



的 晶 体 结 构

吴 鼎 铭 黄 金 陵

(中国科学院福建物质结构研究所)

黄 建 全

(福州大学化学系)

用 x 射线衍射法测定了四核钼原子簇化合物 $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$ 的晶体结构。晶体属三种晶系。晶胞参数为 $a = 13.387(3)$, $b = 13.997(4)$, $c = 16.281(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.84(2)^\circ$, $\beta = 87.92(2)^\circ$, $\gamma = 84.87(2)^\circ$; $z = 2$; 空间群 $P\bar{1}$ 。由直接法 (MULTAN-80) 求得原子坐标。所有非氢原子坐标和热参数经全矩阵最小二乘法精修, 最后偏离因子 $R = 0.092$ 。研究表明, 在这一中性配位分子中, 簇络中心为 $[\text{Mo}_4\text{S}_3\text{O}]$ 类立方烷构型, 加上桥式和端式两种 $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ 配体, 每个 Mo 原子周期都满足了畸变六配位八面体的要求。本文还讨论了两种 $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ 配体在结构参数上的差别。

关键词: 四核钼簇合物 晶体结构

研究表明, $\text{MoCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 P_2S_5 反应体系在不同溶剂介质中, 如果改变克分子比或 pH 等条件, 可生成两核、三核、四核等多种簇合物。这些研究结果将陆续报道。本文只描述一种四核钼簇合物的合成方法及其晶体与分子结构, 这一簇合物未见文献报导。

实 验

1. 合成和鉴定

1.3 克 $\text{MoCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (约 5 mmol) 溶于 25 ml 无水乙醇中, 加入 1.7 克 (约 7.5 mmol) 的 P_2S_5 , 回流 1 小时后放置。数天后析出暗红色晶体, 过滤并用无水乙醇洗涤。产品可用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 重结晶。晶体稳定, 难溶于水, 略溶于乙醇, 易溶于二氯甲烷、丙酮、氯仿、溴代苯等有机溶剂。经 Gouy 磁天平测定磁性, 表明该晶体化合物呈抗磁性。产品经元素分析, 结果 (%) 为 Mo 23.13, S 30.68, P 11.20, C 17.30, H 3.73; 相应的理论值为

Mo 23.88, S 29.29, P 11.56, C 17.93, H 3.76。氧元素未分析。

IR(KBr压片): 2978(m), 1469(w), 1437(w), 1385(m), 1284(w), 1158(m), 1095(w), 1036(vs), 1014(vs), 958(vs), 812(m), 777(s), 649(m), 638(m), 593(w), 526(w), 390(vw), 294(m), 276(w)。

2. 衍射实验

晶胞参数在CAD-4 四圆衍射仪上测定并精修。晶体属三斜晶系, $a = 13.387(3)$, $b = 13.997(4)$, $c = 16.281(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 72.81(2)^\circ$, $\beta = 87.92(2)^\circ$, $\gamma = 84.87(2)^\circ$, $v = 2903.15 \text{ \AA}^3$ 。录谱过程采用 $W-2\theta$ 扫描方式, x 射线源为经石墨单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 范围内收集独立区衍射点 10598 个, 其中 $I > 3\sigma(I)$ 的衍射点 5850 个, 约占衍射点总数的 55.2%。为了保证录谱的精确度, 选择这样三个衍射点同时做为录谱过程中强度和方位的定期监测点, 直至录谱结束没有出现强度衰减和取向矩阵漂移的现象。为了进行经验吸收校正 (EAC), 还对 $\text{CHIE} > 80^\circ$ 的九个衍射点进行了方位角扫描。

结构分析

晶体属三斜晶系, 只有 $P1$ 和 $P\bar{1}$ 两种可能的空间群。强度数据进行统计处理, 结果与理论值比较见表 1。

表 1 衍射数据的统计分析及其与理论值的比较

Table 1 Statistical Analysis of Diffraction Data and Compared with Theoretical Values

	实验值 experimental values	理论值 theoretical values	
		有对称心 exist i	无对称心 without i
$\langle E_h \rangle$	0.776	0.798	0.886
$\langle E_h ^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle E_h^2 - 1 \rangle$	0.992	0.968	0.736
$ E_h > 1$ (%)	30.57	32.00	37.00
$ E_h > 2$ (%)	4.50	5.00	1.80
$ E_h > 3$ (%)	0.46	0.30	0.10

统计结果表明晶体结构具有对称心, 由此得出晶体的空间群应为 $P\bar{1}$ 。 $Z = 2$, 晶体的密度计算值为 1.839 克/厘米^{-3} 。

强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正 (EAC)。结构分析采用直接法 (MULTAN-80)。在 E 图上可找出位于四面体顶点的四个钼以及全部硫原子的位置坐标参数, 投入计算 $|F|$ 值, $R = 0.32$ 。在此基础上进行几轮差值电子密度合成, 即可找出其余全部非氢原子的坐标。在全矩阵最小二乘修正原子坐标参数过程中, Mo, S, P, O 采用各向异性温度因子, C 采用各向同性热参数。只有 $I > 3\sigma(I)$ 的衍射点参加修正。最后偏离因子 $R = 0.092$ 。最后一轮修正时最大位移量仅为标准偏差的 0.38 倍。投入全部非氢原子坐标后最后计算的差电子密度图上, 最高电子密度峰值为 $1.97e/\text{Å}^3$ 。全部计算使用 SDP 程序系统, 在 PDP-1

11/70机上进行。

结构描述与讨论

全部非氢原子的坐标与热参数及其标准偏差列于表2，重要键长键角值及其标准偏差列于表3和表4。图1为簇合物分子的构型图。

从分子构型图与键长键角值可以看出， $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$ 以中性配位型分子的形式存在于晶体场中。整个四核簇分子具有近似 C_{3v} 的对称性。3次轴为 $\text{Mo}(1)$ 原子与 $\mu_3\text{-O}$ 原子之间的连线。四个钼原子位于四面体的顶点，组成簇核中心。三个 $\mu_3\text{-S}$ 原子和一个 $\mu_3\text{-O}$ 原子分别为每组 $\{\text{Mo}_3\}$ 的三角桥联原子。它们与四个 Mo 原子形成类立方烷 $[\text{Mo}_4\text{S}_3\text{O}]$ 的构型。在 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键中，除了由 $\mu_3\text{-O}$ 桥联的三对外，其余三对 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键又分别被一个 $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ 配体通过两个 S 原子桥联，而以 $\mu_3\text{-O}$ 桥联的三个 Mo 原子又分别有一个 $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ 配体作为端基配位，这样每个 Mo 原子都满足了局部六配位奇变八面体的要求。其中，处在 $\{\text{Mo}_4\}$ 四面体顶点的 $\text{Mo}(1)$ 原子具有 $\{\text{MoS}_6\}$ 六配位，底部三个钼原子 $[\text{Mo}(2), \text{Mo}(3), \text{Mo}(4)]$ 均为 $\{\text{MoS}_5\text{O}\}$ 六配位。除了这种配位环境的不同以外， $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键长也有差异。其中一组 $(\text{Mo}(1)-\text{Mo}(n), n=2, 3, 4)$ 的 Mo 原子不仅与 $\mu_3\text{-S}$ 原子联结，而且还由一个双向桥联的 $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ 配体桥联，其键长较短（平均 2.709 \AA ），另一组 $[\text{Mo}(2)-\text{Mo}(3), \text{Mo}(3)-\text{Mo}(4), \text{Mo}(2)-\text{Mo}(4)]$ 只通过 $\mu_3\text{-O}$ 原子桥联，其 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键较长（平均 2.841 \AA ）。

$[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ 配体在分子中有双向桥基和端基两种不同的配位形式，使得两者的 $\angle\text{Mo}-\text{S}-\text{P}$ 和 $\angle\text{S}-\text{P}-\text{S}$ 键角存在着显著的差别。对于桥联配体， $\angle\text{Mo}-\text{S}-\text{P}$ 接近 110° ， $\angle\text{S}-\text{P}-\text{S}$ 接近 120° ，而对于端基配体， $\angle\text{Mo}-\text{S}-\text{P}$ 接近 90° ， $\angle\text{S}-\text{P}-\text{S}$ 接近 110° 。

必须指出，氧和碳原子的坐标位置是从差电子密度图上找到的。最小二乘修正结果中，这些原子的温度因子也较大，使得与这些原子有关的键长键角值与正常值偏离较大。这种现象在其他以 $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ 为配体的簇合物^[1-4]中也可看到。考虑到较长的乙氧基链只有一端与 P 原子相连而存在较大的可动性，因而在晶体结构中表现出一定程度的无序分布，此

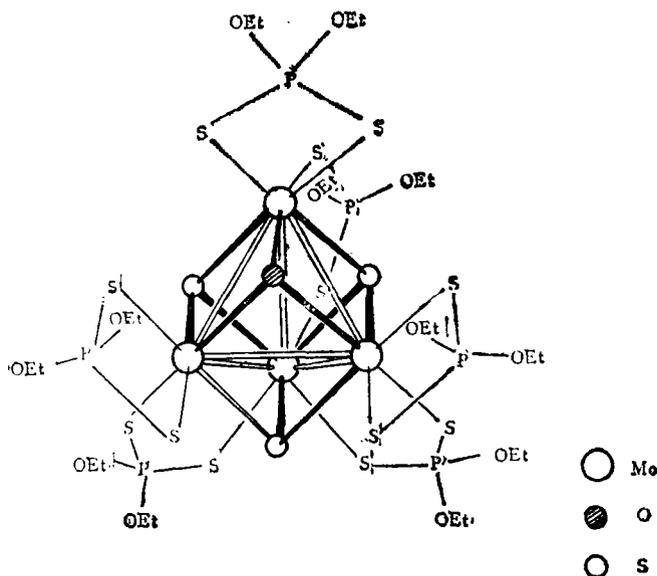


图1 $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3^-$
 $[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$ 的构型

Fig.1 Configuration of $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3$
 $(\mu_3\text{-O})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3(\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3$

表 2 原子坐标与热参数及其标准偏差

Table 2 The Atomic Coordinates, Thermal Parameters and Their Standard Deviations

原子 atom	X·10 ⁴	Y·10 ⁴	Z·10 ⁴	B _{eq}	原子 atom	X·10 ⁴	Y·10 ⁴	Z·10 ⁴	B _{eq}
Mo(1)	1773(1)	1803(1)	7008(1)	3.05(1)	C(1)	65(3)	200(3)	108(3)	21.0(17)
Mo(2)	2312(1)	3711(1)	6415(1)	3.5(4)	C(2)	152(3)	178(3)	336(3)	23.2(16)
Mo(3)	2306(1)	2662(1)	8195(1)	3.20(1)	C(3)	171(2)	162(2)	450(2)	14.4(9)
Mo(4)	161(1)	3257(1)	7305(1)	3.05(1)	C(4)	511(3)	122(2)	375(2)	19.1(11)
S(1)	3380(1)	2322(4)	7114(3)	4.0(1)	C(5)	256(3)	858(2)	10(2)	18.0(11)
S(2)	916(3)	3115(5)	5936(3)	3.8(1)	C(6)	309(3)	768(3)	83(2)	20.4(14)
S(3)	907(3)	1739(3)	8329(3)	3.9(1)	C(7)	163(3)	954(2)	129(2)	19.3(12)
S(4)	2665(4)	1169(4)	5809(1)	4.9(1)	C(8)	381(3)	969(2)	200(2)	18.2(12)
S(5)	3294(4)	3562(1)	5060(4)	5.1(1)	C(9)	78(2)	53(2)	164(2)	14.3(9)
S(6)	3085(1)	1077(1)	9312(4)	5.7(2)	C(10)	32(3)	71(2)	73(2)	16.7(11)
S(7)	2127(1)	21(4)	7811(1)	5.5(1)	C(11)	173(2)	889(2)	434(2)	14.4(9)
S(8)	-1179(1)	2569(4)	7035(4)	4.9(1)	C(12)	287(2)	930(2)	442(2)	14.3(9)
S(9)	9541(4)	9263(4)	3337(1)	5.0(1)	C(13)	807(3)	325(3)	301(2)	22.9(14)
S(10)	3707(4)	1804(4)	6457(4)	4.9(1)	C(14)	814(4)	218(3)	291(3)	25.7(0)
S(11)	1655(4)	5118(1)	5446(6)	5.1(1)	C(15)	378(2)	610(2)	120(2)	12.1(7)
S(12)	3823(4)	3458(5)	8562(4)	5.8(2)	C(16)	405(2)	701(2)	345(1)	10.1(7)
S(13)	1734(1)	3090(5)	9554(4)	5.8(2)	C(17)	639(2)	406(2)	96(2)	16.2(0)
S(14)	-503(4)	1910(4)	5565(4)	4.9(1)	C(18)	713(3)	371(3)	13(3)	22.0(0)
S(15)	562(4)	3628(4)	8537(4)	5.1(1)	C(19)	388(2)	221(2)	76(2)	16.0(0)
P(1)	2848(4)	2353(4)	4822(1)	4.7(1)	C(20)	356(3)	232(2)	176(2)	18.1(0)
P(2)	6617(4)	-50(1)	1285(4)	5.0(1)	C(21)	27(2)	402(2)	116(2)	22.3(9)
P(3)	450(4)	8869(4)	2852(4)	4.7(1)	C(22)	945(3)	333(3)	113(3)	27.2(0)
P(4)	7139(4)	4040(1)	4272(4)	4.6(1)	C(23)	290(2)	520(2)	266(2)	16.0(10)
P(5)	3016(5)	3699(5)	9520(4)	7.0(2)	C(24)	382(2)	467(2)	243(2)	15.4(9)
P(6)	-960(4)	4944(4)	7716(4)	5.1(1)					
O(1)	1870(11)	2677(11)	4187(9)	17.8(6)					
O(2)	3614(10)	2002(11)	4169(9)	14.7(5)					
O(3)	5490(11)	1053(11)	604(10)	16.5(6)					
O(4)	5534(11)	-73(13)	1727(11)	17.9(6)					
O(5)	989(9)	9502(10)	1887(10)	15.0(0)					
O(6)	1706(10)	9276(10)	3304(10)	16.0(5)					
O(7)	7384(12)	3168(10)	3840(11)	16.9(6)					
O(8)	4574(10)	3400(9)	5091(9)	13.5(4)					
O(9)	7256(16)	5096(12)	596(15)	23.5(9)					
O(11)	3599(14)	3450(15)	351(12)	21.9(8)					
O(12)	476(15)	4189(12)	2041(11)	19.5(7)					
	2164(11)	4730(12)	2232(10)	17.1(6)					
	1670(8)	4021(9)	7461(8)	12.2(4)					

表3 键长及其标准偏差
Table 3 Bond Distance and Their Standard Deviations

键 bond	长度 (Å) length	键 bond	长度 (Å) length
Mo(1) - Mo(2)	2.716(4)	P(1) - O(1)	2.645(10)
Mo(1) - Mo(3)	2.704(2)	P(1) - O(2)	1.604(10)
Mo(1) - Mo(4)	2.706(1)	P(2) - O(3)	1.612(9)
Mo(2) - Mo(3)	2.837(1)	P(2) - O(4)	1.593(10)
Mo(2) - Mo(4)	2.847(1)	P(3) - O(5)	1.574(10)
Mo(3) - Mo(4)	2.838(1)	P(3) - O(6)	1.613(9)
Mo(1) - S(1)	2.870(3)	P(4) - O(7)	1.585(10)
Mo(2) - S(1)	2.347(3)	P(4) - O(8)	1.578(9)
Mo(3) - S(1)	2.324(4)	P(5) - O(9)	1.650(13)
Mo(2) - S(2)	2.340(3)	P(5) - O(10)	1.519(13)
Mo(1) - S(2)	2.391(3)	P(6) - O(11)	1.578(11)
Mo(4) - S(2)	2.333(3)	P(6) - O(12)	1.641(10)
Mo(1) - S(3)	2.387(4)	O(1) - C(1)	1.992(12)
Mo(3) - S(3)	2.337(3)	O(2) - C(3)	1.568(9)
Mo(4) - S(3)	2.323(3)	O(3) - C(5)	1.691(10)
Mo(2) - O	2.021(9)	O(4) - C(7)	1.638(11)
Mo(3) - O	2.052(8)	O(5) - C(9)	1.508(10)
Mo(4) - O	2.078(7)	O(6) - C(11)	1.607(10)
Mo(1) - S(4)	2.586(4)	O(7) - C(13)	1.585(11)
Mo(1) - S(9)	2.584(3)	O(8) - C(15)	1.560(9)
Mo(1) - S(7)	2.607(4)	O(9) - C(17)	1.880(12)
Mo(3) - S(6)	2.581(4)	O(10) - C(19)	1.637(16)
Mo(3) - S(12)	2.570(4)	O(11) - C(21)	1.560(12)
Mo(3) - S(13)	2.534(4)	O(12) - C(23)	1.524(10)
Mo(2) - S(5)	2.579(4)	C(1) - C(2)	1.681(0)
Mo(2) - S(10)	2.529(3)	C(3) - C(4)	1.575(0)
Mo(2) - S(11)	2.510(3)	C(5) - C(6)	1.582(0)
Mo(4) - S(8)	2.579(3)	C(7) - C(8)	1.594(0)
Mo(4) - S(14)	2.533(3)	C(9) - C(10)	1.579(0)
Mo(4) - S(15)	2.545(4)	C(11) - C(12)	1.690(0)
S(4) - P(1)	1.970(5)	C(13) - C(14)	1.555(0)
S(5) - P(1)	1.983(5)	C(15) - C(16)	1.548(0)
S(6) - P(2)	1.966(6)	C(17) - C(18)	1.796(0)
S(7) - P(2)	1.976(5)	C(19) - C(20)	1.697(0)
S(8) - P(3)	1.977(5)	C(21) - C(22)	1.538(0)
S(9) - P(3)	1.995(5)	C(23) - C(24)	1.483(0)
S(10) - P(4)	1.987(5)		
S(11) - P(4)	1.968(5)		
S(12) - P(5)	1.958(6)		
S(13) - P(5)	1.976(6)		
S(14) - P(6)	1.963(5)		
S(15) - P(6)	1.972(5)		

表 4 键角值及其标准偏差

Table 4 Bond Angle Values and Their Standard Deviations

键角 bond angle	度(°)	键角 bond angle	度(°)
Mo(2) - Mo(1) - Mo(3)	63.11(4)	Mo(2) - O - Mo(3)	88.28(33)
Mo(1) - Mo(2) - Mo(3)	58.23(4)	Mo(2) - Mo(3)	46.32(22)
Mo(2) - Mo(3) - Mo(1)	58.66(4)	Mo(3) - Mo(2)	45.41(24)
Mo(1) - Mo(2) - Mo(4)	58.14(4)	O - Mo(2) - Mo(4)	87.29(33)
Mo(2) - Mo(1) - Mo(4)	63.35(4)	O - Mo(2) - Mo(4)	46.52(21)
Mo(2) - Mo(4) - Mo(1)	58.51(4)	O - Mo(4) - Mo(2)	45.39(23)
Mo(1) - Mo(3) - Mo(4)	58.38(4)	Mo(3) - O - Mo(4)	86.82(30)
Mo(3) - Mo(1) - Mo(4)	63.29(4)	O - Mo(3) - Mo(4)	46.96(20)
Mo(3) - Mo(4) - Mo(1)	58.33(4)	O - Mo(4) - Mo(3)	46.22(22)
Mo(2) - Mo(3) - Mo(4)	60.23(4)	S(1) - Mo(1) - S(9)	157.86(12)
Mo(2) - Mo(4) - Mo(3)	59.86(4)	S(2) - Mo(1) - S(7)	158.93(12)
Mo(3) - Mo(2) - Mo(4)	59.91(4)	S(3) - Mo(1) - S(4)	158.78(12)
Mo(1) - S(1) - Mo(2)	70.32(9)	S(7) - Mo(1) - S(1)	88.80(12)
S(1) - Mo(1) - Mo(2)	54.45(8)	S(7) - Mo(1) - S(3)	83.08(12)
S(1) - Mo(2) - Mo(1)	55.23(8)	S(7) - Mo(1) - S(9)	76.95(12)
Mo(1) - S(1) - Mo(3)	70.34(9)	S(7) - Mo(1) - S(4)	77.73(12)
S(1) - Mo(1) - Mo(3)	54.04(9)	S(2) - Mo(1) - S(1)	106.42(11)
S(1) - Mo(3) - Mo(1)	55.62(8)	S(2) - Mo(1) - S(3)	105.81(11)
Mo(2) - S(1) - Mo(3)	74.78(10)	S(2) - Mo(1) - S(9)	84.01(11)
S(1) - Mo(2) - Mo(3)	52.21(8)	S(2) - Mo(1) - S(4)	89.62(11)
S(1) - Mo(3) - Mo(2)	52.98(8)	S(1) - Mo(1) - S(3)	106.05(12)
Mo(1) - S(2) - Mo(2)	70.07(9)	S(3) - Mo(1) - S(9)	89.18(12)
S(2) - Mo(1) - Mo(2)	51.09(8)	S(9) - Mo(1) - S(4)	77.83(12)
S(2) - Mo(2) - Mo(1)	55.84(8)	S(4) - Mo(1) - S(1)	82.68(12)
Mo(1) - S(2) - Mo(4)	69.87(9)	O - Mo(2) - S(1)	97.48(24)
S(2) - Mo(1) - Mo(4)	54.07(8)	O - Mo(2) - S(10)	89.90(23)
S(2) - Mo(4) - Mo(1)	56.06(8)	O - Mo(2) - S(11)	91.47(24)
Mo(2) - S(2) - Mo(4)	75.07(10)	O - Mo(2) - S(2)	98.06(25)
S(2) - Mo(2) - Mo(4)	52.36(8)	S(5) - Mo(2) - S(1)	84.73(12)
S(2) - Mo(4) - Mo(2)	52.58(8)	S(5) - Mo(2) - S(10)	81.86(12)
Mo(1) - S(3) - Mo(4)	70.10(10)	S(5) - Mo(2) - S(11)	84.25(12)
S(3) - Mo(1) - Mo(4)	53.85(8)	S(5) - Mo(2) - S(2)	89.50(12)
S(3) - Mo(4) - Mo(1)	56.05(9)	S(1) - Mo(2) - S(10)	87.81(11)
Mo(1) - S(3) - Mo(3)	69.83(9)	S(10) - Mo(2) - S(11)	77.48(11)
S(3) - Mo(1) - Mo(3)	54.22(8)	S(11) - Mo(2) - S(2)	84.27(11)
S(3) - Mo(3) - Mo(1)	55.95(9)	S(2) - Mo(2) - S(1)	108.84(11)
Mo(3) - S(3) - Mo(4)	75.03(10)	O - Mo(2) - S(5)	170.92(23)
S(3) - Mo(3) - Mo(4)	52.26(8)	S(1) - Mo(2) - S(11)	162.77(12)
S(3) - Mo(4) - Mo(3)	52.70(8)	S(2) - Mo(2) - S(10)	160.27(12)

表 4 (续)
Table 4 (continued)

键角 bond angle	度(°)	键角 bond angle	度(°)
O - Mo(3) - S(6)	171.07(25)	S(8) - Mo(4) - S(3)	89.70(11)
S(1) - Mo(3) - S(13)	159.46(12)	S(8) - Mo(4) - S(2)	84.30(12)
S(3) - Mo(3) - S(12)	162.02(13)	S(8) - Mo(4) - S(11)	81.53(12)
O - Mo(3) - S(1)	97.32(24)	S(8) - Mo(4) - S(15)	82.28(12)
O - Mo(3) - S(3)	98.27(22)	S(2) - Mo(4) - S(3)	109.84(12)
O - Mo(3) - S(13)	90.35(26)	S(2) - Mo(4) - S(11)	87.12(12)
O - Mo(3) - S(12)	92.47(27)	S(3) - Mo(4) - S(15)	83.47(12)
S(6) - Mo(3) - S(1)	49.90(15)	S(11) - Mo(4) - S(15)	77.71(12)
S(6) - Mo(3) - S(3)	84.20(12)	Mo(1) - S(1) - P(1)	106.96(18)
S(6) - Mo(3) - S(13)	81.12(11)	Mo(2) - S(5) - P(1)	105.82(18)
S(6) - Mo(3) - S(12)	83.11(11)	Mo(3) - S(6) - P(2)	106.95(19)
S(1) - Mo(3) - S(3)	109.22(12)	Mo(1) - S(7) - P(2)	107.85(19)
S(1) - Mo(3) - S(12)	83.46(15)	Mo(4) - S(8) - P(3)	106.32(16)
S(3) - Mo(3) - S(13)	88.33(13)	Mo(1) - S(9) - P(3)	107.02(19)
S(13) - Mo(3) - S(12)	77.17(13)	Mo(2) - S(10) - P(4)	87.78(16)
O - Mo(4) - S(8)	171.39(24)	Mo(2) - S(11) - P(1)	87.85(16)
S(3) - Mo(4) - S(11)	160.10(12)	Mo(3) - S(12) - P(5)	86.97(18)
S(2) - Mo(4) - S(15)	161.04(12)	Mo(3) - S(13) - P(5)	87.61(20)
O - Mo(4) - S(3)	97.98(23)	Mo(4) - S(14) - P(6)	86.70(17)
O - Mo(4) - S(2)	96.68(21)	Mo(4) - S(15) - P(6)	86.20(17)
O - Mo(4) - S(14)	90.00(23)		
O - Mo(4) - S(15)	94.65(25)		

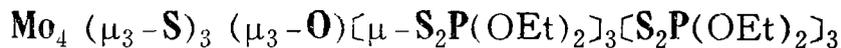
外, 在最小二乘修正时, 碳原子仅采用各向同性温度因子, 且 60 个氢原子未参与计算 $|F|$ 值, 这些可能都是偏离因子 R 值较大的原因。但是氧、碳原子这种误差并不影响以上对四核钼簇中心结构化学的了解。

致谢: 王金枝协助录谱、陈再得测定磁性, 本所红外光谱组与化学分析组鉴定样品, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 卢绍芳、商茂虞、程文旦、何美云、黄金陵, 分子科学与化学研究 3, 345—352(1984)。
- [2] 商茂虞、黄金陵、卢嘉锡, *Acta Cryst.*, C40., 759—761(1984)。
- [3] 卢绍芳、林玉辉、黄金陵、卢嘉锡, 结构化学(英) 3, (2), 147(1984)。
- [4] 卢绍芳、黄建全、黄金陵、卢嘉锡, 结构化学(英) 3, (2), 151(1984)

CRYSTAL STRUCTURE OF



Wu Dingming Huang Jinling

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences)

Huang Jianquan

(Department Chemistry, Fuzhou University)

The crystal structure of the tetranucleus Mo cluster compound $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_3$, has been determined by X-ray diffraction method. The crystal belongs to triclinic with $a = 13.387(3)$, $b = 13.997(4)$, $c = 16.281(3)$ (Å), $\alpha = 72.84(2)^\circ$, $\beta = 87.92(2)^\circ$, $\gamma = 84.87(2)^\circ$, $z = 2$; space group $P\bar{1}$. The atomic coordinates were solved by direct method (MULTAN-80) and refined by full-matrix least squares procedure to final discrepancy factor $R = 0.092$. The results of the investigation reveal that the cluster compound crystallized in a neutral complex-type molecule. The central core of the cluster compound is $(\text{Mo}_4\text{S}_3\text{O})$, a cubic like configuration. Each Mo atom is coordinated in a distorted octahedral form. The differences of structural parameters between bridge and terminal $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$ ligands were discussed.

Keywords: tetranucleus Mo cluster compound crystal structure