

茂铁类单分子结电子传输性质的研究进展

左 鑫 许诗诺 陈忠洋 鄢剑锋* 袁耀锋*

(福州大学化学学院 福州 350108)

摘要 分子导线是构成分子器件的关键部分,它的发展有望解决未来将要面临的电子器件尺寸即将达到理论极限而无法满足人们更高需求的问题。茂铁类分子凭借优秀的物理、化学性质被广泛应用于非线性光学、分子电子学等领域。在过去的十多年里,茂铁基团的引入构建了多种结构新颖的分子导线,为单分子器件的基础研究做出了巨大贡献。然而对于茂铁类分子导线的研究,大多集中于其异茂环取代的衍生物,同茂环取代的衍生物因合成较为困难,并没有受到研究者们的关注。根据分子的结构特征,将茂铁类分子导线分为 π 共轭型与非 π 共轭型两大类。以分子的构效关系为主线,对近十几年来茂铁类单分子结电子传输性质方面的工作进行了概括与总结,期望为未来茂铁类分子导线的研究提供借鉴。

关键词 茂铁类分子; 单分子结; 构效关系; 分子导线; 分子电子学

Research Progress of Electron Transport Properties in Ferrocene-Containing Single-Molecule Junctions

Zuo, Xin Xu, Shinuo Chen, Zhongyang Yan, Jianfeng* Yuan, Yaofeng*

(College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract The development of molecular wires, the key component of molecular devices and the bridge and link between electrodes, is expected to solve the problem of future electronic devices that are reaching their theoretical size limit and cannot meet the higher demands of the population. After a long period of development, molecular wires are no longer limited to the basic stages of synthesis and modification. In recent years, the exploration of the practical functions of molecular wires has been a major focus of research in molecular electronics. Ferrocene has been widely used in the fields of nonlinear optics and molecular electronics due to its excellent physical and chemical properties. In the past decade or so, the introduction of ferrocene groups has led to the construction of a variety of novel molecular wires, which have significantly contributed to the basic research of single-molecule devices. The molecular wires based on ferrocene groups have several advantages over conventional pure organic molecular wires, including (1) reduced π - π stacking between molecules, (2) adjustable molecular lengths and flexibility, (3) reduced front-line molecular orbital energy differences, which improves the electron transfer capability of molecular wires, and (4) inherently good conductive properties, which allow direct interaction with gold electrodes to form single-molecule junction. However, most of the research on ferrocene-based molecular wires has focused on their 1,1'-substituted derivatives, while their 1,3-substituted derivatives have not received much attention due to the difficulty of their synthesis. Based on the structural properties of the molecules, metallocene molecular wires are classified into two types: π -conjugated and non π -conjugated. The work on the electron transport properties of ferrocene-containing single-molecule junctions in the last decade is summarized in terms of the conformational relationships of the molecules, in the hope of providing a reference for future research on ferrocene molecular wires.

Keywords ferrocene molecules; single-molecule junction; structure-activity relationship; molecular wires; molecular electronics

随着科技的发展,人们对于光电设备的尺寸以及性能有着越来越高的要求。然而,在工艺尺寸以及制造成本的双重限制下,传统的硅基半导体电子器件的发展必

将有个难以突破的瓶颈期。分子电子学是采用“自下而上”的方式来构建逻辑电路,使用的元件可以通过化学反应大量合成,与传统的光刻方法相比成本大大缩减,

* Corresponding authors. E-mail: yanjianfeng@fzu.edu.cn; yaofeng_yuan@fzu.edu.cn

Received January 3, 2023; revised February 21, 2023; published online March 23, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22071025).

国家自然科学基金(No. 22071025)资助项目。

因此分子电子学在 21 世纪得到了蓬勃发展^[1-2]. 与硅基半导体为基础的微电子学类似, 分子电子学的基本器件是由分子导线、分子开关、分子整流器和分子场效应管等组成. 其中分子导线是连接分子器件的桥梁与纽带, 是分子器件的基元部分. 到目前为止, 根据共轭类型的不同, 分子导线的种类可以简单分为两大类: 非 π 共轭型分子导线^[3-4]与 π 共轭型分子导线^[5-6]. 受限于技术水平, 早期对于分子导线电导的测试主要依靠在基底电极表面制备单分子自组装膜(Self-assembled monolayer, SAM)^[7], 然而单分子自组装膜的稳定性有限, 而且自组装膜本身存在缺陷很容易发生器件短路造成测试上的困难. 如今机械可控裂解结(Mechanically Controllable Break Junction, MC-BJ)^[8-9]、扫描隧道显微镜裂解结(Scanning Tunneling Microscope Break-Junction, STM-BJ)^[10]、导电原子力显微镜裂解结(Conductive Atomic Force Microscope Break Junction, CAFM-BJ)^[11]等技术的发展, 极大地拓宽了单分子电导测试的手段, 大大推动了分子导线的发展. 一个理想电子器件的理论电导值 $G_0 \approx 77.5 \mu\text{S}$, 但在 21 世纪初期, 传统的纯有机分子无论是单分子电导还是自组装膜中测得的电导都比理论预测值低几个数量级^[12]. 造成这一现象的原因可能是由于当时测试技术的缺陷或者是传统有机分子导线固有的局限性. 为此, 研究者们将目光投向了包含过渡金属的分子骨架. 这类分子骨架拥有低价金属中心电子态, 更容易与接触电极的费米能级发生共振, 有望实现电子的高效传导. 其中, 二茂铁是由两个相互平行的环戊二烯环与中心铁原子构成的过渡金属配合物, 拥有特殊的“三明治”夹心结构、较低的旋转势垒、稳定的氧化还原可逆性、富电子体系以及优良电子传输性质^[13]等优势. 这些优势使得二茂铁非常适合应用于分子导线的研究. 本文将从二茂铁类分子导线的构效关系与电子传输性质的角度出发, 来介绍二茂铁类分子导线最新的研究进展, 以期对未来分子导线的设计及相关研究提供借鉴.

1 非 π 共轭型二茂铁类分子导线

以烷烃为骨架的分子导线是非 π 共轭型分子导线中最典型的代表, 这类分子导线的导电机制为隧穿机制, 在这一机制下电子直接通过分子不在分子中停留. 其电导符合公式(1).

$$G = A \exp(-\beta_N L) \quad (1)$$

其中 A 为接触电阻, β_N 为衰减常数(其值在 $0.07 \sim 0.09 \text{ nm}^{-1}$ 之间), L 为分子长度. 根据公式(1)可知, 在隧穿机制下分子的电导会随着分子长度的增加呈指数递减. 当分子的长度超过 3 nm 以后, 其电导值将会小到难以检测.

而且这类分子的 HOMO-LUMO 轨道能级差较大, 电子能级与分子轨道的耦合很弱, 不利于电子的传输. 但是非 π 共轭型分子导线因为结构简单、合成方便, 很适用于单分子电子传输机理的研究. 此外, 相关研究表明将二茂铁单元引入饱和烷烃分子导线中, 可以减小其隧穿势垒和 HOMO-LUMO 能级差, 从而有效增加分子的电导^[14]. 因此, 尽管非 π 共轭型的二茂铁类分子导线的电子传输能力并不出色, 但仍有着重要的研究意义. 目前相关报道的例子均为 1,1'-取代的二茂铁类化合物.

1.1 以饱和烷烃为骨架的二茂铁类分子导线

2014 年, 毛秉伟等^[14]合成了以羧酸为锚定基团 1,1'-取代二茂铁类分子导线 **1** 和 **2**(图 1), 利用 STM-BJ 技术测定了其电导, 发现其单分子电导是不含二茂铁相似结构的 6 倍. 该研究表明二茂铁的引入可以增强以饱和烷烃为骨架的分子导线的电子传输能力, 归因于分子隧穿势垒的降低和 HOMO-LUMO 能级差的减小.

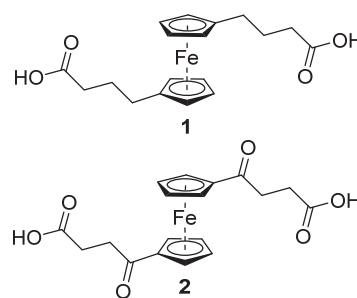


图 1 以羧酸为锚定基团的 1,1'-取代二茂铁类分子导线
Figure 1 1,1'-Substituted ferrocene molecular wire connected by saturated alkane with carboxylic acid as anchor group

1.2 电导与分子氧化还原态相关的二茂铁类分子导线

一般认为带有氧化还原中心的分子在电极之间传输电子的机制有两种^[15-17]: 一步相干传输过程和分步传输过程. 一步相干传输过程中电子从一个电极快速通过处于氧化态或者还原态的分子到达另外一个电极. 这一过程非常迅速, 不涉及分子价态的转换^[17]. 分步传输过程中电子先由一个电极到达分子中, 并在分子中停留, 直到分子经过振动弛豫返回还原态, 电子再从分子到达另一电极^[16]. 这一过程是一个慢过程, 涉及分子价态的转变, 被视为两个连续的单电子转移过程.

带有氧化还原中心的分子随着其氧化还原态的切换往往都伴随着电子转移现象, 该现象会增强分子传输电子的能力. 由此, 可以设想通过外加作用力如静电场、机械拉伸、化学诱导等来控制分子氧化还原态的转换, 进而调控分子的电导. 二茂铁是一个出色的氧化还原中心, 其在金电极或其他固体电极表面可以实现快速可逆的单电子转移, 因此它是研究电子转移现象的优选

模型. 目前, 有关于二茂铁基团的氧化还原状态对茂铁类分子导线电导的影响的研究还比较少, 且均为 1,1'-取代的茂铁类分子导线. 2006 年, 陶农建等^[18]开创性地通过原位电化学扫描隧道显微镜裂解结(Electrochemical Scanning Tunneling Microscope Break-Junction, ECSTM-BJ)技术研究了不同电势下半胱胺封端的二茂铁分子导线 **3** 和 **4** (图 2) 的电导变化. 随着电势的增加, 分子 **3** 和 **4** 的电导有明显增大的趋势, 其中分子 **3** 的电导增加了 8~10 倍. 这一现象归因于随着电势的增大, 分子发生了从还原态(低电导)到氧化态(高电导)的转变. 该研究为通过氧化还原态对茂铁类分子导线电导进行调控的研究提供了方便有效的研究方法, 有着十分重要的意义.

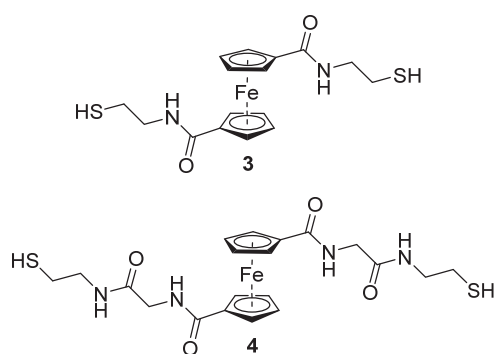


图 2 半胱胺封端的茂铁类分子导线

Figure 2 Cysteamine capped ferrocene molecular wires

利用电化学调控茂铁类分子导线的电导是一种非常有效的调控策略, 然而这一策略还存在着一些问题, 对于 1,1'-取代的茂铁类分子导线, 茂环的旋转可能会对不同价态下分子的电导测试造成影响: 2011 年, 毛秉伟等^[19]从 1,1'-二乙酰基二茂铁出发, 通过 LiAlH_4 还原、活性 Al_2O_3 脱水、Heck 反应和 NaBH_4 还原反应得到了分子 **5** (图 3), 并通过 ECSTM-BJ 技术对其电子传输性能进行了研究, 而结果却发现其电导并不随外加电势的变化而变化, 这可能是由于实验过程中茂环的旋转导致了测试数据的不稳定.

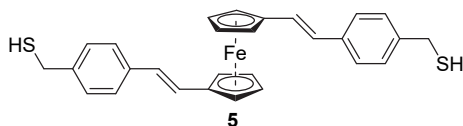


图 3 1,1'-取代茂铁类双硫醇分子导线

Figure 3 1,1'-Substituted ferrocene dithiol molecular wire

机械拉伸也是一种调控茂铁类分子导线电导性质的有效手段. 2017 年, 陶农建等^[20]通过 STM-BJ 技术研究了分子 **6** (图 4) 在不同外加电位下机械拉伸过程中的电导变化, 发现在接近分子 **6** 本身的氧化还原电位下进

行机械拉伸, 可以实现分子 **6** 高低电导的可逆切换. 在接近分子 **6** 本身的氧化还原电位下, 机械拉伸可以改变茂铁结构中 Fe 与其配体的距离, 诱导电子转移现象的发生, 进而增强分子的电导. 此外, 分子 **6** 在这一电位下为氧化态与还原态的混合状态, 表现为高电导与低电导平台的电导迹线同时存在. 其中氧化态对应高电导, 还原态对应低电导, 高电导值是低电导值的 5 倍. 此外没有发现分子构象的变化对电导造成影响. 对于分子 **6**, 2021 年, Darwish 等^[21]利用超声波使分子 **6** 的 S—S 键均裂形成巯基自由基, 进而通过共价键与基底电极键合形成单分子膜或者单分子结, 研究了分子 **6** 在不同电极上的电子转移动力学以及电导率. 结果表明分子的电导率与电子转移速率常数成正比, 同一分子在碳基底上形成的分子单层的电子转移速率常数和电导率均比在 ITO(锡锡氧化物)上高一个数量级, 且均与分子与电极的键合有关.

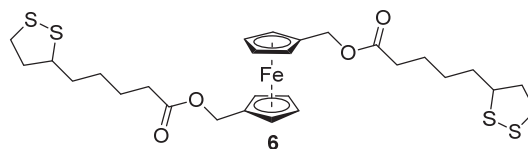


图 4 1,1'-取代二茂铁基二酯

Figure 4 1,1'-Substituted ferrocenyl diester

2019 年, 陶农建等^[22]通过多步的傅-克酰基化反应(Friedel-Crafts Acylation)得到了不同长度烷基链连接的茂铁类分子 **7~10** (图 5), 通过测量单个分子的电导研究了单分子中的电子转移反应. 结果表明, 单电子转移反应的发生会显著增大分子的电导, 但是分子是否发生单电子转移反应是随机的, 其概率遵循一级动力学并且与测试时的电位有关. 而分子宏观表现出来的电导是平均电导, 其与电势呈现出确定的 S 型相关性. 这一研究揭示了单一反应事件的随机动力学到大量事件集合平均热力学的过渡, 这为单分子到宏观组件的过渡提供了重要的理论依据.

2 π 共轭型茂铁类分子导线

2.1 电导与分子氧化还原态相关的茂铁类分子导线

相比于非共轭的分子导线, π 共轭型分子导线 HOMO-LUMO 能级差较小, 拥有有利于进行电子传递的离域 π 体系. 这类分子导线(分子长度小于 3 nm)采用隧穿机制进行电子传输, 但随着分子长度(3~5 nm)的增加, 分子的导电机制将会转变为跳跃机制. 跳跃机制中电子是从金属的费米能级跳跃到距离较近分子轨道后再转移到另一电极, 这是一个热活化的过程. 在跳跃机制下分子的电导与其长度并无特别的相关性, 电子

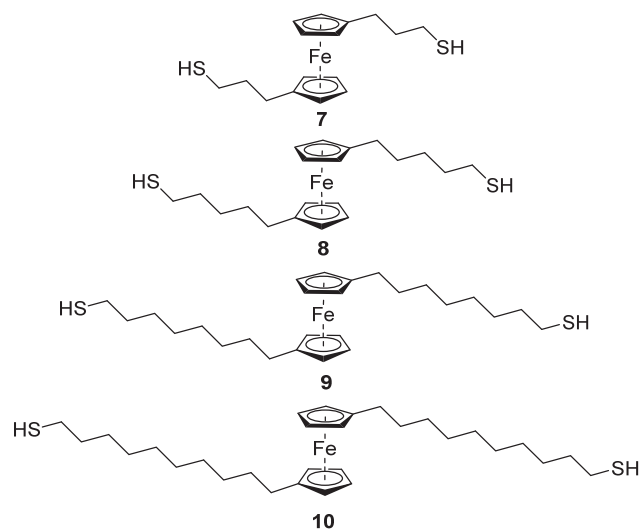


图 5 不同长度以巯基为锚定基团通过饱和烷烃连接的 1,1'-取代茂铁类分子导线

Figure 5 Different lengths of 1,1'-substituted ferrocene molecular wires connected by saturated alkane with sulfhydryl as anchor group

可以在长程分子导线中传输。

2013 年,董腾元等^[23]通过乙炔基取代的多核二茂铁衍生物与 1-乙酰巯基-4-碘苯的 Sonogashira 偶联反应得到了分子 **11** 与 **12** (图 6)。以电位阶跃计时电流法和导电原子力显微镜(Conductive Atomic Force Microscope, CAFM)技术研究了分子 **11** 和 **12** 在 Au 表面自组装单层的电子传输性能。结果表明,分子 **11** 和 **12** 的单分子膜分别表现出两步和三步的单电子氧化还原过程,从而可以形成各种氧化还原态,这种氧化还原态的转变有效增强分子的电导。此外,这些氧化还原态也可以介导电荷注入分子 **11** 与 **12**,从而产生库伦阻塞现象。

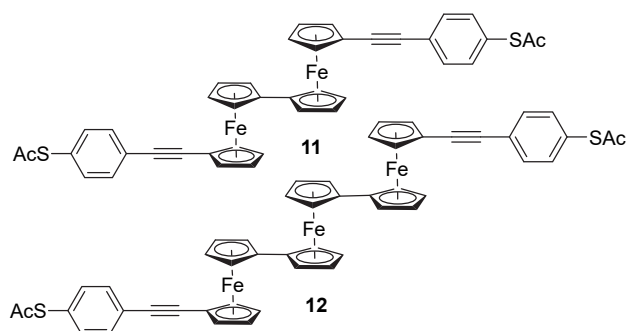


图 6 含多个二茂铁核的 OPE 型分子导线

Figure 6 OPE-type molecular wire containing multiple ferrocene cores

实现分子导线电导的可控调制,是推动其实用化的重要手段。2020 年,周小顺等^[24]将 1,1'-二碘二茂铁与 4-乙炔基吡啶偶联后进行催化加氢反应得到了分子 **13** (图 7)。以 LDA (Lithium Diisopropylamide)处理后的 4-甲基吡

啶作为亲核试剂与 1,1'-二茂铁二甲醛反应,然后用 POCl_3 脱水得到了分子 **14** (图 7)。通过 ECSTM-BJ 技术对不同氧化还原态下茂铁类分子导线 **13** 和 **14** 的电导进行了研究,发现在 Fc^+/Fc 平衡电位下,分子 **14** 的电导比分子 **13** 高一个数量级,并且分子 **14** 在氧化态与还原态下的高低电导比是分子 **13** 的 1.6 倍。

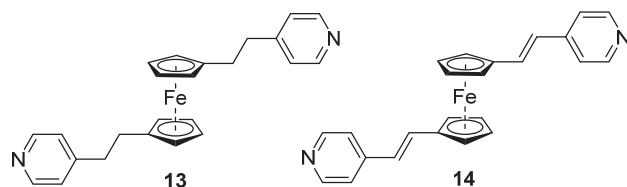


图 7 苯乙烯基和烷烃链连接的 1,1'-取代茂铁类分子导线
Figure 7 1,1'-Substituted ferrocene molecular wire connected by olefin and alkane chain

2.2 不同锚定基团 1,1'-取代茂铁类分子导线

单分子的电导会受到诸多因素的影响,如电极表面形状、分子结构、外加电压、锚定基团与电极的结合情况等。2008 年, Mertig 等^[25]利用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)研究了 Ag(III) 电极上表面缺陷的存在对于分子 **15** (图 8)的电子传输性质的影响,当电极表面存在缺陷时,锚定基团 S 与 Ag 电极间的相互作用显著增强,导致分子能级的分裂增大,减少了与金属费米能级的重叠,从而使分子电导率降低。

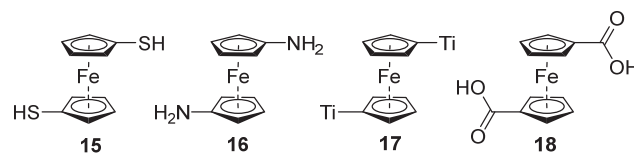


图 8 不同锚定基团直连的 1,1'-取代茂铁类分子导线
Figure 8 1,1'-Substituted ferrocene molecular leads with different anchoring groups directly attached

二茂铁凭借着较大的自旋极化特性,在自旋电子器件中占有重要的地位。相关的研究证明分子结构、静电场、与电极的接触条件等都会改变有机金属器件的电子自旋特性,并且分子在高自旋状态下的电导要高于低自旋状态下的电导,据此可以设计兼有分子自旋开关性能的单分子导线。2018 年, Moghaddam 等^[26]利用 DFT 研究了三种不同锚定基团对接入金电极之间的茂铁类单分子结自旋传输特性的调节作用(如图 8 中的分子 **15**~**17**),锚定基团的不同会使分子前沿轨道发生移动,进而改变分子的自旋相关特性。巯基和钛基取代的茂铁类分子有很强的自旋过滤效应,而胺基对分子产生磁矩的贡献很小。

2014 年,毛秉伟等^[14]通过 STM-BJ 技术研究了 1,1'-二羧基取代的茂铁类分子导线 **18** (图 8)的电导性质,研

究表明分子 **18** 的电导大约是其苯基类似物对苯二乙酸的两倍。此外, 2012 年, 王献红等^[27]通过导电探针原子力显微镜(conductive probe-Atomic Force Microscopy, cpAFM)和 STM-BJ 技术研究了分子 **16**(图 8)的电阻性质, 研究发现分子 **16** 的电阻值为 2.48 M Ω , 而同类型的对苯二胺分子的电阻是其的 2.3 倍。这些研究证明了以二茂铁来替代苯基构建分子导线的优势。

2.3 寡聚苯乙炔(OPE)型 1,1'-取代茂铁类分子导线

π 共轭型分子导线中最常见的类型是 OPE 型, 该类型分子导线除了拥有结构简单、高度共轭、性质稳定的优点外, 也存在着一些不可避免的问题: (1)刚性平面结构容易发生分子间的 π - π 堆积, 从而无法明确电导数据是属于单分子的还是多聚体的; (2)分子长度固定, 无法灵活调整。将具有三维立体结构的二茂铁单元引入 OPE 型分子导线中可以很好的避免这些问题。1995 年, Sita 等^[28]通过 Pd 催化的 Sonogashira 偶联反应合成了一系列茂铁类的 OPE 型分子, 并预期了这一系列分子在自组装膜方面良好的应用前景。在这之后 Sita 课题组^[12,28-31]与 Butenschön 等^[32-34]对茂铁类 OPE 型分子导线的合成进行了长时间的探索, 提出了模块化合成策略, 先后通过 Stille 偶联、Sonogashira 偶联、Negishi 偶联、炔炔复分解等反应获得了一系列茂铁类 OPE 型分子导线 **19**~**35**(图 9), 为茂铁类分子导线的合成研究做出了巨大贡献。目前他们得到的茂铁衍生物均为异环取代产物, 而对于同环茂铁的合成并未涉及。

获取具有高电导性能分子导线是单分子器件研究的重要目标, 这就需要探索能够有效增强单分子电导的策略, 其中根据导电机制调节分子结构是提高分子电导的有效策略之一。2011 年, 王献红等^[35]合成了 3 种以胺基为锚定基团的 OPE 型茂铁类分子导线 **36**~**38**(图 9), 这种以胺基为锚定基团含二茂铁的 OPE 型分子导线的 LUMO 能级随分子长度的增加而降低, 但在对应不含二茂铁的 OPE 型分子导线中并不存在这种现象。在此基础上, 2012 年, 王献红等^[27]设计合成了一系列茂铁类的 OPE 型分子导线(图 10)。当分子长度超过 2.75 nm 时, 以胺基为锚定基团的 OPE 型分子导线的电子传输机制由隧穿机制转变为跳跃机制。将其与相似长度的 OPE 型分子导线的电导对比发现: 二茂铁的引入可以同时增加隧穿机制和跳跃机制状态下的电导, 并且跳跃机制的增幅大于隧穿机制, 所以室温下较长的分子 **Fc5** 与 **Fc7** 的电导反而高于较短的分子 **Fc3**。

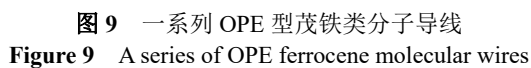
2.4 电导与构象相关的 1,1'-取代茂铁类分子导线

除可逆的氧化还原态对茂铁分子导线电导的调控外, 茂铁的自由旋转对其电导的影响同样是一个非常吸

引人的研究方向。随着人们对单分子电子传输机制及理论的深入研究, 量子干涉效应开始进入人们的视野。二茂铁的低自旋势垒赋予了以其为中心的分子构象上的自由度, 而构象的变化会影响分子轨道之间的量子干涉效应, 进而影响分子的电导。从根本意义上讲, 几乎所有单分子器件的性能增强都与量子干涉效应(Quantum Interference effect, QI 效应)相关的传输共振有关^[36], 而量子干涉效应会受到分子构象、电荷分布、分子前线轨道能量的调控。异环取代的茂铁类分子导线的自由转动会使其构象发生变化, 导致分子轨道间的量子干涉效应在相消量子干涉(Destructive Quantum Interference, DQI)与相长量子干涉(Constructive quantum interference, CQI)之间转变, 具体表现为电导的增减。近些年来许多课题组对此进行了深入研究: 2019 年, Stadler 等^[37]利用 DFT 等理论计算手段研究了 1,1'-取代茂铁类分子导线 **39** 和 **40**(图 11)的电导性质。结果表明, (1)这两个分子在交叉状态下的电导大于其在拉伸状态下的电导, 并且随着分子旋转角的不同, 其电导值仅在相当小的范围内变化; (2)分子的电导并不随着分子结的增长而减小, 这归因于分子在弯曲构型下的 HOMO 能级与电极的费米能级更接近。

2020 年, Evers 等^[38]分别通过二茂铁有机锌试剂与 4-溴苯甲硫醚的 Negishi 偶联反应, 二茂铁有机锡试剂与 4-溴苯甲硫醚的 Stille 偶联反应制备了分子 **41** 和 **42**(图 12)。通过对它们的电子传输性质进行研究, 发现无论是 1,1'-取代还是 1,3-取代的茂铁类分子导线均比其苯环类似物的电导低大约两个数量级, 这是由于茂铁中心 Fe 离子的 d 轨道对离域 π 轨道的相消量子干涉造成的。这种量子干涉效应会受到分子构象的调控, 即可以通过旋转分子 **42** 使其两“臂”呈现不同的角度, 从而将其分子中的量子干涉效应从相消量子干涉转变为相长量子干涉, 实现对分子的电导的机械调控。该研究详细解释了异环取代茂铁类分子导线构象变化对其电导的影响机制, 并据此实现了对其电导的机械调控, 为茂铁类分子导线的研究提供了完善的理论依据。

2021 年, 金山和周小顺等^[39]以苯并二氢噻吩和吡啶作为锚定基团, 将其通过刚性的炔烃侧臂与二茂铁相连, 合成了两个 1,1'-取代茂铁类炔连分子导线 **43** 和 **44**(图 13), 在机械诱导下分子结的构象变化导致了存在高、低两种电导。其中茂铁两侧臂完全展开时对应于低电导, 两臂交叠时表现出高电导。其中以吡啶为锚定基团的茂铁类衍生物的高低电导比达到了 205, 这也是目前已知拥有最高电导比的分子, 这也表明了茂铁类分子导线在分子开关领域巨大的发展潜力。



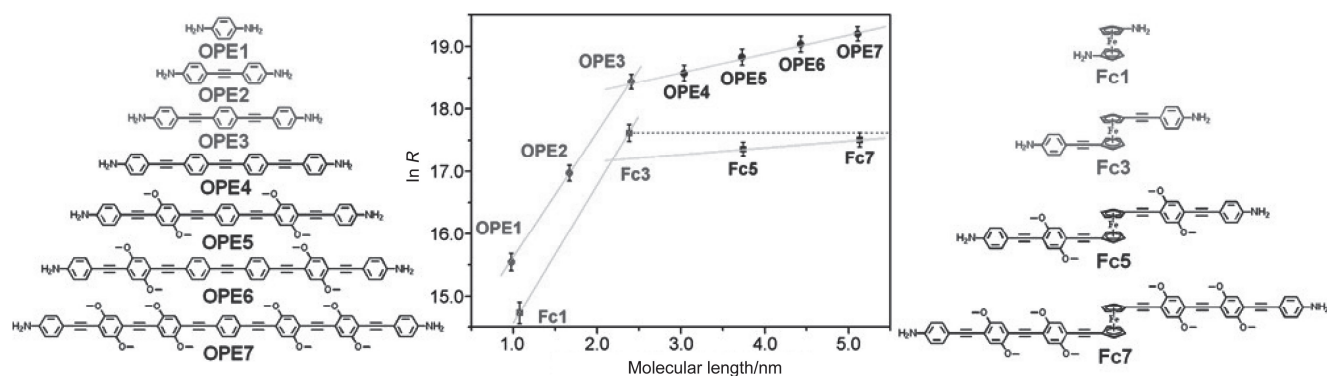


图 10 以胺基为锚定基团带有甲氧基侧链的 OPE 型分子导线的电阻对比

Figure 10 Resistance comparison of OPE molecular wire with amino group as anchor group and methoxy side chain Copyright 2012, ACS

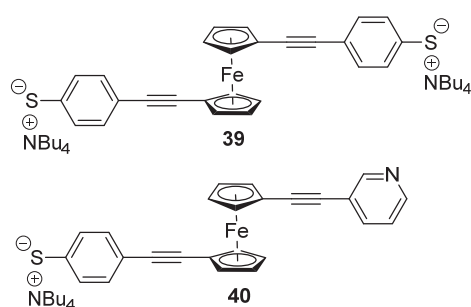


图 11 具有相同和不同锚基团的二茂铁分子导线

Figure 11 Ferrocene molecular wires with the same and different anchor groups

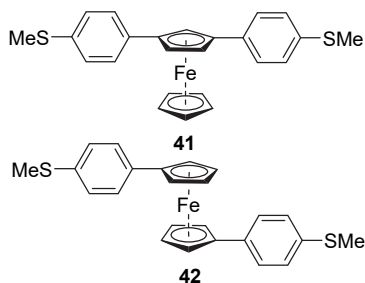


图 12 甲硫基封端的 1,3-取代和 1,1'-取代的茂铁类分子导线
Figure 12 Mercapto-terminated 1,3-substituted and 1,1'-substituted ferrocene molecular wires

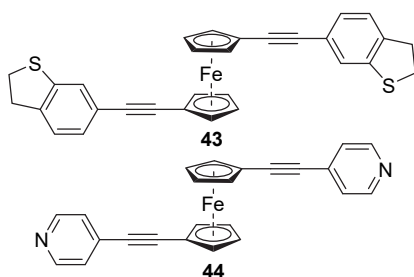


图 13 苯并二氢噻吩和吡啶作为锚定基团的 1,1'-取代茂铁类分子导线

Figure 13 1,1'-Substituted ferrocene molecular leads with benzo-dioxothiophene and pyridine as anchoring groups

2022 年, Long 课题组^[40]合成了一系列铰链状结构的 1,1'-取代茂铁类分子导线 45~49(图 14), 研究了单分子电导以及自组装单层的电子性质. 与之前的研究结果不同的是, 他们发现 1,1'-取代茂铁类分子导线倾向于以上下两臂重叠形式接入两金电极之间, 且只有其中一个末端锚定基团与金电极表面结合. 另外的臂的存在会影响前线分子轨道的位置, 使分子的塞贝克系数增大. 此外, 另外的臂的旋转可以调节分子的热电性质.

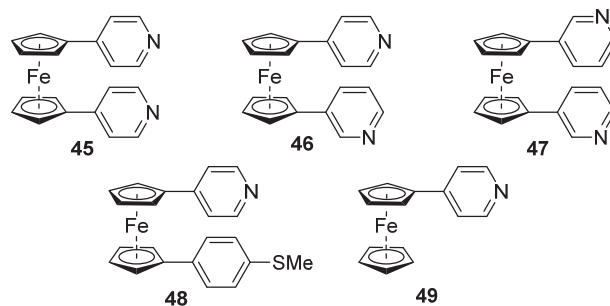


图 14 一系列 1,1'-取代茂铁类分子导线

Figure 14 A series of 1,1'-substituted ferrocene molecular wires

2.4 同茂环取代的茂铁类分子导线

1,1'-取代茂铁类分子导线的电导与构象相关的性质可以应用于许多分子器件: 分子整流器、分子自旋器件、分子开关等. 尽管这一性质在分子导线中有着巨大的应用潜力, 但是在某些情况下自由旋转是一个难以克服的难题, 其会影响成结概率, 使得电导测试出现多组不同数据, 甚至测不出电导, 因此带来测试与数据处理上的双重困难. 相较于异环取代, 同环取代的茂铁类分子导线同样会减少分子间的 π - π 堆积, 可以与电极形成稳定的单分子结, 同时不会有与构象相关的电导变化, 因此有着巨大的研究潜力. 但是同茂环分子导线的合成较为困难, 对其研究目前还停留在合成与改性阶段. 2018 年, 袁耀锋课题组^[41]通过多步 Sonogashira 偶联合成了两种 1,2,3-三取代茂铁类分子导线 50 和 51(图 15). 与异茂环

取代的分子导线相比, 同茂环取代的分子导线同样可以减少分子间的 π - π 堆积, 不会有与构象相关的电导变化, 易与金电极形成稳定的单分子结, 二茂铁单元的插入使得分子整体有更强的离域 π 体系, 因此同茂环取代的二茂铁对于构建分子导线也有着一定优势。

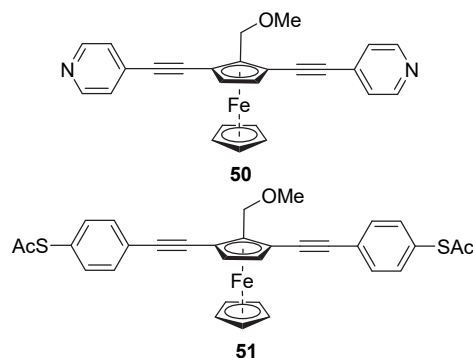


图 15 两种 1,2,3-三取代茂铁类分子导线

Figure 15 Two 1,2,3- trisubstituted ferrocene molecular wires

袁耀锋课题组^[41]还合成了通过寡聚双炔连接的直线型棒状结构的双茂铁分子导线 **52**~**54**(图 16), 同环取代的茂铁类分子导线规避了异茂环的自由旋转造成的不良影响。研究发现, 这种分子和预期的一样, 是很强的线性结构, 同时大大减小了分子间的 π - π 堆积作用。

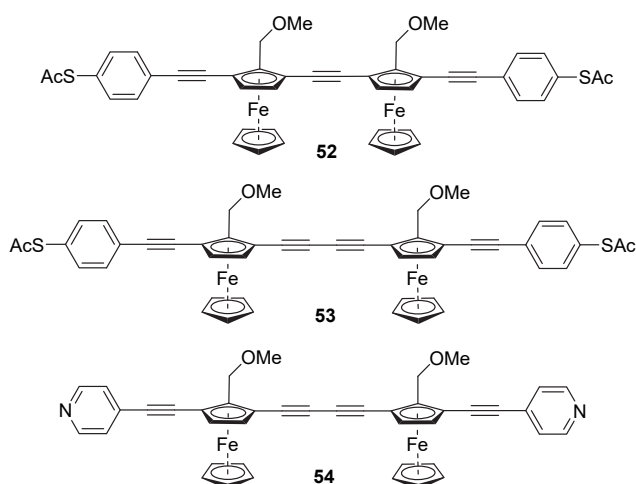


图 16 通过寡聚双炔相连的双二茂铁分子导线

Figure 16 Biferrocene molecular wire connected by oligomeric diyne

2.5 含多导电通道的茂铁类分子导线

随着人们对于分子导线研究的不断深入, 多种形式的分子导线被开发研究出来。根据基尔霍夫的电导叠加理论, 宏观电路中两个并联组件的净电导是各个电导的总和。但是对于分子尺度的导线来说, 多导电通道之间电子的量子干涉作用对分子的电导有着重要的影响^[42], 不能通过简单的叠加理论进行计算。目前茂铁类多通道分子导线的研究还很少。2017 年, Stadler 课题组^[43]合成

了拥有双通道的茂铁类大环分子导线 **55**(图 17)。与相应的单通道分子导线相比, 吡啶基团之间的空间耦合作用使得双通道并没有增强分子的电导, 反而发生了相消量子干涉效应使得电导降低, 这一研究为茂铁类多通道分子导线的设计提供了经验。此外, 2019 年 Sadeghi 课题组^[44]通过 SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)等理论计算手段研究了分子 **55** 的热电性质。结果表明, 相比于相似结构的单导电通道分子, 分子 **55** 的双导电通道之间的量子干涉效应使得其塞贝克系数和功率因数显著增大。

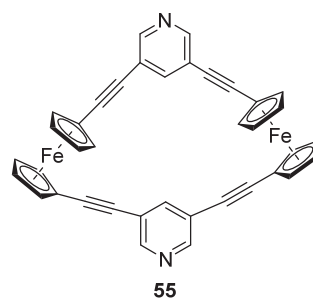


图 17 拥有双导电通道的茂铁类环型分子导线

Figure 17 Ferrocene ring molecular wire with double conductive channels

2.6 无外加锚定基团的茂铁类分子导线

常规的锚定基团为硫甲基、巯基、噻吩、吡啶和氰基等, 它们可以与金电极结合构成单分子结。近年来对于二茂铁的研究证明茂铁结构中富电子的茂环也可以通过配位作用与金电极相结合。这表明茂铁类分子导线无需锚定基团也可以与金电极结合形成单分子结。2001 年, Sato 课题组^[45]通过电化学测试和紫外可见吸收光谱研究了以二茂铁基封端的寡聚噻吩分子导线 **56** 和 **57** (图 18) 的氧化过程及氧化态分子内的电荷转移。两分子的第一次氧化均发生在末端二茂铁部分。对于分子 **56**, 氧化态可以从茂铁部分渗入到噻吩主体; 而对于分子

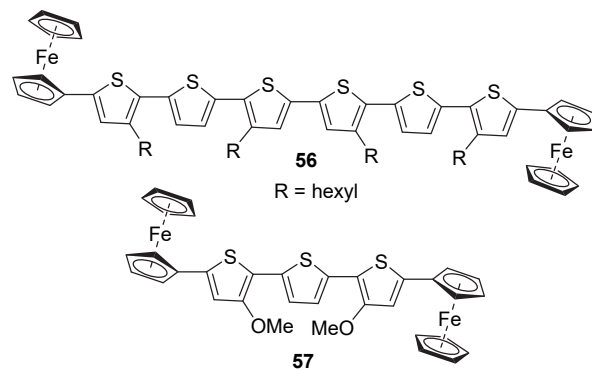


图 18 二茂铁封端的寡聚噻吩分子导线

Figure 18 Ferrocene-terminated oligothiophene molecular wires and their analogues

57, 电子可以通过分子主体在两个茂铁末端之间传递. 由此可知, 侧基取代基的不同也会对于电子转移反应产生影响.

2004 年, Chizhov 课题组^[46]利用 DFT 研究了以二茂铁封端的累积烯烃(枯烯)分子导线 **58**~**61**(图 19)的电子结构, 这种分子结构有着很强的共轭体系, 可以承受较大的电流密度; 并且二茂铁分子的高自旋特性使它有望用于开发新的磁敏电子器件.

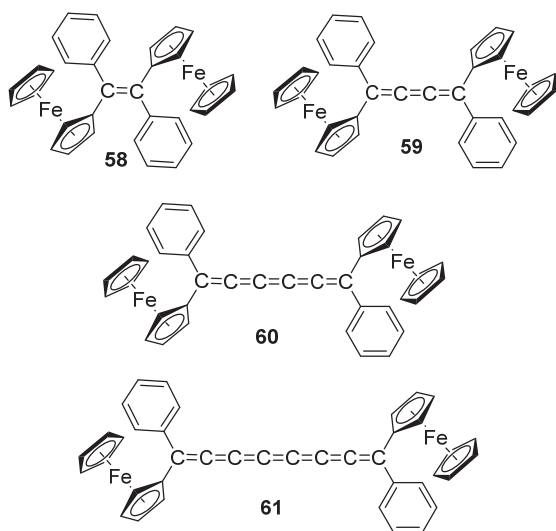


图 19 二茂铁封端的累积烯烃(枯烯)分子导线

Figure 19 Cumulative olefin (cumene) molecular wire with ferrocene as anchor group

2019 年, Díez-Pérez 课题组^[47]报道了具有一到三个二茂铁单元的低聚茂铁类分子导线(图 20), 这些分子无需另外的锚定基团, 可以通过二茂铁单元与金电极之间的直接耦合作用形成单分子结. STM-BJ 电导测试表明一到三个二茂铁单元的低聚二茂铁分子导线的电导均在 $0.1 G_0$ 以上, 三个二茂铁低聚物的电导是单二茂铁的 5 倍, 达到了量子电导 G_0 的 80%. 另外他们通过将实验结果与非平衡格林函数(Non-Equilibrium Green Function, NEGF)计算相结合, 提出了最初在电极间所有的茂铁基团都与电极相结合, 而随着电极的提拉, 茂铁基团会依次断开从而产生相应数量的电导的设想. 这一研究推动了二茂铁单元可以直接与金电极形成单分子结的研究, 这为高电导分子导线的设计打开了新局面.

2022 年, Kamenetska 课题组^[48]通过 STM-BJ 技术研究了二茂铁分子在金电极间的电导性质, 研究发现, 与之前普遍研究的长杆状有机分子不同, 茂金属与金电极形成的单分子结的长度与电极的形状有关, 当金电极为钝的桶型结构时, 单分子结有更长的电导平台, 这与茂金属与不同形状金电极的结合方式有关. 尖锐的金电极是通过与环中的特定碳原子形成供体-受体键结合, 而

钝的桶型结构的金电极是通过范德华力更牢固地与整个环结合, 这种结合方式能够有效延长电导平台.

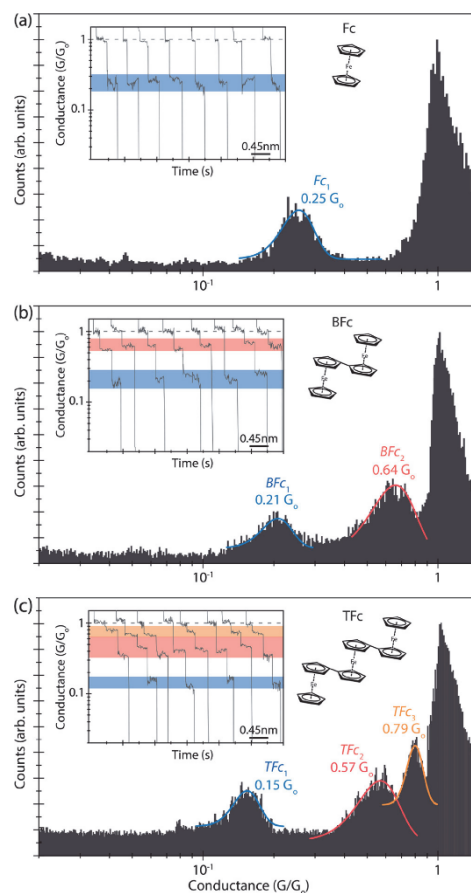


图 20 具有一到三个二茂铁单元的低聚茂铁类分子导线电导测试图

Figure 20 Conductivity test diagram of oligoferrocene molecular wire with one to three ferrocene units
Copyright 2019, ACS.

3 结论与展望

近年来, 随着人们对于单分子电导研究的不断深入, 分子导线得以迅速发展, 不再停留于合成与改性的基础阶段, 许多结构新奇且导电性质出色的分子导线不断涌现. 二茂铁凭借独特的三维结构与优良的光电性质在分子导线中占据着重要地位, 以其为核心的分子导线无论是在电导上还是在灵活性上都有着比传统全有机分子导线更出色的优势, 这优势主要可以总结为以下几点: (1)减少分子间的 π - π 堆积; (2)分子长度可调, 具备灵活性; (3)减小前线分子轨道能级差, 增强分子导线的电子传输能力; (4)具有可逆的氧化还原中心; (6)本身具有良好的电导性质, 可以直接与金电极作用形成单分子结. 近几年来茂铁类分子导线的电导对分子构象、氧化还原价态的依赖性吸引了许多研究者的注意. 除此之外, 最近有关茂铁结构无需锚定基团直接与金电极作用

形成单分子结的研究也有了很大的进展. 这一方面的研究有望进一步拓展单分子结中锚定基团的形式, 为分子导线的设计提供新思路. 然而, 茂铁类分子导线还存在着一些问题, 例如同茂环取代的衍生物的合成与改性较为困难, 异茂环取代的衍生物其构象变化会对电导测试造成困难. 如何获取导电性能优良, 可以真正实用化的分子导线是研究者们不断追求的目标. 总之, 茂铁类分子导线凭借其独特的优势在分子导线领域中具有巨大的发展空间与发展潜力. 除了对于具有良好电导性质的分子导线的追求外, 如何使分子导线与具体器件连接以实现其真正实用化是我们面临的更加重要的挑战. 围绕这一难题, 研究者们已经进行了许多探索, 如将光异构单元(偶氮化合物)、氧化还原单元(二茂铁)等具有一定功能的单元引入分子导线, 得到了具有分子开关、分子整流器等功能的分子导线. 目前对于这一方面的研究仍然处于基础阶段, 但是随着对于分子电子学领域的不断深入研究, 这一难题有望得到解决.

References

- Jeschke, G.; Sajid, M.; Schulte, M.; Ramezani, N.; Volkov, A.; Zimmermann, H.; Godt, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10107.
- Xu, X. N.; Han, B.; Yu, X.; Zhu, Y. Y. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 485 (in Chinese).
(许晓娜, 韩宾, 于曦, 朱艳英, 化学学报, **2019**, *77*, 485.)
- Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Science* **2001**, *294*, 571.
- Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458.
- Kubatkin, S.; Danilov, A.; Hjort, M.; Cornil, J.; Brédas, J.-L.; Stuhr-Hansen, N.; Hedegård, P.; Bjørnholm, T. *Nature* **2003**, *425*, 698.
- Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nature* **2006**, *442*, 904.
- Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. *J. Colloid. Sci.* **1946**, *1*, 513.
- Liu, J.; Zhao, X.; Al-Galiby, Q.; Huang, X.; Zheng, J.; Li, R.; Huang, C.; Yang, Y.; Shi, J.; Manrique, D. Z.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R.; Hong, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13061.
- Yang, G. G.; Sangtarash, S.; Liu, Z. T.; Li, X. H.; Sadeghi, H.; Tan, Z. B.; Li, R. H.; Zheng, J. T.; Dong, X. B.; Liu, J. Y.; Yang, Y.; Shi, J.; Xiao, Z. Y.; Zhang, G. X.; Lambert, C.; Hong, W. J.; Zhang, D. Q. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7505.
- Al, Y.; Zhang, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2237 (in Chinese).
(艾勇, 张浩力, 物理化学学报, **2012**, *28*, 2237.)
- Frei, M.; Aradhya, S. V.; Koentopp, M.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1518.
- Getty, S. A.; Engtrakul, C.; Wang, L.; Liu, R.; Ke, S. H.; Baranger, H. U.; Yang, W.; Fuhrer, M. S.; Sita, L. R. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 4.
- Astruc, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 6.
- Sun, Y.-Y.; Peng, Z.-L.; Hou, R.; Liang, J.-H.; Zheng, J.-F.; Zhou, X.-Y.; Zhou, X.-S.; Jin, S.; Niu, Z.-J.; Mao, B.-W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2260.
- Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J. J. *Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11531.
- Kuznetsov, A. N.; Schmickler, W. *Chem. Phys.* **2002**, *282*, 371.
- Schmickler, W.; Henderson, D. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *290*, 283.
- Xiao, X. Y.; Brune, D.; He, J.; Lindsay, S.; Gorman, C. B.; Tao, N. *J. Chem. Phys.* **2006**, *326*, 138.
- Zhou, X.-S.; Liu, L.; Fortgang, P.; Lefevre, A.-S.; Serra-Muns, A.; Raouafi, N.; Amatore, C.; Mao, B.-W.; Maisonneuve, E.; Schöllhorn, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7509.
- Li, Y.; Haworth, N. L.; Xiang, L.; Ciampi, S.; Coote, M. L.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14699.
- Dief, E. M.; Darwish, N. *ACS Sens.* **2021**, *6*, 573.
- Li, Y. Q.; Wang, H.; Wang, Z. X.; Qiao, Y. J.; Ulstrup, J.; Chen, H. Y.; Zhou, G.; Tao, N. *J. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 3407.
- Chen, C.-P.; Luo, W.-R.; Chen, C.-N.; Wu, S.-M.; Hsieh, S.; Chiang, C.-M.; Dong, T.-Y. *Langmuir* **2013**, *29*, 3106.
- Zhang, F.; Wu, X.-H.; Zhou, Y.-F.; Wang, Y.-H.; Zhou, X.-S.; Shao, Y.; Li, J.-F.; Jin, S.; Zheng, J.-F. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 1337.
- Bredow, T.; Tegenkamp, C.; Pfür, H.; Meyer, J.; Maslyuk, V. V.; Mertig, I. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 7.
- Farzadi, R.; Moghaddam, H. M.; Farmanzadeh, D. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *704*, 37.
- Lu, Q.; Yao, C.; Wang, X. H.; Wang, F. S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17853.
- Hsung, R. P.; Chidsey, C. E. D.; Sita, L. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 4808.
- Engtrakul, C.; Sita, L. R. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 541.
- Vollmann, M.; Butenschön, H. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1282.
- Engtrakul, C.; Sita, L. R. *Organometallics* **2008**, *27*, 927.
- Ma, J. X.; Vollmann, M.; Menzel, H.; Pohle, S.; Butenschön, H. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2008**, *18*, 41.
- Baumgardt, I.; Butenschön, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 1076.
- Ma, J. X.; Krauß, N.; Butenschön, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 4510.
- Lu, Q.; Wang, X. H.; Wang, F. S. *Chin. J. Appl. Chem.* **2011**, *28*, 136 (in Chinese).
(路崎, 王献红, 王佛松, 应用化学, **2011**, *28*, 136.)
- Lambert, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 875.
- Zhao, X.; Stadler, R. *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 10.
- Camarasa-Gómez, M.; Hernangómez-Pérez, D.; Inkpen, M. S.; Lovat, G.; Fung, E. D.; Roy, X.; Venkataraman, L.; Evers, F. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 6381.
- Pei, L.-Q.; Horsley, J. R.; Seng, J.-W.; Liu, X.; Yeoh, Y. Q.; Yu, M.-X.; Wu, X.-H.; Abell, A. D.; Zheng, J.-F.; Zhou, X.-S.; Yu, J.; Jin, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 57646.
- Wilkinson, L. A.; Bennett, T. L. R.; Grace, I. M.; Hamill, J.; Wang, X.; Au-Yong, S.; Ismael, A.; Jarvis, S. P.; Hou, S.; Albrecht, T.; Cohen, L. F.; Lambert, C.; Robinson, B. J.; Long, N. J. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 8380.
- Yuan, Y.; Yan, J.-F.; Lin, D.-Q.; Mao, B.-W.; Yuan, Y.-F. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 3545.
- Vazquez, H.; Skouta, R.; Schneebeli, S.; Kamenetska, M.; Breslow, R.; Venkataraman, L.; Hybertsen, M. S. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 663.
- Zhao, X.; Kastlunger, G.; Stadler, R. *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 085421.
- Takaloo, A. V.; Sadeghi, H. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 7452.
- Sato, M.; Fukui, K.; Sakamoto, M.; Kashiwagi, S.; Hiroi, M. *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 210.
- Bildstein, B.; Loza, O.; Chizhov, Y. *Organometallics* **2004**, *23*, 1825.
- Aragonès, A. C.; Darwish, N.; Ciampi, S.; Jiang, L.; Roesch, R.; Ruiz, E.; Nijhuis, C. A.; Díez-Pérez, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 240.
- Lawson, B.; Zahl, P.; Hybertsen, M. S.; Kamenetska, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6504.

(Cheng, F.)