

若干含氧桥双核钼(V)原子簇化合物的研究

余秀芬* 杨融生 李俊钱

(福州大学结构化学研究室, 福州)

本文在测定了五个新颖双核钼(V)簇化合物的晶体结构 $(\text{QH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6]$ (1), $\text{H}(\text{PyH})_8 \cdot [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $(\text{QH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{OCCOO})(\text{NCS})_4]$ (3), $(\text{QH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{OH})(\text{NCS})_5]$ (4) 和 $(\text{PyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)(\text{NCS})_6]$ (5) 以及文献报道该类型化合物结构数据的基础上, 综述了含氧桥双核钼(V)簇化合物的结构特征, 并应用 SCC-EHMO 方法探讨了该类型化合物的电子结构和成簇机理, 最后用简正坐标分析法, 研究了含氧桥双核钼(V)化合物簇单元 $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ 和 $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{SO}_4]^{2+}$ 的振动结构及其红外谱带归属。

关于双核钼(V)簇化合物的研究在国际上是很活跃的, 特别是双桥型簇合物被认为可能是钼酶活性的中心。从已测的双核钼化合物的晶体结构可知, 两个钼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, 还未见报道。另外, 人们基于了解钼酶在含氧离子的催化反应中的作用 ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_3^-$), 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 5 有两种可能结构^[2], 但是晶体结构一直未见报道。基于上述情况, 本文合成和测定了五个有代表性簇化合物的晶体结构, 并进一步开展了电子结构的量子化学研究和振动结构的研究。

实 验

簇合物 1—5 的合成和结构测定详见文献[3—6]。量子化学计算采用 Hoffman 的 SCC-EHMO 程序, 在 PDP11/70 计算机上进行。在室温下, KBr 压片, 用 PE-983G 型红外光谱仪扫描收集了簇合物在 180—3800 cm^{-1} 范围内的固态红外光谱数据。

结 果 和 讨 论

簇化合物的结构特征 五个新颖的含氧桥双核钼(V)簇合物(1—5)的簇阴离子构型和主要结构参数分别示于图 1 和表 1。其中簇合物 2 在烯烃环氧化反应中具有比羰基钼更优的催化性能。3 和 4 为双核钼配位环境不对称的簇合物, 这种结构还未见报道过。5 为 $\mu\text{-OXO}-\mu\text{-O}_2\text{SO}_3$ 结构, 是人们很感兴趣的无机酸作为螯合桥的化合物。其他已见报道的含氧桥簇化合物的主要结构参数综述于文献[7]。这类型化合物的主要结构特征有:

1. 双氧桥簇合物具有共同的 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 单元, 端基氧 O_t 有顺和反两种排列方式, 以六配位居多, 反式结构迄今报道的只有一个^[8]。在 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 单元中, 存在 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 金属键^[9,10], 键长在 2.54—2.63 Å 之间, $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键长 1.63—1.71 Å, $\text{Mo}-\text{O}_b$ 键长 1.90—1.96 Å 比正常的单键短 0.2 Å 左右。 $\text{O}_b-\text{Mo}-\text{O}_b$ 角度稍大于 90°, 它大于 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$, 小于 $\text{O}_b-\text{Mo}-\text{O}_t$ 角

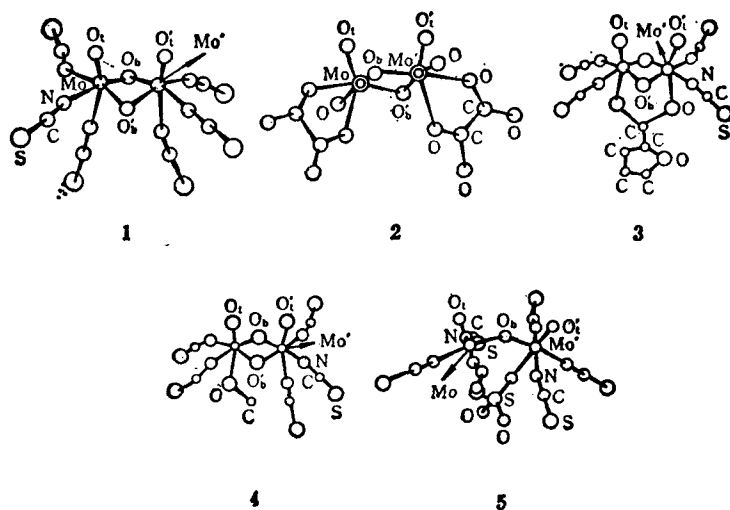
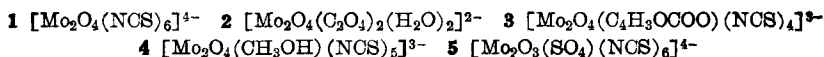


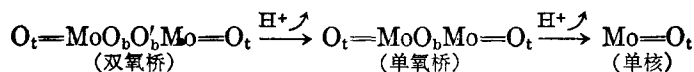
图1 若干含氧桥双核钼(V)簇阴离子的结构



约 10° .

2. 明显的对位效应. 对于含钼酰的配合物, 较强的 $\text{Mo}=\text{O}_t$ 多重键的对位键一般都比正常单键约长 0.1\AA 左右. 表1数据就是很好例子, 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. 簇合物 3—5 就是通过吡喃甲酸, 甲醇和硫酸分别与 1 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 $\text{Mo}=\text{O}_t$ 多重键的形成, 使电子较多地集中在 $\text{Mo}=\text{O}_t$ 附近, 而使对位键削弱^[3], 其削弱程度与对位配体性质也有关系, 簇合物 4 的两个 $\text{Mo}-\text{L}_{tt}$ 键长的差值接近 0.1\AA , 呈现出明显的差异.

3. 在五个晶体结构中, 桥氧 O_b 与阳离子或结晶水都生成 $\text{O}_b-\text{H}-\text{N}$ 或 $\text{O}_b-\text{H}-\text{O}$ 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 O_b 原子电荷密度最大是一致的^[3]. 而且它也从结构上满意地解释了双核钼与单核钼化合物之间存在的随溶液酸度变化的如下转化规律:^[11]



我们进行了簇合物 2 的水溶液加酸实验, 明显地显示出簇合物从双氧桥双核物的红棕色到单核物翠绿色的转变过程. 另外, 本文的簇合物 5 也是在酸度较大的情况下, 硫酸与化合物 1 进行取代反应获得的. 这些都说明由于 O_b 电荷密度大, 容易受质子 H^+ 攻击而断键的缘故.

4. 双氧桥双核钼(V)六配位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. 而且有关量子化学计算如 $\text{SCC-MO}^{[12]}$ 和 EHMO 等也表明该类型簇合物的 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, 因此可以用 CLD-MO^[12]法即采用簇核金属剩余 d 轨道组合的方法处理该类型簇合物的电子结构, 满意地解释了该类型化合物的电子光谱、金属键、磁性和稳定性等问题.

5. 关于簇合物 5 的 SO_4^- 配位, 文献[2]提出两种可能构型 (1) SO_4^- 上的两个氧分别与两个钼配位 (2) SO_4^- 上的两个氧同时与两个钼配位成桥. 我们利用降温法解决了晶体培养难题后, 从晶体结构的测定, 确定了六配位的 (1) 构型.

表 1 五个含氧桥双核钼(V)簇合物的主要结构参数(Å)

化 合 物	1	2	3	4	5
Mo-Mo'	2.583(1)	2.564(1)	2.578(1)	2.591(1)	3.635
Mo-O _t	1.659(4)	1.677(2)	1.654(11)	1.671(4)	1.647(9)
Mo'-O _t '	1.664(4)		1.712(10)	1.677(4)	1.661(11)
Mo-O _b	1.953(4)	1.960(2)	1.901(8)	1.902(4)	1.860(1)
Mo-O _b '	1.946(4)	1.927(2)	1.891(8)	1.948(3)	
Mo'-O _b	1.939(4)		1.944(7)	1.917(4)	1.854(11)
Mo'-O _b '	1.954(4)		1.898(11)	1.943(4)	
Mo-L _{tt}	2.253(6)	*2.209(2)	*2.239(6)	2.231(5)	*2.228(9)
Mo'-L _{tt}	2.276(7)		*2.311(5)	*2.324(5)	*2.236(6)
Mo-L _{bt}	2.133(6)	*2.144(2)	2.112(10)	2.152(5)	2.114(13)
Mo'-L _{bt}	2.167(6)	*2.139(2)	2.140(11)	2.117(6)	
Mo-O _b -Mo'o	83.2(1)	82.58(6)	84.2(3)	85.5(2)	156.4(5)
Mo-O _b '-Mo'o	83.0(1)		85.8(3)	83.5(1)	
O _b -Mo-O _b '	93.7(2)	94.88(7)	95.5(3)	92.3(2)	
O _b -Mo'-O _b '	93.9(2)		93.8(3)	92.0(2)	
O _b -Mo-O _t	104.0(2)	103.72(8)	104.6(7)	104.1(2)	104.1(1)
O _b '-Mo'-O _t '	105.4(2)	106.50(8)	101.4(4)	104.3(2)	102.4(5)
O _b -Mo-L _{tt}	86.6(2)	90.52(7)	84.3(4)	85.8(2)	83.1(4)
O _b -Mo'-L _{tt}	84.5(2)		83.1(3)	85.6(2)	85.4(3)
Mo 移出赤道面	0.272	0.286	0.550	0.267	0.277
Mo' 移出赤道面	0.300		0.580	0.356	0.259

注: L_{tt}: 端基氧对位配位原子, L_{bt}: 桥氧对位配位原子。

: 表示氧配位原子, 没有“”为氮配位原子。

电子结构和成簇机理的 SCC-EHMO 研究 我们对模型物 $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NCS})_2]^{4-}$ 进行了 SCC-EHMO 研究。所得的电子集居分布, 部分原子净电荷和能级如图 2 和图 4 所示。

从电子集居分布看, O_t-Mo-O_b-Mo'-O_t' 链上有较多的电子集居, 显示了较强的 d-p 大共轭 π 键的存在, 经分子轨函分析, 可作出 d-p 大 π 键的示意图(图 3)。Mo-Mo 之间集居数不大, 说明 Mo-Mo 直接作用较弱, 成簇的稳定性主要是通过五中心 d-p 大 π 键来维持的。

从图 4 可以看出, 从两个单体能级变到双聚物的能级, 轨道能级变化最显著的是 d_{xy} 轨道 ($3a_1$ 和 $3b_2$), 其次是 d_{xz} , d_{yz} 和 π_{ox} 轨道, 其余轨道的能级变化不大。因此, 可推测如下的水解成簇机理:

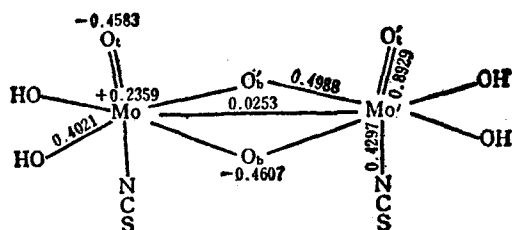
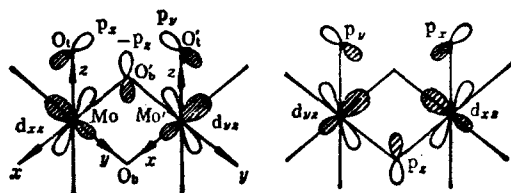


图 2 模型物的构型、重叠集居数和部分净电荷

图 3 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 簇路中的 d-p 大 π 键示意图

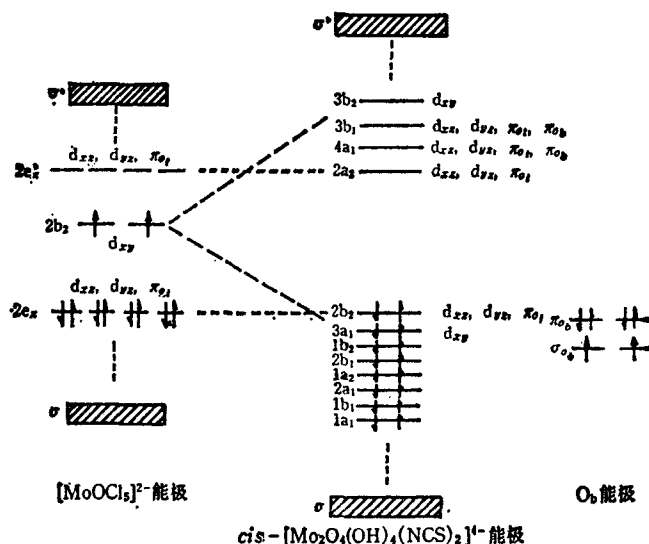


图4 单核和双核化合物的能级相关图

在水溶液中, 单体 $[\text{MoOCl}_5]$ 首先水解, 其中的 Cl^- 被 H_2O 取代. 而后, 两个单体相互接近, 并形成可能的中间物 $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6]$ 和 $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_6]^{2-}$, 进而脱氢形成双聚簇合物 $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_6]^{4-}$. 在此过程中, 两个 Mo 原子相互接近, 在形成 $\text{O}_t\text{—Mo—O}_b\text{—Mo}'\text{—O}_t'$ 大 π 键的同时, 它们的 d_{xy} 轨道相互重叠, 形成 Mo—Mo 金属键的 σ 部分, 而彼此的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道也相互作用, 形成了 Mo—Mo 相互作用的 π 和 δ 部分.

$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{SO}_4^{2+}$ 单元的振动结构分析 本文首次引入 Mo—Mo 金属键的贡献, 用简正坐标分析法研究了双核钼(V)氧桥配合物簇单元 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{SO}_4^{2+}$ 的振动分析, 归属了它们的红外光谱.

对于 C_2 对称性的 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 单元, 采用碎片分析法, 预先用简正坐标分析归属了吡啶氢 PyH^+ 离子和 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mo}$ 的振动谱带, 考虑 H_2O 的影响, 然后将上述谱带从化合物的红外光谱中扣除, 最后只剩下 7 个谱带. 同理, 对于 C_1 对称性的 $[\text{Mo}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4]^{2+}$ 单元, 扣除后剩下 11 个吸收谱带.

初始力常数参照文献[3]定出. 角弯曲力常数按坐标涉及的最大伸缩力常数的 10% 估计. 经拟合后所得的最后力常数和据此计算得到的理论值和实测值分别列于表 2 和表 3.

表2 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ 的红外谱带归属 (cm^{-1})

计算值	实测值	归属, 位能分布(%)	计算值	实测值	归属, 位能分布(%)
976.4	978	$\nu_{as}(\text{Mo}=\text{O}_t)$, 99.7	280.0	280	$\omega_{as}(\text{Mo}=\text{O}_t)$, 99.4
976.0	978	$\nu_s(\text{Mo}=\text{O}_t)$, 99.8	268.2	260	$\delta_{as}(\text{O}_t\text{MoO}_b)$, 50
730.1	735	$\nu_{as}(\text{Mo}=\text{O}_b)$, 93.0			$\delta_{as}(\text{O}_t\text{MoMo})$, 49.5
712.3	720	$\nu_s(\text{Mo}=\text{O}_b)$, 95.0	225.1	215	$\nu_s(\text{Mo}—\text{Mo})$, 56
310.3	305	$\delta_s(\text{O}_t\text{MoO}_b)$, 68.1			$\delta(\text{MoO}_b\text{Mo})$, 19.4
					$\delta(\text{O}_t\text{MoMo})$, 17.8
力常数		$K(\text{Mo}—\text{O}_b)$ 3.45, $K'(\text{Mo}—\text{O}_b)$ 3.72, $K(\text{Mo}=\text{O}_t)$ 7.68, $K(\text{Mo}—\text{Mo})$ 1.20 $K(\text{MoO}_t\text{Mo})$ 0.45, $K(\text{MoMoO}_b)$ 0.30, $K(\text{O}_t\text{MoO}_b)$ 0.75, $K(\text{O}_t\text{MoMo})$ 0.65			

注: δ_s 表示对称的弯曲振动, ω_{as} 表示反对称的摆动.

表 3 $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{SO}_4^{2+}$ 的红外谱带归属(cm^{-1})

计算值	实测值	归属, 位能分布(%)	计算值	实测值	归属, 位能分布(%)
1160.4	1160	$\nu_s(\text{S}=\text{O})$, 89.5	1140.1	1140	$\nu(\text{S}=\text{O})$, 93.1
963.2	958	$\nu_s(\text{Mo}=\text{O}_i)$, 95.0	961.8	958	$\nu_{as}(\text{Mo}=\text{O}_i)$, 97.2
865.9	868	$\nu_{as}(\text{Mo}-\text{O}_b)$, 98.7	583.5	580	$\nu_{as}(\text{Mo}-\text{O})$, 47.7
					$\delta(\text{OSO})$, 34.9
423.6	434	$\delta_s(\text{O}_i\text{MoO}_b)$, 92.1	410.3	415	$\delta(\text{OSO})$, 81.4
		(MoO_bMo)	266.8	275	$\nu(\text{Mo}-\text{O})$, 41.9
294.4	293	$\text{Mo}_2\text{O}_b\text{OSO}$ 环变形 94.0			$\delta(\text{OSO})$, 36.0
238.5	232	$\text{Mo}_2\text{O}_b\text{OSO}$ 环变形 84.1	210.7	210	$\text{Mo}_2\text{O}_b\text{OSO}$ 环变形, 94.5
力常数	$K(\text{Mo}-\text{O}_b)$ 3.40, $K(\text{Mo}=\text{O}_i)$ 7.40, $K[\text{Mo}-\text{O}(\text{SO}_4)]$ 2.30 $K(\text{S}=\text{O})$ 6.82, $K(\text{MoO}_b\text{Mo})$ 0.50, $K(\text{O}_i\text{MoO}_b)$ 0.75 $K[\text{O}_i\text{MoO}(\text{SO}_4)]$ 0.70, $K(\text{MoOS})$ 0.65, $K(\text{OSO})$ 0.85				

注: 力常数单位, 键伸缩 $\text{mdyn}/\text{\AA}$, 角弯曲 $\text{mdyn}\cdot\text{\AA}$.

值得提出讨论的是在研究 $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ 单元时, 若不考虑 Mo—Mo 成键因素, 虽然在 600 cm^{-1} 以上的区域, 理论值与实测谱仍可吻合. 但在 Mo—Mo 成键贡献较大的 310 cm^{-1} 以下的区域, 则有较大的出入. 当引入 Mo—Mo 键贡献时, 理论和实验就能很好地吻合. 因此, 从簇合物的振动分析研究中, 同样可得出 Mo—Mo 间存在金属键这一有意义的结果, 这与量子化学研究和磁性测定的结果是一致的.

参 考 文 献

- [1] Clowiak, T.; Rudolf, M. F.; Sabat, H.; Jezowska-Trzebiatowska, B., *J. Less-Comm. Met.*, **1977**, *54*, 35.
- [2] Lippard, S. J., *Prog. in Inorg. Chem.*, **1977**, *22*, 90.
- [3] 余秀芬, 张汉辉, 刘添良, 卢嘉锡, 福州大学学报, **1983**, *1*, 84.
- [4] Yang R. -S.; Yu X. -F., *J. Struct. Chem.*, **1985**, *4*, 1.
- [5] 余秀芬, 季欣华, 科学通报, **1986**, *31*, 1278.
- [6] Yang R. -S.; Yu X. -F., *J. struct. Chem.*, **1984**, *3*, 101.
- [7] 杨融生, 硕士论文, 福州大学, 福州, **1984**.
- [8] Vonkarl, W.; Manfield, H.; Wolfgang, S.; Johannes, W., *Angew. Chem.*, **1983**, *95*, 499.
- [9] Trzebiatowska, B. J.; Rudolf, M. F.; Natkaniec, L.; Sabat, H., *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 617.
- [10] Szterenber, L.; Trzebiatowska, B. J., *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *59*, 141.
- [11] Lippard, S. J., *Prog. in Inorg. Chem.*, **1977**, *22*, 94.
- [12] 杨融生, 余秀芬, 化学学报, **1985**, *43*, 620.
- [13] Cotton, F. A.; Wing, R. M., *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 867.

Structural Studies on Some Cluster Compounds of Dimeric Oxomolybdates Containing Oxo Bridges

Yu Xiu-Fen* Yang Rong-Sheng Li Jun-Qian

(Structural Chemistry Institute, Fuzhou University, Fuzhou)

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 - SO_4 bridged oxomolybdates (V) $(\text{QH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{NCS})_6]$, $\text{H}(\text{PyH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{QH})_3[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})(\text{NCS})_4]$, $(\text{PyH})_3 \cdot [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NCS})_5]$ and $(\text{PyH})_4[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{SO}_4(\text{NCS})_6]$ determined by authors and the data reported in literatures, the structural characteristic of oxodimolybdates containing oxo bridges are summarized. The electronic structure and forming mechanism for dimeric cluster has been studied by SCC-EHMO method. A normal coordinate analysis on $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ and $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{SO}_4^{2+}$ core have been carried out and the infrared spectra are assigned.