

一些双核钼簇合物的研究

余秀芬 杨融生 李俊箴

(化学系)

关键词: 钼, 簇合物, 晶体结构

提 要

本文在测定五个新颖的双核钼(V)簇合物的晶体结构 $(\text{QH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6]$, $\text{H}(\text{PyH})_3-$
 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{QH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_4]$, $(\text{QH})_3$
 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NCS})_5]$ 和 $(\text{PyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)(\text{NCS})_6]$ 以及文献报导数据的基础上, 综
述了含氧桥双核钼(V)簇合物的结构特征, 并应用CLD—MO方法探讨了该类化合物的电子结
构。

双核钼(V)簇合物的研究在国际上很活跃, 特别是双桥型簇合物被认为可能是钼酶活性
的中心。从已经报导的双氧桥双核钼化合物的晶体结构, 表明两个Mo原子的配位环境基本
上都是对称的^[1]。对于端基氧对位具有不对称配位的结构, 还未见报导。另外人们基于了
解钼酶在含氧阴离子的催化反应中的作用($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$), 对无机酸作为螯合桥
的双核钼簇合物特别感兴趣, 1974年, 就从红外光谱推测 $(\text{PyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)(\text{NCS})_6]$
有两种可能的结构^[2], 但是晶体结构一直未见报导。基于上述情况, 本文合成和测定了五
个有代表性的簇合物的晶体结构, 并进一步开展了电子结构的量化研究。

一、簇合物的结构特征

本文测定的五个新颖的含氧桥双核钼(V)簇合物的晶体结构为(I), $(\text{QH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4$
 $(\text{NCS})_6]$ ^[3], (II) $\text{H}(\text{PyH})_3-[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[4], (III), $(\text{QH})_3$
 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})_4]$ ^[5], (IV) $(\text{QH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NCS})_5]$ ^[5]和(V)
 $(\text{PyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)(\text{NCS})_6]$ ^[6]其簇阴离子构型和主要键长示于图1和表1。其中(II)化
合物是烯烃环氧化优良的催化剂。(III)和(IV)为双核钼配位环境不对称的簇合物。这种结构
还未见报导过。(V)为 $\mu\text{-O}-\mu\text{-SO}_4$ 双核钼化合物, 是人们很感兴趣的无机酸作为螯合桥
的双核钼化合物。

从五个化合物的合成和晶体结构表征中, 可以得出含氧桥双核钼原子簇化合物具有如下的
结构特性:

本文1985年12月17日收到。

1. 明显的对位效应：在五个化合物中，较强的Mo=Ot多重键的对位Mo—N（或O）键都比正常的单键约长0.1Å左右。说明该键被削弱，它是化学反应中的活性位置，容易被取代甚至断键成五配位。本文的Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ化合物就是通过咪喃甲酸、甲醇和硫酸分别和Ⅰ化合物反应，取代端基氧对位的硫氰酸根得到的。引起对位效应的主要因素是由于Mo=Ot多重键的形成，使电子较多地集中在Mo=Ot附近，而使对位键削弱^[3]，其削弱程度与对位配位基团本身也有关，（Ⅳ）化合物的两个Mo—Ltt键长的差值接近0.1Å呈现出明显的差异。

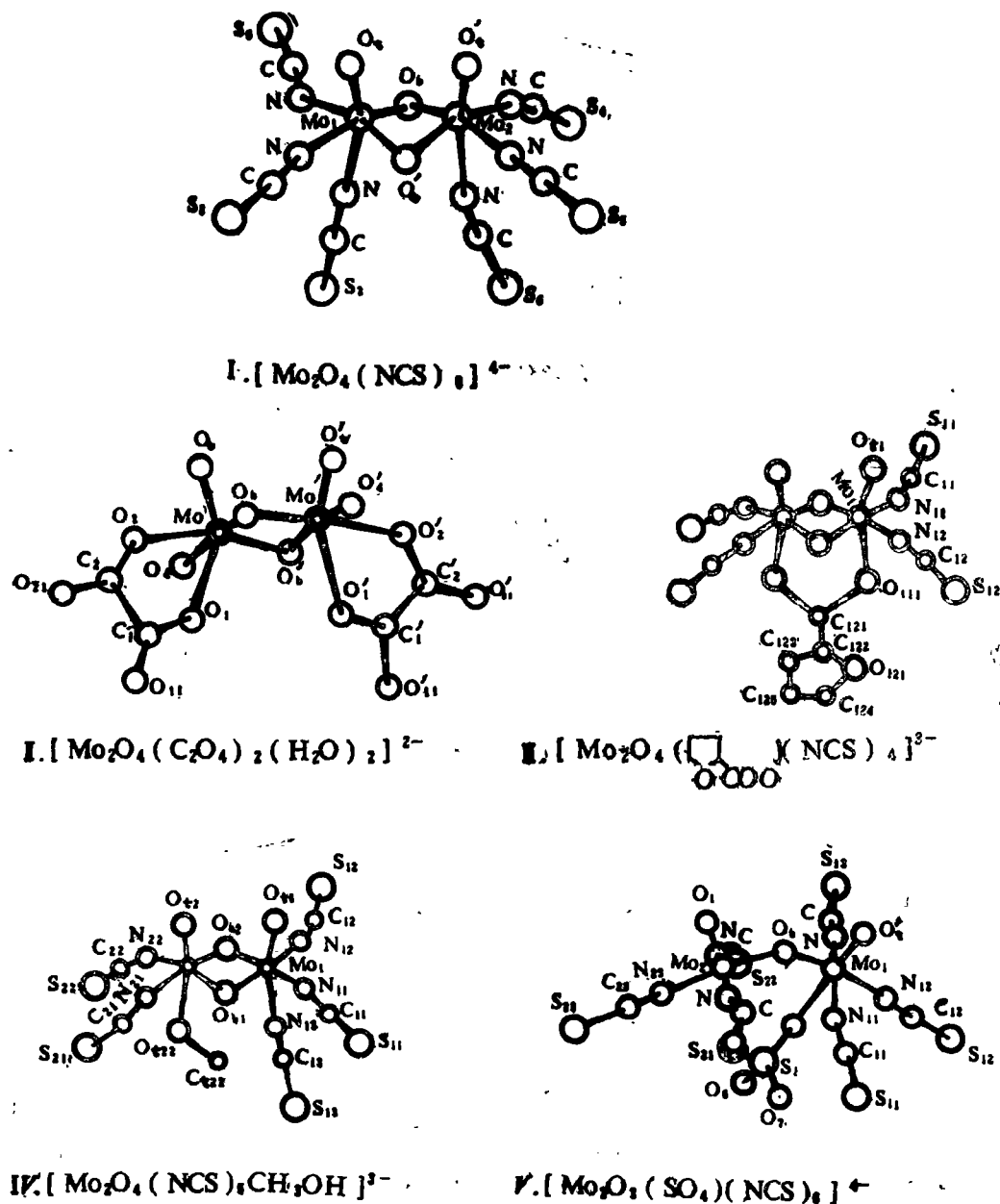


图1. 若干含氧桥双核Mo(V)簇阴离子的结构

表1. 主要键长(Å)

化合物	I	II	III	IV	V
Mo ₁ —Mo ₂	2.583(1)	2.564(1)	2.580(1)	2.591(1)	3.635
Mo ₁ —Ot ₁	1.659(4)	1.677(2)	1.680(6)	1.671(4)	1.647(9)
Mo ₂ —Ot ₂	1.664(4)		1.674(7)	1.677(4)	1.661(11)
Mo ₁ —Ob ₁	1.953(4)	1.960(2)	1.906(8)	1.902(4)	1.860(1)
Mo ₁ —Ob ₂	1.946(4)	1.927(2)	1.903(8)	1.948(3)	
Mo ₂ —Ob ₁	1.939(4)		1.949(7)	1.917(4)	1.854(11)
Mo ₂ —Ob ₂	1.954(4)		1.922(10)	1.943(4)	
Mo ₁ —Ltt	2.253(6)	2.209(2)*	2.298(6)*	2.231(5)	2.228(9)*
Mo ₂ —Ltt	2.276(7)		2.273(6)*	2.324(5)*	2.236(6)*
Mo ₁ —Lbt	2.133(6)	2.144(2)*	2.113(11)	2.152(5)	2.114(13)
Mo ₂ —Lbt	2.167(6)	2.139(2)*	2.193(11)	2.117(6)	

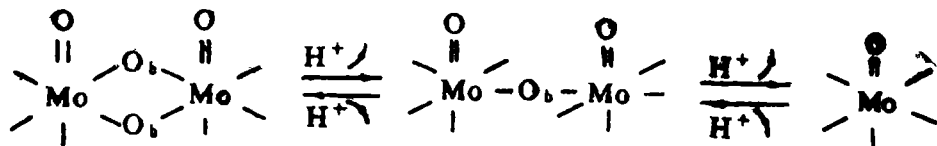
注 表中符号表示化合物

Ltt: 端基氧对位配位原子

Lbt: 桥氧对位配位原子

“*” : 表示氧配位原子

2. 在五个晶体结构中, 桥氧Ob与阳离子或结晶水都生成Ob...H—N或Ob...H—O的分子间氢键, 表明桥氧比端氧具有较大的电负性。这与EHMO计算得到的Ob原子的电荷密度最大是一致的^[3]。因此对双核物与单核物之间存在的随溶液酸度变化的下列转化规律^[7], 也能满意地得到解释这是由于O_b原子的电负性最大, 最容易受H⁺质子攻击所致。单氧桥的(V)化合物就是在酸度较大的条件下, 硫酸根取代(I)化合物的Ot对位的 硫氰酸根得到的。



3. 双氧桥双核钼化合物的Mo—Mo距离在2.56~2.59Å范围。表明两个Mo原子之间存在金属键, Mo—Ob距离1.90~1.96Å比正常的单键短0.2Å左右, 表明Mo与Ob之间除σ键之外, 还有其他形式的键存在, SCC—EHMO计算表明^[8], Ot—Mo₁—Ob—Mo₂—O't键上有较多的电子集居, 经分子轨函分析, 表明有较强的d—p大共轭π键存在, Mo—Mo之间集居数不大, 说明Mo—Mo直接作用较弱, 成簇的稳定性主要通过五中心d—p大π键来维

持。

5. 关于(V)化合物的 SO_4^{2-} 配位, 文献[2]曾提出两种可能的结构, 一为 SO_4^{2-} 中的两个氧原子分别与两个Mo原子桥联, 另一为两个氧原子同时与两个Mo原子相联, 通过单晶结构测定, 已确定为前者。

二、电子光谱和电子结构的CLD-MO处理

双氧桥双核钼(V)六配位的化合物的晶体均呈红棕色。表明簇核以外配体性质对电子光谱影响不大。而且EHMO的SCF-MO^[10]量子化学计算也表明该类型化合物的HOMO和LUMO邻近的几个前沿分子轨道的主要成分为簇核金属原子的d型轨道, 基于这些事实, 我们采用了M-L键与簇核金属原子的剩余d轨道分开处理的CLD-MO(称局部非定域分子轨道模型)方法处理 $\text{d}_1-\mu-\text{X}(\text{X}=\text{O}$ 或 $\text{S})$ 双核钼(V)簇核电子结构。其前线分子轨道(以 D_{2h} 为基准时)如图2所示

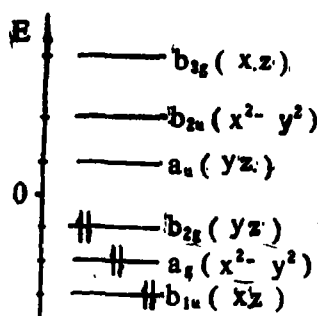


图2 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L})_6]^{4-}$ 簇阴离子前线轨道能级

其中 $a_g(\sigma)$ 型轨道上的电子对Mo—Mo键起主要作用, $b_{1u}(\pi)$ 型和 $b_{2g}(\sigma)$ 型分子轨道与桥氧的 P_z 轨道(还可包括端氧O的 P_x, P_y 轨道)形成多中心键, 该轨道上的电子主要离域在Mo—Xb—Mo之间, 对Mo—Mo金属键贡献较小。它不但满意地解释了簇合物的金属键、磁性、稳定性等问题, 且用于预测电子谱线归属与实验值十分接近^[10]。

对于硫氧混桥簇合物, 只是轨道指数取不同参数而已, 表2列出若干双桥型双核钼(V)簇合物的电子谱带与计算值的比较。这种处理方法虽然形式上忽略了桥配位原子和其他原子的 $P\pi$ 轨道与簇核原子d轨道的相互作用。实际上, 它们的作用已间接体现在所取的参数值和Mo—Mo距离R上, 我们还应用该方法处理三核钼簇合物的电子结构, 也得到令人满意的结果, 说明这种方法在一定范围内是适用的。

表2 若干双桥型双核Mo(V)簇合物电子谱带与理论值的比较

簇合物	Mo—Mo(Å)	项目	电子吸收谱带 (nm)			
			I	II	III	IV
$\{[Mo_2O_3S(C_2O_4)_2]_2C_2O_4\}^{6-}$	2.667	实验值	280	320	/	470
		计算值	283	323	387	468
$[Mo_2O_3S(R-pdta)]^{2-}$	2.656	实验值	283	313	/	463
		计算值	277	317	381	461
$Mo_2O_3S[S_2P(OPr)]_2$	2.69	实验值	290	335	400	/
		计算值	294	335	402	/
$[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$	2.565	实验值	315	360	422	489
		计算值	309	357	426	490
$[Mo_2O_4(S-CyS)_2]^{2-}$	2.569	实验值	309	/	394	476
		计算值	311	359	429	490
$[Mo_2O_4(S-hiS)_2]^{2-}$	2.552	实验值	303	/	417	474
		计算值	304	352	418	487
$[Mo_2O_4(R-pdta)]^{2-}$	2.533	实验值	298	/	388	481
		计算值	298	345	407	484

*以上实验值除第四个化合物为作者所测外, 其他均为文献值。

参 考 文 献

- [1] Clowiak, T., Rudolf, M. F., Sabat M., and jezowska-Trzebiatowska, B. J. Less-Comm. Met., **54**, 35(1977).
- [2] Lippard S. J., Prog. in Inorg. Chem., **22**, 90(1977).
- [3] 余秀芬, 张汉辉, 刘添良, 卢嘉锡, 福州大学学报, (1), 84(1983).
- [4] Yang Rongsheng and Yu Xiufen, J. Struct. Chem., **4**, 1(1985).
- [5] 余秀芬, 李欣华, 科学通报, **31**(16), 1278(1986).
- [6] Yang Rongsheng and Yu Xiufen, J. Struct. Chem., **3**, 101(1984).
- [7] Lippard S. J., Prog. in Inorg. Chem., **22** 94(1977).
- [8] 李俊箴等, 结构化学, (待发表)。
- [9] Trzebiatowska B. J., Rudolf M. F., Natkaniec L., and Sabat H., Inorg. Chem., **13**, 517(1974).

[10] 杨融生, 余秀芬, 化学学报, 7, 620(1985)。

Research on Some Binuclear Molybdenum Cluster Compounds

Yu Xiufen Yang Rongsheng and Li Junqian
(Department of Chemistry)

Keywords: binuclear molybdenum cluster compounds, crystal structure

Abstract

On the basis of five crystal and molecular structures of novel dimeric di- μ -oxo, di- μ -oxo- μ -carboxylato and μ -oxo- μ -SO₄ bridged Oxomolybdates (V) determined summarized the structural characteristic.