

## 炔桥联不对称苯基取代双二茂铁衍生物的设计合成和电化学性质

张骁勇<sup>1,2</sup> 韩利民<sup>1</sup> 高媛媛<sup>1</sup> 贾慧劼<sup>1</sup> 索全伶<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

(<sup>2</sup> 包头师范学院化学学院, 包头 014030)

**摘要:** 以四苯基环戊二烯酮为起始原料, 经过八步连续反应, 成功地合成了 3 个炔桥联不对称五苯基取代双二茂铁衍生物  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-Fc}$  (**1**)、 $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  (**2**) 和  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}'$  (**3**) ( $\text{Fc}'$ =五苯基二茂铁基,  $\text{Fc}$ =二茂铁基)。在设计合成双二茂铁衍生物的过程中, 首先经过 4 步反应, 制备出已知化合物  $\text{Fc}'\text{-H}$  (**4**), 再连续进行 3 步反应, 分别得到 3 个中间化合物  $\text{Fc}'\text{-COCH}_3$  (**5**),  $\text{Fc}'\text{-CCl=CHCHO}$  (**6**) 和  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{CH}$  (**7**), 最后利用偶联反应, 得到目标化合物 **1~3**。利用 X 射线单晶衍射和循环伏安法, 测定了化合物 **1**, **2** 和 **5**, **7** 的晶体结构, 研究了化合物 **1~7** 的电化学性质。研究表明, 分子的  $\text{C-H}\cdots\pi$  键相互作用和空间位阻是导致化合物 **1** 和 **2** 分子中  $\text{Fc}'$  和  $\text{Fc}$  基空间排布取向不同的主要原因。当二茂铁的一个环戊二烯环上引入 5 个苯取代基时, 铁中心的氧化还原电位将升高 ( $E_p^a(\text{Fc}'\text{-H})=0.658\text{ V}$ ,  $E_p^a(\text{Fc-H})=0.511\text{ V}$ )。与已知化合物  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-Fc}$  ( $\Delta E=0.215\text{ V}$ ) 和  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  ( $\Delta E=0.134\text{ V}$ ) 相比, 化合物 **1~3** 的氧化电位差值 ( $\Delta E$ ) 均有不同程度地提高 ( $\Delta E_1=0.236\text{ V}$ ;  $\Delta E_2=0.170\text{ V}$ ;  $\Delta E_3=0.146\text{ V}$ )。将 **1** 与  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-Fc}$ , **2** 与  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  和 **3** 进行比较发现, 当炔桥两端连接不同的基团  $\text{Fc}'$  和  $\text{Fc}$  时, 其氧化电位差值 ( $\Delta E$ ) 将明显提高。

**关键词:** 五苯基二茂铁乙炔; 炔桥联苯基取代双二茂铁基; 设计合成; 电化学性质; 晶体结构

中图分类号: O614.81<sup>†1</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)05-0864-10

DOI: 10.11862/CJIC.2018.109

## Designed Syntheses and Electrochemistry Properties of Alkynyl-Bridged Asymmetric Phenyl Substituted Biferrocenyl Derivatives

ZHANG Xiao-Yong<sup>1,2</sup> HAN Li-Min<sup>1</sup> GAO Yuan-Yuan<sup>1</sup> JIA Hui-Jie<sup>1</sup> SUO Quan-Ling<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry, Baotou Teachers' College, Baotou, Inner Mongolia 014030, China)

**Abstract:** Three asymmetric alkynyl-bridged pentaphenyl substituted biferrocenyl derivatives  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-Fc}$  (**1**),  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  (**2**) and  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}'$  (**3**) ( $\text{Fc}'$ =pentaphenylferrocenyl,  $\text{Fc}$ =ferrocenyl) were successfully synthesized by eight successive reaction steps using tetraphenylcyclopentadienone as starting material. In the process gaining compounds **1~3**, three intermediate products  $\text{Fc}'\text{-COCH}_3$  (**5**),  $\text{Fc}'\text{-CCl=CHCHO}$  (**6**) and  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{CH}$  (**7**) were also obtained by three-step continuous reaction using known compound  $\text{Fc}'\text{-H}$  (**4**) prepared by four-step reaction. The crystal structures of compounds **1**, **2** and **5**, **7** were determined by X-ray single crystal diffraction technique, and the electrochemical properties of compounds **1~7** were studied by cyclic voltammetry. The results show the  $\text{C-H}\cdots\pi$  interactions and the steric hindrance result in the different space orientations of  $\text{Fc}'$  and  $\text{Fc}$  units in the crystals of **1** and **2**. The redox potential of the iron center is increased ( $E_p^a(\text{Fc}'\text{-H})=0.658\text{ V}$ ,  $E_p^a(\text{Fc-H})=0.511\text{ V}$ ) while five phenyls are introduced into a five-membered ring of ferrocenyl unit. Comparing with known compounds  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-Fc}$  and  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  ( $\Delta E_{\text{Fc-C}\equiv\text{C-Fc}}=0.215\text{ V}$ ,  $\Delta E_{\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}}=0.134\text{ V}$ ), the oxidation potential differences ( $\Delta E$ ) of **1~3** are all elevated ( $\Delta E_1=0.236\text{ V}$ ;  $\Delta E_2=0.170\text{ V}$ ;  $\Delta E_3=0.146\text{ V}$ ). In comparison with **1**

收稿日期: 2017-11-20。收修改稿日期: 2018-03-09。

国家自然科学基金(No.21062011, 21266019)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: szj010062@163.com

and  $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$ , with **2** and  $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$  and **3**, we discover the  $\Delta E$  values of corresponding compounds were significantly enhanced while two different groups  $\text{Fc}'$  and  $\text{Fc}$  are bridged into alkynyl linkage. CCDC: 1542614, **1**; 1542615, **2**; 1546347, **5**; 1546346, **7**.

**Keywords:** pentaphenylferrocenylacetylene; alkynyl-bridged phenyl substituted biferrocenyl; designed synthesis; electrochemical property; crystal structure

## 0 引言

具有特殊夹心结构的二茂铁已被发现 60 多年, 由于二茂铁及其衍生物在光电<sup>[1-15]</sup>、离子识别<sup>[16-17]</sup>、催化剂<sup>[18-19]</sup>等领域均表现出优异的性能, 金属茂合物方面的研究工作一直非常活跃。为了探究 2 个二茂铁基之间的电子交互能力, 许多研究者设计构建了多种桥联双二茂铁衍生物。一般来说, 在桥联双二茂铁衍生物中, 2 个二茂铁基之间的氧化电位差值( $\Delta E$ )越大, 其电子交互作用越强。然而, 2 个二茂铁基之间的电子交互作用还会受到多种因素影响, 它与桥联原子的种类<sup>[20-23]</sup>、数目<sup>[24-25]</sup>、分子拓扑结构<sup>[26]</sup>及环戊二烯环上取代基的种类<sup>[27-28]</sup>有关(图 1)。近年来的研究表明, 在桥联双二茂铁衍生物中, 通过改变桥联基团或取代基的类型, 能够调节 2 个二茂铁基之间的电子交互作用。通过设计合成不同电子传递功能的桥联双二茂铁衍生物, 可实现特定功能分子器件(分子开关、分子导线和晶体管等)的制造。一些学者利用偶联反应, 制备了系列炔桥联双二茂铁化合物( $\text{Fc}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Fc}$ ,  $n=1, 2, 3, 6$ ), 并研究了 2 个二茂铁基之间的电子交互作用<sup>[29-34]</sup>。研究结果表明, 炔桥接双二茂铁化合物的电子交互能力

与 2 个二茂铁基间炔桥长短有关。 $n=1$  时的电子交互作用大于  $n=2$ , 而当  $n\geq 3$  时, 2 个二茂铁基之间的电子交互作用消失。迄今为止, 通过改变桥接基团类型来调节 2 个二茂铁基之间电子交互作用的研究较多, 而在桥联二茂铁基的环戊二烯环上引入不同数目与种类取代基团, 从而调节 2 个二茂铁基之间电子交互作用的研究相对较少。造成这种结果的主要原因是引入取代基的反应合成步骤长、产率低、副产物多、分离困难。

取代二茂铁衍生物的合成和性质研究始于上个世纪中叶。早在 1967 年, 十甲基二茂铁<sup>[35]</sup>就被人们合成出来。到了 1983 年, 十苯基二茂铁也被发现<sup>[36]</sup>。由于不对称取代二茂铁衍生物的合成条件较为苛刻, 直到 1985 年, 不对称五甲基取代二茂铁衍生物的合成和性质才见报道<sup>[37]</sup>。1993 年, 合成了不对称五苯基取代二茂铁衍生物, 并研究了它的晶体结构<sup>[38]</sup>。与二茂铁的电化学氧化电位值(0.511 V)相比, 5 个供电子的取代甲基会使二茂铁衍生物的氧化电位值(0.420 V)减弱<sup>[39]</sup>, 而具有共轭作用的苯取代基则使十苯基取代二茂铁衍生物的氧化电位值(0.743 V)升高<sup>[40]</sup>。本文研究结果进一步证实, 苯基取代也会提高不对称五苯基二茂铁( $\text{Fc}'\text{H}$ )的电化学氧化电位值(0.658 V)。

为了研究炔桥联双二茂铁衍生物中取代基对 2 个铁中心电子交互作用能力的影响, 本文选择四苯基环戊二烯酮为起始原料, 通过 7 步连续反应, 得到了一个未见报道的五苯基不对称取代二茂铁乙炔化合物(**7**)。再以化合物 **7** 为原料, 通过交叉偶联反应, 设计合成了 2 种炔桥联五苯基取代双二茂铁衍生物  $\text{Fc}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$  (**1**)和  $\text{Fc}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$  (**2**); 再利用化合物 **7** 的自偶联反应, 又得到了一个炔桥联双五苯基取代二茂铁衍生物  $\text{Fc}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}'$  (**3**)。电化学研究结果表明, 不对称取代苯基可提高炔桥联双二茂铁衍生物中 2 个铁中心之间的电子交互作用能力。本文研究结果可为炔桥联取代双二茂铁衍生物的分子器件设计和相应功能材料的开

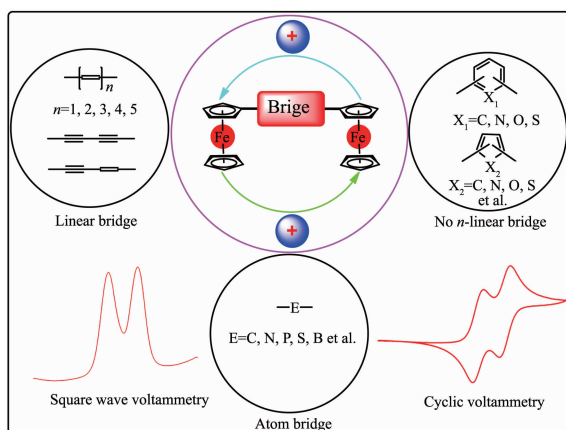


图 1 桥接类型对双二茂铁化合物电子交互作用的影响

Fig.1 Effect of bridged modality on electrochemical interaction in diferrocenyl compounds

发提供有价值的基础研究数据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验所用溶剂二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、石油醚、环己烷等均经脱水、脱氧处理,使用前蒸馏使用。四苯基环戊二烯酮、碘代二茂铁、二茂铁乙炔、叔丁基醇钾、五苯基铁等为市售分析纯试剂。化合物 **4~7** 参考文献方法合成<sup>[38,41]</sup>(制备过程见 Supporting information)。除特别说明外,反应均在空气中进行,采用 TLC 技术监测反应进程。选用 200~300 目硅胶,通过柱层析技术进行反应产物的分离与纯化。

所用仪器包括:Bruker D8 VENTURE X 射线单晶衍射仪;美国 Nicolet 公司 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片);Agilent 500 MHz DD2 核磁共振仪(CDCl<sub>3</sub> 为溶剂,TMS 为内标);CH I760C 型电化学综合分析仪,三电极系统是由铂丝工作电极、铂对电极(半径 1.6 mm)和 Ag/AgCl 参比电极组成,正四丁基六氟磷酸铵((*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,NBAPF)为支持电解质。

### 1.2 化合物 1~3 的合成

#### 1.2.1 1-二茂铁基-2-五苯基二茂铁基乙炔(**1**)

在氩气保护下,向 25 mL Schlenk 反应瓶中依次加入 254 mg (0.6 mmol) 五苯基二茂铁乙炔 Fe'-C≡CH, 200 mg (0.6 mmol) 碘代二茂铁 FeI, 59 mg (0.5 mmol) 叔丁基醇钾 *t*-BuOK, 然后加入 12 mL DMF 和 2 mL H<sub>2</sub>O, 搅拌、升温,于 80 °C 反应 1.5 h。反应结束后,用饱和氯化钠水溶液洗涤 3 次反应液(每次 20 mL),用 100 mL 二氯甲烷进行萃取,合并有机相。用无水硫酸镁干燥有机相,减压蒸馏除去溶剂。用少量二氯甲烷溶解残余固体,并进行柱层析分离(淋洗剂:*V*<sub>二氯甲烷</sub>:*V*<sub>石油醚</sub>=1:2)。收集橘黄色带,最终获得 107 mg (23%) 的橘黄色固体产物 Fe'-C≡C-Fe (**1**)。化合物 **1** 的分析数据:m.p. 270~272 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ 7.16~7.12 (m, 5H), 7.10~7.06 (m, 10H), 7.04~7.02 (m, 7H), 7.00~6.98 (m, 3H), 4.58 (s, 2H), 4.53 (s, 2H), 4.43 (s, 2H), 4.36 (s, 2H), 4.24 (s, 5H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 134.43 (5C, Ph), 131.58 (10C, Ph), 126.87 (10C, Ph), 126.09 (5C, Ph), 87.56 (1C, ≡C-Fe'), 87.21 (1C, ≡C-Fe), 71.22 (1C, Fe'), 703.2 (2C, Fe'), 69.46 (2C, Fe'), 69.25 (5C, Fe'), 68.55 (1C, Fe), 68.13 (2C, Fe), 68.12 (2C, Fe), 65.91 (5C, Fe); IR (KBr disk, cm<sup>-1</sup>): 3 052 (ν<sub>C-H</sub>, Ph and Cp (Fe' and Fe)), 2 166 (ν<sub>C≡C</sub>)。

#### 1.2.2 1-二茂铁-4-五苯基二茂铁-1,3-丁二炔 (**2**)

将 84 mg (0.4 mmol) 二茂铁乙炔 Fe-C≡CH, 226 mg (0.4 mmol) 五苯基二茂铁乙炔 Fe'-C≡CH, 10 mg (0.05 mmol) 醋酸铜和 10 mL 吡啶依次加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中,然后搅拌、升温,于 95 °C 反应 5 h。反应结束后,减压除去溶剂,用少量二氯甲烷溶解残余固体,并进行柱层析分离(淋洗剂:*V*<sub>二氯甲烷</sub>:*V*<sub>石油醚</sub>=1:5)。收集黄色带,最终获得 121 mg (38%) 黄色固体产物 Fe'-C≡C-C≡C-Fe (**2**)。化合物 **2** 的分析数据:m.p. 256~258 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO): δ 7.18 (t, *J*=7.5, 5H), 7.11~7.08 (m, 10H), 7.01 (d, *J*=7.5, 10H), 4.58 (s, 2H), 4.53 (s, 2H), 4.43 (s, 2H), 4.36 (s, 2H), 4.24 (s, 5H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO): δ 134.42 (5C, Ph), 131.96 (10C, Ph), 127.37 (10C, Ph), 126.59 (5C, Ph), 88.24 (1C, Fe'-C≡), 79.74 (1C, Fe'-C≡), 77.63 (1C, Fe'-C≡C-C≡), 77.58 (1C, Fe-C≡), 76.63 (1C, Fe'), 74.48 (2C, Fe'), 72.10 (2C, Fe'), 70.23 (5C, Fe'), 69.71 (1C, Fe), 68.43 (2C, Fe), 63.24 (2C, Fe), 62.55 (5C, Fe); IR (KBr disk, cm<sup>-1</sup>): 3 060 (ν<sub>C-H</sub>, Ph and Cp (Fe' and Fe)), 2 213 (ν<sub>C≡C</sub>, Fe'-C≡C), 2 151 (ν<sub>C≡C</sub>, Fe-C≡C)。

#### 1.2.3 1,4-双五苯基二茂铁基-1,3-丁二炔(**3**)

将 226 mg (0.4 mmol) 五苯基二茂铁乙炔 Fe'-C≡CH, 42 mg (0.2 mmol) 碘化亚铜 CuI, 26 mg (0.1 mmol) 醋酸钯 Pd(OAc)<sub>2</sub>, 49 mg (0.2 mmol) 三苯基膦 PPh<sub>3</sub>, 2 mL 二异丙胺和 10 mL 1,4-二氧六环依次加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中,向反应瓶中通入氧气,室温下搅拌反应 7.5 h。反应结束后,减压除去溶剂,用少量二氯甲烷溶解残余固体,并进行柱层析分离(淋洗剂:*V*<sub>二氯甲烷</sub>:*V*<sub>石油醚</sub>=1:7)。收集橘黄色带,最终获得 61 mg (26%) 橘黄色固体产物 Fe'-C≡C-C≡C-Fe' (**3**)。化合物 **3** 的分析数据:m.p. 383~385 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.13~7.10 (m, 10H), 7.05~7.02 (m, 40H), 4.34 (d, *J*=24.5, 1H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 134.39 (5C, Ph), 131.92 (10C, Ph), 126.88 (10C, Ph), 125.85 (5C, Ph), 88.23 (4C, -C≡C-C≡C-), 77.77 (2C, ≡C-C≡), 77.01 (2C, Fe'), 76.88 (4C, Fe'), 75.15 (10C, Fe'); IR (KBr disk, cm<sup>-1</sup>): 3 052 (ν<sub>C-H</sub>, Ph and Cp (Fe' and Fe)), 2 155 (ν<sub>C≡C</sub>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成方法

化合物 **1~3** 和 **5~7** 的合成反应见图 2, 已知化合物 **4** 的合成反应见 Supporting information 图 S2。

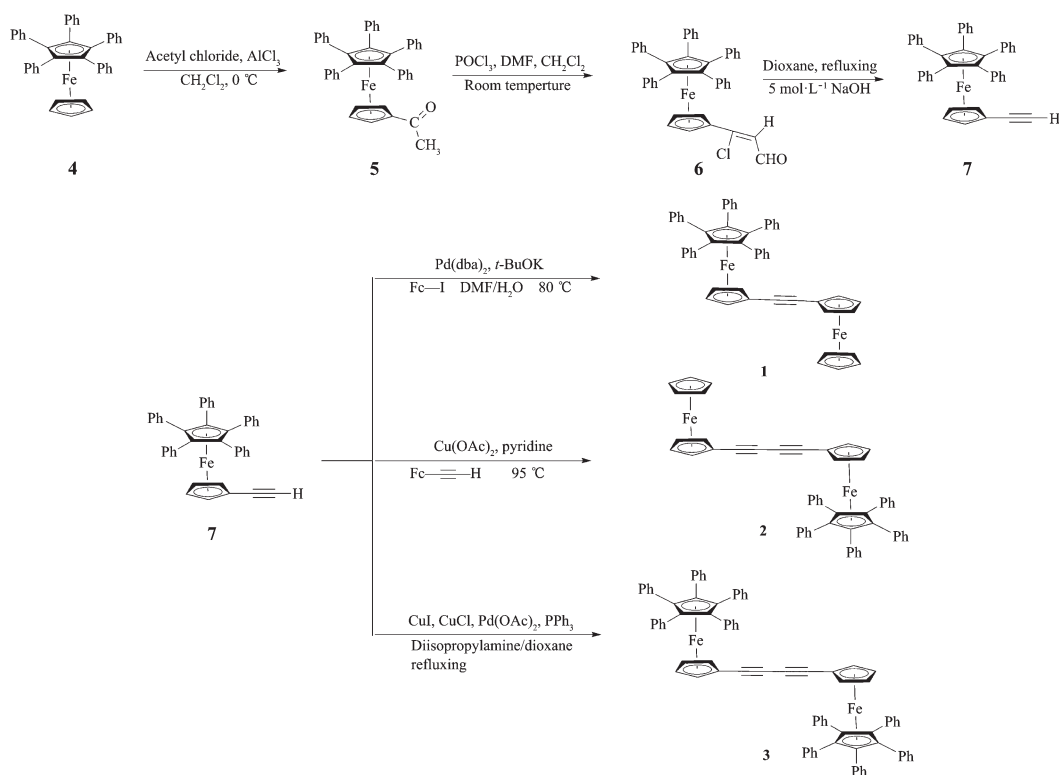


图2 化合物 1~3 和 5~7 的合成

Fig.2 Synthesis of compounds 1~3 and 5~7

在优化文献方法的基础上,合成了中间化合物 5~7。首先通过五苯基二茂铁(4)的乙酰化反应,制备得到了乙酰基五苯基二茂铁(5);在  $\text{POCl}_3$  和 DMF 的作用下,经过 Vilsmeier 反应,由化合物 5 得到了五苯基二茂铁氯丙烯醛(6);在氢氧化钠催化下进行烯炔化反应,成功地获得了偶联反应的制备原料五苯基二茂铁乙炔(7)。最后以铜或钯为催化剂,通过传统的偶联反应,制备了目标化合物 1~3。在偶联反应中,会同时生成自偶联和交叉偶联产物,导致分离纯化较为困难。

## 2.2 化合物 1、2、5、7 的晶体结构

将化合物 1、2、5、7 的晶体分别溶解于二氯甲烷和正己烷的混合溶剂中,室温下自然挥发,获得了化合物 1、2、5、7 的单晶。选取大小合适的单晶,置于 Bruker D8 VENTURE X 射线单晶衍射仪上,用石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ )照射单晶,用  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式收集单晶衍射数据。采用 Apex III 软件包进行衍射数据的收集、处理和晶胞参数的确定。利用 SHELXS-97 程序,经直接法解出晶体结构<sup>[42]</sup>。用 SHELXL-97 程序<sup>[43]</sup>对全部非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行全矩阵最小

二乘法精修至收敛。化合物 1、2、5、7 的氢原子全部为理论加氢。化合物 1、2 的主要晶体数据见表 1,主要键长和键角见表 2,分子结构分别见图 3 和图 4。化合物 5、7 的主要晶体学数据见 Supporting information 的表 S1,主要键长和键角见 Supporting information 的表 S2,分子结构分别见 Supporting information 的图 S4 和图 S5。

CCDC: 1542614, 1; 1542615, 2; 1546347, 5; 1546346, 7。

图 3A 和图 4A 分别是化合物 1 和 2 的分子结构图。由分子结构可知,Fe'基的未取代环戊二烯环(C1-C2-C3-C4-C5)与 Fe 基的一个环戊二烯环(C8-C9-C10-C11-C12、C10-C11-C12-C13-C14)分别通过单炔桥(-C6≡C7-)和双炔桥(-C6≡C7-C8≡C9-)相联,构成了炔桥联不对称苯基取代双二茂铁化合物 1 和 2。在化合物 1 中,通过单炔桥(-C6≡C7-)相连接的 2 个环戊二烯环(C1-C2-C3-C4-C5、C8-C9-C10-C11-C12)所在平面夹角为  $55.542^\circ$ (图 3B),2 个金属中心 Fe1 到 Fe2 的距离为  $0.717\ 6\ \text{nm}$ (图 3C),C5-C6-C7 与 C6-C7-C8 的键角分别为  $163.8(6)^\circ$  和  $168.6(5)^\circ$ (表 2)。在化合物 1 中,Fe'与 Fe 基的空间取



表 1 化合物 1 和 2 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data for compounds 1 and 2

| Compound                                    | 1                                               | 2                                               |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Empirical formula                           | C <sub>52</sub> H <sub>38</sub> Fe <sub>2</sub> | C <sub>54</sub> H <sub>38</sub> Fe <sub>2</sub> |
| Formula weight                              | 774.52                                          | 798.54                                          |
| Temperature / K                             | 173(2)                                          | 173(2)                                          |
| Crystal system                              | Triclinic                                       | Orthorhombic                                    |
| Space group                                 | $P\bar{1}$                                      | $Pbca$                                          |
| <i>a</i> / nm                               | 0.989 66(7)                                     | 1.302 50(9)                                     |
| <i>b</i> / nm                               | 1.001 85(8)                                     | 2.058 22(15)                                    |
| <i>c</i> / nm                               | 1.863 68(14)                                    | 3.396 1(2)                                      |
| $\alpha$ / (°)                              | 91.881(3)                                       |                                                 |
| $\beta$ / (°)                               | 96.119(2)                                       |                                                 |
| $\gamma$ / (°)                              | 90.092(2)                                       |                                                 |
| Volume / nm <sup>3</sup>                    | 1.836 3(2)                                      | 9.104 4(11)                                     |
| <i>Z</i>                                    | 2                                               | 8                                               |
| <i>F</i> (000)                              | 804                                             | 3 312                                           |
| $\theta$ range for data collection / (°)    | 2.89~26.00                                      | 2.86~23.36                                      |
| Reflection collected, unique                | 71 570, 7 220 ( $R_{int}=0.041$ 7)              | 16 8413, 6 578 ( $R_{int}=0.077$ 4)             |
| Completeness to $\theta$ / %                | 99.8                                            | 99.4                                            |
| Goodness-of-fit on $F^2$                    | 1.038                                           | 1.053                                           |
| Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R_1=0.055$ 7, $wR_2=0.134$ 8                   | $R_1=0.054$ 3, $wR_2=0.099$ 4                   |
| <i>R</i> indices (all data)                 | $R_1=0.061$ 2, $wR_2=0.137$ 7                   | $R_1=0.065$ 6, $wR_2=0.104$ 7                   |

表 2 化合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for compounds 1 and 2

| 1        |            |          |            |           |            |
|----------|------------|----------|------------|-----------|------------|
| C5-C6    | 0.144 4(6) | C6-C7    | 0.116 0(6) | C7-C8     | 0.143 8(6) |
| C5-C6-C7 | 163.8(6)   | C6-C7-C8 | 168.6(5)   |           |            |
| 2        |            |          |            |           |            |
| C5-C6    | 0.142 2(6) | C7-C8    | 0.137 3(6) | C9-C10    | 0.142 1(6) |
| C6-C7    | 0.120 6(5) | C8-C9    | 0.120 3(5) |           |            |
| C5-C6-C7 | 173.1(4)   | C7-C8-C9 | 174.8(4)   | C8-C9-C10 | 177.8(4)   |
| C6-C7-C8 | 175.9(4)   |          |            |           |            |

向趋于反式结构(图 3A),而在化合物 2 中,Fe'与 Fe 基的空间取向趋于顺式结构(图 4A)。在化合物 2 中,由双炔桥所连接的 2 个环戊二烯环所在平面夹角及 2 个金属中心 Fe1 到 Fe2 的距离分别参见图 4B 和图 4C。化合物 1 和 2 的键角数据表明,受到两端 Fe'与 Fe 基的空间位阻影响,单炔桥链 C5-C6-C7-C8 比双炔桥链 C5-C6-C7-C8-C9-C10 偏离直线型炔链(180°)的程度更大。

通过晶体数据分析可知,在化合物 1 和 2 中,

由于二茂铁基的一个环戊二烯环被 5 个苯基取代,导致其分子内均存在较大的空间位阻。由于化合物 1 和 2 中 2 个炔桥长短不一(化合物 2 大于化合物 1),致使 2 个化合物分子内的空间位阻不同(化合物 2 的空间位阻小于化合物 1)。由表 3 可知,在化合物 1 和 2 的晶体中,分子间均存在 C-H $\cdots\pi$  键相互作用(图 5、图 6)。在化合物 1 中,存在分子间的 C-H $\cdots\pi$  键相互作用(C1-H1 $\cdots$ Cg(3)(C13-C14-C15-C16-C17)),同时也存在分子内的 C-H $\cdots\pi$  键相互作用

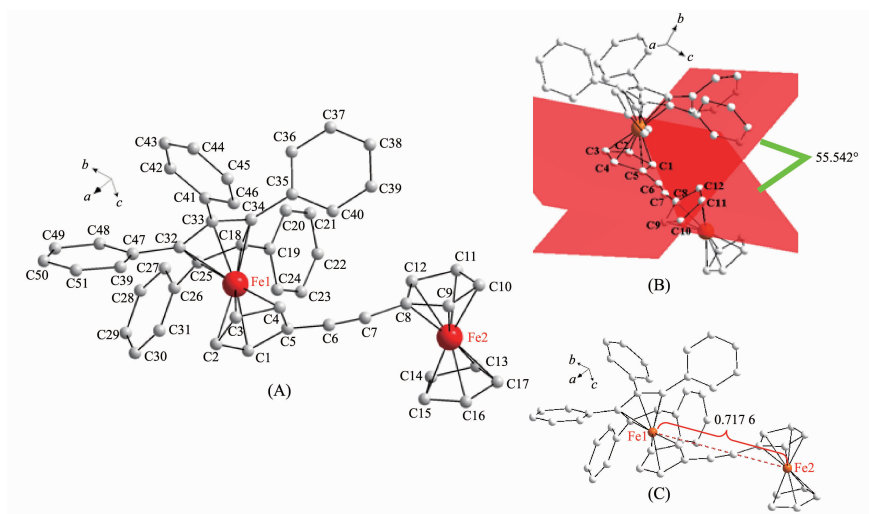


图 3 化合物 1 的分子结构

Fig.3 Molecule structure of compound 1

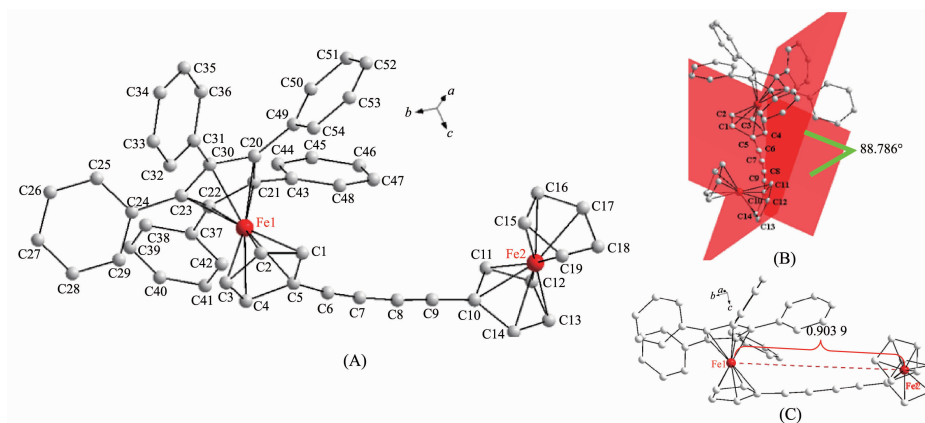
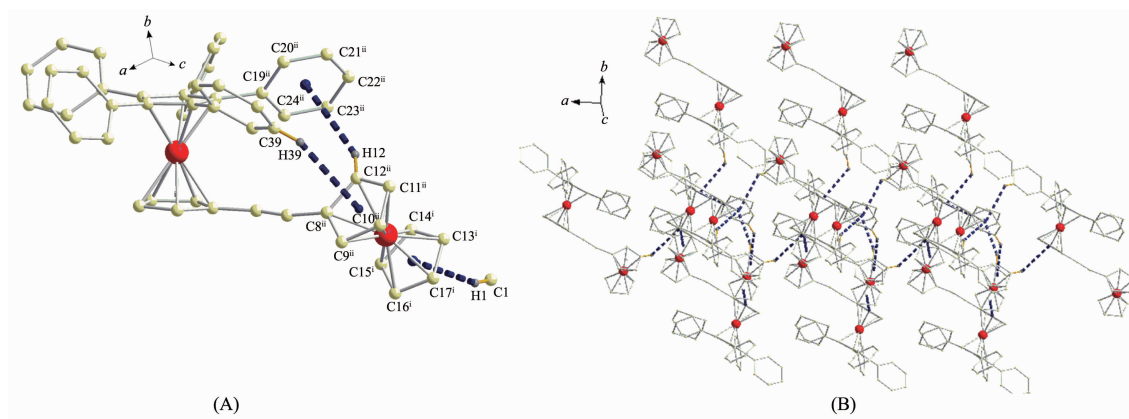
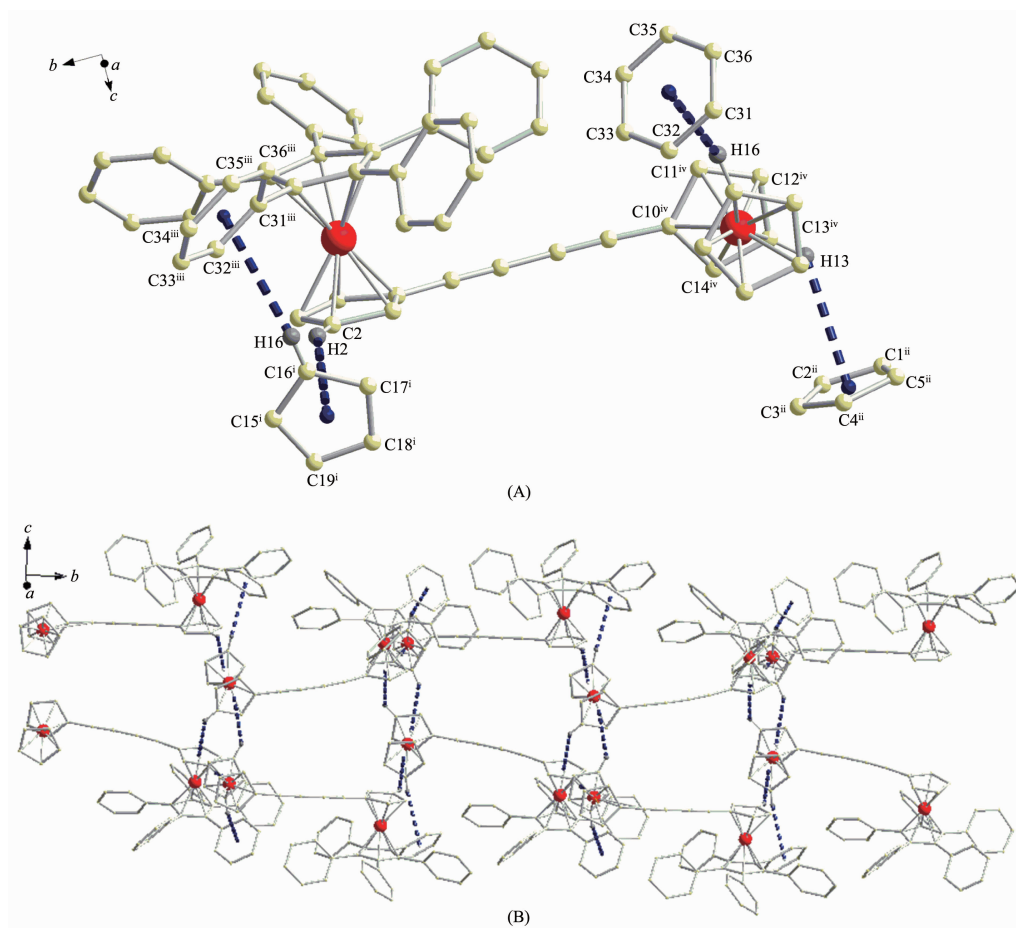


图 4 化合物 2 的分子结构

Fig.4 Molecule structure of compound 2

图 5 化合物 1 的 C-H... $\pi$  键相互作用Fig.5 C-H... $\pi$  interactions of compound 1



(A) Partial C-H... $\pi$  interactions of compound **2**; (B) 2D structure of compound **2** formed by C-H... $\pi$  interactions along *b* and *c* axes; Symmetry codes: <sup>i</sup>  $3/2-x, -1/2+y, z$ ; <sup>ii</sup>  $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; <sup>iii</sup>  $3/2-x, 1/2+y, z$ ; <sup>iv</sup>  $1/2+x, y, 1/2-z$

图 6 化合物 **2** 的 C-H... $\pi$  相互作用

Fig.6 Partial C-H... $\pi$  interactions of compound **2**

表 3 化合物 **1** 和 **2** 的 C-H... $\pi$  相互作用

Table 3 C-H... $\pi$  interactions geometry for **1** and **2**

|          |                              | $d(\text{C-H}) / \text{nm}$ | $d(\text{C}\cdots\pi) / \text{nm}$ | $d(\text{H}\cdots\pi) / \text{nm}$ | $\angle \text{C-H}\cdots\pi / (^{\circ})$ |
|----------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>1</b> | C12-H12...Cg(5) <sup>a</sup> | 0.093 00                    | 0.396 59                           | 0.311 43                           | 153.07                                    |
|          | C39-H39...Cg(2) <sup>b</sup> | 0.093 00                    | 0.396 01                           | 0.319 37                           | 141.02                                    |
|          | C1-H1...Cg(3) <sup>c</sup>   | 0.093 00                    | 0.368 49                           | 0.281 72                           | 155.73                                    |
| <b>2</b> | C2-H2...Cg(3) <sup>d</sup>   | 0.093 00                    | 0.381 80                           | 0.299 37                           | 148.54                                    |
|          | C13-H13...Cg(1) <sup>e</sup> | 0.093 00                    | 0.376 25                           | 0.312 32                           | 127.51                                    |
|          | C16-H16...Cg(6) <sup>f</sup> | 0.093 00                    | 0.398 41                           | 0.326 87                           | 135.34                                    |
|          | C19-H19...Cg(2) <sup>g</sup> | 0.093 00                    | 0.396 81                           | 0.338 97                           | 122.54                                    |

<sup>a</sup> Cg(5): (Cp ring of **1** C19~C24); <sup>b</sup> Cg(2): (Cp ring of **1** C8~C12); <sup>c</sup> Cg(3): (Cp ring of **1** C13~C17); <sup>d</sup> Cg(3): (Cp ring of **2** C15~C19); <sup>e</sup> Cg(1): (Cp ring of **2** C1~C5); <sup>f</sup> Cg(6): (Cp ring of **2** C31~C36); <sup>g</sup> Cg(2): (Cp ring of **2** C10~C14).

(C12-H12...Cg(5)(C19-C20-C21-C22-C23-C24)、C39-H39...Cg(2)(C8-C9-C10-C11-C12))(图 5A)。通过 C-H... $\pi$  键相互作用, 化合物 **1** 形成了平行于 *ab* 平面的 2D 结构(图 5B)。在化合物 **2** 中, 由于空间位阻较

小, 不存在分子内的 C-H... $\pi$  键相互作用, 只存在分子间的 C-H... $\pi$  键相互作用 (C16-H16...Cg(6)(C31-C32-C33-C34-C35-C36)、C2-H2...Cg(3)(C15-C16-C17-C18-C19)、C13-H13...Cg(1)(C1-C2-C3-C4-

C5)和 C19-H19...Cg(2)(C10-C11-C12-C13-C14))(图 6A)。通过分子间的 C-H... $\pi$  键相互作用,化合物 **2** 平行于 *bc* 平面的 2D 网络结构见图 6B。

由于分子间与分子内 C-H... $\pi$  键相互作用及空间位阻的共同作用,导致化合物 **1** 中的 2 个 Fe' 与 Fe 基团呈现反式结构。而分子间的 C-H... $\pi$  键相互作用与空间位阻共同作用,是导致化合物 **2** 分子中 Fe' 与 Fe 基团接近垂直,趋向于顺式结构的主要因素。

### 2.3 电化学性质

利用循环伏安法,分别以铂电极(半径 1.6 mm)为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极及铂丝为工作电极,以 NBAPF(0.5 mol·L<sup>-1</sup>)为支持电解质,在 298 K 测定了化合物 **1~4** 和二茂铁的电化学性质,测定结果及循环伏安图分别见表 4 和图 7。

化合物 **1~3**(Fe'-C $\equiv$ C-Fe、Fe'-C $\equiv$ C-C $\equiv$ C-Fe、Fe'-C $\equiv$ C-C $\equiv$ C-Fe')的电化学反应方程式见图 8。与已知化合物(Fe-C $\equiv$ C-Fe、Fe-C $\equiv$ C-C $\equiv$ C-Fe)<sup>[29,34]</sup>的循环伏安曲线类似,在 0~1.4 V 范围内,化合物 **1~3** 均呈现 2 对氧化还原峰(图 7)。由于每对氧化还原峰的峰电流值之比( $I_p^a/I_p^c$ )均接近于 1(表 4),表明在化合物 **1~3** 中,其二茂铁基的氧化还原过程可逆,并经历了 2 步两电子的氧化还原过程(图 8)。由于五苯基取代二茂铁(**4**)的氧化电位值(0.658 V)高于二茂铁的氧化电位值(0.511 V)(表 4),表明 Fe' 比 Fe 基难于氧化。我们推测,在化合物 **1~2** 的电化学氧化还原过程中,炔桥两端的二茂铁基首先被氧化,然后,五苯基

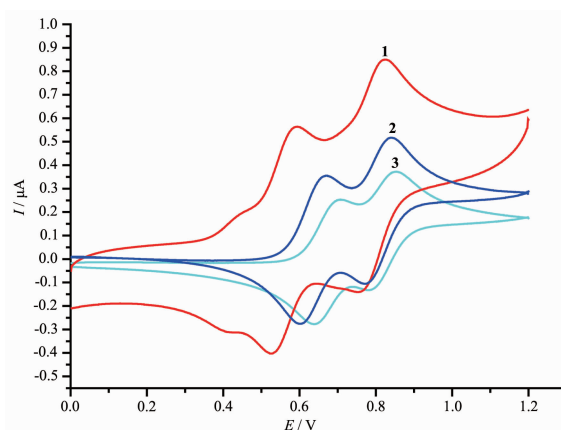


图 7 化合物 **1~3** 的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammetry curves of compounds **1~3**

取代二茂铁基才被氧化(图 7)。

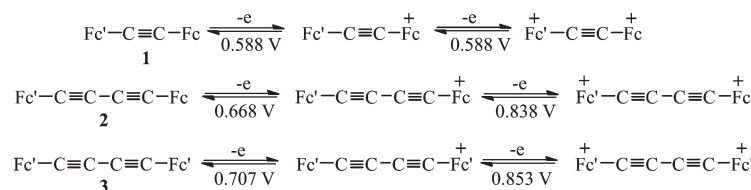
与已知化合物 Fe-C $\equiv$ C-Fe 的晶体结构数据<sup>[44]</sup>相比,由于苯基的不对称引入,导致化合物 **1** 中的单炔桥(C5-C6-C7-C8)偏离线性。在炔桥联双二茂铁衍生物 Fe-C $\equiv$ C-Fe 和 Fe'-C $\equiv$ C-Fe (**1**)中,前者的共平面性更好。据文献报道<sup>[45]</sup>,共面性越好,炔桥联两端二茂铁基之间的电子交互作用越强。但是,我们的电化学测定结果(表 4)显示,Fe'-C $\equiv$ C-Fe (**1**)之间的氧化电位差值  $\Delta E$ (0.236 V)要大于共平面性较好的化合物 Fe-C $\equiv$ C-Fe( $\Delta E=0.215$  V)。导致这种结果的主要原因是化合物 **1** 中 2 个铁中心的距离(0.717 6 nm)小于 Fe-C $\equiv$ C-Fe 中 2 个铁中心的距离(0.731 1 nm)。

当炔桥延长变为双炔桥时,其两端所桥联的 2

表 4 化合物 **1~4** 的电化学数据

Table 4 Electrochemical data for compounds **1~4**

| Compound  | $E_{p1}^a / V$ | $E_{p2}^a / V$ | $\Delta E / V$ | $I_{p1}^a / I_{p1}^c$ | $I_{p2}^a / I_{p2}^c$ (fitting) |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|
| <b>1</b>  | 0.588          | 0.824          | 0.236          | 0.83                  | 1.25                            |
| <b>2</b>  | 0.668          | 0.838          | 0.170          | 1.28                  | 0.91                            |
| <b>3</b>  | 0.707          | 0.853          | 0.146          | 1.07                  | 1.02                            |
| <b>4</b>  | 0.658          | —              | —              | —                     | —                               |
| Ferrocene | 0.511          | —              | —              | —                     | —                               |



Fc'=Pentaphenylferrocenyl, Fc=Ferrocenyl

图 8 化合物 **1~3** 的可逆氧化还原反应

Fig.8 Reversible redox reactions of compounds **1~3**



个二茂铁单元之间仍存在电子交互作用。电化学测定结果表明, 化合物  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  (**2**) 和  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}'$  (**3**) 的氧化电位差值  $\Delta E$  (**2**, 0.236 V; **3**, 0.146 V) (表 4) 均大于已知化合物  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  的  $\Delta E$  值 (0.134 V)<sup>[46]</sup>。我们推测, 这一结果与 2 个化合物中铁原子中心间距 (**2**, 0.903 9 nm;  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ , 0.977 9 nm) 有关, 2 个铁原子的中心间距越短,  $\Delta E$  值越大, 电子交互作用越强。当炔桥两端桥联不同的二茂铁单元 ( $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-Fc}$  与  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ ) 时, 其相应的  $\Delta E$  值较大。炔桥联苯基取代双二茂铁化合物  $\text{Fc}'\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}'$  (**3**) 的  $\Delta E$  值大于未取代的炔桥联双二茂铁化合物  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$ 。

### 3 结 论

以四苯基环戊二烯酮为起始原料, 经过 8 步精心设计的连续反应, 合成了 3 种炔桥联苯基不对称取代双二茂铁衍生物 **1~3**, 并利用循环伏安法, 研究了所制备化合物的电化学性质。利用 X 射线单晶衍射技术, 测定了化合物 **1**、**2**、**5**、**7** 的晶体结构, 并研究了晶体结构与电化学性质之间的关系。研究结果表明, 晶体分子中的  $\text{C-H}\cdots\pi$  相互作用和空间位阻共同作用导致了化合物 **1** 分子中  $\text{Fc}'$  和  $\text{Fc}$  基团采用反式空间排布, 而化合物 **2** 分子中  $\text{Fc}'$  和  $\text{Fc}$  基团采取顺式空间排布。在炔桥联双二茂铁衍生物中, 当炔桥两端桥接不同的二茂铁单元时, 其电子交互作用较强; 当炔桥两端桥接相同的二茂铁单元时, 其电子交互作用较弱。炔桥联双二茂铁衍生物中 2 个铁中心的距离是影响其电子交互能力的关键因素。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

### 参考文献:

- [1] CAI Wen-Fei(蔡文飞), ZHANG Xin(张鑫), YAN Lu(颜璐), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30**(9): 2225-2230
- [2] Muratsugu S, Kume S, Nishihara H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(23): 7204-7205
- [3] Celedón S, Fuentealba M, Roisnel T, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**(18): 3012-3023
- [4] Ding Y, Zhao Y, Li Y T, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2017**, **10**(2): 491-497
- [5] Ding Y, Zhao Y, Yu G H. *Nano Lett.*, **2015**, **15**(6): 4108-4113
- [6] Park K S, Schougaard S B, Goodenough J B. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**(6): 848-951
- [7] Su C, Ji L L, Xu L H, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(18): 14053-14060
- [8] PAN Rui-Long(潘瑞龙), WANG Hui(王慧), ZOU Yan(邹艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30**(2): 251-256
- [9] Zhong H, Wang G F, Song Z P, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**(51): 6768-6770
- [10] Evans N H, Beer P D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**(44): 11716-11754
- [11] Evans N H, Serpell C J, White N G, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**, **17**(44): 12347-12354
- [12] ZHU Jia-Li(朱佳丽), ZHANG Xiu-Feng(张秀凤), FANG Yuan-Yuan(房媛媛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(2): 199-205
- [13] Otón F, Tárraga A, Espinosa A, et al. *J. Org. Chem.*, **2006**, **71**(12): 4590-4598
- [14] Jayaprakash K N, Ray P C, Matsuoka I, et al. *Organometallics*, **1999**, **18**(19): 3851-3858
- [15] Novoa N, Roisnel T, Hamon P, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(41): 18019-18037
- [16] Zapata F, Caballero A, Espinosa A, et al. *J. Org. Chem.*, **2008**, **73**(11): 4034-4044
- [17] Beer P D, Hayes E J. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **240**(1/2): 167-189
- [18] Han L M, Ke C L, Zhang D Z, et al. *Polyhedron*, **2015**, **85**: 621-626
- [19] Hayashi T, Konishi M, Kobori Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**(1): 158-163
- [20] Xie R J, Han L M, Suo Q L, et al. *J. Coord. Chem.*, **2010**, **63**(10): 1700-1710
- [21] Dwadnia N, Allouch F, Pirio N, et al. *Organometallics*, **2013**, **32**(20): 5784-5797
- [22] Herrero M, Sevilla R, Casado C M, et al. *Organometallics*, **2013**, **32**(20): 5826-5833
- [23] Brua S, Perles J, Nieto D, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, **751**: 769-780
- [24] Ribou A C, Launay J P, Sachtleben M L, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(13): 3735-3740
- [25] Skibar W, Kopacka H, Wurst K, et al. *Organometallics*, **2014**, **23**(5): 1024-1041
- [26] Patoux C, Coudret C, Launay J P, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**(22): 5037-5049
- [27] Kaufmann L, Vitze H, Bolte M, et al. *Organometallics*, **2008**, **27**(23): 6215-6221
- [28] Venkatasubbaiah K, Doshi A, Nowik I, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**(2): 444-458

- [29]Shah H H, Al-Balushi R A, Al-Suti M K, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**(9):4898-4908
- [30]Donoli A, Bisello A, Cardena R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**374**(1):442-446
- [31]Xu G L, Xi B, Updegraff J B, et al. *Organometallics*, **2006**, **25**(22):5213-5215
- [32]Adams R D, Qu B, Smith M D. *Organometallics*, **2002**,**21** (19):3867-3872
- [33]Wang D, Li J H, Li N, et al. *Green Chem.*, **2010**,**12**(1):45-48
- [34]Levanda C, Bechgaard K, Cowan D O. *J. Org. Chem.*, **1976**, **41**(16):2700-2704
- [35]King R B, Bisnette M B. *J. Organomet. Chem.*, **1967**,**8**(2): 287-297
- [36]Slocum D W, Johnson S, Matusz M, et al. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1983**,**49**:353-357
- [37]Bunel E E, Valle L, Manrique J M. *Organometallics*, **1985**, **4**(9):1680-1682
- [38]Aroney M J, Buys I E, Dennis G D, et al. *Polyhedron*, **1993**, **12**:2051-2056
- [39]Bildstein B, Hradsky A, Kopacka H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1997**,**540**(1/2):127-145
- [40]Schumann H, Lentz A, Weimann R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**,**33**(17):1731-1733
- [41]Polin J, Schottenberger H. *Org. Synth.*, **1996**,**73**:262
- [42]Sheldrick G M. *SHELXS-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [43]Sheldrick G M. *SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [44]Kotora M, Nečas D, Štěpnička P. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**,**68**(10):1897-1903
- [45]Hildebrandt A, Schaarschmidt D, Claus R, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**(21):10623-10632
- [46]Rodriguez J G, Oñate A, Martin-Villamil R M. *J. Organomet. Chem.*, **1996**,**513**(1/2):71-76