

[Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 结构优化的 量子化学方法研究*

李西平¹, 陈秀敏¹, 刘有德²

(1. 昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南师范大学, 云南 昆明 650092)

摘要: 采用相对论赝势 *ab initio* 从头算及密度泛函 B3LYP 方法, 对 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 络合物的结构进行了优化, 并将采用不同方法和基组的优化结果与 X 射线衍射实验数据对照. 结果表明用量子化学方法, 优化含金属重原子的较大体系中间态的结构是方便可行的. B3LYP 方法能改善与 Rh 有关的结构参数, 对 P 原子加极化 *d* 函数还能改善 P-Rh 键长.

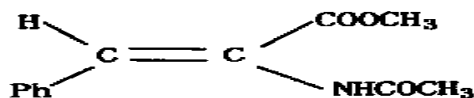
关键词: B3LYP; [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺; 结构优化; 中间态

中图分类号: O 641.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2004)02-0154-05

目前, 不对称催化合成成为国内外有机合成化学和催化化学的新热点. 不对称催化合成的发展对非天然或非蛋白质氨基酸的研究和利用, 新的生理活性或医药活性的新化合物的开发具有很重要的意义. 在不对称催化合成中, 手性金属络合物催化剂对前手性烯底物的不对称氢化, 获得了很高的光学产率, 尤其是使用含螯合双膦配体的络合物, 使氨基酸衍生物在氢化中获得了接近 100% 的对映体过量的高光学产率. 弄清该类不对称催化反应的机理, 将促进更有效的催化剂的研制及手性药物、氨基酸等产物的开发, 促进不对称合成的发展. 而反应过程中中间态的截获及对其结构、特征的了解, 是揭示反应机理的关键. 由于中间态活泼、不稳定, 量很少, 使反应中间态的实验鉴定极其困难, 同时也给反应机理的揭示带来困难. 用量子化学方法可以通过对反应中间态、过渡态等的结构、能量及性质的优化计算, 根据计算结果进一步对反应机理进行探讨. 现在, 不对称催化合成实验的研究较多, 对不对称催化合成机理的研究, 特别是量子化学研究不多. 研究报道如 Achim Kless 等人对膦铑(I)络合物催化 N 链烯酰胺氢化机理的 *ab initio* 研

究^[1]; Steven F 等人对膦铑(I)络合物催化氢化反应机理的量子化学研究^[2,3]. 他们对所研究反应中间态的结构优化采用含有 HF、密度泛函和分子力学方法的洋葱法.

为了方便研究不对称催化氢化反应机理, Halpern 最初使用非手性的 DIPHOS 做模型, 建立了 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 催化乙酰基脱氢氨基酸甲酯(见下式)加氢实验的反应机理^[4].



[Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 是该反应的中间态之一. 不对称催化氢化反应中间态体系较大, 涉及原子多, 为了方便对该类反应中间态结构的量子化学计算方法的探索, 仍以非手性 DIPHOS 作为配体的膦铑(I)络合物催化乙酰基脱氢氨基酸甲酯加氢反应的中间态 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 作为研究对象. 本文分别用相对论赝势 *ab initio* 方法和密度泛函 B3LYP 方法, 采用不同基组对 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 进行结构优化, 获得了较好的结果. 目前未见到同类研究报道.

* 收稿日期: 2003-09-11

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(B002M); 云南省教育厅科学研究基金资助项目(0111058).

作者简介: 李西平(1948-), 女, 云南人, 教授, 主要从事量子化学方面的研究.

1 计算方法

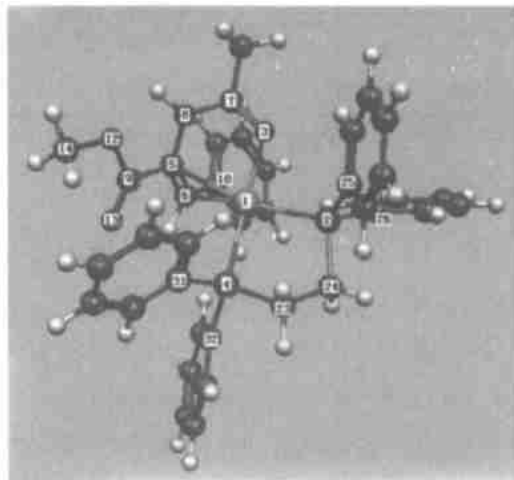
[Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 络合物由 82 个原子组成, 其分子简式为 [C₃₈H₃₇NO₃P₂Rh]⁺. 在对 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 中间态的结构优化中, 考虑到重原子 Rh 相对论效应及电子相关较显著, 在各组基组中, 重原子 Rh 均使用 Hay P J^[5] 等人的相对论赝势 Lanl2 及其相应基组 Lanl2dz, 即价电子轨道 4s, 4p, 4d, 5s, 5p 用 (5s5p4d) / [3s3p2d] 基组描述. 在基组 [I] 中, H, C, O, N, P 等原子使用 Hehre W J^[6] 等人的 sto-3g; 在基组 [II] 中 P 原子也使用相对论赝势 Lanl2 及其相应基组 Lanl2dz, 即价电子轨道 3s, 3p 用 (3s3p) / [2s2p] 基组描述. H, C, O, N 等原子使用 LANL2MB 基组, C, O, N 价电子轨道 1s, 2s, 2p 用 (3s3sp) / [1s1sp] 基组描述, H 价电子轨道用 (3s) / [1s] 基组描述. 基组 [III] 与基组 [II] 基本相同, 不同之处在于 P 原子在基组 [II] 的基础上加了一个 d 极化函数 (指数为 0.34)^[7], 描述基组为 [2s2p1d].

作用物乙酰基脱氢氨基酸甲酯 (MAC) 的活化, 是络合催化氢化的 3 个步骤之一, 通过配位形成络合物实现. 在形成的络合物 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 中, 除原在膦铑络合物中与铑配位的 2 个磷原子外, 还有作用物 MAC 中的碳-碳双键和酰胺中的羰基氧与铑配位, 形成四配位的变形平面四边形. 变形平面四边形的结构及和这些原子相连的其它原子的相关键长、键角等结构参数均会对 MAC 中碳-碳双键的活化产生或多或少的影响, 因此, 对 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 中间态的结构优化采用对除苯环、甲基等基团以外的 25 个键长, 24 个键角及 23 个二面角为主的整体优化. 计算使用 Gaussian 98 程序, 在 PIV 微机上完成.

2 结果与讨论

在用各种方法优化时, 初始结构对优化结果有较大影响, 如输入初始结构不好, 就可能得不到结果或得不到较好优化结果. 因此, 在对每种方法和基组优化时, 都要输入多个初始结构进行多次优化, 以能量最低的作为该种方法和基组的最后优化结果. [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 络合物优化结构图和该结构中主要原子的排序号见图 1. 表 1 列出了各种方法优化 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 结构得到

的主要键长及与实验的对照. 表 2 是优化得到的



1—Rh; 2, 4—P; 3, 12, 13—O; 8—N; 其余序号均表示 C

图 1 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 络合物结构图

Fig. 1 The structure of [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺

主要键角及与实验的对照^[8].

从优化得到的结构图和表中所列的键长、键角值可以看出, [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 络合物确为四配位的变形的平面四边形. 这是由于 Rh(I) 具有 d⁸ 电子构型, 它的 1 个空 4d 轨道, 1 个 5s, 2 个 5p 轨道组合成 dsp² 杂化轨道, 与配位体形成 4 个 σ 配键, 络合物应为平面正方构型, 构型的变形是由于不同的配位原子及所处的状态差异引起的. 可见 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 结构的优化结果是合理的.

作用物 MAC 的活化在结构上表现为形成络合物后碳-碳双键变长. 以密度泛函(B3LYP)方法(基组 [III]) 计算结果为例, 在原 MAC 中碳-碳双键键长为 0.137 5 nm, 而在 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 中为 0.143 2 nm, 碳碳双键的增长, 说明它确实已被活化. MAC 中另一个配位原子酰胺中的羰基氧与铑配位后, 与羰基碳之间的键长也由 0.125 0 nm 变为 0.130 8 nm. 为适应配位结构的需要, 其它相关键长和键角也发生了变化, 如 MAC 中双键碳(C₅)-氮键长由 0.145 0 nm 变为 0.147 8 nm; [Rh(DIPHOS)]⁺ 在与 MAC 络合后, 2 个 Rh-P 键也分别由 0.219 9 nm 和 0.220 0 nm 变为 0.235 9 nm 和 0.238 5 nm; 键角 P-Rh-P 由 89.30° 变为 85.10° 等; 它们在络合前后的变化, 反映了这些键长、键角对配位有影响, 同时本身也受到了配位的影响. 在计算中将它们作为主要优化的

表 1 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 键长计算值及实验对照Tab. 1 The comparison of computation and experiment values of the bond lengths(nm) of [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺

基 组	ab initio 方法		B3LYP 方法		实验值 nm
	[I]	[I]	[II]	[III]	
Rh(1) - P(2)	0.242 4	0.238 5	0.240 5	0.231 2	0.227 2
Rh(1) - P(4)	0.247 1	0.235 9	0.241 8	0.231 3	0.222 8
Rh(1) - O(3)	0.210 0	0.210 0	0.208 2	0.212 1	0.211 3
Rh(1) - C(5)	0.240 4	0.218 8	0.216 0	0.220 5	0.219 8
Rh(1) - C(6)	0.241 5	0.222 3	0.222 4	0.227 2	0.224 6
C(5) - C(9)	0.153 4	0.153 8	0.153 8	0.153 2	0.149 8
O(3) - C(7)	0.125 4	0.131 2	0.131 2	0.130 8	0.124 8
P(2) - C(25)	0.184 3	0.184 7	0.186 4	0.184 1	0.181 9
P(2) - C(26)	0.182 7	0.185 2	0.186 6	0.184 2	0.180 9
P(4) - C(31)	0.182 9	0.185 2	0.187 6	0.184 7	0.182 8
P(4) - C(32)	0.182 8	0.185 1	0.186 8	0.184 0	0.183 6
C(5) - C(6)	0.137 4	0.143 3	0.143 7	0.143 2	0.138 2
P(4) - C(23)	0.185 3	0.188 8	0.192 5	0.192 0	0.183 7
P(2) - C(24)	0.184 3	0.187 2	0.190 3	0.188 0	0.181 8
C(23) - C(24)	0.154 0	0.155 1	0.155 1	0.155 7	0.152 4
C(7) - N(8)	0.135 1	0.139 8	0.138 6	0.139 0	0.133 4
C(9) - O(12)	0.138 7	0.139 4	0.141 7	0.141 0	0.134 8
C(9) - O(13)	0.121 6	0.127 7	0.125 7	0.126 4	0.119 2
C(14) - O(12)	0.144 0	0.149 0	0.148 4	0.148 5	0.144 1
C(5) - N(8)	0.145 4	0.149 4	0.148 3	0.147 8	0.144 3
C(7) - C(19)	0.153 2	0.154 2	0.154 1	0.154 2	0.149 5

结构参数,是很有必要的。

将表 1, 2 中所列的键长、键角值与实验值对照。总的来看,各种方法和基组的优化结果均与实验值符合较好。说明通过量子化学方法优化含有重原子的较大体系中间态是完全可行的。但各种方法也存在一些差异,如 ab initio 方法优化出的含 Rh 的键长(Rh-P, Rh-C)均长于实验值较多一些(见表 1),而密度泛函(B3LYP)方法采用 3 个基组优化出的含 Rh 的键长,均比 ab initio 方法相应的优化键长短,特别是基组[I]和基组[III]与实验值很接近。这是因为在 ab initio 方法中,一是有方法的局限性,另外,由于体系较大,为了减少计算量,只

能采用最小基(除 Rh 原子外),也会使计算精度降低。而密度泛函方法包含了电子相关效应且计算量较小,更适用于含有金属重原子的较大体系的计算。当然,基组的选择也很重要,如在密度泛函方法中,基组[III]在基组[II]的基础上给 P 原子加了 1 个 d 极化函数,就使得 2 个 P-Rh 键长都缩短了 0.01 nm(见表 1),与实验值更接近了。

在手性催化剂不对称合成机理的量子化学研究中,反应中间态结构的优化是关键的第 1 步,得到反应过程中各中间态和过渡态的构型和特征,就能提供重要的信息,为正确地揭示反应机理奠定基础。这正是我们做此项工作所希望的。

表 2 [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺ 键角计算值及实验对照Tab. 2 The comparison of computation and experiment values of the bond angles of [Rh(DIPHOS)(MAC)]⁺

(°)

基 组	ab initio 方法		B3LYP 方法		实验值
	[I]	[I]	[II]	[III]	
P(2)– Rh(1)– P(4)	83.39	84.32	84.49	85.10	83.01
P(2)– Rh(1)– O(3)	90.25	88.58	90.53	91.96	88.92
O(3)– Rh(1)– C(5)	76.15	79.24	80.41	79.22	77.82
O(3)– Rh(1)– C(6)	92.75	97.39	98.60	97.47	98.72
P(4)– Rh(1)– C(5)	109.76	107.33	104.75	104.79	109.62
Rh(1)– C(5)– C(9)	106.64	121.51	108.30	103.79	110.44
Rh(1)– C(6)– C(5)	72.96	69.72	73.23	73.91	73.95
P(2)– Rh(1)– O(3)	170.20	167.81	168.69	166.64	168.82
P(4)– Rh(1)– C(6)	96.26	93.86	91.39	93.02	92.02
Rh(1)– P(4)– C(23)	106.39	109.54	107.37	108.33	110.62
Rh(1)– P(2)– C(24)	105.34	107.61	105.17	106.16	110.42
Rh(1)– C(5)– N(8)	102.3	108.22	106.75	106.83	106.04
Rh(1)– O(3)– C(7)	118.29	114.06	114.50	114.56	114.84
C(6)– C(5)– N(8)	123.85	125.82	121.90	122.72	124.76
C(6)– C(5)– C(9)	118.67	124.79	118.13	117.88	122.26
O(12)– C(9)– O(13)	124.99	126.31	125.35	125.03	123.57
P(4)– C(23)– C(24)	113.36	112.39	112.53	111.75	108.36
C(9)– O(13)– C(14)	112.03	110.47	110.56	110.91	116.67
O(3)– C(7)– N(8)	121.11	120.95	119.38	119.82	121.57
O(3)– C(7)– C(19)	121.86	120.61	121.21	121.42	120.07
C(5)– N(8)– C(7)	120.46	115.35	118.00	118.40	119.57
C(5)– C(6)– C(10)	129.78	128.43	129.83	129.79	131.76
Rh(1)– P(2)– C(25)	117.90	117.38	116.81	117.06	113.82
Rh(1)– P(2)– C(26)	117.29	112.96	113.80	113.80	113.82
Rh(1)– P(4)– C(31)	119.59	117.37	120.50	121.82	121.32
Rh(1)– P(4)– C(32)	112.98	115.37	114.94	115.10	112.72

参考文献:

[1] ACHIM K, ARMIN B, DETLEF H, et al. Ab initio studies of rhodium(I)– N– alkenylamide complexes with cis– and trans– coordinating phosphines: relevance for the mechanism of catalytic asymmetric Hydrogenation of prochiral dehy-

droamino acids[J]. Organometallics, 1997, 16(10): 2 096–2 100.

[2] FELDGUS S, LANDIS C R. Large scale computational modeling of [Rh(DuPHOS)]⁺- catalyzed hydrogenation of prochiral enamides: reaction pathways and the origin of enantioselection[J]. J An Chem Soc, 2000, 122(51):

- 12 714—12 727.
- [3] FELDGUS S, LANDIS C R. Origin of enantioselectivity in the rhodium catalyzed asymmetric hydrogenation of prochiral enamides and the effect of the α substituent [J]. *Organometallics*, 2001, 11(20): 2 374—2 386.
- [4] 殷元骐, 蒋耀忠. 不对称催化反应进展[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [5] HAY P J, WADT W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations potentials for the transition metal atoms Sc to Hg [J]. *J Chem Phys*, 1985, 82(1): 270—283.
- [6] HAY P J, WADT W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations potentials for main group elements Na to Bi [J]. *J Chem Phys*, 1985, 82(1): 284—298.
- [7] HUZINAGA S. Gaussian basis sets for molecular calculations: Elsevier [M]. Holland: Amsterdam, 1984.
- [8] ELSEVIER S S A. Intermediates in homogeneous catalytic hydrogenation, The crystal and molecular structure of the methyl(Z)- α -acetamidocinnamate adduct of 1,2-bis-(diphenylphosphino)ethanerhodium(I) [J]. *Inorg Chem Acta*, 1979, 37: 477—479.

The geometry optimizations of $[\text{Rh}(\text{DIPHOS})(\text{MAC})]^+$ complex with quantum chemistry

LI Xiping¹, CHEN Xiumin¹, LIU Youde²

(1. Science College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Chemical and Chemical Engineering College, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract: The relativistic pseudopotential ab initio calculation and the density functional theory (B3LYP) were separately used to perform the geometry optimizations for the cationic $[\text{Rh}(\text{DIPHOS})(\text{MAC})]^+$ complex. The geometry optimized conformed perfectly to the data of x-ray diffraction in the different basis sets and methods. The results show these calculation methods can be used in the optimization of the larger intermediates including heavy metal. The B3LYP method can improve the geometry parameters in relationship with Rh. P-Rh bond lengths also are improved when increasing a d-polarization function to the basis set of P atoms.

Key words: B3LYP; $[\text{Rh}(\text{DIPHOS})(\text{MAC})]^+$; geometry optimization; intermediate