

含强端基配体桥硫簇合物的电子结构与成键

林性如

(福建师范大学实验中心, 福州 350007)

关键词: 簇合物 电子结构 EHMO

继过去 20 多年过渡金属原子簇化学的飞速发展, 大量含 μ_2 -S 桥的双核或多核过渡金属簇合物相继被合成出来^[1, 2]。虽然对含弱端基配体桥硫簇合物的电子结构和成键特征用各种量子化学方法进行了较为广泛的研究^[3, 4], 但对含强端基配体桥硫异金属簇合物的电子结构方面的研究尚少。为系统地总结桥硫簇合物的成键规律, 本文用 MAD-SCC-EHMO 法计算了 6 个端基配体为 NO 或 CO 的异金属桥硫簇合物的电子结构, 并系统地分析其成键特征。

计算模型和方法

根据 6 个簇合物的几何构型及金属原子的配位数不同, 将其分为 3 类; 第 I 类有 2 个簇合物 $[\text{S}_2\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ (1) 和 $[\text{S}_2\text{WS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ (2); 第 II 类的簇合物是 $[\text{S}_2\text{MoS}_2\text{Fe}(\text{NO})_2]^{2-}$ (3)、 $[\text{O}_2\text{MoS}_2\text{Co}(\text{NO})_2]^{2-}$ (4) 和 $[\text{S}_2\text{WS}_2\text{Co}(\text{NO})_2]^{2-}$ (5); 第 III 类仅有 1 个簇合物 $[(\text{NO})_2\text{Fe}(\text{WS}_4)]^{2-}$ (6)。计算中将第 I、II 类簇合物理想化为 C_{2v} 对称性, 第 III 类簇合物为 D_{2h} 对称性, 簇合物的结构参数均取自实验测定的晶体结构数据^[2, 5, 6], 并采用 Hoffmann 等^[7, 8]创立的含权重 H_{ij} 的 MAD-SCC-EHMO 方法, 所用参数取自文献^[9], 进行多次迭代到达电荷自洽 $\Delta q < 10^{-3}$, 计算工作在 MICRO-VAX II 型计算机上完成。

结果与讨论

一. Mulliken 重叠集居和净电荷

6 个簇合物的 Mulliken 重叠集居和原子净电荷列于表 1, 由表 1 可以看出, 金属与桥硫、端基配体的作用远比金属-金属相互作用强, 且 M 与桥硫的作用比 M' 与桥硫的作用略强。金属原子 M 与端基配体 X_i ($X = \text{S}, \text{O}$) 之间是以 $\sigma + \pi$ 双键形式存在。第 I、II 类簇合物中 CO、NO 配体是以 5σ 、 2π 轨道与 M' 发生相互作用, 由于 2π 轨道系 CO、NO 配体中的 π^* 反键轨道, 当它接受由 M' 反馈过来的电子时, 加强了 M'-L 的作用, 同时也削弱了 L-O 之间的作用。因此第 II 类簇合物中 M'-NO 作用比第 I 类簇合物的 M'-CO 作用强, 但 N-O 的作用比 C-O 的作用弱。

由簇合物电荷密度分布情况可知, 金属原子 M' 上的电荷密度高于 M 的电荷密度, 金属

表 1 6 个含桥硫簇合物的 Mulliken 重叠集居, 净电荷和 M-M' 键距

Table 1 Mulliken Overlap Population(*P*), Atomic Charge(*q*)
and M-M' Distance(*D*) of Six Thiometalato Complexes

complex	1	2	3	4	5	6
<i>P</i> (M-M')	0.067	0.068	0.101	0.074	0.071	0.096
<i>P</i> (M-Sb)	0.851	0.974	0.817	0.820	0.906	0.921
<i>P</i> (M'-Sb)	0.350	0.322	0.451	0.382	0.370	0.403
<i>P</i> (M-Xt)	1.063	1.177	1.073	0.944	1.197	1.192
<i>P</i> (M'-L) ^a	0.845 ^c	0.837 ^c	1.031	0.961	0.945	0.441
	0.891 ^d	0.909 ^d				
<i>P</i> (L-O) ^a	1.277 ^c	1.337 ^c	0.926	1.067	1.096	1.195
	1.237 ^d	1.246 ^d				
<i>q</i> (M)	0.773	0.893	0.731	1.096	0.887	0.854
<i>q</i> (M')	0.366	0.275	0.534	0.496	0.439	0.302
<i>q</i> (Sb)	-0.499	-0.535	-0.502	-0.375	-0.482	-0.442
<i>q</i> (Xt)	-0.524	-0.590	-0.535	-0.642	-0.472	-0.548
<i>q</i> (L) ^a	0.146 ^c	0.148 ^c	-0.189	-0.061	-0.033	0.027
	0.109 ^d	0.116 ^d				
<i>q</i> (O)	-0.370 ^c	-0.316 ^c	-0.406	-0.217	-0.176	-0.051
	-0.431 ^d	-0.406 ^d				
<i>v</i> (nm)	0.2992	0.3033	0.2835	0.2829	0.2839	0.2852

a: L denotes the N, or C atom of terminal ligands NO, or CO.

c: CO in MS₂Mo plane, d: CO in vertical to the MS₂Mo plane

原子 M 的价态较高, *d* 电子较少。若将簇合物中金属原子 M' 的端基配体 CO、NO 基团看作一个整体, 其净电荷均为负值, CO、NO 配体为 π 电子接受体, CO、NO 配体接受的电子是由 M' 原子提供的。

二. 分子轨道分析

计算结果表明, 3 类簇合物之间金属原子 M' 的配位环境不同将决定簇合物中金属—金属相互作用的电子结构的差异。通式为 $[\text{S}_2\text{MS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) 的第 I 类簇合物 1、2 属等电子体系, 具有共同的成键图象。扣除掉金属与桥硫、端基配体作用的电子, 共有 6 个金属 *d* 电子填充在金属—金属相互作用的分子轨道上(如图 1), 其中 2 个轨道 $10b_1$ 、 $5a_2$ 为金属

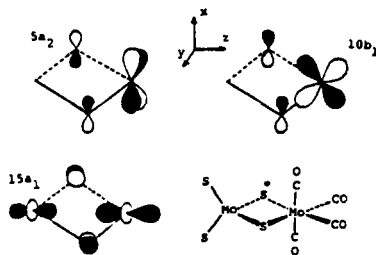


图1 簇合物1中3个Mo-Mo相互作用轨道

Fig.1 Three Mo-Mo interaction orbitals of complex 1

原子 $M'(Mo)$ 的孤对电子所占据, $15a_1$ 轨道属 $M-M'$ 之间直接的 σ 作用轨道, 以 $M'(Mo)$ 的成分为主, 上述3个轨道均混杂有少量桥硫的 p 轨道成分。通式为 $[X_2MS_2M'(NO)_2]^{n-}$ 的第II类3个簇合物 $[S_2MoS_2Fe(NO)_2]^{2-}$ 、 $[O_2MoS_2Co(NO)_2]^{-}$ 和 $[S_2WS_2Co(NO)_2]^{-}$ 中有10个电子填充在位于前线轨道附近的金属—金属相互作用的分子轨道上, 其中的 $3a_2$ 、 $4a_2$ 、 $6b_2$ 和 $9b_1$ 4个轨道为 M' 的孤对电子所占据。属于簇合物的 $M-M'$ σ 作用的 $12a_1$ 轨道是由 M' 的 $3dz^2$ 与 M 的 dz^2 轨道作用形成的, 以 M' 的成分为主, 并混有部分桥硫的 py 轨道, $12a_1$ 轨道的成键图象可看作是由充满电子 M' 的 dz^2 轨道向空的 M dz^2 轨道授与电子而形成的 $d\sigma$ 配键, 说明含桥硫簇合物中不同金属原子之间也可以形成配键。上述5个簇合物的 HOMO-LUMO 能级间隙均在 1.5eV 以上, 表明这5个簇合物较稳定, 为抗磁性物质。

簇合物 $[(NO)_2Fe(WS_4)_2]^{2-}$ 中 W 为4配位, Fe 为6配位, 共有8个电子填充在4个以金属的 d 轨道成分为主的分子轨道上(见图2), 上述4个轨道中仅 $11a_g$ 轨道属 $W-Fe$ 之间直接的 σ

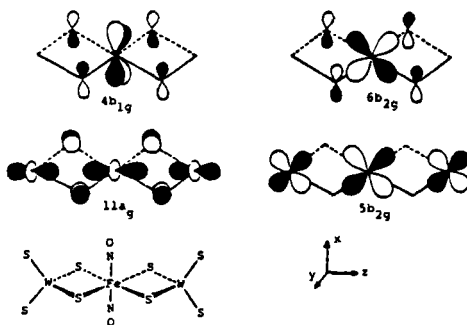


图2 簇合物6中4个W-Fe相互作用轨道

Fig.2 Four W-Fe interaction orbitals of complex 6

作用轨道。计算结果得出桥联簇合物中不同金属之间存在直接成键作用与表中所列的金属核间距相符。 $[(NO)_2Fe(WS_4)_2]^{2-}$ 的 HOMO($6b_{2u}$)、LUMO($7b_{1u}$)系 NO 配体的 2π 轨道与 Fe 的相互作用。 $Fe-NO$ 之间除 σ 键之外, 2个 $Fe-NO$ 反馈 π 键轨道仅有1个轨道($6b_{2u}$)填满电子, 这种电子结构削弱了 $Fe-NO$ 之间的作用, 其键级(0.441)小于其他2类簇合物中 M' 与端基配体作用的键级。簇合物 $[(NO)_2Fe(WS_4)_2]^{2-}$ 的 HOMO-LUMO 能级间隙比较小, 形成了一种不稳定的电子结构, 该簇合物较容易获得价电子填充在 $7b_{1u}$ (LUMO) 轨道上。

致谢: 本文得到中国科学院福建物质结构研究所刘春万研究员的指导, 在此谨表诚挚的谢意。

参 考 文 献

- [1] Coucouvanis, D., *Acc. Chem. Res.*, **14**, 201(1981).
- [2] Muller, A., *Polyhedron*, **5**, 323(1986).
- [3] Liu, C. W., Lin, Z. Y., Lu, J. X., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **180**, 189(1988).
- [4] Jostes, R., Muller, A., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **164**, 211(1988).
- [5] Coucouvanis, D., Simhon, E. D., Strempel, P., Baenziger, N. C., *Inorg. Chim. Acta*, **53**, L135(1981).
- [6] 余佩华、萧 泰、庄伯涛, 高等学校化学学报, **12**(9), 1149(1991).
- [7] Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397(1963).
- [8] Ammeter, J. H., Burgi, H. B., Thibault, J. C., Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3686(1978).
- [9] Liu, C. W., Hua, J. M., Chen, Z. D., Lin, Z. Y., Lu, J. X., *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 701(1986).

ELECTRONIC STRUCTURES AND BONDING OF THIOMETALATO COMPLEXES CONTAINING STRONG TERMINAL LIGANDS

Lin Xingru

(Experiment Center, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

The electronic structures of six thiometalato complexes containing strong terminal ligands $[\text{S}_2\text{MoS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ (1), $[\text{S}_2\text{WS}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ (2), $[\text{S}_2\text{MoS}_2\text{Fe}(\text{NO})_2]^{2-}$ (3), $[\text{O}_2\text{MoS}_2\text{Co}(\text{NO})_2]^-$ (4), $[\text{S}_2\text{WS}_2\text{Co}(\text{NO})_2]^-$ (5), and $[(\text{NO})_2\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (6) have been studied by using the MAD-SCC-EHMO method. The comparison of the bonding property among three classes complexes was performed. The unstability of $[(\text{NO})_2\text{Fe}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ was interpreted on the basis of calculation results.

Keywords: complex electronic structure EHMO