

基于非血红素铁模型配合物 $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$ 的新型 N 杂环卡宾配合物的理论设计

王一¹, 张鹏², 杨鲲³, 侯英敏¹

(1. 大连工业大学生物工程学院, 2. 机械工程与自动化学院, 大连 116034;
3. 大连海事大学物理系, 大连 116026)

摘要 基于四价非血红素铁模型配合物 $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$ [$N4Py = N,N\text{-bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{-}N\text{-bis}(2\text{-pyridylmethylamine})$], 通过理论计算设计出一种新型 N 杂环卡宾配合物 $[Fe^{IV}(O)(NHC)_4]^{2+}$. 采用密度泛函理论 B3LYP 方法, 计算了 $[Fe^{IV}(O)(NHC)_4]^{2+}$ 的几何结构和电子结构, 并研究了 $[Fe^{IV}(O)(NHC)_4]^{2+}$ 使环己烷 C—H 键羟基化的反应机理. 结果表明, $[Fe^{IV}(O)(NHC)_4]^{2+}$ 的五重态能量比基态三重态能量高约 5.7 kJ/mol, 故五重态几乎不能参与反应. 赤道方向的配位基 N 杂环卡宾(NHC)对 FeO 单元的 σ -贡献要大于 N4Py 的贡献, 而它的空间位阻效应也大于 N4Py, 因此 $[Fe^{IV}(O)\cdot(NHC)_4]^{2+}$ 的稳定性强于 $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$. $[Fe^{IV}(O)(NHC)_4]^{2+}$ 的三重态的反应能垒比 $[Fe^{IV}(O)\cdot(N4Py)]^{2+}$ 的三重态反应能垒高 2.0 kJ/mol, 且为单态反应, 所以 $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$ 的反应活性要高于 $[Fe^{IV}(O)(NHC)_4]^{2+}$.

关键词 非血红素; N 杂环卡宾; 密度泛函理论; 轨道系数; 反应机理

中图分类号 O641 文献标识码 A DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.08.030

与传统的膦-金属配合物相比, N 杂环卡宾(NHC)金属配合物具有更多的优点, 可参与许多重要的反应. Doering 等^[1] 和 Fischer 等^[2] 在人工合成卡宾金属配合物领域进行了开创性工作. 自 1991 年首次分离出稳定的游离 N 杂环卡宾以来^[3], N 杂环卡宾作为配位基, 被广泛用于无机和有机金属化学领域^[4,5]. 由于 N 杂环卡宾具有很好的 σ -供电性, 因此可与很多金属形成强键^[6], 即可作为一类配位基, 使金属配合物显示出良好的催化活性^[7,8].

基于四价非血红素铁模型配合物 $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$ [$N4Py = N,N\text{-bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{-}N\text{-bis}(2\text{-pyridylmethylamine})$], 有望合成出一种结构类似的 N 杂环卡宾-铁金属配合物. 含有单核非血红素铁活性中心的氧活化酶可参与许多重要反应, 因此在环境、生理和药物开发等领域具有着广泛应用和重要价值^[9]. 最近几年来, 已人工合成出十几种以四价铁氧单元为中心、非血红素环境为配位基的配合物^[10]. 2004 年, Kaizer 等^[11] 合成出以 $Fe^{IV}O$ 单元为中心、N4Py 为配位基的非血红素铁模型配合物. 该配合物为灰绿色, 莫斯堡谱测定结果表明其为低自旋配合物, 在 25 °C 时的半衰期是 60 h, 说明这种配合物具有热力学稳定性, 不仅可以发生氧转移反应, 而且可以氧化环己烷的 C—H 键($E_{C-H} = 24$ kJ/mol)^[11,12].

由于配位基的结构和位置直接影响配合物的稳定性和反应活性, 因此本文基于 $[Fe^{IV}(O)\cdot(N4Py)]^{2+}$ (1), 理论设计出一种新型的 N 杂环卡宾金属配合物 $[Fe^{IV}(O)(NHC)_4]^{2+}$ (2), 该设计不仅将四价非血红素铁配合物和 N 杂环卡宾四价铁配合物联系在一起, 而且可以获得新型卡宾配合物, 该新型 N 杂环卡宾配合物有望具有较强的稳定性和较高的反应活性. 利用密度泛函理论对新型配合物的几何结构、电子结构和反应机理进行计算, 并对其性质进行了研究.

1 计算方法

所有的计算均采用 Gaussian 03 软件包^[13], 计算方法选取了密度泛函理论中的 B3LYP 方法^[14~17].

收稿日期: 2011-11-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 11047110)资助.

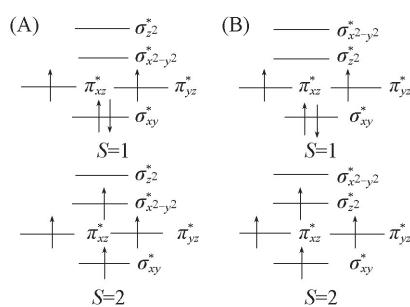
联系人简介: 王一, 女, 博士, 讲师, 主要从事非血红素铁模型配合物的理论研究. E-mail: wangyi@dlpu.edu.cn

所有的几何构型优化和过渡态优化都在 UB3LYP^[14~17]/B1^[18,19] [LACVP(Fe)/6-31G(H,C,O,N)]的计算水平下完成, 单点能的计算是在优化的基础上用更大的基组[铁采用 LACV3P+* 基组, 其余的原子采用 6-311+G* 基组(简称 B2^[18,19])]完成, 所有的计算方法均经过测试, 结果显示, 计算方法和基组都是准确可靠的^[20~24]. 考虑到溶剂化效应的影响, 在可极化的连续溶剂模型的自洽反应场(SCRF)计算中, 采用乙腈作为溶剂.

2 结果与讨论

2.1 配合物的电子结构和几何结构

两种配合物的主要 d 轨道的电子排布如 Scheme 1 所示. 对于 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$, 三重态时 d^4 的电子结构为 $(d_{xy})^2(d_{xz}/d_{yz})^2$, 五重态的电子结构为 $(d_{xy})^1(d_{xz}/d_{yz})^2(d_{x^2-y^2})^1$. 对于 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O}) \cdot (\text{NHC})_4]^{2+}$, 三重态时的电子结构为 $(d_{xy})^2(d_{xz}/d_{yz})^2$, 五重态的电子结构为 $(d_{xy})^1(d_{xz}/d_{yz})^2(d_{z^2})^1$. FeO 单元的电子结构主要是由 1 个强的 σ 键和 2 个半强的 π 键组成的^[25]. π 键由铁的 $d_{(xz/yz)}$ 轨道和氧的 $p_{(x/y)}$ 轨道组成, 而非占据的铁 d_z 轨道和氧 p_z 轨道形成了 FeO 单元的 σ 键. 赤道方向的配位基与铁的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道形成 σ 键的作用. 表 1 给出了 Fe, O 和配位基的前线轨道贡献系数. 由表 1 可见, 对于配合物 1, 在 $\sigma_{x^2-y^2}^*$ 轨道上, N4Py 配体的轨道贡献是 49.87%, 对于配合物 2, 在 $\sigma_{x^2-y^2}^*$ 轨道上, NHC 的轨道贡献是 55.96%. 在赤道方向, N 杂环卡宾配体对 FeO 单元的 σ 轨道贡献要大于 N4Py 配体的贡献, 所以铁与配位基之间的 σ 键的强弱顺序为配合物 2 大于配合物 1. 由于赤道方向配位基的供电性越强, 配合物就越稳定, 因此 N 杂环卡宾配合物的稳定性更强一些. 图 1 给出了配合物 1 和 2 在 B1 水平下的几何结构, 单点能的计算采用 B2 基组. 配合物 2 由 $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ 单元和 N 杂环卡宾组成, 其中 4 个咪唑的 C 原子在赤道方向上与 Fe 中心配位, 咪唑环的方向与 FeO 轴平行. 2 种配合物都有 3 个自旋态, 即单重态、三重态和五重态, 其中三重态为基态. 2 种配合物的三重态能量分别比五重态能量低 1.81 和



Scheme 1 Electronic configurations in the d -block orbitals of the triplet and quintet σ spin states of complexes 1(A) and 2(B)

Table 1 Comparison of UB3LYP/B1 optimized geometric and electronic structures for the triplet spin state^{*}

Complex	$\tilde{\nu}_{\text{Fe}-\text{O}}/\text{cm}^{-1}$	Spin density		β of $d_{xz}(\pi^*)$ (%)			β of $d_{x^2-y^2}(\sigma^*)$ (%)		
		Fe	O	Fe	O	L_{equ}	Fe	O	L_{equ}
1	829.7	1.056	0.984	48.45	44.28	7.27	50.08	0.05	49.87
2	869.9	1.020	0.942	45.87	41.65	12.48	44.01	0.03	55.96

* β : β molecular orbital; L: ligand; equ: equatorial.

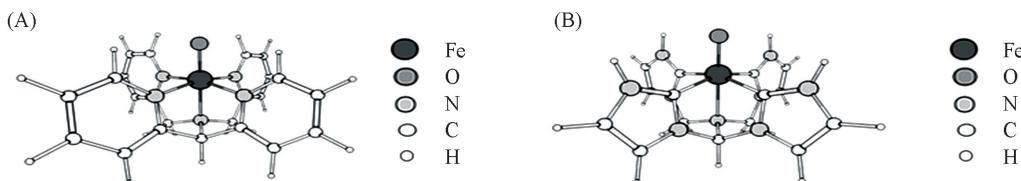


Fig. 1 UB3LYP/LACVP-optimized structures with some important bond lengths for complexes 1(A) and 2(B) for the singlet (triplet) [quintet] spin states

The triplet state is defined as the zero of the energy and the relative energy values are given at the B2//B1 level. Bond lengths are in nm and energies in kJ/mol. (A) $d_{\text{Fe}-\text{O}}=0.1654(0.1651)[0.1643]$, $d_{\text{Fe}-\text{N}_{\text{eq}}}^*=0.1984(0.1984)[0.2112]$, $d_{\text{Fe}-\text{Na}}=0.2072(0.2066)[0.2092]$, $\rho_{\text{Fe}}=0(0.056)[2.934]$, $\rho_0=0(0.984)[0.748]$, $\rho_{\text{N4Py}}=0(-0.041)[0.318]$, $Q_{\text{Fe}}=0.678(0.679)[0.852]$, $Q_0=-0.342(-0.325)[-0.318]$, $Q_{\text{N4Py}}=1.664(1.646)[1.466]$, $\Delta E=7.23(0)[1.81]$; (B) $d_{\text{Fe}-\text{O}}=0.1645(0.1642)[0.1743]$, $d_{\text{Fe}-\text{C}_{\text{eq}}}^*=0.1969(0.1973)[0.2004]$, $d_{\text{Fe}-\text{Na}}=0.2297(0.2279)[0.2756]$, $\rho_{\text{Fe}}=0(1.020)[2.623]$, $\rho_0=0(0.942)[1.269]$, $\rho_{\text{NHC}}=0(-0.038)[0.108]$, $Q_{\text{Fe}}=0.105(0.114)[0.302]$, $Q_0=-0.327(-0.304)[-0.425]$, $Q_{\text{NHC}}=2.222(2.190)[2.123]$, $\Delta E=6.78(0)[5.67]$.

5.67 kJ/mol, 由此可以看出, 配合物1是两态反应^[12,24], 而由于配合物2的五重态的能量过高, 以至其几乎无法参与反应, 因此, 配合物2是单态反应, 即只有三重态参与反应。配合物1的几何结构以前已有文献报道^[12,24,26,27]。三重态时, 配合物1和2的Fe—O键长分别为0.1651和0.1642 nm。由此可以看出, 配合物2的配位基空间位阻效应要大于配合物1, 因而配合物2更稳定。Fe与竖直方向N的键长分别为0.2066和0.2279 nm, 与赤道方向N的平均键长为0.1984 nm, 与C的平均键长是0.1973 nm。由表1可见, Fe—O键的键长越长, 其伸缩振动频率就越小, 即Fe和末端氧的作用越弱。

2.2 C—H 羟基化的反应机理

图2给出了配合物1对环己烷羟基化反应的能垒图。反应过程为两态反应, 即三重态和五重态同时参与反应。反应从三重态开始, 首先形成反应络合物, 然后配合物1夺去了环己烷上的一个氢, 通过过渡态形成中间体, 这一步是速控步骤。在B2//B1的计算水平下, 相对于反应络合物, 三重态和五重态的反应能垒分别为3.69和2.43 kJ/mol。零点能校正分别将反应能垒降低了2.67和1.59 kJ/mol。在溶剂中, 考虑了零点能校正, 相应的能垒分别为4.43和2.91 kJ/mol。将计算结果与以前的研究结果^[12]相比发现, 反应能垒会有较小的差别, 但总体的趋势是一致的。

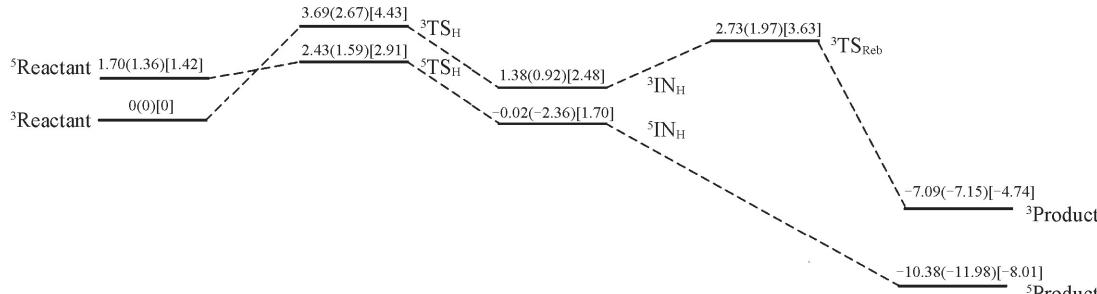


Fig. 2 Energy profiles for cyclohexane hydroxylation by complex 1 for triplet and quintet spin states

Relative energies (kJ/mol) are indicated in the order of B2//B1 (B2//B1+ZPE) [B2//B1+ZPE+E_{solv.}]. ZPE: zero point energy.

TS_H: hydrogen-abstraction transition state; TS_{Reb}: rebound transition state; IN_H: hydrogen-adstraction intermediate.

图3给出了配合物2对环己烷的羟基化反应的能垒图。由于五重态反应络合物的能量比三重态高约5.67 kJ/mol, 因此配合物2为单态反应, 反应只发生在三重态的反应势能面上。与非血红素铁模型配合物的反应机理相类似, 配合物2首先形成反应络合物, 接下来发生氢夺取反应形成反应中间体, 该步为控速步骤。三重态的反应能垒是5.69 kJ/mol, 加上零点能校正, 反应能垒会下降为4.51 kJ/mol。考虑溶剂化效应和零点能校正, 反应能垒为6.06 kJ/mol。氢夺取反应结束后, 通过氧反弹的过渡态形成羟基化产物。在这个过程中, 在B2//B1计算水平下, 反应能垒为1.31 kJ/mol, 比氢夺取反应的反应能垒要低。在三重态时, 铁氧单元从侧面进攻环己烷, 所以Fe—O—H键角为121.52°, O—H—C键的键角是174.38°。由于O—H—C几乎是直线型的, 因此铁中心和碳原子几乎未发生直接的相互作用。在过渡态时, 对于2种配合物(图4)C—H的键长分别是0.1321和0.1385 nm, 所以配合物1形

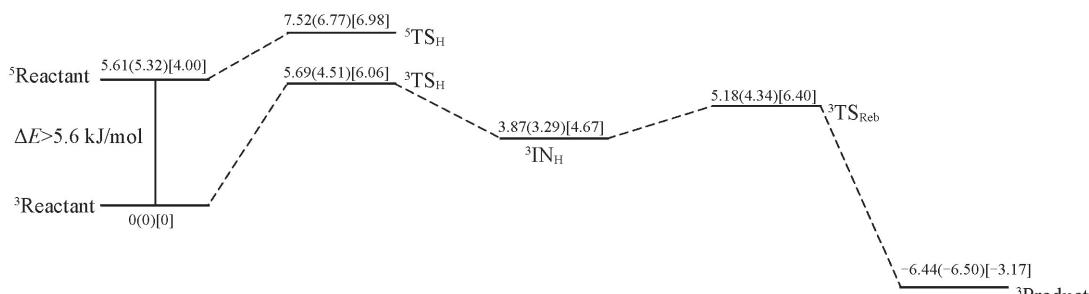


Fig. 3 Energy profiles for cyclohexane hydroxylation by complex 2 for the triplet and quintet spin states

Relative energies (kJ/mol) are indicated in the order of B2//B1 (B2//B1+ZPE) [B2//B1+ZPE+E_{solv.}]. ZPE: zero point energy.

TS_H: hydrogen-abstraction transition state; TS_H: hydrogen-abstraction transition state; TS_{Reb}: rebound transition state;

IN_H: hydrogen-adstraction intermediate.

成过渡态较早。根据前线轨道理论，铁在 d 轨道上有 4 个电子，三重态时，其电子排布是 $(d_{xy})^2(\pi_{xz}^*)^1(\pi_{yz}^*)^1$ ，一个外电子进入到 β -spin-LUMO(π_{xz}^*) 1 ，因此 β -spin-LUMO(π_{xz}^*) 1 轨道能量越低，越易使电子进入该轨道上，配合物 β -spin-LUMO(π_{xz}^*) 1 轨道能量为 -8.72 eV，而配合物 **2** 的为 -7.89 eV，所以配合物 **1** 的反应活性比配合物 **2** 的反应活性要高。2 种配合物在三重态时都会发生氧反弹的过程，因为在三重态时，形成中间体以后，环己烷上的第二个电子要进入 σ_{z^2} 轨道，而在五重态时，第二个电子要进入到能量更高的 σ_{xy}^* 轨道中，因此 2 种配合物的五重态都没有氧反弹的过渡态。

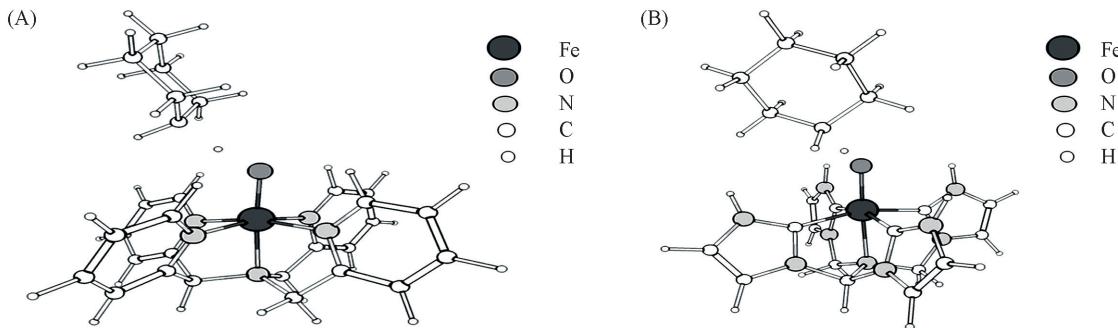


Fig. 4 Geometric details of the hydrogen-abstraction transition states

(A) **1**+CHTS_H; (B) **2**+CHTS_H. Each datum gives two numbers corresponding to triplet and quintet [square brackets], respectively. Bond lengths are in nm. (A) $d_{\text{Fe}-\text{O}}=0.1770[0.1688]$, $d_{\text{O}-\text{H}}=0.1243[0.1655]$, $d_{\text{C}-\text{H}}=0.1321[0.1145]$, $\angle \text{FeOH}=126.69^\circ[176.63^\circ]$, $\angle \text{OHC}=171.58^\circ[176.35^\circ]$; (B) $d_{\text{Fe}-\text{O}}=0.1768$, $d_{\text{O}-\text{H}}=0.1173$, $d_{\text{C}-\text{H}}=0.1385$, $\angle \text{FeOH}=121.52^\circ$, $\angle \text{OHC}=174.38^\circ$.

3 结 论

基于四价非血红素铁模型配合物 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ ，通过理论计算设计出一种新型 N 杂环卡宾配合物 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{NHC})_4]^{2+}$ ，基态为三重态。比较 2 种配合物的几何结构和电子结构可知，配合物 **2** 的 Fe = O 键长较短，且赤道方向配位基的 σ -贡献和空间位阻较大，因此，配合物 **2** 的稳定性更强。密度泛函理论计算分析表明，配合物 **1** 的反应活性强于配合物 **2**。总之，基于非血红素铁模型配合物，理论上设计出的新型 N 杂环卡宾配合物对于预测和实验上合成新型高价铁卡宾配合物具有积极意义。

参 考 文 献

- [1] Doering W. V., Hoffmann A. K.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1954, **76**(23): 6162—6165
- [2] Fischer E. O., Maasbol A.. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 1964, **3**(8): 580
- [3] Arduengo A. J. III, Harlow R. L., Kline M.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1991, **113**(1): 361—363
- [4] Vignolle J., Cattoen X., Bourissou D.. Chem. Rev. [J], 2009, **109**(8): 3333—3384
- [5] Nemcsok D., Wichmann K., Frenking G.. Organometallics [J], 2004, **23**(15): 3640—3646
- [6] Lin J. C. Y., Huang R. T. W., Lee C. S., Bhattacharyya A., Hwang W. S., Lin I. J. B.. Chem. Rev. [J], 2009, **109**(8): 3561—3598
- [7] Häggel L. J. L., Page M. J., Erhardt S., Macgregor S. A., Mahon M. F., Naser M. A., Vélez A., Whittlesey M. K.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2010, **132**(51): 18408—18416
- [8] XU Wei-Feng(许卫锋), LI Yi-Zhi(李一志), CHEN Xue-Tai(陈学太), XUE Zi-Ling(薛子陵). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2011, **32**(3): 538—544
- [9] Que L. Jr., Ho R. Y. N.. Chem. Rev. [J], 1996, **96**(7): 2607—2624
- [10] Costas M., Mehn M. P., Jensen M. P., Que L. Jr.. Chem. Rev. [J], 2004, **104**(2): 939—986
- [11] Kaizer J., Klinker E. J., Oh N. Y., Rohde J. U., Song W. J., Stubna A., Kim J., Münck E., Nam W., Que L. Jr.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(2): 472—473
- [12] Kumar D., Hirao H., Que L. Jr., Shaik S.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**(22): 8026—8027
- [13] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Vreven T. Jr., Kudin K. N., Burant J. C., et al.. Gaussian 03 [CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2004
- [14] Becke A. D.. J. Chem. Phys. [J], 1992, **96**(3): 2155—2160
- [15] Becke A. D.. J. Chem. Phys. [J], 1992, **97**(12): 9173—9177

- [16] Becke A. D. . J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**(7): 5648—5652
- [17] Lee C. T. , Yang W. T. , Parr R. G. . Phys. Rev. B[J], 1988, **37**(2): 785—789
- [18] Hay P. J. , Wadt W. R. . J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**(1): 299—310
- [19] Friesner R. A. , Murphy R. B. , Beachy M. D. , Beachy M. D. , Ringnalda M. N. , Pollard W. T. , Dunietz B. D. , Cao Y. X. . J. Phys. Chem. A[J], 1999, **103**(13): 1913—1928
- [20] WANG Yi(王一), WANG Yong(王永), HAN Ke-Li(韩克利). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(12): 2469—2473
- [21] Wang Y. , Wang Y. , Han K. L. . J. Biol. Inorg. Chem. [J], 2009, **14**(14): 533—545
- [22] Wang Y. , Han K. L. . J. Biol. Inorg. Chem. [J], 2010, **15**(3): 351—359
- [23] Hirao H. , Que L. Jr. , Nam W. , Shaik S. . Chem. Eur. J. [J], 2008, **14**(6): 1740—1756
- [24] Hirao H. , Kumar D. , Que L. Jr. , Shaik S. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(26): 8590—8606
- [25] Decker A. , Solomon E. I. . Curr. Opin. Chem. Biol. [J], 2005, **9**(2): 152—163
- [26] Rohde J. U. , Torelli S. , Shan X. P. , Lim M. H. , Klinker E. J. , Kaizer J. , Chen K. , Nam W. , Que L. Jr. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(51): 16750—16761
- [27] Klinker E. J. , Kaizer J. , Brennessel W. W. , Woodrum N. L. , Cramer C. J. , Que L. Jr. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2005, **44**(24): 3690—3694

Theoretical Design of a New N-Heterocyclic Carbene Complex Based on Non-heme Iron Complex $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$

WANG Yi^{1*}, ZHANG Peng², YANG Kun³, HOU Ying-Min¹

(1. School of Biological Engineering, 2. School of Mechanical Engineering and Automation,
Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;
3. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract Based on non-heme iron complex $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ [$\text{N4Py} = N,N\text{-bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{-}N\text{-bis}(2\text{-pyridylmethylamine})$], a new designed iron-carbene complex $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{NHC})_4]^{2+}$ was theoretically designed. The geometric and electronic structures of $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O}) \cdot (\text{NHC})_4]^{2+}$ were studied via density functional theory and B3LYP method, and the $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{NHC})_4]^{2+}$ catalytic properties versus cyclohexane were investigated. The calculation results show that the energy of the quintet spin state of $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{NHC})_4]^{2+}$ is ca. 4.8 kJ/mol higher than that of the triplet ground state, suggesting that the quintet spin state can hardly participate in the reaction. The N-heterocyclic carbene(NHC) equatorial ligand was found to have stronger σ -donating and greater steric hindrance than N4Py ligand, indicating that the complex $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{NHC})_4]^{2+}$ is more stable than $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ complex. Moreover, on the triplet spin surface, the energy barrier of $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{NHC})_4]^{2+}$ has higher activation energy than that of $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ by 2.0 kJ/mol via a single-state reactivity pattern, implying that $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ complex is more reactive than $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{NHC})_4]^{2+}$ complex.

Keywords Non-heme; N-Heterocyclic carbene; Density functional theory; Orbital coefficient; Reaction mechanism

(Ed. : Y, Z, A)