

四钼簇合物 $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (OCOC_6H_5)₆ 和 $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ ($\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)₆] · 2C₆H₅Cl 的合成、 结构、反应机理及光谱性质研究

姜燕* 樊玉国 孙春亭 李铁津

(吉林大学化学系, 长春 130023)

用 MoCl_5 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (或 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) 在氯苯溶液中反应, 得到四钼簇合物 $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{-(OCOC}_6\text{H}_5)_6$ (或 $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) 晶体。用 X 射线单晶衍射法测定了簇合物的晶体结构。运用 18 电子规则及簇合物的晶体结构数据, 得到金属 Mo-Mo 键键价为 1, 钼在簇合物中均呈 +5 价。进行了反应机理的探讨, 簇合物中端基氧和桥基氧的存在来自于苯甲酸 (对甲基苯甲酸), MoCl_5 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) 作用时, 首先生成钼的含氧配合物 MoOCl_3 , 然后生成双核钼配合物 $\text{Mo}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, 进一步形成配合物。红外光谱、激光拉曼光谱和磁化率的测定证明了结构分析的结果。值得注意的是, 固体表面光电电压谱和固体光声光谱的测定, 簇合物 $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_6$ 的表面光电电压谱在 ~600nm 处有一光电电荷分离谱带。

关键词: 钼 簇合物 合成 结构和光谱 反应机理

近年来, 簇合物的很多理论及实际问题都处于化学学科的最前沿, 其应用潜力与现代工业、农业及能源开发密切相关。特别是具有光电活性的簇合物材料在传感过程、信息处理和光电子技术等方面的应用研究一直为国内外学术界所注视^[1,2]。本文报道两种簇合物的合成、结构, 并进行反应机理和晶体结构的分析研究。红外光谱、激光拉曼光谱和磁化率的测定证明了结构分析的结果。簇合物 $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_6$ 的固体表面光电电压谱和固体光声光谱的测定结果, 初步说明该簇合物具有光电转换活性^[3]。

实验部分

一. 簇合物制备: 实验所用的试剂都是经过预先干燥除水处理的, 所有的合成反应过程都在纯净的氮气保护下进行。

1. 簇合物 $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_6$ ^[4,5] (I):

方法一: 将 2.0g (10mmol) MoCl_5 与 20g (165mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 混合, 加热, 至

本文于1988年1月26日收到。

现大连理工大学化工学院应用化学系物理化学教研室。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 溶解, 溶液呈墨绿色, 加热约一小时, 用乙醚洗涤粗产物, 过滤得到绿色粉末状微晶体, 计算产率约为 90%。用氯苯溶液重结晶, 得到簇合物单晶体。

方法二: 将 4.5g(37mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 溶于 250ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 溶液中, 得到无色透明溶液, 与 2.5g(12.7mmol) MoCl_3 混合后, 溶液呈棕色, 在减压回流条件下反应, 溶液逐渐呈绿色, 反应一至二小时后, 溶液颜色加深。将此溶液蒸馏浓缩至 100ml 左右, 过滤, 得到母液在室温或 $-5-0^\circ\text{C}$ 冰箱中静置, 约二周后, 在墨绿色溶液中析出立方体状晶体。

产品在空气中较稳定, 不易溶于水, 稍溶于极性有机溶剂。

2. 簇合物 $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (II):

以 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 代替 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 用与簇合物 I 相同的合成方法得到簇合物 II, 其晶体为长方体状, 不溶于水, 稍溶于极性有机溶剂, 在空气中较稳定。

元素分析两种四核钼簇合物的 Mo、C、H 的含量得到了令人满意的结果。

二. 晶体结构测定: 簇合物 I 和 II 分别做了 X 射线单晶结构解析。使用仪器为 Nicolet R₃ X 光四圆衍射仪。晶体结构用 SHELXTL 程序系统、重原子法解出。

三. 光谱性质测定: 红外光谱测定。使用仪器为英国 PE-783 型红外光谱仪, KBr 压片法, 测定范围在 $200-4000\text{cm}^{-1}$ 。

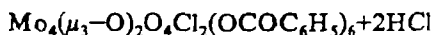
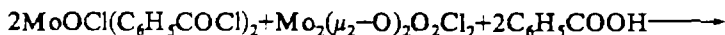
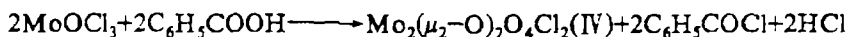
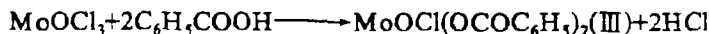
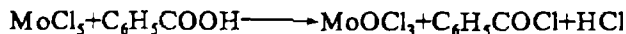
激光拉曼光谱测定。使用仪器为法国 J-YHG₂₅ 拉曼光谱仪, 分辨率为 0.5cm^{-1} , 重复性为 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 。激光光源为 Ar^+ 激光器, 激发波长为 4880Å, 功率为 200MW 左右。

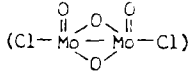
固体表面光电压谱和光声光谱^[6]测定采用自组装测试系统^[7]。光源为 500 瓦 Xe 灯, 分光系统为英国 Hilger D-300 型单色计, 并配有锁定放大器和计算机数据处理系统。

结果与讨论

一. 合成反应机理探讨:

在无氧无水、减压回流条件下, MoCl_3 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 反应得到簇合物 I, 其反应按下列方程式完成:



MoCl_3 容易从含氧试剂中抽出氧而生成含氧配合物^[8], 所以 MoCl_3 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 作用时, 首先生成钼的含氧配合物 MoOCl_3 。由于过量的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的存在, 部分 MoOCl_3 中的 Cl 被 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 取代, 生成 $\text{MoOCl}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ (III)。对于五价钼配合物, 六配位能量较低, 稳定, 四配位的 MoOCl_3 和 $\text{MoOCl}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ 将向着六配位转化, 由此, MoOCl_3 进一步形成双核配合物 $\text{Mo}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (IV)  两个 $\mu_2\text{-O}$ 把 $\text{Mo}(1)$ 和 $\text{Mo}(1a)$ 联结

起来。配合物 IV 中有一孤对电子存在, 将与配合物 III 中的 Mo 配位, 使 III 也达到稳定的六配位构型, 配合物 III 达到六配位的过程, 即是簇合物成簇的过程, 这样, 在簇合物中生成了 $\mu_3\text{-O}$ 桥键, 而钼的价态没有发生变化, 仍为 +5 价。

同理, 在无氧无水、减压回流条件下, MoCl_3 与 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 反应得到簇合物 II, 上

述方程式中,用 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 代替 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$,反应机理可以得到同样的解释。

二. 晶体结构:

1. 簇合物 I:

测得晶体学参数如下:晶系:四方晶系;空间群: $Pnna$;晶胞参数: $a=13.116(5)\text{\AA}$, $b=18.899(8)\text{\AA}$, $c=18.753(7)\text{\AA}$, $V=4648.7(1.5)(\text{\AA})^3$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

结构测定结果表明,整个簇合物分子以两个三桥氧、六个苯甲酸根配位及两个氯、四个氧配位结合而成的,以过 $\text{Mo}(1)-\text{Mo}(1a)$ 中心,垂直于图 1 平面的 C_2 轴为轴对称。每个钼原子上有一个氧配位,平均键长为 $1.673\text{\AA}$,反映出双键特征。在两个三桥氧中, $\text{Mo}-\text{O}$ 键键长如表 1 所示。其中与 $\text{Mo}(1)$ 、 $\text{Mo}(1a)$ 相联的两个键的键长基本相等,另一个 $\text{Mo}(2)-\text{O}$ 键较长。四个钼原子,其中有两个原子间形成较弱的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 金属-金属键,键长为 $2.610\text{\AA}$ (与文献[4,5]报道的基本一致)。 $\mu_3\text{-O}$ 联接两种不同环境的钼原子,加上 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 金属-金属键的作用,使簇合物分子可能具有一定的光电活性和独特的磁学性质。与羧基相联的 $\text{Mo}-\text{O}$ 键键长不等,反映出共价键与配位键的特征。键角 $\text{Mo}(2)-\text{O}-\text{Mo}(1)$, $\text{Mo}(2)-\text{O}-\text{Mo}(1a)$ 和 $\text{Mo}(1a)-\text{O}-\text{Mo}(1)$ 如表 2 所示,三角之和为 356.0° ,接近于 360° 。其分子结构如图 1 所示。运用 18 电子规则及簇合物的晶体结构数据计算金属 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键的键价^[9]。考虑两个成键钼离子 ($N=2$), 2 个 $\mu_3\text{-O}$ 桥和 2 个端基氧各提供给 Mo 8 个电子,由 $\text{Mo}-\text{O}$ 键键长得到成 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键的两个钼部分配位键部分共价键的特征,故苯甲酸提供给 Mo 6 个电子,相当于 2 个苯甲酸分子的贡献,则两个成键 Mo 离子已有的价电子数 $n=34$, $(18N-n)/2=1$, 得到 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键的键价为 1。 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键为单重键,两个钼各提供 1 个 d 电子, Mo 为 +5 价,从整个簇合物分子看,四个钼离子是 +20 价,所以没有成键的两个钼离子也是呈 +5 价。这样簇合物分子中,钼均为 +5 价处于 d^1 组态,与反应机理探讨的结果一致。

2. 簇合物 II:

测得晶体学参数如下:晶系:三斜晶系;空间群: $P1$;晶胞参数: $a=11.869(3)\text{\AA}$, $b=16.896(7)\text{\AA}$, $c=17.586(5)\text{\AA}$; $\alpha=78.72(3)^\circ$, $\beta=74.21(2)^\circ$, $\gamma=83.90(3)^\circ$; $V=3322.9(1.9)(\text{\AA})^3$, $Z=2$ 。

该簇合物骨架结构与簇合物 I 基本相同。钼与配位氧原子之间的平均键长为 $1.683\text{\AA}$,也反映出双键特征。钼与两个三桥氧之间的 $\text{Mo}-\text{O}$ 键键长与簇合物 I 大致相同(表 1),两个 $\text{Mo}-\text{O}$ 键小于第三个 $\text{Mo}-\text{O}$ 键。该簇合物也有一较弱的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键,键长为 $2.608\text{\AA}$,较簇合物 I 的略小。金属 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键及 $\mu_3\text{-O}$ 桥键的作用使簇合物分子具有一定的独特性质。与 $\text{O}(123)$ 、 $\text{O}(234)$ 相联的四个钼原子,键角分别如表 2 所示,前三个角的和是 357.2° ,后三个角的和是 357.1° ,都接近于 360° 。苯环上甲基的引入使分子的对称性降低,没有对称性。与羧基相联的 $\text{Mo}-\text{O}$ 键键长不等,也反映出共价键和配位键的特征。分子结构如图 2 所示。

用与簇合物 I 相同的方法,推出该簇合物的 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键键价也为 1,钼离子都呈 +5 价处于 d^1 组态,与机理一致。

三. 光谱性质:

两种簇合物的振动光谱如图 3 和 4 所示。对某些振动光谱进行了归属认证,结果列于表 3 中。其中金属键 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键伸振动在 282cm^{-1} 附近,相应的力常数约为 2.25 毫达因/埃,比四重金属-金属键的力常数小^[10],说明该金属 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键的键价低于 4,与结构分析结果一致。

表 1 与金属钼相关的化学键键长(Å)

Table 1 Selected Bond Lengths (Å) for Cluster I and II

Cluster I		Cluster II			
Mo(1)—Mo(1a)	2.610(2)	Mo(2)—Mo(3)	2.608(2)	Mo(1)—O _b (1)	2.058(8)
Mo(1)—O	1.942(8)	Mo(1)—O(123)	2.145(12)	Mo(2)—O _b (2)	2.215(15)
Mo(2)—O	2.164(7)	Mo(2)—O(123)	1.948(10)	Mo(1)—O _d (1)	2.037(12)
Mo(1a)—O	1.960(8)	Mo(3)—O(123)	1.948(12)	Mo(3)—O _d (3)	2.078(1)
Mo(1)—O(1)	1.668(8)	Mo(2)—O(234)	1.944(11)	Mo(3)—O _d (3)	2.217(16)
Mo(2)—O(2)	1.677(8)	Mo(3)—O(234)	1.943(11)	Mo(4)—O _d (4)	2.039(14)
Mo(2)—Cl(2)	2.321(4)	Mo(4)—O(234)	2.170(11)	Mo(3)—O _d (3)	2.097(13)
Mo(1)—O(11)	2.102(8)	Mo(1)—O(1)	1.703(14)	Mo(4)—O _d (4)	2.025(15)
Mo(2)—O(12)	2.013(8)	Mo(2)—O(2)	1.679(15)	Mo(2)—O _f (2)	2.072(12)
Mo(1)—O(21)	2.262(8)	Mo(3)—O(3)	1.670(17)	Mo(4)—O _f (4)	2.024(14)
Mo(2)—O(22)	2.050(8)	Mo(4)—O(4)	1.680(13)	Mo(1)—Cl(1)	2.314(7)
Mo(1a)—O(31)	2.096(8)	Mo(1)—O _e (1)	2.016(13)	Mo(4)—Cl(4)	2.318(6)
Mo(2)—O(32)	2.035(8)	Mo(2)—O _e (2)	2.140(12)	—	—

表 2 与 μ_3 -C 桥键相关的化学键键角(°)

Table 2 Selected Bond Angles(°) for Cluster I and II

Cluster I		Cluster II			
Mo(1)—O—Mo(2)	134.5(5)	Mo(1)—O(123)—Mo(3)	138.4(6)	Mo(2)—O(234)—Mo(3)	84.3(4)
Mo(2)—O—Mo(1a)	137.5(5)	Mo(1)—O(123)—Mo(2)	134.7(7)	Mo(3)—O(234)—Mo(4)	133.7(6)
Mo(1)—O—Mo(1a)	84.0(3)	Mo(2)—O(123)—Mo(3)	84.1 (4)	Mo(2)—O(234)—Mo(4)	139.1(6)

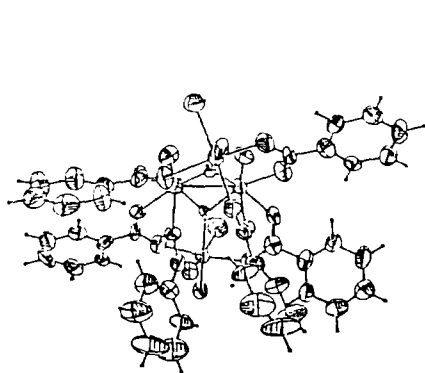


图 1 簇合物 I 的分子结构图

Fig. 1 Structure of the cluster I

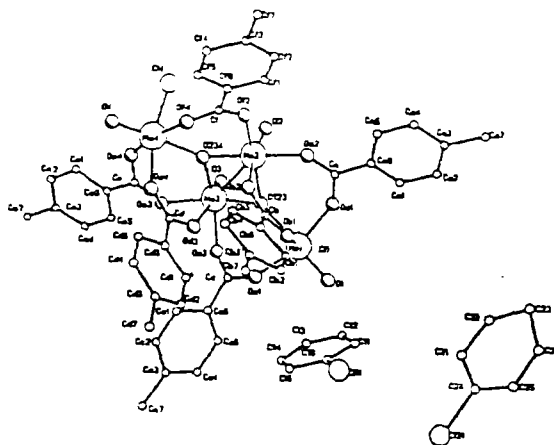


图 2 簇合物 II 的分子结构图(非氢)

Fig.2 Structure of the cluster II (nonhydrogen)

表 3 簇合物几种键振动频率(cm^{-1})^{*}Table 3 Main Vibrational Frequencies(cm^{-1}) of the Clusters

assignments		Mo-Mo	Mo-O _t	Mo-O _b	Mo-Cl	asym(CO ₂)	sym(CO ₂)	C=O
Cluster	IR	—	980vs, 940w	760vs	300s	1545s	1375-1405(broad)	1820m, 1785s, 1725w
I	R	282vs	990vs	—	—	—	—	—
Cluster II	IR	—	980vs, 905w	755vs	300s	1540s	1365-1405(broad)	1790w, 1705m

* asym = asymmetric, sym = symmetric, vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak

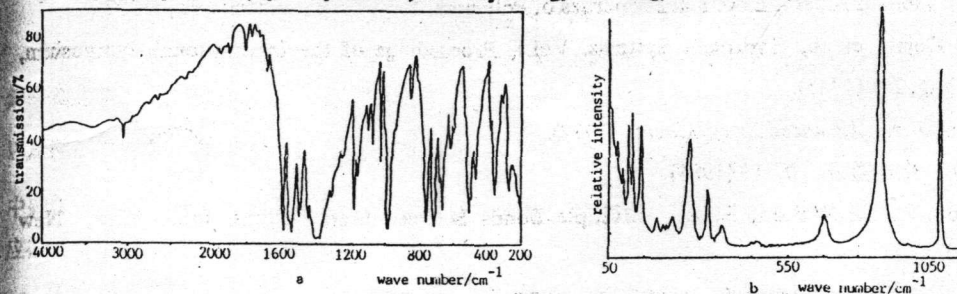


图 3 簇合物 I 的红外(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 3 IR (a) and Raman (b) Spectra of the Cluster I

图 5 是簇合物 I 的固体表面光电电压谱和光声光谱。两种光谱基本互补, 如表面光电电压谱在 520-670nm 附近有一较强的光电电压讯号, 且有精细结构分裂, 光声光谱在此区间相对于其他区域要弱。测定 $(\text{Mo}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4) \cdot (\text{MoCl}_6)^{(11)}$ 的表面光电电压谱, 在该区域内没有光电电压讯号, 说明该谱带不是 Mo^{+5} 离子 $d-d$ 跃迁可能产生的光致电荷分离谱带。光电电压讯号与该簇合物存在金属 Mo-Mo 键和 $\mu_3\text{-O}$ 桥键的特殊结构有关, 其谱带的归属和认证有待于进一步与电子吸收光谱作深入的研究。

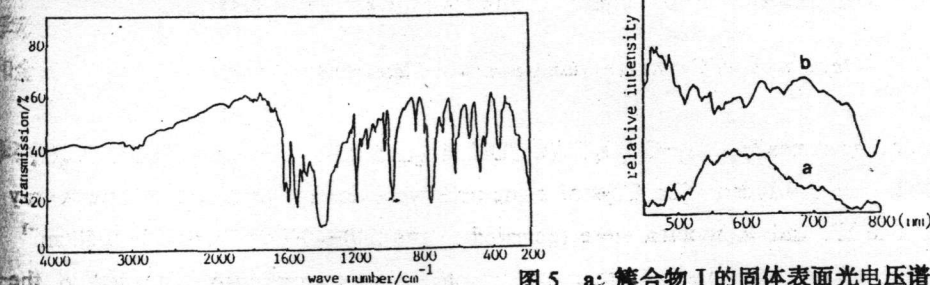


图 4 簇合物 II 的红外光谱

Fig. 4 IR spectra of the cluster II

图 5 a: 簇合物 I 的固体表面光电电压谱

b: 簇合物 I 的固体光声光谱

Fig. 5(a): Surface photovoltage spectrum of cluster I

(b): Solid photoacoustic spectrum of cluster I

此外, 簇合物 I 的有效磁化率测定结果为 2.30BM, 小于两个未成对电子的有效磁化率, 这是由于两个未成金属-金属键的 Mo 离子的磁化率在 $\mu_3\text{-O}$ 桥耦合相互作用和 Mo-Mo 键的 Mo 离子的自旋-自旋相互作用产生的抗磁性质的影响下减弱。与簇合物中 Mo 是 d^1 组态不发生矛盾。

致谢: 红外测试得到牛淑云同志的帮助; 固体表面光电电压谱和光声光谱由王德军同志测试; 元素分析由李淑芹同志测试; 在此深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Peterseu, J. D. et al., *Coord. Chem. Rev.*, **64**, 261-272 (1985).
- [2] Carter, Forrest L., *Molecule Electronic Device*, New York, Marcel Deker, (1982).
- [3] 姜燕, 吉林大学硕士论文, (1987).
- [4] Kamenar, B. et al., *Cryst. Struct. Comm.*, **10**, 961 (1981).
- [5] Yan Jiang et al., XXV International Conference on Coord. Chem. Book of Abstracts, C1, 377(1987).
- [6] Seanor, Donald A., ed., *Electrical Properties of Polymers*, New York Academic Pr., (1982).
- [7] Wang Dejun, et al., *Hydrogen Systems. Vol.1, Proceedings of the International Symposium, Beijing*, 255 (1985).
- [8] Cotton, F. A., *Advanced Inorg. Chem.*, (1972).
- [9] 周公度, 化学通报, **7**, 11 (1986).
- [10] Cotton, F. A., Waiton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, John Wiley, New York, (1982).
- [11] 申成等, 高等学校化学学报, **5** (4), 541 (1984).

SYNTHESES, STRUCTURES, REACTION MECHANISMS AND SPECTRA OF CLUSTERS $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_6$ AND $(\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$

Jiang Yan Fan Yuguo Sun Chunting Li Tiejun

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Tetranuclear complexes $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_6$ and $(\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ were produced. The Crystal structures were defined by a four-circle X-ray diffractometer. The IR and R spectra were recorded in the $200\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ and $50\text{--}1050\text{cm}^{-1}$ range. The spectra of surface photovoltaic and photoacoustic were also recorded in the wave-length range of $450\text{--}800\text{ nm}$. The single Mo-Mo bond and Mo (V) ion in clusters were determined. The reaction mechanisms of clusters were discussed. It is worth considering carefully that SPV has one broad photocharge separation band at about 600 nm .

Keywords: molybdenum cluster syntheses structures and spectra reaction mechanism