

四核钼簇合物的配体取代反应及 产物 $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-OAc})_2(\text{dtp})_4$ 的晶体结构

林玉辉 吴鼎铭* 黄建全 黄金陵

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州结构化学开放研究实验室, 福州 350002)

标题化合物(I)经由 $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_4$ (II) [$\text{dtp}=\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$] 和 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 反应而得。(I)晶体属单斜晶系, 空间群 $P2/c$, $a=13.176(4)$, $b=11.699(3)$, $c=18.526(4)\text{\AA}$, $\beta=116.11(3)^\circ$, $V=2564(3)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.776\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。晶体结构由直接法解出, 最终偏离因子 $R=0.085$ 。本文结果表明, 可由已知的四核钼簇合物经过配体置换反应, 合成得到其簇核中心 $[\text{Mo}_4\text{S}_4]$ 保持不变并具有 -OAc 作为桥式配体和 -dtp 作为端基配体的混合配体类立方烷 $[\text{Mo}_4\text{S}_4]$ 簇合物。

关键词: 四核钼簇合物 配体取代反应 晶体结构

引言

在 Mo 原子簇的研究中, 簇合物的合成通常采用单核钼或低核数钼化合物在配体存在下直接形成高核数簇的方法, 即所谓自组法。这种方法的局限性在于一般难于合成在同一个分子中有两类双齿配体的簇合物。近年来, 我们在致力于研究从低核钼到高核钼成簇规律的同时, 正努力探索从一个已知簇合物合成另一个新簇合物的方法。后一种方法的实现必需以对簇合物反应性能的系统研究为基础。本文报道的通过 $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_4$ (II) 和 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 的反应, 合成得到 $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-OAc})_2(\text{dtp})_4$ (I) [$\text{dtp}=\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$] 的研究结果, 就是属于这类研究范畴。我们认为, 加强对这类反应的研究, 既能深入了解簇合物的化学性质, 又可以拓展簇合物的合成路线。

实验和计算

一. 簇合物(I)的合成: 称取簇合物(II) ⁽¹⁾ 100mg, 加入过量的 $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40mg)及 15ml 的无水乙醇, 加热回流约 10 分钟, 冷却后放置, 让溶剂自然缓慢地蒸发。几天后, 从母液中析出带有金属光泽的黑色多面体晶体。该晶体经结构分析表明是 $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-OAc})_2(\text{dtp})_4$ (I)。其红外谱图在 1510cm^{-1} 左右处出现了簇合物(II)所没有的配位在 Mo 原子上的 CH_3COO^- 基中 >C=O 的特征振动吸收峰。

二. X 射线衍射强度数据的收集和结构分析计算: 取大小约为 $0.35\times 0.20\times 0.15(\text{mm}^3)$ 的单晶, 于室温下在 CAD-4 四圆衍射仪上采用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线进行衍射实验。所得晶胞参数及其他有关数据如下: $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{O}_{12}\text{Mo}_4\text{S}_{12}\text{P}_4$, 分子量 $M=1371.01$, 单斜晶系,

本文于1991年4月10日收到。

* 通讯联系人。

国家自然科学基金和福州结构化学开放研究实验室基金资助项目。

$a = 13.176(4)$, $b = 11.699(3)$, $c = 18.526(4) \text{ \AA}$, $\beta = 116.11(2)^\circ$, $V = 2564(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.776 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。仅在 HOL 型衍射点中, 凡 $L = 2n + 1$ 的衍射点消光。经计算, 用 $P2/c$ 空间群可获结构分析满意结果。采用 ω - 2θ 扫描方式, 在 $1 < \theta < 23^\circ$ 范围内收集到 3728 个独立衍射强度数据。其中 $I > 3\sigma(I)$ 的 2097 个用于结构精修, 约占总点数 56.3%。晶体结构由 Patterson 方法结合直接法 (MULTAN-82) 解出, 并经全矩阵最小二乘法修正。精修过程中, 全部 Mo、S、P 及 O 原子 (共 16 个) 均采用各向异性温度因子, 而 10 个独立 C 原子中只有一个采用各向异性温度因子, 其余均采用各向同性温度因子, 修正参数共 190 个。最终偏离因子 $R = 0.0805$ 。最后差电子密度图没有值得注意的峰出现。

结果与讨论

一. 结构描述: 图 1 为簇合物(I)的分子构型。表 1 列出了所得非氢原子坐标和等效各向同性温度因子及其标准偏差。主要键长和键角值及其标准偏差分别列于表 2 和表 3。

表 1 原子座标参数、等效温度因子及其标准偏差

Table 1 Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ($\text{\AA}^2$)
Mo(1)	0.5578(1)	0.7771(2)	0.33243(8)	4.53(4)
Mo(2)	0.5900(1)	0.6076(2)	0.23179(9)	4.85(4)
S(1)	0.5982(5)	0.5832(6)	0.3609(3)	7.3(2)
S(2)	0.6369(4)	0.8018(5)	0.2418(3)	6.4(2)
S(3)	0.5653(4)	0.9890(5)	0.3578(3)	6.0(2)
S(4)	0.7563(4)	0.9019(6)	0.4448(3)	6.4(2)
S(5)	0.6095(5)	0.3959(6)	0.2206(3)	7.2(2)
S(6)	0.8033(4)	0.5804(6)	0.2987(3)	7.3(2)
P(1)	0.7228(5)	0.9661(6)	0.4418(3)	6.5(2)
P(2)	0.7760(5)	0.4177(6)	0.2749(3)	7.6(2)
O(1)	0.6114(9)	0.619(1)	0.1237(7)	6.2(4)
O(2)	0.4876(9)	0.764(1)	0.0686(6)	5.4(4)
O(3)	0.7425(12)	1.017(2)	0.5255(7)	9.4(5)
O(4)	0.8121(12)	1.047(2)	0.4306(7)	9.7(5)
O(5)	0.8383(12)	0.339(2)	0.3524(8)	10.6(5)
O(6)	0.8359(12)	0.367(2)	0.2240(8)	10.9(5)
C(1)	0.560(1)	0.688(2)	0.068(1)	6.1(6)
C(2)	0.580(2)	0.691(2)	-0.009(1)	6.5(6) *
C(3)	0.668(2)	0.982(2)	0.565(1)	8.1(7) *
C(4)	0.743(2)	0.940(3)	0.644(2)	10.6(8) *
C(5)	0.827(2)	1.025(2)	0.356(1)	9.5(8) *
C(6)	0.943(2)	1.0554(3)	0.379(2)	12.2(10) *
C(7)	0.808(2)	0.353(2)	0.419(1)	9.8(8) *
C(8)	0.919(2)	0.327(3)	0.490(2)	12.5(10) *
C(9)	0.792(2)	0.395(3)	0.130(2)	12.4(10) *
C(10)	0.884(3)	0.399(3)	0.126(2)	12.4(12) *

1. Starred atoms were refined isotropically.

2. Anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent thermal parameter defined as: $(4/3) * [a^2 * B(1,1) + b^2 * B(2,2) + c^2 * B(3,3) + ab(\cos \gamma) * B(1,2) + ac(\cos \beta) * B(1,3) + bc(\cos \alpha) * B(2,3)]$.

由图 1 可以看出, 其中簇芯(cluster core)具有类立方烷构型。此“ Mo_4S_4 ”簇芯中 4 个 Mo 原子间均成键, 且构成畸变四面体。每个 Mo 原子由 3 个(μ_3 -S)原子、2 个来自端基-dtp 的 S 原子以及 1 个来自桥联-OAc 中的 O 原子配位构成畸变八面体。

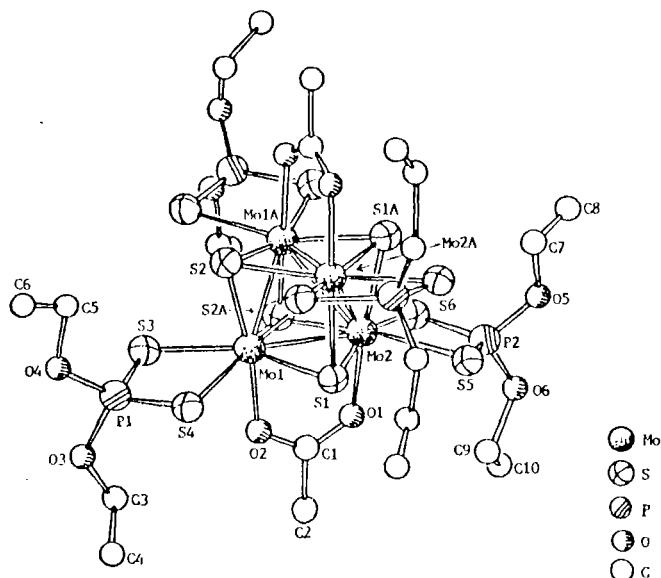


图 1 $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-OAc})_2(\text{dtp})_4$ 的分子结构

Fig.1 Configuration of $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-OAc})_2(\text{dtp})_4$ molecule

表 2 重要键长值及其标准偏差

Table 2 Bond Distances in Angstroms

atom1 atom2	distance	atom1 atom2	distance	atom1 atom2	distance	atom1 atom2	distance
Mo(1)-Mo(1A)	2.748(2)	Mo(1)-S(3)	2.517(4)	Mo(2)-S(2)	2.340(4)	S(5)-P(2)	1.987(6)
Mo(1)-Mo(2A)	2.879(2)	Mo(1)-S(4)	2.543(4)	Mo(2)-S(5)	2.508(4)	S(6)-P(2)	1.951(7)
Mo(1)-Mo(2)	2.665(2)	Mo(1)-O(2)	2.170(8)	Mo(2)-S(6)	2.542(4)	P(1)-O(3)	1.572(9)
Mo(1)-S(1)	2.337(5)	Mo(2)-Mo(2A)	2.739(2)	Mo(2)-O(1)	2.145(8)	P(1)-O(4)	1.593(10)
Mo(1)-S(2)	2.351(4)	Mo(2)-S(1)	2.364(4)	S(3)-P(1)	1.989(5)	P(2)-O(5)	1.595(10)
Mo(1)-S(2A)	2.335(4)	Mo(2)-S(1A)	2.331(4)	S(4)-P(1)	1.966(6)	P(2)-O(6)	1.587(10)

* The atoms generated by the two-fold axis are labelled by the corresponding atom numbers plus letter "A" in table 2 and 3.

簇合物 (II) 中的 Mo-Mo 键长, 有桥联的分别为 2.746(2)、2.805(5), 非桥联的为 2.856(2)(两根)、2.865(3)(两根) Å, 平均 2.833 Å; 而簇合物 (I) 的 Mo-Mo 键长, 前者为 2.665 (2) (两根)、后者为 2.740 (2)、2.748 (2)、2.879 (2) (两根) Å, 平均 2.763 Å。两根较短的 Mo-Mo 键是因为配位上桥式-OAc 或-dtp 的缘故。另外, 被-OAc 桥联的 Mo-Mo 键长 (II) 中) 短于被-dtp 桥联 (II) 中的 Mo-Mo 键长, 在 Mo_3 簇合物中也有类似结果⁽²⁾。

表3 重要键角值及其标准偏差

Table 3 Bond Angles in Degrees

atom1 atom2 atom3	angle / °	atom1 atom2 atom3	angle / °
Mo(1A)-Mo(1)-Mo(2)	56.49(3)	Mo(1A)-Mo(1)-Mo(2A)	64.23(4)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(2A)	59.06(5)	S(1)-Mo(1)-S(2)	98.7(1)
S(1)-Mo(1)-S(2A)	109.6(2)	S(1)-Mo(1)-S(3)	158.1(1)
S(1)-Mo(1)-S(4)	82.9(1)	S(1)-Mo(1)-O(2)	82.0(3)
S(2)-Mo(1)-S(2A)	106.4(1)	S(2)-Mo(1)-S(3)	91.1(1)
S(2)-Mo(1)-S(4)	87.2(1)	S(2)-Mo(1)-O(2)	170.3(2)
S(2A)-Mo(1)-S(3)	86.0(1)	S(2A)-Mo(1)-S(4)	159.4(1)
S(2A)-Mo(1)-O(2)	82.3(2)	S(3)-Mo(1)-S(4)	78.1(1)
S(3)-Mo(1)-O(2)	85.1(3)	S(4)-Mo(1)-O(2)	83.3(2)
S(1A)-Mo(2)-O(1)	170.3(3)	S(1A)-Mo(2)-S(6)	86.8(1)
S(1A)-Mo(2)-S(5)	86.1(2)	S(1A)-Mo(2)-S(2A)	109.6(2)
S(1)-Mo(2)-O(1)	81.6(3)	S(1)-Mo(2)-S(6)	158.9(2)
S(2A)-Mo(2)-S(6)	83.5(2)	S(2A)-Mo(2)-S(5)	158.8(1)
S(5)-Mo(2)-S(6)	77.6(2)	S(2A)-Mo(2)-O(1)	82.8(3)
S(6)-Mo(2)-O(1)	83.8(3)	S(5)-Mo(2)-O(1)	85.7(3)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(1A)	59.28(5)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(2A)	56.58(3)
Mo(1A)-Mo(2)-Mo(2A)	64.36(4)	S(1)-Mo(2)-S(1A)	106.7(1)
S(1)-Mo(2)-S(2A)	98.3(1)	S(1)-Mo(2)-S(5)	90.2(1)

二.关于置换反应:簇合物(II)经由置换其中桥式配体-dtp 的反应转化为簇合物(I)后, $[\text{Mo}_4\text{S}_4]$ 簇芯的类立方烷构型、Mo 原子的八面体配位以及 Mo 原子的平均氧化态($+3\frac{1}{2}$)均保持不变,表明这类簇合物的簇芯类立方烷具有相当程度的稳定性。这说明,有可能只通过取代其外围配位体合成新原子簇化合物。另一方面,由于双齿配体-OAc 在和金属原子配位时空间位阻的限制⁽³⁾,一般只能作为桥式配体或者单齿端基配体,而难于形成双齿端基配体,因此它在反应中,表现出选择性地置换其中桥式-dtp,而不置换端基-dtp 的行为。在有机合成化学中,维持化合物 C 链基本骨架不变而仅变换外围取代基的反应是普遍而大量的。与此类似,本文结果显示了通过化学反应从已知簇合物转变成新簇合物的这种合成模式具有诱人的发展潜力。

参 考 文 献

- [1] 张绪穆, 硕士毕业论文, 中国科学院福建物质结构研究所, 18(1985).
[2] 卢绍芳等, 化学学报(*English Edition*), **1**, 24–36(1989).
[3] 黄建全等, 结构化学, **6**(4), 219–233(1987).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-OAc})_2(\text{dtp})_4$

Lin Yuhui Wu Dingming Huang Jianquan Huang Jinling

(*Fuzhou Laboratory of Structural Chemistry and Fujian Institute
of Research on the Structure of Matter, CAS, Fuzhou, 350002*)

The title cluster compound (1) was obtained by the reaction of the cluster compound $\text{Mo}_4\text{S}_4(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_4$ (2) with $\text{Ni}(\text{OAc})_2$. The crystal belongs to monoclinic with space group $P2/c$, $a = 13.176(4)$, $b = 11.699(3)$, $c = 18.526(4)\text{\AA}$; $\beta = 116.11(3)^\circ$, $V = 2564(3)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.776\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The structure analysis indicates that $(\text{O}_2\text{CCH}_3)^-$ ligands selectively substitute the bridging $(\text{dtp})^-$ ligands. Meanwhile the terminal $(\text{dtp})^-$ ligands are not substituted. In the results, the new type of Mo_4 cluster molecule where the structure contains two species of bidentate ligand is prepared.

Keywords: Mo_4 cluster ligand substitution reaction crystal structure