

含螯合配位体的 M-Fe-S 系列簇合物的合成, 结构和性质研究 (M=Mo, W)

张致贵 孙文涛 牛淑云 李淑芹

(吉林大学化学系, 长春)

叶 玲 樊玉国 郭纯孝

(吉林大学理化所, 长春)

本文总结报道了(1) $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$, (2) $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{W}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$, (3) $\{[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2-\text{CH}_2\text{S})_2]\}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 和 (4) $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_2\text{Fe}_4\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ 四种簇合物的合成, 结构和性质研究。在 Nicolet R₃ System 四圆单晶衍射仪上, 用 MoK_α 辐射收集数据, 用 SHELXTL 程序, 重原子法解出这些簇合物的晶体结构, 用红外光谱、紫外可见光谱和穆斯堡尔谱对簇合物进行了物理性质的测定。同时用循环伏安法对簇合物的氧化还原特性也进行了研究, 并结合量子化学计算探讨了簇合物的电子结构和性能之间的关系。

关键词: 簇合物 钼 钨 铁 硫

前 言

开展钼铁硫原子簇化合物的研究是模拟固氮酶活性中心结构的重要课题, 模拟固氮酶的关键在于弄清固氮酶的结构与功能, 铁钼辅基 (简称 FeMo-Co) 的分离、结构和性质研究^[1-4]。K.O.Hodgson 等, 用 EXAFS 方法测定了钼铁蛋白和 FeMo-Co 中钼的微环境, 提出了两种可能的固氮酶活性中心结构模型^[2,3], 这些研究大大促进了钼铁硫原子簇化学的发展。几年来, 我们在固氮研究工作中, 主要是探索钼铁硫簇合物的成簇规律, 选用各种不同的硫基配位体。由于钨和钼是同族的过渡金属, 在某些性质方面具有相似性, 选用相同的配位体, 在类似条件下合成钨和钼的铁硫原子簇化合物。本文报道了四种含有相同螯合配位体 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$) 的 M-Fe-S 系列原子簇化合物的合成、结构和性质研究。

实 验 部 分

一. 簇合物的制备

簇合物的制备是在无水无氧条件下, 在氮气中进行的。

(1) $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$: 在甲醇-甲醇钠溶液中依次加入 $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$ (2mmol), FeCl_3 (1mmol) 和 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (8mmol), 在室温下, 搅拌反应 24 小时, 过滤, 将滤液放入冰箱中, 数日后得到黑色晶体。元素分析结果为 Mo, 18.91%(18.74%); Fe, 5.52%(5.76%); S, 31.60%(31.92%); C, 33.12%(32.80%); H,

本文于1987年9月5日收到。

* 参加 25 届国际配位化学会议论文展讲。

6.70%(7.10%); N, 4.14%(4.04%)。其中括号里为理论计算值。

(2) $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{W}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^-$: 取 0.9 克 $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{WS}_4$ 溶解在甲醇溶剂中(A), 取 1.0 克 FeCl_3 和 3ml $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 在甲醇钠溶液中, 搅拌反应一小时(B), 然后将(A)加入到(B)中继续搅拌反应 24 小时, 过滤, 将滤液放置, 经分步结晶, 最后得到片状晶体。元素分析结果为 W, 30.27%(30.89%); Fe, 4.52%(4.71%); S, 26.45%(26.93%); C, 28.75%(28.23%); H, 6.12%(5.71%); N, 3.85%(3.53%)。

(3) $\{[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]\}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: 取 0.5 克 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 和 0.9 克 Et_4NBr 在乙腈中反应, 过滤, 真空除去溶剂, 然后加入甲醇溶剂, 再加入到含有 1 克 FeCl_3 和 3ml $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 甲醇-甲醇钠溶液中, 搅拌反应 24 小时, 过滤, 滤液在一定的条件下, 经分步结晶, 最后得到片状黑色晶体。元素分析结果为 Mo, 18.40%(18.72%); Fe, 5.74%(5.46%); S, 31.71%(31.29%); C, 32.97%(33.37%); H, 6.37%(6.71%); N, 4.09%(4.44%)。

(4) $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{MoFe}_4\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^-$: 取 0.9 克 $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{MoS}_4$, 1 克 FeCl_3 和 3ml $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 在甲醇-甲醇钠溶液中, 搅拌反应 16 小时, 反应液由红色变成褐色, 过滤, 将滤液在一定的条件下经分离结晶, 最后得到一种方块状的黑色晶体。元素分析结果为 Mo, 13.01%(13.62%); Fe, 15.52%(15.90%); S, 30.19%(29.59%); C, 29.71%(30.67%); H, 5.32%(6.25%); N, 3.28%(3.98%)。

二、簇合物晶体结构的测定

用 X-射线衍射法测定了簇合物(1)-(4)的晶体结构, 簇合物单晶衍射强度数据是在 Nicolet R₃ System 四圆单晶衍射仪上, 用 MoK_α 辐射收集的。结构是用 SHELXTL 程序, 重原子法解出经块矩阵最小二乘法精修所有结构参数。测得簇合物(1) Cc 空间群, 晶胞参数, $a=14.003(6)\text{\AA}$, $b=18.397(7)\text{\AA}$, $c=16.796(6)\text{\AA}$, $\beta=96.46(3)^\circ$, $V=4497.6(3)\text{\AA}^3$; (2) $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数, $a=10.582(3)\text{\AA}$, $b=12.112(5)\text{\AA}$, $c=17.714(11)\text{\AA}$, $\alpha=95.47(4)^\circ$, $\beta=96.70(3)^\circ$, $\gamma=104.85(3)^\circ$, $V=2161.0(2)\text{\AA}^3$; (3) Pc 空间群, 晶胞参数, $a=14.072(4)\text{\AA}$, $b=35.74(11)\text{\AA}$, $c=17.820(5)\text{\AA}$, $\beta=99.58(2)^\circ$, $V=8837.5(4)\text{\AA}^3$, (4) $C_{2/c}$ 空间群, 晶胞参数, $a=17.672(2)\text{\AA}$, $b=33.851(4)\text{\AA}$, $c=13.900(3)\text{\AA}$, $\beta=135.11(4)^\circ$, $V=5868.8(1)\text{\AA}^3$ 。簇合物阴离子结构如图 1-4 所示。簇合物阴离子主要键长和键角列于表 1 和表 2。

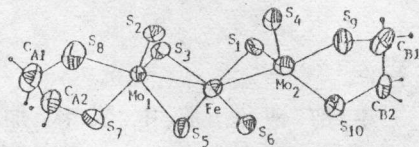


图 1 $[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{3-}$ 的结构

Fig.1 Structure of $[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{3-}$

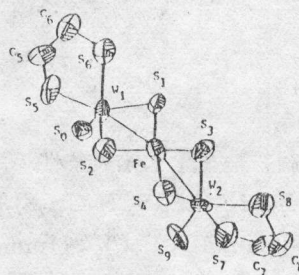


图 2 $[\text{W}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{3-}$ 的结构

Fig.2 Structure of $[\text{W}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{3-}$

表1 簇合物阴离子主要化学键键长(Å)

Table 1 Main Bond Lengths of Cluster Anions(Å)

(1)	(2)	(3)	(4)
Mo ₁ -Fe 2.72(4)	W ₁ -Fe 2.72(1)	Mo ₁₁ -Fe ₁ 2.73(1)	S ₇ -Fe ₁ 2.32(1)
Mo ₁ -S ₃ 2.32(1)	W ₁ -S ₀ 2.07(1)	Mo ₁₁ -S ₁₀ 2.20(3)	S ₇ -Fe ₂ 2.32(1)
Mo ₁ -S ₄ 2.14(1)	W ₁ -S ₁ 2.26(1)	Mo ₁₁ -S ₁₁ 2.15(1)	S ₇ -Fe _{1a} 2.32(1)
Mo ₁ -S ₅ 2.29(2)	W ₁ -S ₂ 2.26(1)	Mo ₁₁ -S ₁₂ 2.39(1)	S ₇ -Fe _{2a} 2.32(1)
Mo ₁ -S ₈ 2.41(1)	W ₁ -S ₅ 2.39(1)	Mo ₁₁ -S ₁₅ 2.47(1)	Mo-S ₁ 2.37(1)
Mo ₁ -S ₉ 2.44(4)	W ₁ -S ₆ 2.43(1)	Mo ₁₁ -S ₁₆ 2.18(1)	Mo-S ₂ 2.24(1)
Mo ₂ -Fe 2.72(1)	W ₂ -Fe 2.75(1)	Mo ₁₂ -Fe ₁ 2.60(1)	Mo-S ₃ 2.45(1)
Mo ₂ -S ₁ 2.34(1)	W ₂ -S ₃ 2.27(1)	Mo ₁₂ -S ₁₃ 2.28(1)	Mo-S ₄ 2.27(1)
Mo ₂ -S ₂ 2.14(1)	W ₂ -S ₄ 2.29(1)	Mo ₁₂ -S ₁₄ 2.18(1)	Mo-S ₅ 2.36(1)
Mo ₂ -S ₆ 2.31(1)	W ₂ -S ₇ 2.45(1)	Mo ₁₂ -S ₁₇ 2.39(1)	Fe ₁ -Fe ₂ 2.65(1)
Mo ₂ -S ₇ 2.43(1)	W ₂ -S ₈ 2.42(1)	Mo ₁₂ -S ₁₈ 2.43(1)	Fe ₁ -S ₂ 2.24(1)
Mo ₂ -S ₁₀ 2.41(1)	W ₂ -S ₉ 1.89(1)	Mo ₁₂ -S ₁₉ 2.17(1)	Fe ₁ -S ₅ 2.26(1)
Fe-S ₁ 2.22(1)	Fe-S ₁ 2.20(1)	Fe ₁ -S ₁₁ 2.25(1)	Fe ₂ -S ₄ 2.22(1)
Fe-S ₃ 2.20(1)	Fe-S ₂ 2.18(1)	Fe ₁ -S ₁₂ 2.15(1)	Fe ₂ -S ₅ 2.26(1)
Fe-S ₅ 2.22(1)	Fe-S ₃ 2.24(1)	Fe ₁ -S ₁₃ 2.12(1)	Fe ₂ -S ₆ 2.21(1)
Fe-S ₆ 2.25(1)	Fe-S ₄ 2.23(1)	Fe ₁ -S ₁₄ 2.28(1)	Mo-Fe ₁ 2.70(1)
			Mo-Fe ₂ 2.70(1)

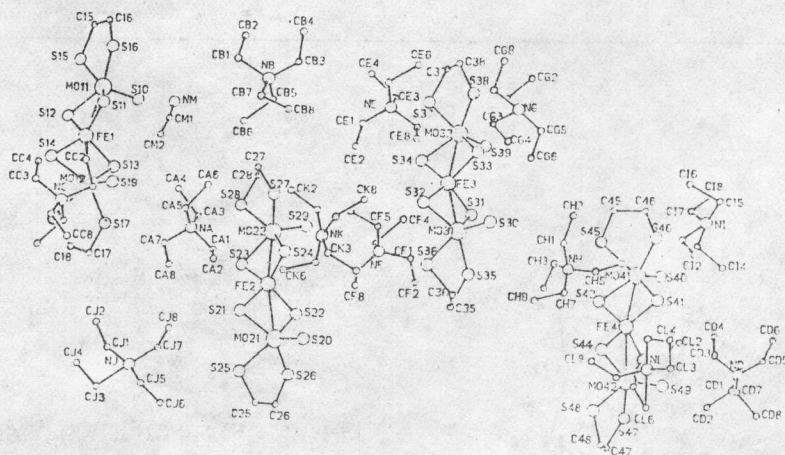
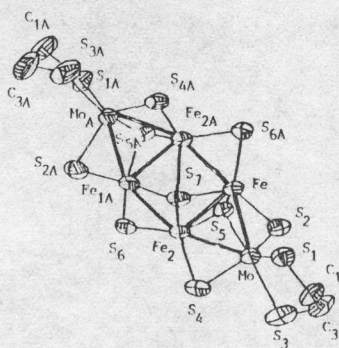


表 2 簇合物阴离子主要化学键键角(度)

Table 2 Main Bond Angles of Cluster Anions(°)

(1)	(2)	(3)	(4)
S ₈ -Mo ₁ -S ₉ 82.9(3)	Fe-W ₁ -S ₀ 105.8(3)	Fe ₁ -Mo ₁₁ -S ₁₀ 99.9(4)	Fe ₁ -S ₇ -Fe ₂ 69.5(1)
S ₁ -Mo ₁ -S ₃ 99.4(4)	S ₁ -W ₁ -S ₂ 100.2(4)	Fe ₁ -Mo ₁₁ -S ₁₁ 53.7(4)	Fe ₁ -Mo-Fe ₂ 58.6(1)
Fe-Mo ₁ -S ₁ 51.7(3)	S ₂ -W ₁ -S ₅ 82.5(3)	S ₁₀ -Mo ₁₁ -S ₁₁ 113.8(5)	Fe ₂ -Mo-S ₁ 115.8(1)
Fe-Mo ₁ -S ₃ 51.0(3)	S ₅ -W ₁ -S ₆ 78.5(3)	S ₁₀ -Mo ₁₁ -S ₁₂ 102.1(5)	Fe ₂ -Mo-S ₂ 101.7(1)
Mo ₁ -Fe-Mo ₂ 155.4(1)	Fe-W ₂ -S ₃ 51.8(2)	S ₁₁ -Mo ₁₁ -S ₁₂ 98.9(5)	Fe ₁ -Mo-S ₃ 147.7(1)
S ₁ -Fe-S ₃ 105.3(2)	S ₄ -W ₂ -S ₇ 80.4(3)	Fe ₁ -Mo ₁₁ -S ₁₅ 125.0(5)	S ₁ -Mo-S ₃ 81.8(1)
S ₅ -Mo ₂ -S ₆ 99.3(3)	S ₇ -W ₂ -S ₈ 78.9(3)	S ₁₂ -Mo ₁₁ -S ₁₅ 75.6(6)	S ₂ -Mo-S ₃ 95.5(1)
S ₉ -Mo ₂ -S ₁₀ 79.0(3)	S ₈ -W ₂ -S ₉ 101.5(4)	S ₁₅ -Mo ₁₁ -S ₁₆ 85.1(7)	Fe ₂ -Mo-S ₄ 52.2(1)
S ₆ -Mo ₂ -S ₁₀ 81.5(3)	W ₁ -Fe-W ₂ 165.8(4)	Fe ₁ -Mo ₁₂ -S ₁₇ 123.8(4)	S ₁ -Mo-S ₄ 131.8(1)
S ₅ -Mo ₂ -S ₉ 77.4(3)	W ₂ -Fe-S ₁ 136.8(4)	S ₁₆ -Mo ₁₂ -S ₁₇ 137.3(5)	S ₂ -Mo-S ₄ 110.0(1)
S ₄ -Mo ₂ -S ₉ 111.5(4)	S ₁ -Fe-S ₂ 104.9(3)	Fe ₁ -Mo ₁₂ -S ₁₈ 132.0(4)	Fe ₂ -Mo-S ₅ 52.5(1)
S ₄ -Mo ₂ -Fe 101.0(3)	S ₂ -Fe-S ₃ 112.3(3)	S ₁₄ -Mo ₁₂ -S ₁₈ 82.0(5)	S ₁ -Mo-S ₅ 80.1(1)
Fe-Mo ₂ -S ₆ 51.2(3)	W ₁ -S ₁ -Fe 75.0(2)	S ₁₇ -Mo ₁₂ -S ₁₈ 77.5(5)	S ₂ -Mo-S ₅ 102.4(1)
Fe-Mo-S ₅ 52.4(3)	W ₂ -S ₃ -Fe 75.1(2)	Fe ₁ -Mo ₁₂ -S ₁₉ 110.6(4)	S ₃ -Mo-S ₅ 158.7(1)
S ₃ -Fe-S ₅ 110.4(2)	W ₁ -S ₅ -C ₅ 97.1(3)	S ₁₄ -Mo ₁₂ -S ₁₉ 113.4(6)	S ₇ -Fe ₁ -Mo 101.7(1)
S ₁ -Fe-S ₆ 109.9(4)	W ₂ -S ₇ -C ₇ 110.0(3)	S ₁₇ -Mo ₁₂ -S ₁₉ 106.9(5)	S ₇ -Fe ₁ -Fe ₂ 52.2(1)
S ₄ -Mo ₂ -S ₁₀ 106.3(4)	W ₁ -S ₆ -C ₆ 112.7(3)	Mo ₁₁ -Fe ₁ -Mo ₁₂ 156.3(3)	Mo-Fe ₁ -Fe ₂ 60.7(1)

图 4 [Mo₂Fe₄S₉(SCH₂CH₂S)₂]⁴⁻的结构Fig.4 Structure of [Mo₂Fe₄S₉(SCH₂CH₂S)₂]⁴⁻

三、簇合物的光谱测定

(1)紫外可见光谱 簇合物的紫外可见光谱的测定,采用 100-60 型紫外可见光谱仪,一般在 1cm 厚的厌氧吸收池中进行,从 DMF(二甲基甲酰胺)为溶剂,测得簇合物最大吸收波长列于表 3。

表 3 簇合物最大吸收波长(nm)

Table 3 Maximum Absorption Wavelengths of Cluster

cluster	solvent	maximum absorption wavelengths (nm)			
(1)	DMF	360,	520,	(sh)	
(2)	DMF	295,	355,	488,	620
(3)	DMF	310,	355,	565,	700
(4)	DMF	285,	365,	525,	575

(2)红外光谱 红外光谱的测定,采用 PE-783 型红外光谱仪,以 KBr 压片法进行。簇合物主要特征振动频率列于表 4。在 $450\sim 505\text{cm}^{-1}$ 主要表征 Mo(W)-S 端基键的特征振动,而在 $410\sim 455\text{cm}^{-1}$ 主要表征 Mo(W)-S 桥键的特征振动^[5],而在 $310\sim 360\text{cm}^{-1}$ 主要表征 Fe-S 桥键特征振动^[6]。

表 4 簇合物红外光谱的特征振动频率(cm^{-1})

Table 4 Characteristic Vibration Frequencies of Infrared Spectroscopy

cluster	$\nu(\text{Mo-S})_b$ or $\nu(\text{W-S})_b$	$\nu(\text{Mo-S})_t$ or $\nu(\text{W-S})_t$	$\nu(\text{Fe-S})_b$	
(1)	410	495, 450	310	
(2)	415	495, 482	335,	320
(3)	420	500, 458	335,	320
(4)	455	505	360,	315

四、穆斯堡尔谱及磁化率的测定

在室温下,零场中以载在钼上 ^{57}Fe 为放射源测定簇合物 (1) - (4) 的穆斯堡尔谱,测得的不对称四极矩劈裂 (ΔE_q) 和相对 $\alpha\text{-Fe}$ 的同质异构位移 (δ) 以及有效磁矩 (μ_B) 列于表 5。

表 5 穆斯堡尔谱参数及有效磁矩(μ_B)

Table 5 Mossbauer Spectroscopy Parameters and Effective Magnetic Moments

cluster	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta E_q(\text{mm/s})$	μ_B
(1)	0.053	0.850	5.01
(2)	0.260	0	4.13
(3)	0.196	1.05	3.97
	0.115	3.13	
(4)	0.059	1.02	6.09
	0.135	3.14	

五、簇合物的循环伏安曲线的测定

由 JH2C 型电位仪, XFD-8 型超低频信号发生器和 I-204 型函数记录仪组成和循环伏安

装置, 电解池为三电极结构。研究电极和辅助电极均为光滑的铂电极, 参比电极为 222 型饱和甘汞电极, 通过盐桥和鲁金毛细管相联, 把样品溶解在 DMF 中, 簇合物的浓度为 $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 KClO_4 作为支持电解质, 其浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 在室温下测得簇合物 (1) - (4) 的循环伏安曲线, 由循环伏安曲线得到簇合物的电化学的参数列于表 6。

表 6 簇合物的电化学参数

Table 6 Electrochemical Parameters of Cluster

cluster	$E_{p,c}$ (V)	$E_{p,a}$ (V)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V)	$i_{p,c}$ (A)	$i_{p,a}$ (A)	reversibility
(1)	-0.100	+0.210	+0.310	+0.055	8.6×10^{-6}		non-reversible
(2)	-0.355	-0.160	+0.195	-0.258	3.8×10^{-5}		non-reversible
(3)	-0.365				9.5×10^{-5}		non-reversible
(4)	-0.050	+0.220	+0.270	+0.085	1.4×10^{-4}	9.4×10^{-5}	non-reversible

理 论 计 算

对簇合物 (1) - (4) 阴离子, 我们用双 ξ EHMO 程序进行了量子化学计算。我们把 R. Hoffmann EHMO 的最近版本 ICON8 改编在 IBM-PC 微机上。计算中非对角元采用权重的公式:

$$H_{ij} = K(S_{ij}/2)[(1+\Delta)H_{ii} + (1-\Delta)H_{jj}]$$

其中 $\Delta = (H_{ii} + H_{jj}) / (H_{ii} - H_{jj})$; $K = 1.75$ 。

金属原子的 d 轨道采用双 ξ 轨道指数, 计算得到的电荷和键序列于表 7。

结 果 和 讨 论

在簇合物(1)-(4)中的钼(钨)原子上都与乙二硫醇基呈五元螯环配位, 而在簇合物(1)-(3)中钼(钨)原子上还含有 S 原子成双键配位, 平均键长为 $2.14\text{\AA}$, $1.98\text{\AA}$ 和 $2.19\text{\AA}$ 。Fe 原子以四面体构型通过 S 桥分别与两个钼原子(钨原子)相连, 构成 $\text{Mo(W)} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{Fe} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{Mo(W)}$ 桥式结构, Mo(W)-Fe 平均键长为 $2.72\text{\AA}$ 、 $2.74\text{\AA}$ 和 $2.67\text{\AA}$ 是典型的金属键, Mo(W)-S 平均键长为 $2.32\text{\AA}$ 、 $2.27\text{\AA}$ 和 $2.25\text{\AA}$, Fe-S 平均键长为 $2.22\text{\AA}$ 、 $2.21\text{\AA}$ 和 $2.20\text{\AA}$ 。在簇合物(4)中阴离子 $[\text{Mo}_2\text{Fe}_4\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{4-}$ 的核 $[\text{Mo}_2\text{Fe}_4\text{S}_9]^\circ$ 是由 4 个非共面的 Fe_2S_2 和 4 个非共面的 MoFeS_2 菱形组成的, 所有的 Fe 原子都是近似的以四面体配位 FeS_4 , Mo-Fe 平均键长为 $2.70\text{\AA}$, Fe-Fe 平均键长为 $2.69\text{\AA}$ 。在分子中存在着多种硫桥键, 有 $\mu_2\text{-S}$ 、 $\mu_3\text{-S}$ 和 $\mu_4\text{-S}^{[7]}$, $\text{Fe-(}\mu_2\text{-S)}$ 平均键长为 $2.20\text{\AA}$, $\text{Fe-(}\mu_3\text{-S)}$ 平均键长为 $2.26\text{\AA}$, $\text{Fe-(}\mu_4\text{-S)}$ 平均键长为 $2.32\text{\AA}$, $\text{Mo-(}\mu_2\text{-S)}$ 平均键长为 $2.25\text{\AA}$, $\text{Mo-(}\mu_3\text{-S)}$ 平均键长为 $2.36\text{\AA}$ 这种网状结构类型的钼铁硫簇合物是较新颖少见的。

我们用 EHMO 方法, 研究了簇合物 (1) - (4) 的电子结构, 比较它们的 $\mu\text{-S}$ 桥键键长和 $\mu\text{-S}$ 桥键键序的变化规律, 结果表明: $\text{Fe-(}\mu_4\text{-S)} > \text{Fe-(}\mu_3\text{-S)} > \text{Fe-(}\mu_2\text{-S)}$; $\text{Mo-(}\mu_3\text{-S)} > \text{Mo-(}\mu_2\text{-S)}$ 的键长变化规律与 $\text{Fe-(}\mu_4\text{-S)} < \text{Fe-(}\mu_3\text{-S)} < \text{Fe-(}\mu_2\text{-S)}$; $\text{Mo-(}\mu_3\text{-S)} < \text{Mo-(}\mu_2\text{-S)}$ 的键序变化规律是完全一致的。

表7 (1)-(4)簇阴离子 EHMO 的电荷和键序

Table 7 Electric Charge and Bond Order from EHMO for Cluster Anion (1)-(4)

(1) $[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{3-}$				(2) $[\text{W}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{3-}$			
atom	net electric charge	bond type	bond order	atom	net electric charge	bond type	bond order
Mo ₁	2.13	Mo ₁ -S ₅	0.64	W ₁	1.84	W ₁ -S ₀	1.09
Mo ₂	2.12	Mo ₁ -S ₂	0.99	W ₂	1.71	W ₁ -S ₁	0.68
Fe	-1.03	Mo ₁ -S ₃	0.67	Fe	-0.25	W ₁ -S ₂	0.69
S ₁	-0.73	Mo ₁ -S ₇	0.54	S ₀	-0.92	W ₁ -S ₅	0.55
S ₂	-0.98	Mo ₁ -S ₈	0.53	S ₁	-0.54	W ₁ -S ₆	0.56
S ₃	-0.59	Fe-S ₁	0.49	S ₂	-0.46	Fe-S ₄	0.51
S ₄	-1.00	Fe-S ₃	0.46	S ₃	-0.61	Fe-S ₂	0.56
S ₅	-0.71	Fe-S ₅	0.45	S ₄	-0.52	Fe-S ₃	0.47
S ₆	-0.59	Fe-S ₆	0.47	S ₅	-0.23	Fe-S ₄	0.53
S ₇	-0.17	Mo ₂ -S ₄	1.00	S ₆	-0.12	W ₂ -S ₃	0.68
S ₈	-0.14	Mo ₂ -S ₁	0.65	S ₇	-0.14	W ₂ -S ₄	0.65
S ₉	-0.21	Mo ₂ -S ₆	0.62	S ₈	-0.24	W ₂ -S ₇	0.54
S ₁₀	-0.18	Mo ₂ -S ₉	0.57	S ₉	-0.69	W ₂ -S ₈	0.56
C _{A1}	-0.21	Mo ₂ -S ₁₀	0.52	C ₅	-0.08	W ₂ -S ₉	1.30
C _{A2}	-0.25	S ₇ -C _{A2}	0.83	C ₆	-0.57	S ₇ -C ₇	0.92
C _{B1}	-0.23	C _{A1} -C _{A2}	1.20	C ₇	-0.52	C ₇ -C ₈	0.99
C _{B2}	-0.25	S ₈ -C _{A1}	0.79	C ₈	-0.84	C ₈ -S ₈	0.79
(3) $[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{3-}$				(4) $[\text{Mo}_2\text{Fe}_4\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{4-}$			
atom	net electric charge	bond type	bond order	atom	net electric charge	bond type	bond order
Mo ₁₁	2.19	Mo ₁₁ -S ₁₀	0.92	Mo	2.20	Mo-S ₁	0.64
Mo ₁₂	1.98	Mo ₁₁ -S ₁₁	0.71	Mo _A	2.20	Mo-S ₃	0.52
Fe	1.00	Mo ₁₁ -S ₁₂	0.52	Fe ₁	-0.86	Mo-S ₂	0.78
S ₁₀	-1.06	Mo ₁₁ -S ₁₅	0.52	Fe ₂	-0.68	Mo-S ₄	0.71
S ₁₁	-0.22	Mo ₁₁ -S ₁₆	0.81	Fe _{1A}	-0.86	Mo-S ₅	0.51
S ₁₂	-0.35	Fe-S ₁₁	0.56	Fe _{2A}	-0.68	Fe ₁ -S ₂	0.44
S ₁₃	-0.24	Fe-S ₁₂	0.69	S ₇	0.25	Fe ₁ -S ₅	0.43
S ₁₄	-0.41	Fe-S ₁₃	0.71	S ₂	-0.65	Fe ₁ -S ₇	0.39
S ₁₅	-0.35	Fe-S ₁₄	0.48	S ₄	-0.63	Fe ₁ -S _{6A}	0.54
S ₁₆	-0.48	W ₂ -S ₁₉	0.97	S ₅	-0.63	Fe ₂ -S ₄	0.47
S ₁₇	-0.51	W ₂ -S ₁₃	0.59	S _{6A}	-0.63	Fe ₂ -S ₅	0.44
S ₁₈	-0.32	W ₂ -S ₁₄	0.74	S _{2A}	-0.65	Fe ₂ -S ₆	0.55
S ₁₉	-1.02	W ₂ -S ₁₇	0.58	S _{4A}	-0.63	Fe ₂ -S ₇	0.39
C ₁₅	-0.43	W ₂ -S ₁₈	0.53	S ₅	-0.14	Fe _{1A} -S ₇	0.39
C ₁₆	-1.01	S ₁₈ -C ₁₈	0.71	S _{5A}	-0.14	Fe _{1A} -S ₆	0.54
C ₁₇	-1.03	C ₁₈ -C ₁₇	1.06	S ₁	-0.43	Fe _{1A} -S _{2A}	0.44
C ₁₈	-0.76	C ₁₇ -S ₁₇	0.47	S ₃	-0.49	Fe _{1A} -S _{5A}	0.43

参 考 文 献

- [1] Shah, V.K. and Brill, W. J., *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* **74**, 3249(1977).
 [2] Hodgson, K.O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3398(1978).
 [3] Hodgson, K.O. et al., *J. Am. chem. Soc.*, **100**, 3814(1978).
 [4] Burgess B.K. et al., Current Prespectives in Nitrogen Fixation, (Eds) Gibson, A. H. and Newton, W.E., Australian Academy of Science, Canberra P.71(1981).
 [5] Kouigen, E. et al., *Angew. Chem, Internat. Edn*, **15**, 680(1976).
 [6] Muller, A., Schmidt, K.H., *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 115(1974).
 [7] 樊玉国、郭纯孝、张致贵、刘喜生, 中国科学, B 辑, **6**, 573(1987).

STUDY ON SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF A SERIES OF M-Fe-S CLUSTER COMPOUNDS CONTAINING CHELATE GROUP

Zhang Zhigui Sun Wentao Niu Shuyun Li Shuqin

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

Ye Ling Fan Yuquo Guo Chunxiao

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun)

In this paper, the synthesis, structure and properties of four type cluster compounds, (1) $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ (2) $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{W}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$, (3) $\{[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{FeS}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]\}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and (4) $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_2\text{Fe}_4\text{S}_9(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ are reported. The crystal structure of these cluster compounds had been determined by X-ray method. The data of diffractational intensities of single crystals were obtained on a four-circle auto-diffractometer with MoK_α radiation (Nicolet R₃ system) and the structure was worked out by the method of heavy atom using SHELXTL programme. The physical properties of these cluster compounds had been determined with IR, UV-Visible and Mossbauer spectra, simultaneously, the redox characteristics of these cluster compounds had been studied with cyclic voltammetric method and the problem of electronic structure of these cluster compounds was discussed in combination with quantum-chemical calculations.

keywords: cluster molybdenum tungsten iron sulphur