

②11-19

第1期
1998年3月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 1
March, 1998

进展与综述

刚性碳棒桥联金属有机化合物的合成与性质

陈万之* 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

刚性碳棒(直线元素碳链) C_x 桥联的过渡金属有机化合物 $L_nMC_xM'L'_m$ 由于其在一维分子导体、液晶材料和非线性光学材料方面的潜在应用价值而引人注目。本文总结近年来有关 $L_nMC_xM'L'_m$ 化合物的合成、性质的研究进展。

关键词: 金属有机化合物

碳棒

桥联

光电材料
光电材料
光电材料

长期以来,石墨和金刚石一直被认为是仅有的两种碳的同素异形体。碳的第三种同素异形体 C_{60} 等一系列球烯 C_{70} 、 C_{76} 和 C_{78} 的发现改变了人们的传统认识。这几种碳素的优良性质及在材料方面的广泛应用引起人们对元素碳化学的持久兴趣^[1]。

一维无限链状聚炔 $-C\equiv C-(C\equiv C)_x-C\equiv C-$ (又称分子碳棒、裸碳) 作为碳元素的又一同素异形体由于其结构的特殊性有希望成为新型一维导电材料(分子导线)或具有其他光电子功能材料的优异性能^[1,2]。将过渡金属有机基团 L_nM 引入 C_x 两端或嵌入碳链中间,则使这类化合物具有金属有机光电子材料的独特优点。金属有机基团的引入增加了不饱和碳链的稳定性,同时金属有机基团的可极化性、电子受授性质和 MLCT(金属-配体电荷转移)作用或非中心对称性则会增强这类棒状大 π 离域体系分子的液晶性质、非线性光学性质和一维导电性^[3]。

随着高新技术的发展,人们对光电子功能材料的要求越来越高,设计合成金属有机分子基功能材料成为金属有机化学的重要分支^[4]。本文仅就碳棒 C_x 桥联金属有机化合物的合成、性质方面的研究做简要评述。

1 碳棒桥联用核金属有机化合物

早在 1972 年, Walton 等^[5]就合成了碳数多达 32 的二(三乙基硅)多炔化合物, $Et_3Si-(C\equiv C)_n-SiEt_3$ ($n=2-16$), 并指出大基团 Et_3Si 是非常有效的封端剂, 体积大的 Et_3Si 使碳链保持距离, 从而阻止了碳链的聚合或胶粒化。

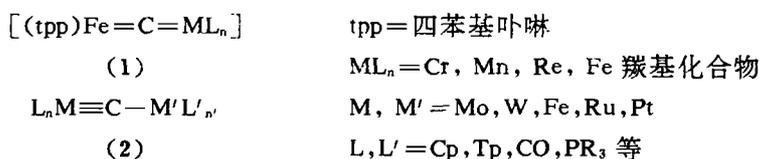
C_1 桥联的金属有机化合物有两种结构类型即卡宾型 1 和卡拜型 2。这类化合物是研究最多的裸碳金属有机化合物^[3]。

收稿日期: 1997-04-28。 收修改稿日期: 1997-06-04。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

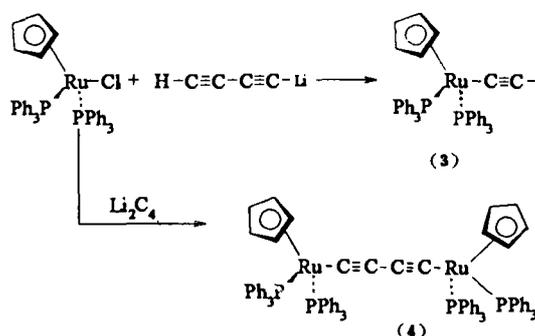
第一作者: 陈万之, 男, 32 岁; 研究方向: 金属有机化学与材料化学。



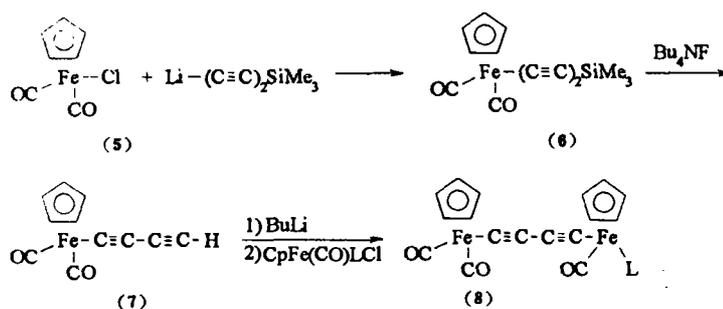
在已报道的 C_x 桥联金属同核化合物中, C_4 化合物是研究最多的。

1.1 通过炔负离子合成

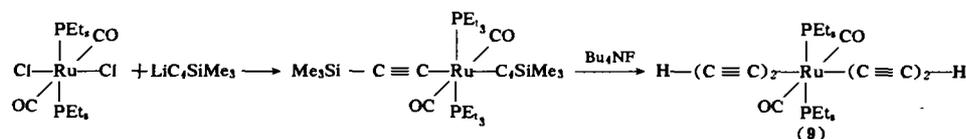
合成 C_x 桥联金属有机化合物最直接的方法是炔基负离子取代金属有机化合物的卤离子或其他离子基团。Bruce 等^[6]用 $H-(C\equiv C)_2Li$ 、 $Li-(C\equiv C)_2-Li$ 分别和 $CpRu(PPh_3)_2Cl$ 反应得到 $CpRu(PPh_3)_2(C_4-H)$ (3) 和 $[CpRu(PPh_3)_2]_2(\mu-C_4)$ (4), (4) 具有顺反异构, 两种异构体均已被 X-射线衍射表征, 这也是第一个含 C_4 配合物的单晶结构。对于两种 C_4 顺反异构体, $C\equiv C$ 和 $C-C$ 键长分别为 1.217、1.370 Å 和 1.24、1.31 Å。C-C 键长比一般 C-C 键长 1.48 Å 要短, 说明 C_4 链上的电子离域化。 C_4 链也非一完全直链, $Ru-C_4-C_4-Ru$ 键角分别为 178.9、177.2 和 174、176°。这种微小的畸变可能是由于两 $CpRu(PPh_3)_2$ 基团间的相互作用所致。



在类似反应条件下, $CpFe(CO)_2Cl$ (5) 与三甲硅基丁二炔锂反应脱去 Cl 得到 (6), 进一步反应则得到具有对称结构 ($L=CO$) 或非对称结构 ($L=PR_3$) 的茂铁配合物 $[CpFe(CO)_2]_2(\mu-C_4)$ $[CpFe(CO)L]$ (8)。

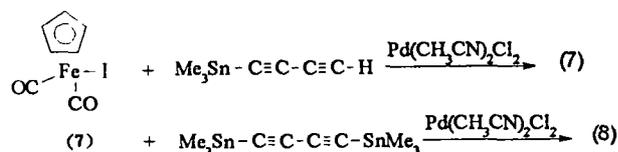


Carty 等^[8]利用此反应合成了二丁二炔基钌配合物 $Ru(CO)_2(PEt_3)_2(C_4H)_2$ (9)。X-射线衍射研究表明 $C\equiv C$ 和 $C-C$ 键长分别为 1.194、1.386 和 1.196 Å。(9) 有两个活性端炔基团, 在适宜条件下有可能发生聚合, 形成导电性聚合物。



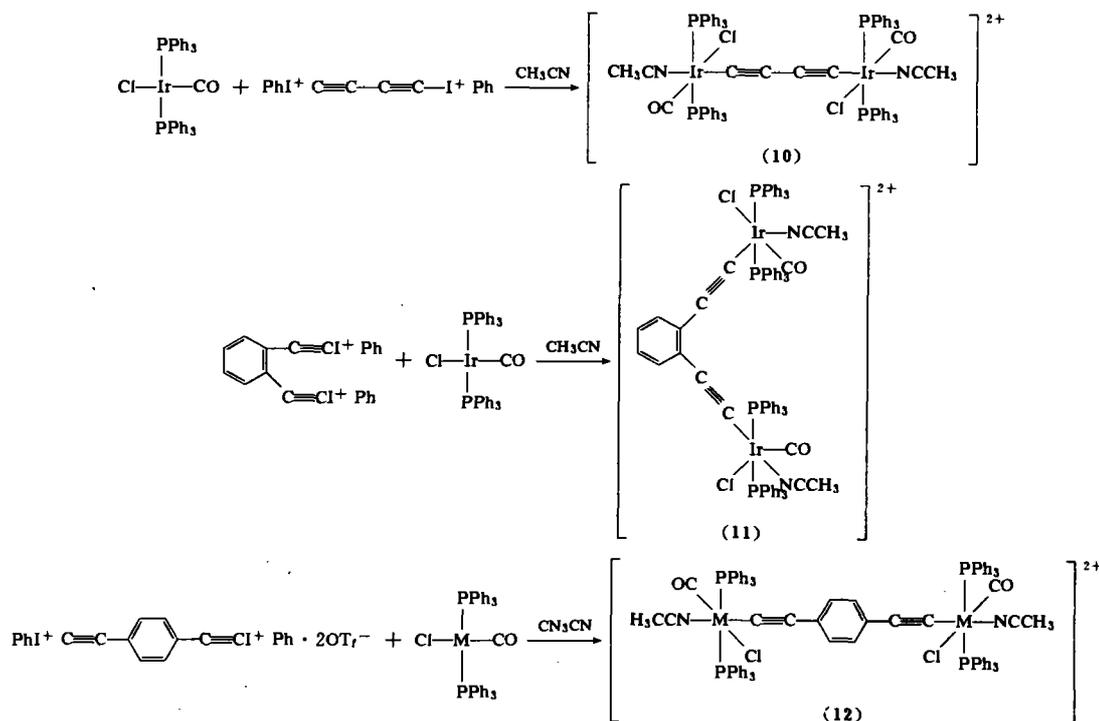
1.2 通过炔基锡化合物催化脱锡合成

未取代的多炔由于其高度不饱和性,容易发生聚合而不稳定。 $\text{R}_3\text{M}-(\text{C}\equiv\text{C})_x-\text{MR}_3$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Sn}$) 的 MR_3 容易脱除,故可作为 C_2^- 的等价合成子。用 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 作为催化剂, Sterzo 等^[9] 利用此反应合成了 (7) 和 (8), 收率分别为 51% 和 43%。同时他们利用同一催化剂还合成了 $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CH})$ 、 $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})$ 和 $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9)$ 等。



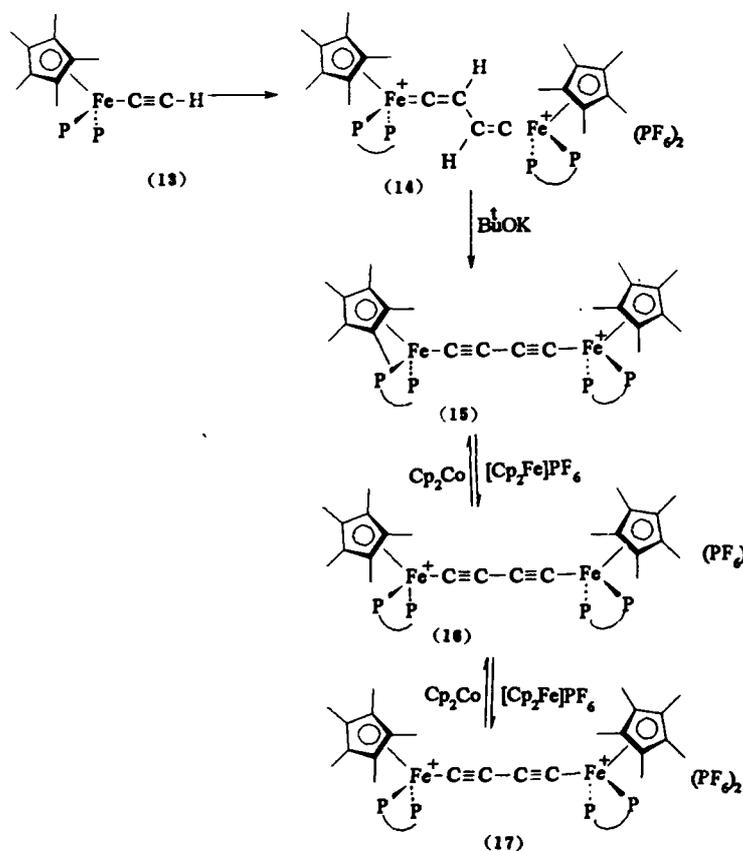
1.3 通过炔正离子合成

前两种合成方法都是以炔负离子为 C_x 的来源。最近 Stang 等^[10] 提出一种基于炔正离子的合成方法。用 $\text{PhI}^+\text{C}\equiv\text{C}^+\text{Ph} \cdot 2^-\text{OT}_f$ (T_fO^- 为三氟甲基磺酸根离子) 与 Vaska 型铱配合物 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 在 CH_3CN 中一步合成了 C_4 桥联铱配合物 (10)。依同样的方法他们还合成了铱的类似化合物 (12) ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$)。他们的结果表明, $[\text{PhI}^+(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{I}^+\text{Ph}](\text{OT}_f)_2$ 等可作为有效的炔基化试剂, 收率一般可达 70%。与铱配合物不同, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 与 $[\text{PhI}^+(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{I}^+\text{Ph}](\text{OT}_f)_2$ 反应只能获得高聚物。



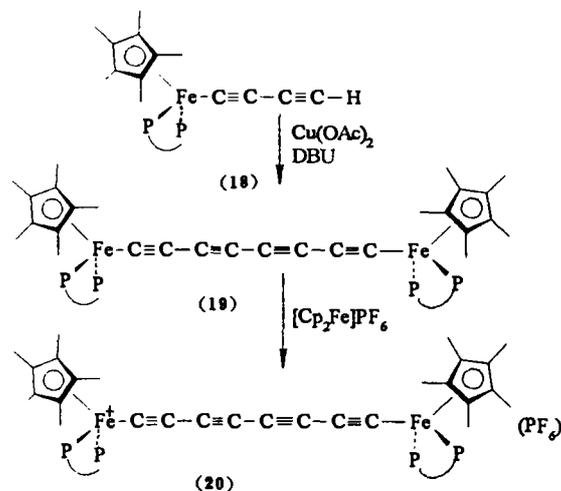
1.4 通过金属炔基化合物的氧化偶联

过渡金属炔基有机化合物在适当条件下氧化偶联可方便地合成 C_x 桥联化合物。Lapinte 等^[11]在 C_x 桥联半三明治型铁配合物的合成方面做了不少工作。 $Cp^*Fe(dppe)(C\equiv C-H)$ (13) 用等摩尔的 $[Cp_2Fe]PF_6$ 氧化, (13) 发生偶联生成离子型双卡宾化合物 (14), 脱去两分子 HPF_6 , 即得到 36e 的 $[Cp^*Fe(dppe)]_2(\mu-C_4)$ (15)。这种 36e 的 $Fe(II)-Fe(II)$ 化合物进一步氧化, 首次合成了含 C_4 桥的 34e $Fe(III)-Fe(III)$ 化合物 (17) 和 35e 的混合价态 $Fe(II)-Fe(III)$ 化合物 (16)。有趣的是, (16) 和 (17) 又可被 Cp_2Co 还原为 36e 的 (15)。这类化合物的结构均经 NMR、IR、Mössbauer 和 UV-vis 光谱进行了表征。(16) 的 X-射线衍射数据说明, 在这种混合价态配合物中, C_4 并非完全直链状, $Fe-C_a-C_b$ 和 $C_a-C_b-C_c$ 键角分别为 $167.0(6)$ 和 $177(1)^\circ$ 。 $C\equiv C$ 和 $C-C$ 键长分别为 $1.236(9)$ 和 $1.36(1)$ Å, C_4 碳链可看作三键和单键相间。显然这里 C_4 的电子离域程度要大于 (4)。

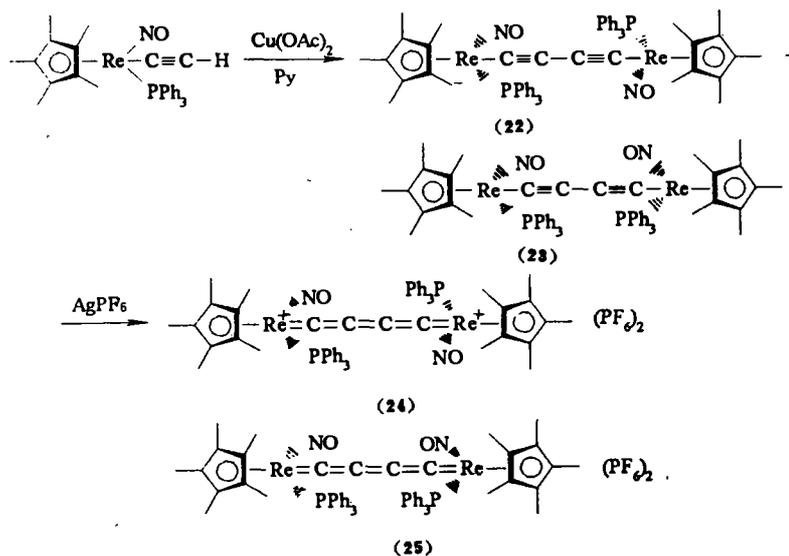


最近, Lapinte 等^[11c]又成功地合成了 C_8 桥联的茂铁配合物。用合成 $CpFe(CO)_2(C_4H)$ (7) 的同样方法合成了其类似物 (18)。该丁二炔基铁配合物 (18) 用 $Cu(OAc)_2$ 和 DBU (DBU = 1,8-diazobicyclo[5.4.0] (indec-7-ene)) 处理, 得到 C_8 桥联 36e 的 $Fe(II)-Fe(II)$ 化合物 (19), 收率高达 80%。用 $[Cp_2Fe]PF_6$ 在低温下氧化 (19), 首次合成了 C_8 桥联 35e 的混合价态 $Fe(II)-Fe(III)$ 化合物, 收率可达 90%。(20) 的红外光谱在 1879 和 1784 cm^{-1} 处出现两个 $\nu_{C=C}$ 吸收峰。 $\nu_{C=C}$ 在低波数位移表明, C_8 链的电子结构介于多炔和累积烯烃之间, 紫外-可见光谱呈现非常强的金属-

配体电荷转移(MLCT)吸收带。混合价态化合物(20)与其他桥联化合物相比表现出强的长程电子相互作用。

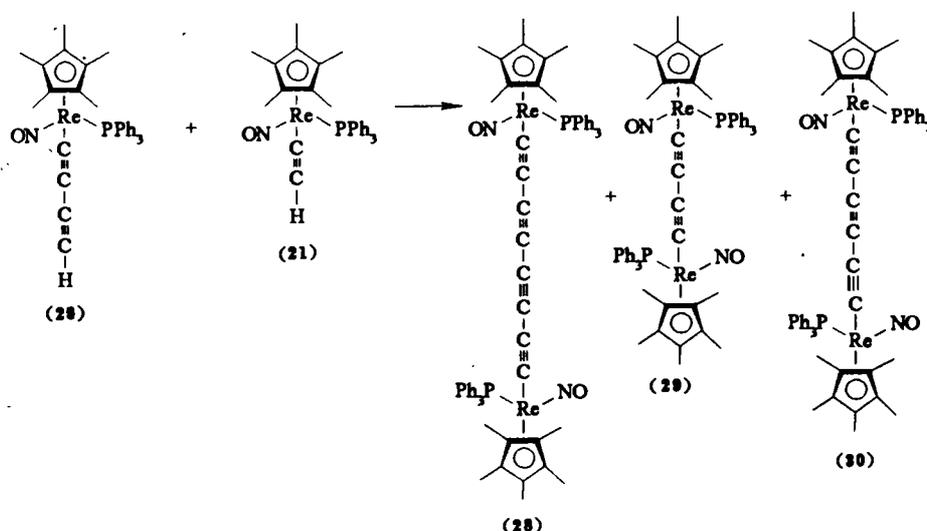


炔基铼化合物氧化偶联是合成 C_4 、 C_6 和 C_8 桥联铼配合物的重要方法^[12]。用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 在吡啶溶剂中氧化 $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CH})$, 合成了手性 C_4 桥联化合物 (SS, RR)-(22) 和 (SR, RS)- $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{NO})\text{PPh}_3]_2(\mu\text{-C}_4)$ (23) 的消旋体混合物 (50 : 50), 收率为 88%。该消旋体混合物用 AgPF_6 氧化则得到正离子型双卡宾化合物 (24) 和 (25)。在这四种化合物中, ReC_4Re 链均接近于直线, 键角在 $170\text{-}177^\circ$ 之间。前两种化合物的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键长分别为 1.202 和 1.389 Å, 非常接近于丁二炔 ($\text{C}\equiv\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 分别为 1.218 和 1.384 Å)。而 (24) 和 (25) 中 C_a-C_b 、 C_b-C_c 键长分别为 1.24, 1.26 和 1.33 Å, 接近于丁三烯 (1.284—1.309 Å) 和己五烯 (1.267—1.332 Å)。



同样地 $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{H})]$ (26) 氧化偶联也得到稳定 C_8 配合物 (28)。除此之外, (21) 和 (26) 还可交叉氧化偶联, 当等摩尔的 (21) 和 (26) 反应时获得 C_8 、 C_6 和 C_4 配合物的混合

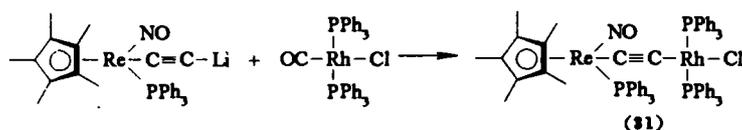
物,用硅胶柱色谱分离后, C_4 、 C_6 和 C_4 的收率分别为 15%, 44% 和 14%。



2 碳棒桥联异核金属有机化合物

在碳棒桥联异核金属有机化合物 $ML_nC_xM'L'_n$ 中,如果 ML_n 基团具有给电子体的性质,而 $M'L'_n$ 可作为电子接受体,电子可通过不饱和碳链 C_x 传递。这类化合物应具有混合价态金属有机化合物的特点,因而被称为类混合价态(mixed valence like)化合物,在分子磁体和非线性光学材料方面有潜在的应用价值。

化合物 (21) 的锂盐与铑配合物 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 一步反应合成了铑铼异双核化合物 (31)^[13]。Takahashi 等^[14]用 $(Me_3P)_2PtCl(C\equiv CH)$ 和 $(Me_3P)_2PdCl_2$ 反应,在 $CuCl$ 和 $HNEt_2$ 存在下合成了 C_2 桥联铂钯化合物 $(Me_3P)_2ClPt-C\equiv C-Pd(PMe_3)_2Cl$,其中 Pt , Pd 均为平面四方结构,两个 PMe_3 均处于反式。



Wong 等^[7]用化合物 (7) 的锂盐与 $CpM(CO)_3Cl$ 反应得到四种 Fe-Mo、Fe-W 的异核 C_4 桥联化合物。

奇数碳 C_x 桥联化合物由于合成上的困难至今报道不多。1993 年, Gladysz 等^[15]首次报道了 C_3 、 C_5 异核化合物的合成。利用 Fischer 型卡宾化合物的合成方法,首先合成了含弯曲 C_3 桥的卡宾配合物 (33),用 BF_3 脱去 OMe 即得到直线 C_3 桥联的炔基卡拜化合物 (34a),实际上 X-射线晶体衍射说明其结构最好用累积烯烃的方式 (34b) 描述。

上述结果说明,高度活泼的碳棒 C_x 两端接入过渡金属有机基团而得到稳定,已有多种 C_x ($x=1-8$) 桥联金属有机化合物得到分离和表征。这类化合物不仅在有机合成中用以合成多块化合物方面具有诱人前景,可以预料它们在材料科学中将会得到广泛的应用。特别是其中的混合价或类混合价金属有机化合物,受授电子体通过 sp 杂化的碳链相连,可实现两个金属中心的电荷转移,容易形成非中心对称晶体,其光电物理性质应受到重视。因此,随着 C_x 化合物结构与性质研究的深入和广泛,人们将能合成出具有优异性能的非线性光学材料、液晶材料、分子磁体和一维分子导线。

参 考 文 献

- [1] a) Diederich, F. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1992**, **31**, 1101.
b) Bunz, U. H. F. et al *ibid*, **1994**, **33**, 1073.
c) Beck, W. et al *ibid*, **1993**, **32**, 923.
- [2] a) Lang, H. et al *ibid*, **1994**, **33**, 547.
b) Lagow, R. J. et al *Science*, **1995**, **267**, 362.
- [3] Long, N. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, **34**, 21.
- [4] a) 张良辅等, *合成化学*, **1997**, **5**, 17.
b) 刘道玉等, *有机化学*, **1988**, **8**, 487.
- [5] Eastmond, R. et al *Tetrahedron*, **1972**, **28**, 460.
- [6] Bruce, M. I. et al *J. Organomet. Chem.*, **1993**, **450**, 209.
- [7] Wong, A. et al *Organometallics*, **1990**, **9**, 1992.
- [8] Sun, Y. et al *ibid*, **1992**, **11**, 493.
- [9] Crescenzi, R. et al *ibid*, **1992**, **11**, 4301.
- [10] a) Stang, J. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 4411.
b) Stang, J. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1992**, **31**, 274.
- [11] a) Narror, N. T. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 357.
b) Narror, N. T. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 7129.
c) Coat, F. et al *Organometallics*, **1996**, **15**, 477.
- [12] a) Zhou, Y. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 8509.
b) Brady, M. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2655.
c) Seyler, J. W. et al *Organometallics*, **1993**, **12**, 3802.
- [13] Ramsden, J. A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 589.
- [14] a) Ogawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, **65**, 1179.
b) Ogawa, H. *Angew. Chem. Int. ed. Eng.*, **1992**, **31**, 851.
- [15] a) Weng, W. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 3824.
b) Weng, W. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1993**, **32**, 891.
- [16] a) Takahashi, S. et al *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1982**, **20**, 565.
b) Kaharu, T. et al *J. Mater. Chem.*, **1991**, **1**, 145.
- [17] a) Davis, S. J. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 187.
b) Lewis, J. et al *J. Organomet. Chem.*, **1992**, **425**, 165.

**SYNTHESIS AND PROPERTY OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS
BRIDGED BY RIGID CARBON RODS**

Chen Wanzhi You Xiaozeng

(*Institute of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Organometallic building blocks in which linear elemental carbon chains (also called carbon rod) span two transition metals, $L_nMC_nM'L'_n$ are of interest in the development of new molecular electronics and material science. Recent advances in this exciting field was briefly summarized.

Keywords: organometallic carbon rod