

含二齿膦配体的二羰基铁化合物的制备及光诱导释放一氧化碳性能

罗佳彬^{1,2} 郭晋忠² 肖志音^{*2} 钟伟² 李雪明^{*1} 刘小明^{1,2}

(¹桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541006)

(²嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

摘要: 一氧化碳释放剂(CORM)为CO在人体的精准输送提供了便利。为提高CORM的稳定性,以 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 为前驱体,通过与二齿膦配体 dppe、dppp、PNP(dppe=1,2-双(二苯基膦酰)乙烷, dppp=1,3-双(二苯基膦酰)丙烷, PNP=*N*-环己基-*N*-(二苯基膦酰)-1,1-二苯基膦胺($\text{Ph}_2\text{PN}(\text{cyclohexyl})\text{PPh}_2$))的配位取代反应制得了二齿膦二羰基铁化合物 **1~3**,并利用 FT-IR、UV-Vis、NMR、元素分析、单晶 X 射线衍射(化合物 **2**、**3**)进行表征。通过红外光谱法研究了化合物 **1~3** 的降解释放 CO 性能,以评估其作为 CORM 的潜能。在二甲亚砜溶剂中、黑暗条件下这些化合物表现出良好稳定性;但在可见光(红光、绿光、蓝光)照射下,均可降解释放 CO,其降解速率与光源的能量和化合物的结构有关。此外,在蓝光和绿光照射下,发现化合物 **1** 和 **2** 可从顺式构型向反式构型发生转化,而红光下因能量不足未见构型转化。

关键词: 羰基铁化合物; 二齿膦; 构型转化; 光诱导; 一氧化碳; 动力学

中图分类号: O614.81^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)07-1241-11

DOI: 10.11862/CJIC.2022.134

Preparation of Dicarbonyl Iron Compounds with a Bidentate Phosphine and Their CO Release Behaviors upon Irradiation

LUO Jia-Bin^{1,2} GUO Jin-Zhong² XIAO Zhi-Yin^{*2} ZHONG Wei² LI Xue-Ming^{*1} LIU Xiao-Ming^{1,2}

(¹College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541006, China)

(²College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

Abstract: CO-releasing molecule (CORM) facilitates the precise delivery of CO in the human body. To improve the stability of CORM, iron dicarbonyl compounds bearing a bidentate phosphine ligand, $[\text{Fe}(\text{cis-CO})_2(\text{dppe})\text{I}_2]$ (**1**, dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane), $[\text{Fe}(\text{cis-CO})_2(\text{dppp})\text{I}_2]$ (**2**, dppp=1,3-bis(diphenylphosphino)propane), and $[\text{Fe}(\text{trans-CO})_2(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{cyclohexyl})\text{PPh}_2)\text{I}_2]$ (**3**) were prepared by reacting of the precursor $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ with the phosphine ligands via coordination substitution reactions. The compounds were structurally characterized by means of FT-IR, UV-Vis, NMR, elemental analysis, and single-crystal X-ray diffraction (for compounds **2** and **3**). Moreover, CO-releasing behaviors of compounds **1~3** in DMSO were investigated by FT-IR to evaluate their application as a potential CORM. As demonstrated by the FT-IR spectroscopical monitoring, these compounds exhibited good stability in the dark but were easily decomposed to release CO upon irradiation of visible lights (red, green, and blue lights). Their degradation with CO release depends on the energy of the light source and the chemical structures of the compounds. Moreover, isomerization transformations of compounds **1** and **2** from *cis*- to *trans*-dicarbonyl configuration were confirmed by the FT-IR spectroscopy under the green and blue lights. However, the red light did not trigger the configuration conversion due to its low energy. Among them, the *trans*-dicarbonyl compound **3** exhibited the best sta-

收稿日期: 2022-02-28。收修改稿日期: 2022-04-26。

国家自然科学基金(No. 21807047, 21571083)、浙江省自然科学基金(No. LQ17B010004)和广西科技基地和人才专项(No. 桂科AD19110029)资助。

*通信联系人。E-mail: zhiyin.xiao@zjxu.edu.cn, lixueming@glut.edu.cn; Tel/Fax: 0573-83640303

bility upon the irradiation, which adopted a zero-order model for the photo-induced CO release. CCDC: 2154703, 2; 2154704, 3.

Keywords: iron carbonyl compound; bidentate phosphine; configuration transformation; photo-induction; carbon monoxide; kinetics

0 引言

一氧化碳(CO)是人体内一类重要的气体信号分子,能参与多种信号转导通路并发挥系列生理调节作用,具有抗炎、抗氧化、细胞保护、降低缺血再灌注损伤、减轻器官移植排异等医学研究价值^[1-11]。一氧化碳释放剂(CO-releasing molecule, CORM)是一类能够以“固体形式”储存CO、并经由一定作用方式释放CO的化合物^[12]。CORM为CO在体内的精准输送提供了便利,对有关CO的药用价值研究和临床应用探索具有重要意义。因此,已有大量的过渡金属羰基化合物及一些含羰基的有机物或无机化合物作为CORM被报道和研究^[13-22]。

铁羰基化合物是一类经典的过渡金属羰基化合物。铁的价态、CO与铁的结合方式、非羰基配体的类型较丰富,这为功能定制的铁羰基化合物及材料的设计、合成提供了可选策略,并进一步促进了其结构多样性研究^[23-24]。由于铁是人体必需的微量元素,在体内的代谢机制成熟,因此基于铁羰基化合物的一氧化碳释放剂(FeCORM)也受到了科研工作者的青睐^[14,23,25-28]。我们课题组围绕FeCORM的水溶性、CO释放可控性及其生物毒性也开展了一些工作^[29-35],近期的综述性论文对该方面的研究进展有较系统的总结^[23]。FeCORM释放CO的速率与铁中心的价态、CO的数目及结合形式和非羰基配体的电子效应有紧密联系。一般铁中心的价态较低(如0或+1价)、CO的数目少、非羰基辅助配体的供电子能力强,则Fe—CO键强度大,使FeCORM释放CO的速率缓慢。例如,含4个CO的二价铁化合物 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 在极性溶剂中(DMSO、 H_2O)几分钟内即降解完全,释放CO速率太快而难以应用^[26];但以之作为前驱体制得的三羰基化合物,则稳定性显著提升,如含 $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ 的离子型化合物在DMSO中的半衰期在2 h以上^[31]。本研究中,通过选用3个二齿膦配体,与 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 前驱体反应,制得了二齿膦三羰基铁化合物**1~3**,期望通过配体的强电子效应和差异以调节化合物的稳定性。本工作还研究、比较了这类化合物在暗处和可见光照射下的CO释放性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

通过惰性气体保护 Schlenk 技术以制备对水、氧气敏感的配体或配合物。反应所用的无水溶剂由 Phoenix SDS5 溶剂净化系统(JC Meyer)制得。1,2-双(二苯基膦酰)乙烷(dppe)和1,3-双(二苯基膦酰)丙烷(dppp)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司并直接使用。*N*-环己基-*N*-(二苯基膦酰)-1,1-二苯基膦胺($\text{Ph}_2\text{PN}(\text{cyclohexyl})\text{PPh}_2$, PNP)^[36]和 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ^[32]参照文献方法合成。

实验中使用的主要仪器有红外光谱仪(Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific 公司)、紫外可见分光光度计(Thermo EV201, Thermo Fisher Scientific 公司)、核磁共振波谱仪(Varian 400-MR, Agilent 公司)、X射线单晶衍射仪(Gemini X, Agilent 公司)、元素分析仪(Vario EL III, Elementar 公司)。

1.2 铁羰基化合物**1~3**的制备

一般制备流程如下:在氩气气氛下,向100 mL反应瓶中加入0.422 g(1 mmol)的 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 和20 mL的二氯甲烷(DCM)。完全溶解后,将温度降至0 °C(冰水浴),通过恒压滴液漏斗向反应瓶中逐滴加入含有1 mmol二齿膦配体(dppe、dppp、PNP)的DCM溶液(15 mL),滴加过程中可观察到显著的颜色转变。利用FT-IR检测反应直至前驱体反应完全(约30 min)。经减压抽滤除去沉淀物,收集母液并浓缩。粗产品用硅胶填充柱进行柱层析分离提纯(氯仿为洗脱剂)。产物经重结晶得纯品。

$[\text{Fe}(\text{cis-CO})_2(\text{dppe})\text{I}_2]$ (**1**)用dppe(398 mg, 1 mmol)合成,得到暗红色固体。产率:0.574 g(70%)。FT-IR(DCM, cm^{-1}): 2 035, 1 990。UV-Vis(DCM, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 348, 497。¹H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 8.09~7.21(m, 20H, Ar-H), 3.58~3.30(m, 2H, CH_2), 3.24~2.97(m, 1H, CH_aH_b), 2.94~2.67(m, 1H, CH_aH_b)。³¹P{¹H} NMR(162 MHz, CDCl_3): δ 91.91($J_{\text{P-P}}=29.3$ Hz), 49.23($J_{\text{P-P}}=29.3$ Hz)。**1**($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeI}_2\text{O}_2\text{P}_2$)的元素分析(%)计算值(实验值): C, 44.01(44.60); H, 3.17(3.48)。

$[\text{Fe}(\text{cis-CO})_2(\text{dppp})\text{I}_2]$ (**2**)用dppp(412 mg, 1 mmol)合成,得到暗红色固体。产率:0.576 g(69%)。FT-IR

(DCM, cm^{-1}): 2 036, 1 983。UV-Vis(DCM, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 361, 498。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.64~6.53(m, 20H, Ar-H), 3.78~3.57(m, 1H, CH_aH_b), 3.53~3.31 (m, 1H, CH_aH_b), 3.10~2.88(m, 1H, CH_aH_b), 2.52~2.23(m, 1H, CH_aH_b), 2.20~1.97(m, 1H, CH_aH_b), 1.31~1.12(m, 1H, CH_aH_b)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(162 MHz, CDCl_3): δ 53.21(d, $J_{\text{P-P}}=68.0$ Hz), 7.83(d, $J_{\text{P-P}}=68.0$ Hz)。 **2**($\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{FeI}_2\text{O}_2\text{P}_2$)的元素分析(%)计算值(实验值): C, 44.76(44.20); H, 3.37(3.17)。

$[\text{Fe}(\text{trans-CO})_2(\text{PNP})\text{I}_2]$ (**3**)用PNP(467 mg, 1 mmol)合成, 得到暗绿色固体。产率: 0.310 g(35%)。FT-IR(DCM, cm^{-1}): 1 995。UV-Vis(DCM, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 336, 399, 588。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 7.97~7.81(m, 8H, Ar-H), 7.70~7.47(m, 12H, Ar-H), 3.33~3.14(m, 1H, NCH), 1.63~1.23(m, 5H, $2\text{CH}_2+\text{CH}_a\text{H}_b$), 1.01(dd, $J=23.3, 12.4$ Hz, 2H, CH_2), 0.87 (dd, $J=24.8, 13.8$ Hz, 2H, CH_2), 0.79~0.63(m, 1H, CH_aH_b)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(162

MHz, CDCl_3): δ 114.03(s)。 **3**($\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{FeI}_2\text{NO}_2\text{P}_2$)的元素分析(%)计算值(实验值): C, 46.13(46.50); H, 3.75(3.98); N, 1.68(1.63)。

1.3 X射线晶体学分析

将10 mg化合物溶于1.5 mL DCM中, 小心加入6 mL乙酸乙酯(EA), 于 -17°C 下液-液扩散获得了化合物**2**和**3**的晶体。挑选质量较好的晶体, 在Gemini X单晶衍射仪上通过 ω -scans法采集数据。在Olex2软件中, 通过ShelXT程序和SHELXL程序解析和精修结构, 相关晶体学数据见表1。通过理论加氢方法获得化合物的氢原子。化合物**2**的晶体中存在较大的溶剂可及表面, 为了获得更高质量的结构解析结果, 使用Olex2软件自带的“Use solvent mask”程序屏蔽了溶剂的干扰, 有关masks处理信息见其CIF文件。

CCDC: 2154703, **2**; 2154704, **3**。

表1 化合物**2**和**3**的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for compounds **2** and **3**

Parameter	2	3
Formula	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{FeI}_2\text{O}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{FeI}_2\text{NO}_2\text{P}_2$
Formula weight	778.09	833.17
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a/nm	1.037 21(3)	0.916 38(2)
b/nm	1.225 39(4)	1.923 24(4)
c/nm	1.417 38(6)	1.828 99(4)
$\alpha/^\circ$	110.985(4)	
$\beta/^\circ$	99.281(3)	95.859(2)
$\gamma/^\circ$	99.236(3)	
Volume / nm^3	1.612 73(11)	3.206 61(12)
Z	2	4
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.602	1.726
μ/mm^{-1}	2.503	2.525
$F(000)$	756.0	1 632.0
2θ range / $^\circ$	5.662 to 49.988	5.614 to 59.02
Reflection collected	21 189	13 691
Independent reflection	5 681 ($R_{\text{int}}=0.030$ 6)	8 090 ($R_{\text{int}}=0.039$ 1)
Goodness-of-fit on F^2	1.108	1.068
R_1, wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.027 3, 0.059 1	0.036 3, 0.064 0
R_1, wR_2 (all data)	0.038 6, 0.061 7	0.057 9, 0.073 1

1.4 化合物**1**~**3**在DMSO中释放CO

避光释放: 将化合物**1**(11.5 mg, 0.015 mmol)溶于3 mL DMSO($5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 然后将该溶液置于暗处

的 37°C 水浴中搅拌, 并每隔一定时间移取反应液, 用红外光谱法监测化合物的降解释放CO情况。化合物**2**和**3**的监测过程相同。

光照释放:采用同样方法配制化合物 **1** 的 DMSO 溶液 ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 将其置于 37°C 水浴中搅拌, 并在正上方 15 cm 处设一 LED 灯 (功率 2 W) 照射, 每隔一定时间移取反应液测试其降解释放 CO 情况。为考察光源波长对其降解的影响, 选取了 3 个波段的可见光光源: 红光 ($615 \sim 650 \text{ nm}$)、绿光 ($495 \sim 530 \text{ nm}$) 和蓝光 ($450 \sim 480 \text{ nm}$)。化合物 **2** 和 **3** 的监测过程相同。通过线性拟合化合物的浓度 (c) 与光照时间 (t) 的关系, 获得化合物在光照下的降解动力学数据。

1.5 化合物 **1** 在固相分散系、蓝光照射下降解释放 CO

取化合物 **1** (4 mg) 与 KBr 固体 (100 mg), 用研钵研磨均匀 ($40 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)。在研钵正上方 15 cm 处设一蓝光 LED 灯 (功率 2 W) 照射, 每隔一定时间取样压片测试其红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 化合物 **1~3** 的制备

前驱体 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 具有良好的反应性, 可与系列

亲核试剂 (如硫醇、胺、膦、卤素等) 发生取代反应得到铁羰基化合物^[29-31,37-38]。本工作选用具有强供电子和配位能力的二齿膦配体 (dppe、dppp、PNP) 与之反应 (图 1), 一方面减少 π 酸性配体 CO 的数目, 另一方面也提高金属中心的电子密度, 从而提高 Fe—CO 键的强度, 改善目标化合物的稳定性。与 P-N-P 三原子共平面的 PNP 配体不同, dppe 和 dppp 配体 2 个 P 原子之间的桥联烷基部分可以灵活翻转, 因此这 2 个配体与前驱体反应时, 优先形成动力学速率占优的单齿配位化合物, 再形成热力学稳定性占优的二齿配位的化合物 **1** 和 **2**; PNP 配体的反应则未检测到单齿配位的中间产物。此外, dppe 和 dppp 生成的相应产物 (化合物 **1** 和 **2**) 是顺式 (*cis*-) 二羰基结构, 而 PNP 生成的化合物 **3** 为反式 (*trans*-) 二羰基结构, 这可通过晶体结构和红外表征结果确定 (见下文)。这种立体构型的差异与这 2 类配体不同的配位特点有关。由于 EA 对产物的溶解度差而对反应原料的溶解性较好, 因此可通过 EA/DCM 液-液扩散结晶获得纯品。

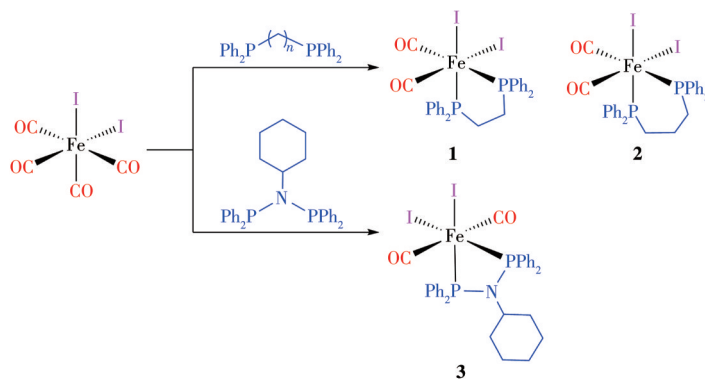


图 1 化合物 **1~3** 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of compounds **1-3**

2.2 化合物 **2** 和 **3** 的晶体结构分析

通过 X 射线单晶衍射实验, 确定了化合物 **2** 和 **3** 在固体晶态下的结构, 其相关晶体学数据见表 1, 部分键长和键角参数见表 2。化合物 **2** 和 **3** 的晶体结构热椭球图 (Oak Ridge thermal ellipsoid plot, ORTEP) 见图 2 和图 3。每个铁中心与 2 个碘离子、2 个羰基和 1 个二齿膦配体键合, 形成八面体配位结构。但化合物 **2** 中 2 个 CO 为顺式构型 (2 个羰基碳与铁形成的夹角 $\angle \text{C1—Fe1—C2} = 89.67(14)^\circ$, 接近 90°), 而化合物 **3** 的两羰基为反式构型 (2 个羰基碳与铁形成的夹角 $\angle \text{C1—Fe1—C2} = 165.58(16)^\circ$, 接近 180°)。化合

物 **2** 和 **3** 的 Fe—C 键的平均键长分别为 0.178 8 和 0.183 1 nm , C—O 键的平均键长分别为 0.112 5 和 0.109 3 nm , 与文献报道的类似化合物数据接近^[26,39]。化合物 **2** 和 **3** 的 $\angle \text{P—M—P}$ 咬合角分别为 $92.33(3)^\circ$ 和 $71.68(3)^\circ$ 。化合物 **3** 中, 由 Fe1—P2—N1—P1 组成的四元环片段的扭转角为 $1.73(12)^\circ$, 接近 0° , 证实了该四元环片段为准平面结构, 具有较强的刚性; 而化合物 **2** 中 2 个 P 原子间的桥梁部分为链式结构, 在溶液中的自由度较高。此外, 化合物 **2** 中 2 个 Fe—P 键长相差较远 (分别为 0.225 71(9) 和 0.233 25(9) nm), 且比化合物 **3** 中的 2 个 Fe—P 键要

表2 化合物2和3的部分键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for compounds 2 and 3

2					
Fe1—I1	0.266 95(4)	Fe1—P2	0.233 25(9)	C1—O1	0.113 5(3)
Fe1—I2	0.266 96(5)	Fe1—C1	0.176 1(3)	C2—O2	0.111 5(4)
Fe1—P1	0.225 71(9)	Fe1—C2	0.181 5(4)		
I1—Fe1—I2	93.621(14)	P2—Fe1—I2	90.66(2)	C1—Fe1—C2	89.67(14)
P1—Fe1—I1	87.74(2)	P1—Fe1—P2	92.33(3)	C1—Fe1—I1	170.75(10)
P1—Fe1—I2	176.70(3)	O1—C1—Fe1	174.8(3)		
P2—Fe1—I1	90.95(2)	O2—C2—Fe1	178.3(3)		
3					
Fe1—I1	0.265 45(5)	Fe1—P2	0.220 19(9)	C1—O1	0.110 5(4)
Fe1—I2	0.265 72(5)	Fe1—C1	0.182 1(4)	C2—O2	0.108 1(4)
Fe1—P1	0.221 30(10)	Fe1—C2	0.184 0(4)		
I1—Fe1—I2	96.305(17)	P2—Fe1—I2	171.25(3)	C1—Fe1—C2	165.58(16)
P1—Fe1—I1	164.10(3)	P2—Fe1—P1	71.68(3)	P1—N1—P2	98.32(14)
P1—Fe1—I2	99.58(3)	O1—C1—Fe1	174.4(4)		
P2—Fe1—I1	92.44(3)	O2—C2—Fe1	177.8(4)		

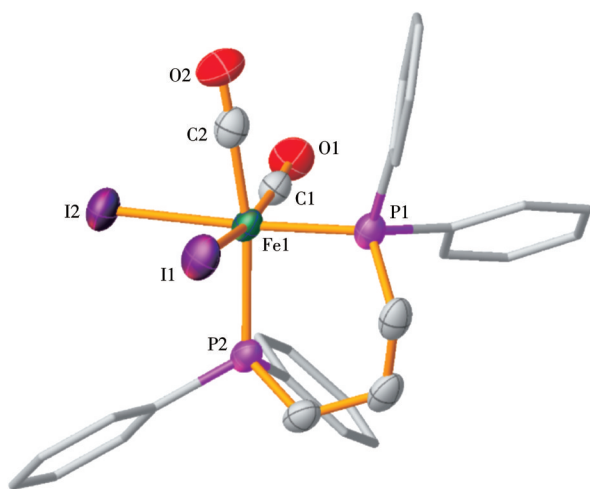


图2 化合物2的热椭球率50%的ORTEP分子结构图

Fig.2 ORTEP diagram of compound 2 with thermal ellipsoids at 50% probability

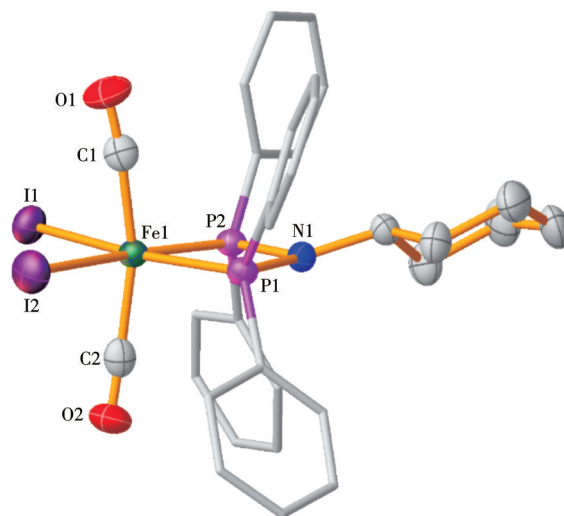


图3 化合物3的热椭球率50%的ORTEP分子结构图

Fig.3 ORTEP diagram of compound 3 with thermal ellipsoids at 50% probability

长(分别为 0.221 30(10)和 0.233 25(9) nm)。前者是 dppp 上 2 个 P 原子配位环境差异大所致,而后者则是因为 P-N-P-M 共平面产生了额外的电子离域效应^[40]。

2.3 化合物 1~3 的特征红外光谱分析

铁羰基化合物在红外光谱图中具有典型的羰基振动吸收,其吸收峰位置及光谱模式能够反映铁中心的相对电子密度及 CO 的配位构型^[38,41]。图 4 是

化合物 1~3 和前驱体 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 中羰基的特征红外光谱图。与前驱体(2 136、2 090、2 072 cm^{-1})相比,产物 1~3 的吸收峰向低波数方向显著移动:化合物 1 为 2 035、1 990 cm^{-1} ;化合物 2 为 2 036、1 983 cm^{-1} ;化合物 3 为 1 995 cm^{-1} 。这归因于 CO 数目的减少和膦配体的强供电子能力。从羰基的特征红外光谱模式来看,化合物 1 和 2 为双峰,与顺式二羰基化合物的红外光谱相符;化合物 3 为单峰,与反式二羰基化

合物的红外光谱相符。这与上述晶体结构分析结果一致。尽管化合物**1**和**2**都采用相同的顺式羰基立体构型,但是前者双峰的对称性要明显好于后者。这与 dppp 上—(CH₂)₃—链的构象翻转降低了其在溶液中的结构对称性有关,也与化合物的稳定性存在关联。

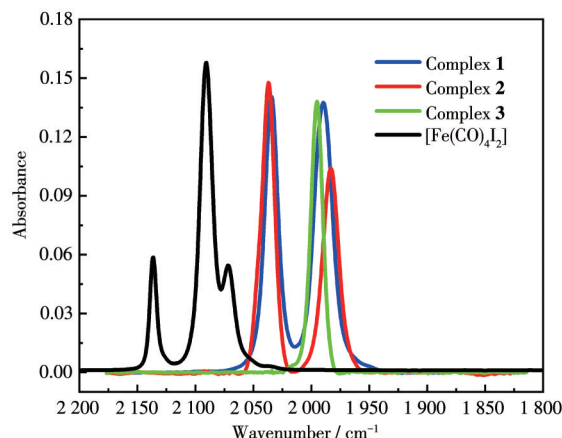


图4 化合物**1~3**和[Fe(CO)₄I₂]在DCM中的FT-IR谱图

Fig.4 FT-IR spectra of compounds **1-3** and [Fe(CO)₄I₂] in DCM

2.4 化合物**1~3**的核磁共振磷谱分析

含磷化合物可通过³¹P{¹H} NMR对其进行结构表征分析,如图5所示。与¹H NMR不同,这些化合物的磷化学位移差异显著:化合物**1**($\delta=91.91, 49.23$)和**2**($\delta=53.21, 7.83$)均为双峰。这是由于化合物中2个P原子的配位环境完全不同(图2)。此外,化合物**1**和**2**中2个P原子间存在耦合导致双峰裂分,其耦合常数 J_{P-P} 分别为29.3和68.0 Hz。化合物**3**则由于化学结构对称(图3),仅呈现单峰($\delta=114.03$)。从磷谱峰值可推断,这些膦配体供电子效应顺序为 dppp > dppe > PNP。

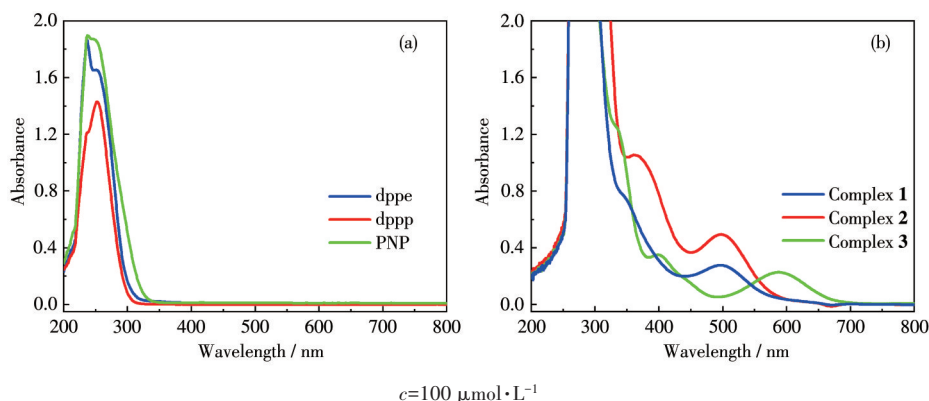


图6 配体(a)和化合物**1~3**(b)在DCM中的UV-Vis谱图

Fig.6 UV-Vis spectra of the ligands (a) and compounds **1-3** (b) in DCM

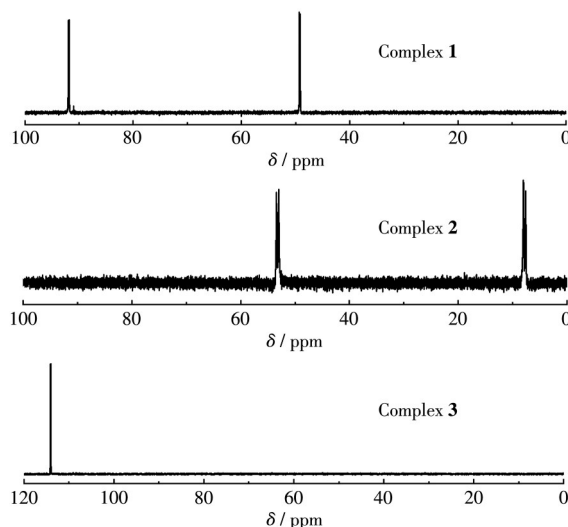


图5 化合物**1~3**在CDCl₃中的³¹P{¹H} NMR谱图

Fig.5 ³¹P{¹H} NMR spectra of compounds **1-3** in CDCl₃

2.5 化合物**1~3**的吸光性能分析

通过紫外可见分光光度计检测了二齿膦配体和化合物**1~3**的吸光性能,见图6。膦配体在近紫外区有强吸收(峰值在253 nm附近),但与重原子铁配位后其吸收发生红移。除配体的特征吸收外,化合物**1~3**中还存在典型的配体与金属中心之间的电荷转移跃迁(MLCT)。化合物**1**(峰值348、497 nm)和**2**(峰值361、498 nm)在300~600 nm之间存在较强电子吸收,且化合物**2**比化合物**1**的吸收峰红移。化合物**3**在此区间内也有2个吸收峰(峰值336、399 nm),但要显著低于化合物**1**和**2**。这同样与膦配体的电子效应有关。此外,化合物**3**在588 nm附近有强吸收带,可能与Fe-P-N-P共平面带来的离域电子转移吸收有关。由图6可见,化合物**1~3**对可见光有较好吸收,为光诱导释放CO提供了条件。

2.6 光诱导化合物1~3降解释放CO行为

为获得热稳定性良好的铁羰基化合物,减少CO配体数目、提高非羰基配体的供电子效应是行之有效的策略。化合物1~3在暗处的DMSO溶液中的稳定性通过红外光谱法监测,结果见图7。这些化合物的羰基特征吸收在180 min内未见有显著衰减,说明其在DMSO中稳定性良好,有利于化合物的保

存和运输。

另一方面,铁羰基化合物具有光敏性,因此可通过光诱导以促进其降解释放CO。以化合物1为例,在2 W的可见光光源(红光、绿光、蓝光)照射下,其羰基吸收峰强度随光处理时间的增加而持续衰减(图8a~8c),说明其在光诱导下降解释放CO。但不同光源下降解行为略有不同:一方面,降解速率

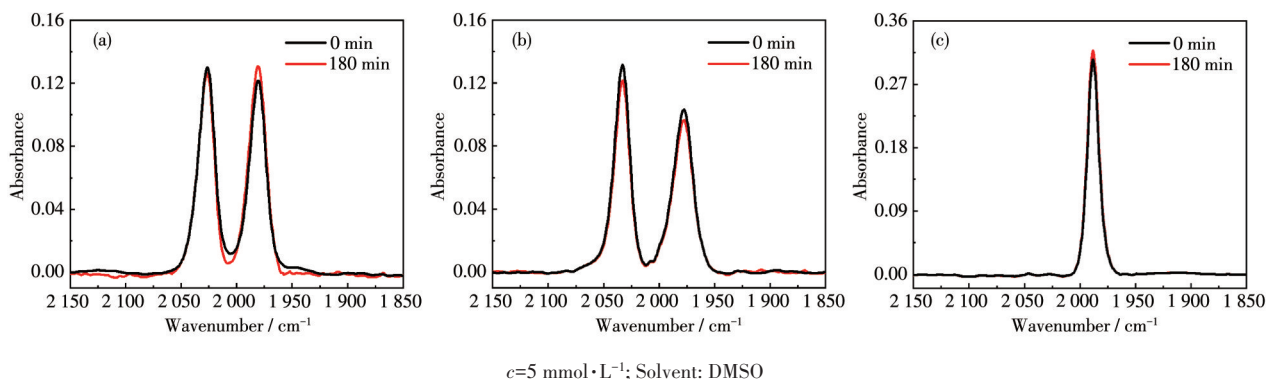


图7 化合物1(a)、2(b)、3(c)在暗处的红外光谱图变化

Fig.7 FT-IR spectral variations of compounds 1 (a), 2 (b), and 3 (c) in dark

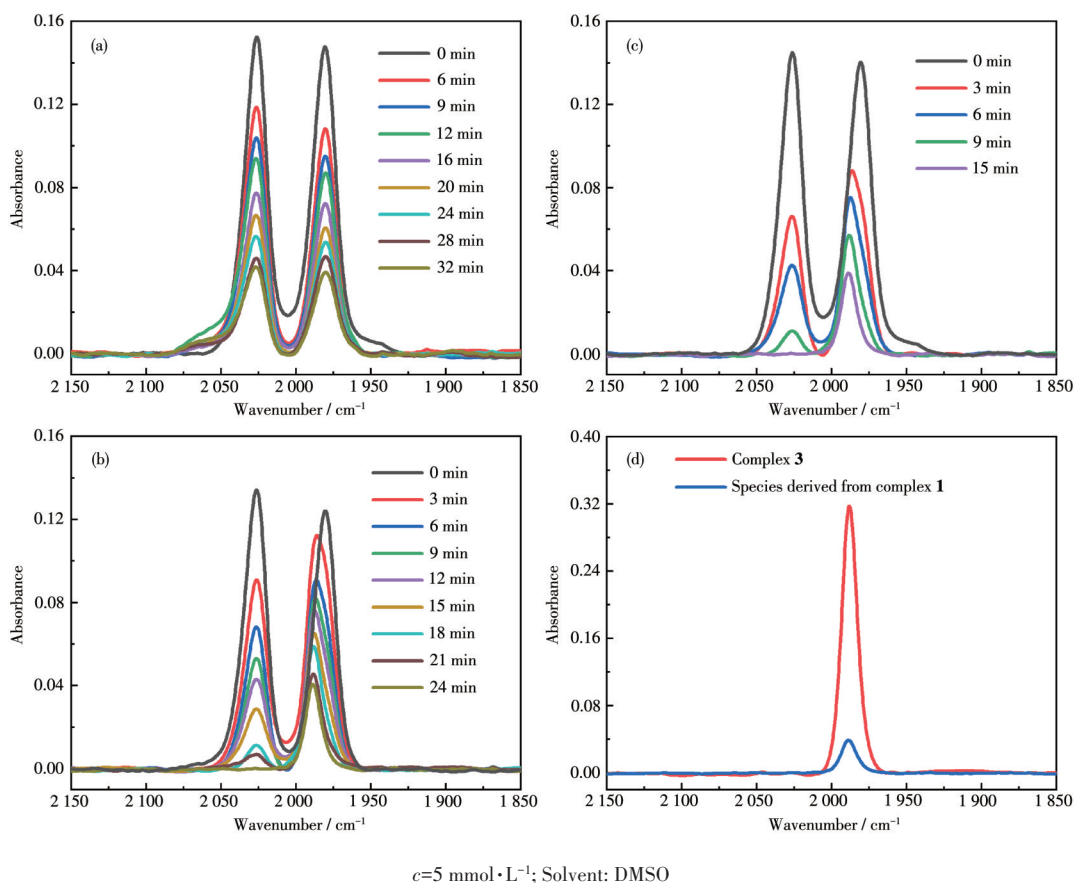


图8 化合物1在红光(a)、绿光(b)和蓝光(c)照射下的红外光谱图变化;蓝光照射15 min后的产物与化合物3的红外光谱(d)

Fig.8 FT-IR spectral variations of compound 1 upon irradiation of red (a), green (b), and blue (c) lights; (d) FT-IR spectra of compound 3 and species derived from compound 1 upon irradiation of blue light for 15 min

随光源波长变短而加快,即释放CO速率为红光<绿光<蓝光。这是由于波长变短,光子能量增加而降解速率加快。另一方面,化合物**1**的羰基特征双峰衰减速率也不一样。红光下,双峰同等程度降低;但是在绿光和蓝光下,左峰($2\,026\text{ cm}^{-1}$)的衰减要快于右峰($1\,981\text{ cm}^{-1}$),且右峰向左微移。这是由于化合物**1**在降解释放CO的同时,产生了新物种(如蓝光照射15 min: $1\,989\text{ cm}^{-1}$,单峰)。经红外光谱比对(图8d),新物种不论是吸收峰位置还是光谱模式,均与化合物**3**一致($1\,989\text{ cm}^{-1}$,单峰),由此推断其为反式二羰基物种(图9)。可见,顺式构型的化合物**1**,在光源能量充足的条件下(蓝光、绿光),可向反式构型转化;但在光源能量不足时(红光)则无构型转化。

化合物**1**在固相分散系(与KBr粉末研磨均匀)、蓝光照射下的降解行为也通过红外光谱进行了检

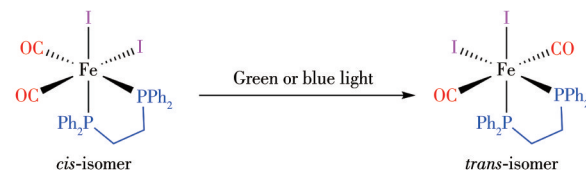


图9 化合物**1**在绿光或蓝光诱导下从顺式向反式构型的转化

Fig.9 Isomerization from *cis*- to *trans*-configuration of compound **1** with the induction of green or blue lights

测。如图10所示,与其在DMSO溶液中的光解行为相比(图8c),化合物**1**在固相中也可分解释放CO,但分解速率慢于其在溶液中的速率。此外,在固相中,化合物**1**亦可向反式构型转变(图10),不受介质的局限。

化合物**2**在不同光源照射下的降解见图11。与

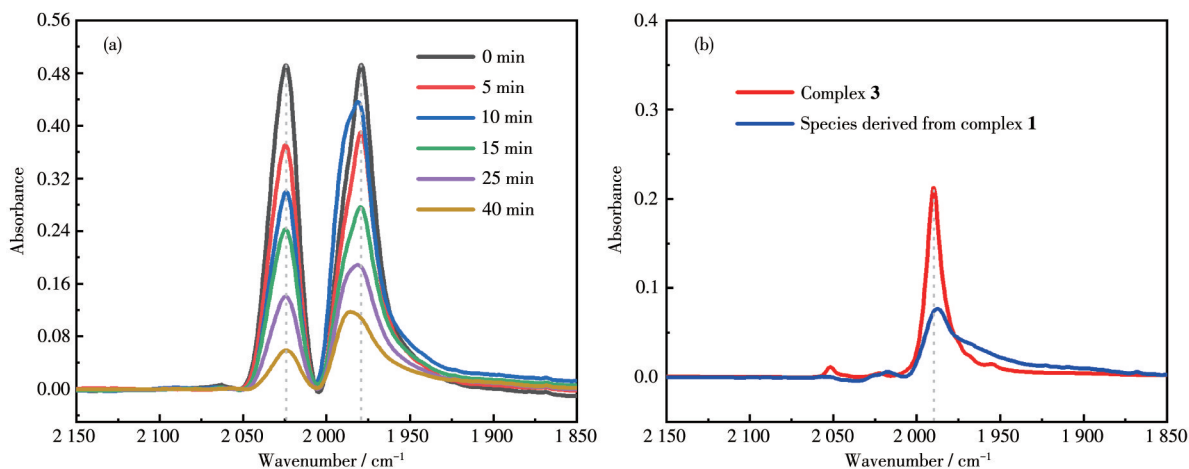


图10 (a) 固态化合物**1**($40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$, KBr)中在蓝光照射下的红外光谱图变化; (b) 照射40 min后形成产物的红外光谱(扣除化合物**1**的贡献度)与化合物**3**的红外光谱比较

Fig.10 (a) FT-IR spectral variations of compound **1** in solid-state ($40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ in KBr) upon irradiation of blue light; (b) FT-IR spectra of compound **3** and species derived from compound **1** upon the irradiation for 40 min (the contribution of compound **1** was subtracted from the spectrum)

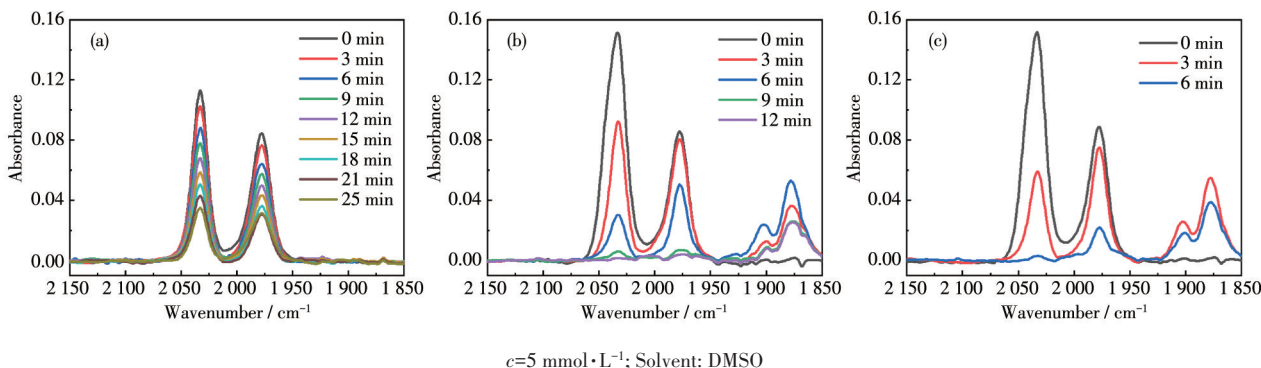


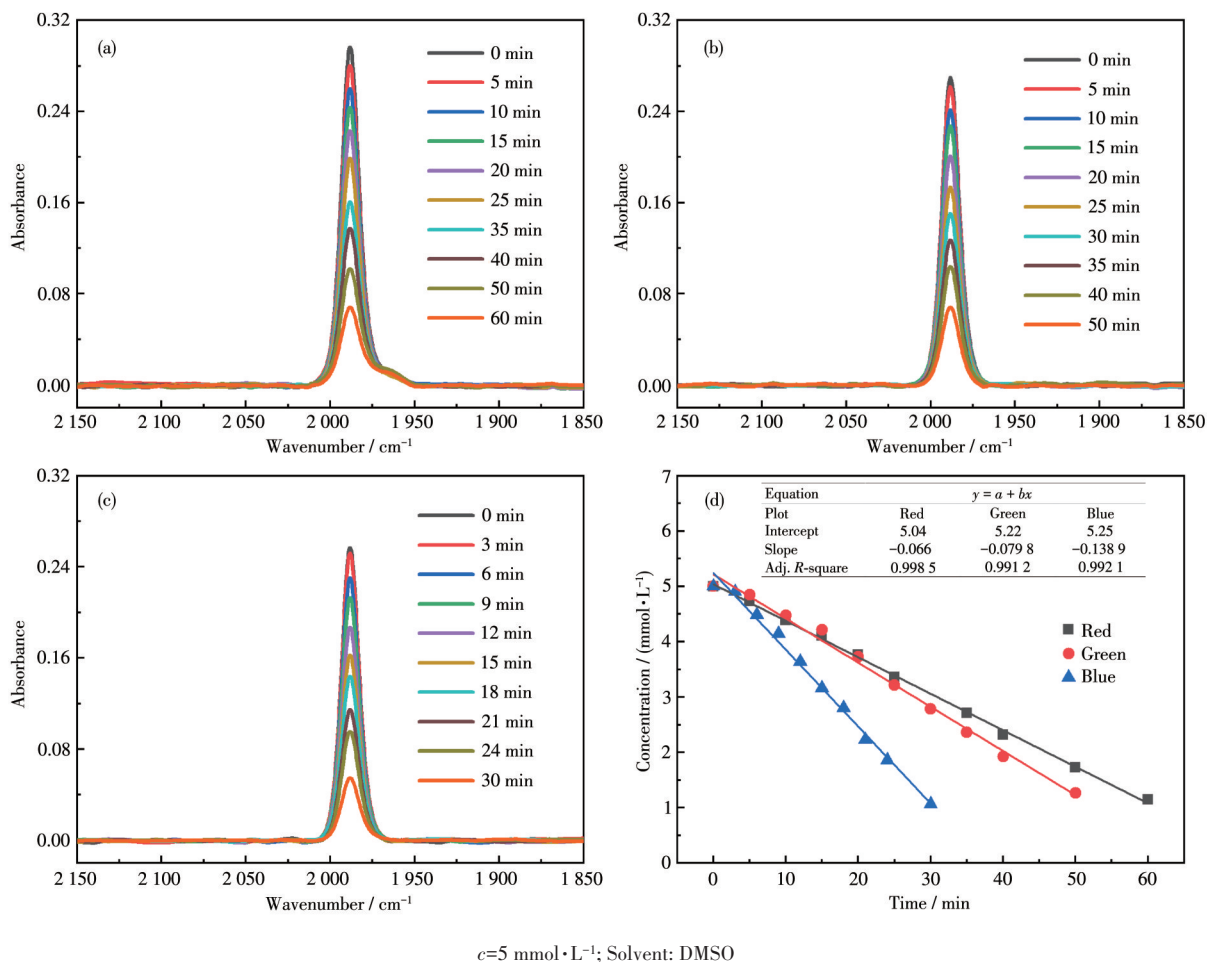
图11 化合物**2**在红光(a)、绿光(b)和蓝光(c)照射下的FT-IR谱图变化

Fig.11 FT-IR spectral variations of compound **2** upon irradiation of red (a), green (b), and blue (c) lights

化合物**1**类似,化合物**2**在绿光和蓝光下也有反式构型产物形成,但降解速率要快于化合物**1**。此外,化合物**2**在 $1\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近还有新的羰基铁物种生成。这与膦配体结构有关:由于dppp比dppe的刚性更弱,化合物**2**自由度更大,在光照下降解更快且产物更复杂。

图12a~12c是化合物**3**在这些光源诱导下的降

解释放CO行为。相较于化合物**1**和**2**(图8和11),化合物**3**的降解速率更缓慢,且不产生其他铁羰基中间体。图12d是化合物**3**的浓度与光照时间之间的线性拟合关系($R^2=0.99$),表明该化合物的光降解过程符合零级反应动力学,其表观动力学常数(k_{obs})大小分别为0.066、0.079和0.139 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。显然,其降解速率随光能量增大而加快。



$c=5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; Solvent: DMSO

图12 化合物**3**在红光(a)、绿光(b)和蓝光(c)照射下的FT-IR谱图变化;(d)化合物**3**的浓度与光照时间之间的线性拟合关系

Fig.12 FT-IR spectral variations of compound **3** upon irradiation of red (a), green (b), and blue (c) lights; (d) Linear fitting relationship between the concentration of compound **3** and the irradiation time

3 结论

(1) 通过二齿膦配体(dppe、dppp、PNP)与前驱体 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 之间的配位取代反应制得了3个二羰基铁化合物**1~3**,并通过FT-IR、UV-Vis、NMR、X射线单晶衍射、元素分析等对其结构进行了表征,确定了化合物**2**、**3**的立体构型。

(2) 红外光谱监测表明,化合物**1~3**在暗处下有

良好稳定性,而在可见光(红光、绿光、蓝光)照射下均可降解释放CO,其光稳定性与可见光能量、化合物的结构有关:波长越短、光能量越大,降解越快;膦配体的刚性较强,或与铁中心存在离域电子效应,则化合物的光稳定性更好。

(3) 在绿光和蓝光照射下,化合物**1**和**2**可以克服能垒,从顺式构型转变为反式构型,而红光下则因能量不足难以构型转化。在上述光照条件下,反

式构型的化合物 **3** 未见其向顺式构型转化。

参考文献:

- [1] Yang X X, Lu W, Hopper C P, Ke B W, Wang B H. Nature's Marvels Endowed in Gaseous Molecules I: Carbon Monoxide and its Physiological and Therapeutic Roles. *Acta Pharm. Sin. B*, **2021**, *11*(6):1434-1445
- [2] 周玲玲, 周亚青, 唐艳丽, 杨科武, 张雷, 高玲香, 张国防, 高子伟, 张伟强. 抑菌型 Fischer 卡宾类一氧化碳缓释分子. *有机化学*, **2016**, *36*(11):2695-2703
ZHOU L L, ZHOU Y Q, TANG Y L, YANG K W, ZHANG L, GAO L X, ZHANG G F, GAO Z W, ZHANG W Q. Antibacterial Fischer Carbenoid CO-Releasing Molecules. *Chin. J. Org. Chem.*, **2016**, *36*(11):2695-2703
- [3] 王旭, 宋明明, 沈唯长, 秦魏婷, 吕汪涓, 孙炳伟. 外源性一氧化碳对脓毒症时肝、肺组织中性粒细胞过度浸润的抑制作用及其机制. *中华创伤杂志*, **2015**, *31*(3):201-206
WANG X, SONG M M, SHEN W C, QIN W T, LU W H, SUN B W. Effect and Mechanism of Exogenous Carbon Monoxide Against Excessive Neutrophil Infiltration in Liver and Lung Tissues during Sepsis. *Chinese Journal of Trauma*, **2015**, *31*(3):201-206
- [4] Liu H P, Gong Y G, Zhang T F, Li N, Zhao Q Y, Chen Y L, Liu B, Zheng Y W. Syntheses, Cytotoxicity and Properties of CO Releasing Molecules Containing Acetyl Salicylamide-3-pyridine. *Chin. J. Chem.*, **2015**, *33*(7):739-748
- [5] 阮永乐, 王璐, 赵越, 王军祥, 陈松, 明长生, 陈刚. 一氧化碳释放分子—2 减轻小鼠肾脏缺血再灌注损伤. *中华器官移植杂志*, **2013**, *34*(11):685-689
RUAN Y L, WANG L, ZHAO Y, WANG J X, CHEN S, MING C S, CHEN G. Carbon Monoxide-Releasing Molecule CORM-2 Protects Against Renal Ischemia-Reperfusion Injury in Mice. *Chinese Journal of Organ Transplantation*, **2013**, *34*(11):685-689
- [6] 杨运彩, 周君琳, 黄新莉, 仲维佳. 一氧化碳释放分子对肢体缺血—再灌注所致肺损伤的作用. *中华急诊医学杂志*, **2012**, *21*(1):43-47
YANG Y C, ZHOU J L, HUANG X L, ZHONG W J. Role of CO-Releasing Molecule in the Lung Injured by Limb Ischemia-Reperfusion. *Chinese Journal of Emergency Medicine*, **2012**, *21*(1):43-47
- [7] 孟祥林, 费东升, 南川川, 康凯, 潘尚哈, 罗云鹏, 杨松林, 赵鸣雁. CORM-2 对百草枯致老年小鼠肺纤维化的保护作用. *中国老年学杂志*, **2012**, *32*(6):1174-1176
MENG X L, FEI D S, NAN C C, KANG K, PAN S H, LUO Y P, YANG S L, ZHAO M Y. The Effect of CORM-2 on Pulmonary Fibrosis of Aged Mice Induced by Paraquat and Its Mechanism. *Chinese Journal of Gerontology*, **2012**, *32*(6):1174-1176
- [8] 陈平, 王文闻, 王刚, 陈华, 孙备, 姜洪池. 一氧化碳释放分子对重症急性胰腺炎肺损伤保护作用的实验研究. *中华肝胆外科杂志*, **2010**, *16*(3):196-199
CHEN P, WANG W W, WANG G, CHEN H, SUN B, JIANG H C. An Experimental Study on Protective Effect of Carbon Monoxide Releasing Molecule on Severe Acute Pancreatitis Induced Lung Injury. *Chinese Journal of Hepatobiliary Surgery*, **2010**, *16*(3):196-199
- [9] Motterlini R, Otterbein L E. The Therapeutic Potential of Carbon Monoxide. *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2010**, *9*(9):728-743
- [10] Zhou J L, Li G, Hai Y, Guan L, Huang X L, Sun P. Protection of Carbon Monoxide-Releasing Molecule against Lung Injury Induced by Limb Ischemia-Reperfusion. *Chin. J. Traumatol.*, **2009**, *12*(2):71-76
- [11] Kim H P, Ryter S W, Choi A M K. CO as a Cellular Signaling Molecule. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **2006**, *46*(1):411-449
- [12] Motterlini R, Clark J E, Foresti R, Sarathchandra P, Mann B E, Green C J. Carbon Monoxide-Releasing Molecules-Characterization of Biochemical and Vascular Activities. *Circ. Res.*, **2002**, *90*(2):E17-E24
- [13] Ji X Y, Wang B H. Strategies toward Organic Carbon Monoxide Prodrugs. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*(6):1377-1385
- [14] Mann B E. CO-Releasing Molecules: A Personal View. *Organometallics*, **2012**, *31*(16):5728-5735
- [15] Romao C C, Blattler W A, Seixas J D, Bernardes G J L. Developing Drug Molecules for Therapy with Carbon Monoxide. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*(9):3571-3583
- [16] Wright M A, Wright J A. PhotoCORMs: CO Release Moves into the Visible. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*(16):6801-6811
- [17] Ling K, Men F, Wang W C, Zhou Y Q, Zhang H W, Ye D W. Carbon Monoxide and Its Controlled Release: Therapeutic Application, Detection and Development of Carbon Monoxide-Releasing Molecules (CO-RMs). *J. Med. Chem.*, **2017**, *61*(7):2611-2635
- [18] Ford P C. Metal Complex Strategies for Photo-Uncaging the Small Molecule Bioregulators Nitric Oxide and Carbon Monoxide. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *376*:548-564
- [19] Wang P P, Liu H P, Zhao Q Y, Chen Y L, Liu B, Zhang B P, Zheng Q. Syntheses and Evaluation of Drug-Like Properties of CO-Releasing Molecules Containing Ruthenium and Group 6 Metal. *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, *74*:199-215
- [20] Zhang T F, Li M, Gong Y G, Xi N, Zheng Y W, Zhao Q Y, Chen Y L, Liu B. Syntheses, Properties and Bio-activities of Water-Soluble CO-Releasing Molecule Based on Manganese. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2016**, *21*(7):807-824
- [21] 张晓蕾, 田甘, 张潇, 王清, 谷战军. 可控释放一氧化碳的纳米材料及其生物医学应用. *化学学报*, **2019**, *77*(5):406-417
ZHANG X L, TIAN G, ZHANG X, WANG Q, GU Z J. Controlled Release of Carbon Monoxide Based on Nanomaterials and Their Biomedical Applications. *Acta Chim. Sinica*, **2019**, *77*(5):406-417
- [22] Shao C C, Duan H Y, Min Y Q, Zhang X H. Diphenyl Cyclopropenone-Centered Polymers for Site-Specific CO-Releasing and Chain Dissociation. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *31*(1):299-302
- [23] Jiang X J, Xiao Z Y, Zhong W, Liu X M. Brief Survey of Diiron and Monoiron Carbonyl Complexes and Their Potentials as CO-Releasing Molecules (CORMs). *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *429*:213634
- [24] 梁绍威, 钟伟, 詹彩霞, 赵佳, 李文强, 叶萍, 王宏丹, 沈杰, 樊露, 肖志音, 刘小明. 基于不同碱基含量的[FeFe]-氢化酶模型化合物功能化聚合物的合成与表征. *无机化学学报*, **2015**, *31*(1):87-96
LIANG S W, ZHONG W, ZHAN C X, ZHAO J, LI W Q, YE P,

- WANG H D, SHEN J, FAN L, XIAO Z Y, LIU X M. Synthesis and Characterization of [FeFe]-Hydrogenase Model Complex Functionalized Polymers Based on Different Content of Alkaline Group. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2015**, *31*(1):87-96
- [25] Mann B E. Carbon Monoxide: An Essential Signalling Molecule. *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, *32*:247-285
- [26] Zhang W Q, Atkin A J, Thatcher R J, Whitwood A C, Fairlamb I J S, Lynam J M. Diversity and Design of Metal-Based Carbon Monoxide-Releasing Molecules (CO-RMs) in Aqueous Systems: Revealing the Essential Trends. *Dalton Trans.*, **2009**(22):4351-4358
- [27] Zhou N, Peng L, Salgado S H, Yuan J Y, Wang X S. Synthesis of Air-Stable Cyclopentadienyl Fe(CO)₂ (Fp) Polymers by a Host - Guest Interaction of Cyclodextrin with Air-Sensitive Fp Pendant Groups. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*(22):6246-6250
- [28] Nakae T, Hirotsu M, Nakajima H. CO Release from N,C,S-Pincer Iron(III) Carbonyl Complexes Induced by Visible-to-NIR Light Irradiation: Mechanistic Insight into Effects of Axial Phosphorus Ligands. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(14):8615-8626
- [29] Guo Z M, Jin J, Xiao Z Y, Chen N W, Jiang X J, Liu X M, Wu L F, He Y, Zhang S H. Four Iron(II) Carbonyl Complexes Containing both Pyridyl and Halide Ligands: Their Synthesis, Characterization, Stability, and Anticancer Activity. *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, *35*(1):e6045
- [30] Guo J Z, Guo Z M, Xiao Z Y, Jin J, Yang X Q, He Y, Liu X M. Further Exploration of the Reaction between *cis*-[Fe(CO)₄I₂] and Alkylamines: An Aminium Salt of *fac*-[Fe(CO)₃I₃]⁻ or an Amine-Bound Complex of *fac*-[Fe(CO)₃I₂(NH₂R)]? *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, *35*(8):e6280
- [31] Yang X Q, Jin J, Guo Z M, Xiao Z Y, Chen N W, Jiang X J, He Y, Liu X M. The Monoiron Anion *fac*-[Fe(CO)₃I₃]⁻ and Its Organic Aminium Salts: Their Preparation, CO - Release, and Cytotoxicity. *New J. Chem.*, **2020**, *44*(25):10300-10308
- [32] Xiao Z Y, Jiang R, Jin J, Yang X Q, Xu B Y, Liu X M, He Y B, He Y. Diiron(II) Pentacarbonyl Complexes as CO-Releasing Molecules: Their Synthesis, Characterization, CO-Releasing Behaviour and Bio-compatibility. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*(2):468-477
- [33] Ou J, Zheng W H, Xiao Z Y, Yan Y P, Jiang X J, Dou Y, Jiang R, Liu X M. Core-Shell Materials Bearing Iron(II) Carbonyl Units and Their CO-Release via an Upconversion Process. *J. Mater. Chem. B*, **2017**, *5*(41):8161-8168
- [34] Jiang X J, Chen L M, Wang X, Long L, Xiao Z Y, Liu X M. Photoinduced Carbon Monoxide Release from Half-Sandwich Iron(II) Carbonyl Complexes by Visible Irradiation: Kinetic Analysis and Mechanistic Investigation. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*(37):13065-13072
- [35] Long L, Jiang X J, Wang X, Xiao Z Y, Liu X M. Water-Soluble Diiron Hexacarbonyl Complex as a CO - RM: Controllable CO - Releasing, Releasing Mechanism and Biocompatibility. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*(44):15663-15669
- [36] Xiao Z Y, Natarajan M, Zhong W, Liu X M. Probing into the Electrochemistry of Four Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with Azadi-phosphine Ligands (PNP) and Their Catalysis on Proton Reduction. *Electrochim. Acta*, **2020**, *340*:135998
- [37] Xiao Z Y, Wei Z H, Long L, Wang Y L, Evans D J, Liu X M. Diiron Carbonyl Complexes Possessing a {Fe(II)Fe(II)} Core: Synthesis, Characterisation, and Electrochemical Investigation. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*(16):4291-4299
- [38] Li B, Liu T B, Popescu C V, Bilko A, Darensbourg M Y. Synthesis and Mossbauer Characterization of Octahedral Iron(II) Carbonyl Complexes FeI₂(CO)₃L and FeI₂(CO)₂L₂: Developing Models of the [Fe]-H₂ase Active Site. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*(23):11283-11289
- [39] Ma X Y, Zhang X, Wang J C, Li S, Zhang T Y, Jiang S, Li B. Diphosphine Ligand-Containing Model Complex of [Fe]-H₂ase Active Site as Direct Phenol Hydroxylation Catalyst in the Aqueous Phase. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2022**, *97*(5):1200-1206
- [40] Eady S C, Breault T, Thompson L, Lehnert N. Highly Functionalizable Penta-Coordinate Iron Hydrogen Production Catalysts with Low Overpotentials. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*(3):1138-1151
- [41] Wang X F, Li Z M, Zeng X R, Luo Q Y, Evans D J, Pickett C J, Liu X M. The Iron Centre of the Cluster-Free Hydrogenase (Hmd): Low-Spin Fe(II) or Low-Spin Fe(0)? *Chem. Commun.*, **2008**(30):3555-3557