第4则 1987年12月 无机化学 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 3, No. 4 Dec., 1987



# 桥基原子对金属一金属作用的影响

程文旦 黄锦顺 张乾二\*

(福建物质结构研究所,福州)

本文借助EHMO法得到的Mulliken集居数和经验公式,讨论丁过渡金属原子 簇分子构型的稳定性和侨基与金属原子形成的平面距离D对其稳定性的影响。指出 可用D值与实验上得到的距离d值的差别,判断过渡金属原子簇化合物金属一金属 作用的强弱。

### 关键词:分子构型 原子簇 金属一金属作用

# 引 言

在金属有机化学和无机化学中,金属一金属作用的研究是十分引人关注的问题。尽管人们用各种物理化学方法进行了大量的研究,但金属一金属相互作用的机理仍然不是 十分清楚。金属原子相互作用的强度可从弱作用到四重键的形成,键能的变化可从零到 超过200千卡/分子<sup>(1)</sup>,且在桥基配位原子影响下,金属一金属成键的距离能在很宽的 限制范围内变化。

本文试图用EHMO法的重叠集居数,讨论三重桥基原子对原子簇化合物中 金 属一 金属作用的影响,及用推出的经验公式,分析D值对过渡金属原子簇骨架构型的影响。

分子电荷分布与构型稳定性关系

一。理论分析

按分子轨道理论, 分子体系的总电荷分布

 $\mathbf{Q} = \sum_{\mathbf{ij}} \sum_{\mathbf{k}}^{n} 2C_{\mathbf{ik}}^{*}C_{\mathbf{jk}}S_{\mathbf{ij}} = \sum_{\mathbf{i}\in\Lambda} \sum_{\mathbf{k}}^{n} 2|C_{\mathbf{ik}}|^{2} + \sum_{\mathbf{i}\in\Lambda} \sum_{\mathbf{j}\in\mathbf{B}} \sum_{\mathbf{k}}^{n} 2C_{\mathbf{ik}}^{*}C_{\mathbf{ik}}S_{\mathbf{ij}}$ 

定义原子集居数  $AP = \sum_{i \in A} \sum_{k=1}^{n} 2|C_{ik}|^2$ 

原子重叠集居数 AOP =  $\sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \sum_{k}^{n} 2C_{ik}^* C_{jk} S_{ij}$ 

本文」1986年10月27日收到。

\* 厦门大学教授, 福建物构所兼职研究员

由上知, Mulliken 集居数分析,把总电荷分割成原子间电荷分布(原子重叠集居数AOP)和原子电荷分布(原子集居数AP)。若AOP增加而同时伴随AP的减少,则对应于电荷流进两个原子区间,说明原子间成键能力增加或排斥力减弱,如以消耗AOP 而达到增加AP,那么原子间排斥力增强,成键能力减弱。所以用集居数讨论分子构型,能够具体地分析分子中某基团或局部分子几何变化时对整个分子稳定性的影响。从总的原子集居数和原子重叠集居数表示的EHMO总能量表达式<sup>(2)</sup>可看出,对给定的分子构型,原电子数不变,分子体系的EHMO总能量的降低是以牺牲总的原子集居数而 促使总的原子重叠集居数增加。因此,分子构型的稳定性与总的重叠集居数 AOP存在 着对应关系。

$$E = \sum_{i}^{AO's} q_{i}H_{ii} + \frac{k}{2} \sum_{i < j} P_{ij}(H_{ii} + H_{jj})$$

### 二. 实例计算和讨论

原子簇化合物Fe<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>是本文作者合成和测定的晶体结构之一。如图 1, Fe<sub>1</sub>—Fe<sub>2</sub>距离3.370Å,Fe<sub>1</sub>、Fe<sub>2</sub>与Fe<sub>5</sub>的距离均为2.587Å,S-S距离2.873Å, Fe<sub>1</sub>、Fe<sub>2</sub>与S的平均距离2.228Å,Fe<sub>3</sub>与S的平均距离2.21Å。因只比较原子 簇骨

架的相对稳定性,所以只对不同构型的簇核 模型 [Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub>] 进行EHMO<sup>(3)</sup>计 算。表 1 列出簇核骨架 [Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub>] 的集居数对应于两 个三重桥硫原子距离变化的结果。随着 S— S从2.874Å增加到范德华半径之和附近的 3.674Å,三个Fe原子总的AOP依次增加, 伴随着三个Fe原子的AP减少,说明Fe—Fe 作用加强;但另一方面,总的(Fe—S) AOP依次减少而两个S原子AP却增加,这 对原子簇骨架的稳定又起着不利的影响。因



図1 分子Fe3(µ3-S)2(CO)。构型 Fig.1 Configuration of molecule Fe3(µ3-S)2(CO)。

而簇核骨架构型的稳定性,应是金属一金属作用和金属一桥基作用的两部分贡献的平衡 结果。表2是同时改变S—S和开口的 Fe<sub>1</sub>—Fe<sub>2</sub>距离所得到的集居数,构型分析过程 类似于表1的结果。表3给出EHMO法计算参数。

表 1	<b>对应于</b> S	S距离改变	的集居数
-----	--------------	-------	------

Table 1 P	opulation C	Correspon	ding to (	Change of S	S-S Distanc	e ·
S-S(Å)	2.874*	3.031	3.194	3.354	3.514	3.671
3Fe skeleton AOP	0.1936	0.2080	0.2217	0.2364	0.2498	0,2645
AP	23.0671	22.9098	22.7810	22.6672	22.5638	22.4517
6(Fe-S) AOP	2.8720	2.7806	2.6654	. 2.5300	2.3828	2.2236
2S AP	9.7866	10.0518	10.3006	10.5438	10,7906	11.0484
sum of one-electron energies (eV)	- 508.02 -	-507.46	506.71	- 505.87	- 504.97	- 504.04

#### 表 2 对应于S-S和 $Fe_1-Fe_2$ 距离改变的集层数

Table 2 Population Corresponding to Change of S-S and $Fe_1$ -Fe <sub>2</sub> Distance							
$Fe_1 - Fe_2(\mathbf{A})$	3.374*	3.210	3.050	2.890	2.730	2.570	
S-S(Å)	2.874*	3.030	3.194	3.354	3.514	3.674	
3Fe skeleton AOP	0.1936	0.2221	0.2361	0.2648	0.3060	0.4536	
AP	23.0671	22.9097	22.8416	22.7717	22.6839	22.2385	
6(Fe-S) AOP	2.8720	2.8786	2.8612	2.8142	2.7436	2.6460	
2S AP	9.7866	9.9400	10.0292	10.1278	10.2522	10.6532	
sum of one-electron energies(eV)	- 508.12 -	508.13 -	- 507.98	- 507.65	- 507.19	- 507.08	

\* experimental data of crystal structure

	Table 5 Calculating Latameters of Elimits 5						
ΑO	<b>H</b> <sub>i1</sub> (eV)	ρ1	ρ₂	<b>C</b> 1	<i>C</i> <sub>2</sub>		
Fe 3 <i>d</i>	-12.6	5.35	2.0	0.5505	0.6260		
4 s	- 9.10	1.9					
4 p	- 5.32	1.9		5	:		
S 3s	-20.0	1.817		1			
3p	- 13.3	1.817					

表 3 EHMO's 计算参数 Table 3 Calculating Parameters of FHMO's

## D值与金属一金属作用强度的关系

众所周知,金属原子簇的形成,仅当金属一金属距离达到某一固定值时,才会使得 每两个金属相互靠近到足以发生作用。因此,含三重桥的三核簇合物,桥帽原子到三核 金属原子形成的平面距离受到金属原子半径和桥基原子共价半径的限制。当金属与桥基 原子距离一定的情况下,桥原子与金属原子形成的平面距离愈近,金属一金属距离愈 大,反之,桥原子与金属原子平面距离增大,金属一金属距离减小。对于含双帽的三核 金属原子簇化合物,两个帽原子间的压缩,迫使金属一金属键张开直至断裂,反之,桥 帽原子能够抓拢金属原子,促使金属一金属键加强。

利用C<sub>3v</sub>或D<sub>3</sub>h分子对称性,我们推导出

 $D = \sqrt{L^2 - 4/3\gamma_M^2}$  其中  $L = 0.92(\gamma_M + \gamma_B)$ 

D为桥帽原子到三核金属所形成的平面距离,  $\gamma_M$ 为金属原子半径,  $\gamma_B$  为桥帽原子共 价半径。表4列出由经验公式得到D值和从实验测定的晶体结构数据计算得到的d值。 比较两者发现:(1)当实验上得到的桥原子列三个金属原子所成的平面距离d大于D值 时,金属一金属距离小于金属原子半径之和,金属一金属作用较强;(2)当d小于D值,

#### 第4期

金属一金属距离大于金属原子半径之和,金属一金属键发生断裂,原子簇骨架形成开口 式构型;(3)当d等于或在D值附近,金属一金属作用较弱,原子簇骨架的形成主要靠 三重桥原子把金属原子抓拢在一起。

compound	$D(\mathbf{\mathring{A}})$ theore.	d(Å) experi.	largest M-M(Å)	M radii <sup>(12)</sup> (Å)
$Fe_3(\mu_3-Te)_2(CO)_6NOC_5H_5$	3.84(2D)	3.11(2d)	3.86(4)	1.26
$Fe_3(\mu_3-Se)_2(CO)_9$	3.37(2D)	3.10(2d)	3.51(5)	1.26
$Fe_{3}(\mu_{3}-S)_{2}(CO)_{9}$	3.02(2D)	2.87(2d)	3.37	1.26
$HFe_{3}(\mu_{3}-SR)(CO)_{y}$	1.51	1.50	2.68(6)	1.26
Co <sub>3</sub> (µ <sub>3</sub> -S)(CO),	1.51	1.50	2.64(7)	1.25
$Co_3(\mu_3-Se)(CO)_9$	1.68	1.71	2.62(%)	1.25
$Ni_{3}(\mu_{3}-S)_{2}(C_{5}H_{5})_{3}$	3.00(2D)	2.90(2d)	2.81(9)	1.25
$Fe_{3}(\mu_{3}-As)_{2}(CO)_{9}$	3.46(2D)	3.58(2 <b>d</b> )	2.63(10)	1.26
$(Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-C1)_3C1_6)^{3-1}$	3.06(2D)	3.66(2d)	2.65(11)	1.40
$(Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3Cl_7)^{3-1}$	1.53	1.73	2.75(11)	1.40
$(Mo_3(\mu_3-O)(\mu_2-C1)_3(Oac)_2C1_5)^2$	1.11	1.31	2.62(11)	1.40

表 4 理论值D与金属一金属作用强度的关系

Table 4 Relation between Theoretical Value D and Strength of Metal-Metal

### 参考文献

- [1] Trogler, W.C., Cowman, C.D., Gray, H.B., Cotten, F.A., J.Am. Chem.Soc., 93, 6032(1971).
- [2] Lowe, J.P., J.Am. Chem. Soc., 96, 3759(1974).
- 〔3〕廖代伟,周泰锦,王银桂,厦大科技,2,7(1983).
- 〔4〕 杨小广, 福建物质结构研究 所硕士研究生论 文(1985).
- [5] Dahl, L.F. and Sutton, P.W., Inorg. Chem., 2, 1067(1963).
- [6] Bau, R., Don, B., Greatrex. R., Haines, R.J., Love, R.A. and Wilson, R.D., Inorg. Chem., 14, 3021(1975).
- [7] Wei, C.H. and Dahl, L.F., Inorg. Chem., 6, 1229(1967).
- [8] Strouse, C.E. and Dahl, L.F., J.Am. Chem. Soc., 93, 6032(1971).
- [9] Vahrenkamp, H., Uchtman, V.A., Dahl, L.F., J.Am.Chem.Soc., 90, 3272(1968).
- [10] Delbaere, L.T.J., Kruczynski, L.J. and McBride, D.W., J.Chem.Soc. Dalton Trans., 307(1973).
- 〔11〕黄金陵, 商茂虞, 黄健全, 庄鸿辉, 卢绍芳, 卢嘉锡, 结构化学,1(2), 1(1982)。
- [12] Porterfield, Willian W., Inorganic Chemistry, Addison-Wesley, Inc.,p. 180(1984).

# INFLUENCE OF LIGAND UPON METAL-METAL INTERACTION

Cheng Wendan Huang Jinshun Zhang Qiner

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academic Sinica)

It has been discussed for the stabilization of the transitional metal cluster, using the Mulliken population analysis from the EHMO's and the distance D between the bridging ligand and the plain consisting of the metal atoms from the experienced formula in this paper. It describes that the molecular conformer becomes more stabilization if the atomic charge decreases and interatomic regional charge increases at the same time; conversely, the molecular conformer becomes less stabilization. Moreover, it point out that there are three differences in the interaction between the metal atoms when the theoretical value D, calculating by the experienced formula, is different from the experimental value d, determining from the molecular crystal structure.

Keywords molecular conformation cluster metal-metal interaction

142