

自兜反应中质子作用的量子化学模拟

刘春万* 曹怀贞 卢嘉锡

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

本文采用 CNDO/2 法, 应用计算所得的键长与 Mülliken 键级间的关系作为判断量子化学模拟计算中各化学键强度的相对标准, 研究了质子环境对反应物 Roussin 红盐的 S, N, O 等原子和由红盐形成 Roussin 黑盐的自兜反应中可能的中间状态的影响。计算结果表明, 质子攻击可促使一个桥硫原子或一个 NO 基脱离体系从而有利于这一自兜反应的进行。在反应过程中相互靠近的两个红盐阴离子之间的相互作用是影响复合体中各原子间键级变化的重要因素。

前文^[1]曾对福州模型 I 的类似物——Roussin 黑盐簇阴离子及组成黑盐的元件化合物——Roussin 红盐簇阴离子的电子结构进行计算。如前文所述, 在酸性条件下, 黑盐簇合物 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^{-[2]}$ 可以由红盐 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ ^[3] 簇合物直接合成^[4]。从“元件设想”的角度看, 黑盐相当于福州模型 I 的模型物^[4], 红盐则相当于它的“元件化合物”。实验表明^[5], 这一“组装过程”是在弱酸性条件下自发完成的。即所谓“自兜”(spontaneous self-assembly)过程。本文试图通过量子化学方法模拟弱酸性条件, 研究质子对红盐的作用及红盐自兜形成黑盐过程中的几个可能的中间状态下质子的作用。

计 算 方 法

红盐簇阴离子中有 Fe, S, N, O 等四种原子, 其中只有 S, N 和 O 原子可能受到质子的作用。为了研究质子对红盐阴离子中各原子成键能力的影响, 本文先对质子攻击 S, N, O 等原子的方案进行分别计算。

根据 Mülliken 键级公式:

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$
$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{\infty} C_{\mu i} C_{\nu i}$$

键级与原子轨道的重叠积分及分子轨道系数有关, 重叠积分的数值明显地依赖于原子间的距离, 因此可以利用键长与键级之间的关系来研究键的稳定性。在质子攻击下, 红盐中被攻击原子的成键性质应有所改变, 从而使某些键被削弱。根据键长与键级之间的关系, 这种键的削弱相当于增加两个原子间的距离所造成的键级减小。为了寻找理论模拟计算化学键断裂的标准, 本文拟用键长与 Mülliken 键级的关系作为判断某些化学键断裂的依据。

本工作仍采用 CNDO/2-S, D 方案程序计算, 计算工作在 PDP-11/70 机和 UV 68/67T-E-I 机上进行。CNDO 参数同文献[1]。

1985 年 7 月 23 日收到。本文系曹怀贞博士论文的部分工作。

计算结果与分析

理论模拟计算中断键的标准

根据结构数据^[6], 在配合物或原子簇化合物中, Fe—S 键的键长一般在 2.2 Å 左右, 最长的 Fe—SR 键长是 2.305 Å^[6b], 未见超过 2.4 Å 的报道. Fe—N 键的键长通常为 1.6 Å 左右, 最长为 Fe—NH₂ 的键长 1.98 Å^[6c], 未见超过 2.0 Å 的报道. 因此可以认为 Fe—S 和 Fe—N 的最大成键距离分别不超过 2.4 Å 和 2.0 Å. 如图 1, 以红盐中的 Fe—S 键和 Fe—N 键的键长 (分别为 2.26 Å 和 1.66 Å) 为起点. 固定其他结构参数并按箭头方向移动 S 和 NO, 以上列最大成键距离为终点, 改变用虚线表示的 Fe—S 和 Fe—N 键长, 分别计算键级的变化, 结果列于表 1 中. 表 1 的数据说明, 在同一红盐体系中, 如 Fe—S 键的键级小于 0.5455, Fe—N 键的键级小于 0.5873 时, 其成键能力相当于 Fe—S 与 Fe—N 之间的距离分别大于 2.4 Å 与 2.0 Å 时的成键能力, 这样的键极不稳定, 甚至有断裂的可能.

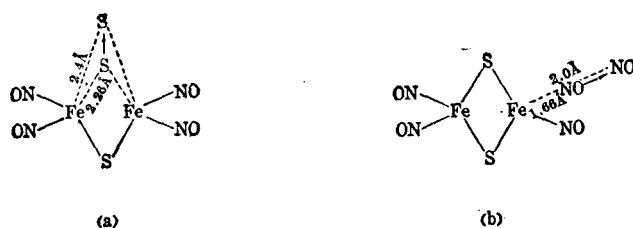


图 1 计算红盐阴离子 Fe—S 键(a), Fe—N 键(b)的键长与键级关系时所用的结构图

表 1 红盐阴离子中 Fe—S 键, Fe—N 键键长与键级的关系

Fe—S 距离(Å)	Fe—S 键级	Fe—N 距离(Å)	Fe—N 键级
2.26	0.6346	1.66	0.8304
2.30	0.6007	1.70	0.7975
2.35	0.5728	1.80	0.7183
2.40	0.5455	1.90	0.6493
		2.00	0.5873

与处理红盐体系相同, 对黑盐阴离子的 Fe—S 键与 Fe—N 键的键长与键级的关系也进行了计算. 如图 2, 以黑盐的 Fe—S 键键长(2.206 Å)和 Fe—N 键键长(1.60 Å)为起点, 按箭头方向移动兜底的 Fe 和水平方向的 NO 基, 分别改变虚线所示的有关键长, 计算其键级的变化, 结果列于表 2 中. 同样从表 2 可知, 黑盐体系中如 Fe—S 键键级小于 0.4247, Fe—N 键键级小于 0.6024 时, 即可认为成键能力已减弱到可能导致断键的程度.

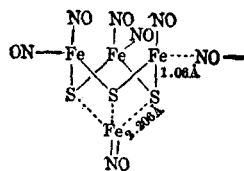


图 2 计算黑盐阴离子 Fe—S 键, Fe—N 键的键长与键级关系时所用的结构图

应当指出, 这里所用的改变某一键长而其余结构数据保持不变来计算键长与键级关系的方法是比较粗略的. 严格说来, 每改变一次键长时应首先进行体系的整体构型优化. 但这对红盐、黑盐等原子簇体系而言, 计算量太大, 目前难以实现, 因此这里的计算结果只能定性地说明问题.

表 2 黑盐体系中 Fe—S 键, Fe—N 键键长与键级的关系

Fe—S 键长(Å)	Fe—S 键级	Fe—N 键长(Å)	Fe—N 键级
2.206	0.5412	1.60	0.8956
2.400	0.4247	2.00	0.6024
3.200*	0.1298	2.85*	0.1552

* 3.2 Å 与 2.85 Å 分别为 Fe, S 与 Fe, N 的 Van der Waals 半径之和, 列于此处作为比较。

弱酸性溶液中质子对红盐各原子成键能力的影响

H^+ 攻击 S 原子 从立体化学角度考虑, 最可能的进攻方向应发生在通过 S—S 轴与 Fe_2S_2 平面相垂直的面中(图 3)。把 H^+ —S 的距离固定为 1.4 Å, 改变 ϕ 角进行计算, 结果列于表 3 中。由表 3 数据可以看出, 当质子从不同角度攻击 S(2) 时, Fe(1)—S(2) 键的键级从红盐中的 0.6346 降至 0.5426, 而 Fe(1)—S(4) 键略有增强, 其余键的键级变化不大。表 3 同时给出体系的总能量和有关键长值。体系总能量随 ϕ 角的减小而减小的趋势与 Fe(1)—S(2) 键级的变化趋势一致。因此无论从键级(比较表 1 数据)还是能量角度都说明, 在单质子攻击下 Fe(1)—S(2) 键被削弱, 有可能形成下列红盐碎片,

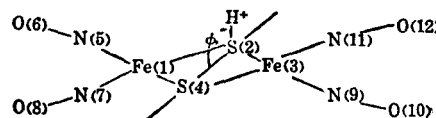


图 3 质子攻击红盐的 S 原子

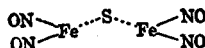


表 3 单质子攻击 S 原子对键级及体系总能量的影响

ϕ°	55.0	67.5	90.0	112.5	135.0	157.5	180.0	红 盐
键及键长(Å)								
Fe(3)—S(2) 2.26	0.5426	0.5540	0.5722	0.5857	0.5956	0.6022	0.6054	0.6346
Fe(3)—S(4) 2.26	0.6334	0.6347	0.6362	0.6373	0.6359	0.6337	0.6331	0.6346
Fe(1)—N(5) 1.66	0.8337	0.8335	0.8358	0.8357	0.8351	0.8331	0.8310	0.8304
Fe(1)—N(7) 1.66	0.8221	0.8250	0.8300	0.8326	0.8323	0.8311	0.8310	0.8304
体系总能量 (a.u.)	-183.934	-183.899	-183.832	-183.789	-183.763	-183.746	-183.739	-183.051

H^+ 攻击 N 原子 根据 N 原子在红盐中的几何位置的特点, 如图 4, 首先令 $H^+(13)$ 在四个 N 原子组成的平面内进攻 N 原子, 即固定

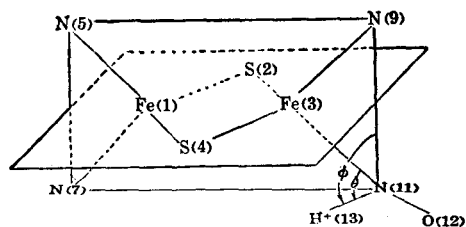


图 4 单质子进攻红盐 N 原子

θ 角为 $H^+(13)$ 在四个 N 原子组成的平面内的 $H^+(13)$ —N(11)—Fe(3) 角, ϕ 角为 θ 角固定为 81.6° 时的 $H^+(13)$ —N(11)—N(9) 角

个 N 原子组成的平面内进攻 N 原子, 即固定 $\phi=180^\circ$, H^+ —N 之间的距离取为 1.1 Å。改变 θ 角, 计算体系的总能量和键级, 当 θ 为 81.6° 左右时体系总能量与 Fe(3)—N(11) 间的键级几乎同时达到最小值(见表 4)。说明在这一方向上 H^+ 进攻 N 原子最有利。然后将 θ 角固定为 81.6° , 改变 ϕ 角进行计算, 结果列于表 5 中。从表 5 的键级变化情况可见, 除 Fe(3)—N(11) 外, 其余键的键级变化不大, 体系总能量随 ϕ 角的增大而减小, 而 Fe(3)—N(11) 键级变化在 135° 附近出现极小

值。说明 $\theta=81.6^\circ$, $\phi=135^\circ$ 附近是最有利的进攻方向。此时 Fe(3)—N(11) 键的键级

(0.7403)虽然高于表1中的断键标准,但与无质子攻击时相比已明显被削弱.考虑到反应中其他因素的影响(如相互靠近的两碎片间的作用),就有可能使一个NO基脱离红盐而形成下列碎片:

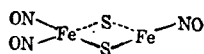


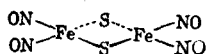
表4 体系总能量, Fe—N 键级与 θ 角的关系

θ°	50.2	65.9	81.6	89.5	97.3	113.0
体系总能量(a.u.)	-183.8297	-183.9862	-183.0089	-183.9983	-183.9793	-183.9212
Fe(3)—N(11)键级	0.7919	0.7494	0.7438	0.4737	0.7448	0.7507

表5 单质子攻击 N 原子对键级及体系总能量的影响

ϕ°	90.0	112.5	123.75	135.0	157.5	180.0	红 盐
键及键长(Å)							
Fe(3)—S(4) 2.26	0.6525	0.6553	0.6549	0.6540	0.6527	0.6513	0.6346
Fe(3)—S(2) 2.26	0.6472	0.6464	0.6462	0.6480	0.6498	0.6513	0.6346
Fe(3)—N(9) 1.66	0.8270	0.8302	0.8326	0.8345	0.8361	0.8365	0.8304
Fe(3)—N(11) 1.66	0.7486	0.7435	0.7403	0.7403	0.7422	0.7438	0.8304
体系总能量(a.u.)	-183.973	-183.977	-183.984	-183.991	-184.004	-184.009	-183.051

H^+ 攻击 O 原子 类似的计算表明, 质子攻击氧原子时, N(11)—O(12)键削弱较大, 对 Fe(3)—S(2), Fe(3)—S(4)等键影响不大, 因而有可能使 N(11)—O(12)断开形成如下碎片:



但这种碎片与本文研究的自兜过程关系不大.

以上模拟计算说明, 在弱酸性条件下, 红盐阴离子的 Fe—S 键, Fe—N 键的成键能力被削弱, 从而可能在自兜过程中产生上述各种碎片. 这些碎片的形成有利于通过自兜反应组装成黑盐阴离子.

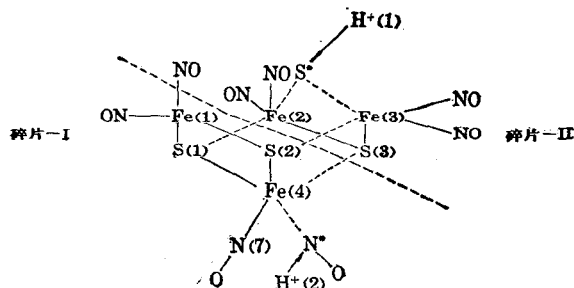


图5 由红盐自兜形成黑盐反应的可能中间态

质子在自兜反应过程中的作用

实际上, 由红盐形成黑盐的自兜反应是一个复杂的过程, 其中包括两个红盐阴离子相互靠近, 质子对红盐离子的攻击, 碎片形成及电荷转移等一系列过程, 而且所有这些过程几乎同时进行, 难以区分先后. 然而根据以上计算出的质子对 S, N 原子的可能进攻方向, 可以计算

两个红盐阴离子靠近时的几种可能的中间状态, 研究质子对某些原子成键能力的影响, 模拟自兜过程中质子攻击和红盐(或红盐碎片)之间的作用对形成黑盐体系的共同效应.

图 5 表示自兜反应的一个可能的中间状态^[4b]。根据红盐, 黑盐及二铁氧还盐, 四铁氧还盐中 Fe 的局部杂化轨道的四面体方向和 Fe_2S_2 簇合物骨架 $\mu_3\text{-S}$ 的孤对电子形成 $\mu_3\text{-S}$ 的局部四面体构型^[7], 红盐碎片 I 和 II 相互靠近时, 最适宜的进攻方向是碎片 II 的 S(3), Fe(2), Fe(3) 分别沿与碎片 I 的 Fe(4), S(1), S(2) 成键的方向靠近。在此过程中可设想一个中间状态: 碎片 I 和 II 已经靠近到一定程度, 但 S^* 和 N^*O 尚未脱离体系。已知 Fe 和 S 的 Van der Waals 半径之和为 3.2 \AA , 因此 Fe(4) 和 S(3) 相距 3.2 \AA 时开始存在明显的相互作用。计算中把两个红盐阴离子按上述成键方向接近的起始点定为 4.2 \AA 。分别计算 Fe(4)—S(3) 距离为 4.2 \AA , 3.2 \AA 和 2.7 \AA 的五种可能状态, 结果列于表 6。

表 6 几种可能的中间状态下质子对 Fe— S^* , Fe— N^* 键键级的影响

状 态	红 盐	1		2	3	4	5	黑 盐
		无质子攻击	有质子攻击					
Fe(4)—S(3) 距离(\AA)	∞	4.2	4.2	3.2	3.2	2.7	2.7	2.206
Fe(2)— S^* Fe(3)— S^*	0.6346	0.4707	0.4556	0.3791	—	—	—	—
Fe(2)—S(3)	0.6346	0.6038	0.6036	0.5424	0.4965	0.4084	0.5203	0.5412
Fe(4)— N^*	0.8303	0.7996	0.7245	0.6613	0.6523	0.5524	—	—
Fe(4)—N(7)	0.8303	0.8010	0.7802	0.7715	0.7823	0.7550	0.8332	0.8956

状态 1 Fe(4)—S(3) 距离为 4.2 \AA , 两碎片保留红盐结构。一个质子 $\text{H}^+(1)$ 攻击 S^* , 其方向 $\text{H}^+(1)\text{—S}^*\text{—S(3)}$ 角为 90° , $\text{H}^+(1)\text{—S}^*\text{—S(3)}$ 平面与 $\text{S}^*\text{—Fe(2)—Fe(3)}$ 面垂直。另一质子 $\text{H}^+(2)$ 攻击 N^* , 其方向为 $\text{H}^+(2)\text{—N}^*\text{—Fe(4)}$ 角为 81.6° , $\text{H}^+(2)\text{—N}^*\text{—Fe(4)}$ 面与 Fe(4)—S(1)—S(2) 面相垂直(参见图 5)。作为比较, 对状态 1 还计算了没有质子攻击的情况。由计算结果可见, 无质子攻击时, 两个红盐相互靠近即可使 Fe(2)— S^* , Fe(3)— S^* 键大为削弱。质子的作用则使键级从 0.4707 进一步减小到 0.4556。同样, 对于 Fe(4)— N^* 键, 质子的作用只使键级从 0.7996 减小到 0.7245。比较表 3, 表 5, 表 6 可知, 在两个红盐碎片靠近时, 质子攻击对键级的影响比单纯红盐状态下的影响小。可见碎片之间的相互作用是 Fe(2)— S^* , Fe(3)— S^* , Fe(4)— N^*O 等键的键级减弱的重要原因。质子攻击不仅进一步削弱了键级, 而且从化学反应及轨道能量角度来看, 质子的存在是红盐形成黑盐的自兜反应得以进行的必要条件。

状态 2 除 Fe(4)—S(3) 距离变为 3.2 \AA 外, 保持状态 1 的所有几何结构。计算结果, Fe(2)— S^* , Fe(3)— S^* 键级减小到 0.3791, 比该体系的 Fe(2)—S(3) 及 Fe(3)—S(3) 键级 0.5424 小得多。因而根据表 2 数据, Fe(2)— S^* , Fe(3)— S^* 键已不复存在。

状态 3 Fe(4)—S(3) 距离不变, S^* 原子脱离体系, Fe(2)—S(3)—Fe(3) 角仍为红盐中的 74.4° , 其余结构参数不变。从状态 2 到状态 3 Fe(4)— N^* 键级变化甚微。可见 S^* 脱离体系对于 Fe(4)— N^* 的成键能力影响不大。

状态 4 Fe(4)—S(3) 距离变为 2.7 \AA , 除 S^* 已脱离体系外, Fe(2)—S(3)—Fe(3) 角变为黑盐中的 105.2° , 与 Fe(2), Fe(3) 相连的四个 NO 基的结构参数与黑盐相同。此时 Fe(4)— N^*

键的键级已被削弱到 0.5524, 小于表 2 中 Fe—N 键的断键标准 (0.6024), 说明 N*O 基在此位置难以稳定存在。另一方面, Fe(2)—S(3) 键级异常地减弱到 0.4084 也是由 N*O 基距 S(3) 太近所造成的。

状态 5 保留状态 4 的结构, N*O 基脱离体系, Fe(2)—S(3) 键级立即增大为 0.5203, 同时 Fe(4)—N(7) 键级也增到 0.8332, 与黑盐中的键级相近。

两碎片继续靠近, Fe(4)—S(3) 间的距离缩短到 2.206 Å 时, 体系变为黑盐阴离子。至此, 完成了自兜反应的全部过程。为便于比较, 表 6 给出了红盐与黑盐的有关键级。

参 考 文 献

- [1] 刘春万, 曹怀贞, 卢嘉锡, 郑世钧, 刘若庄, 化学学报, 待发表。
- [2] Chu, Cynthia Ting-Wah; Dahl, L. F., *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 3245.
- [3] 林贤梯, 郑安, 林善火, 黄金陵, 卢嘉锡, 结构化学, **1982**, *1*, 79.
- [4] (a) 中国科学院福建物质结构研究所固氮小组, 科学通报, **1975**, *12*, 540.
(b) 卢嘉锡, 物构所通讯, **1979**, *1*, 41.
(c) Lu, J.-X., "Nitrogen Fixation", Vol. 1, ed. by Newton, W. E.; Orme-Johnson, W. H., University Park Press, Baltimore, MD, **1980**, 343.
- [5] 张琳娜, 物构所通讯, **1981**, *1*, 23.
- [6] (a) 文献[1]及引文。
(b) Holm, R. H.; Averill, B. A.; Herskovitz, T.; Frankel, R. B.; Gray, H. B.; Siiman, O.; Grunthaner, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2644.
(c) Teo, B. K.; Hall, M. B.; Fenske, R. F.; Dahl, L. F., *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 3103.
- [7] 曹怀贞, 刘春万, 卢嘉锡, 化学学报, **1986**, *44*, 1157.

Quantum Chemistry Simulation of the Proton Effect in a Spontaneous Assembly Reaction

Liu Chun-Wan* Cao Huai-Zhen Lu Jia-Xi

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

Abstract

The CNDO/2 method has been used to study the effect of protons (simulation of a weakly acidic environment) on S, N, and O atoms in the reagents, the red Roussinate, and the assumed intermediates in the spontaneous assembly reaction from red Roussinate to black Roussinate. The relationship of bond length with Mülliken bond order which are calculated beforehand is proposed to be the relative standard for determination of bond strength calculated by quantum chemistry simulation. It was shown that the attack of protons would promote the separation of a bridged sulfur atom from one red Roussinate and a nitrosyl group from another, so that is favourable in producing a nido type geometry. In cooperation with the action of protons the important factor giving rise to the variations of the bond orders of atoms in the whole reaction system may be the attack on each other between the two fragments of the reagents.