

# 一个类立方烷型的四核钼原子簇化合物 $\{\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 的合成和晶体结构

卢绍芳\* 黄金陵

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

黄建全

(福州大学化学系, 福州)

将  $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶于无水乙醇中, 加入适量的  $\text{P}_2\text{S}_5$ , 产物用乙腈重结晶, 获得四核钼原子簇化合物  $\{\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ . 晶体属三方晶系, 空间群为  $R\bar{3}$ ; 晶胞系数:  $a=b=c=12.852(3)\text{\AA}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=108.37(2)^\circ$ ;  $V=1697.3\text{\AA}^3$ ;  $Z=1$ ;  $D_c=1.693\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . 用 Patterson 法解出结构, 并经全矩阵最小二乘法修正, 偏离因子为 0.072. 结构分析表明, 由四个钼原子组成的四面体及三个  $\mu_3\text{-S}$  原子, 一个  $\mu_3\text{-O}$  原子形成类立方烷型的簇核, 结构中存在六个表观的键序平均为 5/6 的 Mo—Mo 键, 键长分别为 2.700(1) 和 2.831(1)  $\text{\AA}$ .

四核钼原子簇化合物有两种比较特征的结构类型. 一种是四个 Mo 原子组成类似“环丁二炔”的长方型排布, 就其四个 Mo—Mo 间距看起来, 两个较短 (2.21~2.22  $\text{\AA}$ ), 相当于 Mo—Mo 叁重键, 另外两个较长 (2.8~2.9  $\text{\AA}$ ), 相当于 Mo—Mo 单键. 这类结构由具有较低表观氧化态的 Mo(II) 形成, 例如  $\text{Mo}_4\text{Cl}_8(\text{PEt}_3)_4$ <sup>[1]</sup> 和  $\text{Mo}_4\text{Cl}_8[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4$ <sup>[2]</sup>. 另一种是四个 Mo 原子通过桥原子联成类立方烷结构, 例如  $[\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\mu_3\text{-S})(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)]_4$ <sup>[3]</sup>,  $[\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\mu_3\text{-S})(\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2)]_4$ <sup>[4]</sup> 和  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ <sup>[5]</sup>. 前两个化合物中, Mo 的表观氧化态为 +5, 其所形成的  $\text{Mo}_4\text{S}_4$  簇核中只有两个 Mo—Mo 单键, 而 Mo 原子的排布接近于  $D_{2d}$  对称性; 后一个化合物  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$  中钼的表观氧化态为 +3, 簇核中有六个相当靠近的 Mo—Mo 键 (2.853~2.855  $\text{\AA}$ ), 我们在研究以  $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]$  为配体的钼原子簇化合物的过程中, 制得了具有类立方烷型的四核钼簇化合物  $\{\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  (1). 与上述两个具有类立方烷型的结构<sup>[3,4]</sup> 不同, 这里 Mo 的平均表观氧化态为  $3\frac{1}{2}$ , 导致形成六个离域的键序为 5/6 的 Mo—Mo 键. 本文报道此化合物的合成与晶体结构.

## 实验和结构测定

**晶体制备** 将 1.3 g  $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup> (~5 mmol) 溶于 25 mL 无水乙醇, 加 1.7 g  $\text{P}_2\text{S}_5$  (~7.5 mmol), 回流 1 h, 溶液静置数天后析出暗红色晶体, 过滤, 用无水乙醇洗涤, 干燥后重

约 400 mg. 母液继续放置还可得到一些晶体, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  重结晶, 经 X 射线分析证实为  $\{\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\}(\mathbf{2})^{17}$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{P}_6\text{S}_{15}$  (计算值: C, 17.93; H, 3.76; Mo, 23.88; P, 11.56; S, 29.92. 实测值: C, 17.30; H, 3.73; Mo, 23.13; P, 11.20; S, 30.68).  $\nu_{\max}(\text{KBr})$ : 2978(m), 1469(w), 1437(w), 1385(m), 1284(w), 1158(m), 1095(w), 1036(vs), 1014(vs), 958(vs), 812(m), 777(s), 649(m), 638(m), 593(w), 526(m), 390(vw), 294(m), 276(w)  $\text{cm}^{-1}$ . 在合成工作的前期, 得不到适于衍射实验的晶体, 故将上述产物在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中重结晶得褐色台形晶体 ( $\mathbf{1}$ ), 即本文所研究的晶体  $\{\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ . 此晶体在空气中慢慢失去  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 表观形态虽然不变, 但晶体结构已破坏, 因此衍射实验时必须用溶剂给予保护, 而由于元素分析和 IR 测定中  $\text{CH}_3\text{CN}$  的逃逸, 这两方面的数据均和晶体 ( $\mathbf{2}$ ) 相同.  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{2}$  均为抗磁性晶体.

**晶体结构测定** 取大小约为  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$  的晶体置于毛细管中, 用乙腈母液保护, 室温下用 CAD-4 四圆衍射仪测定晶胞参数, 以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集衍射强度数据,  $2\theta \leq 50^\circ$ , 共收集到 1781 个  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$  的独立衍射点, 所得晶体学数据如下: 化学式  $\text{C}_{30}\text{H}_{69}\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{N}_3\text{P}_6\text{S}_{15}$ ; 分子量: 1730.49; 空间群为  $R\bar{3}$ ; 晶胞参数  $a=b=c=12.852(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=108.37(2)^\circ$ ;  $V=1697.3 \text{ \AA}^3$ ;  $D_c=1.693 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha)=13.36$ ;  $Z=1$ . 衍射强度数据经  $LP$  因子校正及经验吸收校正, 晶体结构采用 Patterson 法解出, 经全矩阵最小二乘方精修, 修正参数包括

表 1 非氢原子坐标和等效各向同性热参数

原 子	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}^*$
Mo(1)	0.5044(0)	-0.3876(1)	0.6568(1)	2.82(2)
Mo(2)	0.4324(2)	0.4324(2)	0.4324(2)	2.74(1)
S(1)	0.5479(4)	0.6532(4)	0.2909(3)	4.4(1)
S(2)	0.3646(4)	0.2011(3)	0.3374(4)	4.1(1)
S(3)	0.7537(4)	0.5136(4)	0.8232(4)	4.6(1)
S(4)	0.5937(4)	0.6700(4)	0.8859(4)	4.7(1)
S(5)	0.4114(3)	0.6173(3)	0.4707(3)	3.0(8)
P(1)	0.5187(4)	0.1804(3)	0.3781(4)	4.0(1)
P(2)	0.8220(4)	0.9153(4)	0.5751(4)	4.6(1)
O(1)	0.353(1)	0.480(1)	0.042(1)	5.5(3)
O(2)	0.287(1)	0.572(1)	0.190(1)	4.6(3)
O(3)	0.836(1)	0.978(1)	0.488(1)	7.2(4)
O(4)	0.942(1)	0.015(1)	0.697(1)	7.0(5)
O(5)	0.681(1)	0.681(1)	0.681(1)	4.2(2)
C(1)	0.440(2)	0.003(2)	0.438(2)	6.7(7)
C(2)	0.376(3)	0.872(4)	0.379(3)	12(1)
C(3)	0.153(2)	0.488(2)	0.134(2)	7.2(7)
C(4)	0.097(3)	0.564(3)	0.174(3)	11(1)
C(5)	0.403(4)	0.737(3)	0.975(4)	13(1)
C(6)	0.336(4)	0.751(4)	0.029(4)	13(1)
C(7)	0.798(2)	0.982(3)	0.002(3)	10(1)
C(8)	0.117(4)	0.899(4)	0.091(4)	14(1)
C(9)	0.183(4)	0.799(4)	0.622(4)	13(1)
C(10)	0.250(4)	0.914(4)	0.731(5)	14(2)
N(1)	0.008(4)	0.795(4)	0.323(4)	19(2)

\*  $B_{eq} = (g_{11} \times \beta_{11} + g_{22} \times \beta_{22} + g_{33} \times \beta_{33} + g_{12} \times \beta_{12} + g_{13} \times \beta_{13} + g_{23} \times \beta_{23}) \times 1.3333 G$  为正矩阵张量.

表2 重要键长 (Å)

Mo(1)—Mo(1)	2.831(1)	Mo(1)—Mo(2)	2.700(1)	Mo(1)—S(5)	2.344(3)
Mo(1)—S(5)	2.335(3)	Mo(2)—S(5)	2.390(3)	Mo(1)—O(5)	2.036(5)
Mo(1)—S(1)	2.584(3)	Mo(1)—S(3)	2.545(3)	Mo(1)—S(4)	2.548(4)
Mo(2)—S(2)	2.548(4)	S(1)—P(1)	1.971(5)	S(2)—P(1)	2.009(5)
S(3)—P(2)	1.983(6)	S(4)—P(2)	1.975(6)	P(1)—O(1)	1.575(10)
P(1)—O(2)	1.553(11)	P(2)—O(3)	1.588(11)	P(2)—O(4)	1.562(13)
O(1)—C(1)	1.495(22)	O(2)—C(3)	1.489(20)	O(3)—C(5)	1.376(39)
O(4)—C(7)	1.324(26)	C(1)—C(2)	1.424(39)	C(3)—C(4)	1.447(37)
C(5)—C(6)	1.291(45)	C(7)—C(8)	1.471(45)	C(9)—C(10)	1.424(53)
C(10)—N(1)	1.087(53)				

表3 重要键角 (°)

Mo(1)—Mo(1)—Mo(1)	60.00(0)	Mo(1)—Mo(1)—Mo(2)	58.37(3)
Mo(1)—Mo(2)—Mo(1)	63.26(1)	Mo(1)—Mo(1)—S(1)	138.91(9)
Mo(1)—Mo(1)—S(3)	97.64(10)	Mo(1)—Mo(1)—S(4)	133.16(10)
Mo(1)—Mo(1)—S(5)	52.62(8)	Mo(1)—Mo(1)—S(5)	102.41(8)
Mo(1)—Mo(1)—S(3)	140.69(10)	Mo(1)—Mo(2)—S(2)	136.14(9)
Mo(1)—Mo(2)—S(2)	97.20(11)	Mo(1)—Mo(2)—S(2)	145.04(10)
Mo(1)—Mo(2)—S(5)	54.43(9)	Mo(1)—Mo(2)—S(5)	104.85(8)
Mo(2)—Mo(1)—O(5)	89.34(11)	S(1)—Mo(1)—S(3)	79.62(12)
S(1)—Mo(1)—S(4)	86.67(13)	S(1)—Mo(1)—S(5)	86.50(13)
S(1)—Mo(1)—O(5)	172.84(13)	S(3)—Mo(1)—S(4)	77.24(14)
S(3)—Mo(1)—S(5)	83.79(12)	S(3)—Mo(1)—S(5)	159.89(11)
S(3)—Mo(1)—O(5)	94.90(16)	S(4)—Mo(1)—S(5)	160.71(12)
S(4)—Mo(1)—S(5)	87.75(13)	S(4)—Mo(1)—O(5)	87.64(10)
S(5)—Mo(1)—S(5)	109.78(16)	S(5)—Mo(1)—O(5)	97.54(9)
S(2)—Mo(2)—S(2)	76.68(13)	S(2)—Mo(2)—S(5)	157.34(12)
S(2)—Mo(2)—S(5)	90.63(12)	S(2)—Mo(2)—S(5)	82.21(11)
S(2)—Mo(2)—S(5)	157.34(12)	S(5)—Mo(2)—S(5)	106.37(9)
Mo(1)—S(5)—Mo(1)	74.48(9)	Mo(1)—S(5)—Mo(2)	69.52(8)
Mo(1)—O(5)—Mo(1)	83.08(36)	Mo(1)—S(1)—P(1)	107.46(17)
Mo(2)—S(2)—P(1)	107.05(17)	Mo(1)—S(3)—P(2)	87.83(17)
Mo(1)—S(4)—P(2)	87.93(18)	S(1)—P(1)—S(2)	116.18(22)
O(1)—P(1)—O(2)	102.63(52)	S(3)—P(2)—S(4)	106.85(21)
O(3)—P(2)—O(4)	99.17(73)		

全部非氢原子的坐标及大部分非氢原子的各向异性温度因子,而簇分子中 OEt 末端的 C 原子和溶剂分子乙腈因温度因子较大,以各向同性温度因子参加修正,计算过程采用 CAD-4 衍射仪附属的 SDP 程序,结构偏离因子  $R=0.072$  ( $R=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$ )。所有非氢原子的坐标及等效各向同性热参数列于表 1,主要键长和键角分列于表 2 和表 3。

## 结构的描述和讨论

图 1 给出簇分子的构型,为了突出簇核部分,中心原子用圆球表示,其余配体的原子用元素符号表示。从图 1 可以看出,簇核部分是一个类立方烷型的四核钼原子簇,簇分子具有晶体所固有的三次轴对称性[三次轴沿着 Mo(2)和 O(5)的连线]。四个 Mo 原子成正三角锥排布,六个 Mo—Mo 间距分成长短不等的两组,处在三角锥底的一组较长[2.831(1) Å];另一组稍

短[2.700(1)Å], 因而构成压扁的正三角锥, 锥中三个等腰三角形的 Mo 原子分别由三个 S 原子桥联, Mo— $\mu_3$ S 间距分别为 2.335(3), 2.344(3), 2.390(3)Å; 处在等边三角形的三个 Mo 原子由一个 O 原子桥联, Mo— $\mu_3$ O 间距为 2.036(5)Å. 此外, 三角锥顶的 Mo(2)原子与锥底的每个 Mo(1)原子还分别由[S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>桥联, 而锥底的每个 Mo(1)原子再由[S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的两个 S 原子螯合配位, 从而使每个 Mo 原子均实现畸变八面体六配位, Mo 原子与端基配位的 S 原子的原子间距[分别为 2.548(4), 2.545(3), 2.584(3), 2.548(4)Å]明显地比 Mo 与桥 S 原子的间距长, 配体[S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>内原子的键长和键角与一般文献结果基本一致<sup>[8]</sup>. 乙腈分子与金属原子没有直接相互作用, 显然是作为加合分子填补到晶体结构的空隙中, 图 2 给出簇分子和乙腈分子在晶胞中的堆积.

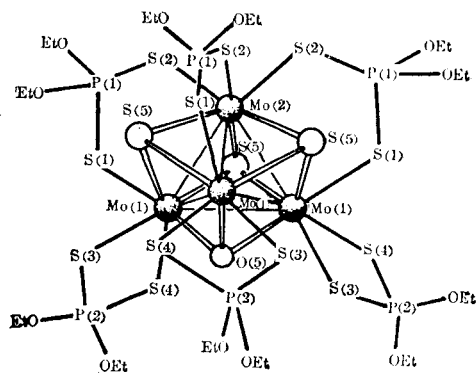


图 1 Mo<sub>4</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -O)[S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> 分子的构型图

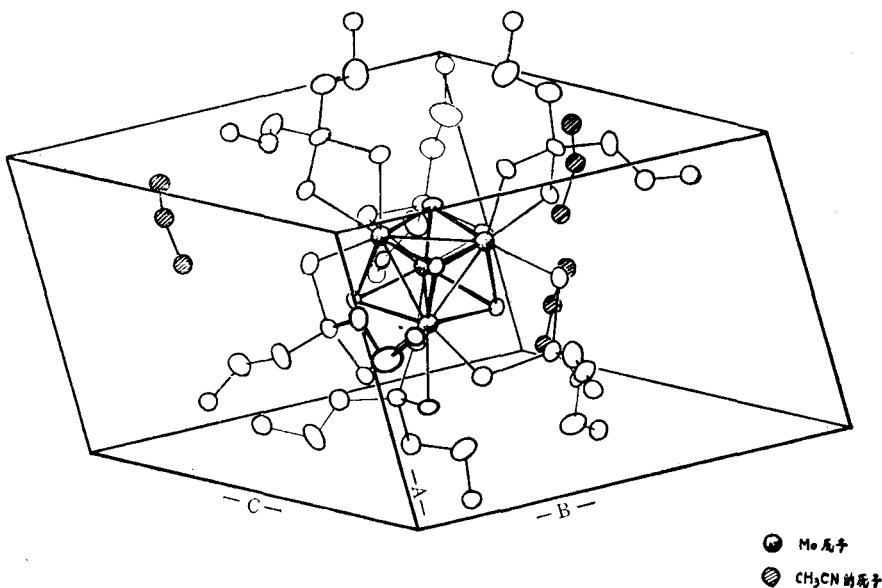


图 2 {Mo<sub>4</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -O)[S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>}·3CH<sub>3</sub>CN 单胞立体图

值得指出的是, 在 {Mo<sub>4</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -O)[S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>} 分子中, 簇核的 {Mo<sub>4</sub>} 的表现氧化态为 {Mo<sub>4</sub>}<sup>+14</sup>, 即 {Mo<sub>4</sub>} 整体尚有 10 个电子可用于形成金属—金属键, 而本结构 {Mo<sub>4</sub>} 中有六个 Mo—Mo 键, 因而每个 Mo—Mo 键的键序平均为 5/6. 但根据结构测定的结果, 簇合物中六个 Mo—Mo 键长可分为 2.700(1)和 2.831(1)Å 两组, 前者的 Mo—Mo 键长较短, 可能是由于附加的 (EtO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup> 桥基加强了 Mo—Mo 键的相互作用, 因此这一组 Mo—Mo 键的键序为 1, 而另一组的键序为 2/3. 这是迄今文献报道的具有类立方烷结构的四核钼原子簇化合物中, 唯一具有这种电子组态的一个. 然而有趣的是, 尽管从电子计数看起来, 本文研究的簇合物的 Mo—Mo 键的键序比 [Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(CN)<sub>12</sub>]<sup>8-</sup> 的小, 而测得的键长(平均 2.766 Å)却比后者 (2.854 Å)短. 这似乎可以解释为, 在 [Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(CN)<sub>12</sub>]<sup>8-</sup> 中 CN<sup>-</sup> 是较强的  $\pi$  酸配体, 能够从金

属原子反馈走部分电子,也就是说,  $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$  配体具有较强的给电子能力,从而增加了簇骨的成键电子密度的结果.

吴锵金和施剑秋同志协助 X 衍射及计算工作;陈在得同志测定磁化率,在此一并致谢.

### 参 考 文 献

- [1] McGinnis, R. N.; Ryan, T. R.; McCarley, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7900.
- [2] Cotton, F. A.; Powell, G. L., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 871.
- [3] Edelblut, A. W.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Wentworth, R. A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1927.
- [4] Wall, K. L.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Wentworth, R. A. D., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2366.
- [5] Müller, A.; Eltzner, W.; Bögge, H.; Jostes, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 795.
- [6] Mellor, J. W., "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. 11, Longmans, London, **1957**, p. 619; Hartmann, H.; Schmidt, H. J., *Zeit. Physik. Chem.*, **1957**, *11*, 234; Senderoff, S.; Brenne, A., *J. Electrochem. Soc.*, **1954**, *101*, 27.
- [7] Shang, M.-Y.; Huang, J.-L.; Lu, J.-X., *JIEGOU HUAXUE (J. Struct. Chem.)*, **1984**, *3*, 17.
- [8] 吴鼎铭,黄金陵,黄建全,无机化学(创刊号),待发表.

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE CUBANELIKE COMPOUND $\{\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$

LU SHAO-FANG\* HUANG JIN-LING

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

HUANG JIAN-QUAN

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou)

### ABSTRACT

A tetranuclear molybdenum cluster compound  $\{\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-O})[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  have been obtained from the reaction of  $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{P}_2\text{S}_5$  in ethanol solution and recrystallized from acetonitrile. The compound crystallized in the trigonal space group  $R\bar{3}$  with one molecule in the unit cell. The cell dimensions are:  $a=b=c=12.852(3)\text{Å}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=108.37(2)^\circ$ ,  $V=1697.3\text{Å}^3$ ,  $D_c=1.693\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . The structure was solved by the heavy atom method and refined by full matrix least-squares to  $R=0.072$  for 1781 reflections with  $I \geq 3\sigma(I)$ . The results of the structure determination show that the cluster skeleton possesses a cubanelike cluster core formed from four Mo atoms located in a distorted tetrahedron with three S atoms and an O atom as its triple bridging atoms. The six Mo—Mo bonds can be divided into two sets with different bond distances of 2.700(1), 2.831(1)Å respectively. Taking into account that the Mo cluster core as a whole has a formal oxidation state of +14, leaving ten electrons to form the metal-metal bonds, so each Mo—Mo bond has an average bond order of 5/6.