

双核、三核钼硫原子簇状化合物的 合成、反应和性质研究

金国新 陈汉文 忻新泉 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

本文提出了合成双核钼硫原子簇状化合物 $\{[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoO(S_2)]$ 和 $[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoS(S_2)]$ 以及三核钼硫原子簇状化合物 $(Ph_4P)_2[S_2Mo(\mu-S)_2SMo(\mu-S)_2MoS_2]$ 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: 钼 硫 Mo—S簇状化合物 四硫代钼酸铵

在生物体系中, 至少发现有九种生物酶在酶催化过程中的活性中心是钼硫配位化合物或其原子簇化合物^[1,2]。例如: 黄嘌呤氧化酶、醛的还原酶以及固氮酶中钼辅酶等。此外, 有些钼硫化合物还可作为非均相催化剂被用来催化加氢反应、脱硫反应、硝基还原反应等^[3]。因此, 研究钼硫原子簇状化合物的合成、结构以及化学性质进行颇为活跃^[4]。一些双核^[5,6]和三核^[7,8]钼硫原子簇状化合物已有报导, 其中有些进行了结构表征。本文提出 $[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoO(S_2)]$ (I)、 $[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoS(S_2)]$ (II)和 $(Ph_4P)_2[S_2Mo(\mu-S)_2SMo(\mu-S)_2MoS_2]$ (III)的新的合成方法, 并进行了化合物的光谱测定和化学性质研究。

实验部分

DMF、 $(n-Bu)_4NBr$ 均为AR级试剂。

甲醇为AR级试剂, 使用前经金属镁处理后蒸出。

$(NH_4)_2MoS_4$ 、 $(NH_4)_2MoOS_3$ 和 $(NH_4)_2MoO_2S_2$ 按文献^[9]方法制备。

Ph_4PBr 按文献^[10]方法制备。

$(Ph_4P)_2MoS_4$ 制备: 将52克(20毫摩尔) $(NH_4)_2MoS_4$ 溶解于100毫升水, 搅拌下加入8.4克(21毫摩尔) Ph_4PBr 50%乙醇溶液, 过滤沉淀, 分别用*i*-*pr*OH和乙醚洗涤, 真空干燥。

合成 $[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoO(S_2)]$ (I)

将0.52克(2毫摩尔) $(NH_4)_2MoS_4$ 、0.23克(1毫摩尔) $(NH_4)_2MoO_2S_2$ 和

1.6克(5毫摩尔)(n-Bu)₄NBr溶于15毫升DMF中,在65℃下,搅拌3小时后,冷至0℃,加30毫升水,有油状物生成,油状物用CH₃CN/EtOH重结晶。放置一天后过滤,母液再放置,3天后有红色片状晶体析出,过滤。晶体溶于DMF、乙腈、二氯甲烷、丙酮和DMSO。熔点:121℃。

元素分析(%): Mo 21.78(21.29计算值), C 43.12(42.65), H 8.20(8.05), N 3.05(3.11)。

合成[(n-Bu)₄N]₂[(S₂)OMo(μ-S)₂MoS(S₂)](Ⅰ)

将0.448克(2毫摩尔)(NH₄)₂MoOS₃和1.6克(5毫摩尔)(n-Bu)₄NBr溶于150毫升甲醇中,搅拌下加热,反应液颜色逐渐加深,变为深红,回流3小时后慢慢冷却,有黑色剑叶状晶体生成,过滤。晶体溶于DMF、丙酮、乙腈、二氯甲烷等,微溶于甲醇,不溶于苯、石油醚等非极性有机溶剂。熔点:138℃。

元素分析(%): Mo 20.31(20.92计算值), C 41.51(41.87), H 7.82(7.91), N 3.02(3.05)。

合成[Ph₄P]₂[S₂SMo(μ-S)₂Mo(μ-S)₂MoS₂](Ⅱ)

将0.48克(0.5毫摩尔)[Ph₄P]₂MoS₄溶于120毫升甲醇,强烈搅拌,滴加2毫升冰乙酸。室温下,反应5小时,过滤。用CH₃CN/*i*-prOH重结晶,可得到黑色针状晶体和黑色粉末沉淀。用乙醇、乙醚将晶体洗出,真空干燥。晶体溶于二氯甲烷、DMF、DMSO、乙腈和丙酮等有机溶剂。熔点:206℃

元素分析(%): Mo 22.28(22.93计算值), C 45.24(45.92), H 3.02(3.21)。

结果和讨论

红外光谱和电子光谱数据见表1。

化合物(Ⅰ)和(Ⅱ)中Mo=O双键的伸缩振动所引起的红外吸收分别为946 cm⁻¹(Ⅰ)和944 cm⁻¹(Ⅱ),而516 cm⁻¹(Ⅱ)和527 cm⁻¹(Ⅲ)、509 cm⁻¹(Ⅲ)、490 cm⁻¹(Ⅲ)则分别为化合物(Ⅱ)和(Ⅲ)的Mo=S双键伸缩振动所引起, Mo—S—Mo桥振动吸收在464 cm⁻¹(Ⅰ), 463 cm⁻¹、427 cm⁻¹(Ⅱ), 472 cm⁻¹、438 cm⁻¹(Ⅲ)。878 cm⁻¹和738 cm⁻¹为(n-Bu)₄N⁺阳离子的吸收峰^[1]。

化合物(Ⅰ)、(Ⅱ)和(Ⅲ)的电子光谱图见图1。

室温下,经磁天平测定化合物(Ⅰ)、(Ⅱ)和(Ⅲ)的磁矩均为零。

研究化合物(Ⅰ)的合成反应,发现溶剂对(Ⅰ)的生成有着十分密切的关系。以(NH₄)₂MoS₄和(NH₄)₂MoO₂S₂为原料,在DMF中反应,可得化合物(Ⅰ)。而用甲醇作溶剂进行反应,则可得到新的三核化合物[(n-Bu)₄N]₂[(S₂)OMo(μ-S)₂SMo(μ-S)₂MoO(S₂)](有关结果另文报道),但是,用水作为溶剂,反应用紫外—可见光谱进行监测,发现原料不反应。

(Ⅲ)的形成依赖于反应液的酸性。我们采用甲酸、乙酸和三氟乙酸进行反应。同样条件下,用甲酸和三氟乙酸得到的产物大部分为MoS₃,而用乙酸则得到(Ⅲ)。乙酸的量也直接影响到(Ⅲ)的形成。加入乙酸的量大于10毫升,则主要产物为MoS₃。用紫外—可见光谱监测反应液,发现乙酸的量若少于0.5毫升,原料几乎不反应。只有乙酸

(毫升)/原料(毫摩尔)为2~8时, **I** 的收率较高。另外, 我们还以 $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{MoOS}_3$ 作为原料, 同样条件下用乙酸进行反应, 可以得到一新的三核簇状化合物 $[\text{Ph}_4\text{P}_2][(\text{S}_2)\text{OMo}(\mu\text{-S})_2\text{OMo}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ 。

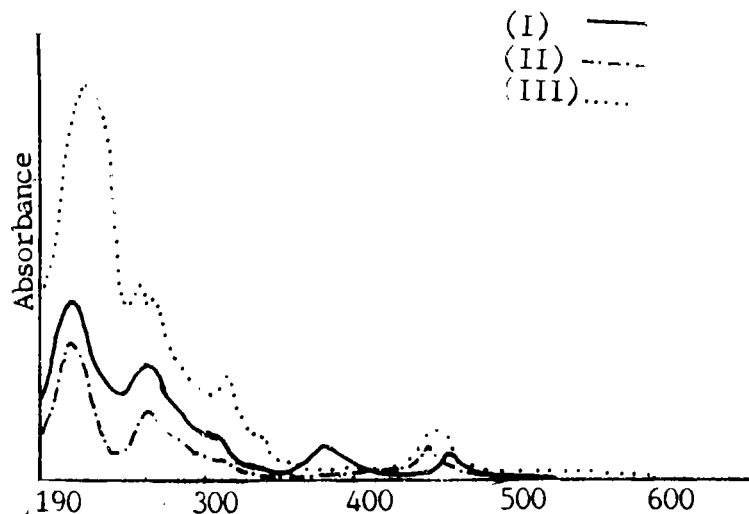


图1 化合物在乙腈中的电子光谱图

Fig. 1 Electronic Spectrum of (I), (II) and (III) in CH_3CN

表1 化合物红外光谱和电子光谱数据

Table 1 Infrared and Electronic Spectra Data of Compounds (I), (II), (III)

compound	electronic spectrum ($10^3 \epsilon \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	infrared spectrum (cm^{-1})
I	468(2.39) 395(4.18) 304(sh) 270(17.3) 227(32.87)	946(s) 878(s) 737(m) 518(m) 464(m)
II	447(4.51) 320(sh) 270(15.01) 227(25.17)	944(s) 877(m) 736(m) 516(s) 501(w) 427(w) 463(m) 421(w)
III	449(18.03) 368(sh) 342(sh) 302(27.40) 274(41.31) 267(43.33) 228(109.88)	527(s) 509(s) 490(s) 472(m) 438(w)

参 考 文 献

- [1] Coughan, M. P., Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzyme. Pergamon Press Ltd. NY(1980).
- [2] Steifel E.I., Newton W.E., Watt G.D., Hadfield K.L., Bulen W.A., *Adv. Chem. Ser.* 162, 353 (1977).
- [3] Weisser O., Landa S., Sulfide Catalysts: Their Properties and Applica-

- tions, Pergamon Press, London (1973).
- [4] Müller A., Diemann E., Jostes R., Bogge H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 934 (1981).
- [5] Xin Xinquan, Morris N.L., Jameson G. B., Pope M.T., *Inorg. Chem.*, 24, 3482 (1985).
- [6] Rittner W., Müller A., Neumann A., Batter W., Sharma R.C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 530 (1979).
- [7] Pan Wie-Hin, Leonowicz M.E., Stiefel E.I., *Inorg. Chem.*, 22 672(1983)
- [8] Müller A., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 83, 275 (1984).
- [9] McDonald J.W., Friesen G.D., Rosenheim L.D., Newton W.E., *Inorg. Chim. Acta.*, 72, 205 (1983).
- [10] Willard H. H., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 737 (1948).
- [11] Schmiclr K. H., Müller A., *Coord. Chem. Rev.* 14, 115 (1974).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoO(S_2)]^{2-}$, $[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoS(S_2)]^{2-}$ AND $[S_2Mo(\mu-S)_2SMo(\mu-S)_2MoS_2]^{2-}$ ANIONS

Jin Guoxin Chen Hanwen Xin Xinquan Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University)

The preparation and some chemical properties are described for the Mo-S cluster $[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoO(S_2)]$, $[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)OMo(\mu-S)_2MoS(S_2)]$ and $[Ph_4P]_2[S_2Mo(\mu-S)_2SMo(\mu-S)_2MoS_2]$. The physical properties described and discussed include infrared spectra, electronic spectra and melting point.

Keywords molybdenum sulfur Mo-S cluster diammonium tetrathiomolybdate