

# 三核钼簇合物 $\text{H}[\text{H}_2\text{O}]_3[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OAc})_3\text{Cl}_6]$ 的合成, 分子结构及红外光谱归属的研究

林堉昌\* 陈 功

(福州大学化学系, 福州)

本文报道  $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与乙酸作用生成三核钼簇合物  $\text{H}[\text{H}_2\text{O}]_3[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OAc})_3\text{Cl}_6]$  的反应, 并用 X 射线单晶结构分析方法测定了簇合物的晶体结构, 结晶学参数为:  $a=17.468(4)$ ,  $b=9.948(2)$ ,  $c=13.035(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=148.83(2)^\circ$ ,  $V=1172(1)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_s=2.109\text{g/cm}^3$ . 空间群为  $Pc$ . 非权重偏离因子是  $R=0.057$ . 结构分析结果表明该化合物阴离子为单氧帽等边三角形三核钼簇合阴离子,  $\text{Mo}-\text{Mo}$  平均距离  $2.569\text{\AA}$ . 对簇单元  $[\text{Mo}_3\text{O}(\mu-\text{Cl})_3\text{Cl}_3]^{2+}$  进行简正坐标分析. 从理论上对振动光谱谱带进行了归属. 10 条 IR 谱带的观测和计算频率的平均偏差为 1.15%. 本文讨论了特征谱带(包括金属键)的归属和力常数的合理性.

近年来, 关于三核钼簇合物的合成与结构的研究一直引人注目<sup>[1,2]</sup>. 由于三核钼簇合物的合成, 光谱鉴定尚处在经验探索阶段<sup>[1,3]</sup>, 而其结构和金属—金属键的多样性对钼化学而言是有突出的研究意义. 本文报道以  $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为原料合成了簇合物  $\text{H}[\text{H}_2\text{O}]_3[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OAc})_3\text{Cl}_6]$ , 测定其晶体结构, 并对簇单元进行了简正坐标分析, 研究了它的分子结构.

## 实 验

**$\text{H}[\text{H}_2\text{O}]_3[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OAc})_3\text{Cl}_6]$  的合成**  $0.5\text{g MoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  加  $7\text{mL}$  乙酸溶解后, 在水浴上加热约  $20\text{min}$  后冷却至室温, 加入  $10$  滴乙酰氯, 在冰浴上放置过夜, 再加入  $10\text{mL}$  无水乙醇, 然后密闭静置约  $1$  个月. 溶液中生成片状黑色晶体. 过滤后把晶体转移到干燥器中干燥.

表 1 原子坐标及热参数(标准偏差)

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub>
Mo(1)	0.20476(9)	0.48284(10)	0.07759(9)	2.40(2)	O(31)	0.4060(5)	0.2765(9)	0.4290(7)	2.9(2)
Mo(2)	-0.03693(6)	0.38268(9)	-0.13000(8)	2.19(2)	O(32)	0.1281(5)	0.1591(8)	0.1892(7)	3.1(2)
Mo(3)	0.19809(6)	0.23846(9)	0.13136(8)	2.49(2)	O	0.1560(5)	0.4074(7)	0.1570(6)	2.3(1)
Cl(1)	0.3123(2)	0.6362(4)	0.0782(3)	4.13(7)	O(100)	0.6264(11)	0.3049(15)	0.0484(16)	7.3(6)
Cl(2)	-0.3062(2)	0.3775(3)	-0.4552(3)	3.39(7)	O(101)	0.6574(12)	-0.0901(18)	0.1190(18)	7.9(5)
Cl(3)	0.2931(3)	0.0134(3)	0.2117(4)	4.49(9)	O(102)	0.6549(13)	0.0901(21)	-0.0171(18)	9.4(5)
Cl(12)	-0.0229(2)	0.4872(3)	-0.2814(2)	3.15(6)	C(12)	0.0248(7)	0.666(1)	0.0006(9)	2.8(2)
Cl(13)	0.2853(2)	0.3000(4)	0.0626(2)	3.57(6)	C(13)	0.4638(7)	0.393(1)	0.4958(9)	2.7(2)
Cl(23)	-0.0326(2)	0.1671(3)	-0.2103(2)	3.38(6)	C(23)	0.0150(7)	0.203(1)	0.1071(9)	2.9(2)
O(12)	0.1396(5)	0.6551(8)	0.0788(7)	2.9(2)	C(21)	-0.0102(9)	0.792(1)	0.0162(12)	4.3(3)
O(13)	0.4091(5)	0.4907(9)	0.3828(8)	3.0(2)	C(31)	0.6026(10)	0.414(2)	0.7140(13)	4.1(4)
O(21)	-0.0712(5)	0.5713(9)	-0.1038(7)	2.9(2)	C(32)	-0.0229(9)	0.143(2)	0.1659(12)	4.7(3)
O(23)	-0.0743(5)	0.2871(9)	-0.0351(6)	3.0(2)					

1986 年 7 月 31 日收到.

表 2 键长(标准偏差)

键 长	Å	键 长	Å	键 长	Å
Mo(1)—Mo(2)	2.571 (1)	Mo(2)—Mo(3)	2.566 (1)	Mo(3)—Cl(3)	2.427 (2)
Mo(1)—Mo(3)	2.570 (1)	Mo(2)—Cl(2)	2.445 (2)	Mo(3)—Cl(13)	2.415 (2)
Mo(1)—Cl(1)	2.408 (2)	Mo(2)—Cl(12)	2.421 (2)	Mo(3)—Cl(23)	2.422 (2)
Mo(1)—Cl(12)	2.423 (2)	Mo(2)—Cl(23)	2.416 (2)	Mo(3)—O(31)	2.068 (6)
Mo(1)—Cl(13)	2.415 (2)	Mo(2)—O(21)	2.085 (6)	Mo(3)—O(32)	2.066 (6)
Mo(1)—O(12)	2.057 (6)	Mo(2)—O(23)	2.061 (6)	Mo(3)—O	1.974 (5)
Mo(1)—O(13)	2.067 (6)	Mo(2)—O	1.959 (6)		
Mo(1)—O	1.970 (6)				
O(12)—C(12)	1.253(10)	O(13)—C(13)	1.272(11)	O(23)—C(23)	1.272(11)
O(21)—C(12)	1.283(11)	O(31)—C(13)	1.271(10)	O(32)—C(23)	1.272(11)
C(12)—C(21)	1.488(12)	C(13)—C(31)	1.487(12)	C(23)—C(32)	1.502(13)
O(100)···O(102)	2.504(19)	O(101)···O(102)	2.496(21)		

表 3 键角(标准偏差)

键 角	(°)	键 角	(°)	键 角	(°)
Mo(2)—Mo(1)—Mo(3)	59.89 (2)	Mo(1)—Mo(2)—Mo(3)	60.03 (2)	Mo(1)—Mo(3)—Mo(2)	60.08 (2)
Mo(2)—Mo(1)—Cl(1)	145.44 (7)	Mo(1)—Mo(2)—Cl(2)	145.48 (6)	Mo(1)—Mo(3)—Cl(3)	145.10 (8)
Mo(2)—Mo(1)—Cl(12)	57.91 (5)	Mo(1)—Mo(2)—Cl(12)	57.97 (5)	Mo(1)—Mo(3)—Cl(13)	57.85 (6)
Mo(2)—Mo(1)—Cl(13)	99.43 (6)	Mo(1)—Mo(2)—Cl(23)	99.87 (6)	Mo(1)—Mo(3)—Cl(23)	99.74 (6)
Mo(2)—Mo(1)—O(12)	84.88(17)	Mo(1)—Mo(2)—O(21)	85.33(18)	Mo(1)—Mo(3)—O(31)	85.47(18)
Mo(2)—Mo(1)—O(13)	127.96(20)	Mo(1)—Mo(2)—O(23)	128.87(18)	Mo(1)—Mo(3)—O(32)	129.92(16)
Mo(2)—Mo(1)—O	48.95(17)	Mo(1)—Mo(2)—O	49.32(17)	Mo(1)—Mo(3)—O	49.28(17)
Mo(3)—Mo(1)—Cl(1)	144.51 (7)	Mo(3)—Mo(2)—Cl(2)	144.02 (6)	Mo(2)—Mo(3)—Cl(3)	144.61 (7)
Mo(3)—Mo(1)—Cl(12)	99.05 (6)	Mo(3)—Mo(2)—Cl(12)	99.19 (6)	Mo(2)—Mo(3)—Cl(13)	99.55 (6)
Mo(3)—Mo(1)—Cl(13)	57.87 (6)	Mo(3)—Mo(2)—Cl(23)	58.08 (6)	Mo(2)—Mo(3)—Cl(23)	57.85 (6)
Mo(3)—Mo(1)—O(12)	129.05(17)	Mo(3)—Mo(2)—O(21)	130.04(17)	Mo(2)—Mo(3)—O(31)	129.44(17)
Mo(3)—Mo(1)—O(13)	85.02(18)	Mo(3)—Mo(2)—O(23)	85.05(18)	Mo(2)—Mo(3)—O(32)	85.64(17)
Mo(3)—Mo(1)—O	49.41(15)	Mo(3)—Mo(2)—O	49.53(16)	Mo(2)—Mo(3)—O	49.03(17)
Cl(1)—Mo(1)—Cl(12)	89.11 (8)	Cl(2)—Mo(2)—Cl(12)	88.97 (8)	Cl(3)—Mo(3)—Cl(13)	88.76(10)
Cl(1)—Mo(1)—Cl(13)	88.30 (9)	Cl(2)—Mo(2)—Cl(23)	87.54 (8)	Cl(3)—Mo(3)—Cl(23)	88.32 (9)
Cl(1)—Mo(1)—O(12)	85.08(19)	Cl(2)—Mo(2)—O(21)	84.65(18)	Cl(3)—Mo(3)—O(31)	84.52(18)
Cl(1)—Mo(1)—O(13)	85.14(20)	Cl(2)—Mo(2)—O(23)	84.45(19)	Cl(3)—Mo(3)—O(32)	83.69(18)
Cl(1)—Mo(1)—O	158.05(17)	Cl(2)—Mo(2)—O	158.10(18)	Cl(3)—Mo(3)—O	158.24(18)
Cl(12)—Mo(1)—Cl(13)	87.79 (8)	Cl(12)—Mo(2)—Cl(23)	88.03 (8)	Cl(13)—Mo(3)—Cl(23)	88.68 (8)
Cl(12)—Mo(1)—O(12)	89.93(18)	Cl(12)—Mo(2)—O(21)	89.45(18)	Cl(13)—Mo(3)—O(31)	89.82(20)
Cl(12)—Mo(1)—O(13)	174.13(20)	Cl(12)—Mo(2)—O(23)	173.11(18)	Cl(13)—Mo(3)—O(32)	172.22(17)
Cl(12)—Mo(1)—O	106.66(18)	Cl(12)—Mo(2)—O	107.03(18)	Cl(13)—Mo(3)—O	106.92(18)
Cl(12)—Mo(1)—O(12)	173.03(18)	Cl(23)—Mo(2)—O(21)	171.84(17)	Cl(23)—Mo(3)—O(31)	172.71(18)
Cl(13)—Mo(1)—O(13)	90.85(18)	Cl(23)—Mo(2)—O(23)	89.67(17)	Cl(23)—Mo(3)—O(32)	89.22(19)
Cl(13)—Mo(1)—O	107.08(16)	Cl(23)—Mo(2)—O	107.35(17)	Cl(23)—Mo(3)—O	106.63(17)
O(12)—Mo(1)—O(13)	90.77(25)	O(21)—Mo(2)—O(23)	91.95(24)	O(31)—Mo(3)—O(32)	91.32(26)
O(12)—Mo(1)—O	79.89(23)	O(21)—Mo(2)—O	80.81(23)	O(31)—Mo(3)—O	80.63(23)
O(13)—Mo(1)—O	79.20(26)	O(23)—Mo(2)—O	79.79(24)	O(32)—Mo(3)—O	80.86(23)
Mo(1)—Cl(12)—Mo(2)	64.12 (5)	Mo(1)—Cl(13)—Mo(3)	64.29 (5)	Mo(2)—Cl(23)—Mo(3)	64.08 (5)
Mo(1)—O(12)—C(12)	125.12(53)	Mo(2)—O(21)—C(12)	122.39(54)	Mo(3)—O(31)—C(13)	122.86(50)
Mo(1)—O(13)—C(13)	123.54(52)	Mo(2)—O(23)—C(23)	123.57(52)	Mo(3)—O(32)—C(23)	122.58(52)
Mo(1)—O—Mo(2)	81.73(22)	Mo(1)—O—Mo(3)	81.32(22)	Mo(2)—O—Mo(3)	81.45(21)
O(12)—C(12)—O(21)	122.00(74)	O(13)—C(13)—O(31)	122.28(72)	O(23)—C(23)—O(32)	122.61(72)
O(12)—C(12)—C(21)	121.34(82)	O(13)—C(13)—C(31)	119.19(80)	O(23)—C(23)—C(32)	118.54(80)
O(21)—C(12)—C(21)	116.60(81)	O(31)—C(13)—C(31)	118.51(80)	O(32)—C(23)—C(32)	118.54(79)
O(100)···O(102)···O(101)	104.97(74)				

该晶体易溶于水及一般有机溶剂, 在干燥空气中稳定。

**红外光谱测定** 簇合物在 Perkin-Elmer 983G 型红外分光光度计上记录。远红外光谱在 BIO-RAD Digilib FTS-20(E/D)-V 真空型 Fourier 变换红外光谱仪上记录。样品采用 CsI 压片法。

**X 射线衍射数据收集** 选取尺寸为  $0.65 \times 0.65 \times 0.13$  mm 的单晶在 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪上, 以 Mo  $K\alpha$  射线, 石墨单色器,  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式, 在  $1 \leq \theta \leq 26^\circ$  范围, 收集 2561 个衍射点数据, 晶体属单斜晶系, 结晶学参数:  $M_r = 744.69$ ,  $a = 17.468(4)$ ,  $b = 9.948(2)$ ,  $c = 13.035(2)$  Å,  $\beta = 148.83(2)^\circ$ ,  $V = 1172(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 2.109$  g/cm<sup>3</sup>。空间群为  $Pc$ 。表 1, 2, 3 分别列出了簇合物原子的坐标和各向同性温度因子, 键长、键角数值及它们的标准偏差。

**晶体结构分析** 衍射数据经过  $Lp$  和经验吸收校正。用 SDP 程序, 由直接法和 Fourier 合成法定出晶体单胞中非氢原子的坐标和各向异性温度因子。参加修正的衍射点为 2263 个 ( $I \geq 3\sigma(I)$ )。计算在 PDP-11/34 计算机上完成。最终偏离因子  $R = 0.057$ , 加权偏离因子  $R_w = 0.071$ 。

**简正坐标分析** 采用加拿大国家研究委员会的计算程序, 对簇合物单元  $[\text{Mo}_3\text{O}(\mu\text{-Cl})_3 \cdot \text{Cl}_3]^{2+}$  进行简正坐标分析。计算中的力场采用价键力场, 计算工作在 PDP-11/70 计算机上完成。

## 结果与讨论

**晶体结构** 晶体结构由  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$  阳离子和  $[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OAc})_3\text{Cl}_3]^-$  簇阴离子组成。簇合物单晶的磁性实验表明簇合物为抗磁性, 因此, 簇阴离子应含成双电子, 簇阴离子中的 Mo—Mo, Mo—O( $\mu_3$ ) 键长及其他结构参数与三核钼簇合物中  $[\text{Mo}_3]$  为 +10 价, 即簇阴离子核心含 8 电子比较相近<sup>[2]</sup>, 说明簇合物 Mo—Mo 键级稍大于 1, 簇合物中阴离子应为 -1 价。根据结构参数推断阳离子应为带有  $\text{H}^+$  的三个通过氢键相连的水分子, 构型是  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}(\text{H}^+) \cdots \text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{H}_2$ , 结构分析修正结果中的 O(100), O(102), O(101) 即为这三个水分子中的氧原子。

簇阴离子的构型见图 1。簇阴离子的簇核中三个钼原子形成等边三角形, Mo—Mo 平均键长  $2.569$  Å [ $2.571(1)$ ,  $2.566(1)$ ,  $2.570(1)$  Å], 同时与三个钼原子相连的是帽氧原子, Mo—O( $\mu_3$ ) 键长分别为  $1.970(6)$ ,  $1.959(6)$ ,  $1.974(5)$  Å。三个桥氯原子分别与两个钼原子相连,  $\text{Mo}_3\text{OCl}_3$  核心形成缺顶点类立方烷构型, 三个乙酸根作为桥联基团, 通过  $\text{OAc}^-$  中的两个氧原子分别连接了两个钼原子,  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{O}$  形成五元环。另外, 每个钼原子还与一个端氯原子相连, 使每个钼原子具有相同的六配位。三个  $\text{OAc}^-$  和 O( $\mu_3$ ) 处于  $\text{Mo}_3$  平面的一侧, 三个桥氯和三个端氯则处于  $\text{Mo}_3$  平面的另一侧。钼原子局部配位为顺式  $\text{O}_3\text{MoCl}_3$  扭曲八面体。整个簇阴离子有着  $C_{3v}$  对称性。Mo—Cl<sub>b</sub>, Mo—Cl<sub>t</sub> 平均键长分别为  $2.420$ ,  $2.427$  Å, 均属单键键长范围, 这说明桥氯和端氯都只是满足钼的配位饱和。

**简正坐标分析** 三核钼原子簇化合物的红外光谱鉴定已证明是十分有效的<sup>[3]</sup>。簇合物的

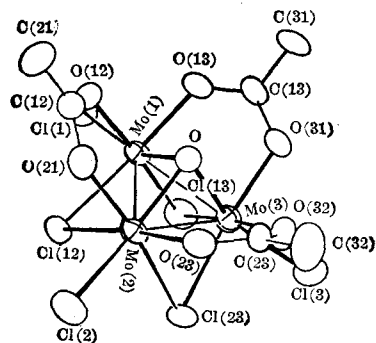


图 1 簇阴离子构型

结构复杂,因此,谱图也很复杂,特别是  $600\text{cm}^{-1}$  以下特征振动谱区很复杂.对  $[\text{Mo}_3\text{O}(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3]^{2+}$  单元的简正坐标分析可以归属这些谱带.

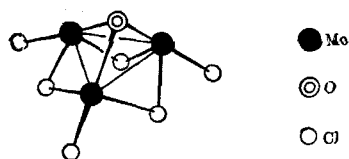


图2  $[\text{Mo}_3\text{O}(\mu_3\text{-Cl})_3\text{Cl}_3]^{2+}$  的结构模型

所计算的单元结构模型见图2. 至今研究结果表明簇阴离子中  $\text{OAc}^-$  只是满足钼原子的配位,对簇核  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3$  影响不大<sup>[1a, 2, 4, 5]</sup>. 鉴于对  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Cl})_3]$  簇核的兴趣,这里的计算采用了简化模型. 结构参数取自晶体结构分析结果. 计算结构单元取  $C_{3v}$  对称性,基频振动分解为  $\Gamma_{\text{基频}} = 6A_1 + 2A_2 + 8E$ ,  $A_1$ ,  $E$  为红外、拉曼活性,  $A_2$  没有红外、拉曼活性. 初始力常数的选择:  $F_{\text{Mo-O}}$  参考文献[6].  $F_{\text{Mo-Cl}}$ ,  $F_{\text{Mo-Mo}}$  采用经验式确定<sup>[4]</sup>. 最终观测频率与计算频率的平均偏差为 1.15%. 修正后的力常数列于表4. 观测频率、计算频率、主要位能分布及谱线归属列于表5.

表4  $[\text{Mo}_3\text{O}(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3]^{2+}$  单元的力常数

伸缩力常数( $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ )		变角力常数( $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2}$ )		变角力常数( $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2}$ )	
Mo—O	2.919	Mo—O—Mo	0.5232	Mo—Cl <sub>b</sub> —Mo	0.2000*
Mo—Cl <sub>t</sub>	1.604	Cl <sub>t</sub> —Mo—Cl <sub>b</sub>	0.2383	Mo—Mo—O	0.2400*
Mo—Cl <sub>b</sub>	1.408	Mo—Mo—Cl <sub>t</sub>	0.2221	Mo—Mo—Cl <sub>b</sub>	0.1500*
Mo—Mo	1.331	Cl <sub>t</sub> —Mo—O	0.4040	Mo—Mo—Mo	0.1000*
		Cl <sub>b</sub> —Mo—O	0.2028	Cl <sub>b</sub> —Mo—Cl <sub>b</sub>	0.1500*

\* 未参加修正的力常数.

表5  $[\text{Mo}_3\text{O}(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3]^{2+}$  单元实验频率、计算频率、主要位能分布及谱线归属

对称类	$\nu_{\text{obs}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{cal}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	主 要 位 能 分 布 (%)	归 属
$A_1$	732.0	739.2	Mo—O(83) Mo—O—Mo(9)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—O}$
	387.8	384.3	Mo—Cl <sub>t</sub> (47) Mo—Cl <sub>b</sub> (10) Mo—Mo(32)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Cl}_t$
	351.1	356.1	Mo—Cl <sub>t</sub> (9) Mo—Cl <sub>b</sub> (84)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Cl}_b$
	227.6	225.1	Mo—Cl <sub>t</sub> (44) Mo—Mo(38)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Mo}$
	—	85.2	Cl <sub>t</sub> —Mo—Cl <sub>b</sub> (26) Mo—Mo—Cl <sub>t</sub> (14) Cl <sub>t</sub> —Mo—O(43)	$\delta_s\text{Cl}_t\text{—Mo—O}$
	—	80.4	Cl <sub>t</sub> —Mo—Cl <sub>b</sub> (68) Mo—Mo—Cl <sub>b</sub> (18)	$\delta_s\text{Cl}_b\text{—Mo—Cl}_b$
$A_2$		271.9	Mo—Cl <sub>b</sub> (84)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Cl}_b$
		106.2	Cl <sub>t</sub> Mo—Cl <sub>b</sub> (43) Mo—Mo—Cl <sub>t</sub> (57)	$\delta_{\text{as}}\text{Mo—Mo—Cl}_t$
$E$	618.0	603.8	Mo—O(86)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—O}$
	372.3	365.2	Mo—Cl <sub>b</sub> (85)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Cl}_b$
	324.0	327.3	Mo—Cl <sub>t</sub> (82)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Cl}_t$
	272.0	275.6	Mo—Cl <sub>b</sub> (82)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Cl}_b$
	192.3	192.2	Mo—Cl <sub>t</sub> (11) Mo—Mo(51) Mo—O—Mo(9)	$\nu_{\text{as}}\text{Mo—Mo}$
	127.0	126.4	Cl <sub>t</sub> —Mo—Cl <sub>b</sub> (30) Mo—Mo—Cl <sub>t</sub> (13) Cl <sub>t</sub> —Mo—O(44)	$\delta_{\text{as}}\text{Cl}_t\text{—Mo—O}$
	—	73.2	Cl <sub>t</sub> —Mo—Cl <sub>b</sub> (41) Mo—Mo—Cl <sub>t</sub> (45)	$\delta_{\text{as}}\text{Mo—Mo—Cl}_t$
	—	52.8	Cl <sub>b</sub> —Mo—Cl <sub>b</sub> (39) Mo—Mo—Cl <sub>b</sub> (38) Mo—Mo—Cl <sub>t</sub> (12)	$\delta_{\text{as}}\text{Cl}_b\text{—Mo—Cl}_b$

注: 在  $900\text{—}100\text{cm}^{-1}$  谱区, 有 686.0, 587.0, 564.0, 243.1, 216.1, 167.8, 146.6,  $140.8\text{cm}^{-1}$  共 8 条谱带没有归属.

计算结果中把  $739\text{cm}^{-1}$  和  $604\text{cm}^{-1}$  归属为  $\text{Mo—O}(\mu_3)$  的对称和反对称伸缩振动, 其中  $739\text{cm}^{-1}$  与文献<sup>[3]</sup> 的经验归属一致, 而  $604\text{cm}^{-1}$  则与经验归属的  $\sim 550\text{cm}^{-1}$  相差较大, 由于与它同类型的三核钼簇合物在  $\sim 610\text{cm}^{-1}$  都有红外峰<sup>[3]</sup>, 因此, 应把  $\sim 610\text{cm}^{-1}$  的归属为

Mo—O( $\mu_3$ )的反对称伸缩振动才合理,而 $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 峰可能应归属为Mo—O<sub>t</sub>的伸缩振动(O<sub>t</sub>为OAc<sup>-</sup>中的O)。Mo—O( $\mu_3$ )的键伸缩力常数与键长(1.97Å)的对应关系与经验总结<sup>[6]</sup>及另一分子的计算结果<sup>[7]</sup>相一致。

从390—200 $\text{ cm}^{-1}$ 范围对Mo—Cl振动频率的归属可以清楚地分辨Mo—Cl<sub>b</sub>和Mo—Cl<sub>t</sub>的伸缩振动。Mo—Cl<sub>t</sub>伸缩力常数值比Mo—Cl<sub>b</sub>稍大,体现了Mo—Cl<sub>t</sub>的振动自由度大和力常数较大的特点,两力常数值相差不很大证实了Mo—Cl<sub>b</sub>和Mo—Cl<sub>t</sub>成键键强相近的论点。这里Mo—Cl力常数值与文献<sup>[7]</sup>计算中的数值相近使这里的Mo—Cl力常数的合理性得到旁证。

Mo—Mo金属键的对称和反对称伸缩振动频率分别归属为227.6 $\text{ cm}^{-1}$ 和192.3 $\text{ cm}^{-1}$ ,文献[8]对[Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup>用同位素取代方法测得的Mo—Mo对称和反对称伸缩振动频率归属为197 $\text{ cm}^{-1}$ 和151 $\text{ cm}^{-1}$ ,量化计算结果表明这里的三核钼模型中的Mo—Mo键级比[Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup>中的Mo—Mo键级要强一些<sup>[9]</sup>,因此,我们归属的[Mo<sub>3</sub>O( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>中的Mo—Mo振动频率比[Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup>中的Mo—Mo振动频率高是合理的。Mo—Mo力常数值1.331 $\text{ m dyn}/\text{Å}$ 与具有四重Mo—Mo键的力常值5.10 $\text{ m dyn}/\text{Å}$ 比较<sup>[10]</sup>,前者约为后者的1/4,可见,这里计算得到的结果是合理、可靠的。

在127 $\text{ cm}^{-1}$ 以下的弯曲振动谱带中,振动模式都具有较大的混合性。这说明簇骨架振动的离域性由弯曲振动体现出来。

中国科学院福建物质结构研究所吴镭金、葛华同志协助收集衍射数据,张琳娜同志提供远红外光谱,谨致谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] a) 黄金陵,商茂虞,黄建全,庄鸿辉,卢绍芳,卢嘉锡,结构化学,1982,1(2),1.  
b) Müller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 875.
- [2] 黄建全,黄金陵,商茂虞,林贤梯,庄鸿辉,吴鼎铭,无机化学,1986,2,27.
- [3] 郑瑜,商茂虞,张琳娜,黄金陵,卢嘉锡,光谱学与光谱分析,1983,3,72.
- [4] 陈功,硕士论文,福州大学,福州,1985.
- [5] Jiang, Y.; Tang, A.; Huffman, R.; Huang, J.; Lu, J., *Organometallics*, 1985, 4, 27.
- [6] Cotton, F. A.; Wing, R. M., *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 867.
- [7] Trzebiatowska, B. J.; Rudolf, M. F.; Natkaniec, L.; Sabat, H., *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 617.
- [8] Müller, A.; Jostes, R.; Jaegermann, W.; Bhattacharyya, R. G., *Inorg. Chim. Acta.*, 1980, 41, 259.
- [9] 华建民,硕士论文,中国科学院福建物质结构研究所,福州,1984.
- [10] Cotton, F. A.; Walton, A., "Multiple Bonds Between Metal Atoms", Wiley, New York, 1982, p. 425.

## Synthesis, Molecular Structure Investigation and IR Spectra Assignment of Trinuclear Molybdenum Cluster $\text{H}[\text{H}_2\text{O}]_3[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OAc})_3\text{Cl}_6]$

Lin Chi-Chang\* Chen Gong

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou)

### Abstract

The synthesis of trinuclear molybdenum cluster  $\text{H}[\text{H}_2\text{O}]_3[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OAc})_3\text{Cl}_6]$  by reacting of  $\text{MoCl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with acetic acid is reported. The crystal structure of cluster has been determined by X-ray single crystal structure analysis. Crystallographic parameters are as following  $a=17.468(4)$ ,  $b=9.948(2)$ ,  $c=13.035(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=148.83(2)^\circ$ ,  $V=1172(1)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_c=2.109\text{g/cm}^3$ , space group is  $Pc$ . Unweighted factor  $R=0.057$ . Result of structure determination reveals that anion of title compound is an anion cluster of oxygen monocapped equilateral triangle trinuclear molybdenum, average distance of Mo—Mo is  $2.569\text{\AA}$ . The assignment of vibrational spectra has been carried out using normal coordinate analysis of cluster unit  $[\text{Mo}_3\text{O}(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3]^{2+}$ . The average error between observed and calculated frequencies of ten IR bands is 1.15%. The rationality of assignment of feature bands (including metal bond) and force constants has been discussed.