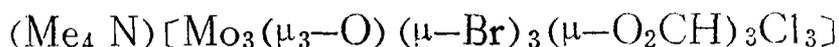


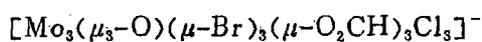
三核钼原子簇化合物研究



的合成和晶体结构

吴鼎铭 黄建全 黄金陵
(中国科学院福建物质结构研究所)

$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-O}_2\text{CH})_3\text{Cl}_3]$ 晶体是在介质HCl-EtOH中,通过 MoBr_3 、甲酸和 Me_4NBr 进行反应制得。由X射线单晶结构分析,空间群为 $P\bar{1}$,晶胞参数: $a = 6.848(1)$, $b = 11.933(1)$, $c = 13.164(1)$ (\AA), $\alpha = 100.20(1)$, $\beta = 93.12(1)$, $\gamma = 104.14(1)$ ($^\circ$); $z = 2$; $D_{\text{obs.}} = 2.72\text{gcm}^{-3}$, $D_{\text{calc.}} = 2.76\text{gcm}^{-3}$ 。研究表明,晶体属离子型,由 $(\text{Me}_4\text{N})^+$ 阳离子和簇阴离子



组成。簇阴离子中, $\mu_3\text{-O}$ 原子桥联以等边三角形排布的三核钼簇核,成为单氧帽钼簇阴离子。每对钼原子间另有一 $(\mu\text{-O}_2\text{CH})$ 基和一个Br原子作双向桥配体,此外,每个钼原子又有一端基Cl原子配位,使得在每个Mo原子周围形成畸变八面体构型。整个簇阴离子具近似 C_{3v} 对称性。

关键词: 三核钼原子簇化合物 晶体结构

在文献[1、2]报道的反应体系中,曾采用乙酸作为反应物之一,合成了三种三核钼簇合物,其中双向桥联乙酰氧基起着稳定三核钼簇核的作用。由此估计,如果以甲酸代替乙酸,在类似的反应条件下,亦应该会得到类似的以甲酰氧基作双向桥基的三核钼簇合物。据此设想,我们合成了两种簇合物,其簇阴离子可用下式表示:



X = Cl时的簇合物A的晶体结构已经报道^[3],本文描述X = Br时簇合物B的合成方法和X射线晶体结构分析的结果。

实验部分

1. 合成方法

将混合有1.0g MoBr_3 、20ml甲酸和30ml事先饱和了氯化氢气体的无水乙醇溶液加热至

—— $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Br})_3(\mu\text{-O}_2\text{CH})_3\text{Cl}_3]$ 的合成和晶体结构

沸, 待冷却后加入0.7g的 Me_4NBr 固体, 滤去不溶物, 母液放置约半年后, 可析出150mg的棕黑色柱状晶体。晶体在空气中稳定。采用悬浮法(二碘甲烷十二氯甲烷)测定晶体的密度值。其部分元素的化学分析结果(%)如下: Mo 33.83, N 1.80, C 9.63, H 1.68; 相应理论值为Mo 33.50, N 1.63, C 9.79, H 1.76, 未分析氧元素和卤素。

2. 强度数据收集

晶体所属晶系与晶胞参数的测定及其精化, 以及衍射强度数据的收集, 均在CAD-4 四圆衍射仪上进行。在4232个强度数据收集过程中, 使用经石墨单色器单色化的 MoK_α 射线源($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 并挑选强度与取向均合适的三个衍射点(hkl: $\bar{1}, 6, 9; 0, \bar{5}, \bar{7}; 4, \bar{5}, \bar{4}$)作为强度与取向的监测点, 收集过程未发现强度衰减或取向矩阵漂移等现象。为了对强度数据进行经验吸收校正, 对九个衍射点进行了方位角(ψ)扫描。

以上各项实验所得晶体学参数和衍射数据收集见表1。

表1 晶体学参数和衍射数据收集

Table 1 Crystallographic Parameters and Diffraction Data Collection

chemical formula	$\text{Mo}_3\text{Br}_3\text{Cl}_3\text{O}_7\text{NC}_7\text{H}_{15}$
M	859,039
$a(\text{Å})$	6,848 (1)
$b(\text{Å})$	11,933 (1)
$c(\text{Å})$	13,164 (1)
$\alpha(^{\circ})$	100,20 (1)
$\beta(^{\circ})$	93,12 (1)
$\gamma(^{\circ})$	101,14 (1)
space group	P 1
Z	2
$V(\text{Å}^3)$	1034,4 (5)
$D_{\text{obs.}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2,72
$D_{\text{calc.}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2,76
collected range of diffraction $\Delta\theta(^{\circ})$	1—26
collected total No. of diffraction points	4232
No. of diffraction points with $I \geq 3\sigma(I)$	3514

结构分析

衍射点强度数据经 L_p 因子校正, 并采用九个衍射点的方位角(ψ)扫描的强度数据进行经验吸收校正^[4], 其最小和最大透射率因子分别为0.3872和0.9986。全部计算工作采用SDP单晶结构分析程序系统^[5], 在PDP-11/70电子计算机上进行^[6]。结构分析先采用直接法(MULTAN-80^[6]), 可在E图上找到Mo和Br的各三个独立原子坐标并进行对角元矩阵最小二乘方修正, $R = 0.25$, 且它们的各向同性温度因子值均在正常范围之内; 随即通过三轮差值电子密度合成, 便找出其余全部非氢原子坐标参数; 最后采用各向异性温度因子, 挑选 $I \geq 3.0\sigma(I)$ 的3514个衍射点, 对非氢原子的217个参数进行数轮全矩阵最小二乘方修正, 最终偏离因子 $R = 0.030$ 。H原子坐标予测定。修正終了时的最大参数位移量与其标准偏差之比

表2 原子坐标参数($\times 10^4$)与等价温度因子值及其标准偏差Table 2 Atomic Coordinate Parameters ($\times 10^4$), Equivalent Temperature Factors and Their Standard Deviations

atom	X	Y	Z	$B_{\text{eqv.}} (\text{\AA}^2)$
Mo(1)	7750(1)	2176(0)	2449(0)	1.938(8)
Mo(2)	7020(1)	4254(0)	2659(0)	1.879(8)
Mo(3)	6440(1)	2902(0)	346(0)	2.031(9)
Br(1)	5431(1)	2943(1)	3765(0)	2.81(1)
Br(2)	4685(1)	994(1)	1291(1)	3.01(1)
Br(3)	3680(1)	3860(1)	1586(0)	2.79(1)
Cl(1)	7722(2)	510(1)	3275(1)	3.56(3)
Cl(2)	5882(2)	5760(1)	3805(1)	3.03(3)
Cl(3)	4417(2)	2339(2)	-799(1)	3.66(3)
O	8881(5)	3505(3)	1811(2)	2.03(7)
O(1)	10201(5)	2953(4)	3515(3)	2.81(8)
O(2)	9611(5)	4750(4)	3685(3)	2.78(8)
O(3)	8117(6)	5565(3)	1862(3)	2.71(8)
O(4)	7617(6)	4410(4)	297(3)	3.21(9)
O(5)	8497(6)	2054(4)	66(3)	3.07(9)
O(6)	9659(5)	1395(3)	1435(3)	2.80(8)
N	1684(5)	8489(5)	3390(4)	3.4(1)
C(1)	10682(8)	4038(5)	3861(4)	2.8(1)
C(2)	8250(9)	5385(5)	899(4)	3.0(1)
C(3)	9665(9)	1558(5)	525(4)	3.0(1)
C(4)	-98(12)	8088(7)	3939(6)	5.1(2)
C(5)	2583(12)	9738(8)	3870(6)	5.3(2)
C(6)	995(15)	8468(8)	2283(5)	6.2(2)
C(7)	3134(14)	7727(8)	3434(8)	8.9(2)

——(Me₄N)[Mo₃(μ₃-O)(μ-Br)₃(μ-O₂CH)₃Cl₃]的合成和晶体结构

表3 主要键长值(Å)及其标准偏差
Table 3 Main Bond Lengths and Their Standard Deviations

Mo(1)-Mo(2)	2.593(1)	Mo(1)-O(6)	2.095(3)
Mo(1)-Mo(3)	2.598(1)	Mo(2)-O(3)	2.080(4)
Mo(2)-Mo(3)	2.596(1)	Mo(2)-O(2)	2.090(4)
Mo(1)-Br(1)	2.541(1)	Mo(3)-O(4)	2.090(4)
Mo(1)-Br(2)	2.542(1)	Mo(3)-O(5)	2.098(4)
Mo(2)-Br(1)	2.543(1)	C(1)-O(1)	1.267(7)
Mo(2)-Br(3)	2.539(1)	C(1)-O(2)	1.267(7)
Mo(3)-Br(3)	2.543(1)	C(2)-O(3)	1.259(7)
Mo(3)-Br(2)	2.542(1)	C(2)-O(4)	1.269(7)
Mo(1)-Cl(1)	2.427(2)	C(3)-O(5)	1.271(7)
Mo(2)-Cl(2)	2.412(1)	C(3)-O(6)	1.250(7)
Mo(3)-Cl(3)	2.420(1)	N-C(4)	1.494(8)
Mo(1)-O	1.972(3)	N-C(5)	1.507(9)
Mo-(2)-O	1.978(3)	N-C(6)	1.502(8)
Mo-(3)-O	1.977(3)	N-C(7)	1.476(9)
Mo(1)-O(1)	2.080(4)		

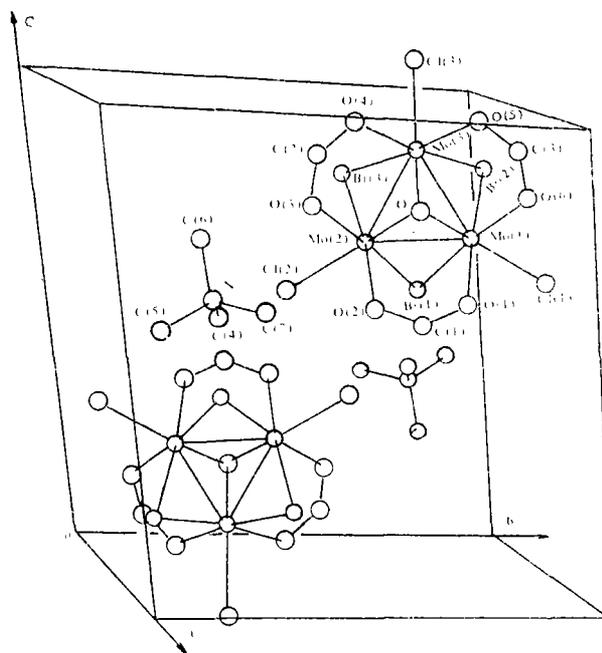


图1 簇合物分子在单胞中的排列

Fig. 1 Arrangement of cluster molecule in unit cell

表4 主要键角值及其标准偏差(°)

Table 4 Main Bond Angle Values and Their Standard Deviations

bond angle	degree(°)	bond angle	degree(°)	bond angle	degree(°)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.09(2)	Br(2)-Mo(1)-Br(1)	83.45(2)	O-Mo(3)-O(5)	78.73(14)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.02(2)	Br-(2)-Mo(1)-O(6)	89.36(11)	O-Mo(3)-O(4)	79.84(15)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.90(2)	O(1)-Mo(1)-Br(1)	89.89(10)	O-Mo(3)-Br(2)	107.76(10)
Mo(1)-O-Mo(2)	82.06(12)	O(1)-Mo(1)-O(6)	91.16(15)	O-Mo(3)-Br(3)	107.92(10)
Mo(1)-O-Mo(3)	82.29(13)	Cl(2)-Mo(2)-O	157.79(11)	O(4)-Mo(3)-O(5)	89.66(16)
Mo(2)-O-Mo(3)	82.07(13)	Br(3)-Mo(2)-O(2)	171.93(11)	O(4)-Mo(3)-Br(3)	89.71(11)
Mo(1)-Mo(2)-Br(1)	59.29(2)	Br(1)-Mo(2)-O(3)	172.35(10)	Br(2)-Mo(3)-O(5)	90.33(12)
Mo(2)-Mo(1)-Br(1)	59.38(2)	Cl(2)-Mo(2)-O(3)	85.10(11)	Br(2)-Mo(3)-Br(3)	89.37(2)
Mo(1)-Br(1)-Mo(2)	61.33(2)	Cl(2)-Mo(2)-O(2)	84.13(11)	C(1)-O(1)-Mo(1)	123.42(34)
Mo(1)-Mo(3)-Br(2)	59.27(2)	Cl(2)-Mo(2)-Br(1)	87.40(4)	C(1)-O(2)-Mo(2)	122.42(36)
Mo(3)-Mo(1)-Br(2)	59.28(2)	Cl(2)-Mo(2)-Br(3)	87.31(4)	O(1)-C(1)-O(2)	123.67(49)
Mo(1)-Br(2)-Mo(3)	61.46(2)	O-Mo(2)-O(2)	79.83(14)	C(2)-O(3)-Mo(2)	123.24(39)
Mo(2)-Mo(3)-Br(3)	59.19(2)	O-Mo(2)-O(3)	79.65(14)	C(2)-O(4)-Mo(3)	122.31(25)
Mo(3)-Mo(2)-Br(3)	59.36(2)	O-Mo(2)-Br(1)	107.98(10)	O(3)-C(2)-O(4)	124.24(55)
Mo(2)-Br(3)-Mo(3)	61.44(2)	O-Mo(2)-Br(3)	108.04(10)	C(3)-O(5)-Mo(3)	122.24(34)
O-Mo(1)-Cl(1)	157.63(11)	Br(1)-Mo(2)-Br(3)	83.42(2)	C(3)-O(6)-Mo(1)	122.27(36)
Br(1)-Mo(1)-O(6)	171.72(11)	Br(1)-Mo(2)-O(2)	90.78(11)	O(5)-C(3)-O(6)	124.78(50)
Br(2)-Mo(1)-O(1)	71.86(12)	O(3)-Mo(2)-Br(3)	89.78(11)	C(4)-N-C(5)	108.64(53)
Cl(1)-Mo(1)-O(1)	84.11(12)	O(3)-Mo(2)-O(2)	89.96(15)	C(4)-N-C(6)	108.53(61)
Cl(1)-Mo(1)-O(6)	84.52(12)	Cl(3)-Mo(3)-O	157.53(10)	C(4)-N-C(7)	110.49(64)

——(Me₄N)[Mo₃(μ₃-O)(μ-Br)₃(μ-O₂CH)₃Cl₃]的合成和晶体结构

续表

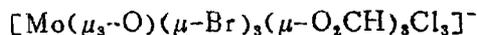
Cl(1)-Mo(1)- Br(1)	87.42(4)	Br(3)-Mo(3)- O(5)	173.09(11)	C(5)-N-C(6)	106.90(57)
Cl(1)-Mo(1)- Br(2)	87.86(5)	Br(2)-Mo(3)- O(4)	172.24(11)	C(5)-N-C(7)	112.04(71)
O-Mo(1)-O(1)	80.17(15)	Cl(3)-Mo(3)-O(5)	85.01(11)	C(6)-N-C(7)	110.11(64)
O-Mo(1)-O(6)	80.02(15)	Cl(3)-Mo(3)- O(4)	84.71(12)		
O-Mo(1)-Br(1)	108.25(10)	Cl(3)-Mo(3)- Br(2)	87.56(5)		
O-Mo(1)-Br(2)	107.91(10)	Cl(3)-Mo(3)- Br(3)	88.09(4)		

为0.79。投入全部非氢原子坐标参数, 计算差电子密度合成, 其最高电子密度值为0.83 (e/Å³)。

表2列出全部非氢原子的坐标参数以及等价温度因子值及其标准偏差, 表3和表4列出了重要的键长和键角及其标准偏差。

结构描述和讨论

图1画出了簇合物分子在一个单胞内的分布。由图亦可清晰看出簇阴离子的构型。由图显见, 该晶体属于离子型晶体。每个独立单元包含一个阳离子(Me₄N)⁺和一个簇阴离子如下式:



阳离子中N周围四个C原子成四面体排布, N-C间距属单键键长(1.48-1.51 Å), 簇阴离子的结构化学, 除了在每对Mo-Mo之间由甲酰氧基(H-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$)取代乙酰氧基(CH₃-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$)作为双向桥基之外, 和[Mo₃(μ₃-O)(μ-Br)₃(μ-OAc)Cl₃]⁻¹²¹簇阴离子十分相似。即三个钼原子形成等边三角形排布, Mo-Mo键长分别为2.593(1)、2.598(1)、2.596(1)(Å), μ₃-O将三个Mo原子连接在一起, 其Mo-O键长分别为1.972(3)、1.978(3)、1.977(3)(Å)。三个双向桥联的甲酰氧基位于和μ₃-O相同的一侧, 而三个端基氯原子和另三个双向桥联的Br原子则位于与μ₃-O相对的另一侧。各种配体的以上分布使得每个Mo原子的配位周围实现了[Br₂MoO₃Cl]六配位畸变八面体构型。以上描述说明, 本文簇合物属于单氧帽(M1)三核钼簇合物系列^[1-3]。与同类簇合物类似, 其中每个Mo的形式氧化态为3 $\frac{1}{3}$, 整个[Mo₃]簇核核心还余下8个电子形成金属键, 因此每个Mo-Mo键的键级为4/3, 与三根Mo-Mo键的单键键长吻合得较好。

表5比较了同类型的四种簇阴离子的若干种键长数据。

表5 四种簇阴离子若干键长的比较(平均值, Å)

Table 5 Comparison for Some Bond Lengths in Four Cluster Anions (av., Å)

cluster anion*	Mo-(μ -X)	Mo-Mo	Mo-(μ_3 -O)	Mo-Cl _{end}	ref.
(I) X $_{\mu}$ = Cl	2.419	2.577	1.992	2.419	2
(II) X $_{\mu}$ = Br	2.549	2.591	1.970	2.442	2
(III) X $_{\mu}$ = Cl	2.409	2.573	1.983	2.412	3
(IV) X $_{\mu}$ = Br	2.542	2.596	1.976	2.420	this paper

* I (C₅H₇S₂)[Mo₃(μ_3 -O)(μ -Cl)₃(μ -OAc)₃Cl₃]II (C₅H₇S₂)[Mo₃(μ_3 -O)(μ -Br)₃(μ -OAc)₃Cl₃]III (Et₄N)[Mo₃(μ_3 -O)(μ -Cl)₃(μ -O₂CH)₃Cl₃]IV (Me₄N)[Mo₃(μ_3 -O)(μ -Br)₃(μ -O₂CH)₃Cl₃]

比较这四种簇合物可以看出, I和II是异质同晶, 而III和IV的晶体分属于单斜和三斜两种不同的晶系, 这可能由于后者中阳离子不同所致。就簇阴离子的结构化学而言, 文献[2]已经讨论了在I和II中, 由于II中双向桥联原子之一是共价半径较大的Br原子, 使得II簇络中Mo-Mo键拉长, Mo-O(μ_3)键缩短, 以及Mo-Cl(端基)键由于反位效应而相应拉长的现象。比较表5中的III和IV, 显见在IV中相应的现象同样存在。总之, 甲酰氧基取代乙酰氧基作为双向桥基可同样具有稳定三核钼簇络的作用。

而间角的计算表明, [Mo₃],[Cl₃],[Br₃]三个平面基本平行: [Mo₃]-[Cl₃] 0.1(°); [Mo₃]-[Br₃] 0.5(°); [Cl₃]-[Br₃] 0.4(°)。表6列出若干平面方程及各原子到最小二乘平面的距离。由表6显见, 各平面的共面程度很好, 整个簇阴离子具有近似C_{3v}对称性。

表6 最小二乘平面方程与各原子至最小二乘平面方程的距离

Table 6 Least-squares Plane Equation and Distances from Each Atom to Equation

plane	AX + BY + CZ - D = 0				distances from each atom to least-squares plane equation				
	A	B	C	D	× 10 ² (Å)				
I	0.5643	0.3166	-0.7624	0.8034	Mo(1)	Mo(2)	O(1)	O(2)	C(1)
					1.2	-0.2	-3.0	-1.4	3.4
II	-0.9681	0.2186	-0.1223	-2.9955	Mo(2)	Mo(3)	O(3)	O(4)	C(2)
					-0.2	-0.5	1.3	1.6	-2.3
III	-0.5350	-0.8056	-0.2547	-4.8186	Mo(1)	Mo(3)	O(5)	O(6)	C(3)
					-1.9	0.6	1.4	4.4	-4.5

由文献[2、3、7]及本文描述的反应过程可比较看出, 在该同种簇阴离子中, 双向桥基X(1)和端基X(2)究竟是哪一种卤素原子, 取决于反应体系中介质HX和原料MoX₃的不

——(Me₄N)[Mo₃(μ₃-O)(μ-Br)₃(μ-O₂CH)₃Cl₃]的合成和晶体结构

同。在HCl-EtOH中, 所得簇阴离子的端基X(2)总是Cl原子; 而原料采用MoCl₃时, 其X(1)为Cl; 采用MoBr₃时, X(1)为Br。一旦改用介质HBr-EtOH和原料MoCl₃时, X(1)仍为Cl, X(2)则为氯和溴原子的统计分布(Cl 1/2, Br 1/2), 原因已在文献[7]中讨论。应予指出, 上述结论对于阐明该类簇阴离子的成簇机理显见是有意义的。

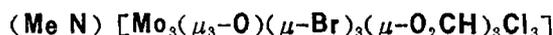
致谢: 本所元素分析组协助鉴定样品, 谨此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 商茂虞、黄金陵、卢嘉锡, 中国科学, **B**(1), 1(1985)。
 [2] 吴鼎铭、庄鸿辉、郑建基、黄建全、黄金陵, 中国科学, **B**(7), 589(1985)。
 [3] 林贤梯、黄金陵、黄建全, 科学通报, **19**, 1216(1984)。
 [4] North, A.C.T., Philips, D.C. & Mathews, F.S., *Acta Cryst.*, **A** 24, 351(1968)。
 [5] Frenz, B.A., Enraf-Nonius Structure Determination Package, Version 17(1980)
 [6] Main, P., Fiske, S.J., Hull, S.E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.P. & Woolfson, M.M., MULTAN-80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data, University of York, England.
 [7] 庄鸿辉、吴鼎铭、郑建基、黄建全、黄金陵, 科学通报, **16**, 1220(1985)。

STUDIES ON TRINUCLEUS Mo CLUSTER COMPOUND

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF

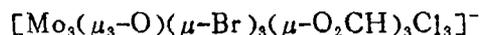


Wu Dingming Huang Jianquan Huang Jinling

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,

Chinese Academy of Sciences)

The brown-black crystal of the title Mo cluster compound was synthesized by the reaction of MoBr₃ and HCO₂H with Me₄NBr in the medium of anhydrous EtOH saturated by gas HCl. The crystal structure with space group $P\bar{1}$ has been determined by means of X-ray single crystal structure analysis method. The unit cell parameters are as follows: $a = 6.848(1)$, $b = 11.933(1)$, $c = 13.164(1)$ (Å), $\alpha = 100.20(1)$, $\beta = 93.12(1)$, $\gamma = 101.14(1)$ (°); $Z = 2$; $D_{\text{obs.}} = 2.72\text{gcm}^{-3}$, $D_{\text{calc.}} = 2.76\text{gcm}^{-3}$. The results show that the crystal belongs to a discrete ionic one, containing an (Me₄N)⁺ cation and an



cluster anion, in which three Mo atoms form an approximately equilateral triangle with an average Mo-Mo bond length of $2.596(1) \text{ \AA}$. On one side of the triangular plane one $\mu_3\text{-O}$ atom binds the three Mo atoms together to form a monocapped cluster core. Each pair of Mo atoms is further bridged by a Br ligand and an HCO_2^- group. In addition, there is a terminal Cl atom attaching to each Mo atom. The local coordination polyhedron around each Mo atom is a distorted octahedron. The symmetry of the cluster anion as a whole is approximately C_{3v} .

Keywords trinucleus Mo cluster compound crystal structure