

Tc₆三棱柱原子簇电子结构探讨

林梦海 张乾二

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

本文用 SCC-DV-X α 方法计算了 Tc₆Cl₁₂²⁻, Tc₆Cl₁₄³⁻, Tc₈Br₁₂ 等三棱柱原子簇。结果表明, Tc₆Cl₁₂²⁻ 与 Tc₆Cl₁₄³⁻ 金属键轨道大体相似, 只是 Tc₆Cl₁₄³⁻ 较前者多一个反键轨道。Tc₈Br₁₂ 有 22 个金属键轨道, 分别由 2 个、4 个或 8 个 Tc 原子组成, 形式有双中心键, 多中心键或离域键。过渡金属原子簇众多的 d 轨道与三棱柱构型的特点, 使金属键变得多种多样。文中附有部分金属键轨道图。

关键词: Tc 原子簇 三棱柱 多中心键 离域键

近年苏联化学家合成了几种三棱柱骨架的锝原子簇卤化物^(1,2): Tc₆Cl₁₂²⁻, Tc₆Cl₁₄³⁻, Tc₈Br₁₂。构型如图 1 所示。值得注意的是: 这些多核簇含有大量金属键电子。一般三棱柱骨架六核簇, 金属键电子数为 18 或 14, 如 Rh₆(CO)₁₅²⁻, Ni₆(CO)₁₂²⁻。而 Tc₆Cl₁₂²⁻ 的金属键电子数高达 30。

R. Hoffmann 等⁽³⁾ 用 EHMO 程序 (分子碎片法) 作了定性计算, 指出其含有金属多重键 (三棱柱垂直棱上三重键, 水平棱为单键)。

本文采用离散变分 X α 方法 (Ellis 的 SCC-DV-X α 程序⁽⁴⁾), 在 M340 机上对三个分子作了计算。分子结构参数取自文献数据^(5,6), 基组进行冻结内轨处理, 计算结果如下:

一、Tc₆Cl₁₂²⁻ 与 Tc₆Cl₁₄³⁻:

Tc₆Cl₁₂²⁻ 共有 64 个占据分子轨道。前 12 个为氯原子的 3s 轨道。其后依次是: 锝与氯桥原子成键轨道, 氯桥原子的孤对电子, 锝与端基氯的成键轨道, 端基氯原子的孤对电子。Tc-Tc 金属键轨道有十四个, 分布在 No.13-No.64 轨道之间。

Tc₆Cl₁₄³⁻ 有 72 个占据轨道。HOMO 为单占据, 分子轨道排列与 Tc₆Cl₁₂²⁻ 类同。

Tc₆Cl₁₂²⁻ 与 Tc₆Cl₁₄³⁻ 的金属键轨道分别为 14 个和 15 个。(见表 1) 图 2 绘出 Tc₆Cl₁₂²⁻ 和 Tc₆Cl₁₄³⁻ 部分金属键分子轨道剖面图。(注: 原子坐标为投影图。图中粗线为轨道节面。下同) 两个分子金属键轨道大体相同。Tc₆Cl₁₄³⁻ 的 No.35E, No.39E, No.52A₂, No.70A₂[#] 分别对应 Tc₆Cl₁₂²⁻ 的 No.32E, No.34E, No.45A₂, No.64A₂[#] 轨道。

不同之处在于: Tc₆Cl₁₄³⁻ 有上下戴帽的氯原子, 水平方向成键轨道能量大大升高, 如

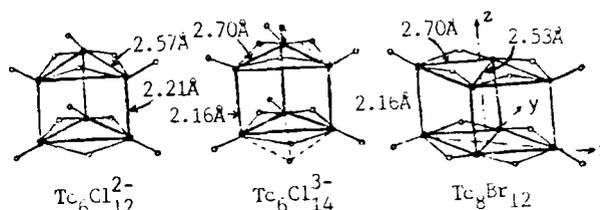


图 1 Tc₆Cl₁₂²⁻, Tc₆Cl₁₄³⁻ 和 Tc₈Br₁₂ 分子结构
• Tc • Cl 或 Br

Fig.1 molecular structures of Tc₆Cl₁₂²⁻
Tc₆Cl₁₄³⁻ and Tc₈Br₁₂

No.70A₂[#]、No.71A₂。除此，Tc₆Cl₁₄²⁺还多一个水平方向的反键轨道 No.72A₁[#]（单占据）。

这样，总计 Tc₆Cl₁₂²⁺ 有 7.5 个金属键轨道是垂直方向成键，6.5 个轨道是水平方向成键。即三棱柱垂直棱的键级为 2.5，而水平棱的键级约为 1.1。Tc₅Cl₁₄²⁺ 在垂直方向键级为 3，而水平方向键级仅 2/3。

表 1 Tc₆Cl₁₂²⁺ 与 Tc₆Cl₁₄²⁺ 金属轨道对照表
Table I Metal Orbitals Contrast of Tc₆Cl₁₂²⁺ and Tc₆Cl₁₄²⁺

Tc ₆ Cl ₁₂ ²⁺			Tc ₆ Cl ₁₄ ²⁺		
	orbital	contribution		orbital	contribution
No.13A ₁	s,p _z ,d _z	91.7	No.21A ₁	s,p _z ,d _z	75.7
No.22A ₁	d ₀ ,d ₁ ,d ₂	73.8	No.35-36E	d ₀ ,d ₂	72.6
No.23A ₂ [#]	s,d ₂	84.7	No.39-40E	d ₀ ,d ₁	61.4
No.31A ₁	s,d ₀	87.2	No.52A ₂	d ₁	98.7
No.32-33E	d ₀ ,d ₁	75.6	No.55-56E	d ₂	57.3
No.34-35E	d ₀ ,d ₂	76.5	No.66-67E [#]	d ₁	52.1
No.39-40E	d ₀ ,d ₁	60.6	No.68-69E	d ₁ ,d ₂	65.5
No.45A ₁	d ₁	98.9	No.70A ₂ [#]	d ₁	78.4
No.49-50E	d ₂	57.3	No.71A ₂	d ₂	87.0
No.51A ₂ [#]	d ₀ ,d ₁	57.6	No.72A ₁ [#]	d ₂	97.2

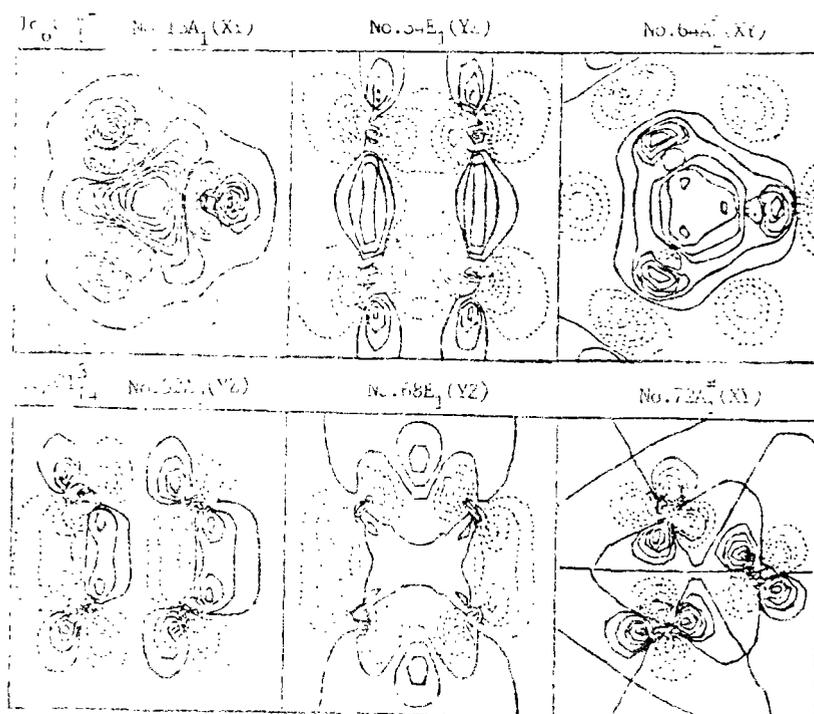


图 2 Tc₆Cl₁₂²⁺(上)和 Tc₆Cl₁₄²⁺(下)的金属配合物分子轨道图

Fig.2 Some diagrams of metal complex MO of Tc₆Cl₁₂²⁺(up) and Tc₆Cl₁₄²⁺(down)

二、Tc₈Br₁₂:

Tc₈Br₁₂分子可视为两个三棱柱共面。这分子有七十二个占据轨道。其中二十二个为金属键轨道。具体情况见表2。

这些金属键可分为四种类型:

第一种是纯粹在垂直方向成键, 金属轨道贡献高达90~98%。例如No.35B_{2u}。

第二种是水平与垂直方向同时成键, 如No.13A_g; 或四棱柱侧面八个铼原子相互成键, 如No.58B_{2u}。金属轨道贡献73~90%。

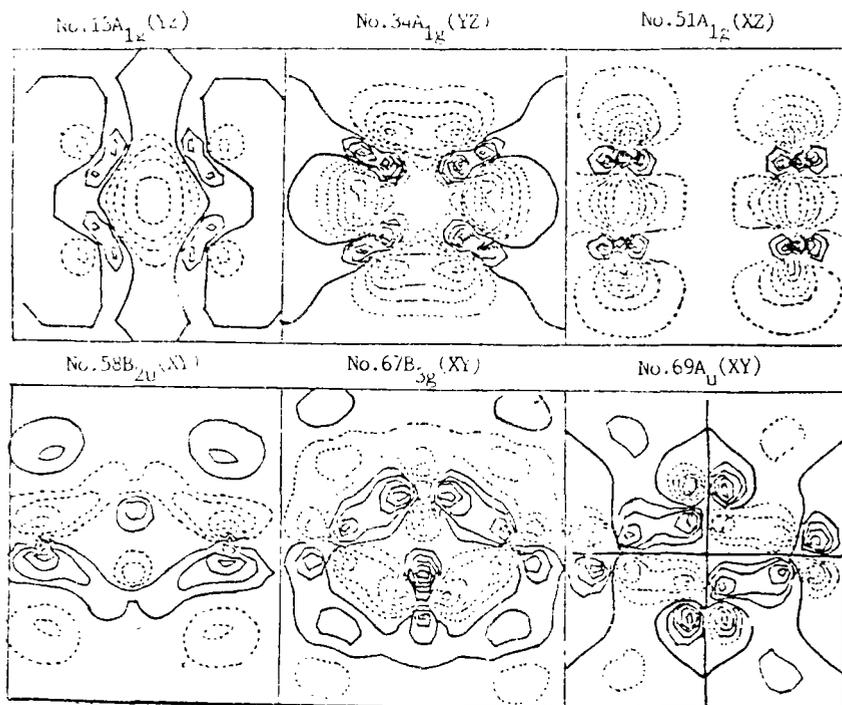
第三种是仅水平方向金属原子重迭成键, 如No.69A_g。金属轨道贡献为65~80%。

第四种Tc与Tc原子成键外, Tc还与Br重迭成键。例如No.67B_{3g}。金属轨道贡献50~61%。

八个Tc原子按成键情况可分为两组, XZ平面四个Tc为第一组, YZ平面上四个Tc为第二组。二十二个金属轨道, 前八个是第二组成键轨道, 而后五个是第一组成键轨道。能量较高的九个轨道, 八个Tc原子都参与成键。

表2 Tc₈Br₁₂金属键轨道Table 2 Metal Orbitals of Tc₈Br₁₂

		E(au)	orbital	contribution %	direction
No.13	A _g	-0.4027	s, p _z , d _{-z²}	90.3	// ⊥
No.14	B _{3u}	-0.3690	d _{xy} , d _{-z²}	82.2	// ⊥
No.19	A _g	-0.3232	d _{xy} , d _{xy} , a ₂	83.8	// ⊥
No.27	B _{2g}	-0.2932	d _{xy}	55.3	//
No.30	B _{1u}	-0.2877	d _{xy} , s, d _{xy}	55.7	//
No.31	A _g	-0.2868	d _{xy}	61.5	⊥
No.34	A _g	-0.2742	s, d _{xy} , d _{xy}	73.4	// ⊥
No.35	B _{2u}	-0.2671	d _{xy}	93.2	⊥
No.39	B _{1g}	-0.2556	d _{xy}	69.3	⊥
No.45	B _{2u}	-0.2319	d _{xy}	93.7	⊥
No.49	B _{1g}	-0.2070	d _{xy} , d _{xy}	50.7	(// ⊥)
No.50	B _{3u}	-0.2056	d _{xy} , d _{xy}	97.7	⊥
No.51	A _{3g}	-0.2043	s, d _{xy}	97.8	⊥
No.58	B _{2u}	-0.1851	d _{xy} , d _{xy}	73.5	(// ⊥)
No.59	B _{1g}	-0.1811	d _{xy} , d _{xy}	88.7	(// ⊥)
No.60	B _{1g}	-0.1806	d _{xy} , d _{xy}	79.9	//
No.63	A _g	-0.1753	d _{xy} , d _{xy}	71.8	⊥
No.64	B _{2u}	-0.1699	d _{xy} , d _{xy}	51.7	(// ⊥)
No.65	B _{1u}	-0.1657	d _{xy} , d _{xy}	61.7	(// ⊥)
No.66	B _{3u}	-0.1626	d _{xy}	71.2	⊥
No.67	B _{3g}	-0.1511	d _{xy} , d _{xy}	53.5	//
No.69	A _g	-0.1450	d _{xy} , d _{xy}	64.5	//

图3 Tc_8Br_{12} 部分金属键分子轨道图Fig.3 Some diagrams of bonding MO between metal atoms in Tc_8Br_{12}

三、讨 论

文献〔3〕采用分子碎片法,将三个 Tc_2Cl_2 组合成 $Tc_6Cl_6^{4+}$ 。 Tc_2Cl_2 碎片中, $Tc-Tc$ 间形成 $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*1$ 轨道,三个 Tc_2Cl_2 组合时采用 σ 、 σ^* 轨道。这种方法只能看出一种趋势:这些化合物在垂直方向 $Tc-Tc$ 间有多重键,水平方向为单键。

我们采用 DV-X α 方法,计算精度较高,又考虑了整体效应。 $Tc_6Cl_{12}^{2+}$ 等分子的成键情况较复杂,概括起来有以下几点。

1. Tc_6 原子簇中金属键主要由 d 轨道重迭而成。

2. $Tc_6 \sim Tc_8$ 等原子簇的金属键,有两个原子轨道重迭而成的定域键,也有三、四个原子参与多中心键,还有六或八个原子参与的离域键,故键级出现多重键,分数键。

3. 对于一个封闭型三棱柱、四棱柱原子簇,电荷不仅分布在多面体棱上,而且分布在面上,甚至在多面体中心也有电荷分布(见图: $Tc_6Cl_{12}^{2+}$ 的 No.13A $_1$ 轨道, Tc_8Br_{12} 的 No.13A $_1g$ 轨道)。

总之,过渡金属多面体簇合物成键,与配合物相比,有较大差异。大量 d 轨道参与使键型出现新情况,多面体构型的特点,又使成键范围发生变化……这些方面都有待于作进一步的研究。

致谢:对提供程序并给予帮助的物理所郑庆祺同志,冶金所刘洪霖同志,四川大学肖慎修同志致以诚挚的谢意。

参 考 文 献

- (1) Koz'min, P.A., Sudazhskaya, M.D., Larina, T.B., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **271**, 1157 (1983); *Koord. Khim.* **11**, 1159 (1985) .
- (2) Koz'min, P.A., Surazhskaya, M.D., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **265**, 1420 (1982) .
- (3) Wheeler, R.A., Hoffmann, R., *J. Am. Chem.Soc.*, **108**, 6605 (1986) .
- (4) Rosen, A., Ellis, D.E., *J. Chem. Phys.* **65**, 3629 (1976);
Delley, B., Ellis, D.E., *J. Chem. Phys.*, **76**, 1949 (1982) .
- (5) German, K.E., Kryuchkov, S.V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **288**, 381 (1986) .
- (6) Kryuchkov, S.V., Grigoryev, M.S., Kuzina, A.F. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **288**, 893(1986).

STUDIES ON THE ELECTRONIC STRUCTURES OF TRIGONAL PRISM CLUSTERS Tc₆

Lin Menghai Zhang Qianer

(Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005)

The Quantitative calculations have been performed by the SCC-DV-X α method on the trigonal prism clusters Tc₆Cl₁₂²⁻, Tc₆Cl₁₄³⁻ and Tc₈Br₁₂..... The results show, that a majority of metal bonding of Tc₆Cl₁₄³⁻ are analogous to those of Tc₆Cl₁₂²⁻. However, the bond order is slightly lower than that of Tc₆Cl₁₂²⁻. In the Tc₈Br₁₂ the 22 metal bonding orbitals made up of two, four or more Tc atoms, occupy the edges or the faces of polyhedron.

There are single, double or multiple bonds between Tc atoms, its bond order may be a integer or a fraction, because the transition metal clusters contain a lot of *d* orbitals and the polyhedron possesses a characteristic structure. Some diagrams of bonding MO between metal atoms are given.

Keywords: Tc cluster trigonal prism many centric bond delocalized bond