

综述与进展 ·

含线性碳桥金属有机“分子导线”的研究进展

张弘 何国梅 夏海平*^{*}

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 由过渡金属与线性有机共轭桥组成的“分子导线”以其在一维分子导体、液晶材料和非线性光学材料等方面的潜在应用价值引起学术界和产业界的关注。结合自己在此方面所做的工作,从合成、性质等方面对近年来含线性碳桥金属有机“分子导线”的研究进展作一综述。

关键词 分子导线,金属有机化合物,配合物,线性碳桥,共轭桥

Progress of Study on Linear Carbon Bridged Organometallic Molecular Wires

ZHANG, Hong HE, Guo-Mei XIA, Hai-Ping*^{*}

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and
Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The complexes containing C_x and C_xH_x carbon chains spanning multi transition metals are of current interest due to their anticipated useful properties in molecular electronics and nonlinear optical materials. This paper reviewed the recent advances in this exciting field.

Key words molecular wire, organometallic compound, complex, linear carbon bridge, conjugated bridge

二茂铁发展 50 多年来,随着金属有机化合物种类的日益繁多和相关理论的日益成熟,金属有机体系已成为一个重要的化学分支学科。近年来,由线性碳桥桥联的过渡金属有机化合物(又称金属有机“分子导线”^[1,2])以其在一维分子导体、液晶材料和非线性光学材料方面的潜在应用价值引起学术界和产业界的关注。

一维无限链状多炔或多烯的离域体系可用作具有导电性和非线性光学性能的金属有机低聚物和聚合物的前体,也可用于合成新的多不饱和有机化合物。可通过分子设计与合成将含有机配体的过渡金属 L_nM 引入共轭桥的两端或嵌入到碳链中间。金属有机片断的引入可增加不饱和碳链的稳定性,其可极化、电子受授等性质和 MLCT(金属-配体电荷转移)作用或非中心对称性则会增强这类棒状大离域体系分子的液晶性质、非线性光学性质和一维导电性^[3~5]。本综述主要就含线性碳桥(包括多炔碳桥: C_x 和线性多烯碳桥: C_xH_x)的金属有机“分子导线”的合成、性质等方面近年来的研究进展作一评述。鉴于篇幅所限,仅评述线性的“纯碳桥”体系,至于桥上含有杂原子或芳香环的体系不在本文讨论之

列。

1 直链多炔桥联金属有机化合物

1.1 偶数碳桥

合成偶数碳桥桥联配合物最直接的方法是由炔基负离子取代配合物的卤素原子或其它基团,也可以通过炔正离子或炔基金属化合物的氧化偶联等方法合成。由乙炔基构建 C_x 桥的交叉偶联合成技术已经相当成熟,近年不断有新的偶数碳 C_x 桥联过渡金属有机化合物被合成,已报道的碳链长度达到 C_{20} ^[6~8],而端基为 Et_3Si 的分子导线的桥碳数高达 32^[9],端基的位阻有利于使裸碳链保持距离,从而阻止其聚合。

1.1.1 同核体系

C_2 桥联金属有机化合物的数目增长得很快^[10~18]。此类化合物主要由以下方法合成:(1) 碱金属乙炔化物和烷基金属配合物或金属卤化物反应;(2) 含酸性质子的炔烃配合物和烷基金属配合物或金属卤化物反应;(3) 以含 $-C\equiv C-$ 乙炔基

* E-mail: hpxia@xmu.edu.cn; Fax: 0592-2186658.

Received January 10, 2003; revised June 2, 2003; accepted August 11, 2003.

桥的配合物阳离子为反应底物进行反应;(4) 烷基金属配合物和乙炔反应;(5) 二卤代乙炔和金属羰基离子反应;(6) 二卤代乙炔、1,3-丁二炔或 $RC\equiv C^+$ 与 Pt^0 , Rh^I , Ir^I 等金属中心的氧化加成(表 1)。

在已报道的 C_x 桥联同核金属有机化合物中, C_4 桥联的化合物最多, 如 $L_nMn_4MnL_n$ 系列^[19]、 $L_nRe_4ReL_n$ 系列^[20~25]、 $L_nRu_4RuL_n$ 系列^[26~28]、 $L_nRh_4RhL_n$ 系列^[29~31]、 $L_nFe_4FeL_n$ 系列^[32~37]。其中, 由 Bruce 等^[26]合成的 $[CpRu(PPh_3)_2]_2(\mu-C_4)$ 是第一个获得到单晶结构的 C_4 桥联化合物。该配合物具有顺反两种异构体, $C-C$ 键长比一般的较短, 可以证明 C_4 链的电子离域化。

Lapinte 等在 C_x 桥联半三明治型铁配合物的合成方面做了不少工作: 1993 年^[32, 33]首次报道了含 C_4 桥的 35 电子 $Fe^{II}-Fe^{III}$ 混合价态的化合物 1 的合成(Scheme 1)。X 射线衍射数据说明, 在这种混合价态配合物中的 C_4 碳链并非完全

直链; $C-C$ 和 $C=C$ 键长数据则说明 C_4 碳链电子化离域的程度是相当大的; 变温³¹P NMR 证实其自旋能垒 ($G = 41.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 与 Fe_4Fe 轴低自旋保持一致。1998 年, 他们^[36]又报道了通过对中性配合物 $[Cp^*Fe(dppe)(\mu-C_4)Fe(dppe)Cp^*]$ 三次连续的单电子氧化反应合成了第一个 C_4 桥联配合物的三价离子 $[Cp^*Fe(dppe)(\mu-C_4)Fe(dppe)Cp^*]^{3+} [PF_6]_3^-$, 并由 IR, ESP 光谱和 X 射线衍射数据对其结构进行表征。Brady 等^[24]报道了含三种氧化态的 $L_nRe_4ReL_n$ 体系, 即中性的 $L_nRe_4ReL_n$ 、二价阳离子 $L_nRe^{2+} = C=C=C = C = Re^+L_n$ 和电子离域的一价阳离子 $[L_nRe_4ReL_n]^+$ 。

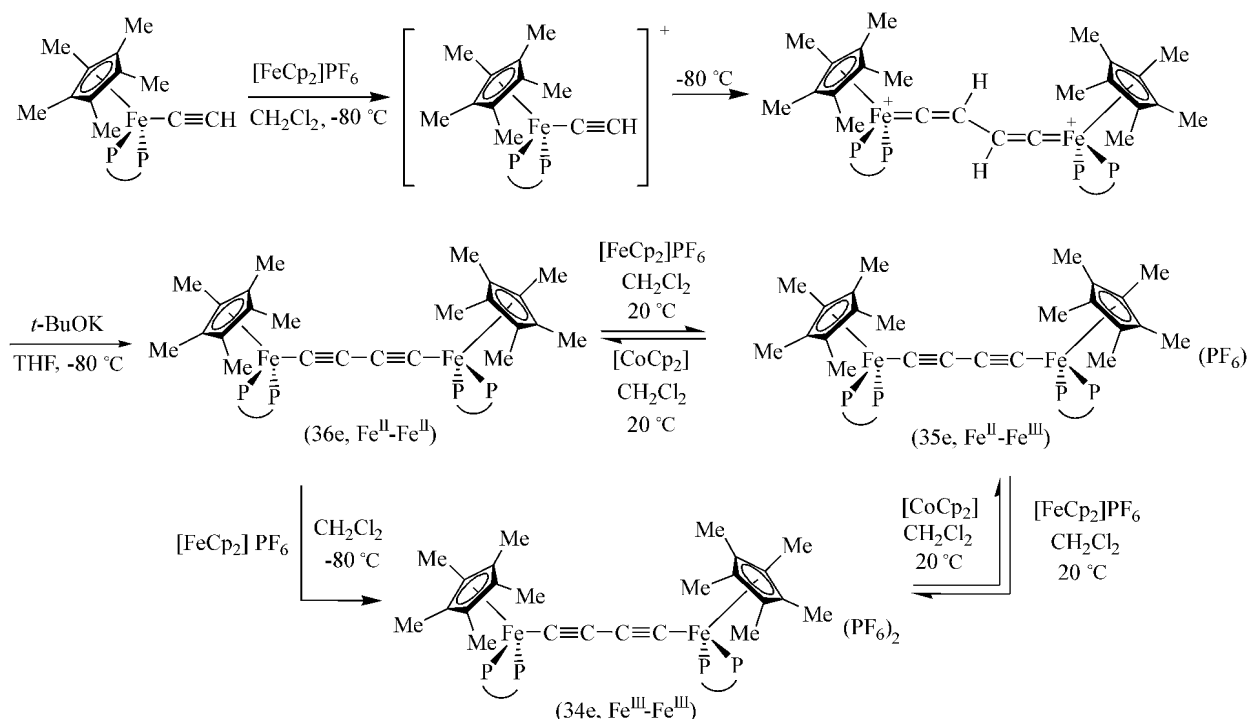
Bruce 等^[28]对 C_4 桥联配合物的氧化反应进行了研究, 用循环伏安法展示了配合物 $[CpRu(PPh_3)_2]_2(\mu-C_4)$ 及其 PMe_3 取代物的四次逐步单电子氧化过程: 其前三个可逆过程的氧化电位分别为 -0.23 , $+0.41$, $+1.03$ 和 -0.26 , $+0.33$, $+0.97 \text{ V}$; 第四个不可逆的氧化反应分别发生在

表 1 C_2 桥联金属有机化合物的主要合成方法^a

Table 1 Main preparation methods of organometallic compounds with a C_2 bridge

C_2 桥联金属有机化合物	合成的起始物料	参考文献
$[Cp(OC)_3W-C\equiv C-W(CO)_3Cp]$	$[CpW(CO)_3Cl] + [Li_2C_2]$	[10]
$[(R_3P)Au-C\equiv C-Au(PR_3)]$	$[(R_3P)Au-C\equiv C-H] + [(R_3P)AuCl]/NaOEt$	[11]
$[Cp^*(OC)_2Fe-C\equiv C-Fe(CO)_2Cp^*]$	$[Cp^*(OC)_2Fe(C\equiv CH)Fe(CO)_2Cp^*]BF_4/NaOMe$	[12, 13]
$[Cp_2^*Sc-C\equiv C-ScCp_2^*]$	$2[Cp_2^*ScCH_3] + HC\equiv CH$	[14]
$[(OC)_5Mn-C\equiv C-Mn(CO)_5]$	$2Na[Mn(CO)_5] + I-C\equiv C-I$	[15]
$[(t-BuO)_3W-C\equiv C-W(OBu t)_3]$	$[(t-BuO)_3W=W(OBu t)_3] + [EtC\equiv C-C\equiv CEt]$	[16, 17]

^a $Cp^* = C_5Me_5$.



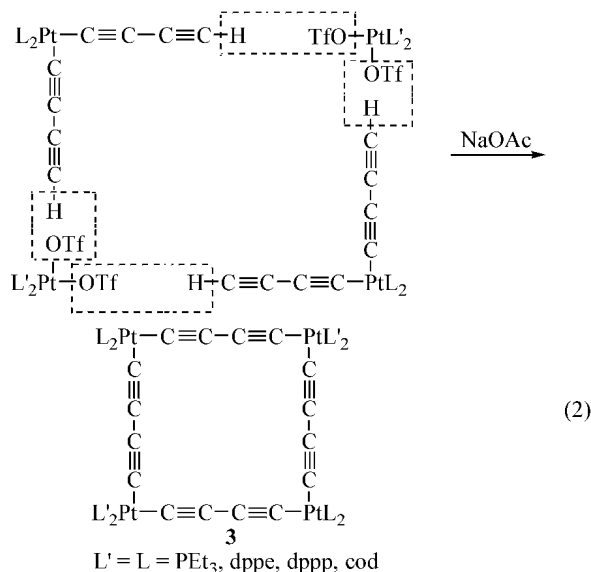
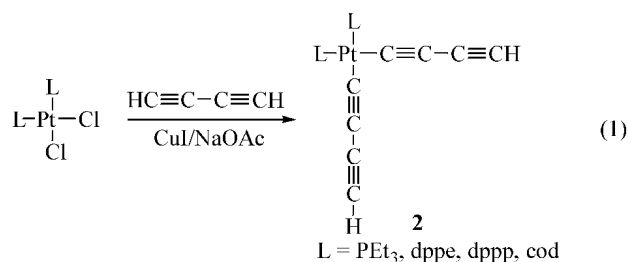
图式 1 含 C_4 桥的 $35e Fe^{II}-Fe^{III}$ 混合价态的化合物的合成步骤

Scheme 1 Preparation of C_4 bridged iron(II)-iron(III) complexes

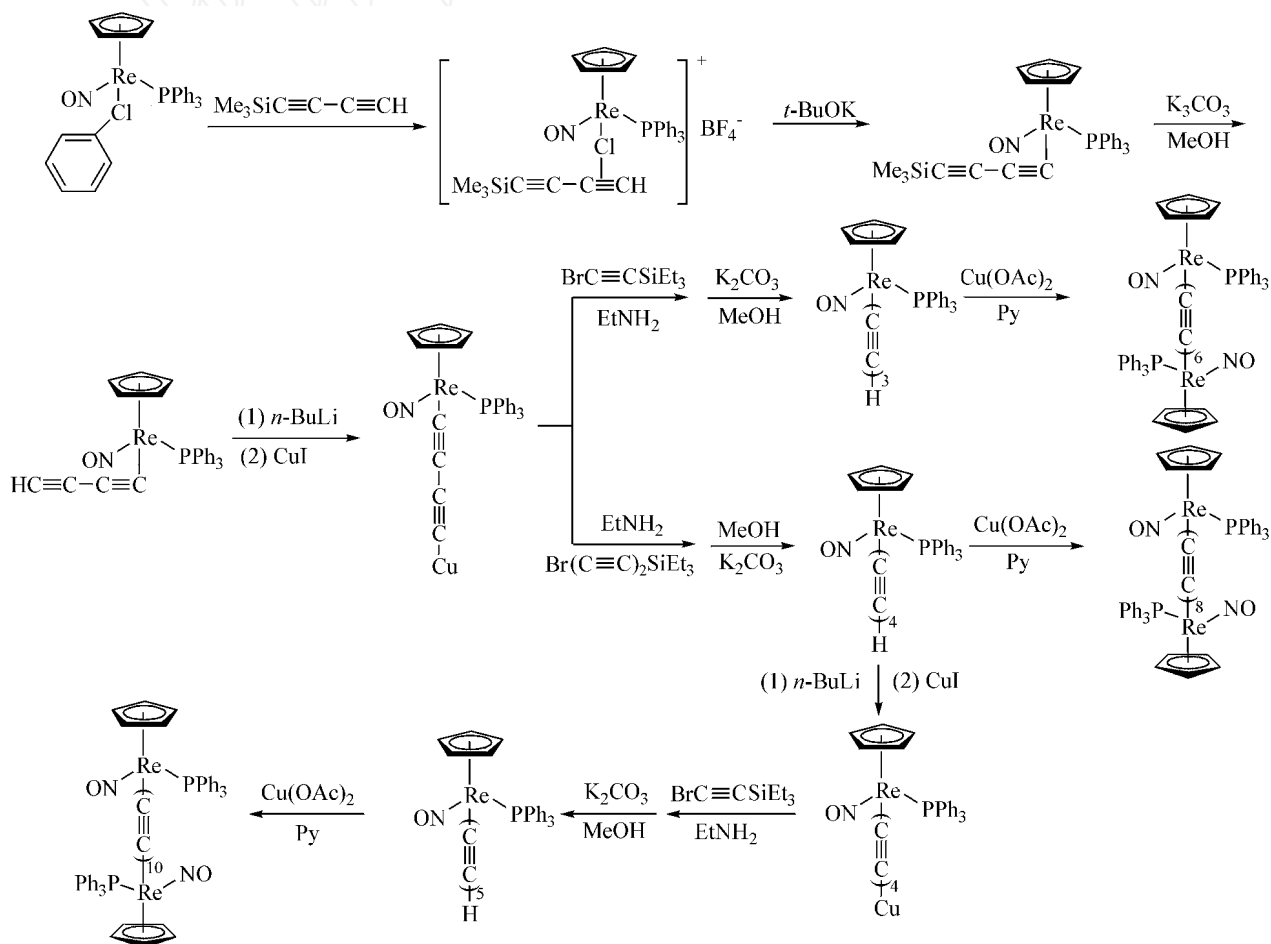
1.68 和 1.46 V 处,并伴随着化学转变.理论计算表明,对这两种配合物的氧化不仅影响其金属中心,而且也影响其 C_4 桥的碳原子.含不同配体配合物模型比较表明含强电子给予配体的配合物更易于被氧化.

最近, Bruce 等^[38]报道了一种奇特的“分子四方”配合物(反应式 1, 2).由 Cu(I) 催化 $cis\text{-PtCl}_2(L)_2$ ($L = \text{PEt}_3, \text{dppe}, \text{dppp}$) 和 1,3-丁二炔的反应,生成含两个丁二炔基配体的“镊子配合物”2,后者和 $cis\text{-Pt}(\text{OTf})_2(L)_2$ 进一步缩合则生成中性的“分子四方”配合物 3.两种络合物的结构均由 X 射线衍射表征,并通过理论计算研究其电子结构.

关于 $x = 6, 8, 10, 12, 16$ 和 20 的 C_x 桥联同核配合物的报道较少^[6~8, 39~48],多是通过单偶合或是交叉偶合的方法制备的,容易分解,难分离,因此也难以表征;且随着碳链的



延长,两金属中心之间的共轭连通明显削弱. Bartik 等^[6]报道了通过相应的 $[(\text{Re}^*)(\text{C}=\text{C})_n\text{H}]$ 偶合或交叉偶联反应合成分子式为 $[(\text{Re}^*)(\text{C}=\text{C})_n(\text{Re}^*)]$ [$n = 2, 3, 4, 6, 8, 10$;
 $(\text{Re}^*) = \text{Cp}^*\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$] 的多炔桥二铼配合物(Scheme 2).这些配合物随着碳链的增长,由循环伏安曲线得到的金



图式 2 含 C_4 桥的 $35\text{eRe}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{III}}$ 混合价态的化合物的合成步骤

Scheme 2 Preparation of dirhenium complexes ($\text{Re}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{III}}$) with polyacetylene bridge

属中心间的氧化电位 E 的差别越来越小 (C_6 : 0.38; C_8 : 0.28; C_{12} : 0.1), 当 x 达到 20 时为零, 即只能观察到单一的氧化态. 这表明, 至少在氧化性能方面, $[(Re^+)C_{20}(Re^+)]$ 中的两个金属中心是独立的. 而 UV-vis 光谱随着碳链的增长, 最大特征峰表现出明显的红移. 因此, 碳链的延长对产物各方面性能的影响仍有待于进一步的研究.

最近, Lu 等^[46]报道了由 $Me_3Si(C=C)_nSiMe_3$ ($n=3, 4$) 和 $Cy_3PAuCl/NaOH$ 中合成了 $Cy_3PAu(C=C)_nAuPCy_3$ ($n=3, 4$) 并获得了 $Au^+C_6Au^+$ 的单晶衍射数据. Sakurai 等^[44]报道的 $[Fp^+-(C=C)_6-Fp^+]$ [$Fp^+ = Fe(Cp^+)(CO)_2$] 和 Thomas 等^[45]报道的 $[trans, trans-(\textit{p-tol})(Ar_3P)_2Pt(C=C)_6Pt(PAr_3)_2(\textit{p-tol})]$ ($Ar = Ph, \textit{p-tol}$) 是目前已获得单晶衍射数据的最长碳链 C_x 桥联配合物.

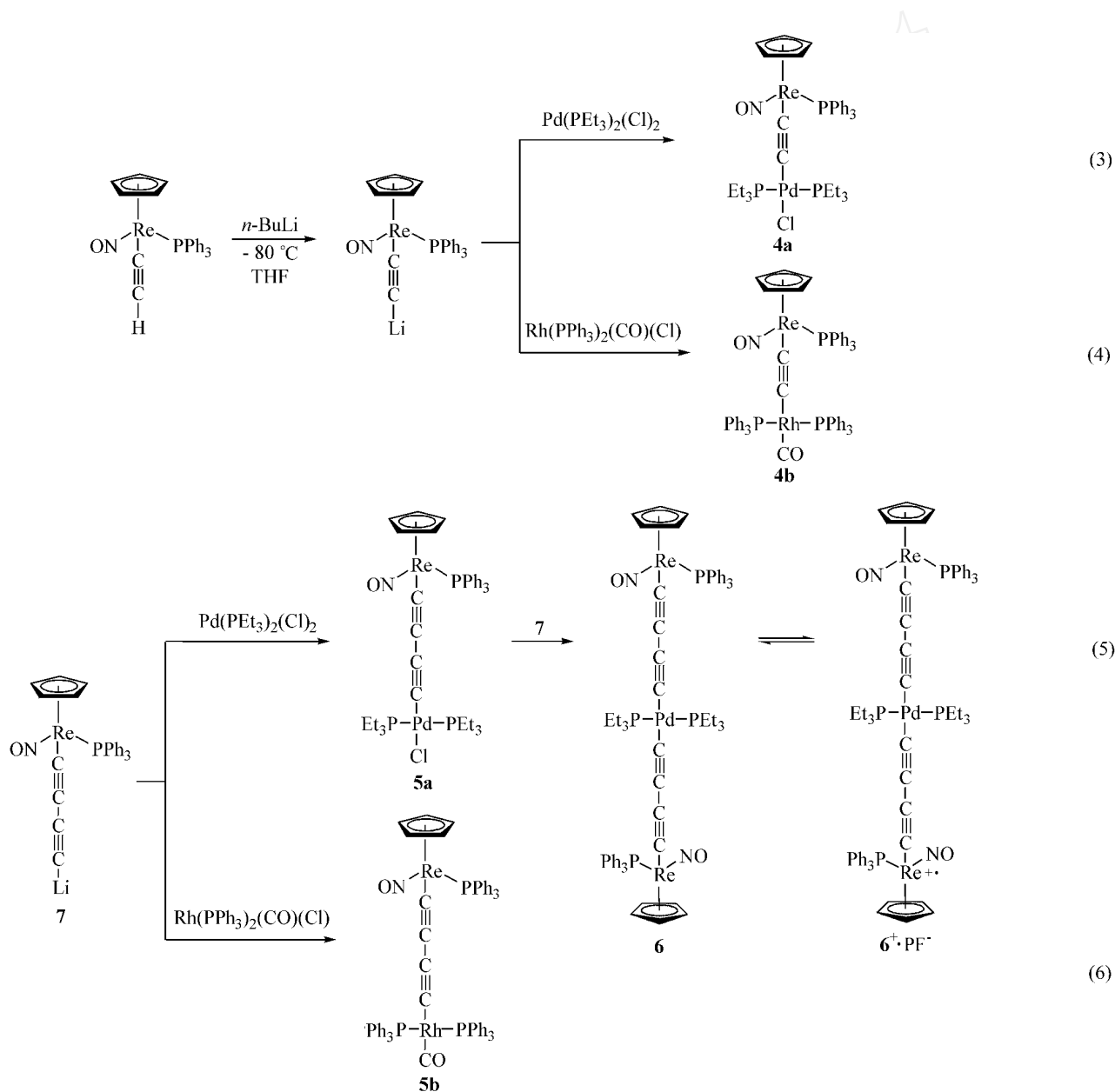
1996 年, Coat 等^[34]首次报道了 C_8 桥联 35 电子 $Fe^{II}-Fe^{III}$ 混合价态的化合物, 其红外光谱在 1879 和 1784 cm^{-1} 处

出现两个 $C=C$ 吸收峰, $C=C$ 的低波数位移表明, C_8 链的电子结构介于多炔和累积多烯之间. 紫外-可见光谱呈现非常强的金属-配体电荷转移 (MLCT) 吸收带. 与其他的桥联化合物相比, 该混合价态化合物表现出强的长程电子相互作用. 因此, 混合价态共轭体系的研究值得关注.

1.1.2 异核体系

已发现 C_x 桥联异核配合物的数量虽不如同核体系的多, 但这是一个重要的发展方向, 因为在 C_x 桥联异核配合物 $ML_nC_xML_n$ 中, 如果一个含配体金属具有电子给体的性质, 而另一个含配体金属有电子受体的性质, 因电子可通过共轭碳链 C_x 传递. 此类化合物应具有类似于混合价态配合物的特点, 因而被称为类混合价态化合物, 在分子磁体和非线性光学材料等方面有诸多潜在的应用前景.

Weng 等^[49]报道了 C_x 桥联异核配合物 MC_2M (4), MC_4M (5) 和 $MC_4M C_4M$ (6) (反应式 3~6).

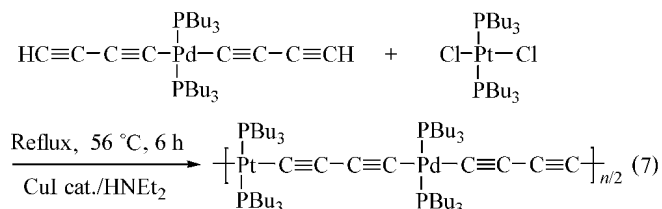


4a 和 6 易被氧化成稳定的阳离子 $4a^+ \cdot PF_6^-$ 和 $6^+ \cdot PF_6^-$, 是 C_x 桥联异核配合物中得到的阳离子的首次报道. 在这类配合物阳离子中的一个金属端通常更具有碱性或电子更加富集, 并且更能稳定正电荷. 由循环伏安曲线数据可以看出, 4a, 5a, 6 中的 Re 比 Pd 更容易氧化, 因此所得到的配合物阳离子的正电荷局限于某个金属也就不足为奇了. 而且 $6^+ \cdot PF_6^-$ 中的奇数电子并不在对称连接的 Re 端快速移位, 可以推断出由 9 个原子组成的 $C=CC=CPdC=CC=C$ 桥并不能有效的传送电子. 但是在 $[L_nReC_4ReL_n]$ 的阳离子^[20] 和 $[L_nFeC_4FeL_n]$ 的阳离子^[32,33] 中的四原子 $C=CC=C$ 桥却能有效传送电子. 据认为这是由于 $6^+ \cdot PF_6^-$ 中的 Pd 原子成为电子转移的障碍. 从循环伏安曲线数据上还可以看出 4a 相对于 5a 和 6 在热力学上更有利于氧化 ($E^\circ = 0.23 \sim 0.24$ V), 这与 Brady^[40] 等报道的 $[L_nReC_4ReL_n]$ 相对于同系物 $[L_nReC_6ReL_n]$ 和 $[L_nReC_8ReL_n]$ 更易于氧化的现象是一致的. 从热力学的角度分析, 当 sp 杂化的碳链增长时, 由于不饱和度增大, 具有有机端基的共轭聚炔烃的 HOMO 能量增大, 其氧化反应应该是变得更加不利.

此外, 还有 Bruce 等^[50] 报道的 $[L_nWC_4ML_n]$ ($M = Mb, Fe, Pt, Ru, Rh, Ir, Au, Mn$), Paul 等^[51] 报道的 $[L_nFeC_4ReL_n]$ 等 C_x 桥联异核配合物. 可见, 异核配合物一般以 C_4 桥为主, 且有少量的 C_2 桥.

1.1.3 多炔桥联金属有机高分子

由于嵌入的金属具 d^8 构型、平面四方结构, C_x 桥嵌入金属的聚炔以直链方式存在, 具有相当大的非线性光学响应值和液晶性质, 因此引起化学家和材料学家的极大兴趣, 并很快发展了许多实用的合成途径. 自从 1978 年 Sonogashira 等^[52,53] 首次合成在碳链中嵌入 Pt, Pd 的聚炔以来 (反应式 7), 不断有新的 C_x 桥嵌入金属的聚炔的合成报道^[54~58]. 与同核金属聚炔相比, 异核金属聚炔在分子的主链上有电子云的偏移, 电子的推吸将更利于电子的传导, 在相关的光电方面的性质及由性质决定的应用上有更大优势.



众所周知, 20 世纪的最后一个诺贝尔化学奖颁给了三位在导电高分子研究中获得杰出成就的三位化学家. 说明该领域仍是学术界与产业界的关注热点之一. 目前, 此类聚合物存在的问题主要有以下 3 个方面: (1) 许多聚合物在空气中的稳定性不够高; (2) 聚合物的溶解性能普遍较差, 且熔点较高, 不利于加工和表征; (3) 价格较纯有机聚合物高得多. 当然, 上述 3 个问题也是大多数纯有机共轭高分子材料的共同缺陷.

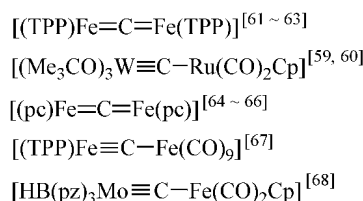
1.2 奇数碳桥

已报道的 C_x 桥联配合物一般 x 为偶数. 因产品不稳定以及合成上的困难, 迄今报道的奇数 C_x 桥联配合物并不多, 而且主要是 C_1 桥. C_3 和 C_5 桥的报道极少且这类化合物很不稳定.

C_1 桥联的配合物是研究的最多的奇数裸碳桥化合物, 有两种结构类型即卡宾型和卡拜型.



迄今, 已报道的 C_1 桥联配合物数目较少 (Scheme 3). 它们可以通过置换反应^[59,60], 自由基反应^[61~66] 或亲核取代反应^[67,68] 等方法制备. 这类化合物可以作为表面束缚卡拜类型化合物的模型, 而受到广泛关注.

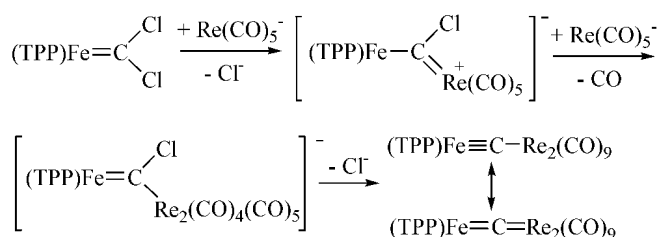


TPP = tetraphenylporphyrinato, pc = phthalocyaninato(2-),
pz = 3,5-dimethylpyrazolyl

图式 3 已报道的 C_1 桥联配合物

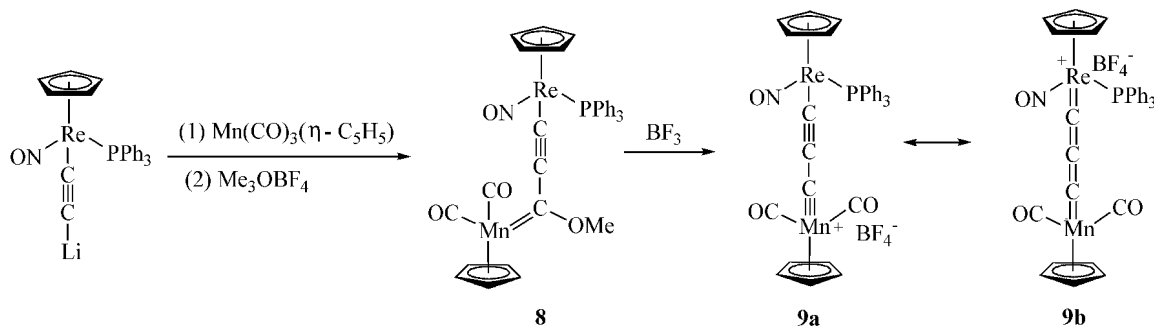
Scheme 3 Reported C_1 bridged complexes

化合物 $[(TPP)Fe=C-Re_2(CO)_9]$ 含有迄今已知最短的金属-碳键 [$Fe-C$ 键长仅为 0.1605 (13) nm], 被认为是一种金属化了的金属卡拜. 该化合物以 $[(TPP)Fe=CCl_2]$ 和 $[Re(CO)_5]^-$ 为原料合成可能是如下所示. 以金属羰基离子 $[Mn(CO)_5]^-$, $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 或 $[Cr(CO)_5]^{2-}$ 为原料, 则会得到相应的化合物 $[(TPP)Fe=C=ML_n]$ [$ML_n = Mn_2(CO)_9, Fe(CO)_4, Cr(CO)_5$]^[67].



1993 年, Weng 等^[69] 首次合成了 C_3, C_5 桥联异核金属有机化合物, 该法先合成含弯曲 C_3 桥的卡宾配合物 8, 再用 BF_3 脱去 OMe 基团, 最终得到直线型 C_3 桥联的炔基卡拜化合物 9, X 射线晶体衍射表明, 其结构实际上应该为 9b (Scheme 4).

用该法合成出的 C_5 桥联配合物^[70], 表现出一些奇特的性质, 如: 无论在溶液中或是在固体状态下均具有很强的光

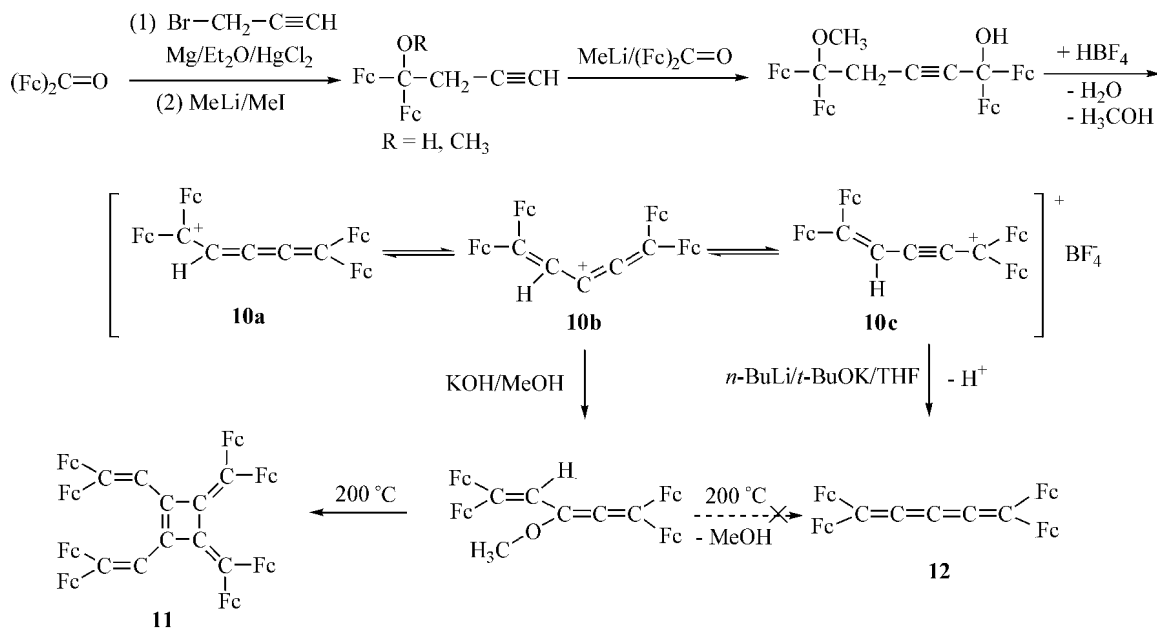
图式 4 C_3 桥联异核金属有机化合物的合成步骤Scheme 4 Preparation of C_3 bridged complexes

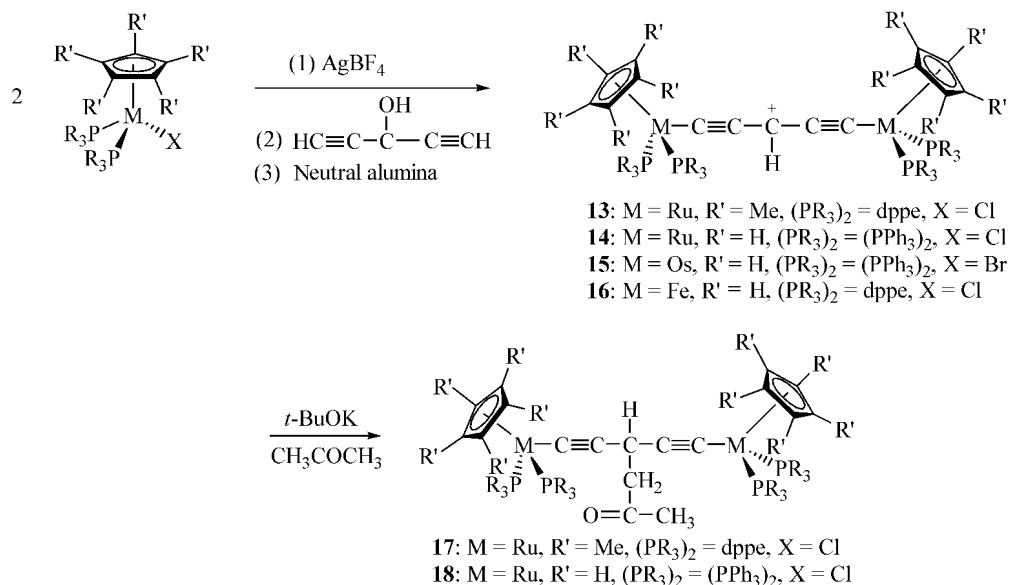
敏感性:在室温下,即使在黑暗中几小时就会分解,且分解速度明显与浓度大小有关(浓度越大分解速度越快),因此妨碍了其进一步的提纯或结晶.他们认为配合物中五甲基环戊二烯基的存在并非不稳定性本质原因,不稳定是由于奇数碳链的长度增长所引起的.

1998年,Brildstein等^[71]报道了由 $(Fe)_2CO$ 起始(Fe = ferrocenyl)、通过二茂铁甲氧基对丙炔的逐级取代和二级脱水制备的第一个在空气中稳定存在的 C_5H 桥联金属盐 **10**,该 C_5H 桥的中间原子有正碳离子性质(Scheme 5).在真空中用甲醇对**10**进行亲核进攻,希望在热消除后得到**12**的尝试并没有成功,得到的却是一种含有8个二茂铁基的环丁烯二聚体**11**.**12**是在以“超强碱” $n-BuLi/t-BuOK$ 对**10**进行脱质子化后得到的.在对**12**的电化学性能和反应活性(如,累积多烯亚基的亲核反应活性,环加成、环低聚反应,电荷转移络合物的形成等)考察之后,认为该体系的稳定性是受到二茂

铁基强大电子释放能力的强烈影响.

我们利用 $[(^5-C_5R_5)ML_2]^+$ 对炔的活化作用,合成了一系列很稳定的 C_5H 桥联双金属(Fe , Ru , Os)配合物^[72-74](Scheme 6).这些配合物的 1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR均表明两个金属核是等同的,说明 C_5H 桥是对称的, C_5H 桥配合物具有完全共轭结构. $[Cp(PPh_3)_2Ru=C=C=CHC=C-Ru(PPh_3)_2Cp]^+$ 和 $[Cp(PPh_3)_2Os=C=C=CHC=C-Os(PPh_3)_2Cp]^+$ 的单晶衍射结果进一步证实 C_5H 桥的对称性.值得注意的是这类 C_5H 桥联配合物是很稳定的,其固体可以短时间内暴露于空气中而不分解.此外,有趣的是我们所合成的 C_5H 桥配合物与Brildstein等^[71]所报道的 C_5H 桥配合物**10**类似: C_5H 桥的中心C原子带有部分正碳离子性质.用 $[CH_2COCH_3]^-$ 进攻配合物**13**和**14**分别生成配合物**17**和**18**.

图式 5 第一个在空气中稳定存在的 C_5 桥联金属盐 $(Fe)_2C=C=C=C=C(Fc)^+BF_4^-$ 的合成步骤Scheme 5 Preparation of C_5 -cumulenium salt $(Fe)_2C=C=C=C=C(Fc)^+BF_4^-$

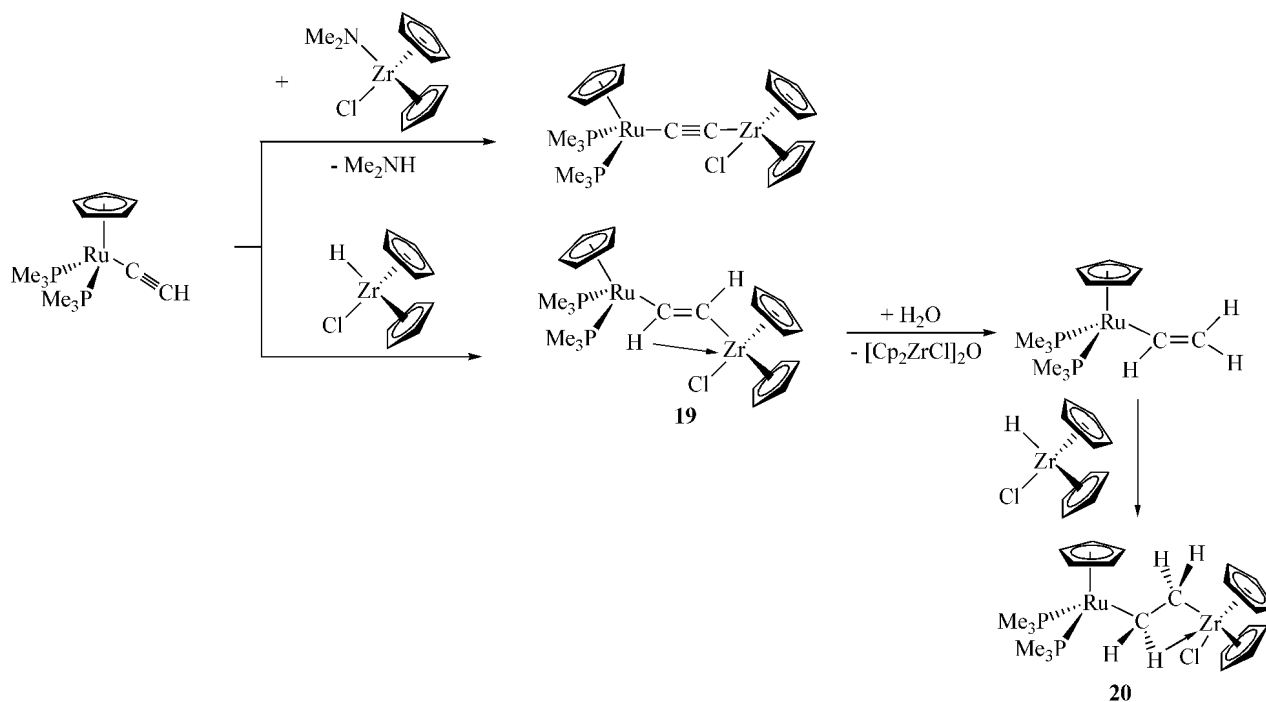
图式 6 C_5H 桥联金属有机化合物 $[\text{M}^+ \text{C}_5\text{HM}^+]$ 的合成步骤及反应活性Scheme 6 Preparation and reactivity of complexes with C_5H bridge

2 直链多烯桥联金属有机化合物

上述讨论的多炔桥是以纯 sp 杂化的碳原子为基本单元构筑的. 但是, 许多有产业化前景的光电高分子如聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等都是以前 sp^2 杂化碳原子为主体构筑的. 值得注意的是: 以纯 sp^2 杂化碳原子为基本单元构筑的多烯桥 (C_xH_x 桥) 金属有机化合物的报道却相对较少. 已见报道的

共轭桥仅限于: C_2H_2 桥^[75,76]、 C_4H_4 桥^[77~80]、 C_5H_5 桥^[81,82]和 C_6H_6 桥^[83].

Lemke 等^[76]报道了三种分别以单键、双键、三键 C_2 桥联 Ru/Zr 的异核金属配合物 $\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{RuCH}_n\text{CH}_n\text{ZrClCp}_2$ ($n = 0, 1, 2$) (Scheme 7). 化合物 19 和 20 的光谱数据和单晶结构数据表明 a, b 配合物的 Zr 和 Ru 毗邻的 CH 之间有 π -agostic 相互作用.

图式 7 三种 C_2 桥联 Ru/Zr 异核金属配合物的合成步骤Scheme 7 Preparation of three kinds of Ru/Zr complexes with C_2 bridge

Sponser 等^[78,79]报道了 $[\text{CpFeLL}]_2(\mu\text{-CH}=\text{CHCH}=\text{CH})$ 体系的制备和氧化后得到的自由基阳离子及二价阳离子配合物 (Scheme 8), 还通过理论计算得到以下结论: 中性配合物仅有弱的离域作用, 而由混合化合价阳离子的有效偶合参数可以看出, 自由基阳离子及二价阳离子配合物表现出强烈的离域作用. 对后两者的共轭能力影响最大的是相对于金属 d 轨道最高的 π 轨道能量, 而对中性配合物的共轭能力影响最大的是最低的 π^* 轨道能量.

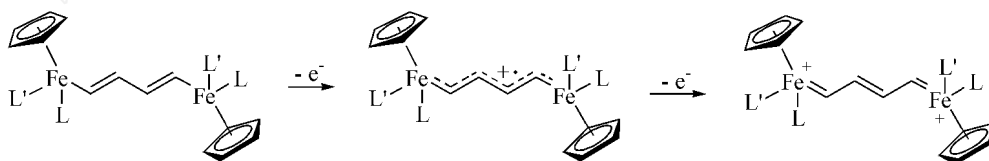
我们在 1998 年^[80]报道了一种构筑 C_4H_4 桥更为简便的方法, 它是由金属氢化物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与丁二炔反应制得的 (Scheme 9). 用过量的 PEt_3 与配合物 **21** 反应, 可以得到一种溶解度更好的双金属配合物 **22**. 该配合物的结构得到 NMR 和单晶衍射结果的确证, 其中, C_4H_4 桥为全反式结构.

1996 年, 我们^[81]利用金属氢化物和奇数碳二炔间的插入反应, 首次成功地合成了 x 是奇数的含 C_xH_x 桥的双金属共轭配合物 $[\text{Ru}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ru}^+]$ (Scheme 10), 并对所合成的一系列 C_5H_5 桥双金属配合物进行系统的表征. 配合物中 C_5H_5 桥有较大的反应活性, C_5H_5 桥的中心碳原子 (也是整个分子的中心原子) 上带有正电性, 易与亲核试剂 PMe_3 反应生成季铵盐化合物 **23**. 随后, 我们又报道了一种对称性 C_5H_5 桥的构筑方法^[82] (Scheme 10). C_5H_5

桥配合物不如相应的 C_4H_4 桥配合物 (如 **21**, **22**) 稳定 (这可能是分子内存在的金属卡宾结构不太稳定), 但均比纯 sp 杂化的 C_5 桥配合物稳定得多, 可以在室温下进行分析、表征.

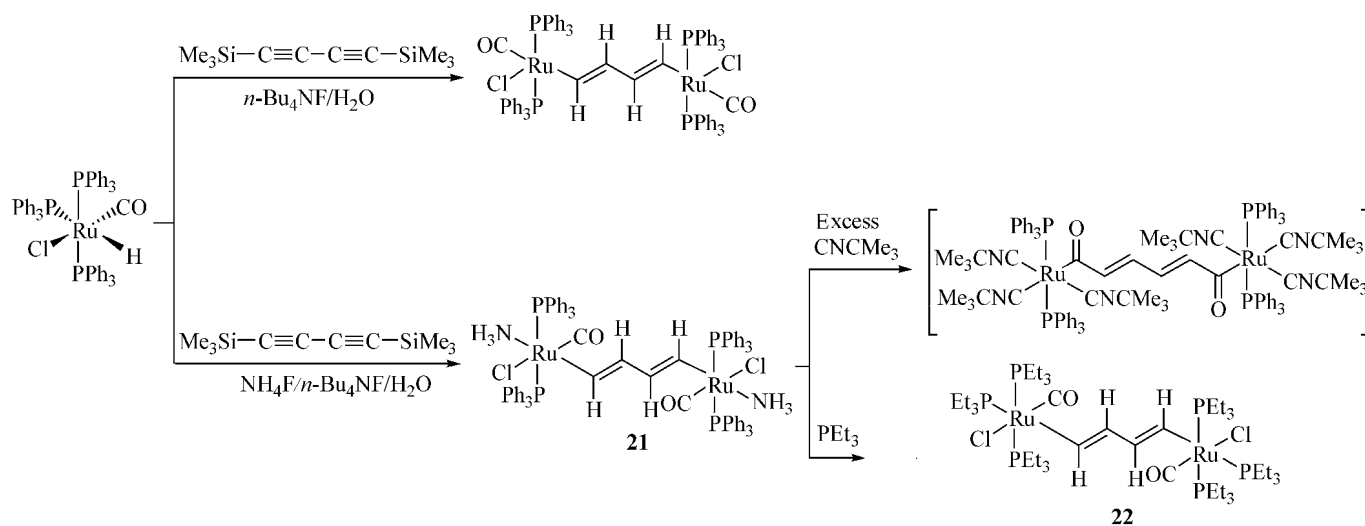
3 结语

综上所述, 目前的这一领域的研究主要集中在三个方面: 一是对多炔和多烯桥联配合物的合成技巧的研究. 目前已有大量多炔桥联配合物被分离和表征, 说明具有纯 sp 杂化碳键合的中性 18 价电子配合物的合成方法已较成熟. 而多烯桥联配合物相对较少, 说明具有纯 sp^2 杂化碳桥配合物的构筑方法仍在探索之中; 二是合成更长碳链的共轭桥联配合物和进一步完善金属端基使其能有更高的氧化-还原电位将成为这一领域的发展前沿; 三是对共轭桥与金属中心的 p -共轭体系电子转移过程的研究. 这一过程涉及旋光转移、非线性、电子离域等性能. 这些性能反映了共轭的不饱和体系可作为“分子导线”的潜在用途. 因此, 这类化合物, 尤其是具有混合价态或类混合价态的异核配合物, 其受授电子体通过 sp 杂化或 sp^2 杂化的碳链相连, 可实现两个金属中心的电荷转移, 而且容易形成非中心对称晶体, 其光电物理性质值得重视.



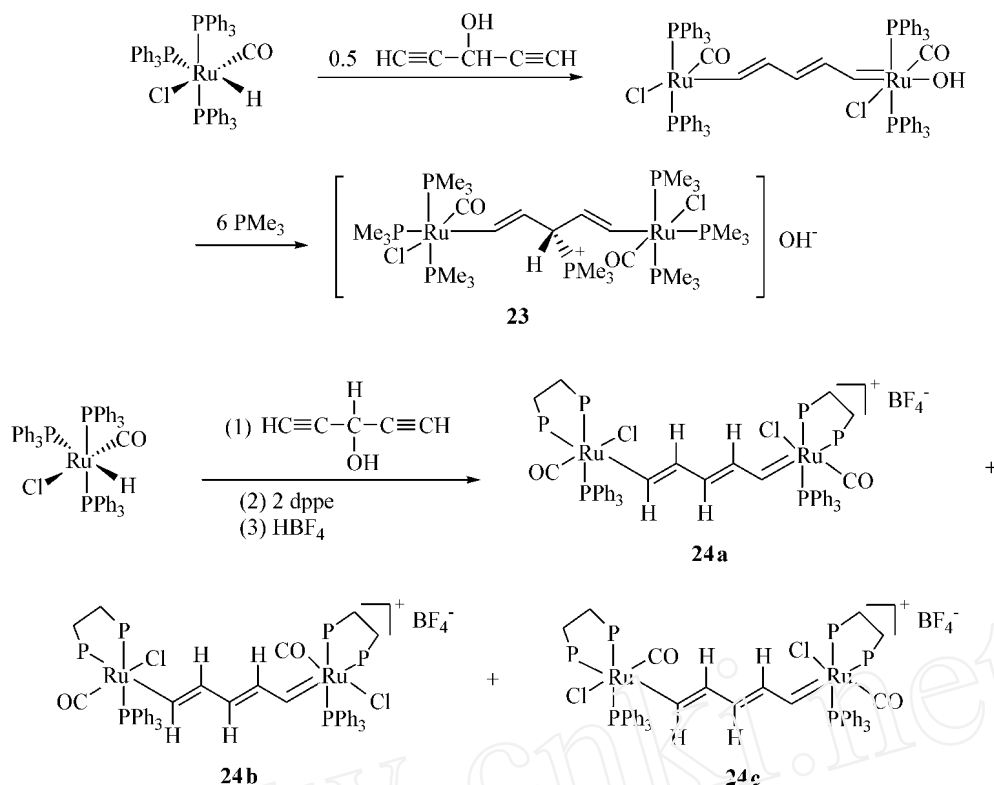
图式 8 $[\text{CpFeLL}]_2(\mu\text{-CH}=\text{CHCH}=\text{CH})$ 体系的氧化反应

Scheme 8 Oxidation of $[\text{CpFeLL}]_2(\mu\text{-CH}=\text{CHCH}=\text{CH})$



图式 9 C_4H_4 桥联金属配合物的合成步骤

Scheme 9 Preparation of complexes with C_4H_4 bridge

图式 10 首例 C_5H_5 桥联金属配合物的合成步骤Scheme 10 Preparation of the first complexes with C_5H_5 bridge

可以预见,多烯和多炔桥联配合物不仅将在多烯和多炔化合物的制备等有机合成方面具有良好的应用前景,而且在材料科学方面,随着对共轭桥联配合物结构和性质研究的深入,制备具有优异性能的非线性光学材料、液晶材料、分子磁体和一维分子导线已成为可能。

总之,在共轭桥的两端或中间插入过渡金属的研究是很有意义的工作。因为过渡金属品种众多,性能各异,尤其是其丰富的 d, f 轨道,使其与多种有机功能团具有良好的配位能力,为光电材料的分子设计展现出比纯碳有机体系更为广阔的拓展空间。过渡金属的多样性及不确定性对共轭体系性能的复杂影响,正以其独特的魅力引起诸多学者的重视。

References

- Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- Bunz, U. H. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 969.
- Beck, W.; Niemer, B.; Wieser, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 923.
- Chen, W.-Z.; You, X.-Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1998**, 14, 11 (in Chinese).
(陈万之, 游效曾, 无机化学学报, **1998**, 14, 11.)
- Long, N. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21.
- Bartik, T.; Bartik, B.; Brady, M.; Dembinski, R.; Gadysz, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 414.
- Bunz, U. H. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 9691.
- Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gadysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 810.
- Eastmond, R.; Johnson, T. R.; Wadton, D. R. M. *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601.
- Ustynuk, N. A.; Vinogradova, V. N.; Kravtsov, D. N.; Orunencko, Y. F.; Piren, V. A. *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 24, 488.
- Cross, R. J.; Davidson, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, (2), 411.
- Akita, M.; Terada, M.; Oyama, S.; Morroka, Y. *Organometallics* **1990**, 9, 816.
- Akita, M.; Terada, M.; Oyama, S.; Sugimoto, S.; Morroka, Y. *Organometallics* **1991**, 10, 1560.
- Clair, M. S.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1991**, 10, 525.
- Davies, J. A.; El-Ghanam, M.; Pinkerton, A. A. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 367.
- Chisholm, M. H.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Lucas, E. A. *Organometallics* **1991**, 10, 535.
- Caulton, K. G.; Cayton, R. H.; Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Lobkovsky, E. B.; Xue, Z. *Organometallics* **1992**, 11, 321.
- Akita, M.; Morroka, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 420.

- 19 Kheradmandan, S.; Heinze, K.; Schmalte, J. W.; Berke, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2270.
- 20 Seyler, J. W.; Weng, W.; Zhou, Y.; Gadysz, J. A. *Organometallics* **1993**, *12*, 3802.
- 21 Zhou, Y.; Seler, J. W.; Weng, W.; Arif, A. M.; Gadysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8509.
- 22 Weng, W.; Bartik, T.; Brady, M.; Bartik, B.; Ramsden, J. A.; Arif, A. M.; Gadysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922.
- 23 Yam, V. W. W.; Lau, V. C. Y.; Cheung, K. K. *Organometallics* **1996**, *15*, 1740.
- 24 Brady, M.; Weng, W.; Zhou, Y.; Seyler, J. W.; Amoroso, A. J.; Arif, A. M.; Böhme, M.; Frenking, G.; Gadysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775.
- 25 Meyer, W. E.; Amoroso, A. J.; Horn, C. R.; Jaeger, M.; Gadysz, J. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1115.
- 26 Bruce, M. I.; Hinterding, P.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 209.
- 27 Ren, T.; Zou, G.; Alvarez, J. C. *Chem. Commun.* **2000**, *13*, 1197.
- 28 Bruce, M. I.; Low, P. J.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Best, S. P.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1949.
- 29 Rappert, T.; Nürnberg, O.; Werner, H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1359.
- 30 Gil-Rubio, J.; Laubender, M.; Werner, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 1202.
- 31 Gil-Rubio, J.; Laubender, M.; Werner, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 1365.
- 32 Narvor, N. L.; Lapinte, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, (4), 357.
- 33 Narvor, N. L.; Toupet, L.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129.
- 34 Coat, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 477.
- 35 Coat, F.; Guilevic, M. A.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1997**, *16*, 5988.
- 36 Guillemot, M.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **1998**, *17*, 1928.
- 37 Coat, F.; Guillemot, M.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 76.
- 38 Bruce, M. I.; Costuas, K.; Halet, J. F.; Hall, B. C.; Low, P. J.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (3), 383.
- 39 Rappert, T.; Nürnberg, O.; Werner, H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1359.
- 40 Brady, M.; Weng, W.; Gadysz, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2655.
- 41 Coat, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 477.
- 42 Hartbaum, C.; Mauz, E.; Roth, G.; Weissenbach, K.; Fischer, H. *Organometallics* **1999**, *18*, 2619.
- 43 Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Kelly, B. D.; Low, P. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3719.
- 44 Sakurai, A.; Akita, M.; Morooka, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 3241.
- 45 Thomas, B. P.; Bohling, J. C.; Arif, A. M.; Gadysz, J. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 3261.
- 46 Lu, W.; Xiang, H. F.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2343.
- 47 Yam, V. W. W. *Chem. Commun.* **2001**, 789.
- 48 Meyer, W. E.; Amoroso, A. J.; Horn, C. R.; Jaeger, M.; Gadysz, J. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1115.
- 49 Weng, W.; Bartik, T.; Brady, M.; Bartik, B.; Ramsden, J. A.; Arif, A. M.; Gadysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922.
- 50 Bruce, M. I.; Ke, M.; Low, P. J. *Chem. Commun.* **1996**, 2405.
- 51 Paul, F.; Meyer, W. E.; Toupet, L.; Jiao, H.; Gadysz, J. A.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9405.
- 52 Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101.
- 53 Sonogashira, K.; Kataoka, S.; Takahashi, S. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 319.
- 54 Davis, S. J.; Johnson, B. F. G.; Khan, M. S.; Lewis, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 187.
- 55 Lewis, J.; Khan, M. S.; Kakkar, A. K.; Johnson, B. F. G.; Morimoto, H.; Murata, E. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 165.
- 56 Gil-Rubio, J.; Laubender, M.; Werner, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 1202.
- 57 Wong, K. T.; Lehn, J. M.; Peng, S. M.; Lee, G.-H. *Chem. Commun.* **2000**, 2259.
- 58 Gil-Rubio, J.; Laubender, M.; Werner, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 1365.
- 59 Koutsantonis, G. A.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2316.
- 60 Latesky, S. L.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4731.
- 61 Mansuy, D.; Lecomte, J. P.; Chottard, J. C.; Bartoli, J. F. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3119.
- 62 Gøedken, V. L.; Deakin, M. R.; Bottomley, L. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 607.
- 63 English, D. R.; Henrickson, D. N.; Suslick, K. S. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 367.
- 64 Rossi, G.; Gøedken, V. L.; Ercolani, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 46.
- 65 Bakshi, E. N.; Delfs, C. D.; Murray, K. S.; Peters, B.; Homborg, H. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4318.
- 66 Ercolani, C.; Gardini, M.; Gøedken, V. L.; Pennesi, G.; Rossi, G.; Russo, U.; Zanonato, P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3097.
- 67 Beck, W.; Knauer, W.; Robl, C. *Angew. Chem., Int. Ed.*

- Engl.* **1990**, 29, 318.
- 68 Etienne, M.; White, P. S.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2324.
- 69 Weng, W.; Ramsden, J. A.; Afig, A. M.; Gadysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3824.
- 70 Weng, W.; Bartik, T.; Gadysz, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2199.
- 71 Bildstein, B.; Schweiger, M.; Kopacka, H.; Ongania, K.-H.; Wurst, K. *Organometallics* **1998**, 17, 2414.
- 72 Jia, G.; Xia, H.-P.; Wu, W.-F.; Ng, W.-S. *Organometallics* **1996**, 15, 3634.
- 73 Xia, H. P.; Wu, W. F.; Ng, W. S.; Williams, I. D.; Jia G. *Organometallics* **1997**, 16, 2940.
- 74 Xia, H. P.; Ng, W. S.; Ye, J. S.; Li, X.-Y.; Wong, W. T.; Lin, Z.; Yang, C.; Jia, G. *Organometallics* **1999**, 18, 4552.
- 75 Rajapakse, N.; James, B. R.; Dolphin, D. *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 2274.
- 76 Lemke, F. R.; Szalda, D. J.; Bullock, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8466.
- 77 Sanders, A.; Gering, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 104, 67.
- 78 Etzenhouser, B. A.; Chen, Q.; Sponsler, M. B. *Organometallics* **1994**, 13, 4176.
- 79 Sponsler, M. B. *Organometallics* **1995**, 14, 1920.
- 80 Xia, H. P.; Yeung, R. C. Y.; Jia, G. *Organometallics* **1998**, 17, 4762.
- 81 Xia, H. P.; Jia, G. *Organometallics* **1997**, 16, 1.
- 82 Xia, H. P.; Yeung, R. C. Y.; Jia G. *Organometallics* **1997**, 16, 3557.
- 83 Fox, H. H.; Lee, J. K.; Park L. Y.; Schrock R. R. *Organometallics* **1993**, 12, 759.

(Y0301102 LU, Y. J.; LU, Z. S.)

CONTENTS

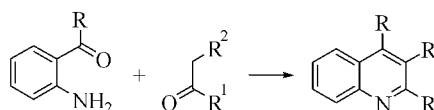
Progress of Research on Linear Carbon Bridged Organometallic Molecular Wires

ZHANG, Hong; HE, Guo-Mei;
XIA, Hai-Ping*

Chin. J. Org. Chem. **2004**, 24(4), 355

The complexes containing C_x and C_xH_x carbon chains span multi transition metals are of current interest due to their anticipated useful properties in molecular electronics and nonlinear optical materials. This paper reviewed the recent advances in this exciting field.

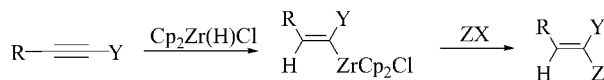
Recent Progress on Friedländer Condensation Reaction



YANG, Ding-Qiao*; LÜ, Fen; GUO, Wei
Chin. J. Org. Chem. **2004**, 24(4), 366

The *o*-aminobenzaldehyde reacts with all kinds of α -H aldehydes and ketones by Friedländer condensation reaction. therefore Friedländer condensation reaction has been applied in many fields such as heterocyclic chemistry, natural product chemistry, pharmaceutical chemistry, coordinating chemistry, organometallic chemistry and asymmetric organic synthesis.

Synthesis of Various Vinylzirconium Com- pounds and Their Application in Stereoselective Synthesis Di- and Tri-substituted Alkenes



ZHONG, Ping

Chin. J. Org. Chem. **2004**, 24(4), 374

Y = H, SeR¹, SnR₃¹, SiMe₃, S(O)R¹; X = Cl, Br;
Z = SR¹, SeR¹, TeR¹, P(O)(OR¹)₂, S(O)R¹, SO₂R¹

Asymmetric Epoxidation of Olefins Catalyzed by Chiral Ketones



WANG, Chun*; WU, Qiu-Hua;
YANG, Li-Hua; TANG, Rarr-Xiao;
YANG, Xu-Zhe; GUO, Xi-Min;
FENG, Shuo; LI, Gui-Shen

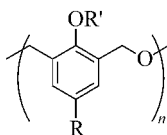
Chin. J. Org. Chem. **2004**, 24(4), 380

Dioxiranes, which could be generated *in situ* from chiral ketones and potassium peroxomonosulfate (Oxone), are remarkably effective oxidation reagents for asymmetric epoxidation of olefins. The application of a variety of chiral ketones in enantioselective epoxidation of *trans*-olefins, trisubstituted olefins and *cis*-olefins is reviewed. The catalytic activity and the asymmetric induction influenced by the structure of chiral ketone and the reaction conditions are also discussed.

Progress of Research on Homooxalixarene

LIU, Shi-Lan; LI, Hai-Bing;
ZHONG, Zhen-Lin; CHEN, Yuan-Yin*

Chin. J. Org. Chem. **2004**, 24(4), 386



Homooxalixarene is an important member of calixarenes family. This review describes the progress of research on homooxalixarenes.