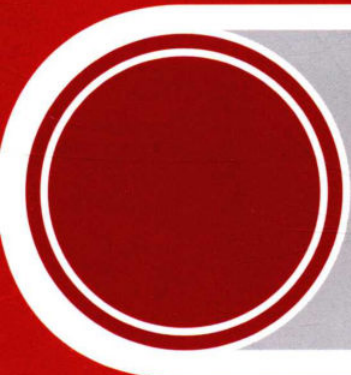




四硫富瓦烯功能金属配合物的 合成及光电性质研究

李高楠 秦洁 ◎著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

四硫富瓦烯功能金属配合物的 合成及光电性质研究

李高楠 秦 洁 著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书在介绍四硫富瓦烯衍生物的光电性质和合成策略的基础上,深入浅出地介绍了各类配位基团诸如吡啶、二联吡啶、邻菲罗啉、羧酸等与四硫富瓦烯的拼合策略及其金属配合物的光电性质。文字通俗易懂,图文并茂,结合配合物翔实的结构表征和光电性质研究,同时结合理论计算,从理论和实验两方面介绍了配合物的光电性质。

本书适合光电材料研究的科研人员以及相关专业的研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

四硫富瓦烯功能金属配合物的合成及光电性质研究/
李高楠,秦洁著. —北京:中国石化出版社,2019.9
ISBN 978-7-5114-5515-4

I. ①四… II. ①李… ②秦… III. ①功能材料-研
究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 190030 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)57512500

发行部电话:(010)57512575

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京艾普海德印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710×1000 毫米 16 开本 11.5 印张 214 千字

2020 年 1 月第 1 版 2020 年 1 月第 1 次印刷

定价:45.00 元

前言

本书主要介绍了基于四硫富瓦烯(TTF)的功能金属配合物的设计合成及光电性质。第1章重点介绍了四硫富瓦烯衍生物的特点及应用,四硫富瓦烯衍生物的合成策略。第2章介绍了Diels-Alder环加成反应合成一种新的 π 共轭吡啶基TTF衍生物及其过渡金属配合物的紫外吸收和电化学性质。第3章构建二联吡啶铼配合物,对其光谱以及电化学性质进行了研究分析。同时运用密度泛函理论进行了结构优化。第4章介绍了多吡啶四硫富瓦烯衍生物及其双核铼配合物的合成。第5章介绍了基于双吡咯基四硫富瓦烯衍生物的设计合成及对阴离子氟的高效识别。第6章介绍了从氨基取代苯环桥连的四硫富瓦烯氨基衍生物与吡啶甲醛通过席夫碱缩合反应合成不同配位取向的 π 共轭吡啶基四硫富瓦烯衍生物及其单核金属配合物的光电性质。第7章介绍了基于邻菲罗啉的四硫富瓦烯羰基铼配合物的光电性质。第8章介绍了基于共轭四硫富瓦烯配体的三核钨簇核物的合成及其光电性质。第9章介绍了基于共轭四硫富瓦烯配体的离子型铈配合物的合成及其光电性质。第10章介绍了基于共轭四硫富瓦烯配体的羧酸配合物的合成及其光电性质的系统研究。全书21.4万字,李高楠负责12.2万字,秦洁负责9.2万字。

本书的出版得到了国家自然科学基金项目(21501037, 21301108)和海南师范大学学术著作出版项目以及山东理工大学药学新工科教学团队的资助和支持,在此表示衷心感谢。本书在撰写过程中,参考了大量的文献与资料,汲取了大量的宝贵经验,在此向这些文献的作者表示崇高的敬意。

限于作者水平,疏漏和不妥之处在所难免,敬请广大读者和同仁见谅并不吝赐教。

作者简介

李高楠

1983年生，2011年6月于南京大学获化学专业博士学位。毕业后到海南师范大学任教，2013年晋升副教授，硕士生导师。主讲《普通化学》《元素无机化学》和《中级无机化学》等课程。主要从事光电功能配合物的研究，主持完成国家自然科学基金、海南省自然科学基金、海南省教育厅的高校科研研究项目和南京大学配位化学国家重点实验室开放课题各1项，在国内外学术期刊发表学术论文近30篇，申请发明专利3项。曾获海南省教育厅科研成果三等奖和海南师范大学优秀科研成果二等奖。

秦洁

1984年生，2012年6月于南京大学获化学专业博士学位。毕业后到山东理工大学任教，2018年晋升副教授，硕士生导师。主讲《有机化学》《有机与药物合成化学》及《药物化学》等课程。主要从事光电功能配合物和生物活性配合物的研究，主持完成国家自然科学基金1项，主持校级及以上教学研究项目6项，主持完成了南京大学等单位的横向科研项目2项。在国内外学术期刊发表学术论文近24篇，申请发明专利6项，授权发明专利4项。曾获山东省省级教学成果二等奖。

目 录

第1章 绪论	1
§ 1.1 四硫富瓦烯及其衍生物的性质及研究进展	1
§ 1.2 TTF 衍生物的应用	3
1.2.1 非线性光学方面的应用	3
1.2.2 分子电子器件方面的应用	4
1.2.3 光控分子器件和材料	5
1.2.4 作为化学传感器	6
§ 1.3 常见含配位基团 TTF 衍生物的合成策略及方法	7
1.3.1 交叉偶合反应及应用	8
1.3.2 锂化反应和单臂 TTF 衍生物的合成	8
§ 1.4 含 TTF 衍生物的金属配位化合物	9
1.4.1 含吡啶基团四硫富瓦烯衍生物的种类及研究现状	10
1.4.2 含二联吡啶基团四硫富瓦烯衍生物的种类及研究现状	16
1.4.3 含氮配位原子的二硫纶配合物的种类和性质	18
§ 1.5 研究的设想及意义	21
参考文献	22
第2章 新型 π 共轭含氮四硫富瓦烯配体的合成及其过渡金属配合物	26
§ 2.1 前言	26
§ 2.2 实验部分	26
2.2.1 常规方法	26
2.2.2 合成部分	27
2.2.3 X-射线单晶结构测定	29
§ 2.3 结果与讨论	30
2.3.1 合成与表征	30
2.3.2 晶体结构讨论	31
2.3.3 紫外吸收光谱	39

2.3.4 电化学性质	42
§ 2.4 本章小结	43
参考文献	44
第3章 新型 π 共轭双吡啶基四硫富瓦烯配体的合成及其 羰基一价铈金属配合物	46
§ 3.1 前言	46
§ 3.2 实验部分	46
3.2.1 常规方法	46
3.2.2 合成部分	47
3.2.3 X-射线单晶结构测定	48
§ 3.3 结果与讨论	48
3.3.1 合成与表征	48
3.3.2 晶体结构讨论	49
3.3.3 吸收和发射光谱	51
3.3.4 电化学性质	52
3.3.5 理论计算	53
§ 3.4 本章小结	55
参考文献	55
第4章 新型 π 共轭多吡啶基四硫富瓦烯配体的合成及其 双核羰基铈金属配合物	57
§ 4.1 前言	57
§ 4.2 实验部分	58
4.2.1 常规方法	58
4.2.2 合成部分	59
4.2.3 X-射线单晶结构测定	60
4.2.4 理论计算方法	60
§ 4.3 结果与讨论	60
4.3.1 合成与表征	60
4.3.2 红外光谱研究	61
4.3.3 晶体结构讨论	61
4.3.4 电化学性质	65
4.3.5 吸收和发射光谱	67
4.3.6 理论计算	70

§ 4.4 本章小结	77
参考文献	77
第5章 双吡咯基四硫富瓦烯衍生物的合成及对氟离子的识别	81
§ 5.1 前言	81
§ 5.2 实验部分	82
5.2.1 常规方法	82
5.2.2 合成部分	83
5.2.3 X-射线单晶结构测定	83
§ 5.3 结果与讨论	83
5.3.1 合成与表征	83
5.3.2 晶体结构讨论	84
5.3.3 紫外吸收光谱	86
5.3.4 荧光发射光谱	87
5.3.5 电化学性质	88
5.3.6 核磁数据分析	90
§ 5.4 本章小结	91
参考文献	91
第6章 基于四硫富瓦烯席夫碱吡啶配体的配合物的合成	94
§ 6.1 前言	94
§ 6.2 实验部分	95
6.2.1 常规方法	95
6.2.2 合成部分	95
6.2.3 X-射线单晶结构测定	98
§ 6.3 结果与讨论	98
6.3.1 合成与表征	98
6.3.2 晶体结构讨论	100
6.3.3 紫外吸收光谱	111
6.3.4 电化学性质	114
§ 6.4 本章小结	116
参考文献	116
第7章 基于四硫富瓦烯邻菲罗啉配体的羰基一价铈配合物的合成	119
§ 7.1 前言	119
§ 7.2 实验部分	120

7.2.1 常规方法	120
7.2.2 合成部分	120
7.2.3 X-射线单晶结构测定	122
§ 7.3 结果与讨论	122
7.3.1 合成与表征	122
7.3.2 晶体结构讨论	123
7.3.3 紫外吸收和荧光发射光谱	127
7.3.4 电化学性质	129
§ 7.4 本章小结	131
参考文献	131
第8章 基于共轭四硫富瓦烯配体的三核钪簇核物的合成	133
§ 8.1 前言	133
§ 8.2 实验部分	134
8.2.1 常规方法	134
8.2.2 合成部分	135
§ 8.3 结果与讨论	136
8.3.1 合成与表征	136
8.3.2 吸收光谱	140
8.3.3 电化学性质	141
§ 8.4 本章小结	143
参考文献	143
第9章 基于四硫富瓦烯配体的离子型铈配合物的合成	145
§ 9.1 前言	145
§ 9.2 实验部分	147
9.2.1 常规方法	147
9.2.2 合成部分	147
9.2.3 理论计算方法	148
§ 9.3 结果与讨论	148
9.3.1 合成与表征	148
9.3.2 紫外吸收光谱	150
9.3.3 理论计算	151
9.3.4 电化学性质	153
9.3.5 光致发光和电化学发光性质	154

§ 9.4 本章小结	156
参考文献	156
第 10 章 基于四硫富瓦烯羧酸配体的化合物的合成	158
§ 10.1 前言	158
§ 10.2 实验部分	159
10.2.1 常规方法	159
10.2.2 合成部分	159
10.2.3 X-射线单晶结构测定	160
§ 10.3 结果与讨论	160
10.3.1 合成与表征	160
10.3.2 晶体结构讨论	161
10.3.3 紫外吸收光谱	166
10.3.4 电化学性质	167
§ 10.4 本章小结	168
参考文献	168
总结	170

第1章 绪 论

§ 1.1 四硫富瓦烯及其衍生物的性质及研究进展

1972 年, Ferrais 等人合成了第一个由有机给予体(D)和有机接受体(A)构成的电荷转移盐 TTF-TCNQ^[1,2](图 1-1)。在其晶体结构中^[3](图 1-2), 给体和受体分子分列成柱状堆积。这一发现开创了有机导体这一新兴的研究领域, 成为了有机导体领域的一个里程碑。

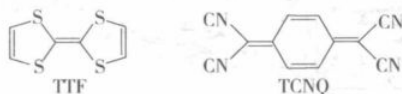


图 1-1 电子给体 TTF 和电子受体 TCNQ 的分子结构图

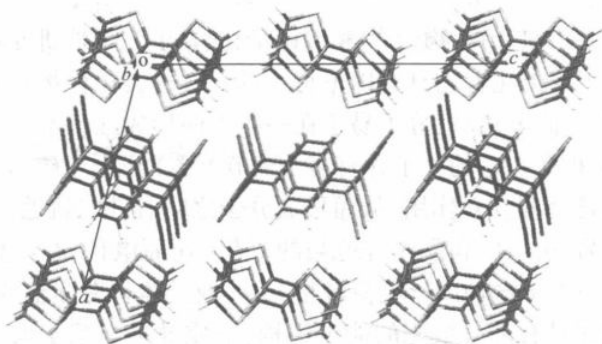


图 1-2 电荷转移复合物 TTF-TCNQ 的晶体结构, 显示分列成柱结构

1974 年, Bechgaard 研究组合成了 TTF 的衍生物四甲基四硒代富瓦烯(tetramethyltetraselenafulvalene, 简称 TMTSF)^[4](图 1-3)。1980 年, 这一研究小组用无机一价阴离子代替 TCNQ, 制备了一系列的 (TMTSF)₂X 型四硫富瓦烯衍生物电荷转移盐(其中 X=PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, TaF₆⁻, NbF₆⁻, ReO₄⁻, BrF₄⁻, IO₄⁻, ClO₄⁻等)^[5], 这就是著

名的 Bechgaard 盐。这些电荷转移盐在压力 500~1200MPa, 温度 1~2K 下呈现超导电性。值得注意的是, (TMTSF)₂PF₆ 分子在堆积方向上存在着很强的 π - π 分子间作用(较为紧密的 Se...Se 相互作用), 所形成的导电分子晶体也是一维的分子导体(图 1-4)。这一发现丰富了人们对于超导分子晶体的认识, 掀起了研究有机金属和超导体的热潮^[6-9]。



图 1-3 含有硒原子的 TTF 型电子给体

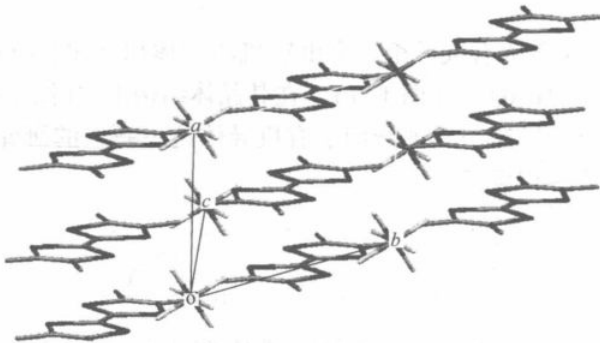


图 1-4 第一个有机导体(TMTSF)₂PF₆的晶体结构,显示分列成柱结构

在相关研究中,TTF 衍生物^[10-11]和二硫烯化合物^[12-14]是研究得最为成功的体系。这主要是由于这类化合物具有以下特点:第一,这类化合物一般都具有很好的平面共轭体系,电子高度离域,分子易于在一维方向形成柱状堆积或空间的网状结构。第二,紧密堆积在一起的分子含有多个硫族元素的原子(硫、硒等),硫、硒等原子上扩散的 P 轨道之间相互作用,从而形成分子之间有效的轨道重叠,在固体中能形成能带结构。第三,给体和受体有适当的氧化-还原电位,在给体和受体之间形成部分电荷转移。由于这种部分电荷转移,给体或受体带有非整数电荷(非整数氧化态),从而使固体具有部分填充的能带结构,形成导带。基于人们对这类化合物认识的不断深化,它们的应用也得到了人们的重视。现在这类有机导体已经在分子电子器件、导电 LB 膜、磁性材料、染料、非线性光学材料、催化等方面得到了初步的应用^[15-17]。

TTF 是一个强的 π 电子给体,它对于许多合成反应都是稳定的。中性的 TTF 单元可以在电势较低条件下被可逆的氧化成 TTF⁺ 和 TTF²⁺(图 1-5),其氧化还原电势的大小可以根据结合吸电子基团或是推电子基团来调控。TTF 的两个氧化

态 $\text{TTF}^{+\cdot}$ 和 TTF^{2+} 的紫外-可见光谱是截然不同的,而且它们都具有一定的热力学稳定性,是一类很好的氧化还原功能分子。四硫富瓦烯及其衍生物由于能形成自由基阳离子而可能具有较好的分子导电性,从而有可能成为一种优秀的分子导体,甚至可能具有超导性而深受关注。

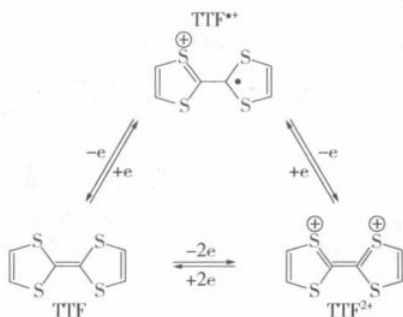


图 1-5 TTF 的可逆氧化还原过程示意图

§ 1.2 TTF 衍生物的应用

TTF 衍生物特有的结构特性赋予它多种多样的功能特性。尽管早期的 TTF 类化合物的研究一直以开发新型的有机导体为目的,但是伴随着 20 世纪末电子技术、信息技术、材料科学的迅猛发展,人们对 TTF 及其衍生物的兴趣已经不再局限于导电性能的开发,该类化合物在非线性光学(NLO, nonlinear optics)、分子光电器件、分子基铁磁性材料、分子存储器件、光电着色材料、化学传感器等领域蓬勃发展,并显现出了良好的应用前景。

1.2.1 非线性光学方面的应用

从 20 世纪中期开始了对有机材料的非线性光学研究,而在此之前,大多非线性光学材料是以无机晶体为研究对象的。相对于后者而言,有机晶体制成的非线性光学材料具有更高的非线性活性、较大的激光损伤阈值和迅速的响应时间。另外,有机分子的结构可控性可以使人们在分子的剪裁和材料的形态修饰上具有更高的灵活性,从而满足器件集成化的需求^[18]。

TTF 衍生物在非线性光学方面的应用实例很多,如图 1-6 所示。在 1997 年 Andreu 等人首次报道了一种 TTF 衍生物的 NLO 数据^[19],采用电场诱导二次谐波产生(EFISH)技术在 $1.38\mu\text{m}$ 测得该化合物在二脲中的 $\mu\beta = 85 \times 10^{-48} \text{ esu}$ 。随后, González^[20]、Herranz^[21]、Otero^[22]、朱道本^[23]等也先后对该领域的研究成果进行了报道。除了上述小分子化合物,基于富勒烯的非线性光学材料也被报道^[24]。

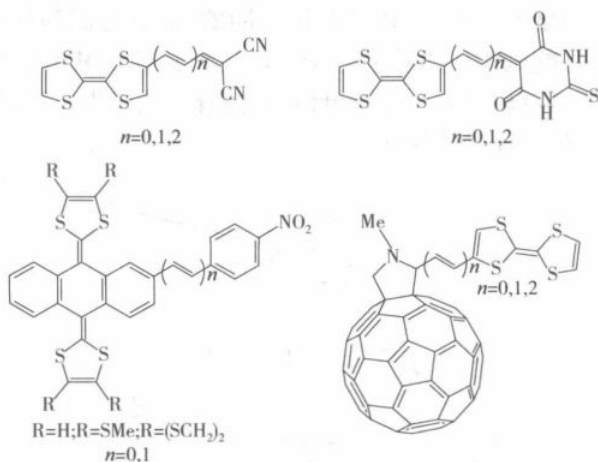


图 1-6 TTF 衍生物在非线性光学领域的应用

其中 DMIT 类有机金属配合物是非线性光学材料中的重要研究对象。早在 1975 年, Drexhage 等人就对 DMIT 类配合物的非线性光学性质进行了报道^[25]。近年来, 该类化合物在三阶非线性光学材料方面取得了长足的发展^[26-28], 其快速的响应速度和热性能稳定性使其成为一种很有潜力的非线性光学材料。

1.2.2 分子电子器件方面的应用

分子电子器件是在分子水平上由电子操纵的一种器件, 它可以使电路的元件从微米级降至纳米级水平, 在分子电路中, 分子导线、分子开关、分子整流器等是主要的分子元件。

Metzger 小组^[29-31]在该方面做出了巨大的贡献。他们在受体分子(A)和给体分子(D)中引入长链脂肪烷基(相当于半导体的 P 和 n 基块), 采用 LB 膜技术使之组装成单分子层膜, 给体一边(D)与阳极(M1)接触, 受体一边(A)与阴极(M2)接触, 构成分子整流器(如图 1-7 所示)。

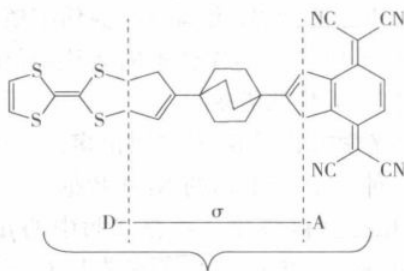


图 1-7 基于 TTF 的分子整流器

TTF 是构造超分子体系的理想模块,由于其优良的给体性质,可以在外界激发下发生可逆的氧化还原反应,转变为自身的自由基阳离子,那么通过化学或电化学的方法改变外界条件,便可实现对分子模块的控制^[32]。具有这样性质的化合物便可用于制作分子器件,在分子级别上实现对某种状态的记忆存储功能^[33-34]。一些轮烷、类轮烷、索烃类的多组分化合物已被报道用于构建该类模块的分子体系^[35-36]。

1.2.3 光控分子器件和材料

光控分子器件与上面讨论的基于化学或电化学反应诱发的分子器件有所不同。前者是在外界光源激发下,表现出稳定的电荷分离状态,从而实现光控分子器件的功能。

与光控分子器件密不可分的是以 C_{60} 为代表的富勒烯类化合物(图 1-8),该类化合物是 20 世纪 80、90 年代的重大发现。富勒烯家族化合物在物理、化学、材料等领域均受到了科学家们的广泛关注^[37],而 C_{60} 更是表现出了独特的光敏感性,为光伏分子器件的制备提供了重要原料。基于 A- σ -D 分子受体的理念(A 为受体,即 Acceptor;D 为给体,即 Donor),一些 C_{60} - σ -TTF 体系化合物不断地被合成出来,并显现了较好的光-电相互作用^[38]。

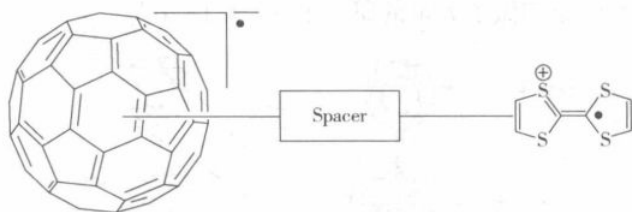


图 1-8 氧化后的 C_{60} - σ -TTF 体系化合物给体部分显现出芳香性

TTF 衍生物在光激发条件下的另一种应用便是光致变色材料。一般有机的光致变色材料存在着两种可逆状态,这两种属性中包含一种或几种不同的物理或化学性质。例如:一种是有色、闭环、共轭状态,一种是无色、开环、非共轭状态;这两种状态可以在外界激发(如光激发)条件下发生可逆的转变,这样便可以实现对光学信息的存储^[39-40]。当这两个状态中包含不同的颜色信息并可以被肉眼接收时,便实现了光致变色这一功能。在 1989 年 Uchida 等^[41]将噻吩取代的二芳基乙烯引入 TTF 中,合成了图 1-9 所示的化合物。这是最早报道的具有光致变色性质的 TTF 衍生物,在紫外光的照射下,该化合物开环异构体的正己烷溶液由无色变为黄色,在可见光($\lambda > 450\text{nm}$)的照射下此黄色又消失了。

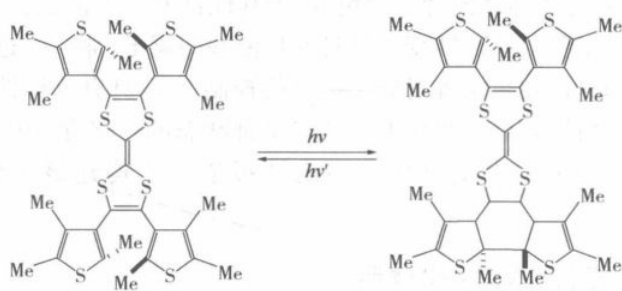


图 1-9 基于 TTF 的光致变色材料

1.2.4 作为化学传感器

分子传感器主要是用来检测外界环境中存在的外来物种(各种阴、阳离子和分子)。一般来说优良的分子传感器需要具备一定的物理或化学性质,如:良好的化学和光稳定性、合适的溶解度、高选择性及高灵敏度、对客体的瞬间响应能力等。根据主体对不同来源客体的响应及识别,分子传感器可分为化学传感器和生物传感器。其中 TTF 型有机功能化合物主要用于化学传感器的设计:通过物理、化学响应(如光信号或电化学信号)的产生来识别给定客体。这方面一直以来是一个研究热点领域,对此科学家们做了大量的研究工作(图 1-10)。

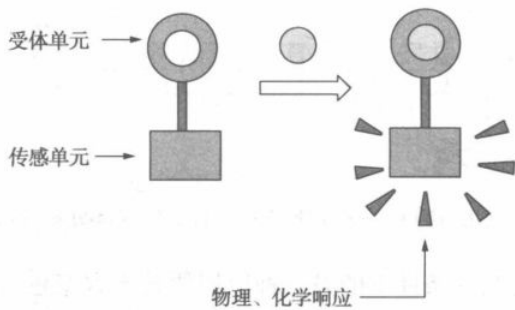


图 1-10 分子传感器设计示意图

将 TTF 衍生物发展成为阴离子传感器是科学家们面临的一个巨大挑战。在 2003 年,Jeppesen 课题组合成了单(TTF)-杯(4)吡咯化合物 H,结构如图 1-11 所示^[42]。¹H NMR 和循环伏安表明其可以与 Br⁻、Cl⁻ 和 F⁻ 离子形成 1 : 1 的配合物。据推测,其表现出较强的结合能力,可能是由于阴离子与吡咯-TTF 化合物中 NH 上的质子直接作用导致。在化合物结合阴离子后,会引起 TTF 单元电化学电位的相应改变,从而可以直接通过电化学信号探测到相应阴离子的存在。

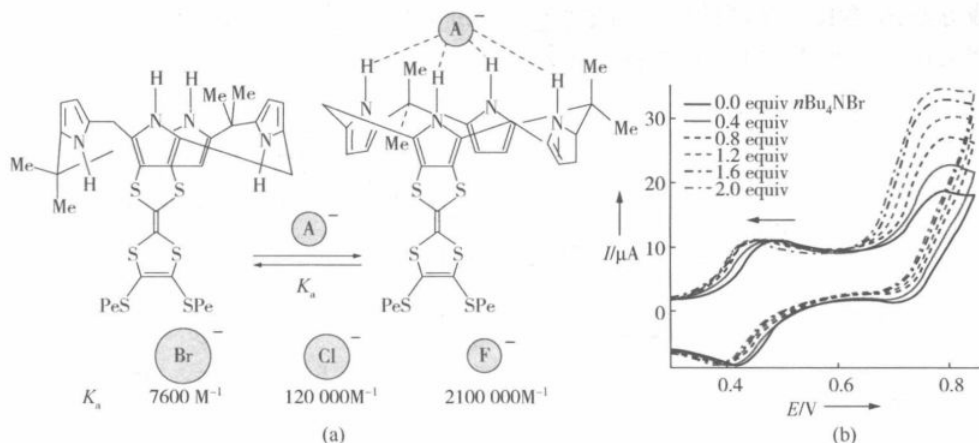


图 1-11 (a) 化合物 H 及其对 Br^- 、 Cl^- 和 F^- 的响应机理; (b) 化合物 H 对 Br^- 的电化学响应

2005 年,朱道本、张德清等报道了一个结合 TTF 的对阴离子既有光响应又有电化学响应的双重响应传感器^[43]。当在化合物 I 的二氯甲烷溶液中加入 F^- 时,发现荧光显著增强。而在相同条件下,加入 AcO^- 、 Cl^- 、 H_2PO_4^- 时,只有微弱的荧光;加入 Br^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 I^- 时,没有发生任何变化。这一结果显示化合物 I 对 F^- 有很高的选择性(图 1-12)。而通过循环伏安研究显示,化合物 I 对阴离子 H_2PO_4^- 也有很高的选择性。因此,化合物 I 又可作为 H_2PO_4^- 阴离子的电化学传感器。

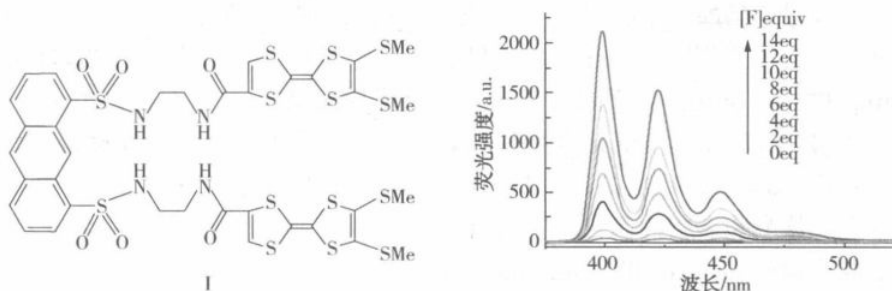


图 1-12 化合物 I 及其对 F^- 的响应

§ 1.3 常见含配位基团 TTF 衍生物的合成策略及方法

TTF 及其衍生物发展至今已经历了三十多年时间。从单 TTF 骨架类衍生物的合成到多 TTF 化合物的合成,再到二硫烯化合物的合成,其合成策略及方法已经发展得比较成熟^[44-45]。这里将结合本实验所涉及的化合物及文献中频繁报道的合