

N-2-亚甲基-噻吩-二茂铁基芳胺衍生物的合成、晶体结构及电化学性质

徐 琰* 朱丽敏 冉春玲 王海先 樊耀亭*

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

摘要: 以邻、间、对-二茂铁苯胺为原料, 合成了含噻吩的二茂铁苯基席夫碱衍生物并还原得到 *N*-2-亚甲基-噻吩-二茂铁基芳胺衍生物, 通过元素分析, IR, UV, ¹H NMR 和 X-射线单晶衍射等分析手段, 确证了标题化合物的组成和结构, 单晶结构解析表明, 化合物 **2c** 属于单斜晶系, *P*2/*n* 空间群。量子化学计算结果证明, 化合物 **2c** 在晶体中的结构并不是它的最稳定结构; 其 HOMO 轨道主要由 Fe 原子及茂环上 C 的原子轨道组成的; 电化学实验证明所得邻、间、对化合物的电化学性质相似, 氧化还原峰对应于二茂铁的氧化还原过程, $\text{Fc}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fc}$; 说明化合物中的二茂铁基所处的化学环境相同, 苯环上取代基位置的不同, 对化合物在电极表面的扩散系数影响不大, 但对反应速率常数则有较大的影响。

关键词: 二茂铁衍生物; 晶体结构; 量子化学; 电化学性质

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)04-0589-08

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of the Derivatives *N*-2-methenyl-thiophen-ferrocenyl-aryl-amines

XU Yan* ZHU Li-Min RAN Chun-Ling WANG Hai-Xian FAN Yao-Ting*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract: Schiff bases derivatives containing ferrocenylphenyl and thiophene were synthesized by *o*, *m*, *p*-ferrocenylphenyl amines with thiophene-2-carbadehyde, and *N*-2-methenyl-thiophen-ferrocenyl-aryl-amines were obtained by reduction of sodium borohydride. These compounds were characterized by elemental analyses, IR, UV, ¹H NMR spectrum and X-ray single crystal diffraction. The crystal structure of compound **2c** is Monoclinic system, *P*2/*n* space group. But it is proved that the structure in crystal is not the stabilization state by quantum chemical calculation. The HOMO orbital is composed of Fe and C atoms in Fc. It was found that the electrochemical property of the compounds were very similar, the redox couple was corresponding to the progress of $\text{Fc}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fc}$, which can be rationalized by the equivalent environment of the ferrocene in each case. The different substituents of phenyl cause no distinct change for their diffusion coefficient (*D*), but the distinct change for their electrochemical reaction rate constant (*k*_s). CCDC: 617600.

Key words: ferrocenyl derivatives; crystal structure; quantum chemical calculation; electrochemical properties

近年来,随着电化学技术的发展,二茂铁及其衍生物的基本的电化学性质及应用均获得较大的进展^[1],用电化学的方法来研究二茂铁衍生物的各种性质已有不少报道,例如不同取代基对二茂铁衍生物式量电位的影响^[2],一般而言,在大多数常见溶剂

中二茂铁衍生物发生单电子氧化,具有可逆的氧化还原特点;含有 N、O、S 等杂原子的芳香环结构具有优异的热稳定性、化学稳定性,有的还具有良好的极性和介电性^[3-5];二茂铁和噻吩都具有较强的给电子能力,其给电子基和接受电子基的相互作用比较容

收稿日期:2006-09-12。收修改稿日期:2006-12-31。

河南省自然科学基金资助项目(No.0611021400)。

*通讯联系人。E-mail: xuyan@zzu.edu.cn

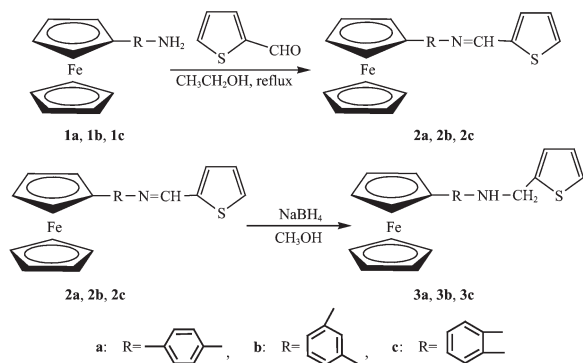
第一作者:徐 琰,女,43岁,教授;研究方向:金属有机及功能配合物。

易^[6];然而合成并从理论上对该类化合物进行分析的报道以及对于化合物电化学反应机理的提出并不多见^[7],在本文中,我们设计合成了新的 *N*-2-亚甲基-噻吩-二茂铁基芳胺衍生物,在二茂铁基团上引入苯环,对二茂铁的结构进行了化学修饰,并在化合物中引入氮杂原子和含硫的杂环,以期增加化合物分子的离域 π 键和化合物的生物活性,进而改善并提高其电子的传输能力和生物活性。通过元素分析,IR 光谱,UV 光谱,¹H NMR 光谱分析和 X-射线单晶衍射分析等方法,确证了标题化合物的结构;同时,用循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)、计时电量法(CC)等多种电化学方法研究了标题化合物的电化学性质,并提出了反应机理,测定了化合物的式量电位及动力学参数,并通过量化计算,从理论上对化合物进行了结构的分析。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

RAXIS-IV 面探衍射仪;Bruker VECTOR 22 型红外光谱仪,KBr 压片;Bruker DPX 型 400 MHz 超导核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标);Agilent 8453 紫外可见分光光度计(光谱仪);Carlo Erba 1106 型元素分析仪;辰华公司 CHI-650A 电化学工作站。Fc-C₆H₄NH₂(Fc=ferrocenyl)按文献方法合成^[8],实验所用有机溶剂均经过干燥处理,其他试剂均为市售分析纯,使用前未经纯化,合成线路示于 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis routes to Fc-C₆H₄NHCH₂C₄H₃S

1.2 化合物 2a~2c 的合成

在 50 mL 三口瓶中加入 1 mmol 二茂铁苯胺 1a~1c,用 20 mL 无水乙醇溶解;在 N₂ 氛围下滴加 0.20 mL(约 1.3 mmol) 2-噻吩甲醛,加热回流,用红外光谱监测,至混合物的氨基峰消失,出现亚胺峰。减压蒸出大部分溶剂,冷却得粗产品,然后用乙酸乙酯和石油醚(1:3)的混合物为淋洗剂,过滤得到二

茂铁席夫碱 2a~2c 衍生物。

将化合物溶于二氯甲烷和石油醚的混合溶液中,室温下慢慢挥发,得到 2c 的红色单晶。

2a: 暗红色固体,熔点:151~153 °C,产率:85%,IR (KBr,cm⁻¹):3 089(w,-Thiophene),1 615(s,-N=CH),1 424(m,-Ar),1 280(m,Ar-N),1 104(m,-Fc),1 003(w,-Fc),817(m,-Ar),709(s,-Thiophene);¹H NMR(CDCl₃, δ /ppm):4.05(s,5H,-Fc),4.32(s,2H,-Fc),4.65(s,2H,-Fc),8.64(s,1H,-CH=N),C₃H₄S:7.13~7.16(d,*J*=12,1H),7.19~7.21(m,2H) C₆H₄:7.48~7.50(d,*J*=8.0,2H),7.52~7.53(d,*J*=4.0,2H);元素分析结果(% ,括弧内为计算值):C:67.80 (67.88),H:4.63 (4.58),N:3.91(3.77),S:8.09(8.62)。

2b: 红色固体,熔点:156~158 °C,产率:82%,IR (KBr,cm⁻¹):3 059(w,-Thiophene),1 613(s,-N=CH),1 422(m,-Ar),1 282(m,Ar-N),1 101(m,-Fc),1 032(w,-Fc),805(m,-Ar),720(m,-Thiophene);¹H NMR(CDCl₃, δ /ppm):4.05(s,5H,-Fc),4.32(s,2H,-Fc),4.68(t,2H,-Fc),8.61 (s,1H,-CH=N),C₃H₄S:7.02~7.04 (d,*J*=8.0,1H),7.14~7.16(t,*J*=0.4,1H),7.25~7.27(d,*J*=8.0,1H),C₆H₄:7.31~7.36(m,2H),7.51~7.53(t,*J*=4.0,2H);Calcd: C:67.88; H:4.58, N:3.77, S:8.62。元素分析结果(% ,括弧内为计算值):C:67.81 (67.88),H:4.76(4.58),N:3.85(3.77),S:8.14(8.62)。

2c: 红色固体,熔点:93~94 °C,产率:68%,IR (KBr,cm⁻¹):3 090 (w,-Thiophene),1 616 (s,-N=CH),1 423(m,-Ar),1 240(w,Ar-N),1 101(m,-Fc),1 002(w,-Fc),815(s,-Ar),714(m,-Thiophene);¹H NMR(CDCl₃, δ /ppm):4.07(s,5H,-Fc),4.30(s,2H,-Fc),4.84(s,2H,-Fc),8.49 (s,1H,-CH=N),C₃H₄S:6.87~6.88 (d,*J*=4.0,1H),7.49(m,1H),7.60~7.62(d,*J*=8.0,1H),C₆H₄:6.90~7.24(m,3H),7.50~7.53(d,*J*=12,1H);Calcd: C:67.88, H:4.58, N:3.77, S:8.62。元素分析结果(% ,括弧内为计算值):C:67.83(67.88),H:4.68(4.58),N:3.81(3.77),S:8.18(8.62)。

1.3 化合物 3a~3c 的合成

将化合物 2a~2c 溶解于无水甲醇中,用过量的硼氢化钠还原,减压蒸出溶剂,加入二氯甲烷和水,收集有机相,用无水硫酸钠干燥;然后用乙酸乙酯和石油醚(1:4)为淋洗剂,过柱得到 *N*-2-亚甲基-噻吩-二茂铁基芳胺衍生物 3a~3c。

3a: 桔黄色色固体,熔点:161~163 °C,产率:88%,IR (KBr,cm⁻¹):3 371 (m,-NH),3 092 (w,-Thiophene),

1 612(m, -Ar), 1 530(s, -Ar), 1 457(m, -Ar), 1 286(w, Ar-N), 1 102(m, -Fc), 1 000(w, -Fc), 817(s, -Ar), 713(m, -Thiophene); ^1H NMR(CDCl_3 , δ / ppm): 4.03(s, 5H, -Fc), 4.24(s, 2H, -CH₂), 4.54(m, 2H, -Fc), 4.53(s, 2H, -Fc), $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$: 6.63~6.65(d, $J=8.0$, 2H), 7.2~7.30(m, 1H), C_6H_4 : 6.96~6.99(d, $J=12$, 1H), 7.03~7.04(d, $J=4.0$, 1H), 7.30~7.32(d, $J=8.0$, 2H)。元素分析结果(% ,括弧内为计算值): C: 67.58 (67.51), H: 5.31 (5.09), N: 3.79(3.75), S: 8.49(8.57)。

3b: 黄色固体, 熔点: 79~81 $^{\circ}\text{C}$, 产率: 83%, IR (KBr, cm^{-1}): 3 352(m, -NH), 3 096(m, -Thiophene), 1 599(s, -Ar), 1 467(m, -Ar), 1 231(m, Ar-N), 1 101(m, -Fc), 1 024(w, -Fc), 842(m, -Ar), 698(m, -Thiophene); ^1H NMR(CDCl_3 , δ / ppm): 4.00(s, 5H, -Fc), 4.25(s, 2H, -CH₂), 4.56~4.57(m, 2H, -Fc), 4.54(s, 2H, -Fc), $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$: 6.51~6.53(d, $J=8.0$, 1H), 7.03~7.04(d, $J=4.0$, 1H), 7.08~7.12(m, 1H); C_6H_4 : 6.79(s, 1H), 6.96~6.98(d, $J=8.0$, 1H), 6.87~6.89(d, $J=8.0$, 1H), 7.20~7.22(m, 1H); Calcd: C: 67.51, H: 5.09, N: 3.75, S: 8.57。元素分析结果(% ,括弧内为计算值): C: 67.79 (67.51), H: 5.55(5.09), N: 3.81(3.75), S: 8.04(8.57)。

3c: 桔黄色固体, 熔点: 74~76 $^{\circ}\text{C}$, 产率: 70%, IR (KBr, cm^{-1}): 3 371(m, -NH), 3 089(w, -Thiophene), 1 609(s, -Ar), 1 502(m, -Ar), 1 459(m, -Ar), 1 299(m, Ar-N), 1 099(m, -Fc), 1 000(w, -Fc), 815(m, -Ar), 755(s, -Thiophene); ^1H NMR(CDCl_3 , δ / ppm): 4.17(s, 5H, -Fc), 4.25(s, 2H, -CH₂), 4.32(s, 2H, -Fc), 4.57(s, 2H, -Fc), $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$: 6.68~6.70(d, $J=8.0$, 1H), 6.70(m, 1H), 7.23~7.25(d, $J=8.0$, 1H), C_6H_4 : 6.72~6.74(d, $J=8.0$, 1H), 7.06~7.10(m, 2H), 7.32~7.34(d, $J=8.0$, 1H); Calcd: C: 67.51, H: 5.09, N: 3.75, S: 8.57。元素分析结果(% ,括弧内为计算值): C: 67.85 (67.51), H: 5.28(5.09), N: 3.85(3.75), S: 8.73(8.57)。

1.4 化合物 2c 的晶体结构测定

选取大小为 0.20 mm $\times$ 0.18 mm $\times$ 0.17 mm 的单晶, 在 291(2) K 下, 使用 RAXIS-IV 衍射仪, 采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm); 以 ω 扫描方式在 $1.65^{\circ}<\theta<25.00^{\circ}$ 范围内共收集 2 728 个衍射点, 其中独立衍射数据 2 244 个。全部衍射数据经 Lp 因子校正。晶体结构由直接法并继而经差值 Fourier 合成解得。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正(F^2)。所有计算均使用 SHELX-97 程序完成^[9]。化合物 2c 的晶体属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a=1.338\ 9(3)$

nm, $b=0.745\ 11(15)$ nm, $c=1.825\ 3(4)$ nm, $\beta=110.08(3)^{\circ}$, 并有 $V=1.710\ 3(6)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.442$ g $\cdot$ cm⁻³, $\mu=1.004$ mm⁻¹, $F(000)=768$ 。最终偏离因子 $R=0.032\ 0$, $wR=0.063\ 7$ 。

CCDC: 617600。

1.5 量化计算

为了从理论上验证晶体结构的测定结果, 我们根据化合物 2c 的晶体结构数据, 对化合物 2c 行了量化计算。所有计算均在 Gaussian 03^[10]程序上进行, 采用密度泛函 b3lyp 方法^[11]对 2c 分子进行全参数优化计算。C、H 和 S、N 原子的优化分别采用 6-31G 和 6-31G(d) 基组进行, 考虑到 Fe 是过渡金属, 核附近的电子需要通过有效核电势的方法进行近似处理, 因此选用赝势基组 Lanl2dz 对其进行计算。得到了化合物相应的单分子体系的单点能、原子的净电荷、前线轨道(HOMO 和 LUMO)能量及能隙。

2 结果与讨论

2.1 化合物 2c 的晶体结构

在化合物 2c 的晶体结构中, 二茂铁中茂环上的碳原子与铁原子的键长(Fe-C)范围从 0.203 4(3) 到 0.205 1(3) nm, 茂环上 C-C 的键长范围从 0.140 5(4) 到 0.144 5(3) nm, C-C-C 之间的键角平均值为 $108.0(3)^{\circ}$ 与文献报道的一致^[12]。2 个茂环 Cp1C(1)-C(5)和 Cp2C(6)-C(10)偏离平面的平均距离分别为 0.000 08 nm 和 0.000 14 nm, 它们的夹角是 1.4° , 几乎是平行的。苯环偏离平面的平均距离为 0.000 49 nm, 噻吩环偏离平面的距离是 0.000 53 nm, 环上 S(1)-C(18)和 S(1)-C(21)的键长分别是 0.171 3(3) nm、

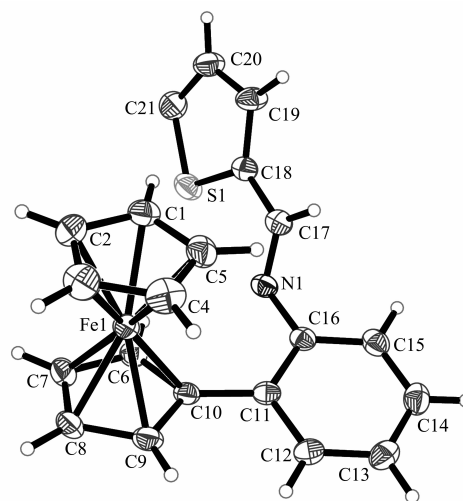


图1 化合物 2c 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of compound 2c

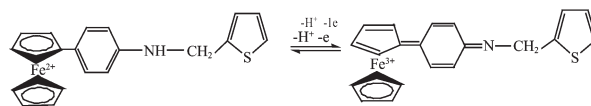
0.170 3(3) nm, C(18)-S(1)-C(21)的键角为 $91.67(13)^\circ$, 苯环和它所连的茂环 C_{p2} 的二面角是 18.6° , 和噻吩环的二面角是 62.7° 。连接苯环和茂环的键长 C(10)-C(11)是 0.148 6(4) nm。C(16)-N(1)-C(17)-C(18)的扭转角是 $177.8(2)^\circ$, 亚胺 C=N 键长为 0.127 3(3) nm。

2.2 化合物的电化学性质

2.2.1 循环伏安

室温下,采用三电极系统测定,以铂电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,另一根铂丝为辅助电极,测定前电解池通入高纯氮气 10 min 除氧。在以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBAP 作为支持电解质的乙腈中,在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围下,用循环伏安法对含标题化合物的电化学性质进行了考察。实验发现化合物的电化学性质相似,在 0.00~1.00 V 电位范围内均只有一对氧化还原峰,这可归属于化合物中 Fc/Fc^+ 电对的氧化还原,常规脉冲伏安法(NPV)也进一步证实,化合物的电化学反应对应于一个电子的转移,即 $\text{Fc}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fc}$;如表 1 所示,从表 1 中的数据,我们可以看出,取代基位置的不同,对二茂铁的氧化还原性没有影响,席夫碱化合物 **2a**、**2b**、**2c** 的式量电位较二茂铁以及二茂铁基苯胺有明显的正移,说明二茂铁席夫碱化合物比二茂铁、二茂铁基苯胺有更强的氧化能力,还原后的 **3b**、**3c** 胺化合物的式量电位较二茂铁及二茂铁基苯胺也有明显的正移,原因可能是由于取代基使分子的体积增大,使得二茂铁茂环较难靠近电极表面,衍生物的正离子比二茂铁正离子较难形成,导致氧化还原峰发生正移。但 **3a** 的式量电位较二茂铁的及二茂铁基苯胺有明显负移,说明该化合物有较强的还原能力,与取代位置不同的 **3b**、**3c** 发生了不同的反应,我们推测, **3a** 可

能的反应如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Electrode reaction mechanism of **3a**

由于二茂铁基与苯胺基形成 π 共轭体系后,电子离域度变高,使得该化合物的正离子比二茂铁的正离子容易形成,也更为稳定,所以该化合物更容易失去电子^[13],此外,我们还能发现化合物的氧化峰电流与还原峰电流的比值都接近于 1,说明它们都具有很好的氧化还原可逆性。

改变电位扫描速度,得到化合物的 CV 图。图 2A 为化合物 **2a** 在不同扫描速度下的 CV 曲线,从图中可以看出,化合物 **2a** 的氧化峰与还原峰的电位差 ΔE 没有发生明显变化,氧化峰电流与还原峰电流的比值 i_{pa}/i_{pc} 也基本为常数。根据 ΔE 与 i_{pa}/i_{pc} 的

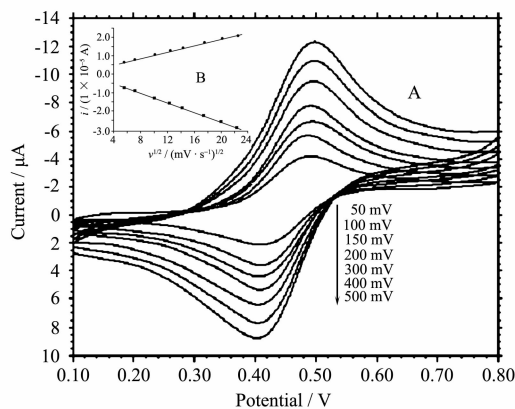


图 2 (A)化合物 **2a** 在乙腈中的不同扫速循环伏安图; (B)**2a** 的 $i_p \sim \nu^{1/2}$ 的关系图

Fig.2 (A) CVs of compound **2a** in acetonitrile at different scan rates; (B) Relation between i_p and $\nu^{1/2}$ of **2a**

表 1 二茂铁及衍生物的电化学数据

Table 1 Electrochemical data for ferrocene and ferrocene derivatives

Compound	E_{pa} / V	E_{pc} / V	E_0 / V	ΔE	i_{pa} / i_{pc}
Ferrocene	0.473	0.400	0.437	0.073	1.00
2-ferrocenylaniline	0.405	0.330	0.368	0.075	1.01
3-ferrocenylaniline	0.405	0.334	0.370	0.071	1.01
4-ferrocenylaniline	0.409	0.337	0.373	0.072	1.00
2a	0.492	0.409	0.451	0.083	1.02
2b	0.517	0.444	0.481	0.073	1.04
2c	0.472	0.401	0.437	0.071	1.03
3a	0.413	0.320	0.367	0.093	1.09
3b	0.482	0.402	0.445	0.080	1.03
3c	0.498	0.426	0.462	0.072	1.03

值 ($\Delta E=70\sim 80\text{ mV}$, $i_{pa}/i_p\approx 1$) 可以判定, 在 $50\sim 500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的范围内, Fc^+/Fc 电对发生的是准可逆过程。将数据作进一步处理, 发现 $i_p\sim t^{1/2}$ 呈线性关系(见图 2B), 说明 Fc^+/Fc 电对在电极上的反应过程是受扩散控制的。

将扫描电位范围扩展到 $0.0\sim 2.0\text{ V}$, 我们发现, 6 个化合物均在高电位区出现了一个不可逆的氧化峰, 这可能是二茂铁茂环侧链上的胺基活性基团被氧化的结果^[14]。从图 3 中还可以看到 Schiff 碱化合物在第二周扫描时, 不可逆氧化峰并没明显下降(图 3A), 而还原的胺化合物的峰电流则明显降低(图 3B), 同时, 随着扫描次数的增加, 不可逆峰逐渐消失且 Fc^+/Fc 电对的可逆性也变差, 这说明胺的二茂铁衍生物在高电位处发生的氧化反应的产物在电极表面形成了“钝化”层, 阻碍了反应物与电极的接触。

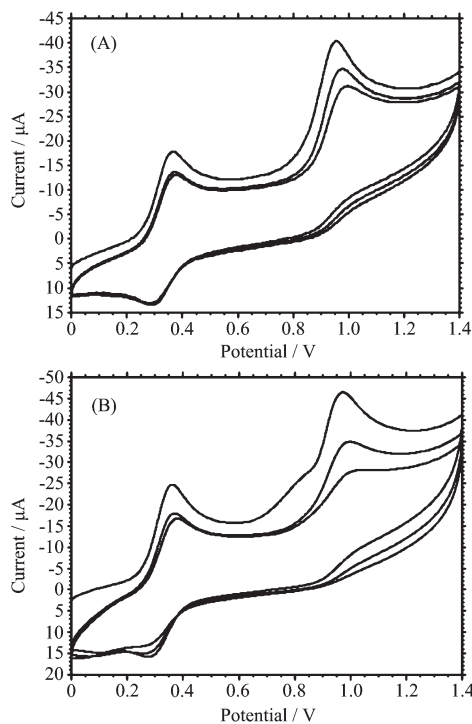


图 3 (A)和(B)分别是化合物 **2a** 和 **3a** 在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP 的乙腈中的循环伏安($0.0\sim 1.4\text{ V}$)

Fig.3 (A) CVs of $5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **2a** in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP acetonitrile from 0.0 to 1.4 V , (B) CVs of $5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **3a** in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP acetonitrile from 0.0 to 1.4 V

2.2.2 电极过程动力学参数的测定

分别用计时电流法(CA)和计时电量法(CC)考察了化合物在电极表面的扩散系数 D , 即施加一阶跃电位($0.0\sim 1.0\text{ V}$)于电极上, 并在 1.0 V 电位下保持 5 s , 记下 $i\sim t$ 关系曲线和 $Q\sim t$ 关系曲线, 由 Cottrell 方

程^[15]

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o}{(\pi t)^{1/2}} + i_c \quad (1)$$

$$Q(t) = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi} + Q_{dl} \quad (2)$$

分别做 $i\sim t^{-1/2}$ 和 $Q\sim t^{1/2}$ 关系曲线, 从曲线斜率即可分别求得衍生物的扩散系数 D , 所有化合物的结果见表 2。用以上两种方法求得的 D 值基本吻合相近, 且与报道的一些二茂铁衍生物的 D 值相接近^[16]。

表 2 化合物 **2a~2c** 和 **3a~3c** 的电化学动力学数据

Table 2 Electrochemical kinetics data of **2a~2c** and **3a~3c**

Compound	$D_o \times 10^5 / (\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$		ψ	$k_s \times 10^2 / (\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$
	CA	CC		
2a	3.05	3.18	1	2.75
2b	3.21	3.27	2	3.98
2c	3.07	3.12	2	5.49
3a	7.64	7.36	0.75	2.27
3b	2.76	2.89	1	2.62
3c	3.12	3.24	2	5.57

根据 Nicholson 公式^[17]

$$\psi = \frac{(D_o/D_r)^{\alpha/2} k_s}{[D_o \pi v (nF/RT)]^{1/2}} \quad (3)$$

D_o 和 D_r 分别代表反应物的氧化形式与还原形式的扩散系数, 由于氧化峰电流 i_{pa} 与还原峰电流 i_{pc} 近似相等(可逆体系), 可以认为 $D_o=D_r$, 故 $(D_o/D_r)^{\alpha/2}$ 项可以略去; ψ 是一个与 $n\Delta E_p$ 有关的函数(电荷迁移参数), ψ 值由文献得到^[14]。由(3)求得的 k_s 值见表 2。

从表 2 可知, 在所合成的 6 个化合物中, 只有 **3a** 的扩散系数较大, 可能是由于化合物中的茂环与苯环以及氮原子形成 π 共轭体系后电子离域度变高^[7], 容易形成更稳定的正离子, 使得 **3a** 在电极表面更容易发生反应。其他几个噻吩杂环衍生物在铂电极表面的扩散系数基本相近且远小于 **3a**, 与前面的实验结果一致; 实验结果表明: 在苯环的对位取代对二茂铁衍生物在电极表面的扩散系数有较大影响, 在苯环的间位和邻位取代对二茂铁衍生物在电极表面的扩散系数没有明显的影响。此外, 6 个化合物电极反应速率常数的显著差别, 也反映了苯环上不同取代基位置对电极反应速率常数也有较大影响。

2.3 量化计算

2.3.1 能量

在计算过程中,我们发现化合物 **2c** 在晶体中的结构并非其最稳定的结构,因此分别计算了优化前后的分子能量,结果见表 3。

从表 3 可以看出,化合物 **2c** 经优化后分子的单

点能、最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能量都比优化前有所降低,且偶极矩变小。这说明与实验得到的 **2c** 的单晶结构相比,优化后的分子结构更为稳定。

表 3 化合物 **2c** 的单点能、前线轨道能量和偶极矩

Table 3 E(RHF), energy(homo and lumo) and dipole moment data of **2c**

Compound	E(RHF) / a.u.	Energy(homo) / a.u.	Energy(lumo) / a.u.	Energy gap / a.u.	Dipole moment / Debye
2c Before optimizing	-1 385.935	-0.166 93	-0.061 32	0.105 61	2.389 6
Optimized	-1 386.295	-0.189 97	-0.070 08	0.119 89	2.202 3

2.3.2 净电荷

优化后化合物 **2c** 的非氢原子的净电荷如表 4 所示。

表 4 化合物 **2c** 的非氢原子净电荷

Table 4 Charges of non-hydrogen atoms of **2c**

Atom	Charges
Fe1	0.0369 72
S1	0.3200 63
N1	-0.667 489
C1	-0.186 948
C2	-0.173 062
C3	-0.172 542
C4	-0.184 939
C5	-0.184 077
C6	-0.095 726
C7	-0.191 847
C8	-0.171 509
C9	-0.160 41
C10	-0.164 845
C11	0.088 002
C12	-0.213 155
C13	-0.155 016
C14	-0.168 262
C15	-0.173 203
C16	0.269 371
C17	0.206 046
C18	-0.240 629
C19	-0.134 314
C20	-0.147 773
C21	-0.354 095

Fe1 的净电荷是正值,这是由于与 Fe1 原子配位的环戊二烯为了符合 $4n+2$ 规则,得到更稳定的芳香结构,表现出了强的吸电子作用,使得铁原子的净电荷为正值。取代的茂环中 C 原子的平均净电荷为-0.156 9,而 C6 的净电荷(-0.095 73)则远远小于

平均值,这是由于茂环上与 C6 相连的吸电子取代基作用的结果;未取代的茂环中 C(C1-C5)原子的净电荷分布则比较均匀。与 N1 原子相连的 C16 和 C17 两原子的净电荷表现为较大的正值,是由于 N 原子的电负性比 C 原子的电负性大,N1 的吸电子作用使得 C 上的电子云密度降低,从而导致 C16 和 C17 的净电荷表现为较大的正值,相应的 N1 原子的净电荷则表现为较大的负值。同样,与净电荷表现为较大正值的 S1 原子相连的 C18 和 C21 也表现为较大的负值,表明在化合物 **2c** 中,N1、C18 和 C21 可能是电子给予体。

2.3.3 前线分子轨道成分分析

为了进一步考察化合物的成键规律和活性部位,用参与化合物各类原子轨道系数的平方和,经归一化后得到的结果来表示该类原子轨道在某分子轨道中的贡献^[18],化合物 **2c** 的前线轨道及附近轨道的能量、主要成分和所占百分比列于表 5。

从表 5 可以看出,化合物 **2c** 的占有轨道 HOMO 和 HOMO-1 都主要由 Fe1 及茂环上 C 的原子轨道组成的,主要反应的是二茂铁基的贡献,从图 4、图 5 及计算结果可知,HOMO 轨道中,苯环与茂环能量相近,在适当地条件下,易形成共轭体系,与我们推

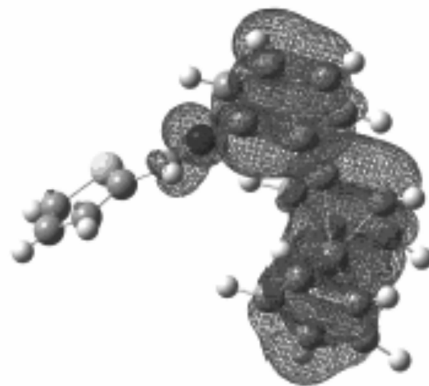


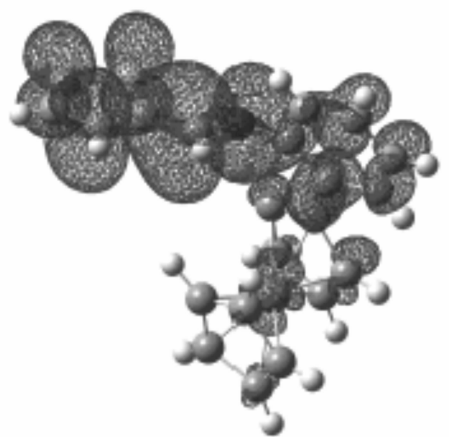
图 4 化合物 **2c** 的 HOMO 轨道图

Fig.4 HOMO orbital of compound **2c**

表 5 化合物 **2c** 的前线分子轨道能量、主要成分及百分比Table 5 Energy of frontal molecular orbital, selected component and proportions(%) for **2c**

Molecular orbitals		HOMO-2 (89)	HOMO-1 (90)	HOMO (91)	LUMO (92)	LUMO-1 (93)	LUMO-2 (94)
Energy / a.u.		-0.212 84	-0.191 85	-0.189 97	-0.070 08	-0.021 94	-0.008 26
Components / %	Fe1	7.56	36.8	28.6	2.82	12.6	27.8
	S1	0.149	0.237	0.927	10.2	2.76	1.57
	N1	7.62	0.618	2.61	12.1	2.72	0.689
	C1	1.76	4.32	4.37	0.520	1.25	7.45
	C2	2.91	7.26	2.82	0.822	3.85	4.41
	C3	3.39	8.22	2.67	0.164	3.72	5.81
	C4	2.37	7.30	0.326	0.287	2.03	7.42
	C5	2.29	3.09	6.74	1.05	5.21	2.33
	C6	2.32	6.22	5.26	2.04	3.18	7.02
	C7	3.48	5.12	3.36	1.28	2.27	3.32
	C8	4.71	5.40	2.71	0.627	1.60	4.10
	C9	3.23	3.32	4.79	1.08	1.71	6.83
	C10	5.61	3.08	7.39	1.31	5.97	2.24
	C11	6.79	1.10	3.92	3.94	7.50	1.01
	C12	2.23	0.694	3.13	0.984	7.23	2.18
	C13	5.37	0.688	1.72	4.85	2.38	1.58
	C14	5.57	0.316	3.75	1.75	8.76	0.329
	C15	2.50	0.227	0.540	4.49	4.05	1.13
	C16	7.22	0.336	3.584	4.32	4.15	1.52
	C17	4.32	1.18	2.11	11.4	1.99	0.839
	C18	4.65	0.614	1.30	7.72	3.50	1.88
	C19	2.65	0.636	1.31	9.22	1.33	0.382
	C20	2.48	0.282	0.560	3.37	2.02	1.28
	C21	4.72	0.638	1.48	9.99	3.01	1.54

测的电化学反应机理一致。LUMO 轨道主要由 S1、N1 和 C17、C18、C19、C21 的原子轨道组成的, 反映的是噻吩环和亚胺基的贡献, 二茂铁基、噻吩环和亚胺基都是可能的活性基团。

图 5 化合物 **2c** 的 LUMO 轨道图Fig.5 LUMO orbital of compound **2c**

参考文献:

- [1] Ma H R, Hou Y H, Bai Y J, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, **637~639**:742~744
- [2] Emília M N, Silva P R A. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, **480**:81~90
- [3] (a) Maier G. *Polymeric Materials Encyclopedia*, **1996**, **5**:2959~2975
(b) Maier G, Banerjee S, Haubmann J M, et al. *High Perform Polym.*, **2001**, **13**:S107~115
- [4] LIU Jin-Gang(刘金刚), HE Min-Hui(何民辉), WANG Li-Fang(王丽芳), et al. *Gaofenzi Tongbao(Chinese Polymer Bulletin)*, **2003**, (3):3~16
- [5] Thomas K R J, Lin J T, Wen Y S. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **575(2)**:301~309
- [6] Ernst H. *Increasing the Yield of Soyabeans*, GB2078212, **1982**.
- [7] XU Yan(徐 琰), WANG Fei(王 非), FU Yong(付 勇),

- et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chemical Journal of Chinese Universities), **2005**, **26**(6):1081~1085
- [8] HU Ping(胡平), ZHAO Ke-Qing(赵可清), ZHANG Liang-Fu(张良辅). *Hecheng Huaxue* (Chinese J. Synth. Chem.), **1998**, **4**:438~441
- [9] Seldrick G M. *SHELXTL-97, Program for Refining Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [10] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2004**.
- [11](a) Pople J A, Gill P M W, Johnson B G. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **199**:557~561
(b) Becke A D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**:5648~5652
- [12](a) Abuhihle A L, Woods C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, (7):1249~1252
(b) Takusagawa F, Koetzle T F. *Acta Crystallogr.*, **1979**, **B35**: 2888~2896
(c) Allen T H, Kennard O. *Chem. Des. Automat. News*, **1993**, **8**:146~149
- [13] ZUO Cong-Yu(左从玉), ZHOU Yong-Hong(周永红), WU Jie-Yeng(吴杰颖), et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **2004**, **20**(9):1018~1022
- [14] Bidstein B, Malaun M, Kopacka H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **572**:177~187
- [15] Wang J, Jiang M, Lu F. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, **444**: 127~134
- [16] Scholl H, Sochaj K. *Electrochim. Acta*, **1991**, **36**:689~694
- [17] ZHANG Zu-Xun(张祖训), WANG Er-Kang(汪尔康). *Electrochemical Theory and Technique* (电化学原理和方法). Beijing: Science Press, **2000**. 245
- [18] XU Guang-Xian(徐光宪), LI Le-Min(黎乐民). *Quantum Chemistry-Basic Principle and Ab Initio Calculation Method* (量子化学-基本原理和从头计算法). Beijing: Science Press, **1985**.