

研究简报

茂金属配合物 $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$
的晶体结构和量子化学研究

邝代治* 冯泳兰

(衡阳师范学院化学系, 衡阳 421008)

关键词: 茂金属配合物 晶体结构 从头计算
分类号: O614.61*2 0613.72

利用三羰基环戊二烯基钼负离子 $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^-$ 的亲核性能与 RX 反应合成含 Mo-R 键的烷基化合物; 或经钼负离子与 HAc 反应形成含 Mo-H 的化合物^[1], 再与 CCl_4 或 NBS 反应合成含 Mo-X (X: Cl, Br) 的卤代衍生物, 是金属有机化学中一个活跃的研究领域^[2,3]。我们在前面的研究中^[4], 将五甲二硅基引上茂环后, 验证了这些反应特性, 但是我们也发现五甲二硅基引上茂环后的一些新的反应性能, 例如, 三羰基五甲二硅基环戊二烯基钼负离子 $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_5)(\text{CO})_3]^-$ 与 $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($n = 2 \sim 4$, X: Cl, Br) 反应时, 当 $n = 2$ 时, 反应未得到 Mo-R 烷基化产物, 而是直接获得收率较好的 Mo-Cl (Br) 化合物^[5], 当 $n = 3$, $\text{X} = \text{Br}$, 反应制得中性溴代环氧亚戊基钼卡宾化合物^[6], $n = 4$ 时, 获得烷基化钼化合物^[7]。三羰基五甲二硅基环戊二烯基钼负离子表现出亲电性能, 引起我们的兴趣。然而, 由于钼负离子和 Mo-H 化合物均为不稳定的活性体, 迄今未能分离获得其分子或离子的结构信息, 以及 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 与金属 Mo 配合成键特点理论研究困难, 它们的电子结构与成键特征报道不多^[8]。为了探讨其反应性能, 证实反应产物, 本文报道标题化合物的晶体分子结构, 并用量子化学方法探讨其能量、结构、电荷分布和成键特征, 以期阐明结构与反应性能的关系。

1 结构分析

收稿日期: 2001-08-31。收修改稿日期: 2002-01-14。

湖南省自然科学基金资助项目(No. 00JJY2010)和湖南省教育厅重点资助项目(No. 00A004)。

* 通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 邝代治, 男, 45岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

化合物按^[4a,5]合成、纯化和表征。从绝水绝氧的乙醚-己烷低温溶液中得到红色标题化合物晶体。选取约 $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}$ 的晶体, 在 Rigaku AFC7R 四圆衍射仪上, 采用石墨单色器 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071069 \text{ nm}$), 在 20°C 以 $\theta \sim 2\theta$ 扫描方式收集数据, 在 $2\theta \leq 54.9^\circ$ 范围内收集 3857 个衍射点, 衍射强度数据经 Lp 校正, 用 $I > 3.0\sigma(I)$ 的可观察衍射点 2590 个进行结构分析和结构修正, 晶体结构首先由 Patterson 法确定 Mo 原子的坐标位置, 然后用差值 Fourier 合成法陆续确定非氢原子坐标及其各向异性热振动参数, 进行全矩阵最小二乘法修正结构, 最终的偏差因子 $R = 0.027$, $R_w = 0.034$, 最终差值 Fourier 图上最高电子密度峰最高度为 $350 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, 结构分析在 MSC 软件包完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

晶体结构分析表明, 三羰基五甲二硅基环戊二烯基钼 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Si}_2\text{MoCl}$, $M_r = 410.86$, 晶体属于正交晶系, $Pbca$ 空间群, 晶体学数据: $a = 1.5812(5)$, $b = 1.7307(3)$, $c = 1.3339(2) \text{ nm}$, $V = 3.650(1) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.495 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $F(000) = 1664$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 9.97 \text{ cm}^{-1}$, 化合物的非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 表 2、3 分别是部分键长和键角值, 图 1 为分子结构图。

从结构参数和图 1 看出分子结构特征, 五甲二

表1 化合物的非氢原子坐标参数和热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Isotropic Thermal Parameters($\text{nm}^2 \times 100$)

atom	x	y	z	Beq/ nm^2	atom	x	y	z	Beq/ nm^2
Mo	0.78771(2)	0.02192(1)	0.11670(2)	2.818(6)	C(4)	0.8132(2)	0.1439(2)	0.1736(3)	3.48(7)
Cl	0.85291(6)	-0.06380(5)	-0.01333(8)	4.94(2)	C(5)	0.8293(2)	0.0910(2)	0.2540(3)	3.94(8)
Si(1)	0.89464(6)	0.18996(5)	-0.02011(7)	3.29(2)	C(6)	0.8997(2)	0.0460(2)	0.2277(3)	4.08(8)
Si(2)	0.99934(6)	0.28121(5)	0.02095(7)	3.45(2)	C(7)	0.9279(2)	0.0701(2)	0.1330(3)	3.66(7)
O(1)	0.6754(2)	0.0516(2)	-0.0738(2)	5.65(7)	C(8)	0.8751(2)	0.1309(2)	0.0962(2)	3.07(7)
O(2)	0.6071(2)	0.0383(2)	0.2099(2)	6.07(8)	C(9)	0.9317(3)	0.1242(2)	-0.1216(3)	4.91(10)
O(3)	0.7560(2)	-0.1451(1)	0.2024(2)	6.57(8)	C(10)	0.7951(2)	0.2380(2)	-0.0582(3)	5.10(10)
C(1)	0.7153(2)	0.0400(2)	-0.0052(3)	3.75(8)	C(11)	1.0516(3)	0.2530(3)	0.1398(3)	5.8(1)
C(2)	0.6731(2)	0.0328(2)	0.1762(3)	4.00(8)	C(12)	1.0795(3)	0.2840(2)	-0.0805(3)	5.6(1)
C(3)	0.7666(2)	-0.0854(2)	0.1704(3)	4.31(9)	C(13)	0.9516(3)	0.3783(2)	0.0352(4)	7.8(1)

$$\text{Beq} = 8/3\pi^2 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha] \times 100$$

表2 化合物的部分键长

Table 2 Selected of Bond Lengths($\text{nm} \times 10$)

Mo-Cl	0.25044(9)	Mo-C(6)	0.2345(3)	Si(1)-C(10)	0.1852(4)	O(3)-C(3)	0.1135(4)
Mo-C(1)	0.2013(4)	Mo-C(7)	0.2379(3)	Si(2)-C(11)	0.1853(4)	C(4)-C(5)	0.1433(5)
Mo-C(2)	0.1988(4)	Mo-C(8)	0.2354(3)	Si(2)-C(12)	0.1855(4)	C(4)-C(8)	0.1440(4)
Mo-C(3)	0.2019(4)	Si(1)-Si(2)	0.2353(1)	Si(2)-C(13)	0.1853(4)	C(5)-C(6)	0.1403(5)
Mo-C(4)	0.2280(3)	Si(1)-C(8)	0.1883(3)	O(1)-C(1)	0.1129(4)	C(6)-C(7)	0.1402(5)
Mo-C(5)	0.2283(3)	Si(1)-C(9)	0.1863(4)	O(2)-C(2)	0.1140(4)	C(7)-C(8)	0.1430(4)

表3 化合物的部分键角

Table 3 Selected of Bond Angles($^\circ$)

Cl-Mo-C(1)	76.5(1)	C(1)-Mo-C(2)	77.8(1)	Mo-C(1)-O(1)	178.6(3)	Cl-Mo-C(2)	135.1(1)
C(1)-Mo-C(3)	109.6(1)	Mo-C(2)-O(2)	179.2(3)	Cl-Mo-C(3)	76.6(1)	C(2)-Mo-C(3)	78.2(1)
Mo-C(3)-O(3)	178.4(4)	Cl-Mo-C(4)	134.94(9)	C(8)-Si(1)-C(9)	108.6(2)	Mo-C(8)-Si(1)	128.8(2)
Cl-Mo-C(5)	138.3(1)	C(12)-Si(2)-C(13)	109.3(2)	Si(1)-C(8)-C(4)	128.1(2)	Cl-Mo-C(6)	103.4(1)
Si(2)-Si(1)-C(8)	106.8(1)	Si(1)-C(8)-C(7)	125.9(2)	Cl-Mo-C(7)	83.5(5)	Si(2)-Si(1)-C(9)	111.0(1)
C(4)-Mo-C(5)	36.6(1)	Cl-Mo-C(8)	98.7(7)	Si(1)-Si(2)-C(11)	109.6(1)	C(4)-C(8)-C(7)	105.4(3)

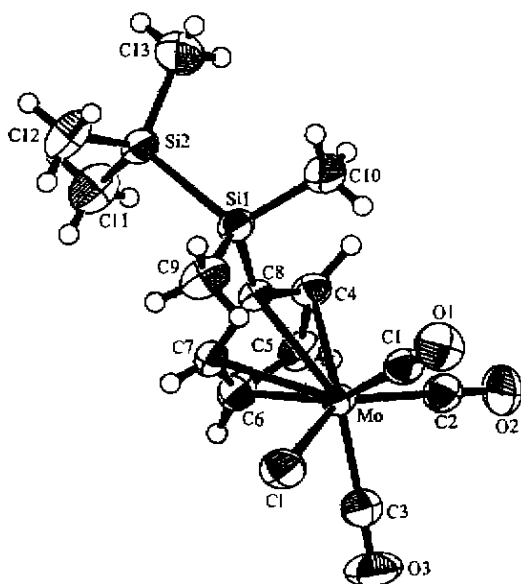


图1 化合物的分子结构

Fig. 1 Structure of $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_3)(\text{CO})_3\text{Cl}]$

硅环环戊二烯通过茂环碳的大 π 键与中心金属钼形成 η^5 配合物, 茂环碳与钼的“键长”在 0.23 ~ 0.28nm 之间, 虽比 Mo-C 羰基的配位平衡距离大, 但两种原子间的作用达到一般共价键的键距。三个羰基和一个氯原子与 Mo 配合组成钼与羰基、氯之间的夹角 $\angle \text{C-Mo-C}$ (或 Cl) 较接近, 于 76 ~ 78 $^\circ$ 之间, 但由于钼与碳、氯原子间的键长不等, 中心 Mo 与羰基、氯原子构成畸型四角锥。五个茂环碳与钼的距离、夹角变化不大, 它们之间构成较好的五角锥。由于茂环上有大位阻的五甲二硅基和钼上连有氯原子而使整个分子构成不对称空间构型, 从茂环的透视式更清楚地看出, 羰基与钼原子几乎成线性, 五甲二硅基伸向茂环面外, Si(1) 与钼原子相连的羰基在空间成相反取向。这种结构与溴代钼类似物相比^[4a], 标题化合物中茂环与钼的距离变小, 但钼与羰基碳的键长变大, 钼-卤键随原子半径缩小而缩短, Mo-Br 键长 0.2639nm, Mo-Cl 键 0.2504nm, 并且在

氯代化合物中 Mo-Cp 缩短, 这些键参数的变化表明标题化合物比溴代钼类似物茂环与钼的配合作用有所加强, 羰基对钼的配位减弱。

2.2 能量和前沿轨道组成

根据晶体结构中各原子的坐标位置, 运用于 Gaussian 98W^[9] 量子化学软件, 在 RHF/LanL2dz 基组水平上进行从头计算, 其中 LanL2dz 基组是有效核芯势 (ECP) 和价层双 ζ 基组, 对于 eta^5 -环戊二烯 Mo 配合物结构计算, 涉及 39 个原子, 228 个原子基函, 562 个初始高斯函数, 其中 75 个为占据轨道。全部计算在 P4 计算机上完成。

钼配合物结构整体上稳定性与前沿分子轨道能量有密切关系, 计算得到标题化合物体系的总能量为 $-816.6572a.u.$, 前沿占据轨道的能量 HOMO 为 $-0.3242a.u.$, LUMO 的能量为 $0.0475a.u.$, 两前沿

轨道间的能量间隙为 $0.3717a.u.$ 。从体系能和占据前沿轨道的能量表明, 该配合物的基态具有一定的稳定性。从氧化还原或电荷转移的分析, 占据前沿轨道为绝对值较大的负值, LUMO 轨道为正值, $|E_{HOMO}|$ 越大说明从 HOMO 上电离一个电子越困难, 因此, 配合物得失电子较难。

为探索标题茂钼配合物的电子结构与成键特征, 对茂配合物分子轨道进行系统分析, 用参与组合的各类原子或分子片的轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化。把配合物原子分为七部分: (a) Mo 原子; (b) Cl 原子; (c) Si 原子; (d) 羰基 O 原子; (e) 羰基碳原子 C(I); (f) 茂环碳原子 C(II); (g) 硅甲基碳原子 C(III); 前线占有轨道和未占有轨道各取 5 个, 计算结果如表 4、5 和图 2 所示。显示化合物的成键特征: 不仅茂环具有良好的

表 4 分子轨道组成

Table 4 Calculated Some Frontier Molecular Orbitals Composition of Complex at LanL2DL Level(%) (HF/LanL2DL)

MO	$\epsilon/a.u.$	Mo	Cl	Si	O	C(I)	C(II)	C(III)
71	-0.4004	15.23	2.98	10.22	2.07	11.72	55.17	8.23
72	-0.3845	32.96	19.10	0.54	6.15	2.57	57.33	0.29
73	-0.3591	26.46	9.20	24.82	3.65	1.88	35.98	17.22
74	-0.3400	46.16	18.28	3.15	5.63	15.94	52.72	2.27
75 HOMO	-0.3242	34.12	11.49	15.52	5.35	5.06	53.57	7.20
76 LUMO	0.0475	25.73	10.94	0.42	12.23	26.39	23.44	0.64
77	0.0714	72.13	0.19	1.72	3.87	13.15	7.52	0.69
78	0.0832	77.31	0.98	4.11	1.42	4.32	8.85	1.72
79	0.0871	79.91	0.70	1.87	1.77	6.43	7.68	0.79
80	0.0911	67.83	0.24	1.25	6.12	15.14	7.80	0.98

表 5 前线轨道中各原子轨道的布居

Table 5 Populations of Various Atomic Orbitals in Frontier Molecular Orbitals

	Mo			Cl		Si		O		C(1)		C(2)		C(3)	
	s	p	d	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p	s	p
H	0.36	1.41	32.35	0.01	11.49	7.03	8.49	0.04	5.31	2.79	2.27	0.63	14.71	2.74	4.45
L	0.27	5.18	20.28	3.36	7.59	0.02	0.04	0.20	12.03	8.91	17.48	6.32	17.12	0.38	0.26

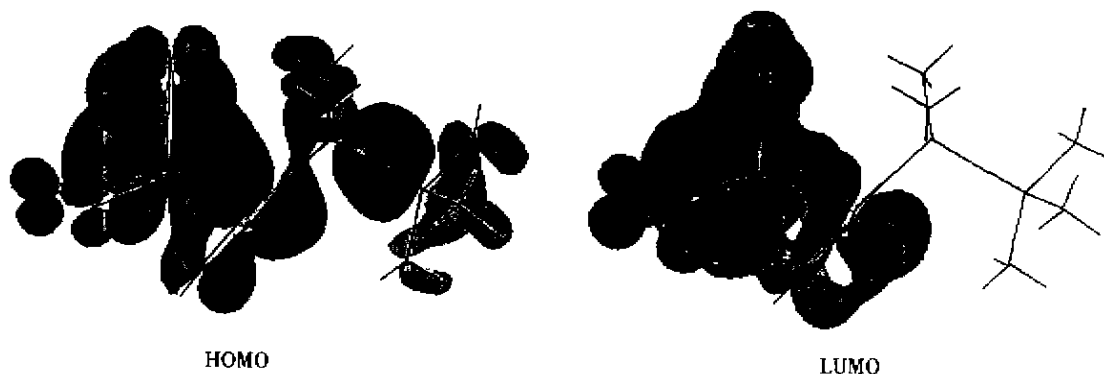


图 2 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig. 2 Schematic diagram of frontier MO for complex

共轭离域性,而且 Cl、Si 原子的 p 轨道参与轨道组合,并在 HOMO-1 轨道中 p 轨道还有贡献,构成强共轭体系。中心 Mo 原子通过 d 轨道与茂环形成配键,与 Cl 原子和羰基碳原子之间分别形成 σ 键和 π^* 键,Mo-CO 键拉长,C-O 键缩短,说明在配合物中 Mo 对羰基的 π^* 键轨道的电子的反馈作用减小^[10],在配合物的 HOMO 轨道中,钼原子轨道成份占 34.12%,并主要集中于 d 轨道(32.35%),占了钼原子轨道贡献的 94.8%,氯原子在 HOMO 的贡献 11.49% 主要来自 p 轨道的贡献,两个硅原子对 HOMO 的贡献相差明显,Si(1) 有 10.42% 成份,Si(2) 仅有 5.10% 的贡献,所有羰基氧原子对 HOMO 的贡献只有 1~2.6%,除了与 Si(1) 相连的茂 C(8) 在 HOMO 的组成占有 12.29%,其它茂环碳原子和羰基碳原子轨道对 HOMO 的贡献也只有 0.1~5%,键级较小,这进一步表明硅原子向茂环给电对茂配合物的贡献,也说明茂环和羰基与钼形成的 $\eta^5\text{-}$ 配合物仍属较弱的配键化合物,因此,此化合物置于空气中稳定性较差。未占轨道的电子云仍在 Mo 上较集中,并在较深轨道也有较大体现,主要由 Mo 与配体的 p 轨道构成的 $d-p^*$ 轨道成份组成, s 成份也很少;在最低未占轨道 76(LUMO) 电子云发生了较大变化,羰基 CO 的电子云对 LUMO 的贡献分别达 12.23%、26.39%,茂环碳、甲基碳和硅原子,以及钼原子的贡献明显减小,表明配合物的从基态向激发态电子转移时,是将五甲二硅基环戊二烯的电荷通过中心钼原子向羰基转移,钼原子成为电荷转移的桥梁。

2.3 电子结构研究

标题化合物经环戊二烯负离子 $[\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}_3\text{H}_4]^-$ 和三羰基五甲二硅基环戊二烯基钼负离子 $[\text{Mo}(\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}_3\text{H}_4)(\text{CO})_3]^-$ 两种活性中间体反应而合成,为了探讨电荷转移,在同一条件计算了活性体的电子结构。配体 $[\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}_3\text{H}_4]^-$ 的主要原子电荷布居: C(4) -0.2925, C(5) -0.2786, C(6) -0.2625, C(7) -0.2423, C(8) -0.2863, Si(1) 0.6812, Si(2) 1.0321,表明环碳原子的电荷密度较

大且分布均衡,茂环形成较好的 π_s^0 共轭体系,硅烷通过 Si(1)-C(8) $[\text{Si}(1)(3p^{0.754}p^{0.02}) + \text{C}(8)(2p^{1.03}3p^{0.01})]$ 的 C(8) 电子离域向茂环给电,硅烷充当供电基,富有负电荷的碳环再净得 0.3622 个电子,使负电荷更集中于“环腔”而具较强的配位能力。当该负离子与 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 形成钼负离子 $[\text{Mo}(\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}_3\text{H}_4)(\text{CO})_3]^-$ 后,整个电荷发生有趣的变化: Mo 0.1677, Si(1) 1.2165, Si(2) 1.3412, O(1) -0.3896, O(2) -0.3826, O(3) -0.3837, C(1) 0.1996, C(2) 0.1510, C(3) 0.1499, C(4) -0.3751, C(5) -0.4666, C(6) -0.3596, C(7) -0.3241, C(8) -0.3198,可见在此负离子中,三个羰基碳、中心钼原子和硅原子荷正电,羰基的氧原子和茂环碳荷负电,并且在茂环上的电荷比反应前电荷密度更大,表明化合物的成键特征是通过离域键将硅烷的电荷进一步转向茂环,羰基的电子通过 Mo 原子的 d 轨道流向茂环,中心钼原子担负着电子转移的中介作用。电荷平衡结果,钼荷正电,钼原子具有弱亲电性能,这可能是与 1,2-二氯乙烷的 $\text{C}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ 极性键发生反应产生 Mo-Cl 化合物的原因。

在氯代钼的标题化合物中,电荷经转移重新布居,表 6 由 Mulliken 分析得到的原子净电荷布居,在标题化合物中,茂环碳荷负电,并类似于配体的电荷分布。氯原子荷负电。环碳、硅和氯原子分别通过 p 轨道电子离域,尤其钼原子还通过 d 轨道电子离域,负电荷中心向钼迁移,使 Mo 原子由荷正电变为荷负电 (-0.0700),此时钼原子表现出弱亲核性能。若钼负子与 HAc 反应形成含 Mo-H 键化合物,它们通过 Mo-H 键 $[\text{Mo}(5s^{0.344}d^{5.945}p^{0.035}d^{0.04}) + \text{H}(1s^{1.23})]$ 将电子反馈到 H 原子,钼和氢均荷负电 (Mo -0.0497, H -0.0736),在 Mo-H 化合物中 Mo 和 H 原子的电荷密度虽分别低于 Mo-Cl 化合物中 Mo 和 Cl 原子的密度,但两者有类似的电子布居,钼原子仍表现出亲核性,钼原子的电荷密度增大可能是发生氧化偶联和烷基化反应的基础。

以上分析及标题化合物的前沿轨道(图 2)更清楚地看到化合物的成键特征,电子布居通过 Mo 原

表 6 原子电荷

Table 6 Atomic Charge Populations

Mo	-0.0700	O(1)	-0.1992	C(2)	0.1844	C(6)	-0.2583	C(10)	-1.0501
Cl	-0.3111	O(2)	-0.2015	C(3)	0.2792	C(7)	-0.2241	C(11)	-1.0408
Si(1)	1.0809	O(3)	-0.2068	C(4)	-0.2802	C(8)	-0.4167	C(12)	-1.0375
Si(2)	1.0841	C(1)	0.2351	C(5)	-0.2667	C(9)	-1.0442	C(13)	-1.0388

子的桥梁作用发生转移, 电子结构具有良的离域性。配位环境影响钼的反应性能, 在钼离子、钼-氢中间体和中性钼-氯化物中, 钼原子既可荷负电, 也可荷正电, 既表现出亲核性能, 又可表现出弱亲电性能, 有着丰富的反应性能。

参 考 文 献

- [1] Ginley D. S., Boek C. R., Wrighton M. S. *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, **23**, 85.
- [2] Brunner H., Peter H. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **393** (3), 401.
- [3] Filippou A. C., Gruenleitrer W. H., Herdtweck E. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, **23**, 85.
- [4] (a) KUANG Dai-Zhi (邝代治), ZHOU Xiu-Zhong (周秀中), XU Shan-Sheng (徐善生) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1993**, **51**, 1035;
(b) KUANG Dai-Zhi (邝代治), ZHOU Xiu-Zhong (周秀中) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1994**, **52**, 853;
(c) KUANG Dai-Zhi (邝代治), ZHOU Xiu-Zhong (周秀中) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1995**, **53**, 243.
- [5] KUANG Dai-Zhi (邝代治), ZHOU Xiu-Zhong (周秀中) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1993**, **9**, 37.
- [6] KUANG Dai-Zhi (邝代治), ZHOU Xiu-Zhong (周秀中), XU Shan-Sheng (徐善生) *Youji Huaxue (Chinese Journal of Organic Chemistry)*, **1993**, **13**, 627.
- [7] KUANG Dai-Zhi (邝代治), ZHOU Xiu-Zhong (周秀中) *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **1995**, **2**(1), 38.
- [8] Cacelli I., Poli R., Ouadrelli E. A., Rizzo A., Amith K. M. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 517.
- [9] Aeleen F., Michael J. F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA.
- [10] Asirvatham V. S., Gruhn N. E., Lichtenberger D. L., Ashby M. T. *Organometallics*, **2000**, **19**, 2215.

Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Metallocene Complex $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$

KUANG Dai-Zhi* FENG Yang-Lan

(Department of Chemistry, Hengyang Normal University, Hengyang 421008)

The crystal structure of tricarbonylpentamethylidisilanylcyclopentadienyl chloro-molybdenum complex $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ has been determined by X-ray diffraction method. A quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking LanL2DZ basis set. The crystal belongs to orthorhombic space group *Pbca* with $a = 1.5812(5)$, $b = 1.7307(3)$, $c = 1.3339(2)\text{nm}$, $V = 3.650(1)\text{nm}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.495\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 9.97\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 1664$, final $R = 0.027$ for 2590 unique reflection [$I > 3\sigma(I)$]. The bond lengths of Mo-Cl and is 0.250nm, and Mo-CO is 0.198 ~ 0.202nm. The Mo atom has a distorted tetrahedral cone geometry.

Keyword: metallocene complex crystal structure *ab initio* calculation