

研究简报

三核簇合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{CO})_4\text{MoS}_2\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ 和 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{CO})_4\text{MoS}_2\text{WS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ 的合成及晶体结构

萧泰 余佩华

庄伯涛

(西北师范大学化学系, 兰州 730070)

(中科院福建物质结构研究所, 福州 350002)

合成了含 Mo(0) 的三核化合物 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (I) 和 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (II), 测定了 (I) 的晶体结构. I 属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, $a = 22.790(5)$, $b = 8.701(1)$, $c = 17.764(5)$ Å. $\gamma = 94.09(2)^\circ$, $Z = 4$, 最终 $R = 0.045$. I 的阴离子中, 三个 Mo 间键角 175° , 接近共线. 整个阴离子可以看作是由 2 个以 Mo(0) 为中心的八面体和 1 个以 Mo(VI) 为中心的准四面体分别共用一条边(各由 2 个 $\mu\text{-S}$ 原子连线所成)组成的结构. Mo-Mo-Mo 键距分别是 $2.998(1)$ Å 和 $3.000(1)$ Å, $\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$ 共平面.

关键词: 三核簇合物 合成 结构

低价钼的化合物在配位方式和价态可变等方面具有特殊性质, 近年来对其研究已取得重要结果^[1,2,3]. 我们曾用新的方法合成了含有低价钼的双核化合物^[4], 本文报道含有 Mo(0) 的三核题目化合物的合成及其晶体结构.

实验及晶体学数据

一. $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{CO})_4\text{MoS}_2\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (I) 和 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{CO})_4\text{MoS}_2\text{WS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ (II) 的合成.

原料 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ 和 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{WS}_4$ 按文献^[5]制备, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 由美国 Fluka 公司出品, $(\text{Et}_4\text{N})\text{Mo}(\text{CO})_4\text{dtc}$ (dtc 为二乙基二硫代甲氨酸根) 按文献^[6]制备. 红外光谱用 Perkin-Elmer 577 型光谱仪测定(KBr 压片).

(I) 的合成: 将 $0.968\text{g}(2\text{mmol}) (\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ 和 $1.056\text{g}(4\text{mmol}) \text{Mo}(\text{CO})_6$ 加入 60ml MeCN, 在 $45^\circ - 50^\circ\text{C}$ 搅拌, 溶液由红色渐变成褐绿色, 24h 后浓缩至约 25ml , 滴加 50ml EtOH, 过滤, 滤液放入冰箱一段时间后析出褐色晶体. 过滤并收集晶体(用 EtOH 洗涤), 抽干得 0.52g 产物(I), 产率 57% . (I) 亦可以用 MeOH 作溶剂, 用 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ 和 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Mo}(\text{CO})_4\text{dtc}$ 合成之.

元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_8\text{Mo}_3$, 计算值(%): Mo 32.00, S 14.22, C 32.00, H 4.45, N 3.11; 实验值(%): Mo 30.97, S 13.65, C 32.16, H 4.53, N 3.83. IR(cm^{-1}): ν_{CO} 2006, 1900, 1870, 1826. $\delta_{\text{Mo-C-O}}$ 590, 580, 570. $\nu_{\text{Mo(VI)-Sb}}$ 448, $\nu_{\text{Mo(0)-Sb}}$ 435.

$\nu_{\text{Mo}-\text{C}}$ 340.

(II)的合成: 将 0.572g(1mmol)(Et₄N)₂WS₄ 和 0.972g(2mmol)(Et₄N)₂Mo(CO)₄dte 溶于 45ml MeOH, 在 55℃ 反应 24h, 溶液由黄色变为深红色, 有大量深红色微晶析出。冷却过滤, MeOH 洗涤抽干, 得 0.60g 产物(II), 产率 61%。亦可以 MeCN(EtOH)作溶剂, 用 (Et₄N)₂WS₄ 和 Mo(CO)₆ 合成。

元素分析 C₂₄H₄₀N₂O₈S₄Mo₂W, 计算值(%): C 29.15, H 4.08, N 2.83。实验值(%): C 28.41, H 4.17, N 2.90。IR(cm⁻¹): ν_{CO} 2004, 1895, 1865, 1815。 $\delta_{\text{Mo}-\text{C}-\text{O}}$ 595, 580, 570。 $\nu_{\text{W}-\text{Sb}}$ 450。 $\nu_{\text{Mo(O)}-\text{Sb}}$ 428, $\nu_{\text{Mo}-\text{C}}$ 340。

二. (I)的晶体学数据

在 MeCN / EtOH 混合溶剂中培养得(I)的黑色单晶在空气中较稳定。选用 0.1 × 0.25 × 0.25 mm³ 的晶体在 Enraf-Nonius 四圆衍射仪上收集强度数据, 使用 MoK_α 射线和 ω -2 θ 扫描方式在 0° < 2 θ < 52° 范围内收集到 5684 个独立衍射, 经 LP 因子校正后得到用于结构分析的可观察点 4640 个 [$I > 3\sigma(I)$]。晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶体学数据: 化学式为 (Et₄N)₂ [(CO)₄MoS₂MoS₂Mo(CO)₄], $a = 22.790(5)\text{Å}$, $b = 8.701(1)\text{Å}$, $c = 17.764(5)\text{Å}$, $\gamma = 94.09(2)^\circ$, $V = 3513\text{Å}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.70\text{g/cm}^3$ 。

结构的测定和修正

用 MULTAN 法先导出 Mo 原子坐标, 再通过差值 Fourier 合成法得到所有其他非氢原子的位置。对所有非氢原子采用各向异性温度因子, 使用全矩阵最小二乘法进行结构修正, 得到晶体的全部结构参数, 最终 $R = 0.045$ 。

(I)的阴离子[(CO)₄MoS₂MoS₂Mo(CO)₄]²⁻(下边亦称为 I)中各原子的坐标参数及各向异性温度因子见表 1, 键角和键长数据分别列于表 2、表 3。[(Et₄N)⁺亦同时测得, 未列出]。

表 1 化合物 I 中非氢原子的坐标参数和热参数

Table 1 Nonhydrogen Atomic Coordinates and Thermal Parameters of Complex (I)

atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)	atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Mo1	0.25345(2)	0.23631(6)	0.50691(3)	2.59(1)	O6	0.3946(3)	-0.0897(6)	0.4152(4)	7.7(2)
Mo2	0.37116(2)	0.26297(6)	0.44271(3)	2.67(1)	O7	0.1720(4)	0.239(1)	0.7344(3)	10.8(3)
Mo3	0.13170(2)	0.23420(6)	0.56096(3)	2.82(1)	O8	0.0812(3)	0.2409(7)	0.3892(3)	6.5(2)
S1	0.33893(7)	0.2403(2)	0.57511(8)	2.97(3)	C1	0.4003(3)	0.2802(8)	0.3413(4)	3.5(1)
S2	0.26707(8)	0.2359(2)	0.38463(9)	3.95(4)	C2	0.4521(3)	0.2856(8)	0.4890(4)	3.6(1)
S3	0.20524(8)	0.0253(2)	0.53599(9)	3.32(3)	C3	0.0738(3)	0.3910(8)	0.5843(4)	4.0(2)
S4	0.20290(8)	0.4466(2)	0.5329(1)	3.53(4)	C4	0.0746(3)	0.0750(8)	0.5832(4)	3.8(2)
O1	0.4191(2)	0.2865(6)	0.2823(3)	4.9(1)	C5	0.3576(3)	0.4944(8)	0.4477(4)	3.7(2)
O2	0.4990(2)	0.3004(7)	0.5154(3)	5.9(1)	C6	0.3843(3)	0.0334(8)	0.4300(4)	4.0(2)
O3	0.0400(2)	0.4839(6)	0.6003(3)	5.8(1)	C7	0.1606(4)	0.2355(9)	0.6714(4)	4.9(2)
O4	0.0399(2)	-0.0185(6)	0.5970(3)	5.5(1)	C8	0.1009(3)	0.2366(8)	0.4504(4)	3.8(1)
O5	0.3503(3)	0.6220(6)	0.4490(4)	6.8(2)					

表 2 化合物 I 中各原子间的键角(°)

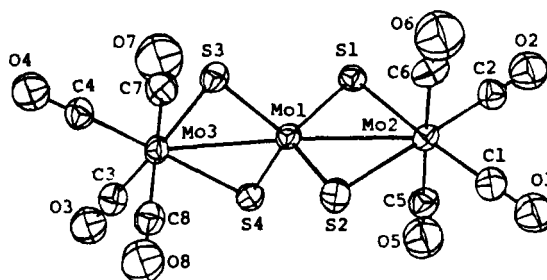
Table 2 Bond Angles(°) of Complex (I)

atom	angle	atom	angle	atom	angle	atom	angle
Mo2Mo1Mo3	174.46(2)	Mo1Mo2C2	133.1(2)	C5Mo2C6	176.1(2)	C3Mo3C7	88.2(3)
Mo2Mo1S1	55.40(3)	Mo1Mo2C5	85.2(2)	Mo1Mo3S3	46.35(3)	C3Mo3C8	90.3(2)
Mo2Mo1S2	55.64(4)	Mo1Mo2C6	96.2(2)	Mo1Mo3S4	46.56(3)	C4Mo3C7	89.0(2)
Mo2Mo1S3	128.60(5)	S1Mo2S2	92.64(4)	Mo1Mo3C3	135.6(2)	C4Mo3C8	90.8(2)
Mo2Mo1S4	120.34(4)	S1Mo2C1	177.2(2)	Mo1Mo3C4	135.3(2)	C7Mo3C8	178.6(2)
Mo3Mo1S1	128.39(4)	S1Mo2C2	86.8(2)	Mo1Mo3C7	93.8(2)	Mo1S1Mo2	78.16(4)
Mo3Mo1S2	120.73(4)	S1Mo2C5	88.9(2)	Mo1Mo3C8	87.4(2)	Mo1S2Mo2	78.04(4)
Mo3Mo1S3	55.67(4)	S1Mo2C6	94.7(2)	S3Mo3S4	92.74(4)	Mo1S3Mo3	77.99(4)
Mo3Mo1S4	55.61(4)	S2Mo2C1	90.2(2)	S3Mo3C3	177.5(2)	Mo1S4Mo3	77.84(4)
S1Mo1S2	110.87(5)	S2Mo2C2	179.3(2)	S3Mo3C4	89.1(2)	Mo2C1O1	177.5(5)
S1Mo1S3	108.39(6)	S2Mo2C5	88.2(2)	S3Mo3C7	90.0(2)	Mo2C2O2	179.1(5)
S1Mo1S4	108.71(5)	S2Mo2C6	90.2(2)	S3Mo3C8	91.5(2)	Mo3C3O3	178.1(5)
S2Mo1S3	109.45(6)	C1Mo2C2	90.4(2)	S4Mo3C3	89.1(2)	Mo3C4O4	178.9(5)
S2Mo1S4	108.36(6)	C1Mo2C5	91.5(2)	S4Mo3C4	178.1(2)	Mo2C5O5	178.6(5)
S3Mo1S4	111.06(5)	C1Mo2C6	84.9(2)	S4Mo3C7	91.0(2)	Mo2C6O6	171.7(5)
Mo1Mo2S1	46.45(4)	C2Mo2C5	91.4(2)	S4Mo3C8	89.2(2)	Mo3C7O7	174.2(7)
Mo1Mo2S2	46.31(3)	C2Mo2C6	90.2(2)	C3Mo3C4	89.0(2)	Mo3C8O8	176.9(5)
Mo1Mo2C1	136.3(2)						

表 3 化合物 I 中各原子间的键距(Å)

Table 3 Bond Distances(Å) of Complex (I)

atom	distance	atom	distance	atom	distance	atom	distance
Mo1-Mo2	2.9979(6)	Mo2-S2	2.530(1)	Mo3-C3	1.963(6)	O3-C3	1.166(7)
Mo1-Mo3	3.0003(6)	Mo2-C1	1.969(6)	Mo3-C4	1.959(6)	O4-C4	1.174(6)
Mo1-S1	2.220(1)	Mo2-C2	1.976(6)	Mo3-C7	2.024(7)	O5-C5	1.123(6)
Mo1-S2	2.216(1)	Mo2-C5	2.041(6)	Mo3-C8	2.038(6)	O6-C6	1.131(7)
Mo1-S3	2.219(1)	Mo2-C6	2.034(6)	O1-C1	1.162(7)	O7-C7	1.131(7)
Mo1-S4	2.228(1)	Mo3-S3	2.534(1)	O2-C2	1.143(6)	O8-C8	1.146(6)
Mo2-S1	2.521(1)	Mo3-S4	2.533(1)				

图 1 $[(\text{CO})_4\text{MoS}_2\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ (I) 的结构Fig.1 Structure of the anion of $[(\text{CO})_4\text{MoS}_2\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ (I)

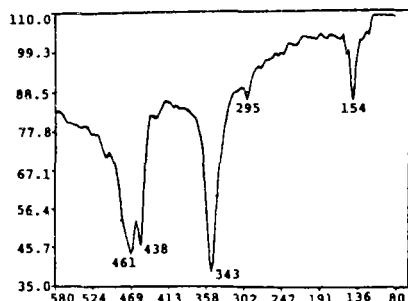


图 2(a) I 的 IR 光谱

Fig. 2(a) IR of complex (I)

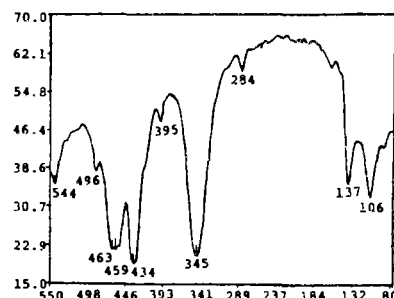
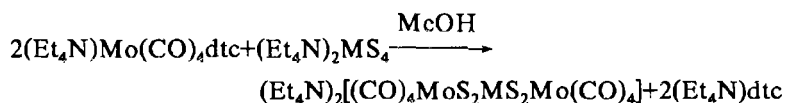


图 2(b) II 的 IR 光谱

Fig. 2(b) IR of complex (II)

结构描述和讨论

我们用 Mo(0) 的化合物 $(Et_4N)Mo(CO)_4dtc$ 和 Mo(VI) (或 W(VI)) 的化合物 $(Et_4N)_2MS_4$ 为原料合成了题目化合物。其反应机理是(其中 $M=Mo$ 或 W , 下同)



从图 1 可看出, 在 I 中三个 Mo 间键角 175° , 接近共线。簇原子骨架以外的其他配位基团的分布是: 两端 2 个 Mo(0) 周围均由 4 个端基 CO 和 2 个 $\mu-S$ 桥基形成八面体配位, 而中间的 Mo(VI) 的 4 个端基硫都变成 $\mu-S$ 。整个阴离子可以看作是由 2 个以 Mo(0) 为中心的八面体(见表 2 中的有关键角)和 1 个以 Mo(VI) 为中心的准四面体(亦见键角)分别共用一条边(各由 2 个 $\mu-S$ 原子连线构成)所组成的结构。分子有准 C_{2v} 对称性。

分子中 $\mu-S$ 的存在还为 I 和 II 的 Fourier IR 光谱进一步所证实。I 和 II 的红外特征吸收峰(图 2)分别为 $\nu_{Mo(VI)-Sb}$: (I) $451.3cm^{-1}$, (II) $459.1cm^{-1}$ ^[7]; $\nu_{Mo(0)-Sb}$: (I) $437.8cm^{-1}$, (II) $434cm^{-1}$ ^[4]。从 I 的结构数据可看出, Mo(0)-Sb 均在 $2.53\text{\AA}$ 左右, 大于 Mo(VI)-Sb($2.2\text{\AA}$ 左右)的键长, 故其吸收频率也一定小于后者。I 中 Mo-Mo 距离为 $2.9979(6)\text{\AA}$ 和 $3.0003(6)\text{\AA}$, 与通常钼-钼单键的键长相符 ^[8], 因此它们之间存在键合作用。这也符合原子簇化合物的“ $9n-L$ 规则” ^[9]。I 和 II 的 Fourier IR 光谱分别在 $154.3cm^{-1}$ 和 $163.9cm^{-1}$ 处均有较为明显的吸收峰, 亦可为此佐证 ^[10]。

参 考 文 献

- (1) Coucouwanis, D., Ahmal, S. A., Salifoglou, A., Dunham, W. R., Sands, R. H., *Angew. Chem., 2nd Ed. Engl.*, **27**, 1353(1988).
- (2) Smith, D. A., Zhuang, B., Newton, W. E., McDonald, J. W., Schultz, F. A., *Inorg. Chem.*, **26**, 2524(1987).
- (3) Zhuang, B., Huang, L. R., He, L. J., Yang, Y., Lu, J. X., *Inorg. Chem. Acta*, **157**, 85(1989).
- (4) 余佩华、萧泰、庄伯涛, 高等学校化学学报, **9**, 1149(1991).
- (5) McDonald, J. W., Friesen, G. D., Rosenhein, L. D., Newton, W. E., *Inorg. Chem. Acta*, **72**, 205(1983).
- (6) Zhuang, B., Huang, L. R., Yang, Y., Lu, L. X., *J. Struct. Chem.*, **4**, 103(1985).
- (7) Muller, A., Dieman, E., Jostes, R., Bogge, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 934-955(1981).
- (8) 朱忠和、游效曾等, 结构化学, **4**, 295(1985).
- (9) 唐敖庆、李前树, 科学通报, **1**, 25(1983).
- (10) 潘道皐、赵成大、郑载兴等, 物质结构(第二版), 高等教育出版社, 北京, 374(1989).

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE
OF THE TRINUCLEAR COMPLEXES OF
(Et₄N)₂[(CO)₄Mo(μ-S)₂M(μ-S)₂Mo(CO)₄](M = Mo, W)**

Xiao Tai Yu Peihua

(Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Zhuang Botao

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002)

The trinuclear complexes of (Et₄N)₂[(CO)₄Mo(μ-S)₂Mo(μ-S)₂Mo(CO)₄] (I) and (Et₄N)₂[(CO)₄Mo(μ-S)₂W(μ-S)₂Mo(CO)₄] (II) were synthesised, and molecule structure of (I) was determined by X-ray diffraction. Complex (I) belongs to monoclinic system and the space group is *P*2₁/*c*, with *a* = 22.790(5) Å, *b* = 8.701(1) Å, *c* = 17.764(5) Å, γ = 94.09(2)°, *Z* = 4, *R* = 0.045. In the anion of (I), the bond angle of Mo(0) Mo(VI) Mo(0) is 175° and the 3Mo atoms lie approximately in a line. The anion of (I) can be regarded as the structure composed of two octahedrons with two Mo(0) atoms in the center respectively and one near-tetrahedron with the Mo(VI) atom in the center sharing two edges which are the line between the bridged sulfur atoms respectively. The Mo-Mo-Mo distances, being 2.998(1) Å and 3.000(1) Å, and the bimetallic center Mo(μ-S)₂Mo is planar.

keywords: trinuclear cluster synthesis crystal structure