

固相配位化学反应研究*

XXVI. $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 与 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$

固相成簇反应

朱慧珍 丛蓉娟 忻新泉** 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

段永恒 马礼敦

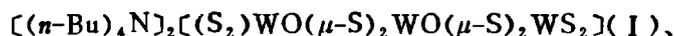
(复旦大学分析测试中心, 上海)

本文研究了 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 与 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 固相合成原子簇化合物的方法。指出在不同温度、不同气氛中反应生成的产物不同,并用EXAFS方法测定了 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{W}_3\text{S}_9$ 簇合物的结构参数。

关键词: 固相反应 配位化学 钨硫簇状化合物 EXAFS方法

由于钼硫、钨硫原子簇是构成生物活性的中心^[1]。近年来,配位化学、生物化学、有机金属化学等方面的化学家对这类簇状化合物开展了广泛的研究。通过溶液反应,已合成了一系列的链状双核^[2-4]、叁核^[5-7]和四核^[8]的钼硫、钨硫原子簇化合物,以及环三核钼硫簇合物^[9-10]。Müller, A.等在水溶液中合成了 $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$ 簇合物的同时,还提到 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 与 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ 的混合物加热到250℃后也得到同样产物 $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$ 的报道^[11]。

我们探索了钨硫原子簇的固相合成方法,用同样的原料 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 与 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$,在不同温度、不同气氛条件下合成了三种不同的钨硫原子簇化合物。化合物经红外光谱及电子光谱标识,确认合成的三核钨硫原子簇状化合物为:



和四核钨硫原子簇化合物为:



并用EXAFS方法测定了化合物(III)的结构参数。

本文于1987年4月30日收到。

* 联合国教科文组织资助项目、国家自然科学基金资助项相。

** 通讯联系人。

实验部分

一、试剂

$(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 、异丙醇、 CH_2Cl_2 均为分析纯试剂。乙腈为化学纯试剂。 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 按文献[12]合成。

二、仪器

红外光谱: Nicolet 170SX FT-IR光谱仪KBr压片。

电子光谱: 岛津UV-240型谱仪, 波长范围780—190nm。乙腈作为溶剂。

EXAFS测定: 复旦大学FXAS型EXAFS光谱仪, Ag靶, 管压20 kV, 管流150 mA, LiF(200)分光晶体。

三、合成

合成 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{S}_2)\text{WO}(\mu\text{-S})_2\text{WO}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (I):

称取0.42克(1.2毫摩尔) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 和0.32克(1毫摩尔) $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$, 机械混合, 空气氛(流速60毫升/分)中加热(温度125℃)10.5小时, 冷却, 固相产物用 CH_2Cl_2 萃取(使反应物与产物分离), 再用异丙醇扩散得化合物(I)。(I)易溶于DMF、 CH_3CN 和 CH_2Cl_2 , 微溶于甲醇, 不溶于苯和石油醚。

合成 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[(\text{S}_2)\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (II):

称取0.42克(1.2毫摩尔) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 和0.32克(1毫摩尔) $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$, 机械混合, 氮气氛(流速60毫升/分)中加热(温度110℃)10.5小时, 冷却。为避免接触空气, 以下操作均在手套袋中进行。固相产物用 CH_2Cl_2 萃取, 再用异丙醇扩散, 得化合物(II)。(II)易溶于 CH_3CN 、DMF和 CH_2Cl_2 , 不溶于异丙醇、石油醚和乙醇。

合成 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (III):

操作与合成化合物(II)相同, 但反应温度为130℃。(III)易溶于 CH_3CN 、DMF和 CH_2Cl_2 , 微溶于甲醇、氯仿, 不溶于乙醇和石油醚。

结果和讨论

一、化合物(I)、(II)和(III)的红外光谱数据列于表1

与结构已确定的化合物红外光谱数据对照, 化合物(I)的 466cm^{-1} 、 448cm^{-1} , (II)的 461cm^{-1} 、 451cm^{-1} 和(III)的 446cm^{-1} 为W—S—W伸缩振动吸收。而化合物(I)的 520cm^{-1} , (II)的 526cm^{-1} 和(III)的 528cm^{-1} 、 498cm^{-1} 为W=S双键振动引起。至于化合物(I)中的 967cm^{-1} 和 953cm^{-1} , 显然是W=O双键的伸缩振动。

二、化合物(I)、(II)和(III)的电子光谱数据和熔点列于表1

三、化合物(III)的结构参数

用EXAFS方法对化合物(III)结构研究结果列于表2。

表1 化合物电子光谱、红外光谱和熔点数据

Table 1 Electronic Infrared Spectra Data and Melting Point of Compounds

compound	electronic spectrum ($10^3 \epsilon \cdot M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	infrared spectrum (cm^{-1})	melting point ₂ ($^{\circ}\text{C}$)
I	433(sh) 375(14.8) 260(24.0) 227(27.5)	967(m) 953(m) 520(w) 496(s) 466(w) 448(w)	127~128
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2$ $[\text{W}_3\text{O}_2\text{S}_8]^{(13)}$	433(17.3) 377(12.9) 260(19.0) 228(27.0)	972(m) 954(m) 520(w) 498(s) 465(w) 446(w)	128
II	382(12.2) 278(sh) 252(46.1) 226(49.1)	526(m) 496(s) 461(w) 451(m)	142—143
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2$ $[\text{W}_8\text{S}_{10}]^{(13)}$	286(28.0) 275(sh) 259(45.5) 228(50.0)	528(m) 500(s) 463(w) 447(m)	/
III	385(16.3) 275(57.0) 240(60.1)	528(w) 498(s) 465(w) 446(w)	154—155
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ $[\text{W}_4\text{S}_{12}]^{(*)}$	385(6.2) 282(7.4) in DMF	525 495 385 448 350	/

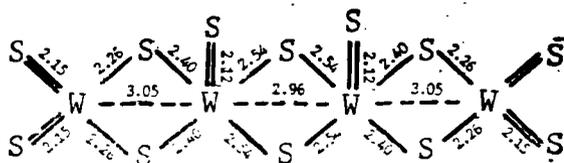
表2 化合物(III)的EXAFS结果

Table 2 EXAFS Result on the Compound III

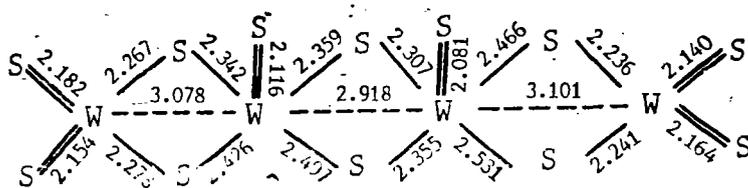
	sample	bond	γ (\AA)	N	σ (\AA)
EXAFS result	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$	W—S	2.165 ⁽¹⁴⁾	4 ⁽¹⁴⁾	/
	W powder	W—W	2.74 ⁽¹⁵⁾	8 ⁽¹⁵⁾	0.034
	compound (III)	W—S	2.12	1.20	0.051
			2.15	2.31	0.067
			2.26	2.00	0.073
		W—S	2.40	2.13	0.041
			2.54	2.26	0.060
		W—W	2.97	1.04	0.052
			3.03	0.95	0.054
			3.11	1.11	0.057

其中 r 为键长, N 为配位数 σ , 为键长均方差。

根据上述结果, 我们认为化合物(Ⅲ)的结构如下:



与文献〔8〕报道的不同阳离子 $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{W}_4\text{S}_{12}]$ 簇合物的结构十分相近。



四、温度、气氛对反应产物的影响

上述实验结果说明 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 与 $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ 在不同温度、气氛条件下, 固相产物不同。在 125°C 空气氛中产物是不对称三核钨硫簇化合物(Ⅰ); 而在氮气氛中, 130°C 是四核钨硫簇化合物(Ⅲ); (Ⅲ)在空气中不稳定, 易与空气中氧作用形成(Ⅰ)。反应温度 110°C 时, 氮气氛中产物是三核钨硫簇化合物(Ⅱ)。所以, 控制固相反应条件, 可以合成各种钨硫簇合物。

我们确信上述产物是在固相条件下得到的, 因为在合成化合物(Ⅰ)、(Ⅱ)和(Ⅲ)的过程中, 分别对未处理的固相反应产物、 CH_2Cl_2 萃取液以及化合物(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)均用红外光谱跟踪, 从红外光谱上证实萃取、扩散过程中化合物没有变化。另外, 这三个反应产物的处理过程完全相同, 如果化合物是在萃取或扩散过程中形成或转化, 则必然得到相同的产物。

类似的规律在Mo—S体系中同样存在, 今后将分别报道。

参 考 文 献

- 〔1〕 Müller, A., Krebs, B., Sulfur, Elsevier Science Publishing Company Inc. (1985).
- 〔2〕 Cohen, S.A., Stiefel, E.I., *Inorg.Chem.*, 24, 4657(1985).
- 〔3〕 Xin Xinquan, Morris, N.L., Jameson, G.B., Pope, M.T., *Inorg.Chem.*, 24, 3482(1985).
- 〔4〕 Secheresse, F., Manol, J.M., Patvin, C., *Inorg.Chem.*, 25, 3967(1986).
- 〔5〕 Müller, A., *Polyhedron*, 5, 323(1986).
- 〔6〕 金国新、陈汉文、忻新泉、戴安邦, 无机化学, 3(1), 88(1987).
- 〔7〕 金国新、陈汉文、忻新泉、戴安邦, 无机化学, 2(4), 95(1986),

- [8] Secheresse, F., Lefebvre, J., Daran, J.C., Jeannin, Y., *Inorg.Chem.*, 21, 1311(1982).
- [9] 黄金陵、商茂虞、卢嘉锡、刘世雄, 中国科学, 6, 503(1982).
- [10] 商茂虞、黄金陵、卢嘉锡, 中国科学B, 7, 607(1985).
- [11] Ahlborn, E., Müller, A., *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 14, 573(1975).
- [12] John, W.M., *Inorg.Chimica Acta*, 72, 295(1983).
- [13] 金国新, 南京大学博士生毕业论文, (1987).
- [14] *Structure Reports*, 28, 227(1963).
- [15] Powder Diffraction File 4-806.

STUDIES ON SOLID STATE REACTIONS OF COORDINATION COMPOUNDS

XXV. STUDIES ON SOLID STATE REACTIONS OF $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ WITH $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ FOR PRODUCING CLUSTERS

Zhu Huizhen Cong Rongjuan Xin Xinquan Dai Anbang
(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University*)

Duan Yongheng Ma Lidun

(*Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai*)

The solid state reactions of $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ with $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ for producing clusters have been studied. Three compounds, $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2((\text{S}_2)\text{WO}(\mu\text{-S})_2\text{WO}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2)$ (I), $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2((\text{S}_2)\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2)$ (II), $((n\text{-Bu})_4\text{N})_2(\text{S}_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{WS}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2)$ (III) were prepared by controlling reaction condition. The compounds were characterized by infrared spectra and electronic spectra. Using EXAFS, structural parameters of the compound (III) was determined.

Keywords solid state reaction coordination compound W-S cluster
EXAFS