

## 簇合物中锥形四重桥硫 3d 轨道成键的 EHMO 研究\*

刘春万 王文亮<sup>b</sup> 李 隽<sup>c</sup>

(中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002;

<sup>b</sup> 延安大学化学系, 延安 716000; <sup>c</sup> 中国科学院福建物质结构研究所)

**摘要** 运用 EHMO 方法对四个  $[M_4S_2]$  ( $M=Co, Nb$ ) 型簇合物的电子结构进行了计算, 通过对硫原子 3d 轨道引入前后体系总能量、轨道能级、电荷分布和 Mulliken 键级等性质的比较, 发现簇合物中锥形四重桥硫原子的 3d 轨道参与了成键, 对稳定  $[M_4S_2]$  结构单元有重要的作用。

**关键词:** 簇合物, 锥形四重桥硫原子, 3d 轨道, 成键作用, EHMO

四重桥硫原子 ( $\mu_4-S$ ) 与金属键合的方式有两种<sup>[1]</sup>, 一种是硫原子嵌在四个金属原子形成的四面体空隙中 (用  $S_d$  表示), 另一种为硫原子定位在四个金属原子形成的平面一侧 (称为帽硫, 用  $S_c$  表示). 若不考虑硫原子 3d 轨道参与成键, 则前一种构型中硫的价轨道可以按四面体杂化方式与金属轨道充分成键, 而后者在构型上对成键不利, 所以  $M-S_c$  键长似乎应比  $M-S_d$  长一些. 但从实验测定的键长数据看<sup>[2-7]</sup>, 两种  $M-S$  键长并不显示出有明显规律的差别. 此外, 目前已合成的几种  $[M_4S_2]$  型簇合物<sup>[2-7]</sup> 中, 两个  $S_c$  分别定位于四个金属原子形成平面的上下方, 且  $[M_4S_2]$  单元显示出较大的稳定性<sup>[3,5]</sup>. 这些实验事实表明, 在锥形四重桥硫原子与金属间的成键过程中, 一定有某种因素补偿了空间构型对成键不利的影响. Cotton 等曾注意到这类体系的特殊稳定性<sup>[5]</sup>, Seela 等也曾计划对此作 MO 计算<sup>[4]</sup>, 但一直未见报导. 我们认为, 由于  $S_c$  除了形成四个  $M-S$  键外还有一对孤对电子, 它相当于超价硫. 已有研究表明, 在硫的超价化合物中, S 的 3d 轨道起重要作用<sup>[8]</sup>. 所以,  $[M_4S_2]$  结构单元的特殊稳定性, 很可能是  $S_c$  的 3d 轨道成键作用补偿了空间构型不利的影响. 为了检验上述定性分析的可靠性, 本文用 EHMO 法对  $[Nb_4S_2(SPh)_8(PMe_2Ph)_4](I)$ 、 $[Nb_4S_2(SPh)_8(SPh)_4]^{4-}(II)$ 、 $[Co_4S_2Cp_4](III)$ 、 $[Co_4S_2(CO)_8(CO)_2](IV)$  四个簇合物的电子结构进行了计算, 通过比较  $S_c$  的 3d 轨道引入前后簇合物电荷分布、Mulliken 键级、轨道能级和总能量等性质的变化, 发现  $S_c$  的 3d 轨道参与了成键, 对稳定  $[M_4S_2]$  结构单元起着重要的作用。

### 1 计算细节

(I)-(IV) 的结构数据分别取自文献<sup>[5,4,6,2]</sup>, (I)-(III) 的簇芯  $[M_4S_2]$  呈理想的  $D_{4h}$  对称性. 由于两个桥式羧基的作用, 使得 (IV) 的簇芯  $[Co_4S_2]$  呈  $D_{2h}$  对称性. 计算采用 Hoffmann 含权重  $H_{ij}$  的 ICON 8 程序 ( $K_{ij}=1.75$ )<sup>[9]</sup>. 为减少计算量, 将  $-P(Me_2Ph)$  和  $-SPh$  分别简化成量子化学原子团  $-PH_3$  和  $-SH$ . 硫原子的 EHMO 参数取自文献<sup>[10]</sup>, 其余原子参数取自文献<sup>[9]</sup>.

1992-07-10 收到初稿, 1992-12-14 收到修改稿. 联系人: 刘春万. \* 结构化学国家重点实验室资助课题

## 2 结果与讨论

### 2.1 *d* 轨道引入对体系总能量及轨道能级的影响

簇合物的稳定性与体系总能量及前线区域能级分布有很大关系. 表 1 列出硫原子 3*d* 轨道引入前后, 体系总能量及前线轨道能级的变化情况.

图 1 帽硫 3*d* 轨道与 Co 价轨道之间的成键作用

Fig.1 Bonding interaction between 3*d*-orbitals of capping sulfur and the valent orbitals of Co

表 1 硫原子 3*d* 轨道引入对总能量及前线轨道能级的影响

Table 1 Effect of introducing 3*d*-orbitals of sulfur atoms on the total energy and frontier orbital level

Energy eV	(I)			(II)			(III)		(IV)	
	a	b	c	a	b	c	a	b	a	b
- <i>E</i> <sub>TOTAL</sub>	1978.00	1984.80	1991.19	1913.19	1919.19	1930.49	2461.99	2467.24	2687.04	2693.02
- <i>E</i> <sub>SLUMO</sub>	10.131	10.698	11.049	9.956	10.838	11.031	10.469	10.603	9.457	9.567
- <i>E</i> <sub>LUMO</sub>	11.019	11.511	11.825	11.090	11.426	11.843	10.469	10.603	9.974	10.069
- <i>E</i> <sub>HOMO</sub>	11.183	11.777	12.071	11.216	11.826	12.172	10.886	11.301	11.422	11.719
- <i>E</i> <sub>SHOMO</sub>	12.228	12.447	12.513	11.939	11.958	12.220	11.779	11.494	11.621	12.304
$\Delta E$	0.164	0.266	0.246	0.126	0.400	0.329	0.417	0.698	1.448	1.650

a The 3*d*-orbitals are not introduced in all sulfur atoms. b The 3*d*-orbitals are introduced in capping sulfur only. c The 3*d*-orbitals are introduced in all sulfur atoms.(in the same way in Tables 2 and 3)

引入 3*d* 轨道后, 体系的总能量及各个分子轨道能级普遍降低, 能隙  $\Delta E (=E_{LUMO} - E_{HOMO})$  增大, 虽然二重桥硫和端硫 3*d* 轨道的引入也使总能量和 MO 能级下降, 但这类硫原子 3*d* 轨道的平均贡献远小于 *S*<sub>c</sub>. 每个 *S*<sub>c</sub> 的 3*d* 轨道引入使总能量平均降低 2.5-3.0eV, 而每个其它形式 S 的 3*d* 轨道引入使体系总能量只降低 1.0eV 左右, 意味着锥形四重桥硫原子的 3*d* 轨道不但参与了成键作用, 而且是重要的.

### 2.2 *d* 轨道引入对电荷分布的影响

表 2 列出硫原子 3*d* 轨道引入前后簇合物 (I)-(IV) 中各原子的电荷分布计算结果.

表 2 硫原子 3*d* 轨道引入对电荷分布的影响

Table 2 Effect of introducing 3*d*-orbitals of sulfur atoms on the charge distribution

Atom	(I)			(II)			(III)		(IV)	
	a	b	c	a	b	c	a	b	a	b
M	-1.226	-0.987	-0.662	-1.026	-0.786	-0.369	-0.282	-0.032	-0.668	-0.359
<i>S</i> <sub>c</sub>	0.502	-0.137	-0.129	0.438	-0.235	0.119	-0.009	-0.783	0.231	-0.559
$\mu_2$ -X <sup>d</sup>	0.210	0.258	0.069	0.114	0.158	-0.077			0.112	0.144
t-L <sup>e</sup>	0.547	0.540	0.588	-0.420	-0.410	-0.537	0.287	0.424	0.248	0.283

d  $\mu_2$ -X denotes group =SH connecting with two metal atoms, or bridging CO. e t-L represents terminal groups -PH<sub>3</sub>, -SHCp, or CO.

显然, 3d 轨道引入后金属上的负电荷得到了分散, 意味着硫的 3d 空轨道接受了金属反馈电荷, 每个  $S_c$  使金属负电荷减少 0.12–0.16e, 而其它硫原子 3d 轨道引入只减少 0.05–0.06e, 进一步说明  $S_c$  3d 轨道参与了成键作用. 从表 2 簇合物 (IV) 的电荷分布数据还可以看出, 端式羰基比桥式羰基有较高的正电性, 说明桥式羰基是更好的  $\pi$  电子接受体. 所以, 当金属簇负电荷升高时常常引起端式羰基向桥式羰基的转化<sup>[11]</sup>. 这样, 可以有效地分散金属簇上的负电荷, 使簇合趋于稳定. 比较 (III)、(IV) 的电荷分布发现, 尽管 Cp 与 CO 都是强的  $\pi$  电子接受体, 但由于 CO 有强的  $\sigma$  给予能力, 使金属呈低价或负价状态; Cp 环的这种倾向较小, 故 Cp 与金属配位时常将 Cp 环按负 1 价计算.

### 2.3 d 轨道引入对 M-S 键强度的影响

表 3 给出了硫原子 3d 轨道引入前后的 Mulliken 键级.

表 3 帽硫原子 3d 轨道引入对 Mulliken 键级  $P$  的影响  
Table 3 Effect of introducing 3d-orbitals of capping sulfur atom on the Mulliken bond order  $P$

	(I)			(II)			(III)		(IV)			
	a	b	c	a	b	c	a	b	a	b	a	b
$P_{M-M}$	0.178	0.156	0.126	0.177	0.154	0.131	0.096	0.081	0.003	0.008	0.002	0.007
$R_{M-M}^{1)}$	2.816			2.828			2.438		2.60 2.48			
$P_{M-S}$	0.455	0.588	0.537	0.447	0.580	0.530	0.371	0.521	0.295	0.424		
$R_{M-S}$	2.491			2.501			2.229		2.26			
$P_{M-X}$	0.441	0.420	0.501	0.439	0.429	0.496			0.379	0.365		
$R_{M-X}$	2.624			2.618					1.943			
$P_{M-L}$	0.651	0.614	0.593	0.552	0.555	0.601	0.544	0.540	0.699	0.654		
$R_{M-L}$	2.706			2.592			2.105		1.801			

1)  $R$  is the corresponding bond lengths (Å).

$S_c$  的 3d 轨道引入后, 簇合物 (I)–(IV) 中 M- $S_c$  键的 Mulliken 键级提高了 18–44%, 其它形式硫原子 3d 轨道使相应 M-( $t$ -SPh) 和 M-( $\mu_2$ -SPh) 键的 Mulliken 键级提高 9–14%, 说明  $S_c$  的 3d 轨道对 M- $S_c$  键的形成有较大贡献, 其它形式硫原子的贡献较小.

表 1–3 列出的数据表明,  $S_c$  的 3d 轨道引入, 使簇合物 (I)–(IV) 的总能量、电荷密度和键级等性质产生同样的变化趋势.  $S_c$  的 3d 轨道与金属之间的重叠积分及  $S_c$  的 3d 轨道布居在 (I)–(IV) 中都非常接近, 说明  $[M_4S_2]$  结构单元有相似的性质, 所以只对 (III) 作进一步的讨论. 表 4、5 分别是 (III) 中  $S_c$  3d 与金属价轨道之间的重叠积分和轨道布居. 从这两个表中得出,  $S_c$  的 3d 轨道参与成键主要是  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  和  $d_{xy}$  轨道起作用. 表 6 是  $S_c$  的 3d 轨道分量较大的几个成键占据 MO 系数, 重叠作用情况如图 1 所示.  $\psi_{87}(a_{1g})$  中 Co 的分量是由  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  杂化而成的 ( $\sqrt{3/2}d_{z^2}-1/2d_{x^2-y^2}=d_{z^2-x^2}$ ,  $\sqrt{3/2}d_{z^2}+1/2d_{x^2-y^2}=d_{z^2-y^2}$ ) 从表 6 和图 1 可以看出, 这几个分子轨道虽然对 M- $S_c$  都是成键的, 但对 M-M 来说,  $\psi_{82}(b_{2g})$ 、 $\psi_{87}(a_{1g})$  和  $\psi_{101}(b_{1u})$  仍然是成键, 而  $\psi_{81}(b_{2u})$  和  $\psi_{94}(b_{1g})$  却是反键的. 另外, 表 2 数据表明, 帽硫 3d 轨道的参与作用加强 M-S 键强度的同时削弱了 M-M 相互作用, S 与 M 及 M 与 M 之间两种相互作用间存在着竞争关系.

表 4 帽硫原子 3d 轨道与金属 Co 价键轨道之间的重叠积分

Table 4 Overlap integrals between 3d-orbitals of capping sulfur atoms and valent orbitals of metal Co

S	CO								
	s	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	d <sub>z<sup>2</sup></sub>	d <sub>xy</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>yz</sub>
d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.005			0.010		0.019		0.014	
d <sub>z<sup>2</sup></sub>	-0.001	-0.001		0.004	0.011	0.019		0.001	
d <sub>xy</sub>			0.009				0.013		0.018
d <sub>xz</sub>	0.001	0.003		-0.004	0.005	0.003		0.006	
d <sub>yz</sub>							0.008		0.003

表 5 帽硫及金属原子的价轨道布居

Table 5 Orbital populations of capping sulfur and metal atoms

S <sub>c</sub>	3s(1.661)	3p(4.370)	3d(0.752)	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (0.256)	3d <sub>z<sup>2</sup></sub> (0.200)	3d <sub>xy</sub> (0.168)	3d <sub>xz</sub> (0.064)	3d <sub>yz</sub> (0.064)
Co	4s(0.324)	4p(0.414)	3d(8.295)	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (1.920)	3d <sub>z<sup>2</sup></sub> (1.777)	3d <sub>xy</sub> (1.314)	3d <sub>xz</sub> (1.642)	3d <sub>yz</sub> (1.642)

表 6 帽硫 3d 轨道分量较大的几个成键 MO 系数与组分

Table 6 MO coefficients and components of bonding orbitals having larger 3d-orbital components in capping sulfur atoms

Energy (eV)	MO	MO coefficients and components	
		Co	S
-11.301	$\psi_{81}(b_{2u})^*$	$0.296(d_{xz}^1 - d_{yz}^2 - d_{xz}^3 + d_{yz}^4)$	$-0.213(d_{x^2-y^2}^1 - d_{x^2-y^2}^2)$
-11.949	$\psi_{82}(b_{2g})$	$-0.175(d_{xy}^1 + d_{xy}^2 + d_{xy}^3 + d_{xy}^4)$	$+0.134(d_{xy}^1 + d_{xy}^2)$
-12.653	$\psi_{87}(a_{1g})$	$-0.225(d_{x^2-y^2}^1 - d_{x^2-y^2}^2 + d_{x^2-y^2}^3 - d_{x^2-y^2}^4)$ $+0.278(d_{x^2}^1 + d_{x^2}^2 + d_{x^2}^3 + d_{x^2}^4)$	$+0.111(s^1 + s^2) - 0.416(p_z^1 - p_z^2)$ $+0.149(d_{x^2}^1 + d_{x^2}^2)$
-13.111	$\psi_{94}(b_{1g})$	$0.419(d_{x^2}^1 - d_{x^2}^2 + d_{x^2}^3 - d_{x^2}^4)$	$+0.149(d_{x^2-y^2}^1 + d_{x^2-y^2}^2)$
-13.522	$\psi_{101}(b_{1u})$	$0.357(d_{yz}^1 + d_{yz}^2 - d_{yz}^3 - d_{yz}^4)$	$+0.112(d_{xy}^1 - d_{xy}^2)$

\* Asterisk denotes HOMO

### 3. 结论

计算结果表明, 锥形四重桥硫原子 3d 轨道参与成键, 对稳定  $[M_4S_2]$  型簇合物有重要贡献. 所以, 在对这类簇合物进行成键分析时, 必须考虑帽硫原子 3d 轨道的影响, 才可对 M-S<sub>c</sub> 的键长及  $[M_4S_2]$  结构单元的稳定性作出合理的解释. 帽硫原子 3d 轨道参与成键作用是金属 d 轨道电荷流向硫的 3d 空轨道, 结果使硫上有较多的负电荷, 提高了锥形四重桥硫原子作为“元件组装”<sup>[1]</sup> 活性点的活性度. 计算表明(表 2), 当 M 为后过渡金属时, 金属 d 电子更易流向硫的 3d 空轨道, 使帽硫负电性增加, 而有利于进行“元件组装”.

### 参 考 文 献

- 1 吴新涛, 卢嘉锡. 结构化学, 1989, 8: 399
- 2 Wei C H, Dahl L F. *Cryst. Struct. Commun.*, 1975, 4:583
- 3 Halet J L, Hoffmann R, et al. *Inorg. Chem.*, 1985, 24: 1695
- 4 Seela J L, Huffman J C, Christou G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987:1258
- 5 Kibala E B, Cotton F A, Kibala P A. *Polyhedron*, 1990, 9:1689

- 6 Jiang F L, Lei X J, Huang Z Y, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**:1655
- 7 Vahrenkamp H, Wucherer E, et al. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**,**20**:680
- 8 Xiao L, Li L M, Liang Z X. *Acta Chim. Sin. Eng. Ed.*, **1989**,**4**:295
- 9 Wilker C, PROGRAM ICON 8, 1986
- 10 王荣顺, 肖景坤, 张景萍等. *化学学报*, **1991**,**49**: 313
- 11 陈慧兰, 余保源. *理论无机化学*. 北京: 高等教育出版社, 1989, 233

## **EHMO Studies on the Participation of 3d Orbital of the Quad-bridging Sulfur Atom in the Bonding Formation of Cluster [M<sub>4</sub>S<sub>2</sub>]**

Liu Chunwan

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002)

Wang Wenliang

(Department of Chemistry, Yanan University, Yanan 716000)

Li Jun

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002)

**Abstract** The electronic structures of cluster compounds [M<sub>4</sub>S<sub>2</sub>](M=Co,Nb) were calculated by using EHMO method. According to the comparison of total energies, orbital levels, charge distributions and Mulliken bond orders before and after including 3d orbitals of sulfur, it was found that 3d orbitals of the quad-bridging sulfur atom in the cluster [M<sub>4</sub>S<sub>2</sub>] play an important role in the formation of stable structural unit.

**Keywords:** Cluster, Quad-bridging sulfur atom, 3d-orbital bonding, EHMO