

(18) 95-100

Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物的拓扑学研究

金琼花* 刘建明[✓] 忻新泉* 陶荣达

(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

(北京大学数学系, 北京 100871)

0641.4

本文给出了一种由 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物分子式导出可能结构的拓扑方法。作为例子, 文中利用该方法导出了四核单 Mo(W) 簇合物的各种可能结构, 并预测了簇合物 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{Cu}_4(\text{PPh})_4]$ 的各种可能结构。本文介绍的拓扑方法, 为 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物的结构提供了一个组织框架, 也为预测簇合物的新结构提供了一个合理的基础和途径。

关键词: 簇合物结构 连接矩阵 拓扑方法

拓扑学

人们很早就认识到拓扑学在化学中的作用^[1]。唐敖庆教授也采用拓扑方法研究了硼烷化合物的结构规则^[2]。

分子结构可以很方便地用一种点连接矩阵表示。对过渡金属簇合物, 金属之间、配体之间都不考虑有键相连, 因此可以把点连接矩阵进行简化。 m 个金属和 l 个配体构成的簇合物对应一个 $l \times m$ 的连接矩阵, 当某一金属与某一配体相连时, 相应位置为 1, 其他位置记 0。

为了确定一个给定分子式的簇合物的可能结构, 只要找出满足一定条件的连接矩阵。Holm^[3] 利用拓扑矩阵方法研究了 Fe-S 簇合物的结构。本文提出用拓扑方法研究 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物的结构。

1 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物的结构特点及其在拓扑上的表示

由于钼和铜在生物体内的拮抗作用, Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物化学被广泛地研究。我们实验室利用低热固相合成方法, 合成了许多新的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物^[4]。已合成的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物有近二百个, 核数从双核到二十核, 几何结构也多种多样。例如已知的单钼四核簇合物结构如图 1 所示, 二钼六核簇合物的结构如图 2 所示。

这类 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物[其中 Mo 为 Mo(VI)]通过 $\mu_a\text{-S}$ ($a=2, 3, 4$) 桥联, 在结构上有如下特点:

1) 每个金属原子均为四配位的, 与每个金属原子相连的配位原子最多为 4, 最少为 2 (虽

* 收稿日期: 1996-09-02。 收修改稿日期: 1996-12-16。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

* * 现在首都师范大学化学系。

第一作者: 金琼花, 女, 28 岁, 博士研究生。研究方向: 簇合物的合成和拓扑学研究。

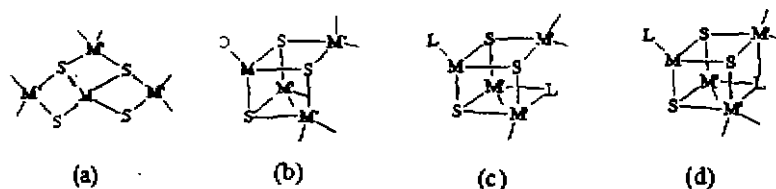


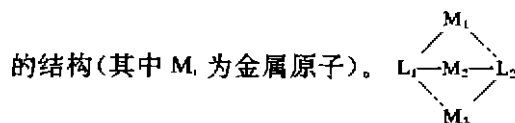
图1 已知单M四核簇合物结构

Fig. 1 Known structures of tetranuclear mono-M clusters

然在某些 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物中, Cu 为三配位的, 但是此时可增加一个空的外界配体, 把 Cu 看成四配位的, 对结构也无影响)。

2) 在 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物中, M 与 M 之间以及 M 与 M' 之间均为共边成桥, 而且每个 M' 必与某个 M 共边相连。

3) 两个桥联配体共享的金属原子数不能超过 2, 即不允许有如图



的结构(其中 M_i 为金属原子)。

我们还注意到, 簇合物中桥联原子仅限于 S, X (X=Cl, Br, I) (下面用 L 表示桥联原子), 而且结构的对称性越高, 稳定性越好^[5]。

Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物的分子式可以写成 $M_n M'_n L_n Q_n$ (其中 Q 为外界配体)。由于 Q 配体对结构没有影响, 在连接矩阵中可以去掉 Q 原子所对应的行, 所得矩阵称为简化连接矩阵。如图 1 中的结构 a) 对应的连接矩阵 C 和简化连接矩阵如下:

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

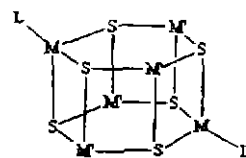
在连接矩阵中, 金属原子按 M 在前、M' 在后的顺序排序, 而配体 L 按桥联原子数从大到小排序。

下面要把上述结构特点用矩阵表示, 为此引入判别矩阵 $P^1 = S^T S$, $P^2 = S S^T$ 其中 S^T 表示 S 的转置矩阵。 P^1, P^2 的矩阵元可由下式给出:

$$P^1_{ij} = \sum_{k=1}^q C_{ik} C_{jk}, \quad i, j = 1, \dots, m+n, \quad P^2_{ij} = \sum_{k=1}^{m+n} C_{ik} C_{jk}, \quad i, j = 1, \dots, q.$$

矩阵 P^1 的矩阵元 p^1_{ij} 表示金属 M_i 和 M_j 共享的桥联配体之和。 P^2 的矩阵元 p^2_{ij} 表示桥联配体 L_i 与 L_j 共享金属的个数。

现在可以把特点 1)、2)、3) 用下面几个表达式来表示 (其中 s_{ij} 为矩阵 S 的矩阵元):

图2 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6(\text{PPh}_3)_4]$ 的结构Fig. 2 Structure of the cluster $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6(\text{PPh}_3)_4]$

$$2 \leq \sum_{j=1}^i s_{ij} \leq 4, i=1, \dots, m+n. \quad (S1)$$

$$p_{ij}^1 \leq 2, \text{ 且当 } i, j \leq m \text{ 时, } p_{ij}^1 = 0, 2. \text{ 对任给 } j > m, \text{ 存在 } i < m, \text{ 使得 } p_{ij}^1 = 2. \quad (S2)$$

$$p_{ij}^2 \leq 2. \quad (S3)$$

$$\sum_{j=1}^{m+n} s_{ij} = a \text{ (若 Li 为 } \mu_n \text{ 配体)} \quad (S4)$$

2 拓扑方法

约化矩阵: 由于原子的不同编号可导致不同的连接矩阵, 为此我们把简化连接矩阵中对应于 L_{μ_a} ($a=2-4$) 的行分别相加, 这样得到的矩阵与 L 原子的编号无关。再利用 Randic 的方法^[5]把 m 个 M 和 n 个 M' 原子重新排序, 使得 M 和 M' 对应的列分别满足如下法则: 把每列的数字从上到下排列起来看成一个数, 第 i 列对应的数为 e_i , 则

$$e_1 \geq e_2 \geq \dots \geq e_m, \quad e_{1+m} \geq e_{2+m} \geq \dots \geq e_{n+m}.$$

这样所得矩阵称为约化矩阵, 该矩阵与 M, M' 和 L 的编号无关。例如(1)中矩阵 S 对应的约化

矩阵 R 为: $R = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$, 从 S 矩阵所满足的条件(S1—S4)可知 R 矩阵满足

$$0 \leq R_{i,j} \leq \min(4, n_a), \quad (R1)$$

$$\sum_{j=1}^{m+n} R_{i,j} = a n_a \quad (R2)$$

$$2 \leq \sum_{i=1}^{m+n} R_{i,j} \leq 4 \quad (R3)$$

桥联模式: $M_m M_n' L Q_q$ 的桥联模式是指一个三元数组 $[n_2, n_3, n_4]$, 其中 n_2, n_3, n_4 分别为 μ_2, μ_3, μ_4 桥联的 L 配体的个数。显然, 桥联模式满足方程组

$$\begin{cases} n_2 + n_3 + n_4 = l \\ q + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 = 4(m+n) \end{cases} \quad (2)$$

边界条件: 我们可以把约化矩阵的限制条件 R1-R3 用如下的矩阵 B 表示:

$$B = \begin{pmatrix} \min(4, n_4) & 4 \times n_4 \\ \min(4, n_3) & 3 \times n_3 \\ \min(4, n_2) & 2 \times n_2 \end{pmatrix}.$$

其中第一列表示该行元素的最大值, 第二列表示矩阵 R 中该行的和(当 $n_a=0$ 时, 这一行没有)。再把 $a n_a$ 在 M 原子和 M' 原子之间进行分配, 得到如下的限制条件:

$$B_j = \begin{pmatrix} B_1^m & B_1^{m'} \\ B_2^m & B_2^{m'} \\ B_3^m & B_3^{m'} \end{pmatrix}$$

其中 B_i^m 为与 M 相连的 L_{μ_i} 的个数, 而 $B_i^{m'}$ 为与 M' 原子相连的 L_{μ_i} 的个数。显然, $B_i^m + B_i^{m'} = a n_i$ 。由矩阵 R 的性质(R1-R3)显然有

$$4m \geq \sum_{j=2}^4 B_j^m \geq 2m, \quad 4n \geq \sum_{j=2}^4 B_j^{m'} \geq 2n \quad (B1)$$

$$B_i^m \leq m \cdot \min(4, n_i), \quad B_i^{m'} \leq n \cdot \min(4, n_i) \quad (B2)$$

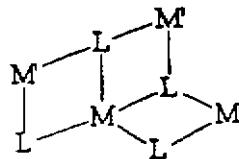
拓扑过程: 若已知簇合物的分子式 $M_m M_n' L Q_q$, 需要得出它的所有可能结构, 首先由方程组

(2)解出它的可能桥联模式,由桥联模式得到边界条件 B ,再把 B 分解为满足条件 $(B1)$ 、 $(B2)$ 的矩阵 B_1 ,再把 B_1^m 、 B_1^n 分别分解为 m 项和 n 项,使得由它构成的矩阵 R 满足 $(R1 \sim R3)$,再把所得矩阵扩展为满足条件 $(S1 \sim S4)$ 的矩阵 S ,即把 R 矩阵中的每一行扩展为一个 $n_s \times (m+n)$ 矩阵 D_s ,从而得到该簇合物的可能结构。

从边界条件 B 导出所有约化矩阵 R 的程序与[1]中类似,只是我们要把 R 分成两块来处理。同样可以把矩阵 R 扩展为 S 。

实例:桥联模式为 $[2, 2, 0]$ 时 $MM'_3L_4Q_6$ 的结构:利用拓扑方法推导如下

$$B = \begin{pmatrix} 2 & 6 \\ 2 & 6 \end{pmatrix} \rightarrow B_1 = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow R = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow S = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow P_1 = \begin{pmatrix} 4 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$P_2 = \begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 & 1 \\ 2 & 3 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & 1 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \text{结构}$$


由 B 还可以推出 $B_2 = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$, $B_3 = \begin{pmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$, 第一列和为3。由 B_2 、 B_3 不能导出满足条件的简化连接矩阵。因此 $MM'_3L_4Q_6$ 相应于桥联模式 $[2, 2, 0]$ 的结构只有一种。

3 应用

我们要把拓扑方法应用于预测结构,这包括两个方面,一是预测给定核数的簇合物有没有其他新结构,为合成提供一个方向;另一方面是已知簇合物的分子式,预测它的可能结构。下面我们分别举例说明。

单钼钨四核簇合物的结构:单 M 四核簇合物 $MM'_3L_4Q_6$ 的结构除了图1中的(a)、(b)、(c)和(d)(对应的桥联模式分别为 $[2, 2, 0]$ 、 $[0, 3, 0]$ 、 $[1, 3, 0]$ 和 $[0, 4, 0]$)外,利用拓扑方法还可得到如图3的一些结构。

结构(e)-(h)或者对称性较差,或者以金属原子为中心的四面体变形较大,尚未见合成。

$[Mo_2O_2S_8Cu_4(PPh_3)_4]$ 的结构:该分子式通过元素分析确定,我们用拓扑方法预测它的结构。因为在 $Mo(W)-Cu(Ag)-S$ 簇合物中, O 和 PPh_3 不是桥联配体,因此桥联配体的个数 $1 \leq 6$ 。因为 Mo 与 Cu 共线相连, l 只能为5或6。下面分两种情况分别讨论。假设每个 O 与一个 Mo 相连,又每个 S 原子均与某个 Mo 相连,因此矩阵 S 满足

$$S_{1j} + S_{2j} = 1; S_{1j} + S_{2j} + \cdots + S_{lj} \leq 3, j = 1, 2. \quad (3)$$

a) $l=5$ 时, $q=7$, 方程组(2)解得两组桥联模式 $X_1 = [0, 3, 2]$ 和 $X_2 = [1, 1, 3]$ 。显然由 X_2 导出的结构中必存在两个配体共享三个金属原子。由 X_1 及限制条件(3)得结构(a)(见图4)。

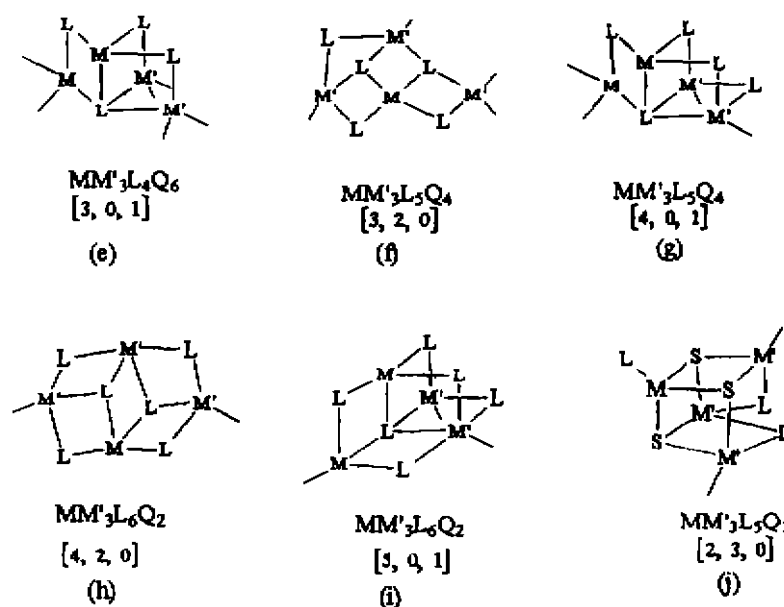


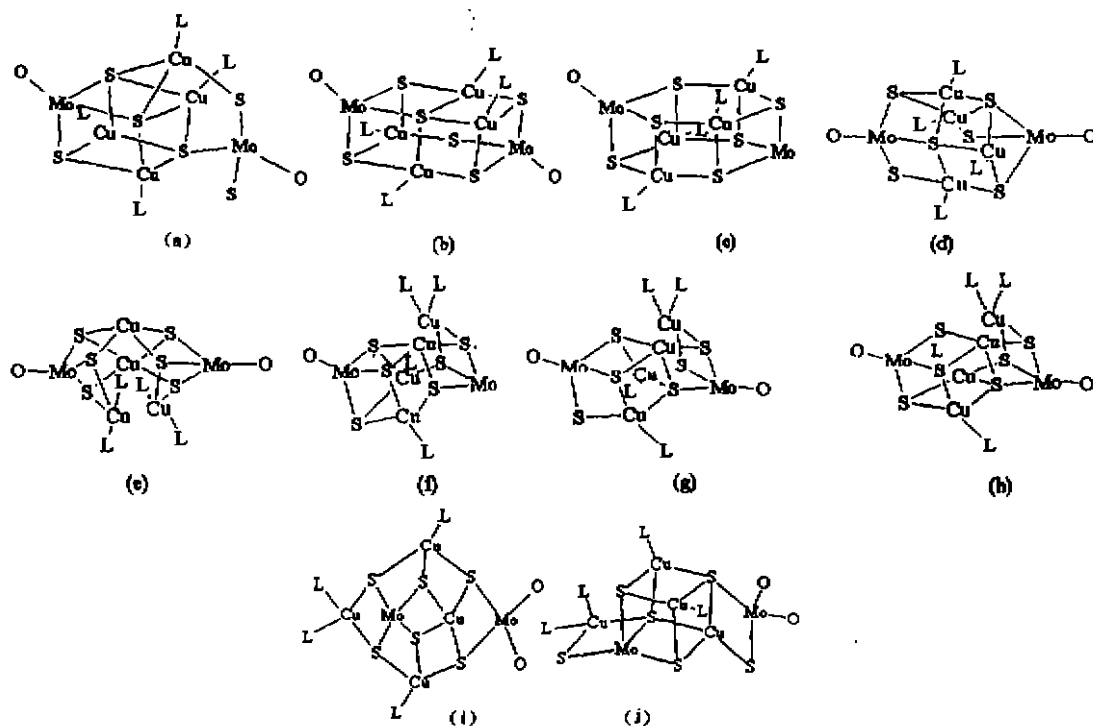
图 3 单 Mo 四核簇合物的其他可能结构

Fig. 3 Other possible structures of tetranuclear mono-M clusters

b) $l=6$ 时, 有四种桥联模式: $X_1=[0, 6, 0]$, $X_2=[1, 4, 1]$, $X_3=[2, 2, 2]$, $X_4=[3, 0, 3]$ 。解 X_4 显然不能导出合理结构, 由 X_1 得到三个约化矩阵: $R_1=(3, 3, 4, 4, 2, 2)$, $R_2=(3, 3, 3, 4, 3, 3, 2)$, $R_3=(3, 3, 3, 3, 3, 3)$ 。由 R_1, R_2 导出结构(e), (f)(见图 4)。由 R_3 得结构(c)。由解 X_2 也可得到三个结构(b), (g), (h)。在结构(e), (f), (g)和(h)中存在 Cu 与四个桥联配体相连, 结构中四面体稍有变形。

另外, 若假设两个 O 连在一个 Mo 上, 还可得到图 4 中的结构(i)和(j)。

从这些结构我们发现图 4 中的结构(c)对称性最好, 结构(b), (d), (a)的对称性稍差。在其他结构 Cu 与四个桥联配体相连, 金属为中心的四面体稍有变形。因此簇合物 $[Mo_2O_2S_6Cu_4(PPh_3)_4]$ 结构为(c)的可能性最大(事实上这也是唯一得到的结构), 得到结构(b), (d), (a)也是可能的。

图4 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6\text{Cu}_4(\text{PPh}_3)_4]$ 的其他可能结构Fig. 4 Other possible structures of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6\text{Cu}_4(\text{PPh}_3)_4]$

致谢: 南京大学化学系江元生院士对本文提出了非常有益的建议, 谨此感谢!

参 考 文 献

- [1] 金晓龙等译, 围论在化学中的应用, 科学出版社, 1984, 第192页.
- [2] 唐敖庆、李前树, 结构化学, 1989, 8, 340.
- [3] You, J. F.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 2166.
- [4] Hou, H. W.; Xin X. Q.; Shi S. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 153, 25.
- [5] 忻新泉、钱可萍, 无机化学, 1985, 1, 144; 南京大学学报, 1984, 2, 233.
- [6] Randic, M. J. *Phys. Chem.*, 1974, 80, 3920.

TOPOLOGICAL RESEARCH OF THE Mo(W)-Cu(Ag)-S Cluster

Jin Qionghua Liu Jianming Xin Xinquan Tao Rongda

(Coordinative Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Department of Mathematics, Peking University, Beijing 100871)

A topological method is outlined for deducing the possible structures from the given molecular formula of Mo(W)-Cu(Ag)-S clusters. As examples, the method is applied to deduce all possible structures of tetranuclear mono-Mo(W) clusters and predict the structure of the cluster $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6(\text{PPh}_3)_4]$. The topological method introduced here provides an organizational framework for structures of Mo(W)-Cu(Ag)-S clusters, and offers an appropriate basis for predicting accessible new structures.

Keywords: structure of cluster connectivity matrix topological method