

分子导线的研究进展

张相宜 郑 启 钱晨熹 左景林*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 随着电子设备和器件的尺寸越来越小, 基于分子的器件研究引起了人们的广泛关注。其中分子导线具有小尺寸、多样性、性能可调等优点, 因而被赋予了許多潜在的应用前景。本文总结了分子导线的概念和分类, 重点介绍了两端为金属配合物和含 Ru-Ru 金属键单元的共轭炔基分子导线, 并对四硫富瓦烯类分子的独特性质和它在分子导线中的应用进行了简单小结。

关键词: 分子导线; 金属炔基化合物; 钌金属键配合物; 四硫富瓦烯; 分子器件

中图分类号: O641.4; O621.25*8; O632.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1451-14

Some New Progress on Molecular Wires

ZHANG Xiang-Yi ZHENG Qi QIAN Chen-Xi ZUO Jing-Lin*

(Coordination Chemistry Institute and the State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: With the miniaturization of electronic devices, molecule-based devices have attracted increasing interest. Molecular wires, an essential part of it, have considerable advantages over the traditional wires including their nanoscale size, diversity and tunability, which give them great potential for application. This paper reviews the concept and classification of molecular wires, the recent progress on the conjugated hydrocarbon chains that have either metal coordination compounds at the terminals or the Ru-Ru bonding complexes. Some work on the electrical properties of tetrathiafulvalene (TTF) and its derivatives for molecular wires is also described.

Key words: molecular wires; metal-alkynyl compounds; ruthenium metal-metal bonding complexes; tetrathiafulvalene; molecular device

0 引言

以电子计算机为代表的现代电子技术引发了第三次科技革命, 极大地改变了人类的生产力。然而, 伴随着技术的发展, 人们对于集成电路的集成度要求也日益加大。1965 年, Gordon Moore 预言电子电路的集成度在成本不变的情况下每 18 个月将增加 1 倍, 这又称为 Moore 定律。然而由于受物理定律制约, 传统电子器件正在逐步接近其集成度的极限。我们知道, 传统电子器件的极限在纳米量级,

以目前的 Intel 处理器为例, 最小的尺寸已经达到了 22 nm 左右, 离这个极限已经非常接近了。

正是在这样的背景下, 分子电子学应运而生。分子电子学的目的就在于将有机、配合物、高分子、生物等分子功能材料运用到电子器件中, 组装成分子开关、分子导线、分子二极管、分子整流器等分子器件。分子电子器件的长处是尺寸极小(分子尺度), 材料丰富, 容易制造, 成本低。某些碳氢材料有可能通过直接剪裁, 组装成具有分子层次上信号加工功能的集成电路。

收稿日期: 2011-03-22。收修改稿日期: 2011-04-08。

国家自然科学基金(No.20725104 和 91022031), 国家重点基础研究发展规划项目(No.2011CB808704)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zuojl@nju.edu.cn; 会员登记号: S06N9541M1006。

1 分子器件概念的产生及发展

分子器件的概念可以追溯到 1959 年。美国 Feynman 教授提出了由微小的导线和其他组件组成的微型计算机的设想——其导线的直径只有 10 到 100 nm, 整个电路只有 10^2 nm 的长度^[1]。1974 年, Aviram 和 Ratner 首次提出分子可以成为传统硅芯片的替代品^[2]。然而, 直到扫描隧道显微技术的出现以及电子束加工等技术手段的不断完善, 分子器件的研究才取得了实质性进展。正是在这一时期, 分子器件的一个典型组件——分子导线的研究逐渐得到了广泛的关注^[3-8]。

2 几类典型的分子导线

2.1 共轭碳氢链

分子导线可以看成连接电子受体和电子给体的连接器, 它在两者间跨过一定空间距离传导电信号和电脉冲, 在分子尺度上所传导的电信号可以小到 1 个电子。一种简单的想法是, 将共轭的双键或者三键引入分子, 形成共轭碳氢链, 可以预计它将具有电子传输的能力, 因此这将是分子导线的优良候选者。

1986 年, Lehn 用含共轭烯烃的长链化合物 **1** 或 **2** 作为分子导线(见图 1), 希望它们能在分子水平上提供电导。化合物 **1** 两端是对位吡啶鎓, 可以看成甲基紫晶的 2 个吡啶环被共轭双键分开, 成为胡萝卜素紫晶(CV^{2+}), 它兼有类胡萝卜素的结构及甲基紫晶的氧化还原特征, 在 CV^{2+} 的循环伏安图中显示出双电子的可逆还原过程^[9]。

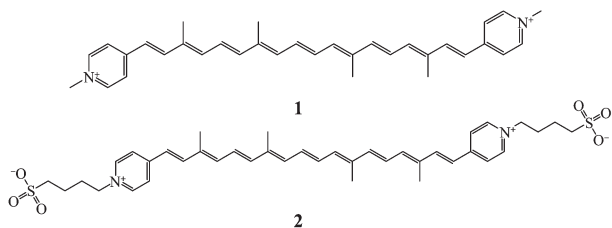


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的结构示意图

Fig.1 Molecular structures of compounds **1** and **2**

之后逐渐有含共轭三键的碳链化合物的报道。这类化合物通常含有由不饱和碳链连接的金属中心。通常使用的金属是过渡金属, 除了本身可以稳定碳桥以外, 还为分子导线电性能的测量提供了方便(见 **3** 分子导线的包裹和电性能测量)。

最简单的碳氢分子链中, 所有碳原子均采用

sp^2 (或 sp) 杂化组成单键和双键(或三键)交替的线型共轭分子。例如, $R-(C\equiv C)_n-R$ (R 为末端基团), 通过共轭分子体系传递电子。共轭分子的末端基团并不限于有机基团, 也可以用金属配合物。在这类配合物中共轭碳氢分子作为配体, 桥联着 2 个具有氧化还原活性的电子导体; 不同氧化态的金属作为电子给体和受体, 通过金属的 d 轨道和桥基碎片的 π 轨道之间合适的重叠, 使电子从一个金属到桥基再到另一个金属, 以实现电子的长程传递。1993 年, Narvor 等报道了由 C_8 桥连接的 $Fe^{II}-Fe^{III}$ 混合价化合物 **3**(见图 2)。由实验数据(主要是单键和三键的键长)可知中间 C_8 桥的电子有很强的离域作用。通过对金属离子的电子和几何性质的调控, 将使分子导线不仅具有金属配合物的电化学或光化学活性, 还具有电或光诱导长程电子迁移的特征, 因此成为了一类有趣的分子导体^[10]。例如, 化合物 **4** 和 **5**(见图 2)即端基为金属配合物的分子导线, 导线部分分别含有 4 个和 8 个碳原子。目前这类导线中碳原子数最高可达 20^[11]。所有这些刚性的棒状低聚体具有 2 个可逆的单电子氧化过程。如在化合物 **5** $Re(I)$ 氧化成 $Re(II)$ 的过程中, 第二个金属的电学环境通过桥基作用受到首先氧化的第一个金属的影响, 其混合价态的物种已被分离, 并证明由 $Re(I)$ 端基氧化而来的“额外”电子离域在 2 个金属之间。实验中发现 2 个峰的电极电位差会随着桥基长度的增加而减少, 这表明两金属的电子偶合作用随碳氢键长度的增加而降低, 即电阻随长度增加而增加。这对这类分子导线的长度产生了一定的限制。

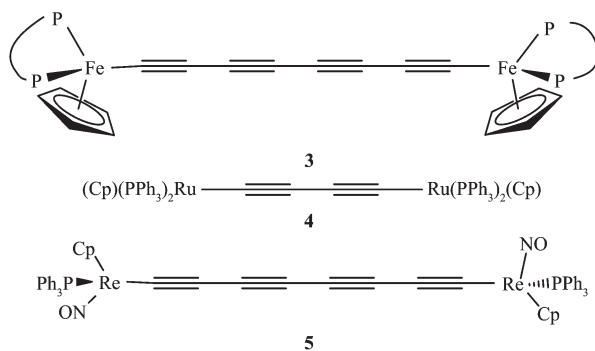


图 2 化合物 **3~5** 的结构示意图

Fig.2 Molecular structures of compounds **3~5**

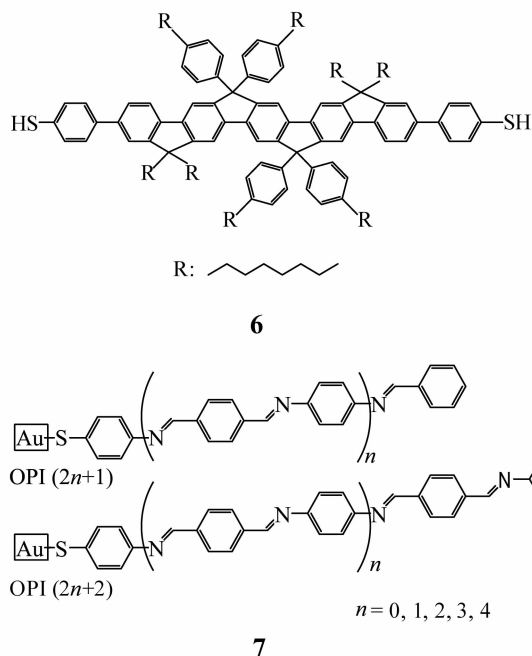
除了形如 $R-(C\equiv C)_n-R$ 的分子导线外, 考虑到尺寸扩展性(10~100 nm)和对外可连接性(如连接电极等), $\{M-(C\equiv C)_n\}_m-M$ 型多聚金属炔基化合物可能更具实用价值^[12-13]。

2.2 更复杂的共轭体系——以寡聚亚苯基、寡聚氨基苯及线形共轭卟啉阵列为例

2003 年以后,含有亚苯基单元的共轭碳氢分子被用来作为导线研究,其中多为由 2 个亚苯基直接相连构成的分子^[14-15]。实际上,亚苯基是构建刚性分子导线较为普遍及廉价的单体之一。2011 年,Diez-Perez 等^[16]为了使分子可直接连在金属电极上进行导电性能的测定,在这类亚苯基型分子两端引入了巯基,设计了化合物 **6**(见图 3)。

若在共轭体系中引入氮原子,体系将会表现出更好的共轭性质,从而改进分子导线的性能。聚亚氨基苯及含卟啉的共轭分子就是其中两类具有代表性的化合物。

2008 年,Choi 等制备了可以接在 Au 底物上的



聚亚氨基苯分子导线 **7**(如图 3),长度范围为 1.5~7.3 nm,这为探讨电性质与分子导线长度之间的关系提供了可能^[17]。

一些含卟啉分子的共轭低聚体也具有极佳的电学性质^[18-19],这归结于卟啉的 π 结构可以形成巨大的超分子发色团。通常共轭卟啉阵列的 HOMO 和 LUMO 之间的能级差为 2 eV,若将这个能隙稍微减少,就具有分子导线所需的电学性质;再者,卟啉可与很多种金属离子配位,这也容易调节分子的氧化还原性质。此外,卟啉作为分子导线最大的优点在于它的单体具有较大的尺寸,其线性四聚体已足够跨过电路上所需的间隙,八聚体的长度可达 12 nm,这表明使用卟啉较易合成刚性的分子导线。

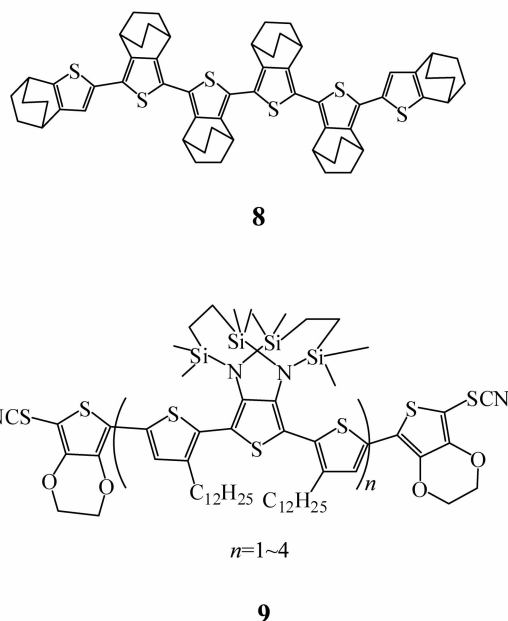


图 3 化合物 **6~9** 的结构示意图

Fig.3 Molecular structures of compounds **6~9**

2.3 寡聚杂环体系

正如在 2.2 中提到的,在共轭体系中掺入杂原子,可以显著提高其电导率。除了含氮的寡聚吡咯、寡聚吡啶、寡聚嘧啶外,还有掺杂了其他杂原子的寡聚噻吩、寡聚噻唑、寡聚噻咯等。

寡聚噻吩体系同寡聚亚苯基体系具有相似的结构,但其环上电子更为丰富,也就更易被氧化^[20]。文献中报道此类含噻吩的扩展共轭体系具有很高的电导率^[21]。需要指出的是,这里所提到的电导率是指寡聚杂环单分子链所有的性质。Komatsu 等^[22]将增环的二环[2.2.2]辛烯引入了聚噻吩体系,合成了

化合物 **8**(见图 3)。非极性增溶基团类似于绝缘的包裹体系,使分子不会在其它方向上发生聚合,这样便于对分子本身进行导电性测量。

近年来 Tada 等^[23]合成了图 3 所示的一系列修饰的寡聚噻吩体系 **9**($n=1\sim4$),并分别测定了各种寡聚物分子的电导率。后来他们又合成了 $n=23$ 的聚合物,使得导线的长度达到了 9 nm^[24]。

2.4 其他的分子导线

其他的分子导线体系有碳纳米管^[25]、DNA^[26-29]等。碳纳米管具有螺旋周期的管状结构,这样的结构有单层和多层之分。多层碳纳米管由于管壁层间

的相互作用,导致不同的多层碳纳米管电学性质不统一。而单层碳纳米管不存在上述问题,并且由于它良好的电学性能和刚性结构,是一种理想的分子导线材料,通过改变管径的大小和卷曲角可以调节其导电性能^[30]。

DNA 分子作为分子导线有其特殊的优点,因为分子器件最大的难题是要在纳米尺度上把原件用导线连接并定位,而 DNA 可以通过分子识别及分子自组装过程解决此问题,满足了分子导线合成和应用上的要求^[31]。2011 年, Barton 研究组将含有 100 个氨基酸残基的 DNA 与金电极连接,实现了长达 34 nm 的电荷传输^[32]。但由于 DNA 分子结构的复杂性及多变性,对于其应用于分子导线的可行性存在争议。

3 分子导线的包裹和电性能测量

通常意义上,分子导线被看作是一维导电体系。但实际上合成出的产品却是二维或三维的。这是因为它们在固相或液相中有强烈的自我聚集倾向,若形成无定形粉末或者晶体,实际测得的是宏观样品的电导率;这只能给出分子电导率的统计结果,它很大程度上取决于固体的内在结构。如果是比较纯净以及溶解性较好的物质,可以用电化学方法测试其氧化还原态间电子转移情况。此外,如果单电子态比

较稳定的话,通过近红外光谱和电子吸收光谱也能获取重要的信息。但以上测试都无法直接得到分子导线本身的导电信息。解决方案之一是把绝缘分子通过共价键等作用力连接在分子导线的骨架上形成包裹体系。Buey 和 Swager 在 2000 年合成了有绝缘体包裹的梯形聚合物分子导线^[33]。2001 年, Hecht 用树枝状聚合物包裹分子导线体系^[34]。Li 等自组装水溶性的聚噻吩衍生物和多糖衍生物 SPG, 形成 SPG 包裹的分子导线^[35],这也是第一次报道的螺旋状手性超分子包裹的分子导线(如图 4)。

对分子导线电性能测量主要有两种方法:一种是将导线直接置于两电极间,或电极和测量仪器(STM 或 AFM 等)的针尖之间进行测量,称为直接法;另一种,在分子导线两端分别引入富电子和缺电子的端基,此端基通常为过渡金属,通过相对简单的谱学测量,得到电子通过导线传输的信息,称为间接法。间接法中,端基的性质对测量会造成一定的影响;直接法中,导线和电极的连接会影响测量结果。目前这两种方法的应用都存在很大的困难。Tour 等对测量方法进行了改进,现在被广泛应用。他们在分子的末端加上了一些有连接功能的基团,以便同金属电极连接^[36],如-SH 可与金电极相连。

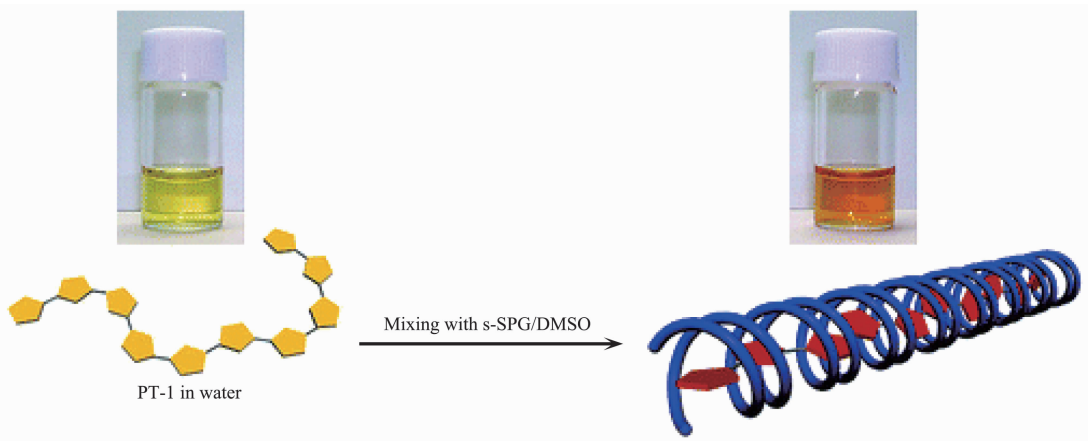


图 4 SPG 包裹的分子导线的合成

Fig.4 Synthesis of molecular wires covered by SPG

4 金属炔基化合物组成的分子导线

4.1 $M(C\equiv C)_nM$ 型

前面已提到,直接将共轭的碳氢分子链与外界连接十分困难。而将金属原子引入到共轭体系中,再通过金属原子的配位基团与外界连接是一种很好的解决办法。金属原子一方面本身富电子,通过

氧化还原可以在原位产生电子;另一方面作为电子转移的给体与受体,起到了中转站的作用,促进了电子的传递。但这些都要求金属原子 d 轨道与共轭体系 π 轨道的电子云要有良好的重叠。基于这样的考虑,我们很容易想到一类分子(见图 5),这也是分子导线研究初期的一大焦点。从结构上来看,这类导线包括导线部分和末端部分两大块,其中末端部

分一端作为连接器与金属配位连接,另一端和共轭分子组成的导线连接。

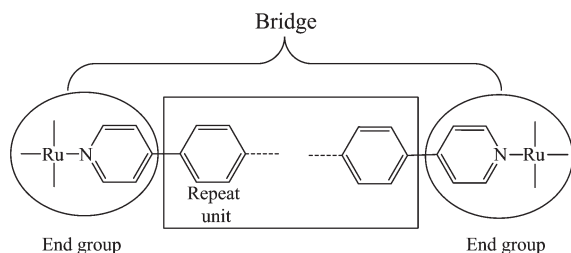


图 5 端基为金属化合物的共轭的碳氢共轭分子导线模型

Fig.5 Model of conjugated hydrocarbon molecule wires with metal coordination compounds at the terminals

导线部分的选择通常以重复单元为主,主要是出于便于合成的考虑。共轭碳氢体系最容易想到的就是双键体系,例如刘盛华等在 2003 年报道了三聚乙炔基作为桥键,两端为 Ru 核的化合物^[37],此后还合成了一系列共轭多烯异核双金属配合物^[38]。然而随着体系长度的扩大,它面临着稳定性下降、副反应增多及复杂的异构化等问题。因此,共轭双键体系并不适合用来构造导线部分。多聚联苯的稳定性高,但是苯环取向上的混乱将导致体系共轭性质的下降。相比之下,共轭叁键体系是更合适的选择。研究表明, $(C\equiv C)_n$ 在 $n=4$ 以下与金属配位结合后都具有很好的稳定性,并且三键是直线型的,不存在异构体^[39]。事实上,将多聚联苯掺杂到双键或叁键中形成的苯-双键或苯-叁键体系^[40]具有极佳的稳定性和延伸性,被认为是导线部分的理想候选者。

目前已经有多种过渡金属元素可以作为末端基团的核心,包括 Mo^[41]、W^[41]、Mn^[42-43]、Re^[44-45]、Fe^[46-48]、Ru^[49]、Rh^[50]、Pt^[51]等。其中研究最多的是 $Re(C\equiv C)_n$ 型,其末端基团为 $(\eta^5-C_5-Me_3)Re(NO)(PPh_3)$ (见图 6 所示的化合物 10)。目前已经合成了 n 从 2 到 10 的一系列化合物,但是根据循环伏安图的结果来看,当 $n=10$ 的时候,两个 Re 核处于一种孤立的状态,不再有电子通过共轭体系传递,这也是 2.1 中提到的 $M(C\equiv C)_nM$ 型分子导线面临的一个巨大的问题:电子相互作用随着共轭体系的扩大而减弱。它们之间满足关系式:

$$V_{ab}=V_{ab}^0\exp(-\gamma R_{MM})$$

其中 V_{ab} 为表征导线电子传输性能的参量, R_{MM} 是两个金属核间的距离, γ 是距离衰减系数。因而对于 $M(C\equiv C)_nM$ 型分子导线研究的一个重要难点就是合

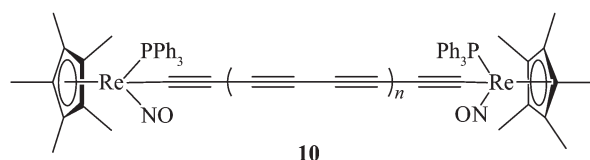


图 6 化合物 10 的结构示意图

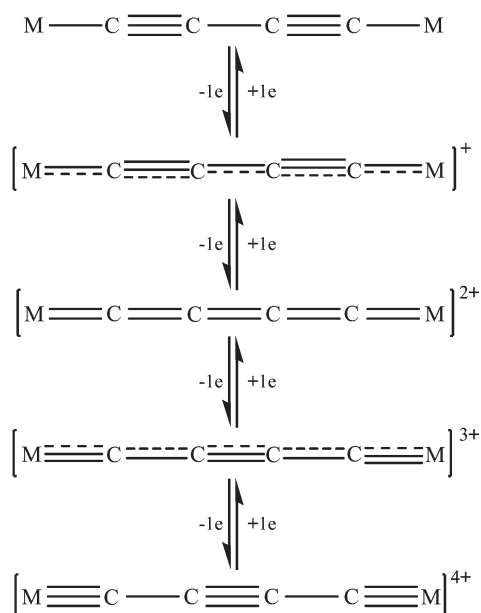
Fig.6 Molecular structure of compound 10

成衰减系数尽量小的分子。

与 Re 系末端比起来, Ru 拥有更加优越的性能。这主要基于以下几点: (1) 钌金属有机化合物具有很好的稳定性; (2) 钌比较容易通过氧化还原获得二价和三价,从而使价间电子传输更易于控制; (3) 钌化合物在动力学上具有惰性,这使得混价化合物能够更长时间地存在。这些优点使得钌在分子导线的末端基团选择中占有很大的优势。最早的混合价型 $M(C\equiv C)_nM$ 化合物, $[(NH_3)_5Ru-pyz-Ru(NH_3)_5]^+(pyz$ 是吡嗪),就是以钌为末端基团的。后来,人们陆续合成了 $(NH_3)_5Ru(py-)$ 、 $(bpy)_2(Cl)Ru(py-)$ ^[52]和 $CpRu(P-P)(P$ 和 $P-P$ 分别代表了单磷和双磷键^[53])等多种以 Ru 核作为末端基团的化合物。类似的其他端基金属配合物还有 $CpFe(P-P)$ ^[46-48]、 $CpReP(NO)$ ^[54-55]和 $Mn(P-P)_2I$ 等。化学家已经通过伏安法证明了被二聚乙炔桥连的两个末端金属之间存在平稳的电荷转移。

在 $M(C\equiv C)_nM$ 型化合物中以 $n=2$ 的化合物研究最为透彻,这类化合物统称为 C_4 型化合物,其结构通式为 $\{L_nM\}-C\equiv C-C\equiv C-\{ML_n\}$ 。目前已发现的 ML_n 包括 $Mo/W(CO)_2Tp$ ^[41]、 $MnX(dmpe)_2(X=I, C\equiv CH)$ ^[42-43]、 $Re(NO)(PR_3)Cp(R=aryl)$ ^[44-45]、 $Re(CO)_3(Bu-1'-bpy)$ ^[44-45]、 $Ru(PPh_3)(L)Cp(L=PPh_3, PMe_3)$ ^[49]、 $Ru_2(amp)_4$ ^[49]、 $Rh/IrHCl(PPr_3)_2$ ^[50]和 $PtCl(PBu_3)_2$ ^[51]等。理论计算表明,部分这类化合物的 HOMO 混有置于其余轨道之上的 M-C 反键轨道,这使得离子的电势能够低到易于产生氧化还原过程。图 7 阐述了 $M-C_4-M$ 在氧化还原过程中的桥基结构。

除了 C_4 , 科学家们还合成了 $\{L_nM\}-C\equiv C-R-C\equiv C-\{ML_n\}$ 型化合物(R 为芳环)^[52,56-58],它们也具有优良的电学性质。 R 为苯环时,两个金属中心间的电势差在 0.2~0.3 V 左右。对于 Pt 来说, R 为 1,4-naphthalenediyl 或 1,10-anthracenediyl 的化合物都已经被制备^[52],但是 Ru 的类似化合物还是合成中的一个难点。 $Cp(dppf)Ru-C\equiv C-R-C\equiv C-Ru(dppf)Cp$ ($dppf=1,1'$ -bis(diphenylphosphino)ferrocene)是少有的一个例子^[59]。与大多数化合物金属末端只含有一个氧化还原中心不同, $Cp(dppf)Ru$ -基团除了中心金

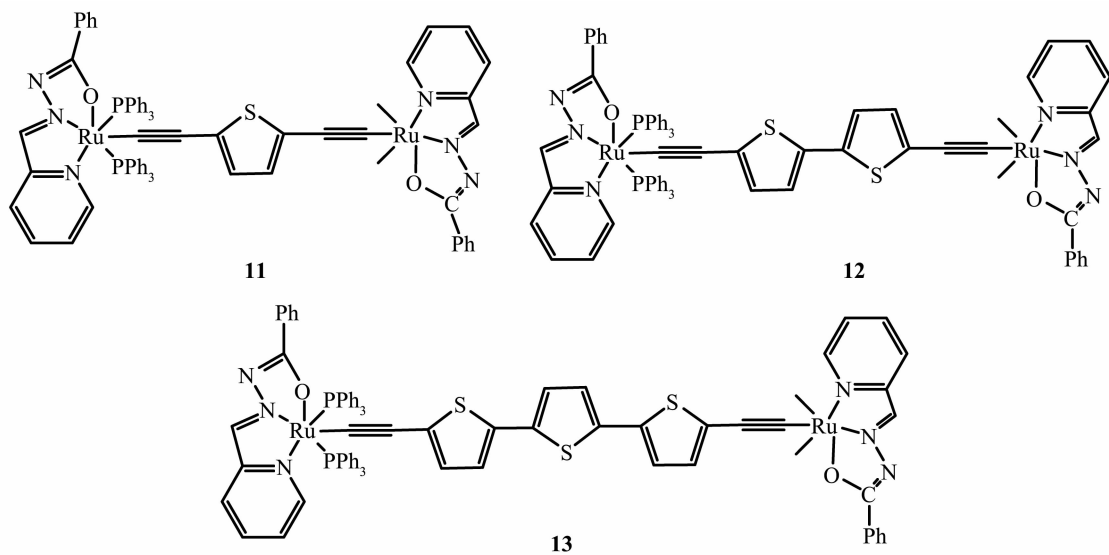
图 7 M-C₄-M 的氧化还原过程示意图Fig.7 An illustration of redox state of M-C₄-M

属元素 Ru 外,其外围配体 dppf 也具有氧化还原活性,这样每个金属末端具有两个氧化还原中心。因此,它同时以 Ru 和 Fe 作为其氧化还原中心,将展示出更丰富的电子相互作用和氧化还原性质,而且还可以通过调节 R 基团的 π 共轭程度来控制分子的电学性能。

随着研究的深入,科学家们还发现了 R 不是芳基的化合物。陈忠宁等在 2007 年报道了 R 基团为噻吩的化合物 **11** 的合成,同时报道了以 2 个及 3 个噻吩作为 R 基团的化合物 **12** 和 **13**。(见图 8)^[60]。

除此以外,2009 年 Ren Tong 等报道了 R 为二茂铁基, M 为含 Ru-Ru 键单元的化合物^[61],事实表明,二茂铁基的引入也能够有效地促进电子在两个 M 端之间传递。

因此,通过寻找不同的 R 基团和金属端基配合物以提高 $\{L_nM\}\text{---}C \equiv C\text{---}R\text{---}C \equiv C\text{---}\{ML_n\}$ 类分子导线的导电性,将是今后 $M(C \equiv C)_nM$ 型分子导线的一个研究方向。

图 8 化合物 **11**~**13** 的结构示意图Fig.8 Molecular structures of compounds **11**~**13**

尽管 $M(C \equiv C)_nM$ 型分子导线具有上述各种优势,但是它在原理上的几个缺陷限制了其更广泛的应用:(1) 它的长度有限。一方面合成上由于产量上的幂级数递减,不允许合成较长的共轭碳链,另一方面,碳碳键本身的长度也不如下文即将提到的金属金属键长,这一点限制了它的空间延展性;(2) 作为分子导线,其 HOMO 和 LUMO 的能隙 E_g 在 2.4~5.0 eV 左右,比下文即将介绍的 $(M(C \equiv C)_n)_m$ 型分

子导线大^[62];(3) 金属原子的 d 轨道与共轭体系的 π 轨道需要有良好重叠的要求,限制了金属原子的选择;(4) 导线与宏观物体进行连接,测量其电学性质有着很大的困难。

对于第四个缺陷,值得注意的是 2011 年陈忠宁等通过在末端金属 Ru 的配体中引入 S 元素,使 S 和金电极结合,从而实现了导线电学性质进行直接测量。(见图 9)^[63]。

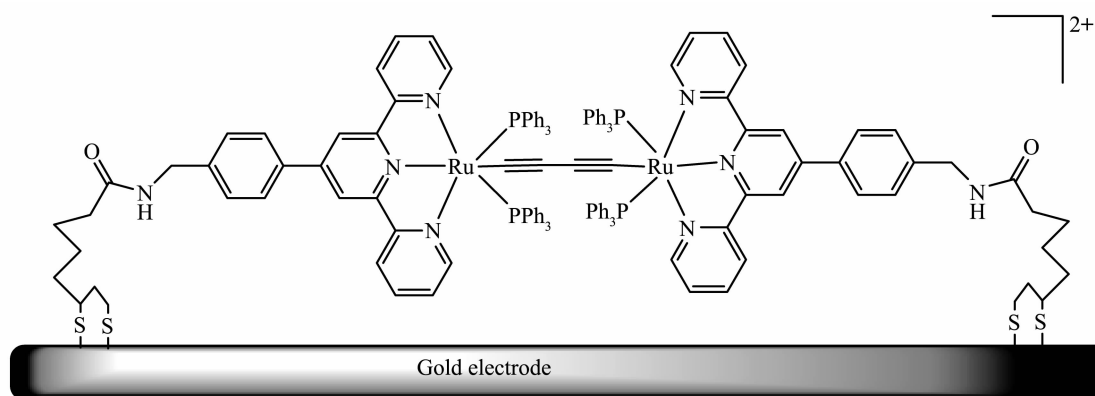


图 9 测量分子导电性的示意图

Fig.9 A method of measuring the conductivity of molecular wires

4.2 $(M(C\equiv C)_n)_m$ M 型

在对 $M(C\equiv C)_n$ M 型分子导线的研究过程中,人们发现:与纯共轭体系相比,在共轭的有机体系中掺入具有氧化还原活性的金属中心对于电子的传输更为有利。早期研究表明,一个包含有 Ru(II)的二炔体系更能够促进两个二茂铁端基之间的基态电子传输^[64],而 d^8 组态的 Pt 的进入反而会阻碍电子的传输。其关键就在于引入的金属中心是否能促进电子的离域。于是诞生了 $(M(C\equiv C)_n)_m$ M 这类分子导线。与上述 $M(C\equiv C)_n$ M 相比,它的一个优势在于 HOMO-LUMO 之间能隙相对小,仅为 1.2~1.6 eV 左右^[65]。由此,含有金属金属键的基团由于其良好的延展性和稳定性逐渐成为 $(M(C\equiv C)_n)_m$ M 型分子导线的

研究重点,而其中又以 Ru-Ru 键最引人关注。

自 Chakravarty 和 Cotton 合成了第一个炔基双核钌配合物^[66],这类化合物的研究与日俱增,并取得了很大的进展。由于这类化合物在稳定性、导电性等方面优于有机化合物,现在被人们看作组装分子导线的重要单体之一^[67-69]。

由 Ru-Ru 双金属核与炔基组成化合物可分为两类:单(炔基)和双(炔基)轴向配合物(见图 10)。

单炔基配合物在形式上是由 Ru(II)和 Ru(III)形成的,平均化合价为 2.5。双炔基配合物为 Ru(III, III),它们是反磁性,金属之间为单键连接。 $N-N'$ 双齿配体用于固定双钌核,它包括 2-氨基吡啶(ap)及氨基或苯基被取代的衍生物,如 DArF 和 DMBA 等。

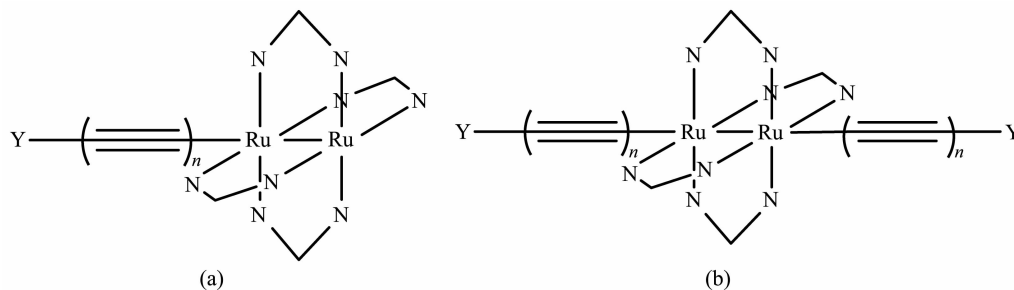


图 10 单(炔基)(a)和双(炔基)(b)轴向配合物的结构

Fig.10 Structures of Ru-Ru coordination compounds that have one (a) or two (b) ethynyl ligands in the axial direction

作为组装分子器件的有效材料,炔基双核钌配合物是配位化学研究的一个重点。其中 $Ru_2(ap)_4(C\equiv CPh)$ 是第一个包含 σ -乙炔化物配体的双金属配合物。Kadish 和 Bear 等报道了许多基于 $Ru_2(ap)_4$ 及 $Ru_2(F_xap)_4$ (F_xap 是一种全氟化或部分氟化的 ap 配体)的化合物。在此基础上, Ren Tong 组进一步合成了一系列单炔基双金属配合物并且发现了多种双炔基配合物 $Ru_2(ap)_4$ 的衍生物^[70]。

Wong 等早在 2000 年报道了基于 $Ru_2(dpf)_4Cl_2$ 合成的包含 2 个 Ru-Ru 金属键的分子 **14**^[71](见图 11)。对该化合物的循环伏安测试表明 Ru-Ru 键的引入很大程度促进了电子的离域,但其稳定性不佳,在循环伏安测试过程中即分解。此外,该分子的端基并非金属基团,因此并非严格意义上的 $(M(C\equiv C)_n)_m$ M 型分子导线。2002 年,左景林等报道了双(炔基吡啶基)配合物 **15** 的合成(图 11)。特别值得注意

的是,该化合物在空气和湿度较大的情况下都具有很高的稳定性。他们进一步通过吡啶基团两端的 N 与金属 Re 进行配位,合成了化合物 **16**^[72]。

2003 年, Ren Tong 研究组合成了以 $\text{Ru}_2(\text{ap})_4$ 为端基的 $\text{M}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{M}$ 型化合物 $[\text{Ru}_2(\text{ap})_4](\mu\text{-C,C}'\text{-C}_{2m})[\text{Ru}_2(\text{ap})_4](m=1\sim4,6)$ ^[73], 为含 Ru-Ru 键的 $(\text{M}(\text{C}\equiv\text{C})_n)_m$

M 的合成打下了坚实的基础。2010 年, 他们进一步合成了含 3 个 Ru-Ru 键并以其作为端基分子的化合物 **17**(见图 11)^[74], 在这方面取得了重大突破。

此外, 除了传统的使用炔基作为主干外, 科学家们也考虑了在炔基主干中掺入其他基团。如 Ren Tong 等就尝试将 DEE 基团 (DEE=E-hex-3-ene-1,5-

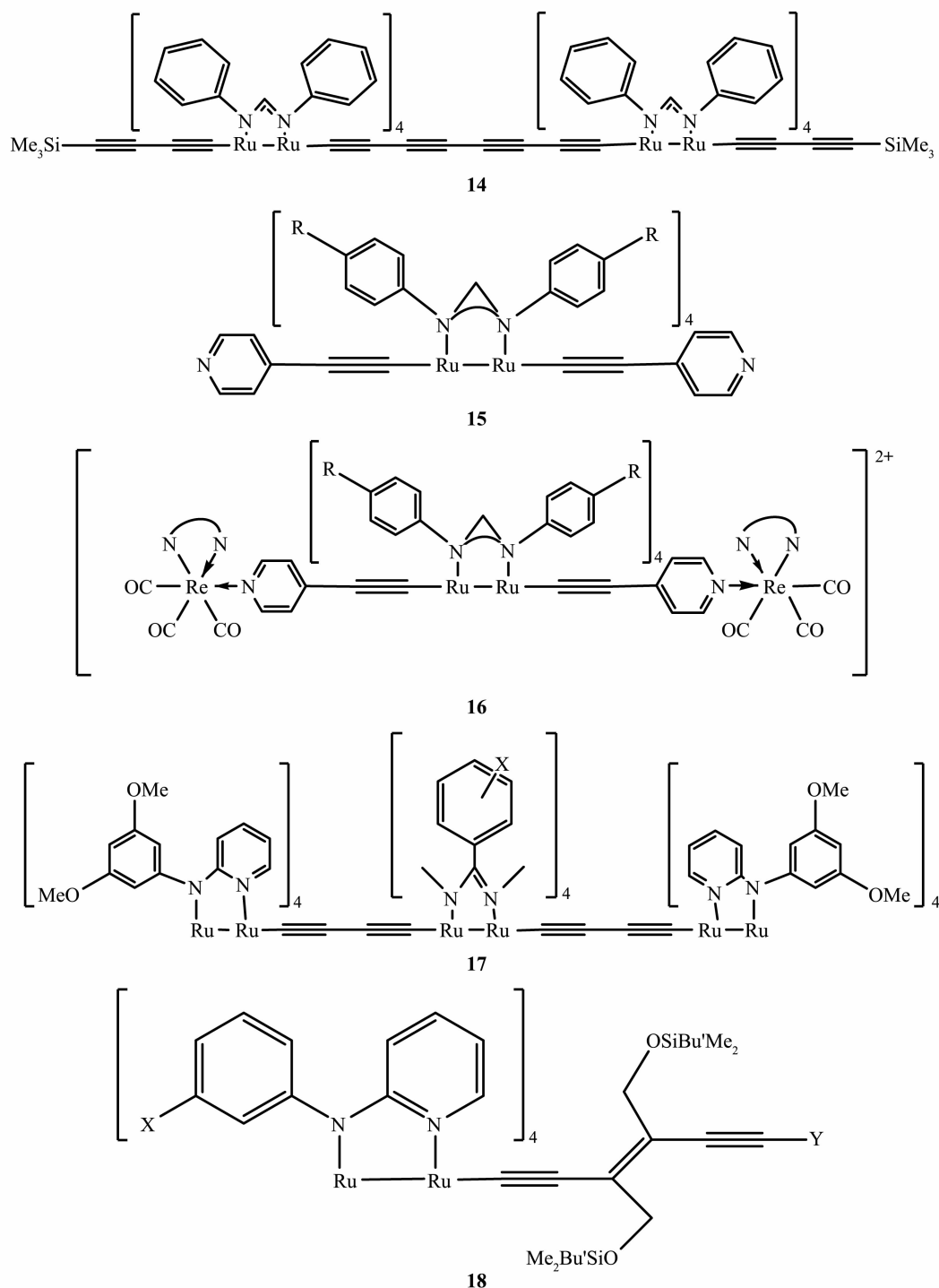


图 11 化合物 **14**~**18** 的结构示意图

Fig.11 Molecular structures of compounds **14**~**18**

diyne)引入到 $\text{Ru}_2(\text{ap})_4$ 和炔基组成的体系中去,取得了良好的结果(见图 11 化合物 **18**)^[75]。

正如前文所述,基于分子工程原理和技术,有可能进一步调节 E_g , 可以获得更小的隧道衰减系数 β 和更高的分子电导率^[65]。金属单元和碳碳链之间的最佳轨道能量组合将是一种具有非常小 E_g 的单体,它可以形成具有分子导线功能的聚合物。因此,通过在金属中心的“赤道”或轴向的位置组装炔基配体,这将在很大程度上提高材料的电子特性^[76-77]。

炔基双核钌配合物作为潜在分子导线材料具有以下特性:

(1) 双核钌通过氧化还原作用可以在 II, III 价之间转化,在原位产生电子,对导线中的电子输运起到调制作用。基于 Ru_2 的氧化组合参见图 12。

(2) 与纯有机导线相比,金属有机片段的引入可增加不饱和碳链的稳定性,这满足了实用性材料必须具备的性质。

(3) 这类化合物有更突出的伏安特性和光谱特性,即它们的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的能量差小。由于氧化还原过程和电子在 HOMO 和 LUMO

轨道之间的转移行为是一致的,所以它们的 E_g 是容易估算得到的: $E_g = E(+/0) - E(0/-)$ 。以上所有该类分子的 E_g 值在 1.2~1.6 eV 的范围内,这个数值范围远小于普通的共轭有机聚合物单体的光学差异(最低基态激发能),比如噻吩为 5.3 eV,苯乙烯为 5.1 eV,苯乙炔为 5.2 eV^[78]。这些都说明了电子在这类配合物中是容易转移的。同时通过 STM 研究,化学家已经证明这些配合物比纯粹的有机分子在导电性上有了明显的提高^[65,79]。

(4) 与传统的有机和聚合物及单金属配合物相比,双金属配合物的可极化、电子授受性和 MLCT (金属-配体电荷转移) 作用及非中心对称性会增强这类棒状大 π 离域体系的液晶性质、非线性光学性质和一维导电性,这些性质都有利于其被利用在分子导线中,增强导电性。

(5) 性质可调节性: 改变双核金属配合物的端基,桥链的共轭性,桥链与端基的连接方式,或在桥链上(周围)引入不同性质的基团,可以对双核配合物间的电子输运进行调制,这为理解分子结构和分子电学性质、设计和筛选性能良好的分子导线提供了理论依据和实验基础。

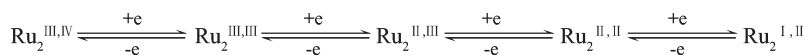


图 12 Ru_2 的氧化还原过程

Fig.12 Redox process of Ru_2 units

虽然含有 Ru-Ru 金属键的双金属配合物取得了很大的成功,但是这类化合物的难溶性将很大程度上限制它们的进一步探究。化学家们一方面试图引入苯胺取代的衍生物如, Xap(见图 13), 另一方面对先前的 ap 配体(如 *m*-MeOap, *m*-iPrOa 或 DiMeOap)进行了修饰,结果表明它们在有机溶解性

方面表现出了不同程度的提高^[80-81], 其中 $\text{Ru}_2(\text{iBuOap})_4$ 甚至微溶于己烷。

除了溶解度的问题,另一个瓶颈在于对 $\text{Ru}_2(\text{ap})_4$ 型复合物电子结构的理论研究的欠缺。比如,实验中表明单炔基种类的化合物有 $S=3/2$ 的基态,然而双炔基种类是反磁性的($S=0$)。目前对于这个现象还缺少具有深度的理论分析,这将限制我们对氧化还原对的轨道特征的了解。现在这方面的突破主要集中在用密度泛函理论(DFT)进行理论计算以及用光电化学进行试验测定^[82]。

除了上述金属炔基化合物外,以多个金属金属键单元为基础的一维过渡金属原子链化合物是分子导线的又一重要模型。彭旭明等^[83]成功合成了一系列具有导电性的金属串配合物,是纳米导线的潜在材料。这类多核金属化合物以寡聚 α -氨基吡啶及 α -氨基萘啶作为配体(见图 14),它们刚性的结构使得金属离子能在一维方向上排列,这是形成导线的

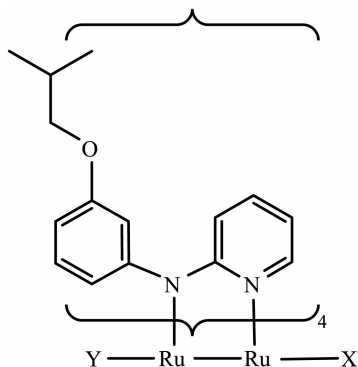


图 13 苯胺衍生物作为配体的 Ru_2 化合物

Fig.13 A Ru_2 compound with aniline or its derivatives as the ligand

重要因素。相比于吡啶, 萘啶可以以更低的氧化态来稳定金属离子, 形成多个混价的双金属单元 $[M_2(napy)_4]^{3+}$ ($napy = \text{naphthyridine}$, M 为金属离子), 更有利于电子的传导。2011 年, 彭旭明小组报道了包含 11 个金属原子的化合物 $[Ni_{11}(\text{tentra})_4Cl_2](PF_6)_4$ 及 $[Ni_{11}(\text{tentra})_4(NCS)_2](PF_6)_4$ ($\text{tentra} = \text{tetranaphthyridyltriamine}$) 的合成, 是这类导线中最长的^[84]。(见图 15)

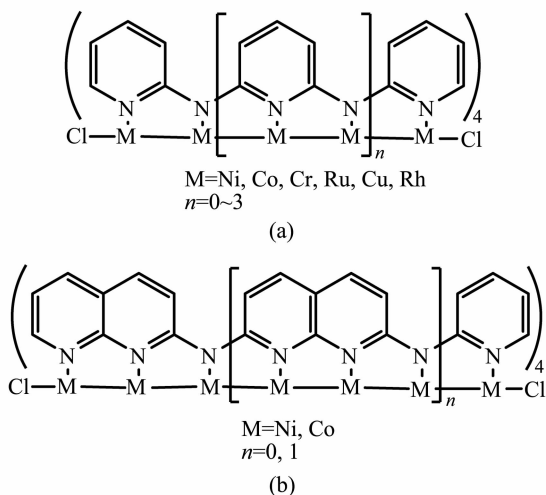


图 14 寡聚的 α -氨基吡啶(a)及 α -氨基萘啶(b)作为配体的金属纳米导线

Fig.14 Metal nanowires with oligo- α -pyridylamine (a) and oligo- α -naphthyridylamido ligands (b)

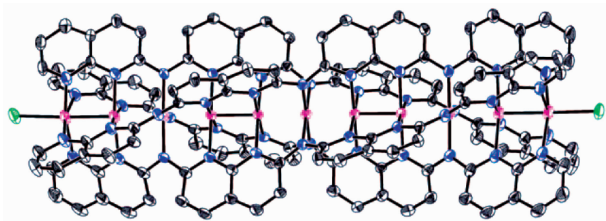


图 15 $[Ni_{11}(\text{tentra})_4Cl_2]^{3+}$ 的球棍模型图

Fig.15 ORTEP of $[Ni_{11}(\text{tentra})_4Cl_2]^{3+}$

尽管多核的金属串配合物具有更强的金属金属相互作用的优势, 但随着金属原子数目的增多, 导线的稳定性和溶解性显著下降, 使合成和表征变得十分困难。

5 含四硫富瓦烯类分子器件

5.1 简介

近 30 多年来, 有机富硫分子作为超分子光电磁功能化合物的构件, 受到了化学工作者的广泛关注, 其中以四硫富瓦烯(TTF)及其衍生物最具代表性。随着有机电荷转移复合物 TTF-TCNQ(TTF 是四硫代富瓦烯, TCNQ 为四氰基对苯醌二甲

烷)^[85]和分子超导体 $[TMTSF]_2PF_6$ ^[86](见图 16) 的发现, TTF 及其衍生物作为一类重要的“有机金属”已经广泛应用于各类分子器件中, 包括分子导线、分子开关、化学传感器、非线性光学器件、分子整流器等。

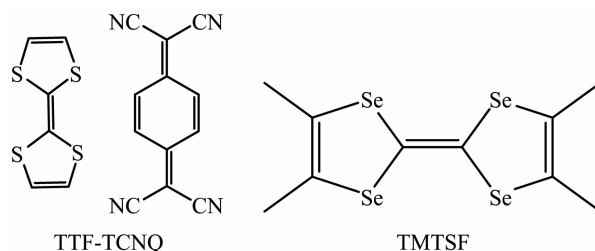


图 16 TTF-TCNQ 和 TMTSF 的结构示意图

Fig.16 Molecular structures of TTF-TCNQ and TMTSF

作为分子器件中的明星分子, TTF 具有特殊的电学性质。从 TTF 的结构可以看到, 所有碳原子的 p 轨道上提供 1 个单电子, 而相应硫的 p 轨道提供 2 个电子, 这样就构成了一个 14 电子的共轭大 π 体系, 电子在这个体系中是自由流动的, 就像金属导体的传导电子。除了具有较大的电子离域体系, TTF 还存在多个稳定氧化态, 在 TTF 及其一价阳离子 TTF^+ 和二价阳离子 TTF^{2+} 之间有如图 17 所示的可逆转化, 因此是理想的电子给体。

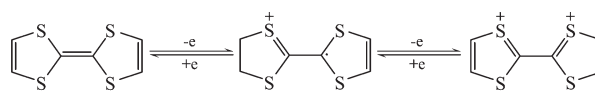


图 17 TTF, TTF^+ , TTF^{2+} 之间的可逆转化

Fig.17 Reversible conversion between TTF, TTF^+ and TTF^{2+}

5.2 TTF 在分子导线中的应用

尽管基于 TTF 的化合物, 包括电荷转移复合物、导电配合物、聚合物以及超分子等多具有优良的电学性质^[87-92], 但将它们直接作为分子导线材料的却不多。目前, TTF 类化合物在分子导线中的应用主要集中在将 TTF 及其衍生物引入线性共轭分子的主链而形成的一系列聚合物, 就像前面提到的苯胺, 吡咯, 噻吩等共轭体系形成的长链分子都是构筑分子导线的有效材料。将 TTF 引入聚合物体系, 不但可以扩大 π -共轭体系, 降低能隙, 而且将 TTF 作为电子给体的优良性质与聚合物的可成膜易加工的优点结合起来^[93], 可制备出性质优良的分子导线。通过控制 TTF 单体的结构以及聚合度来提高聚合物的溶解性以及导电性是近年来研究的重点。

在 TTF 类聚合物的研究初期阶段,最常见的是如图 18 所示的 TTF 并苯环或含硫杂环形成的刚性分子链^[93]。它们在主链方向上具有优良的导电性,但并不是严格意义上的分子导线,由于分子平面间的 π - π 堆积及 S...S 非键作用,使这些化合物

在固相或液相中有强烈的自我聚集倾向,形成二维或三维有序结构,因而无法对单个聚合物分子进行导电性的测量。如化合物 **21** 通过层与层之间 π 轨道重叠形成了垂直于主链方向的电子通道,是一个良好的二维导体^[94]。

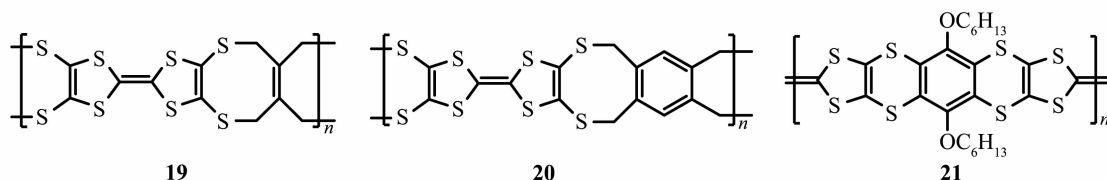


图 18 TTF 并含硫杂环聚合物的结构

Fig.18 Structures of sulfur-containing TTF heterocyclic polymers

近年来 TTF 与烯或炔基相连作为分子导线骨架的结构被广泛研究。一个有趣的分子是 2009 年吴骊珠等合成的聚合物 **22**^[95](见图 19),它的合成方法和前述所有聚合物都不同,不用任何催化剂,在室温下将 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 的溶液扩散进入 TTF-双键-吡啶的溶液中既能得到,驱动这种自组装发生的是吡啶环与 Pb^{2+} 的配合(配位常数 $\lg K_s=5.57$), Pb^{2+} 配位构型

不但对聚合物结构的稳定性起着重要的作用,而且金属离子很大程度上促进了 TTF 与吡啶环之间的分子内电荷转移作用。这种利用配位反应进行自组装及增强导电性的方法为 TTF 聚合物的发展提供了一个途径。

朱道本等将苯环与炔基引入到了 TTF 骨架中,扩大了电子的离域范围,形成了稳定的聚合物 **23** 和 **24**^[96](见图 20),其聚合度为 20,分子导线的长度可达 60 nm。由 UV-Vis 数据可推出 HOMO-LUMO 之间的能隙比 PPE 低很多,即导电性大大提高。

以 TTF 作为电子给体的 D- π -A 型分子内电荷转移化合物具有良好的导电性,而将它作为单体进行聚合将扩大这种共轭效应,获得导电性更为优良的材料。Choi 等^[97]以 Au 作为底物用连续的胺基与

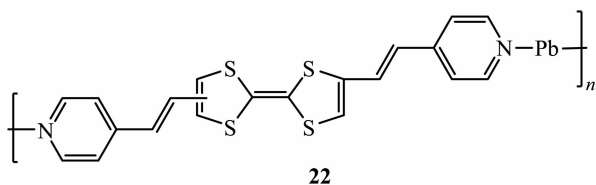


图 19 化合物 **22** 的结构示意图

Fig.19 Molecular structure of compound **22**

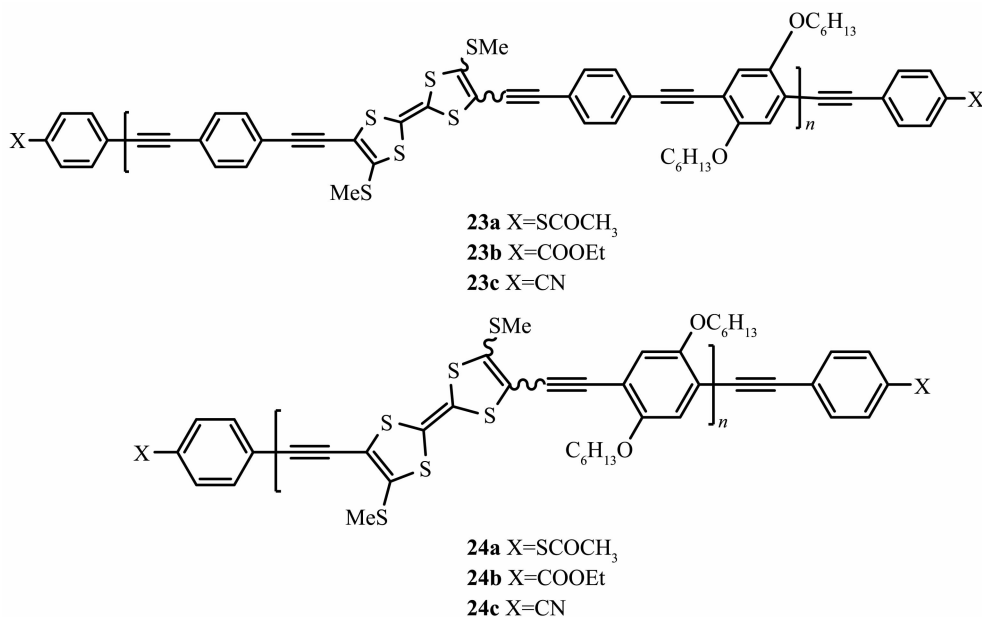


图 20 化合物 **23** 和 **24** 的结构示意图

Fig.20 Molecular structures of compounds **23** and **24**

羧基脱水反应合成了寡聚苯四甲酰二苯亚胺(OTPI)见图 21,是这类分子导线中最长的,达 20 nm。他们发现导电性与单体的聚合度有关,当聚合度大于 2 之后导电性有所增强,这不仅由于电子离域范围的扩大,更重要的是电子传输机制发生了变化^[98]。当导线长度<5 nm 时,电子是以非共振电子隧穿效应传输的,随着导线增长,电子采用跳跃的传输方式,这相比于隧穿更为高效^[97]。

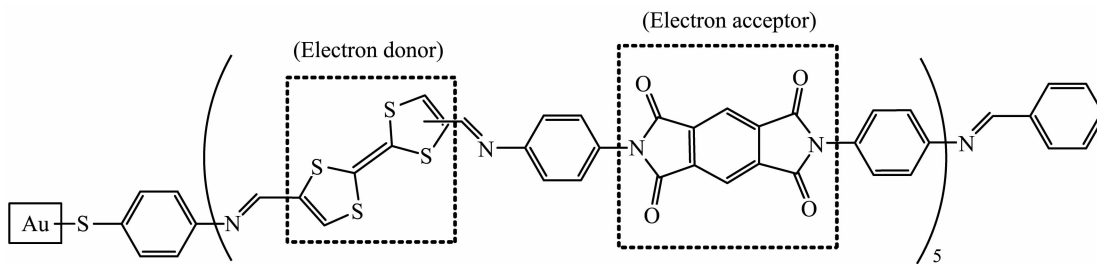


图 21 OPTI 分子导线的结构

Fig.21 Structure of OPTI molecular wire

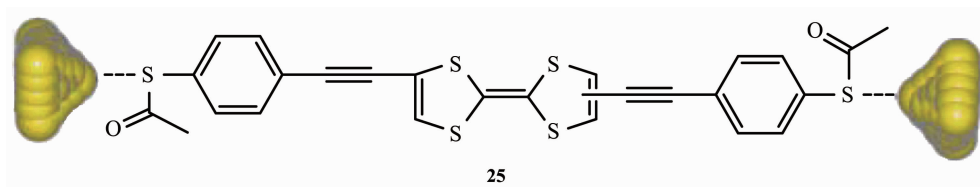


图 22 含 TTF 的分子导线与 Au 电极相接测量导电性的示意图

Fig.22 An illustration of attaching the TTF-containing molecule wire to Au electrode to measure its conductivity

6 总结及展望

随着现代社会对信息处理的要求越来越高,集成电路的规模越来越大。在这样的趋势下,分子器件(主要是分子电子器件)逐渐成为化学和材料学家研究的热点。而想要构筑出建立在分子基础上的集成电路,分子导线是最基本的单元。本文总结了一些具有优良电学性质的骨架结构。其中含有金属单元的共轭碳氢分子导线是一类重要的体系。由于金属金属键特别是 Ru-Ru 相比于金属在导线两端的体系具有众多优势,因此在分子导线的结构中引入 Ru-Ru 等金属金属键不失为一种好的尝试。而四硫富瓦烯不但具有较大的电子离域体系,而且存在多个确定的稳定氧化态,是理想的电子给予体,从而可以作为分子导线的骨架。将这两个重要的体系或者其他类似的体系同时引入分子导线的研究,是合成化学家目前重大的挑战课题之一。进一步研究需要化学家与物理、材料和电子等多学科的科学家人相互交叉,密切合作。希望在不久的将来,分子电子学及器件的研究和应用能够取得更大的突破。

值得注意的是尽管多种以 TTF 及其衍生物作为骨架的分子导线已被合成,但对它们的导电性研究通常是针对宏观样品进行的。要想将单个分子两端与电极相接通过前述的测量方法获得单个分子的导电性还是个难点。如前所述,解决这个问题的办法是在分子两端引入含硫基团,以实现与 Au 电极的连接。2007 年 Martin 等首次用这个方法测得了含 TTF 的分子导线 25(见图 22)的导电性^[99]。

参考文献:

- [1] Feynman R P. *Engineering and Science*, **1960**,23(5):22-36
- [2] Aviram A, Ratner M A. *Chem. Phys. Lett.*, **1974**,29(2):277-283
- [3] YOU Xiao-Zeng(游效曾). *Molecular-based Materials*(分子材料). Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, **2001**.
- [4] LUO Qin-Hui(罗勤慧). *Macrocyclic Chemistry*(大环化学). Beijing: Science Press, **2009**.
- [5] Ward M D. *J. Chem. Edu.*, **2001**,78(3):321-327
- [6] Tour J M. *Acc. Chem. Res.*, **2000**,33(11):791-804
- [7] Barigelli F, Flamigni L. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**,29(1):1-12
- [8] Robertson N, McGowan C A. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**,32(2):96-103
- [9] Arrhenius T S, Mireille B D, Dvornitzky M, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1986**,83(15):5355-5359
- [10] Narvor N L, Lapinte C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**,4:357-358
- [11] Dembinski R, Bartik T, Bartik B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,122(5):810-822
- [12] Xu G, DeRosa M C, Crutchley R J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,126(12):3728-3729

- [13] Xu G, Crutchley R J, DeRosa M C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(38):13354-13368
- [14] Morales G M, Jiang P, Yuan S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(30):10456-10457
- [15] Weiss E A, Tauber M J, Kelley R F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(30):11842-11850
- [16] Diez-Perez I, Hihath J, Hines T, et al. *Nature Nanotechnology*, **2011**, **6**:226-231
- [17] Choi S H, Kim B, Frisbie C D. *Science*, **2008**, **320**:1482-1486
- [18] Tsuda A, Osuka A. *Science*, **2001**, **293**:79-82
- [19] Anderson H L. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**(5):972-981
- [20] Buerle P. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. Müllen K, Wegner G. Eds., Weinheim: Wiley-VCH, **1998**: 105-188
- [21] Schopf G, Komehl G. *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, **129**:3-36
- [22] Wakamiya A, Yamazaki D, Nishinaga T, et al. *J. Org. Chem.*, **2003**, **68**(22):8305-8314
- [23] Yamada R, Kumazawa H, Noutoshi T, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(4):1237-1240
- [24] Yamada R, Kumazawa H, Tanaka S, et al. *Appl. Phys. Express*, **2009**, **2**:025002-
- [25] Avouris P. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**(12):1026-1034
- [26] Aich P, Labiuk S L, Tari L W, et al. *J. Mol. Biol.*, **1999**, **294**(2):477-485
- [27] Rakitin A, Aich P, Papadopoulos C, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, **86**(16):3670-3673
- [28] Giese B. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, **33**(9):631-636
- [29] Maiya B G, Ramasarma T. *Curr. Sci.*, **2001**, **80**:1523-1530
- [30] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **68**:1579-1581
- [31] Drummond T G, Hill M G, Barton J K. *Nature Biotechnol.*, **2003**, **21**:1192-1199
- [32] Slinker J D, Muren N B, Barton J K, et al. *Nature Chem.*, **2011**, **3**:230-235
- [33] Buey J, Swager T M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**(3): 608-612
- [34] Hecht S, Fréchet J M. *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(1):74-91
- [35] Li C, Numata M, Bae A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(13):4548-4549
- [36] Low P J. *Dalton Trans.*, **2005**, **17**:2821-2824
- [37] Liu S H, Xia H P, Wen T B, et al. *Organometallics*, **2003**, **22**(4):737-743
- [38] YUAN Ping(袁平), REN Yong(任勇), LIU Sheng-Hua(刘盛华), et al. *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2004**, **24**(z1): 116
- [39] Launay J. *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, **30**(6):386-397
- [40] LI Cheng-Hui(李承辉), GU Zhi-Guo(顾志国), ZUO Jing-Lin (左景林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(9):1582-1586
- [41] Woodworth B E, White P S, Templeton J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**(4):828-829
- [42] Kheradmandan S, Heinze K, Schmalle H W, et al. *Angew. Chem.*, **1999**, **111**(15):2412-2415
- [43] Fernandez F J, Blacque O, Alfonso M, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:1266-1267
- [44] Brady M, Weng W, Zhou Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**(4):775-788
- [45] Meyer W E, Amoroso A J, Horn C R, et al. *Organometallics*, **2001**, **20**(6):1115-1127
- [46] Akita M, Chung M, Sakurai A, et al. *Chem. Commun.*, **2000**: 1285-1286
- [47] Le Narvor N, Toupet L, Lapinte C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**(27):7129-7138
- [48] Guillemot M, Toupet L, Lapinte C. *Organometallic*, **1998**, **17**(10):1928-1930
- [49] Gil-Rubio J, Laubender M, Werner H. *Organometallics*, **2000**, **19**(7):1365-1372
- [50] Werner H, Lass R W, Gevert O, et al. *Organometallics*, **1997**, **16**(19):4077-4088
- [51] Sonogashira K, Ohga K, Takahashi S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1980**, **188**(2):237-243
- [52] Khan M S, Al-Mandhary M R A, Al-Suti M K, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**:2377-2385
- [53] Bruce M I, Low P J, Costuas K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(9):1949-1962
- [54] Colbert M C B, Lewis J, Long N J, et al. *Organometallics*, **1998**, **17**(14):3034-3043
- [55] Long N J, Martin A J, Zanella P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**:2017-2021
- [56] Lavastre O, Plass J, Bachmann P, et al. *Organometallics*, **1997**, **16**(2):184-189
- [57] Le Narvor N, Lapinte C. *Organometallics*, **1995**, **14**(2):634-639
- [58] Weyland T, Costuas K, Toupet L, et al. *Organometallics*, **2000**, **19**(21):4228-4239
- [59] Gao L B, Zhang L Y, Shi L X, et al. *Organometallics*, **2005**, **24**(7):1678-1684
- [60] Gao L B, Kan J, Fan Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**(14): 5651-5664
- [61] Fan Y, Isiah PC L, Fanwick P E, et al. *Organometallics*, **2009**, **28**(13):3959-3962
- [62] Salomon A, Cahen D, Lindsay S, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(22):1881-1890
- [63] Zhang L Y, Zhang H X, Ye S, et al. *Chem. Commun.*, **2011**:

- 923-925
- [64] Jones N D, Wolf M O. *Organometallics*, **1997**, **16** (7):1352-1354
- [65] Ren T. *Organometallics*, **2005**, **24**(21):4854-4870
- [66] Xu G L, Ren T. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**(12):2925-2927
- [67] Paul F, Lapinte C. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**:178-180
- [68] Wong W Y, Ho C L. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**:2627-2690
- [69] HONG Mao-Chun (洪茂椿). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(1):24-26
- [70] Zhang L, Xi B, Liu I P, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**(12):5187-5194
- [71] Wong K T, Lehn J M, Peng S M, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:2259-2260
- [72] Zuo J L, Herdtweck E, Kühn F E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:1244-1246
- [73] Xu G L, Zou G, Ren T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125** (33):10057-10065
- [74] Ying J W, Liu I P, Xi B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**(5):954-957
- [75] Shi Y H, Yee G T, Ren T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(34):10552-10553
- [76] Chen W Z, Ren T. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(20):8156-8164
- [77] Ren T, Zou G, Alvarez J C. *Chem. Commun.*, **2000**:1197-1198
- [78] Pretsch E, Simon W, Seibl J, et al. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*. Berlin: Springer-Verlag, **1989**.
- [79] Chen W Z, Ren T. *Organometallics*, **2005**, **24**(11):2660-2669
- [80] Xi B, Xu G L, Ying J W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, **693**(8/9):1656-1663
- [81] Xu G L, Cordova A, Ren T. *J. Cluster Sci.*, **2004**, **15**(4):413-424
- [82] Cotton F A, Walton R A. *Multiple Bonds between Metal Atoms*. Oxford, U.K.: Oxford University Press, **1993**.
- [83] Liu I P, Wang W Z, Peng S M. *Chem. Commun.*, **2009**, **29**:4323-4331
- [84] Rayyat H I, Wang W Z, Peng S M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**(9):2045-2048
- [85] Ferraris J, Cowan D O, Walatka V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, **95**(3):948-949
- [86] Andrieux A, Duroure C, Jerome D, et al. *J. Phy. Lett.*, **1979**, **40**(15):381-383
- [87] Otsubo T, Aso Y, Takimiya K. *Adv. Mater.*, **1996**, **8**(3):203-211
- [88] Coronado E, Gómez-García C J. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**(1):273-296
- [89] Bryce M R. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**(1):11-33
- [90] Shatruk M, Ray L. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**(46):11105-11121
- [91] Segura J L, Martin N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(8):1372-1409
- [92] Puigmartí L J, Perezdel P A, Amabilino D B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(10):1861-1865
- [93] Meline R L, Kim I T, Elsenbaumer R L. *Polym. Prepr.*, **1998**, **39**:341-349
- [94] Schwab P F H, Levin M D, Michl J. *Chem. Rev.*, **1999**, **99** (7):1863-1934
- [95] Geng Y, Wang X J, Wu L Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15** (20):5124-5129
- [96] Wang E R, Li H X, Zhu D B. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, **44**(8):2707-2713
- [97] Choi S H, Frisbie C D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(45):16191-16201
- [98] Luo L, Choi S H, Frisbie C D. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**(2):631-645
- [99] Giacalone F, Herranz M A, Martin N, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, **46**:4854-4856