

一个含二茂铁基的镉配合物 $\text{Cd}(\text{dppf})\text{I}_2$ 的合成和表征黄尊行* 王秀丽 刘世雄
(福州大学化学系, 福州 350002)关键词: 合成 晶体结构 电子结构 二茂铁基 Cd(II)配合物
分类号: O614

二茂铁及其衍生物具有独特的分子结构和电子结构, 因而它们已应用于不对称有机合成催化剂、燃烧控制剂、光敏剂、非线性光学材料、防老剂以及生化与医药等领域^[1]。以 dppf 为配体的二茂铁类配合物已有一些报道^[2-5]。在合成了配合物(II) $\text{Cd}(\text{dppf})\text{Br}_2$ ^[6]之后, 我们又合成出晶体结构不同的配合物(I) $\text{Cd}(\text{dppf})\text{I}_2$ 。本文报道配合物(I)的晶体结构, 配合物(I)和(II)的红外光谱、紫外-可见固体漫反射电子光谱等表征, 并通过量子化学计算讨论了它们的电子结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

dppf 由美国 Aldrich Chemical Company 生产, $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 CdI_2 为国产分析纯; CH_3OH 和 THF 为分析纯。

Perkin Elmer Spectrum 2000 FTIR 光谱仪, Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR 光谱仪, Perkin Elmer DTA-7 热分析仪, Rigaku R-AXIS RAPID Weissenberg IP 衍射仪。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $\text{Cd}(\text{dppf})\text{I}_2$ 的合成

0.06g (~0.16mmol) CdI_2 的甲醇溶液 5mL 加入到 5mL 含有 0.09g (~0.16mmol) dppf 的甲醇溶液中, 立即产生黄色沉淀, 继续室温搅拌 24h, 过滤, 得到的黄色固体用甲醇洗涤数次, 用 THF 重结晶得到

黄色柱状 $\text{Cd}(\text{dppf})\text{I}_2$ 单晶体。

1.3 晶体结构的测定

选择大小为 $0.35 \times 0.20 \times 0.18\text{mm}$ 的晶体, 在 Rigaku R-AXIS RAPID Weissenberg IP 衍射仪上, 采用石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) 射线, 在 293K 时以 ω 扫描方式在 $2.07^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 范围内收集了 7462 个衍射点, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的 5209 个独立衍射点用于单晶结构分析。晶胞结构属单斜空间群 $C2/c$, 晶胞参数 $a = 37.439(3)\text{\AA}$, $b = 10.2472(6)\text{\AA}$, $c = 18.719(1)\text{\AA}$, $\beta = 110.472(2)^\circ$, $V = 6727.8(8)\text{\AA}^3$, $Z = 8$ 。强度数据经 L_p 因子校正和 ψ 经验吸收校正^[7]。晶体结构用直接法进行解析, 并通过 F^2 的全矩阵最小二乘法进行修正。所有的非氢原子经温度因子的各向异性修正, 所有氢原子用理论加氢或差值傅立叶合成的方法确定。最终的偏离因子 $R = 0.0308$, $wR = 0.0692$, ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$), 其中, $w = 1 / [\sigma^2 F_o^2 + (0.0346P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $S = 1.014$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ 。最大和最小的残留电子云密度分别为 $0.599\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 和 $-0.688\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。晶体结构的解析和修正均使用 SHELXTL-PC 程序^[8,9]完成。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

以 dppf 为配体的金属配合物的红外光谱的特

收稿日期: 2002-03-01。收修稿日期: 2002-09-09。

福建省教育基金资助项目 (No. JA99135), 并感谢福建省高校测试基金资助及福州大学化学系基金资助。

* 通讯联系人。E-mail: hzuning@sohu.com

第一作者: 黄尊行, 男, 40 岁, 副教授; 研究方向: 金属有机化学, 量子化学。

征振动吸收峰数据及其归属列于表 1。

从表 1 可以看出, dppf 的红外特征吸收峰在配合物(I)和(II)的红外谱图中均出现, 但是它们都有一定程度的红移或蓝移。Dppf 的苯中 C=C 的伸缩振动特征吸收峰在 1475cm^{-1} 处, 而在配合物(I)和(II)中相应的吸收峰却分别出现在 1480cm^{-1} 和 1481cm^{-1} , 有了 $4\sim 5\text{cm}^{-1}$ 的蓝移; 在配合物(I)和(II)的红外谱图中, 均在 1435cm^{-1} 波数出现了茂环中 C=C 的伸缩振动吸收峰, 这相对于 dppf 的茂环中 C=C 的伸缩振动吸收峰位 (1430cm^{-1}), 也发生了 $4\sim 5\text{cm}^{-1}$ 的蓝移。这是因为在 dppf 中, P 原子与苯环及茂环共轭, 但是由于 P 原子与金属 Cd 配位后, 分散了苯环和茂环上的 π 电子云密度, 使吸收峰的位置向高频率的方向移动。另外, 苯环和茂环中 C-H 的面内弯曲振动, 也发生了 $5\sim 10\text{cm}^{-1}$ 的蓝移, 这也是 P 原子与金属 Cd 配位后, 分散了苯环和茂环上的 π 电子云密度, 使吸收峰的位置向高频率方向移动的结果。

表 1 配合物(I)、(II)及配体 dppf 的红外吸收归属

Table 1 IR Assignments of Complexes (I), (II) and Ligand dppf

assignments	dppf	Cd(dppf)I ₂ (I)	Cd(dppf)Br ₂ (II)
$\nu_{\text{ph}}(\text{CH})$	3051	3050	3072
$\nu_{\text{ph}}(\text{C}=\text{C})$	1475	1480	1481
$\delta_{\text{in}}(\text{CH})$	1162	1168	1170
$\pi_{\text{ph}}(\text{CH})$	743	739	745
$\nu_{\text{cp}}(\text{CH})$	3051	3050	3072
$\nu_{\text{cp}}(\text{C}=\text{C})$	1430	1435	1435
$\delta_{\text{cp}}(\text{CH})$	1025	1036	1034
$\pi_{\text{cp}}(\text{CH})$	829	828	828
ring tilt	512	515	519
$\nu(\text{Fe}-\text{Cp})$	493	484	487
$\nu(\text{P}-\text{Ph})$	1092	1098	1099
	698	694	694

2.2 固体漫反射电子光谱

比较 dppf 及其配合物(I)和(II)的电子光谱图, 可以看出 dppf 的电子光谱图上除了有二茂铁基团的特征吸收峰茂环 $\pi \rightarrow \pi^*$ (约 315nm) 和茂环与 Fe(II)电荷转移吸收带 415~478nm, 还在 246nm 处出现了苯环的由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的 B 带。在形成配合物后, 金属离子的 d 轨道与配位 P 原子的 p 轨道重叠, 整个分子的共轭程度增大, 使分子中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量降低, B 带相对于 dppf 红移。谱图吸收峰形起了变化, 其中较短波的两个吸收峰连成一个较宽的吸收带。

2.3 差热分析(DTA)

配合物(I)的 DTA 曲线上 316°C 处的吸热峰和配合物(II)的 DTA 曲线上 313°C 处的吸热峰分别为它们的熔点。

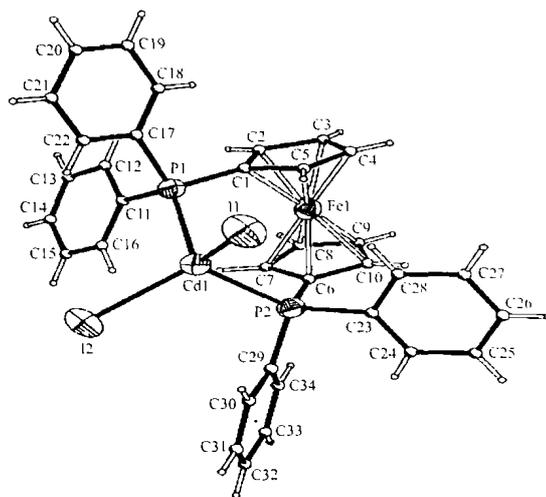


图 1 配合物 Cd(dppf)I₂ 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of Cd(dppf)I₂

2.4 晶体结构讨论

配合物 Cd(dppf)I₂ 的部分键长和键角分别列于表 2。图 1 为 Cd(dppf)I₂ 的分子结构。

Cd 原子的配位环境是由两个端基 I 原子和来自于 dppf 的两个 P 原子所组成的扭曲四面体, 此处 dppf 为二齿螯合配体。其中 Cd-P 平均 $2.644(1)\text{Å}$, 与配合物(II)^[6] 的相应键 (2.636Å) 相近, 但与构型类似的配合物 Hg(dppf)Cl₂^[10] 的 Hg-P 键长 (2.513Å) 相比要大得多。

当磷原子配位后, dppf 的茂环上两个取代基由于二齿螯合配位的要求, 茂环产生旋转, 于是标题化合物中的两个取代基变呈顺式。两个茂环的构象可以简捷的用两个 P-Cp 键之间的夹角来描述, 如果此角度接近 0° 或 72° ($360^\circ/5$) 表明两个茂环为重叠式构象, 若此角度接近 36° 或 $36^\circ+72^\circ$, 则表明两个茂环为交错式构象。在标题化合物中, 两个茂环的构象接近于交错式, P1-C1-C6-P2 的扭转角度为 -45.7° ; 在文献^[10] 中, 两个茂环的构象也是交错式, 但相应的扭转角较小一些 (为 $-37.8(3)^\circ$)。标题化合物中两个茂环平面成 $2.9(2)^\circ$ 角, 与 Hg(dppf)Cl₂^[10] 中此角度 $2.8(4)^\circ$ 较接近; 而比配合物(II)^[6] 的相应角 $2.0(1)^\circ$ 大一些。

表 2 配合物 Cd(dppf)₂ 的部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths(Å) and Bond Angles(°)

bonds	dist. /Å						
Cd(1)-P(1)	2.633(1)	Cd(1)-P(2)	2.654(1)	Cd(1)-I(1)	2.7325(4)	Cd(1)-I(2)	2.7458(4)
angles	(°)	angles	(°)	angles	(°)	angles	(°)
P(1)-Cd(1)-P(2)	103.67(3)	P(1)-Cd(1)-I(1)	109.47(2)	P(2)-Cd(1)-I(1)	108.08(2)	P(1)-Cd(1)-I(2)	108.89(2)
P(2)-Cd(1)-I(2)	112.63(2)	I(1)-Cd(1)-I(2)	113.61(1)				

表 3 两个配合物的主要原子净电荷

Table 3 Atomic Charges

	atom	charges	atom	charges	atom	charges	atom	charges
Cd(dppf) ₂	Fe	1.6999	Cd	0.4829	I1	-0.4643	I2	-0.4682
	P1	1.6029	P2	1.6352	C1	-0.8227	C2	-0.1105
	C3	-0.1720	C4	-0.2486	C5	-0.0526	C6	-0.8027
	C7	-0.0708	C8	-0.1051	C9	-0.2189	C10	-0.0902
	C11	-0.4580	C12	-0.4230	C13	-0.4707	C14	-0.4429
	Cd(dppf)Br ₂	Fe	1.7038	Cd	0.5479	Br1	-0.4750	Br2
	P1	1.6305	P2	1.6427	C1	-0.7272	C2	-0.1323
	C3	-0.1299	C4	-0.1665	C5	-0.1335	C6	-0.7437
	C7	-0.1431	C8	-0.2005	C9	-0.1906	C10	-0.1468
	C11	-0.4553	C12	-0.4579	C13	-0.4822	C14	-0.4424

表 4 两个配合物模型的前线轨道能量和轨道成份

Table 4 Some Frontier Molecular Orbitals(a. u.), Components and Properties(%)

molecular orbitals	HOMO - 1(156)	HOMO(157)	LUMO(158)	LUMO + 1(159)
energy / a. u.	-0.28701	-0.28134	0.10037	0.11184
Cd(dppf) ₂	I(1)(35.07)	I(1)(44.91)	Fe(77.61)	Fe(4.54)
	I(2)(37.98)	I(2)(43.15)	Cd(13.05)	Cd(27.06)
	P(2)(3.13)			I(2)(3.20)
	C(12)(1.54)			P(1)(11.48)
	C(13)(7.15)			P(2)(6.01)
molecular orbitals	HOMO - 1(138)	HOMO(139)	LUMO(140)	LUMO + 1(141)
energy / a. u.	-0.30108	-0.29388	0.10419	0.10725
Cd(dppf)Br ₂	Fe(1.96)	Cd(1.83)	Fe(62.18)	Fe(42.51)
	Cd(7.45)	Br(2)(3.39)	Cd(1.21)	Cd(27.75)
	Br(1)(15.09)	P(1)(12.00)	P(1)(3.78)	P(1)(1.01)
	Br(2)(9.86)	P(2)(18.87)	P(2)(7.04)	P(2)(2.87)
	P(1)(10.70)	C(6)(10.38)	C(11)(3.96)	
	P(2)(7.85)	C(12)(12.21)	C(14)(1.69)	
	C(12)(11.82)	C(14)(10.73)		

2.5 量子化学计算

对配合物 Cd(dppf)₂ 和 Cd(dppf)Br₂ 的量子计算采用的是 *Ab initio* Hartree-Fock 方法(RHF), 使用的基组为 3~21G。计算模型以晶体中分子结构为基础, 与磷相连的苯基用甲基代替; 计算应用 Gaussian 98 程序^[11]完成。

2.5.1 净电荷

部分原子的净电荷见表 3。表中 C1~C10 为茂环上的碳, 其中 C1 和 C6 与 P 相连。C11~C14(与图

中标号有差别)分别为 P 上取代基的碳。

从上表可以看出, Fe 原子和 P 原子的净电荷都很大, 这是因为环戊二烯为了符合 $4n+2$ 规则, 达到更加稳定的芳香性结构(这时它具有五中心六电子大 π 键结构), 从而表现出很强的吸电子作用, 使得与它相连的 Fe 原子和 P 原子的净电荷都具有很大的正值; 茂环上 C 的净电荷都为负值。如果二茂铁上没有取代基, 茂环上的电子就会比较均匀地分布于十个 C 上, 但是由于茂环上连有 -PPh₂ 取代基,

而 C 的电负性比 P 的电负性大, 它就可以从 P 上吸电子, 所以 C1 和 C6 的净电荷要比其它 C 的净电荷负得多。

2.5.2 轨道成分分析

表 4 列出两个配合物的前线轨道的能量和主要组成成分。

由前线分子轨道理论可知, HOMO 和 LUMO 在化学反应中起着重要作用, 它们是化学反应的活性轨道。表中可见两种配合物 HOMO 轨道成分有明显差别, 在配合物(I)中主要成分是 I 原子轨道, 说明该化合物发生亲核反应时, I 最易提供电子; 但配合物(II)最高占据轨道成分比较平均。两个最低空轨道的成分两者差别不大, 主要以金属 Fe 和 Cd 原子轨道组成。两种配合物的茂环原子轨道成分均很少出现在最前线轨道中, 这也可说明茂环在反应中特别稳定。

参 考 文 献

- [1] QIAN Yan-Long(钱延龙), CHEN Xin-Zi(陈新滋) *Organometallic Chemistry and Catalysis*(金属有机化学与催化), Beijing: Chemical Industry Press, 1997, p761.
- [2] Tomoaki Tanase, Junko Matsuo, Tomoko Onaka et al *Jiegou Huaxue*(*J. Organomet. Chem.*), 1999, 592, 103.
- [3] HUANG Zhao-Hua(黄兆华), HUANG Zun-Xing(黄尊行), ZHANG Han-Hui(张汉辉) *Jiegou Huaxue*(*Chinese J. Struct. Chem.*), 1997, 16(4), 324.
- [4] LIN Chi-Chang(林焯昌), LIN Yong-Shou(林永寿), LIN Li(林立) *Jiegou Huaxue*(*Chinese J. Struct. Chem.*), 1991, 10(3), 201.
- [5] Tamio Hyashi, Mitsuo Konishi, Yuji Kobori et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 158.
- [6] WANG Xiu-Li(王秀丽), HUANG Zun-Xing(黄尊行), LIU Shi-Xiong(刘世雄) *Jiegou Huaxue*(*Chinese J. Struct. Chem.*), 2001, 20(6), 486.
- [7] North A. C. T., Phillips D. C., Mathews F. S. *Acta Cryst.*, 1968, A24, 351.
- [8] Sheldrick G. M. *SHELXS97*, Program for Crystal Structure Solution, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [9] Sheldrick G. M. *SHELXL97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [10] McGinley J., McKeen V., Christine J. *Acta Cryst.*, 1998, C54, 345.
- [11] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, 1998.

Synthesis and Characterization of Complex Containing Ferrocenyl Cd(dppf)₂

HUANG Zun-Xing* WANG Xiu-Li LIU Shi-Xiong
(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

The complex containing ferrocenyl, Cd(dppf)₂ (dppf = 1, 1-bis(diphenylphosphino) ferrocene), was synthesized and characterized by IR, Uv-vis DRIS spectrum and X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic, space group *C2/c*, $a = 37.439(3) \text{ \AA}$, $b = 10.2472(6) \text{ \AA}$, $c = 18.719(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110.4715(16)^\circ$, $V = 6727.8(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.818 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 3536$, $\mu = 3.015 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0308$, $wR = 0.0692$. dppf coordinates to Cd(II) as bidentate ligand, and the coordination environment of Cd(II) is a distorted tetrahedron. The electronic structures of Cd(dppf)₂ and Cd(dppf)Br₂ are discussed by quantum chemistry calculation.

Keywords: synthesis crystal structure electronic structure ferrocene Cd(II) complex