

金属羰基簇合物对二茂铁间电荷传递的阻断和增强

韩利民* 张利峰 张广斌 尹志国
(内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 本文通过三种二茂铁基金属羰基簇合物的循环伏安特性, 研究了金属羰基簇合物对二茂铁间电荷传递的影响. 其中钴羰基簇合物对二茂铁间的电荷传递有阻断作用, 而铁羰基簇对二茂铁基的电荷传递有增强作用. 研究表明羰基簇与共轭炔桥的配位形式决定增强和阻断的根本原因。

关键词: 二茂铁; 羰基簇; 电荷传递; 阻断; 增强

中图分类号: O614.81*2; O614.81*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1807-05

Interdictory and Stimulative Effect of Carbonyl Metal Cluster on the Electron Transfer Between the Ferrocenyl Groups

HAN Li-Min* ZHANG Li-Feng ZHANG Guang-Bin YIN Zhi-Guo
(Chemical Engineer College, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051)

Abstract: In order to investigate the effect of carbonyl metal cluster on the charge transfer between the ferrocenyl units, three carbonyl metal clusters, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc})$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc})$ and $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{FcC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CFc})$, were synthesized according the previous methods. The redox potential difference of three cluster in cyclic voltammograms showed that the carbonyl metal cluster interdicted or stimulated the electron interaction of ferrocenyl units, and the interdictory and stimulative effect of carbonyl metal cluster were decided by their coordination to alkyne groups. CCDC: 230234, (A), 221865, (B).

Key words: ferrocene; carbonyl metal cluster; charge transfer; interdictory; stimulative

自 Rosenblum 制备了二茂铁乙炔 $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{Fc}-\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5-)$ 这个多功能化合物以来^[1], 以其为反应前体, 借助聚合、偶联等反应方式, 众多的二茂铁共轭多炔衍生物随之被合成出来^[2-5]。在这些分子中二茂铁以炔为桥共轭存在, 其独特的分子结构加之二茂铁优良的氧化还原活性使其成为构筑分子导线、分子传感器、非线性光学材料以及分子开关的备选物种^[6,7]。而通过引入其他官能团改善和增强二茂铁中心之间的电子交流, 将会使该类分子具有更为广泛的应用前景。

在配位化学中, 炔基属于 π 酸性配体, 可与过渡金属簇形成 $\sigma-\pi$ 配键, 此类化合物的制备和结构

表征已被广泛报道^[8,9]。但讨论金属簇对二茂铁间电子传递影响的文献却相对较少。本文以 1,4-二茂铁基-1,3-丁二炔 ($\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$) 为配体, 以 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 为母体簇, 合成了二茂铁基金属簇合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc})$ (A)、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc})$ (B)、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{FcC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CFc})$ (C), 并利用循环伏安法分析了簇合物对二茂铁之间电子传递的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 由中科院兰州化物所提供,

收稿日期: 2008-05-05。收修改稿日期: 2008-08-28。

教育部博士点基金(No.20060128001); 内蒙古自然科学基金(No.200711020201); 内蒙古自治区高等学校科学研究重点项目(No.NJZZ07059)。

*通讯联系人。E-mail: hanlimin_442@hotmail.com

第一作者: 韩利民, 男, 37 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 金属有机电化学。

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 购于 Aldrich, $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ 按文献的方法合成^[10,11]。

仪器:红外光谱仪(Nicolet FTIR), X 射线单晶衍射仪(Bruker SMART APEX 1000 CCD), 元素分析仪(Elementar var III), 核磁共振仪(Inova-500), 质谱仪(Micromass LCT), CHI-760C 电化学工作站。

1.2 簇合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc})$ 和

$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc})$ 的合成

簇合物 **A** 和 **B** 按我们已报道的方法合成^[12], **A** 的元素分析结果 (% , 括号内为计算值): C 51.78; H 3.08 (C 51.52; H 3.32); 主要红外数据 (KBr disk): ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 2 177 cm^{-1} ; (ν_{CO}) 2 088, 2 047, 2 014, 2 000 cm^{-1} ; ^1H NMR (DCCl_3): 4.0~4.3 (m, 18H, $\text{Fc}_2\text{-H}$), ^{13}C NMR (DCCl_3): 203.7(CO), 65.8~73.7(Cp); **B** 的元素分析结果(% , 括号内为计算值): C 43.97; H 1.74 (C 43.68; H 1.83); 主要红外数据 (KBr disk): ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 2 177 cm^{-1} ; (ν_{CO}) 2 078, 2 056, 2 027, 2 000 cm^{-1} ; ^1H NMR (DCCl_3): 3.9~4.5 (m, 18H, $\text{Fc}_2\text{-H}$), ^{13}C NMR (DCCl_3): 203.7(CO), 126.0, 126.7(C $\equiv$ C), 65.8~73.7(Cp); 质谱: MS(ESI): 992(M^+)。2 个簇合物的测试数据与报道的吻合, 证明是所需的目标化合物。

1.3 簇合物 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc})$ 的合成

按文献的方法^[13], 在惰气保护下, $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ (20 mmol, 0.021 7 mmol) 溶解于 40 mL 的正己烷中, 加入 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ (9.5 mg, 0.022 7 mmol) 后回流 1 h。真空抽干溶剂。残留物溶解于微量的 CH_2Cl_2 中, 用正己烷/ CH_2Cl_2 混合液(V:V, 3:1)作淋洗

液, 在硅胶柱上进行柱层析分离, 收集第二带为目标产物。产物经 CH_2Cl_2 /正己烷混合液重结晶后得黄色晶体, 产率 31%。元素分析结果(% , 括号内为计算值): C 32.01; H 1.39 (32.42; 1.15)。主要红外数据 (KBr disk): (ν_{CO}) 2 123, 2 095, 2 044, 2 040, 2 000, 1 969, 1 957。 ^1H NMR (DCCl_3): 4.17~4.61 (m, 18H, $\text{Fc}_2\text{-H}$), 质谱: MS(ESI): 1 255.7(M^+)。

1.4 电化学测试

三电极系统由铂工作电极($d=1.6$ mm), 铂丝对电极以及 $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ 参比电极构成, 循环伏安测试在 CHI-760C 型电化学工作站上完成。测试溶剂 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (V:V, 3:1) 混合溶液, 样品浓度均为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 支持电解质高氯酸四丁铵浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。测定前通高纯氮气 10 min 除去溶解在溶液中的氧气。

1.5 晶体结构测定

选取 $0.38 \text{ mm} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm}$ 的簇合物 **A** 单晶和 $0.71 \text{ mm} \times 0.29 \text{ mm} \times 0.22 \text{ mm}$ 的簇合物 **B** 单晶, 在 Bruker SMART APEX 1000 CCD 衍射仪上, 用 $\text{Mo K}\alpha$ 线($\lambda=0.071 073 \text{ nm}$) 于 293(2) K 下收集衍射数据。2 个簇合物均采用直接法和差值傅立叶技术解析结构, 几何法确定氢原子位置。吸收校正采用 SADABS 程序, 数据收集、处理和晶胞参数的确定及修正采用 Bruker SAINT 和 Smart 程序, 结构计算和精修采用 SHELX-97 程序。晶体学数据列于表 1。分子部分键长和键角见表 2 和表 3。

CCDC: 230234, (**A**); 221865, (**B**)。

表 1 簇合物 **A** 和 **B** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for cluster **A** and **B**

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Co}_2\text{Fe}_2$ (A)	$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{Co}_4\text{Fe}_2$ (B)
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$
θ range for data collection / ($^\circ$)	1.99~26.40	2.44~28.27
$F(000)$	1 408	490
Reflections collected	15 234	5 497
Independent reflections (R_{int})	5 620 (0.022 0)	3 972 (0.109 8)
Independent reflections [$I>2\sigma(I)$]	0.054 7	0.076 8
Completeness to θ / %	26.40, 99.7	28.27, 89.4
Max., min. transmission	1.000, 0.578	1.000, 0.685
Goodness-of-fit on F^2	1.037	1.004
R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.039 9, 0.079 7	0.049 1, 0.127 9
R_1, wR_2 (all data)	0.058 1, 0.085 7	0.052 8, 0.130 8

Weighing scheme, w (calc.) $1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.040\ 8p)^2+0.000\ 0p]$, $1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.090\ 8p)^2+0.000\ 0p]$, Where $p=[(F_o)^2+2(F_c)^2]/3$.

表 2 主要键长和键角(A)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for (A)

Co(1)-Co(2)	0.247 4(10)	Co(1)-C(8)	0.196 4(4)	Co(9)-C(10)	0.119 3(4)
Co(1)-C(7)	0.198 1(4)	Co(2)-C(8)	0.196 7(4)	Co(7)-C(8)	0.135 6(1)
C(7)-Co(1)-Co(2)	52.07(9)	C(8)-Co(2)-Co(1)	51.29(9)	C(7)-C(8)-Co(2)	71.25(19)
C(8)-Co(1)-Co(2)	51.34(9)	C(7)-C(8)-Co(1)	69.76(19)	C(8)-C(7)-Co(2)	69.45(19)
C(7)-Co(2)-Co(1)	50.85(9)	C(8)-C(7)-Co(1)	70.56(19)		

表 3 主要键长和键角(B)

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for (B)

Co(1)-Co(2)	0.246 8(5)	Co(1)-C(8)	0.195 0(3)	Co(7)-C(8)	0.135 0(1)
Co(1)-C(7)	0.197 7(3)	Co(2)-C(8)	0.199 5(3)		
C(7)-Co(1)-Co(2)	50.80(8)	C(8)-Co(2)-Co(1)	50.45(7)	C(7)-C(8)-Co(2)	68.56(16)
C(8)-Co(1)-Co(2)	52.09(8)	C(7)-C(8)-Co(1)	71.00(16)	C(8)-C(7)-Co(2)	71.52(17)
C(7)-Co(2)-Co(1)	51.51(8)	C(8)-C(7)-Co(1)	68.80(16)		

2 结果与讨论

簇合物(A)和(B)的分子结构图(图 1)和键长数据(表 2、3)表明,簇合物中炔的 C-C 键与金属簇的 Co-Co 键相互垂直,形成典型的 $\mu_2\text{-}\eta^2$ 配位键。对于簇合

物(A)中的炔桥 C(7)-C(8),2 个二茂铁基是顺式的构型,而对于 2 个钴核,它们采取反式的配位形式。簇合物(A)中未参与配位的 C(9)-C(10)键,键长为 0.119 3 nm,属于典型的三键键长。而参与配位的 C(7)-C(8)键,键长发生了明显的变化,增长为 0.135 6

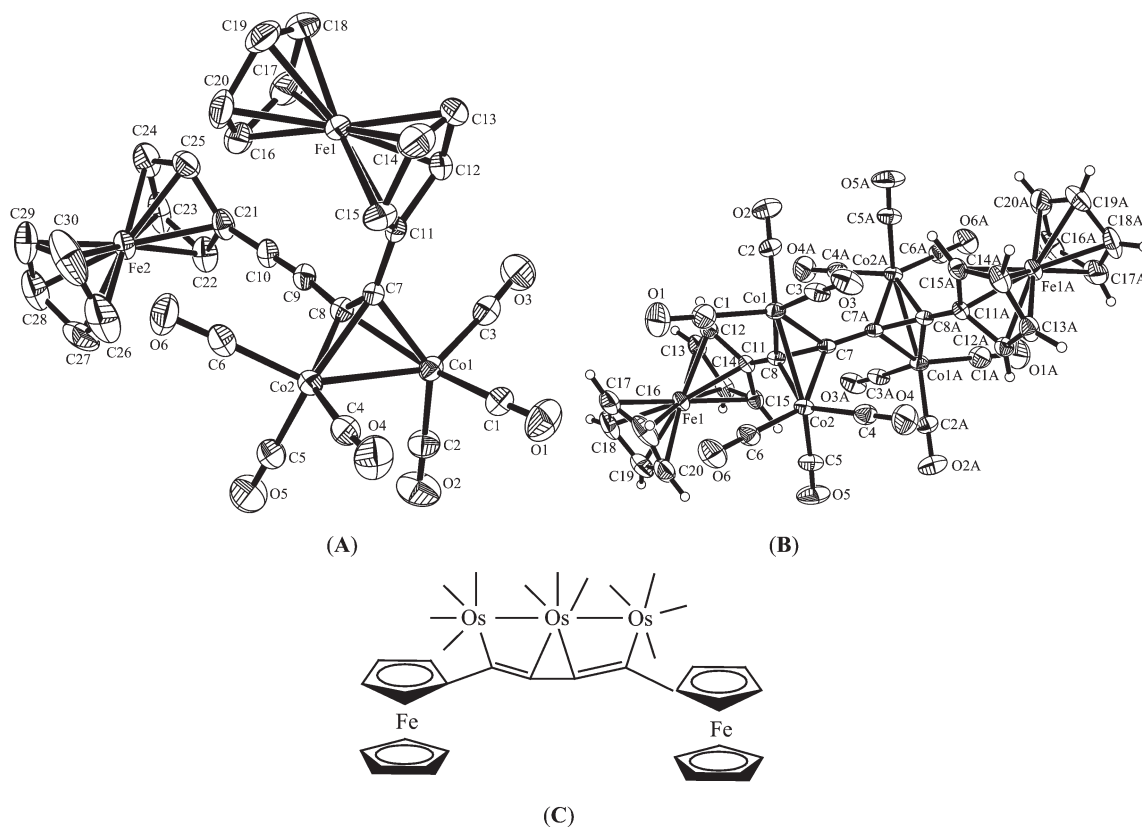
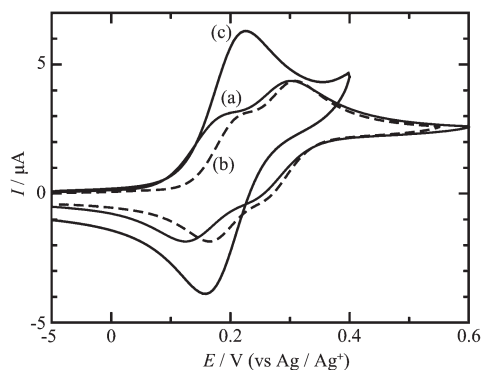


图 1 簇合物 A、B、C 的分子结构图

Fig.1 Molecular structures of cluster A, B and C

nm, 接近于 C=C 的键长(0.133 nm), 说明炔烃的三键同钴配位后, 共价键的性质向双键进行了转换。对于簇合物(B), C(7)-C(7A)键的中心存在一个对称中心, 属于对称结构。2 个和炔配位的钴核与簇合物(A)中钴核相似, 也采取反式的配位形式。配位后三键的键长 C(7)-C(8)和 C(7A)-C(8A)为 0.135 0 nm, 键长变化的形式与簇合物(A)中键长变化的方式一致。

配体分子 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 中 2 个二茂铁基处于等价的化学环境, 参与电极反应时应当是等效的。但当其中的 1 个二茂铁基被氧化成二茂铁基正离子后, 这个正电荷通过共轭炔桥对未被氧化的二茂铁产生较强的吸电子作用, 使得另 1 个二茂铁基的氧化电位向更正的方向偏移, 循环伏安曲线上出现半波电位差为 110 mV 的 2 对氧化还原峰 (见图 2a)。这种电荷在共轭体系中的传递作用被称为电子交互作用, 两对氧化还原峰的半波电位差大于 100 mV 通常被作为出现这种作用的衡量标准^[14]。



(a) $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$; (b) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc})$;
(c) $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc})$

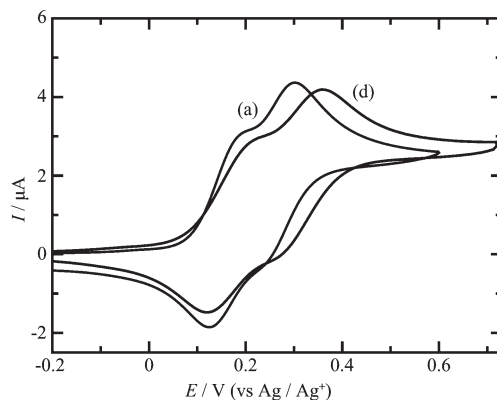
图 2 配体和簇合物 A 和 B 的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of ligand and cluster A and B

簇合物 C 的核磁共振、元素分析、红外光谱、质谱等数据与文献报道的一致性, 根据报道的晶体结构, 推测簇合物的分子结构为图 1 中的 C 构型。簇合物 A 和 B 的分子结构经元素分析、核磁、质谱等实验进一步得到证实。从分子结构图中可以看出, 簇合物 A 和 B 完全改变了配体分子 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 的线性共轭结构, 二茂铁之间的电子交互作用可能因此被阻断; 而根据文献^[13]对簇合物 C 的晶体结构报道, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ 簇核也使 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 线性结构产生了一定的弯曲并改变了原有的线性, 因此二茂铁之间的电子交互作用也可能被削弱或阻断。但其簇骨架与炔基独特的结合方式(见图 1C), 不饱和的共轭炔桥并没有被切断而是加合上了更

易于电子传递的金属原子, 二茂铁间的电荷传递也有增强的可能。

为了解簇合物的配位形式对电荷传递的影响, 我们对钴簇合物 A 和 B 做了循环伏安(CV)测试(见图 2)。曲线 a 为配体 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 的 CV 曲线; 曲线 b 为簇合物 B 的 CV 曲线, 曲线 b 同样出现了类似于 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 的 2 对氧化还原峰, 半波电位差(75 mV)明显小于曲线 a 的差值, 不属于出现电子交互作用电势差范围, 说明了 2 个二茂铁之间电子交互作用被阻断^[15]。2 对氧化还原峰的出现是由于 1 个二茂铁单元在分子中的化学环境明显不同, 其中羰基骨架较强的吸电子作用应使得靠近它的二茂铁基的氧化电位向较正电势方向移动, 电极反应过程为一步一电子的氧化还原过程, 这与文献的报道是基本一致的^[16]; 曲线 c 为簇合物 B 的 CV 曲线, 由于二茂铁之间的共轭炔桥完全被羰基簇阻断, 2 个二茂铁基处于完全相同的化学环境, 因此仅出现 1 对氧化还原峰, 电极反应过程为一步两电子的氧化还原过程。曲线 b 和 c 的伏安特性说明当钴羰基簇与炔桥结合后二茂铁的电子交互作用被阻断, 但并不能证明所有的羰基簇与炔桥结合后都能阻断二茂铁之间的电荷传递效应。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ 与 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 配位后, 产物 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc})$ 的 CV 曲线(图 3d) 近似于配体化合物 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 的两对氧化还原峰, 半波电位差为 158 mV, 证明二茂铁之间的电子交互作用明显得到加强。



(a) $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$; (d) $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc})$

图 3 配体和簇合物 C 的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of ligand and cluster C

双二茂铁基配体及其 3 种羰基簇合物的循环伏安实验表明, 当配体与钴羰基簇采用图 1 中 A 和 B 的方式结合时, 配体中二茂铁之间的电荷传递被

阻断,当采用图 1C 中的方式结合时,二茂铁间的电荷传递被增强。也就是说,羰基簇与炔配体的结合方式对二茂铁间电子传递起着至关重要的影响。

参考文献:

- [1] Rosenblum M, Brawn N, Applebaum M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1966**,**6**:173~180
- [2] Doisneau G, Balavoine G, Fillebeen-Khan T, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1992**,**425**:113~117
- [3] Yuan Z, Stringer G, Jobe R, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1993**,**452**:115~120
- [4] Lavastre O, Plass J, Bachmann P, et al. *Organometallics*, **1997**, **16**:184~189
- [5] Chawdhury N, Mahon M F, Raithby P R, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2004**,**689**:840~847
- [6] Creager S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**47**:954~956.
- [7] Bildstein B, Loza O, Chizhov Y, et al. *Organometallics*, **2004**, **23**:1825~1835
- [8] Gervasio G, King P J, Marabello D, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**,**350**:215~244
- [9] Barriere F, Kirss R U, Geiger W E, et al. *Organometallics*, **2005**,**24**:48~52
- [10] Drake S R, Khattar R. *Organomet. Synth.*, **1988**,**4**:234~237
- [11] Rodriguez J G, Onate A, Martin-Villamil R M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1996**,**513**:71~76
- [12] Suo Q L, Han L M, Wang Y B, et al. *J. Corrd. Chem.*, **2004**, **57**:1591~1601
- [13] Adams R D, Qu B, Smith M D, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**:2970~2978
- [14] Adams R D, Kwon O S, Qu B, et al. *Organometallics*, **2001**, **20**:522~527
- [15] Alvarez J, Kaifer A E. *Organometallics*, **1999**,**18**:5733~5734
- [16] Basque R, Lopez C, Sales J. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**,**244**: 141~145