

蝎型钒氧配合物 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{OOCHCCHCOOCH}_3)(\text{pz}^*\text{H})$ 和 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{DMSO})(\text{NCS})$ 的合成、结构及量子化学研究

魏东明¹ 董 斌² 李章鹏¹ 白凤英¹ 曹运珠¹ 邢永恒^{*,1} 蒲志凤³ 葛茂发³

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 大连民族学院理学院, 大连 116600)

(³ 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 本文在室温条件下, 甲醇体系中, 设计并首次合成了 2 种蝎型半夹心钒氧配合物 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{OOCHCCHCOOCH}_3)(\text{pz}^*\text{H})$ (**1**) 和 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{DMSO})(\text{NCS})$ (**2**) (Tp^* =三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根), 通过元素分析、红外光谱对配合物进行了表征, 利用 X-射线单晶衍射方法对晶体结构进行了测定, 并结合从头计算结果进一步分析了配合物的稳定性及分子中配键的共价特征。分析结果表明, 配合物 **1** 和 **2** 的稳定性相近, 且中心钒原子周围的价键类型都属于共价键范畴, 键序分析结果与晶体结构测定的键长结果是一致的。

关键词: 钒氧配合物; 聚吡唑硼酸盐; 晶体结构; 量子化学计算

中图分类号: O614.51+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)05-0891-07

Synthesis, Structure and Quantum Chemistry of Scorpionates Oxovanadium Complexes: $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{OOCHCCHCOOCH}_3)(\text{pz}^*\text{H})$ and $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{DMSO})(\text{NCS})$

WEI Dong-Ming¹ DONG Bin² LI Zhang-Peng¹ BAI Feng-Ying¹

CAO Yun-Zhu¹ XING Yong-Heng^{*,1} PU Zhi-Feng³ GE Mao-Fa³

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(²School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 116600, China)

(³Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Two new half-sandwich monomeric complexes of oxovanadium (IV), $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{OOCHCCHCOOCH}_3)(\text{pz}^*\text{H})$ (**1**) and $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{DMSO})(\text{NCS})$ (**2**) (Tp^* =hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate, pz^*H =3,5-dimethylpyrazole) have been synthesized from the reaction of $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with respective ligands. The complexes were characterized by element analysis, IR spectra and single crystal X-ray diffraction. The electronic structure and the bonding characters of the two complexes were analyzed with ab initio calculations. The calculations results showed that the structural stability of complexes **1** and **2** are close. The atomic net charge distribution in the molecular system indicates obvious covalent interaction between the coordinated atoms (N, O) and vanadium. The results are consistent with the structural analysis of complexes. CCDC: 784501, **1**; 784502, **2**.

Key words: oxovanadium complexes; poly(pyrazolyl)borate; crystal structure; quantum chemistry

收稿日期: 2010-09-06。收修改稿日期: 2011-01-07。

国家自然科学基金资助项目(No.21071071, 10804015)。

*通讯联系人。E-mail: xingyongheng2000@163.com

钒是生物体内必需的一种微量元素,主要沉积在骨、肾脏和肝脏等器官,在新陈代谢中起着重要的作用^[1-3],而其在糖尿病治疗中的作用,更是引起了人们的广泛关注^[4-5]。目前,对钒配合物的研究主要集中于它的类胰岛素作用。近年来,钒配合物的其他方面的功能也不断的被研究和报道,如(1)适量的钒酸盐对维持生物体生长、心血管系统正常工作等起促进作用^[6]; (2)在遗传学中,钒配合物可活化一些基因^[7]; (3)在药理学方面,钒及钒酶具有降低胆固醇、利尿和促尿钠排泄效应等药用价值^[8-10]。而在最近的研究中还发现,钒(V)配合物可以催化氧化 C-C 键而使其断裂^[11]。因此,选择适当的配体与钒配位,以得到具有较强稳定性、独特功能性的钒配合物是目前研究钒化物的趋势之一。

聚吡唑硼酸盐配体自 1966 年被 Trofimenko 首次合成以来^[12-15],因其吡唑环上取代基位置和数量的多样性,特殊的空间构型和电子特性等特点,常作为支撑配体被广泛应用于配位化学等领域,是控制金属螯合物的中心原子配位数、几何构型、物理性质及其活性的有效方法。这类配体通常占据钒中心的三个配位点,余下的配位点与其他分子进行配位,从而调控分子的空间构型,使反应螯合物达到动力学和热力学平衡。目前,已经报道的钒聚吡唑硼酸盐类配合物多为夹心结构,可调控性较差,配体单一,对其结构和功能较难控制。而且,由于易形成稳定的单核双配体夹心配合物,半夹心配合物的合成较为困难。因此,空间位阻较小的半夹心钒氧聚吡唑硼酸盐配合物是未来研究趋势。本文设计合成了 2 个具有半夹心结构的钒氧聚吡唑硼酸盐配合物 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{OOCHCCHCOOCH}_3)(\text{pz}^*\text{H})$ (**1**)和 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{DMSO})(\text{NCS})$ (**2**),测定了它们的晶体结构,并对其进行了量子化学研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

$\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 购于上海绿源精细化工厂,分析纯;吡唑,购于百灵威化学品公司,分析纯;顺丁烯二酸酐,购于沈阳市试剂一厂;二甲基亚砜,购于天津市富宇精细化工有限公司;NaHB (3,5-Me₂pz)₃ 按文献方法制备^[12-15]。所有实验操作均在室温、有氧条件下进行。C, H, N 分析在 PE 240C 型元素分析仪上测定;红外光谱用 JASCO FTIR-480 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 200~4 000 cm⁻¹)测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{OOCHCCHCOOCH}_3)(\text{pz}^*\text{H})$ (**1**) 的合成

将 1 mmol 顺丁烯二酸酐 (0.098 g) 和 1 mmol 3,5-二甲基吡唑(0.096 g)溶于 15 mL 甲醇中,加入 1 mmol $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.23 g, VOSO_4 的纯度为 71%)的甲醇溶液,室温搅拌 0.5 h,得到蓝色溶液。再加入 1 mmol 的三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸钠盐 (0.32 g),继续搅拌 3 h,得到淡紫色浊液,过滤,所得淡紫色滤液在室温条件下静置,几天后有蓝色晶体析出。称重 0.28 g,产率:48% (以 VOSO_4 中的钒为基准)。元素分析(C₂₅H₃₅BN₈O₅V)测定值(%):C 50.90, H 5.94, N 19.00;理论值(%):C 51.04, H 5.99, N 19.08。IR 主要特征峰(KBr, cm⁻¹): 3 437($\nu_{\text{O} \cdots \text{H}}$), 3 126($\nu_{\text{N-H}}$), 2 537($\nu_{\text{B-H}}$), 1 725(ν_{COOMe}), 1 580($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1 319($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), 967($\nu_{\text{V-O}}$), 473($\nu_{\text{V-O}}$), 369, 338($\nu_{\text{V-N}}$)。

1.2.2 配合物 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{DMSO})(\text{NCS})$ (**2**) 的合成

按文献方法制备 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{NCS})(\text{pz}^*\text{H})$ ^[16], 将 1 mmol (0.63 g) 的 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{NCS})(\text{pz}^*\text{H})$ 溶于 DMSO, 所得浅蓝色溶液在室温条件下静置,几天后有蓝色晶体析出。称重 0.22 g, 产率:44% (以 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{NCS})(\text{pz}^*\text{H})$ 中的钒为基准)。元素分析(C₁₈H₂₈BN₇O₂S₂V)测定值(%):C:43.17, H:5.60, N:19.59, 理论值(%):C:43.22, H:5.66, N:19.63。IR 主要特征峰(KBr, cm⁻¹): 3 442($\nu_{\text{O} \cdots \text{H}}$), 2 537($\nu_{\text{B-H}}$), 2 069(ν_{NCS}), 964($\nu_{\text{V-O}}$), 473($\nu_{\text{V-O}}$), 369, 338($\nu_{\text{V-N}}$)。

1.3 配合物的晶体结构分析

选用大小为 0.186 mm×0.210 mm×0.225 mm 配合物 **1** 和 0.064 mm×0.261 mm×0.376 mm 配合物 **2** 的单晶,分别在 Bruker AXS SMART APEX II CCD 衍射仪上于室温条件下用 Mo K α 射线进行衍射数据收集。对配合物 **1**,共收集衍射点 15 336 个,其中独立衍射点 7 026 个,3 436 个 ($I > 2\sigma(I)$) 的可观察点用于结构解析;对配合物 **2**,共收集衍射点 11 686 个,其中独立衍射点 5 383 个,3 578 个 ($I > 2\sigma(I)$) 的可观察点用于结构解析。衍射强度数据经 Lp 因子校正。晶体结构由直接法解出,对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵,最小二乘法修正,氢原子坐标由理论加氢方法确定。所有计算均用 SHELX-97 程序^[17]在 Pentium IV PC 计算机上进行。配合物的主要晶体学数据见表 1。

CCDC:784501, **1**; 784502, **2**。

表 1 配合物 1 和 2 的主要晶体学数据

Table 1 Crystallographic data and structure refinements for 1 and 2

	1	2
Formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BN}_8\text{O}_5\text{V}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BN}_7\text{O}_5\text{S}_2\text{V}$
Formula weight	589.36	500.34
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.108 5(2)	1.025 3(2)
b / nm	1.180 6(2)	1.033 4(2)
c / nm	1.314 4(3)	1.217 0(2)
$\alpha / (^\circ)$	113.14(3)	96.74(3)
$\beta / (^\circ)$	92.83(3)	103.60(3)
$\gamma / (^\circ)$	97.78(3)	104.31(3)
V / nm^3	1.557 2(5)	1.193 2(4)
Z	2	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.257	1.393
$F(000)$	618	522
$\theta / (^\circ)$	3.02~27.48	3.11~27.48
Reflections collected	15 336	11 686
Independent reflections (R_{int})	7 026 (0.068 1)	5 383 (0.041 2)
Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	3 436	3 578
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$
Goodness of fit	1.014	1.086
R^a	0.093 0 (0.177 9) ^b	0.058 2 (0.093 2) ^b
wR_2^a	0.234 1 (0.281 2) ^b	0.148 5 (0.170 4) ^b
Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	702 and -407	431 and -366

^a $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$, $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $[F_o > 4\sigma(F_o)]$; ^bBased on all data.

1.4 理论计算方法

运用 Gaussian03W 量子化学程序包^[18], 采用 Hartree-Forck (HF)方法, 使用 3-21G* 基组对 2 个分子体系进行了计算。计算中对于配合物 1 涉及原子数为 75 个, 450 个原子基函数, 747 个初始高斯函数; 配合物 2 涉及原子数为 59 个, 375 个原子基函数, 627 个初始高斯函数。计算中使用的分子构型参数均来自晶体结构实验数据, 考虑了分子的对称结构(C_s 点群)。计算结果给出了分子中每个原子的电荷密度及原子之间的 NBO 键序。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成及性质

配合物 1 是通过 $\text{VO}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、3,5-二甲基吡唑、三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸钠盐和顺丁烯二酸酐在甲醇溶液中于室温下反应生成的, 这里顺丁烯二酸酐的 C-O 键断裂后, 一侧的羧基与钒配位, 而另

一侧的羧基与溶剂甲醇发生了酯化反应, 这可能是由于钒(IV)配合物对 C-O 键具有一定的催化作用的缘故^[19], 详细的作用机理我们还在研究中。与配合物 1 不同, 配合物 2 是以 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{NCS})(\text{pz}^*\text{H})$ ^[19]作为起始原料, 溶于 DMSO 后, 3,5-二甲基吡唑被溶剂分子取代, 得到配合物 2。这个合成过程启示我们, 利用已合成的配合物作为原料可与其它物质发生修饰反应, 可以得到结构和功能都不同的新配合物。这为我们改造和调控蝎型钒氧配合物的性质和功能提供新的思路。

配合物 1 和 2 都为蓝色晶体, 它们在空气中稳定, 均易溶于 CH_2Cl_2 、THF、DMF 和 DMSO, 微溶于甲醇和乙醇, 而难溶于乙醚、正己烷和酯。

2.2 配合物的红外光谱分析

配合物 1 和 2 的红外光谱表明: 在 3 300~3 600 cm^{-1} 范围内, 有 1 个宽的吸收峰, 归属为氢键的振动峰, 峰位分别在 3 437 和 3 442 cm^{-1} 处。对于配合

物 **1**, 在波数 $3\,126\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰, 归属为吡唑 N-H 的伸缩振动。 $2\,537\text{ cm}^{-1}$ 处为三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根的特征振动峰 B-H 的伸缩吸收峰, $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰归属为顺丁烯二酸甲酯 $\nu(\text{COOMe})$ 的特征振动峰。强峰 $1\,580\text{ cm}^{-1}$, $1\,319\text{ cm}^{-1}$ 分别归属为顺丁烯二酸中羰基官能团 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动峰, 并且它们之间的差值 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))$ 大于 200 cm^{-1} , 说明顺丁烯二酸中的羧基为单齿配位^[20-21]。V=O 的特征峰在 967 cm^{-1} 处, 473 cm^{-1} 归属于 V-O 伸缩振动, $369, 338\text{ cm}^{-1}$ 归属为 V-N 的伸缩振动。对于配合物 **2**, 三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根的特征振动峰 B-H 的伸缩吸收峰出现在 $2\,537\text{ cm}^{-1}$ 处。在 $2\,069\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰归属为硫氰酸

根 NCS^- 的 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 的伸缩振动峰, 在 $1\,541, 1\,448, 1\,417, 1\,383, 1\,204, 1\,183\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为配位的三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸配体的特征吸收峰。V=O 的特征峰在 964 cm^{-1} 处。 473 cm^{-1} 归属于 V-O 伸缩振动, $369, 338\text{ cm}^{-1}$ 归属为 V-N 的伸缩振动。

2.3 配合物的晶体结构

2.3.1 配合物 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{OOCCHCHCOOCH}_3)(\text{pz}^*\text{H})$ (**1**) 的晶体结构

配合物 **1** 的分子结构如图 1 所示, 主要键长、键角列于表 2。从图 1 可以看出, V 原子与三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根中吡唑环上的 N 原子(N2, N4, N6)、3,5-二甲基吡唑上的 N 原子(N8)、端氧原子(O1)及顺丁烯二酸羧基氧原子(O2)配位, 形成轴向伸

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for **1** and **2**

Complex 1					
V1-O1	0.159 6(4)	C21-O3	0.124 6(6)	N3-N4	0.137 3(6)
V1-O2	0.200 4(3)	C24-O4	0.116 8(1)	N5-N6	0.136 3(6)
V1-N2	0.228 4(5)	C24-O5	0.137 2(1)	N7-N8	0.134 7(6)
V1-N4	0.209 9(4)	B1-N1	0.154 8(8)	C21-C22	0.147 9(8)
V1-N6	0.211 0(4)	B1-N3	0.153 9(7)	C22-C23	0.129 4(8)
V1-N8	0.212 4(5)	B1-N5	0.154 5(8)	C24-C23	0.148 0(1)
C21-O2	0.127 5(6)	N1-N2	0.137 6(6)		
O1-V1-O2	99.3(2)	O2-V1-N4	88.1(2)	N4-V1-N6	86.5(2)
O1-V1-N2	177.2(2)	O2-V1-N6	165.7(2)	N4-V1-N8	166.9(2)
O1-V1-N4	98.7(2)	O2-V1-N8	90.8(2)	N6-V1-N8	91.5(2)
O1-V1-N6	94.6(2)	N2-V1-N4	81.9(2)	O2-C21-O3	125.3(5)
O1-V1-N8	94.3(2)	N2-V1-N6	82.8(2)	O4-C24-O5	124.3(9)
O2-V1-N2	83.4(2)	N2-V1-N8	84.9(2)		
Complex 2					
V1-O1	0.159 6(4)	C21-O3	0.124 6(6)	N3-N4	0.137 3(6)
V1-O2	0.200 4(3)	C24-O4	0.116 8(1)	N5-N6	0.136 3(6)
V1-N2	0.228 4(5)	C24-O5	0.137 2(1)	N7-N8	0.134 7(6)
V1-N4	0.209 9(4)	B1-N1	0.154 8(8)	C21-C22	0.147 9(8)
V1-N6	0.211 0(4)	B1-N3	0.153 9(7)	C22-C23	0.129 4(8)
V1-N8	0.212 4(5)	B1-N5	0.154 5(8)	C24-C23	0.148 0(1)
C21-O2	0.127 5(6)	N1-N2	0.137 6(6)		
O1-V1-O2	99.3(2)	O2-V1-N4	88.1(2)	N4-V1-N6	86.5(2)
O1-V1-N2	177.2(2)	O2-V1-N6	165.7(2)	N4-V1-N8	166.9(2)
O1-V1-N4	98.7(2)	O2-V1-N8	90.8(2)	N6-V1-N8	91.5(2)
O1-V1-N6	94.6(2)	N2-V1-N4	81.9(2)	O2-C21-O3	125.3(5)
O1-V1-N8	94.3(2)	N2-V1-N6	82.8(2)	O4-C24-O5	124.3(9)
O2-V1-N2	83.4(2)	N2-V1-N8	84.9(2)		

长的 VN_4O_2 八面体配位构型。其中, $\text{O}_2, \text{N}_4, \text{N}_6, \text{N}_8$ 个原子位于赤道平面, V 原子偏离赤道平面 $0.024\,28\text{ nm}$, 而 O_1 和 N_2 分别位于配位平面两侧的 $0.183\,61$ 和 $-0.204\,07\text{ nm}$ 处。 V 原子与三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根所形成的 $\text{V}_1\text{-N}_2, \text{V}_1\text{-N}_4$ 和 $\text{V}_1\text{-N}_6$ 键长分别为 $0.228\,4(5), 0.209\,9(4)$ 和 $0.211\,0(4)\text{ nm}$, 其中 $\text{V}_1\text{-N}_2$ 键长明显大于另外 2 个, 这是由于 $\text{V}_1\text{-N}_2$ 键处在端氧的反位, 受端氧的反位作用影响所致。这与具有类似八面体配位构型的含有三聚吡唑硼酸盐配体配合物的相应键长相近^[22]。在配合物 **1** 中, $\text{V}_1\text{-O}_1$ 键长为 $0.159\,6(2)\text{ nm}$, 表明此键有双键特

征, 而 $\text{V}_1\text{-O}_2$ 键长为 $0.200\,4(3)\text{ nm}$, 表明此键为单键。配位平面上的 4 个键角 $\text{O}_2\text{-V}_1\text{-N}_4, \text{N}_4\text{-V}_1\text{-N}_6, \text{N}_6\text{-V}_1\text{-N}_8, \text{O}_2\text{-V}_1\text{-N}_8$ 分别为 $88.10(2)^\circ, 86.46(2)^\circ, 91.49(2)^\circ, 90.83(2)^\circ$, 轴向 $\text{O}_1\text{-V}_1\text{-N}_2$ 键角为 $177.23(2)^\circ$ 。可见, 钒氧配合物中, 钒原子处于扭曲的八面体配位环境中。从图 2 可以看出, 配合物 **1** 中存在 2 种分子内氢键: $\text{N}_7\text{-H}_7\text{A}\cdots\text{O}_3$ 和 $\text{C}_17\text{-H}_17\text{A}\cdots\text{O}_1$, 键长、键角分别为 $0.271\,1(9)\text{ nm}, 149.4(9)^\circ$ 和 $0.246\,4(2)\text{ nm}, 127.8(9)^\circ$ 。其中, 与端氧(O_1)形成的氢键普遍存在于钒氧聚吡唑硼酸盐配合物中。

2.3.2 配合物 $\text{Tp}^*\text{VO}(\text{DMSO})(\text{NCS})$ (**2**) 的晶体结构

配合物 **2** 的分子结构如图 3 所示, 主要键长、键角列于表 2。从图 3 可以看出, **2** 的结构与 **1** 的结构类似。在配合物 **2** 中, V 原子与三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根中吡唑环上的 N 原子($\text{N}_2, \text{N}_4, \text{N}_6$)、硫氰酸根上的 N 原子(N_7)、端氧原子(O_1)及二甲基亚砷的氧原子(O_2)配位, 形成轴向伸长的 VN_4O_2 八面体配位构型。其中, $\text{O}_2, \text{N}_4, \text{N}_6, \text{N}_7$ 4 个原子位于赤道平面, V 原子偏离赤道平面 $0.021\,80\text{ nm}$, 而 O_1 和 N_2 分别位于配位平面两侧的 $0.181\,32\text{ nm}$ 和 $-0.207\,24\text{ nm}$ 处。 V 原子与三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根所形成的 $\text{V}_1\text{-N}_2, \text{V}_1\text{-N}_4$ 和 $\text{V}_1\text{-N}_6$ 键长分别为 $0.229\,3(3)\text{ nm}, 0.209\,3(3)\text{ nm}$ 和 $0.210\,8(3)\text{ nm}$, 其中 $\text{V}_1\text{-N}_2$ 键长明显大于另外 2 个, 这是由于 $\text{V}_1\text{-N}_2$ 键处在端氧的反位, 受端氧的反位作用影响所致。这与具有类似八面体配位构型的含有三聚吡唑硼酸盐配体配合物相应键长相近^[22]。在配合物 **2** 中, $\text{V}_1\text{-O}_1$ 键长为 $0.159\,5(3)\text{ nm}$, 表明此键有双键特征, 而 $\text{V}_1\text{-O}_2$ 键长为 $0.204\,3(3)\text{ nm}$, 表明此键为单键。配位平面上的 4 个键角 $\text{O}_2\text{-V}_1\text{-N}_4, \text{N}_4\text{-V}_1\text{-N}_6, \text{N}_6\text{-V}_1\text{-N}_7, \text{O}_2\text{-V}_1\text{-N}_7$ 分别为 $166.41(1)^\circ, 86.48(1)^\circ, 169.14(1)^\circ, 88.83(1)^\circ$,

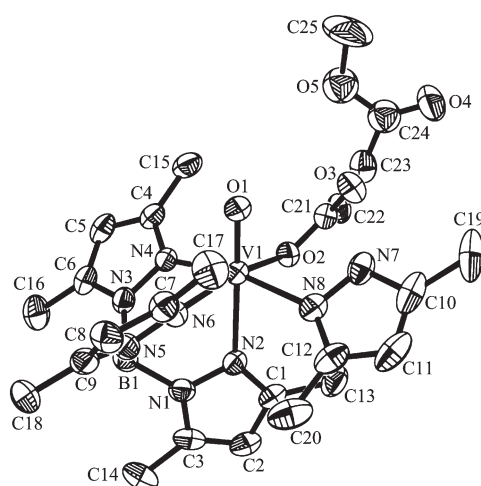


图 1 配合物 **1** 的分子结构

Fig.1 Crystal structure of complex **1**

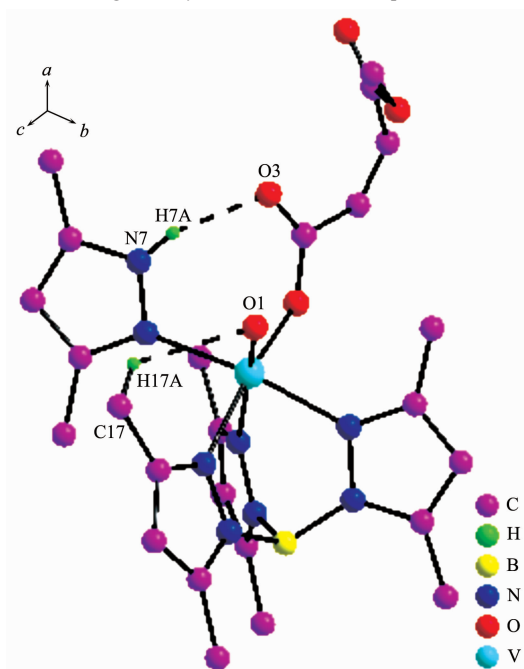


图 2 配合物 **1** 的氢键图

Fig.2 Hydrogen bond of complex **1**

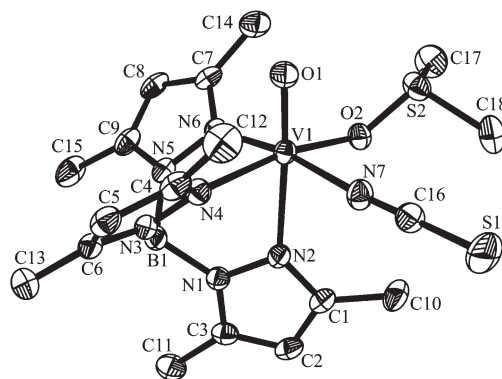
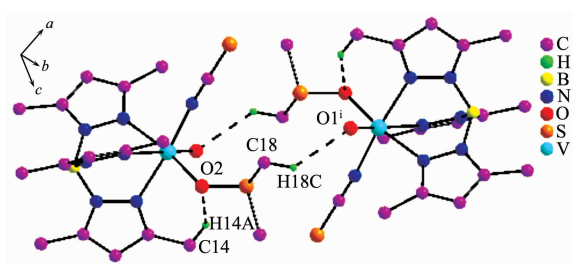


图 3 配合物 **2** 的分子结构图

Fig.3 Crystal structure of complex **2**

轴向 O1-V1-N2 键角为 $176.29(1)^\circ$ 。可见,钒氧配合物中,钒原子处于扭曲的八面体配位环境中。从图 4 可以看出,配合物 **2** 中存在分子内氢键: C14-H14A $\cdots$ O2 的键长、键角分别为 $0.259\,5(3)\text{ nm}$, $131.4(4)^\circ$, 还存在分子间氢键: C18-H18C $\cdots$ O1 $^{i(2-x, 2-y, 2-z)}$ 的键长、键角分别为 $0.247\,7(0)\text{ nm}$, $133.8(2)^\circ$ 。通过这种分子间氢键,配合物 **2** 形成二聚体结构。



Symmetry code: $i: 2-x, 2-y, 2-z$

图 4 配合物 **2** 的氢键图

Fig.4 Hydrogen bonds of complex **2**

2.4 配合物的量子化学研究

根据分子轨道理论,前线轨道和相近分子轨道对于配合物的稳定性起着重要作用。前线轨道之间的能量差距越大,配合物的结构越稳定。对于配合物 **1**,最高占据分子轨道(HOMO)的能量为 $-0.190\,46\text{ a.u.}$,而最低的空轨道(LUMO)的能量为 $-0.026\,96\text{ a.u.}$,2 个轨道之间的能量差 ΔE 为 $(\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) 0.217\,42\text{ a.u.}$; 对于配合物 **2**,最高占据分子轨道(HOMO) 的能量为 $-0.181\,06\text{ a.u.}$,而最低的空轨道(LUMO) 的能量为 $-0.036\,28\text{ a.u.}$,2 个轨道之间的能量差 ΔE 为 $(\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) 0.217\,34\text{ a.u.}$ (表 3),这表明配合物 **1** 和 **2** 的稳定性相近。

表 3 配合物 **1** 和 **2** 的前线分子轨道能量(a.u.)

Table 3 Frontier molecular orbitals eigenvalues (a.u.) in Hartree for **1** and **2**

	HOMO	LUMO	ΔE
Complex 1	$-0.190\,46$	$-0.026\,96$	$0.217\,42$
Complex 2	$-0.181\,06$	$-0.036\,28$	$0.217\,34$

配合物 **1** 的 NBO 键序和净电荷列于表 4 和表 5。V 在配合物中为 +4 价, V 原子从顺丁烯二酸中的氧原子、三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根和 3,5-二甲基吡唑中的氮原子得到部分反馈电子,故此计算得到 V 原子的净电荷为 $1.956\,7$ 。配位的 N 原子(N2, N4, N6 和 N8) 的净电荷范围为 $-0.425\,7 \sim -0.442\,6$, 参与配位的 O 原子(O1 和 O2)的净电荷为 $-0.678\,9$ 和 $-0.747\,5$ 。由此可知,配位氧的净电荷比配位氮的净

电荷多,从键序表格的数据可以看出,金属周围的价键类型都属于共价键范畴,且 V-N 键序接近,而 V-O 键序则有所不同, V1-O1 键序明显要比 V1-O2 的键序大,符合键长越短,键序越大,键越强的结论,同时,这个结果也与晶体结构测定的键长结果是一致的。

配合物 **2** 的 NBO 键序和净电荷列于表 4 和表 5。V 在配合物中为 +4 价, V 原子从二甲基亚砷中的氧原子、三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸根和硫氰酸根的氮原子得到部分反馈电子,故此计算得到 V 原子的净电荷为 $1.959\,7$ 。配位的 N 原子(N2, N4, N6 和 N7) 的净电荷范围为 $-0.420\,6 \sim -0.679\,5$, 参与配位的 O 原子(O1 和 O2)的净电荷为 $-0.679\,3$ 和 $-0.942\,2$ 。由此可知,配位氧的净电荷比配位氮的净电荷多。从键序数据可以看出,金属周围的价键类型都属于共价键范畴,且 V-N 键序接近,而 V-O 键序则有所不同, V1-O1 键序明显要比 V1-O2 的键序大,符合键长越短,键序越大,键越强的结论,同时,这个结果也与晶体结构测定的键长结果一致。

表 4 配合物 **1** 和 **2** 的键序

Table 4 Selected NBO bond order for **1** and **2**

Bond	NBO bond order	
	1	2
V1-O1	$1.914\,9$	$1.900\,0$
V1-O2	$0.318\,2$	$0.253\,5$
V1-N2	$0.137\,9$	$0.144\,3$
V1-N4	$0.280\,1$	$0.290\,9$
V1-N6	$0.254\,0$	$0.265\,8$
V1-N8(N7)	$0.239\,6$	$0.313\,3$

表 5 配合物 **1** 和 **2** 部分原子的净电荷

Table 5 Some selected NAURAL atomic charges for **1** and **2**

Atoms	Net charge	
	1	2
V1	$1.956\,7$	$1.959\,7$
O1	$-0.678\,9$	$-0.679\,3$
O2	$-0.747\,5$	$-0.942\,2$
N2	$-0.426\,7$	$-0.420\,6$
N4	$-0.425\,7$	$-0.433\,0$
N6	$-0.442\,6$	$-0.432\,0$
N8(N7)	$-0.431\,3$	$-0.679\,5$

3 结 论

本文报道了 2 个以三聚 3,5-二甲基吡唑硼酸

根为支撑配体, 分别以顺丁烯二酸和二甲基亚砷为调控配体的钒氧配合物的合成、结构, 并做了红外光谱、元素分析等表征。晶体结构分析表明, 配合物 **1** 和 **2** 中的钒原子都是六配位, 形成扭曲八面体几何构型。配合物 **1** 中只有分子内氢键, 配合物 **2** 通过分子间氢键形成二聚体, 同时还有大量分子内氢键。量子化学研究表明, 配合物 **1** 和 **2** 的稳定性相近, 且钒周围的价键类型都属于共价键范畴, 同时键序分析结果与晶体结构测定的键长结果是一致的。

参考文献:

- [1] Crans D C, Smee J J, Gaidamauskas E, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(2):849-902
- [2] Rehder D. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **182**(1):297-332
- [3] Rehder D. *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, **102**(5/6):1152-1158
- [4] Heyliger C E, Tahiliani A G, McNeill J H. *Science*, **1985**, **227**:1474-1477
- [5] Cohen N, Halberstam M, Shlimovich P, et al. *J. Clin. Invest.*, **1995**, **95**(6):2501-2509
- [6] Shechter Y, Goldwaser I, Mironchik M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **237**:3-11
- [7] Mukherjee B, Patra B, Mhahpatra S, et al. *Toxicol. Lett.*, **2004**, **150**:135-143
- [8] Poucheret P, Verma S, Gryn timer M D, et al. *Mol. Cell. Biochem.*, **1998**, **188**:73-80
- [9] Rehder D. *BioMetals*, **1992**, **5**:3-12
- [10] Thompson K H, Leichter J, McNeil J H, et al. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1993**, **97**:1549-1555
- [11] Hanson S K, Baker R T, Gordon J C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:428-429
- [12] Trofimenko S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, **88**(8):1842-1844
- [13] Trofimenko S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**(13):3170-3177
- [14] Trofimenko S. *Chem. Rev.*, **1972**, **72**(5):497-509
- [15] Trofimenko S. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**(3):943-980
- [16] XING Yong-Heng(邢永恒), SUN Zheng(孙政), YUAN Hou-Qun(袁厚群), et al. *Chinese Science Bulletin (Kexue Tongbao)*, **2006**, **51**(3):263-268
- [17] Sheldrick G M. *SHELX 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [19] Son S, Toste F D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**:3791-3794
- [20] Etcheverry S B, Williams P A M, Sálce V C, et al. *Biomaterials*, **2002**, **15**(1):37-49
- [21] Ahmed M, Schwendt P, Marek J, et al. *Polyhedron*, **2004**, **23**(4):655-663
- [22] ZHANG Bao-Li(张宝丽), XING Yong-Heng(邢永恒), GE Mao-Fa(葛茂发), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1701-1706