

文章编号: 0529-6579 (1999) 02-0051-05

Mo 双齿配合物结构单元从头计算研究^{*}

郑康成, 沈 勇, 许植涛, 刘汉钦

(中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 对 Mo 双齿配合物的结构单元 $\text{Mo}(\text{mp})_3^{n-}$ ($\text{mp} = \text{OC}_6\text{H}_4\text{S}^{2-}$) 和 $\text{Mo}(\text{abt})_3^{n-}$ ($\text{abt}^{2-} = \text{NHC}_6\text{H}_4\text{S}^{2-}$) 进行从头计算研究, 探讨这些配合物结构单元的稳定性、电子结构特征及其与性质的关系. 结果表明: Mo 的这 4 种结构单元在能量上都是稳定的, 因而都能作为结构单元而存在. 但其稳定性彼此不同, $\text{Mo}(\text{IV})$ 的结构单元比较稳定, 而 $\text{Mo}(\text{V})$ 的结构单元则比较活泼, 易于组装. 特别是 $\text{Mo}(\text{mp})_3^-$ 具有独特的组装性质和氧化还原活性, 其活性部位最大可能是在对称轴 C_3 的方向上. 计算结果与实验规律相符.

关键词: 钼配合物, 2-巯基苯酚, 2-巯基苯胺, 从头计算

中图分类号: O 641.121 **文献标识码:** A

固氮酶活性中心 Mo 微环境的研究是近年来非常活跃的领域^[1,2]. 已经合成并结构测定了 Mo 与 S, O, N 形成的诸多有趣的结构单元^[3,4], 这些结构单元大都是 Mo 的有机共轭双齿配合物. 由于金属上的 π 轨道与芳香配体上的共轭 π 轨道形成遍及于分子整体的新的大 π 键体系^[3], 因此, 这类配合物具有许多重要的特点与功能, 如催化、生化和磁电性质, 可用于设计或组装功能分子材料、研究活性中心环境及催化作用机理等.

随着计算机科学技术的迅速发展, 对 Mo 的原子簇配合物严格的量子化学计算研究迅速增加, 如对四羧基桥联 Mo 双核物^[5]、Mo 双核配合物 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ 及 $\text{C}_2\text{Mo}(\text{O}_2\text{CH})_4$ ^[6], 以及双核簇合物 $\text{M}_2\text{S}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dtp})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[7] 的从头计算研究等. 本文报道对 Mo 与 2-巯基苯酚离子 mp^{2-} ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{S}^{2-}$) 和 2-巯基苯胺离子 abt^{2-} ($\text{NHC}_6\text{H}_4\text{S}^{2-}$) 形成的双齿配合物结构单元 $\text{Mo}(\text{mp})_3^{n-}$ 和 $\text{Mo}(\text{abt})_3^{n-}$ ($n = 0, 1$) 进行从头计算研究的结果. 探讨这些配合物结构单元的稳定性、电子结构特征及其与性质的关系, 以期为这些配合物的合成、分子组装及其在酶与催化剂中的活性分析提供理论参考.

1 计算与研究方法

运用 G94W 量子化学程序包^[8], 在 HF/LanL2DL 基组^[9]的水平上进行从头计算. 其中, LanL2DL 基组是有效核芯势(ECP)和价层双 ζ 基组, 开壳层组态计算用 ROHF 法. 对

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29671035)

收稿日期: 1998-04-20 作者简介: 郑康成, 男, 1946 年生, 副教授.

配合物采用晶体结构参数进行单点计算，同时为了进行电荷转移规律的研究，对配体 mp^{2-} 和 abt^{2-} 进行全几何优化计算。主要的键长键角如表 1 所示^[3,4]。另外，为了简化计算，苯环上的键长键角采用标准几何数据^[10]，且中心原子与 3 个配体平面之间的二面角看作相互垂直。在 $Mo(mp)_3^{n-}$ 计算中涉及原子数为 37 个，原子基函为 259 个，初始高期函数为 655 个；在 $Mo(abt)_3^{n-}$ 计算中涉及原子数为 40 个，原子基函为 265 个，初始高期函数为 667 个。全部计算在 Pentium 微机上进行。

表 1 Mo 配合物计算所用的键长和键角

Tab. 1 Bond lengths and bond angles used in the calculations of Mo complexes

配合物	键长/nm					键角/(°)		
	Mo—S	Mo—O	Mo—N	S—C	O(N)—C	O(N)—Mo—S	Mo—S—C	Mo—O(N)—C
$Mo(mp)_3^{n-}$	0.236 5	0.198 2	—	0.175 3	0.135 0	79.8	100.1	126.1
$Mo(abt)_3^{n-}$	0.241 8	—	0.199 7	0.172 4	0.136 6	77.8	99.7	126.0

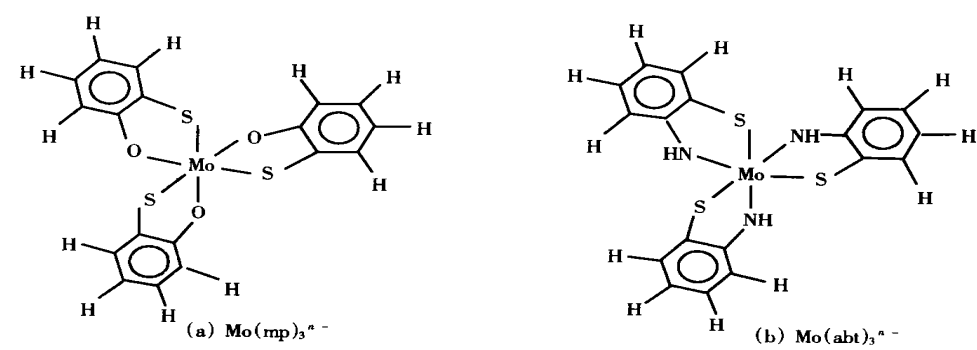


图 1 配合物 MoL_3^{n-} 的计算模型($n=0, 1$)

Fig 1 The calculation models of complexes MoL_3^{n-} ($n=0, 1$)

2 结果与讨论

2.1 结构单元的稳定性比较

钼结构单元的整体稳定性与前沿分子轨道能量有密切关系。占据的前沿分子轨道能量都为负值时则结构单元的状态才能稳定，而且其光电子能谱才有物理意义。对于相类似的结构单元，占据的分子轨道总能量越低，则结构单元越稳定。另一方面，从氧化还原或电荷转移的角度上分析，钼结构单元电荷转移的易难主要与前线轨道（HOMO 与 LUMO）能量有关，HOMO 能级低则难氧化或难供给电子，LUMO 能级低则易还原或易接受电子，计算得到钼结构单元的一些前沿分子轨道能量如表 2 所示。

由表 2 可见：① 在 $Mo(mp)_3^{n-}$ 和 $Mo(abt)_3^{n-}$ 结构单元中，无论 Mo 是 +5 价还是 +6 价（即 $n=1$ 或 0），全部占据的分子轨道能量都是负值，说明这些结构单元在能量上是稳定的，它们都有可能以结构单元的形式存在。② 无论 Mo 是 +5 价还是 +6 价（即 $n=1$ 或 0）， $Mo(mp)_3^{n-}$ 的前沿占据分子轨道能量都比 $Mo(abt)_3^{n-}$ 相应的低，说明 Mo 价态相同时，结构单元 $Mo(mp)_3^{n-}$ 比 $Mo(abt)_3^{n-}$ ($n=1$ 或 0) 稳定。③ 同一配体的 Mo 结构单元中，Mo 价态高者比价态低者相应的占据分子轨道能量低，以至占据的轨道总能量低，其结构单元比

较稳定. ④ Mo(V)的结构单元 $\text{Mo}(\text{mp})_3^-$ 和 $\text{Mo}(\text{abt})_3^-$ 的前线轨道能量有较大的差别. $\text{Mo}(\text{mp})_3^-$ 的 HOMO 能量比 $\text{Mo}(\text{abt})_3^-$ 的低, 说明前者比后者难氧化(或难供电子). 但从还原方面来看, 前者无论是 HOMO(单电子占据)还是(LUMO)能量都比后者低且都为负值, 说明前者比后者容易还原或接受电子.

表 2 钼配合物结构单元的一些前沿分子能量

Tab 2 Some frontier molecular orbital energies of the structural units of Mo complexes								eV
$\text{Mo}(\text{mp})_3^-$	29a	55e	56e	57e	58e	30a	31a(HOMO)	59e(LUMO)
ϵ_i	-3.926	-3.855	-3.855	-3.328	-3.328	-2.874	-0.773	-1.807
$\text{Mo}(\text{abt})_3^-$	29a	55e	56e	57e	58e	30a	31a(HOMO)	59e(LUMO)
ϵ_i	-3.690	-3.595	-3.595	-2.918	-2.918	-2.315	-0.425	2.318
$\text{Mo}(\text{mp})_3$	28a	55e	56e	29a	57e	58e	30a(HOMO)	31a(LUMO)
ϵ_i	-7.120	-5.948	-5.948	-5.934	-5.576	-5.576	-5.039	-1.127
$\text{Mo}(\text{abt})_3$	28a	55e	56e	29a	57e	58e	30a(HOMO)	31a(LUMO)
ϵ_i	-6.397	-5.769	-5.769	-5.734	-5.148	-5.148	-4.449	-0.503

实验表明^{3,4}, $\text{Mo}(\text{mp})_3^{n-}$ 和 $\text{Mo}(\text{abt})_3^{n-}$ ($n=0, 1$) 4 种结构单元在总体上都是稳定的, 已相继合成出来, 且六价的结构单元更加稳定, 因此, 常以 $\text{Mo}(\text{mp})_3$ 和 $\text{Mo}(\text{abt})_3$ 的形式存在. 但从结构单元组装或氧化还原活性的角度来看, $\text{Mo}(\text{V})$ 的结构单元比较活泼, 易于组装. 特是 $\text{Mo}(\text{mp})_3^{n-}$, 在组装或氧化还原上具有独特的性质, 既可以通过供给电子的形式(Mo 本身趋于+6 价)进行组装, 又可以通过接受电子的形式(Mo 趋于+4)进行组装而形成更加复杂的结构单元或组装体, 如含 MoFe 双核(D)或三核(T)的组装体. 这些组装体或簇合物是通过 O 桥或 S 桥而形成的, 而且形成多核组装体或簇合物后, Mo 的价态或氧化数则降低到+4^[2].

2.2 原子净电荷布居规律

配合物中由 Mulliken 布居分析得到的原子净电荷布居如表 4 所示.

表 3 配合物中一些主要原子的净电荷布居

Tab 3 The net charge populations of some main atoms in the complexes								e
配合物	Mo	S	O(N)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ C ₆
mp^{2-}		-0.583 0	-0.665 3	-0.417 1	-0.221 2	-0.355 1	-0.194 7	-0.459 8 0.324 8
abt^{2-}		-0.580 1	-0.623 9	-0.362 0	-0.235 3	-0.381 0	-0.192 9	-0.481 8 0.209 5
$\text{Mo}(\text{mp})_3^-$	0.339 1	0.248 0	-0.788 1	-0.327 0	-0.237 5	-0.248 6	-0.198 6	-0.354 1 0.642 2
$\text{Mo}(\text{abt})_3^-$	0.514 7	0.221 9	-1.016 9	-0.369 9	-0.231 4	-0.261 9	-0.214 3	-0.390 2 0.655 4
$\text{Mo}(\text{mp})_3$	0.245 1	0.383 9	-0.747 0	-0.325 4	-0.216 6	-0.230 3	-0.176 2	-0.338 6 0.655 4
$\text{Mo}(\text{abt})_3$	0.369 4	0.329 3	-0.958 9	-0.346 7	-0.224 1	-0.231 2	-0.202 7	-0.367 9 0.648 7

表 3 显示了这些配合物原子净电荷布居的一些规律: ① 形成配合物时电子云主要是从配体中的 S 及苯环中的 C 转移到中心离子上, 特别是 S 原子在电子转移方面起着十分重要作用, S 原子在未形成配合物之前在 2 种配体中的净电荷大体相同 (~ -0.58), 而形成配合物后原子的净电荷变为正 ($0.2 \sim 0.4$), 供给了较多的负电荷. 配体中 O 原子形成配

合物时不但没有提供负电荷，反而增加了一定程度的负电荷．② 在苯环上的 C 原子的电荷布居具有明显的极性交替现象，特别是形成配合物后，沿 O (N)-C₆-C₅-C₄-C₃-C₂-C₁-S 途径原子净电荷大小交替地变化，导致了 S 原子向中心离子 Mo 提供更多的负电荷．

2.3 成键特征及活性部位探讨

用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该类原子轨道在 HOMO 中的贡献或原子轨道布居，并经归一化后得到的结果如表 4 所示．

表 4 在 Mo 单元的最高占据轨道(HOMO)中各类原子轨道的布居¹⁾

Tah 4 The populations of various atomic orbitals in the highest occupied molecular orbitals(HOMO)

原子 原子轨道	Mo			S		O(N)		C		H1 ²⁾	H2 ³⁾
	s	p	d	s	p	s	p	s	p	s	s
Mo(mp) ₃ ⁻	0.3	1.9	82.6	0.5	3.8	<0.1	6.8	1.2	3.0	—	<0.1
Mo(abt) ₃ ⁻	0.6	0.3	81.9	0.5	2.2	0.5	6.8	2.4	3.8	1.1	<0.1
Mo(mp) ₃	0.1	3.8	1.3	1.4	24.3	0.3	16.5	2.3	50.0	—	<0.1
Mo(abt) ₃	0.7	2.5	1.2	0.9	32.5	1.1	20.2	1.8	38.7	0.3	<0.1

1) 布居×100; 2) 与 N 原子相连; 3) 与 C 原子相连

表 4 显示了这些配合物 HOMO 的一些有趣的电子结构特征．在 Mo(V) 配合物的 HOMO 中，Mo 的 d 轨道占了大部分 (> 80%)，其余就是双齿 (O, S 或 N) 的 p 轨道的贡献．很明显，这一分子轨道是以 Mo 的 d_z² 轨道 (沿 C₃ 对称轴的方向) 为主的与配体双齿 (O, S 或 N) p 轨道形成的非键或弱的 π 成键轨道 (与苯环平面平行)^[3]，其轨道能量的绝对值较小 (0.4 ~ 0.8 eV)．而在 Mo(VD) 配合物的 HOMO 中，主要是少许 Mo 的 π 轨道 (d_{xy} 和 d_{x²-y²} 轨道，按对称性匹配原则，在与苯环平面垂直的方向上) 参与的与双齿原子的 π (p) 轨道及 C 的 π (p) 轨道形成的遍及分子整体的大 π 键体系^[3]，因此它是一个强的成键轨道，其轨道能的绝对值较大 (4.0 ~ 5.0 eV)，Mo 的 π (d) 轨道较多参与而形成的分子轨道处于低能区．虽然作为一个简单结构单元来说，Mo (VD) 的双齿配合物单元特别稳定，甚至可以作为分子分离出来，但从结构单元组装上考虑，Mo (V) 结构单元则比较活泼，其价电子容易发生转移作用，而且这种电荷转移作用，无论是供给电子还是接受电子都主要发生在它的 HOMO 上 (因单电子占据)，而该分子轨道是以 Mo 的 d_z² 轨道 (C₃ 轴向上) 为主要特征的，表明 Mo 结构单元的活性部位最大可能是在 C₃ 对称轴的方向上．另外，配位原子 (S, O, N) 附近也是价电子云较为密集之处．这种电子结构特征也许对 Mo 结构单元的组装及其在酶或催化剂中的催化行为起着重要的作用．

参考文献:

[1] HU Y H, KANG B S, CHEN X T, et al. Structure comparison to the molybdenum site of nitrogenase. Syn and cryst struct of binuclear oxomolybdenum (V) complex (Et₄N)[Mo₂O₂mp₃ (m-OMe)] with both o-mercaptophenolate and alkoxide ligands[J]. Chin J Chem, 1993, 11: 137 ~ 143.

[2] 庄伯涛, 黄梁仁, 兰安建, 等. 含固氮酶钼钨微环境结构单元 O₃MoS₃ 的 Mo—S—Mo—Fe—S 化合物的研究 [J]. 结构化学, 1995, 14(3): 161 ~ 169.

[3] YAMANOUCI K, ENEMARK J H. Structure of tris[2-aminobenzenethiolato (2-)-N, S] molybdenum (VI), Mo (NHC₆H₄S)₃ [J]. Inorg Chem, 1978, 17(10): 2911 ~ 2917.

[4] HU Y H, WENG L H, KANG B S. Synthesis and structure of (Me₄N)[Mo(OC₆H₄S-o)₃] [J]. 结构化学, 1991, 10

(1): 84~87.

- [5] 林梦海, 张乾二. 第二过渡金属双核物的从头计算研究[J]. 化学学报, 1990, 48: 742~747.
- [6] 龚良发, 张明瑜. 过渡金属双核化合物 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ 、 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ 及 $\text{CrMo}(\text{O}_2\text{CH})_4$ 的从头计算研究[J]. 高等学校化学学报, 1993, 14: 831~835.
- [7] 陈瑞芝, 李隽, 刘万春, 等. 双核簇合物 $\text{M}_2\text{S}(\mu\text{-S})_2(\text{dtp})_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) 的电子结构及元件组装活性的 *ab initio* 研究[J]. 化学学报, 1995, 53: 695~701.
- [8] FRISCH M J, FRISCH A E, FORESMAN J B. Gaussian 94 user's reference[M]. USA: Gaussian Inc, 1996.
- [9] HAY P J, WADT W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outemost core orbitals[J]. J Chem Phys, 1985, 82: 299~310.
- [10] 廖沐真, 吴国是, 刘宏霖. 量子化学从头计算方法[M]. 北京: 清华大学出版社, 1984. 176~177.

1, 2-Bidentate Mo Complexes as Building Blocks with *ab initio* Calculation

ZHENG Kang-cheng^{*}, SHEN Yong, XU Zhi-tao, LIU Han-qin

Abstract: 1, 2-Bidentate Mo complexes — $\text{Mo}(\text{mp})_3^{n-}$ ($n=0$, $\text{mp}=\text{OC}_6\text{H}_4\text{S}^{2-}$) and $\text{Mo}(\text{abt})_3^{n-}$ ($\text{abt}=\text{NHC}_6\text{H}_4\text{S}^{2-}$) as building blocks were carried out with *ab initio* calculation. The stabilities of the building blocks, the electronic structural characteristics and their relations with the properties of complexes were investigated. The results show that all the 4 structure units of Mo complexes are energetically stable and they may exist as building blocks, although their stabilities are different each other. The Mo(VD) units are more stable than Mo(V) units, and Mo(V) units are more active and easier for assembly as building blocks. In particular, $\text{Mo}(\text{mp})_3^-$ possesses excellent assembly properties, and oxidation-reduction activities. The activity site of the complex units may most probably be in the direction of C_3 symmetry axis. The calculation results agree with experimental regularities.

Keywords: molybdenum complex; 2-thiolato-aminobenzene; *o*-mercaptophenol; *ab initio* calculation

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China