

基于3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑鎓的环金属 钌配合物的合成及其对Hg²⁺的识别

徐策 杜康 谭琳 李襄宏* 张丙广 唐定国
(中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430073)

摘要: 以3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑鎓(L)和2,2'-联吡啶(bpy)为配体,合成了一个新的环金属钌配合物[Ru(L)(bpy)₂]⁺ (**1**),并通过NMR和HRMS谱表征了该配合物。用紫外可见吸收光谱实验研究了该配合物对常见金属离子的识别作用,发现在CH₃CN/HEPES中,仅Hg²⁺的加入使配合物溶液的最大吸收峰由546 nm蓝移至448 nm,溶液由紫红色变为黄色。通过吸收光谱及质谱分析,推测Hg²⁺与配合物**1**的作用机理可能是Hg²⁺与硫作用引起Ru—C配位向Ru—S配位模式转化。

关键词: 环金属钌配合物; MLCT态吸收; 离子识别

中图分类号: O614.82⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)02-0220-07

DOI: 10.11862/CJIC.2022.036

Cycloruthenated Complex Based on 3-Ethyl-1-(thiophen-2-yl)imidazolium: Synthesis and Recognizing Hg²⁺

XU Ce DU Kang TAN Lin LI Xiang-Hong* ZHANG Bing-Guang TANG Ding-Guo
(School of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430073, China)

Abstract: A new cyclometalated ruthenium complex [Ru(L)(bpy)₂]⁺ (**1**) was synthesized by using 3-ethyl-1-(thiophen-2-yl)imidazolium (L) and 2,2'-bipyridine (bpy), which has been characterized by NMR and HRMS. The interactions between complex **1** and common metal ions were investigated by UV-Vis absorption spectra. Only upon the addition of Hg²⁺, the absorption was blue-shifted from 548 to 448 nm accompanied with the solution color varying from red to yellow. By analyzing absorption and MS spectra, the mechanism of complex **1** sensing to Hg²⁺ could be attributed to the possible conversion of coordination mode from Ru—C to Ru—S resulting from the interaction between Hg²⁺ and S.

Keywords: cyclometalated ruthenium complex; MLCT absorption; ion recognition

环金属钌配合物是一个或多个碳阴离子作为电子给体与钌(II)配位而形成的配合物^[1-2]。与传统的Ru(bpy)₃²⁺(bpy=2,2'-联吡啶)类基于多个氮电子给体配位的钌配合物相比,碳阴离子与钌配位键的形成使得环金属钌配合物在可见光区具有更为优良的MLCT态(金属到配体的电荷转移跃迁)吸收^[2-4]。此外,因环金属钌配合物既含有碳阴离子配体,又含有吡啶类配体,其结构更加灵活多变,光物理化学性质也更加丰富,已被应用于染料敏化太阳能电

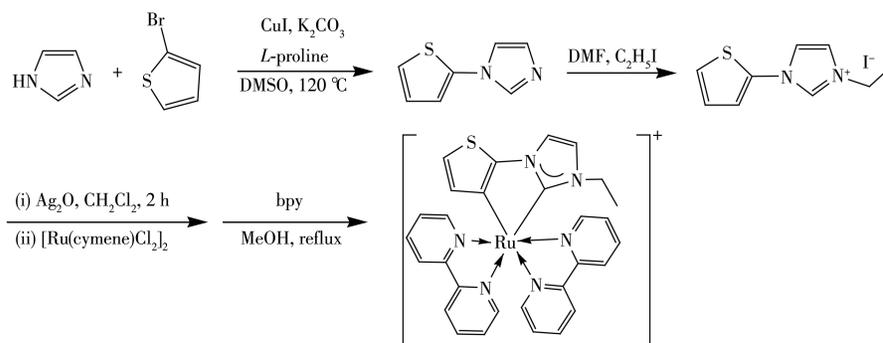
池中的染料敏化剂^[5-8]、近红外电致变色材料^[9-10]以及PDT(光动力学治疗)光敏剂^[11-12]等领域,展现出了良好的应用前景。

另一方面,该配合物配体结构的灵活性使得对其修饰并引入特定离子的识别单元相对容易,且其在可见光区的光吸收变化更易于实现可视化,环金属钌配合物在小分子离子的识别领域也逐渐受到了关注^[13-15]。我们以3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑鎓(L)为碳阴离子配体,bpy为N^cN配体,合成了一种新的

收稿日期:2021-06-09。收修改稿日期:2021-12-16。

国家自然科学基金(No.21971258)资助。

*通信联系人。E-mail:lixchem@mail.scuec.edu.cn



Scheme 1 Synthetic route of complex 1

环金属钌配合物 $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^+$ (**1**), 如 Scheme 1 所示。由于其配体中含有噻吩官能团, 可与 Hg^{2+} 发生作用, 将该配合物用于 Hg^{2+} 的识别, 取得了较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙醇、乙腈、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、咪唑、无水硫酸钠、碳酸钾、二甲亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为分析纯, 均购自国药集团化学试剂有限公司; 碘化亚铜、*L*-脯氨酸、碘乙烷、bpy、2-溴噻吩为分析纯, 购自阿拉丁; $[\text{Ru}(\text{cymene})\text{Cl}_2]_2$ 、 Ag_2O 为分析纯, 购自北京百灵威科技有限公司。

核磁共振谱在 AVANCE-600 或 400(Bruker)核磁共振仪上室温测定; 质谱则是在 Bruker autoflex 基质辅助激光解析飞行时间质谱仪(CHCA 为基质)和 Thermo Fisher 组合式高分辨液质联用仪上测定。UV-Vis 吸收光谱在 Shimadzu UV-2550 UV/Vis 型紫外分光光度计上测定; pH 值在上海雷磁 pHs-3C 上测定。

1.2 配体的合成

3H-1-(2-噻吩基)咪唑的合成: 按文献方法^[16], 将 CuI(1.52 g, 8 mmol)、*L*-脯氨酸(0.93 g, 16 mmol)、咪唑(2.13 g, 32 mmol)、2-溴噻吩(3.87 mL, 40 mmol)、碳酸钾(11.85 g, 86 mmol)依次加入 100 mL 三口瓶中, 再加入 50 mL DMSO 溶液。120 °C 搅拌 16 h 后, 冷却至室温, 减压过滤。乙酸乙酯萃取后水洗 3 次, 无水 Na_2SO_4 干燥。旋干溶剂, 柱层析得到淡黄色油状产物 0.78 g, 产率 65%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3): δ 7.77(d, $J=1.2$ Hz, 1H), 7.20(t, $J=1.3$ Hz, 1H), 7.20~7.13(m, 2H), 7.03~6.97(m, 2H)。

碘化 3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑的合成: 将 3H-1-(2-噻吩基)咪唑(240 mg, 1.6 mmol)、碘乙烷(0.13 mL,

1.6 mmol)和 20 mL DMF 加入反应瓶中。通氮气 10 min 后, 封闭瓶口, 100 °C 下反应 24 h。然后将反应液倒入乙酸乙酯中, 过滤得到淡褐色固体 0.45 g, 产率为 92%。¹H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9.77(s, 1H), 8.24(t, $J=1.8$ Hz, 1H), 8.07(t, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.69(dd, $J=5.4, 1.4$ Hz, 1H), 7.57(dd, $J=3.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.19(dd, $J=5.4, 3.8$ Hz, 1H), 4.27(q, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.50(t, $J=7.3$ Hz, 3H)。

1.3 配合物 1 的合成

通氮气 5 min 后, 将碘化 3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑(120 mg, 0.4 mmol)溶于 25 mL 无水二氯甲烷, 加入 Ag_2O (50 mg, 0.2 mmol)。常温下搅拌 2 h 后加入 $[\text{Ru}(\text{cymene})\text{Cl}_2]_2$ (121 mg, 0.2 mmol)。继续反应 24 h 后过滤并将滤液浓缩, 氧化铝快速柱层析得到棕色固体。少量甲醇溶解后, 加入有 bpy(0.25 g, 1.57 mmol)的三口瓶中, 再加 10 mL 甲醇, 回流 12 h 后停止加热。旋转蒸发至干, 硅胶柱层析, 展开剂为 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}(12:1, V/V)$, 得到黑色固体 72 mg, 产率为 19%。¹H NMR(600 MHz, CD_3CN): δ 8.41(d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.34(d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.34(d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.28(d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.11(d, $J=5.7$ Hz, 1H), 8.01(d, $J=6.2$ Hz, 1H), 7.95(d, $J=5.5$ Hz, 1H), 7.91~7.86(m, 2H), 7.84(td, $J=8.1, 1.5$ Hz, 1H), 7.77(td, $J=8.1, 1.4$ Hz, 1H), 7.60(d, $J=5.5$ Hz, 1H), 7.58(d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.34~7.27(m, 2H), 7.27~7.19(m, 2H), 7.03(d, $J=2.0$ Hz, 1H), 6.92(d, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.04(d, $J=4.8$ Hz, 1H), 3.38(m, 2H), 0.78(t, $J=7.2$ Hz, 3H)。¹³C NMR(101 MHz, CD_3CN): δ 192.15, 165.65, 157.40, 156.76, 155.97, 155.81, 154.65, 154.27, 149.31, 148.47, 135.30, 135.21, 134.04, 133.18, 132.66, 126.44, 126.20, 126.11, 125.82, 123.19, 123.04, 122.56, 120.35, 117.29, 116.29, 43.78, 16.43。ESI-HRMS: $[\text{M}^+]$ ($\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{SRu}$)⁺ m/z : 理论值 591.090 5, 实验值 591.090 2。

1.4 溶液的配制及吸收光谱测定

将配合物 **1** 溶解于乙腈制备储备液, 然后分别用 HEPES 缓冲液 (pH=1.98~12.11) 稀释到 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{缓冲液}}=2:1$)。这里 HEPES 缓冲溶液的不同 pH 值是通过向 HEPES 溶液中加入盐酸或 NaOH 溶液后由 pH 计测得。配合物 **1** 在不同 pH 值溶液中的稳定性是配好溶液后立刻在分光光度计上测试。 Hg^{2+} 响应的 pH 范围测定是在配合物 **1** 的 HEPES 缓冲液 (pH=1.98~12.11) 中不加或加入 Hg^{2+} 后分别放置 30 min 后测定; Hg^{2+} 滴定和其他常见金属离子干扰实验则是加入相应浓度的离子并搅拌均匀, 放置 3 min 后测定。 Hg^{2+} 溶液由 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 配制得到, 因有毒, 使用时应戴手套并特别小心。

检测限 LOD 测算方法如下: 测定 10 次配合物 **1** 溶液的吸收光谱, 计算 546 nm 处的吸光度 $A_{546 \text{ nm}}$ 的标准偏差 σ 。根据滴定曲线拟合得到配合物 **1** 与 Hg^{2+} 浓度的线性相关曲线, 获得其斜率 k 值, 即可根据公式 $\text{LOD}=3\sigma/k$ 计算得到配合物对 Hg^{2+} 的检测限 (3 是 99% 置信度下的因子)。

1.5 理论计算方法

本工作中所有的计算由成都测试狗科研服务有限公司完成。采用 ORCA 4.0.1 软件包, 计算级别是在 PBE0 杂化泛函方法结合 D3BJ 色散校正, 以及 def2-SVP 基组下进行。Multiwfn 软件用于获得 Hirshfeld 电荷, 分子轨道图则采用 VESTA 显示。

2 结果与讨论

2.1 配合物 **1** 对酸碱的稳定性及 Hg^{2+} 识别 pH 范围的选择

在合成环金属钌配合物的过程中, 非常重要的一个步骤是使用碱性物质脱去芳环上的 H, 从而获得碳阴离子与钌(II)进行配位^[1-2]。基于此, 环金属钌配合物中的 Ru—C 键在酸性介质中极有可能受到影响, 从而导致光谱发生变化^[1,17-18]。因此, 我们研究了配合物 **1** 对酸碱的稳定性。首先, 我们测定了配合物 **1** 和碘化 3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑的 UV-Vis 吸收光谱, 结果如图 1 所示。位于 245 nm 处的吸收峰可归属于碘化 3-乙基-1-(2-噻吩)-咪唑的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收。而属于 2,2'-二联吡啶配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁强吸收则位于 295 nm。出现在 350 nm 处的较强吸收应归属于配体到金属的电荷转移跃迁吸收, 即 LMCT 吸收。450~750 nm 范围出现的中等强度吸收带是由金属到配体的电荷转移跃迁 (MLCT) 吸收引

起。这里有 2 个明显的吸收峰, 前者位于 487 nm, 后者位于 546 nm。根据其吸收峰位及摩尔消光吸收系数值, 这 2 个吸收峰分别可归属于金属钌(II)到碳阴离子配体的电荷转移跃迁吸收, 以及金属钌到联吡啶配体的电荷转移跃迁吸收^[3-4]。之后, 我们考察了配合物 **1** 在不同 pH 值的溶液中, 其 UV-Vis 光谱在波长 546 nm 处的吸光度 ($A_{546 \text{ nm}}$) 变化。如图 2 所示, 在中性及碱性条件下, 配合物 **1** 在 546 nm 处的吸光度并未发生明显变化。而在酸性条件下, 吸光度有明显的下降, 且随着酸度增大, 吸光度下降得

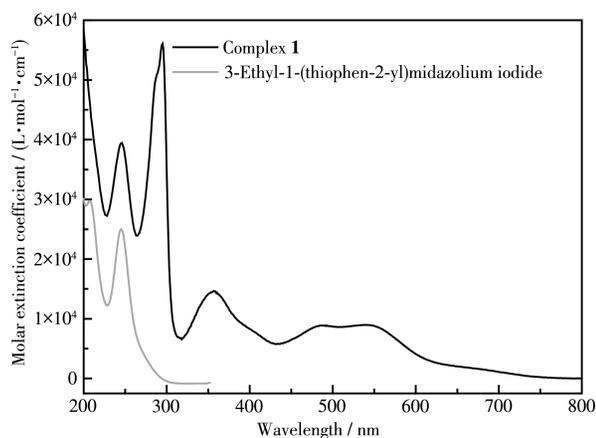
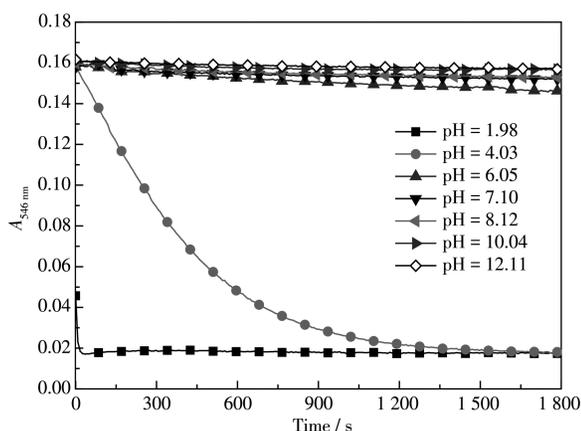


图1 配合物 **1** 和碘化 3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑在乙腈中的 UV-Vis 谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of complex **1** and 3-ethyl-1-(thiophen-2-yl)-imidazolium iodide in CH_3CN solution



$$V_{\text{CH}_3\text{CN}}:V_{\text{HEPES}}=2:1, c_1=20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

图2 在不同 pH 值的 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$ 溶液中, 配合物 **1** 在 546 nm 处的吸光度变化

Fig.2 Absorbance changes at 546 nm of complex **1** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$ solutions with different pH values

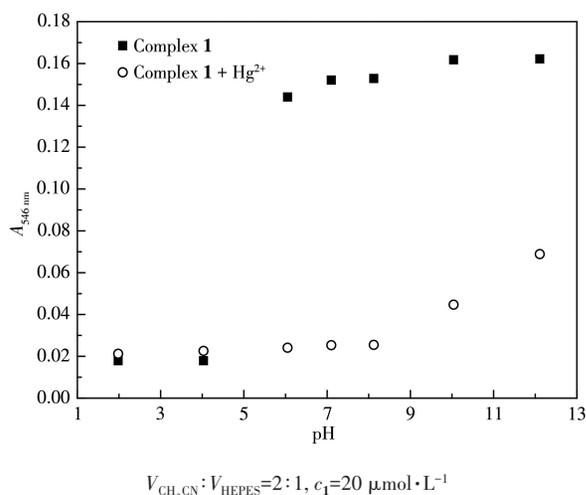


图3 配合物**1**在不同pH值的CH₃CN/HEPES溶液中A_{546 nm}的变化

Fig.3 A_{546 nm} changes of complex **1** in CH₃CN/HEPES solutions with different pH values

更显著。

配合物**1**含有噻吩官能团,可利用其S原子的亲汞性达到对Hg²⁺识别的目的^[14,19]。考虑到配合物**1**在酸性环境中的不稳定性以及碱性环境中金属离子易水解的特点,这里着重考察了pH对配合物**1**与Hg²⁺反应的影响。为排除酸性条件下配合物中Ru—C键可能断裂而产生的影响,根据图2所得信息,将配合物**1**在pH=1.98~12.11的空白溶液和加入Hg²⁺的溶液均放置30 min后测试。如图3所示,加入Hg²⁺后,在pH=6.05~12.11范围内,配合物**1**在546 nm处的吸光度均发生明显变化,其中在pH=6.05~8.12范围内最为明显。由此可见,在pH=6.05~8.12范围内,配合物**1**与Hg²⁺之间相互作用最强。

2.2 配合物在CH₃CN/HEPES中对Hg²⁺的识别

配合物**1**在CH₃CN/HEPES(2:1, V/V, pH=6.98)溶液中与不同浓度Hg²⁺反应的吸收光谱变化如图4所示。随着Hg²⁺浓度的增加,配合物**1**在546 nm处的吸收峰强度逐渐减弱,并在448 nm处出现新的吸收峰,最大吸收波长从546 nm蓝移至448 nm,溶液的颜色由紫红色变为黄色。根据配合物**1**与Hg²⁺的滴定曲线获得配合物**1**的ΔA_{546 nm}与Hg²⁺浓度的线性相关曲线。如图4插图所示,当Hg²⁺浓度在0~12 μmol·L⁻¹范围内,二者呈现良好的线性关系,通过计算可知配合物**1**对Hg²⁺的检测限为0.057 μmol·L⁻¹。

2.3 离子干扰实验

考虑到选择性在检测分析物时的重要性,考察了配合物**1**在CH₃CN/HEPES(2:1, V/V, pH=7.00)溶

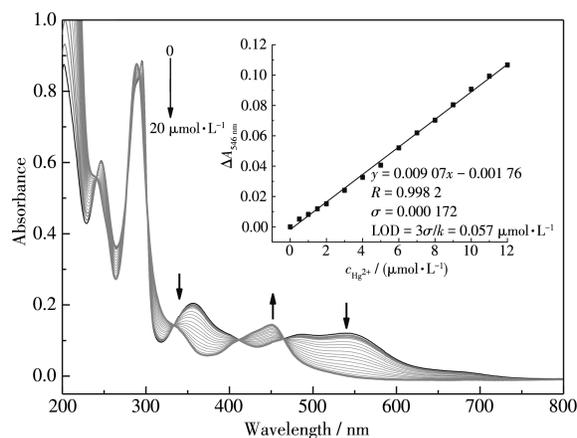


图4 随着Hg²⁺浓度增加,配合物**1**在CH₃CN/HEPES中的吸收光谱变化

Fig.4 Absorption spectral changes of complex **1** in CH₃CN/HEPES solution with increasing concentration of Hg²⁺

液中与各种金属离子反应的情况。如图5所示,K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Ag⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺、Cr³⁺、Al³⁺的加入并未引起明显的吸收光谱变化,A_{546 nm}/A_{448 nm}值在1.2~1.3范围内变化。向含有上述各金属离子的溶液中再加入Hg²⁺时,A_{546 nm}/A_{448 nm}值由1.2~1.3下降至0.2~0.3。这表明:这些金属离子共存时并不干扰配合物**1**对Hg²⁺的识别。

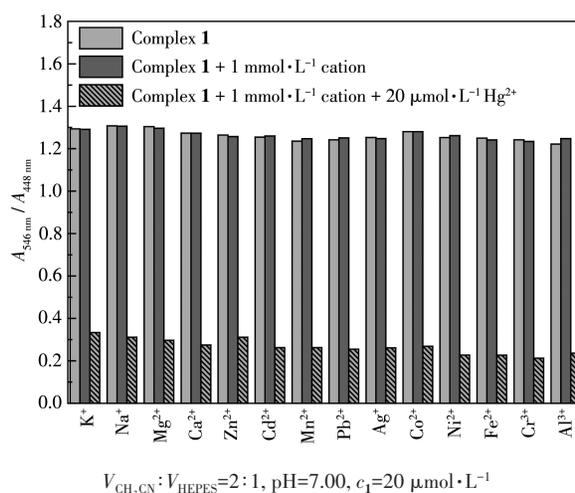


图5 配合物**1**在CH₃CN/HEPES溶液中加入各种金属离子后的UV-Vis光谱响应

Fig.5 UV-Vis spectrum responses of complex **1** upon addition of various metal ions in CH₃CN/HEPES solutions

2.4 识别机理分析

图6为配合物**1**与 Hg^{2+} 作用的Job's plot图。由图可知,配合物**1**与 Hg^{2+} 结合比例为1:1,这与配合物**1**结构中含有一个S原子是一致的。Wu等通过DFT计算分析了含有噻吩官能团的中性铱配合物和阳离子型铱配合物的表面电荷分布,发现阳离子型铱配合物的电子云密度比中性铱配合物低,导致其与 Hg^{2+} 的结合能力减弱,因而阳离子型含噻吩的环金属铱配合物很难实现对 Hg^{2+} 的识别^[20]。对于本工作中的环金属钌配合物**1**,其配体3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑鎓是离子型的,然而经过DFT计算发现:其与 $\text{Ru}(\text{II})$ 配位后,HOMO轨道主要分布在环金属配体和联吡啶及钌金属中心,LUMO轨道则离域在2个联吡啶配体上(表1)。原子电荷分布如图7所示,S上的电荷为0.061,比文献所报道的中性铱配合物中S原子上的表面电荷低得多^[20],这说明噻吩S上仍具有较高的电子密度,因此在与 Hg^{2+} 作用时,仍然可与 Hg^{2+} 发生配位作用,进而改变配合物配体上的电子分布,导致吸收光谱发生变化。

值得一提的是,将配合物**1**置于酸溶液中和含

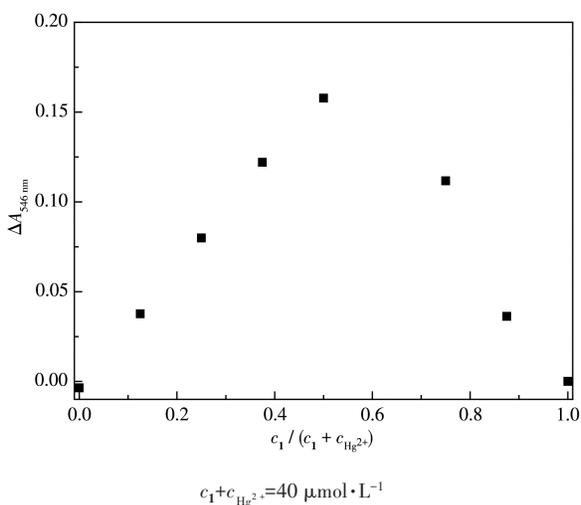


图6 配合物**1**与 Hg^{2+} 的Job's plot图

Fig.6 Job's plot for complex **1** and Hg^{2+}

表1 配合物**1**的HOMO和LUMO轨道分布及能级

Table 1 Molecular orbital distributions and energy levels of complex **1**

HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
-8.062 8 eV	-8.036 7 eV	-7.430 3 eV	-4.743 0 eV	-4.566 8 eV	-3.928 2 eV

Hg^{2+} 的中性溶液中,发现配合物**1**在酸溶液中的吸收光谱与配合物**1**在 Hg^{2+} 存在时的吸收光谱几乎一致(图8),最大吸收峰均出现在448 nm,且均在410

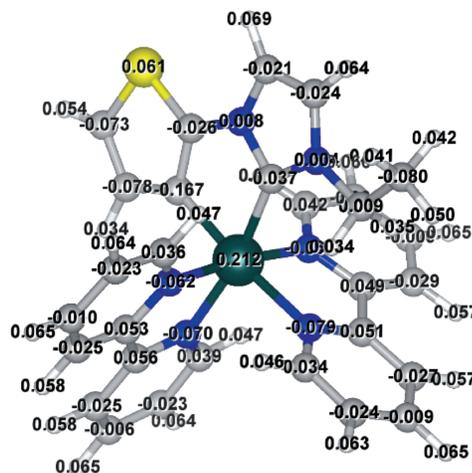
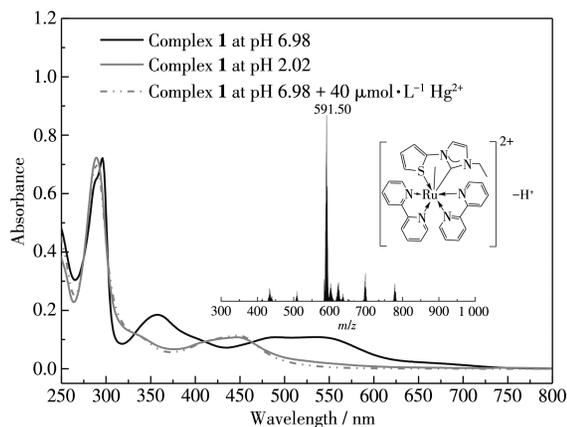


图7 配合物**1**的各原子电荷分布图

Fig.7 Charge distributions of the atoms in complex **1**



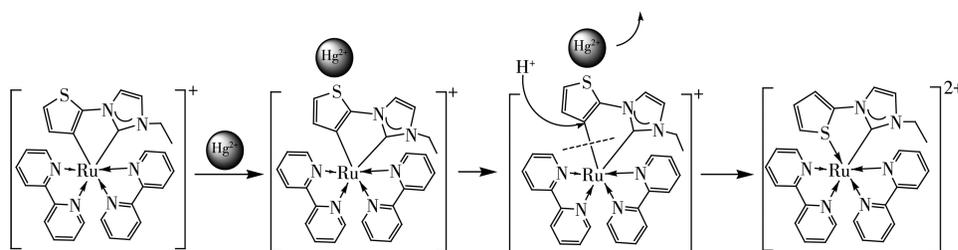
$V_{\text{CH}_3\text{CN}}:V_{\text{HEPES}}=2:1$, $c_1=20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Inset: MS spectrum of complex **1** at pH 6.98 in the presence of Hg^{2+}

图8 配合物**1**在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$ 溶液中不同条件下的UV-Vis谱图

Fig.8 UV-Vis spectra of complex **1** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$ solutions under different conditions

和 463 nm 处出现等吸收点。考虑到配合物 **1** 的溶液在加入 Hg²⁺ 前后明显的颜色和吸收光谱变化, 结合已报道的环钌化 2-噻吩衍生物特殊的酸异构现象^[21-23], 我们推测该配合物在加入 Hg²⁺ 后, 可能使 Ru—C 配位向 Ru—S 转化。随后, 将含有 Hg²⁺ 的配合物 **1** 溶液 (pH=6.98) 进行质谱分析, 发现其分子离子碎片峰出现在 591.50, 与异构后的分子离子碎片峰 [M-H]⁺ 计算值 591.10 接近 (图 8 插图)。考虑到配合物 **1** ((C₂₉H₂₅N₆SRu)⁺, m/z=591.09) 的分子离子峰 M⁺ 碎片也位于此处, 并结合异构后所形成的配离子 (C₂₉H₂₆N₆SRu)²⁺ 带 2 个正电荷的结构特点, 将配合物

1 在 pH=2.02 (不含 Hg²⁺) 和 pH=6.98 (含有 Hg²⁺) 的 CH₃CN/HEPES(2:1, V/V) 溶液中分别加入 NaCl, 充分搅拌后离心, 将所得溶液分别进行质谱分析, 得到如图 S1 (Supporting information) 所示的高分辨质谱。从图中可以看到, 在酸性溶液和含 Hg²⁺ 的溶液中, 均出现归属于 (C₂₉H₂₆N₆SRu)²⁺ 结合 Cl⁻ 所得的 [M+Cl]⁺ 分子离子峰 (理论值: 627.067 2), 分别位于 627.064 1 和 627.064 2。这一分子离子峰明显不同于配合物 **1**, 进一步证实了在 Hg²⁺ 存在的溶液中, 形成了 Ru—S 配位模式的配合物。根据以上数据分析, 推测配合物 **1** 与 Hg²⁺ 可能的作用机理如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Possible mechanism of complex **1** recognizing Hg²⁺

3 结 论

合成了基于 3-乙基-1-(2-噻吩基)咪唑鎓的环金属钌配合物 **1**, 探究了常见金属离子对其吸收光谱的影响。结果表明仅 Hg²⁺ 能够引起配合物 **1** 的吸收光谱发生 100 nm 蓝移, 这可能是 Hg²⁺ 与噻吩硫作用引起配位异构化反应所致。经计算, 配合物 **1** 对 Hg²⁺ 的检测限为 0.057 μmol·L⁻¹。

Supporting information is available at <http://www.wjhx.cn>

参考文献:

- [1] Constable E C. Cyclometallated Complexes Incorporating a Heterocyclic Donor Atom; The Interface of Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry. *Polyhedron*, **1984**, *3*(9/10):1037-1057
- [2] Djukic J P, Sortais J B, Barloy L, Pfeffer M. Cycloruthenated Compounds-Synthesis and Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**(7):817-853
- [3] Muro-Small M L, Yarnell J E, McCusker C E, Castellano F N. Spectroscopy and Photophysics in Cyclometalated Ru^{II} - Bis(bipyridyl) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *2012*(25):4004-4011
- [4] Reveco P, Cherry W R, Medley J, Garber A, Gale R J, Selbin J. Cyclometalated Complexes of Ruthenium. 3. Spectral, Electrochemical and Two-Dimensional Proton NMR of [Ru(bpy)₂(cyclometalating ligand)]⁺. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*(11):1842-1845
- [5] Bessho T, Yoneda E, Yum J H, Guglielmi M, Tavernelli I, Imai H, Rothlisberger U, Nazeeruddin M K, Grätzel M. New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(16):5930-5934
- [6] Bomben P G, Robson K C D, Koivisto B D, Berlinguette C P. Cyclometalated Ruthenium Chromophores for the Dye-Sensitized Solar Cell. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*(15/16):1438-1450
- [7] Huang J F, Liu J M, Su P Y, Chen Y F, Shen Y, Xiao L M, Kuang D B, Su C Y. Highly Efficient and Stable Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, **2015**, *174*:494-501
- [8] Nguyen T D, Lan Y P, Wu C G. High-Efficiency Cycloruthenated Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(3):1527-1534
- [9] Li Z J, Yao C J, Zhong Y W. Near-Infrared Electrochromism of Multi-layer Films of a Cyclometalated Diruthenium Complex Prepared by Layer-by-Layer Deposition on Metal Oxide Substrates. *Sci. China: Chem.*, **2019**, *62*(12):1675-1685
- [10] 姚长江, 钟羽武. 基于混合价双钌配合物的近红外电致变色. *科学通报*, **2014**, *59*(17):1591-1602
- YAO C J, ZHONG Y W. Near Infrared Electrical Discoloration Based on Mixed Price Double Ruthenium Complex. *Chin. Sci. Bull.*, **2014**, *59*(17):1591-1602
- [11] Lv Z, Wei H J, Li Q, Su X L, Liu S J, Zhang K Y, Huang, Lv W, Zhao Q, Li X H, Huang W. Achieving Efficient Photodynamic Therapy under both Normoxia and Hypoxia Using Cyclometalated Ru(II) Photosensitizer through Type I Photochemical Process. *Chem. Sci.*, **2018**, *9*(2):502-512
- [12] Huang H Y, Zhang P Y, Yu B L, Chen Y, Wang J Q, Ji L N, Chao H.

- Targeting Nucleus DNA with a Cyclometalated Dipyrrophenazine-ruthenium(II) Complex. *J. Med. Chem.*, **2014**, *57*(21):8971-8983
- [13]Wade C R, Gabbaï F P. Cyanide Anion Binding by a Triarylborane at the Outer Rim of a Cyclometalated Ruthenium(II) Cationic Complex. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*(2):714-720
- [14]Cheng X J, Li J P, Li X H, Zhang D H, Zhang H J, Zhang A Q, Huang H, Lian J S. A Highly Sensitive Sensor Based on Hollow Particles for the Detection, Adsorption and Removal of Hg²⁺ Ions. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*(45):24102-24108
- [15]Lo H S, Lo K W, Yeung C F, Wong C Y. Rapid Visual and Spectrophotometric Nitrite Detection by Cyclometalated Ruthenium Complex. *Anal. Chim. Acta*, **2017**, *990*:135-140
- [16]Xie X K, Huynh H V. Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes with Ditopic Thienyl-NHC Ligands: Syntheses and Alkyne Annulations. *Org. Chem. Front.*, **2015**, *2*(12):1598-1603
- [17]Reveco P, Schmehl R H, Cherry W R, Fronczek F R, Selbin J. Cyclometalated Complexes of Ruthenium. 2. Spectral and Electrochemical Properties and X-ray Structure of Bis(2,2'-bipyridine)(4-nitro-2-(2-pyridyl)phenyl)ruthenium(II). *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*(24):4078-4082
- [18]Su X L, Zeng R Q, Li X H, Dang W J, Yao K Y, Tang D G. Cycloruthenated Complexes: pH - Dependent Reversible Cyclometallation and Reactions with Nitrite at Octahedral Ruthenium Centers. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*(17):7450-7459
- [19]Zhao Q, Cao T Y, Li F Y, Li X H, Jing H, Yi T, Huang C H. A Highly Selective and Multisignaling Optical-Electrochemical Sensor for Hg²⁺ Based on a Phosphorescent Iridium(III) Complex. *Organometallics*, **2007**, *26*(8):2077-2081
- [20]Wu Y Q, Jing H, Dong Z S, Zhao Q, Wu H Z, Li F Y. Ratiometric Phosphorescence Imaging of Hg(II) in Living Cells Based on a Neutral Iridium(III) Complex. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*(16):7412-7420
- [21]Constable E C, Dunne S J, Rees D G F, Schmitt C X. Reversible Cyclometallation at a Ruthenium(II) Centre. *Chem. Commun.*, **1996**, *10*:1169-1170
- [22]Moorlag C, Clot O, Wolf M O, Patrick B O. Switchable Thiophene Coordination in Ru(II) Bipyridyl Phosphinoterthiophene Complexes. *Chem. Commun.*, **2002**, *24*:3028-3029
- [23]Moorlag C, Wolf M O, Bohne C, Patrick B O. Reversible Molecular Switching of Ruthenium Bis(bipyridyl) Groups Bonded to Oligothiophenes: Effect on Electrochemical and Spectroscopic Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*(17):6382-6393