

⑨ 48-52

 S_2N_2 环桥连配合物的 MO 研究李长云 班福强[✓] 邬冰 戴柏青*

(哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

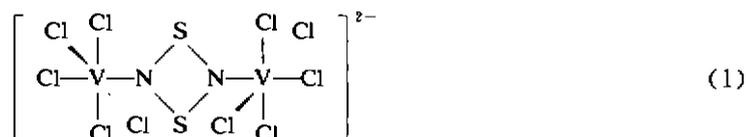
0641.4

本文根据 MAD-SCC-EHMO 法的计算结果, 对典型硫氮环 S_2N_2 与过渡金属单啮和双啮桥连的配合物的电子结构和成键情况做了研究。用衡量相对稳定性的三个指标: 稳定性能, HOMO-LUMO 能隙和重迭布居比较了 1:2, 1:1 和 2:1 型配合物的稳定性, 并用碎片分子轨道法分析了 S_2N_2 环的分子轨道与过渡金属 d 轨道间的相互作用。

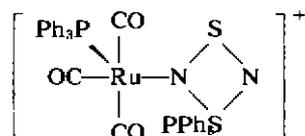
硫氮环,

关键词: S_2N_2 配合物 稳定性 碎片分子轨道

硫氮环是一类重要的无机环。由于它具有与芳香烃既相似又不同的电子结构, 因而在实验上和理论上都引起了研究的兴趣^[1]。“富电子(electron-rich)”, 低对称性, 没有环外取代基但有孤对电子, 这些特点使硫氮环能与过渡金属形成多类配合物, 如 σ 配合物, π 配合物(夹心化合物)以及螯合物等。 S_2N_2 是硫氮环的重要一员。 S_2N_2 的孤对电子可以作为电子给体与过渡金属 d 轨道形成 σ 键。已经合成得不少这种 σ 配合物。按照 S_2N_2 环与金属原子个数之比, 可将这种配合物分为三类, 即 1:2 型, 1:1 型和 2:1 型。在 1:2 型 σ 配合物中一个 S_2N_2 环作为双啮桥配体与两个金属原子相连。例如 $(Ph_4As_2)[(\mu-S_2N_2)(VCl_5)_2]$ 这个配合物^[2]中的



$(MCl_5) = N_2S_2$ (其中 $M = Nb$ 或 Ta)^[3], $[Cu(CH_3CN)Cl_2]_2S_2N_2$ ^[4], $(ONCl_4Mo)_2 = N_2S_2$ 和 $(ClSNCl_4M) = N_2S_2$ (其中 $M = Mo$ 或 W) 也已有报道^[5,6]。典型的 1:1 型 σ 配合物也已有一例^[7]:



另些 1:1 型 σ 配合物是以 S_2N_2 桥聚形式存在的, 如在 $-(TiCl_4-S_2N_2)_n-$ 中^[7]。迄今为止, 尚未见有制得 S_2N_2 环的 2:1 型 σ 配合物。

目前尽管已有一些 S_2N_2 环过渡金属 σ 配合物的合成和结构表征的实验工作报告, 但理论研究工作还很少。本文在半经验量子化学计算基础上讨论 S_2N_2 环的单啮和双啮桥连的 σ

* 收稿日期: 1995-12-25, 收修改稿日期: 1996-07-10。

* 通讯联系人。

* 第一作者: 李长云, 女, 53 岁, 副教授。研究方向: 配位化学。

配合物的电子结构和相对稳定性,并用定性分子轨道理论碎片分子轨道法分析 S₂N₂ 分子轨道与过渡金属 *d* 轨道的相互作用和成键情况。

1 计算方法

半经验量子化学计算采用改进的推广 Hückel 分子轨道法;MAD-SCC-EHMO 方法^[9]。

过渡金属的对角元 H_{ii} 由电荷迭代计算求得(自洽收敛限为 $\Delta q < 10^{-3}$)。非对角元 H_{ij} 使用了含权重的表达式。金属原子 *d* 轨道是收缩的,其轨道参数取自文献值。

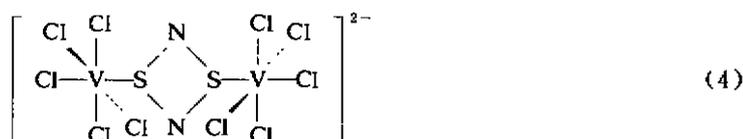
对实验上已知的配合物,几何构型采用实验测定的晶体结构数据。实验几何未知的配合物取构型相同的已知配合物的数据或标准键长、键角数据。对于分子碎片,则认为分子划分为碎片时几何形数据不变。

计算是在 MICRO VAX I 机上完成的。

2 结果与讨论

2.1 配位原子

虽然在 S₂N₂ 环中氮原子和硫原子都可提供孤对电子作为 σ 电子给予体,但在所有以上列举的 S₂N₂ 环过渡金属 σ 配合物中,晶体结构测定表明,配位原子总是氮而不是硫。从环上的电荷分布看,这是显然的,因为电荷密度计算得 S₂N₂ 环上氮原子和硫原子上的净电荷分别是 -0.94 和 +0.94,即负电荷在氮上,氮作为电子给体优于硫原子。同样的结论也可从 σ 配合物本身的电荷分布看出。为了与实验上已知的配合物(1)相比较,假设 S₂N₂ 环通过硫原子与钒形成配合物(4):



算得这两个配合物中钒,氮和硫原子上的电荷分别为表 1 所列。

表 1 配合物(1)和(4)的电荷分布

Table 1 Charge Distribution in Complexes (1) and (4)

atom complex	N	S	V
(1)	-0.59	+0.80	+0.69
(4)	-1.14	+1.52	+0.54

显然,在(4)中正电荷在键连的 S 与 V 原子间集中是不利于键合的。相反,在(1)中带正电荷的 S 与 V 是被负电荷的 N 隔开的,而正电荷的分散将有利于(1)的稳定。这个结果不仅对于钒,而且对其他过渡金属都是如此。

2.2 稳定性比较

可以用三个指标来衡量 2:1 型,1:1 型和 1:2 型 σ 配合物的相对稳定性。这三个指标分别是“HOMO-LUMO 能隙”、“稳定化能”和“重迭布居”。

“HOMO-LUMO 能隙”与稳定性的关系是熟知的^[9]；大的能隙与稳定的结构相联系。

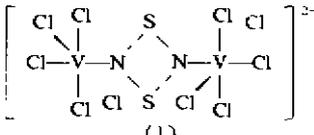
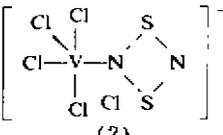
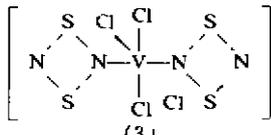
“稳定化能”定义为分子碎片的能量与配合物分子能量之差。显然，大的稳定化能来源于分子碎片间的强的成键作用，并对应于稳定的结构。

用相互作用原子间的“重迭布居”可衡量成键程度和稳定性大小。

表 2 列出了 S_2N_2 环与 V 形成 1:2, 1:1 和 2:1 型 σ 配合物的这三个指标。虽然这种半经验计算在定量上是差的，但用它对同一相关系列中的分子进行定性的相对比较时，其结果仍不失为可信的，尤其是在有实验依据支持下作为一种理论方法它迄今仍是可取的。

表 2 三种类型 σ 配合物的相对稳定性

Table 2 Relative Stabilities of Three Type σ Complexes

type 1:2	type 1:1	type 2:1
		
(1)	(2)	(3)
stabilization energy/eV		
3.679	1.772	1.478
HOMO-LUMO gap/eV		
0.45	0.20	singly occupation on a pair of generate orbitals
overlap population between V and N		
0.40	0.35	0.31

由表 2 可以看出，三项指标都表明，1:2 型最稳定，1:1 型次之，而 2:1 型相对最不稳定。这个结论与实验事实是一致的，即 1:2 型 σ 配合物已合成较多，1:1 型 σ 配合物很少，而 2:1 型的至今尚未制得。

应当指出，在 S_2N_2 环与过渡金属形成 σ 配合物的键合中， S_2N_2 环的 π 轨道与金属的 d 轨道间的 π 相互作用也是有贡献的。例如对于 (1)，计算表明，V 与 N 间的重迭 (0.40) 中， π 轨道重迭布居达 0.13。

2.3 碎片分子轨道分析

根据碎片分子轨道 (Fragment Molecular Orbital) 法，分子轨道可以看作是构成分子的分子碎片的轨道相互作用形成的。因此，如果把 2:1 型配合物 (3) 看作是由 S_2N_2 与分子碎片 $(S_2N_2)VCl_4$ 组成的，则 1:1 型配合物 (2) 就是由 S_2N_2 与分子碎片 $ClVCl_4$ 所组成，而 1:2 型配合物 (1) 可看作是由 S_2N_2 与两个 $ClVCl_4$ 碎片或者是由 S_2N_2 与分子碎片 (2) 组成的。

分子碎片 $ClVCl_4$ 中的 Cl^- ，在 $(S_2N_2)VCl_4$ 中已被 S_2N_2 环所代替，其不同在于 S_2N_2 的 a_1 轨道 (-13.18 eV) 比 Cl^- 中的 a_1 轨道 (-15.00

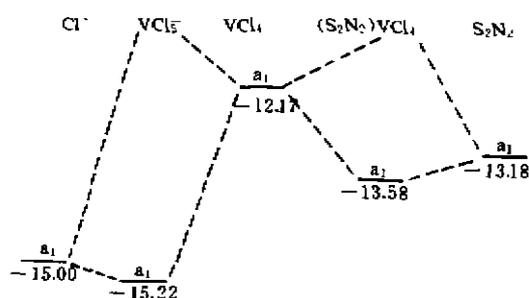


图 1 VCl_5^- 和 $(S_2N_2)VCl_4$ 的 a_1 能级 (eV)
Fig. 1 Energy levels a_1 in VCl_5^- and $(S_2N_2)VCl_4$

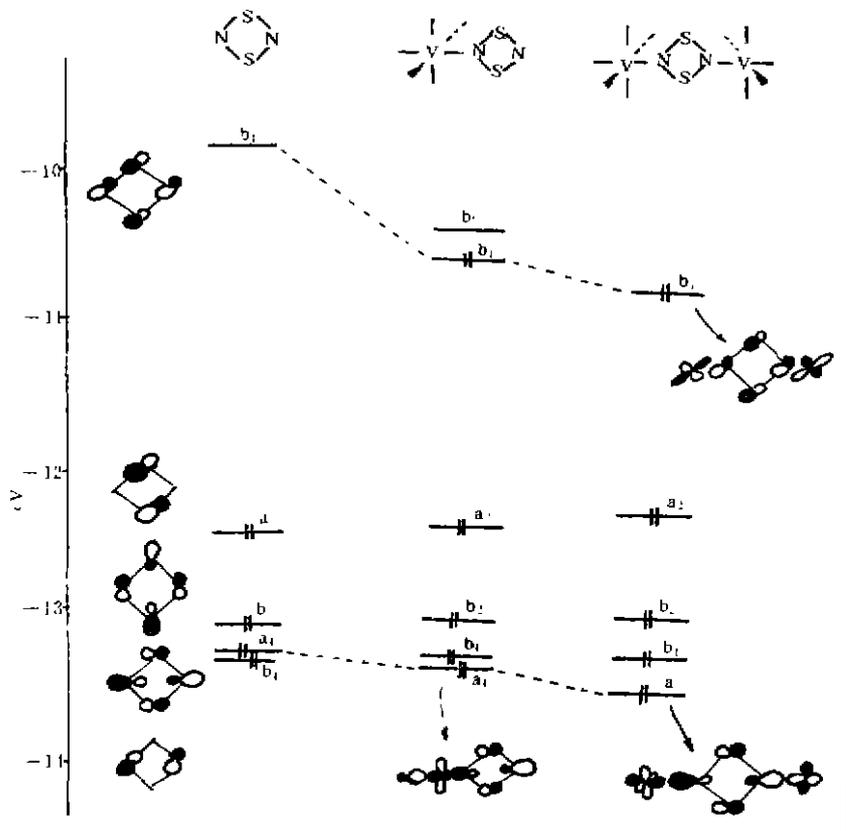


图 2 1:2 型和 1:1 型 σ 配合物中轨道相互作用

Fig. 2 Orbital interactions in σ complexes of type 1:2 and 1:1

eV) 能量高得多, 与 VCl_4 碎片的 a_1 相互作用的结果是 $(VCl_4)^-$ 的 $1a_1$ 轨道能比 $(S_2N_2)VCl_4$ 中的低得多。能级图如图 1 所示。

图 2 和图 3 分别是 1:2 型配合物(1)、1:1 型配合物(2)和 2:1 型配合物(3)的碎片分子轨道相互作用图。(2)和(3)都属 C_{2v} 群, 在 C_{2v} 对称性下, a_1 轨道相互作用导致 σ 键合, b_1 轨道间作用则形成 π 键。图 2 表明, 当分子碎片 VCl_4^- 与 S_2N_2 作用形成(2)时, S_2N_2 环的 a_1 轨道以成键方式混入了 VCl_4 的若干 a_1 成分, 能级下降(由 -13.18 eV 降至 -13.34 eV)。而对于(3), 如图 3 所示, a_1 能级几乎不变。其另一个 σ 型轨道 $2a_1$ 则是一非键轨道, 它不含金属原子轨道, 仅仅是由 S_2N_2 的轨道所构成的。同时, (3)中的 HOMO(b_2)能级上升, 因为 S_2N_2 的 b_2 是以反键重迭方式混入 $(S_2N_2)VCl_4$ 的 b_2 轨道之中的, 结果使其 HOMO-LUMO 能隙变

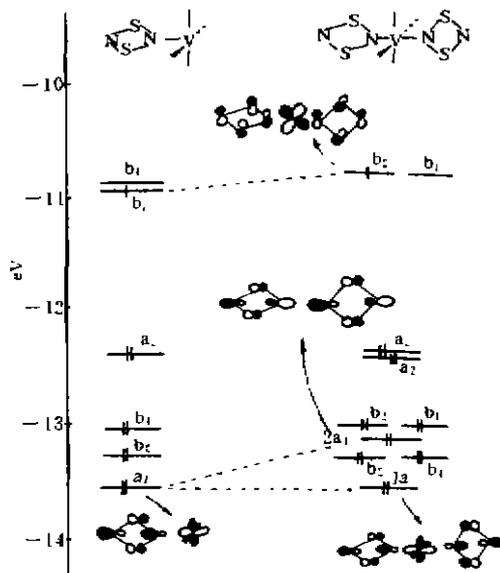


图 3 2:1 型 σ 配合物中的轨道相互作用

Fig. 3 Orbital interactions in σ complex of type 2:1

窄。 b_2 轨道间的这种相互作用尽管也存在于(2)中,但由于这里 b_2 是未占轨道,所以对总能量和 HOMO-LUMO 能隙均无影响。

当(2)作为一个分子碎片进一步与另一个 S_2N_2 环作用形成(1)时,如图(2)所示,V 与 N 间的键合效应因 a_1 轨道能级的继续下降(由 -13.34 eV 降至 -13.56 eV)而再次加强。同时,由于(2)中 V 的 b_1 轨道(d_{xy})与 S_2N_2 碎片的 b_1 轨道以成键方式相互作用,使(1)的高占轨道 b_1 能级下降,又导致了 V 与 N 之间的 π 成键。

参 考 文 献

- [1] Chiers, T. *Chem. Ber.*, **1885**, **85**, 1.
- [2] Hanick, J.; Krestal, M. et al *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, **522**, 92.
- [3] Hanick, J.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch., B.* **1984**, **39(B)**, 1467.
- [4] Thewalt Von U.; Müller, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, **462**, 214.
- [5] Frankena, A. et al *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, **554**, 101.
- [6] Kynast, U.; Kleigelhofer, P. et al *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, **515**, 61.
- [7] Roesky, H. W. et al *Inorg Chem.*, **1984**, **23**, 75.
- [8] Ammeter, J. H.; Hoffmann, R. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**, 3686.
- [9] Hoffmann, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 240.

MO STUDIES OF S_2N_2 RING BRIDGED COMPLEXES

Li Changyun Ban Fuqiang Wu Bing Dai Baiqing
(Chemistry Department, Harbin Normal University, Harbin 150080)

The electronic structures and bondings of minadenate and bidenate bridged complexes of typical sulfur-nitrogen ring S_2N_2 are studied based on the MAD-SCC-EHMO calculated results. Stability energy, HOMO-LUMO gap and overlap population are used for comparing the relative stabilities of 1 : 2, 1 : 1 and 2 : 1 type sigma complexes. Fragment molecular orbital approach is also used to discuss the interactions between molecular orbitals of S_2N_2 rings and d orbitals of transition metals.

Keywords: S_2N_2 complex stability fragment molecular orbital