

混合金属配合物 $\text{MoS}_4\text{Cu}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4$ 的合成、晶体结构和成键特点

林 帆 林舜昌*

(中国科学院福州结构化学开放实验室, 福州 350002)

(福州大学化学系, 福州 350002)

混合金属配合物 $\text{MoS}_4\text{Cu}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4$ (NC_5H_5 =吡啶)的晶体属于三斜晶系 $P1$ 空间群, 晶胞参数: $a=9.465(5)$, $b=9.463(4)$, $c=14.053(3)\text{\AA}$, $\alpha=95.16(3)$, $\beta=84.89(3)$, $\gamma=95.91(4)^\circ$, $Z=2$, $V=1243(2)\text{\AA}^3$; $M_r=667.7$, $D_c=1.784\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, R 因子为 0.039, 加权 R_w 因子为 0.045. 该配合物簇脗具有 D_{2d} 对称性, $\text{Mo}-\text{Cu}$ 间距分别为 2.638 $\text{\AA}$, 2.663 $\text{\AA}$. 端配体吡啶与金属原子 Cu 间的 $d-\pi^*$ 反馈在一定程度上增强了 $\text{Mo}-\text{Cu}$ 间的相互作用.

关键词: $\text{Mo}-\text{Cu}$ 混合金属配合物 $d-\pi^*$ 反馈

硫代钼(钨)酸根离子 $\text{MS}_{4-n}\text{O}_n^{2-}$ ($M=\text{Mo}, \text{W}$, $n=2, 3, 4$) 可同 Cu , Ag 等许多过渡金属原子形成混合金属配合物⁽¹⁾. 它的一个重要特点是微合生成的结构单元 $\text{MS}_2\text{M}'$ 可以构筑出丰富多样的配合物簇脗. 它又可作为模拟物以研究某些含金属离子物质的生化行为. 例如, 对于 $\text{Cu}-\text{Mo}$ 含硫配合物的研究就有助于表征反刍动物体内 $\text{Cu}-\text{Mo}$ 对抗作用的生化机理⁽²⁾. 因此继续进行该系列配合物的研究, 探讨其配位特点、金属原子间的相互作用以及谱学行为是很有意义的.

本文报导了混合金属配合物 $\text{MoS}_4\text{Cu}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4$ 的合成、晶体结构和电子构型.

实验与处理

将 1m mol $\text{AgCu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4\text{Cl}_2$ ⁽²⁾ 溶于 40ml 吡啶, 加入 5ml 含 1m mol $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的 DMF 溶液. 混合溶液在惰性气氛 (Ar) 下静置两天, 烧杯壁上出现银镜, 同时析出深红棕色棱柱状晶体. 该晶体易潮解, 在空气中不稳定, 在有机溶剂 CHBr_3 , CH_2Cl_2 中易分解.

在 Perkin-Elmer 983G 型红外分光光度计上测到该晶体的 IR 谱 (KBr). $\text{Mo}-\text{S}$ 的特征吸收峰为: $\nu(\text{m})=475\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{s})=456\text{cm}^{-1}$, 分别属于有 D_{2d} 对称性的分子碎片 MoS_4 的 b , e 不可约表示; 配位吡啶的特征峰为: 吡啶环平面上总的对称伸缩 $\nu=1069, 1036, 1007\text{cm}^{-1}$, 吡啶环变形 $\nu=599\text{cm}^{-1}$.

选取合适的晶体包胶后在 CAD4 四圆衍射仪上录谱. 采用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.7107\text{\AA}$), ω -2 θ 扫描方式, 在 $1^\circ < \theta < 24^\circ$ 范围内收集到 $I > 3\sigma(I)$ 的独立衍射点 3266 个. 结构计算在 PDP11/34 计算机上用 SDP 程序进行. 衍射强度经 LP 和 PSI 经验吸收校正. 非氢原子坐标从直接法和傅立叶合成获得, 以全矩阵最小二乘法修正坐标和各向异性温

本文于1989年3月25日收到.

国家自然科学基金会资助课题.

* 通讯联系人.

度因子。H 原子坐标先用 HYDRO 程序加入, 采用键长 $H-C=1.00$ Å, 键角 $H-C-C=120^\circ$, 然后参加整个分子的全矩阵最小二乘法修正。氢原子的各向同性温度因子取定值 4.0。晶体学参数为: $Mr=667.7$, 三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=9.465(5)$, $b=9.463(4)$, $c=14.053(3)$ Å, $\alpha=95.6(3)$, $\beta=84.89(3)$, $\gamma=95.91(4)^\circ$, $Z=2$, $V=1243(2)$ Å³; $D_c=1.784$ g·cm⁻³, R 因子为 0.039, 加权的 R_w 因子为 0.045。

EHMO 计算采用 R.Hoffmann 方法在 PDP11/34 计算机上完成。使用加权的 H_{ij} , Huckel 常数 $K=1.75$, 计算不迭代收敛, Mo、Cu 的 d 轨道取双 ζ 函数。分子中 σ 配位的吡啶基以假想的 N 原子代替, 假想的 N 原子在计算中的轨道函数取氮原子的 $2s$ 轨函, ζ 指数和轨道能级 H_{ii} 取氮原子的 $2p$ 轨道值。簇群对称性取 D_{2d} , 量化计算模型见图 1。

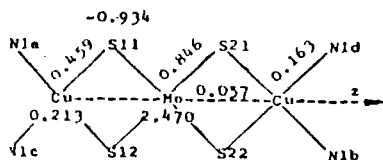


图1 Mulliken 键级

Fig.1 Mulliken bond order

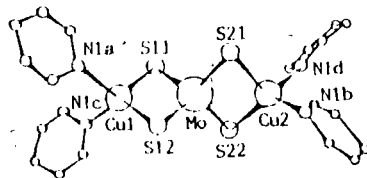


图2 标题配合物构型

Fig.2 Configuration of the title complex

结果与讨论

标题配合物的原子坐标, 等效温度因子列于表 1 中, 分子中重要的键长、键角见表 2, 分子构型见图 2。

$MoS_4Cu_2(NC_3H_3)_4$ 分子为三核直链状配合物, MoS_4 四面体基本不畸变, N_2CuS_2 是畸变四面体。两个 MoS_2Cu 结构单元形成两个平面, 面间角为 89.9° 。分子簇群具有良好的 D_{2d} 对称性。四个配位的吡啶都保持良好的平面性。分子中 $Mo-Cu$ 间距分别为 2.638 Å, 2.663 Å, 与 Cu 的四面体共价半径 1.35 Å 和 Mo 的金属单键半径 1.296 Å 之和 2.65 Å 相近, 表明两金属原子间存在弱的 $Mo-Cu$ 相互作用, EHMO 计算得到的 $Mo-Cu$ 间 Mulliken 键级为 0.057 也说明了这一点。

标题分子的 $Mo-Cu$ 间距要比 NH_4CuMoS_4 、 $(PPh_3)_3MoS_4Cu_2 \cdot 0.8CH_2Cl_2^{(1)}$ 短 0.05 Å 左右(见表 3)。当端基是具有 π^* 空轨道的配体(CN^- , SPh^- , $SC(NH_2)_2$ 等)时, 结构单元 MoS_2Cu 中的 $Mo-Cu$ 间距也比上述二分子短 0.05–0.07 Å。借助由分子模型 $N_2CuS_2MoS_2CuN_2$ 计算得到的电子构型可以解释该现象。从表 4 可见, 按能级顺序, $d(Mo)-p(S)-d(S)$ 轨道中能级最高的 $6e$ 轨道存在 $d-d$ 反键作用(π^*), 其次为存在 $d-d$ 弱成键作用的 $7b_2(\delta)$ 和含 $d-d$ 非键作用的 $5a_1(n)$ 轨道, 接着是两个具有 $d-d$ 反键作用的 $6b_2$ 、 $2b_1(\delta^*)$ 轨道。这些分子轨道的能级相近, $6e$ 与 $2b_1$ 间的能级差仅 0.77(eV), 其余的含 $d-d$ 成键作用的分子轨道, 其能级均比 $6e$ 轨道低 1.67(eV) 以上。因此, 当端基是具有 π^* 共轭轨道的基团时, 它们与金属原子间的 $d-\pi^*$ 反馈将主要转移有 $d-d$ 反键作用的分子轨道上的电子, 增强了

Mo-Cu 相互作用, 使间距缩短。这些配合物中存在 $d-\pi$ 反馈作用可以从它们的配位原子 L 与 Cu 原子的间距 $M'-L$ 要比该配位原子与 Cu 原子的单键共价半径和 $D_{M'-L}$ 短约 0.2 Å 得到佐证(表 3)。该系列 Mo-Ag、W-Cu 配合物也有相似的 M-M' 间距变化现象, 因而, 上述成键特点是这一系列含硫混合金属配合物所共有的。

表 1 原子坐标

Table 1 Coordinates of Atoms

atom	x	y	z	B_{eq}
Mo	0.13455(5)	-0.36550(5)	0.24999(4)	2.461(9)
Cu(1)	-0.07363(8)	-0.57357(8)	0.25005(6)	3.22(2)
Cu(2)	0.34446(8)	-0.15533(8)	0.25005(6)	3.61(2)
S(11)	0.1271(2)	-0.5622(2)	0.1521(1)	3.44(3)
S(12)	-0.0625(2)	-0.3730(2)	0.3477(1)	3.38(3)
S(21)	0.3238(2)	-0.3508(2)	0.3333(1)	3.34(3)
S(22)	0.1492(2)	-0.1764(2)	0.1667(1)	3.38(3)
N(1a)	-0.1107(5)	-0.7536(5)	0.3252(3)	2.9(1)
N(1b)	0.3605(5)	0.0421(5)	0.3307(4)	3.4(1)
N(1c)	-0.2530(5)	-0.6111(5)	0.1743(4)	2.9(1)
N(1d)	0.5418(5)	-0.1390(5)	0.1693(4)	3.2(1)
C(2a)	-0.1174(7)	-0.8821(6)	0.2778(4)	3.3(1)
C(3a)	-0.1339(7)	-1.0062(6)	0.3218(5)	3.8(1)
C(4a)	-0.1454(7)	-0.9991(7)	0.4207(5)	3.8(1)
C(5a)	-0.1395(7)	-0.8701(7)	0.4708(5)	3.8(1)
C(6a)	-0.1232(6)	-0.7492(6)	0.4216(5)	3.4(1)
atom	x	y	z	B_{eq}
C(4c)	-0.4996(6)	-0.6454(7)	0.0802(5)	3.8(1)
C(5c)	-0.3701(7)	-0.6397(7)	0.0297(5)	4.1(2)
C(6c)	-0.2448(6)	-0.6227(7)	0.0786(5)	3.4(1)
C(2d)	0.5788(7)	-0.0352(7)	0.1114(5)	4.2(2)
C(3d)	0.7006(8)	-0.0246(8)	0.0539(5)	4.8(2)
C(4d)	0.7928(7)	-0.1286(8)	0.0525(6)	4.9(2)
C(5d)	0.7600(7)	-0.2362(7)	0.1103(6)	4.4(2)
C(6d)	0.6329(7)	-0.2382(7)	0.1681(5)	4.0(2)
C(2b)	0.2609(7)	0.1342(7)	0.3333(5)	3.8(1)
C(3b)	0.2650(7)	0.2584(7)	0.3890(6)	4.6(2)
C(4b)	0.3719(8)	0.2926(7)	0.4479(6)	4.9(2)
C(5b)	0.4764(7)	0.2013(8)	0.4468(5)	4.5(2)
C(6b)	0.4660(7)	0.0776(7)	0.3872(5)	4.0(2)
C(2c)	-0.3816(7)	-0.6178(7)	0.2226(4)	3.4(1)
C(3c)	-0.5062(6)	-0.6334(7)	0.1773(5)	3.5(1)

表 2 一些键长(Å)和键角(°)

Table 2 Selected Bond Length(Å) and Bond Angle(°)

Mo-Cu(1)	2.638(1)	Cu(1)-Mo-Cu(2)	179.94(3)	S(11)-Mo-S(12)	108.35(6)
Mo-S(12)	2.214(2)	S(11)-Mo-S(21)	109.89(6)	S(11)-Mo-S(22)	110.06(7)
Cu(1)-S(11)	2.244(2)	S(12)-Mo-S(21)	110.17(7)	S(12)-Mo-S(22)	109.87(6)
Cu(1)-N(1c)	2.067(5)	S(21)-Mo-S(22)	108.50(6)	S(11)-Cu(1)-S(12)	106.38(6)
Cu(2)-N(1b)	2.095(5)	S(11)-Cu(1)-N(1a)	115.05(15)	S(11)-Cu(1)-N(1c)	111.73(15)
Mo-Cu(2)	2.663(1)	S(12)-Cu(1)-N(1a)	112.04(15)	S(12)-Cu(1)-N(1c)	115.20(15)
Mo-S(21)	2.212(2)	N(1a)-Cu(1)-N(1c)	95.59(18)	S(21)-Cu(2)-S(22)	105.25(6)
Cu(1)-S(12)	2.239(2)	S(21)-Cu(2)-N(1b)	116.41(16)	S(21)-Cu(2)-N(1d)	109.87(15)
Cu(2)-S(21)	2.259(2)	S(22)-Cu(2)-N(1b)	109.86(15)	S(22)-Cu(2)-N(1d)	116.34(15)
Cu(2)-N(1d)	2.097(5)	N(1b)-Cu(2)-N(1d)	99.54(19)	Mo-S(11)-Cu(1)	72.61(6)
Mo-S(11)	2.212(2)	Mo-S(12)-Cu(1)	72.66(6)	Mo-S(21)-Cu(2)	73.10(5)
Mo-S(22)	2.210(2)	Mo-S(22)-Cu(2)	73.15(6)		
Cu(1)-N(1a)	2.068(5)				
Cu(2)-S(22)	2.257(2)				

以吡啶为端基的标题配合物和 $\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{Cl}(\text{NC}_5\text{H}_3)_6$ 的 $M'-L$ 间距不比 $D_{M'-L}$ 短, 两者的 Cu-N 平均键长分别为 2.082 Å 和 2.070 Å, 略大于 $D_{\text{Cu-N}}$ (2.05 Å), 也大于吡啶环与 Cu(I)

四面体配位时 Cu-N 常见的键长 1.97~2.02 Å^[6]。这是由于 HOMO(7e)以及能级与之相近的 7b₂, 5a₁ 分子轨道都具有 Cu-N 反键作用, 从而削弱了 Cu-N 键。Cu-N 键较弱可能是标题配合物易潮解、在空气和有机溶剂 CHBr₃, CH₂Cl₂ 中不稳定的因素。

表 3. d-π* 反馈效应

Table 3 Effect of d-π* Back Bonding

complexes	M-M'(Å)	M'-L(Å)	D _{M'-L} (Å)	ref.
NH ₄ CuMoS ₄	2.70			[1]
(PPh ₃) ₄ MoS ₄ Cu ₂ · 0.8CH ₂ Cl ₂	2.709			[1]
(PPh ₃) ₂ NCCuMoS ₄	2.627	1.892	2.12	[1]
(NPr ₄) ₂ (PhS) ₂ CuMoS ₄	2.636	2.188	2.39	[4]
(NPr ₄) ₂ (PhS) ₂ Cu ₂ MoS ₄	2.632	2.171	2.39	[4]
Py ₂ CuS ₂ MoS ₂ CuPy ₂	2.651	2.082	2.05	this paper
(C ₆ H ₅) ₄ NO ₂ MoS ₂ Cu(SC(NH ₂) ₂)	2.647	2.191	2.39	[5]
NH ₄ CuWS ₄	2.72			[1]
(PPh ₃) ₃ Cu ₂ WS ₄ · 0.8CH ₂ Cl ₂	2.740			[1]
WS ₄ Cu ₂ Py ₄ Cl ₂	2.673	2.070	2.05	[3]
(PPh ₃) ₃ Ag ₂ MoS ₄ · 0.8CH ₂ Cl ₂	2.945			[1]
(PPh ₃) ₄ Ag ₂ (MoS ₄) ₂	2.975			[1]
(PPh ₃) ₂ CNAgMoS ₄	2.868	2.082	2.29	[1]

表 4 填电子的 d(Mo)-p(S)-d(Cu)分子轨道的组成和成键

Table 4 Composition and Bonding of Filled d(Mo)-p(S)-d(Cu) Molecular Orbitals

orbital order	orbital	energy (eV)	composition(%) of the orbital				main bonding characteristic
			Mo	Cu	S	N	
29,30	7e	-12.673	0.00	0.307	0.264	0.326	σ*(Cu-N), σ*(Cu-S)
27,28	6e	-12.803	0.035	0.395	0.298	0.086	σ*(Cu-S), π*(Mo-Cu)
25	7b ₂	-13.033	0.057	0.320	0.176	0.336	δ(Mo-Cu), σ*(Cu-N)
27	5a ₁	-13.090	0.050	0.174	0.120	0.377	π(Mo-Cu), σ*(Cu-N)
23	6b ₂	-13.456	0.046	0.318	0.498	0.064	δ*(Mo-Cu)
19	2b ₁	-13.707	0.079	0.528	0.302	0.000	δ*(Mo-Cu)
13	1b ₁	-14.477	0.056	0.434	0.384	0.000	δ(Mo-Cu)
8,9	2e	-14.676	0.014	0.519	0.217	0.029	π(Mo-Cu)
2	2a ₁	-15.230	0.055	0.164	0.330	0.059	σ(Mo-Cu)

致谢: 中国科学院福建物质结构研究所吴键金同志帮助晶体录谱, 特此致谢。

参 考 文 献

- (1) Müller, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20, 934 (1981) and references therein.
- (2) 林堃昌、林帆, 结构化学, 5(3), 151 (1986).
- (3) 周公度等, 结构化学, 3(1), 41 (1984).
- (4) Acott, S. R., Garner, C. D. et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 713(1983) and references therein.
- (5) 林堃昌、郑子山, 结构化学, 8(1), 50 (1989).
- (6) Levin, A. H. et al., *J. Chem. Soc., Comm.*, 661 (1972).

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND
BONDING CHARACTERISTICS OF MIXED
METAL COMPLEX $\text{MoS}_4\text{Cu}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4$

Lin Fan Lin Chichang

(Fuzhou Laboratory on Structural Chemistry, Academia Sinica, Fuzhou 350002)

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

The mixed metal complex $\text{MoS}_4\text{Cu}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_4$ (NC_5H_5 = pyridine) is crystalized in the triclinic space group $P\bar{1}$. There are two molecules per unit cell with the crystal parameters: $a = 9.465(5)$, $b = 9.463(4)$, $c = 14.053(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.16(3)$, $\beta = 84.89(3)$, $\gamma = 95.91(4)^\circ$, $V = 1243(2) \text{ \AA}^3$, $M_r = 667.7$, $D_c = 1.784 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, the final $R = 0.039$ and $R_w = 0.045$. The linear chain trinuclear skeleton of the MoS_4Cu_2 moiety has quite good D_{2d} symmetry, in which the two Mo—Cu distances are 2.638, 2.663 $\text{ \AA}$ respectively. The $d-\pi^*$ back bonding (by EHMO method) between the terminal ligands pyridine and the metal atoms Cu makes the Mo—Cu interaction stronger to a certain extent.

Keywords: Mo—Cu mixed metal complex $d-\pi^*$ back bonding