

二氰氨根 $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$ /三氰甲根 $[\text{C}(\text{CN})_3^-]$ 桥联双核钌 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物的设计合成、表征和电子传递行为

张礼仪 诸月梅 施林熙 陈忠宁*

(中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: $\text{trans}-[\text{XRu}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ 与等物质的量的 NaN_3 在甲醇中反应后生成中间体 $\text{trans}-[\text{XRu}(\text{py})_4(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, 它再与过量的 $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ 或 $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ 反应后生成单核配合物 $\text{trans}-\text{XRu}(\text{py})_4\text{L} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{L}=\text{N}(\text{CN})_2^-, \text{C}(\text{CN})_3^-)$ 。单核配合物 $\text{XRu}(\text{py})_4\text{L}$ 与 $[\text{X}'\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ 进行分子组装, 生成了一系列双核钌配合物 $\text{trans}-[\text{X}(\text{py})_4\text{Ru}(\mu\text{-L})\text{Ru}(\text{py})_4\text{X}']^{2+}$ 。用等物质的量的 NOBF_4 或 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 氧化这些 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ 双核钌配合物, 得到了一系列 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物 $\text{trans}-[\text{X}(\text{py})_4\text{Ru}(\mu\text{-L})\text{Ru}(\text{py})_4\text{X}']^{2+}$ 。 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 桥联的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物在近红外区存在中等强度的吸收, 起源于混合价态间的电荷跃迁 (Intervalence Charge Transfer, 简称为 IVCT), 且其最大吸收波长随着溶剂极性的改变而发生变化, 它们属于 Class II 类型的混合价化合物; 而 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 桥联的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物在近红外的吸收要强得多, 且溶剂极性的改变对 IVCT 最大吸收波长基本无影响, 它们属于介于价态定域与离域之间的混合价配合物。

关键词: 钌; 混合价配合物; 电子传递; 电荷跃迁; 二氰氨根; 三氰甲根

中图分类号: O614.82+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1453-14

Designed Syntheses, Characterization and Electron Transfer Behavior of $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ Mixed-valence Binuclear Ruthenium Complexes Bridged by Dicyanamide $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$ /Tricyanomethanide $[\text{C}(\text{CN})_3^-]$

ZHANG Li-Yi ZHU Yue-Mei SHI Lin-Xi CHEN Zhong-Ning*

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the
Structure of Matter, Chinese Academy of Science, Fuzhou 350002)

Abstract: Reaction of $\text{trans}-[\text{XRu}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ with equimolar NaN_3 in methanol produced intermediate $\text{trans}-[\text{XRu}(\text{py})_4(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, which reacted with $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ or $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ induced isolation of $\text{trans}-\text{XRu}(\text{py})_4\text{L} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{L}=\text{N}(\text{CN})_2^-, \text{C}(\text{CN})_3^-)$. Incorporation of mononuclear complexes $\text{XRu}(\text{py})_4\text{L}$ with $[\text{X}'\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ afforded a series of binuclear ruthenium complexes $\text{trans}-[\text{X}(\text{py})_4\text{Ru}(\mu\text{-L})\text{Ru}(\text{py})_4\text{X}']^{2+}$. Oxidation of these $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ binuclear ruthenium complexes by addition of equimolar NOBF_4 or $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ induced formation of a series of $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ complexes $\text{trans}-[\text{X}(\text{py})_4\text{Ru}(\mu\text{-L})\text{Ru}(\text{py})_4\text{X}']^{2+}$ with mixed-valence. For $\text{N}(\text{CN})_2^-$ -bridged $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ mixed-valence complexes, a moderate absorption occurs in the near infrared region originating from intervalence charge transfer (IVCT) transition. Their IVCT absorption maximums show an obvious shift with the change of solvent polarity, characteristic of Class II mixed-valence compounds. By contrast, $\text{C}(\text{CN})_3^-$ -bridged $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ mixed-valence complexes afford a much stronger absorption in the near-infrared region. Their IVCT absorption maximums are insensitive to the solvent polarity, suggesting that they belong to borderline compounds between valence-trapped and -untrapped. CCDC: 611846, **3**; 611847, **4**; 611848, **5**· H_2O ; 611849, **6**; 611850, **7**· CH_2Cl_2 ; 611851, **8**· 2CHCl_3 · $1/2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 611852, **9**· 2CHCl_3 · $1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$; 611853, **10**; 611854, **11**· $5/2\text{CHCl}_3$ · H_2O ; 611855, **12**· $5/2\text{CHCl}_3$ · H_2O ; 611856, **13**· $1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Key words: ruthenium; mixed-valence complex; electron transfer; charge transfer; dicyanamide; tricyanomethanide

收稿日期: 2006-06-20. 收修改稿日期: 2006-07-27.

国家自然科学基金资助项目 (No.90401005, 20490210, 20521101)。

*通讯联系人。E-mail: czn@ms.fjirsm.ac.cn

第一作者: 张礼仪, 男, 32 岁, 助理研究员; 研究方向: 金属有机分子光电信息功能材料。

用共轭有机配体桥联具有氧化还原或发光活性的过渡金属结构单元形成的双核或多核过渡金属配合物在分子电子学中具有潜在应用价值,近年来受到了越来越多的关注^[1-8]。科学家们通常利用含 Fe、Ru、Os 或 Re 的金属有机结构单元为构件,以多炔、多烯、吡嗪、氰根、有机双膦、多联吡啶等 π 共轭分子作为桥联配体进行组装,设计合成具有电子或能量传递特性的金属有机分子棒作为分子导线或光子导线的模型物。

在各种具有氧化还原活性的金属有机结构元件中,四吡啶钌 $[trans-XRu(py)_4S]^+$ (S 为溶剂)就属于其中的一种,其可以很方便地用于组装具有电子传递特性的金属有机分子棒。1995 年,Cooper 及其合作者利用这种钌结构单元合成了 $[trans-ClRu(py)_4]_2(\mu-pz)(PF_6)_2$ ^[9]及 $trans-[Cl(py)_4Ru(NC)Ru(py)_4(CN)Ru(py)_4Cl](PF_6)_2$ ^[10]等双核和三核钌配合物,前者分子两端钌的氧化还原电位差达 0.28 V,后者由于空间距离太远,仅为 0.10 V。由于 $[trans-XRu(py)_4S]^+$ 不仅具有可变的轴向配体 X(X=OH, Cl, Br)^[9,11],还含有可修饰的吡啶配体,通过改变轴向配体 X,可以实现对分子两端金属钌间电子传递效率和速率的细微调控。

$N(CN)_2^-$ 和 $C(CN)_3^-$ 呈现多种类型的配位模式,具有非常丰富的配位化学,已广泛应用于超分子配位聚合物和分子磁性材料的研究中^[12-14],但利用它们作为桥联配体来组装具有电子传递行为的金属配合物的研究只有很少的报道。1982 年, Taube 和他的合作者报道了双核钌化合物 $[(NH_3)_4LRu]_2(\mu-N(CN)_2)^{5+}$ (L= NH_3 , pyz, isn)^[15,16],并研究了它们的电子传递行为。2003 年,本课题组合成了 $[CpFe(dppe)]_2(\mu-L)^+$ 及 $[CpRu(PPh_3)_2]_2(\mu-L)^+(L=N(CN)_2^-, C(CN)_3^-)$ ^[17]等一系列配合物^[17],比较了 $C(CN)_3^-$ 与 $N(CN)_2^-$ 的电子传递效率,研究表明 $C(CN)_3^-$ 能更有效地实施电子传递。在本工作中,我们继续以 $N(CN)_2^-$ 和 $C(CN)_3^-$ 为桥联配体,四吡啶钌 $[trans-RuCl(py)_4(CH_3OH)]^+$ 为结构元件,设计合成了一系列双核钌配合物 $trans-[X(py)_4Ru(\mu-L)Ru(py)_4X']^+(X, X'=Cl, Br; L=N(CN)_2^-, C(CN)_3^-)$,探讨并总结了轴向配体 X 和 X'对钌-钌间电子传递行为的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有操作都是在干燥氩气气氛下利用 Schlenk 操作系统和真空线装置进行的。溶剂使用前都要利

用标准方法进行干燥和蒸馏。试剂二氰基氨钠($NaN(CN)_2$)和三氰基甲基钾($KC(CN)_3$)从 Alfa Aesar 购买。化合物 $Ru(py)_4Cl_2$ ^[18], $[ClRu(py)_4(NO)](PF_6)_2$ ^[11], $[ClRu(py)_4(NO)](ClO_4)_2$ ^[11], $[BrRu(py)_4(NO)](PF_6)_2$ ^[11], $[BrRu(py)_4(NO)](ClO_4)_2$ ^[11]根据文献合成。

红外光谱用 Magna750 FTIR 分光光度计测定, KBr 压片;元素分析用 PE-240C 元素分析仪测定;晶体结构用 Bruker SMART CCD 衍射仪测定;UV-Vis-NIR 用 PE Lambda 900 分光光度计测定;HNMR 用 Bruker AM500 光谱仪测定,内标为 $SiMe_4$;循环伏安用 potentiostat/galvanostat model 263A 测定,试样浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,支持电解质为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{Bu}_4\text{N})PF_6$,扫描速度为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,工作电极为玻碳电极,对电极为铂电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,二茂铁为内标。

1.2 $trans-ClRu(py)_4N(CN)_2$ (3) 的合成

往 $trans-Ru(py)_4Cl_2$ (0.5 g, 1.02 mmol) 的甲醇 (80 mL) 溶液中加入 $NaN(CN)_2$ (0.20 g, 2.25 mmol) 的甲醇 (20 mL) 溶液。将混合溶液加热回流 4 h 后,在旋转蒸发仪上蒸去甲醇,残渣以二氯甲烷溶解,过滤,浓缩,用氧化铝柱色谱分离,二氯甲烷洗脱,得到橙色产物。产率:70%。元素分析理论值(%) ($C_{22}H_{20}N_7ClRu$): C, 50.92; H, 3.88; N, 18.89。实验值(%): C, 51.03; H, 4.05; N, 18.72。IR 光谱(KBr 压片, cm^{-1}): 2266 m, 2226 w, 2164 s ($N(CN)_2^-$)。 ^1H NMR 光谱($CDCl_3$): 8.36 (8H, d, $H^{2,6} \times 4$), 7.70 (4H, t, $H^4 \times 4$), 7.17 (8H, d, $H^{3,5} \times 4$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ (ϵ , $10^4\text{ cm}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$): 195 (5.45), 247 (1.80), 375 (2.46)。

1.3 $trans-ClRu(py)_4C(CN)_3$ (4) 的合成

往 $1PF_6$ (160 mg, 0.207 mmol) 和 NaN_3 (14 mg, 0.215 mmol) 混合物中加入 10 mL 甲醇,搅拌至固体完全溶解,加入 $KC(CN)_3$ (52 mg, 0.403 mmol) 甲醇 (10 mL) 溶液。室温下搅拌 12 h 后,将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干,残渣以二氯甲烷溶解,过滤,浓缩,以氧化铝柱色谱分离,二氯甲烷洗脱,得到浅黄色产物。产率:62%。元素分析理论值(%) ($C_{24}H_{20}N_7ClRu$): C, 53.09; H, 3.71; N, 18.06。实验值: C, 52.86; H, 3.50; N, 17.81。IR 光谱(KBr, cm^{-1}): 2167 s ($C(CN)_3^-$)。 ^1H NMR 光谱 ($CDCl_3$): 8.30 (8H, d, $H^{2,6} \times 4$), 7.73 (4H, t, $H^4 \times 4$), 7.21 (8H, d, $H^{3,5} \times 4$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ (ϵ , $10^4\text{ cm}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$): 193 (5.03), 238 (4.12), 364 (2.12)。

1.4 *trans*- $\text{Ru}(\text{py})_4[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (**5**)的合成

往 *trans*- $\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ (0.5 g, 1.02 mmol) 的吡啶 (50 mL) 溶液中加入 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (0.41 g, 4.61 mmol) 的水溶液 (50 mL)。将混合溶液加热回流 2 h。浅黄色溶液在旋转蒸发仪上蒸发至干, 加入二氯甲烷溶解, 过滤, 滤液浓缩后加入氧化铝色谱柱, 以二氯甲烷洗脱, 得浅黄色固体。产率 66%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{Ru}$): C, 52.45; H, 3.67; N, 25.49。实验值: C, 52.18; H, 4.00; N, 25.13。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 270s, 2 225s, 2 158s ($\text{N}(\text{CN})_2^-$)。 ^1H NMR 光谱 (CDCl_3): 8.08 (8H, d, $\text{H}^{2,6} \times 4$), 7.72 (4H, t, $\text{H}^4 \times 4$), 7.19 (8H, d, $\text{H}^{3,5} \times 4$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 194 (5.53), 248 (1.93), 362 (2.30)。

1.5 *trans*- $\text{BrRu}(\text{py})_4\text{N}(\text{CN})_2$ (**6**)的合成

往 2PF_6 (170 mg, 0.208 mmol) 和 NaN_3 (14 mg, 0.215 mmol) 混合物中加入 10 mL 甲醇, 搅拌至固体完全溶解, 加入 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (40 mg, 0.45 mmol) 的甲醇 (10 mL) 溶液。室温下搅拌 12 h 后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干, 残渣以二氯甲烷溶解, 过滤, 浓缩, 以氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷洗脱, 得到橙色产物。产率: 67%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{BrRu}$): C, 46.90; H, 3.58; N, 17.40。实验值: C, 47.09; H, 3.30; N, 17.22。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 267m, 2 226w, 2 164s ($\text{N}(\text{CN})_2^-$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 195 (5.77), 248 (1.62), 374 (2.26)。

1.6 *trans*- $\text{BrRu}(\text{py})_4\text{C}(\text{CN})_3$ (**7**)的合成

往 2PF_6 (170 mg, 0.208 mmol) 和 NaN_3 (14 mg, 0.215 mmol) 混合物中加入 10 mL 甲醇, 搅拌至固体完全溶解, 加入 $\text{KC}(\text{CN})_3$ (52 mg, 0.403 mmol) 甲醇 (10 mL) 溶液。室温下搅拌 12 h 后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干, 残渣以二氯甲烷溶解, 过滤, 浓缩, 以氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷洗脱, 得到浅黄色产物。产率: 63%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{BrRu}$): C, 49.07; H, 3.43; N, 16.69。实验值: C, 49.33; H, 3.24; N, 16.41。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 166(s, $\text{C}(\text{CN})_3^-$)。 ^1H NMR 光谱 (CDCl_3): 8.36 (8H, d, $\text{H}^{2,6} \times 4$), 7.50 (4H, t, $\text{H}^4 \times 4$), 7.21 (8H, d, $\text{H}^{3,5} \times 4$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 193 (4.79), 238 (3.53), 363 (1.56)。

1.7 *trans*- $[\text{Cl}_2\text{Ru}_2(\text{py})_8\{\mu\text{-N}(\text{CN})_2\}](\text{PF}_6)$ (**8**)的合成

在 1PF_6 (170 mg, 0.220 mmol) 和 NaN_3 (14.5 mg, 0.223 mmol) 的混合溶液中加入新蒸馏的甲醇 15 mL, 搅拌至溶液完全溶解, 加入 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (8.9 mg, 0.100 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液。混合液加热回流 4 h

后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干。用二氯甲烷萃取残渣, 过滤, 用二氧化硅柱色谱分离, 二氯甲烷/丙酮 (15:1, V/V) 洗脱, 第一段谱带为 **3** 和 $[\text{ClRu}(\text{py})_4]^+$ 的混合物, 收集第二段橙色谱带。产率 58%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{F}_6\text{P}\text{Cl}_2\text{Ru}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): C, 43.47; H, 3.65; N, 12.67。实验值: C, 43.29; H, 2.80; N, 12.86。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 278m, 2 193s ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), 843s (PF_6^-)。ES-MS (m/z): 972 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 193 (9.83), 246 (3.84), 372 (4.04)。

1.8 *trans*- $[\text{BrClRu}_2(\text{py})_8\{\mu\text{-N}(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)$ (**9**)的合成

在 1ClO_4 (80 mg, 0.117 mmol) 和 NaN_3 (7.8 mg, 0.12 mmol) 的混合溶液中加入新蒸馏的甲醇 10 mL, 搅拌至溶液完全溶解, 加入 **6** (56.3 mg, 0.100 mmol) 的甲醇 (10 mL) 溶液。混合液加热回流 4 h 后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干。用二氯甲烷萃取残渣, 过滤, 用二氧化硅柱色谱分离, 二氯甲烷/丙酮 (15:1, V/V) 洗脱, 第一段谱带为 **6** 和 $[\text{ClRu}(\text{py})_4]^+$ 混合物, 收集第二段橙色谱带。产率 56%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{BrRu}_2 \cdot 3/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$): C, 42.03; H, 3.49; N, 12.39。实验值: C, 41.82; H, 3.28; N, 12.26。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 282m, 2 197s ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), 1 095s (ClO_4^-)。ES-MS (m/z): 1 016 ($[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 193 (9.44), 247 (3.58), 370 (3.95)。

1.9 *trans*- $[\text{Br}_2\text{Ru}_2(\text{py})_8\{\mu\text{-N}(\text{CN})_2\}](\text{PF}_6)$ (**10**)的合成

2PF_6 (180 mg, 0.220 mmol) 和 NaN_3 (14.5 mg, 0.223 mmol) 的混合溶液中加入新蒸馏的甲醇 15 mL, 搅拌至溶液完全溶解, 加入 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (8.9 mg, 0.100 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液。混合液加热回流 4 h 后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干。用二氯甲烷萃取残渣, 过滤, 用二氧化硅柱色谱分离, 二氯甲烷/丙酮 (15:1, V/V) 洗脱, 第一段谱带为 **6** 和 $[\text{ClRu}(\text{py})_4]^+$ 的混合物, 收集第二段橙色谱带。产率 56%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{F}_6\text{PBr}_2\text{Ru}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): C, 40.51; H, 3.40; N, 11.81。实验值: C, 40.79; H, 3.12; N, 11.64。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 284m, 2 197s ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), 842s (PF_6^-)。ES-MS (m/z): 1 061 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 193 (9.94), 247 (3.61), 370 (4.03)。

1.10 *trans*- $[\text{Cl}_2\text{Ru}_2(\text{py})_8\{\mu\text{-C}(\text{CN})_3\}](\text{ClO}_4)$ (**11**)的合成

在 1ClO_4 (160 mg, 0.235 mmol) 和 NaN_3 (15.5 mg, 0.228 mmol) 的混合溶液中加入新蒸馏的甲醇 15

mL, 搅拌至溶液完全溶解, 加入 $\text{KC}(\text{CN})_3$ (12.9 mg, 0.100 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液。混合液加热回流 4 h 后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干。用二氯甲烷萃取残渣, 过滤, 用二氧化硅柱色谱分离, 二氯甲烷/丙酮 (15:1, V/V) 洗脱, 第一段谱带为 **4** 和 $[\text{ClRu}(\text{py})_4]^+$ 混合物, 收集第二段橙色谱带。产率 50%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_3\text{Ru}_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$): C, 41.41; H, 3.17; N, 11.55。实验值: C, 41.80; H, 3.17; N, 11.42。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 176s ($\text{C}(\text{CN})_3^-$), 1 096s (ClO_4^-)。ES-MS (m/z): 996 ($[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$), UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 193 (9.42), 246 (6.52), 362 (4.00)。

1.11 $\text{trans}-[\text{BrClRu}_2(\text{py})_8\{\mu-\text{C}(\text{CN})_3\}](\text{ClO}_4)$ (**12**) 的合成

在 1ClO_4 (80 mg, 0.117 mmol) 和 NaN_3 (7.8 mg, 0.12 mmol) 的混合溶液中加入新蒸馏的甲醇 10 mL, 搅拌至溶液完全溶解, 加入 **7** (58.7 mg, 0.100 mmol) 的甲醇 (10 mL) 溶液。混合液加热回流 4 h 后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干。用二氯甲烷萃取残渣, 过滤, 用二氧化硅柱色谱分离, 二氯甲烷/丙酮 (15:1, V/V) 洗脱, 第一段谱带为 **7** 和 $[\text{ClRu}(\text{py})_4]^+$ 混合物, 收集第二段橙色谱带。产率 47%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{BrRu}_2 \cdot 1.5\text{CHCl}_3$): C, 41.44; H, 3.17; N, 11.68。实验值: C, 41.58; H, 2.72; N, 11.31。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 176s ($\text{C}(\text{CN})_3^-$), 1 096s (ClO_4^-)。ES-MS (m/z): 1 042 ($[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 192 (9.09), 247 (6.20), 360 (3.79)。

1.12 $\text{trans}-[\text{Br}_2\text{Ru}_2(\text{py})_8\{\mu-\text{C}(\text{CN})_3\}](\text{ClO}_4)$ (**13**) 的合成

在 2ClO_4 (170 mg, 0.234 mmol) 和 NaN_3 (15.6 mg, 0.24 mmol) 的混合溶液中加入新蒸馏的甲醇 15 mL, 搅拌至溶液完全溶解, 加入 $\text{KC}(\text{CN})_3$ (12.9 mg, 0.100 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液。混合液加热回流 4 h 后, 将甲醇在旋转蒸发仪上蒸发至干。用二氯甲烷萃取残渣, 过滤, 用二氧化硅柱色谱分离, 二氯甲烷/丙酮 (15:1, V/V) 洗脱, 第一段谱带为 **7** 和 $[\text{BrRu}(\text{py})_4]^+$ 混合物, 收集第二段橙色谱带。产率 49%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{O}_4\text{ClBr}_2\text{Ru}_2$): C, 44.98; H, 3.40; N, 13.01。实验值: C, 44.63; H, 3.02; N, 12.78。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 177s ($\text{C}(\text{CN})_3^-$), 1 096s (ClO_4^-)。ES-MS (m/z): 1 086 ($[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{py})_8\text{C}(\text{CN})_3]^+$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 193 (10.14), 247 (6.00), 360 (3.52)。

1.13 $\text{trans}-[\text{ClRu}(\text{py})_4\text{N}(\text{CN})_2](\text{NO}_3)$ (**3a**) 的合成

准确称取 **3** (10.4 mg, 0.02 mmol) 置于 50.00 mL 容量瓶中, 用光谱纯的乙腈溶解并稀释到标线。往上

述溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (11.0 mg, 0.02 mmol), 溶液迅速变为紫红色。震荡 10 min, 将溶液静置 2 h。取上述溶液 0.50 mL, 稀释至 10.00 mL, 用紫外-可见光谱仪测定其吸收光谱。将剩余的反应液在真空中蒸发至干, 所得到的残渣测定红外振动光谱。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 318m, 2 231m, 2 172s ($\text{N}(\text{CN})_2^-$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 194 (11.96), 262 (1.84), 535 (0.49)。

1.14 $\text{trans}-[\text{ClRu}(\text{py})_4\text{C}(\text{CN})_3](\text{NO}_3)$ (**4a**) 的合成

准确称取 **4** (10.9 mg, 0.02 mmol) 置于 50.00 mL 的容量瓶中, 用光谱纯的乙腈溶解并稀释到标线。往上述溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (11.0 mg, 0.02 mmol), 溶液迅速变为蓝绿色。震荡 10 min, 将溶液静置 2 h。取上述溶液 0.50 mL, 稀释至 10.00 mL, 用紫外-可见光谱仪测定其吸收光谱。将剩余的反应液在真空中蒸发至干, 所得到的残渣测定红外振动光谱。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 196m, 2 101s ($\text{C}(\text{CN})_3^-$)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 192 (10.74), 263 (1.74), 784 (0.68)。

1.15 $\text{trans}-[\text{Cl}_2\text{Ru}_2(\text{py})_8\{\mu-\text{N}(\text{CN})_2\}](\text{BF}_4)_2$ (**8a**) 的合成

根据 **8** 的合成方法制备 $\text{trans}-\{\text{Cl}_2\text{Ru}_2(\text{py})_8[\mu-\text{N}(\text{CN})_2]\}(\text{ClO}_4)$ (**8ClO**)。称取 **8ClO** (85.7 mg, 0.08 mmol) 溶于 10 mL 二氯甲烷中, 加入 KBF_4 (25.2 mg, 0.02 mmol) 的甲醇溶液 (5 mL), 搅拌 1 h 后, 将溶剂真空中抽干。用二氯甲烷萃取, 过滤。将滤液置于冰水浴中, 加入 NOBF_4 (14.0 mg, 0.12 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液, 溶液迅速变为棕色。混合液在冰水浴中搅拌 3 h, 溶剂在真空中挥发至干, 用二氯甲烷萃取残渣。把二氯甲烷溶液加入到搅拌的乙醚中, 生成了棕色的沉淀。将沉淀过滤, 乙醚充分洗涤后, 保存在冰箱中。产率 76%。元素分析理论值 (%) ($\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_{11}\text{F}_8\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Ru}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$): C, 40.18; H, 3.37; N, 11.71。实验值: C, 40.14; H, 3.43; N, 11.99。IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 2 187m, 1 961m ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), 1 084s (BF_4^-)。UV-Vis 光谱 ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}(\epsilon, 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$): 199 (7.42), 250 (3.46), 361 (1.61), 467 (4.07), 2038 (0.13)。

1.16 $\text{trans}-[\text{Cl}_2\text{Ru}_2(\text{py})_8\{\mu-\text{C}(\text{CN})_3\}](\text{BF}_4)_2$ (**11a**) 的合成

往 **11** (87.6 mg, 0.08 mmol) 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中加入 KBF_4 (25.2 mg, 0.02 mmol) 的 MeOH (5 mL) 溶液。溶液搅拌 1 h 后, 将溶剂真空中抽干。用二氯甲烷萃取, 过滤。将滤液置于冰水浴中, 加入

$NOBF_4$ (14.0 mg, 0.12 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液, 溶液迅速变为绿色。混合液在冰水浴中搅拌 3 h, 溶剂在真空中挥发至干, 二氯甲烷萃取残渣。把二氯甲烷溶液加入到搅拌的乙醚中, 生成了棕色的沉淀。将沉淀过滤, 乙醚充分洗涤后, 保存在冰箱中。产率 84%。元素分析理论值 (%) ($C_{44}H_{40}N_{11}B_2F_8Cl_2Ru_2 \cdot CH_2Cl_2$): C, 43.09; H, 3.37; N, 12.28。实验值: C, 43.05; H, 3.47; N, 12.24。IR 光谱 (KBr, cm^{-1}): 2 157m, 2 050s ($C(CN)_3^-$), 1 085s (BF_4^-)。UV-NIR 光谱 ($\lambda_{max} / nm(\epsilon, 10^4 cm^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1})$): 193(11.5), 246(5.29), 351(2.92), 646(0.17), 1 926(0.99)。

1.17 $trans-[BrClRu_2(py)_8\{\mu-C(CN)_3\}](BF_4)_2$ (12a) 的合成

往 12 (91.2 mg, 0.08 mmol) 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中加入 KBF_4 (25.2 mg, 0.02 mmol) 的 MeOH (5 mL) 溶液。溶液搅拌 1 h 后, 将溶剂真空中抽干。用二氯甲烷萃取, 过滤。将滤液置于冰水浴中, 加入 $NOBF_4$ (14.0 mg, 0.12 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液, 溶液迅速变为绿色。混合液在冰水浴中搅拌 3 h, 溶剂在真空中挥发至干, 二氯甲烷萃取残渣。把二氯甲烷溶液加入到搅拌的乙醚中, 生成了棕色的沉淀。将沉淀过滤, 乙醚充分洗涤后, 保存在冰箱中。产率 82%。元素分析理论值 (%) ($C_{44}H_{40}N_{11}B_2F_8BrClRu_2 \cdot CH_2Cl_2 \cdot 4CH_3OH$): C, 41.24; H, 4.10; N, 10.80。实验值: C, 40.96; H, 3.28; N, 10.81。IR 光谱 (KBr, cm^{-1}): 2 158m, 2 047s ($C(CN)_3^-$), 1 084s (s, BF_4^-)。UV-NIR 光谱 ($\lambda_{max} / nm(\epsilon, 10^4 cm^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1})$): 192(10.2), 247(5.54), 356(3.10), 647(0.11), 1 926(0.57)。

1.18 $trans-[Br_2Ru_2(py)_8\{\mu-C(CN)_3\}](BF_4)_2$ (13a) 的合成

往 13 (94.7 mg, 0.08 mmol) 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中加入 KBF_4 (25.2 mg, 0.02 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液。溶液搅拌 1 h 后, 将溶剂真空中抽干。用二氯甲烷萃取, 过滤。将滤液置于冰水浴中, 加入 $NOBF_4$ (14.0 mg, 0.12 mmol) 的甲醇 (5 mL) 溶液, 溶液迅速变为绿色。混合液在冰水浴中搅拌 3 h, 溶剂在真空中挥发至干, 二氯甲烷萃取残渣。把二氯甲烷溶液加入到搅拌的乙醚中, 生成了棕色的沉淀。将沉淀过滤, 乙醚充分洗涤后, 保存在冰箱中。产率 84%。元素分析理论值 (%) ($C_{44}H_{40}N_{11}B_2F_8Br_2Ru_2 \cdot 3CH_3OH$): C, 41.68; H, 3.87; N, 11.37。实验值: C, 41.62; H, 3.50; N, 11.17。IR 光谱 (KBr, cm^{-1}): 2 159m, 2 051s ($C(CN)_3^-$), 1 085s (BF_4^-)。UV-NIR 光谱 ($\lambda_{max} / nm(\epsilon, 10^4 cm^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1})$):

196(8.33), 247(3.29), 342(1.83), 653(0.23), 1 925(0.94)。

2 结果与讨论

2.1 合成

对于 $trans-(py)_4Cl_2$ 轴向 Cl^- 配体的取代, 科学家们做了一系列研究工作, 大多数情况下 2 个 Cl^- 同时被取代^[10,19]。1982 年, Batomley 报道了一种间接取代一个 Cl^- 配体的方法^[11], $[RuCl(py)_4NO]_2^+$ 在丙酮中, 以 NaN_3 还原, 经过一系列过渡态, 生成了 $[RuCl(py)_4(CH_3COCH_3)]^+$ 。根据这种方法, Coe 利用 CN^- 、pyz (吡嗪) 作为桥联配体, 合成了一系列单核、双核和三核配合物^[9,10]。本实验以甲醇代替丙酮, 以 NaN_3 来还原 $[ClRu(py)_4(NO)]_2^+$ (1)。虽然没有研究其机理, 我们有理由认为可能生成了 $[ClRu(py)_4(MeOH)]^+$ 中间体。 $[BrRu(py)_4(NO)]_2^+$ (2) 也存在类似反应。单核配合物 $XRu(py)_4L$ ($X=Cl, L=N(CN)_2^-$ 3; $X=Cl, L=C(CN)_3^-$ 4; $X=Br, L=N(CN)_2^-$ 6; $X=Br, L=C(CN)_3^-$ 7) 可以由 $[XRu(py)_4(MeOH)]^+$ 与过量的 $NaN(CN)_2$ 或 $KC(CN)_3$ 的甲醇溶液在室温下反应制得。配合物 3 还可通过 $trans-Ru(py)_4Cl_2$ 和过量的 $NaN(CN)_2$ 在甲醇溶液中回流制备。与 $trans-Ru(py)_4(CN)_2$ ^[10] 类似, 当反应溶剂为水-吡啶混合溶剂时, 回流的温度上升, $trans-Ru(py)_4Cl_2$ 中的 Cl 全部被取代, 生成 $trans-Ru(py)_4\{N(CN)_2\}_2$ (5)。

双核配合物 $[XX'Ru_2(py)_8(\mu-L)]^+$ 可由单核配合物 $X'Ru(py)_4L$ 与 $[XRu(py)_4(MeOH)]^+$ 反应而制得, 在回流状态下, 能得到适中的反应产率; 如果仅在常温下, 即使反应 72 h, 也难以得到理想的反应产率, 合成线路见图 1。本反应是一个可逆反应, 反应结束后, 还有相当部分未反应的 $[XRu(py)_4(MeOH)]^+$ 原料, 这些原料可通过柱色谱技术进行分离。另外, 水的含量是本反应产率的重要影响因素, 特别是在回流状态下, 它很容易和 $[XRu(py)_4(MeOH)]^+$ 反应生成稳定的 $[XRu(py)_4(H_2O)]^+$ 使反应中止。因此, 本反应选择新蒸馏过的无水甲醇为溶剂, 在氩气气氛中回流反应。当然, 也可选择以无水的丙酮为溶剂进行反应。

由于双核钌配合物的第 1 个氧化还原电对的半波电位比较高, 故而选择 $NOBF_4$ 为氧化剂, 它在二氯甲烷中的半波电位为 1.00 V (vs Fe^+/Fe)^[20]。制备 $Ru^{II}Ru^{III}$ 混合价双核配合物, 选择 ClO_4^- 为阴离子, 再加入 KBF_4 , 将 $KClO_4$ 沉淀下来, 保持了阴离子的一致性。这些 $Ru^{II}Ru^{III}$ 混合价化合物在常温下不太稳定, 可置于惰性气体中冰箱内短期保存。

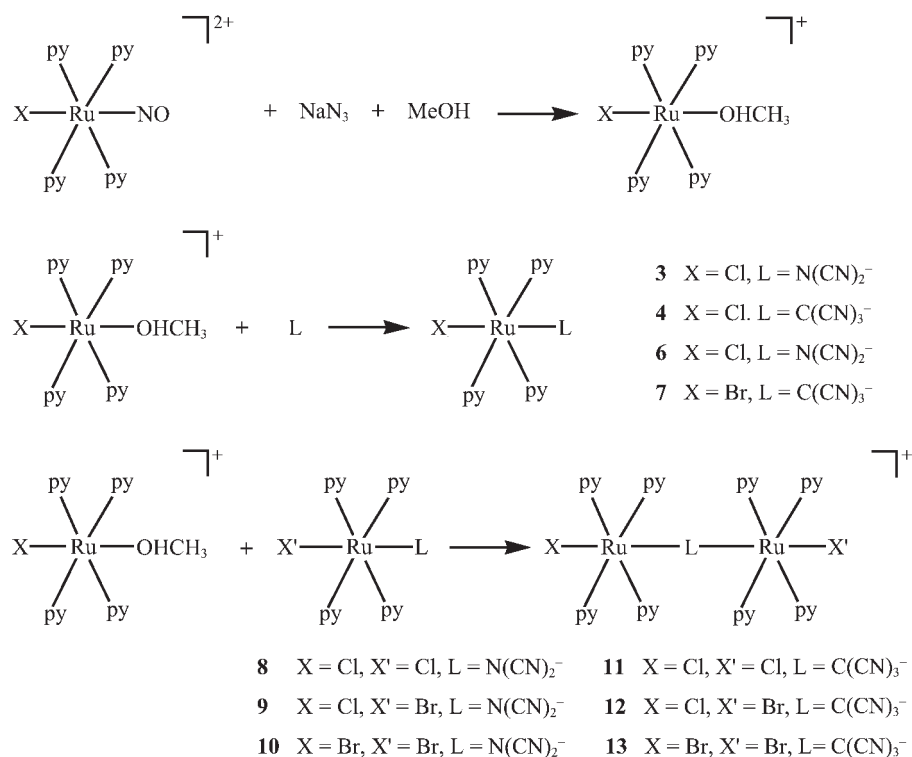


图 1 化合物 3~13 的合成线路图

Fig.1 Synthetic routes to compound 3~13

2.2 晶体结构

化合物 3~13 的单晶均是向二氯甲烷、三氯甲烷或 1,2-二氯乙烷溶液中缓慢滴加乙醚后通过界面扩散培养的。表 1 列出了晶体 3~13 的晶胞参数及数据收集、精修结果等细节。图 2,3,4 分别是单核配合物 3,5 和 7 的 ORTEP 图。图 5 和 6 分别是双核配合物 8 和 13 的 ORTEP 图。表 2 和 3 选择性的列出了有关化合物键长和键角。

对于化合物 3~13, 结构上有一个共同的特点,

即配体 N(CN)_2^- 和 C(CN)_3^- 的中心原子 N 和 C 均为 sp^2 杂化, 如在含 N(CN)_2^- 单核配合物 3 中的 C-N-C 夹角在为 $121.1(7)^\circ$, 6 中为 $122.4(9)^\circ$; 含 C(CN)_3^- 的单核配合物 4 中的 C-C-C 夹角分别为 $118.6(4)^\circ$ 、 $120.5(4)^\circ$ 和 $120.4(4)^\circ$, 在 7 中则分别为 $120.5(11)^\circ$ 、 $118.4(11)^\circ$ 和 $120.8(11)^\circ$ 。在双核钉配合物中情况类似, 如 N(CN)_2^- 桥联的配合物 8~10 中, C-N-C 夹角分别为 $124.2(13)^\circ$ 、 $123.6(11)^\circ$ 和 $118.5(12)^\circ$; C(CN)_3^- 桥联的双核钉配合物 11~13 中, 桥联氰基上的 C 和

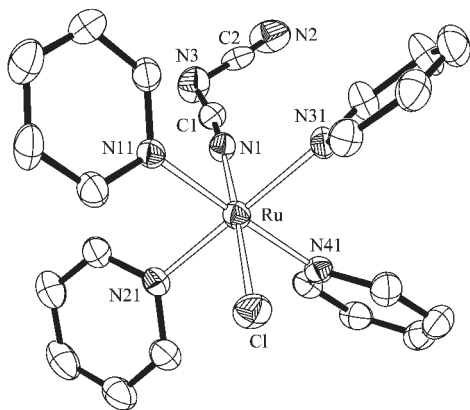


图 2 化合物 3 的结构透视图

Fig.2 Perspective view of compound 3

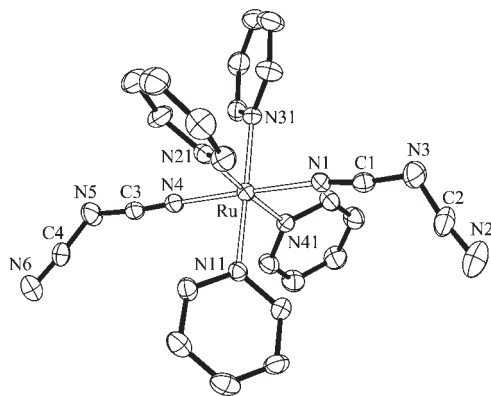


图 3 化合物 5 的结构透视图

Fig.3 Perspective view of compound 5

表 1 配合物 3~13 的晶体参数

Table 1 Crystallographic data for complexes 3~13

	3	4	5 · H ₂ O	6	7 · CH ₂ Cl ₂	8 · 2CH ₂ Cl ₂ 1/2C ₂ H ₄ Cl ₂	9 · 2CHCl ₃ 1/2CH ₂ Cl ₂	10	11 · 5/2CHCl ₃ H ₂ O	12 · 5/2CHCl ₃ H ₂ O	13 · 1/2CH ₂ Cl ₂
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₀ ClN ₄ Ru	C ₂₄ H ₂₉ ClN ₇ Ru	C ₂₃ H ₂₁ N ₁₀ ORu	C ₂₂ H ₃₀ BrN ₇ Ru	C ₇ H ₁₆ Br ₃ Cl ₆ N ₂₁ Ru ₃	C ₄₃ H ₄₆ Cl ₅ F ₆ N ₁₁ P Ru ₂	C ₄₄ H ₄₃ BrCl ₉ N ₁₁ O ₄ Ru ₂	C ₄₄ H ₄₄ Br ₂ Cl ₂ F ₆ N ₁₁ PRu ₂	C _{46.5} H _{44.5} Cl _{10.5} N ₁₁ O ₃ Ru ₂	C _{46.5} H _{44.5} BrCl _{9.5} N ₁₁ O ₃ Ru ₂	C _{44.5} H ₄₁ Br ₂ Cl ₂ N ₁₁ O ₄ Ru ₂
<i>F</i> _w	518.97	542.99	567.59	563.43	2 017.13	1 336.19	1 397.00	1 304.73	1 411.80	1 456.26	1 226.74
Space group	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / nm	1.996 19(9)	1.653 71(3)	0.956 33(6)	2.017 33(19)	1.563 86(6)	1.085 57(3)	1.067 35(2)	4.3459(2)	1.06698(2)	1.06708(3)	5.745 29(7)
<i>b</i> / nm	1.683 33(8)	1.660 75(4)	1.581 59(10)	16.9692(15)	1.707 38(7)	2.046 27(6)	1.994 08(3)	0.884 46(5)	2.00824(4)	2.01344(6)	0.933 010(10)
<i>c</i> / nm	1.680 69(8)	1.752 08(2)	1.727 68(11)	16.8858(16)	1.904 31(8)	2.774 37(9)	2.800 960(10)	3.155 39(16)	2.822980(10)	2.83464(8)	1.856 79(2)
α / (°)					75.059 0(10)						
β / (°)	125.086 0(10)		101.607 0(10)	125.733 0(10)	67.942 0(10)	92.64	92.488 0(10)	118.584 0(10)	93.055 0(10)	93.141 0(10)	92.079 0(10)
γ / (°)					65.758 0(10)						
<i>V</i> / nm ³	4.621 3(4)	4.8119 1(16)	2.559 7(3)	4.6922(8)	4.2645(3)	6.1563(3)	5.955 89(14)	10.6502(10)	6.040 35(17)	6.081 1(3)	9.946 61(19)
<i>Z</i>	8	8	4	8	2	4	4	8	4	4	8
ρ_{calc} / (g · cm ⁻³)	1.492	1.499	1.473	1.595	1.571	1.442	1.558	1.627	1.552	1.591	1.638
μ / mm ⁻¹	0.817	0.789	0.650	2.394	2.172	0.878	1.630	2.261	1.016	1.622	2.374
λ / nm	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073
Temp. / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) ^a	0.058 9	0.044 3	0.057 8	0.070 5	0.077 1	0.086 0	0.081 1	0.080 9	0.077 6	0.081 6	0.065 3
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> _o ²) ^b	0.102 4	0.101 2	0.102 2	0.099 2	0.118 3	0.136 0	0.132 2	0.116 9	0.118 4	0.120 8	0.088 2
GOF	1.210	1.224	1.183	1.285	1.251	1.248	1.192	1.354	1.178	1.198	1.287
CCDC	611846	611847	611848	611849	611850	611851	611852	611853	611854	611855	611856

^a $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$, ^b $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)]^{1/2}$.

表 2 配合物 3~8 选择性的键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles (°) for complexes 3~8

	3	4	5	6	7	8
Ru-N(1)	0.203 4(6)	Ru-N(1)	Ru-N(1)	0.202 6(5)	Ru-N(1)	Ru(1)-N(1)
Ru-N(11)	0.207 5(5)	Ru-N(11)	Ru-N(4)	0.204 3(5)	Ru(1)-N(11)	Ru(2)-N(2)
Ru-N(21)	0.207 6(5)	Ru-N(21)	Ru-N(11)	0.208 4(5)	Ru(1)-N(21)	Ru(1)-Cl(1)
Ru-N(31)	0.207 9(5)	Ru-N(31)	Ru-N(21)	0.207 9(5)	Ru(1)-N(31)	Ru(2)-Cl(2)
Ru-N(41)	0.208 2(5)	Ru-N(41)	Ru-N(31)	0.209 0(5)	Ru(1)-N(41)	N(1)-C(1)
Ru-Cl	0.240 52(18)	Ru-Cl	Ru-N(41)	0.207 5(5)	Ru(1)-Br(1)	N(2)-C(2)
N(1)-C(1)	0.114 5(8)	N(1)-C(1)	N(1)-C(1)	0.114 9(7)	N(1)-C(1)	N(3)-C(1)
N(2)-C(2)	0.112 1(9)	N(2)-C(2)	N(2)-C(2)	0.113 1(9)	N(2)-C(2)	N(3)-C(2)
N(3)-C(1)	0.130 1(9)	N(3)-C(3)	N(3)-C(1)	0.131 3(8)	N(3)-C(3)	Ru(1)···Ru(2)
N(3)-C(2)	0.131 6(10)	C(1)-C(4)	N(3)-C(2)	0.132 9(10)	C(1)-C(11)	
		C(2)-C(4)	N(4)-C(4)	0.114 0(7)	C(2)-C(11)	
		C(3)-C(4)	N(5)-C(5)	0.114 7(8)	C(3)-C(11)	
			N(6)-C(5)	0.129 7(8)		
			N(6)-C(4)	0.129 8(8)		
C(1)-N(1)-Ru	175.2(5)	C(1)-N(1)-Ru	N(1)-Ru-N(4)	178.5(2)	C(1)-N(1)-Ru(1)	C(1)-N(1)-Ru(1)
C(1)-N(3)-C(2)	121.1(7)	N(1)-C(1)-C(4)	C(1)-N(1)-Ru	171.2(5)	N(1)-C(1)-C(11)	C(2)-N(2)-Ru(2)
N(1)-C(1)-N(3)	172.8(8)	N(2)-C(2)-C(4)	C(1)-N(3)-C(2)	119.9(6)	N(2)-C(2)-C(11)	C(1)-N(3)-C(2)
N(2)-C(2)-N(3)	174.7(10)	N(3)-C(3)-C(4)	C(4)-N(4)-Ru	175.8(5)	N(3)-C(3)-C(11)	N(1)-C(1)-N(3)
		C(1)-C(4)-C(3)	C(5)-N(6)-C(4)	122.7(6)	C(2)-C(11)-C(1)	N(2)-C(2)-N(3)
		C(1)-C(4)-C(2)	N(1)-C(1)-N(3)	172.2(7)	C(2)-C(11)-C(3)	
		C(3)-C(4)-C(2)	N(2)-C(2)-N(3)	173.2(9)	C(1)-C(11)-C(3)	
			N(4)-C(4)-N(6)	173.9(7)		
			N(5)-C(5)-N(6)	173.7(7)		

表 3 配合物 9~13 选择性的键长和键角

Table 3 Selected bond distances (nm) and angles ($^{\circ}$) for complexes 9~13

9	10	11	12	13
Ru(1)-N(1)	2.020(9)	Ru(1)-N(1)	Ru(1)-N(1)	Ru(1)-N(1)
	0.202 1(11)	0.200 6(7)	0.199 0(8)	0.198 0(6)
Ru(2)-N(2)	0.203 6(9)	Ru(2)-N(2)	Ru(2)-N(2)	Ru(2)-N(2)
	0.202 6(12)	0.198 6(7)	0.208 0(8)	0.199 6(7)
Ru(1)-Cl	0.246 96(19)	Ru(1)-Cl(1)	Ru(1)-Cl(1)	Ru(1)-Br(1)
	0.253 66(17)	0.240 1(2)	0.247 73(17)	0.255 04(10)
Ru(2)-Br	0.249 39(17)	Ru(2)-Br(2)	Ru(2)-Br(1)	Ru(2)-Br(2)
	0.254 88(19)	0.240 5(2)	0.250 79(15)	0.256 66(11)
N(1)-C(1)	0.116 3(13)	N(1)-C(1)	N(1)-C(1)	N(1)-C(1)
	0.116 5(16)	0.114 0(10)	0.115 0(11)	0.114 8(9)
N(2)-C(2)	0.113 6(13)	N(2)-C(2)	N(2)-C(2)	N(2)-C(2)
	0.112 7(16)	0.115 9(11)	0.114 6(12)	0.115 8(10)
N(3)-C(1)	0.128 7(15)	N(3)-C(3)	N(3)-C(3)	N(3)-C(3)
	0.128 3(17)	0.113 3(15)	0.115 7(18)	0.114 3(11)
N(3)-C(2)	0.129 7(15)	N(3)-C(2)	C(1)-C(4)	C(1)-C(4)
	0.131 5(18)	0.139 5(12)	0.139 6(14)	0.139 9(11)
Ru(1)···Ru(2)	0.829 8(1)	Ru(1)···Ru(2)	C(2)-C(4)	C(2)-C(4)
	0.775 7(1)	0.141 0(13)	0.140 3(13)	0.139 8(11)
		C(3)-C(4)	C(3)-C(4)	C(3)-C(4)
		0.143 7(16)	0.142 1(18)	0.141 2(12)
		Ru(1)···Ru(2)	Ru(1)···Ru(2)	Ru(1)···Ru(2)
		0.845 3(1)	0.845 1(1)	0.770 3(1)
C(1)-N(1)-Ru(1)	179.4(9)	C(1)-N(1)-Ru(1)	C(1)-N(1)-Ru(1)	C(1)-N(1)-Ru(1)
	172.9(11)	170.4(7)	169.1(7)	177.0(7)
C(2)-N(2)-Ru(2)	175.7(10)	C(2)-N(2)-Ru(2)	C(2)-N(2)-Ru(2)	C(2)-N(2)-Ru(2)
	175.4(11)	173.2(8)	173.9(8)	171.0(7)
C(1)-N(3)-C(2)	123.6(11)	C(1)-N(3)-C(2)	N(1)-C(1)-C(4)	N(1)-C(1)-C(4)
	118.5(12)	170.6(9)	171.8(10)	177.4(9)
N(1)-C(1)-N(3)	169.9(12)	N(1)-C(1)-N(3)	N(2)-C(2)-C(4)	N(2)-C(2)-C(4)
	176.8(15)	173.9(10)	173.9(11)	178.0(9)
N(2)-C(2)-N(3)	173.4(13)	N(2)-C(2)-N(3)	N(3)-C(3)-C(4)	N(3)-C(3)-C(4)
	174.2(15)	177.7(15)	176.4(15)	178.8(11)
		C(1)-C(4)-C(2)	C(1)-C(4)-C(2)	C(1)-C(4)-C(2)
		123.3(9)	124.0(9)	118.8(7)
		C(1)-C(4)-C(3)	C(1)-C(4)-C(3)	C(1)-C(4)-C(3)
		118.0(8)	118.1(9)	120.9(7)
		C(2)-C(4)-C(3)	C(2)-C(4)-C(3)	C(2)-C(4)-C(3)
		118.6(9)	117.7(10)	120.2(7)

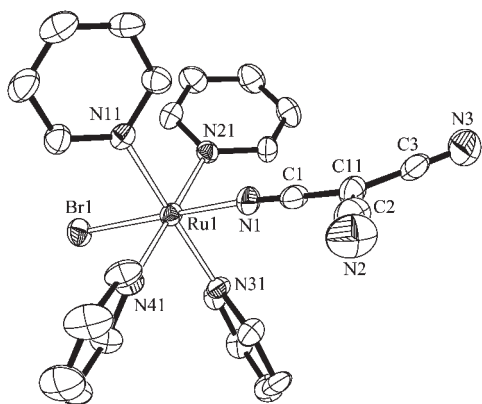


图 4 化合物 **7** 的结构透视图

Fig.4 Perspective view of compound **7**

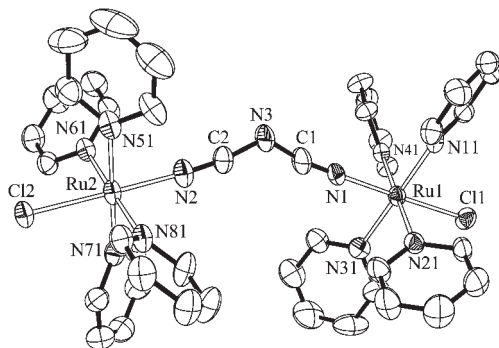


图 5 化合物 8 配位阳离子的结构透视图

Fig.5 Perspective view of the complex cation of compound **8**

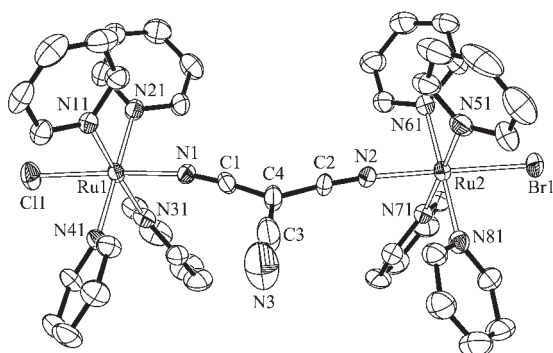


图 6 化合物 **12** 配位阳离子的结构透视图
Fig.6 Perspective view of the complex cation of compound **12**

中心 C 原子组成的 C-C-C 夹角平均值分别为 123.3(9)°、124.0(9)°和 118.8(7)°。对于具有相同桥联配体的配合物,轴向配体均为 Cl 的配合物相对于轴向配体均为 Br 的配合物,其桥联配体中 *sp* 杂化的 C 畸变比较小,如 N(CN)₂⁻的 N-C-N 夹角在化合物 **8** 中为 171.1(13)°和 171.4(15)°,在化合物 **10** 中则为 176.8(15)°和 174.2(15)°;C(CN)₃⁻的 N-C-C 夹角在化

合物 **11** 分别为 $170.6(9)^\circ$ 和 $173.9(10)^\circ$, 而在化合物 **13** 中分别为 $177.4(9)^\circ$ 和 $178.0(9)^\circ$ 。对于 $\text{N}(\text{CN})_2$ -桥联的双核钌配合物, $\text{Ru}\cdots\text{Ru}$ 间的距离依次为 **8** > **9** > **10**, 而对于 $\text{C}(\text{CN})_3$ -桥联的双核钌配合物, $\text{Ru}\cdots\text{Ru}$ 间的距离依次为 **11** > **12** > **13**。在对称的双核钌配合物中, Ru-X 键键长基本不受桥联配体的影响, 如 Ru-Cl 键长在 **8** 中为 $0.240\,5(3)$ 和 $0.240\,6(3)$ nm, 在 **11** 中则为 $0.240\,1(2)$ 和 $0.240\,5(2)$ nm, 与单核配合物 **3** 中 $0.240\,5(2)$ nm 基本一致。然而对于不对称双核钌配合物 **9** 和 **12**, 由于发生了 Cl 、 Br 的统计分布, 使键长介于 Ru-Cl 和 Ru-Br 二者之间, 如配合物 **9** 中, Ru-X 分别为 $0.247\,0(2)$ 和 $0.249\,0(2)$ nm。

2.3 红外光谱

从配合物 **3**~**13a** 的红外光谱中可以很容易归属 $\text{N}(\text{CN})_2$ -或 $\text{C}(\text{CN})_3$ -的伸缩振动。与我们以前的研究结果类似^[17], 相对于自由配体中的 $\nu[\text{N}(\text{CN})_2]$ (2 287, 2 229 及 2 164 cm^{-1}) 值, 单核化合物 **3** (2 266, 2 226 和 2 164 cm^{-1})、**6** (2 267, 2 226 和 2 164 cm^{-1}) 和 **5** (2 270, 2 225, 2 158 cm^{-1}) 中的 $\nu[\text{N}(\text{CN})_2]$ 频率产生了轻微的红移, 表明由于与金属配位后 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的键强度有所削弱, 但轴向不同的卤素配体对 $\nu[\text{N}(\text{CN})_2]$ 基本没有影响。然而, 双核配合物 **8** (2 277, 2 193 cm^{-1})、**9** (2 282, 2 197 cm^{-1}) 和 **10** (2 284, 2 197 cm^{-1}) 的 $\nu[\text{N}(\text{CN})_2]$ 相对于单核配合物产生了轻微的蓝移。这些移动反映了从配体到金属的 δ 给予作用及从金属到配体的 π -反馈作用的综合结果。 Ru^{III} 单核配合物 **3a** (2 318, 2 231, 2 172 cm^{-1})、**4a** (2 196, 2 101 cm^{-1}) 与 Ru^{II} 单核配合物 **3**、**4** 相比, $\text{N}(\text{CN})_2$ -或 $\text{C}(\text{CN})_3$ -的伸缩振动均明显地向高频发生移动, 且 **4a** 的 $\text{C}(\text{CN})_3$ -的伸缩振动发生了分裂。这些变化说明了 Ru^{II} 氧化成 Ru^{III} 后削弱了金属至配体的 π -反馈作用。对单电子氧化后形成的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价化合物, 它们的 $\nu[\text{N}(\text{CN})_2]$ 相对于 Ru^{II}_2 化合物呈现了显著的红移 (50~120 cm^{-1}), 说明氧化后桥联配体上的电子密度流向了金属, 从而大大降低了 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的键强度。对于含 $\text{C}(\text{CN})_3$ -的化合物, 它们的 IR 光谱中 $\nu[\text{C}(\text{CN})_3]$ 也有类似的移动现象。与自由配体的 $\nu[\text{C}(\text{CN})_3]$ (2 179 cm^{-1}) 相比, 单核配合物 **4** (2 167 cm^{-1}) 和 **7** (2 166 cm^{-1}) 中 $\nu[\text{C}(\text{CN})_3]$ 呈现轻微的红移; 而双核配合物 **11** (2 176 cm^{-1})、**12** (2 176 cm^{-1}) 和 **13** (2 177 cm^{-1}) 的 $\nu[\text{C}(\text{CN})_3]$ 相对于单核配合物则发生了轻微的蓝移。单电子氧化形成 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价化合物后, **11a** (2 157, 2 050 cm^{-1})、**12a** (2 158, 2 047 cm^{-1}) 和 **13a** (2 159, 2 051 cm^{-1}) 中的 $\nu[\text{C}(\text{CN})_3]$ 相对于它们

对应的 Ru^{II} 化合物发生了显著的红移,表明氧化后电子流向了金属中心,因而大大地削弱了 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的键强度。

2.4 电化学

对于单核钌配合物,在乙腈中它们都有一对可逆的氧化还原峰,表 4 列出了它们在乙腈中的氧化还原电位 $E_{1/2}$ 数据。从表 4 可以看出,从 $\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2 \rightarrow \mathbf{3} \rightarrow \mathbf{6} \rightarrow \mathbf{4} \rightarrow \mathbf{7} \rightarrow \mathbf{5}$, $E_{1/2}$ 逐渐增大,其原因可能是由于 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 或 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 与 Ru 配位后, Ru 的电子反馈到 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 和 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 的反键轨道,使金属离子周围的电子云密度降低,伴随着 Ru 的电位升高;而 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 是 1 个比 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 更大的共轭体系,其反馈能力更强,因此氧化还原电位 $E_{1/2}$ 升高的更多;不同轴向卤素配体的化合物 $\mathbf{3}$ 、 $\mathbf{6}$ 分别和 $\mathbf{4}$ 、 $\mathbf{7}$ 相比,轴向配体为 Br 的化合物更难于氧化,其原因可能是 Br 与 Cl 相比较而言,离子半径较大,键长 $\text{Ru}-\text{Br} > \text{Ru}-\text{Cl}$,共用电子对离金属中心的距离较远,使金属离子周围的电子云密度降低,伴随着金属离子的氧化电位也升高;2 个 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 的反馈能力大于 1 个 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 基团,所以化合物 $\mathbf{5}$ 的 $E_{1/2}$ 最高。

表 4 单核钌配合物的电化学数据

Table 4 Electrochemical data for mononuclear ruthenium complexes^a (V)

Complex	$E_{1/2}(\text{ox}) / (\Delta E_p)$
$\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2$	-0.156(0.074)
3	0.120(0.062)
4	0.239(0.078)
5	0.361(0.094)
6	0.157(0.072)
7	0.278(0.086)

^a Potential data in volts vs Fc^+/Fc are from single scan cyclic voltammograms recorded at 25 °C in 0.1 mol·L⁻¹ dichloromethane solution of $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$.

对于双核钌化合物,它们均有 2 对可逆的单电子氧化还原峰,表明分子两端的 Ru^{II} 分步氧化,正是由于 Ru 与 Ru 通过 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 和 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 桥联配体发生了明显的电子偶合作用,使分子两端的 1 个 Ru^{II} 比另 1 个 Ru^{II} 更难于氧化,从而分裂成 2 个可逆的单电子氧化还原过程。因此,分子两端的 Ru^{II} 的氧化电位差 $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}' - E_{1/2}$ 是衡量金属-金属间电子相互作用的重要标准, $\Delta E_{1/2}$ 越大,说明电子相互作用越强。表 5 列出了它们在不同溶剂中的电化学数据,图 7 为配合物 $\mathbf{11}\sim\mathbf{13}$ 在乙腈溶液中的循环伏安曲线,图 8 为配合物 $\mathbf{11}\sim\mathbf{13}$ 在乙腈中的差分脉冲曲线。它们

的第一对氧化还原峰的 $E_{1/2}$ 比相应的单核配合物稍高,可能是由于形成双核化合物后,桥联配体的电荷密度下降,从金属到桥联配体的 π 反馈作用进一步加强,导致金属周围电子密度降低,因而使它的 $E_{1/2}$ 升高。从表 5 可以看出,在不同的溶剂中,双核配合物的氧化还原电位差 $\Delta E_{1/2}$ 为 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{COCH}_3 < \text{CH}_3\text{CN}$;在相同溶剂和轴向配体的情况下, $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 为桥联配体的化合物的 $\Delta E_{1/2}$ 值大于相应的 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 桥联化合物,进一步证实了我们以前的研究结论^[17],即 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 比 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 能更有效地传输金属间的电子偶合作用。对于相同的溶剂和桥联配体,双核钌配合物的 2 个氧化还原电位 $E_{1/2}$ 和 $E_{1/2}'$ 随着化合物 $\text{Cl}-\text{Ru}_2-\text{Cl} < \text{Cl}-\text{Ru}_2-\text{Br} < \text{Br}-\text{Ru}_2-\text{Br}$ 的次序明显升高。当桥联

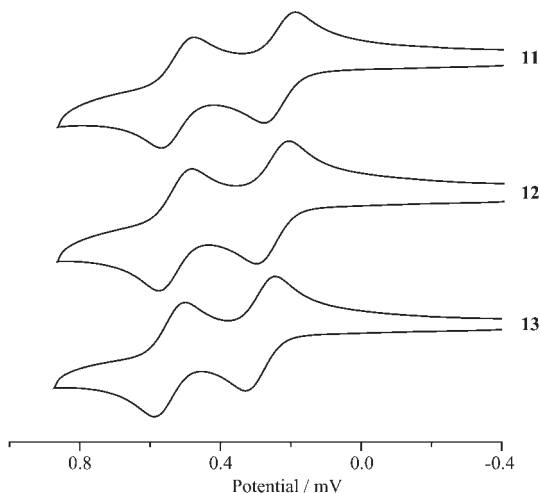


图 7 化合物 $\mathbf{11}\sim\mathbf{13}$ 在乙腈溶液中的循环伏安曲线
Fig.7 Cyclic voltammograms of compound $\mathbf{11}\sim\mathbf{13}$ in MeCN

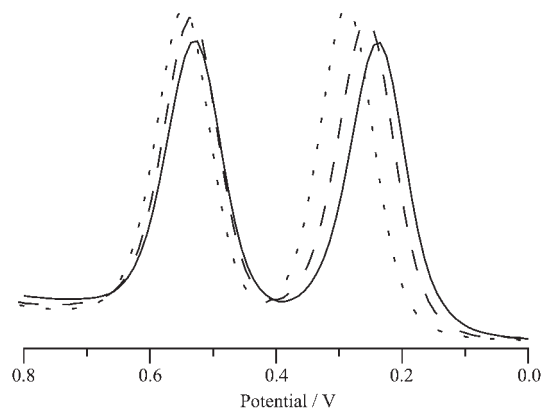


图 8 化合物 $\mathbf{11}$ (实线), $\mathbf{12}$ (虚线)和 $\mathbf{13}$ (点线)在乙腈溶液中的差分脉冲伏安曲线
Fig.8 Differential pulse voltammograms for compound $\mathbf{11}$ (soild), $\mathbf{12}$ (dash), $\mathbf{13}$ (dot) in MeCN

表 5 双核钌配合物在不同溶剂中的电化学数据

Table 5 Electrochemical data for mononuclear ruthenium complexes in different solvents^a (V)

Solvent	Complex	$E_{1/2}(\text{ox1}) / (\Delta E_p)$	$E_{1/2}'(\text{ox2}) / (\Delta E_p)$	$\Delta E_{1/2}^b$	K_c^c
CH ₂ Cl ₂	8	0.185(0.090)	0.304(0.092)	0.119	102
	9	0.196(0.096)	0.316(0.098)	0.120	106
	10	0.247(0.104)	0.364(0.110)	0.117	95
	11	0.265(0.096)	0.500(0.102)	0.235	9 320
	12	0.287(0.094)	0.505(0.094)	0.218	4 810
	13	0.316(0.084)	0.514(0.084)	0.198	2 210
CH ₃ COCH ₃	8	0.149(0.086)	0.309(0.086)	0.160	504
	9	0.177(0.082)	0.339(0.082)	0.162	545
	10	0.202(0.092)	0.352(0.092)	0.150	342
	11	0.232(0.082)	0.491(0.094)	0.280	53 700
	12	0.256(0.089)	0.526(0.087)	0.270	36 400
	13	0.287(0.088)	0.537(0.087)	0.250	16 700
CH ₃ CN	8	0.147(0.082)	0.333(0.082)	0.186	1 390
	9	166(0.094)	0.352(0.098)	0.186	1 390
	10	198(0.102)	0.362(0.102)	0.164	589
	11	235(88)	0.525(0.092)	0.290	79 200
	12	258(88)	0.534(0.092)	0.276	45 900
	13	286(82)	0.543(0.084)	0.257	21 900

^a Potential data in volts vs Fc⁺/Fc are from single scan cyclic voltammograms recorded at 25 °C in 0.1 mol·L⁻¹ dichloromethane solution of (Bu₄N)(PF₆). Detailed experimental conditions are given in the Experimental section; ^b $\Delta E_{1/2}=E_{1/2}'(\text{ox2})-E_{1/2}(\text{ox1})$ denotes the potential difference between redox processes A and B; ^c The comproportionation constants, K_c , were calculated by the formula $K_c=\exp(\Delta E_{1/2}/25.69)$ at 298 K.

配体为 C(CN)₃⁻时, $\Delta E_{1/2}$ 值和氧化还原分裂程度为化合物 Cl-Ru₂-Cl > Cl-Ru₂-Br > Br-Ru₂-Br; 当桥联配体为 N(CN)₂⁻时, $\Delta E_{1/2}$ 值和氧化还原分裂程度为 Cl-Ru₂-Cl ≈ Cl-Ru₂-Br > Br-Ru₂-Br。造成电子耦合强度差异的原因可能是轴向配体为 Br 时金属周围的电子密度低, 反馈能力低, 导致耦合较弱; 但轴向配体为 Br 时, 两金属间的距离较短, 导致金属-金属间的作用较强; 上述现象正是这二种因素共同作用的结果。

2.5 紫外-可见光-近红外光谱

有关化合物的吸收光谱是在乙腈溶液中测定的。对于所有 Ru^{II}配合物, 在 190 到 400 nm 有 3 个清晰的最大吸收峰。参考其他有关研究结果^[9,10], 这些配合物在 300~400 nm 的吸收峰可归属为 $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})\text{MLCT}$ 引起的, 在 190~300 nm 间的吸收峰归属为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由于 MLCT 吸收延伸至可见区, 所以这些化合物都呈现橙色或浅黄色。在相同轴向卤素配体的配合物中, 当另一配体从 C(CN)₃⁻变为 N(CN)₂⁻时, MLCT 吸收发生了蓝移, 如配合物 **3** 为 375 nm, 配合物 **4** 则为 364 nm, 两者相差

11 nm。其原因可能是由于 C(CN)₃⁻更好的离域性使 Ru(II)周围的电子云密度降低, 发生 MLCT 跃迁时需要更高的激发能量。当桥联配体一致, 轴向卤素配体发生改变时, MLCT 吸收能量基本不发生变化。与相应的单核钌配合物相比, 双核钌配合物的摩尔吸收系数大约增大 1 倍, 且 MLCT 吸收发生了轻微的蓝移, 可归因于形成双核配合物后, 由于桥联配体的电荷密度降低促使 Ru 中心至桥联配体的反馈进一步增强, 降低了 $d(\text{Ru})$ 的能级, 使 $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})\text{MLCT}$ 发生跃迁时能量进一步升高。

与单核 Ru^{II}配合物 **3** 和 **4** 相比, 相应的单核 Ru^{III}化合物 **3a** 和 **4a** 也呈现三个清晰的吸收峰, 不同的是发生在 300~400 nm 之间的吸收谱带变弱, 而在可见区相应多了一弱的吸收峰, 导致它们有较深的颜色, 也间接证明了 300~400 nm 之间的吸收归属为 MLCT 跃迁是正确的。而在可见区新的吸收可归属为 $\pi(\text{py}) \rightarrow d\pi^*(\text{Ru}^{\text{III}})\text{LMCT}$ 跃迁引起的。图 9 为 **3** 和 **3a** 在乙腈中的 UV-Vis 谱图。

Ru^{II}Ru^{III}混合价配合物 **8a**、**11a**、**12a** 和 **13a** 可利

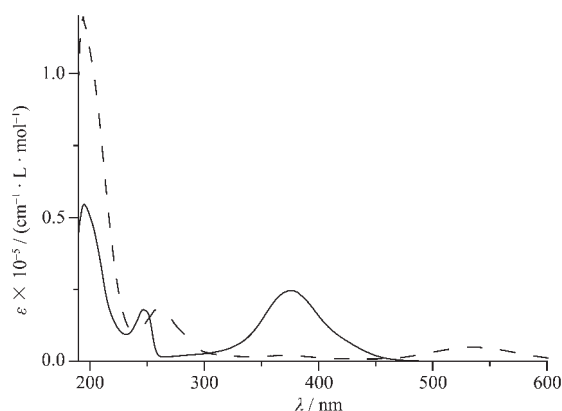


图 9 配合物 **3**(实线)和 **3a**(虚线)在乙腈中的 UV-Vis 谱图

Fig.9 UV-Vis spectra of compounds **3** (solid) and **3a** (dash) in MeCN

用 NOBF_4 氧化相应的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ 配合物而得到。这些 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物的电化学行为和它们对应的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ 配合物完全一致。图 10 为配合物 **11** 和 **11a** 在乙腈中的 UV-Vis-NIR 谱图,由图可看到 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物 **11a** 在乙腈溶液中共有 5 个吸收谱带。根据以上分析可以推断,在 300~400 nm 区间的吸收归属为 MLCT 跃迁,467~653 nm 的吸收归属为 LMCT 跃迁;而在近红外区的吸收可归属为混合价态间的电荷跃迁(Intervalence Charge Transfer, 简称为 IVCT)。这些 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物 MLCT 谱带与它们相对应的 Ru^{II}_2 及单核 Ru^{II} 砌块的相比,发生了蓝移,且吸收强度有所减小;而 LMCT 谱带与 Ru^{III} 单核砌块相比,发生了强烈的蓝移且吸收强度也有所减弱。如 **8a** 和 **3a** 的 LMCT 吸收分别为 467 和 535

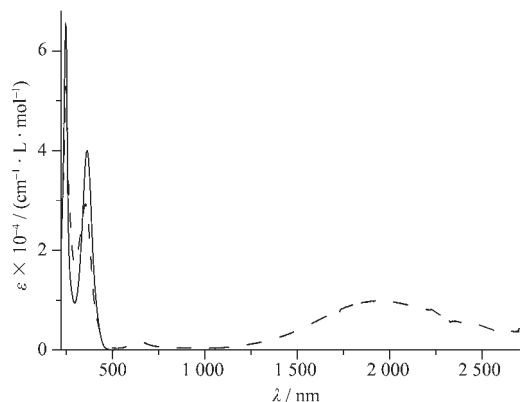


图 10 配合物 **11**(实线)和 **11a**(虚线)在乙腈中的 UV-Vis-NIR 谱图

Fig.10 UV-Vis-NIR spectra of compounds **11** (solid) and **11a** (dash) in MeCN

nm, 它们的摩尔消光系数 ϵ 分别为 4 070 和 4 900 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与 $\text{C}(\text{CN})_3$ -桥联的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物(**11a**、**12a** 和 **13a**)相比, $\text{N}(\text{CN})_2$ -桥联的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物(**8a**)的 MLCT 发生了红移,而 LMCT 发生了蓝移。随着 Cl 被 Br 取代,**11a**、**12a** 和 **13a** 的 LMCT 逐渐红移,如在二氯甲烷溶液中,它们的 LMCT 谱带分别为 656、666 和 674 nm,这与前面讨论的氧化还原电位差 $\Delta E_{1/2}$ 逐渐降低的现象相符。

在同一溶剂中,**8a** 的 IVCT 谱带最大吸收波长大于 **11a**,这是由于 $\text{C}(\text{CN})_3$ -相对于 $\text{N}(\text{CN})_2$ -有更好的离域性。对于桥联配体相同但轴向卤素配体不同的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物,如 **11a**、**12a** 和 **13a** 的 IVCT 最大吸收波长基本相等,表明改变轴向卤素配体对 IVCT 吸收能量基本没影响。**8a** 的 IVCT 消光系数和我们以前报道的配合物 $[\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}]_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)^{2+}$ ^[17] 及 Taube $[(\text{NH}_3)_4\text{LRu}]_2(\mu\text{-N}(\text{CN})_2)^{5+}$ ^[9] 相差不多,只是吸收波长发生了红移。根据 Hush 提出的有关混合价电荷跃迁理论^[21]部分离域的 Class II 体系 IVCT 的半峰宽 ($\Delta\nu_{1/2}$) 可通过 IVCT 跃迁的最大吸收波长 (ν_{max}) 利用方程 $\nu_{\text{max}} \approx (\Delta\nu_{1/2})^2 / 2310$ 来估算,详细数据见表 6。Robin 和 Day^[22,23] 利用 α 参数来辨别混合价化合物的类型,该参数显示了金属价态在分子中的离域程度。它可利用等式 $\alpha^2 = 4.24 \times 10^{-4} [(\epsilon_{\text{max}} \Delta\nu_{1/2}) / (\nu_{\text{max}} d^2)]$ 进行估算,这里 d 是金属中心的距离。大量研究表明,对于 Class II 混合价配合物,一般来说 $0 < \alpha^2 < 0.0625$ 。从表 6 所列的 α 数据可以看出,本文的所有 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价配合物在一定程度上均具有 Class II 混合价特征。

混合价化合物中价态间的电子传递效率可以用电子偶合常数 V_{ab} 来定量评估。对于 Class II 混合价化合物, V_{ab} 可按方程 $V_{\text{ab}} = \{ [2.05 \times 10^{-2} (\nu_{\text{max}} \epsilon_{\text{max}} \Delta\nu_{1/2})^{1/2} / d] \}$ 来估算。从表 6 所示的电子偶合常数 V_{ab} 可以看出, $\text{N}(\text{CN})_2$ -桥联的配合物 **8a** 是较弱的偶合体系, $\text{C}(\text{CN})_3$ -桥联的配合物 **11a**~**13a** 是相对较强的偶合体系,这与电化学测定分子两端氧化还原电位差 $\Delta E_{1/2}$ 值的变化规律一致。对于 $\text{C}(\text{CN})_3$ -桥联的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价化合物 **11a**~**13a**,改变轴向配体 Cl 或 Br,对它们的 IVCT 谱带的改变很小。当溶剂极性增大时, $\text{N}(\text{CN})_2$ -桥联的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 混合价化合物 **8a** 的 IVCT 吸收能量降低,而 $\text{C}(\text{CN})_3$ -桥联的配合物 **11a**~**13a** 的 λ_{max} 随溶剂的变化却基本不变。表明 **8a** 属于弱电子偶合的典型的 Class II 混合价化合物;**11a**~**13a** 则具有 Class II 和 Class III 混合价化合物的双重特征。

表 6 混合价双核钌化合物在不同极性溶剂中的 IVCT 数据及 Hush 理论分析

Table 6 IVCT Data in solvents with different polarity and theoretical analyses according to the Hush model

Solvent	Complex	$\nu_{\max}$	$(\Delta\nu_{\text{obs}})^a$	$(\Delta\nu_{\text{calcd}})^b$	$(\alpha^2)^c$	$(V_{\text{ab}})^d$
CH ₂ Cl ₂	8a	4 653	2 360	2 921	0.004 2	301
	11a	5 030	2 297	2 691	0.044	1 059
	12a	5 028	2 338	2 749	0.023	762
	13a	5 030	2 360	2 817	0.047	1 089
CH ₃ COCH ₃	8a	4 883	3 834	2 881	0.007 5	424
	11a	5 238	2 450	2 624	0.024	811
	12a	5 227	2 458	2 655	0.016	669
	13a	5 227	2 455	2 724	0.026	825
CH ₃ CN	8a	4 907	3 781	2 806	0.008 4	450
	11a	5 192	2 478	2 568	0.029	877
	12a	5 192	2 538	2 618	0.017	674
	13a	5 192	2 468	2 686	0.032	922
CHCl ₃	8a	4 739	2 202	3 309	0.004 7	326
	11a	5 214	2 366	3 464	0.042	1 060
	12a	5 214	2 395	3 464	0.031	920
	13a	5 214	2 569	3 464	0.045	1 107

^a $\Delta\nu_{\text{obs}}$ is the observed half-width of IVCT band; ^b $\Delta\nu_{\text{calcd}}$ is the calculated half-width from the equation $\Delta\nu_{1/2}=(2.310\nu_{\max})^{1/2}$ by Hush's theoretical analysis; ^c $\alpha^2=4.24 \times 10^{-4}[(\epsilon_{\max}\Delta\nu_{1/2})/(\nu_{\max}d^2)]$; ^d $V_{\text{ab}}'=[\{2.05 \times 10^{-2}(\nu_{\max}\epsilon_{\max}\Delta\nu_{1/2})^{1/2}/R\}]$ from Hush's theoretical analysis for weakly coupling system of class II mixed-valence compounds, where $\epsilon_{\max}$, $\nu_{\max}$ and $\Delta\nu_{1/2}$ are the molar extinction coefficient, the absorption maximum in wavenumber, and the bandwidth at half-maximum height in wavenumber, respectively.

综上所述,以 N(CN)₂ 桥联的配合物 **8a** 属于典型的 Class II 混合价化合物,而以 C(CN)₃⁻桥联的 Ru^{II}Ru^{III}配合物 **11a**、**12a** 和 **13a** 为介于 Class II 和 Class III 之间的化合物。除了以上谱学表征外,磁性测定也是研究混合价行为的一种重要手段。对于 **8a**,在 298 K 时,磁矩为 1.85 μ_{B} ;对于 **11a**,在 298 K 时,磁矩为 1.72 μ_{B} ,这表明分子内有一个未成对电子,进一步确证了它们属于顺磁性 Ru^{II}Ru^{III}混合价化合物。

参考文献:

- [1] Pal F, Lapinte C. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**,**178**~**180**:431~509
- [2] Ziessel R, Hissler M, El-ghayoury A, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**,**178**~**180**:1251~1298
- [3] Astruc D. *Acc. Chem. Res.*, **1997**,**30**:383~391
- [4] Ye H Y, Zhang L Y, Chen J L, et al. *Chem. Commun.*, **2006**:1971~1973
- [5] Gao L B, Zhang L Y, Shi L X, et al. *Organometallic*, **2005**,**24**:1678~1684
- [6] Gao L B, Liu S H, Zhang L Y, et al. *Organometallic*, **2006**,**25**:506~512
- [7] Chen J L, Zhang L Y, Chen Z N, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:1481~1490
- [8] Chen Z N, Appelt R, Vahrenkamp H. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**,**309**:65~71
- [9] Coe B J, Mayer T J, White P S. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:593~602
- [10] Coe B J, Mayer T J, White P S. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:3600~3609
- [11] Bottomley F, Mukaida M. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1982**:1933~1938
- [12] Batten S R, Jensen P, Moubaraki B, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:2331~2332
- [13] Manson J L, Ressouche L, Miller J S. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:1135~1141
- [14] Chang F, Wang Z M, Sun H L, et al. *Dalton Trans.*, **2005**:2976~2978
- [15] Sutton J E, Krentzien H, Taube H. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**:2842~2846
- [16] Krentzien H, Taube H. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**:4001~4007
- [17] Zhang L Y, Shi L X, Chen Z N. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:633~640
- [18] Evans I P, Spencer A, Wilkinson G. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1973**:204~208
- [19] Desjardins P, Yap G P A, Crutchley R J. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**:5901~5905
- [20] Kochi J K. *Acc. Chem. Res.*, **1992**,**25**:39~47
- [21] Hush N S. *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**,**8**:391~444
- [22] Robin M B, Day P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**:247~283
- [23] Mayoh B, Day P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**,**94**:2885~2886