

2-单核和双核茂铁基-1,3-二烷基苯并咪唑盐的合成、结构及性质研究

王 静^{a,b} 冯丽敏^{a,b} 马飞娟^{a,b} 林 芬^c
 谢莉莉^{*,a,b} 袁耀锋^{a,b}

(^a 福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地 福州 350108)

(^b 福州大学化学系 福州 350108)

(^c 福州大学分析测试中心 福州 350108)

摘要 以 2-二茂铁基苯并咪唑(**2**)为原料, 合成了 1-甲基-2-二茂铁基-3-乙基苯并咪唑碘盐(**4**)和六氟磷酸盐(**5**); 甲酰化的 2,2'-二二茂铁基丙烷(**6**)与邻苯二胺在甲醇作溶剂, 回流, 碘催化下反应, 得到 2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]苯并咪唑(**7**), 以 **7** 为原料合成了 1-甲基-2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]-3-乙基苯并咪唑碘盐(**9**)和六氟磷酸盐(**10**). 电化学分析表明所得的盐化合物中, 与苯并咪唑阳离子直接相连的二茂铁的氧化电位相对 **2** 和 **7** 均产生了较大正移. 对化合物 **4** 的单晶结构进行了解析, 晶体结构中存在 π - π 堆积. UV-Vis 吸收光谱表明所得盐化合物具有光致电荷迁移现象. DSC-TG(差示扫描量热-热重)测试表明碘盐 **4** 对高氯酸铵(AP)热分解有较好催化效果.

关键词 二茂铁; 双核茂铁基; 苯并咪唑盐

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Iodide and Hexafluorophosphate Salts of 2-Ferrocenyl (or Binuclear Ferrocenyl)-1,3-dialkylbenzimidazolium

Wang, Jing^{a,b} Feng, Limin^{a,b} Ma, Feijuan^{a,b} Lin, Fen^c Xie, Lili^{*,a,b}
 Yuan, Yaofeng^{a,b}

(^a Fujian Provincial Key Laboratory of Photocatalysis-State Key Laboratory Breeding Base,
 Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(^b Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(^c Instrumental Measurement & Analysis Center, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract Iodide salt **4** and hexafluorophosphate salt **5** of 1-methyl-2-ferrocenyl-3-ethylbenzimidazolium are prepared using 2-ferrocenylbenzimidazole **2** as starting material. 2-[1'-(2-Ferrocenylpropan-2-yl)ferrocen-1-yl]benzimidazole (**7**) is obtained by the reaction of formyl 2,2'-diferoenylpropane with *o*-diaminobenzene in the condition of methanol as solvent, reflux and catalysis of iodine. Iodide salt **9** and hexafluorophosphate salt **10** of 1-methyl-2-[1'-(2-ferrocenylpropan-2-yl)-ferrocen-1-yl]-3-ethylbenzimidazolium are synthesized using **7** as starting material. Oxidative potentials of ferrocenyl connected directly to benzimidazolium in these salts move to more positive position to a large extent. Crystal structure of **4** is explained and π - π stacking is showed. UV-Vis spectra shows that photoinduced charge transfer exists for salts. Iodide salt **4** presents good catalytic effect on decomposition of ammonium perchlorate (AP) in DSC-TG (differential scanning calorimetry- thermogravimetric) test.

Keywords ferrocene; binuclear ferrocenyl; benzimidazolium

由于苯并咪唑具有生物活性及结构易修饰性, 近年合成了大量的含苯并咪唑的化合物, 并将其应用于药物

研发^[1]、离子液体合成^[2]、液晶材料开发^[3]、金属配合物合成^[4]、离子识别主体分子合成^[5]等诸多领域^[6]. 二茂铁

* E-mail: xielili@fzu.edu.cn

Received December 29, 2011; revised March 11, 2012; published online April 11, 2012.

Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (Nos. 2010J01036, 2009J05028) and the Key Program of Science and Technology of Fujian Province of China (No. 2009H0021).

福建省自然科学基金(Nos. 2010J01036, 2009J05028)、福建省科技计划重点(No. 2009H0021)资助项目.

因具有低毒性, 良好的氧化还原可逆性、刚性、芳香性、疏水性、易修饰性等诸多优点, 在药物杂环分子合成^[7]、光电功能分子合成^[8]、电化学分析^[9]、手性催化^[10]、燃速催化^[11]等领域都有着潜在的应用前景. 近年来将苯并咪唑和二茂铁的优良特性结合在同一个分子中的研究引起了很大的关注. Snegur 等^[12]合成了一系列含二茂铁基的苯并咪唑衍生物, 并对它们的抗癌活性进行了研究. Hamad 等^[13]合成了 2-二茂铁基苯并咪唑的衍生物, 发现它们有很好的抗真菌效果, 有潜力成为抗真菌药物的设计平台. Toppare 等^[14]报道了 2-二茂铁基苯并咪唑作为电子受体单元的电子供体—受体—供体的多聚物的合成, 对它们的电子传递性能进行了研究. Molina 等^[15]合成了含两个二茂铁的稠环苯并咪唑化合物, 并将其开发成为水溶液环境下的双信号响应的负离子识别受体. 杨秉勤^[16]、史真^[17]和岳可芬研究小组^[18]也合成了一些 N 上含有二茂铁磺酰基或甲酰基的苯并咪唑衍生物.

含有二茂铁基甲基的苯并咪唑盐的合成及其性质研究有两例报道, Yang 等^[19]合成了 2-二茂铁基甲基的双甲基苯并咪唑碘盐, Howarth 等^[20]报道了 1-二茂铁基甲基的苯并咪唑碘盐的合成及性质研究, 但至今未发现共轭体系的 2-二茂铁基苯并咪唑盐类化合物的合成和性质研究报道. 因此本文合成了 5 种新化合物, 分别是 1-甲基-2-二茂铁基-3-乙基苯并咪唑碘盐(4)和六氟磷酸盐(5), 2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]苯并咪唑(7), 1-甲基-2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]-3-乙基苯并咪唑碘盐(9)和六氟磷酸盐(10), 合成路线见

Scheme 1. 对化合物 4 的单晶结构进行了解析, 研究了这些化合物的光致电荷迁移性质、电化学性质和对高氯酸铵(AP)的燃速催化性能.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

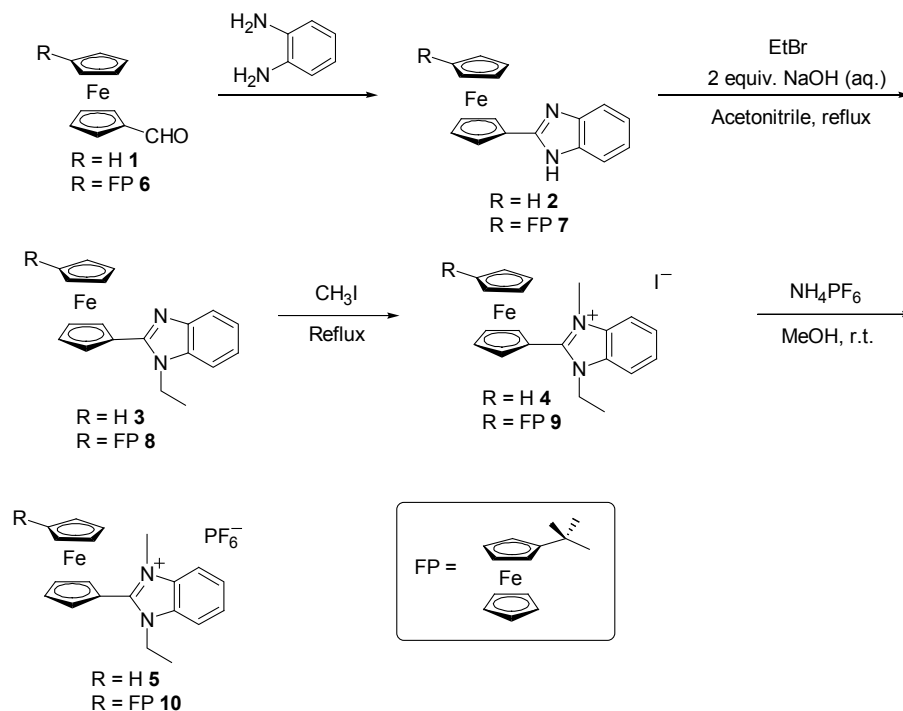
上海申光 WRS-1B 熔点仪, 温度未经校正; Bruker AVANCE III 500M 核磁共振仪(500 MHz, TMS 为内标); Elementar Vario MICRO 元素分析仪; Thermo-Finngan-LCQ 质谱仪; Bruker En Apex ultra 7.0 FT-MS 高分辨质谱仪; Spectrum 2000 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片); Perkin Elmer lambda 900 UV/VIS/NIR 紫外光谱仪; CHI620C 电化学工作站; NETZSCH STA 449C 热分析仪. 甲酰基双二茂铁丙烷(6)按文献[21]合成.

1.2 2-二茂铁基苯并咪唑(2)合成

在文献[9]合成类似物基础上略作改进, 不加碘引发反应, 得浅黄色粉末状固体, 产率 85%, 表征数据同文献[22].

1.3 1-乙基-2-二茂铁基苯并咪唑(3)合成

100 mL 三口烧瓶中加入 2-二茂铁基苯并咪唑(2) (200 mg, 0.66 mmol), 35 mL 乙腈, 加热至回流, 仍有部分不溶解, 加入 216 μ L 的 6.25 mol/L 氢氧化钠水溶液(含 NaOH 54 mg, 1.32 mmol)继续回流, 待 2 全部溶解后, 加入 50 μ L 的溴乙烷(0.66 mmol), 搅拌回流 4 h, 冷却后



Scheme 1

转移至单口烧瓶, 减压蒸除乙腈, 乙酸乙酯溶解, 水洗涤三次, 无水硫酸钠干燥, 硅胶柱层析 [$V(\text{石油醚})$: $V(\text{乙酸乙酯})$]=4 : 1]洗脱, 得产品 180 mg, 红色粘稠液体, 产率 82%.

1.4 1-甲基-2-二茂铁基-3-乙基苯并咪唑碘盐(4)的合成

50 mL 三口烧瓶中加入 **3** (150 mg, 0.45 mmol), 3 mL 碘甲烷, 45 °C 油浴回流 5 h, 析出大量红色沉淀, 蒸出碘甲烷, CH_2Cl_2 溶解剩余固体, 硅胶柱层析 [$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $V(\text{乙酸乙酯})$: $V(\text{乙醇})$]=2 : 2 : 1]洗脱收集产品, 得深红色固体 204 mg, 产率 95%. m.p. 213 °C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.06~8.03 (m, 2H), 7.70~7.67 (m, 2H), 5.13 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, Cp), 4.96 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, Cp), 4.76 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, CH_2), 4.51 (s, 5H, Cp), 4.21 (s, 3H, CH_3), 1.47 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 151.72, 132.99, 131.49, 126.75, 126.70, 113.50, 113.30, 72.85 (2C, Cp), 71.69 (2C, Cp), 71.14 (5C, Cp), 64.96, 41.85, 34.27, 15.07; IR (KBr) ν : 3434, 3047, 1552, 1478, 763, 501 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 345.3 $[\text{M}-\text{I}]^+$, 127.4 $[\text{I}]^-$. Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{FeIN}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 47.27, H 4.96, N 5.51; found C 46.98, H 4.48, N 5.40.

1.5 1-甲基-2-二茂铁基-3-乙基苯并咪唑六氟磷酸盐(5)的合成

100 mL 三口烧瓶中加入 **4** (98 mg, 0.21 mmol), 六氟磷酸铵(103 mg, 0.63 mmol), 30 mL 甲醇, 室温反应 20 h, 减压蒸除甲醇, CH_2Cl_2 溶解, 去离子水洗涤三次, 无水硫酸钠干燥, 硅胶柱层析 [$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $V(\text{MeOH})$]=20 : 1]洗脱, 得玫瑰红固体 98 mg, 产率 95%. m.p. 224~226 °C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.01~8.07 (m, 2H), 7.71~7.66 (m, 2H), 5.13 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, Cp), 4.96 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, Cp), 4.78 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, CH_2), 4.51 (s, 5H, Cp), 4.21 (s, 3H), 1.47 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH_3); IR (KBr) ν : 2920, 1546, 1504, 842, 755, 556 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 345.3 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 145.4 $[\text{PF}_6]^-$. HRMS calcd for $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ 345.1054, found 345.1054.

1.6 2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]苯并咪唑(7)的合成

100 mL 三口烧瓶中加入 **6** (244 mg, 0.61 mmol), 40 mL 无水甲醇, 超声促使其溶解, 然后加入邻苯二胺(60 mg, 0.61 mmol), 加热回流后加入一粒碘, 回流反应 18 h. 减压除去甲醇, CH_2Cl_2 溶解, 硫代硫酸钠水溶液洗涤三次, 水洗涤三次, 无水硫酸钠干燥, 硅胶柱层析 [$V(\text{石油醚})$: $V(\text{乙酸乙酯})$]=4 : 1]洗脱, 收集产品得 191 mg

黄色粉末状固体, 产率 59%. m.p. 130~134 °C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.29 (s, 1H, NH), 7.55~7.50 (m, 1H), 7.44~7.41 (m, 1H), 7.15~7.08 (m, 2H), 4.98~4.87 (m, 2H), 4.45~3.95 (m, 12H), 3.93 (t, $J=1.6$ Hz, 1H), 3.91 (t, $J=1.6$ Hz, 1H), 1.69~1.66 (m, 2H), 1.55 (s, 3H); IR (KBr) ν : 3420, 3091, 2965, 2868, 1566, 1420, 1274, 817, 745, 479 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 529.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 527.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$. HRMS calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ 529.1030, found 529.0945.

1.7 1-乙基-2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]苯并咪唑(8)的合成

合成方法同化合物 **3**, 产率 70%, 红色粘稠液体.

1.8 1-甲基-2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]-3-乙基苯并咪唑碘盐(9)的合成

合成方法同化合物 **4**, 产率 98%, 红色固体. m.p. 90~93 °C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.02~7.99 (m, 2H), 7.71~7.64 (m, 2H), 5.10~5.00 (m, 2H), 4.92~4.80 (m, 2H), 4.76~4.67 (m, 2H), 4.44 (s, 3H), 4.29~4.01 (m, 12H), 3.81 (t, $J=1.6$ Hz, 1H), 1.72 (d, $J=11.9$ Hz, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.44~1.40 (m, 3H); IR (KBr): 3401, 1543, 1479, 1105, 1028, 823, 754, 481 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 571.4 $[\text{M}-\text{I}]^+$, 127.5 $[\text{I}]^-$. Anal. calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{Fe}_2\text{IN}_2$: C 56.76, H 5.05, N 4.01; found C 57.08, H 5.34, N 3.98.

1.9 1-甲基-2-[1'-(2-二茂铁基丙烷-2-基)二茂铁-1-基]-3-乙基苯并咪唑六氟磷酸盐(10)的合成

合成方法同化合物 **5**, 产率 85%, 深红色固体. m.p. 79~82 °C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.04~7.99 (m, 2H), 7.71~7.64 ((m, 2H), 5.76 (s, 1H), 5.09~5.04 (m, 1H), 4.89~4.83 (m, 2H), 4.75~4.69 (m, 2H), 4.44 (s, 3H), 4.42~4.06 (m, 12H), 3.80 (t, $J=1.4$ Hz, 1H), 1.72 (d, $J=12.0$ Hz, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.44~1.40 (m, 3H); IR (KBr) ν : 3436, 1545, 1505, 1479, 1385, 839, 748, 557, 481 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 571.3 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 145.5 $[\text{PF}_6]^-$. HRMS calcd for $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ 571.1499, found 571.1495.

1.10 单晶测试

单晶测试在 Rigaku RAXIS-IV CCD 上进行, 石墨单色化 Mo K α 射线($\lambda=0.71073$ nm), 测试温度 293 K.

1.11 电化学测试

CHI620C 电化学工作站, 玻碳工作电极, 铂为对电极, Ag/AgCl (饱和 KCl)为参比电极. 乙腈溶液中测试, $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ 为支持电解质($C=0.1$ mol/L), 首次测试前玻碳电极表面先后用 0.3, 0.05 μm Al_2O_3 抛光, 然后用二次水

超声洗涤. 通 N_2 5 min 除氧后测试, 乙腈经氢化钙回流重蒸后使用.

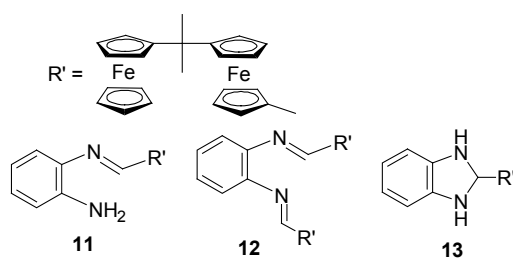
1.12 燃速催化实验

NETZSCH STA 449C 热分析仪, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Ar 气保护, 流速 $30\text{ mL}/\text{min}$. 样品添加量为 AP 的 5%. 首先测定未添加样品的高氯酸铵的热分解温度, 然后测定有样品添加的高氯酸铵的热分解温度, 通过样品添加前后高氯酸铵的热分解温度的变化来考察样品对高氯酸铵的热分解催化效果.

2 结果与讨论

2.1 甲醛基双二茂铁丙烷(6)与邻苯二胺进行缩合反应的特点

在 **6** 与邻苯二胺缩合生成 **7** 的过程中, 发现按照使用二茂铁甲醛的反应条件(甲醇作溶剂, 室温, 无碘催化), 无 **7** 生成. 甲醇作溶剂, 室温, 碘引发, TLC 观察到的是杂质, 也无 **7** 生成, 延长反应时间或是再加热回流, TLC 也观察不到 **7**. 改变条件为甲醇作溶剂, 回流后加入碘催化, TLC 发现很快就有 **7** 生成. 根据文献[23]报道, 室温下碘催化所生成的可能是化合物 **12** (Scheme 2). 对比二茂铁甲醛的反应, 甲酰基双二茂铁丙烷的活性较差, 可能是二茂铁烷基的强供电子作用, 导致羰基不易受到胺的 N 原子的亲核进攻, 在无碘引发下不反应; 加入碘以后, 有利于 Schiff 碱 **11** 和后续中间体 **13** 的生成, 高温回流有利于 **13** 的氧化, 最终生成目标产物. 室温时加入碘, 可能是同时生成了 **11** 和 **12**, 但温度过低, 不利于 **13** 的生成及后续氧化反应的发生, 从而得不到目标产物 **7**.



Scheme 2

2.2 熔点的变化趋势

从熔点数据可发现, 2-双核茂铁基苯并咪唑盐的熔点(**9** 为 $90\text{ }^\circ\text{C}$, **10** 为 $79\text{ }^\circ\text{C}$)比 2-单核茂铁基苯并咪唑盐的熔点(**4** 为 $213\text{ }^\circ\text{C}$, **5** 为 $225\text{ }^\circ\text{C}$)要低 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 其原因是双二茂铁丙烷分子本身是变形四面体构型^[24], 分子中两个茂铁基存在多种重叠和交叉构象, 不利于分子有序排列, 导致分子间作用力较弱, 另外其分子体积也较大, 减弱了负离子与正离子之间的静电作用, 致使熔

点降低. 由于两种 2-双核茂铁基苯并咪唑盐的熔点低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 是典型的离子液体类化合物.

2.3 碘盐和 PF_6^- 盐的 IR, MS 图谱的探讨

在 -c ESI full MS 模式下能够清晰的观察到 **5** 和 **10** 的 m/z 145 的 PF_6^- 离子峰, 而没有 I^- 的 127 离子峰, 说明离子交换反应非常完全. 红外图谱中可发现, 相比 I^- 盐, PF_6^- 盐化合物在 840 cm^{-1} 处有明显的吸收峰.

2.4 碘盐 **4** 的晶体结构描述

通过石油醚扩散至 **4** 的乙腈溶液中得到 **4** 的单晶. 晶体结构数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号为 856450. 单晶数据及结构精修参数见表 1.

表 1 碘盐 **4** 晶体结构数据及结构精修参数

Table 1 Crystallographic data and structure refinement parameters of **4**

Compd.	4
Empirical formula	$C_{20}H_{21}FeN_2I$
Formula weight	472.14
Temperature/K	293
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a/nm	0.9702(19)
b/nm	1.4512(3)
c/nm	1.4628(3)
$\alpha/^\circ$	62.99(3)
$\beta/^\circ$	89.00(3)
$\gamma/^\circ$	89.99(3)
V/nm^3	1.8359(6)
Z	2
$D_{\text{calc}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.708
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.506
$F(000)$	936
Crystal size/ mm^3	$0.20 \times 0.20 \times 0.20$
Index ranges	$-11 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 16$
Reflections collected	15064
Independent reflections	7757
Completeness to $\theta=27.0^\circ$	96.6%
Absorption correction	Multi-scan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0602, wR_2=0.0992$
R indices (all data)	$R_1=0.0753, wR_2=0.0928$
Goodness-of-fit on F^2	1.187

分子结构见图 1. 部分键长及键角列于表 2. C(1)所在 Cp 环记为 Cp1, C(7)所在 Cp 环记为 Cp2. C(7)—C(11) 键长为 $0.1451(6)\text{ nm}$, 比 C—C 单键 0.1531 nm 短, 比 C=C 双键的 0.1323 nm 要长, 说明 C(11)和 Cp2 环存在共轭作用, Cp2 与苯并咪唑环的二面角为 42.46° , 共轭受位阻影响较大, Cp1 环和 Cp2 环的二面角为 6.42° , 理想

表 2 部分键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°)

C(1)—C(2)	0.1408(7)	C(6)—C(9)	0.1418(7)	N(1)—C(11)	0.1350(5)
C(1)—C(5)	0.1413(8)	C(7)—C(8)	0.1449(6)	N(1)—C(13)	0.1464(6)
C(2)—C(3)	0.1411(8)	C(7)—C(11)	0.1451(6)	N(1)—C(15)	0.1396(6)
C(3)—C(4)	0.1414(8)	C(8)—C(10)	0.1414(7)	N(2)—C(11)	0.1353(6)
C(4)—C(5)	0.1412(7)	C(9)—C(10)	0.1426(7)	N(2)—C(12)	0.1462(6)
C(6)—C(7)	0.1431(6)	C(15)—C(16)	0.1383(6)	N(2)—C(16)	0.1381(6)
C(1)—C(2)—C(3)	109.3(5)	C(8)—C(10)—C(9)	109.5(4)	N(2)—C(16)—C(15)	106.6(4)
C(2)—C(3)—C(4)	106.5(5)	C(8)—C(7)—C(11)	126.3(4)	C(10)—C(8)—C(7)	106.6(4)
C(5)—C(4)—C(3)	109.1(5)	C(9)—C(6)—C(7)	108.0(4)	C(11)—N(1)—C(15)	108.6(4)
C(6)—C(7)—C(11)	124.9(4)	N(1)—C(11)—C(7)	124.0(4)	C(11)—N(2)—C(16)	109.6(4)
C(6)—C(7)—C(8)	108.2(4)	N(1)—C(11)—N(2)	108.1(4)	C(15)—N(1)—C(13)	123.5(4)
C(6)—C(9)—C(10)	107.8(5)	N(2)—C(11)—C(7)	127.8(4)	C(16)—C(15)—N(1)	107.1(4)

状态应是两面平行,说明共轭后二茂铁结构受到了影响,从键长数据可明显看出 C(7)所在的 Cp 环的各碳碳键长要均大于或等于 Cp1 环的各碳碳键长,其中键长最长的为 C(7)—C(8) (0.1449 nm),其次为 C(7)—C(6) (0.1431 nm),说明与带正电荷的苯并咪唑环共轭后, C(7)所在的 Cp 环中电子有流向苯并咪唑上的趋势,导致 Cp2 环各键长变长,碳碳共价作用相对变弱。

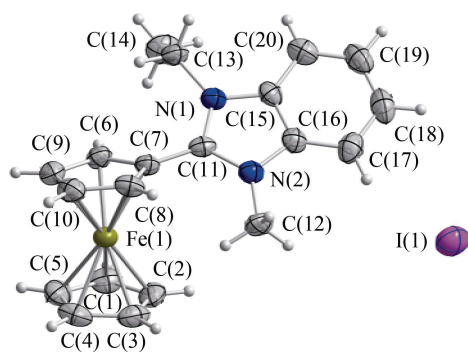


图 1 碘盐 4 的单晶结构
Figure 1 Crystal structure of iodide salt 4

从分子堆积图中可看出,分子间通过苯并咪唑环的面对面(face-to-face)作用力沿 *c* 轴层状排列(图 2),两苯并咪唑环的面间距约为 0.35 nm,在 0.33~0.37 nm 的 π - π 堆积范围内,有较强的 π - π 堆积作用力。碘离子处于层叠的咪唑环的中心正上方, I—N(1), I—C(12), I—N(2) 距离几乎相等,约为 0.41 nm。

2.5 UV-Vis 吸收光谱及光致电荷迁移

UV-Vis 图谱见图 3,光谱数据见表 3。PF₆⁻ 盐 5 有 $\lambda_{\max}$ =363 nm 的吸收带,而 2 无此带,说明产生了新的吸收带,此吸收带由光致电荷迁移(CT, charge transfer)引起,光照下二茂铁基上的电子向带正电荷的苯并咪唑环迁移。由于 5 的共轭体系比文献[25]报道的 1-二茂铁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(FMIP)的共轭体系要大,因此比 FMIP 的 CT 最大吸收峰($\lambda_{\max}$ =328 nm)明显红移。5

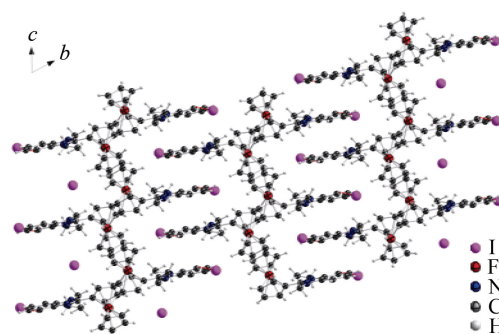


图 2 碘盐 4 分子堆积图
Figure 2 Crystal packing pictures of iodide salt 4

的 π - π^* 和 d-d 跃迁最大吸收峰分别在 299 和 463 nm 处,相对于 FMIP 也存在一定红移(其 π - π^* 和 d-d 跃迁最大吸收峰分别在 270 和 442 nm 处),相对化合物 2 也均发生红移。碘盐 4 与 PF₆⁻ 盐 5 的吸收光谱几乎完全一样。

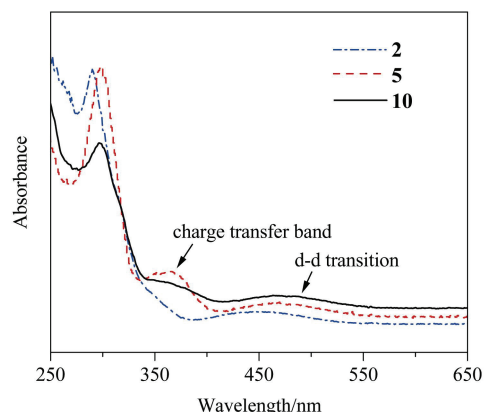


图 3 2, 5 和 10 的 UV-Vis 图谱(均在乙腈溶液中测试)
Figure 3 UV-Vis spectra of compounds 2, 5 and 10 selected in acetonitrile

化合物 7, 9 和 10 的 π - π^* 和 d-d 带最大吸收峰几乎在同一位置,但没有观察到 9 和 10 的 CT 带的最大吸收峰,可能是此带产生了蓝移,部分与 π - π^* 吸收带重叠,导致 UV-Vis 图谱上观察不到 $\lambda_{\max}$ 的存在(图 3)。

表3 紫外光谱数据, 乙腈溶液中测试

Table 3 UV-Vis spectra data of compounds, tested in acetonitrile

Compd.	$\lambda_{\max}/\text{nm}$		
	$\pi-\pi^*$	CT	d-d
2	290	None	456
4	299	361	463
5	299	363	463
7	299	None	463
9	299	None	463
10	296	None	463

2.6 电化学讨论

电化学数据见表4. 单核茂铁苯并咪唑化合物仅有一组氧化还原电位, 表示为 group 1. 双核茂铁苯并咪唑化合物有两组氧化还原电位, group 1 表示在高电位氧化的氧化还原电对, group 2 表示在低电位氧化的氧化还原电对.

表4 电化学数据

Table 4 Electrochemistry data of compounds

Compd.	Group	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$\Delta E_p/\text{mV}^a$
2	1	626	512	114
4	1	963	801	162
5	1	902	824	78
7	1	705	597	108
9	1	977	900	77
10	1	978	896	82
7	2	445	366	79
9	2	491	400	91
10	2	482	401	81

^a $\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$.

PF_6^- 盐 5 具有优良的氧化还原可逆性 ($\Delta E_p = 78 \text{ mV}$), 可能是受可氧化至多价态的碘负离子的影响, 碘盐 4 的 CV 图谱峰形较差, 表现出较差的氧化还原可逆性, 2 也具有准可逆的氧化还原电位(图4). 相比未成盐的 2, 4 和 5 的氧化电位明显正移, 表明成盐后, 受苯并咪唑阳离子吸电子作用, 茂铁基更难失去电子, 其中 5 的氧化电位正移幅度达 276 mV.

7, 9, 10 均表现出两组可逆的氧化还原电位(图4). 碘盐 9 和 PF_6^- 盐 10 的两组氧化还原电位都非常接近, 说明阴离子对双二茂铁丙烷块中的两个茂铁基几乎没有影响.

相对未成盐的 7, 9 和 10 的两组氧化电位均正移, 其中 group 1 的氧化电位正移幅度非常大, 分别为 272 和 273 mV, 与 PF_6^- 盐 5 比 2 的氧化电位正移幅度相近, 说明苯并咪唑阳离子对 2 位上共轭连接的茂铁基影响基本相同. 7, 9, 10 的 group 2 的氧化还原电位差别不大, 说明成盐后苯并咪唑阳离子对远端的茂铁基的影响较小, 同时也表明共轭连接的茂铁基更容易受苯并咪唑阳离

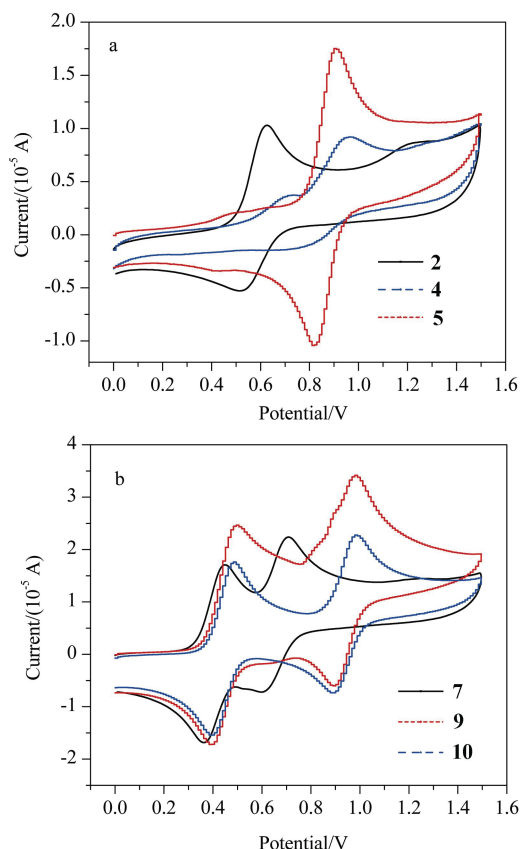


图4 化合物 2, 4, 5, 7, 9 和 10 的 CV 图谱

Figure 4 CV spectra of compounds 2, 4, 5, 7, 9 and 10 100 mV/s, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ as supporting electrolyte, 10^{-3} mol/L in acetonitrile 子的影响.

2.7 燃速催化性能

二茂铁衍生物是一类提高推进剂燃速幅度较大, 应用较广的燃速催化剂^[26]. 本文以高氯酸铵为研究对象, 通过差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TG)考察所合成化合物对高氯酸铵的热分解的催化效果.

DSC 曲线见图5. 244 $^{\circ}\text{C}$ 左右的吸热峰为 AP 从正交晶系到立方晶系的相变温度, 该相变温度几乎没有变化, 说明 4, 5, 9, 10 的加入对该晶相转变过程没有影响. AP 的最大分解放热峰在 412.3 $^{\circ}\text{C}$, 加入 5% 的 4, 5, 9, 10 后均有所提前, 其中 4 提前最多, 5 提前最少, 且加入 4, 5, 9, 10 后最大分解放热峰峰形尖锐, 分解迅速.

从 TG 图上(图6)可发现 AP 的完全分解时温度为 422.8 $^{\circ}\text{C}$, 加入 5% 的 4, 5, 9, 10 后分别为 374.4, 398.7, 389.3, 393.6 $^{\circ}\text{C}$, 完全分解温度分别降低了 48.4, 24.1, 33.5, 29.2 $^{\circ}\text{C}$, 表明四种化合物对 AP 的热分解有着催化效果, 其中化合物 4 效果最好.

3 结论

本文合成了 2-二茂铁基苯并咪唑的碘盐、 PF_6^- 盐;

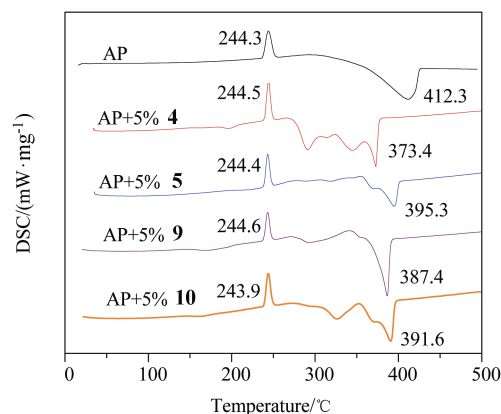


图5 化合物4, 5, 9和10的差示扫描量热曲线(DSC) (10 °C/min)

Figure 5 DSC curve of compounds 4, 5, 9 and 10 (10 °C/min)

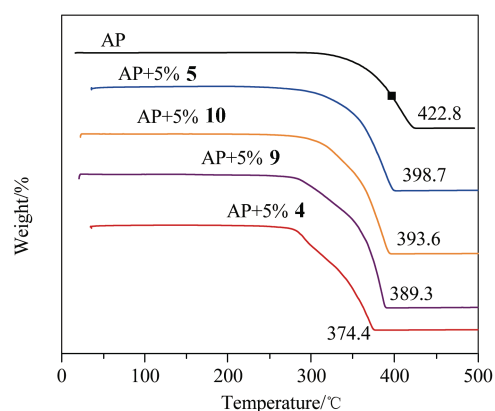


图6 化合物4, 5, 9和10的热失重曲线图(10 °C/min)

Figure 6 TG curve of compounds 4, 5, 9 and 10 (10 °C/min)

2-双核茂铁基苯并咪唑碘盐、 PF_6^- 盐, 对其结构进行了多种表征, 并对2-二茂铁苯并咪唑碘盐的晶体结构进行了解析。UV-Vis 图谱发现2-二茂铁基苯并咪唑的碘盐、 PF_6^- 盐存在明显的光致电荷迁移现象, 电化学测试表明受苯并咪唑正离子的影响, 紧邻苯并咪唑阳离子的茂铁基的氧化电位均明显正移, 但仍保持良好的氧化还原可逆性。DSC-TG 测试表明2-二茂铁苯并咪唑碘盐对高氯酸铵的热分解有着较好的催化效果。

References

- [1] (a) Rewcastle, G. W.; Gamage, S. A.; Flanagan, J. U.; Frederick, R.; Denny, W. A.; Baguley, B. C.; Kestell, P.; Singh, R.; Kendall, J. D.; Marshall, E. S.; Lill, C. L.; Lee, W.-J.; Kolekar, S.; Buchanan, C. M.; Jamieson, S. M. F.; Shepherd, P. R. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 7105.
(b) Penning, T. D.; Zhu, G.-D.; Gong, J.; Thomas, S.; Gandhi, V. B.; Liu, X.; Shi, Y.; Klinghofer, V.; Johnson, E. F.; Park, C. H.; Fry, E. H.; Donawho, C. K.; Frost, D. J.; Buchanan, F. G.; Bukofzer, G. T.; Rodriguez, L. E.; Bontcheva-Diaz, V.; Bouska, J. J.; Osterling, D. J.; Olson, A. M.; Marsh, K. C.; Luo, Y.; Giranda, V. L. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3142.
(c) Chen, Z. G.; Wang, C. N.; Zhao, P. F.; Wang, Y.; Zhou, L. Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 2347 (in Chinese).
(陈战国, 王传宁, 赵鹏飞, 王芸, 周利燕, 化学学报, **2010**, *68*, 2347.)
- [2] Wu, C. L.; Bai, Y. J.; Lv, D. X.; Sun, W.; Shi, Z. *Chem. Reag.* **2009**, *31*, 875 (in Chinese).
(吴长利, 白银娟, 吕东旭, 孙伟, 史真, 化学试剂, **2009**, *31*, 875.)
- [3] Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. B. *Chem. Commun.* **1997**, *9*, 899.
- [4] Huynh, H. V.; Holtgrewe, C.; Pape, T.; Koh, L. L.; Hahn, E. *Organometallics* **2005**, *25*, 245.
- [5] Singh, N.; Jang, D. O. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1991.
- [6] Li, Y.; Ma, H. Q.; Wang, Y. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 210 (in Chinese).
(李焱, 马会强, 王玉炉, 有机化学, **2008**, *28*, 210.)
- [7] Wei, B.; Guo, J.; Fu, N. Y.; Yuan, Y. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 791 (in Chinese).
(卫兵, 郭建, 傅南雁, 袁耀锋, 有机化学, **2008**, *28*, 791.)
- [8] Wu, K. Q.; Guo, J.; Yan, J.-F.; Xie, L. L.; Xu, F. B.; Bai, S.; Nockemann, P.; Yuan, Y. F. *Organometallics* **2011**, *30*, 3504.
- [9] Hansen, M. N.; Farjami, E.; Kristiansen, M.; Klima, L.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K.; Ferapontova, E. E.; Gothelf, K. V. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2474.
- [10] Song, Q. B.; Dong, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 66 (in Chinese).
(宋庆宝, 东宇, 有机化学, **2007**, *27*, 66.)
- [11] Gao, Y.; Li, H. D.; Ke, C. F.; Xie, L. L.; Wei, B.; Yuan, Y. F. *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 407.
- [12] Snegur, L. V.; Nekrasov, Y. S.; Sergeeva, N. S.; Zhilina, Z. V.; Gumenyuk, V. V.; Starikova, Z. A.; Simenel, A. A.; Morozova, N. B.; Sviridova, I. K.; Babin, V. N. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 139.
- [13] Hamad, M. A.; Ghaleb, M.; Khan, K. M.; Voelter, W. *J. Med. Sci.* **2008**, 673.
- [14] Akpınar, H.; Balan, A.; Baran, D.; Ünver, E. K.; Toppare, L. *Polymer* **2010**, *51*, 6123.
- [15] Zapata, F.; Caballero, A.; Tarraga, A.; Molina, P. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 162.
- [16] (a) Zhang, J. Z.; Yang, B. Q.; Yang, Y. T.; Zhang, B. L. *Chin. J. Appl. Chem.* **2007**, *24*, 1273 (in Chinese).
(张俊珍, 杨秉勤, 杨亚婷, 张秉林, 应用化学, **2007**, *24*, 1273.)
(b) Li, X. G.; Yang, B. Q.; Gu, L. J.; Ning, W. *Chin. J. Appl. Chem.* **2009**, *26*, 1184 (in Chinese).
(李湘广, 杨秉勤, 谷利军, 宁伟, 应用化学, **2009**, *26*, 1184.)
(c) Ma, S. S.; Jiang, S.; Shao, X. X.; Cheng, W.; Yang, B. Q. *J. Northwest Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2010**, *40*, 821 (in Chinese).
(马珊珊, 姜珊, 邵欣欣, 陈伟, 杨秉勤, 西北大学学报(自然科学版), **2010**, *40*, 821.)
- [17] Wang, L. Y.; Shi, Z. *Chem. Bull.* **2005**, *68*, 193 (in Chinese).
(王陆瑶, 史真, 化学通报, **2005**, *68*, 193.)
- [18] (a) Yue, K. F.; Zhuo, F.; Hou, L.; Qiang, Y. M.; Zhai, G. H.; Yin, B.; Wang, Y. Y.; Wen, Z. Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 596 (in Chinese).
(岳可芬, 卓飞, 侯磊, 姜严梅, 翟高红, 尹兵, 王尧宇, 文振翼, 化学学报, **2011**, *69*, 596.)
(b) Yue, K. F.; Jiang, Y. M.; Song, Y.; Jiang, F. L.; Huang, X. Y.; Li, T.; Wang, C. J.; Wang, Y. Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1291 (in Chinese).
(岳可芬, 姜严梅, 宋扬, 姜富灵, 黄小英, 李涛, 王诚军, 王尧宇, 化学学报, **2010**, *68*, 1291.)
- [19] Zhang, J.; Yang, B. Q.; Zhu, H. Y.; Li, T.; Wen, Z. Y. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 637.
- [20] Howarth, J.; Hanlon, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 751.

- [21] Yuan, Y. F.; Zhang, L. Y.; Qian, W. Q.; Wang, J. T.; Liu, W. Y.; Ding, T. Z. *Transition Met. Chem.* **1997**, *23*, 21.
- [22] Zapata, F.; Caballero, A.; Espinosa, A.; Tarraga, A.; Molina, P. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4787.
- [23] Cui, L. J.; Xiao, S. Y.; Yang, H. S.; Xu, P.; Cheng, F. S.; Li, Z. H.; Liang, R. H.; Xia, Z. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 672 (in Chinese).
(崔丽君, 肖尚友, 杨昊书, 徐盼, 程凡圣, 李正华, 梁荣辉, 夏之宁, 有机化学, **2011**, *31*, 672.)
- [24] Huang, J. X.; Sun, Z.; Hu, Y. C.; Li, Z. *Chin. J. Struct. Chem.* **1988**, *7*, 340.
(黄锦顺, 孙忠, 胡玉才, 李哲, 结构化学, **1988**, *7*, 340.)
- [25] Stibrany, R. T.; Lobanov, M. V.; Schugar, H. J.; Potenza, J. A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1472.
- [26] Gao, Y.; Ke, C. F.; Li, H. D.; Xie, L. L.; Yuan, Y. F. *Energy Mater.* **2011**, *19*, 19 (in Chinese).
(高勇, 柯成锋, 李恒东, 谢莉莉, 袁耀锋, 含能材料, **2011**, *19*, 19.)

(Li, L.; Lu, Z.)