

研究揭示 型轨道重叠是非平面铁配合物的芳香性来源

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/11757.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

研究揭示 型轨道重叠是非平面铁配合物的芳香性来源。近日，中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室研究员叶生发团队与北京大学教授席振峰、张文雄研究团队合作，揭示非平面丁二烯基双铁化合物的芳香性来源于两个铁中心的3dxz与丁二烯 之间d-p轨道的 型重叠。

芳香性是化学的基本概念之一。在多数芳香化合物中，其共轭环一般通过轨道之间肩并肩的 型交盖实现电子离域，因此大多倾向于平面结构。但是在金属杂芳香化合物中，由于金属d轨道具有不同的形状和空间取向，为了实现电子离域的最大化，d轨道与p轨道之间的交盖类型也可以是 型交盖，导致最稳定状态的芳香性分子不一定是平面结构。目前大多数已被报道的非平面金属杂芳香化合物中，共轭环上金属d轨道与相邻碳原子p轨道之间仍以 型交盖方式为主。然而，通过d轨道与p轨道的 型交盖来实现电子离域的非平面金属杂芳香化合物却较少被报道或提出。

在丁二烯基双铁化合物的单晶分子结构中，两个铁中心之间的距离长于一般的Fe-Fe单键而短于范德华半径之和，表明它们之间可能存在较弱的相互作用。丁二烯骨架的碳碳键的平均化特征说明骨架上四个碳原子之间存在电子离域结构。变温磁化率和穆斯堡尔谱测试结果表明，丁二烯基双铁化合物中存在两个反铁磁耦合的高自旋二价铁，表现出开壳层单重态的电子结构。理论计算和分析相关分子轨道显示，两个铁中心的3dxz轨道与丁二烯骨架的 轨道发生了组合，所形成的双占据成键分子轨道中，丁二烯 轨道与3dxz轨道之间存在 型轨道交盖。两个铁中心3dxz轨道同相位组合则对应了非键分子轨道，而反相位组合进一步与丁二烯 轨道形成反键分子轨道，它们的占据数之和为2，具有反铁磁耦合特征。同时考虑丁二烯骨架能量更低的 轨道中的一对电子，整个铁杂环中参与离域的电子数为6个，表明其可能存在芳香性。进一步的计算显示，丁二烯基双铁化合物中非平面铁杂环的NICS(1)zz值(-37.5, -36.6 ppm)、等化学屏蔽表面和各向磁感应电流密度，均表明丁二烯基双铁化合物中的非平面铁杂环具有芳香性。

该研究实现具有非平面金属杂芳香性的丁二烯基双铁化合物的合成。多种实验表征和理论计算表明，两个反铁磁耦合的高自旋二价铁中心作为super atom，以其3dxz轨道与丁二烯骨架 轨道之间发生 型交盖，实现金属杂环上的电子离域，形成非平面金属杂芳香性结构。相关研究成果发表在《德国应用化学》(Angewandte Chemie International Edition)上。(来源：中国科学院大连化学物理研究所)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202008986>

作者：叶生发等 来源：《德国应用化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发