **3**, 对于副产物的生成, 我们推测可能是由于合成的取代环戊二烯盐中含有极少量的未取代产物, 这些未取代产物参与后面的反应形成的.



$M^1 = \text{W}, M^2 = \text{Mo}, \text{R} = \text{CO}_2\text{Et}; M^1 = \text{W}, M^2 = \text{Mo}, \text{R} = \text{COMe};$

$M^1 = \text{W}, M^2 = \text{Mo}, \text{R} = n - \text{Bu}; M^1 = \text{Mo}, M^2 = \text{W}, \text{R} = \text{CO}_2\text{Et};$

$M^1 = \text{Mo}, M^2 = \text{W}, \text{R} = \text{COMe}; M^1 = \text{Mo}, M^2 = \text{W}, \text{R} = n - \text{Bu}$

在合成 $\text{CpW}(\text{Cp} - n - \text{Bu})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 时, 除分离到目标产物外, 还得到一黑色固体, 初步鉴定为 $\text{CpW}(\text{Cp} - 2n - \text{Bu})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$. 可能是由于合成 $\text{Cp} - n - \text{Bu}$ 时, 反应温度略高, 有少量的 $\text{Cp} - 2n - \text{Bu}$ 生成, 进而反应生成 $\text{Li}[(\text{Cp} - 2n - \text{Bu})\text{Mo}(\text{CO})_3]$, 参加最后反应形成的. 在合成 $\text{CpMo}(\text{Cp} - n - \text{Bu})\text{WFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 时, 将合成的 $\text{Cp} - n - \text{Bu}$ 纯化后反应, 消除了此副反应.

我们以前合成这类簇合物, 采用金属钼、钨环戊二烯(或取代环戊二烯)的氯化物 $\text{Cp}^*M^1(\text{CO})\text{Cl}$ 与 $\text{Cp}^*\text{MCoFe}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 反应^[5], 分离得到 $\text{CpMCp}^*M^1\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ ($M, M^1 = \text{Mo}, \text{W}, M \neq M^1$; $\text{Cp}, \text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_5, \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4, \text{Cp} \neq \text{Cp}^*$). 本文采用金属钼、钨取代环戊二烯金属羰基钠盐 $[\text{Na}(\text{Cp} - \text{R})M^1(\text{CO})_3]$ 与 $\text{CpM}^2\text{CoFe}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 反应, 合成目标簇合物 $(\text{Cp} - \text{R})M^1\text{CpM}^2 - \text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$. 所以 $\text{Cp}^*\text{MCoFe}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ 可以视为路易斯软碱, 遇到碱性更强的物质 $[\text{Na}(\text{Cp} - \text{R})M^1(\text{CO})_3]$, 它就呈现酸性, 这也反映了含硫簇合物反应的多样性.

上述反应条件和收率与以前我们合成 $\text{CpMCp}^*M^1\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ 时相比^[5c], 尽管反应时间延长, 反应温度有所提高, 而且反应物之一大大过量, 但反应收率明显降低, 这说明由于这些取代基引入之后从电子效应和空间效应两方面影响反应物的反应性能, 使得簇合物成簇变得困难.

2.2 谱学表征

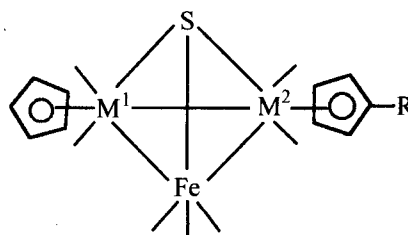
所有目标簇合物的红外谱中出现在 $2040.8\text{cm}^{-1} \sim 1809.4\text{cm}^{-1}$ 范围的吸收指认为与金属配位的羰基振动, 出现在 1712.9cm^{-1} 附近的吸收为取代环戊二烯环上的酯羰基吸收,

1670 cm^{-1} 附近的吸收为取代的环戊二烯环上的酮羰基吸收. 对其金属原子与硫原子的比例通过能量色散谱研究均与预计的比例相符.

在环戊二烯中引入取代基之后, 核磁共振谱图更加复杂^[12]. 由于取代基的性质不同使得取代环戊二烯 4 个氢原子向低场(Ⅰ-3, Ⅱ, Ⅳ-2, Ⅴ)或向高场移动(Ⅲ, Ⅵ). 对于Ⅰ-3, Ⅱ, Ⅳ-2, Ⅴ, 由于酯基和酰基的拉电子作用, 使得环戊二烯基靠近取代基的 2-H, 5-H 的去屏蔽作用要强于 3-H, 4-H, 因此 ^1H NMR 谱中取代环戊二烯基 4 个氢原子的化学位移处于低场的两个峰应指认为 2-H, 5-H 的共振吸收峰, 而高场的两个峰应指认为 3-H, 4-H 的共振吸收峰; Ⅲ, Ⅳ由于正丁基的给电子作用使得环戊二烯基靠近取代基的 2-H, 5-H 的屏蔽作用要强于 3-H, 4-H, 因此, 取代环戊二烯基 4 个氢原子的 ^1H NMR 化学位移中处于高场的两个峰应指认为 2-H, 5-H 的共振吸收峰, 而低场的两个峰应指认为的 3-H, 4-H 共振吸收峰. 同理, 在 ^{13}C NMR 谱中, Ⅰ-3, Ⅱ, Ⅳ-2, Ⅴ取代环戊二烯基 5 个碳原子的核磁共振吸收峰中处于高场的峰指认为与取代基相连的碳原子的吸收; Ⅲ, Ⅳ中取代基的环戊二烯 5 个碳的吸收峰中, 处于低场的峰指认为与取代基相连的环戊二烯环上碳原子吸收.

本文报道的 6 个目标簇合物中, 文献[7]曾报道了Ⅰ-3 元素分析, IR, ^1H NMR 及 MS 数据, 本文的上述数据与文献基本吻合, 其余簇合物未见报道.

红外光谱表征了羰基区红外振动, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR 研究了目标产物碳氢原子的化学位移, 并对谱线作了归属, 能量色散谱测定了金属原子与硫原子的比例, 元素分析与目标产物计算值基本一致. 通过对目标簇合物结构的谱学表征结果结合这类簇合物的其它晶体结构分析^[5e], 可以推测这类簇合物的结构为一类环戊二烯基中含有



取代基的四面体簇合物, 其结构如右上图所示. 由于上述簇合物的结构呈四面体构型, 且 4 个顶点为不同的基团所占据, 所以此类簇合物为无对称元素的手性结构簇合物.

References

- 1 N. A. Compton, R. J. Erring, N. E. Norman, *Adv. Organomet.*, **1990**, 31, 91.
- 2 F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1978**, 17, 864.
- 3 Li Qin-Shan, Din Er-Rong, Yin Yuan-Qi, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, 7, 1007(in Chinese).
- 4 SUN Wen-Hua, YANG Shi-Yan, WANG Han-Qin, *Science in China (Series B)*, **1994**, 37, 1429.
- 5 (a) SUN Wen-Hua, YANG Shi-Yan, WANG Han-Qin, *Organometallics*, **1994**, 13, 2910.
(b) SUN Wen-Hua, YANG Shi-Yan, WANG Han-Qin, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 465, 263.
(c) XU Fen, YANG Shi-Yan, Yin Yuan-Qi, *Polyhedron*, in press.
(d) XU Fen, YANG Shi-Yan, Yin Yuan-Qi, *J. Struct. Chem.*, **1997**, 16, 59(in Chinese).
(e) XU Fen, YANG Shi-Yan, Yin Yuan-Qi, *J. Inorganic Chem.*, **1997**, 13, 77(in Chinese).
- 6 WANG Lai-Lai, GAO Pin, WU He-Pin, LI Shu-Ben, *Huaxue Tongbao*, **1997**, 3, 37(in Chinese).
- 7 SONG Li-Chen, SHEN Jin-Yu, HU Qin-Mei, QIN Xiang-Dong, *Polyhedron*, **1995**, 14, 2079.
- 8 D. W. Macomber, M. D. Raush, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 831.
- 9 W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Raush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1196.
- 10 RONG Guo-Bin, TAO Fen-Gang, XU Lin-Xiao, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1983**, 4, 576(in Chinese).

- 11 R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1982**, 21, 711.
 12 (a) M. D. Raush, E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 45, 689.
 (b) W. P. Hart, M. D. Raush, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 355, 455.

Syntheses and Characterizations of Tetrahedral Chiral Clusters $\text{CpMo}(\text{RCp})\text{WFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ and $\text{CpW}(\text{RCp})\text{MoFe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ (R = CO_2Et , COMe , $n - \text{Bu}$)

XU Feng YANG Shi - Yan* SUN Wen - Hua YIN Yuan - Qi

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

Abstract The reactions of $\text{M}^*[(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1(\text{CO})_3]$ (R = CO_2Et , COMe ; $\text{M}^* = \text{Na}$; R = $n - \text{Bu}$; $\text{M}^* = \text{Li}$) with $\text{CpM}^2\text{FeCo}(\text{CO})_8(\mu_3 - \text{S})$ have been carried out to give six tetrahedral chiral clusters $(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1\text{CpM}^2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$ (I - 3: $\text{M}^1 = \text{W}$, $\text{M}^2 = \text{Mo}$, R = CO_2Et ; II: $\text{M}^1 = \text{W}$, $\text{M}^2 = \text{Mo}$, R = COMe ; III: $\text{M}^1 = \text{W}$, $\text{M}^2 = \text{Mo}$, R = $n - \text{Bu}$; IV - 2: $\text{M}^1 = \text{Mo}$, $\text{M}^2 = \text{W}$, R = CO_2Et ; V: $\text{M}^1 = \text{Mo}$, $\text{M}^2 = \text{W}$, R = COMe ; VI: $\text{M}^1 = \text{Mo}$, $\text{M}^2 = \text{W}$, R = $n - \text{Bu}$) having large substituting group in cyclopentadienyl. These clusters were characterized by elemental analyses, IR and $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR. The possible reaction path - ways were also discussed herewith. The cluster $\text{M}^*[(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1(\text{CO})_3]$ can give the group $[(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1(\text{CO})_2](\text{d}^5 \text{ML}_5)$ under reaction conditions, which have isolobal analogue to the group $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{d}^9 \text{ML}_3)$ in cluster $(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1\text{CpM}^2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$. The title clusters are derived from isolobal displacement reaction between the cluster $\text{M}^*[(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1(\text{CO})_3]$ and $(\text{R} - \text{Cp})\text{M}^1\text{Cp} - \text{M}^2\text{Fe}(\text{CO})_7(\mu_3 - \text{S})$.

Keywords chiral cluster, sulfido, carbonyl, tetrahedral framework

(Ed. XIE Hui - Qin)