

共轭二茂铁席夫碱配合物的制备和电化学性质研究

毛薇莉 李一志 苏 扬 田正芳 章文伟*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京大学配位化学研究所, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 合成了 2 个共轭二茂铁席夫碱配合物, 用元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振等对它们进行了表征及电化学性质研究, 并用 X 射线衍射测定了它们的晶体结构。配合物 **1** 存在反演中心, 其晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。晶体学数据为: $a=1.148\ 5(2)$ nm, $b=0.857\ 75(17)$ nm, $c=1.194\ 4(2)$ nm, $\beta=99.980(5)^\circ$, $V=1.158\ 8(4)$ nm³, $Z=2$, $\mu=1.499$ mm⁻¹, $D_c=1.562$ g·cm⁻³, $R_1=0.068\ 9$, $wR_2=0.128\ 0$ 。

关键词: 二茂铁; 席夫碱; 共轭配合物; 电化学性质

中图分类号: O614.81⁺ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)07-1201-05

Study on the Synthesis and Electrochemical Properties of Conjugated Complexes Containing Ferrocenyl and Schiff-base Group

MAO Wei-Li LI Yi-Zhi SU Yang TIAN Zheng-Fang ZHANG Wen-Wei*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Two ferrocenyl conjugated Schiff-base compounds were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV, NMR, CV, etc. The crystal structure was determined by X-ray diffraction method. Complex **1** is arranged inversion center, and its crystal belongs to monoclinic system with space group $P2_1/c$. The crystallographic data are: $a=1.148\ 5(2)$ nm, $b=0.857\ 75(17)$ nm, $c=1.194\ 4(2)$ nm, $\beta=99.980(5)^\circ$, $V=1.158\ 8(4)$ nm³, $Z=2$, $\mu=1.499$ mm⁻¹, $D_c=1.562$ g·cm⁻³, $R_1=0.068\ 9$, $wR_2=0.128\ 0$. CCDC: 639670.

Key words: ferrocene; Schiff-base; conjugated complex; electrochemical property

含有延伸 π 电子共轭体系的金属有机化合物由于其在光、电、磁性等方面所具有的独特性能, 已经引起了人们的广泛重视和深入研究^[1]。二茂铁及其衍生物是一类重要的金属有机化合物, 由于其具有芳香性、氧化还原活性、稳定性、低毒性等不同寻常的性质, 使其在不对称催化合成、磁性材料、液晶材料、生物医药以及光电信息等高技术领域具有重要的应用价值^[2]。此外, 席夫碱也是一类非常重要的化合物, 在酶催化作用、生物医药、功能材料等领域有着广阔的应用前景^[3]。本文通过缩合反应, 合成了具有大 π 共轭体系的二茂铁席夫碱配合物, 以期得

到新的具有特殊性能的化合物。对所合成的化合物进行了元素分析、红外、紫外、核磁共振谱等表征以及电化学性质的研究, 并用 X 射线衍射确定了晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验中所用试剂均为分析纯试剂。反应过程用 TLC 监控。TLC 采用薄层层析硅胶 GF254。柱层析用 100~200 目细孔硅胶。

熔点数据由北京泰克仪器有限公司生产的 X-6

收稿日期: 2007-03-28。收修改稿日期: 2007-05-10。

教育部留学回国基金(No.0205133143) 和南京大学国家自然科学基金预研基金(No.020522420111)资助项目。

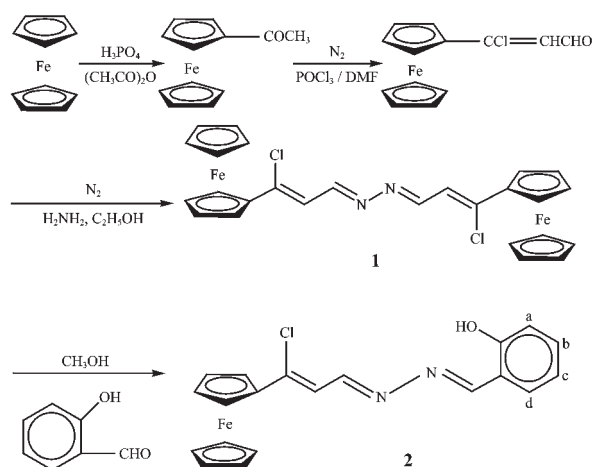
*通讯联系人。E-mail: wwzhang@nju.edu.cn

第一作者: 毛薇莉, 女, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物。

显微熔点测定仪测定;元素分析由 Heraeus CHN-O-Rapid 型仪器测定;红外光谱数据用溴化钾压片法在 Bruker VECTOR 22 红外光谱仪上测定;核磁由 Bruker MD300 核磁共振仪测定。X 射线单晶衍射数据由 Bruker SMART APEX CCD 型晶体衍射仪收集;循环伏安图谱数据由上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 660B 型电化学分析仪测定,整个过程采用三电极体系,铂圆盘电极作为工作电极,Ag⁺/Ag 电极作为参比电极,铂丝电极作为对电极,高氯酸四丁基铵(TBAP)作为支持电解质,每个样品测定之前通 N₂ 15~20 min 除氧。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 和 **2** 的合成流程如下图所示。



Scheme Synthesis procedure of complex **1** and **2**

1.2.1 配合物 **1** 的合成

氮气氛下,将 0.25 mL 水合肼(N₂H₄·H₂O)放入 100 mL 三颈瓶中,再加入 10 mL 无水乙醇溶液,搅拌使其完全溶解。通过恒压滴液漏斗,逐滴加入 0.1373 g (0.5 mmol) 2-甲酰-1-氯乙烯基二茂铁^[4]的无水乙醇溶液 (30 mL),80 °C 下搅拌回流 18 h。自然冷却、减压过滤、浓缩,残留物用二氯甲烷溶解并萃取 2 次后,用无水硫酸镁干燥。过滤、减压浓缩后所得棕色物用二氯甲烷进行柱层析,收集第一条谱带,浓缩后得到红棕色晶体(配合物 **1**)。产率 21.7%。元素分析 (C₂₆H₂₂Cl₂Fe₂N₂) 计算值 (%):C 57.29,H 4.07,N 5.14;实测值(%):C 57.27,H 4.09,N 5.21。IR

主要吸收峰为(cm⁻¹):2 964(m),2 924(m),1 607(s),1 573(m),1 258(m),818(m),495(m)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm):δ 8.64(d, *J*=9.40 Hz, 2H, 2(HC=N)), 6.81(d, *J*=9.39 Hz, 2H, 2(HC=CCl)), 4.65(s, 4α-H, 2C₅H₄), 4.40(s, 4β-H, 2C₅H₄), 4.18(s, 10H, 2C₅H₅)。

1.2.2 配合物 **2** 的合成

氮气氛下,于 250 mL 三颈瓶中,将 0.96 g (3.3 mmol)配合物 **1** 溶解在 60 mL 二氯甲烷和 50 mL 甲醇的混合液中,通过恒压滴液漏斗,逐滴加入 7 mL 水杨醛和 5 mL 冰醋酸,40 °C 下搅拌回流 3 d。自然冷却后减压过滤、浓缩,用二氯甲烷萃取两次,再用无水硫酸镁干燥。过滤,减压浓缩后所得棕色物用二氯甲烷和正己烷的混合液(*V*_{二氯甲烷}:*V*_{正己烷}=2:1)进行柱层析,收集第一条谱带,浓缩后得到红棕色晶体(配合物 **2**)。产率 21.2%。元素分析(C₂₀H₁₇Cl₂FeN₂O) 计算值(%):C 61.18,H 4.36,N 7.13;实测值(%):C 61.08,H 4.31,N 7.01。IR 主要吸收峰为(cm⁻¹):3 436(m),1 619(s),1 590(s),1 274(m),754(m),496(m)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm):δ 11.69(s, 1H, OH), 8.68(d, *J*=9.40 Hz, 2H, 2(HC=N)), 7.37(m, 2H, Ha, Hc), 7.33(d, *J*=8.1 Hz, Hd), 6.96(m, Hb), 6.80(d, *J*=9.0 Hz, 1H, HC=CCl), 4.73(s, 2α-H, C₅H₄), 4.48(s, 2β-H, C₅H₄), 4.23(s, 5H, C₅H₅)。

1.3 配合物 **1** 晶体结构测定

选取尺寸大小为 0.30 mm × 0.26 mm × 0.24 mm 的配合物 **1** 晶体,使用 Bruker SMART APEX CCD 型晶体衍射仪,在 291(2) K 下,用单色化的 Mo Kα 射线 (λ=0.071 073 nm),以 φ-ω 扫描方式在 2.94° ≤ θ ≤ 26.00° 范围内共收集 7 118 个衍射点,其中 2 284 个独立衍射点 (*R*_{int}=0.045 4),1 649 个可观察衍射点 [*I*>2σ(*I*)]用于结构分析和结构修正。全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正,晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[5]由直接法解出。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数,用 SHELXL-97 程序^[6],以全矩阵最小二乘法对结构进行修正。有关晶体数据见表 1。

CCDC:639670。

表 1 配合物 **1** 的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystallographic data for complex **1**

Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₂ Fe ₂ N ₂	β / (°)	99.980(5)
Formula weight	545.06	V / nm ³	1.158 8(4)
Temperature / K	291(2) K	D _c / (g·cm ⁻³)	1.562

续表 1

Color / habit	Prism / red	<i>Z</i>	2
Size / mm	0.30 × 0.26 × 0.24	<i>F</i> (000)	556
θ / (°)	2.94 to 26.00	μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	1.499
Crystal system	Monoclinic	Reflections collections	7 118
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Independent reflections (<i>R</i> _{int})	2 284 (0.045 4)
<i>a</i> / nm	1.148 5(2)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.068 9, 0.128 0
<i>b</i> / nm	0.857 75(17)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.099 1, 0.133 0
<i>c</i> / nm	1.194 4(2)		

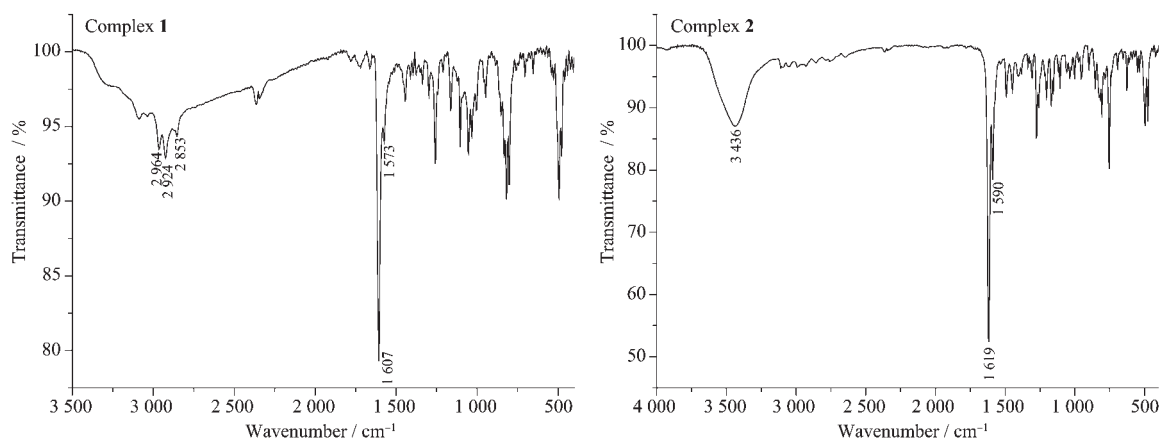
2 结果与讨论

2.1 配合物的红外、紫外可见光谱和核磁共振氢谱

在 4000~400 cm⁻¹ 范围内用溴化钾压片法测定了配合物的红外光谱,如图 1 所示。配合物 **1** 的 IR 光谱表明,在 2964,2924 和 2853 cm⁻¹ 3 处显示了=C-H 特征伸缩振动峰;在 1573 cm⁻¹ 处显示了 C=C 特征伸缩振动峰;在 1607 cm⁻¹ 处有 1 个很强的吸收峰,它是 C=N 的特征吸收峰,表明醛基和氨基发生了缩合反应,生成了席夫碱。由 IR 光谱可以推测,配合物 **1** 与水杨醛发生了反应。在 240~700 nm 范围内测定了配合物 **1** 在 CH₂Cl₂ 溶液中的 UV 光谱,如图 2 所示。在图中可见配合物 **1** 在 371 nm 处有很强的吸收峰,其摩尔吸收系数 ϵ =18 625,属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰^[7];在 515 nm 处有强的吸收峰,摩尔吸收系数 ϵ =4 945,属于 MLCT 跃迁吸收峰^[7]。配合物 **1** 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 MLCT 跃迁相对于二茂铁均发生了明显的红移,这与该化合物具有非常大的共轭体系相一致。根据所测核磁共振氢谱,配合物 **1** 中的 HC=N 呈现 1 个双峰,化学位移 δ =8.64

ppm;HC=CCl 呈现 1 个双峰, δ =6.81 ppm;取代茂环的 α -H 呈现 1 个单峰, δ =4.65 ppm;取代茂环的 β -H 呈现 1 个单峰, δ =4.40 ppm;非取代茂环的 H 呈现 1 个单峰, δ =4.18 ppm。上述实验结果与配合物 **1** 的结构相一致,表明确实发生了缩合反应,生成了如 Scheme 所示的席夫碱。

配合物 **2** 的 IR 光谱表明,其在 3436 cm⁻¹ 处有 1 个很强的吸收峰,是-OH 的特征伸缩振动峰;在 1619 cm⁻¹ 处有 1 个很强的吸收峰,为 C=N 的特征伸缩振动峰;在 1590 cm⁻¹ 处显示出 C=C 的特征伸缩振动峰。在上述同样条件下测定了配合物 **2** 在 CH₂Cl₂ 溶液中的 UV 光谱,如图 2 所示。由图 2 可知,配合物 **2** 在 365 nm 发生了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[7],其摩尔吸收系数 ϵ =15 157;在 504 nm 处发生了 MLCT 跃迁^[7],其摩尔吸收系数 ϵ =2 249。由于配合物 **2** 中也存在大 π 共轭键,因此,该跃迁相对于二茂铁亦发生了明显的红移。根据核磁共振氢谱,配合物 **2** 在 11.69 ppm 处出现 1 个较宽的单峰,为 OH 上氢的特征峰;在化学位移 8.68 ppm 处,呈现 1 个双峰,为 HC=N 上氢的特征峰;在 7.46.9 ppm 出现苯环的特征峰,可分别归属如下:Ha 和 Hc, δ =7.37 ppm,为

图 1 配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱Fig.1 Infrared Spectrometry of complex **1** and **2**

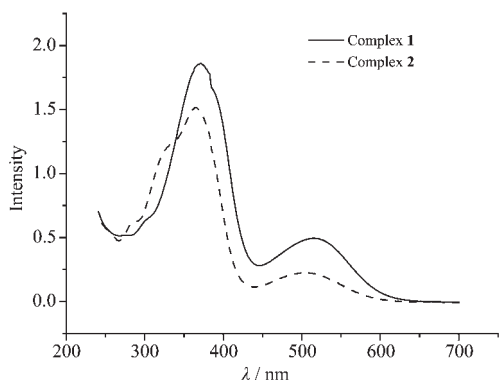


图 2 配合物 1 和 2 的紫外光谱

Fig.2 Ultraviolet visible spectrometry of complex 1 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and 2 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

多重峰; Hd, $\delta=7.33 \text{ ppm}$, 为双峰; Hb, $\delta=6.96 \text{ ppm}$, 为多重峰(苯环 H 的编号见 Scheme); 在 $\delta=6.80 \text{ ppm}$ 处观测到 1 个双峰, 为 $\text{HC}=\text{CCl}$ 上氢的特征峰; 茂环氢的核磁共振峰如下: 取代茂环的 $\alpha\text{-H}$ 呈现 1 个单峰, $\delta=4.73 \text{ ppm}$; 取代茂环的 $\beta\text{-H}$ 呈现 1 个单峰, $\delta=4.48 \text{ ppm}$; 非取代茂环的 H 呈现 1 个单峰, $\delta=4.23 \text{ ppm}$ 。上述氢的化学位移与配合物 2 的结构完全相符。因此, 从核磁共振氢谱可以看出, 配合物 1 与水杨醛发生了反应, 生成了新的席夫碱 2。

由配合物 1 和 2 的 UV 吸收峰可知, 配合物 1 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 MLCT 跃迁相对于 2 均发生了红移, 且吸收强度也较大, 这是由于配合物 1 的共轭体系更大, 使得 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 的荷移跃迁所需的能量降低, 因而谱带发生红移, 吸收强度(ϵ)也逐渐增加。

2.2 晶体结构描述

配合物 1 的晶体结构见图 3, 主要键长和键角列于表 2。

表 2 配合物 1 的主要键长与键角

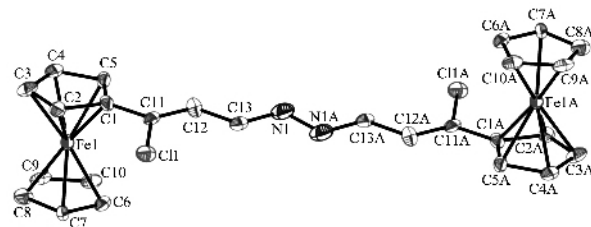
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complex 1

C(1)-C(11)	0.146 5(8)	C(11)-C(12)	0.136 6(7)	C(12)-C(13)	0.146 2(7)
C(13)-N(1)	0.139 1(8)	N(1)-N(1A)	0.143 0(11)	C(11)-Cl(1)	0.176 4(6)
C(12)-C(11)-C(1)	119.5(5)	C(11)-C(12)-C(13)	118.6(5)	N(1)-C(13)-C(12)	119.0(5)

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: A: $x, -y+3/2, z-1/2$.

2.3 配合物的循环伏安(CV)性质

采用三电极体系, 以铂圆盘电极为工作电极、铂丝电极为对电极、 Ag^+/Ag 为参比电极 (Ag^+ 的浓度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 高氯酸四丁基铵(TBAP, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为支持电解质, CH_2Cl_2 为溶剂, 测定了配合物的电



Hydrogen atoms are omitted for clarity

图 3 配合物 1 的 ORTEP 图

Fig.3 ORTEP diagram of complex 1 with ellipsoids drawn at the 30% probability level

配合物 1 的分子中存在对称中心。在配合物 1 中, 取代的和非取代的二茂铁中的 2 个茂环平面接近平行, 其二面角为 2.2° 。铁与茂环的距离为 0.1610 nm 和 0.1636 nm , 铁与茂环中 C 原子的距离是 $0.1966(5) \sim 0.2084(5) \text{ nm}$ 。茂环内的 C-C 键长在 $0.1372(8) \sim 0.1475(7) \text{ nm}$ 范围内, C-C-C 键角平均值为 $108.0(5)^\circ$, 和文献值相近^[8]。C(13)-N(1)中的 C=N 键长是 $0.1391(8) \text{ nm}$, 这与含有二茂铁基团的席夫碱的 C=N 键长类似^[9]。C(11)-Cl(1)键长也在预期的范围内。C(1)-C(11)-C(12), C(11)-C(12)-C(13)和 C(12)-C(13)-N(1)的键角都接近 120° 。C(1)-C(11)和 C(12)-C(13)键长比一般 $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ 单键的值(0.148 nm)略小, 而 C(11)-C(12)键长比一般 $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ 双键的值(0.134 nm)略大。类似的情况也出现在 C(1A), C(11A), C(12A), C(13A)和 N(1A)(对称代码(A): $x, -y+3/2, z-1/2$)等原子上。此外 N(1)-N(1A)键长比 N-N 单键的键长要短(水合肼为 0.146 nm), 但是比 N-N 双键的键长要长(偶氮苯为 0.126 nm)。综上所述, 链上的 C(11), C(12), C(13), N(1), N(1A), C(13A), C(12A)和 C(11A)等原子与相应的茂环共轭, 整个分子形成了一个大的 π 共轭体系, π 电子离域在整个分子中。

化学性质。配合物的浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定之前通 N_2 15~20 min 除氧, 在氮气气氛中进行测定。

图 4 给出了配合物 1 的循环伏安图, 其扫描范围为 $-0.100 \sim 0.800 \text{ V}$, 扫描速度为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由图 4

可以看出配合物 **1** 发生了单电子氧化还原反应, 对应于 Fc^+/Fc 电对的电子转移。阴极峰的电位 $E_{\text{pc}} = 0.337 \text{ V}$ (vs Ag^+/Ag), 阳极峰的电位 $E_{\text{pa}} = 0.458 \text{ V}$ (vs Ag^+/Ag), $E_{1/2} = 0.398 \text{ V}$ (vs Ag^+/Ag), $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} = 0.943$ 。随着扫速的增加, 氧化峰和还原峰的峰电流相应增大, 且和扫速的平方根成正比。由上述实验现象可以证明, 配合物 **1** 的氧化还原反应是可逆的。

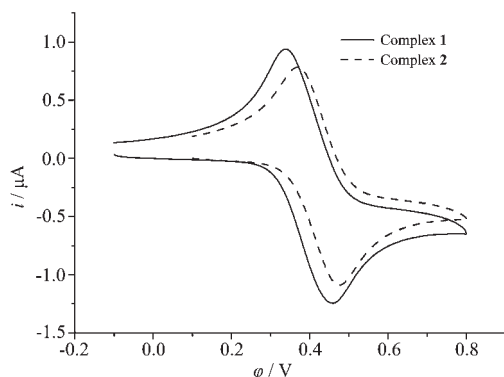


图4 配合物 **1** 和 **2** 的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of complex **1** and **2**

同样地, 对配合物 **2** 进行了循环伏安测定, 扫描范围为 $0.100 \sim 0.800 \text{ V}$, 扫描速度为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从图4可以看出, 配合物 **2** 在 $0.100 \sim 0.800 \text{ V}$ 扫描区间内, 也发生了单电子氧化还原反应, 对应于 Fc^+/Fc 电对的电子转移。阴极峰的电位是 $E_{\text{pc}} = 0.369 \text{ V}$ (vs Ag^+/Ag), 阳极峰的电位是 $E_{\text{pa}} = 0.475 \text{ V}$ (vs Ag^+/Ag), $E_{1/2} = 0.422 \text{ V}$ (vs Ag^+/Ag), $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} = 1.022$ 。增加扫速, 得到了和配合物 **1** 相类似的结果。由此可以判别出该电子转移也是可逆的。比较配合物 **1** 和 **2** 的 $E_{1/2}$, 前者小于后者, 这是由于配合物 **1** 的共轭体系更大, 电子密度降低, 整个分子体系中电子离域的程度较大, 较易失去电子, 因而具有较高的氧化活性。

3 结 论

采用缩合反应, 合成了2个大 π 共轭二茂铁席夫碱配合物, 得到了相应的晶体结构。通过对其光、电化学性质的测定, 我们得到如下结论: 配合物中的大共轭体系对化合物的光、电化学性质产生了显著的影响, 使对应于二茂铁基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 MLCT 跃迁发生了较大的红移, 氧化还原峰电位明

显下降, 还原能力提高。该研究对于拓展含有延伸电子共轭体系金属有机化合物的深入研究, 探索化合物结构、性质和功能之间的相互关系, 开发具有潜在应用价值的光电功能材料具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] (a) Elangovan A, Kao K M, Yang S W, et al. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*:4460~4469
(b) Marsden J A, Miller J J, Shirtcliff L D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*:2464~2476
(c) Zhang W W, Yu Y G, Lu Z D, et al. *Organometallics*, **2007**, *26*:865~873
- [2] (a) Tong R. *Organometallics*, **2005**, *24*:4854~4870
(b) Hirsch R, Katz E, Willner I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*:12502~12504
(c) Anderson N A, Ai S, Chen D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*:14231~14239
- [3] (a) Sun X X, Qi C M, Ma S L, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2006**, *9*:991~914
(b) Gibson V C, Gregson C K A, Halliwell C M, et al. *J. Organometal. Chem.*, **2005**, *690*:6271~6283
(c) Fang C J, Duan C Y, Mo H, et al. *Organometallics*, **2001**, *20*:2525~2532
- [4] Rosenblum M, Brawn N, Papenmeier J, et al. *J. Organometal. Chem.*, **1966**, *6*:173~180
- [5] Sheldrick G M. *SHELXS-97: Program for X-ray Crystal Structure Solution*. University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [6] Sheldrick G M. *SHELXL-97: Program for X-ray Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [7] (a) Lai R Y, Fabrizio E F, Lu L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*(37):9112~9118
(b) Lai R Y, Kong X, Jenekhe S A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(41):12631~12639
- [8] (a) Ossola F, Tomasin P, Benetollo F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *353*:292~300
(b) Tenderso M J L, Benito A, Martinez-Manez R, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, *14*:2923~2927
- [9] Lopez C, Caubet A, Perez S, et al. *Polyhedron*, **2002**, *21*:2361~2367