

系列蝎型三聚吡唑硼酸盐钒氧配合物的合成及结构研究

邢永恒 孙政 袁厚群 葛茂发 牛淑云 白凤英

(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029; 中国科学院化学研究所, 北京 100080. E-mail: yhxing2000@yahoo.com)

摘要 Na(HB(pz)₃)和Na(HB(3, 5-Me₂pz)₃)分别与VOSO₄·nH₂O和KSCN及对应的吡唑在甲醇体系中反应, 得到两个新型钒氧配合物VO(HB(pz)₃)(pz)(SCN)(1)和VO(HB(3,5-Me₂pz)₃)(3,5-Me₂pz)(SCN)-(SCNH)₂(2). 通过元素分析、红外光谱和紫外光谱对配合物进行了表征, 并且研究了它们的荧光光谱, 结果表明配合物的发光是金属钒与配体的相互作用产生的. 此外, 对配合物 1 和 2 进行了X射线衍射单晶结构测定. 结合从头计算结果进一步分析了配合物的稳定性以及配合物分子中配键的共价特征.

关键词 钒氧配合物 三吡唑硼酸盐 光谱 晶体结构 量子化学计算

钒是生命中的痕量元素. 1876 年起钒就进入了生命科学的研究领域, 但直到 1971 年人们才真正认识到钒在生命的重要性^[1,2]. 自从发现了两种钒酶(bromoperoxidase和nitrogenase), 证实了钒在生物体内参与酶的活性中心^[3-6], 尤其在 I 型和 II 型糖尿病动物模型中又发现钒的类胰岛素作用及降血糖作用^[6,7]以来, 更加激起了人们对钒化合物的生物活性研究的兴趣. 近 30 年来的不断研究, 人们意识到无论是在了解钒化合物的生物效应的机理还是在设计和寻找有效低毒药用钒化合物方面, 都必须研究作为基础的钒化合物在生物体内的化学性质和生物学行为的关系, 也就是说必须研究各种小分子酶抑制剂与生物体靶酶的相互作用及与钒化合物的灵活配位能力, 即酪氨酸磷酸酯中组氨酸残基的咪唑与钒的配位能力. 吡唑与咪唑相类似, 而且它的聚吡唑硼酸盐与钒有非常强的配位能力, 可以形成各种模式的稳定钒氧配合物^[8].

到目前为止, 有关钒氧聚吡唑硼酸盐配合物的研究报道很少, 尤其是含有SCN⁻配体的钒氧聚吡唑硼酸盐配合物^[9-15]. 我们的目的就是通过对配体吡唑环上的不同取代基或以聚吡唑硼酸盐为支撑配体而改变钒周围的其他配体, 来调控钒氧配合物结构及物理化学性质, 再根据各种生物活性测试结果探讨它们的类胰岛素活性机制. 本文报道两个新型钒氧配合物VO(HB(pz)₃)(pz)(SCN) (1) 和VO(HB(3, 5-Me₂pz)₃)(3,5-Me₂pz)(SCN)(SCNH)₂ (2)的合成、结构及电子结构性质.

1 实验

() 仪器与试剂. JASCO FT/IR-480 型傅里叶变换红外光谱仪(200~4000 cm⁻¹, KBr压片); JASCO V-570 型紫外-可见光谱仪(200~1100 nm, 二氯甲烷溶液); PE240C型元素分析仪; JASCO FP-6500 型荧光光谱仪(二氯甲烷溶液). VOSO₄·nH₂O, 吡唑, 购于百灵威化学品公司, 三聚吡唑硼酸盐参考文献合成^[16,17]. 所用试剂均为分析纯.

() 配合物的合成. 配合物VO(HB(pz)₃)(pz)(SCN) (1)的合成: 将 1.0 mmol的聚吡唑硼酸钠盐(0.24 g), 1.0 mmol吡唑(0.068 g), 2.0 mmol KSCN(0.19 g)和 1.0 mmol VOSO₄·nH₂O(0.23 g, VOSO₄的纯度为 71%)混合后溶于甲醇中室温搅拌 4 h后, 溶液颜色由蓝色变成蓝绿色, 并有大量浅蓝色沉淀生成, 过滤后, 沉淀用甲醇、乙醇洗多次. 最后真空干燥得产品 0.32 g, 产率为 80%(以VOSO₄为基准). C₁₃H₁₄BN₉OSV元素分析实测值(计算值)%: C, 38.20(38.42); H, 3.41(3.45); N, 30.98(31.03).

配合物VO(HB(3,5-Me₂pz)₃)(3,5-Me₂pz)(SCN)-(SCNH)₂(2)的合成: 将 1.0 mmol的三聚甲基吡唑硼酸钠盐(0.32 g), 1.0 mmol 甲基吡唑(0.096 g), 2.0 mmol KSCN(0.19g)和 1.0 mmol VOSO₄·nH₂O(0.23 g, VOSO₄的纯度为 71%)混合后溶于甲醇中室温搅拌 4 h, 溶液颜色由蓝色变成蓝绿色, 并有大量浅蓝色沉淀生成, 过滤后, 沉淀用甲醇、乙醇洗多次. 最后真空干燥, 得产品 0.38 g, 产率为 60%(以VOSO₄为基准). C₂₃H₃₂BN₁₁OS₃V元素分析实测值(计算值)%: C, 43.70(43.36); H, 5.12(5.03); N, 23.98(24.19).

() 配合物的晶体结构分析. 选用大小为 0.45 mm × 0.30 mm × 0.10 mm 配合物 1 和 0.40 mm × 0.30 mm × 0.25 mm 配合物 2 的单晶, 分别在 Rigaku AFC 7R 衍射仪上于室温条件下用 Mo K α 射线进行衍射数据收集. 扫描范围: 配合物 1, 2.71° θ 27.53°; 配合物 2, 2.56° θ 27.53°. 对配合物 1, 共收集衍射点 4619 个, 其中独立衍射点 4251 个, 2736 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 6591 个, 其中独立衍射点 6144 个, 3059 个 ($I > 2\sigma(I)$) 的可观察点用于结构解析. 衍射强度数据经 L_p 因子校正. 晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出, 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程序确定. 所有计算均用 SHELX-97 程序¹⁾ 在 Pentium PC 计算机上进行. 配合物 1 的晶体学参数为: 单斜晶系, 空间群: $P2_1/n$, $a = 8.894(3)$ Å, $b = 14.994(4)$ Å, $c = 14.1492(16)$ Å, $\beta = 102.659(16)^\circ$, $V = 1841.0(8)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.462$ g/cm³, $S = 1.029$, 最终收敛偏差因子, $R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.1096$, $\Delta\rho_{\max} = 0.446$ eÅ⁻³, $\Delta\rho_{\min} = -0.322$ eÅ⁻³, 配合物 2: 三斜晶系, 空间群: $P-1$, $a = 11.059(2)$ Å, $b = 16.349(3)$ Å, $c = 10.154(2)$ Å, $\alpha = 98.958(19)^\circ$, $\beta = 115.785(13)^\circ$, $\gamma = 71.567(15)^\circ$, $V = 1567.9(5)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.344$ g/cm³, $S = 0.995$, 最终收敛偏差因子, $R_1 = 0.0738$, $wR_2 = 0.2051$, $\Delta\rho_{\max} = 0.713$ eÅ⁻³, $\Delta\rho_{\min} = -0.833$ eÅ⁻³. 配合物的分子结构见图 1 和图 2, 主要键长和键角列于表 1.

() 计算方法. 运用 Gaussian98W 量子化学程序包, 采用 Hartree-Fock 方法, 使用 3-21G*(6d, 7f) 基

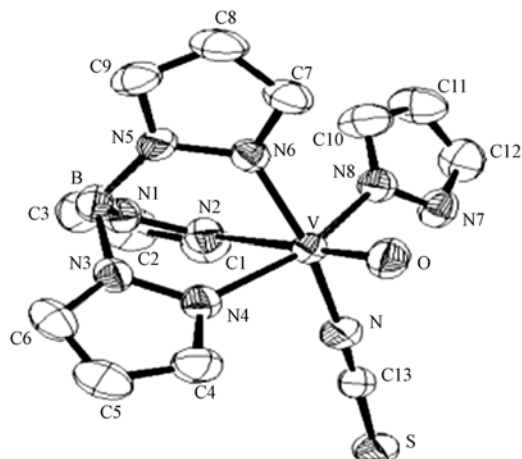


图 1 配合物 1 的分子结构

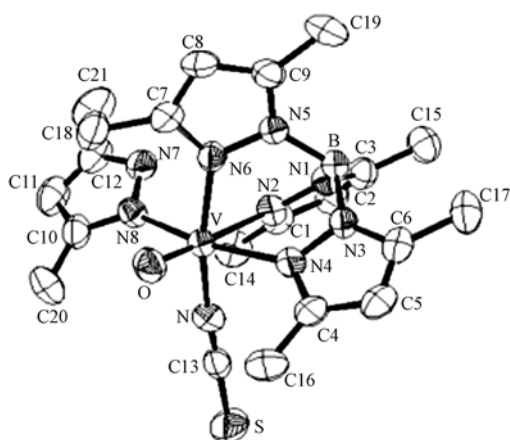


图 2 配合物 2 的分子结构

组对两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 39 个, 290 个原子基函数, 489 个初始高斯函数; 配合物 2 的计算涉及原子数为 63 个, 394 个原子基函数, 657 个初始高斯函数. 计算中使用的分子构型参数均取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轨道的构成和能量、分子中每个原子的电荷密度以及原子之间的 Mulliken 键级.

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成及性质

该类新型钒氧配合物通过硫酸钒氧、吡唑(甲基吡唑)、三聚吡唑硼酸盐(或三聚甲基取代吡唑硼酸盐)和硫氰酸钾在甲醇溶液中于室温下反应而成(见图 3). 配合物 1 和 2 均为浅蓝色固体粉末, 2 比 1 稍深. 从外观上看 2 比 1 稳定性差, 2 放置一段时间后, 颜色变浅, 但通过 IR 光谱分析发现与新制的 2 红外光谱图一样, 表明未分解. 在水、甲醇、乙醇、正己烷中难溶, 而易溶于 N, N-二甲基甲酰胺, 二甲亚砜, 吡啶, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN 和 THF 中.

2.2 配合物的红外光谱分析

从两个配合物的红外光谱(图 4)可以看出, 在 3000~3500 cm⁻¹ 区间, 有一个宽而且强的吸收峰, 峰位在 3433 和 3432 cm⁻¹ 处, 分别为配合物 1 和 2 的 N—H 振动吸收峰. 在 3000~2000 cm⁻¹ 区间, 对于配合物 1 主要有两个特征吸收带, 一个是弱吸收峰, 另一个是强吸收峰. 弱峰 2509 cm⁻¹ 处为 B—H 伸缩吸

1) Sheldrick G M. SHELXL97. Program for the refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany, 1990

表 1 配合物 1 和 2 的主要键长(Å)和键角(°)

配合物 1			配合物 2		
() 配位中心原子周围			() HB(pz) ₃ 和 HB(Me ₂ pz) ₃ 配体		
V—O	1.597(2)	1.584(4)	B—N(1)	1.518(4)	1.520(8)
V—N	2.036(3)	2.031(5)	B—N(3)	1.544(4)	1.540(8)
V—N(2)	2.264(2)	2.330(5)	B—N(5)	1.541(4)	1.545(8)
V—N(4)	2.103(2)	2.104(5)	N(1)—N(2)	1.359(3)	1.383(6)
V—N(6)	2.083(2)	2.087(5)	N(3)—N(4)	1.359(3)	1.375(6)
V—N(8)	2.112(3)	2.116(5)	N(5)—N(6)	1.361(3)	1.374(6)
O—V—N	96.57(11)	96.9(2)	C(9)—N(5)—B	130.5(3)	130.7(5)
O—V—N(6)	95.96(10)	97.1(2)	N(4)—N(3)—B	121.3(2)	119.5(4)
N—V—N(6)	167.40(10)	165.98(19)	N(6)—N(5)—B	120.6(2)	119.5(4)
O—V—N(4)	97.87(11)	97.71(19)	N(1)—B—N(5)	108.9(2)	110.5(5)
N—V—N(4)	93.62(10)	90.41(19)	N(1)—B—N(3)	107.7(2)	108.1(5)
N(6)—V—N(4)	83.41(9)	86.45(17)	N(5)—B—N(3)	106.6(2)	109.4(5)
O—V—N(8)	99.12(11)	96.3(2)	() 游离吡唑和二甲基取代吡唑		
N—V—N(8)	90.15(10)	91.4(2)	S—C(13)	1.611(3)	1.619(6)
N(6)—V—N(8)	89.11(9)	88.30(18)	N—C(13)	1.165(4)	1.170(7)
N(4)—V—N(8)	162.06(10)	165.53(18)	N(7)—C(12)	1.336(4)	1.343(8)
O—V—N(2)	178.92(10)	178.6(2)	N(7)—N(8)	1.346(3)	1.361(7)
N—V—N(2)	84.05(10)	84.40(19)	N(8)—C(10)	1.331(4)	1.332(7)
N(6)—V—N(2)	83.40(9)	81.65(17)	N—C(13)—S	179.1(3)	179.3(10)
N(4)—V—N(2)	81.20(9)	82.94(17)			
N(8)—V—N(2)	81.75(9)	82.97(17)			

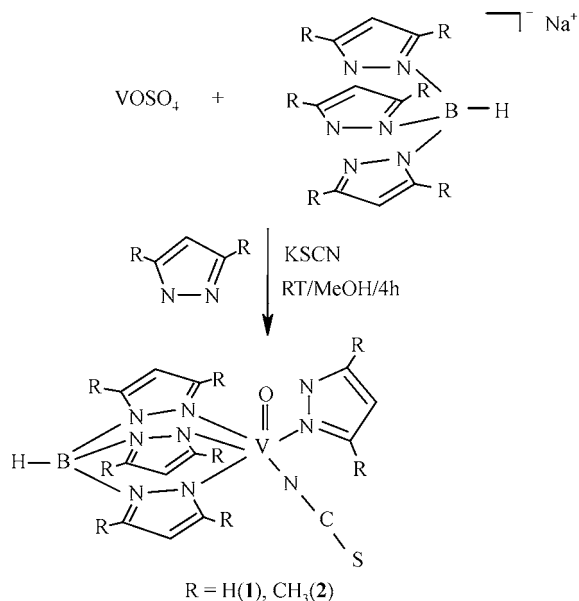


图 3 配合物 1 和 2 的合成反应示意图

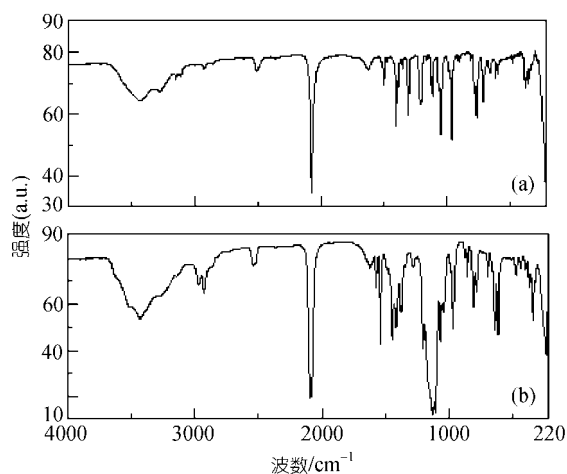


图 4 配合物 1(a)和配合物 2(b)的红外光谱

收峰. 强峰 2074 cm^{-1} 处为SCN伸缩振动吸收峰. 此外,在 3000 cm^{-1} 附近还有一个非常弱的振动峰,在 2927 和 2846 cm^{-1} 处应归属为吡唑环的C—H振动峰. 对于配合物 2, 主要有 3 个吸收峰, 3000 cm^{-1} 附近的

吸收峰是一个二重劈裂, 应该是吡唑环上甲基的C—H振动吸收峰, 在 2971 和 2927 cm^{-1} 处. 弱峰 2538 cm^{-1} 处, 应为B—H伸缩振动吸收峰, 强峰 2088 cm^{-1} 处, 应为SCN伸缩振动吸收峰. 在 2000~1000 cm^{-1} 区, 这个区段的吸收峰比较多, 而且也非常复杂. 配合物 1 的主要特征峰是: 1628, 1503, 1405, 1391, 1355, 1308, 1213, 1130, 1117, 1070, 1053 cm^{-1} . 配合

物2的主要特征峰是: 1624, 1572, 1541, 1447, 1417, 1383, 1373, 1285, 1417, 1383, 1373, 1285, 1203, 1131, 1109, 1069 cm^{-1} . 以上区段的吸收峰应为配位三聚吡唑硼酸盐中的吡唑环上的吸收特征峰. 它和对应的游离的三聚吡唑硼酸盐的红外吸收峰相似, 它应存在 $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}-\text{H}$ 等特征吸收峰, 由于各种吸收峰之间相互重叠, 很难进行详细归属. 在 $1000\sim 220\text{ cm}^{-1}$ 区间, 吸收峰主要包括 $\text{V}=\text{O}$ 和 $\text{V}-\text{N}$ 振动吸收峰, 966 和 968 cm^{-1} 处分别为配合物1和2的 $\text{V}=\text{O}$ 振动吸收峰. 对配合物2, $\text{V}-\text{N}$ 振动吸收峰在 473, 436, 401 cm^{-1} 处, 对于配合物1, $\text{V}-\text{N}$ 振动吸收峰在 483, 383, 364, 350 cm^{-1} 处.

2.3 紫外光谱研究

配合物1和2溶在二氯甲烷溶液中的紫外吸收峰分别位于 240, 326, 527, 735 nm 处和 240, 336, 531, 708 nm 处. 其中, 240~336 nm 区段处吸收峰比较强, 虽然配合物配位环境不同, 但对 240 nm 处吸收峰影响较小, 而对 326~336 nm 区段处吸收峰影响较大, 2 的吸收峰比 1 的吸收峰红移 10 nm, 这两个吸收峰应该归属为 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰. 527~735 nm 吸收峰很弱, 应归属为金属钒的 d-d 跃迁峰.

2.4 发光光谱研究

发光的强弱与配合物在紫外区的吸收强弱有密切的关系. 图5中插图展示了 $\text{VO}(\text{HB}(\text{pz})_3)(\text{pz})(\text{SCN})$ 的吸收光谱, 从图中可看出其在 300 nm 左右有比较明显的吸收, 这说明配合物在紫外区的吸收很有效. 另一方面, 图5展示了以 360 nm 为监测波长所做的激发光谱, 从图中可以明显看出, $\text{VO}(\text{HB}(\text{pz})_3)(\text{pz})(\text{SCN})$ 的激发光谱与其吸收光谱(图5中插图)重合得较好, 这说明该配合物本身在紫外区能够有效地吸收能量, 并且能有效地将这部分能量用来发光, 说明配合物的发光与配体 π 电子跃迁有关.

图6和图7展示了在 290 nm 紫外光激发下两种配合物以及配体的发射光谱. 从图中可以看出由于

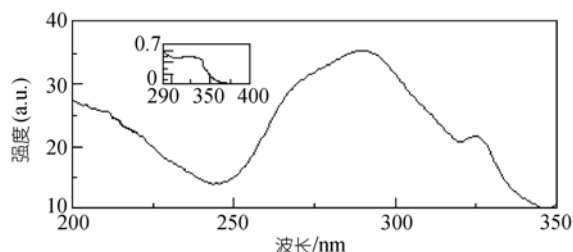


图5 配合物1的激发光谱

插图是其吸收光谱在 250~400 nm 的精细谱图

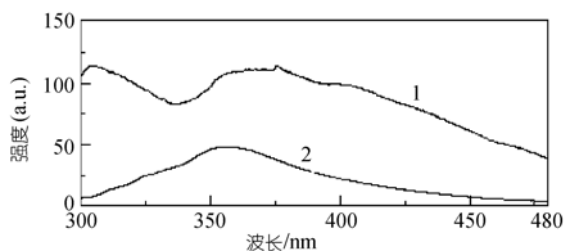


图6 $\text{Na}(\text{HB}(\text{pz})_3)$ (1)以及配合物1(2)的室温荧光光谱比较

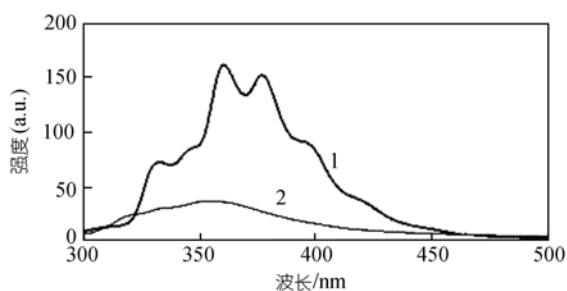


图7 $\text{Na}(\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ (1)以及配合物2(2)的室温荧光光谱比较

配体与配合物的发光类似, 均是在 300~450 nm 的紫外区处的包峰. 由于 $\text{Na}(\text{HB}(\text{pz})_3)$ 以及 $\text{Na}(\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ 本身具有 π 键, 因而其存在 π 电子的跃迁, 从而产生发光; 通过与激发光谱做对比, 可知这部分发光的 Stoke 位移比较小, 这就说明在发光的过程中能量损耗较少. 从图6的配体与配合物的发光比较来看, 二者的发光十分相似, 但不能就由此来断定配合物 $\text{VO}(\text{HB}(\text{pz})_3)(\text{pz})(\text{SCN})$ 的发光就是配体 $\text{Na}(\text{HB}(\text{pz})_3)$ 的发光, 因为根据文献报道 $\text{V}(\text{IV})$ 的核迁移 ($\text{V}(\text{IV}) \leftrightarrow \text{V}(\text{V})$) 也在这一区域. 从图7的 $\text{Na}(\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ 与 $\text{VO}(\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)(3,5\text{-Me}_2\text{pz})(\text{SCN})(\text{SCNH}_2)$ 的荧光光谱比较来看, 二者有明显的不同, 这就表明 $\text{VO}(\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)(3,5\text{-Me}_2\text{pz})(\text{SCN})(\text{SCNH}_2)$ 的发光不仅是由配体 $\text{Na}(\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ 自身的发光, 更可能是由配体发光以及中心原子 $\text{V}(\text{IV})$ 发光共同作用的结果.

2.5 结构表征

晶体结构(图1, 表1)分析表明: 配合物1中, V 原子与配体三聚吡唑硼酸盐中吡唑环上的 N 原子(N2, N4, N6)、游离吡唑上的氮原子(N8)及一个端氧(O) 原子、硫氰酸根的 N 原子配位, 形成轴向伸长的 VN_5O 八面体配位构型. 其中, N4, N6, N8, N 四个原子位于赤道平面, 其最小二乘平面的平均偏差为 0.0043 \AA , V 原

子偏离赤道平面 -0.2682\AA , 而N2 和O分别位于配位平面两侧的 1.9956\AA 和 -1.8654\AA 处. 钒原子与三聚吡唑硼酸盐配体所形成的V—N4, V—N6和V—N2 键长值分别为 $2.103(2)$, $2.083(2)$ 和 $2.264(2)\text{\AA}$, 其中V—N2 键长明显大于另两个, 这是由于端氧处在V—N2 键的反位作用所致. 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^[14]. 在配合物 1 中, V=O键长为 $1.597(2)\text{\AA}$, 表明V—O端键具有双键特征, 而V—N和V—N8 键长分别为 $2.036(3)$, $2.112(3)\text{\AA}$. 配位平面上的 4 个键角N-V-N4, N6-V-N4, N-V-N8, N6-V-N8 分别为 $93.62(10)^\circ$, $83.41(9)^\circ$, $90.15(10)^\circ$, $89.11(9)^\circ$, 轴向N2- V-O键角 $178.92(10)^\circ$, 可见, 钒氧配合物中, 钒原子处于略微扭曲的八面体配位环境中. 在配合物 1 中, 硫氰酸根的氮与钒配位, 而且N-C-S键角为 $179.1(3)^\circ$, 接近直线. 这与其他含有硫氰酸根的配合物情况相类似^[18,19].

在配合物 2 的晶体结构中, 一个负一价的三聚吡唑硼酸盐配体中的 3 个电子给予体(N2, N4 和N6)和游离甲基取代吡唑和硫氰酸根的两个氮原子及一个端氧原子位于钒原子的周围, 形成 VN_5O 八面体的配位构型. 此外, N4, N6, N8, N四个原子共面, 其最小二乘平面的平均偏差为 0.01975\AA , V, N2 和O1 偏离该平面分别为 $0.2385(3)$, $-1.245(3)$ 和 $1.8298(3)\text{\AA}$. 对比配合物 1 和 2 的主要键长和键角发现: 配合物 1 的 V—O 键长 ($1.597(2)\text{\AA}$) 略比配合物 2 的 V—O ($1.584(4)\text{\AA}$) 键长长, 配位平面上的 4 个 V—N 键长(N, N6, N4, N8) 分别为 $2.036(3)$, $2.083(2)$, $2.103(2)$, $2.112(3)\text{\AA}$, 类似于配合物 1 对应配位平面上的 4 个 V—N 键长: $2.031(5)$, $2.087(5)$, $2.104(5)$, $2.116(5)\text{\AA}$. 配合物 1 的 V—N2 键长($2.264(2)\text{\AA}$) 小于配合物 2 的 V—N2 键长($2.330(5)\text{\AA}$). 配合物 2 的配位平面上 N-V-N 的键角范围是 $91.4(2)^\circ\sim 86.5(2)^\circ$, 小于配合物 1 对应的 N-V-N 的键角范围($93.62(10)^\circ\sim 83.41(9)^\circ$), 说明甲基取代的聚吡唑钒氧配合物中心原子配位构型扭曲度小于聚吡唑钒氧配合物的扭曲度. 配合物 2 中的 N-C-S 键角是 $179.7(1)^\circ$, 类似于配合物 1 的.

3 配合物 1 和 2 的量子化学研究

通常, 配合物结构的稳定性与占据轨道的能量、特别是最高占有轨道(HOMO)的能量密切相关. 计算结果显示两个配合物的前线分子轨道具有相近的电子特征. 结果显示两个配合物的最高占据轨道主要是由配位吡唑环上的 π 电子成分组成, 最低空轨道也是金属钒的 d 原子轨道成分和较少的配位原子(O, N, S)的 p 轨道成分组成. 由于配合物 2 吡唑环 3, 5 位置上给电子基团甲基的引入使该化合物的电离能相对配合物 1 有所降低(表 2). 从表 1 可以看出, 配合物 2 的第一电离能明显比配合物 1 的第一电离能要低. 从这个角度讲, 配合物 1 比配合物 2 稳定.

分子体系中的原子电荷布居(表 3)表明: 参与配位的 N 原子和 O 原子和金属钒之间具有明显的共价型相互作用: 钒在上述两种化合物中价态均为+4 价, 但实际的净电荷不到+2 价(配合物 1 和 2 中钒分别显正电荷 1.993 和 1.514). 这表明金属钒从配体得到部分反馈电子, 从而在钒与配体之间形成了比较明显的共价键. 前者电荷密度大于后者, 说明甲基取代后, 配合物中心钒的正电荷明显降低. 根据从配体三聚吡唑硼酸盐中的吡唑环上碳原子的净电荷数据表明, 3, 5 位上的碳电荷显正值, 而 4 位上碳显负值. 对比配合物 1 和 2, 发现甲基取代的三聚吡唑硼酸盐钒氧配合物 2 中的吡唑环上的碳原子电荷略有增加. 对应配合物 1 和 2 的端氧的净电荷差别很大(分别为 -0.3983 和 -0.7704), 而对应的 N 原子的净电荷差别不是很大. 由此说明不同有机配体对 V—O 共价键影响较大. Mulliken 键级分析表明 V 原子和 O 原子配键相互作用较强, V 原子和 N 原子间配键相互作用较弱. 对于配合物 1, V—N 键级分为三类, 一类是 V—N(N, N8), 键级分别为 0.143679 , 0.143679 ; 第二类是 0.105205 , 0.102286 (N4, N6), ; 最后一类是 V—N(N2)键级为 0.089849 . 而对于配合物 2, V—N 键级分为四类, 一类是 V—N(N), 键级分别为 0.100166 ; 第二类是 0.023925 (N4); 第三类是 0.047962 , 0.048886 (N8, N6); 最后一类是 V—N(N2)键级为 0.056485 . 这些结果与

表 2 配合物 1 和 2 的前线分子轨道的能量 (单位: hartree)^{a)}

	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO
配合物 1	-0.33585	-0.31005	-0.30874	-0.30027	-0.01952
配合物 2	-0.31321	-0.26227	-0.24275	-0.22050	0.04934

a) 1 hartree = 110.5×10^{-21} J

表3 配合物1和2的原子净电荷

原子	配合物 1	配合物 2	原子	配合物 1	配合物 2
V	1.995116	1.513782	C6	0.218860	0.424679
O	-0.398382	-0.770430	C7	0.240922	0.425477
N	-0.923001	-0.829007	C8	-0.479100	-0.458559
N2	-0.666299	-0.523665	C9	0.232496	0.430290
N4	-0.587412	-0.551038	C10	0.156424	0.398326
N6	-0.643045	-0.542871	C11	-0.473444	-0.474752
N8	-0.723081	-0.534091	C12	0.109348	0.429773
N1	-0.675646	-0.826484	C13	0.411390	0.282621
N3	-0.712274	-0.813598	C14		-0.669747
N5	-0.677908	-0.814970	C15		-0.669674
N7	-0.361620	-0.625045	C16		-0.689575
B	1.216111	1.492095	C17		-0.665767
C1	0.238574	0.402178	C18		-0.687465
C2	-0.485072	-0.465122	C19		-0.673489
C3	0.239182	0.440777	C20		-0.673135
C4	0.228449	0.391414	C21		-0.651164
C5	-0.490609	-0.451481	S	-0.116909	-0.295648

晶体结构数据分析相一致。

致谢 本工作为国家留学回国基金(批准号: 2004-2007)、国家自然科学基金(批准号: 20571036)和辽宁省教育厅基金(批准号: 05L212)资助项目。

参 考 文 献

- Plass W. Supermolecular interactions of vanadate species: vanadium () complexes with N-salicylidenehydrazides as versatile models. *Coord Chem Rev*, 2003, 237: 205~212[DOI]
- Crans D C, Smee J J, Gaidamauskas E, et al. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chem Rev*, 2004, 104: 849~902[DOI]
- Shechter Y. Insulin-mimetic effects of vanadate. *Diabetes*, 1990, 39: 1~5
- Micera G, Sanna D, Kiss E, et al. Oxovanadium () complexes of phosphates of biological relevance: NAD⁺, NADP⁺ and thiamine mono- and diphosphate. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999, 75: 303~309[DOI]
- Crans D C, Keramidis A D, Amin S S, et al. Six-co-ordinated vanadium-() and -() complexes of benzimidazole. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1997, 2712~2799
- Rehder D, Pessoa J C, Geraldes C F G C, et al. In vitro study of the insulin-mimetic behaviour of vanadium (,) coordination compounds. *J Biol Inorg Chem*, 2002, 7: 384~396[DOI]
- Thompson K H, Orvig C. Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds. *Coord Chem Rev*, 2001, 219-221: 1033~1053[DOI]
- Trofimenko S. Scorpionates. The coordination chemistry of polypyrazolylborate ligands. Newark: Imperial College Press, 1999
- Issigoni M, Katsaros N, Vrachnou-Astra E, et al. Pyrazole and imidazole complexes of vanadium chloride. *Inorg Chim Acta*, 1974, 9: 131~135
- Zofia K. Studies of the structure of vanadium () complexes with nitrogen containing ligands in alcoholic solutions. . Complexes of V() with azoles. *J Coord Chem* 1979, 9: 37~41
- Leslie F L, Michael O W. Ethanolates and heterocyclic amine complexes of vanadium (). *Inorg Chim Acta*, 1983, 71: 81~86[DOI]
- Carrano C J, Mohan M, Holmes S M, et al. Oxovanadium () alkoxo-chloro complexes of the hydridotripyrazolyl; borates as models for the binding site in bromoperoxidase. *Inorg Chem*, 1994, 33: 646~655[DOI]
- Collison D, Eardley D R, Mabbs F E, et al. Synthesis, crystallographic and spectroscopic characterization, and magnetic properties of mixed-ligand oxovanadium () hydrotris (3, 5-dimethylpyrazolyl) borate complexes. *Inorg Chem*, 1993, 32(5): 664~671 [DOI]
- Kime-Hunt E, Spartalian K, Derusha M, et al. Synthesis, characterization, and molecular structures of a series of [(3, 5-dimethylpyrazolyl)borato] vanadium () and -() complexes. *Inorg Chem*, 1989, 28: 4392~4399[DOI]
- Herberhold M, Frohmader G, Hofmann T, et al. Synthesis and characterization of new hydrotri (3, 5-dimethyl-1-pyrazolyl) borate vanadium half sandwich complexes. *Inorg Chim Acta*, 1998, 267: 19~25[DOI]
- Trofimenko S. Boron-pyrazole chemistry. . Poly(1-pyrazolyl) borates. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 3170 ~ 3177
- Trofimenko S, Calabrese J C, Thompson J S. Novel polypyrazolyl borate ligands: Coordination control through 3-substituents of the pyrazole ring. *Inorg Chem* 1987, 26: 1507~1514[DOI]
- Liu J C, Guo G C, Huang J S, et al. Different oxidation states of copper (, / ,) thiocyanate complexes containing 1,2,4- triazole as a bridging ligand: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of 2-D polymer Cu(admtrz)SCN, linear trinuclear [CuI₂-CuIII(admtrz)₂(SCN)₂](ClO₄)₂, and triangular trinuclear [CuI₂(admtrz)₂(SCN)₂](μ₃-OH)(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O(admtrz = 4-amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazole). *Inorg Chem*, 2003, 42: 235~243[DOI]
- Freire E, Baggio S, Suescun L, et al. Comparative X-ray study of three Nickel()-thiocyanate compounds. *Acta Crystallographica Section C*, 2001, C57: 905~908

(2005-07-14 收稿, 2005-10-18 接受)