

$[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^{2-}$ 的合成和性质研究

金国新 忻新泉 陈汉文 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

本文提出在酸性水溶液中, 合成钨硫原子簇状化合物 $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ 和 $[\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle\text{-C}_{10}\text{H}_{33}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ 的新方法, 并进行了化学分析和红外光谱、电子光谱的测定。

关键词: 钨 硫 W-S簇状化合物 四硫代钨酸铵

近年来, 研究钼硫和钨硫原子簇状化合物的合成、结构和化学性质开展得十分广泛^[1-4]。1979年Müller^[5]首先合成出 $\text{Cs}_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$, 1983年Stiefel等^[6]提出用 $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{SW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ 在空气中氧化制取 $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ 。我们以四硫代钨酸铵、三硫代钨酸铵或二硫代钨酸铵作原料, 在水溶液中, 用盐酸酸化, 控制适当的酸性, 同样可以得到 $[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^{2-}$ 簇阴离子骨架结构。

实验中使用的四硫代钨酸铵、三硫代钨酸铵和二硫代钨酸铵均按文献^[7]方法合成。

$[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^{2-}$ 的合成: 将0.348克(1毫摩尔)四硫代钨酸铵溶于20毫升水, 强烈搅拌下, 滴加0.6毫升2N盐酸, 反应液先由黄色变成浅红色, 继而转变成鲜红色, 30分钟后, 产生红色沉淀物。滤去反应液, 将沉淀溶解于20毫升甲醇, 再慢慢加入0.8克(2.5毫摩尔)四正丁基溴化铵的异丙醇溶液, 放置, 得到桔红色叶状晶体 $[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (I)。若加入0.895克(2.5毫摩尔)溴化十六烷基吡啶的异丙醇溶液, 则可得到桔红色叶状晶体 $[\langle \text{C}_{16}\text{H}_{33} \rangle\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (II)。化合物(I)、(II)都溶于N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二氯甲烷、乙腈和硝基甲烷, 微溶于甲醇。(I)的熔点: 122°C, (II)的熔点: 111°C。

元素含量分析(%): 化合物(I) W 41.89(42.14计算值), C 28.77(29.36), H 5.36(5.52), N 1.91(2.14)。化合物(II): W 38.08(38.44), C 35.10(35.15), H 5.38(5.48), N 1.72(1.95)。

红外光谱和紫外光谱的数据见表1。W=O双键的伸缩振动为 $\nu_{\text{W=O}} = 947 \sim 974 \text{ cm}^{-1}$, 两边W=S双键的振动引起红外497~502 cm^{-1} 吸收, 而446~466 cm^{-1} 的红外吸收是W—S—W不对称伸缩振动所致^[8]。紫外光谱图见图1。

室温下, 经磁天平测定化合物(I)、(II)磁矩为零。

研究合成(I)、(II)反应, 发现酸度和溶剂与化合物的生成有着直接关系。盐酸的量若少于0.2毫升, 用紫外—可见光谱监测反应液, 发现原料几乎不反应。而加入2N 盐酸量超过2 毫升, 则主要生成三硫化钨。只有盐酸: 原料(摩尔比)为 1 ~ 3 时, 产物收率最高, 而且较纯。

在水溶液中, 加入乙酸或甲酸酸化, 原料不反应。但是采用甲醇等有机溶剂, 分别以四硫代钨酸铵、三硫代钨酸铵或二硫代钨酸铵作原料, 加乙酸进行反应, 控制酸度, 则可得到新的四核钨硫簇状化合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{SW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ 和三核钨硫簇状化合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{S}_2)\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\text{S}_2)]$ 。有关结果另文报道。

表 1 化合物红外和电子光谱数据

Table 1 Infrared and UV-Visible Data of Compounds (I) and (II)

compound	electronic spectrum, nm ($10^{-3} \cdot \text{m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		IR spectrum (cm^{-1})	
(I)	430 (7.8)	378 (16.7)	440 (w)	466 (w)
	278 (24.0)	231 (26.2)	502 (s)	974 (s)
	432 (6.5)	375 (14.5)	448 (w)	463 (m)
(II)	273 (sh)	260 (sh)	497 (s)	947 (s)
	253 (25.6)	227 (22.3)		
[6] $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{W}_2\text{OS}_8$	442 (9.8)	378 (28.0)	970 (s)	490 (s)
	328 (sh)	303 (sh)	460 (m)	434 (w)
	264 (32.5)	244 (sh)		

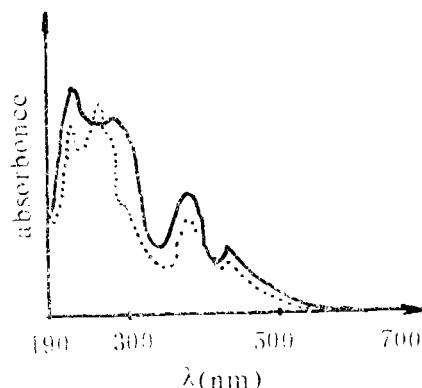


图 1 化合物(I)—和(II)……在乙腈中的电子光谱图

Fig. 1 Electronic spectrum of (I)—and (II)……in CH_3CN

参 考 文 献

- [1] Xinquan Xin, Morris, N. I., Jameson, G. B., Pope, M. T., *Inorg. Chem.*, 24, 3482 (1985).
- [2] Müller, A., Diemann, E., Jostes, R., Bogge, H., *Angew. Chem., Intl. Engl. Ed.*, 20, 934 (1984).
- [3] Colton, R., *Coord. Chem. Rev.*, 62, 145 (1985).
- [4] Do Youngkyu, Simhon, E. D., Holm, R. H., *Inorg. Chem.*, 24, 2827 (1985).
- [5] Müller, A., Bhattacharyya, R. C., Königerahlborn, E., Sharma, R. C., *Inorg. Chim. Acta*, 37, L 493 (1979).
- [6] Pan Wie-Hin Leonowice, M. E., Stiefel, E. I., *Inorg. Chem.*, 22, 672 (1983).
- [7] McDonald, W. J., Friesen, G. D., Rosenhein, L. D., Newton, W. E., *Inorg. Chim. Acta*, 72, 205 (1983).
- [8] Schmidr, K. H., Müller, A., *Coord. Chem. Rev.*, 14, 115 (1974).

SYNTHESIS OF $[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^{2-}$ AND STUDY ON ITS PROPERTIES

Jing Guoxin Xin Xinquan Chen Hanwen Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University)

$[(\text{n-Bu})_4\text{N}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (I) and $\left[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}\right]_2[\text{S}_2\text{W}$

$(\mu\text{-S})_2\text{OW}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (II) have been prepared by acidification of tetrathio- tungstate (WS_4^{2-}) in aqueous solution. The compounds were characterized by elemental analyses, infrared spectra and electronic spectra.

Keywords: tungsten sulfur W-S cluster ammonium tetrathiotungstate