

[Mo(S₂CNEt₂)₄]·[FeCl₄]·[C₆H₅SH]₂ 包合物 晶体的合成、结构和性质研究 II

张致贵* 王凤山 李淑芹

(吉林大学化学系, 长春)

用 MoCl₅, FeCl₃, 二乙胺基硫代甲酸钠和苯硫酚在甲醇中反应, 得到 [Mo(S₂CNEt₂)₄]·[FeCl₄]·[C₆H₅SH]₂ 三元包合物晶体, 并测定其结构。晶体属正交晶系, 空间群 $C_{2v}^2-P_{mn}2_1$, 晶胞参数: $a=18.518\text{ \AA}$, $b=7.282\text{ \AA}$, $c=18.518\text{ \AA}$, $V=2496.96\text{ \AA}^3$, $Z=2$ 。结构参数经块矩阵最小二乘法精修后, 最后的偏离因子 $R=0.069$ 。此外, 还进行了红外光谱、紫外-可见光谱, EPR 谱及电化学性质等研究。

我们在探索合成模拟固氮酶活性中心钼铁硫原子簇化合物过程中, 得到一种新型的钼铁硫三元包合物^[1], 在相似的合成条件下, 改用不同的配体, 又合成出一系列钼铁硫三元包合物。这类包合物虽然不具有固氮活性, 但其结构研究具有一定意义, 并有助于为合成固氮酶活性中心钼铁硫原子簇化合物找出规律和提供信息。本文报道 [Mo(S₂CNEt₂)₄]·[FeCl₄]·[C₆H₅SH]₂ 三元包合物晶体的合成、结构和性质研究。

实 验

晶体的合成

所有操作都在无水无氧条件下在氮气中进行。将 1.5g MoCl₅ (5.48mmol) 溶于 10mL 甲醇中得绿色透明溶液 A; 将 2.5g 无水二乙胺基硫代甲酸钠溶于 20mL 甲醇中得无色透明溶液 B; 把 B 加入 A 中反应 15h, 过滤除去沉淀得红色滤液 C; 又将 1.5g FeCl₃ (6.7mmol) 溶于 15mL 甲醇得淡橙色溶液 D; 把 C 加入 D 中, 同时加入 1mL 苯硫酚, 反应 24h; 过滤除去沉淀物得深红色滤液。在室温下静置逐渐生成树枝状棕黑色晶体。晶体在空气中尚稳定, 易溶解于极性有机溶剂。元素分析结果为: 计算值: Mo, 8.66; Fe, 5.04; S, 28.96; C, 34.72; H, 4.73; N, 4.91; Cl, 13.25。实测值: Mo, 8.02; Fe, 5.45; S, 29.12; C, 35.06; H, 5.18; N, 5.07; Cl, 12.81。

X 射线衍射

选取大小为 $0.5\times0.4\times0.5\text{ mm}^3$ 的单晶在 Nicolet XRD R_s 型四圆衍射仪上, 以石墨单色器 Cu K α 辐射 ($\lambda=1.54178\text{ \AA}$), $\theta-2\theta$ 方式扫描, 在 $5^\circ\leq 2\theta\leq 100^\circ$ 范围内收集到 1386 个独立反射, 其中可观测反射为 939 个。测得该晶体属正交晶系, 空间群为 $P_{mn}2_1$; 晶胞参数为 $a=18.518(5)\text{ \AA}$, $b=7.282(2)\text{ \AA}$, $c=18.518(5)\text{ \AA}$, $V=2496.96(17)\text{ \AA}^3$, $Z=2$; $D_o=129\text{ g/cm}^3$, $D_c=1.28\text{ g/cm}^3$; $M_r=1106.96$; $F(000)=1148\text{ e}$; $\mu(\text{Cu K}\alpha)=105.58\text{ cm}^{-1}$ 分子中原子

1983 年 4 月 26 日收到。

* 通讯联系人。

数目为 104 个, 其中独立原子数目为 72 个。强度数据经 PL 因子和经验吸收校正, 用 Wilson 统计, 得整体温度因子 $B=4.99$, 标度因子 $K=0.72$ 。

其他测试仪器

红外光谱采用英国 Perkin-Elmer 公司生产的 599 型红外光谱仪, KBr 压片。紫外-可见光谱用日本日立公司生产的 100-60 型紫外-可见光谱仪, 以 DMF 为溶剂。电子顺磁共振谱系采用日本 JEOL 公司生产的 JES-P10B 型顺磁共振仪, 在氯仿中测得。循环伏安测定采用国产 L23-204 型函数记录仪, JHZC 型晶体管恒电仪, XFD-8 型超低频讯号发生器组成的三电极电化学测定仪, 以 0.1M KClO_4 为支持电解质, DMF 为溶剂, 在 N_2 保护下测定, 配合物浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 。

晶体结构测定

应用 SHELXTL 程序, 首先由 Patterson 函数导出原子坐标参数, Mo 原子处在 (OYZ) 面上。然后进行一轮 Fourier 函数计算。由 F 图和峰表辨认出距离 Mo 为 2.5\AA 左右的 6 个原子, 其中 4 个也处于 (OYZ) 平面上。通过 (OYZ) 面对称操作又得到两个新的配位原子。这 8 个配位原子确认为 S。再用 Fourier 方法进一步确定非氢原子的坐标参数, 导出了处在 (OYZ) 面上的 Fe 原子坐标参数。Fe 周围以正四面体方式连接 4 个配位原子, 这 4 个原子被认为是 Cl, 其中 Cl(2), Cl(3) 也在 (OYZ) 面上而 Cl(1) 不在此面。通过 (OYZ) 面对称操作可得 Cl(4)。在此基础上又做了差值电子密度函数和几轮 Fourier 函数的计算, 得到了和 Mo, Fe 都不成键的苯硫酚中性分子的坐标参数, 确定了晶体的化学式为 $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4] \cdot [\text{FeCl}_4] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}]_2$ 。最后用块矩阵最小二乘法对原子坐标, 各向同性和各向异性温度因子等参数进行多轮修正。按理论投入全部氢原子坐标, 苯硫酚中的苯环是按刚体投入。最终一致性因子为 $R_1=0.069$, $R_w=0.072$, 式中 $R=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$, $R_w=\sum W(|F_o|-|F_c|)^2/\sum W|F_o|^2$; $W=1/(\sum(|F|^2+g|F|^2))$, $g=0.0001$ 。全部计算工作在 ECLIPSE S/250 型电子计算机上完成。非氢原子坐标, 化学键长和键角分别见表 1, 2, 3。

表 1 非氢原子坐标 ($\times 10^4$)

	$x(\text{SD})$	$y(\text{SD})$	$z(\text{SD})$		$x(\text{SD})$	$y(\text{SD})$	$z(\text{SD})$
Mo	00(0)	27(4)	-15(5)	S(5)	1323(5)	758(6)	85(5)
S(1)	00(0)	2899(6)	769(5)	N(3)	2212(6)	7843(5)	-33(6)
S(6)	00(0)	-914(5)	1284(6)	O(31)	1532(5)	8483(6)	-176(7)
N(1)	00(0)	2337(6)	2190(5)	O(32)	2395(6)	5999(4)	-220(6)
O(11)	00(0)	1429(5)	1531(6)	O(33)	2672(4)	9356(6)	157(8)
O(12)	00(0)	4327(4)	2299(7)	O(34)	2628(5)	4933(6)	-884(5)
O(13)	00(0)	1037(6)	2753(5)	O(35)	3191(6)	9284(5)	-497(7)
O(14)	00(0)	4756(5)	3103(11)	Fe	00(0)	5885(3)	5027(4)
O(15)	00(0)	828(7)	3568(8)	Cl(1)	878(5)	6638(7)	5678(6)
S(2)	00(0)	2856(4)	-791(5)	Cl(2)	00(0)	3121(5)	4575(7)
S(4)	00(0)	-755(5)	-1334(6)	Cl(3)	00(0)	7093(6)	3994(5)
N(2)	00(0)	2463(6)	-2257(5)	S	1819(7)	5391(5)	1893(6)
C(21)	00(0)	1552(7)	-1599(6)	O(1)	1984(5)	8053(6)	2247(8)
O(22)	00(0)	807(6)	-2659(8)	O(2)	2037(7)	9705(8)	1882(5)
O(23)	00(0)	4387(6)	-2311(5)	O(3)	2533(6)	11024(7)	2110(6)
C(24)	00(0)	1502(7)	-3421(9)	C(4)	2976(5)	10673(8)	2705(7)
C(25)	00(0)	4482(5)	-3125(7)	O(5)	2922(6)	9003(7)	3070(11)
S(3)	782(4)	7142(4)	-102(6)	O(6)	2426(4)	7684(7)	2841(6)

表 2 键 长

Mo—S(1)	2.546(5)	S(2)—C(21)	1.771(5)	N(1)—C(13)	1.412(7)	N(3)—C(33)	1.437(7)	C(2)—C(3)	1.395
Mo—S(2)	2.512(5)	S(4)—C(21)	1.750(6)	C(12)—C(14)	1.520(8)	O(32)—C(34)	1.517(4)	O(3)—C(4)	1.395
Mo—S(3)	2.557(4)	S(5)—C(31)	1.768(5)	O(13)—C(15)	1.502(7)	O(33)—C(35)	1.547(8)	O(4)—C(5)	1.395
Mo—S(4)	2.508(8)	S(3)—C(31)	1.703(6)	N(2)—C(22)	1.417(5)	Fe—Cl(1)	2.098(8)	C(5)—C(6)	1.395
Mo—S(5)	2.514(7)	C(11)—N(1)	1.388(5)	N(2)—C(23)	1.409(9)	Fe—Cl(2)	2.109(9)	C(6)—C(11)	1.395
Mo—S(6)	2.503(4)	C(21)—N(2)	1.385(4)	O(22)—C(24)	1.500(12)	Fe—Cl(3)	2.104(8)		
S(1)—C(11)	1.772(5)	C(31)—N(3)	1.369(9)	C(23)—C(25)	1.508(7)	S—C(1)	2.053(8)		
S(6)—C(11)	1.776(6)	N(1)—C(12)	1.464(8)	N(3)—C(32)	1.427(9)	C(1)—C(2)	1.395		

表 3 键 角

S(1)—Mo—S(6)	70.1(3)	S(2)—Mo—S(4)	68.2(4)	S(3)—Mo—S(5)	68.1(3)
Mo—S(1)—C(11)	88.9(4)	Mo—S(2)—C(21)	92.5(7)	Mo—S(3)—C(31)	89.8(4)
Mo—S(6)—C(11)	89.1(3)	Mo—S(4)—C(21)	93.1(6)	Mo—S(5)—C(31)	89.7(5)
S(1)—C(11)—S(6)	112.0(2)	S(2)—C(21)—S(4)	106.8(5)	S(3)—C(31)—S(5)	118.2(4)
S(1)—C(11)—N(1)	114.4(6)	S(2)—C(21)—N(2)	119.0(7)	S(3)—C(31)—N(3)	117.9(5)
S(6)—C(11)—N(1)	133.5(7)	S(4)—C(21)—N(2)	134.8(8)	S(5)—C(31)—N(3)	122.6(5)
C(11)—N(1)—C(12)	126.4(4)	C(21)—N(2)—C(22)	115.0(5)	C(31)—N(3)—C(32)	119.6(4)
C(11)—N(1)—C(13)	109.3(4)	C(21)—N(2)—C(23)	122.6(4)	C(31)—N(3)—C(33)	109.8(6)
C(12)—N(1)—C(13)	124.3(5)	C(22)—N(2)—C(23)	122.3(5)	C(32)—N(3)—C(33)	129.8(7)
N(1)—C(12)—C(14)	109.8(6)	N(2)—C(23)—C(25)	102.0(6)	N(3)—C(32)—C(34)	138.2(5)
N(1)—C(13)—C(15)	143.5(5)	N(2)—C(22)—C(24)	101.8(8)	N(3)—C(33)—C(35)	98.6(6)
Cl(1)—Fe—Cl(2)	117.5(6)	Cl(1)—Fe—Cl(3)	114.4(5)	Cl(2)—Fe—Cl(3)	92.1(6)
C(2)—C(1)—S	128.1(4)	C(2)—C(3)—C(4)	120.0(0)	C(3)—C(4)—C(5)	120.0(0)
C(6)—C(1)—S	103.3(5)	C(4)—C(5)—C(6)	120.0(0)	C(6)—C(1)—C(2)	120.0(0)
C(1)—C(6)—C(5)	120.0(0)	C(1)—C(2)—C(3)	120.0(0)		

结 果 与 讨 论

晶体结构

晶体结构测定结果表明,分子中存在着三种基本单元: $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$, $[\text{FeCl}_4]$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$. Fe 以 sp^3 杂化成四面体构型. 苯硫酚未参与成键, 靠 van der Waals 引力存在于晶胞中. 四个二乙胺基硫代甲酸根的 8 个 S 原子在 Mo 周围组成了十二面体, 中央离子 Mo 采取 $(4d)^4(5s)^1(5p)^3$ 杂化轨道与配体成键. 这 8 个 S 原子和 Mo 并非是独立的单齿配位, 而是 4 个双齿螯合配位. Mo—S 的平均键长为 2.52 Å, 与正常的 Mo—S 键长值相当符合^[2]; 同时还发现二乙胺基硫代甲酸根中一对 S 原子 S(1) 与 S(6) 之间的距离为 2.83 Å, 与十二面体的价键方向及合理的 Mo—S 键长相当匹配; S—C 键的平均键长为 1.75 Å, 略低于正常值, 这反映 S—C 键有一定的双键成分. Mo—S—C 键角的平均值为 90.6°, 表明 S 原子以纯的 p 轨道与相邻原子形成化学键. 此外, C—N 键的平均键长为 1.38 Å, 说明此键有相当高的双键成分, 也表明 N 原子上的孤对电子以 p_z 轨道参与了共轭体系^[3]. 图 1 给出分子中各原子编号. 有趣的是: 晶体中正配离子 $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]^+$ 和负配离子 $[\text{FeCl}_4]^-$ 沿 a 和 c 方向交替相间排列, 组成截面为 $a/2=9.261$ Å 和 $c/2=9.261$ Å 的正方形, 并沿 b 轴伸展组成四方柱; 中性的苯硫酚分子靠 van der Waals 引力 [苯硫酚中的 C, S 原子到 O(14), O(15), C(24), C(25), Cl(1) 等原子的平均距离为 3.45~3.70 Å] 填充在四方柱体的空腔中 (见图 2). 综上所述, 此晶体结构中既有

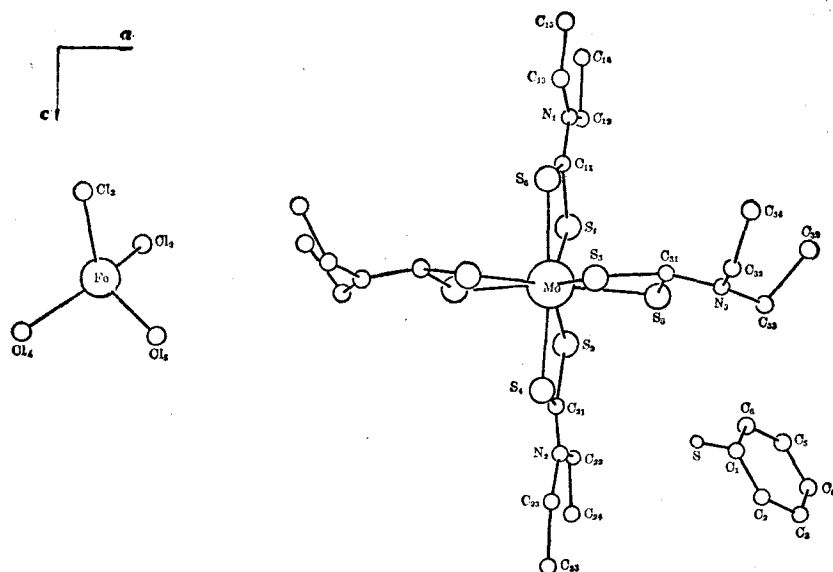


图1 分子构型及原子编号

配位键、共价键,又有离子键和 van der Waals 键,这是一个由多种键型组成的配合物,其结构也颇为新颖少见。

红外光谱

所研究的包含物的红外光谱与二乙胺基硫代甲酸钠比较主要区别在于低频区,前者属于金属-配体振动频率。在 $1520, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 主要表征 $\text{C}=\text{N}$ 键的特点;从 1440 到 900 cm^{-1} 主要表征配位基团,即二乙胺基硫代基团的特征^[4]; 380 与 360 cm^{-1} 主要表征 $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$ 键型的特征^[5]; 290 cm^{-1} 可归属于 $\text{Fe}-\text{Cl}$ 键^[6,7]; 690 cm^{-1} 表征苯核取代特征。

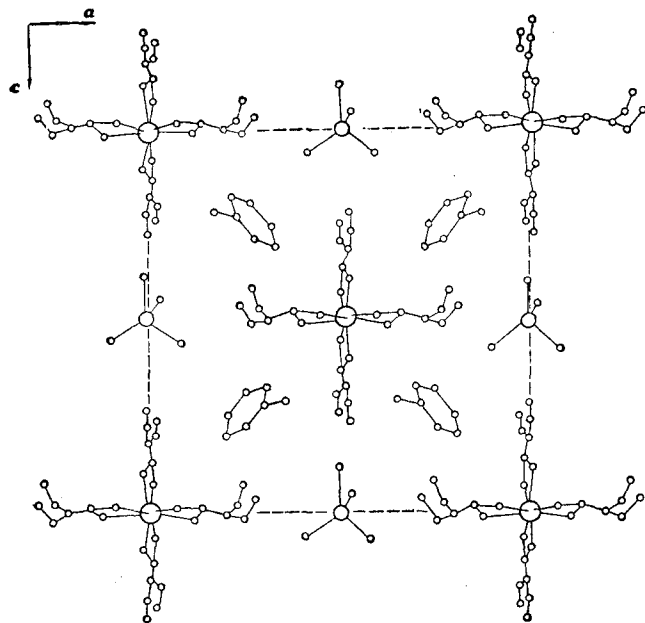


图2 晶体结构沿(010)面投影

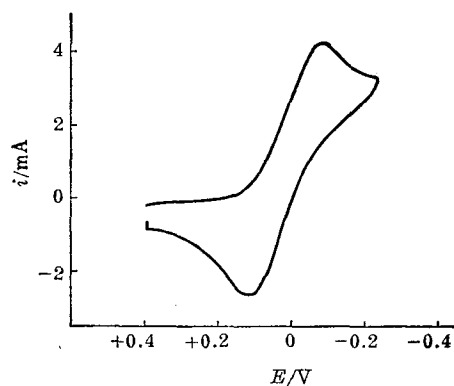


图3 循环伏安曲线

紫外可见光谱

紫外可见光谱表明在 $350, 445, 520 \text{ nm}$ 有吸收峰。这些吸收峰可归属于 $\text{Mo}-\text{S}$ 键电子跃迁的结果,表征着双齿型四个巯基阴离子配位到过渡金属的特征。

电子顺磁共振谱

EPR 谱主要显示出六条等间隔线, 一条强度很强的线, 这是 $I=5/2$ 的 ^{95}Mo 和 ^{97}Mo 所引起的, 其结果 $A=39\text{ G}$, $g=1.98$, 呈现 Mo^{+5} 的信号, 与钼的价态相一致。

电化学性质研究

从测得的循环伏安曲线(见图 3)可见, 起始电位为 $+0.42\text{ V}$, 还原峰电位为 -0.080 V , 氧化峰电位为 $+0.13\text{ V}$, 半波电位为 $+0.025\text{ V}$ 。这种结果表明, 配合物在氧化还原过程中只发生一个电子的转移, 首先是 $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]^+$ 参加电荷转移。这种行为类似于一般单核配合物 $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4^{+}$ [8]。我们认为这是由于正离子的配体 (S_2CNEt_2) 是个非定域性的大 π 体系, 在溶液中组成不对称的大正离子集团, 被优先吸附到光滑的电极表面, 发生电荷转移反应, 因而表现出单核配合物 $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ 的特征。

参 考 文 献

- [1] 徐丽娟, 张致贵, 牛淑云, 李淑芹, 中国科学 (B), 1982, 311.
- [2] 邵美成, 李根培, 唐有祺, 樊玉国, 郭东跃, 中国科学 (B), 1982, 1.
- [3] Book, L.; Chieh, C., *Acta Crystallogr. B*, 1980, 36, 300.
- [4] Nieuwpoort, A.; Dix, A. H.; Porskamp, P. A. T. W.; Van der Linden, J. G. M., *Inorg. Chim. Acta*, 1979, 35, 221.
- [5] Colton, R.; Scollary, G. R.; Tomkins, I. B., *Aust. J. Chem.*, 1968, 21, 14.
- [6] (a) Schneider, P. W.; Bravard, D. O.; McDonald, J. W.; Newton, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 8640;
(b) Koniger-Ahlborn, E.; Müller, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1976, 15, 680.
- [7] Martell, A. E., *Coord. Chem.*, 1971, 1, 373.
- [8] Sawyer, D. T.; Howie, J. K.; Doub, Jr., W. H., *J. Less-Common Met.*, 1977, 54, 425.

STUDIES ON SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE CRYSTAL OF TRIADIC COMPLEX,



ZHANG ZHI-GUI* WANG FENG-SHAN LI SHU-QIN

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

The crystal of triadic complex, $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4] \cdot [\text{FeCl}_4] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}]_2$ was obtained by the reaction of MoCl_5 , FeCl_3 , sodium *N, N*-diethyl dithiocarbamate and PhSH in MeOH , and the crystal structure was measured by X-ray diffraction. The crystal belongs to space group $C_{2v}^2-P_{mn}2_1$ of orthorhombic system. The crystal cell parameters are $a=18.518\text{ \AA}$, $b=7.282\text{ \AA}$, $c=18.518\text{ \AA}$, $V=2496.96\text{ \AA}^3$ and $Z=2$. The block least-square refinement for all structural parameters gives final discrepancy factor $R=0.069$. The crystals have been further studied by using IR, UV-visible, EPR spectra, and electrochemical measurements.