

## 氯化铁卟啉和氯化四苯基铁卟啉的密度泛函量子化学计算研究

吕庆章, 卢雁, 王键吉

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南, 新乡, 453007)

**摘要:** 用密度泛函 B3LYP/STO-3G\* 和 B3LYP/6-311+(2d,2p) 量子化学计算方法对两个铁卟啉分子 FePCL 和 Fe(TPP)Cl 进行了几何结构优化和单点计算研究, 根据计算结果对这两个铁卟啉分子的结构、电荷密度和自旋密度分布做了详细分析, 数据表明有部分自旋密度由 Fe 原子向卟啉环转移, 同时有部分电子由卟啉环向 Fe 原子迁移。对它们的分子轨道结构也做了详细的讨论, 根据计算的相关数据和分子轨道特征分析了铁卟啉活性中心的性质并讨论了其催化活化分子 O<sub>2</sub> 的机理, 为氯化铁卟啉活化氧催化相关有机分子氧化反应机理研究提供了理论基础。

**关键词:** 铁卟啉; 密度泛函; 分子轨道; 活化分子氧机理

**中图分类号:** O 641.12<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4160(2005)11-1009-1012

## DFT computational study of iron porphyrin chloride and iron tetraphenylporphyrin chloride

LU QingZhang, LU Yan and WANG JianJi

(College of Chemistry and Environmental Sciences, Henan Normal University, Xinxiang, 453007, Henan, China)

**Abstract:** Iron Porphyrin Chloride FePCL and Iron Tetraphenylporphyrin Chloride Fe(TPP)Cl are calculated using the Density Functional Theory (DFT) B3LYP with STO-3G\* and 6-311G+(2d,2p) sets. Mulliken atomic charges and Mulliken atomic spin densities in the molecules have been analyzed combining with the structures of 6 highest occupied molecular orbitals. The data of atomic charges and spin densities shows that partial spin is transferred from the Fe atom to the porphyrin ring and some electron with spin opposite to unpaired electron on Fe atom is transferred from the porphyrin ring to the Fe atom. The catalysis mechanism of molecular oxygen activation on the porphyrin surface is also simply discussed.

**Key words:** iron porphyrin, density functional theory, molecular orbital, activation mechanism of molecular oxygen

Lu QZ, Lu Y and Wang JJ. DFT computational study of iron porphyrin chloride and iron tetraphenylporphyrin chloride. Computers and Applied Chemistry, 2005, 22(11):1009-1012.

### 1 引言

铁卟啉普遍存在于生物体内, 血红素是最常见的以铁卟啉作为辅助因子与蛋白质等结合的生物分子, 血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素类物质、过氧化物酶等即是含铁卟啉的蛋白质。这些物质在生物体内起到携带和储存氧气、运送二氧化碳、传递电子进行氧化还原反应等重要作用, 得到人们的关注。细胞色素 P450 的活性部位是可与氧结合的血色素原卟啉, 它通过活化催化分子氧可以催化各种饱和烃的环化和烯烃的环氧化反应<sup>[1]</sup>。铁卟啉络合物由于可以用来模拟生命过程中细胞色素 P450 生物酶的催化行为, 得到了广泛的应用和研究<sup>[2,3]</sup>。例如四苯基铁卟啉络合物能够模拟生物体内的 P-450 的作用机理, 把烷烃氧化成烷醇或羰基化合物。有很多研究小组从金属卟啉分子的合成、应用和理论上都做了大量的研究工作<sup>[4,5]</sup>, 纯粹量子化学理论上的研究只有一些对简单化四配位的铁二价卟啉 Fe(P) 在假定了分子几何结构情况下(限制了分子的对称性)的计算研究工

作<sup>[6,7]</sup>, 最近有人对 Fe<sup>2+</sup>-和 Fe<sup>3+</sup>-卟啉(Fe(P)) 的分子结构和电子光谱用 ZINDO 程序在 INDO 半经验的水平上做了研究<sup>[8]</sup>。由于氯化铁卟啉络合物经常作为烷烃与氧分子发生氧化反应的选择性催化剂, 用来把烷烃氧化成醇或者酮, 研究工作表明, 卤化金属卟啉络合物能够在比较温和的条件下催化烷烃直接与氧气发生氧化反应<sup>[9,10]</sup>, Fe(TPP)Cl 是最基本的模拟 P450 催化作用的分子, 所以本文选择氯化铁卟啉和氯化四苯基铁卟啉在高精度的水平上来进行理论计算研究。

### 2 计算方法策略

密度泛函(DFT; Density Function Theory)是近几年发展起来的精度高而且计算速度快的方法, 是被广泛用于大分子计算的量子化学计算技术, 该计算方法的发展为实现较大分子的精确计算提供了技术保障。金属卟啉是比较复杂的较大分子, 本文对氯化铁卟啉 FePCL 和氯化四苯基铁卟啉 Fe(TPP)Cl 进行的 DFT 计算, 分子几何结构利用 B3LYP 密度

收稿日期: 2005-03-15; 修回日期: 2005-07-28

基金资助: 国家自然科学基金资助(20443002); 河南省杰出青年基金(0612002600); 河南省高校青年骨干教师资助

作者简介: 吕庆章(1967—), 男, 教授, 博士, 专业。

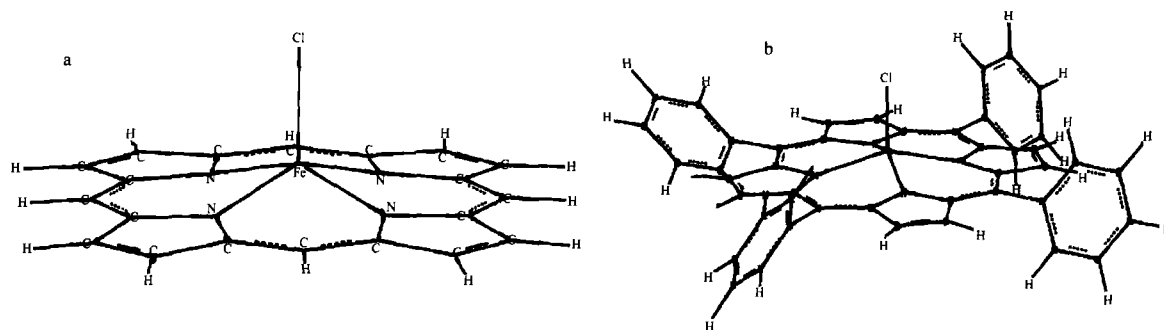


Fig. 1 The structures of FePcI(a) and Fe(TPP)Cl(b).

图1 FePcI(a)和Fe(TPP)Cl(b)的结构图。

泛函方法在 STO-3G\* 水平进行了优化计算,又在 B3LYP/6-311G + (2d,2p) 较大基组水平上进行了单点计算。在这两个铁卟啉分子中,针对五配位的三价铁  $Fe^{3+}$  采用了高自旋态进行计算,Collman 等<sup>[11]</sup>证明五配位的 Fe(TPP)X 的几何结构具有高自旋,Silva 等<sup>[12]</sup>也发现 Fe(TPP)Cl<sup>-</sup> 的共振 Raman 光谱非常类似于高自旋态的五配位的铁卟络合物如 Fe(TPP)(OH)<sup>-</sup>。报道也认为 Fe<sup>III</sup>(TPP)Cl 和 Fe<sup>III</sup>(TPPBr<sub>4</sub>)Cl 具有高的自旋磁性<sup>[13]</sup>。我们在对低自旋态进行优化计算时发现,铁原子向卟啉环内移动同时相应的 Fe—N 键变短,但是经过十几天的优化没有得到稳定的几何结构。在对 FePcI 结构优化时按照 C<sub>4v</sub> 点群进行优化,对 Fe(TPP)Cl 分子优化时采用 C<sub>4</sub> 点群进行优化,为了减少计算量,还设定四个苯基上的 H 原子处在苯环平面内,即相应的两面角设为 0°,180°和 -180°,这些设定都是符合客观事实的。所有计算利用 Gaussian98<sup>[14]</sup> 软件包在主频为 2.8GHz,内存为 1GMB 的微机上实现。

### 3 计算结果和讨论

#### 3.1 卟啉分子的几何结构

利用 B3LYP/STO-3G\* 优化得到的两个铁卟啉分子的几何结构如图 1 所示。主要的几何结构参数见表 1。从这些结构参数看,当苯基取代 FePcI 上  $\alpha$  位置的 H 原子变成 Fe(TPP)Cl 时,铁卟啉环内的主要几何参数没有发生大的变化。在这两个分子中卟啉环都稍微偏离了平面结构,Fe 原子高出四个 N 原子所在平面大约有 0.50Å,Fe—N 键长为 2.08Å 与 Fe(TPP)OH 晶体结构中的 Fe—N 键长 2.03Å 接近,C—C 键长也与文献中 Mn(TPP)Cl 中的基本吻合,只是 N—C 键长在 Mn(TPP)Cl 中约为 1.39Å<sup>[15]</sup>,而我们得到的铁卟啉中的相应的键长为 1.42Å。

表 1 FePcI 和 Fe(TPP)Cl 分子的主要几何结构参数。

Table 1 The important structure parameters of FePcI and Fe(TPP)Cl.

	FePcI	Fe(TPP)Cl
Fe—N	2.081 37	2.081 39
Fe—Cl	1.976	1.977
$\angle$ Cl—Fe—N	104.03	103.95°
C <sub>1</sub> —N	1.421	1.424
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.465	1.463
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1.368	1.366
C <sub>1</sub> —C <sub>0</sub>	1.408	1.419
两面角*		65.04°

\* Fe(TPP)Cl 中 C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>—C<sub>0</sub>—C<sub>1</sub> 形成的两面角。

#### 3.2 电子参数

利用 B3LYP 密度泛函方法在 STO-3G\* 和 6-311G + (2d, 2p) 水平计算的两个铁卟啉分子中各原子上的静电荷和自旋密度见表 2。

从表 2 中的数据看,B3LYP/STO-3G\* 方法计算的结果中两个铁卟啉的 Fe,Cl 以及卟啉环上的 C 原子的静电荷和电子自旋密度几乎没什么变化,B3LYP/6-311G + (2d,2p) 方法计算的结果两个分子的相应数据相差也不大。B3LYP/STO-3G\* 与 B3LYP/6-311G + (2d,2p) 计算结果相比较,有较大的变化。但是就两个分子来比较,相同方法计算的相应电子参数的变化趋势基本上是一致的。两个铁卟啉相比较,Fe(TPP)Cl 中的 Cl 和 N 原子得到了较多的电子,和 N 原子相连的 C 原子失去了较多的电子,Fe 原子的正电荷变大。比较 B3LYP/6-311G + (2d,2p) 计算的两个分子中 Fe 原子上的静电荷和电子自旋密度发现,Fe(TPP)Cl 分子中的 Fe 原子比 FePcI 中的 Fe 原子失去了更多的电子,静电荷更大多出 +0.044,但是自旋密度却大出了 0.035,这样就会使 Fe 原子具有更高的自由基活性和更高的吸引带负电荷基团的能力。自旋分布主要分布在 Fe,Cl 和 N 原子上,而卟啉环上的 C 原子上自旋分布接近 0,即两种自旋的电子数接近。

表 2 各原子上的静电荷和自旋密度

Table 2 The electronic and spin densities on atoms of FePcI and Fe(TPP)Cl.

	STO-3G*		6-311G + (2d,2p)		
	FePcI	Fe(TPP)Cl	FePcI	Fe(TPP)Cl	
Net charge	Fe	+1.008	1.002	1.553	1.597
	Cl	-0.572	-0.574	-0.498	-0.523
	N	-0.282	-0.283	-0.777	-0.786
	C <sub>1</sub>	+0.082	0.079	0.342	0.381
	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	-0.089	-0.092	-0.081	-0.084
	C <sub>0</sub>	-0.082	-0.006	-0.152	-0.106
Spin	Fe	4.740	4.740	4.106	4.141
	Cl	0.103	0.102	0.385	0.367
	N	0.027	0.026	0.090	0.084
	C <sub>1</sub>	-0.001	0.001	0.008	0.010
	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	+0.001	0.001	0.005	0.004
	C <sub>0</sub>	+0.012	0.011	0.011	0.010

\* C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, 见表 1。

以 B3LYP/6-311G + (2d,2p) 方法计算结果分析,中心 Fe 原子上的静电荷为 +1.5 ~ +1.6,自旋密度为 4.1 多,而

高自旋态的  $\text{Fe}^{3+}$  有 5 个自旋平行的单电子, 计算结果表明卟啉环上的 N 和 C 原子上有一定的自旋密度, 显然是自旋密度向卟啉环上发生了部分转移, 在  $\text{FePcl}$  中转移了大约 0.51, 在  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  中大约转移了 0.49, 这说明铁卟啉分子中 Fe 原子上的自旋平行的单电子向卟啉环上发生了转移或者是卟啉环上自旋与 Fe 原子上未成对电子自旋相反的电子向 Fe 原子发生了迁移。考虑到 +3 价的 Fe 原子上的静电荷只有 +1.5 ~ 1.6, 显然是卟啉环上的自旋相反的电子向 Fe 原子发生了迁移, 即 Fe 原子的 5 个 3d 轨道上填充的电子数不是 5 个而是大于 5 个电子, B3LYP/6-311G + (2d, 2p) 方法计算的  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  分子的 Fe 原子 3d 轨道的自然轨道电子填充情况是  $(3d_{xy})^{1.002} (3d_{xz})^{1.142} (3d_{yz})^{1.142} (3d_{x^2-y^2})^{1.228} (3d_z)^{1.291}$ , 与分析的结果一致, 文献中也报道了二价铁卟啉中可能存在电子转移和 Fe-P  $\pi$  键相互作用<sup>[13, 16]</sup>, 这种 Fe-卟啉环之间的  $\pi$  键相互作用在后文的分子轨道结构图上清楚可见。

从最高占有分子轨道 (HOMO) 的能级看, B3LYP/STO-3G\* 方法计算  $\text{FePcl}$  的最高占有轨道的能级是 -0.11126 a. u., 而  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  的最高占有轨道的能级是 -0.10460 a. u., B3LYP/6-311G + (2d, 2p) 方法计算的相应的能级值分别是 -0.20034 a. u. 和 -0.18922 a. u., 说明  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  的最高占有轨道的能级要高一些, 即苯基取代卟啉环上的  $\alpha$  位置的 H 原子使 HOMO 的能级有所提高, 这也会对中心 Fe 原子的活性有所影响。

#### 4 最高占有分子轨道分析

这两个分子由于自旋是  $S = 5/2$ , 自旋是  $\alpha$  的轨道多出 5 个电子, 6 个能级最高的  $\alpha$  的分子轨道也是最高的 6 个占有电子的分子轨道的轨道图见图 2。从总体上分析, 比较  $\text{FePcl}$  和  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  的 6 个最高占有的分子轨道图可见, 无论是 B3LYP/STO-3G\* 方法还是 B3LYP/6-311G + (2d, 2p) 方法, 同一种方法计算得到的两个分子的 6 个 HOMO 结构非常相似, 尤其是 B3LYP/STO-3G\* 方法的计算结果几乎是一样的, 不同之处是  $\text{FePcl}$  的第 6 个 HOMO (HOMO6) 对应于  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  的第四个 HOMO (HOMO4),  $\text{FePcl}$  的 HOMO4 和 HOMO5 两个简并的轨道对应于  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  的 HOMO5 和 HOMO6, 如果把  $\text{FePcl}$  的 HOMO6 换到第四, 其 HOMO4 和 HOMO5 相应变成 HOMO5 和 HOMO6, 那么这两个铁卟啉的前 6 个最高占有的 HOMO 的结构都一一对应。从 B3LYP/6-311G + (2d, 2p) 方法计算的分子轨道看, 两个分子的前 6 个 HOMO 结构相似一一对应, 并且与 B3LYP/STO-3G\* 方法计算的  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  的 6 个 HOMO 都是对应的。所以 STO-3G\* 基组计算的  $\text{FePcl}$  的前 6 个 HOMO 的次序有可能是不对的, 应该把它的 HOMO6 放在第四, 这样 6 个最高的 HOMO 都一致对应。

从  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  分子的 6 个 HOMO 来看, 最高的 HOMO 或者说 HOMO1 的结构是以 Fe 的  $3d_z^2$  原子轨道为特点的分子轨道, 该轨道是 Fe 的  $3d_z^2$  和 Cl 原子的  $3p_z$  原子轨道以及卟啉环上的 N 原子和  $C_0$  的  $p_z$  轨道组成的轨道, 对 Fe-Cl 键起反键性质的分子轨道具有 4 次旋转轴对称性; HOMO2 出乎意料的明显是一个对  $C_1-C_2$  键起成键作用的  $\Pi$  型分子轨道, 具有 4 重轴旋转对称性; HOMO3 是一个含有 Fe 原子的  $3d_{x^2-y^2}$  原子轨道的对 Fe-N 键起反键作用的  $\sigma$  型分子轨道, 也具有 4 次旋转轴对称性; HOMO4 是含 Fe 原子的

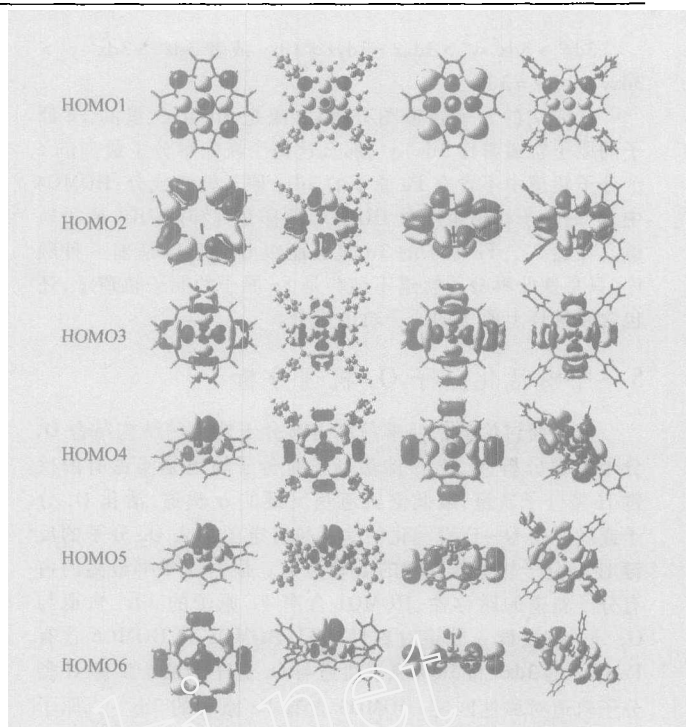


Fig. 2 The structure of the 6 highest occupied molecular orbitals of  $\text{FePcl}$  and  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  calculated with B3LYP/STO-3G\* and B3LYP/6-311G(2d, 2p).

图 2  $\text{FePcl}$  和  $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$  分子最高的 6 占有分子轨道图  $3d_z^2$  的轨道、Cl 的  $3p_z$  原子轨道和卟啉环上和 C 原子的  $p_z$  原子轨道的分子轨道, 对卟啉环和  $C_2-C_3$  键起成键作用, 具有 4 次旋转轴对称性; HOMO5 和 HOMO6 是两个简并的分子轨道, 二者形状相同, 含有 Fe 原子的  $3d_{xz}$  或者  $3d_{yz}$  原子轨道和 Cl 的  $3p_x$  或者  $3p_y$  原子轨道的分子轨道, 对 Fe-N 键起弱反键作用, 对 Fe-Cl 键成反键作用, 与前面的分子轨道的对称性不同, 它们具有 2 次轴旋转反对称性。从这些高能级的占有分子轨道结构图上明显体现了前文提到的 Fe-P 之间的  $\pi$  键相互作用, 尤其是 HOMO1、HOMO3 和 HOMO4, 这种作用使得电子自旋发生迁移。

从两种计算方法的结果对比分析, B3LYP/6-311G + (2d, 2p) 计算的两个分子的 6 个最高占有的 HOMO 与 B3LYP/STO-3G\* 计算的结果基本上是一致的, 尤其是前 4 个 HOMO 结果非常相似, 只是 HOMO5 和 HOMO6 两个简并轨道稍有差别, 两种计算方法得到的轨道结构的相同之处是, 这两个轨道都是含有 Fe 原子的  $dx_z$  或  $dy_z$  和 Cl 原子的  $p_x$  或  $p_y$  原子轨道, 都具有二次旋转轴反对称性, 不同的地方是包含的卟啉环上 N 和 C 的原子轨道成分相差较大。总之, 两种方法计算的两个铁卟啉分子的最高占有的 6 个分子轨道的共同特点包括: HOMO1 包含 Fe 原子的  $3d_z^2$  的轨道; HOMO2 不包含 Fe 原子的原子轨道; HOMO3 包含 Fe 原子的  $3d_{x^2-y^2}$  的轨道; HOMO4 也包含 Fe 原子的  $3d_z^2$  的轨道; HOMO5 和 HOMO6 是简并轨道包含 Fe 原子的  $3d_{xz}$  或者是  $3d_{yz}$  原子轨道。HOMO2 是在  $C_1-C_2$  之间起成键作用的  $\Pi$  型分子轨道, 不包括 Fe 原子轨道的成分, 出乎意料。

根据配位场理论分析, Fe 原子的 5 个 3d 原子轨道在 4 个 N 原子和 1 个 Cl 原子形成的配位场中能级发生分裂, 由于 Cl 原子距离 Fe 原子较近且具有比 N 原子庞大的电子云体积, 如果 4 个 N 原子设在 X 和 Y 轴上, Cl 在 Z 轴上, 那么 Fe 原子的 5 个 3d 原子轨道能级分裂后能级次序应该为:

$3dz^2 > 3dx^2 - y^2 > 3dxz = 3dyz > 3dxy$  或者  $3dz^2 > 3dx^2 - y^2 > 3dxy > 3dxz = 3dyz$

从前文的分子轨道图分析,如果把 HOMO3 里的 Fe 原子的原子轨道看作  $3dx^2 - y^2$ ,那么这两个铁卟啉分子最高的 6 个分子轨道中不含有 Fe 原子的  $3dxy$  原子轨道成分;HOMO4 中 Fe 的原子轨道也不象 HOMO1 那样是纯粹的  $3dz^2$  原子轨道。显然 5 个 Fe 原子的  $3d$  轨道能级分裂顺序是前一种顺序,只是铁卟啉分子轨道不纯粹是 Fe 原子的原子轨道了,还包含卟啉环上原子的原子轨道成分。

## 5 卟啉活化分子 $O_2$ 机理分析

从前面讨论的铁卟啉最高占有分子轨道的结构结合  $O_2$  分子轨道分析, $O_2$  分子的最高占有分子轨道是半占有的反键  $\Pi$  型分子轨道,最低空轨道是反键的  $\sigma$  轨道,活化  $O_2$  分子或者要使  $O-O$  键弱化的途径是有电子进入  $O_2$  分子的反键  $\Pi$  型分子轨道或反键的  $\sigma$  轨道上。根据铁卟啉最高的占有分子轨道的对称性,HOMO1 含有 Fe 原子的  $3dz^2$  轨道与  $O_2$  分子的反键  $\sigma$  轨道对称性匹配;HOMO5 和 HOMO6 含有 Fe 原子的  $3dxz$  和  $3dyz$  原子轨道与  $O_2$  分子的两个反键  $\Pi$  型分子轨道对称性匹配;HOMO3 含有 Fe 原子的  $3dx^2 - y^2$  原子轨道,虽然其能级较高,但与  $O_2$  的分子轨道不匹配,而且空间位置也与  $O_2$  分子轨道距离相对较大。从铁卟啉和  $O_2$  分子的轨道对称性分析,活化  $O_2$  分子时, $O_2$  的键轴应该在铁卟啉的  $Cl-Fe$  键轴延长线上,这样可以使对称性匹配分子轨道有效地相互作用。

## 6 结论

密度泛函 B3LYP 方法在 STO-3G\* 和 6-311G + (2d,2p) 水平计算的 FePCI 和 Fe(TPP)Cl 的结果表明,优化的分子几何结构与实际情况相符,在氯化铁卟啉分子中,Fe 原子上的自旋密度有一部分向卟啉环发生了转移,卟啉环上的自旋与 Fe 原子上未成对电子自旋相反的电子向 Fe 原子发生了迁移,使得 Fe 原子的  $3d$  原子轨道上填充的电子数多于 5 个,苯基取代卟啉环上  $\alpha$  位置的 H 原子时,使得 Fe 原子上自旋密度增加,正电价提高,使最高占有轨道的能级有所提高,但是取代对铁卟啉分子的最高占有轨道的结构特征和性质的影响并不明显。Fe-卟啉环间的  $\pi$  键相互作用是自旋转移和电子迁移的原因。铁卟啉活化分子氧的初期, $O_2$  分子的键轴应该与氯化铁卟啉的卟啉面垂直并且在  $Cl-Fe$  的键轴延长线上,使  $O_2$  的分子轨道与氯化铁卟啉的相关分子轨道在对称性上相匹配。

### References

- Hart-Davis J, Battioni P and Boucher JL, et al. New catalytic properties of iron porphyrins; model systems for cytochrome P450-catalyzed dehydration of aldoximes. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(48): 12524 - 12530.
- Nam W, Lim MH and Moon SK, et al. Participation of two distinct hydroxylating intermediates in iron(III) porphyrin complex-catalyzed hydroxylation of alkanes. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(44): 10805 - 10809.
- Groves JT, Nemo TE and Myers RS. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. *J Am Chem Soc*, 1979, 101(4): 1032 - 1033.
- Schiavon MA, Iamamoto Y and Nascimento OR, et al. Catalytic activity of nitro-and carboxy-substituted iron porphyrins in hydrocarbon oxidation: homogeneous solution and supported systems. *J Mol Cataly A: Chem*, 2001, 174(1-2): 213 - 222.
- Scherlis DA and Estrin DA. Hydrogen Bonding and  $O_2$  Affinity of Hemoglobins. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(34): 8436 - 8437.
- Rovira C, Kunc K and Hutter J, et al. Equilibrium geometries and electronic structure of iron-porphyrin complexes: a density functional study. *J Phys Chem A*, 1997, 101(47): 8914 - 8925.
- Oliveira KMT and Trsic M. Comparative theoretical study of the electronic structures and electronic spectra of  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{+3}$ -porphyrin and free base porphyrin. *J Mol Struct. THEOCHEM*, 2001, 539(1-3): 107 - 117.
- Lyons JE, Ellis PE and Myers HK. Halogenated metalloporphyrin complexes as catalysts for selective reactions of acyclic alkanes with molecular oxygen. *J Catal*, 1995, 155(1): 59 - 73.
- Murahashi SI, Naota T and Komiya N. Metalloporphyrin-catalyzed oxidation of alkanes with molecular oxygen in the presence of acetaldehyde. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36(44): 8059 - 8062.
- Collan JP, Hoard JL and Kim N, et al. Synthesis, stereochemistry, and structure-related. *J Am Chem Soc*, 1975, 97(10): 2676 - 2681.
- Silva C, Czarnecki K and Ryan MD. Visible and resonance Raman spectra of low valent iron porphyrins. *Inorg Chim Acta*, 1999, 287(1): 21 - 26.
- Donohoe RJ, Atamian M and Bocian DF. Characterization of singly reduced iron(II) porphyrins. *J Am Chem Soc*, 1987, 109(19): 5593 - 5599.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA, Stratmann Jr RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle ES and Pople JA. Gaussian 98, Revision A. 11, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 1998.
- Tulinsky A and Chen BML. The crystal and molecular structure of chloro - alpha, beta, gamma, delta - tetraphenylporphinate manganese(III). *J Am Chem Soc*, 1977, 99(11): 3647 - 3651.
- Goff H, La Mar GN and Reed CA. Nuclear magnetic resonance investigation of magnetic and electronic properties of "intermediate spin" ferrous porphyrin complexes. *J Am Chem Soc*, 1977, 99(11): 3641 - 3646.

### 附中文参考文献

- 李臻, 夏春谷. 金属卟啉催化烯烃环氧化及反应机理研究. *化学进展*, 2002, 14(5): 384 - 390.