

钼原子间多重键的杂化轨道研究

曹 阳 王友良

(苏州大学化学系, 苏州)

本文对一些含 Mo-Mo 原子间多重键的分子或离子进行了研究, 分析了它们的电子结构和化学键, 提出其原子杂化轨道的形式, 揭示了过渡金属原子间多重键的结构特征。

关键词: 多重键 杂化轨道 钼

引 言

自从 1964 年, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 配合物中 Re-Re 原子间四重键被确认^[1]以来, 过渡金属原子间多重键的结构特征已日益引起人们的广泛兴趣。在这类化合物中, 已经合成得到并加以分析和研究的主要是含 Mo-Mo 原子间多重键的配合物^[2]。L. Pauling^[3]曾利用原子杂化轨道来描述 M-M 原子间四重键的性质, 提出过渡金属原子在成键时可以用 9 个价轨道 (如钼的 $4d_{z^2}$ 、 $4d_{xz}$ 、 $4d_{yz}$ 、 $4d_{x^2-y^2}$ 、 $4d_{xy}$ 、 $5s$ 、 $5p_z$ 、 $5p_x$ 和 $5p_y$) 构成 9 个 d^5sp^3 杂化轨道, 把 M-M 原子间的四重键看成为等价的“香蕉”(banana)键。但是, 近年来分子轨道的计算^[4]表明, M-M 原子间的四重键并不是等价的, 正如 F.A. Cotton 早就指出的那样, 它们是由一个强的 σ 键, 二个 π 键和一个 δ 键构成的。

本文在量子化学 CNDO/2 计算方案基础上, 采用密度矩阵分析方法^[5-9]确定 Mo_2 分子中 Mo-Mo 原子间多重键的数目和原子杂化轨道形式, 然后分析电荷和配体对 Mo-Mo 键的影响, 利用此结果讨论了一些配合物中的 Mo-Mo 原子间多重键、Mo-L (或 Mo-X) 键的性质。

结 果 与 讨 论

一. Mo_2 分子的计算结果与讨论

为了得出一般的 $[\text{Mo}_2\text{Ln}]^{m-}$ 或 $[\text{Mo}_2\text{X}_n]^{m-}$ (其中 L 代表有孤对电子贡献的配体, X 代表卤素或其他有单电子贡献的基团) 中, Mo-Mo 原子间多重键的数目、类型和原子杂化轨道, 本文先对 Mo_2 分子进行研究, 然后再考虑电荷和配体对它们的影响。

利用分子轨道计算方法得到的密度矩阵, 可以作为分子中原子间成键情况的判别, 并可求得成键的原子杂化轨道^[5-9]。本文通过 CNDO/2 计算得到密度矩阵, 然后进行密度矩阵分析。计算时所用 Mo 的 CNDO/2 参数是根据 E. Tondello 的 CNDO 参数^[10]而确定, 且根据 Mo_2 的 MSW-X α 计算结果^[2,4]进行了优化 (见表 1)。为讨论方便, 计算将 Mo-Mo 键轴放在 z 轴上。

表1 Mo 原子的 CNDO/2 参数 (eV)

Table 1 CNDO/2 Parameters of Mo(eV)

orbitals	ζ	$-1/2(I_{\mu}+A_{\mu})$	β°
5s	1.375	9.350	-16.000
5p	1.375	0.463	-16.000
4d	2.890	25.097	-21.000

计算结果表明 Mo_2 分子中 Mo-Mo 形成六重键, 分别为二个 σ 、二个 π 和二 δ 键 (见表 2), 其中二个 π 键是等价的, 方向不同; 二个 δ 键也是等价的, 方向也不同; 而二个 σ 键则是不等价的, 分别记成 σ_1 和 σ_2 。 σ_1 、 π 、 δ 和 σ_2 键联的等值线图见图 1。 σ_1 键是由 Mo 的 $4d_{z^2}$ 间的重叠而成的; π 键主要是由 $4d_{xz}$ 或 $4d_{yz}$ 间的重叠; δ 键是由 $4d_{x^2-y^2}$ 或 $4d_{xy}$ 间的重叠; 而 σ_2 键主要是由 5s 间的重叠而形成的。在所得到的 Mo-Mo 原子间键中, Mo 的 Φ 轨道成份很低。这是由于在配合物分子体系中, 5s、5p 和 4d 轨道能级发生变化, 顺序为 $4d < 5s < 5p$, 由于 5p 的能级过高, 在 Mo-Mo 成键中不起作用, 4d 轨道变得更稳定, 这点可以从图 2 所示的简单分子轨道能级图中看出。从图 2 可以得出, Mo-Mo 键的稳定性顺序为: $\sigma_1 > \pi > \delta > \sigma_2$ 。

表2 Mo_2 、 Mo_2^{4+} 中 Mo-Mo 多重键的特征Table 2 Characteristics of Mo-Mo Multiple Bonds in Mo_2 , Mo_2^{4+}

	number of bonds	type	atomic hybrid orbitals of Mo molecule
Mo_2	6	σ_1	$0.04(5s) + 0.03(5p_z) + 0.71(4d_{z^2})$
		π	$0.01(5p_x) + 0.02(5p_y) + 0.37(4d_{xz}) + 0.61(4d_{yz})$
		π	$0.01(5p_y) + 0.02(5p_x) + 0.37(4d_{yz}) + 0.61(4d_{xz})$
		δ	$0.36(4d_{x^2-y^2}) + 0.61(4d_{xy})$
		δ	$0.36(4d_{xy}) + 0.61(4d_{x^2-y^2})$
		σ_2	$0.68(5s) + 0.19(5p_z) + 0.05(4d_{z^2})$
Mo_2^{4+}	4	σ	$0.707(4d_{z^2})$
		π	$0.36(4d_{xz}) + 0.61(4d_{yz})$
		π	$0.36(4d_{yz}) + 0.61(4d_{xz})$
		δ	$0.36(4d_{x^2-y^2}) + 0.61(4d_{xy})$

Note: The results from the density matrix analysis are listed in this table, where the two π bonds and two δ bonds are degenerate respectively. The normalization constant of hybrid orbitals is $\sqrt{2}$.

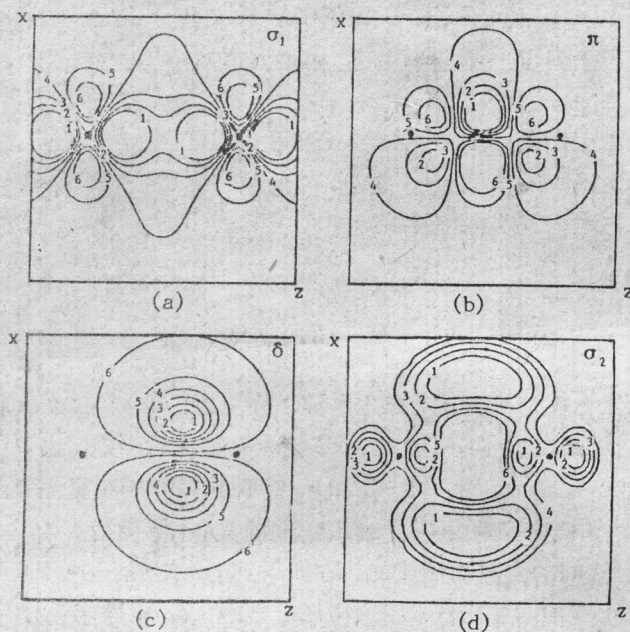


图 1 Mo_2 分子中 Mo-Mo 多重键的等值线图

Fig. 1 Contour maps of σ_1, π, δ , and σ_2 of Mo-Mo bonding in Mo_2

• represent the positions of Mo. The values of contours 1,2,3,4,5,6 in (a),(b) are respectively 0.155, 0.105, 0.055, 0.005, -0.045 and -0.095; the values of contours 1, 2, 3, 4, 5, 6 in (c), (d) are respectively 0.105, 0.085, 0.065, 0.045, 0.025 and 0.005.

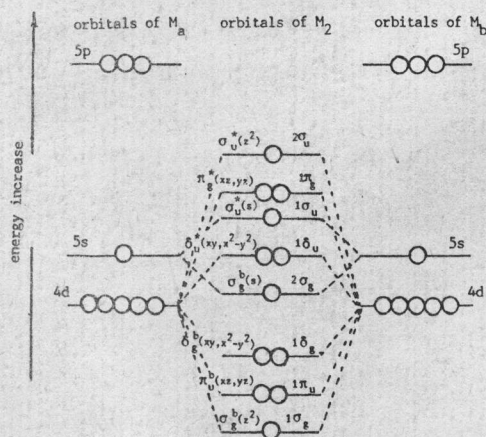


图 2 Mo_2 的分子轨道能级图

Fig. 2 MO correlation diagram for Mo_2

对 Mo_2^{4+} 的计算结果表明, Mo-Mo 成四重键, 分别为 σ 键、二个 π 键和一个 δ 键(见表2), 这四个键完全是由 Mo 的 $4d_{z^2}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{xy}$ 和 $4d_{x^2-y^2}$ 这五个 d 轨道的杂化作用而形成, 而 $5s$ 、 $5p$ 轨道均不参与成键, 事实上对于过渡金属原子, 其正电荷的增加, 使 d 层价轨道比 s 层价轨道来得更稳定。这就是为什么在元素周期表中 $5s$ 轨道比 $4d$ 轨道先填充电子, 但是在形成过渡金属离子时, $5s$ 电子比 $4d$ 电子先失去的原因。

二. 含 Mo-Mo 多重键的 Mo 配合物分子或离子中的 Mo 的原子杂化轨道

含 Mo-Mo 多重键的配合物可以看成是 Mo_2^{4+} 与若干配体相互作用而形成的, 配体的作用可以有以下几种不同方式:

1. 配体的孤对电子进入空的 $d_{x^2-y^2}$ 、 s 或 p 轨道;
2. 配体的孤对电子进入反键空轨道;
3. 配体可以从占满的金属能级上接受电子。

根据这三种不同的作用方式可以将配体分成三类(即 I、II、III 类), 其中第 I 类配体(如 Cl^- , H_2O 等)会影响金属原子上的有效正电荷, 原则上不影响键的数目, 而后二类配体(如 $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ 等)会影响 Mo-Mo 键的数目。下面就几种配合物进行具体的分析。

1. $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 它可以看成是由 Mo_2^{4+} 与配体 Cl^- 相互作用而形成的, 在保证 Mo_2^{4+} 的四重键条件下, Mo 还有 $4d_{x^2-y^2}$ 、 $5s$ 、 $5p_z$ 、 $5p_x$ 和 $5p_y$ 这五个空价轨道, Cl^- 作为第 I 类配体, 其孤对电子占据着这些空轨道, 而这些空轨道是经过杂化了的。Mo 原子轨道采用 d^2sp^3 杂化方式(即 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 s 、 p_z 、 p_x 、 p_y) 形成不等性的六个方向键, 其中含 d_{z^2} 成份的杂化轨道与另一端 Mo 成 Mo-Mo 间的 σ 键, 还有一个沿 Mo-Mo 键轴方向的空轨道, 它可以接受孤对电子, 而另四个杂化轨道则分别与 Cl^- 相连。由于键轴方向上的另一端 Mo 及配体的作用, 使得这四个 Mo-Cl 键偏离正常的 xy 平面。实验测到的结果为 $\angle \text{ClMoMo} = 105^\circ$, $\angle \text{ClMoCl} = 86^\circ$ (见图3), 表明我们的解释是正确的。而且从实验得到的 $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体和 $(\text{enH}_2)_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体^[2] 均为二个水分子的水合物晶体, 这里 H_2O 实际上是作为配体存在的, 它与 Mo-Mo 键轴两端的空轨道相联结。这就证实了我们提出的 Mo 原子采用 d^2sp^3 不等性杂化轨道成键的推论。

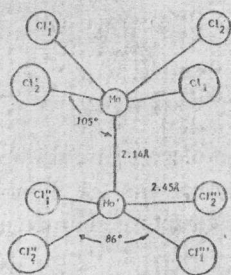


图3. 在 $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 的结构

Fig.3 Structure of $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ in $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

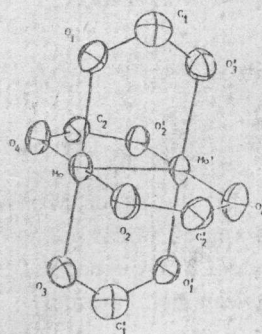


图4. $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ 的结构

Fig.4 Structure of $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$

2. $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ 它是另一个比较明显的例证。 HCOO^- 作为第 I 类配体, Mo-Mo 原子间成四重键, 分别为 σ 键, 二个 π 键和一个 δ 键, Mo 的 5 个空价轨道同形成 σ 键的 d_{z^2} 轨道构成了 d^2sp^3 不等性杂化轨道, 亦具有一个在 Mo-Mo 键轴上的空轨道, 它可以接受具有孤对电子的配体, 如 H_2O 分子。实际上得到的晶体 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其中就有二个水分子。

3. Mo_2X_6 另一类常见的 Mo 配合物是 Mo_2X_6 ($\text{X} = -\text{CH}_3, -\text{NH}_2, -\text{OH}$ 是简单的例子), 它可以看成是 Mo_2^{4+} 同四个 X^- 和二一个 X 相互作用而形成的, X^- 属第 I 类配体, X 属第 II 类配体。二个 X 会从占满的金属能级上接受电子, 从而使得 Mo-Mo 间键数从 4 减到 3。这时 Mo-Mo 间的键为一个 σ 键和二一个 π 键, 从文献间所列的晶体结构可以看出在 Mo_2X_6 中, 每一个 $-\text{MoX}_3$ 分子片可以看成四面体构型的近似, 为此, 我们认为这时的中心原子 Mo 采用 d^3s (仅含少量的 sp^3) 杂化形式与配体成键, 这种不等性的 d^3s 杂化使 Mo 不存在实际可成键的空轨道, 因而也就不会得到这些晶体的水合物。

根据以上讨论, 可以认为 Mo 原子在形成 Mo-Mo 原子间多重键时并不是采用 d^5sp^3 杂化方式, 其原子轨道杂化形式受配体的数目和类型的影响。常见的配合物 $[\text{Mo}_2\text{X}_8]^{4-}$ 和 Mo_2X_6 中, Mo 的杂化轨道分别为 d^2sp^3 和 d^3s 。

参 考 文 献

- [1] Cotton, F.A. et al., *Science*, **4**, 334(1964).
- [2] Cotton, F.A., Walton, R.A., "Multiple Bonds Between Metal Atoms", John Wiley and Sons, New York, (1982).
- [3] Pauling, L., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **72**, 3799(1975).
- [4] Norman, J.G. Jr. et al., *Inorg. Chem.*, **16**(5), 987(1977).
- [5] McWeeny, R., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335(1960).
- [6] Forster, J.P., Weinhold, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7211(1980).
- [7] 曹阳、王友良, 苏州大学学报 (自然科学版), **3**, 319 (1987).
- [8] 曹阳、王友良, 苏州大学学报 (自然科学版), **3**, 426 (1988).
- [9] Cao Yang, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **169**, 1(1988).
- [10] Tondello, E., *Inorg. Chim. Acta*, **11**, L3(1974).

HYBRID ORBITALS OF Mo IN Mo-Mo MULTIPLE BONDS

Cao Yang Wang Youliang

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou)

In the present paper, Mo-Mo multiple bonds in some molecules are studied. The electronic structures and chemical bonds of these molecules are analyzed, and the hybrid orbitals of Mo are presented. The purpose of this paper is to describe the structure characteristics of multiple bonds between metal atoms.

Keywords: multiple bonds hybrid orbitals Mo