铼(Ⅲ)三核氯化物[Re₃(µ₂-Cl)₃Cl_{6+n}]ⁿ⁻

的电子结构与化学键

陈志达* 徐光宪

(北京大学化学系)

本文用EHMO法计算铼(II) 三核氯化物 $[Re_3(\mu_2 - CI)_3CI_{8+n}]^{n-}(n \approx 0,$ 1,2,3,)的分子轨道系数,能级相关图和占据轨道成分。结果表明, Re - Re 之间的成键数都是2,铼原子的成键价轨道数有8和9两种情况。应用($nxc\pi$)结构规则分析这一系列分子的结构与成键能力,得到的结论与理论结果以及实验事实一致。讨论了 Re_3CI_8 与平面配位氯原子的结合形式。

关键词: 铼电子结构 化学键

引 盲

所有原子簇化学的结构规则都是讨论簇价电子数 NVE 或簇价轨道数CVMO 与结 构 类 型及成键能力之间的关系。按分子片概念, ^(1,2)任一分子都是由若干分子片所组成, 分子 片则由中心原子和若干配体组成。一般而言, 当分子所含的分子片数 n 相等时, 如 果 NVE 或 CVMO (等于 $\frac{1}{2}$ ·L VE)愈小, 则分子的闭合度愈大, 即分子片之间的键数 B 愈大。反之, NVE 或 CVMO 愈大, 则分子的闭合度愈小, 即B 愈小。有意思的是, 铼 的 三核 氯 化 物 [Re₃($\mu_2 - C1$)₃ Cl_{0+n}]ⁿ⁻(n=0, 1, 2, 3) (以下简写为 (Re₃ Cl_{0+n})ⁿ⁻)的 价电子数依次等于 36, 40 和 42, 但是它们都是三角形构型, Re - Re 键 的键长也基本相同。这一系列分子成为价电子数改变而分子片之间结合方式不变的特例。本文用 EHMO 法计算这一系列分子的电子结构, 並用本文作者之一提高的包括金属原子簇在内的无机和有机分子的结构与成键规律 (以下简称为 (nxcn)规则),⁽¹⁾讨论它们的价电子数与结构类型以及成键能力的关系。

计 算

晶体结构分析表明(³,⁴,⁵), 三核铼氯化物 (Re₃Cl_{8+n})¹是以三角形Re₃ 作为分子 骨

2

5

本文于 1984 年 7 月 4 日收到。

中国科学院科学基金资助的课题。

^{*}现在中国科学院福建物质结构研究所工作。

架,在 Re₃平面内有三个氯原子桥联相邻的两个铼原子。同时,每个铼原子还连接两个在 平面上下对称分布的氯原子。此外,铼原子还可以有平面内的氯原子作为配位原子,通式是 (Re₃Cl_{9+n})ⁿ⁻, n = 0, 1, 2, 3。在(Re Br_{9+n})ⁿ⁻中, n = 0, 1, 2, 3。应用 Hoffmann⁽⁶⁾提出的EHMO法计算(Re₃Cl_{9+n})ⁿ⁻(n = 0, 1, 2, 3)的电子结构。计算 时, Re₃Cl₉,(Re₃Cl₁₁)²⁻和(Re₃Cl₁₂)³⁻的结构数据取晶体的*x*射线测定值。 (Re₃Cl₁₀)⁻是假想分子,其结构采用配位数相同的铼原子的结构数据。"这些分子的结构 见图1。

1



铼原子的 3d轨道较弥散,並且轨道能级比 3s, 3p 高得多,对本文所讨论的三核铼簇离子 的成键作用很小,故本文应用Cotton ⁽⁷⁾计算 (Re₂Cl₈)²⁻的EHMO法计算参数(见表1)。 本文应用 Mulliken 集居数分析法计算每个分子轨道中各原子轨道的集居数,并约化为各原 子的总集居数,由此得到每个分子轨道的组成。

| - 表 1 | 1 E | нмо | * | 50 |
|-------|-----|-----|----------|----|
| | | | | |

| Table | 1 | EHMO | Parameters |
|-------|---|------|------------|
| | | | |

| 原子 | | ζ | | VOIP(eV) | | |
|------|------|------|------|----------|-------|-------|
| atom | s | Þ | d | s | Þ | d |
| Re | 1.56 | 1.50 | 2,11 | 9.65 | 5.20 | 10.46 |
| CI | 3.37 | 2.46 | — | 23.01 | 13.85 | |

K = 1.80, ζ: 轨道指数 (orbital exponents), VOIP; 价轨道 电 离势 (valence orbital ionization potentials).

\$

ç

结果与讨论

1. Re, Cl.

Re_s C1。有 63 个 价 轨 道,占据轨道 42 个。EHMO 法计算结果总结在表 2 和 图 2—4 中。



图2 原子簇骨架 ReaCls 能级相关图 Fig.2 Energy level diagram of ReaCls 箭头表示最高占据轨道gCls 是桥氯原子 arrow: HOMO, Clb: bridge chlorine atom

9

ę





0

| · | | | tid 2 Components of Occupied | MU GIECU | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------|--|-----------|-----------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 軌道 编号 orbital | 轨 道 arbital | 轨道能量 orbital | 主要原子轨道成分% | 名 comp | 原子) onents o | 成分 fatom | 主要Re原子轨道 的球谐函数 spherical harmo | 成键类型 |
| number | D _{3th} | energy (eV) | compónents of main AO % | 3Re % | 3CI 6 % | 6C1.% | -nic functions of AO of Re atom | bonding type |
| 1 | laí | -23.61 | Clb s(42.6)Cla s(45.0) | 12.4 | 42.6 | 45.0 | | $Cl_a(s) + Cl_b(s)$ |
| 2 | .2a'i | - 23.38 | Clb s(47.4)Class(45.1) | 7.7 | 47.4 | 45.1 | | |
| \$,4 | Ie' | -23.37 | Clas(90.0) | 6.5 | 3.5 | 90.0 | | Cla(s) |
| 5,6 | 2e' | - 23.20 | Cl _b s(92.0) | 4.5 | 92.0 | 3.5 | | Cl.(s) |
| 7 | 10% | - 23.09 | Cla s(96.7) | 3.3 | 0 | 96.7 | | ,Cla(s) |
| 8,9 | 1c" | - 23.08 | Clas(97.6) | 2.4 | 0 | 97.6 | | Cla(s) |
| 10 | 3a'i | - 15.08 | Red(25.2)Clb p(45.0)Cla p(27.6) | 25.2 | 47.8 | 27.6 | d x 2_y 2 | Re-Cl. |
| 11 | 2a 2 | - 14.90 | Red (35:7)Cla p(64.3) | 35.7 | 0 | 64.3 | d x z | Re – Cla |
| 11,13 | 3e' | - 11.88 | Red(22.6)C7; p(52.6)Clap(21.8) | 32.6 | 52.6 | 21.8 | C _{xy} | Re-Clo |
| 14,15 | 2e ⁴ | - 14.83 | Red(26.3)Cl, p(30.0)Cla p(43.7) | 26.3 | 30.0 | 43.7 | d y z | Re-Cla |
| 16 | 40' | - 14.82 | Red(15.0)Cl _b p(25.8)Cla p(51.2) | 20.0 | 25.8 | 54.2 | d # 2 | Re-Cla |
| 17,18 | 4e' | - 14.58 | Red(14.8)Clb p(23.8)Clb p(61.1) | 14.8 | 23.8 | 61.4 | d "1 | Re-Cla |
| 19 | la'i | - 14.22 | Rep(6.6)Cl _b p(82:2) | 6.6 | 82.2 | 11.2 | Px,Py | Re+Cl. |
| 20, 21 | 3e" | - 14.17 | Cla p(87.2) | 51 | 5,0 | 88.8 | | Cla(p) |
| 22 | 5a, | - 14.09 | Cl _a p(96.6) | 3.4 | 0 | 96.6 | | Cla(\$) |
| 23.24 | 5e ' | - 14.04 | Rep(4.3)Clop(66.7)Clap(31.0) | 4.3 | 64.9 | 31.0 | Px,Py | Re+CI. |
| 25 | 3a'i | - 11.02 | Cl bp(32,1)Cl ap(65,2) | 2.7 | 32.1 | 65.2 | | $Cl_a(p) + \iota_{b}(p)$ |
| 26 | 1a; | - 14.01 | C1_1(93.4) | 6.6 | 0 | 93.4 | | $\mathcal{Gl}_{a}(p)$ |
| 27,28 | Ûe' | - 13.84 | Cl bp(65.1)Cl ap(31:9) | 0 | 63.1 | 31.9 | | $Cl_a(p) + Cl_b(p)$ |
| 29,30 | 4c " | - 13.81 | Cl,pp(41.0)Cl,p(59.9) | 6 | <i>41.</i> 0 | 59.0 | | $Cl_{a}(p) + Cl_{b}(p)$ |
| \$1 | 403 | - 13.80 | Clbp(66.0)Clap(31.0) | υ | 66.0 | 31.0 | | $Cl_a(p) + Cl_b(p)$ |
| 32, 33 | 7e ⁴ | - 13.77 | Clat(100) | 0 | 0 | 100 | | $Cl_a(p)$ |
| 34,35 | 5e" | - 13.74 | Cl _b p(11.6)Cl _a p(88.1) | 0 | 11.4 | 88.4 | | Ci_(p) |
| 36 | 2a'2 | - 13.73 | Cl _b p(10.0)Cl _a p(90.0) | 0. | 10.0 | 9 0. 0 | | Cl _a (p) |
| \$7 | 6a'i | - 13.21 | Res(30.0)d(£1.5) | 91.5 | 91.5 | 5 .5 | dx1_71, s | d. |
| 38 | 5a" | - 11.90 | Red (63.0)Cl.p(37.0) | 63.0 | 0 | 37.0 | d * * | <i>d</i> . |
| 39,40 | 8c' | - 11.31 | Red (88.0) | 83.0 | 12.0 | 0 | d x y | d. |
| 41, 42 | 6e" | - 10.09 | Red (73.5) 2 | 73.5 | 10.8 | 15,7 | d y s | d |
| | | | | <u> </u> | | Sarran da an | | |

表 2 Re₃Clg 占据分子轨道成分分析

Table 2 Components of Occupied Molecular Orbitals of Re. Cl.

.

?



۰

图 4 ReaClo 部分占据轨道示意图 Fig.4 Some occupied molecular orbitals of RegClo

从计算结果可以得到: (1) 能量在 - 23.61— - 23.08e V的1a₁—1e" 轨道主要是氯原子 的 9 个孤对 3s 轨道的线性组合。(2)3e", 5a₁ 以及 3a₂" — 2a₂ 等 15 个轨道主要定域在氯原 子的 3p 轨道上。它们相应于价键理论的氯原子孤对 3p 电子。(3) 3a₁—1a₂ 和5e' 轨 道 是 形成Re - C1_b, Re ← C1_b, Re - C1_a 键的 12 个分子轨道。将所有原子局部 坐标做适当旋 转, 使X 轴和Y 轴在Re₃ 平面内,并使X 轴指向 Re₃ 三角形中心,而Z 轴 垂 直 于 Re₃ 平 面。可以看到,在 3a₁ 和 3e' 轨道中, Re₃ 主要用 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道与C1_b原子的 P_x 和 Py 轨道组成分子轨道,形成Re - C1_b 键。另一组轨道 5e' 和1a₂ 相应 于Re ← C1_b 键。 这组轨道中, Re₃ 主 要用未占据的 P_x 和 P_y 轨道与C1_b原子的 P_x 和 Py 轨道组成分子 轨 道。上述两组分子轨道在Re₃和三个 C1_b 原子之间形成Re - C1_b → Re三中心桥式结构。在 2a₂, 2e" 和 4a₁, 4e' 轨道中, Re₃分别用 d_{xx} , d_{yx} 和 d_{x^2} 轨道与 C1_a原子的 p轨 道 组 成Re - C1_a 键。(4) 在余下的六个占据轨道 (6a₁, 5a₂", 8e' 和6e")中, Re₃ 的成分占 63.0—91.5%。它们相应于价键理论的六个Re - Re⁵键。除了 6a₁ 轨道混入较多的 6s 成分 外,这些轨道主要由 Re原子的 5d^{*}轨道组成,包括三个'dσ键 (6a₁ 和8e')和三个 dπ^{*}键</sup> (5a₃"和 6e")。从原子簇骨架来看,这六个分子轨道同样可以区分为向心和 切向两类轨

_1

۵

道。 $6a_1 n 5a_2'$ 轨道是向心轨道,8e' n 6e'' 轨道是切向轨道。 $5a_2'' n 6e'' 轨 道 对 于 R e_3 平 面是反对称的,它们包含有π 轨道和δ轨道成分,但又不同于双核金属配合物的 π轨道和δ 轨道。在这里,我们统称为<math>d π$ 轨道。

2. $(Re_{s}Cl_{10})^{-}$, $(Re_{s}Cl_{11})^{2}$ π $(Re_{s}Cl_{12})^{3}$

EHMO法计算结果总结在表 3 和图 5 中。与Re_s C1_s 的结果相比较,可以得到如下 结 果;(1)这四个分子的轨道能级分布基本相同。(2)这四个分子相应于 Re - C1_a, Re - C1_b →Re和 Re - Re 键的分子轨道十分相似。(3)(Re_s C1₁₀)⁻, (Re_s C1₁₁)²⁻和(Re_s C1₁₂)³⁻ 分别有 1, 2, 3 个 平面内的 Re←C1_e 键。它们主要由 Re 原子空的 p轨道和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与 平面内 C1_e 原子的 p电子对形成的。

| 分子 | 子 轨 道 ecule orbitat | 轨道能承 | 各原子员分 components_of_atom | | | | 主要Re师 子轨道的球 谐函数 | 成键类型 |
|----------------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------|----------------|-------|--|--------------------|
| molecule | | (eV) orbital energy | 3Re% | 3 С1ь% | 6C1 . % | C1, % | s phe rical harmonic functions of AO of Re atom | bonding type |
| | 15a1 | -12.67 | 74.8 | 3.4 | 1.3 | 17.5 | dy∎ | Re-Re,d. |
| 1 | ĺĺb₁° | - 11.80 | 61.0 | 0 | 39.0 | 0 | d x 2 _ y 2 , s | $Re = Re, d_{\pi}$ |
| Re _s Cl ₁₀ | 16a, | - 11.13 | 86.6 | 12.2 | 1.2 | 0 | d xz | Re = Re , d |
| | 1162 | - 10.86 | 82.3 | 13.6 | 1.2 | 2.9 | d x y | Re - Re, do |
| | 126 | - 9.83 | 70.7 | 13.4 | 15.9 | 0 | dxy | Rc - Re,d. |
| | 7a1 | - 9.63 | 71.2 | 11.9 | 14.8 | 0 | d y z | Re – Re, d. |
| | 1641 | - 12,17 | 76.4 | 0 | 0 | 23.6 | dy= | Re - Re, d. |
| | $11b_{\pm}$ | -11.71 | 61.3 | 0 | 36.9 | 1.8 | dx2_y2,5 | $Re - Re, d_*$ |
| | 13b ₂ | - 10.98 | 86.1 | 12.1 | 0 | 1.8 | d_{xz} | Re - Re, d. |
| $Re_{3}Cl_{11}^{2-}$ | 17a, | ~ 10 .79 | 83.2 | 12.4 | 0 | 4.4 | d xy | Re - Re, de |
| | 8 a2 | - 9,68 | 70.5 | 14.0 | 15.5 | 0 | dxy | Re – Re, d. |
| | 12 5. | - 9.60 | 71.3 | 13.7 | 15.0 | 0 | d yz | Re – Re, d. |
| | 6 a '2 | - 11.81 | 65.0 | 0 | 31.1 | 3.9 | dy z | Re-Re,d. |
| Ka (13- | 8 a'i | - 11.52 | 68.1 | 0 | 2.6 | 29.3 | d x z | Re – Re, do |
| | 11.7 | - 10,90 | 82.6 | 10.8 | 1.0 | 0 | d x 2 y 2 | Re Re, do |
| | 78" | -9.94 | <i>~ 72.5</i> | 13.7 | 13.8 | 5.6 | d xy | Re – Re, d. |

表 3 Re₃Cl⁻₁₀, Re₃Cl²⁻₁₁, Re₃Cl³⁻部分占据轨道成分分析 Table 3 Components of Some Occupied Orbitals of Re₃Cl²₁₀, Re₃Cl²₁₇, Re₅Cl²₁₇



图5 (ResClg+n)ⁿ⁻能级相关图

Energy level diagram of $(Re_3 | l_{9+n})^{n-1}$

箭头表示最高占据轨道.氯的孤对电子轨道未标出.Cla. Clb. Clc 详见图1说明 arrow: HOMO, alonepairs orbital of chlorine atoms are not shown, Cla, Clb, Clc; see Fig.1。

EHMO法计算的一个重要结果是,在这一系列分子中,三个 Re 原子之间有三个 $d\sigma$ 轨 道和三个 $d\pi$ 轨道, Re - Re 之间的成键数都是 2 。晶体结构分析表明,这一系列分子的 Re—Re键长基本相同(2.43—2.49Å),並且明显小于金属中Re—Re之间距离(2.74Å)。 EHMO法计算的这一结果说明了 Re—Re 键长特别短并且基本相同的原因。EHMO 法计算 的另一重要结果是在 Re_s C1_o中,每个 Re 原子除了与相邻的 Re 原子用双键结合外,还与 四个氯原子相连结。按价键理论,每个铼原子的成键价轨道数为 8。在(Re_s Cl₁₂)³⁻中, 每个 Re 原子多了一个平面内的配位氯原子,成键价轨道数等于9,而在(Re_s Cl₁₀)⁻和 (Re_s Cl₁₁)²⁻中, Re 原子的成键价轨道数分别为 8和9。可见, Re 原子成键价轨道数不 同,使三核 Re 原子簇能够容纳不同数目的价电子而保持构型不变。计算结果还予测了尚未 合成的簇离子(Re_s Cl₁₀)⁻与这系列分子的结构相同。

3. (nxcπ) 规则应用

按 (nxcπ) 规则⁽¹⁾, 把原子簇 (Re₃ C1_{9+n})ⁿ⁻划分为两种分子片: Re(μ₂ - C1)₂ C1₂ 和Re(μ₂ - C1)₂ C1₃。 两个μ₂ - C1中的一个是一价配体。另一个是两价配体。这两个 分 子 片的电子数分别为 12 和 14, 简记为 $\frac{\text{Re}(\mu_2 - \text{C1})_2 \text{C1}_2 = \text{M}^{12}}{\text{Re}(\mu_2 - \text{C1})_2 \text{C1}_{\overline{0}} = \text{M}^{14}}$

由EHMO法计算表明,分子片 M^{12} 和 M^{14} 的中心 Re 原子的成键价轨道数分别为 8 和 9 。 **根据**(nxc π)规则的超额价电子数 x 的定义,则有

> M¹²: $x_1 = (NVE)_1 - 12 = 0$, M¹⁴: $x_1 = (NVE)_1 - 11 = 0_o$

对于 Res Cl,,

$$Re_3 Cl_9 = 3M^{12}$$
,

分子的超额价电子数

$$\boldsymbol{x} = \sum_{i} x_{i} = 0_{o}$$

由 (nxcπ) 规则,对于含有 n 个分子片的原子簇化合物的骨契成 键 数 $B = 2n - \frac{x}{2}$,并且结构的拓朴循环数 c 和多重键数 π 之间有如下关系: $c + \pi = n + 1 - \frac{x}{2}$ 。所以Re₃ C1。的三个分子 片 之 间 的 成 键 数 B = 6, $\pi = B - 3 = 3$, $c = n + 1 - \frac{x}{2} - \pi = 1$,即三个Re 原子以 单环形式组成分子骨架。

| Table . | 4 Analysis o | of (ReaClar,) " | by (nxca) Rule | |
|-----------------------------|--------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| 分 子 molecule | Re3Cl3 | (Re.Cl ₁₀) ⁻ | $(\operatorname{Re}_3\operatorname{Cl}_{11})^{2^+}$ | (Re-Cl ₁₋) ¹⁷ |
| 分子片组成 molecular fragment | 3 M 1 2 | $2M^{12} \cdot M^{11}$ | $2M^{+1} \cdot M^{+2}$ | 3.1.1 |
| 价轨道数 number of valence | 8 | 8.6 | 9+8 | 9 |
| x | 0 | θ | 0 | 0 |
| В | G | 6 | 6 | 6 |
| π | .3 | 3 | 3 | 3 |
| nxCπ | 3013 | 3013 | 3013 | 3013 |

滚₄ (Re₃Cl_{9+n})^{n−}的 (nxcπ) 规则分析

表 4 列出 (Re_s Cl_{s+n})^{**n**}的 (nxc π) 规则分析,得到如下结果:(1) 在(Re_s Cl_{s+n})^{**n**}(*n*=0,1,2,3) 中,分子片之间的成键数都是6,Re-Re 之间都是双重键结合,即分子 轨道理论计算的三个占据 $d\sigma$ 轨道和三个 $d\pi$ 轨道。(2) 这一系列分子结构的拓 朴 循环数 c都等于1,它们都有单环结构。(nxc π)规则的这两个结论与实验结果一致。

(nxcπ) 规则还指出,虽然这一系列分子的价电子数改变,但是,由于不同分子 中铼 原子的成键价轨道数不同,甚至在同一分子中铼原子也还可以采取不同的价轨道数成键,使 得这一系列分子的超额价电子数保持不变,因此它们都有三角形的分子骨架和 Re-Re 之间 的双重键。此例说明超额价电子计数法在原子簇化合物结构和成键分析中的应用。

4. 讨论

上述EHMO法计算的电子结构表明, Re₃ C1₃与平面内的氯离子之间以较弱的化 学 键

结合为簇离子 (Re₃ Cl_{0+n})ⁿ⁻,而不是一种超离子。表 5 是铼原子与配 位 氯 原 子 之 间 的 Mulliken 键级计算值。Re – Cl_c 的Mulliken 键级虽小,尚有0.23 – 0.24,说时 Re – Cl_c

| $f_{A}D_{1}e_{2} \rightarrow f_{A}D_{1}he_{1}D_{2}h_{1}h_{2}h_{2}h_{2}h_{2}h_{2}h_{2}h_{2}h_{2$ | | | | | | | | |
|---|--------|----------------------------|---------------|-------------------|--|--|--|--|
| 分 molecule | ResClo | $(\kappa e_i \in I_{i,v})$ | (J. CL.) | (Rt 3 (l + 2) 3- | | | | |
| $Re = Cl_{F} - Re$ | 0.475 | 0.142.190.176 | 0.181. 0.188 | 0.480 | | | | |
| $Re - Cl_{d}$ | 0.371 | 0.,80-7.0.270 | 0. 189 .0.381 | 0.356 | | | | |
| $Rc - Cl_c$ | | 0.213 | 0.232 | 0.232 | | | | |

| | | | 5 5 | Mallika | 「虚殺 | | |
|----|-----|---|-----|---------|------|-----|--|
| n. | 1.1 | - | | 11.11. | 11 1 | 0.1 | |

1) Re1-Clb-Re2, 2) Re1-Cla, 原子编号见图1。

(atom No. shown in Fig.1)

之间存在化学结合力。事实上,在 (Re₃ Cl₂)³⁻中, Re - Cl_e 键长 (2.52Å) 比Re - Cl_b (2.39Å)和Re - Cl_a(2.36Å)的键长虽长,但明显比氯原子的范德华半径(1.80Å)与铼 原子的金属半径 (1.37Å)之和 (3.17Å)短。可见,键长数据也说明了Re - Cl_e之间有较弱 的化学键。Cotton 等⁽⁸)曾应用 $x\alpha$ 法的计算结果,讨论在 (Re₃ Cl₁₁)²⁻中,由于存在平 面配位氯原子而使Re - Re间距变大 (2.435Å→2.483Å)的原因,结论同样是铼原子与平面 氯原子有化学键存在。

参考文献

- [1] 徐光宪, 高等学校化学学报, 3(专刊), 114(1982)。
- [2] Hoffmann, R., 1981, Nobel Lecture.
- [3] Cotton, F. A., Mague, J. T., Inorg. Chem., 3, 1402 (1964).
- [4] Bertrand, J. A., Cotton, F. A., Dollase, W. A., Inorg.Chem., 2, 116 (1963).
- [5] Penfold, B. R., Robinson, W. T., Inorg. Chem., 5, 1758 (1966).
- [6] Hoffmann, R., J. Chem. phys., 39, 1397 (1963).
- [7] Cotton, F. A., Harris, C. B., Inorg. Chem., 6, 924 (1967).
- [8] Bursten, B.E., Cotton, F. A., Green, J. C., Seddon, E. A., Stanley, G. G., J. Am. Chem. Soc., 102, 955 (1980).

ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL BONDING IN TRIRHENIUM CLUSTER ANIONS $(\text{Re}_3 \text{ Cl}_{9+n})^{n-1}$

Chen Zhida Xu Guangxian (K. H. Hsu)

(Department of Chemistry, Beijing University)

The electronic structure and chemical bonding in the trirhenium cluster anions $(\operatorname{Re}_{3}\operatorname{Cl}_{9+n})^{n-}$ (n=0, 1, 2, 3) have been investigated by EHMO method. Their energy level diagrams are shown in Fig.2, 3 and 5. Fig.4 is a schematic diagram of some molecular orbitals in $\operatorname{Re}_{3}\operatorname{Cl}_{9}$. It may be seen from Table 3 that there are three $d\sigma$ and three $d\pi$ bonding orbitals between rhenium atoms in $\operatorname{Re}_{3}\operatorname{Cl}_{10}^{-}$, $\operatorname{Re}_{3}\operatorname{Cl}_{11}^{2}$ and $\operatorname{Re}_{3}\operatorname{Cl}_{12}^{3-}$ corresponding to a doubly bonded trirhenium skeleton as expected by the $(\operatorname{nxc}\pi)$ rule (see Table 4) and also in conformity to the experimental bond distances.

Keywords rhenium electronic structure chemical bonding