

研究简报

酰基二茂铁在液相中的电子传递性质

蒋朝阳 邵子厚* 季 斌

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 酰基二茂铁 三相氧化还原体系 电子传递

二茂铁及其衍生物在生物模拟和光电材料中有着极高的应用价值^[1-4]。本文合成了一系列的酰基二茂铁 FcX ($\text{X} = -\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n = 10, 12, 14, 16$), 用紫外可见光谱测定了 FcX 在三相体系 ($\text{Ce}^{4+} - \text{FcX} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) 氧化还原反应中的电子传递性质, 并且讨论了这类电子载体的氧化还原电位对三相氧化还原反应^[5]的影响。

实 验 部 分

1 仪器与试剂

元素分析采用美国 Perkin-Elmer 公司的 240C 型自动元素分析仪; 紫外可见光谱用日本 Shimadzu 公司的 UV-3100 紫外可见分光光度计; 红外光谱用 Nicolet-170 SX 型 FT-IR 光谱仪; 所有试剂为分析纯, 二氯甲烷溶剂经无水处理。

2 配合物的合成

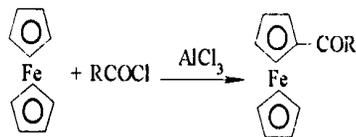
在 N_2 保护下, 以无水二氯甲烷为溶剂, 利用 Friedel-Crafts 反应, 可制得长链配合物(如下图)。反应产物用二氯甲烷萃取, 石油醚和二氯甲烷混合液过柱, 所得粗产物用甲醇重结晶即得 FcX , 产率 70%。

3 性质测定

3.1 二相反应

配制 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 FcX 二氯甲烷溶液和 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Ce^{4+} 溶液(内含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HClO_4), 各取 10 ml, 充分混合, 待静置分层后, 用紫外光谱测定有机层在 300-650 nm 内的变化情况。

把反应后有机层与 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液充分混合, 待静置分层后, 同样用紫外光谱测定其变化情况。



- 1 R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
- 2 R = $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
- 3 R = $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$
- 4 R = $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$

收稿日期: 1995-10-10。

国家自然科学基金和南京大学分析测试基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 蒋朝阳, 男, 22 岁, 硕士研究生。研究方向: 配位膜化学。

3.2 三相反应

三相反应的实验装置与文献^[6]类似,在U型管底部加入20 ml FcX 的二氯甲烷溶液,然后在U型管两臂分别加入 Ce^{4+} 溶液和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液(浓度同上)各10 ml,反应体系用 N_2 保护,三相分别搅拌,每隔一定时间,在两水相中取样各0.1 ml,稀释至5.0 ml,测定其谱图变化,其中 Ce^{4+} 的含量在284 nm, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的含量在420 nm处测定。

3.3 电位的测定

配合物 FcX 在 CH_2Cl_2 中的氧化还原电位可用循环伏安法测定,具体实验方法及结果讨论将另文报道。

结果与讨论

产物 FcX 的熔点、碳氢元素分析及红外光谱结果列于表1。

表1 FcX 的碳氢元素分析、熔点和红外光谱

Table 1 Melting Point, IR Spectra and Elemental Analysis Data of FcX

complexes	C %		H		m. p. ()	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
	found	(calc.)	found	(calc.)		
1	71.79	(71.74)	8.83	(8.70)	41.8-42.3	1665.3
2	73.83	(72.73)	9.18	(9.09)	46.1-47.2	1666.9
3	74.61	(73.58)	10.15	(9.43)	60.1-60.7	1667.1
4	74.78	(74.34)	9.89	(9.73)	63.4-63.7	1670.4

在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HClO_4 溶液中,橙色的 FcX 溶液处于下层,当充分摇匀后, FcX 被水相中的 Ce^{4+} 氧化,有机层转变为蓝绿色,紫外可见光谱的变化(图1)可明显的看出氧化产物的存在;而氧化反应 $\text{FcX}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) + \text{ClO}_4^-(\text{aq.}) \xrightleftharpoons[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]{\text{Ce}^{4+}} \text{FcX}^+ \text{ClO}_4^-(\text{aq.})(\text{CHCl}_3)$ 后的有机溶液与具有还原性的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液反应时, FcX^+ 又被水相中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 还原。

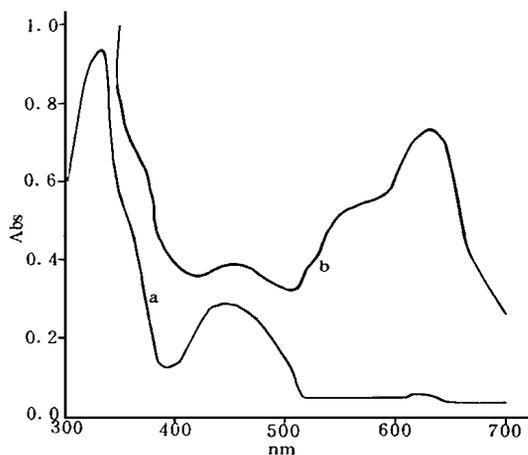


图1 FcX (a)和 FcX^+ (b)的紫外吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of FcX (a) and FcX^+ (b)

FcX 的有机层置于两水相中间,即构成三相体系。三相氧化还原反应不是两个二相反应的简单相加,氧化相(e. r. p.)和还原相(e. s. p.)互不接触(图2)。在反应时,有机相中的 FcX 从e. s. p.中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 得到电子,e. s. p.的颜色逐渐由极淡黄色变为黄绿色,即在紫外光谱中出现420 nm吸收峰并逐渐增强;然后 FcX 再把电子释放给e. r. p.中的氧化剂,e. r. p.的橙色变淡,反应物浓度降低,这反映在紫外光谱中284 nm处的吸收逐渐减弱。而有机层的颜色保持不变,其紫外光谱亦变化极小。实验表明: FcX 的氧化还原可逆性极好,通过 FcX 的电子传递作用,氧化剂

和还原剂发生了反应。

在三相体系中,各相的氧化还原电位可以通过电化学方法得到,由稳态循环伏安法可得到如表2的结果。三相电位之间存在着如下的关系:

$$E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E(\text{FcX}^+/\text{FcX}) \\ > E(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$$

其中, FcX 的氧化还原电位随着尾链的不同而变化。这是因为酰基中的羰基是一个强的拉电子基团,使环戊二烯上的电子云密度降低,氧化还原电位比二茂铁高 300 mV 左右;同时,环与羰基的共轭效应亦使羰基的红外吸收出现在 $1665\text{--}1671\text{ cm}^{-1}$ 之间(比游离羰基低 30 cm^{-1});另一方面,长链烷基是推电子基团,有提高环上电子云密度的作用,烷基越长,则其推电子能力越强,在红外光谱中也能观察到羰基吸收的微小移动。综合以上两方面讨论可知, FcX 的氧化还原电位随着尾链的增长而缓慢下降。

表2 各相的氧化还原电位

Table 2 Redox Potential of Each Phase

phase	e. r. p.	membrane (FcX)				e. s. p.
		1	2	3	4	
$E_{1/2}(\text{V})$	1.70	0.775	0.768	0.764	0.762	0.36

FcX 在液相中具有极好的电子传递性质,它的尾链不同,氧化还原电位也有差别。灵活调节 FcX 的电位高低,则可得到不同的电子载体,从而有可能选择性进行三相氧化还原反应,所有这些将有助于我们去了解生物膜两侧发生的跨膜电子传递反应的机理。

参 考 文 献

- [1] Vogelm, M., Rousch, M. et al, *J. Org. Chem.*, **22**, 106(1957).
- [2] Emilia, M., Silva, N.P.R.A. et al, *J. Organometal. Chem.*, **421**, 75(1991).
- [3] 董绍俊、刘相峰等, 中国科学 B 辑, **9**, 777(1984).
- [4] 邹明珠、杨海泉等, 高等学校化学学报, **6**, 123(1985).
- [5] Grimaldi, J.J., Lehn, J.M. et al, *Nature*, **265**, 229(1977).
- [6] Santis, G.D., Fabbri, L. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2422(1989).

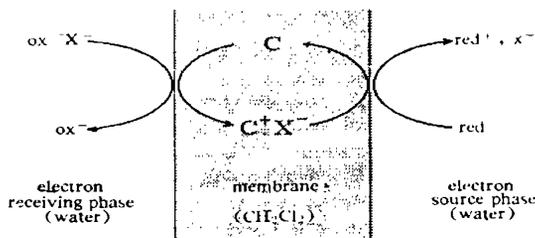


图2 通过有机相的电子传递性质

Fig. 2 Schematic representation of electron transfer across the organic phase

PROPERTY OF ELECTRON TRANSFER OF ACYLFERROCENES IN LIQUID MEMBRANE

Jiang Chaoyang Tai Zihou Ji Bin

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A series of acylferrocenes FcX (X = -CO(CH₂)_nCH₃, n = 10, 12, 14, 16) were synthesized and their property of electron transfer under three phase (Ce⁴⁺ - FcX - Fe(CH₃)₆³⁺) redox reactions was determined by UV-Vis spectroscopy. The effect of the redox potential of this kind of electron carrier to electron transfer reaction was also discussed.

Keywords: acylferrocene three-phase redox reaction electron transfer