

三核钼簇合物的质谱研究

蔡元坝 姚元根 戴亮 柯德明 黄子祥 黄锦顺

(中国科学院福建物质结构所, 结构化学国家重点实验室 福州, 350002)

〔摘要〕本文通过快原子轰击质谱研究 $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]\text{Cl}$ ($\text{dtp}=\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$), 获得去Cl原子含有簇芯 Mo_3S_7 的系列碎片离子。又通过化学衍生方法, 对难汽化的 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_3]\text{Py}$ 簇合物进行化学修饰, 获得易挥发的 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{RCO}_2)(\text{dtp})_3]\text{Py}$, 其中 $\text{R}=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Py}=\text{NC}_5\text{H}_5$ 。该簇合物的电子轰击谱表明, 除按正常的单分子分解而出现的系列碎片离子外, 还发现该簇合物中 $\mu_3-\text{S}$ 被 $\mu_3-\text{O}$ 取代质量数相差16amu系列碎片离子簇峰即 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{RCO}_2)_{1-3}(\text{dtp})_{3-2}]^+$ 。最后, 对O帽取代S帽的可能机制作了探讨。

关键词: 三核钼簇合物 快原子轰击 电子轰击 质谱

导 言

过渡金属原子簇化合物的合成结构和性能研究, 是当前化学学科中颇为活跃的研究领域。Mo-S原子簇化合物, 由于广泛存在于生物酸和蛋白质中, 因而引起人们的兴趣。有关三核钼的结构及其化学性质研究多有报道。卢嘉锡、黄健全等^{〔1〕}在综合研究了许多三核钼簇合物后, 指出了 $[\text{Mo}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S})_3(\text{dtp})_4(\text{OH})_2]$ 的非平面折叠六元簇环 $[\text{Mo}_3\text{S}_3]$ 在结构上和化学反应性上具有类芳香性, 与苯环定域化轨道(p-p-p)共轭相类似, 在 $[\text{Mo}_3\text{S}_3]$ 簇环中亦同样存在相应的d-p-d共轭体系。黄健全^{〔2〕}还指出上述簇合物存在如下置换反应顺序(溶液中):



三核钼的这种类芳香性及其化学反应性, 必然在谱学上会有所反映。而质谱又是揭示分子内这种能量关系的很好手段, 这就引起我们研究的兴趣。

有关含有 $\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ 为配体的钼配合物和簇合物的质谱研究报道不多。Heinz^{〔3〕}研究

了含双齿配位 $\begin{matrix} \text{R} & \text{S} \\ & \diagdown \diagup \\ & \text{P} \\ & \diagup \diagdown \\ \text{R} & \text{S} \end{matrix}$ (R是烷基或芳基)的具有不同价态过渡金属配合物的EI谱。

Hockberg等^{〔4〕}研究 Mo_3^{2+} 羧酸根配合物的空气稳定性的结构因素及其质谱行为。KECK^{〔5〕}用DCI和FD软电离方法, 简短地报道了 $[\text{Mo}_3(\text{Et}_2\text{PS}_2)_3\text{S}]^+ [\text{Et}_2\text{PS}_2]^-$ 、 $[\text{Mo}_3$

1992年8月12日收

(Et₂PS₂)₂S₂]等簇合物质谱。但仅获得零星碎片信息,他还指出这类簇合物由于其甚低的挥发性,常用EI谱是无能为力的。鉴于此,本实验采取快原子轰击软电离方法研究[Mo₃S₇(dtp)₃]Cl,获得丢失Cl原子后所形成的含有[Mo₃S₇]簇酪系列碎片离子信息。另一方面,我们采用化学衍生方法,使难挥发的[Mo₃S₄(dtp)₃]Py改变为易挥发的[Mo₃S₄(RCO₂)(dtp)₃]Py,而又不改变该簇合物的基本化学结构,这样使我们有可能应用常规EI方式进行研究。又由于EI能量较高(70eV),它对标题簇合物提供了颇为丰富的结构信息。这使我们有可能通过质谱方法,来研究三核钼簇合物的动态结构信息和能量相关信息。

实 验

1. 样品制备

(1) [Mo₃S₄(HCO₂)(dtp)₃]Py 簇合物制备

称取 5.0 克 [Mo₃S₄(dtp)₃]H₂O 簇合物加至 100 毫升无水乙醇中,再滴加 1 毫升吡啶,在油浴上回流 3 小时,移去热源冷却后即有黑色晶体沉淀析出。经过滤分离干燥,母液搁置后继续有黑色晶体析出,合并产物,用约 100 毫升体积为 1:1 乙醇和丙酮的混合溶剂重结晶数次,至产物为颗粒均匀的块状黑色发亮晶体为止。产率 38.6%。元素分析结果: Mo: 26.88(26.27), S: 28.39(29.26), C: 20.22(19.73), H: 3.65(3.31), N: 1.42(1.28), P: 8.33(8.48)。

(2) [Mo₃S₄(C₂H₅CO₂)(dtp)₃]Py 簇合物制备⁽⁶⁾

方法同上。加入 0.41 克乙酸钠(A.R),得到 2.6 克块状黑色晶体。产率 54.4%。元素分析结果: Mo: 25.75(25.01), S: 28.22(28.52), C: 21.65(21.37), H: 3.52(3.56), N: 1.44(1.25), P: 8.74(8.27)。

(3) [Mo₃S₇(dtp)₃]Cl 簇合物制备⁽⁶⁾

取 2.0 克 K₂MoOCl₆ 和 2.0 克 P₂S₅ 加到 50 毫升饱和了 HCl 的无水乙醇中,放置约一星期,溶液中可析出草黄色平行六面体状长条晶体即是。

2. 质谱测定

[Mo₃S₄(RCO₂)(dtp)₃]Py (R=H, C₂H₅, Py=NC₅H₅) 样品,在 MAT-8230GC/MS/DS 质谱计上进行。以 EI 直接进样方式、电子能量 70eV、离子源温度 150-200℃、汽化温度 40-150℃、连续扫描采样。仪器分辨 1000 或 2000,并以紫外方式录谱。

[Mo₃S₇(dtp)₃]Cl 样品,在同机上进行 FAB 质谱测试。使样品溶解于间硝基苄醇基质中,用 Ar 为轰击原子,电离加速电压 8KV,放电电流 1~2mA,分辨率为 1000。

标题簇合物有关离子的质谱同位素丰度分布理论计算,按陈振涛、蔡元坝编制的程序⁽⁷⁾给出。

结果和讨论

如上所述,我们采用了两种方法,即软电离快原子轰击法和化学衍生法,解决难汽化、

易分解的 $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_2]\text{Cl}$ 和 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 型三核钼簇化合物的质谱问题。 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 的 EI 谱, 仅出现 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]^+$ 和 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]^+$ 一大一小两个簇峰(其最强峰分别出现在 m/z 1156 和 m/z 973 处)。利用自编的质谱同位素丰度分布计算程序, 估算出每一离子种理论同位素簇峰谱并与实验获得同位素簇峰谱进行比较, 从而对离子的可能组成作出归属。这是鉴定这类含有多同位素原子簇化合物的有效方法(对于每一离子种, 我们仅取它所出现的簇峰中最强的一个峰的质/荷比(m/z)作为该离子种标记)。用 HCO_2 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2$ 取代 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 中的一个 dtp 后, 分别出现 2 个和 6 个簇峰(在高质量端), 说明 RCO_2 基取代后的簇合物其挥发性有很大改善。

1. $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{RCO}_2)(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 簇合物(图 1)的 EI 质谱^[1]

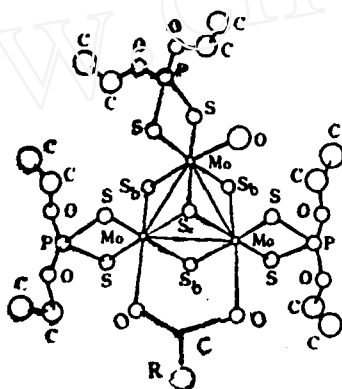


图 1 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{RCO}_2)(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 簇合物结构示意图

(1) $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HCO}_2)(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 簇合物(1)的 EI 质谱

从图 2 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HCO}_2)(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 簇合物的 EI 谱和它的理论同位素丰度分布谱(图 3), 可观察到有两组按不同断裂模式进行的系列碎片离子。其一是, 按正常单分子分解方式进行的。簇合物(1)首先丢失松配位 Py 配体, 得到 m/z 1018 簇离子 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HCO}_2)(\text{dtp})_2]^+$, 然后再丢失桥基配位 HCO_2 配体, 得到全谱中最强的 m/z 973 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]^+$ 簇离子。与这一反应相竞争的还有丢失端基 dtp 配体而产生的 m/z 833 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HCO}_2)(\text{dtp})_2]^+$ 簇离子。若从离子的丰度看, m/z 973 是全谱最强簇离子, 而 m/z 833 只是小簇峰。故丢失 HCO_2 的反应属主要反应。最后, 再从上述两个碎片离子中分别丢失 dtp 或 HCO_2 配体, 得到 m/z 788 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]^+$ 簇离子。从以上数据, 清楚看到簇合物的簇核 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ 是相当稳定的。簇合物离子断裂顺序是先松配位 Py, 然后是桥基 HCO_2 配体丢失, 再其次是端基(dtp)配体离去, 最后骨架 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ 均保存。这与前述黄健全提出的三核钼 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]\text{H}_2\text{O}$ 的化学反应取代顺序是一致的。

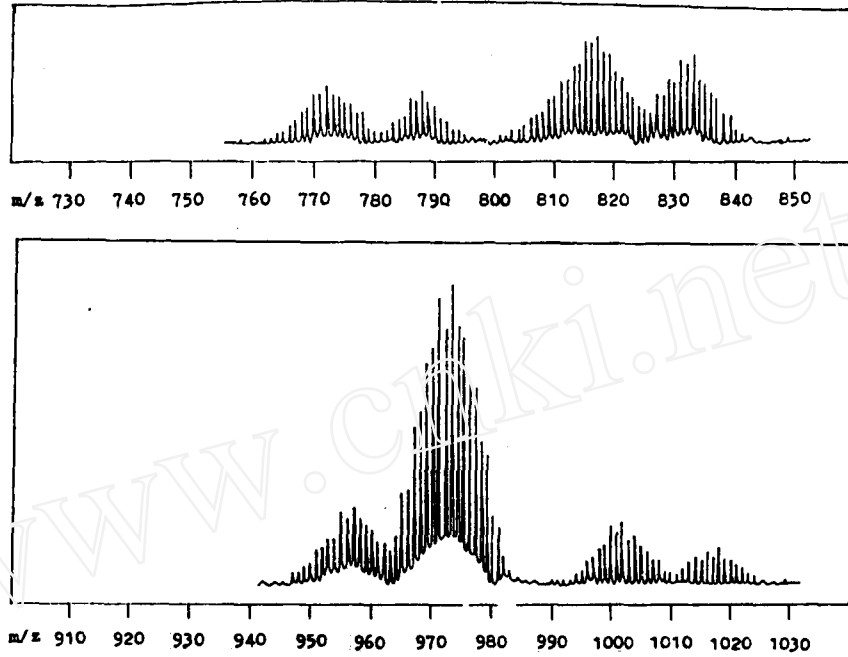


图2 $[Mo_3S_4(HCO_2)_3(dtp)_3]Py$ 簇合物 EI 谱

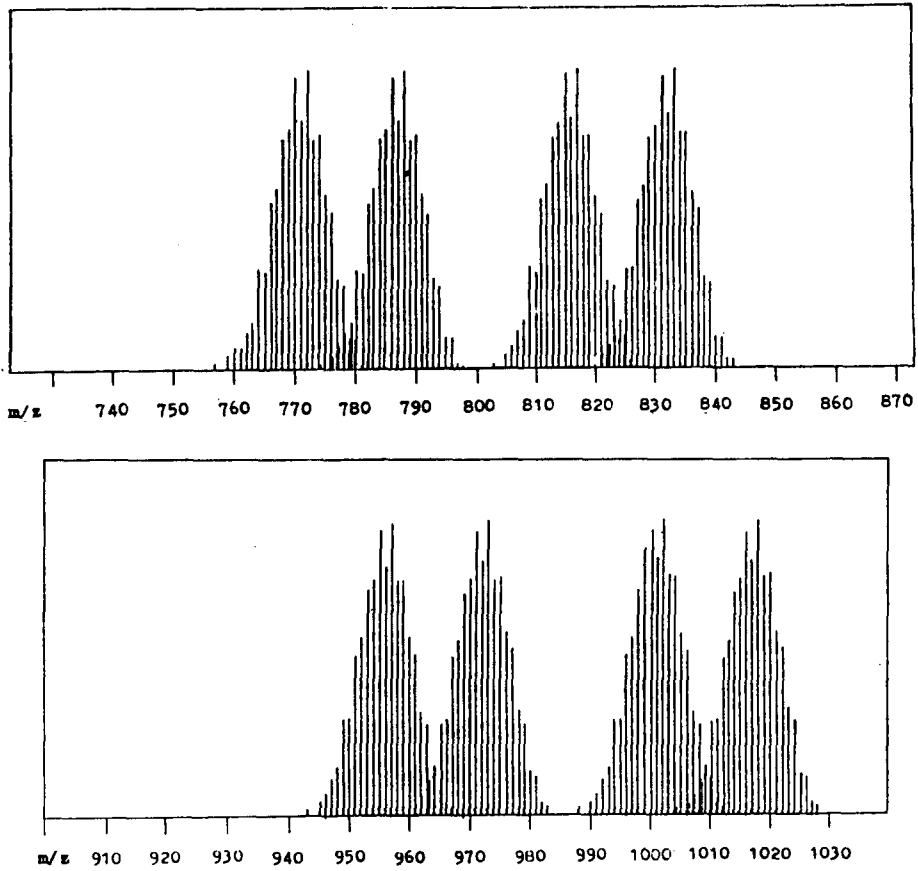


图3 $[Mo_3S_4(HCO_2)_3(dtp)_3]Py$ 簇合物及其 o/s 反应中产生的 8 个主要碎片簇离子理论同位素计算谱

的 C_2H_4 , 并经 H 重排而得到 m/z 817 $[Mo_3OS_3(HCO_2)(dtp)_2]^+$ 。

图 4 是 $[Mo_3OS_3(C_2H_5CO_2)(dtp)_3]Py$ 簇合物 (I) EI 质谱, 图 5 是簇合物 (I) 中有关碎片离子质谱同位素丰度分布理论谱。

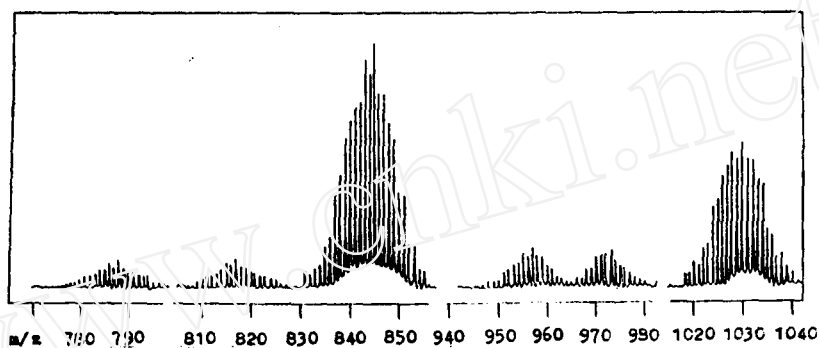
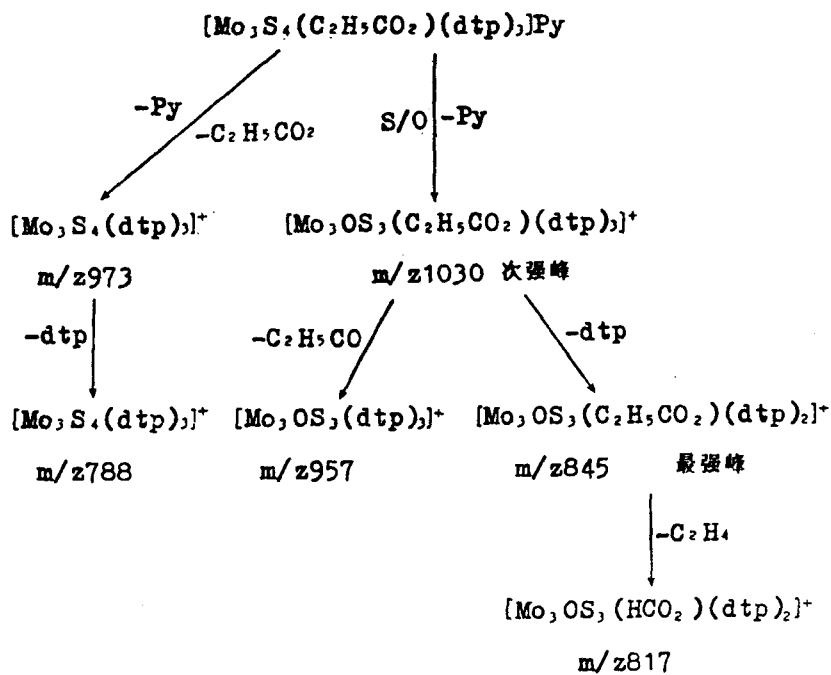


图 4 $[Mo_3S_4(C_2H_5CO_2)(dtp)_3]Py$ 簇合物的 EI 谱



(2)

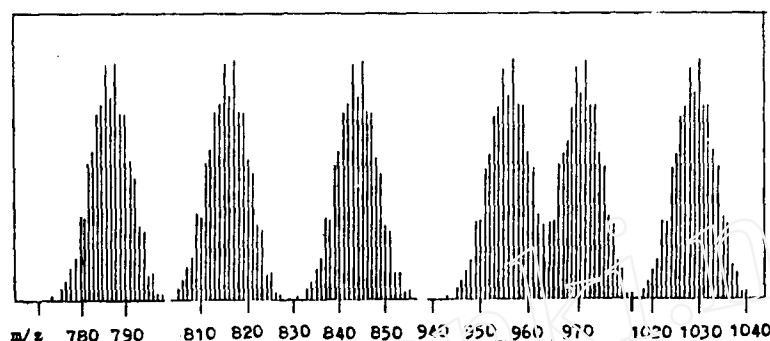
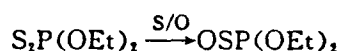


图5 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_3(\text{dtp})_2]\text{Py}$ 簇合物及其 O/S 反应中产生的
5 个主要碎片簇离子理论同位素计算谱

(3) 关于氧源问题探讨

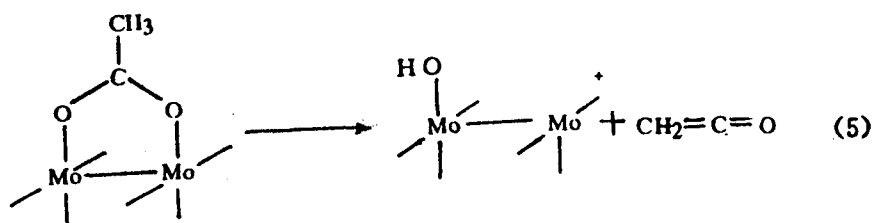
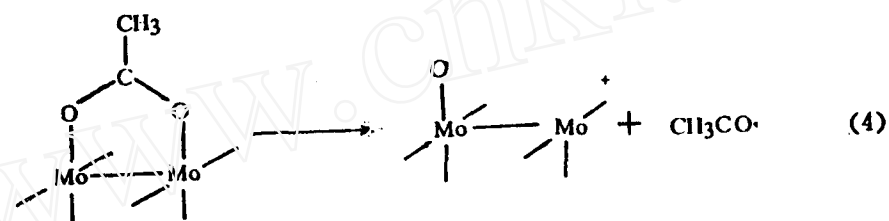
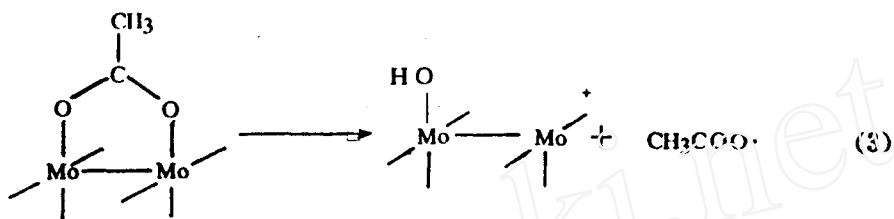
从标题簇合物(I)和(II)如何产生 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{RCO}_2)_3(\text{dtp})_2]^+$ (其中 $\text{R}=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) 这样的离子,显然不能用质谱的单分子分解来说明。其中的硫($\mu_3\text{-S}$)如何被氧($\mu_3\text{-O}$)替代,一种可能解释是,在合成时产物中即混杂有 Mo_3OS_3 和 Mo_3S_4 为簇芯的两种产物,因而其质谱也自然地反映了它所对应的不同断裂模式。另一种可能解释是,部分簇合物样品在进样管中先分解释放出氧,该氧再与未分解簇合物起反应,而把其中的硫($\mu_3\text{-S}$)替换出来。文献^[12]指出,人们可偶然地观察到从长期暴露在空气中簇合物 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2]\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中,可分离出一种氧化产物。当该簇合物在含酸溶剂中长时间加热或放置时, Mo_3S_4 中的 $\mu_3\text{-S}$ 可部分水解成 $\mu_3\text{-O}^{(2)}$,结果使簇合物 $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_2\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{dtp})_2]\text{H}_2\text{O}$ 。Hochberg^[13]在研究 Mo_3AC_6 配合物的空气稳定性及其质谱时,也指出有高价氧桥钼化合物 $\left[\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Mo} \quad \text{Mo} \end{array} \right]^{2+}$ 的存在以及三种可能的质谱断裂机制,见式(3)、(4)、(5)。

同时还可观察到诸如 Mo_2O_7^+ 、 Mo_2O_6^+ 和 Mo_2O_5^+ 离子。这表明含有羧酸根为配体钼配合物或簇合物,有可能通过其分子中羧酸根的热分解提供另一部分分子以氧源。以上实验事实表明,在含有 RCO_2 配体的钼簇合物(I)和(II)的质谱反应中,有可能产生 S/O 置换反应。至于这些氧取代那些位置上的硫(是簇核上的 S,抑或 dtp 配体上的 S),我们假定它取代 $\mu_3\text{-S}$ 可能性最大。量化计算^[10]也表明, $[\text{Mo}_3\text{OS}_3]$ 簇核中 M-M 键及 M- $\mu_3\text{-O}$ 键比 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ 簇核中 M-M 键及 M-($\mu_3\text{-S}$)键更加缩短。这可说明 S/O 交换反应后形成的簇核 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3]$ 有利于离子稳定。反过来如果 S/O 反应发生在配体上,即



那么就很难解释由 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{RCO}_2)_3(\text{dtp})_2(\text{OSP}(\text{OEt})_2)]$ 簇合物的质谱断裂,怎么与实验产生系列碎片离子相吻合。而如果 S/O 反应发生在 $\mu_3\text{-S}$ 位置,则 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{RCO}_2)_3(\text{dtp})_2]$ 簇合物,由于替换的氧居于簇芯位置($\mu_3\text{-O}$),它对各个配体的影响就较大,以致

当 $[\text{Mo}_3\text{OS}_7]$ 替换 $[\text{Mo}_3\text{S}_7]$ 时,有可能使簇合物各配体的取代反应顺序发生变化。关于 μ_3 -O取代 μ_3 -S这个饶有兴趣的气相离子化学问题,还有待进一步研究和实验验证。



2. $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]\text{Py}$ 簇合物(III)的 FAB 质谱

簇合物(III)曾用 EI 质谱试验但没有获得有关信息。改用 FAB 质谱,以甘油为基质,得到数簇贴在基线上可确认是信号的簇峰离子。而改用间硝基苄醇为基质时,获得很好结果(表1)。

表1 $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]\text{Cl}$ 簇合物 FAB 质谱中出现的主要碎片离子

m/z	碎片离子可能组成*	m/z	碎片离子可能组成
1070 (100%)	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3] + 2\text{H}$	822 (46%)	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})(\text{SP} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{O} \end{array})]$
1042 (59%)	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_2\text{S}_2\text{P} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{OH} \end{array}] + 2\text{H}$	666 (35%)	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{SP} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array})] - \text{H}$
917 (41%)	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_2\text{S}] + 2\text{H}$		
853 (46%)	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})(\text{SP} \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array})] + \text{H}$		

* 以上碎片离子可能组成均按质谱同位素丰度分布理论计算谱和实验谱比较得出。

与 Keck^[6]报道的 $[\text{Mo}_3(\text{Et}_2\text{PS}_2)_3(\text{S}_2)_3\text{S}]^+[\text{Et}_2\text{PS}_2]^-$ 的 DCI 质谱比较, 我们的 $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]\text{Cl}$ (见图 6) FAB 质谱有十分丰富的信息。

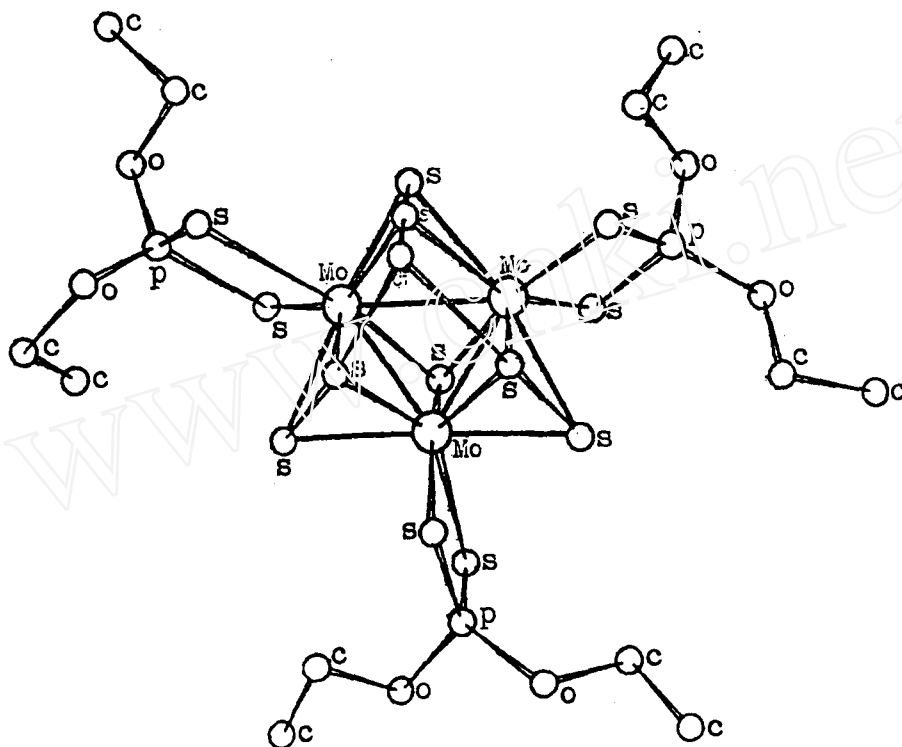
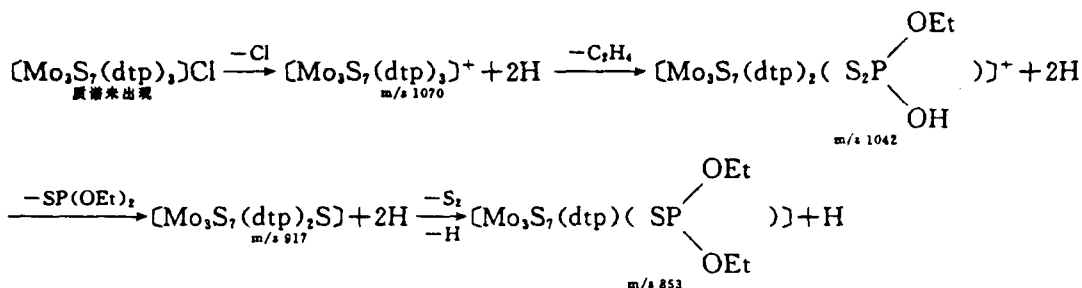


图 6 $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3]\text{Cl}$ 分子结构示意图

从 $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]\text{Cl}$ 的 FAB 质谱, 不难看出 Cl 与 3 个 $\mu_2\text{-S}_2$ 的结合是弱的。故一开始, 先丢失 Cl 原子。其余的断裂方式, 或从 dtp 配体中丢失小分子 C_2H_4 , 或丢失 $\cdot\text{SP}(\text{OEt})_2$, 或丢失一个 S 原子等。但它们都始终保住簇骨架 Mo_3S_7 , 说明该簇骨架是很稳定的。基于以上事实, $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]\text{Cl}$ 的 FAB 质谱的可能断裂途径可简略为:



质谱碎片中的氢的加成物, 可能来自 FAB 质谱实验中使用的间硝基苄醇(基质)所提供的活泼氢转移而产生的。

参 考 文 献

- 1 卢嘉锡等. 结构化学, 1989; 8, 327
- 2 黄建全等. 结构化学, 1987; 6, 219
- 3 Heinz S et al. *Org Mass Spectrum*, 1984; 19; 82
- 4 Hochberg et al. *Inorg Chem*, 1974; 13; 1824
- 5 Keck H et al. *Inorg Chim Acta*, 1984; 83; L31
- 6 黄金陵等. 结构化学, 1982; 1(2); 1
- 7 蔡元坝等. 质谱学报, 1988; 9(3); 61

Study on Mass Spectra of Trinuclear Molybdenum Clusters

Cai Yuanba, Yao Yuangen, Dai Liang, Ke Deming, Huang Zixiang, Huang Jinshun
(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica
and State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002, PRC)

Received 1992 08 12

Abstract

The paper reported fast bombardment mass spectra of $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3]\text{Cl}$ and obtained satisfactory mass spectra. The spectra exhibit six very broad peak groups over a wide range of m/z values for each ion species due to the polyisotopic character of Mo but also ^{13}C and ^{34}S . We also obtained satisfactory mass spectra when using conventional electron impact ionization mass spectra for $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{RCO}_2)(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3]\text{Py}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Py}=\text{NC}_5\text{H}_5$). It is found that two types of broad peak groups which come from $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{RCO}_2)(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3]\text{Py}$ due to the $\mu_2\text{-S}$ atom exchanged with $\mu_3\text{-O}$ atom in $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{RCO}_2)(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3]\text{Py}$ and according to normal unimolecular ion decomposition of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{RCO}_2)(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3]\text{Py}$. Finally we discussed the problem about the 'oxygen-source' in the experiment of mass spectrometry.

Keywords: Trinuclear Molybdenum Cluster, FAB, EI, Mass Spectrometry.