

硫代钼酸盐和硫代钨酸盐的合成 性质和取代反应的研究

金国新 忻新泉 陈汉文 郑兴福 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

本文提出了在水或水/醇溶液中 $[(\text{NH}_4)_2(\text{MO}_n\text{S}_{4-n})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, n = 0 - 2$) 进行取代反应的方法。用该方法合成出 $[(\text{X})_2(\text{MO}_n\text{S}_{4-n})]$ ($\text{X} = (\text{n}-\text{Bu})_4\text{N}, \text{Ph}_4\text{P}, \text{py}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}$) 共18个化合物, 其中11个为新化合物, 并采用元素分析、红外光谱、电子光谱和X-粉末衍射等方法对这些化合物进行了表征。

关键词: 硫代钼酸盐 硫代钨酸盐 取代反应

六十年代后期, 发现一些生物酶(特别是固氮酶)的活性中心与钼硫配位化合物有关, 人们对钼硫以及相似物钨硫化合物进行了较为系统的研究^[1,2]。Müller等人首先将硫代钼酸铵和硫代钨酸铵中的铵由 Et_4N^+ 或 Cs^+ 取代, 再把硫代钼酸盐或硫代钨酸盐作为双齿配体合成出一系列多核化合物^[3-5]。近年来, 研究钼硫和钨硫以及钼铁硫簇化合物的合成和结构以及用这些化合物模拟化学固氮反应的日益增多^[6-8], 这些簇化合物的合成原料一般是 $[\text{A}]_2(\text{MO}_n\text{S}_{4-n})$ (A 为一价阳离子, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, n = 0 - 2$)。本文提出用 $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ 、 $[(\text{n}-\text{Bu})_4\text{N}]^+$ 和 $[\text{py}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$ 三种不同类型的阳离子与 $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_n\text{S}_{4-n}$ 反应, 生成一系列硫代钼(钨)酸盐。

实验部分

红外光谱用Nicolet 170 sx FT-IR光谱仪测定, KBr压片。

电子光谱用岛津UV-240型光谱仪测定, 乙腈作为溶剂。

碳、氢、氮分析用Perkin Elmer 240C型元素分析仪测定。

X-射线衍射分析用XD-3A型X-射线衍射仪, Cu靶扫描, 速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。

试剂均为AR级。 $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_n\text{S}_{4-n}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, n = 0 - 2$) 按文献方法合成^[9]。 Ph_4PBr 按文献方法合成^[10]。

合成 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{MoS}_4]$: 将0.26克(1mmol)的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶解于30ml水中, 加入0.71克(2.2mmol)的 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 的20ml水溶液, 放置过夜, 有红色针状晶体析出。过滤, 乙醚洗涤, 真空干燥枪中干燥。得产物0.61克(Y: 86.2%), 元素分析(计算值): C 54.02(54.20)、H 9.78(10.24), N 3.89(3.95)。

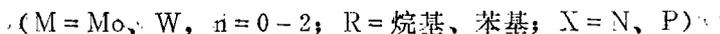
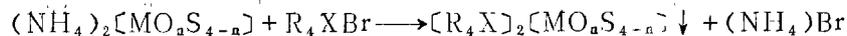
合成 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{MoS}_4]$: 将0.52克(2mmol)的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶解于30ml水中, 强烈搅拌下, 加入1.76克(4.2mmol) Ph_4PBr 的20ml甲醇溶液, 即刻有红色沉淀产生, 室温下, 搅拌反应2小时, 过滤。乙醇、乙醚洗涤。真空干燥, 得产物1.68克(Y: 93.7%), 元素分析(计算值): C 63.07(63.84), H 4.17(4.46)。

合成 $[\text{py-C}_{16}\text{H}_{33}]_2[\text{MoS}_4]$: 将0.26克(1mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶解在30ml水中, 加入0.79克(2.2mmol) $\text{py-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ 的乙醇溶液20ml, 即刻有红色沉淀产生, 放置过夜, 过滤, 乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥得产物0.80克(Y: 96.0%), 元素分析(计算值): C 60.29(60.53), H 9.37(9.19), N 3.21(3.36)。

用相似的方法合成出18个化合物, 实验结果见表1。

结果与讨论

HOLM等^[11]用 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 在乙腈溶剂中与 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 反应得到取代产物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{MoS}_4]$ 。忻新泉等^[12]采用 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 在水溶液中, 直接与 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 的水溶液混合, 即可得到四正丁基铵的取代产物。这里采用水或水/醇的混合液作为溶剂, 以不同的阳离子取代 $(\text{NH}_4)_2[\text{MO}_n\text{S}_{4-n}]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}, n = 0-2$)中的铵离子, 反应简便, 得率较高。反应式如下:



在 $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_n\text{S}_{4-n}$ 的取代反应中, 分别以 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$, Ph_4PBr 和 $\text{py-C}_{16}\text{H}_{33}$ 作为取代试剂, 用紫外—可见光谱监测生成产物的时间和量, 发现: Ph_4PBr 取代能力最强, $\text{py-C}_{16}\text{H}_{33}$ 次之, $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 较弱。

用 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ 进行取代反应时, 其产物易溶于水, 所以在水溶液中不析出, 在反应液中加入大量 $i\text{-prOH}$, 才得到 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ 的沉淀, 另外, $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{MO}_n\text{S}_{4-n}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}, n = 0-2$)与甲醇、乙醇作用易于油化, 变成沥青状物体, 所以, 在合成这些化合物时, 不能用甲醇、乙醇洗涤。

取代产物和未取代产物的红外光谱, 紫外—可见光谱见表2。

从表2可见, 化合物 $[\text{A}]_2[\text{MO}_n\text{S}_{4-n}]$ 中 $M = \text{S}$ 键的红外吸收在 $440 \sim 480\text{cm}^{-1}$ 之间, $M = \text{O}$ 键的红外吸收在 $810 \sim 895\text{cm}^{-1}$ 之间^[13]。比较取代产物与原料 $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_n\text{S}_{4-n}$ 的红外光谱可以看出取代后的硫代钼酸或钨酸盐的 $M = \text{S}$ 键的振动吸收总是低于原料的 $M = \text{S}$ 键的吸收, 而取代后产物的 $M = \text{O}$ 键振动吸收总是高于原料的 $M = \text{O}$ 键吸收。就取代产物而言, 保持化合物 $[\text{MO}_n\text{S}_{4-n}]^{2-}$ 阴离子不变, 变化阳离子也会影响化合物中的 $M = \text{S}$ 和 $M = \text{O}$ 振动吸收频率, 这可能是由于阳离子中的中心原子不同以及晶格的空间大小不同而造成的。

表2 化合物红外光谱、紫外可见光谱数据

Table 2 Infrared Spectra and Electronic Spectra for Compounds

No.	compound	IR (cm ⁻¹)		UV (nm) (10 ³ ε)
		ν _{M-S}	ν _{M-O}	
1	[(n-Bu) ₄ N] ₂ MoS ₄	474		467(11.9), 326(16.8), 241(24.7)
2	[Ph ₄ P] ₂ MoS ₄	471		471(11.8), 309(17.7), 229(36.9)
3	[py-D ₃ ,H ₃] ₂ MoS ₄	473		469(11.9), 318(21.4)
4	[(n-Bu) ₄ N] ₂ MoOS ₃	474	881	459(2.6), 400(10.7), 320(7.4)
5	[Ph ₄ P] ₂ MoOS ₂	467	886	470(2.5), 383(1.3), 317(4.4)
6	[py-C ₁₆ H ₁₃] ₂ MoOS ₃	477	810	471(3.5), 398(0.9), 319(5.3)
7	[(n-Bu) ₄ N] ₂ MoO ₂ S ₂	477, 875, 830		470(1.2), 393(4.5), 321(9.1)
8	[Ph ₄ P] ₂ MoO ₂ S ₂	471	842	470(4.5), 397(4.9), 313(9.3)
9	[py-C ₁₆ H ₁₃] ₂ MoO ₂ S ₂	472, 861, 816		470(1.8), 397(5.6), 315(6.8)
10	[(n-Bu) ₄ N] ₂ WS ₄	449		393(9.6), 277(26.5)
11	[Ph ₄ P] ₂ WS ₄	451		393(20.9), 271(28.3)
12	[py-C ₁₆ H ₁₃] ₂ WS ₄	460		393(20.8), 318(27.9)
13	[(n-Bu) ₄ N] ₂ WoS ₄	456	881	375(4.5), 310(14.3)
14	[Ph ₄ P] ₂ WoS ₄	451	885	395(16.5), 338(4.5), 275(26.1)
15	[py-C ₁₆ H ₁₃] ₂ WoS ₄	451	873	395(16.1), 338(14.3), 278(27.4)
16	[(n-Bu) ₄ N] ₂ Wo ₂ S ₂	463, 867, 816		324(5.6), 272(8.3)
17	[Ph ₄ P] ₂ Wo ₂ S ₂	447, 879, 838		335(5.5), 270(11.4)
18	[py-C ₁₆ H ₁₃] ₂ Wo ₂ S ₂	451, 891, 847		380(sh), 336(5.0), 273(sh), 250(15.3)
19	[(NH ₄) ₂ MoS ₄	480		465(11.8), 315(22.1), 210(25.0)
20	[(NH ₄) ₂ MoOS ₃	485	835	465(1.9), 393(8.9), 308(7.5)
21	[(NH ₄) ₂ MoO ₂ S ₂	490, 830, 792		393(2.8), 322(7.2), 285(3.8)
22	[(NH ₄) ₂ WS ₄	460		397(15.6), 270(21.7)
23	[(NH ₄) ₂ WoS ₄	470	860	397(sh) 330(11.2) 265(7.0) 240(10.0)
24	[(NH ₄) ₂ Wo ₂ S ₂	470, 850, 795		327(4.2), 265(8.6), 245(5.8)

用单核钼硫或钨硫化合物与多核钼硫或钨硫簇化合物的红外光谱进行比较。表3列出部分已知钼硫或钨硫簇化合物的红外光谱,发现硫代钼酸盐或硫代钨酸盐在成簇之后,其M=O吸收总是向高波数方向移动,而且移动的幅度较大。而M=S双键吸收也向高波数方向移动。红外光谱是测定和判别钼硫和钨硫簇化合物方便而有效的手段,日益广泛地被用于这类化合物的研究上。这里,我们根据钼硫和钨硫化合物在成簇之后其特征吸收峰向高波数方向移动的特点,提出:红外光谱可用来判别和鉴定单核钼硫或钨硫化合物向多核钼硫或钨硫簇化合物转变的情况。

各种硫代钼(钨)酸盐在紫外-可见区均有较强的特征吸收。所以,紫外-可见光谱能作有效的测定。图1、2画出了[Ph₄P]₂[(MO)_nS_{4-n}](M=Mo, W, n=0—2)的紫外-可见光谱图。

表3 钼硫钨硫簇合物的红外光谱
Table 3 Infrared Spectra of Mo-S and W-S Clusters

compound	$\nu_{M=O}$ (cm^{-1})	$\nu_{M=S}$ (cm^{-1})	ref.
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$	946		[6]
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Mo}_2\text{OS}_7$	941	516	[6]
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{Mo}_2\text{S}_{10}$		535, 520	[15]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^-$		525, 512	[6]
$\text{Mo}_2\text{S}_4[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$		546, 535	[16]
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_8$	963, 941	517, 501	[9]
$\text{W}_2\text{S}_4[\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}]_2$		550	[17]
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{WOS}_8$	971	502	[6]
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{W}_3\text{S}_9$		525, 490	[18]
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{W}_3\text{O}_2\text{S}_8$	972, 952	520, 498	[9]
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{W}_3\text{S}_{10}$		519, 491	[19]
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{W}_4\text{S}_{12}$		529, 501	[19]

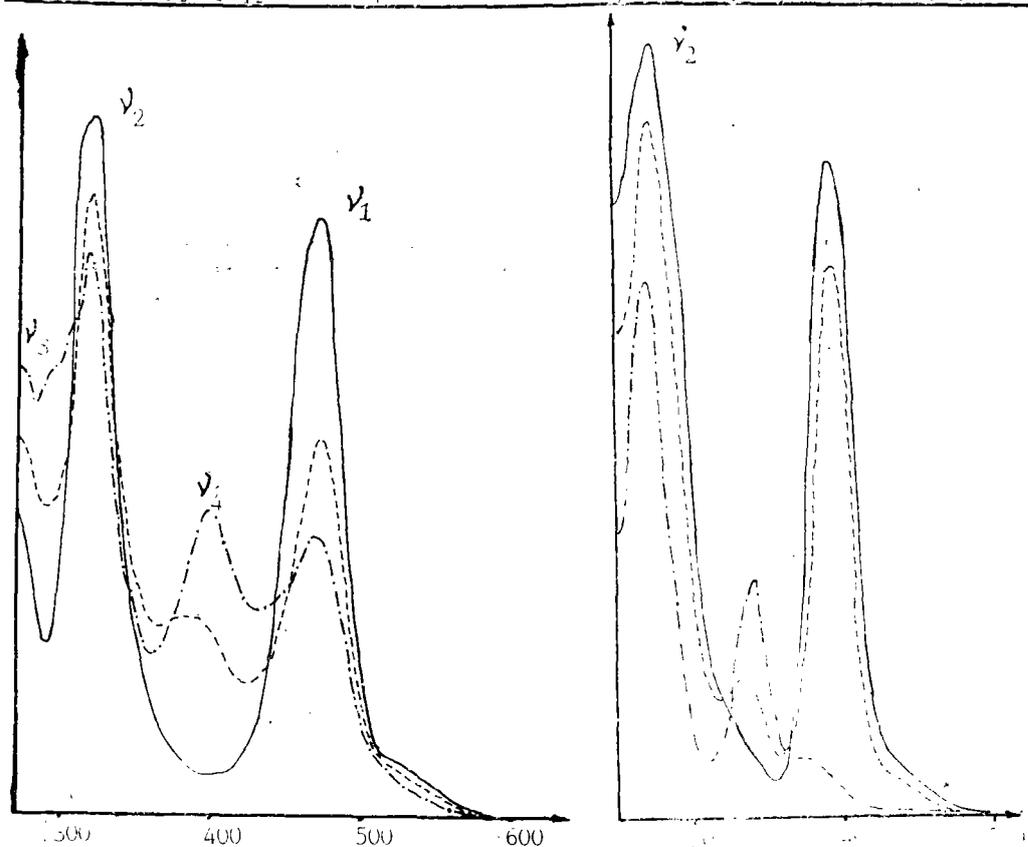


图1 化合物 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MoS}_4$ — $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MoOS}_3$ ……和 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ ……的紫外可见光谱图

Fig. 1. Electronic spectrum of $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MoS}_4$ — $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MoOS}_3$ ……and $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ ……

图2 化合物 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{WS}_4$ — $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{WOS}_3$ ……和 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{WO}_2\text{S}_2$ ……的紫外可见光谱图

Fig. 2. Electronic spectrum of $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{WS}_4$ — $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{WOS}_3$ ……and $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{WO}_2\text{S}_2$ ……

这里,以 $[\text{MS}_4]^{2-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) 为例,用简化分子轨道理论来解释电子光谱图。 $[\text{MS}_4]^{2-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) 具有 T_d 对称性,根据其对称性可以近似地计算出其分子轨道图^[2](见图3)。从图3可见

$$v_1 = t_1 \rightarrow 2e$$

$$v_2 = 3t_2 \rightarrow 2e$$

$$v_3 = t_1 \rightarrow 4t_2$$

$[\text{MOnS}_{4-n}]^{2-}$ ($n = 1 - 2$) 阴离子,由于氧取代了硫使得分子中对称性由 $T_d \rightarrow C_{2v}$ ($n=2$)和 C_{2v} ($n=3$),对称性

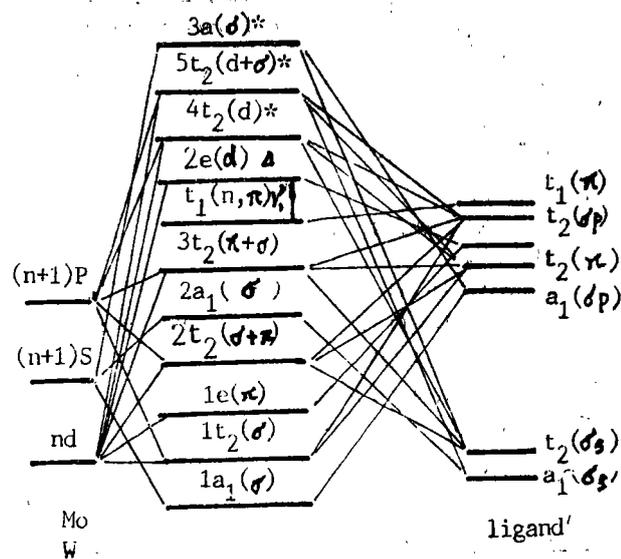


图 3 MS_4^{2-} 离子的简化分子轨道能级图

Fig. 3 Simplified MO scheme for MS_4^{2-} ion

表 4 部分产物的 X-光衍射数据表

Table 4 Data of X-Ray Diffraction for Some Products

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0
[Ph ₄ P] ₂ [MoS ₄]			[Ph ₄ P] ₂ [MoOS ₃]			[Ph ₄ P] ₂ [MoO ₂ S ₂]		
13.3	8.36	32	8.4	13.22	50	13.6	8.18	55
13.8	8.06	42	9.9	11.23	62	19.4	5.75	100
14.8	7.52	32	10.7	10.39	51	22.0	5.08	31
19.2	5.81	100	12.5	8.90	60	27.1	4.09	33
22.1	5.05	30	17.4	6.40	50	27.8	4.03	35
27.7	4.05	26	18.0	6.19	52	30.8	3.65	37
31.2	3.60	26	20.3	5.50	100	31.2	3.60	36
32.0	3.51	31	27.6	4.06	50	32.4	3.17	43
[Ph ₄ P] ₂ [WS ₄]			[Ph ₄ P] ₂ [WOS ₃]			[Ph ₄ P] ₂ [WO ₂ S ₂]		
9.0	12.35	50	9.0	12.34	56	11.6	9.59	76
10.0	11.11	61	11.5	9.69	86	12.6	8.83	76
12.5	8.90	83	14.8	7.52	62	15.9	7.00	72
15.5	7.18	60	15.3	7.28	56	17.3	6.11	76
19.5	5.72	63	18.5	6.03	68	18.5	6.02	82
20.3	5.50	100	19.4	5.75	100	20.5	5.44	100
23.6	4.74	61	22.6	4.91	56	23.6	4.74	77
24.6	6.55	61	23.6	4.74	55	27.6	4.06	70

下降,即分子轨道中最低未占有轨道 $2e$ 和 $4t$ 产生分裂,反映到电子光谱上出现了 ν_4 吸收峰。 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{MOnS}_{4-n}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, n = 0-2$)的X-射线衍射数据(由衍射图得到的吸收峰位置 2θ 角以及 2θ 角对应的 d 值;由计算得出的这些吸收峰的强度 I/I_0 值)列于表4。

参 考 文 献

- [1] Cramer, S.P., Hodgson, K.O., Gillum, W.O., Mortenson, L.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 339 (1978).
- [2] Mueller, A., Diemann, E., Jostes, R., Hogge, H., *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, **20** 934(1981).
- [3] Diemann, E., Mueller, A., *Coord. Chem. Rev.*, **10** 79(1973).
- [4] Diemann, E., Mueller, A., *Spectrochimica Acta*, **26A** 215(1970).
- [5] Mueller, A.; Sarkar, S., *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, **16** 705(1977).
- [6] 金国新、忻新泉、陈汉文、戴安邦, *无机化学*, **2**(4)95(1986), **3**(1)88(1987)
- [7] Nakamura, A., Kamada, M., Sugihashi, K., Otsuka, S., *J. Mole. Catal.*, **8** 358 (1980).
- [8] 徐吉庆 *化学通报*(10), **1** (1986)
- [9] McDonald, J.W., Friesen, G.D., Rosenhein, L.D., Newton, W.E., *Inorg. Chim. Acta.*, **72** 205(1983).
- [10] Willand, H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **70** 738(1948).
- [11] Wolff, T.E., Borg, J.M., Hodgson, K.O., Fromkel, R.B., Holm, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4140(1979).
- [12] Xin, Xinquan, Morris, N.L., Sameson, G.B., Pope, M.T., *Inorg. Chem.*, **24**, 3482(1985).
- [13] Schmidt, K.H., Mueller, A., *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 115(1974).
- [14] Pan, W.H., Harner, M.A., Halbert, T.R., Stiefel, E.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 459(1981).
- [15] Miller, K.F., Bruce, A.E., Corbin, J.L., Wherland, S., Stiefel, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5103(1980).
- [16] Lozano, R. A Alarcon, E., Roman, J., Doadrio, A., *Polyhedron*, **3**, 1021 (1984).
- [17] Ahlborn, E.K., Müller, A., *Angew. Chem, internat Edit*, **14**, 573(1975),

STUDY ON SYNTHESIS, PROPERTIES AND SUBSTITUTION REACTIONS OF THIO- MOLYBDATE AND THIOTUNG STATE

Jin Guoxin Xin Xinquan Chen Hanwen

Zheng Xinfu Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University)

This paper reports the preparation of $[\text{NX}_4]_2[\text{MO}_n\text{S}_{4-n}]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ or W , $n = 0-2$) in solution or in aqueous/alcohol solution by substitution reaction method. The reaction condition is mild and yields are generally good. Eighteen compounds with the formula, $[\text{X}]_2[\text{MO}_n\text{S}_{4-n}]$ [$\text{X} = (n-\text{Bu})_4\text{N}$, Ph_4P , $\text{py}-\text{C}_{10}\text{H}_8$], have been prepared, of which 11 are new, characterized by chemical analysis, electronic spectra, IR spectra and X-ray powder diffraction.

Keywords thiomolybdate thiotungstate substitution reaction.