

咪唑-多联吡啶钌配合物的合成、晶体结构和性能研究

覃 彪 傅文甫

(中国科学院理化技术研究所, 光化学转换与光电子材料重点实验室, 北京 100190)

摘要: 以多联吡啶类配体取代咪唑 3-位, 合成了 2 个配体, 进而得到了 2 个钌配合物 $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{PhCH}_2-\text{Im}-\text{Naph})_2](\text{PF}_6)_4$ (**C1**) 和 $[\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2(2,2'\text{-bpy}-(\text{CH}_2-\text{Im}-\text{CH}_3)_2)](\text{PF}_6)_4$ (**C2**) (tpy=2,2':6',2''-三联吡啶, bpy=2,2'-联吡啶, Im=咪唑, Naph=5,7-二甲基-1,8-萘啶), 通过核磁、质谱、元素分析、紫外、荧光等对这些化合物进行了表征, 经 X-射线晶体衍射分析确定了配合物 **C1** 的晶体结构。结构解析表明: 配合物 **C1** 是离子型化合物, 沿 *c* 轴方向堆积成规律的孔洞状。电化学性质测试揭示了氧化还原是一个单电子可逆的过程, 对应的可逆对为 $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$, $E_{1/2}$ 分别为 1.26 和 1.32 V。**C1** 和 **C2** 与 CO_2 的加合物的红外光谱测试表明, 这些化合物在碱的作用下能形成碳卡宾, 可与 CO_2 结合。

关键词: 氮杂环卡宾; 多联吡啶钌配合物; 晶体结构; CO_2 固定; 光谱性质

中图分类号: O614.82¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2279-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.308

Study on the Synthesis, Crystal Structure and Properties of Ruthenium Complexs with Polypyridine Derivative Ligands

QIN Biao FU Wen-Fu

(Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physical and Chemistry, CAS, Beijing 100190, China)

Abstract: Ruthenium(II) complexes with polypyridine-based derivative ligands, $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{PhCH}_2-\text{Im}-\text{naph})_2](\text{PF}_6)_4$ (**C1**) and $[\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2(2,2'\text{-bpy}-(\text{CH}_2-\text{Im})_2)](\text{PF}_6)_4$ (**C2**) (tpy=2,2':6',2''-terpyridine, 2,2'-bpy=2,2'-bipyridine, Im=imidazole, Naph=5,7-dimethyl-1,8-naphthyridine) have been synthesized, and were characterized by ¹H NMR, ESI-MS, UV-Vis, fluorescence spectra, elemental analysis. Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that **C1** is a cation-anion complex, and constructed of molecular stacking along the *c* axis to form cavities structure. Cyclic voltammetry studies on the complexes showed one electron $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$ reversible couple with $E_{1/2}$ of 1.26 V and 1.32 V, respectively. In addition, the CO_2 adducts of **C1** and **C2** were investigated by IR spectra. CCDC: 957798, **C1**.

Key words: ruthenium complex; N-heterocyclic carbene precursor; crystal structure; CO_2 fixation; spectroscopic property

0 引 言

氮杂环卡宾(NHC)性质独特, 其研究最早开始于 1960 年, 当时 Wanzlick^[1]等对噻唑-2-碳烯作为反应中间体来研究, 然而由于噻唑-2-碳烯类化合物异

常活泼, 没有成功分离得到游离的氮杂环卡宾, 因而未引起化学家们足够重视。1968 年 Ofene 和 Wanzlick 分别报道了 NHC 金属配合物的合成^[2]。随后的时间里, Lappert 对含有咪唑-2-碳烯配合物的合成进行了深入的研究^[3]。1991 年, Arduengo^[4]等首次成

收稿日期: 2013-09-19。收修改稿日期: 2014-04-13。

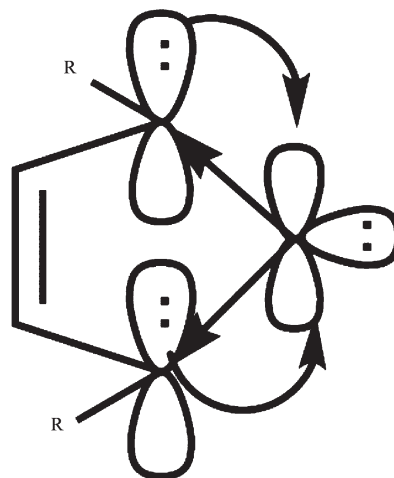
国家自然科学基金(No.21071123)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fuwf@mail.ipc.ac.cn

功合成并表征了第一个稳定的游离氮杂环卡宾咪唑-2-碳烯,从此推动了氮杂环卡宾化学的迅速发展。

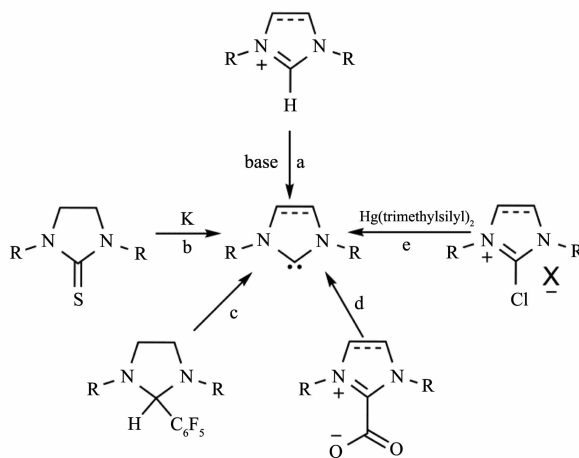
氮杂环卡宾一般以单线态形式存在,卡宾碳原子采用 sp^2 杂化形式,其周围只有 6 个电子,是一个缺电子体系(Scheme 1)。卡宾碳原子上的一对电子处在 σ 轨道上,与卡宾碳相连的氮原子上的 p 电子可以和卡宾碳原子的空 p 轨道形成三中心四电子的共轭结构,这样可以降低卡宾碳原子的缺电子性。从诱导效应考虑,2 个电负性较大的氮原子与卡宾碳原子相连,由于氮原子的吸电子作用使卡宾碳原子上的孤对电子趋于稳定,因此,氮杂环卡宾是一个比较稳定的缺电子体系^[5]

早期,氮杂环卡宾主要是在碱性条件下通过咪唑盐去质子的方法得到,这种方法的优点是咪唑价廉易得且性质稳定,反应可以在较温和的条件下进行,然而,从体系中分离出氮杂环卡宾比较困难(Scheme 2 中路径 a)。后来,人们陆续发展了其他的合成方法,如:环硫脲去硫法(Scheme 2 中路径 b)、高



Scheme 1 Electronic structure of N-heterocyclic carbene

温分解脱 CO_2 (Scheme 2 中路径 d)或五氟苯基等小分子法(Scheme 2 中路径 c)以及利用咪唑鎓盐脱卤素法(Scheme 2 中路径 e)等^[6]。

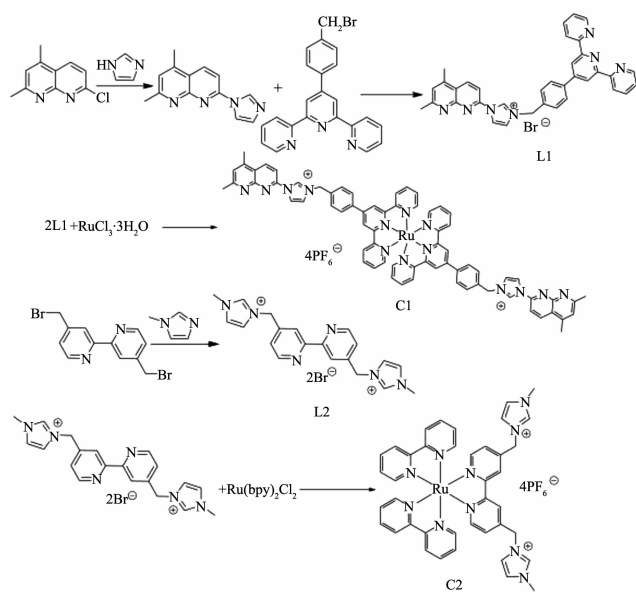


Scheme 2 Formation of N-heterocyclic carbene

氮杂环卡宾具有强碱性及强亲核性,它作为一种反应中间体,活性非常高。氮杂环卡宾作为配体在金属有机化学中已经被广泛应用,特别是近年来在过渡金属催化的偶联反应中的应用^[7-10]。另外,它还能用作反应底物参与有机反应,如亲核 Wanzlick 型 N-杂环卡宾参与的反应^[11-14],对 CO_2 进行固定而发生的羧化反应等^[15]。1,3-二取代-2-羧基(NHC- CO_2)是一类新型的卡宾前体,较 NHC 显著的优点是性质稳定,能够常规保存。NHC- CO_2 可以通过控制温度使 2-位羧酸根脱去,释放出游离的卡宾。基于这些优

点,NHC- CO_2 的应用研究越来越备受关注,目前主要应用于制备无机离子液体^[16-17]、合成卡宾金属配合物^[18-19]以及作为有机小分子催化剂催化酯交换反应、合成环状碳酸酯^[20-21]、催化环状单体开环聚合^[22]等。

本文以咪唑为起始原料,通过两步反应合成了 2 个含有多联吡啶的新型 1,3-位取代的咪唑配体 L1 和 L2(Scheme 3),并利用一系列谱学手段表征其结构;这种配体与 Ru(III) 组装得到 2 个钌配合物 C1 和 C2,通过紫外和荧光光谱对其溶液进行了研究,此外我们还研究了 C1 和 C2 与 CO_2 的反应。



Scheme 3 Synthesis route of L1, C1, L2 and C2

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

^1H NMR 采用瑞士 Bruker 公司的 DPX 400 MHz 核磁共振仪, TMS 为内标, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 和 CD_3CN 为溶剂; ESI-MS 质谱在 APEX II 型 FT-ICR 质谱仪上获得; 紫外-可见吸收光谱采用 Hitachi UV-3100 光谱仪, 光谱级的乙腈溶液; 荧光光谱采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪, 光谱级的乙腈溶液; 红外光谱采用 Excalibur 3100 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$; X-射线单晶测试采用 Rigaku Saturn724 CCD X-ray 单晶衍射仪; 电化学测试采用上海辰华仪器公司的 CHI660C 电化学工作站; 咪唑购于梯希爱化成工业发展有限公司; 其他所有试剂均为市售分析纯。

1.2 合成

1.2.1 2-(3-咪唑)-5,7-二甲基-1,8-萘啶的合成^[23]

将咪唑(1.8 g, 26.5 mmol), 氢氧化钾(1.2 g, 22.10 mmol) 和四丁基溴化铵 (0.5 g, 1.55 mmol) 溶于 200 mL 四氢呋喃溶液中。室温混合搅拌 30 min 后, 加入 2-氯-5,7-二甲基-1,8-萘啶(4.0 g, 26.51 mmol), 加热回流 4 h。反应结束冷却到室温, 减压旋蒸除去溶剂, 接着加入 30 mL 水, 用 100 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机相用无水 MgSO_4 干燥, 过滤, 旋干。粗产品用硅胶柱分离得到粉红色固体($V_{\text{CH}_3\text{OH}}/V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=3:97$)。产率: 3.5 g (70%)。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ

8.76 (s, 1H, Im), 8.70 (d, $J=8\text{ Hz}$, 1H, NP), 8.16 (s, 1H, Im), 8.04 (d, $J=8\text{ Hz}$, 1H, NP), 7.36 (s, 1H, NP), 7.19 (s, 1H, Im), 2.67~2.63 (d, 6H, Me)。元素分析, 实验值 (%): C 69.57; H 5.33; N 24.79; 计算值 (%): C 69.62; H 5.39; N 24.98。

1.2.2 1-(2-(5,7-二甲基-1,8-萘啶))-3-(4'-(*p*-甲基苯基))-2,2':6',2''-三联吡啶咪唑溴酸盐(L1)的合成^[24]

4'-(*p*-溴甲基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (300 mg, 1.34 mmol) 和 2-(1-氢-咪唑)-5,7-二甲基-1,8-萘啶(539 mg, 1.34 mmol) 加入到盛有 50 mL 对二甲苯的圆底烧瓶中, 加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应 6 h。反应过程中蓝色固体逐渐析出, 反应结束后冷却到室温, 过滤搜集固体, 依次用对二甲苯和乙醚洗, 真空干燥。产率: 755 mg (90%)。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ 10.61 (s, 1H), 8.95 (d, $J=8.8\text{ Hz}$, 1H), 8.79~8.63 (m, 7H), 8.19 (dd, $J=20.8, 5.3\text{ Hz}$, 2H), 8.04 (dd, $J=7.0, 4.9\text{ Hz}$, 4H), 7.79 (d, $J=8.3\text{ Hz}$, 2H), 7.55~7.49 (m, 3H), 5.69 (s, 2H), 2.71 (d, $J=20.1\text{ Hz}$, 6H)。ESI-MS m/z : 546.3(M^+)。元素分析, 实验值(%): C, 66.87; H, 4.53; N, 15.32; 计算值 (%): C, 67.09; H, 4.50; N, 15.65。

1.2.3 配合物 C1 的合成^[25]

将配体 1-(2-(5,7-二甲基-1,8-萘啶))-3-(4'-(*p*-甲基苯基))-2,2':6',2''-三联吡啶咪唑溴酸盐 (L1)(400 mg, 0.64 mmol) 溶于 50 mL 乙醇中, 加入 10 mL 溶有

84 mg $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液并回流 6 h, 反应完毕后, 冷却至室温, 过滤, 将溶有 NH_4PF_6 (976 mg, 3.83 mmol) 的 10 mL 水溶液加入到滤液中, 搅拌 1 h。将其过滤并水洗 3 次, 得到粗产品。在乙腈中重结晶, 得红色固体, 真空干燥, 得产物 400 mg, 收率 70%。用溶剂扩散的方法培养晶体, 在乙腈/乙醚的体系中长出红棕色针状晶体。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 9.97 (s, 2H), 9.14 (s, 4H), 8.98 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.77 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 8.51 (s, 2H), 8.42 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 8.07 (dd, $J=15.7, 8.3$ Hz, 6H), 7.98 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.88 (s, 2H), 7.62~7.48 (m, 6H), 7.35~7.24 (m, 4H), 5.83 (s, 4H), 2.87 (d, $J=13.4$ Hz, 12H)。ESI-MS m/z : 298.3(M^{4+}), 446.2 ($\text{M}+\text{PF}_6^-$) $^{3+}$, 742.5 ($\text{M}+2\text{PF}_6^-$) $^{2+}$ 。元素分析, 实验值(%): C, 46.91; H, 3.57; N, 10.82; 计算值(%): C, 47.39; H, 3.18; N, 11.05。

1.2.4 4,4'-二(1,3-二甲基咪唑)-2,2'-联吡啶溴酸盐 (L2) 的合成^[26]

将 1-甲基咪唑 (164 mg, 2.00 mmol) 加入到溶有 4,4'-二(溴甲基)-2,2'-联吡啶 (342 mg, 1.00 mmol) 的 30 mL 对二甲苯溶液中, 加热回流反应 6 h, 反应过程中不断析出灰色固体, 反应完毕后, 冷却至室温, 过滤, 用对二甲苯和乙醚洗 3 次, 真空干燥得灰色固体。产率: 400 mg (80%)。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.33 (s, 2H), 8.74 (d, $J=5.0$ Hz, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.84 (d, $J=35.7$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J=4.5$ Hz, 2H), 5.64 (s, 4H), 3.90 (s, 6H)。ESI-MS m/z : 165.6(M^+)。元素分析, 实验值(%): C, 46.97; H, 4.62; N, 16.32; 计算值(%): C, 47.45; H, 4.38; N, 16.60。

1.2.5 配合物 C2 的合成。

将配体 L2 4,4'-二(1,3-二甲基咪唑)-2,2'-联吡啶溴酸盐 (253 mg, 0.50 mmol) 和 *cis*-Ru (bpy) $_2\text{Cl}_2$

(242 mg, 0.50 mmol)^[27] 溶于 20 mL $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1, *V/V*) 的混合溶剂中, 加热回流 4 h, 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 向滤液加入含 1.60 g NH_4PF_6 的饱和水溶液, 收集析出的暗红色固体, 水洗, 乙醚洗, 真空干燥。得产物 484 mg, 产率 72%。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 8.60~8.42 (m, 6H), 8.32 (s, 3H), 8.07 (dd, $J=15.3, 7.5$ Hz, 4H), 7.72 (dd, $J=29.2, 5.8$ Hz, 6H), 7.42 (d, $J=14.0$ Hz, 7H), 7.26 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 5.49 (s, 4H), 3.88 (s, 6H)。ESI-MS m/z : 190.1(M^+)。元素分析, 实验值(%): C, 35.99; H, 3.25; N, 10.03; 计算值(%): C, 35.86; H, 2.86; N, 10.45。

1.2.6 C1、C2 与 CO_2 的反应

将带有电磁搅拌, N_2 保护装置的 50 mL 三口烧瓶抽空置换 3 次后置于 N_2 气氛下, 向其中加入 C1 (500 mg, 0.28 mmol), 5 mL 纯化过的四氢呋喃, 搅拌使其混合均匀, 然后再向悬浮液中加入叔丁醇钾 (38 mg, 0.33 mmol), C1 迅速溶解, 溶液变为澄清。关闭 N_2 保护, 通入 CO_2 , 室温搅拌反应 5 h, 停止通 CO_2 , 真空除去四氢呋喃。 N_2 保护下将得到的深褐色固体用四氢呋喃充分洗涤, 真空干燥。

1.3 X-射线晶体结构的测定及晶体数据分析

取 $0.16 \times 0.12 \times 0.06$ mm 大小的 C1 晶体进行测试, X 射线衍射数据在 Rigaku Saturn724 CCD X-ray 单晶衍射仪上, 113 K 时, 用 $\text{Mo } K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\ 073$ nm) 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集, 通过半经验等值法进行吸收校正^[28]。结构用 SHELXS 97 程序由直接法解出^[29], 非氢原子坐标及其各向异性温度因子用 SHELXL 97 程序精修^[30], 除了水分子外加氢都采用理论加氢的方式。

CCDC: 957798, C1。

表 1 C1 的晶体数据和衍射参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for C1

Empirical formula	$\text{C}_{72}\text{H}_{61}\text{F}_{24}\text{N}_{15}\text{OP}_4\text{Ru}$	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.579
Formula weight	1 833.31	μ / mm^{-1}	0.4
Temperature	113(2) K	$F(000)$	1 852
Crystal system	Orthorhombic	$\theta / (^\circ)$	1.88 to 25.02
Space group	$Pcc2$	$R_1, wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.071 4, 0.181 6
a / nm	2.101 81(19)	$R_1, wR_2(\text{all data})$	0.072 8, 0.182 4
b / nm	1.082 16(8)	Reflections collected	32 277/6 575 ($R_{\text{int}}=0.047\ 0$)
c / nm	1.695 45(16)	Data / restraints / parameters	6 575/124/586
V / nm^3	3.856 3(6)	GOF on F^2	1.114
Z	2	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	780 and -438

表 2 化合物 C1 的部分键长键角

Table 2 Selected bond length (nm) and angles (°) for the complex C1

Ru(1)-N(2)	0.198 9(5)	N(2)-C(6)	0.136 1(10)	N(5)-C(24)	0.138 5(13)
Ru(1)-N(2) ⁱ	0.198 9(5)	N(2)-C(10)	0.136 8(10)	N(5)-C(26)	0.145 1(11)
Ru(1)-N(3) ⁱ	0.206 2(7)	N(3)-C(15)	0.134 8(10)	N(6)-C(26)	0.129 0(11)
Ru(1)-N(3)	0.206 2(7)	N(3)-C(11)	0.137 4(9)	N(6)-C(33)	0.135 5(10)
Ru(1)-N(1) ⁱ	0.208 1(6)	N(4)-C(25)	0.134 4(11)	N(7)-C(32)	0.132 6(11)
Ru(1)-N(1)	0.208 1(6)	N(4)-C(23)	0.139 7(14)	N(7)-C(33)	0.138 2(10)
N(1)-C(1)	0.135 1(10)	N(4)-C(22)	0.146 3(13)	N(1)-C(5)	0.136 5(9)
N(5)-C(25)	0.134 7(12)				
N(2)-Ru(1)-N(2) ⁱ	179.4(4)	N(2) _i -Ru(1)-N(1)	101.2(2)	C(15)-N(3)-Ru(1)	127.5(6)
N(2)-Ru(1)-N(3) ⁱ	101.8(3)	N(3) _i -Ru(1)-N(1)	91.8(2)	C(11)-N(3)-Ru(1)	115.9(5)
N(2) _i -Ru(1)-N(3) ⁱ	78.5(3)	N(3)-Ru(1)-N(1)	157.0(2)	C(25)-N(4)-C(23)	107.0(8)
N(2)-Ru(1)-N(3)	78.5(3)	N(1) _i -Ru(1)-N(1)	92.0(3)	C(25)-N(4)-C(22)	126.2(9)
N(2) _i -Ru(1)-N(3)	101.8(3)	C(1)-N(1)-C(5)	118.3(7)	C(23)-N(4)-C(22)	126.4(8)
N(3) _i -Ru(1)-N(3)	93.4(4)	C(1)-N(1)-Ru(1)	127.5(5)	C(25)-N(5)-C(24)	109.1(8)
N(2)-Ru(1)-N(1) ⁱ	101.2(2)	C(5)-N(1)-Ru(1)	114.1(5)	C(25)-N(5)-C(26)	124.2(9)
N(2) _i -Ru(1)-N(1) ⁱ	78.4(2)	C(6)-N(2)-C(10)	120.6(6)	C(24)-N(5)-C(26)	126.7(9)
N(3) _i -Ru(1)-N(1) ⁱ	157.0(2)	C(6)-N(2)-Ru(1)	119.4(5)	C(26)-N(6)-C(33)	116.4(7)
N(3)-Ru(1)-N(1) ⁱ	91.8(2)	C(10)-N(2)-Ru(1)	119.9(5)	C(32)-N(7)-C(33)	

Symmetry code: ⁱ -x+1, -y+3, z

表 3 化合物 C1 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles of C1

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
C9-H9...N7	0.951	2.526	3.434	159.75
C12-H12...N6	0.950	2.654	3.526	152.81

2 结果与讨论

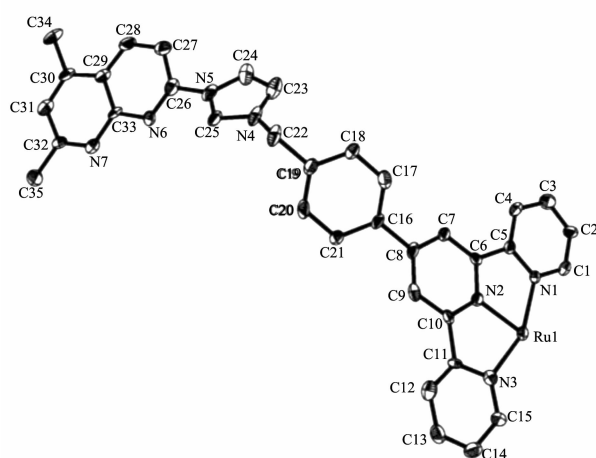
2.1 晶体结构描述

配合物 **C1** 是一个阳离子-阴离子复合型化合物,由阳离子 $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{PhCH}_2-\text{Im}-\text{Naph})_2]^{4+}$ 和阴离子 PF_6^- 以及溶剂分子乙腈组成^[3],见图 1。**C1** 属于正交晶系,空间群是 $Pcc2$,晶体结构参数在表 1 中列出,阳离子中的中心金属离子 Ru^{2+} 为六配位,每个 Ru^{2+} 分别与 2 个配体的 3 个 N 原子配位,具有八面体结构,Ru 与 N2 的距离最短 (0.198 9 nm)、N3 次之 (0.206 2 nm),与 N1 距离最长 (0.208 1 nm),平均 Ru-N 键长为:0.204 4 nm。2 个配体的 tpy 所在平面几乎相互垂直,二面角为 88.3° ,tpy 与相连的苯环也存在 29.5° 的二面角,部分键长键角见表 2。

从图 2 可以看出 **C1** 的分子似蝴蝶状,**C1** 沿 b 轴似蝴蝶状的整齐排列,沿 c 轴堆积时分子整齐有序的排列,形成孔道状,Ru 处于结构单元的中心,化合物 **C1** 中 tpy 中的 C9-H9 和 C12-H12 与另 1 个分子中的蔡啶 N 原子形成了弱氢键,氢键的键长键角见表 3,分子与分子之间通过氢键连接成为一维链(图 3)。

2.2 化合物的光谱性质研究。

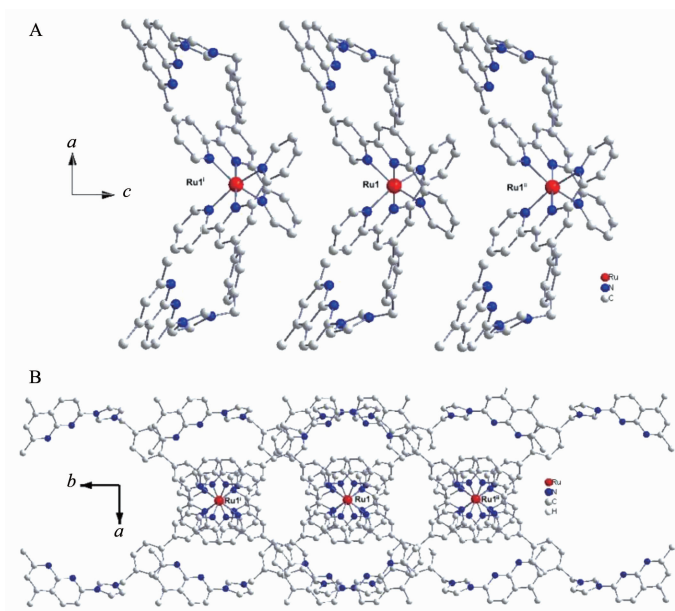
配合物 **C1** 和 **C2** 的紫外可见光谱在乙腈溶液中室温下测定,浓度 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,结果见图 4。从图 4 中可以看出,钌配合物 **C1** 主要吸收峰有 3 个:284、312 和 489 nm,其中 284 nm 处吸收峰最强,284 和 312 nm 归属为配体 L1 内部的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, ϵ 值在 10^6 数量级,新出现的吸收峰 489 nm 归属于金



Symmetry code: $i -x+1, -y+3, z$

图 1 配合物 **C1** 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of complex **C1** with 30% thermal ellipsoids



Symmetry code: $i 1-x, -1+y, -0.5+z$; $ii 1-x, -1+y, 0.5+z$; Symmetry code: $i 1-x, y, -0.5+z$; $ii 1-x, -2+y, -0.5+z$

图 2 化合物 **C1** 沿 b 轴(A)和 c 轴(B)方向的堆积图

Fig.2 Molecular stacking of **C1** along the b axis and c axis

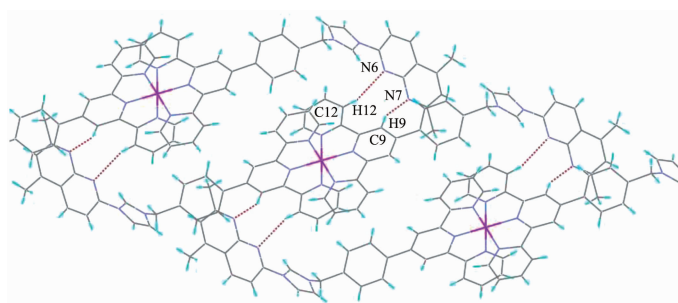
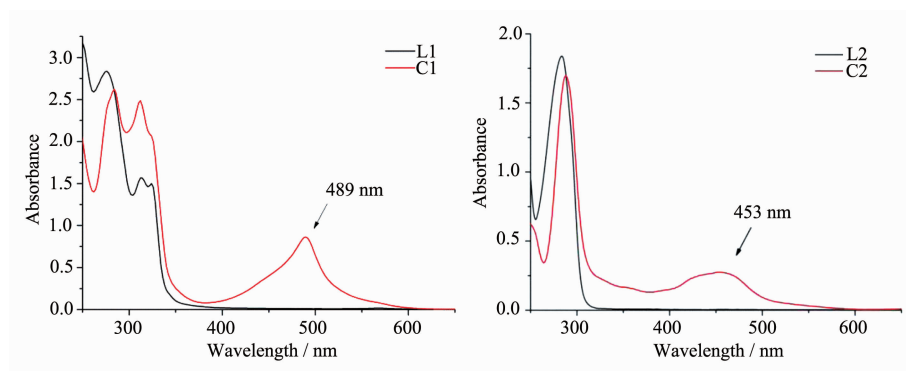


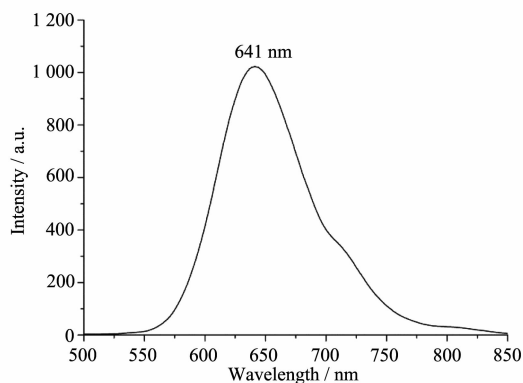
图 3 化合物 **C1** 的分子间氢键作用

Fig.3 Intermolecular hydrogen bonds in compound **C1**

图 4 **C1** 和 **C2** 在乙腈溶液中的紫外可见吸收光谱Fig.4 UV-Vis absorption spectra of complexes **C1**(a) and **C2**(b) in CH_3CN

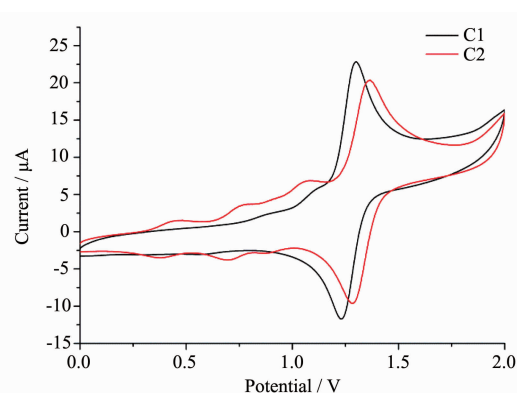
属到配体的电荷转移跃迁。相似地,配体 **L2** 的主吸收峰是 284 nm,这是来自于配体内部的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,形成 **Ru** 配合物 **C2** 后,在 453 nm 处出现了新的吸收峰,它来自于金属到配体的电荷转移跃迁^[32]。

分别测试了 **C1** 和 **C2** 的荧光光谱,**C1** 在固态和在 CH_3CN 溶液中的荧光发射都很弱^[33]。**C2** 在 CH_3CN 溶液中有较强的发射,最大发射峰位于 641 nm($\lambda_{\text{ex}}=464$ nm)处,**C2** 的 Stokes 位移较大(188 nm),该发射峰归属于配合物 **C2** 的 $^3\text{MLCT}$ 发射(图5)^[34]。

图 5 **C2** 在乙腈溶液中的发射光谱Fig.5 Emission spectrum of complex **C2** in CH_3CN , $\lambda_{\text{ex}}=464$ nm

2.3 **C1** 和 **C2** 的电化学性质研究

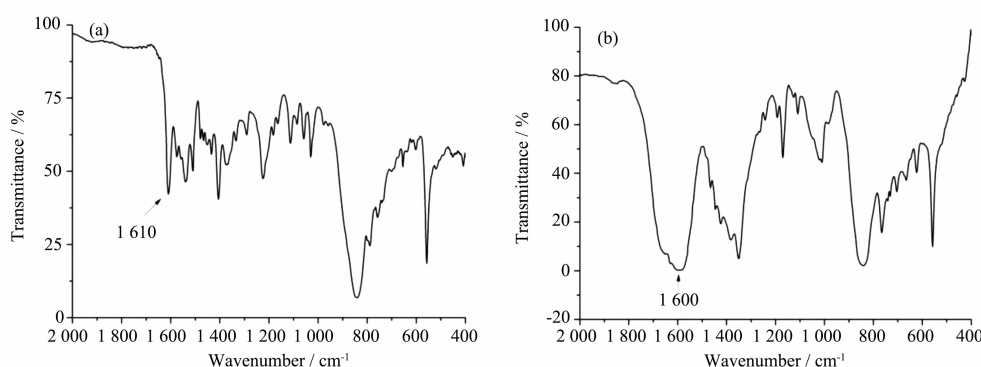
配合物 **C1** 和 **C2** 的氧化还原电位通过循环伏安法测定,采用三电极体系:以饱和 KCl 的 Ag/AgCl 电极为参比电极(用二茂铁进行校正, $E_{1/2}=0.40$ V),铂片电极为对电极,玻碳电极为工作电极;玻碳电极使用前用 Al_2O_3 粉末打磨,并将打磨好的电极用超纯水超声清洗 5 min,溶剂为乙腈, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四正丁基六氟磷酸铵作为支持电解质,扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,循环伏安图见图 6。

图 6 **C1** 和 **C2** 在乙腈溶液中的循环伏安图Fig.6 Cyclic voltammograms of **C1** and **C2** in CH_3CN solution

对于 **C1**,阴极峰值电位 $E_{\text{pc}}=1.231$ V,阳极峰值电位 $E_{\text{pa}}=1.300$ V, $\Delta E_{\text{p}}=1.300-1.231=0.069$ V,结果表明是一个单电子过程(理论值是 0.059 V);阴极峰值电流 $i_{\text{pc}}=11.7 \mu\text{A}$,阳极峰值电流 $i_{\text{pa}}=22.8 \mu\text{A}$, $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}=1.95$,表明这是一个可逆氧化还原过程,对应的可逆对是 $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$, $E_{1/2}=1.26$ V。较高的 $E_{1/2}$ 值表明配合物具有较好的电化学稳定性。**C2** 也具有一对可逆的氧化还原峰, $E_{\text{pc}}=1.286$ V, $E_{\text{pa}}=1.367$ V, $E_{1/2}=1.32$ V,对应的可逆对是 $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$ ^[35]。

2.4 **C1** 和 **C2** 与 CO_2 的反应。

1,3 位取代的咪唑可以在碱的作用下变为卡宾,我们测试了 **C1**,**C2** 对 CO_2 的固定作用。取真空干燥的 **C1**- CO_2 加合物测试其红外光谱,与空气中 **C1** 的红外谱比较,得到产物的 IR 光谱在 1610 cm^{-1} 处有明显的羰基峰响应,表明产物中存在 $\text{NHC}-\text{CO}_2$ 活性单元,产物红外光谱见图 7。化合物 **C2** 参照 1.2.6 的实验操作,红外光谱显示在 1600 至 1700 cm^{-1} 处有明显的羰基峰出现。

图 7 C1(a), C2(b)与 CO₂ 加合物的红外光谱Fig.7 IR spectra of C1-CO₂(a) and C2-CO₂(b)

3 结 论

本文设计合成了 2 种带有咪唑的多联吡啶配体,进而合成了其 Ru(II)配合物。采用溶剂扩散法得到了 C1 的晶体,其晶体结构表明分子间通过氢键和 π - π 堆积作用,向空间延伸形成三维立体结构。荧光光谱显示 C2 在乙腈溶液中 641 nm 处有来自于金属到配体电荷转移三重态发射。通过循环伏安测试,得到了二价钌到三价钌的氧化还原电位,与文献报道的电位值接近^[36]。在 *t*-BuOK 的作用下, C1 和 C2 能够变成卡宾,可以与 CO₂ 结合,为后续光催化还原 CO₂ 奠定了基础。

参考文献:

- [1] Ofele K Z. *J. Organomet. Chem.*, **1968**,**12**:42-43
- [2] Wanzlick H W, Schonherr H J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, **7**:141-142
- [3] Lappert M F. *J. Organomet. Chem.*, **1988**,**358**:185-214
- [4] Arduengo A J, Harlow R L, Kline M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**,**113**:361-363
- [5] Gu S J, Chen W Z. *Organometallics*, **2009**,**28**:909-914
- [6] CAI Xiao-Hua(蔡小华), XIE Bing(谢兵). *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2013**,**30**:123-133
- [7] Herrmann W A. *Angew. Chem.*, **2002**,**114**:1342; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:1291-1309
- [8] Herrmann W A, Kocher C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36**: 2162-2187
- [9] Arduengo A J, Krafczyk R. *Chem. Unserer Zeit*, **1998**,**32**:6-14
- [10] Bourissou D, Guerret O, Gabbai F P, et al. *Chem. Rev.*, **2000**,**100**:39-91
- [11] Raabe G, Breuer K, Enders D, et al. *Naturforsch.*, **1996**,**51a**: 95-101
- [12] Enders D, Breuer K, Teles J H, et al. *J. Liebig. Ann. Chem.*, **1996**,**12**:2019-2028
- [13] Enders D, Breuer K, Teles J H, et al. *J. Prakt. Chem.*, **1997**,**339**:397-399
- [14] Enders D, Balensiefer T. *Acc. Chem. Res.*, **2004**,**37**:534-541
- [15] Duong H A, Tekavec T N, Arif A M, et al. *Chem. Comm.*, **2004**,**40**:112-113
- [16] Rijksen C, Rogers R D. *J. Org. Chem.*, **2008**,**73**:5582-5584
- [17] Bridge N J, Hines C C, Smiglsk M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**,**13**:5207-5212
- [18] Voutchkova A M, Appelhans L N, Chianese A R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:17624-17625
- [19] Tudose A, Demonceau A, Delaude L. *J. Organomet. Chem.*, **2006**,**691**:5356-5365
- [20] Tommasi L, Sorrentino F. *Tetrahedron Lett.*, **2009**,**50**:104-107
- [21] Zhou H, Zhang W Z, Liu C H, et al. *J. Org. Chem.*, **2008**, **73**:8039-8044
- [22] Li Z J, Wang Y Q, Guo C, et al. *China Patent*, 200810146619.8:2008-09-05.
- [23] Jin S W, Liu B, Chen W Z. *Chin. Chem. Lett.*, **2007**,**18**:383-386
- [24] Sinha A, Rahaman S M, Sarkar M, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:11114-11122
- [25] CHEN Xue-Gang(陈学刚), CHENG Yan-Xiang(程延祥), GEN Yan-Hou(耿延候), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2006**,**23**:465-470
- [26] Shreder K, Harriman A, Iverson B L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:3192-3201
- [27] Sullivan B P, Salmon D J, Meyer T J. *Inorg. Chem.*, **1978**,**12**:3335-3339
- [28] Higashi T. *ABSCOR, Empirical Absorption Correction based on Fourier Series Approximation*. Rigaku Corporation, Tokyo,

- 1995.**
- [29]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [30]Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [31]HU Wen-Ting(胡文婷), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(6):1109-1114
- [32]ZHANG Yan(张燕), XIONG Bi(熊碧), CAI Ping(蔡苹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(11):2437-2443
- [33]Abrahamsson M, Jäger M, Österman T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:12616-12617
- [34]Nag S, Ferreira J G, Chennenberg L, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:7-9
- [35]YAN Sheng-Hu(严生虎), JIANG Dong-Ming(姜冬明), ZHANG Yue(张跃), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(6):1191-1196
- [36]Nitadori H, Takahashi T, Inagaki A, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**:51-62