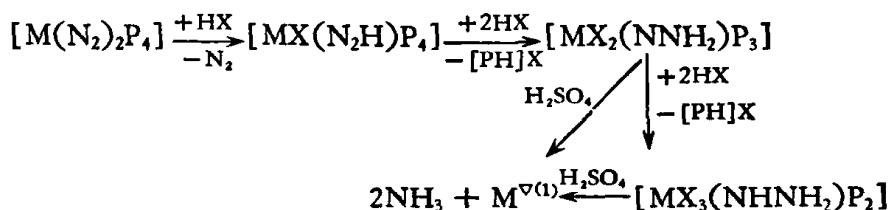


双(1-二乙磷基-2-二苯磷基乙烷)双(分子氮)钼(0) $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 的合成

陈家碧 雷桂馨 陆熙炎

(中国科学院上海有机化学研究所)

分子氮络合物的研究,是近年来极为活跃的一个领域^[1], Chatt 等于 1975 年在室温下成功地将分子氮络合物中的氮分子加质子转变成氨,证明了配位于过渡金属的氮分子的确能被活化并接受质子而生成氨^[2-4]。他们对分子氮络合物的加质子反应进行了详细研究后发现: 只有单膦配位的分子氮络合物,如顺式 $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ 及反式 $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ 或 W), 在室温下能和硫酸-甲醇作用而生成氨; 具有双膦配位的分子氮络合物反式 $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ 或 W) 则在质子酸作用下只能加质子而得到一系列具有 (N_2H) 、 (N_2H_2) 、 (NHNH_2) 为配位体的中间产物,不能得到氨^[1,3]。



P = 单叔膦; M = W 或 Mo; X = 卤素离子.

Chatt 等认为单膦在反应时与介质发生交换,有含氧酸阴离子这类强 π -电子供体与金属发生配位,导致金属 d 电子能级升高,较易传递到 N 原子上,促使进一步发生加质子反应;而在双膦配位的情况下,由于螯合配位基的稳定性,不能与介质发生交换,因而不能进一步加质子而得到氨^[3]。我们注意到 Chatt 等所用的二个单膦配位体都是具有推电子性的甲基的,这里配位体的电子效应是否起作用是值得研究的问题。Chatt 等虽得到过分子氮络合物 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Et}_2\text{PC}(\text{H}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2)]$ 并曾讨论过这一络合物由于乙基的存在应比 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 容易接受质子^[5],但未见报道它和硫酸-甲醇的反应。作为分子氮络合物结构与性能研究的一部份,我们合成了既含有推电子的乙基而又是螯合型双膦配位的钼分子氮络合物:双(1-二乙膦基-2-二苯膦基乙烷)双(分子氮)钼(0) $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (I), 并考查其加质子的反应性能。

所有实验均在纯化的干燥氮气或氩气下,用 Schlenk 操作法进行^[6],所用无水溶剂均按标准方法处理,使用前在氮或氩下蒸馏。红外光谱用 UR-10 型仪测定。

配位体 1-二乙膦基-2-二苯膦基乙烷 ($\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) 是一个未知化合物。我们从二苯基 β -氯乙基膦和二乙基膦钠^[7,8] 反应制得。二苯基 β -氯乙基膦按 Struck^[9] 的方法合成, 文献得

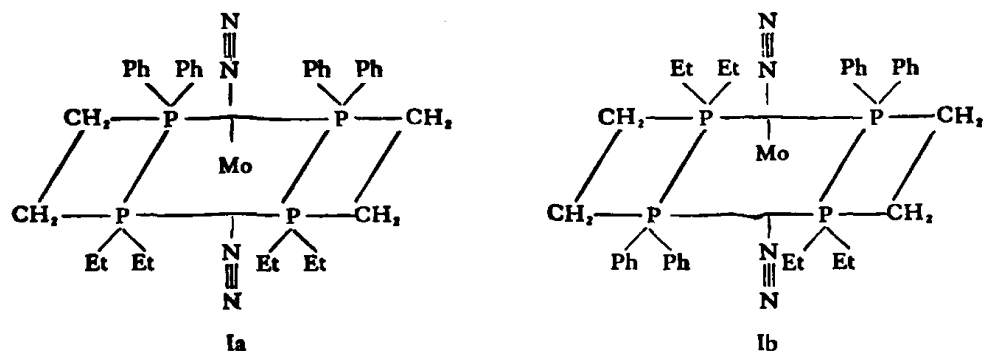
本文 1979 年 8 月 30 日收到。

率只有9%，我们注意了无氧无水操作，得率提高为37%，沸点113—116℃/0.05毫米，为无色粘稠液体；放置后成固体，在石油醚中重结晶，熔点39.5—41.5° ($C_{14}H_4ClP$ 计算值%，C 67.60, H 5.65, Cl 14.22, P 12.40; 实测值%，C 67.10, H 5.67, Cl 14.21, P 12.00)。二苯基β-氯乙基膦6.125克(24.6毫克分子)、二乙基膦钠($Et_2PNa \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} O \\ O \end{pmatrix}$)3.845克(24.6毫克分子)和二氧六环150毫升，搅拌回流8小时，冷却，滤去白色沉淀(氯化钠)。滤液减压浓缩，得微黄色半固体状产物，加入石油醚(30—60°)50毫升，析出结晶，过滤，得白色针状结晶1.3克，熔点137—138°(乙醚-石油醚)，文献上^[10]，1,4-双(二苯基膦)丁烷的熔点为135—136° ($C_{28}H_{28}P_2$ 计算值%，C 78.87, H 6.57, P 14.56; 实测值%，C 78.17; H 6.22; P 14.46)。估计是由二分子二苯基β-氯乙基膦在碱性介质中缩合而成的。滤液减压除去石油醚后减压蒸馏，沸点130—132°/0.02—0.03毫米，得无色液体4.0克(得率53.7%; $C_{18}H_{24}P_2$ 计算值%，C 71.52, H 7.95, P 20.53; 实测值%，C 71.53, H 7.71, P 20.06)。

钼分子氮络合物(I)的合成系按照 Chatt 等的方法^[1]，从五氯化钼开始，经 $MoCl_4(CH_3CH_2CN)_2$ ^[11]、 $MoCl_4(THF)_2$ ^[12] 先制备成 $[MoCl_3(THF)_3]$ ^[13]。 $MoCl_3(THF)_3$ 426毫克(1.02毫克分子)， $Et_2PCH_2CH_2PPh_2$ 616毫克(2.04毫克分子)，在四氢呋喃60毫升的溶液里，加入钠汞齐(1%)50克，迅速搅拌，反应物由橙红变为草绿色，并吸收氮。搅拌5小时后，滤掉钠汞齐，滤液在减压下浓缩至近干，加入石油醚(30—60°)200毫升，析出少量灰绿色杂质，滤去杂质后，滤液减压浓缩至约50毫升，冰水冷却即析出橙红色结晶490毫克，得率63.5%，($C_{36}H_{48}N_4MoP_4$ 计算值%，C 57.14, H 6.39, N 7.41, P 16.37; 实测值%，C 57.17, H 6.29, N 6.98, P 16.74)。I溶于四氢呋喃、乙醚和丙酮中，在石油醚中溶解度较小，结晶在空气中短时间稳定，在氮气中能长时间保存。

I的红外光谱(石蜡油中)在1945 cm^{-1} 处有一个强的吸收峰，推测是 $N \equiv N$ 键的伸展频率^[1,3]，(反式 $[Mo(N_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$ 的 $\nu_{N \equiv N}$ 为1979 cm^{-1} ^[11]，反式 $[Mo(N_2)_2(Et_2PCH_2CH_2PEt_2)_2]$ 的 $\nu_{N \equiv N}$ 为1936 cm^{-1} ^[15]，为了确证其是分子氮络合物，我们又用 $^{15}N_2$ 合成了标记的 I ($^{15}N_2$ 由 ^{15}N 标记的硫酸铵和次溴酸钠制备^[13]， ^{15}N 丰度23%)，其红外光谱中原来的1945 cm^{-1} 这一吸收分裂成1945、1922及1895 cm^{-1} 三个峰，应分别属于 $^{14}N \equiv ^{14}N$ ， $^{15}N \equiv ^{14}N$ ， $^{15}N \equiv ^{15}N$ 的伸展频率，由此可以证明 I 的确是一个分子氮的络合物。

由于 I 的红外光谱只有一个强的 $N \equiv N$ 吸收峰，该络合物中的二个氮分子应该处于反位^[14]，由于配位体是不对称的，I 可能有下列两种结构：



我们从石油醚中获得了 I 的单晶，经夏宗芾等用 X 线衍射研究，证明所得的单晶属于 Ia 的结构^[17]。

I 在室温下按照 Chatt 的方法进行加质子反应^[3],取 135 毫克溶于四氢呋喃 10 毫升中,在室温搅拌下,迅速加入硫酸-甲醇溶液 (0.2N)40 毫升,反应物颜色立即由橙红变微黄,无热效应。在室温下搅拌 30 小时,减压浓缩除去溶剂后,按 Van Tamelen 的方法^[6],将残余物转移入 Kjeldahl 定氮仪中,加过量 30% 氢氧化钠溶液后进行蒸汽蒸馏,用 0.01 N 盐酸溶液 20 毫升吸收,以 0.01N 氢氧化钠回滴(甲基红作指示剂),得滴定值为 0.344 毫克当量/毫克原子钼(如以 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 同样反应为对照,则滴定值接近零。如样品 I 不经硫酸-甲醇反应,直接加氢氧化钠后进行蒸汽蒸馏,蒸出液有膦的特殊臭味,在滴定接近终点时有乳白色出现,说明蒸出液有某种碱性物质干扰滴定,这可能是滴定值偏高的原因)。如将盐酸吸收液按 Chatt 等^[3]用靛酚 (Indophenol) 法测定氨量^[47],证明无氨存在。将硫酸-甲醇反应液除去甲醇后,用对二甲胺基苯甲醛法测定胍^[48],亦证明无胍存在。由于靛酚法是对氨较为专一的测定方法,这一结果可以说明在这一情况下螯合型配位体中基团的电子效应对于分子氮络合物接受质子变为氨的反应并无显著影响。

致谢:元素分析由本所分析室担任。吕沛铨、杨于坪、胡光明同志提供 $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2$ 原料及 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 样品,并对本工作提出了宝贵意见,均致谢意。

参 考 文 献

- [1] Chatt, J., Dilworth, J. R. & Richards, R. L., *Chem. Revs.*, **78** (1978), 589.
- [2] Chatt, J., Pearman, A. J. & Richards, R. L., *Nature*, **253** (1975), 39.
- [3] Chatt, J., Pearman, A. J. & Richards, R. L. J., *Chem. Soc. Dalton*, 1977, 1852.
- [4] Chatt, J., *Organometal. J. Chem.*, **100** (1975), 17.
- [5] Chatt, J., Heath, G. A. & Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1974, 2074.
- [6] Gough, S. T. D. & Trippett, S., *J. Chem. Soc.*, 1961, 4263.
- [7] Aresta, M. & Sacco, A., *Gazzeta Chimica Italiana*, **102** (1972), 755.
- [8] 夏宗芾、倪朝周、马益林、张志明,科学通报, **25** (1980), 1: 23.
- [9] Van Tamelen, E. E., Gladysz, J. A., Miller, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973), 1347.
- [10] Bolleter, W. T., Bushman, C. J. & Tidwell, P. W., *Anal. Chem.*, **33** (1961), 592.
- [11] Snell, F. D. & Snell, C. T., *Colorimetric Methods of Analysis*, D. Van Nostrand Company, IIA, 1959, 707.
- [12] Shriver, D. F., *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, N. Y., 1969.
- [13] Issleib, K. & Seidel, W., *Chem. Ber.*, **92** (1959), 2681.
- [14] Issleib, K. & Tzschach, A., *Chem. Ber.*, **93** (1960), 1852.
- [15] Allen, E. A., Brisdon, B. J. & Fowles, G. W. A., *J. Chem. Soc.*, 1964, 4531.
- [16] Chatt, J. & Wedd, A. G., *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971), c15.
- [17] Struck, R. F. & Shealy, Y. F., *J. Med. Chem.*, **9** (1966), 3: 414.
- [18] Herber, R. H., *Inorganic Isotopic Syntheses*, N. Y., Benjamin, 1962, 74.