

簇合物 $\text{Co}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CO})_6(\text{E}:-\text{S},-\text{Se})$ 的电子结构及相关性能探讨

殷元骐 李文 汪汉卿

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

关键词: 钴原子簇合物, 电子结构, 量子化学

标题簇合物分子中所含的 Co_6 为八面体结构, 这一主干结构从化学上开始合成以来, 已历经十余年^[1]. 由于硫族元素的钴原子簇合物具有如下两方面的作用: 它与一些多相钴-硫催化剂的表面结构相当类似, 因而可作为其研究模型. 另外该簇合物分子可以进行可逆的氧化还原反应且不改变本身结构, 依此特性又可作为电子库材料和生物酶电子传递研究的模拟物. 所以人们对它的研究兴趣渐趋强烈. 大量这些簇合物的合成、结构测定等见诸报道^[1-3]. 主要的分子类型为 $\text{Co}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{PR}_3)_6(\text{E}:-\text{S},-\text{Se}; \text{R}:-\text{Et},-\text{Ph})$. 对于它们的研究, 详细了解其电子结构无疑是必要的, 鉴于目前尚无它们电子结构的定量计算, 为此, 我们用 DV-SCC- X_α 法计算了标题簇合物分子的电子结构, 以期进一步认识结构与性能的关系.

1 计算概况

分子的主干结构见图 1. 其构型属 Oh 点群. 两分子 $\text{Co}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CO})_6(\text{E}:-\text{S}(\text{I}),-\text{Se}(\text{II}))$ 的主干结构计算数据取自两分子 $\text{Co}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{PPh}_3)_6(\text{E}:-\text{S},-\text{Se})$ 的相应数据^[1]. 一方面由于 CO 取代对其分子主干结构几乎没影响, 且均为二电子配体^[4], 从而极大地简化了计算. 再者, 到目前为止, 也未见 II 的合成报导. I 的合成已有会议报告, 但也无进一步的研究工作, 主干结构数据为: I 的 Co-Co 2.868Å, Co-S 2.235Å, II 的 Co-Co 3.009Å, Co-Se 2.344Å, I 和 II 均有 Co-C 1.820Å, C-O 1.120Å. 计算中以氢原子轨道为基组函数, 参与计算的原子组态为 Co $3d^74s^24p^04d^0$; S $3s^23p^43d^04s^0$; Se $4s^24p^44d^05s^0$; C $2s^22p^23s^0$ 和 O $2s^22p^43s^0$. 其余的内层轨道均按冻结处理. 计算在中国科学院高原大气所 VAX11/780 机上进行. 两分子的计算迭代收敛因子分别为 0.00040 和 0.00045.

2 计算结果与讨论

2.1 分子轨道及能级

它们的分子轨道能级分布见图 2. 两分子轨道能级谱基本类似, 即均可分为两个类型的区域. 分子 I 在 $E \approx -13\text{eV}$ 以下, 其能级较为分散, 而在 -13eV 以上, 能级出现较密

集的区域,特别是在靠近 HOMO 轨道的附近尤为如此.对分子 II 可以 -14eV 为界,其上的能级区域较 I 中更为集中.它们的 HOMO 能级分别为 -8.07eV 和 -9.05eV . HOMO 与 LUMO 轨道能级差为 0.85 和 0.84eV .表 1 列出分子 I 的计算结果(分子 II 略).除相应轨道能级不同外,II 的一些轨道顺序有些与 I 不同,如 I 的 HOMO 轨道为 T_{1u} 轨道,而 II 的 HOMO 轨道则为 T_{2g} 轨道(见图 2.).从整体能级谱比较,II 比 I 大约低 1eV .参与主干结构键合原子中,Co 主要 p, d 原子轨道, S, Se 则为 s, p 原子轨道,而 Co 的 s 轨道和 S, Se 的 d 轨道键合成份较少.对此可从它们的部分态密度图(PDOS)明显地看出.

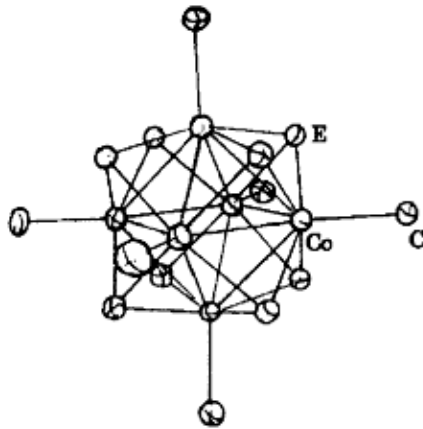


图 1 分子核构型

Fig.1 The molecular core configuration

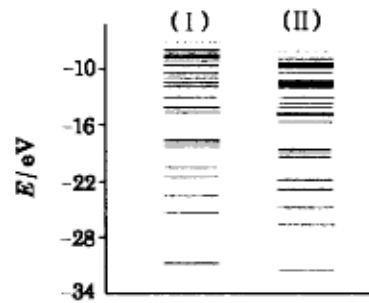


图 2 分子 I 和 II 的轨道能级图

Fig.2 The energy level diagrams of the MOs for I - II

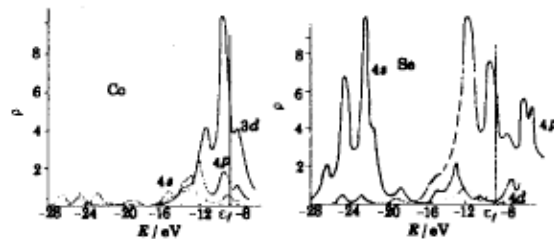


图 3 (a) 分子 II 中 Co 原子价轨道的态密度 (b) 分子 II 中 Se 原子价轨道的态密度

Fig.3 (a) DOS of Co valence orbitals for II (b) DOS of Se valence orbitals for II

图 3(a) 中示出 II 中 Co 原子轨道在分子键合中的贡献.图 3(b) 中示出了 Se 原子轨道在分子轨道键合中的贡献,从这两图中我们可以很容易得知,Co 的 d 轨道和 Se 的 p 轨道位于同一高能级区,它们是分子键合能量匹配的一组轨道,也是主要决定分子前线轨道性质和特征的原子轨道.同时可见,面桥 Se 原子的 s 轨道也以较大的组份参与了主干结构键合,且能级较低.图 4 也反映出分子 II 较分子 I 中主要键合原子轨道态密度图的不同,分子 II 的 Co d 原子轨道与 Se p, s 原子轨道均较分子 I 中相应轨道能级为低.另外从分子轨道的组成来看,可见其特征键合轨道的特点.图 5 示出了这些轨道能级的分布,特征 Co 键合原子轨道的能级均位于最高占据能级区且分布于小于 1eV 的范围内,而具特征 Co 和 E 的键合原子轨道的能级均分散在较大的能级范围,约为 5eV ,并分布在低能区

较多。由此可见，Co-E 桥合键要较 Co-Co 键合强。这里还需注意到它们的 HOMO 轨道，主要归属 Co 原子轨道键合成份，但与其它键合轨道特征不同，其中面桥原子轨道参与键合也比较显著。

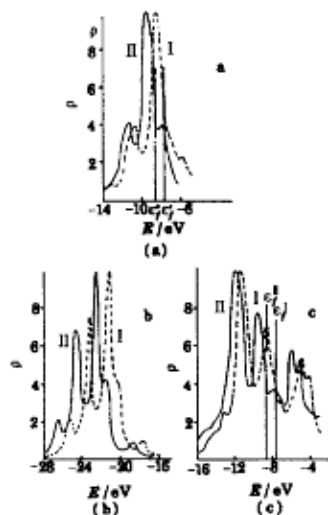


图 4 I 和 II 分子簇原子价轨道态密度的比较
Fig.4 Comparison between two types of DOS for I and II core
(a) 3d orbital of Co atom, (b) s orbitals of face-bridging E, (c) p orbitals of face-bridging E

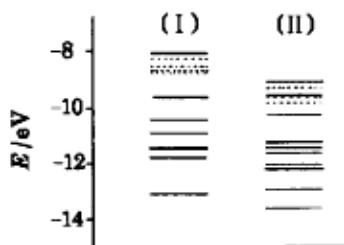


图 5 部分分子轨道能级图
Fig.5 The diagrams of the partial molecular orbitals
Co-Co - - - -
Co-E ———

2.2 分子中的电荷分布

表 2 列出分子 I 和 II 中的电荷分布。其共同特点是，与 Co_4 或 Co_3 低核簇合物比较，Co 原子荷正电数明显减少，仅为那些分子中的一半左右^[5]，而作为面桥 S, Se 原子则更是相反于常荷负电的情况，在此均为较大数值的正电荷 (0.54, 0.73)。与 Co_4 中端羰基为正电荷不同^[5]，而分子 I 和 II 中 C 原子均荷负电 -1 以上。可见它们的反馈 π 键是非常强的。两分子间的差别是：II 中 Co 荷正电较 I 降低达 34%，而 Se 较 S 荷负电增加 35% 左右，II 中端基 C 原子负电荷也有所增加。这里 II 中 Co_6 簇较 I 荷电少，自然应是 II 的 Co_6 簇更趋稳定，所以，与其分子 II 整体能谱较 I 降低约 1eV 是相一致的。

2.3 电子结构与性能初探

从以上分析结果可见， Co_6 八面体簇对桥合的 S, Se 原子而言，表现为缺电子基团性质，可让较大电负性的硫族元素电子移向主体簇，使自身荷正电状态。然而， Co_6 簇对端羰基而言，它又表现为富电子基团性质，使羰基在分子中的反馈 π 键合异常地突出。实际上，这种状态已使端羰基配体几乎处于了活化状态。那么具这样配体的分子是不稳定的，到目前仍无分子 II 的合成报导，分子 I 也仅是会议报告^[6]，而无进一步的研究工作。

表 1 分子 I 的 DV-X_α 计算结果
Table 1 DV-X_α results for cluster I

Mo.No.	Sy.No.	-E/eV	6Co			8S			6C		6O		character
			s	p	d	s	p	d	s	p	s	p	
82	9T1u	7.22		5	57		22	10	2		2	LUMO	
79	8T1u	8.07	2	2	65		16		4		9	HOMO	
76	5T2g	8.09		3	53	3	26		5		10	Co-S	
73	4T2u	8.26		2	82		12				2	Co-Co	
72	1A2g	8.57			100							Co-Co	
71	6A1g	8.66		4	65	4	18	4	3				
68	3T1g	8.71			80		2		5		13	Co-Co	
65	3T2u	8.79			78		3		5		14	Co-Co	
63	5Eg	8.82			96							Co-Co	
60	2T1g	8.92		9	7		77	2	1		4		
59	2A2u	9.62			48	11	40					Co-S	
56	4T2g	10.43			37	19	34				9	Co-S	
53	7T1u	10.88		6	41	1	42	2	9		-3	2	Co-S
51	1Eu	10.89			64		33	2					Co-S
48	3T2g	11.44		6	41	3	47	1					Co-S
45	2T2u	11.45		12	23		55	3				7	Co-S
42	6T1u	11.75	7	2	17	18	39	1	-2	1	5	10	Co-S
41	5A1g	13.08	9	26	8	20	27	2	5			1	Co-S
39	4Eg	13.13	3		23		23	1	11	8	6	24	
36	5T1u	13.89			3				36	6	52		
33	1T1g	13.93			2				48		49		
30	2T2g	13.94			3		2		47		48		
29	4A1g	13.95			5	2		1	12	21	58		
26	1T2u	14.05					4		49		45		
23	4T1u	14.14				2	1	2	21	15	55		
21	3Eg	14.62	3		2		14		24	3	10	41	
20	3A1g	17.53			5	4			50	27	10	3	
17	3T1u	17.78			4	5			48	30	9	2	
15	2Eg	18.23	2		1		3		50	33	10		
14	1A2u	20.31			5	90	4						
11	1T2g	21.38		8	1	84	5		1				
8	2T1u	23.35	4	5		66	6		18	1	-2		
7	2A1g	25.29	13	4		52	6		25	2	-3		
4	1T1u	30.81							8	5	73	13	
3	1A1g	30.81							8	6	73	13	
1	1Eg	30.82							8	6	73	13	

Co₆ 八面体簇格的电子结构特点, 在反应性能上, 应表现出授受电子与配体的键合结构方式有关. 面桥键合和端基键合中价电子的移动方向正好相反. 多年来, 在多相 Co-S 催化剂研究中, 普遍认为是表面 Co-S 原子簇与另外合适物种一起协同催化活化的机制^[7], 那么这种电子结构特征可能就是这种协同效应的内在原因之一.

在合成化学上, 比如欲使氧原子面桥合于 S 或 Se 原子的位置则是很难的, 这是由

于氧正离子一般是很不稳定的. 若要使 Te 或 P, As 等原子处于面桥合位置, 则应是可望稳定存在的, 当然也要求较强离域电子的端基配体存在. 另外, 以前曾试图合成双齿配体 (DPPM) 的 Co_6E_8 簇络化合物, 但均为单齿结果且另一端被氧化^[1], 对此, 人们感到意外. 联系其电子结构, 可能有两个原因. 一是面桥正离子价态的 S 和 Se 均有一定的氧化性, 这一氧化性决定了配体的一端不可越过其边界配位到另一个 Co 原子上, 且以单齿配位时另一端的氧化形式也是与其有关的. 再就是已配位端原子富电子态的传递效应也使另一端不易配位. 则欲得双齿配体物, 须配体 $\text{PPh}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-PPh}_2$ 中的 n 足够大方可望成功.

表 2 分子 I 和 II 的 Mulliken 集居总电荷

Table 2 Mulliken populations and total charges for clusters I and II

Mo.No.	Co Atom		$\mu_3\text{-E}$		C Atom		O Atom	
	At.Orb.	pop. Q	At.Orb.	pop. Q	At.Orb.	pop. Q	At.Orb.	pop. Q
I	3d	7.43 0.39	3s	1.74 0.54	2s	1.36 -1.01	2s	1.77 -0.10
	4s	0.28 0.39	3p	3.42 0.54	2p	2.99 -1.01	2p	4.32 -0.10
	4p	0.74 0.39	3d	0.14 0.54	3s	0.66 -1.01	3s	0.01 -0.10
	4d	0.16 0.39	4s	0.16 0.54				
II	3d	7.49 0.26	4s	1.70 0.73	2s	1.35 -1.41	2s	1.78 -0.09
	4s	0.27 0.26	4p	3.17 0.73	2p	3.03 -1.41	2p	4.29 -0.09
	4p	0.76 0.26	4d	0.15 0.73	3s	0.76 -1.41	3s	0.02 -0.09
	4d	0.22 0.26	5s	0.25 0.73				

该类型簇合物的电化学性能是人们的研究兴趣之一, 如 $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PPh}_3)_6]^{n+}$ ($n=0,1$), $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PPh}_3)_6]^{n+}$ ($n=0,1,2$), $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PEt}_3)_6]^{n+}$ ($n=0,1,2,3$). 从钴原子和配体电子计数规则, 分子 I 和 II 均为 98 个键合电子, 比 18 电子规则要求远多 14 个电子, 是现该类型簇合物中最富电子的化合物. 这种稳定化合物分子的存在, 自然相应阳离子也应是稳定存在的. 事实上, 首先合成的是它们的离子化合物如 $\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6^+$ 的离子化合物^[6]. 但是它们各自的不同价态阳离子数又是不同的. 这与特征 Co 原子键合轨道集中在最高能级区域有关. 分子被氧化, 首先要失去高能级轨道的电子, 换言之, 氧化过程是极大地削弱 Co-Co 键的过程. 众所周知, 簇结构对键合电子数是非常敏感的, 氧化到较高价态时, Co-Co 键即发生断裂, 随之 Co_6E_8 簇结构解体. 分子 II 比 I 可氧化到较高的氧化态可由特征 Co 原子键合轨道能级区较 I 低 1eV 加以解释. 相应 II 中的那些键合轨道较强以及 Co_6 簇络电荷较 I 又多, 故可失较多的电子, 即可有较高价的氧化态. 由此可预测, 若将合成 Co_6Te_8 簇络时, 簇合物可望有更容易的类同反应性能和更高的氧化价态. 对于 R 基不同氧化态数不同可从端基配位原子的高负电荷与 R 基的斥电子性关系加以认识^[5]. Et 较 Ph 基斥电子性大, 一定程度上, 则可使其反馈电子减少, 也就使 Co_6 簇络负电荷增加, 而可氧化程度也增加.

致谢: 作者对中国科技大学基础物理研究中心杨金龙先生提供的计算程序表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- 1 洪茂椿, 江飞龙, 黄致盈. 化学学报, 1992, 50:654
- 2 Mao Chun Hong, Zhi Ying Huang, Xinjian Lei, et al. *Polyhedron*, 1991 10(9):927
- 3 Fenske D, Hachgenei J, Ohmer J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24(8):706
- 4 C M 洛克特, 《过渡元素金属有机化学》, 兰州: 兰州大学出版社, 1980
- 5 李 文, 牛雪平, 新 民. 内蒙古大学学报, 1992, 23(3):405
- 6 Gervasio Rossetti R, Stanghellini P L, Bor G. *Atti XV Congresso Nazionale Chimica Inorganica*. Bari, 1982, 75
- 7 Ratnasamy Sivasanker S. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1980, 22(3):401
- 8 Fenske D, Ohmer J, Hachgenei J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, 24(11):993

Electronic Structures and Related Chemical Properties of Clusters

$\text{Co}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CO})_6(\text{E}:\text{-S,-Se})$

Yin Yuanqi Li Wen Wang Hanqin

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 730000)

Abstract The electronic structures of clusters $\text{Co}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{CO})_6(\text{E}:\text{-S,-Se})$ have been calculated by using the DV-SCC- X_α method. The calculated results show that there are two types of MO energy distribution. Below -13eV for I, the distribution of MO energies are discrete and sparse, but above the value (-13eV), the energy levels of their MO are relatively very dense levels. The same is true of cluster II (-14eV). Also the MO energies belonged to Co-Co bonding all lie in the highest energy group but those belonged to Co-E bonding are more sparse and low. Finally, the negative or positive charge of atoms in clusters also is significant. Co charged 0.39 (I) and 0.26 (II), face-bridging S 0.54, Se 0.73, terminal carbonyl C -1.01 (I) and -1.14 (II). These features are related to their chemical properties under discussion.

Keywords: Electronic structure, Quantum chemistry, Cobalt cluster