

含硫过渡金属基元 CoLL' 的反应

I. 簇合物 $\text{Co}_3(\text{abt})_3(\mu_3\text{-S})(\text{PBu}_3)_3$ 的结构*

康北笙¹ 陈忠宁¹ 周忠远² 童叶翔¹ 余小岚¹

(1 中山大学化学系, 广州 510275; 2 中国科学院成都有机化学研究所)

关键词 三核钴簇合物, 基元反应, 晶体结构, 磷硫混合配位

分类号 O 614. 8

以过渡金属磷硫混合配位的单核化合物为基元, 在有机溶剂中反应, 已经得到过为数众多的二核、三核、四核、八核同金属或异金属簇合物^[1], 这类原子簇化合物具有丰富的氧化还原性质, 以及光、电、和磁性质等, 能为有特殊功能的新材料研究提供重要物质基础。

在无氧无水的状况下, 选择适当的反应条件, 使 CoCl_2 与 abtNa (邻氨基苯硫酚) 和 PBu_3 在无机硫 Li_2S 的存在下反应, 通过不稳定的中间体 $\text{Co}(\text{abt})(\text{PBu}_3)$ (简称为 MLL') 的组装, 得到一个新的三核钴簇合物 $\text{Co}_3(\text{abt})_3(\mu_3\text{-S})(\text{PBu}_3)_3$ 。这是首例带有无机 $\mu_3\text{-S}$ 帽的非羰基三核钴磷硫簇合物。它的合成成功, 为开发一系列以 MLL' ($\text{L}=\text{S}$, $\text{X}=1, 2$ -双齿疏基, $\text{X}=\text{S}, \text{O}, \text{N}$ 等, 这里 X 为 N , $\text{L}=\text{abt}$, L' 为单齿磷, 这里为 PBu_3 = 三正丁基磷) 为基元的反应研究奠定了基础。

图1为标题化合物 $\text{Co}_3(\text{abt})_3(\mu_3\text{-S})(\text{PBu}_3)_3$ 的结构。分子中五配位的 Co_3 成三角形排列, Co-Co 平均距离为 0. 270 9 nm, 在其面上有一个 $\mu_3\text{-S}$ 帽, 平均 Co-S^* (* 表示无机硫) 距离为 0. 220 9 nm, 比羰基配位的簇合物 $\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_7(\text{S}_2\text{COMe})$ ^[2] (其钴为四配位) 中的 $\text{Co}-\mu_3\text{-S}^*$ (0. 216 0 nm) 略长, 但比在非疏基配位的含硫簇合物 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2(\mu\text{-PEt}_2)(\text{HPEt}_2)_6][\text{ClO}_4]_2$ ^[3] 中的 $\text{Co}-\mu_3\text{-S}^*$

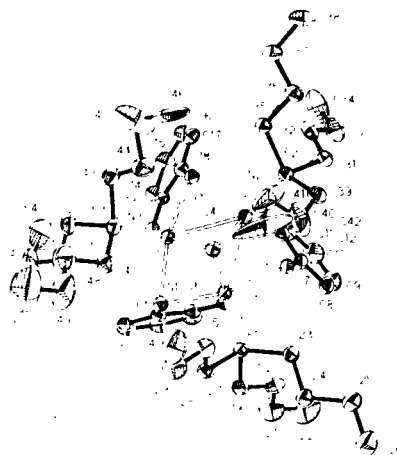


图1 $\text{Co}_3(\text{abt})_3(\mu_3\text{-S})(\text{PBu}_3)_3$ 的结构

Fig. 1 Structure of $\text{Co}_3(\text{abt})_3(\mu_3\text{-S})(\text{PBu}_3)_3$

* 广东省自然科学基金、中山大学前沿课题基金资助项目

收稿日期: 1996-04-10 康北笙, 女, 54岁, 教授

(0.227 1~0.232 9 nm)则短得多, 后者的 Co 为六配位。可见, Co-S* 键长与 Co 的配位数有很大关系。

每个钴原子由一个 abt(L) 和一个 $\text{PBU}_3^*(\text{L}')$ 配位, 形成一个 CoLL' 结构单元(或称基元), 三个 CoLL' 单元各以其巯基配体 abt 中的硫原子做 $\mu_2\text{-S}$ 桥而形成一个 Co_3S_3 的六员环, 从螯合配位五员环 SCoNCC 环内与环外的 Co-S 键长比较, 也明显看出基元的存在, 即 $(\text{Co-S})_{\text{外}}$ 比 $(\text{Co-S})_{\text{内}}$ 长 0.007 nm。配体 abt 中的 NH_2 基则与膦基 PR_3 一样, 以端基形式与 Co 配位, 从而完成了钴离子的三角双锥配位构型, 其轴向 S-Co-S 对角平均为 165.3° 。

此类过渡金属膦硫化合物有丰富的磁性质和氧化还原性质, 此项目的研究正在进行中, 将随后发表。

参 考 文 献

- 1 Chen Z N, Kang B S, Lin Z, et al. Phosphine-participated formation and crystal structures of nickel complexes with 2-sulfanyphenol and phosphine ligands. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1996, 177
- 2 Marko L, Gervasio G, Stanghellini P L. Synthesis of $[\text{SCo}_3(\text{CO})_7(\text{S}_2\text{COMe})]$ and the structure of its PPh_3 derivative. *Trans Met Chem*, 1985, 10: 344
- 3 Ghilardi C A, Midollini S, Orlandini A, et al. A new phosphine-stabilized sulfido trinuclear cobalt species. Synthesis and structure of $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2(\mu\text{-PEt}_2)(\text{HPEt}_2)_6][\text{ClO}_4]_2$. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1992, 2 909

Reaction of Transition Metal Thiolato Units ——“Synthons”

I. Crystal Structure of Cluster Complex $\text{Co}_3(\text{abt})_3(\mu_3\text{-S})(\text{PBU}_3^*)_3$

Kang Beisheng* Chen Zhongning Zhou Zhongguan Tong Yexiang Yu Xiaolan

Abstract The construction of three of the structural unit $\text{Co}(\text{abt})(\text{PBU}_3^*)$ (abbreviated as MLL' , obtained from CoCl_2 , abtNa and PBU_3^* , $\text{abt} = o\text{-aminobenzenethiolate}$) in the presence of Li_2S forms the tricobalt-phosphine-thiolato cluster complex $\text{Co}_3(\text{abt})_3(\mu_3\text{-S})(\text{PBU}_3^*)_3$. The triangular Co_3 molecular plane is capped by an inorganic $\mu_3\text{-S}$ and each penta-coordinated Co atom is further ligated by a phosphine and an abt ligand to form a distorted trigonal bipyramid. Each of the thiolato sulfur atoms bridges the adjacent Co atoms to give a $\mu_2\text{-S}$ bridge resulting in an average Co-Co distance of 0.270 9 nm.

Keywords tricobalt cluster complex, construction of structural units, crystal structure, mixed phosphine-thiolato complex

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275