

钒邻苯二酚双齿配合物从头算研究

郑康成* 黄加多 沈 勇 张水蓉

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

运用 Gaussian 94W 量子化学程序包, 采用 LanL2DZ 基组, 对钒邻苯二酚双齿配合物结构单元 $V(cat)_n^{n-}$ ($n=1, 2$) 进行从头算研究。探讨这些配合物的稳定性、分子轨道能量、原子净电荷布居规律以及处于前沿的一些分子轨道的组成特征, 为过渡金属双齿配合物的合成、分子组装及其在酶和蛋白质中的活性部位研究提供理论参考。

关键词:

钒配合物

邻苯二酚

双齿配合物

从头算

分类号:

O641.12

钒(V)是无机、催化化学中常用元素, 又是生物体系中十分重要的微量元素^[1], 钒与含 S 或 O 的有机芳香配体可形成众多的共轭双齿配合物^[2-4]。本文报道对钒邻苯二酚双齿配合物的两种结构单元 $V(cat)_n^{n-}$ ($n=1, 2$) 进行从头计算研究的结果, 探讨其稳定性、分子轨道能量、原子净电荷布居规律以及前线轨道的组成特征等, 以期为该类型配合物的合成、分子组装、催化机理及其在酶和蛋白质中的活性部位分析提供理论参考。结果表明: 五价钒的结构单元 $V(cat)_2$ 比四价钒的 $V(cat)_2^{2-}$ 稳定。四价钒的 $V(cat)_2^{2-}$ 由于比较活泼, 不容易以简单的分子或离子的形式存在, 但可以通过电荷转移作用, 或氢键等作用形成组装体或荷移复合物等, 从而也能稳定存在, 这与实验事实相符^[1-4]。结果还表明: 在 $V(cat)_2^{2-}$ 结构单元中, $V(+4)$ 的 d 轨道(主要是 d_{z^2} , 在 C₂ 对称轴的轴向上)在 HOMO 中占了绝大组份, 钒结构单元的施、受电子与该轨道密切相关, 这种特殊的电子结构特征对讨论钒结构单元组装及其在酶和蛋白质的催化作用也许有一定意义。

1 计算与研究方法

运用 G94W 量子化学程序包^[5](购自 Gaussian 公司), 在 HF/LanL2DZ 基组的水平上进行从头计算, 其中, LanL2DZ 基组是有效核芯势(ECP)及价层双- ζ 基组^[6-7]。对 V 这类双齿配合物结构单元的头算, 涉及原子数为 37 个, 262 个原子基函, 696 个初始高斯函数, 全部计算都在 Pentium 微机上进行。

由于配体带 2-个电荷, 故形成八面体双齿配合物结构单元的电性随钒的价态而定, 在结构单元 $V(cat)_2^{2-}$ 中, 对称性近似为 D_{3h} , 但为了简化计算, 模型作以下近似: 计算按 D_{3h} 点群处理, 中心原子与三个配体形成的三个平面之间的二面角相互垂直。计算中主要的键长键角采用

收稿日期: 1997-11-11。 收修改稿日期: 1998-04-06。

国家自然科学基金资助项目(No. 29671035)。

* 通讯联系人。

第一作者: 郑康成, 男, 53 岁, 副教授; 研究方向: 配合物量子化学。

它的晶体结构测定数据^[1](见表 1), 苯环上的键长键角用标准几何数据^[4], 对于 $V(cat)_3^{n-}$ 结构单元采用与 $V(cat)_3^{2-}$ 相同的几何参数。

表 1 $V(cat)_3^{n-}$ 计算所用的几何参数——键长和键角

Table 1 Geometric Parameters Used in the Calculations of $V(cat)_3^{n-}$ ——Bond Lengths, Bond Angles

bond lengths (nm)	V-O	O-C	bond angles (°)	O-V-O(biden.)	V-O-C
	0.1942	0.1338		80.7	109.6

2 结果与讨论

2.1 钒结构单元 $V(cat)_3^{n-}$ 的稳定性

钒结构单元 $V(cat)_3^{n-}$ 的稳定性与占据的分子轨道能量, 特别是与最高占有轨道(HOMO)能量有密切关系。占据的分子轨道能量都为负值时分子状态才能稳定, 而且其光电子能谱才有物理意义, 对于结构相类似的分子, 轨道总能量的绝值越大, 则分子越稳定。计算得到钒结构单元 $V(cat)_3^{n-}$ 的一些前沿的分子轨道能量如表 2 所示。

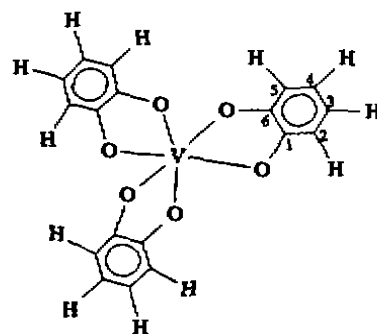


图 1 钒配合物结构单元 $V(cat)_3^{n-}$ 的计算模型

Fig. 1 Calculation model of $V(cat)_3^{n-}$ ($n=1, 2$) complexes as structural unit

表 2 $V(cat)_3^{n-}$ 的一些前沿分子轨道的能量

Table 2 Some Frontier Molecular Orbital Energies of $V(cat)_3^{n-}$ (unit: a. u.)

$V(cat)_3^{1-}$	56e	29u	57e	58e	30u	59e	60e	31u(HOMO)	61e(LUMO)
ϵ	-0.3609	-0.3293	-0.2471	-0.2471	-0.2031	-0.1990	-0.1990	-0.1949	0.0620
$V(cat)_3^{2-}$	29u	57e	58e	59e	60e	30u	31u	32u(HOMO)	61e(LUMO)
ϵ	-0.1828	-0.0960	-0.0960	-0.0754	-0.0754	-0.0697	-0.0517	0.0372	0.2643

* A pair of e (i. e., 57e and 58e) expresses a pair of degenerate orbitals.

由表 2 可见, $V(cat)_3^{1-}$ (钒 +5 价) 处于前沿的一些占据的分子轨道能量都比 $V(cat)_3^{2-}$ (钒 +4 价) 相应的占据分子轨道能量低, 而且前者的最高占据轨道能量(HOMO)为负, 而后者却为正, 说明从占据的分子轨道能量, 特别是 HOMO 轨道来看, 前者比后者稳定。可以预言前者容易以简单分子或离子的形式存在, 但后者却不然。在钒(+4 价)的结构单元 $V(cat)_3^{2-}$ 中, HOMO 为正, 其电子处于一种不稳定的状态, 因此, 可以通过失去一个电子变成相对稳定的钒(-5 价)结构单元 $V(cat)_3^{-}$, 或者通过电荷转移作用与一些正离子结合形成复杂的组装体或荷移复合物, 从而使整个体系趋于稳定。实验表明^[1-4], 该配合物往往以复合物的形式存在, 如 $[(Et_3NH)_2V(cat)_3] \cdot CH_3CN$ 等, 或者如同钒的巯基苯酚(H_2mp)配合物那样, 四价钒的双齿配合物易于以组装体 $\{[V(mp)_3]_2V(II)\}^-$ 、 $[V(mp)_3Na(MeCN)(MeOH)]_2^{2-}$ 和 $[V_2(mp)_6Na]^{3-}$ 等的形式存在, 这种规律从结构单元的稳定性得到了解释。

2.2 钒结构单元 $V(cat)_3^{n-}$ 的原子净电荷布居

由 Mulliken 布居分析得到的 $V(cat)_3^{n-}$ 的原子净电荷布居如表 3 所示。

表 3 $V(cat)_3^{2-}$ 的原子净电荷布居Table 3 Atomic Net Charge Populations of $V(cat)_3^{2-}$ (Unit: a. u., H Atomic Net Charges Not Exhibited)

complex	V	O	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$V(cat)_3^{1-}$	1.5476	-0.6586	0.3698	-0.3759	-0.1736	-0.1736	-0.3759	0.3698
$V(cat)_3^{2-}$	1.5062	-0.7131	0.3560	-0.4016	-0.1868	-0.1868	-0.4016	0.3560

表 3 显示出 V 结构单元中原子净电荷布居的一些规律:

(1) 明显的共价键特征。 V 在上述两种单元中价态(或氧化数)分别为 +5 和 +4, 但在这些单元中净电荷不到 +2, 说明 V 与配体之间形成了比较明显的共价键。

(2) 电荷布居趋于均匀化。 V 及与 O 直接键连的 C 原子净电荷为正, 而 O 及共轭配体上的 C 原子净电荷都为负, 说明 V 及与 O 直接键连的 C 作为原子来说是供电子的, 而 O 及配体上的其他 C 都不同程度地得到电子, 在双齿配合物单元中由于金属 π 轨道与配体上的 π 轨道形成的大共轭 π 键体系, 导致电子布居趋于均匀化, 除了与电负性强的 O 直接相联的 C 之外, 苯环上其它 C 原子都不同程度地带有负电荷。

(3) 配体苯环上 C 的电荷布居遵循极性交替规律。在电负性较强的 O 原子的作用下, 苯环上的骨架原子分别沿着 $O-C1-C2-C3$ 和 $O-C6-C5-C4$ 的途径(两条途径相对称), 电荷布居明显地遵从极性交替规律。

2.3 钒结构单元分子轨道特征与活性部位分析

为了进一步考察 V 结构单元的成键规律、活性部位及组装特征, 需要对 V 结构单元处于前沿的一些分子轨道, 特别是最高占有轨道(HOMO)的组成进行分析。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某个分子轨道中的贡献(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 五个占据的前沿分子轨道中各原子轨道的贡献

Table 4 Contribution (%) of Various Atomic Orbitals in Five Occupied Frontier Molecular Orbitals

atoms		V			6O		18C		12H
orbitals	s	p	d	s	p	s	p	s	
I	58e	—	1.55	5.92	0.14	30.60	0.66	61.33	0.08
	30a	—	—	—	—	54.09	—	45.91	—
	59e	—	—	0.17	0.27	9.40	0.09	90.06	—
	60e	—	—	0.17	0.28	9.46	0.09	90.00	—
	31a(H)	—	—	—	—	13.58	—	86.41	—
	59e	—	—	0.11	0.30	12.12	0.12	87.35	0.01
	60e	—	—	0.12	0.30	12.15	0.12	87.32	0.01
	30a	—	—	—	—	18.60	—	81.40	—
	31 π	—	—	0.04	—	58.36	—	41.60	—
	32 π (H)	0.38	—	96.26 ^{a, b}	0.43	0.96	0.52	1.37	0.1

^a I = $V(cat)_3^{1-}$, I = $V(cat)_3^{2-}$; ^b 主要是 d_{z^2} 轨道(沿 C_3 对称轴)

表 4 显示了 $V(cat)_3^{2-}$ 结构单元的一些有趣的电子结构特征:

在 $V(cat)_3^{2-}$ 的最高占据轨道(HOMO)中, d_{z^2} 轨道(沿 C_3 轴向)占了绝大部分成分(约 96%), 其余就是 O 和 C 的少许 p 轨道及 s 轨道的成分。很明显, 这一分子轨道是以 V 的 d_{z^2} 轨道为主的与配体双齿 O 及 C 的少许 p 轨道形成的非键轨道或弱的 π^* 反键轨道, 其分子轨道能量为正(0.0372 a. u.), 电子在该轨道上的状态是不稳定的。在 $V(cat)_3^{1-}$ 中, 以 V 的 d 轨道为特征的占据分子轨道都不在前沿的四个分子轨道上, 而在 58e 以下的低能区上, 其 $d(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ 与

共轭配体离域的 π 轨道形成大 π 键轨道^[9], 能量较低; $V(cat)_3^{2-}$ 的 HOMO 轨道, 是配位原子 O 的 p 轨道及苯环上 C 的 p 轨道组成的而 V 的 d 轨道没有(或很少)参与的强成键 π 轨道, 其轨道能为负 (-0.1949 a. u.), 且绝对值较大, 这就是 $V(cat)_3^{2-}$ 结构单元相对稳定的内在原因。虽然从结构单元的稳定性来说, $V(cat)_3^{2-}$ 比较稳定, 但从结构单元组装的角度来说, $V(cat)_3^{2-}$ 则比较活泼, 其性质应与钒巯基双齿配合物 $V(mp)_3^{2-}$ ($H_2mp = HSC_6H_4OH$)^[2,3] 相类似, 即较易组装, 形成各种各样的组装体或荷移复合物, 这就是 $V(+4)$ 的结构单元 $V(cat)_3^{2-}$ 不易以简单分子分离开来的原因。

值得注意的是, 在 $V(cat)_3^{2-}$ 结构单元中, V 的 dz^2 轨道在 HOMO 中占了绝大组份, V 结构单元的施、受电子容易发生在这个轨道上, 这种特殊的电子结构特征也许可以作为 V 结构单元组装及其在酶和蛋白质中催化作用分析的参考。

参 考 文 献

- [1] Kang B. S., Hong M. C., Wen T. B. et al *J. Cluster Sci.*, **1995**, *6*(3), 379.
- [2] Weng L. H., Kang B. S., Chen X. T. et al *Chinese J. Chem.*, **1993**, *11*(1), 30.
- [3] Wen T. B., Xu Y. J., Shi J. C. et al. *Jiequ Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **1995**, *14*(2), 151.
- [4] Cooper S. R., Koh Y. B., Raymond K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*(19), 5092.
- [5] Frisch M. J., Frisch A. E., Foresman J. B. *Gaussian 94 User's Reference, Second Printing*, Gaussian Inc, U S A, **1996**.
- [6] Hay P. J., Wadt W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*(1), 270.
- [7] Wadt W. R., Hay P. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*(1), 284.
- [8] LIAO Mu-Zhen(廖沫真), WU Guo-Shi(吴国是), LIU Hong-Lin(刘宏霖) *Ab initio Method for Quantum Chemistry* (量子化学从头计算方法), Beijing: Tsinghua University Press, **1984**, 176 页.
- [9] Yamanouchi K., Enemark J. H. *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*(10), 2911.

Ab initio STUDY OF VANADIUM CATECHOLATE BIDENTATE COMPLEXES

ZHENG Kang-Cheng HUANG Jia-Duo SHEN Yong ZHANG Shui-Ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

The investigation of vanadium catecholate bidentate complexes $V(cat)_3^{n-}$ ($H_2cat = catechol$, $o-HOC_6H_4OH$, $n=1, 2$) as structural unit have been performed for *ab initio* calculation, applying Gaussian 94W software package and taking LanL2DZ basis set. The stabilities of the complexes, the energies of the molecular orbitals, the population regularities of the atomic net charges and the composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been discussed. Some results obtained may be useful as theoretical references for the synthesis of the transition metal bidentate complexes, the molecular assembly analysis and the study of the active site in the enzymes and proteins, etc.

Keywords: vanadium complex catechol bidentate complex *ab initio*