

# 含 SR 桥的双核钼(I) 配合物 $\text{Mo}_2(\text{CO})_{8-n}(\text{SR})_2\text{L}_n$ 的新合成途径和 $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{SPh})_2(\text{MeCN})_2$ 的结构研究

庄伯涛\* 黄梁仁 何玲洁 杨 瑜 卢嘉锡

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

经由零价双核钼含 SR 桥的配合物的氧化反应合成了一系列含各种 SR 桥的双核钼(I) 配合物  $\text{Mo}_2(\text{CO})_{8-n}(\mu\text{-SR})_2\text{L}_n$  [ $\text{R}=\text{Bu}^t$ , Ph, Bz( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ),  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ;  $\text{L}=\text{MeCN}$ ,  $\text{PPh}_3$ ;  $n=0, 2$ ], 并应用红外光谱、元素分析等进行表征, 讨论了新的合成途径。[含 MeCN 配位体配位到 Mo(I) 上的配合物,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{SPh})_2(\text{MeCN})_2$  经 X 射线结构测定, 系属单斜晶系, 空间群  $P2_1/c$ ,  $a=9.241(2)$ ,  $b=9.330(3)$ ,  $c=15.458(4)$  Å;  $\beta=105.77(2)^\circ$ ;  $V=1283(1)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=2$ ;  $R=0.033$ . Mo—Mo 距离为 2.978 Å, 表明其 Mo—Mo 键的形成, Mo—S 键长为 2.469 Å. 比较同系物  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{MeCN})_2$  和  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBu}^t)_2$  的结构, 并讨论其结构与化学。

含 SR 桥基的双核 Mo(I) 配合物, 由于它的有趣的电化学性质, 丰富多采的反应性能, 特别是与生物酶有关的 Mo—SR 的存在, 引起了从事化学模拟生物固氮研究的人们的极大兴趣, 期望从它们来获得一些有益的模型物和研究酶中 Mo 的活性位置。

第一个双核 Mo(I) 配合物  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBu}^t)_2$  于 1981 年由 Otsuka 等<sup>[1]</sup> 采用四叔丁硫醇钼  $\text{Mo}(\text{SBu}^t)_4$  与高压的一氧化碳气体在甲苯溶剂中反应制得。由于原料  $\text{Mo}(\text{SR})_4$  比较难以获得[至今只合成出  $\text{Mo}(\text{SBu}^t)_4$ ], 加上反应条件的苛求, 使这合成方法有很大的局限性。再则, 要想获得对研究和合成模型物有用的含有除  $\text{SBu}^t$  外的其他 SR 桥的双核 Mo(I) 配合物, 使用这种方法也比较困难。我们在研究一种新的含 SR 桥双核钼(0) 配合物<sup>[2-4]</sup> 的同时, 研究了双核 Mo(I) 配合物的合成和结构<sup>[5,6]</sup>。本文报道经由相应双核 Mo(0) 配合物的氧化反应法合成了一系列含各种 SR 桥基的双核 Mo(I) 配合物:  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBu}^t)_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBz})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBu}^t)_2(\text{MeCN})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SBz})_2(\text{MeCN})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{MeCN})_2$  和  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{PPh}_3)_2$ , 并对  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2$  的晶体结构与分子结构进行了研究。

## 实 验

**原料** 乙腈、甲苯和己烷分别经  $\text{CaH}_2$  蒸馏除水; 相应的双核 Mo(0) 化合物  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6]$  按文献[2—4]制备。反应及后处理所用的试剂和溶剂, 用前均先经脱气, 反应操作在氮气氛围中进行。

**测量仪器** Parkin-Elmer 577 红外光谱仪, Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪。

**$\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2$  的合成** 将 1.2 g  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2]$  与 0.34 g  $\text{I}_2$  放在

1986 年 12 月 29 日收到。

Schlenk 反应瓶中, 加入 60 mL 用一氧化碳气饱和了的甲苯, 在一氧化碳气氛中, 室温搅拌过夜, 过滤, 弃去浅色固体残渣 (~0.75 g, 未鉴定), 暗绿色滤液在室温下除去溶剂至干, 即得 0.73 g 闪亮的暗绿色微晶产物. 产率 86.0% (以所用的 Mo 原料计算).  $C_{10}H_5MoO_4S$  (计算值: C, 37.85; H, 1.58; Mo, 30.28; S, 10.09. 实测值: C, 37.74; H, 1.64; Mo, 29.85; S, 9.85).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2020 (m, MoC=0), 2000 (s, MoC=0), 1980 (s, MoC=0)  $cm^{-1}$ . 用己烷代替甲苯反应, 可获得相同的结果. 产物以己烷或甲苯重结晶和培养可获得 X 衍射结构测定的单晶. 用类似的方法可合成下列含不同 SR 桥配合物:

$Mo_2(CO)_8(\mu-SBu^t)_2$  产率 81.4%.  $C_8H_9MoO_4S$  (计算值: C, 32.32; H, 3.03; Mo, 32.32; S, 10.77. 实测值: C, 31.85; H, 3.10; Mo, 31.80; S, 11.00).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2015 (m, MoC=0), 2000 (s, MoC=0), 1970 (s, MoC=0)  $cm^{-1}$ .

$Mo_2(CO)_8(\mu-SBz)_2$  产率 89.6%.  $C_{11}H_7MoO_4S$  (计算值: C, 39.88; H, 2.11; Mo, 29.00; S, 9.67. 实测值: C, 39.41; H, 2.25; Mo, 29.45; S, 9.90).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2040 (m, MoC=0), 2000 (s, MoC=0), 1980 (s, MoC=0)  $cm^{-1}$ .

$Mo_2(CO)_8(\mu-SCH_2CO_2Et)_2$  产率 85.0%.  $C_8H_7MoO_6S$  (计算值: C, 29.36; H, 2.14; Mo, 29.36; S, 9.79. 实测值: C, 30.01; H, 2.44; Mo, 28.90; S, 10.00).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2040 (m, MoC=0), 1990 (s, MoC=0), 1988 (s, MoC=0), 1952 (s, MoC=0).

按文献 [1] 合成  $Mo_2(CO)_8(\mu-SBu^t)_2$ , 其元素分析及光谱数据与上述氧化反应所得产物一致, 验证了新的合成法. 测定  $Mo_2(CO)_8(\mu-SCH_2CO_2Et)_2$  的晶体与分子结构<sup>[6]</sup>, 证实了上述合成所得产物的双核与含 SR 桥的结构.

**$Mo_2(CO)_6(\mu-SPh)_2(MeCN)_2$  的合成** 将 2.4g  $[Et_4N]_2[Mo_2(CO)_8(\mu-SPh)_2]$  与 0.78 g  $I_2$  放于 Schlenk 反应瓶中, 加入 20 mL MeCN, 室温搅拌 0.5 h 后绿色沉淀析出, 继续搅拌过夜, 形成大量的绿色沉淀, 过滤, 用乙腈洗涤, 真空干燥, 收集固体产物 0.9 g, 产率 54%.  $C_{11}H_8MoNO_3S$  (计算值: C, 40.00; H, 2.42; Mo, 29.09; N, 4.24; S, 9.70. 实测值: C, 39.51; H, 2.30; Mo, 29.30; N, 4.24; S, 9.60).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2040 (m, MoC=0), 1990 (s, MoC=0), 1950 (s, MoC=0), 1900 (s, MoC=0)  $cm^{-1}$ . 应用类似的方法可制备下列含不同 SR 桥基的配合物:

$Mo_2(CO)_6(\mu-SBu^t)_2(MeCN)_2$  产率 72%.  $C_9H_{12}MoNO_3S$  (计算值: C, 34.84; H, 3.87; Mo, 30.97; N, 4.52; S, 10.32. 实测值: C, 34.82; H, 4.01; Mo, 30.60; N, 4.29; S, 9.98).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2040 (m, MoC=0), 2000 (s, MoC=0), 1950 (s, MoC=0), 1870 (s, MoC=0)  $cm^{-1}$ .

$Mo_2(CO)_6(\mu-SBz)_2(MeCN)_2$  产率 30%.  $C_{12}H_{10}MoNO_3S$  (计算值: C, 41.86; H, 2.91; Mo, 27.91; N, 4.07; S, 9.30. 实测值: C, 41.75; H, 2.93; Mo, 28.00; N, 3.84; S, 9.20).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2040 (m, MoC=0), 1980 (s, MoC=0), 1960 (s, MoC=0), 1850 (s, MoC=0)  $cm^{-1}$ .

$Mo_2(CO)_6(\mu-SCH_2CO_2Et)_2(MeCN)_2$  产率 60%<sup>[5]</sup>.

用上述制得的  $Mo_2(CO)_8(\mu-SR)_2$  重新溶解在乙腈中, 然后除去溶剂, 也可制得含 MeCN 配位到 Mo(I) 上的配合物  $Mo_2(CO)_6(\mu-SR)_2(MeCN)_2$ .

**$Mo_2(CO)_6(\mu-SPh)_2(PPh_3)_2$  的合成** 将 1.8g  $[Et_4N]_2[Mo_2(CO)_8(\mu-SPh)_2]$  与 0.52 g  $I_2$  放在 Schlenk 反应瓶中, 加入 50 mL 甲苯, 室温搅拌 3h, 反应液呈绿色, 过滤并向绿色滤液中加入溶有 1.04g  $PPh_3$  的甲苯溶液, 在室温下搅拌, 反应液逐渐变为棕绿色, 并析出绿色

沉淀, 24 h 后过滤, 绿色产物用甲苯和己烷依次洗涤, 真空抽干, 收集绿色产物 0.9 g. 产率 40.6%.  $C_{27}H_{20}MoO_3PS$  (计算值: C, 58.80; H, 3.63; Mo, 17.42; P, 5.63; S, 5.80. 实测值: C, 58.12; H, 3.54; Mo, 17.38; P, 5.48; S, 5.93).  $\nu_{\max}$  (KBr 压片): 2010(m, MoC=O), 1980(s, MoC=O), 1940(s, MoC=O), 1905(s, MoC=O)  $cm^{-1}$ .  $Et_4N^+$  的特征吸收峰消失, 出现了  $PPh_3$  配位上去的特征吸收峰.

$Mo_2(CO)_6(\mu-SCH_2COOEt)_2(MeCN)_2$  和  $Mo_2(CO)_6(\mu-SPh)_2(MeCN)_2$  的 X 射线结构测定证实上述方法制得的化合物  $Mo_2(CO)_6(\mu-SR)_2L_2$  为双核 Mo(I) 含 L(MeCN,  $PPh_3$ ) 配位到 Mo(I) 上的具有 SR 桥基的配合物.

**X 衍射晶体结构测定**  $Mo_2(CO)_6(\mu-SPh)_2(MeCN)_2$  的单晶样品在己烷中培养而得, 晶体尺寸为  $0.1 \times 0.2 \times 0.3$  mm. 衍射强度在 CAD4 四圆衍射仪上收集, 射线是经石墨单色化的  $MoK\alpha$  ( $\lambda=0.71069 \text{ \AA}$ ), 扫描模式  $\theta-2\theta$ ,  $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ . 由重原子法及差值 Fourier 合成法解出结构, 并用全矩阵最小二乘法就 1626 [ $I > 3\sigma(I)$ ] 个独立衍射点对所有的原子的坐标、非氢原子的各向异性温度因子及氢原子的各向同性温度因子进行修正, 最后得偏离因子  $R_1=0.033$ ,  $R_2=0.046$ . 最后的原子坐标与热参数(略去氢原子)列于表 1.

表 1  $Mo_2(CO)_6(\mu-SPh)_2(MeCN)_2$  的原子坐标和热参数

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub>
Mo	0.09761(4)	0.11780(4)	0.48313(3)	3.015(8)
S	0.0186(1)	-0.0983(1)	0.39080(8)	3.29(3)
N	-0.1084(4)	0.2094(5)	0.3907(3)	3.57(9)
C(1)	0.1485(6)	0.3190(6)	0.5294(4)	4.4(1)
C(2)	0.2329(6)	0.1506(6)	0.4035(4)	4.4(1)
C(3)	0.2778(5)	0.0523(6)	0.5725(4)	3.8(1)
C(4)	-0.2119(5)	0.2610(6)	0.3472(3)	3.8(1)
C(5)	-0.3513(6)	0.3241(8)	0.2912(4)	5.9(2)
O(1)	0.1802(5)	0.4310(4)	0.5556(3)	6.8(1)
O(2)	0.3147(4)	0.1668(5)	0.3607(3)	7.0(1)
O(3)	0.3860(4)	0.0232(5)	0.6273(3)	5.6(1)
C(6)	0.1556(5)	-0.2340(5)	0.3931(3)	3.2(1)
C(7)	0.1062(5)	-0.3529(6)	0.3406(3)	4.0(1)
C(8)	0.2056(6)	-0.4624(6)	0.3369(4)	4.6(1)
C(9)	0.3528(6)	-0.4537(7)	0.3845(4)	5.0(1)
C(10)	0.4013(6)	-0.3358(7)	0.4361(4)	4.8(1)
C(11)	0.3047(5)	-0.2235(6)	0.4409(4)	3.9(1)

晶胞参数如下: 单斜晶系, 空间群  $P2_1/c$ ,  $a=9.241(2)$ ,  $b=9.330(3)$ ,  $c=15.458(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta=105.77(2)^\circ$ ;  $V=1283(1) \text{ \AA}^3$ ;  $Z=2$ ;  $D_c=1.710 \text{ g/cm}^3$ .

## 结果与讨论

**$Mo_2(CO)_6(\mu-SR)_2$  的合成** 利用容易被合成的 Mo(0) 配合物  $[Mo_2(CO)_8(SR)_2]^{2-}$  阴离子的双电子氧化性质<sup>[2-4]</sup>, 用氧化剂  $I_2$  (也可用  $Ph_3CBF_4$ ) 在非配位性溶剂如甲苯或己烷中, 室温下与之反应即可制得含相应 SR 桥基配体的双核 Mo(I) 配合物  $Mo_2(CO)_6(\mu-SR)_2$ . 产率的高低与系统中一氧化碳的存在有关, 在一氧化碳气体饱和了的溶剂中反应, 可获得相当高的产率, 相反, 如只是在氮气氛下反应, 则产率下降. 这主要是由于  $[Mo_2(CO)_8(SR)_2]^{2-}$  在氧化

的同时部分羰基容易脱落并进一步相互作用聚合为多核的化合物, 在不用一氧化碳饱和的溶剂中反应, 仅得较低产率和反应溶液变红棕色的现象暗示了这一点. 由于一氧化碳能抑制这种副反应, 因而在一氧化碳存在下反应, 只需采用滤去碘化季铵盐, 然后抽去溶剂的方法, 即能得到产率较高的产物. 由于所用的原料  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\text{SR})_2]^{2-}$  容易制得, 因此本文报道的方法具有广泛的实用性.

含  $\text{Mo}-\text{L}$  ( $\text{L}=\text{MeCN}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) 的双核  $\text{Mo}(\text{I})$  含  $\text{SR}$  桥基配合物的合成 只要在配位性溶剂中或者在给电子配位体存在下, 用上述制备  $\text{Mo}_2(\text{CO})_8-(\mu-\text{SR})_2$  的方法即能方便地制得含  $\text{Mo}(\text{I})-\text{L}$  的双核  $\text{Mo}(\text{I})$  配合物. 当然, 先制得  $\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\text{SR})_2$  化合物, 再由它与配位体反应也能获得同样的结果. 很明显, 由这种合成方法将可以获得含有  $\text{Mo}-\text{N}$ ,  $\text{Mo}-\text{P}$  等键的  $\text{Mo}-\text{SR}$  化合物, 这对研究中活化底物分子的  $\text{Mo}$  活性位置是很重要的.

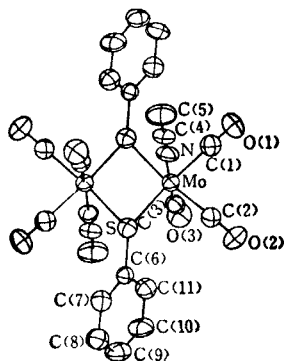


图 1  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{SPh})_2(\text{MeCN})_2$  的分子构型

$\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{SPh})_2(\text{MeCN})_2$  的结构  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{SPh})_2(\text{MeCN})_2$  的主要键长与键角列于表 2 和表 3. 它的分子结构示于图 1. 如图 1 和表 2, 3 所示, 它具有中心对称的分子构型, 每个  $\text{Mo}$  原子处于由两个  $\text{SR}$  桥的  $\text{S}$  原子, 三个羰基的  $\text{O}$  原子和一个乙腈的  $\text{N}$  原子组成的扭变的八面体中间. 两个乙腈分子的  $\text{N}$  几乎垂直地从  $\text{MoS}_2\text{Mo}$  四元环平面的两边配位到每个  $\text{Mo}$  原子上.  $\text{Mo}-\text{Mo}$  距离为  $2.9782(6)\text{Å}$ , 表明有金属—金属键的存在, 也满足每个  $\text{Mo}$  原子的 18 电子构型的要求. 对比其  $\text{Mo}(\text{I})$  同系物  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\text{SPh})_2]^{2-}$ <sup>[7]</sup> 与  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2]^{2-}$ <sup>[8]</sup> 的结构数据 (见表 4), 明显地可见,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{SPh})_2(\text{MeCN})_2$  的双金属中心核  $\text{MoS}_2\text{Mo}$  的构型起了很大的改变,  $\text{Mo}-\text{S}-\text{Mo}$  角缩小而  $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$  角增大,  $\text{Mo}-\text{S}$  距离缩短, 而且  $\text{Mo}-\text{Mo}$  距离缩短到明显地有  $\text{Mo}-\text{Mo}$  键形成. 这表明了双核  $\text{Mo}(\text{I})$  含  $\text{SR}$  桥配合物双电子氧化为双核  $\text{Mo}(\text{I})$  含  $\text{SR}$  桥配合物过程的本质: 金属—金属键的形成伴随着双金属核  $\text{MoS}_2\text{Mo}$  构型的改变. 与  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{MeCN})_2$  同系物<sup>[8]</sup> 的相应键长 ( $\text{Mo}-\text{S}$ ,  $2.461\text{Å}$ ,  $\text{Mo}-\text{Mo}$   $2.966\text{Å}$ ) 和键角 [ $\text{Mo}-\text{S}-\text{Mo}$   $74.10(5)^\circ$ ,  $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$ ,  $105.90(5)^\circ$ ] 相比较, 它们的  $\text{MoS}_2\text{Mo}$  核单元构型基本上一致, 说明对于这类  $\text{Mo}(\text{I})$  配合物, 它们的桥基  $\text{SR}$  中的  $\text{R}$  改变并不引起核单元结构的大改变. 参照配合物  $\text{Mo}_2(\text{CO})_8-(\mu-\text{SPh})_2$ <sup>[7]</sup> 和  $\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ <sup>[8]</sup> 的  $\text{MoS}_2\text{Mo}$  核单元的结构数据 [ $\text{Mo}-\text{Mo}$ ,  $2.984(2)$ ,  $2.939(1)\text{Å}$ ;  $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$  角,  $106.1(2)^\circ$ ,  $106.23(7)^\circ$ ;  $\text{Mo}-\text{S}$ ,  $2.48$ ,  $2.45\text{Å}$ ] 可发现

表 2  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{SPh})_2(\text{MeCN})_2$  的键长 ( $\text{Å}$ )

$\text{Mo}-\text{Mo}$	2.9782(6)	$\text{C}(2)-\text{O}(2)$	1.142(8)
$\text{Mo}-\text{S}$	2.464(1)	$\text{C}(3)-\text{O}(3)$	1.154(6)
$\text{Mo}-\text{S}$	2.474(1)	$\text{C}(4)-\text{O}(5)$	1.465(7)
$\text{Mo}-\text{N}$	2.217(3)	$\text{C}(7)-\text{O}(6)$	1.378(8)
$\text{Mo}-\text{C}(1)$	2.019(6)	$\text{C}(6)-\text{C}(11)$	1.378(6)
$\text{Mo}-\text{C}(2)$	2.002(6)	$\text{C}(7)-\text{C}(8)$	1.385(8)
$\text{Mo}-\text{C}(3)$	1.950(4)	$\text{C}(8)-\text{C}(9)$	1.362(7)
$\text{S}-\text{O}(6)$	1.785(5)	$\text{C}(9)-\text{C}(10)$	1.361(8)
$\text{N}-\text{O}(4)$	1.118(6)	$\text{C}(10)-\text{C}(11)$	1.391(8)
$\text{O}(1)-\text{O}(1)$	1.130(7)		

表 3  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2$  的键角( $^\circ$ )

S—Mo—S	105.80(4)	Mo—S—C(6)	118.2(1)
S—Mo—N	82.8(1)	Mo—S—C(6)	112.9(2)
S—Mo—C(1)	166.0(2)	Mo—N—C(4)	176.5(4)
S—Mo—C(2)	84.6(2)	Mo—C(1)—O(1)	178.5(5)
S—Mo—C(3)	102.4(2)	Mo—C(2)—O(2)	177.2(4)
S—Mo—N	93.2(1)	Mo—C(3)—O(3)	175.3(5)
S—Mo—C(1)	84.2(2)	N—C(4)—C(5)	177.8(6)
S—Mo—C(2)	166.6(2)	S—C(6)—C(7)	116.1(3)
S—Mo—C(3)	83.6(2)	S—C(6)—C(11)	124.2(4)
N—Mo—C(1)	86.9(2)	C(7)—C(6)—C(11)	119.8(5)
N—Mo—C(2)	96.7(2)	C(6)—C(7)—C(8)	120.1(4)
N—Mo—C(3)	174.4(2)	C(7)—C(8)—C(9)	120.6(5)
C(1)—Mo—C(2)	87.3(2)	C(8)—C(9)—C(10)	119.2(5)
C(1)—Mo—C(3)	88.2(3)	C(9)—C(10)—C(11)	121.8(5)
C(2)—Mo—C(3)	85.8(2)	C(6)—C(11)—C(10)	118.7(5)
Mo—S—Mo	74.20(4)		

表 4  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2$  与  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SPh})_2]^{2-}$  及  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2]^{2-}$  的某些结构参数比较

化 合 物	Mo—S—Mo( $^\circ$ )	S—Mo—S( $^\circ$ )	Mo—S( $\text{\AA}$ )	Mo—Mo( $\text{\AA}$ )
$\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2$	74.20(4)	105.80(4)	2.469	2.9782(6)
$[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SPh})_2]^{2-}$	102.55(5)	77.45(3)	2.608	4.069(1)
$[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2]^{2-}$	99.20(5)	80.80(5)	2.587	3.939(1)

$\text{Mo(I)}$  的配合物  $\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SR})_2$  和  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2(\text{MeCN})_2$  的核单元  $\text{MoS}_2\text{Mo}$  的结构基本上相同, 说明 Mo 上的羰基被乙腈取代与否也不影响配合物的  $\text{MoS}_2\text{Mo}$  结构。值得指出的是, 无论是  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{MeCN})_2$  或  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2$ , 它们的 Mo 原子上处于 MeCN 配体对位的 Mo—C 键相对于其他两个 Mo—C 键都缩短了好多, 分别为 1.950(7) 和 1.950(4)  $\text{\AA}$ , 而相应的羰基 C—O 键也增长为 1.159(8) 和 1.154(6)  $\text{\AA}$ , 这就是为什么它们的红外光谱出现一较低波数的  $\nu_{\text{C=O}}$  特征吸收的原因。由于在 MeCN 配体对位的 Mo—CO 作用的相对加强, 因此这个位置继续被第二个乙腈分子取代就难得多。至于两个赤道平面上的羰基, 由于空间的因素要被取代无疑地也要求较苛刻的条件。因此, 在本合成的条件下主要生成两分子乙腈取代的产物, 而未发现四分子或六分子乙腈取代的产物。

本研究得到国家自然科学基金和中国科学院基金的资助。

### 参考文献和注

- [1] Kamata, M.; Yeshida, T.; Otsuka, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3572.
- [2] Zhuang, B.-T.; McDonald, J. W.; Schultz, F. A.; Newton, W. E., *Organometallics*, **1984**, *3*, 943.
- [3] Zhuang, B.-T.; Huang, L.-R.; Yang, Y.; Lu, J.-X., *J. Struct. Chem.*, **1985**, *4*, 103.
- [4] Zhuang, B.-T.; Huang, L.-R.; He, L.-J.; Chen, W.-Z.; Yang, Y.; Lu, J.-X., *Acta Chimica Sinica (English Edition)*, **1986**, 294.
- [5] Zhuang, B.-T.; Huang, L.-R.; Yang, Y.; Lu, J.-X., *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *116*, L41.
- [6] Zhuang, B.-T.; Huang, L.-R.; He, L.-J.; Yang, Y.; Lu, J.-X., *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *127*, L7.
- [7] Zhuang, B.-T.; Huang, L.-R.; He, L.-J.; Yang, Y.; Lu, J.-X., *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 待发表

## New Route to Synthesize Dinuclear Mo(I) Complexes, $\text{Mo}_2(\text{CO})_{8-n}(\mu\text{-SR})_2\text{L}_n$ and Structure of $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

Zhuang Bo-Tao\* Huang Liang-Ren He Ling-Jie

Yang Yu Lu Jia-Xi

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou)

### Abstract

A series of dinuclear Mo(I) complexes containing SR bridges,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_{8-n}(\mu\text{-SR})_2\text{L}_n$  [ $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^t, \text{Bz} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2), \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ;  $\text{L} = \text{MeCN}, \text{PPh}_3$ ;  $n = 0, 2$ ], have been synthesized by oxidation of dinuclear Mo(0) complexes containing SR bridges with iodine and characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and X-ray crystallography. New route to synthesize these Mo(I) complexes has been discussed. The crystal and molecular structure of the complex,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})_2(\text{MeCN})_2$ , was determined from three-dimensional X-ray data. It crystallizes in the monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a = 9.241(2)$ ,  $b = 9.330(3)$ ,  $c = 15.458(4) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105.77(2)^\circ$ ;  $V = 1283(1) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $R = 0.033$  for 1628 reflections with  $I > 3\sigma(I)$ . The distance of Mo—Mo is  $2.978 \text{ \AA}$  indicating formation of Mo—Mo bond, and the distance of Mo—S bond is  $2.469 \text{ \AA}$ . In comparison with its analogs  $\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SBU}^t)_2$  and  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{MeCN})_2$ , the structure relevant to its chemistry was discussed.