

论文

非血红素配合物[FeIV(O)(TMC)(NCMe)]₂⁺与[FeIV(O)(TMCS)]⁺的几何结构、电子结构、成键性和反应活性比较

王一, 王永, 韩克利

中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023

摘要:

采用密度泛函理论计算了[FeIV(O)(TMC)(NCMe)]₂⁺和[FeIV(O)(TMCS)]⁺的电子结构、反应活性和Fe—O的成键性. 几何构型的优化采用非限制性的B3LYP混合密度泛函方法, 重原子Fe的优化采用是LanL2dZ基组, C, H, O, N和S的优化采用TZV基组, 理论计算结果与实验结果相符. 通过对轨道系数和键级的分析发现, TMC配位基对Fe—O的 σ 键几乎没有影响. 由于竖直方向的硫甲基配位基的轨道与Fe的3d轨道具有较强的重迭, 而乙腈配位基作为轴向配体时, 这种重迭则小得多, 导致了两种配合物在电子结构和反应活性上存在一定的差别.

关键词: 非血红素 轨道系数 电子结构 密度泛函理论计算

Comparison Between [FeIV(O)(TMC)(NCMe)]₂⁺ and [FeIV(O)(TMCS)]⁺ Non-heme Complexes of Geometric, Electronic Structures, Bonding and Reactivities

WANG Yi, WANG Yong, HAN Ke-Li*

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Abstract:

Density functional theory(DFT) calculations were carried out to elucidate the electronic structures, Fe—O bondings and reactivities of six-coordinated [FeIV(O)(TMC)(NCMe)]₂⁺ and [FeIV(O)(TMCS)]⁺ complexes. The geometric parameters calculated by a hybrid functional UB3LYP with LanL2DZ(Fe) and TZV(rest) basis set were in agreement with the experimental data. Analysis of the orbital coefficients and the bond orders showed that the TMC ligand does not have any equivalent orbitals that are affecting the Fe—O σ bond. Due to the strong mixing of the iron 3d orbitals with the σ orbital of the thiolate ligand orbitals and a much less mixing with the acetonitrile as an axial ligand, the electronic properties of [FeIV(O)(TMC)(NCMe)]₂⁺ and [FeIV(O)(TMCS)]⁺ are different and the Fe—O bond length of the [FeIV(O)(TMCS)]⁺ complex is longer than that of the [FeIV(O)(TMC)(NCMe)]₂⁺ complex.

Keywords: Non-heme Orbital coefficient Electronic structure Density functional theory calculation

收稿日期 2008-10-13 修回日期 1900-01-01 网络版发布日期

DOI:

基金项目:

通讯作者: 韩克利

作者简介:

参考文献:

- Que L. Jr., Ho R. Y. N.. Chem. Rev.[J], 1996, 96: 2607—2624
 Solomon E. I., Pavel E. G., Loeb K. E., et al.. Coord. Chem. Rev.[J], 1995, 144: 369—460
 Rohde J. U., In J. H., Lim M. H., et al.. Science[J], 2003, 299: 1037—1039
 Bukowski M. R., Koehtop K. D., Stubna A., et al.. Science[J], 2005, 310: 1000—1002
 Rohde J. U., Torelli S., Shan X., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2004, 126: 16750—16761

扩展功能

本文信息

Supporting info

PDF(360KB)

[HTML全文](OKB)

参考文献[PDF]

参考文献

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 非血红素

▶ 轨道系数

▶ 电子结构

▶ 密度泛函理论计算

本文作者相关文章

▶ 王一

▶ 王永

▶ 韩克利

▶ 王一

▶ 王永

▶ 韩克利

PubMed

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

- Rohde J. U., Stubna A., Bominaar E. L., et al.. Inorg. Chem.[J], 2006, 45: 6435—6445
- Roelfes G., Vrajmisu V., Chen K., et al.. Inorg. Chem.[J], 2003, 42: 2639—2653
- Lehnert N., Ho R. Y. N., Que L. Jr., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2001, 123: 8271—8290
- Kaizer J., Klinker E. J., Oh N. Y., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2004, 126: 472—473
- Solomon E. I., Brunold T. C., Davis M. I., et al.. Chem. Rev.[J], 2000, 100: 235—349
- Decker A., Rohde J. U., Que L. Jr., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2004, 126: 5378—5379
- Decker A., Solomon E. I.. Curr. Opin. Chem. Biol.[J], 2005, 9: 152—163
- Decker A., Chow M. S., Kemsley J. N., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2006, 128: 4719—4733
- Kennepohl P., Neese F., Schweitzer D., et al.. Inorg. Chem.[J], 2005, 44: 1826—1836
- Decker A., Solomon E. I.. Angew. Chem. Int. Ed.[J], 2005, 44: 2252—2255
- Wang R. Y., de Visser S. P.. J. Inorg. Biochem.[J], 2007, 101: 1464—1472
- Gross Z., Nimri S.. Inorg. Chem.[J], 1994, 33: 1731—1732
- de Visser. J. Biol. Inorg. Chem.[J], 2006, 11: 168—178
- Gross Z.. J. Biol. Inorg. Chem.[J], 1996, 1: 368—371
- Nam W., Lim M. H., Oh S. Y., et al.. Angew. Chem. Int. Ed.[J], 2000, 39: 3646—3649
- Zhou Y. M., Shan X. P., Mas-Ballesté R., et al.. Angew. Chem. Int. Ed.[J], 2008, 47: 1896—1899
- Sastri C. V., Lee J., Oh K., et al.. Proc. Natl. Acad. Sci. USA[J], 2007, 104: 19181—19186
- Hirao H., Que L. Jr., Nam W., et al.. Chem. Eur. J.[J], 2008, 14: 1740—1756
- Hirao H., Kumar D., Que L. Jr., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2006, 128: 8590—8606
- Rohde J. U., Que L. Jr. Angew. Chem. Int. Ed.[J], 2005, 44: 2255—2258
- Sastri C. V., Park M. J., Ohta T., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2005, 127: 12494—12495
- ZHAO Xi(赵熹), HUANG Xu-Ri(黄旭日), SUN Chia-Chong(孙家锺). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, 29(4): 819—823
- Costas M., Mehn M. P., Jensen M. P., et al.. Chem. Rev.[J], 2004, 104: 939—986
- Grapperhaus C. A., Mienert B., Bill E., et al.. Inorg. Chem.[J], 2000, 39: 5306—5317
- [30]Meunier B., de Visser S. P., Shaik S.. Chem. Rev.[J], 2004, 104: 3947—3980
- Firsch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al.. Gaussian 03, Revision C.02[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2004
- [32]Becke A. D.. Phys. Rev. A[J], 1988, 38: 3098—3100
- [33]Becke A. D.. J. Chem. Phys.[J], 1993, 98: 5648—5652
- [34]de Visser S. P., Kumar D., Cohen S., et al.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2004, 126: 8362—8363
- [35]de Visser S. P.. J. Phys. Chem. A[J], 2005, 109: 11050—11057
- [36]Dunning T. H. Jr, Hay P. J.; Ed.: Schaefer H. F. III. Modern Theoretical Chemistry[C], New York: Plenum Press, 1976
- [37]Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys.[J], 1985, 82: 270—283, 299—310
- [38]Wadt W. R., Hay P. J.. J. Chem. Phys.[J], 1985, 82: 284—298
- [39]Schefer A., Huber C., Ahlrichs R.. J. Chem. Phys.[J], 1994, 100: 5829—5835
- [40]Perdew J. P.. Phys. Rev. B[J], 1986, 33: 8822—8824
- [41]Mayer I.. Chem. Phys. Lett.[J], 1983, 97: 270—274
- [42]Gorelsky S. I. AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis[OL], Toronto: York University, <http://www.sg-chem.net>
- [43]Gorelsky S. I., Lever A. B. P.. J. Organomet. Chem.[J], 2001, 635: 187—196
- [44]Scott A P., Radom L.. J. Phys. Chem.[J], 1996, 100: 16502—16513
- [45]Pestovsky O., Stoian S., Bominaar E. L., et al.. Angew. Chem. Int. Ed.[J], 2005, 44: 6871—6874
- [46]Schneboom J. C., Neese F., Thiel W.. J. Am. Chem. Soc.[J], 2005, 127: 5840—5853

本刊中的类似文章

1. 欧阳生德, 易院平, 耿华, 帅志刚 . 扩展苯基衍生物分子器件的电子输运的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(5): 952-954
2. 陈保国 ; 张明瑜 ; 赵媛媛 ; 张坚 ; 孙家锺 . 4-二羟基硼苯丙氨酸(BPA)及其多羟基衍生物BPA(OH)_n (n=1,2,4)的电子结构的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(7): 1307-1310
3. 李爱玉 ; 文玉华 ; 朱梓忠 ; 杨勇 . 超细钛金属线的电子性质[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(7): 1323-1326
4. 李会学, 萧泰 . 3-苯基-6-芳基-1,2,4-三唑并[3,4-b]-1,3,4-噻二唑的电子结构和光谱性质的含时密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(4): 747-750
5. 李思殿, 任光明, 苗常青, 李栋东 . 含有平面六配位碳的第二及第三过渡系金属夹心配合物密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(1): 129-131
6. 贾虎生, 王丽平, 韩培德, 刘旭光, 许并社 . 金属富勒烯Y@C₃₆结构和性能的密度泛函研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(10): 1958-1961
7. 郝金库, 申勇立, 白冬花, 诸葛尚琦, 曹映玉, 杨恩翠 . 3,4',5'-三甲氧基-1,2-二苯乙烯合成、晶体结构与量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(2): 324-327
8. 薛冰纯, 蔡文生, 邵学广. 有限长Y型碳纳米管结构和性质的第一性原理研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2407-2412
9. 彭谦, 牛英利, 帅志刚. 二苯多烯分子的光物理性质与共轭长度的关系[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2435-2439
10. 蒋洁, 孟素慈, 马晶. 二聚(2,5-噻吩乙烯撑)基态和激发态的电子结构: 桥基和芳环取代的影响[J]. 高等学校化

文章评论

序号	时间	反馈人	邮箱	标题	内容
					ugg online ugg bc online buy ugg boot boots sale ugg boc cardy ugg boots l cardy tall ugg ugg boots ugg knightsb