

关于铬族元素双原子基元中六重键作用的讨论

田林翰, 芦昌盛*

南京大学化学化工学院, 南京 210093

摘要: 铬族元素的Cr₂、Mo₂、W₂基团具有相对稳定性, 科学家对此做了实验验证和理论计算, 试图找出原因。本文梳理了相关研究脉络及最新进展, 从“它们的成键方式如何?”以及“可以怎样被进一步稳定?”两个问题出发, 对铬族元素中的双原子基团六重键作用进行了分析、归纳和讨论。作者认为, Cr₂、Mo₂、W₂基团的不稳定性来源于两原子间密集电子的斥力; 因此, 各种稳定该基团的方法本质上都是从减小电子密度、解决电子斥力入手。

关键词: 金属多重键; 铬族元素; σ -空穴

中图分类号: G64; O6

Discussion on Sextuple Bonding in Diatomic Motifs of Chromium Family Elements

Linhan Tian, Changsheng Lu *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China.

Abstract: Numerous experimental and theoretical studies have been conducted to explore the bonding models and relative stability of Cr₂, Mo₂, W₂ groups within chromium family. This paper reviews the current research trajectory and recent advancements, specially focusing on their bonding configurations and strategies for further stabilization. The analysis suggests that the instability of Cr₂, Mo₂, W₂ groups results from the electron repulsion in tightly packed electrons between the two individual atoms. Thus, approaches to stabilize these molecules fundamentally aim to reduce electron density and mitigate electron-electron repulsion.

Key Words: Metal multiple bond; Chromium family elements; σ -hole

1 前言

1964年以前, 两个原子间的最高键级被认为是3; 但在同年, F. A. Cotton发表了著名的关于Re₂Cl₈²⁻四重键的讨论^[1], 从此金属多重键的研究变得趣味丛生。自2005年Nguyen等人合成了第一个稳定的Cr-Cr五重键[Cr₂(Ar')₂]配合物以来^[2], 它至今仍然保持着物种“稳定”键级最高的记录。此后, 对Cr-Cr等多重金属-金属键合结构的表征和探索研究蓬勃发展。本文归纳、整理了铬族元素原子之间的“六重键”成键作用模型, 并对一些相关研究进行讨论。

2 众说纷纭

铬族元素原子之间形成六重键的最广为人知描述, 由Christopher. J. Barden等人于2000年提出^[3]:

由2个 σ 键, 2个 π 键以及2个 δ 键组成(表1)。如果以键轴方向为Z轴向, 则s轨道和 d_{z^2} 轨道分别“头碰头”形成两个 σ 键, d_{xz} 和 d_{yz} 轨道分别“肩并肩”形成两个 π 键, d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道分别“面对面”形成两个 δ 键。

表1 理论计算所得Cr₂基元分子轨道能级填充结果

泛函形式	分子轨道能级排布
UHF	[core](3d Π_u) ⁴ (3d σ_g) ² (3d δ_g) ⁴ (4s σ_g) ²
B3LYP	[core](3d Π_u) ⁴ (3d σ_g) ² (3d δ_g) ⁴ (4s σ_g) ²
B3P86	[core](3d Π_u) ⁴ (3d σ_g) ² (3d δ_g) ⁴ (4s σ_g) ²
BHLYP	[core](3d Π_u) ⁴ (3d σ_g) ² (3d δ_g) ⁴ (4s σ_g) ²
BLYP	[core](3d Π_u) ⁴ (3d σ_g) ² (4s σ_g) ² (3d δ_g) ⁴
BP86	[core](3d Π_u) ⁴ (3d σ_g) ² (3d δ_g) ⁴ (4s σ_g) ²
LSDA	[core](3d Π_u) ⁴ (3d σ_g) ² (3d δ_g) ⁴ (4s σ_g) ²

但早在1981年, Marvin M. Goodgame和William A. Goddard一起^[4], 使用当时最新研发的多组态自洽场程序GVB3计算表明, Cr₂的基态最好不是描述为六重键, 而是描述为两个高自旋($S = 3$)的Cr原子反铁磁耦合以获得单重态($S = 0$)。

在2007年, Roos等人还提出Cr₂中的两个 δ 键过弱, 本质上只能够看作含有四重键的观点^[5]。

3 对稳定性的解释

我们可以观测到的事实是: Mo₂和W₂的独立分子已被发现, 而Cr₂的独立分子仅理论上存在。换言之, Mo₂和W₂远比Cr₂基元稳定, 这与课堂上老师讲授时提到的“高周期元素原子轨道更加弥散, 重叠更差, 成键能力更弱”的经典观念相悖。究其原因, 我们可以从原子轨道的角度进行探索。

从原子轨道径向分布图(图1)可以发现, 3d轨道没有径向节面, 仅有一个径向主峰。相比3s、3p

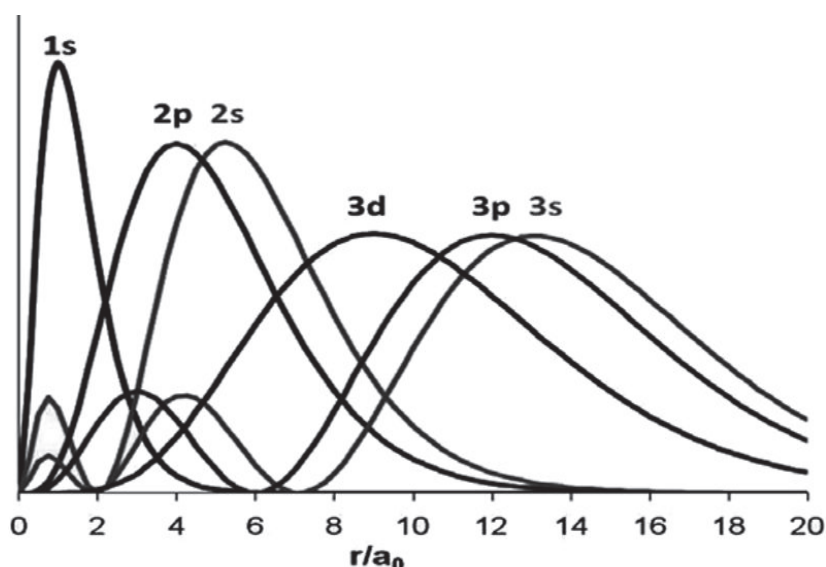


图1 原子轨道径向函数分布图

等有径向截面的轨道, 3d轨道钻穿效应很弱, 没有更靠近原子核的次峰, 导致能量升高。因此, 3d轨道尽量“变得”较为收缩, 其径向波函数主峰到原子核的距离变得更近, 从而感受更强的核电荷

吸引，最终轨道能量适当降低而优化。这导致其轨道的径向部分主峰甚至比 $3p$ 和 $3s$ 轨道更加靠近原子核，故 $3d$ 轨道的径向最大概率分布处和 $3s$ 、 $3p$ 轨道有较大重叠；而对于第五、六周期的 $4d$ 、 $5d$ 轨道而言，由于它们都有径向节面和次峰的“钻穿”效应，因此轨道收缩相对来说并不强烈，和同主量子数的 s 、 p 轨道的径向部分重叠也不明显。

金属六重键形成时需要在同一轴向上存在两个 σ 键，这两根键在空间上很易重叠；在 Cr_2 基元中，由上文可知，因成键的 $3d$ 原子轨道与同主量子数的 s 、 p 轨道、以及 $4s$ 轨道的“钻穿”次峰，在空间上重叠相对比较明显，使得两原子间电子更加“密集”，必将导致 Cr_2 基元中两根 σ 键的排斥加剧，造成两个 Cr 原子距离增大，面面对称的 δ 键更弱，故十分不稳定。反观 MoO_2 和 W_2 ，并不太重叠的原子轨道会带来较为稳定的两根 σ 键。这可能是 MoO_2 和 W_2 远比 Cr_2 基元稳定的原因。

如果从我们学习的分子轨道理论角度来考虑，则在 Cr_2 基元中，两根 σ 键所处分子轨道由于对称性一致且在空间上相互接近，有可能再次发生分子轨道之间的重新组合；使得其中一个 σ 键能级降低，而另外一个 σ 键能级上升。净的结果，使得能量更高的 σ 键被明显削弱，而 Cr_2 基元中原子距离(可能)增大。

4 研究实例

由于 Cr_2 基元不稳定，科学家们尝试了多种方法使其稳定。下面是两个实例。

4.1 σ -空穴稳定法

2017年，Jyothish Joya和Eluvathingal D. Jemmis发表论文^[6]，提出了一种通过 CF_3I 显著的 σ -空穴(σ -hole)效应来稳定铬族二聚原子的方法。所谓 σ -空穴，就是由于三氟甲基强大的吸电子能力，导致另一卤素原子的电子云强烈偏移，在几何位置对侧产生电子空穴的现象。由于碘的电负性最低且变形性最大，可以想见 CF_3I 中该效应最强烈。图2展示了不同 σ -空穴的强度对比。

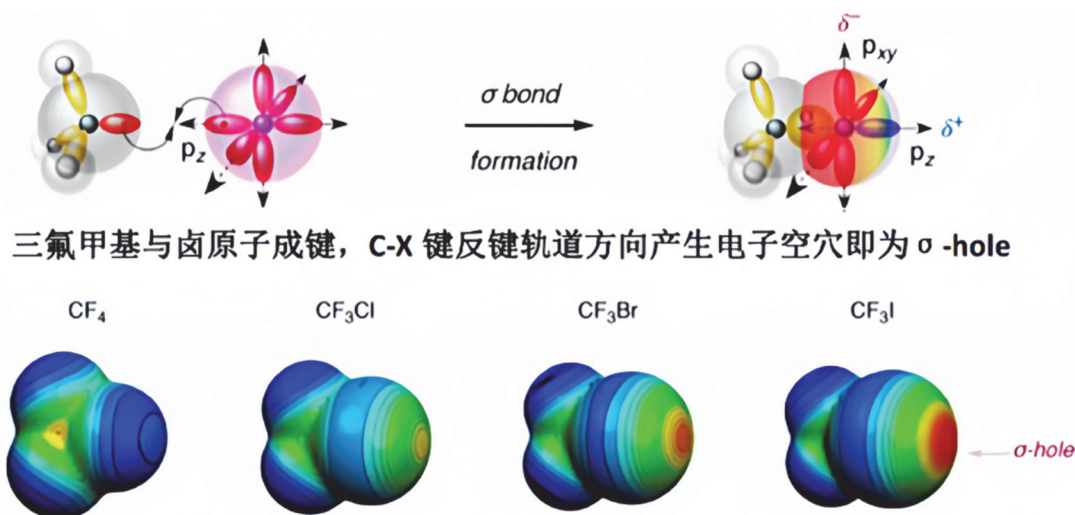
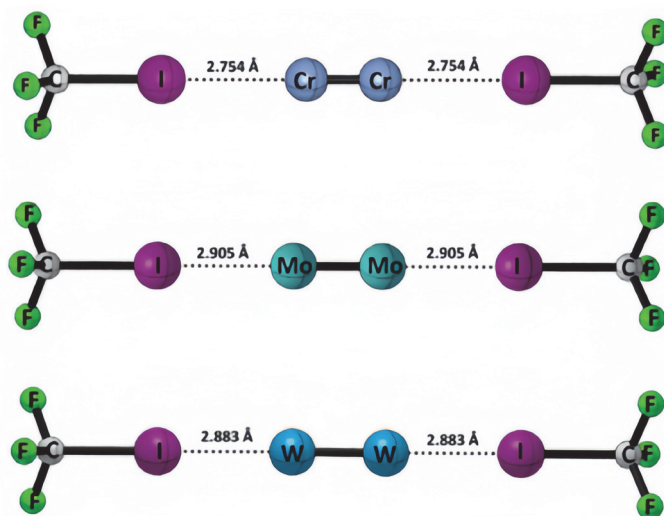


图2 产生 σ -空穴的轨道图示

该研究组想通过 σ -空穴“吸”走铬族二聚原子的 σ 键上过于富裕的电子，以减轻电子的排斥，从而稳定该物种(图3)。这再一次与我们的课堂学习常识相悖：通常认为一根键上的电子越密集，键越强；而这种通过减少成键电子密度而增大稳定性的方法，能成功吗？

实验结果大致符合研究组的猜想，相关能量的理论计算结果如下(表2)所示：其中 ΔE_{pauli} 为泡利交换互斥带来的能量上升， ΔE_{elstat} 为电荷吸引带来的能量降低， ΔE_{disp} 为色散力带来的能量降低， ΔE_{orb} 为轨道重叠总降低能量(后面又分为 σ 、 π 、 δ 三项)， ΔE_{rest} 代表其余稳定化能量， ΔE_{int} 代表总稳定化能量。

图3 铬族二聚原子与 σ -空穴相互作用示意图表2 能量分析 $\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

	Cr ₂	Cr ₂ (CF ₃ I) ₂	Mo ₂	Mo ₂ (CF ₃ I) ₂	W ₂	W ₂ (CF ₃ I) ₂
ΔE_{Pauli}	605.37	409.85	614.99	453.68	661.76	406.64
ΔE_{elstat}	-337.20	-126.18	-415.90	-215.41	-490.63	-231.78
ΔE_{disp}	-1.13	-1.80	-1.50	-1.95	-0.98	-1.62
ΔE_{orb}	-302.96	-321.38	-317.96	-334.88	-284.47	-282.96
$\Delta E_{\sigma\text{-total}}$	-113.90	-116.44	-113.21	-113.79	-98.05	-95.82
$\Delta E_{\pi\text{-total}}$	-172.87	-184.18	-180.57	-189.58	-165.73	-165.63
$\Delta E_{\delta\text{-total}}$	-14.19	-16.32	-22.07	-27.72	-19.22	-18.03
ΔE_{rest}	-1.62	-4.62	-1.15	-3.67	-1.47	-3.48
ΔE_{int}	-35.92	-39.50	-93.37	-98.55	-114.32	-109.72

可见,对于Cr和Mo的双原子基元,在经过 σ -hole作用后均带来能量降低(Cr: $-3.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Mo: $-5.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。而对于W的双原子基元,则有些许能量升高($4.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。原因是,W的6s轨道基于相对论效应发生收缩(其1s轨道电子运动速度很快,产生相对论效应使物质质量 m 大于静止质量 m_0)。又由于1s轨道的玻尔半径和物质质量 m 成反比, m 增加故1s轨道半径缩小。加上原子轨道正交性(orthogonality),1s轨道收缩,必然相应引起2s、3s、4s、5s和6s等 ns 轨道收缩,从而与较为扩散的5d轨道形成 $(n+1)s\text{-}nd$ 混杂,大大减少了电子的斥力,因此本身就相对稳定; σ -空穴的作用反而降低了成键电子密度,从而“去稳定化”。尽管理论上这种混杂在Cr和Mo中都存在,但由于它们的相对论效应远不及W,导致混杂水平较差,因此 σ 键的电子斥力占主导, σ -空穴会产生稳定化的效果。

因此,“吸”走电子会降低电子云密度从而去稳定化,但又会减少电子排斥从而稳定化;这两种作用相互制约,并对不同元素的原子产生不同结果。

4.2 碱金属笼稳定法

2022年,宁夏大学的刘兴满等人通过构建碱金属-铬族金属原子簇体系,来稳定金属铬原子间的多重键^[7]。他们认为,铬金属双原子基元中可看作含有四重键;碱金属可以提供额外电子进入Cr的4p轨道来构筑两个额外的 π 键。

首先,他们构建了Cr₂Na₄体系,并发现它拥有 D_{4h} 和 C_s 两种结构,其中 D_{4h} 结构比 C_s 结构能量高 $1.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右。尽管如此, D_{4h} 产物的实验结果依然令人满意, $D_{4h}\text{-Cr}_2\text{Na}_4$ 的详细电子结构分析表明存在Cr-Cr六重键合作用。简并Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)主要分布在平伏的4个Na

原子3s和3p轨道上,总贡献超过93%。后续研究发现,在Cr—Cr赤道平面上仍有空间容纳另一个碱金属原子,这促使他们将注意力转向Cr₂M₅。

通过结构搜索和后续优化计算,他们发现十面体Cr₂M₅结构对应其能量全局最小值,具有超短Cr—Cr距离的D_{5h}对称异构体在Cr₂Li₅和Cr₂Na₅中分别比其对应的全局最小值高46.3和50 kcal·mol⁻¹。图4给出了D_{5h}-Cr₂Li₅的主要前线分子轨道及其能量。如图所示,在Cr₂Li₅中,五个赤道Li原子将两个轴向Cr原子拉到一起,导致Cr—Cr键长很短。HOMO是单占的σ-反键轨道(SOMO),对应Cr—Cr σ-反键轨道。虽然HOMO-1到HOMO-5似乎都是Cr—Cr的成键轨道,但Cr的4p轨道几乎没有参与,而是Li₅部分的2s和2p轨道主要参与,它对HOMO-1的贡献超过95%。因此,它不对应于任何Cr—Cr键。而对于HOMO-2到HOMO-5,它们分别代表Cr—Cr原子之间的2δ, 2σ和2π键。

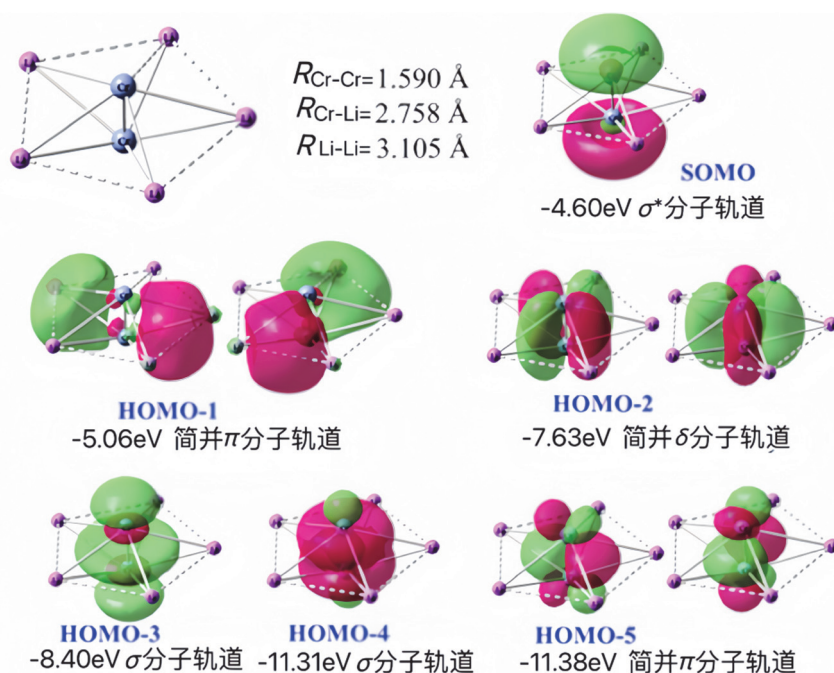


图4 Cr₂双原子基元与碱金属笼的轨道作用图示

自适应自然密度分配(ADNDP)分析结果则表明,有5个不同的2中心2电子(2c-2e) Cr—Cr键,包括1σ、2π和2δ,占据数分别为1.99、1.99和1.79;一个7中心2电子(7c-2e) σ-键,占据数为1.99;一个7中心1电子(7c-1e) σ-反键,占据数为1.01。令人奇怪的是,额外的两个5中心2电子(5c-2e)部分占据数为1.94,尽管它们看起来像两个Cr—Cr π-键,却只以5个Li为中心而非Cr为中心。因此,D_{5h}-Cr₂Li₅中被认为存在5.5重键。可更令人疑惑的是,D_{5h}-Cr₂Na₅⁺的ADNDP结果显示,除了由两个Cr原子之间的3d-3d重叠形成的5个(2c-2e) Cr—Cr键和一个离域的(7c-2e) Cr—Cr σ-键外,还有两个伪(5c-2e) Cr—Cr π-键,它们只存在于赤道Na原子。结果表明,D_{5h}-Cr₂Na₅⁺中存在明显的Cr—Cr六重键作用。

因此,通过详细的电子结构计算与实验表征,D_{4h}-Cr₂M₄和D_{5h}-Cr₂M₅⁺体系中存在一个Cr—Cr六重键,包括5个明确的3d-3d重叠和另一个离域σ键。碱金属在赤道面上的引入未能形成两个新的Cr—Cr 4p-π键,但由于4s-4s电子的离域和3d-3d重叠的增强,Cr—Cr键的强度得到了提高。该研究为以后构建由配体稳定的Cr—Cr六重键和其他更高键级的M—M多重键配合物开辟了一条新途径。

4.3 杂原子稳定法

2017年,日本的研究人员基于分子轨道理论的考量,提出了一种用电中性杂原子四齿配体稳定Mo₂、W₂、以及等电子体Re₂²⁺的方法^[8]。

每个过渡金属原子含1个s轨道和5个d轨道，两个原子共12个原子轨道组成12个分子轨道，包含6个成键轨道和6个反键轨道。图5给出了这12个分子轨道的形状图像。

当6个成键轨道全部被填充，而6个反键轨道全空时，理论上键级为6。通过对W₂、Mo₂以及等电子体Re₂²⁺、Tc₂²⁺的分子轨道能级测定(图6)，表明W₂、Mo₂和Re₂²⁺有“天然的”六重键，而Tc₂²⁺由于δ_{4d}^{*}轨道能级低于σ_{5s}而率先填充电子，导致只有“天然的”四重键。

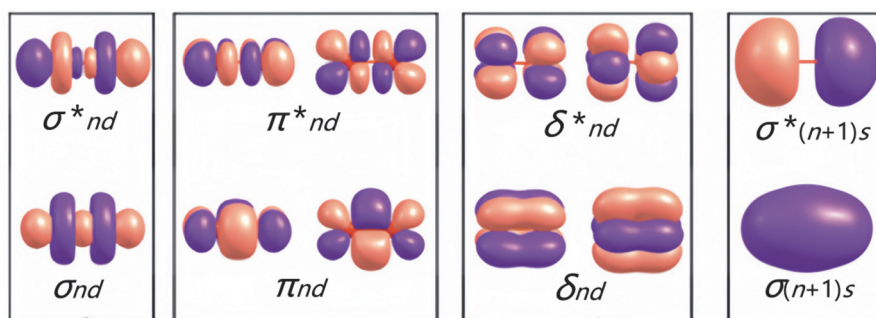


图5 过渡金属双原子基元的价轨道形成的分子轨道图像

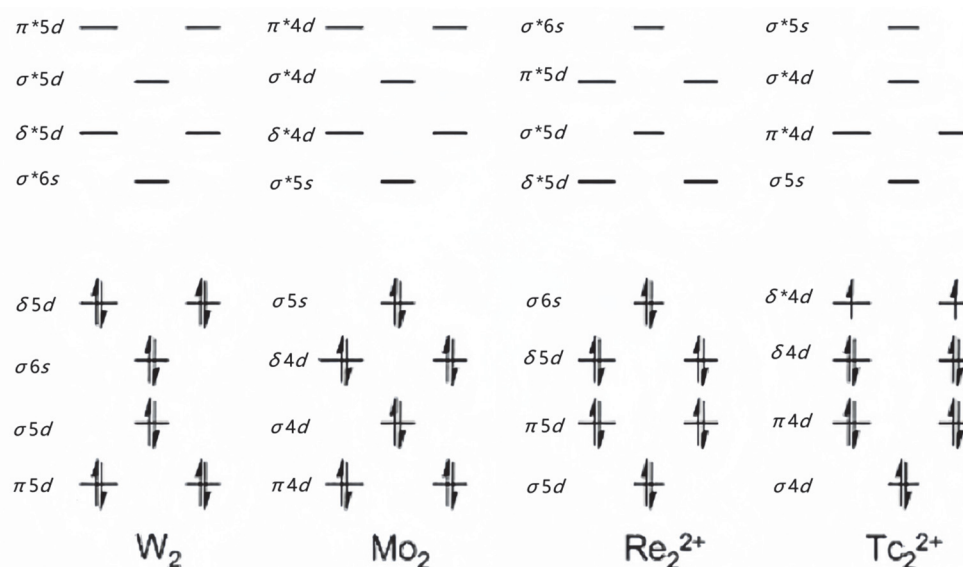


图6 W₂、Mo₂、Re₂²⁺、Tc₂²⁺的分子轨道能级图

前人已经通过计算证明，C₆H₆(Cr₂)C₆H₆，C₆H₆(Mo₂)C₆H₆和C₆H₆(W₂)C₆H₆只含四重键而非六重键，图7显示了苯分子配位对M₂分子轨道能级和电子排布的影响。可以看出，苯分子中的p轨道和p^{*}轨道同时与M₂的分子轨道相作用，但p作用较弱，p^{*}作用较强，使得δ_{nd}和δ_{nd}^{*}轨道能量显著下降，而σ_{(n+1)s}轨道能量上升，从而发生能级交错，使电子排布发生变化，最终在分子轨道上显示出键级为4。后续研究证明，能够提供空轨道的配体大都有类似效果。

受此启发，研究人员使用给电子的中性四齿配体(图8)进行尝试；使用此类配体是基于以下四点考虑：

- (1) 该配体能与σ_{(n+1)s}轨道和δ_{nd}轨道最大程度重叠。
- (2) 中性配体能避免配体与金属原子间相互作用过强，防止削弱金属原子间的作用力。
- (3) 配位原子通过给电子改变金属二聚体的分子轨道能级，使其稳定化。
- (4) 冠醚和氮杂冠醚是配位化学中常用的四齿配体。

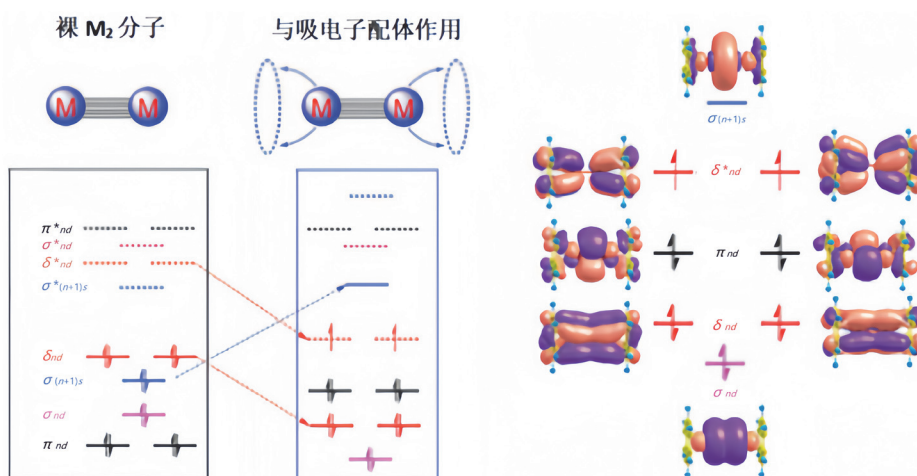
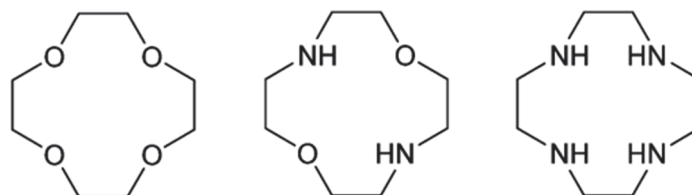
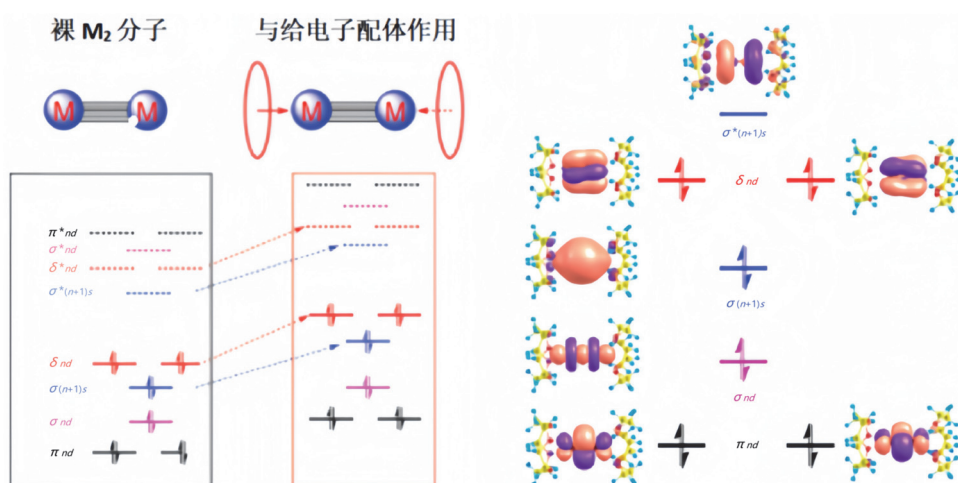

 图7 苯分子配位对 M_2 分子轨道能级和电子排布的影响


图8 文献中使用的三种配体

实验结果大体令人满意。尽管从分子轨道能级上来看，轨道能量的总体上升并未带来实质性影响；但计算表明，effective bond order (EBO)值呈现微弱上升，说明该配体的使用确实带来了 M_2 的些许稳定化(图9)。


 图9 中性四齿配体对 M_2 分子轨道能级的影响

5 结语

关于铬族金属双原子基元多重键的研究已持续半个世纪，从Barden的六重键假说，到Roos四重键的观点，再到近期的有关计算研究，各类观点众说纷纭。但可以确定的是，它的不稳定性来源于两原子间密集电子的斥力。与此同时，对于铬族金属双原子基元的稳定化方法也在不断进展当中。

无论是 σ -空穴稳定法，还是碱金属笼稳定法，抑或是杂原子稳定法，其本质都是从减小电子密度、解决电子斥力入手。

虽然铬族金属双原子基元的“庐山真面目”仍未被完全揭示出来，但不可否认，这是一个富有趣味且充满前景的领域，仍需要获得更多证据和成果。这将增进对金属多重键作用的理解，以便创造更多新颖的物种和物质；而打破固有认知、建立新理论的过程将永远持续下去，这也是科学精神的传承和催人奋进之处！

参 考 文 献

- [1] Cotton, F. A.; Curtis, N. F.; Harris, C. B.; Johnson, B. F. G.; Lippard, S. J.; Mague, J. T.; Robinson, W. R.; Wood, J. S. *Science* **1964**, 145, 1305.
- [2] Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P. *Science* **2005**, 310, 844.
- [3] Barden, C. J.; Rienstra-Kiracofe, J. C.; Schaefer, III, H. F. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 690.
- [4] Goodgame, M. M.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3.
- [5] Roos, B. O.; Borin, A. C.; Gagliardi, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1469.
- [6] Joya, J.; Jemmis, E. D. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8168.
- [7] Man, L. X.; Zhang, M.; Liu, Y. T.; Wu, S. X.; Su, Z. M. *Dalton Trans.* **2022**, 51, 2664.
- [8] Chen, Y.; Hasegawa, J.-Y.; Yamaguchi, K.; Sakaki, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 14947.