

化学化工、动力工程

文章编号: 1000-8608(2007)02-0166-04

混合价态双核钌配合物合成及其光谱电化学性质

李敏娜¹, 赵常志^{*2}, 刘建辉¹

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012

2. 青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 合成了一种新的以吡啶和酚为配体的混合价态双核金属钌的配合物 Ru₂BM PB, 并对其光谱电化学性能进行了研究. 该配合物具有可逆的单电子氧化还原过程 ($E_{1/2} = 0.19 \text{ V}, -0.50 \text{ V}$), 很好的稳定性 (平衡常数 $K = 1.46 \times 10^2$). 可见与近红外吸收光谱显示, 该配合物在 410 665 和 1 580 nm 处均出现较强的吸收. 在可控制的电位下, 中心离子 Ru 的电子转移引起 Ru₂BM PB 的可见与近红外吸收光谱的变化, 具有可控制的开关性能.

关键词: 金属钌配合物; 有机合成; 光谱电化学

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A

金属钌的配合物具有 4d 过渡态电子和不饱和 π 键, 由于其独特的光谱电化学性质, 一直是人们重点关注的有机金属化合物. 近年来, 混合价态双核金属钌的配合物, 由于其结构和性质的多样性, 以及重要的应用价值, 如作为催化剂将醇氧化成醛酮或催化环氧化^[1-3]、作为分子开关^[4]、在超分子体系中作为传输质子或电子的分子导线^[5-8]、作为人工光合作用体系的光敏剂^[9]、作为检测 DNA 的分子探针等^[10], 已引起研究者的极大兴趣. 本文采用吡啶和酚为配体, 一方面可以更好地稳定中心离子钌; 另一方面, 采用多齿配体可以提高金属离子的价态, 寄希望该配合物具有更好的性能. 但由于混合价态双核金属钌配合物的合成、提纯和表征难度较大, 新化合物的报道较少^[11]. 本文旨在合成一种新的双核钌的配合物——[Ru₂(bpmp)(O-ptby)₂](ClO₄)₂(Ru₂BM PB), 分子简式中 bpmp 为 2,6-双(2-吡啶基甲基)氨基甲基-4-甲基苯酚的酚盐, ptby 为对叔丁基苯甲酸基, 并研究其光谱电化学特性.

1 实验部分

1.1 试剂

合成所用的 2-胺甲基吡啶、2-吡啶甲醛、4-

甲基苯酚、甲醛溶液(37%)、对叔丁基苯甲酸钠、NaBH₄、RuCl₃·3H₂O、NaClO₄·H₂O 均为化学纯, 电化学实验用乙腈为色谱纯, 其他试剂均为分析纯.

1.2 仪器

超导核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司, 400 Hz), FT-IR 红外光谱仪(日本分光, FT/IR430 型), 质谱仪(美国惠普公司, HP1100-MSD 型), 紫外/可见/近红外分光光度计(日本岛津公司, UV3100 型), 电化学仪(上海辰华仪器公司, CHI 660A 型), 光谱电化学池(上海辰华仪器公司, CHI 140 型).

1.3 电化学和光谱电化学实验

伏安法和光谱电化学测试均由配备三电极系统的电化学仪控制电位, 循环伏安法以玻碳圆盘电极($\Phi: 0.07 \text{ mm}$)为工作电极, 光谱电化学法以铂网栅电极为工作电极, 铂电极($\Phi: 1.0 \text{ mm}$)为对极, Ag/AgNO₃(AgNO₃ 溶解在乙腈中, 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 电极为参比电极. 文中所有电位均相对于参比电极. 电解液用支持电解质溶解在经过二次蒸馏和干燥的乙腈中制备, 支持电解质浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 在测试过程中, 电解池始终保持在 $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 和高纯氮气中.

收稿日期: 2005-12-05; 修回日期: 2007-01-13.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20128005).

作者简介: 李敏娜(1978-), 女, 博士生; 赵常志*(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: zhaoce@dlut.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 目标配合物的设计

目标配合物 Ru_2BMPB 的结构如图 1 所示.

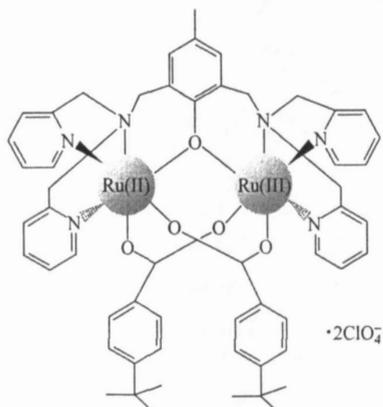
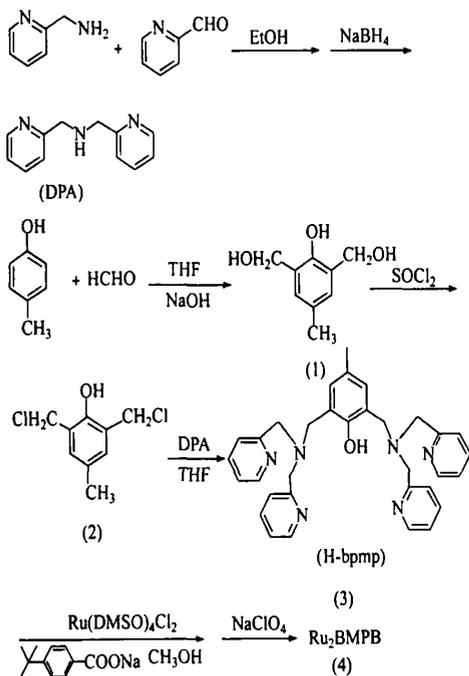


图 1 目标配合物 Ru_2BMPB 的结构

Fig. 1 Structure of target complex Ru_2BMPB

2.2 合成路线

目标配合物的合成路线如下:



2.3 合成方法

(1) DPA 的制备

0.5 mL 2-吡啶甲醛 (0.005 mol) 溶于脱水乙醇 (5 mL, 99.9%) 中, 0.54 mL 2-胺甲基吡啶 (0.005 mol) 在搅拌下滴入 2-吡啶甲醛的乙醇溶液中. 滴加完毕后, 常温反应 0.5~1 h, 再分批加入少量的 NaBH_4 (3.75 g, 0.01 mol), 加毕室温

反应 2.5 h. 加入 NaBH_4 后溶液由浅黄色变成粉红色并伴有气泡冒出. 反应结束后用冰水冷却, 并滴加 HCl 至 $\text{pH} = 4$, 过滤除去固体, 向滤液中加入 HCl 至强酸性. 然后, 向滤液中加入 30 mL 无水乙醇和 10 mL 乙醚, 0°C 静置冷却后, 吸出固体沉淀即为 DPA 的盐酸盐 (0.49 g, 产率约为 42%). $^1\text{H NMR}$ (200 Hz, CDCl_3) δ 2.23 (s, 3H), 3.78 (s, 4H), 3.87 (s, 8H), 6.99 (s, 2H), 7.10 (m, 4H), 7.56 (m, 8H), 8.50 (m, 4H).

(2) 化合物 1 的制备

将 4-甲基苯酚 (15 g, 0.139 mol) 加入到 120 mL 5% 的 NaOH 水溶液中, 控温 40°C 搅拌至固体全部溶解. 冷却到室温, 加入 37% 的甲醛溶液 23 mL, 在室温下搅拌 3 d. 然后加入 12 mL 的浓盐酸, 出现黄色的固体产物, 过滤, 水洗固体两次, 真空干燥即得到目标产物 (22 g, 产率约 94%). $^1\text{H NMR}$ (400 Hz, CDCl_3) δ 2.207 (s, 3H), 4.725 (s, 4H), 4.482 (s, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 6.921 (s, Ph-H), 8.334 (s, Ph-OH).

(3) 化合物 2 的制备

将 15 mL SOCl_2 在冰水浴条件下逐滴加入含有化合物 1 (1.2 g, 7 mmol) 的二口烧瓶中, 逐渐升温至 50°C 搅拌 5 h. 过量的 SOCl_2 在减压真空下蒸出, 得到的白色固体即为目标产物 (1.434 g, 产率 100%). $^1\text{H NMR}$ (400 Hz, CDCl_3) δ 2.276 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.661 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.089 (s, 2H, Ph-H).

(4) 化合物 3 的制备

将含有化合物 2 (1.074 g, 3.06 mmol), DPA (6.13 mmol) 和 Et_3N (1.2 g, 12 mmol) 3 种物质的 THF 溶液在室温下搅拌 2 h. 然后过滤混合液, 蒸干滤液, 用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (体积比为 100/7) 为洗脱剂, 以硅胶层析柱洗脱得到产物 3 (1.005 g, 产率 62%). $^1\text{H NMR}$ (400 Hz, CDCl_3) δ 2.23 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.78 (s, 4H, $\text{Ph-CH}_2\text{-N}$), 3.87 (s, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-Py}$), 6.99 (s, 2H, Ph-H), 7.11 (m, 4H, Py-H), 7.48 (d, 4H, Py-H), 7.59 (m, 4H, Py-H), 8.52 (m, 4H, Py-H).

(5) Ru_2BMPB 的制备

将对叔丁基苯甲酸钠 (288 mg, 1.44 mmol), $\text{Ru}(\text{DM SO})_4\text{Cl}_2$ (164 mg, 0.34 mmol) 加入到脱气的含有化合物 3 (72 mg, 0.136 mmol) 的甲醇

溶液 (5 mL) 中, 得到黄色的溶液; 再脱气, 两次均采用低温液氮脱气的方法, 以除去环境中的氧气. 然后在 N₂ 保护下回流 3 h, 溶液颜色由黄色变成红棕色后, 冷却到室温. 再将 NaClO₄ · H₂O (470 mg, 0.34 mmol) 水溶液 (0.7 mL) 加入反应液中静置 3 d, 溶液变成绿色, 并有沉淀析出. 先后用水和无水乙醚各洗涤两次, 真空干燥得到最后产物 (101 mg, 产率 72%). ESI-MS 1 186.2 [M-ClO₄]⁻, 543.2 [M-2ClO₄]²⁻. 元素分析结果, 测得值: C 60.43%, H 5.58%, N 7.26%; 计算值: C 60.70%, H 5.65%, N 7.35%.

2.4 电化学性质

Ru₂BM PB 的循环伏安曲线如图 2 所示. 在 -0.65 ~ 0.40 V 有两组伏安峰, 其阳极峰电位分别为 -0.469 V (1), 0.221 V (2), 阴极峰电位分别为 -0.530 V (1), 0.158 V (2). 计算可得 ΔE₁ = 61 mV, ΔE₂ = 63 mV, 两组伏安峰的 i_{pa}/i_{pc} ≈ 1, n = 1, 可判断以下两个反应均为单电子可逆反应:

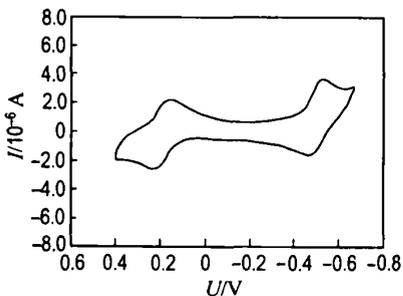
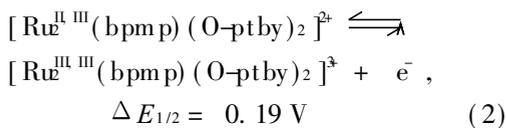
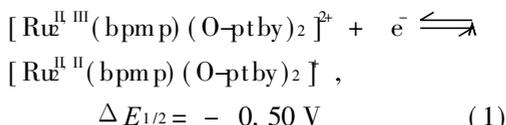
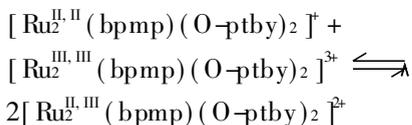


图 2 配合物 Ru₂BM PB 在乙腈中的循环伏安图 (c = 8 × 10⁻⁴ mol/L)
Fig. 2 Cyclic voltammogram of Ru₂BM PB in acetonitrile (c = 8 × 10⁻⁴ mol/L)

根据方程式

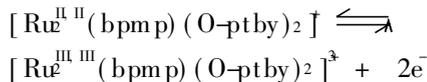


及 ln K = ΔEF/RT 和 ΔG = -ΔEF, 在 298 K 时计算得到的平衡常数 K = 1.46 × 10¹², ΔG =

-0.015 eV, 说明 Ru₂BM PB 非常稳定, 并在较低的电位下可以发生电子转移.

2.5 光谱电化学性质

Ru₂BM PB 在乙腈中的紫外-近红外 (200 ~ 2 000 nm) 光谱及其被氧化产物和还原产物的吸收光谱分别如图 3 中的 a b c 所示. [Ru^{II,III}(bpm)(O-ptby)₂]²⁺ 在可见区的 410 nm 和 665 nm 处都有较强的吸收, 410 nm 处的吸收为 Ru(II) → 配体的电荷转移 (MLCT) 光谱, 与 Ru(II) → bpy (联吡啶) 的特征吸收相似; 665 nm 处的吸收为配体 → Ru(III) 的 LMCT 转换; 在近红外区, 由于 Ru(II) 与 Ru(III) 的中心轨道电子转移 (d⁶ → d⁵), 1 440 nm 和 1 580 nm 处呈现出更强的吸收. 当对 [Ru^{II,III}(bpm)(O-ptby)₂]²⁺ 施加 -0.65 V 的电解电位后, 410 nm 的波峰增强并蓝移 20 nm 左右, 665 nm 的波峰消失, 1 440 nm 的波峰减弱并蓝移, 1 580 nm 的波峰消失, 这是由于发生了还原反应 (1) 所致; 而施加 0.40 V 的电解电位后, 氧化反应 (2) 发生, 致使 410 nm 的波峰消失, 665 nm 的波峰增强, 1 440 nm 的波峰基本消失, 1 580 nm 的波峰增强. 实验结果表明, 在可控制的电位下, 伴随着 Ru₂BM PB 的氧化还原反应



中心离子 Ru 的电子转移, 会引起 Ru₂BM PB 的可见与近红外吸收光谱的变化. 因而, 在 410 665 和 1 580 nm 处, 光信号经由 Ru₂BM PB 分子时的通断可用电位来控制. 该配合物具有可控制的开关性能.

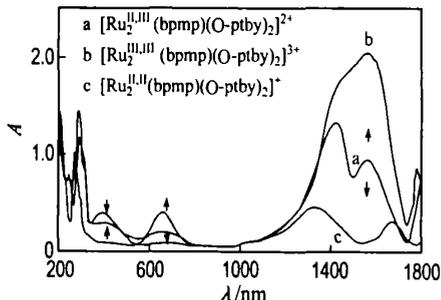


图 3 反应物及产物的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of reactant and resultant

3 结 语

本文合成的配合物通过调节电压, 在可见和

近红外波段具有强的吸收, 这对于采用红外吸收光谱法进行分析、检测将有潜在的应用前景.

参考文献:

- [1] LEUNG W H, CHE C M. Oxidation chemistry of ruthenium-salen complexes [J]. *Inorg Chem*, 1989, **28**(26): 4619-4622
- [2] DEN GEL A C, EL-HENDAWY A M, GRIFFITH W P, *et al.* Studies on transition-metal oxo and nitride complexes. Part II, new oxo complexes of ruthenium as aerobically assisted oxidants and X-ray crystal structure of $[\text{Ru}_2\text{O}_6(\text{py})_4] \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1990(3): 737-742
- [3] DENGEL A C, EL-HENDAWY A M. Halodioxoruthenate (VI) complexes as catalysts for the oxidation of alcohols [J]. *Polyhedron*, 1990, **9**(14): 1751-1756
- [4] HO SSAIN D M, UENO R, HAGA M A. Synthesis and tuning of chemical properties by protonation/deprotonation of novel dinuclear ruthenium complexes containing 2,6,2',6'-tetra(4,5-dimethylbenzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridine [J]. *Inorg Chem Commun*, 2000(3): 35-38
- [5] HARRIMAN A, HISSLER M, KHATYR A, *et al.* A ruthenium (II) tris (2,2'-bipyridine) derivatives possessing a triplet lifetime of 42 μs [J]. *Chem Commun*, 1999(8): 735-736
- [6] STORRIER G D, COLBRAN S B, CRAIG D C. Transition-metal complexes of terpyridine ligands with hydroquinone or quinone substituents [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1998(8): 1351-1363
- [7] NEWKOME G R, HE E, GODINEZ L A, *et al.* Neutral highly branched metallomacromolecules incorporation of a (2,2':6',2''-terpyridine) ruthenium (II) complex with our external counterions [J]. *Chem Commun*, 1999(1): 27-28
- [8] PAROUX C, LAUNAY J P, BELEY M, *et al.* Long-range electronic coupling in bis (cyclometalated) ruthenium complexes [J]. *J Amer Chem Soc*, 1998, **120**(15): 3717-3725
- [9] FRANES M W, JOHANNES G U. Synthesis and characterisation of ruthenium polypyridyl complexes containing a pendent hydroquinone grouping [J]. *Inorg Chim Acta*, 2000, **307**(1/2): 13-19
- [10] LAUGA P, MARKOVITS J, DELBARRE A, *et al.* DNA trisintercalation first acridine trimer with DNA affinity in the range of DNA regulatory proteins kinetic studies [J]. *Biochemistry*, 1985, **24**(20): 5567-5575
- [11] LOMOTH R, MAGNUSON A, XU Y H, *et al.* Mixed-valence properties of an acetate-bridged dinuclear ruthenium (II, III) complex [J]. *J Phys Chem A*, 2003, **107**(22): 4373-4380

Synthesis and spectroelectrochemistry properties of a mixed-valence dinuclear ruthenium complex

LI Min na¹, ZHAO Chang-zhi^{*2}, LIU Jian-hui¹

(1.State Key Lab. of Fine Chem., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China;

2.School of Chem. and Mol. Eng., Qingdao Univ. of Sci. & Technol., Qingdao 266042, China)

Abstract A mixed-valence dinuclear ruthenium complex Ru_2BMPB was synthesized and its spectroelectrochemistry properties were investigated. The $\text{Ru}^{\text{II,III}}$ complex undergoes reversible single-electron reduction ($E_{1/2} = -0.50\text{ V}$) and oxidation ($E_{1/2} = 0.19\text{ V}$) resulting in the $\text{Ru}^{\text{II,II}}$ and $\text{Ru}^{\text{III,III}}$ complexes, respectively. A comproportionation constant of $K = 1.46 \times 10^{12}$ indicates considerable stability of the mixed-valence state. Three intense, distinguishable, intervalence bands are observed in the visible and near IR spectrum of Ru_2BMPB at 410, 665 and 1580 nm, and absorption or transmission can be controlled by potential because of the electronic transferring of ruthenium, which exhibits the switch performance.

Key words ruthenium complex; organic synthesis; spectroelectrochemistry