

含羧基的三核钨原子簇化合物的研究

I. $(\text{Me}_4\text{N})[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-HCOO})_3\text{Cl}_3]$

的合成和分子结构

刘世雄 张 斌 黄金陵 黄建全

(福州大学结构化学研究室, 福州 350002)

用两种方法合成了标题化合物。晶体属正交晶系, 空间群为 $Pnma$, $a=12.043(1)$, $b=11.521(1)$, $c=14.137(2)\text{\AA}$, $V=1961.6\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=3.35\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $M=989.47$, $F(000)=1776$, $\mu=194.06\text{cm}^{-1}$ 。最终的 R 因子为 0.064。簇阴离子的簇核为 W_3OCl_3 , 这是一个缺顶点的类立方烷构型。

关键词: 含羧基的三核钨簇合物 合成 晶体结构

钨的原子簇化学是近十多年来化学学科比较活跃的一个领域。人们已对含氧帽的三核钨簇合物作了不少研究^[1-7]。在这些工作中化合物大多数是通过钨的羰基物与羧酸反应, 另外有一些是让 Na_2WO_4 在 Zn 存在下与羧酸反应, 或 K_2WCl_6 与羧酸的反应制得的。本文报道了合成单氧帽三核钨簇合物的一些新方法, 并首次合成了一些含单氧帽的三核钨的簇合物, 其簇核是文献尚未见报道的 $\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3$ 。作为系列研究之一, 本文报道了 $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-HCOO})_3\text{Cl}_3]$ 的合成和晶体结构。

实 验

一 合成

合成方法一: 称取 $0.5\text{g K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ ^[8] 与 8.0ml HCOOH 加热回流一小时。在此期间, 固相的 $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ 由黄绿色变为褐色, 液相由无色变为深色, 并伴随有大量白色酸性气体逸出。稍冷后, 先后加入 5.0ml 无水乙醇和 $0.4\text{g}(\text{Me}_4\text{N})\text{I}$, 再加热使 $(\text{Me}_4\text{N})\text{I}$ 溶解, 这时固相和液相都变为黑色。冷却, 过滤以除去黑色粉末。黑色滤液放置一个月后, 逐渐析出柱状和块状黑色标题化合物晶体。

合成方法二: 仿照合成具有氧帽的三核钨羧酸簇合物的方法^[9]。将 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于已被 HCl 气体饱和的盐酸溶液, 并以它为阴极液, 以 $9\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 盐酸为阳极液, 石墨为阳极, 汞为阴极, 在 8V 电压和 6A 电流条件下进行电解, 直至体系由无色变为兰色, 再由兰色变为红棕色为止。取出阴极液, 减压蒸干得黑色固体。称取 1.00g 上述固体, 0.47g MoCl_5 和 $0.37\text{g}(\text{Me}_4\text{N})\text{Cl}$ 并混合均匀, 然后加入 25ml 甲酸。溶液呈墨绿色。十天后逐渐析出黑色柱状标题化合物晶体。原子吸收光谱也证实此晶体所含的金属元素仅为钨。在合成过程中, 加入

本文于1990年5月10日收到。

国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助项目。

MoCl_5 本意是试图合成含 Mo、W 的异核原子簇, 但结果 Mo 并没有参与成簇, 所得到的是三核钨簇合物。可是实践表明, MoCl_5 的加入有利于三核钨的获得。究竟 MoCl_5 在反应中起什么作用, 尚没有弄清楚。

这两种方法合成的簇合物晶体在空气中都很不稳定, 五天后即行分解。

用 KBr 压片法 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计上进行簇合物 $(\text{Me}_4\text{N})[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-HCOO})_3\text{Cl}_3]$ 的测定。两种合成方法得到的晶体的 IR 谱表明, 它们属于同一种物质。在红外光谱中存在着 $\text{W}-(\mu_3\text{-O})$ 的特征吸收峰 $558, 562$ 和 712cm^{-1} , $\text{W}-\text{Cl}_\text{b}$ 和 $\text{W}-\text{Cl}_\text{l}$ 的特征吸收峰 296cm^{-1} 和 343cm^{-1} 。由此可以推断这是同一个原子簇化合物。

二、衍射实验

选取大小为 $0.23 \times 0.34 \times 0.41\text{mm}$ 的黑色柱状单晶在 Rigaku-AFC5R 四圆衍射仪上进行衍射实验。晶体属正交晶系, $a=12.043(1)$, $b=11.521(1)$, $c=14.137(2)\text{\AA}$, $V=1961.6\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=2.306\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=1776$, $\mu=194.01\text{cm}^{-1}$ 。利用 $\text{MoK}\alpha$ 射线及 W-2 θ 扫描方式, 在 $\theta < 27.5^\circ$ 范围内收集到 2594 个独立衍射点。衍射强度经 LP 因子和经验吸收校正。衍射总的系统消光表明晶体可能的空间群为 $Pnm2_1$ 和 $Pnma$ 。衍射强度统计分布和 Patterson 函数分析都表明晶体具有心对称性, 因而空间群很可能为 $Pnma$ 。这也为进一步的晶体结构分析所证实。1266 个 $I > 3\sigma(I)$ 的衍射点被采用进行结构计算。晶体结构用重原子法解出, 在 Micro VAX II 计算机上采用 TEXSAN 计算系统完成结构计算。对 16 个非氢原子的坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘修正。最终的偏离因子和权重偏离因子为 $R=0.064$, $R_w=0.080$, $\omega=1/\sigma^2(F_o)$ 。

结果与讨论

分子中独立的原子坐标和等效温度因子列于表 1。簇合物分子由阳离子 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 和簇阴离子 $[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-HCOO})_3\text{Cl}_3]^-$ 组成。簇阴离子的构型如图 1 所示。分子在晶胞中沿 a 轴的堆积见图 2。主要的键长和键角值分别列于表 2 和表 3。

表 1 原子参数

Table 1 Atomic Coordinates and Thermal Parameters

atom	x	y	z	B_{eq}
W(1)	0.45401(8)	0.3596(1)	0.27267(9)	2.76(5)
W(2)	0.4619(1)	0.2500(0)	0.1161(1)	2.71(7)
Cl(1)	0.3214(7)	0.3934(7)	0.1502(7)	4.9(4)
Cl(2)	0.394(1)	0.2500(0)	-0.042(1)	5.8(7)
Cl(3)	0.328(2)	0.2500(0)	0.346(2)	11(1)
Cl(4)	0.3750(7)	0.5241(8)	0.3531(7)	5.0(4)
O	0.572(2)	0.2500(0)	0.219(2)	3(1)
O(1)	0.561(1)	0.477(2)	0.209(2)	3(1)
O(2)	0.570(1)	0.380(2)	0.070(1)	4(1)
O(3)	0.559(1)	0.346(2)	0.391(2)	5(1)
C(1)	0.594(2)	0.466(3)	0.125(2)	3(1)
C(2)	0.593(3)	0.2500(0)	0.426(3)	3(2)
N	0.193(3)	0.7500(0)	0.131(3)	4(2)
C(11)	0.167(4)	0.640(3)	0.074(4)	9(3)
C(12)	0.314(6)	0.7500(0)	0.14(1)	16(8)
C(13)	0.15 (1)	0.7500(0)	0.227(4)	17(8)

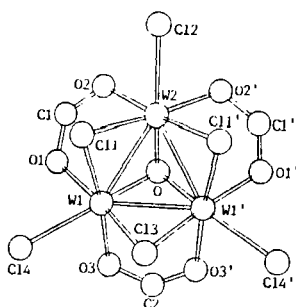


图1 簇阴离子 $[W_3(\mu_3-O)(\mu-Cl)_3(\mu-HCOO)_3Cl_3]^-$ 的构型

Fig.1 Configuration of $(W_3(\mu_3-O)(\mu-Cl)_3(O_2CH)_3Cl_3)$ anion

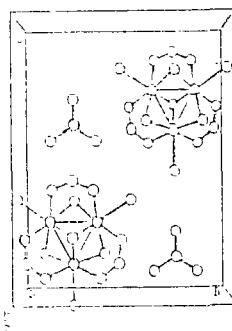


图2 单胞中沿 a 轴的标题化合物分子堆积图

Fig.2 Packing of the title compound molecule in a unit cell along a axis

阳离子和簇阴离子都具有结晶学的镜面对称性。在簇阴离子中, W(2), O, Cl(2), Cl(3)和 C(2)位于镜面上。其他原子对称地位于镜面两侧, 这些原子中的一半是结晶学非独立的, 并在图、表中以“'”加以标记。

表2 主要键长值(Å)

Table 2 Selected Bond Lengths (Å)

W(1)–W(2)	2.550(2)	W(1)–W(1')	2.525(2)	W(1)–O	2.05(2)
W(2)–O	1.97(3)	W(2)–Cl(1)	2.413(8)	W(1)–Cl(1)	2.387(9)
W(1)–Cl(3)	2.24(2)	W(1)–Cl(4)	2.406(8)	W(2)–Cl(2)	2.38(1)
W(1)–O(1)	2.07(2)	W(2)–O(2)	2.08(2)	W(1)–O(3)	2.11(2)
W(2)–O(2')	2.08(2)	W(2)–C(1')	2.413(8)		

表3 主要键角值(°)

Table 3 Selected Bond Angle(°)

W(1')–W(1)–W(2)	60.32(3)	W(1)–W(2)–W(1')	59.35(7)
W(1)–O–W(2)	78.7(8)	W(1')–O–W(1)	76.0(9)
W(1)–Cl(3)–W(1')	68.8(7)	W(1)–Cl(1)–W(2)	64.2(2)
W(1)–W(2)–O	52.1(6)	W(1')–W(1)–O	52.0(4)
W(2)–W(1)–O	49.2(7)	Cl(4)–W(1)–O	159.3(6)
Cl(1)–W(1)–Cl(3)	88.6(6)	O(1)–W(1)–O(3)	90.9(8)
Cl(1)–W(1)–O(3)	172.3(6)	Cl(3)–W(1)–O(1)	173.7(6)
Cl(2)–W(2)–O	157.7(8)	Cl(1')–W(2)–O(2)	171.9(6)
Cl(1)–W(2)–O(2')	171.9(6)	O(2)–C(1)–O(1)	124(3)
O(3)–C(2)–O(3')	120(4)	Cl(1)–W(1)–O(1)	89.9(6)
Cl(3)–W(1)–O(3)	89.8(8)	Cl(1)–W(1)–O	107.2(7)
Cl(3)–W(1)–O	107.4(6)	Cl(4)–W(1)–O(1)	86.4(6)
Cl(4)–W(1)–O(3)	85.3(6)	Cl(4)–W(1)–Cl(1)	87.1(3)
Cl(4)–W(1)–Cl(3)	87.4(4)	O(1)–W(1)–O	78.9(7)
O(3)–W(1)–O	80(1)	Cl(2)–W(2)–O(2)	85.5(6)
Cl(2)–W(2)–Cl(1)	86.9(4)	Cl(1)–W(2)–O	109.0(6)
O(2)–W(2)–O	79.0(7)	Cl(1)–W(2)–O(2)	90.5(6)

簇阴离子中的三个钨原子成等腰三角形排布, W–W 键长为 2.550(2)、2.550(2)和 2.525(2)

Å, W-W 键长的平均值为 2.542 Å。可以看出, 在钨-钨原子间存在着比较强的金属-金属键。三个钨原子整体呈正 10 价, 每个钨原子的平均表观氧化态似为 $+3\frac{1}{3}$, 但实际上, 由于 W_3 是等腰三角形, 即三个 W 原子并非完全等同, 因而把它看成混合价化合物也未尝不可。帽氧原子位于 W_3 三角形的上方, 但靠近 W_3 等腰三角形顶点(W(2)原子)。μ₃-O 与三个钨原子之间的 W-O 键键长为 2.05(2)、2.05(2)和 1.97(3) Å。每两个 W 原子之间有一个桥氧原子 μ-Cl 和一个桥联甲酸基团 μ-HCOO。三个钨和三个桥氧原子之间的 W-Cl₆ 键键长相差较大, 它们分别为 2.387(9)、2.24(3)和 2.413(8) Å。每个钨原子还与一个端基氧原子 (Cl₁) 相连。这样, 每个钨原子由周围的六个配位原子形成畸变八面体构型, 整个簇阴离子具有 M₁ 构型。簇阴离子的对称性为 C_v, 偏离 C_{3v} 较大。

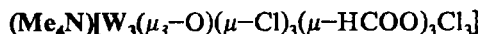
标题化合物晶体与 (Me₄N)[Mo₃(μ₃-O)(μ-Cl)₃(μ-HCOO)₃Cl₃] 晶体^[10] 属异质同晶。然而, 这两个化合物在结构上有一定差异, 即在 (Me₄N)[Mo₃(μ₃-O)(μ-Cl)₃(μ-HCOO)₃Cl₃] 中, 三个 Mo 原子近似等边三角形排布, 同时三个 Mo 原子与三个桥氧原子之间的键长也基本相等。因此整个簇阴离子的对称性可视为 C_{3v}, 而如上所述标题化合物却是 C_v 对称性。

参 考 文 献

- (1) Bino, A., Cotton, F.A., Dori, Z., Koch, S., Kuppers, H., Millar, M., Sekutowski, J.C., *Inorg. Chem.*, **17**, 3245(1978).
- (2) Bino, A., Cotton, F.A., Dori, Z., Kolthammer, B.W.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5779(1981).
- (3) Ardon, M., Bino, A., Cotton, F.A., Dori, Z., Kaftory, M., Reisner, G., *Inorg. Chem.*, **21**, 1912(1982).
- (4) Cotton, F.A., Dori, Z., Kapon, M., Marler, D.O., Reisner, G.M., Schwotzer, W., Shaia, M., *Inorg. Chem.*, **24**, 4381(1985).
- (5) Bino, A., Gibson, D., *Inorg. Chim. Acta*, **104**, 155(1985).
- (6) Wang, B., Sasaki, Y., Nagasawa, A., Ito, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6059(1986).
- (7) Segawa, M., Sasaki, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5565(1985).
- (8) 顾翼东、金松林、孙晓伟, 无机化学, **1**, 161 (1985).
- (9) 黄建全、黄金陵、商茂虞、林贤悌、庄鸿辉、吴鼎铭, 无机化学, **2**(2), 27(1986).
- (10) 林贤悌、黄金陵、黄建全, 化学学报, **43**, 718(1985).

RESEARCH ON CARBOXYLIC TRITUNGSTEN CLUSTER COMPOUNDS

I. SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURE OF



Liu Shixiong Zhang Bin Huang Jinling Huang Jianquan

(*Institute of Structural Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

The title compound was prepared by two methods. The crystal belongs to space group Pnma with $a=12.043(1)$, $b=11.521(1)$, $c=14.137(2)\text{\AA}$, $V=1961.6\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=3.35\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $M=989.47$, $F(000)=1776$, $\mu=194.06\text{cm}^{-1}$. The structure was refined to a final $R=0.064$ for 1266 observed reflections. The cluster anion has a W_3OCl_3 core, which shows an apexdeficient quasicubane configuration. The IR absorption bands in the cluster were assigned.

Keywords: carboxylic tritungsten cluster compound synthesis crystal structure