

研究简报

钼铁硫络合物晶体的合成、 结构和性质研究

张致贵 王凤山 李淑琴 赵承志 李英
(吉林大学化学系) (吉林大学理化所)

近几年来,模拟固氮酶的活性中心——钼铁硫原子簇化合物的合成、结构和性质研究,引起人们极大的兴趣.本文研究了一种新型的钼铁硫络合物晶体的合成、结构和性质.

(一) 实验部分

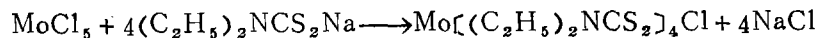
1. 试剂 二乙胺基硫代甲酸钠:分析纯,北京化工厂产品;五氯化钼:自制;苄基硫醇:分析纯,西德进口; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:分析纯,西德进口.

2. 测试仪器 599B型红外光谱仪;100-60型紫外可见光谱仪;JES-P₁₀B型顺磁共振仪;FT-80ANMR共振仪;NICOLET-R₃四元衍射仪;Eclipse s/250电子计算机.

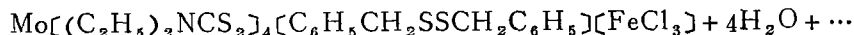
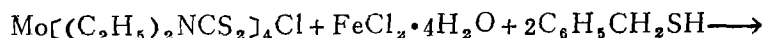
3. 钼铁硫络合物晶体的合成 称取一定量的 MoCl_5 和二乙胺基硫代甲酸钠,在甲醇溶剂中进行反应若干小时,过滤得到棕红色溶液(I).然后把(I)加入到含有 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 PhCH_2SH 甲醇溶液中继续反应过滤,过滤得到滤液(II).将(II)经缓慢蒸发即得到黑色针状晶体,再经甲醇重结晶得到衍射单晶.熔点为125—127°C,空气中稳定.晶体实验式: $\text{MoFeS}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{C}_{34}\text{H}_{54}$, 各种元素的百分含量为:计算值: Mo: 8.47%; Fe: 4.94%; S: 28.30%; C: 36.03%; N: 4.94%; Cl: 9.40%; H: 4.77%. 分析值: Mo: 8.40%; Fe: 4.12%; S: 28.00%; C: 36.44%; N: 4.17%; Cl: 9.12%; H: 5.20%.

(二) 结果与讨论

1. 合成反应 五氯化钼与二乙胺基硫代甲酸钠反应,很容易形成双齿型螯合钼的络合,反应如下:




当加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ 之后则反应为:



2. 红外光谱 从红外光谱图与DTC配位体光谱比较主要区别于低频区,在 380cm^{-1} 与 360cm^{-1} 有一强吸收劈裂,应属于 $\text{Mo} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix}$ 键型特征,在 280cm^{-1} 峰属于 $\text{Fe}-\text{Cl}$ [2, 3].

3. 紫外可见光谱 A 络合物紫外可见光谱在 485nm、420nm 和 360nm 处有吸收峰, 从吸收峰位置来看具有双齿形四硫基阴离子配位到过渡金属的特征, 低能带的峰标志 $d-d$ 跃迁趋势, 在 400—500nm 区间的强吸收可能属于 $Mo \rightarrow S$ 键荷位移^[4]。

4. ^{13}C NMR 谱 在室温下, 在 $CDCl_3$ 溶剂中测得的 A 络合物 ^{13}C NMR 谱 (图 1.a)。有六条峰, 其中 4 条是 $-SCH_2-$  基团 4 个 ^{13}C 峰, 它们的化学位移 δ 分别为 136.16, 128.55, 127.79, 126.69ppm。另外两条是 $-C_2H_5$ 基团 2 个 ^{13}C 峰, 它们的化学位移 δ 分别为 42.69, 18.29ppm。而 $\begin{matrix} S \\ \diagup \\ C-N \\ \diagdown \\ S \end{matrix}$ 基团 ^{13}C 没有出现峰, 可能是由于这种基团弛豫时间长的缘故。

5. 1H NMR 谱 在室温下, 在 $CDCl_3$ 溶剂中测得 1H NMR 谱 (图 1.b)。A 络合物有三个峰, 二个是苯环及苯环取代基 $-CH_2S-$ 的峰, 另一个是 $-C_2H_5$ 基团的 $-CH_3$ 峰, 它们的化学位移 δ 分别为 7.27, 3.60 和 1.43ppm。从谱图中看出积分值却是 C_6H_5 比 CH_3 大的多, 这可能是由于溶剂峰重叠的结果。由于配位体与过渡金属形成络合物, 使得谱带峰明显地增宽, 所以在 1H NMR 中 C_2H_5 应有二组峰; 一组四重峰、一组三重峰, 在此看不到, 表现不出自旋-自旋偶合。在 $C_6H_5CH_2-$ 基团中 CH_2 和在 C_2H_5 基团中 CH_2 峰的位置可能相差不远, 也是由于上述原因, 不能使两个峰分开。

6. 电子顺磁共振谱 在室温下, 在 $CDCl_3$ 溶剂中测得的溶液 EPR 谱 (图 2), 出现明显的六条等间隔线, 一条很强的单线。这是 $I = \frac{5}{2}$ 的 ^{95}Mo 和 ^{97}Mo 所引起的, 这种结果正是与 Mo^{+5} 价态相一致的。

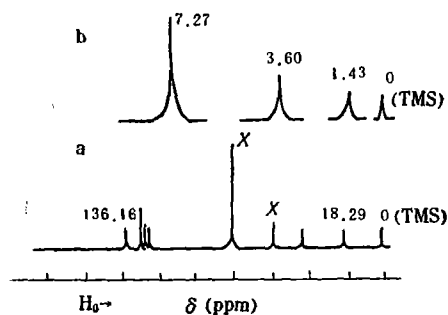


图 1 a. ^{13}C NMR 谱; b. 1H NMR 谱;
X 为溶剂峰。

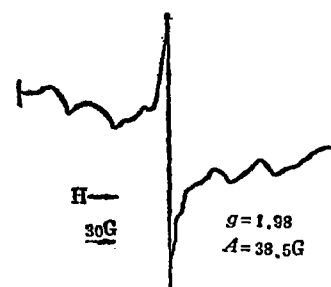


图 2 在 $CHCl_3$ 溶剂中 EPR 谱

7. A 络合物电化学测定 循环伏安图的测定按照文献^[5]所报导的仪器装置, 以 $0.1M KClO_4$ 为支持电解质的 DMF 溶剂中, 在 N_2 气保护下, A 络合物浓度为 $1 \times 10^{-5}M$, 扫描速度为: $v = 0.16V/sec$, 在室温测得的循环伏安曲线 (图 3), 其结果列于表中。从图中看出有两个还原峰和两个氧化峰, 是可逆的两个电子转移过程。

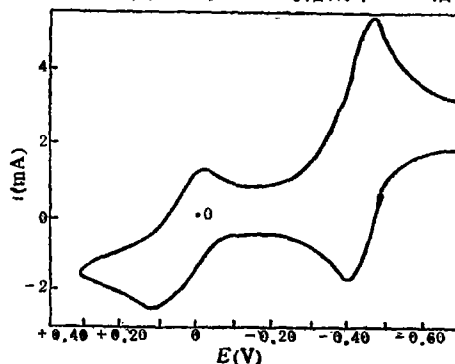


图 3 A 络合物循环伏安曲线

8. 晶体结构 X-光测定晶胞参数为: $a = 17.927(6) \text{ \AA}$, $b = 18.465(6) \text{ \AA}$, $c = 15.490(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.701(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5122(2) \text{ \AA}^3$. 为单斜晶系,

C_2 空间群, 晶体结构分析确定化学结构式为: $\text{Mo}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_4^+ [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5][\text{FeCl}_3]^-$. 在晶体分子中含有 Mo 的正络离子与含有 Fe 的负络离子, 通过交替相间排列, 组成沿 c 轴伸展近似为四方形的空腔. 沿 c 轴伸展的二聚物分子则填充在空腔内, 并与腔壁原子间存在着合理的范氏键距, 这种几何因素的巧妙组合, 使晶体十分稳定. 晶体结构分析与各种谱图分析结果是一致的.

氧化还原峰电位(V)及半波电位(V)表

$E_{p1,c}$	$E_{p1,sc}$	$E_{p1,sa}$	$E_{p2,sa}$	$E_{1\frac{1}{2}}$	$E_{2\frac{1}{2}}$
-0.02	-0.47	+0.13	-0.40	+0.055	-0.435

表中 $E_{p,c}$, $E_{p,a}$ 分别代表阴极, 阳极峰电位.

参 考 文 献

- [1] Konigor, E., et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 680(1976).
- [2] Colton, R., et al., *Aust. J. Chem.*, 21, 14(1968).
- [3] Martell, E., *Coordination Chemistry*, 1, 373(1971).
- [4] Diemann, F., et al., *Coord. Chgm. Rev.*, 10, 79(1973).
- [5] Sawyer, D. T., et al., *J. Less-Common Metals*, 54, 425(1977).

STUDIES ON THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE CRYSTAL OF Mo-Fe-S COMPLEX

Zhang Zhigui, Wang Fengshan and Li Shuqin

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

Zhao Chengzhi and Li Ying

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

In this paper, we report a new complex of Mo-Fe-S synthesized by the reaction of MoCl_5 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PhCH_2SH and diethyldithiocarbamate(DTC) in MeOH. The complex is characterized by X-ray crystallography, IR, UV-visible, ^1H NMR, ^{13}C NMR, and EPR spectra, and the measurements of elemental analyses and electrochemical properties. The crystal of Mo-Fe-S complex containing multi-bond species is quite stable.