

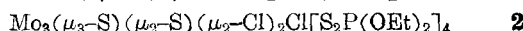
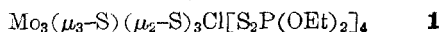
三核钼原子簇化合物的 EPR 和电子结构

李晓平 孙琼丽*

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

本文报道一个新的三核钼原子簇化合物在室温和 77 K 固态和液态的 EPR 谱, 这些谱均呈现出 a, b 两套谱线的叠加. 分析谱线的强度比、线宽和谱参数, 认为 g 值较大的 a 谱归属于三核钼原子簇化合物, 而 b 谱归属于单核钼杂质.

从由 X 射线晶体结构方法确定的空间结构出发, 三核钼原子簇化合物可能有两种分子形式:



分别用简单量子化学理论和 EHMO 法计算出未配对电子所处的分子轨道, 求出 g_{\parallel} 和 g_{\perp} , 并与 EPR 实验值相比较, 认为该化合物的分子式应为 **2**, 簇核 $\{\text{Mo}_3\}$ 属七电子体系. 在 77 K 温度下, 其未配对电子主要局域在三个钼原子所组成的近似等腰三角形簇核的顶点钼原子周围.

钼元素经常以某种原子簇的形式成为生物酶或多相催化的活性中心, 使人们对钼原子簇化学有特殊的兴趣^[1~4]. 本文对一个顺磁性的三核化合物^[4], 在室温和 77 K 温度下测定其固态、液态的顺磁波谱, 并用简单量子化学计算和 EHMO 法计算的分子轨道所求出的顺磁参数比较, 认为该化合物的分子式应为 $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_4$, 并为 X 射线晶体结构分析所证实^[4].

实 验

三核钼原子簇化合物由商茂虞等人^[4]提供, 系黑色片状晶体, 用作 EPR 固态样品. 晶体的 CH_2Cl_2 溶液, 经毛细管取样后密封为溶液样品. 两者分别在室温和 77 K 下测试. EPR 实验在 ER-420 型波谱仪(x 波段, 100 kHz 高频调制磁场)上进行.

结 果 和 讨 论

EPR 谱 室温下, 多晶粉末固体样品的顺磁波谱是一条不对称的强单峰谱线: $g_{\text{av}} \approx 1.964$, 该线的峰-峰宽度约为 82 G, 此峰的低场部分与一较宽的弱线重叠, 这是未能分辨的超精细谱的包络线. 77 K 温度下, 由于线宽变窄, 高场部分可分辨出重叠的两个峰(如图 1).

溶液样品的 EPR 谱呈现出重叠的两套谱见图 2 的 a 和 b, 每套谱都是由一条主峰($\text{Mo}^{92,96,98,100}$ 所引起)和六条弱的超精细谱($\text{Mo}^{95,97}$ 核自旋 $I=5/2$ 所引起)组成. 比较两套谱线中重叠最少的一条超精细谱线($M_I=5/2$)的相对强度 Y ^[5]. 发现第一次取样(选晶形完整的大晶粒)和第二次取样(选晶形不完整的小晶粒和粉末)的实验中 Y 值不相等, 而两次取样在室温和低温下测出的 Y 值却各自相符(见表 1), 说明取样的随机性造成样品中两种顺磁中

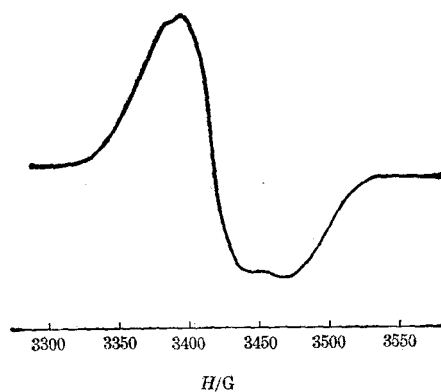


图1 77 K 温度下固体样品的 EPR 谱

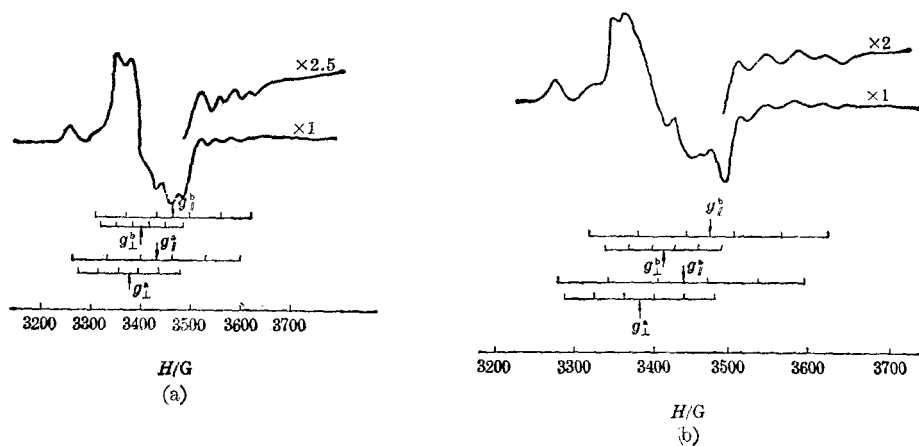


图2 77 K 温度下溶液样品的 EPR 谱
(a) 第一次取样 (b) 第二次取样

心含量的变化,从表1中的数据可见, a 谱较 b 谱的线宽明显加宽,反映出未配对电子非定域的运动所引起的交换增宽现象^[6]. 77 K 温度下, 线宽变窄接近于单核钼的谱线宽度,表明随着温度降低,未配对电子逐渐定域在一个钼原子上. a, b 两套谱的参数列于表2, 固体和溶液样品的 a 谱 g 值均较 b 谱大,更接近于自由电子 g 值,说明产生 a 谱的未配对电子有较大的非定域性,而 b 套谱的线宽和参数都接近于由氯或氧配位的单核钼化合物的数值^[6~9]. 由此可见, a 谱应归属于三核钼原子簇化合物,而 b 谱是合成中引入的单核钼化合物所造成的.

表1 a、b 两套谱中 $M_L=5/2$ 的超精细谱线的线宽和相对强度比

样 品	温 度 (K)	线 宽 $\Delta H_{pp}(\text{G})$		强度(任意单位)		强度比 Y
		a	b	a	b	
一次取样	300	33	18	22.4	7.74	2.89
	77	27	18	4.86	1.69	2.87
二次取样	300*	23	13	5.10	7.68	0.66
	77	18	17	4.84	7.20	0.67

* 该行数据是由 $M_L=-5/2$ 谱线所得.

表 2 EPR 谱的参数

样 品	实验条件	谱 号	g_{av}	g_{\perp}	g_{\parallel}	$A_{av}(\text{G})$	$A_{\perp}(\text{G})$	$A_{\parallel}(\text{G})$
固 态 多 晶	300 K		1.964					
		a	1.974	1.984	1.955			
	77 K	b	1.961	1.973	1.937			
溶 液	300 K	a } b }	1.971			51 41		
	一次取样	a	1.977	1.990	1.952	48	38	67
	77 K	b	1.961	1.975	1.934	40	28	63
	二次取样	a	1.978	1.990	1.955	46	36	65
	77 K	b	1.960	1.973	1.934	38	27	61

理论分析 为了深入分析三核钼原子簇化合物的顺磁波谱,我们从已知的空间结构出发,对于可能的两种分子形式进行一些理论计算.分子式 **1** 中,三个 Mo 用于形成 M—L 键后,簇核 $\{\text{Mo}_3\}$ 体系还剩有五个价电子,称为五电子体系,而分子式 **2** 中, $\{\text{Mo}_3\}$ 体系还剩有七个价电子,称为七电子体系.

1. 简单量子化学计算 按 Cotton 等人^[10] 提出简单量子化学处理方法,每个 Mo 原子有 9 个价轨道(5s, 5p, 4d),其中一部分用于形成 M—L 键,而另一部分对 M—M 键的形成做出贡献,即在簇核对称性允许下组成对称性匹配的分子轨道,并以原子轨道的重叠程度定性判定能级的次序.然后,将 $\{\text{Mo}_3\}$ 体系所具有的价电子按能级高低次序由低到高地填到分子轨道上去,从而确定未成对电子所处的基态情形.

首先,仅考虑三核钼原子簇的簇核如图 3 所示,三个 Mo 原子处于同一个平面上,按键长的大小可近似认为是一等腰三角形,簇核整体具有 C_{2v} 的对称性,对每个 Mo 原子在不考虑 M—M 键时,其局部环境近似为八面体配位(见图 4),所以 Mo 原子的 9 个价轨道中 $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{z^2}$, 5s, $5p_x$, $5p_y$, $5p_z$ 6 个与配体成键,剩下的三个价轨道 $4d_{xy}$, $4d_{yz}$, $4d_{zx}$ 用于构成 $\{\text{Mo}_3\}$ 体系 M—M 键的分子轨函.据图 3 上指定的各原子局部坐标,组成 M—M 键与簇核点群 C_{2v} 对称性匹配的 9 个分子轨道,分别属于 A_1 , A_2 和 B_1 , B_2 的不可约表示:

$$A_1: \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz}^{(1)} + d_{xz}^{(2)})$$

$$A_2: d_{xy}^{(3)}, \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xy}^{(1)} + d_{xy}^{(2)}), \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{yz}^{(1)} + d_{yz}^{(2)})$$

$$B_1: d_{xz}^{(3)}, \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz}^{(1)} - d_{xz}^{(2)})$$

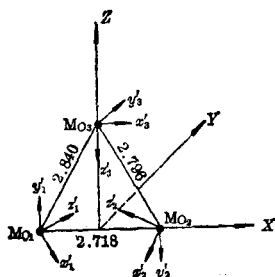


图 3 三个钼原子在 XZ 平面上组成的簇核和简单量子化学计算所选的局部坐标系

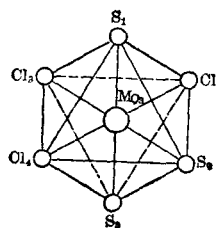


图 4 Mo_3 原子周围的局部环境

$$B_2, d_{yz}^{(3)}, \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xy}^{(1)} - d_{xy}^{(2)}), \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{yz}^{(1)} - d_{yz}^{(2)})$$

式中d的右上标表示Mo原子的编号,由原子轨道图形的重叠情况可以定性地判定能级的顺序(见图5)。

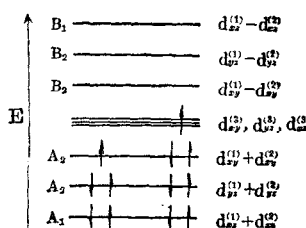


图5 簇物 $\{Mo_3\}$ 的分子轨道和相应的定性能级排列

当 $\{Mo_3\}$ 体系为七电子时,未配对电子填到能级相近的 $d_{xy}^{(3)}$ 、 $d_{xz}^{(3)}$ 和 $d_{yz}^{(3)}$ 轨道中,即主要集中于 Mo_3 原子轨道上,这与顺磁波谱实验中表现出未配对电子局域在一个Mo核的事实相符。

若 $\{Mo_3\}$ 体系是五电子时,未配对电子填到 $(d_{xy}^{(1)} + d_{xy}^{(2)})$ 轨道上,即其局域在 Mo_1 和 Mo_2 原子上,这与顺磁波谱的实验结果不相符合。

2. EHMO法计算分子轨道和顺磁波谱参数 利用已知的空间结构数据分别按 $\{Mo_3\}$ 体系为五电子和七电子体系用EHMO法^[11]ICON-8^[12]程序在PDP-11/70型电子计算机上计算,计算所用的参数引用文献[13],从所得的分子轨道中找出“前线轨道”,并在其附近挑出包含金属原子轨道成分较大的9个轨道为形成M—M键的分子轨函,并按能量高低顺序依次排列如图6,再把 $\{Mo_3\}$ 体系的电子数填入能级,从而分别确定五电子体系中未配对电子的基态为

$$\begin{aligned} \psi_{87} = & \frac{1}{0.9116} (0.4036d_{x^2-y^2}^{(1)} - 0.2228d_{z^2}^{(1)} + 0.0793d_{xy}^{(1)} + 0.0868d_{xz}^{(1)} \\ & + 0.2515d_{yz}^{(1)} + 0.3708d_{x^2-y^2}^{(2)} - 0.2598d_{z^2}^{(2)} - 0.0567d_{xy}^{(2)} \\ & - 0.0611d_{xz}^{(2)} + 0.2606d_{yz}^{(2)} - 0.1949d_{x^2-y^2}^{(3)} + 0.4473d_{z^2}^{(3)} \\ & + 0.0119d_{xy}^{(3)} + 0.0464d_{xz}^{(3)} - 0.1459d_{yz}^{(3)}) \end{aligned}$$

第一激发态为

$$\begin{aligned} \psi_{36} = & \frac{1}{0.9351} (-0.2773d_{x^2-y^2}^{(1)} + 0.2208d_{z^2}^{(1)} - 0.0094d_{xz}^{(1)} \\ & - 0.1666d_{yz}^{(1)} - 0.2597d_{x^2-y^2}^{(2)} + 0.1883d_{z^2}^{(2)} - 0.0162d_{xy}^{(2)} \\ & - 0.1586d_{xz}^{(2)} - 0.5195d_{yz}^{(3)} + 0.4025d_{x^2-y^2}^{(3)} + 0.0271d_{z^2}^{(3)} - 0.3999d_{yz}^{(3)}) \end{aligned}$$

七电子体系中的未配对电子的基态为:

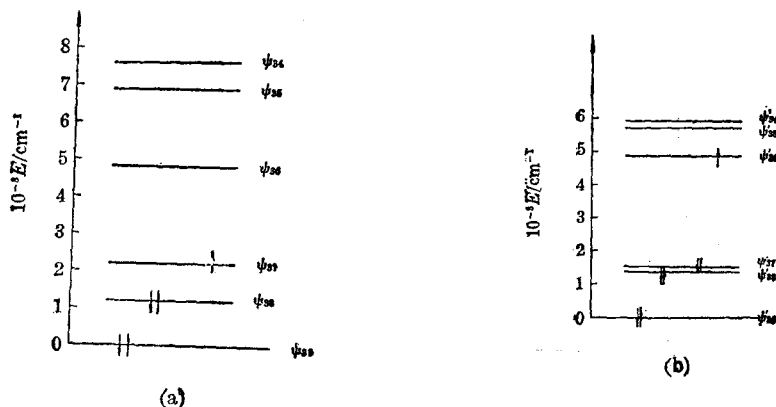


图6 用EHMO法计算出三核钼原子簇化合物的能级图

(a) $\{Mo_3\}$ 为五电子体系; (b) $\{Mo_3\}$ 为七电子体系

$$\psi'_{36} = \frac{1}{0.9222} (-0.0216d_{x^2-y^2}^{(1)} - 0.3788d_{z^2}^{(1)} + 0.1275d_{xy}^{(1)} + 0.1002d_{xz}^{(1)} \\ - 0.0165d_{yz}^{(1)} + 0.0219d_{x^2-y^2}^{(2)} - 0.3158d_{z^2}^{(2)} - 0.1346d_{xy}^{(2)} - 0.0909d_{xz}^{(2)} \\ + 0.4512d_{x^2-y^2}^{(3)} - 0.4801d_{z^2}^{(3)} + 0.0188d_{xy}^{(3)} - 0.0138d_{xz}^{(3)} + 0.3445d_{yz}^{(3)})$$

第一激发态为

$$\psi'_{35} = \frac{1}{0.9917} (0.1745d_{x^2-y^2}^{(1)} + 0.2724d_{z^2}^{(1)} - 0.4889d_{xy}^{(1)} - 0.3835d_{xz}^{(1)} + 0.0959d_{yz}^{(1)} \\ - 0.1256d_{x^2-y^2}^{(2)} - 0.2456d_{z^2}^{(2)} - 0.4695d_{xy}^{(2)} - 0.3533d_{xz}^{(2)} - 0.1034d_{yz}^{(2)} \\ + 0.0499d_{x^2-y^2}^{(3)} - 0.0359d_{z^2}^{(3)} - 0.1910d_{xy}^{(3)} - 0.1041d_{xz}^{(3)} + 0.0247d_{yz}^{(3)})$$

从基态轨道系数可求出每个 Mo 原子上的电子云密度, 列于表 3。

表 3 Mo 原子上的电子云密度*

体 系	Mo ₁	Mo ₂	Mo ₃
五电子	0.3485	0.3368	0.3148
七电子	0.2005	0.1489	0.6506

* 仅考虑 d 轨道的系数

从表 3 中的数据可见, 七电子体系的未配对电子主要集中在 Mo₃ 原子周围, 这与简单量子化学计算结果是一致的。

从基态和激发态的波函数, 可以计算旋-轨耦合作用对 g 值的影响, 按照基态轨道非简并的情形处理, 用公式(1)计算 g_{\parallel} 和 g_{\perp} 值^[9]

$$g_{ij} = g_e - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | L_i | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_j | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad i, j = x, y, z \quad (1)$$

ψ_0 为基态波函数; ψ_n 为第 n 个激发态的波函数; E_0 为基态能量; E_n 为第 n 个激发态的能量; L_i, L_j 是轨道角动量算符的 i, j 分量; λ 是旋-轨耦合系数; g_e 是自由电子的 g 值。

若只考虑第一激发态的影响, 当 {Mo₃} 为五电子体系时, 计算出: $g_{\parallel} = 2.00$, $g_{\perp} = 1.95$ ($\lambda = 817 \text{ cm}^{-1}$ ^[14], $E_n - E_0 = 2679 \text{ cm}^{-1}$) 当 {Mo₃} 为七电子体系时, $g_{\parallel} = 1.92$, $g_{\perp} = 2.00$ ($\lambda = 745 \text{ cm}^{-1}$ ^[14], $E_n - E_0 = 899 \text{ cm}^{-1}$), 以上数据与表 2 中的实验值相比较, 显然七电子体系的计算值更接近于实验值: $g_{\parallel} = 1.953$, $g_{\perp} = 1.990$ 的情况。

综上所述, {Mo₃} 属七电子体系, 其未配对电子主要局域在簇骼等腰三角形的顶点 Mo₃ 原子上。三核钼原子簇化合物的分子式应为 **2**。

加拿大不列颠哥伦比亚大学林慰楨教授和本所黄金陵副教授给本工作热心地指导; 商茂虞同志为本工作提供样品; 程文旦同志对本文的量子化学计算予以热情地帮助和有益的讨论; 黄新同志参加本文的 EPR 实验工作, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 黄金陵, 商茂虞, 卢嘉锡, 中国科学(B), **1983**, 8, 673.
- [2] 黄金陵, 商茂虞, 卢嘉锡, 刘世雄, 中国科学(B), **1982**, 6, 538.
- [3] 黄金陵, 商茂虞, 黄建全, 庄鸿辉, 卢绍芳, 卢嘉锡, 结构化学, **1982**, 1, 1.
- [4] a. Huang, J.-L.; Shang, M.-Y.; Huang J.-Q.; Lu S.-F.; Lu J.-X.; *J. Struc. Chem.*, **1984**, 3, 129.
b. 商茂虞, 黄金陵, 卢嘉锡, 中国科学(B), 待发表.
- [5] 袁祖文, “电子自旋共振波谱”, 科学出版社, 北京, **1980**, p. 21; p. 281.
- [6] Che, M.; Fournier, M.; Launay, J. P., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 1954.

- [7] Manoharan, P. T.; Rogers, M. T., *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 5510.
- [8] Stiefel, E. I., *Proc. Inorg. Chem.*, **1977**, *22*, 1.
- [9] Sharoyan, E. G.; Torosyan, O. S.; Markosyan, E. A.; Gabrielyan, V. T., *Phys. Status Solidi B*, **1974**, *65*, 773.
- [10] Cotton, F. A.; Haas, T. E., *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 10.
- [11] Lanher, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5305.
- [12] 廖代伟, 厦大科技, **1983**, *2*, 7.
- [13] Summerville, R. H.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 7240.
- [14] Teh, F. Y., "ESE of Metal Complex", New York, **1969**, 8.

EPR AND ELECTRONIC STRUCTURE STUDY OF A TRINUCLEAR MOLYBDENUM CLUSTER

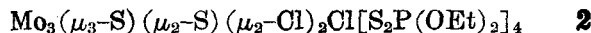
LI XIAO-PING SUN QIONG-LI*

(Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou)

ABSTRACT

The EPR spectra of a new trinuclear molybdenum cluster in solid and solution at room temperature and 77 K have been investigated. These spectra exhibit two-overlap spectra a and b respectively. Analysis of the intensity ratio (I_a/I_b), line-width and parameters of spectra a and b suggests that spectrum a with larger g-factor is attributed to trinuclear molybdenum, whereas spectrum b with smaller g-factor should be due to impurity of a mononuclear molybdenum complex.

The molecular orbitals in which unpair electron localizes are obtained by calculating two plausible molecular formulas **1** and **2** using both the simple quantum chemical theory and EHMO method.



A comparison of $g_r(\text{cal.})$, $g_l(\text{cal.})$ and $g_r(\text{exp.})$, $g_l(\text{exp.})$ indicates that the molecular formula for this cluster is **2** having seven electrons localize in the $\{\text{Mo}_3\}$ -skeleton. At 77 K, the unpair electron localizes mainly in the apex molybdenum of the isosceles triangle constituted by $\{\text{Mo}_3\}$ -skeleton.