

立方烷型四核钼簇合物和含吡咯啉二氨基甲酸二核钼簇合物的质谱研究

蔡元坝 陈红兵 黄子祥 康北笙

(中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点研究实验室 福州 350002)

[摘要]有关过渡金属簇合物的‘活性元件’组装设想提出后,围绕它而进行的种种设计合成打破了以往那种自免反应(一种机制未明反应)的盲目性,为化学合成打开了一条新途径。但‘活性元件’究为何物,它又如何进行组装,这正是合成化学工作者所望解决的。由于质谱法的特点,采用质谱法有可能为‘活性元件’或反应中间物种提供有价值的信息,为簇合物转换提供理论依据。本文在三核钼簇合物研究^[1]基础上继续对二核钼和四核钼簇合物作进一步的质谱研究。

关键词:金属簇(配)合物 质谱簇解 氧化态

1 $\alpha\text{-Mo}_4\text{OS}_3(\mu\text{-dtp})_3(\text{dtp})_3$ 快原子轰击质谱研究

标题簇合物具有 1 个 $\mu_3\text{-O}$ 原子、3 个 $\mu_3\text{-S}$ (无机)原子为桥而 4 个 Mo 原子处在立方烷 4 个顶点上(图 1)^[2]。簇合物还含有 6 个双齿配体 dtp,其中 3 个为端基配位,其余 3 个为桥基配位。一般说来,桥基配位 dtp 比端基配位 dtp 易于断裂。又由于 $\mu_3\text{-O}$ 原子大的电负性,使得 Mo—O—Mo 键角增大,导致与 $\mu_3\text{-O}$ 相关的 3 个 Mo 原子间键长(2.83 Å)大于 $\mu_3\text{-S}$ 桥联的 Mo—Mo 键长(2.70 Å)。但在 Mo_4OS_3 簇芯中,6 个 Mo—Mo 键长平均值仍比 Mo_4S_4 为簇芯的类似簇合物短,且其 Mo_4 四面体体积仍小于后者,说明以 $[\text{Mo}_4\text{OS}_3]$ 为簇芯的标题簇合物有较稳定的结构。这可反映在它有 m/z 1608 (36.62%) 分子离子峰及含有 Mo_4OS_3 为簇芯的系列碎片离子(表 1 和图 2)。

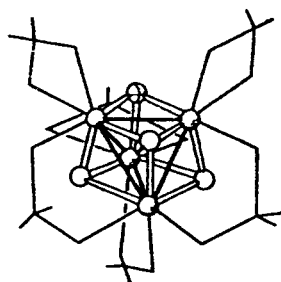
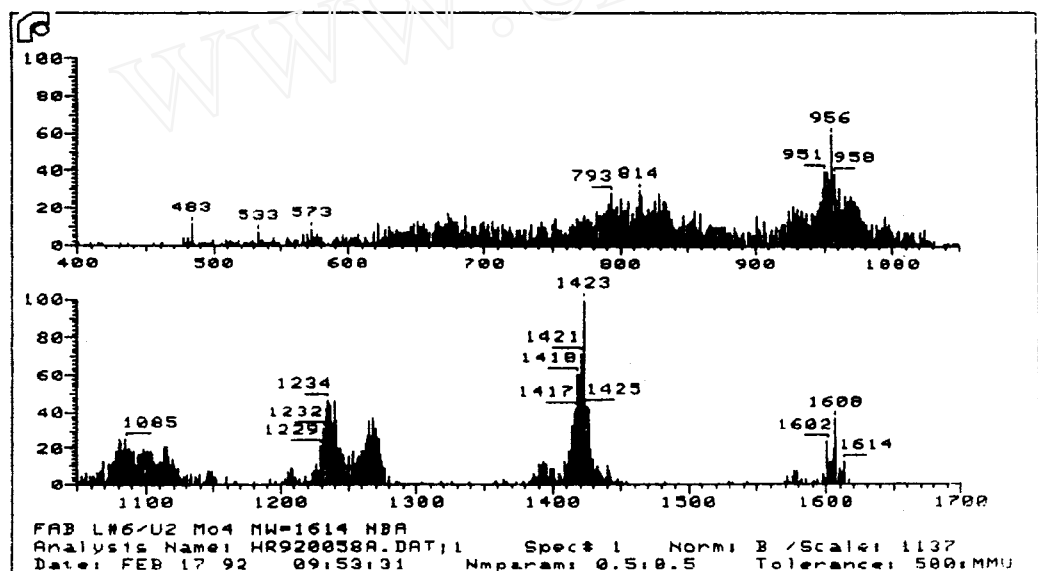


图 1 $\alpha\text{-Mo}_4\text{S}_3\text{O}(\text{dtp})_6$ 分子结构示意图

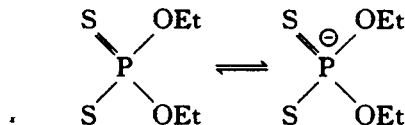
1994 年 9 月 6 日收

表 1 $[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_2]^+$ 的 FABMS 主要碎片离子

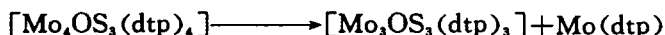
m/z	丰度 (%)	可能的组成或结构	理论最丰同位素出现位置 m/z
1608	(36.62)	$[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_2]^+$	1608
1423	(100)	$[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\mu\text{-dtp})_2(\text{dtp})_2]^+$	1423
1268	(36.6)	$[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\text{dtp})_4(\text{S})]^+ - 2\text{H}$	1270
1234	(46.5)	$[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\text{dtp})_4]^+ - 4\text{H}$	1232
1085	(25.4)	$[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\text{dtp})_2(\text{S})]^+$	
956	(59.15)	$[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{dtp})_3]^+ - 2\text{H}$	958
1393	(12.68)	$[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\text{dtp})_2\text{SP}(\text{OEt})_2]^+ - 2\text{H}$	1391
1208	(8.45)	$[\text{Mo}_4\text{OS}_2(\text{dtp})_2\text{SP}(\text{OEt})_2]^+ + \text{H}$	1207

图 2 $\alpha\text{-Mo}_4\text{OS}_2(\text{dtp})_4$ 簇合物的 FABMS

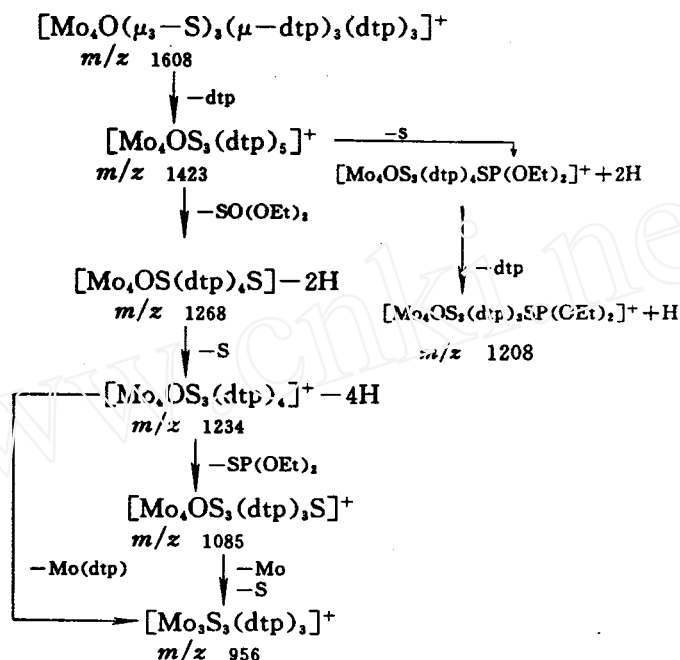
以上碎片离子说明 dtp^{-1} 配体虽然其上 S 原子以 σ -键提供金属以电子, 但有空的 d 轨道的 P 原子还将通过 S 原子接受金属与配体形成的 π -反馈键的电子, 使金属与配体结合减弱, 导致配体 $\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$, $\text{SP}(\text{OEt})_2$ 或 S (配体上) 的丢失。



标题簇合物另一重要断裂途径是从簇核中通过丢失 $\text{Mo}(\text{dtp})$ 获得具有稳定结构的三核钼簇合物 $m/z 956(59.15) [\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{dtp})_3]^+$ 即



这与液相化学中 $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+} + \text{Mo}$ (即 3 核 + 1 核 = 4 核) 形成 Mo_4S_4 相类似而相逆, 表现了质谱反合成意义, 它可使我们将气相离子化学所获得的碎片离子信息 (或反应中间物) 与液相合成化学的簇核转换联系起来, 从而为合理合成提供科学依据。基于上述讨论我们可推出标题簇物质谱的可能断裂途径 (图 3)。

图3 $[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_6]^+$ 簇合物 FABMS 主要碎片离子的可能断裂途径

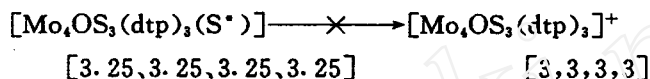
2 标题簇合物 $[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_6]^+$ 中金属原子及其簇芯氧化态变化与其生成离子相关性

我们在前文^[3]中曾报报从 $[\text{MoFe}_2\text{S}_6]$ 立方烷型原子簇簇芯态变化规律预测碎片离子的生成。根据 $[\text{Mo}_4\text{O}_6\text{S}_6]$ 簇芯氧化态的变化规律,该簇合物在单分子簇解过程中其与支配的离子应是其金属的形式氧化态遭受最小扰动的离子(表2)。

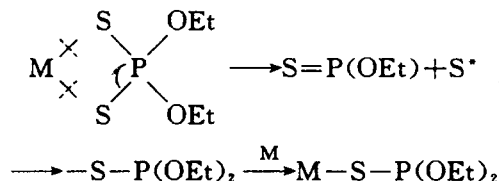
表2 $[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_6]^+$ 主要碎片离子簇芯氧化态变化规律

生成离子	Mo-M 原子氧化态	$[\text{Mo}_4\text{OS}_3]$ 簇芯氧化态
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_6]$	[3.5, 3.5, 3.5, 3.5]	+6
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_6]^+$	[4, 4, 3.5, 3.5]	+7
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_5]^+$	[3.5, 3.5, 3.5, 3.5]	+6
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_4\text{SP}(\text{OEt})_2]^+$	[3.5, 3.5, 3.5, 3.5]	+6
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_4(\text{S}^\bullet)]^+$	[3.5, 3.5, 3.5, 3.5]	+6
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_4]^+$	[3.25, 3.25, 3.25, 3.25]	+5
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_3(\text{S}^\bullet)]^+$	[3.25, 3.25, 3.25, 3.25]	+5
$[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_3]^+$	[3, 3, 3, 3]	+4
$[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{dtp})_3]^+$	[4, 4, 4]	+4

根据 $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtp})_4(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{OAc})_2(\text{dtp})_4$ 和 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{OAc})_2(\text{dtp})_4 \cdot \text{H}]$ 中 Mo 的形式氧化态分别为 +4、+3.5 和 +3.25, 故我们假设标题簇合物形式氧化态在单分子簇解过程中恒保持 +4~+3.25。从表 2 可观察到簇芯氧化态在还原过程中逐步减小, 从 +7 降到 +4。所有允许存在的离子中金属原子价态均保持 Mo 的 +4~+3.25 的允许变化范围。而



的还原过程则不能实现, 因为其簇芯中金属原子价态已降至最低点 Mo(+3.25 价), 再还原则使 Mo 变为 +3 价, 事实上我们也没有观察到 $[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_3]^+$ 。欲使上述离子 $[\text{Mo}_4\text{OS}_3(\text{dtp})_3(\text{S}^*)]$ 继续分解, 只能使簇芯价态从最低点得到回升, 例如分步丢失 Mo 和 S^* , 即先氧化再还原反应途径得到 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{dtp})_3]^+[4, 4, 4]$ 。在推算配体 $\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ 及其碎片 $\text{SP}(\text{OEt})_2$ 、S 的丢失时, 对簇芯氧化态变化, 设定



即假定配体先从 M 断开, 再经电子转移失去 S^* , 并生成 $\text{S}=\text{P}$ 双键, 打开双键生成 $-\text{S}-\text{P}(\text{OEt})_2$, 然后再键联到 M 上, 整个过程中电子接受变化为零。

3 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ 脱附电离正离子谱(DIP)

Hochberg 等^[4]等曾报道二核 $\text{Mo}_2(\text{AC})_4$ 质谱, 傅桂香、何玲洁也报道过低价双核钼 $[\text{Mo}(\text{CO})_8(\mu-\text{Sph})_2]$ 的 FABMS 和 EIMS。而含双 S 桥的高价 Mo(V) 的标题簇合物质谱尚未见报道。它的 DIP 谱表明两个标题簇合物具有大致相同的裂解途径: 丢失配体 $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$ 或分步丢失 SCNC_4H_8 、S 和 O 而获得相应各级碎片离子是其主要断裂途径。

3.1 簇合物 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ 的 DIP 质谱(图 4)

从图可观察到 m/z 596 分子离子峰, 它丢失端基配位 O 原子, 即得 m/z 580 的簇峰离子 $[\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$, 然后再连续丢失 2 个 SCNC_4H_8 分别得到 m/z 446 的 $[\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)(\text{S})]^+$ 和 m/z 352 的 $[\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{S}_2)]^+$ 。 m/z 446 的另一断裂途径是先丢失端基配位 S, 再丢失端基配位 S 获得 m/z 402 的 $[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]^+$, 它再失去 SCNC_4H_8 即得 m/z 288 的 $[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{S})]$ 。分子离子的另一断裂途径则是通过连续丢失 2 个 $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$ 分别获得 m/z 450 $[\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]^+$, 和 m/z 304 $[\text{Mo}_2\text{OS}_3]^+$ 。此外还可观察到 m/z 76 (100%) $[\text{S}_2\text{C}]^+$ 、 m/z 114 (52.38%) $[\text{SCNC}_4\text{H}_8]^+$ 、 m/z 72 (32.98%) $[\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8]^+$ 、 m/z 70 (23.07%) $[\text{NC}_4\text{H}_8]^+$ 、 m/z 115 (22.76%) $[\text{HSCNC}_4\text{H}_8]^+$ 等。这些离子峰的出现, 说明标题簇合物在 DIP 条件下易于分解。而 m/z 114 和 115 总丰度高达 75.14%, 说明分子易从簇合物中以 SCNC_4H_8 碎片形式丢失。

对以上簇解碎片的生成, 我们易从该簇合物分子结构(图 5)得到解释。由于二核钼有许多同位素峰, 为计算理论同位素丰度分布谱与实验测量同位素谱进行比较以确证簇离

子的可能元素组成,我们计算了元素组成 $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{C}_{10}\text{H}_8$ (即相当于 $[\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$) 典型簇离子理论同位素谱(图 6)与图 4 中 m/z 596 实验谱相比,获得很好的吻合。又因 m/z 580 是母离子丢失 O 原子后产生的簇离子峰,由于 ^{18}O 同位素丰度甚低,故 m/z 596 与 m/z 580 应有几乎等同的同位素轮廓峰。

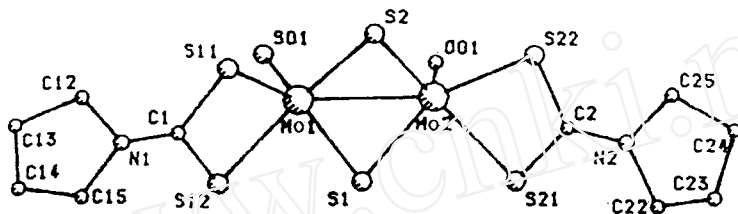


图 5 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ 分子结构示意图

M/Z	F.A.	R.A.
588	0.01549	13.27 !*****
589	0.00276	2.33 !**
590	0.02276	19.21 !*****
591	0.03472	29.31 !*****
592	0.04935	41.67 !*****
593	0.05364	45.45 !*****
594	0.10141	85.61 !*****
595	0.07231	61.05 !*****
596	0.11845	100.00 !*****
597	0.10017	84.57 !*****
598	0.10921	92.29 !*****
599	0.08651	73.04 !*****
600	0.09197	77.64 !*****
601	0.04350	36.72 !*****
602	0.05447	45.98 !*****
603	0.01457	12.30 !*****
604	0.01874	15.82 !*****
605	0.00367	3.09 !**
606	0.00350	2.96 !**
607	0.00059	0.49 !
608	0.00038	0.32 !
609	0.00006	0.05 !
610	0.00003	0.02 !
611	0.00000	0.00 !
612	0.00000	0.00 !

图 6 $\text{Mo}_2\text{OS}_3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 理论同位素丰度分布谱

根据以上讨论可给出 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ 的 DIP 质谱可能断裂途径(图 7)。

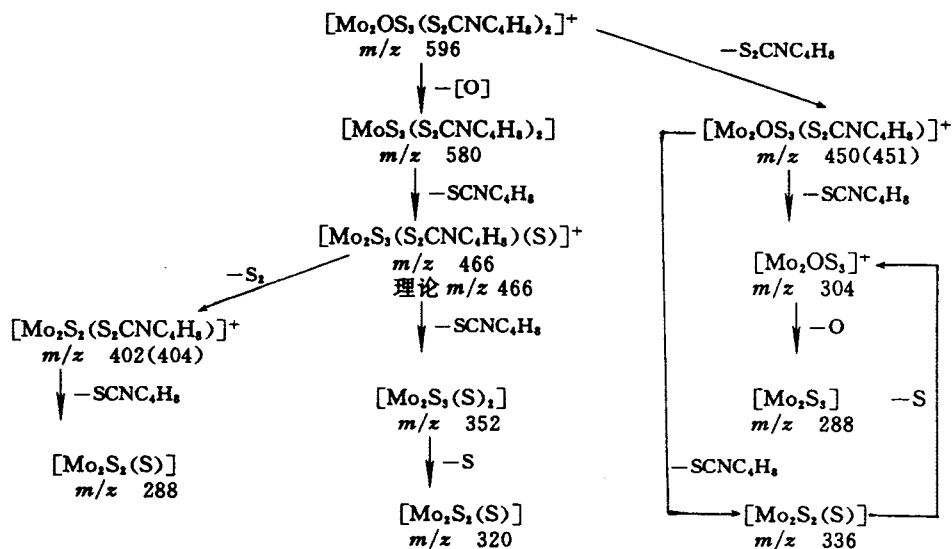
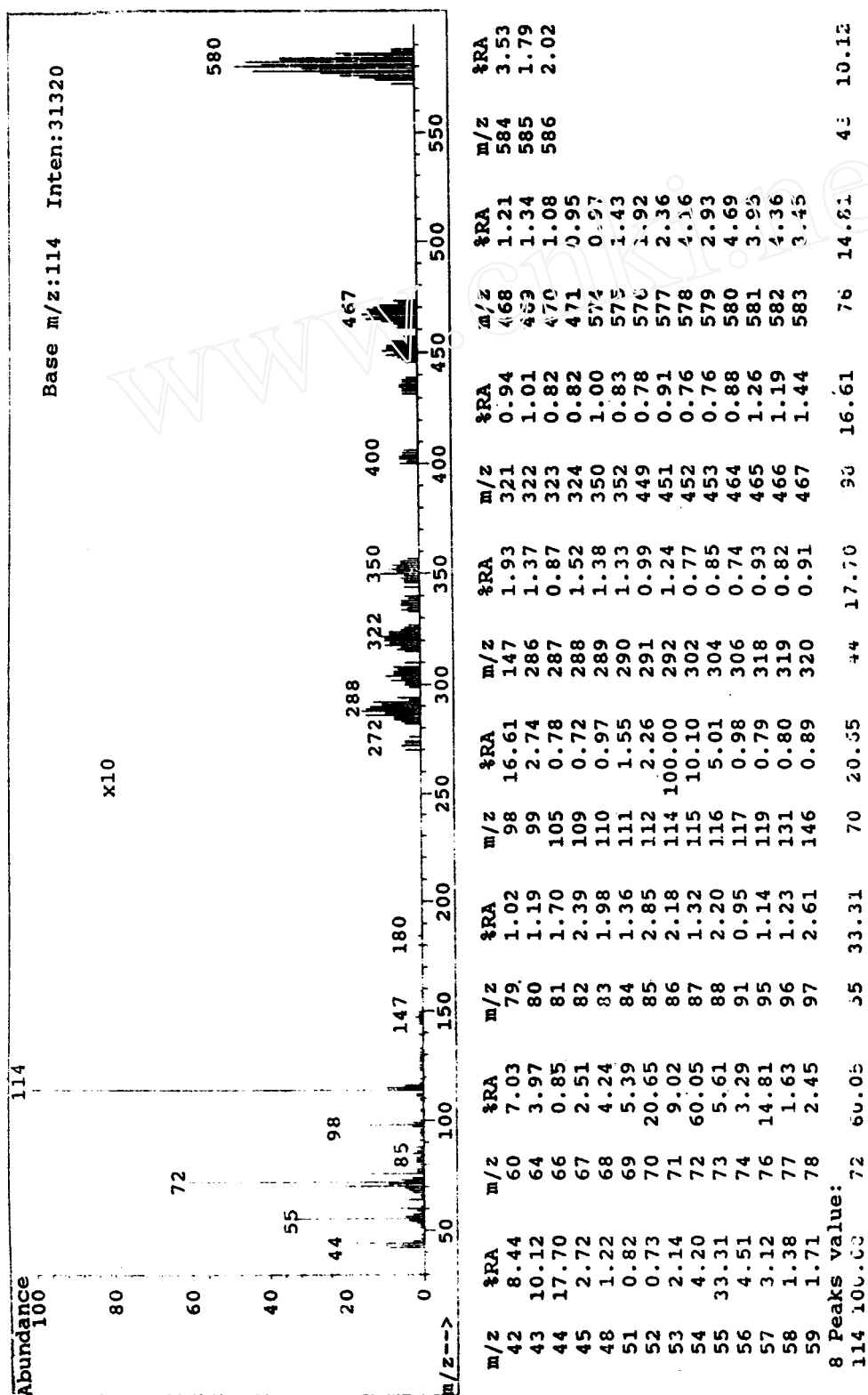


图 7 $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ 的 DIP 质谱可能断裂途径



3.2 簇合物 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2$ 的 DIP 质谱(图 8)

该簇合物与 $[\text{Mo}_2\text{OS}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$ 有基本相同的结构(图 9)。从它的质谱可看到高质量端最强分子离子峰 m/z 580, 然后通过丢失配体 $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9$ 或 SCNC_4H_9 分别得到 m/z 434 的 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)]^+$ 和 m/z 466 的 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)(\text{S})]^+$ 。前者继续丢失 SCNC_4H_9 得到 m/z 320 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S})]^+$, 它再连续丢失 2 个 O 原子分别得到 m/z 304 $[\text{Mo}_2\text{S}_3\text{O}]$ 和 m/z 288 $[\text{Mo}_2\text{S}_3]$ 。而 m/z 466 再丢失 O 原子得到 m/z 450 $[\text{Mo}_2\text{OS}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)(\text{S})]^+$, 继续丢失 O 和 S 获得 m/z 402 离子 $[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)]^+$ 。

此外还可观察到小碎片离子 m/z 114 (100%) $\text{SCNC}_4\text{H}_9^+$ 、 m/z 72 (60.05) $\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8^+$ 、 m/z 70 (20.65) NC_4H_8^+ 和 m/z 76 (14.81) S_2C^+ 。这些数据亦说明标题簇合物是易产生脱 SCNC_4H_9 和 $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9$ 裂解反应的。

根据以上讨论可推出 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2]$ 的可能断裂途径(图 10)。

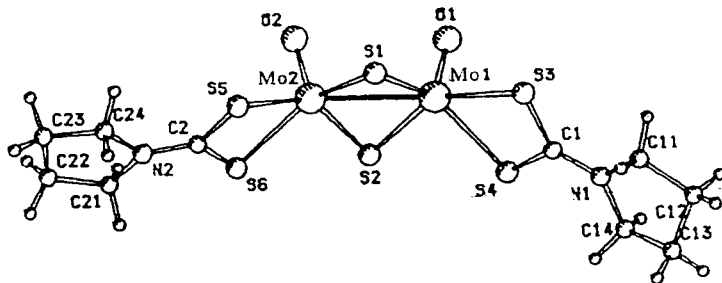


图 9 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2$ 分子结构示意图

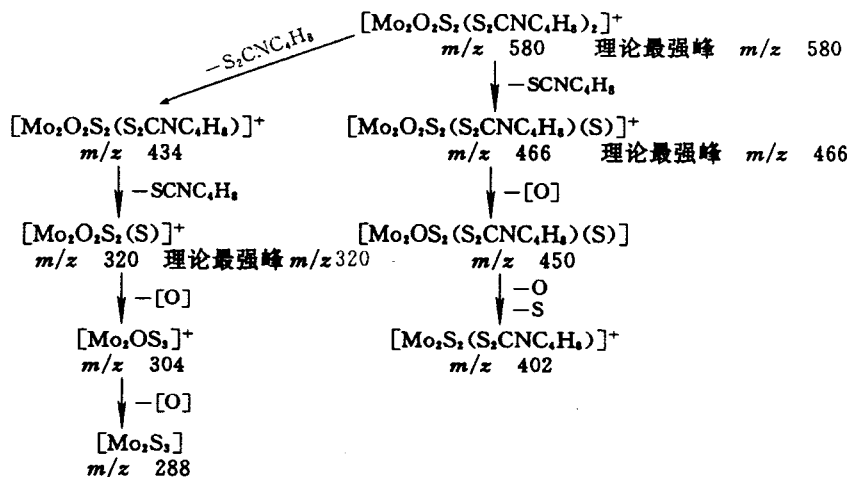


图 10 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)_2$ 的 DIP 质谱可能断裂途径

参 考 文 献

- 1 蔡元坝等. 质谱等报, 1993, 14(3), 38
- 2 Lu Shaofang *et al.* Annual Report, Fuzhou Laboratory of Structural Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1991. 136
- 3 蔡元坝等. 质谱等报, 1994, 15(1), 1
- 4 Hochberg *et al.* Inorg Chem, 1974, 13, 1824
- 5 傅桂香, 何玲洁等. 结构化学, 1992, 11, 421

Mass Spectrometric Studies of Four and Two Nuclear Molybdena Clusters

Cai Yuanba, Chen Hongbing,

Huang Zixiang, Kang Beisheng

(Fujian Institute of Research on the Structure
of Matter, Chinese Academy of Sciences and State

Key Laboratory of Structural Chemistry,

Fujian, Fuzhou 350002, China)

Received 1994-09-06

Abstract

The research results of three topics are reported in this paper: (1) FABMS and its correlation to cluster conversion for $[\alpha\text{-Mo}_4\text{OS}_3(\mu\text{-dtp})_3]$ and this correlation shows that the information of fragment ions provided by mass spectrometry could be directly used to probe the mechanism of cluster conversion in synthetic reaction; (2) according to the rule in the mass spectrometry of inorganic and organometallic compounds that the dominant ions are formed with a minimal perturbation to the formal oxidation state of the metal in compound under ionization, the relations between the fragment ions and its formal oxidation state for $[\alpha\text{-Mo}_4\text{OS}_3(\mu\text{-dtp})_3]$ under FAB ionization are proposed; (3) the possible fragmentation pathways of both two nuclear molybdena clusters $\text{Mo}_2\text{OS}_3(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ and $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ under DIP ionization are also proposed.

Key Words: metal (complex) cluster compound, mass spectrometry, oxidation state