研究简报

簇电荷对金属—金属键影响 的量子化学研究

陈志达 林振阳 刘春万

(中国科学院福建物质结构研究所)

关键词: 簇电荷 量子化学研究

在探讨过渡金属原子簇化合物的金属——金属键的本质时,簇电荷的影响已引起人们的 注意。簇电荷对金属——金属键的作用比较复杂,其中有价电子的成键效应和金属原子氧化 数变化所产生的电荷效应。键长与簇电荷之间很难找到简单的 关系。Cotton¹¹¹ 等 曾 对 此 问题做过初步讨论,但尚缺定量或半定量的理论计算依据,本文采用改进的电荷自洽EHMO 程序(MAD-SCCO-EHMO)计算一系列Mo,Tc,Ru,Rh,和 Re 等二核簇的电子结构,根据 Mulliken重迭集居分析,讨论簇电荷对金属——金属键的影响。

改进的MAD-SCCO-EHMO程序在LCAO近似下,使基函数的原子轨道指数 5 随原子 净电荷变化。对于第二周期元素(1s²2s^q12 p^q2):

$$Z - \sum s$$

$$\zeta(2s) = -\frac{1}{2} \left\{ Z - [1.8 + 0.4(q_1 - 1) + 0.35q_2] \right\}$$

$$\begin{aligned} Z - \sum_{i} s \\ \zeta(2p) &= -\frac{1}{2} = \frac{1}{2} \left\{ Z - [2.0 + 0.5q_1 + 0.35(q_2 - 1)] \right\} \end{aligned}$$

对于第三周期元素(K(2)L(8)3sq1q2):

$$\zeta(3s) = \frac{Z - \sum s}{3} = \frac{1}{3} \left\{ Z - [8 \cdot 3 + 0 \cdot 4(q_1 - 1) + 0 \cdot 35q_2] \right\}$$

$$\zeta(3p) = \frac{Z - \sum_{i} s}{3} = \frac{1}{3} \left\{ Z - [9 \cdot 4 + 0 \cdot 5q_1 + 0 \cdot 35(q_2 - 1)] \right\}$$

对于第五周期过渡元素(K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶4d⁴³5s⁴¹⁵p⁴²:

本文于1985年12月29日收到。

$$Z - \sum_{i} s$$

$$\zeta(5s) = -\frac{1}{5} \left\{ Z - [34.3 + 0.4(q_1 - 1) + 0.35q_2 + 0.5q_3] \right\}$$

$$Z - \sum_{i} s$$

$$\zeta(5p) = -\frac{1}{5} \left\{ Z - [35.4 + 0.5q_1 + 0.35(q_2 - 1) + 0.7q_3] \right\}$$

$$\zeta(4d) = \frac{Z - \sum_{i} s}{4} = \frac{1}{4} \left\{ Z - [31.5 + 0.15q_1 + 0.05q_2 + 0.35(q_3 - 1)] \right\}$$

对于第六周期过渡元素($K(2)L(8)M(18)N(32)5s^{2}5p^{6}5d^{q_{3}}6s^{q_{1}}6p^{q_{2}}$);

$$\zeta(6s) = \frac{Z - \sum_{i} s}{6} = \frac{1}{6} \left\{ Z - [66 \cdot 3 + 0 \cdot 4(q_1 - 1) + 0 \cdot 35q_2 + 0 \cdot 5q_3] \right\}$$

$$\zeta(6p) = \frac{Z - \sum_{i} s}{6} = \frac{1}{6} \left\{ Z - [67.4 + 0.5q_1 + 0.35(q_2 - 1) + 0.7q_3] \right\}$$

$$Z - \sum_{i} s$$

$$\zeta(5d) = -\frac{1}{5} = \frac{1}{5} \left\{ Z - [63.5 + 0.15q_1 + 0.05q_2 + 0.35(q_3 - 1)] \right\}$$

非金属元素和 Mo 的计算参数取自文献[2,3],第五、六周期过渡元素的电荷迭代 参数 A,B,C由文献[4,5]计算得到,第五周期过渡元素的Madelung参数 g_i 取自文献[6]Re的 g_i 值 由文献[7]算得。K = 1.80,电荷自洽判据是 $\Lambda q_{(max)} < 0.02e$,为节省机时,计算中, Ru₂(O₂CMe)₄(C₄H₈O)₂, [Ru₂(O₂CMe)₄(H₂O)₂]¹⁺, [Rh₂(O₂CMe)₄(H₂O)^{0,1+}, [Re₂Cl₄ (PMe₂Ph)₄]^{0,1+,2+[8-15} 中的Me, C₄H₈O, Ph等分别用H, H₂O, H代替,这些化合物的摸 拟物分子式相应地变为 Ru₂(OCH)₄(H₂O)₂, [Ru₂(O₂CH)₄(H₂O)₂]¹⁺, [Rh₂(O₂CH)₄ (H₂O)₂]^{0,1}, [Re₂Cl₄(PH₃)₄]^{0,1+,2+}除此之外还计算了[MO₂(SO₄)₄]^{4-,8-}和(Tc₂Cl₈)^{8-,2-}

所研究化合物的金属——金属键键长都小于相应的金属半径之和。计算表明,在这些分子中存在着金属——金属作用,簇电荷变化对金属——金属键具有明显的作用:一是改变金属金属间的成键数;二是改变金属原子净电荷。

计算表明,上列化合物,不论其簇电荷的多寡或正负,其分子轨道能级分布都具有下列 重要特点,即HOMO主要由金属的原子轨道形成。由于这些分子中金属原子的电子组态 各 不相同,其HOMO可能是金属——金属间的成键轨道,或反键轨道。因此,发生氧化还原 反应时,金属—金属间的成键数必然发生变化。如[Mo₂(SO₄)₄]^{4-,8-}的HOMO都是δ轨道。 当4-离子失去一个电子变为3-离子时,成键数由 4 减少到3.5。(Tc₂Cl₈)⁸⁻的HOMO是δ[•]轨 道,成键数为3.5,失去一个电子氧化成2-离子时,其HOMO为δ轨道,成键数 反 而 增 加 到 4。

金属——金属之间的多重键含有 σ , π 和 δ 成份。其中 σ 和 π 是成键的主要成份,约占金

属一金属键键级的83-96%。

金属原子的形成氧化数与实际计算的净电荷不同,按Pauling¹¹⁸的电中性原理,簇电荷 应在整个离子范围内分布。本文计算的金属原子以及配位基团上的原子净电荷则在 0 ~ ± c 之间。Cotton¹¹⁷¹等用金属原子的形式氧化数计算离子Mo₂⁴⁺和 Tc₂^{q+}(q = 3 ~ 6)的电荷对 金属一金属键的影响,其中的金属电荷似不甚合理。

比较不同簇电荷的同一化合物的金属一金属间键级发现,金属电荷增加对金属一金属键 产生明显的影响,此即所谓的电荷效应,电荷效应在金属一金属间的键级中约占 6 ~13%, 其中(Tc₂Cl₈)^{3-,2-}的电荷效应最大(占12.6%),其余分子的电荷效应一般在 6 ~ 8 % 之间。

金属电荷增加产生电荷效应的原因有二:一是引起金属原子的原子轨道收缩,致使金属 一金属之间原子轨道重迭积分减少,另一方面是金属电荷增加使金属一金属键轨道与金属一 配体键轨道相互作用加强,从而削弱了金属一金属键。

改变簇电荷引起的金 属一金 属 键 键 长 的 变 化 比 较 复 杂,如 [Mo₂(SO₄)₄]^{4-,8-}和 (Tc₂Cl₈)^{3-,2-},金属一金属键键长增加,而在 Ru,Rh 和 Re 的化合物中,金 属一金 属 键 键长却缩短,如前所述,簇电荷的变化同时产生成键效应和电荷效应。对不同化合物,这两 种效应可能是同方向的,也可能是反方向的。在两种效应作用方向相反的情况下,占优势的 那种效应决定了金属一金属键的变化。如 [Mo₂(SO₄)₄]^{4-,8-}和 (Tc₂Cl₈)^{8-,2-}的电荷效应占 优势,而在Ru和Rc的化合物中,成键效应占优势。对于两 种 效 应 作 用 相 反 的 情 形,如 (Tc₂Cl₈)^{8-,2-},由于电荷效应占优势,氧化将使Tc—Tc键长增加,但在Ru和Re化合物中成 键效应占优势,簇电荷增加则使金属一金属键长减小。本文计算结果与实验测定的键长变化 ·致。

参考文献

- [1] Cotton, F.A., Chem. Soc. Rev., 12, 35 (1983).
- [2] Wilker, C., et al., PROGRAM ICON 8, (1981).
- [3] 华建民,中国科学院福建物质结构研究所硕士论文,1984。
- [4] Anno, T., Theoret. Chim. Acta, 18, 223(1970).
- [5] Pelikan, P., Turi Nagy, L., Liska, M., Boca, R., Chem. Zvesti., 32, 307, 577(1978).
- [6] Di Spiro, L., et al., Chem. Phys. Lett., 11, 287(1971).
- [7] Fraga, S., Saxena, K.M.S., Karwowski, J., Atomic Energy Levels, Elsevier, Amsterdam, (1979).
- [8] Cotton, F.A., Frenz, B.A., Pederson, E., Webb, T. R., Inorg. Chem., 14, 391(1975).
- [9] Cotton, F. A., Daniels, L., Davison, A., Orvig, C., Inorg. Chem., 20, 3051(1981).
- [10] Cotton, F.A., Davison, A., Day, W.V., Fredrich, M.F., Orvig, D. Swanson, R., Inorg. Chem., 21, 1211 (1982).
- [11] Ziolkowski, J. J., Moszner, M., Glowiak, T., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 760(1977).
- [12] Cotton, F. A., Deboer, B. G., Laprade, M. D., Pipal, J.P., Ucko, D.A.,

Acta Crystallog., B27, 1664(1971).

第4期

- [13] Bino, A., Cotton, F.A., Felthouse, T.R., Inorg. Chem., 18, 2599(1979).
- [14] Lindsay, A.J., Tooze, R.P., Motevalli, M., Hursthouse, M.B., Wilkinson, G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 20, 1838(1984).
- [15] Cottin, F.A., Dumbar, K. R., Falvello, L. R., Thomas, M., Walton, R. A., J. Am. Chem. Soc., 105, 4959(1983).
- [16] L.鲍林著, 卢嘉锡等译, 化学键的本质, 上海科学技术出版社, 上海, 260页(1966)。
- [17] Bursten, B.E., Cotton, F.A., Faraday Discuss. Chem. Soc., 14(1980).

QUANTUM CHEMICAL STUDIES ON EFFECT OF CLUSTER CHARGES ON METAL-METAL BONDS

Chen Zhida Lin Zhenyang Liu Chunwan

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,

Academia Sinica, Fuzhou)

The electronic structure of the following dinuclear cluster compounds $[Mo_2(SO_4)_4]^{4^-,8^-}$, $(Tc_2Cl_8)^{8^-,2^-}$, $Ru_2(O_2CMe)_4(C_4H_8O)_2$, $[Ru_2(O_2CMe)_4]^{1^+}$, $[Rh_2(O_2CMe)_4(H_2O)_2]^{0,1^+}$, $[Re_2Cl_4(PMe_2Ph)_4]^{0,1,2^+}$ are calculated by using the modified MAD-SCCO-EHMO method. The effect of the different cluster charge on the metal-metal bonds of the clusters is discussed by comparing the Mülliken overlap population between the atoms in the clusters with different charges. It is shown that the bonding effect and charge effect on the metal-metal bonds of these clusters are given from the variance of the cluster charges. The charge effect is due to the contraction of the metal atomic orbitals and the increase of the interaction between the metal atoms and their ligands. The influence of the different cluster charges on the metal-metal distances was discussed by comparing the direction and relative values of these two effects. The results agree with the experiments.

Keywords cluster charge quantum chemical study