

环金属钌(II)亚硝酰配合物的制备及其光化学性质

王艺荣 李珍 吴俣豪 李襄宏* 张丙广

(中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430074)

摘要: 以2-(4-甲基)苯基吡啶为C,N配体构筑的环金属钌配合物**1**与NOBF₄在不同反应条件下, 以较高产率获得了2个环金属钌(II)亚硝酰配合物**2**和**3**。温度提高和有氧条件更有利于**3**的生成。核磁共振谱、质谱、红外光谱及单晶结构显示这2个亚硝酰配合物均具有{Ru^{II}-NO⁺}特征。电化学及紫外可见吸收光谱进一步证实了这一点。随后, 对钌亚硝酰配合物**2**在光照下的产物进行分离并通过NMR和质谱表征, 结果表明:此类亚硝酰配合物在光照下断裂Ru—NO并释放NO, 金属中心以Ru(II)稳定存在。

关键词: 环金属钌配合物; 钌亚硝酰配合物; NO; 2-苯基吡啶; 光解反应

中图分类号: O614.82¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)05-0867-07

DOI: 10.11862/CJIC.2023.059

Preparation and photochemical properties of cyclometalated ruthenium(II) nitrosyl complexes

WANG Yi-Rong LI Zhen WU Yu-Hao LI Xiang-Hong* ZHANG Bing-Guang

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract: Complex **1** with 2-(4-methylphenyl)pyridine as C, N-ligand was used to react with NOBF₄ under different conditions to afford two cyclometalated ruthenium(II) nitrosyl complexes **2** and **3** in high yields. Herein, increasing temperature and aerobic conditions were favored by the generation of **3**. NMR, MS, IR, and single-crystal X-ray structure analysis showed that these two nitrosyl complexes have {Ru^{II}-NO⁺} characteristics. This was further confirmed by electrochemistry and UV-Vis absorption spectra. Subsequently, the photolyzed product of ruthenium nitrosyl complex **2** was separated and characterized by NMR and MS spectra. The result showed that such nitrosyl complexes could give a release of NO by the breakage of Ru—NO under the light, along with Ru(II) as the oxidation state. CCDC: 2221223, **3**.

Keywords: cyclometalated ruthenium complex; ruthenium nitrosyl complex; NO; 2-phenylpyridine; photolysis reaction

0 引言

亚硝酰钌配合物^[1-4]作为一类重要的光敏型NO供体分子, 与有机小分子^[5-8]和Fe^[9]、Cr^[10]、Mn^[11]等金属的亚硝酰配合物相比, 具有独特的光敏性、较高的热稳定性、低的细胞毒性和较好的抗肿瘤活性, 因而在光热治疗及光动力治疗癌症领域颇受关注^[1-4,12-14]。然而, 制备亚硝酰钌配合物的常用方法,

是利用亚硝酸钠与钌联吡啶配合物进行配体置换后再对硝基酸解, 其合成过程复杂且反应条件较为苛刻^[14-15]。有意思的是, 环金属钌配合物作为钌联吡啶配合物的一支, 在与亚硝酸钠反应时能一步生成亚硝酰配合物^[16], 尽管产率不高, 且伴随有部分NO插入Ru—C键中形成的[Ru—N(=O)—C]²⁺型配合物(C-亚硝基钌配合物), 却为开发新型亚硝酰钌配合物提供了新的思路。值得一提的是, 环金属钌

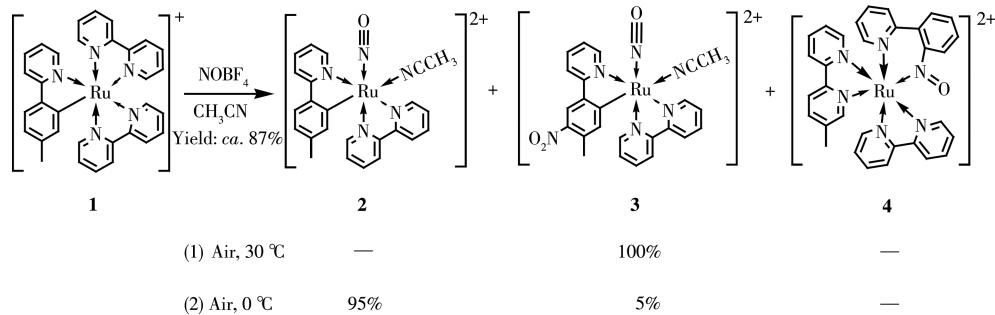
收稿日期: 2022-11-23。收修改稿日期: 2023-04-09。

国家自然科学基金(No.21971258)资助。

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

配合物中 Ru—C 键的存在增加了配合物在生理环境中的稳定性和亲脂性, 比 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 型传统钌配合物具有更好的生物相容性和对癌细胞更强的细胞毒性^[17-18]。但关于环金属钌亚硝酰配合物作 NO 供体分子的研究却只有较少的文献报道^[19-21]。

本工作中, 基于 2-(4-甲基)苯基吡啶的环金属钌



The counteranions of these complexes are PF_6^-

图1 环金属钌(II)亚硝酰配合物的制备

Fig.1 Preparation of cyclometalated ruthenium(II) nitrosyl complexes

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙腈、二氯甲烷等有机溶剂和硝酸钾等无机盐均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。对氨基苯磺酸、85% 浓磷酸、*N*-(1-萘)乙二胺二盐酸盐和四丁基六氟磷酸铵购自上海阿拉丁有限公司。所需无水溶剂为处理后重蒸使用。环金属钌配合物**1**按文献方法^[16]合成并通过核磁表征。四氟硼酸亚硝购自上海麦克林生化科技有限公司。配合物**2**和**3**为乙腈/乙醚重结晶后在真空下干燥得到的固体, 并在核磁氢谱和元素分析表征后用于光化学和电化学测试。

1.2 实验仪器

核磁共振谱由 Bruker Ascend III TM 600 MHz NMR 光谱仪, 以 DMSO-d_6 为溶剂在室温下测定。紫外可见吸收光谱在 Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计上于室温下测定。质谱以 CHCA(α -氰-4-羟基肉桂酸)为基质, 在 autoflex TM speed MALDI-TOF 质谱仪上进行。红外光谱在 Shimadzu IRTtracer - 100 FTIR 光谱仪上, 使用 KBr 压片测定。循环伏安实验在 CHI660C 电化学工作站完成, 以 Ag^+/Ag 作参比电极, 玻碳电极作工作电极, Pt 丝作对电极, ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 作支持电解质, 溶剂为乙腈, 扫描速度为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。所有的光照实验均采用中教金源科技有限公司的 CEL-HXF300-T3 氙灯光源系统, 在暗

配合物**1**, 我们在不同反应条件下探索制备光敏型钌配合物类 NO 供体分子, 得到了环金属钌亚硝酰配合物**2**和**3**(图1)。随后, 较为详细地研究了它们的光物理化学性质。结合对配合物**2**光解产物的分析, 发现这类环金属钌亚硝酰配合物在光照下能释放出 NO。

箱中进行操作。单晶 X 射线衍射数据于 293 K 下在装有 $\text{Mo K}\alpha$ 的 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪上收集, 并使用 SADABS 程序对数据进行吸收矫正, 晶体结构解析及优化使用 SHELX-97 软件包并使用 SQUEEZE 进行处理。

CCDC:2221223, 3。

1.3 环金属钌亚硝酰配合物**2**和**3**的制备

氩气气氛下, 向干燥的三口瓶中依次加入配合物**1**(0.095 g, 0.13 mmol) 及乙腈(12 mL) 和四氟硼酸亚硝(0.076 g, 0.65 mmol)。在 10 °C 下避光反应 1 h 后, 浓缩反应液体积至 3 mL。室温避光条件下, 缓慢加入饱和六氟磷酸铵水溶液 10 mL, 待固体析出后, 过滤, 先后用去离子水和乙醚洗涤产品。真空干燥后, 避光条件下将其溶解在乙腈中, 加入乙醚重结晶得到 0.089 g 暗红色晶体**2**, 产率: 87%。¹H NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 9.40(d, $J=5.0 \text{ Hz}$, 1H), 9.03(d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 1H), 8.96(d, $J=5.4 \text{ Hz}$, 1H), 8.88(d, $J=8.2 \text{ Hz}$, 1H), 8.72~8.68 (m, 1H), 8.62(d, $J=8.2 \text{ Hz}$, 1H), 8.54~8.50(m, 1H), 8.43~8.39(m, 1H), 8.21~8.18(m, 1H), 8.16(d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.86~7.82(m, 1H), 7.61(t, $J=6.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.21(d, $J=5.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.17(d, $J=7.9 \text{ Hz}$, 1H), 6.34(s, 1H), 2.10(s, 3H), 2.07(s, 3H)。¹³C NMR(150 MHz, DMSO-d_6): δ 162.83, 155.93, 153.05, 152.90, 152.79, 149.95, 147.02, 143.72, 143.44, 142.81, 142.07, 139.45, 132.88, 130.11, 129.29, 128.84, 126.35, 126.15, 125.31,

124.95, 122.18, 118.15, 21.33, 1.18。IR(KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{N}\equiv\text{O}}$ 1 903, $\nu_{\text{P}-\text{F}}$ 840。MS(MALDI-TOF, CHCA): m/z 理论值 642.04[M-PF₆⁻]⁺, 实验值 642.15, 612.06[M-PF₆⁻-NO]⁺。_{C₂₄H₂₁F₁₂N₅OP₂Ru}元素分析理论值(%): C, 36.65; H, 2.69; N, 8.90。实验值(%): C, 37.26; H, 2.67; N, 9.12。

空气气氛下,按上述操作,反应温度为30℃,得到0.087 g暗红色晶体₃。产率:85%。¹H NMR(600 MHz, DMSO-d₆): δ 9.41(d, $J=5.4$ Hz, 1H), 9.03(dd, $J=16.2, 6.9$ Hz, 2H), 8.89(dd, $J=12.9, 8.2$ Hz, 2H), 8.85(s, 1H), 8.72(t, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.60(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.432(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.25~8.18(m, 1H), 7.96(t, $J=6.6$ Hz, 1H), 7.61(t, $J=6.6$ Hz, 1H), 7.21(d, $J=5.6$ Hz, 1H), 6.69(s, 1H), 2.30(s, 3H), 2.08(s, 6H)。¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ 161.61, 161.34, 153.56, 153.45, 153.29, 150.66, 149.74, 147.66, 144.31, 144.20, 143.37, 142.19, 137.34, 135.33, 130.62, 129.85, 126.74, 126.63, 125.88, 123.76, 121.62, 118.51, 20.12, 1.60。IR(KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{N}\equiv\text{O}}$ 1 909, $\nu_{\text{P}-\text{F}}$ 840。MS(MALDI-TOF, CHCA): m/z 理论值 687.04[M-PF₆⁻]⁺, 实验值 499.97[M-PF₆⁻-CH₃CN]⁺, 471.25[M-PF₆⁻-NO-CH₃CN]⁺。_{C₂₄H₂₁F₁₂N₆O₃P₂Ru·CH₃CN}元素分析理论值(%): C, 35.75; H, 2.77; N, 11.22。实验值(%): C, 36.04; H, 3.02; N, 11.08。

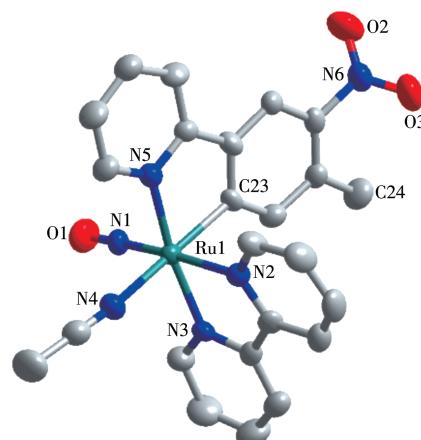
1.4 环金属钌亚硝酰配合物₂的光解反应产物₅的制备

将90 mg亚硝酰配合物₂溶解在乙腈溶液中,氩灯照射3 h后,旋蒸除去大量溶剂,以CH₃CN/饱和KNO₃/H₂O(体积比为50:1:1)为洗脱液($R_f=0.31$),硅胶柱层析分离得到棕色粉末。随后将其溶解,在乙腈/乙醚中重结晶得到棕色固体₅。¹H NMR(600 MHz, DMSO-d₆): δ 8.98(d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.91(t, $J=7.5$ Hz, 2H), 8.64(d, $J=5.7$ Hz, 1H), 8.58(d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.53(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.44(t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.41~8.35(m, 2H), 8.19(d, $J=5.5$ Hz, 1H), 8.08(t, $J=6.5$ Hz, 1H), 7.93~7.88(m, 1H), 7.86(d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.81(t, $J=6.5$ Hz, 1H), 7.52(s, 1H), 2.55(s, 3H), 2.34(s, 3H), 1.91(s, 3H)。¹³C NMR(151 MHz, DMSO-d₆): δ 162.98, 156.26, 155.69, 155.43, 155.28, 152.45, 151.87, 143.67, 141.88, 141.05, 140.67, 135.17, 129.60, 129.48, 128.88, 128.46, 127.99, 127.97, 127.76, 126.30, 124.83, 124.70, 115.84, 21.15, 3.87, 2.98。MS(MALDI-TOF, CHCA): m/z 理论值 426.05[M-PF₆⁻-2CH₃CN]⁺, 实验值 426.44。

2 结果与讨论

2.1 环金属亚硝酰钌配合物₂和₃的表征

配合物₂和₃的¹H NMR如图S1(Supporting information)所示。₂中甲基单峰化学位移出现在 δ 2.10处,₃中甲基化学位移出现在 δ 2.30处。归属于联吡啶及C≡N配体(2-苯基吡啶)的氢信号位于 δ 6.0~9.5,而配体CH₃CN中甲基的信号峰出现在 δ 2.08左右;碳谱(图S2)的低场信号峰确认芳环的存在,并且在高场观测到取代基甲基和配体乙腈的信号峰。配合物₂和₃的质谱(图S3)明确给出了[M-PF₆⁻]⁺或[M-PF₆⁻-CH₃CN]⁺的分子离子峰片段,与它们的结构吻合。此外,红外光谱(图S4)表明这2个亚硝酰钌配合物均存在NO⁺的N—O特征伸缩振动(1 890~1 915 cm^{-1})^[19],与文献报道的配位亚硝鎓离子特征一致。利用乙醚/乙腈扩散法得到了配合物₃的单晶,其晶体结构示意图如图2所示。部分键长和键角列于表1中,相关结构参数列于表S1。₃的结构属于单斜晶系,其中心金属Ru(II)配位时采用扭曲的八面体构型。从表1中可见,与Ru(II)配位的NO中N—O键长0.112 0(12) nm,明显短于硝基中的N—O键长0.119 9(15)~0.121 8(15) nm,符合三重键的特征,说明与金属中心Ru(II)配位的为π受体NO⁺^[16,19,22-23]。Ru—N(NO)键长0.174 9(9) nm明显比Ru—N(N⁺N)键长0.205 3(9)~0.210 5(9) nm和Ru—N(CH₃CN)键长0.217 0(9) nm要短,这可能是由于π受体NO⁺与Ru(II)中心存在p-d反馈π键所致。此外,Ru—NO中的Ru—N—O键角处于175°~180°之间,呈现线性结



H atoms and PF₆⁻ ions in the crystal structure are omitted for clarity

图2 配合物₃的椭球率50%的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of complex **3** with 50% thermal ellipsoids

表1 配合物3的部分键长(nm)和键角(°)

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of complex 3

Ru1—N1	0.174 9(9)	Ru1—N2	0.207 6(9)	Ru1—C23	0.205 3(10)
Ru1—N3	0.208 9(9)	N1—O1	0.112 0(12)	Ru1—N5	0.210 5(9)
N4—C1	0.112 5(16)	Ru1—N4	0.217 0(9)	N6—O3	0.119 9(15)
N6—O2	0.121 8(15)				
Ru1—N1—O1	178.5(9)	N1—Ru1—C23	94.4(4)	N1—Ru1—N4	93.6(4)
Ru1—N4—C1	169.5(11)				

构,与文献报道的亚硝酰钉配合物一致^[19]。由以上结果可见,配合物2和3的结构具有{Ru^{II}-NO⁺}特征。

2.2 环金属亚硝酰钉配合物的反应条件探索

环金属钉配合物中 Ru—C 键对强酸不稳定^[24-25],采用酸性亚硝酸钠溶液为 NO 源,虽可成功制备亚硝酰钉配合物,但副产物多,提纯分离也较为困难^[16]。除 NaNO₂外,NOBF₄也是一类常用的 NO 源。值得一提的是,2011 年 Chan 等以 NOBF₄作为 NO 源与环金属钉配合物反应时,仅获得[Ru—N(=O)—Cl]²⁺型配合物(C-亚硝基钉配合物4)^[26]。本工作中,在无水 CH₃CN 中以环金属钉配合物1作为底物,在 NOBF₄与配合物的物质的量之比为 5:1 的条件下,通过研究不同温度及气氛条件对反应产物选择性的影响(图 1),以期高产率、高选择性获得环金属钉亚硝酰配合物2。这里,甲基作为特征信号峰,便于我们以其化学位移的变化对反应产物的选择性进行分析比较。

由于在-40、-20 ℃等低温条件下,TLC 跟踪显示反应液中主要为未反应的原料配合物1,因而重点考察了温度在 10~45 ℃范围内1与 NOBF₄的反应情况。需要说明的是,在氩气保护和空气气氛下,均未见 C-亚硝基钉配合物4的生成,而亚硝酰配合物2和3的生成均伴随着一个2,2'-二联吡啶的解离(图 1)。这里,利用不同配合物中甲基峰的化学位移不同,对产物进行分析,得到了不同条件下生成2和3的选择性,如表 2 所示。在 10 ℃时,无论是否有氩气保护,2 均为主要产物。随着温度的升高,可明显观察到硝化产物3增多:在有氩气保护时,3的比例虽有增加,但主产物仍为2;而在空气气氛下,仅生成3。由此可见,氧气和温度在甲基邻位硝化反应中起到重要作用,较高温度和氧气更有利于3的生成,而获得2的最佳反应条件则是保持适宜的温度即可。

表2 配合物1与NOBF₄在不同条件下反应时产物2和3的选择性Table 2 Selectivities to products 2 and 3 of the reactions between complex 1 and NOBF₄ under various conditions

T / °C	Gas atmosphere	Selectivity / %	
		2	3
10	Ar	95	5
10	Air	94	6
30	Ar	92	8
30	Air	—	100
45	Ar	80	20

2.3 环金属钉亚硝酰配合物的光物理化学性质

考虑到{Ru^{II}-NO⁺}配合物光照释放 NO 的可能,首先研究了配合物2和3的乙腈溶液在黑暗和光照下的紫外可见吸收光谱(图 3),相关数据总结于表 3 中。黑暗条件下,2 和 3 在可见光区几乎没有吸收,在 310 nm 附近的谱带归属于 dπ(Ru)→π*(bpy)跃迁,在 250 和 280 nm 附近的吸收带归属于 C,N-配体和

联吡啶的 π→π*跃迁。光照后,310 nm 附近的吸收峰吸光度下降,在 280 nm 左右的吸光度增强,同时在可见光区域内出现了新的吸收峰,并随着光照时间的增加,吸光度逐渐上升。该吸收谱带归属于 dπ(Ru)→π*(NO) 的 MLCT 跃迁和联吡啶及 C,N-配体到 NO⁺的 LLCT 跃迁^[27-28]。以上吸收光谱变化说明在光照条件下,配合物中可能存在分子内的电子转

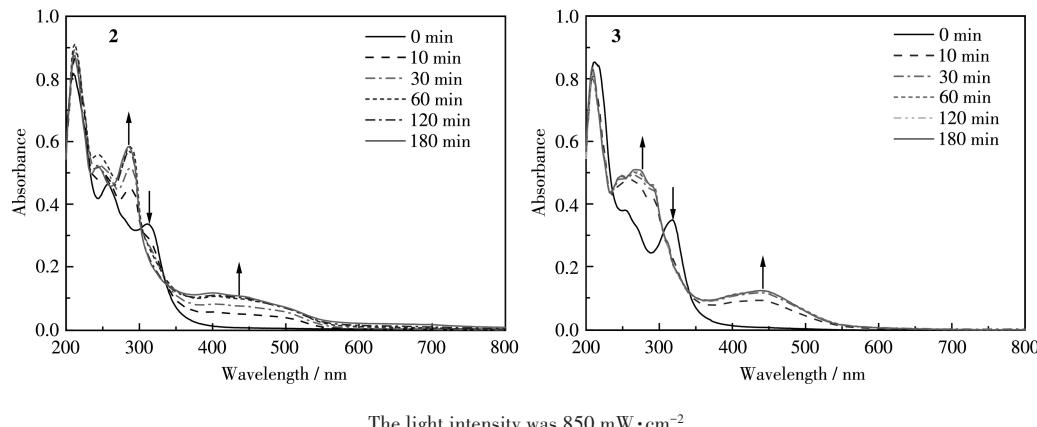
图3 配合物2和3的乙腈溶液($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)在氙灯照射下随时间变化的紫外可见吸收谱图Fig.3 Time-dependent UV-Vis absorption spectra of complexes **2** and **3** in CH_3CN ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) under xenon lamp irradiation

表3 配合物2和3的光物理和电化学性质及其在光照下的NO释放量

Table 3 Photophysical and electrochemical properties of complexes **2** and **3**, and the amounts of NO released by the complexes under light irradiation

Complex	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ / nm	E_{ox}^{b} / V	$E_{\text{red}}^{\text{b}}$ / V	$c_{\text{NO}}^{\text{c}} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
				10 min	60 min
2	254(1.90×10^4), 270sh, 318(1.74×10^4), 441sh	-0.195 ^[29]	-0.632 ^[29] , -0.933 ^[29]	3.25	9.91
3	257(2.31×10^4), 278sh, 311(1.68×10^4), 441sh	0.068	-0.480, -0.748	4.08	14.16

^aThe absorbances of **2** and **3** ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) were measured in acetonitrile, and the corresponding molar absorptivity was shown in parentheses. ^bThe potentials were recorded in MeCN and referenced against the internal Fc^+/Fc^0 redox couple by the addition of 36 mV; E_{ox} for $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ and E_{red} for $\text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}\cdot$ and $\text{NO}\cdot \rightarrow \text{NO}^-$. ^cThe concentration was measured in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:19, V/V), and the concentrations of **2** and **3** were $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively.

移过程。随后,在无光照条件下,考察了**2**和**3**在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (体积比为1:19)溶液中的吸收光谱随时间的变化。如图S5所示,在无光照条件下,这2个配合物的吸收光谱基本未发生变化,表明它们具有很好的稳定性。接着,利用Griess试剂评估了配合物**2**和**3**在光照下释放NO的能力,结果列于表3。由表可见,这2个配合物在光照下均能释放NO,且随着光照时间的增加,NO释放量随之增加。因此,配合物**2**和**3**可作为光敏NO供体分子。**3**因吸电子硝基存在,其在光照下的NO释放量大于**2**,这可能是吸电子基团使Ru与NO的结合力减小,Ru—NO更容易断裂所致^[29]。

此外,对配合物**2**和**3**的电化学性质研究发现,归属于配合物**2**和**3**的 $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Ru}(\text{III})$ 氧化峰位分别出现在-0.195^[29]和0.068 V(vs Fe^+/Fe^0)。配合物**3**的循环伏安图见图S6。从结构上来看,**2**被硝化后所形成的配合物**3**的Ru(II)态稳定性显著提高。此外,可明显观察到配合物**2**和**3**在-0.48~ -0.93 V(vs Fe^+/Fe^0)范围内经历了 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+ \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}\cdot$ 和

$\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}\cdot \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^-$ 的两步连续还原过程^[27-30]。

随后,将配合物**2**光照后的溶液进行处理,分离得到了配合物**5**。对其进行¹H NMR表征(图S7)后发现,该配合物在芳环区域有15个氢信号,并在 δ 2.34和1.89处出现2个归属于 CH_3CN 的甲基峰。表明该配合物的结构可能为 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Meppy})(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (HMeppy=2-(4-甲基)苯基吡啶),如图4所示。¹³C NMR谱中的碳信号与该结构吻合。随后,质谱中(图S7插图)出现在426.44处的分子离子峰与 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Meppy})]^+(m/z$ 理论值:426.05)相吻合,444.21处的分子离子峰则与 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Meppy})(\text{H}_2\text{O})]^+(m/z$ 理论值:444.06)一致,进一步证实了光解产物**5**的结构。以上结果说明在光照条件下,配合物中的Ru—NO已发生断裂。

值得一提的是,{ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+$ }⁶亚硝酰配合物光解释放NO时,通常应产生顺磁性Ru(III)物种^[1,31]。而本工作中,核磁结果表明中心金属钌处于+2氧化态,而非顺磁性Ru(III)。这可能是由于碳阴离子以及联吡啶有一定的还原性,可使光解产生的Ru(III)-溶剂化物质快

速自发还原为 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Meppy})(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ^[31-32]。因此,环金属钌亚硝酰配合物光解释放NO的过程可用下式进行描述:

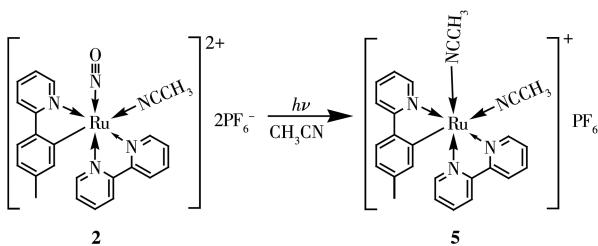
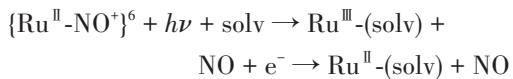


图4 配合物2的光解反应示意图

Fig.4 Schematic diagram of photolysis of complex 2

3 结 论

以环金属钌配合物1与 NOBF_4 在适当的温度条件下反应,成功制备了亚硝酰钌配合物2,提高温度和有氧条件,易导致其对应的硝化产物3生成。核磁、质谱、红外和单晶衍射分析表明这2个亚硝酰配合物均具有 $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+\}$ 特征。以上结果为高产率、高选择性制备新的环金属钌亚硝酰配合物提供了参考。而对亚硝酰配合物2及其对应的硝化产物3的光物理化学性质研究表明,此类环金属钌亚硝酰配合物可作为光敏NO供体分子。

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

参 考 文 献:

- [1] Rose M J, Mascharak P K. Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*(18/19/20):2093-2114
- [2] Fry N L, Mascharak P K. Photoactive ruthenium nitrosyls as NO donors: How to sensitize them toward visible light. *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*(4):289-298
- [3] 谢磊磊. 亚硝酰钌配合物的合成及其在外源性NO供体设计中的应用. 太原: 山西大学, 2022.
- XIE L L. *Synthesis of nitrosylruthenium complexes and their application in the design of exogenous NO donors*. Taiyuan: Shanxi University, 2022.
- [4] Becker T, Kupfer S, Wolfram M, Görts H, Schubert U S, Anslyn E V, Dietzek B, Gräfe S, Schiller A. Sensitization of NO-releasing ruthenium complexes to visible light. *Chem. - Eur. J.*, **2015**, *21*(44): 15554-15563
- [5] Hishikawa K, Nakagawa H, Furuta T, Fukuhara K, Tsumoto H, Suzuki T, Miyata N. Photoinduced nitric oxide release from a hindered nitrobenzene derivative by two-photon excitation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(22):7488-7489
- [6] He H H, Xia Y, Qi Y X, Wang H Y, Wang Z, Bao J M, Zhang Z Q, Wu F G, Wang H L, Chen D J, Yang D H, Liang X W, Chen J Q, Zhou S, Liang X, Qian X H, Yang Y J. A water-soluble, green-light triggered, and photo-calibrated nitric oxide donor for biological applications. *Bioconjugate Chem.*, **2018**, *29*(4):1194-1198
- [7] Xie X L, Fan J L, Liang M W, Li Y, Jiao X Y, Wang X, Tang B. A two-photon excitable and ratiometric fluorogenic nitric oxide photoreleaser and its biological applications. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*(87):11941-11944
- [8] Sodano F, Gazzano E, Fraix A, Rolando B, Lazzarato L, Russo M, Blangetti M, Rigant C, Fruttero R, Gasco A, Sortino S. A molecular hybrid for mitochondria-targeted NO photodelivery. *ChemMedChem*, **2018**, *13*(1):87-96
- [9] Burks P T, Garcia J V, GonzalezIrias R, Tillman J T, Niu M, Mikhailovsky A A, Zhang J, Zhang F, Ford P C. Nitric oxide releasing materials triggered by near-infrared excitation through tissue filters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(48):18145-18152
- [10] Neuman D, Ostrowski A D, Absalonson R O, Strouse G F, Ford P C. Photosensitized NO release from water-soluble nanoparticle assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(14):4146-4147
- [11] Eroy-Reveles A A, Leung Y, Beavers C M, Olmstead M M, Mascharak P K. Near-infrared light activated release of nitric oxide from designed photoactive manganese nitrosyls: Strategy, design, and potential as NO Donors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(13):4447-4458
- [12] Ostrowski A D, Ford P C. Metal complexes as photochemical nitric oxide precursors: Potential applications in the treatment of tumors. *Dalton Trans.*, **2009**(48):10660-10669
- [13] Li Y H, Guo M, Shi S W, Zhang Q L, Yang S P, Liu J G. A ruthenium-nitrosyl-functionalized nanoplatform for the targeting of liver cancer cells and NIR-light-controlled delivery of nitric oxide combined with photothermal therapy. *J. Mater. Chem. B*, **2017**, *5*(38):7831-7838
- [14] Xiang H J, An L, Tang W W, Yang S P, Liu J G. Photo-controlled targeted intracellular delivery of both nitric oxide and singlet oxygen using a fluorescence-trackable ruthenium nitrosyl functional nanoplatform. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*(13):2555-2558
- [15] Giri B, Saini T, Kumbhakar S, Selvan K K, Muley A, Misra A, Maji S. Near-IR light-induced photorelease of nitric oxide (NO) on ruthenium nitrosyl complexes: Formation, reactivity, and biological effects. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*(31):10772-10785
- [16] 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 the octahedral ruthenium centers. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*(17):7450-7459
- [17] Zeng L L, Chen Y, Huang H Y, Wang J Q, Zhao D L, Ji L N, Chao H. Cyclometalated ruthenium (II) anthraquinone complexes exhibit strong anticancer activity in hypoxic tumor cells. *Chem. - Eur. J.*, **2015**, *21*(43):15308-15319
- [18] 陈禹, 杜可杰, 巢晖, 计亮年, 钌配合物抗肿瘤研究新进展. 化学

- 进展, **2009**,**21**(5):836-844
- CHEN Y, DU K J, CHAO H, JI L N, New trends for ruthenium complexes with anticancer activity. *Prog. Chem.*, 2009,21(5):836-844
- [19]Hadadzadeh H, Derosa M C, Yap G P A, Rezvani A R, Crutchley R J. Cyclometalated ruthenium chloro and nitrosyl complexes. *Inorg. Chem.*, 2002,**41**(24):6521-6526
- [20]Maity S, Kundu S, Roy A S, Weyhermüller T, Ghosh P. Orthometalation of dibenzo[1,2]quinoxaline with ruthenium(II /III), osmium(II /III/IV), and rhodium(III) ions and orthometalated [RuNO]^{6/7} derivatives. *Inorg. Chem.*, 2015,**54**(4):1384-1394
- [21]Kumar R, Yadav A, Ratnam A, Kumar S, Sur D, Narang S, Singh U P, Mandal P K, Ghosh K. Organometallic ruthenium nitrosyl obtained by C—H bond activation - photoinduced delivery of nitric oxide and NO - mediated antiproliferation activity studies. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017(45):5334-5343
- [22]Ghosh K, Kumar S, Kumar R, Singh U P, Goel N. Photocleavage of coordinated NO under visible light from two different classes of organometallic ruthenium nitrosyl complexes: Reversible binding of phenolato function. *Organometallics*, 2011,**30**(9):2498-2505
- [23]Richter-Addo G B, Wheeler R A, Hixson C A, Chen L, Khan M A, Ellison M K, Schulz C E, Scheidt W R. Unexpected nitrosyl-group bending in six-coordinate $\{M(NO)\}^6$ σ -bonded aryl (iron) and-(ruthenium) porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001,**123**(26):6314-6326
- [24]Reveco P, Medley J H, Garber A R, Bhacca N S, Selbin J. Study of a cyclometalated complex of ruthenium by 400-MHz two-dimensional proton NMR. *Inorg. Chem.*, 1985,**24**(7):1096-1099
- [25]Djukic J P, Sortais J B, Barloy L, Pfeffer M. Cycloruthenated compounds - synthesis and applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009(7): 817-853
- [26]Chan S C, Cheung H Y, Wong C Y. Ruthenium complexes containing 2-(2-nitrosoaryl)pyridine: Structural, spectroscopic, and theoretical studies. *Inorg. Chem.*, 2011,**50**(22):11636-11643
- [27]De P, Mondal T K, Momin S M, Sarkar B, Lahiri G K. $\{Ru\text{-NO}\}^6$ and $\{Ru\text{-NO}\}^7$ configurations in $[Ru(\text{tpy})(\text{tmp})(NO)]^{n+}$ ($\text{tpy}=2,2':6',2''\text{-terpyridine}$, $\text{tmp}=3,4,7,8\text{-tetramethyl-1,10-phenanthroline}$): An experimental and theoretical investigation. *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**(12):2945-2954
- [28]Sarkar S, Sarkar B, Chanda N, Kar S, Momin S M, Fiedler J, Kaim W, Lahiri G K. Complex series $[Ru(\text{tpy})(\text{dpk})(X)]^{n+}$ ($\text{tpy}=2,2':6',2''\text{-terpyridine}$; $\text{dpk}=2,2'\text{-dipyridyl ketone}$; $X=\text{Cl}^-$, CH_3CN , NO_2^- , NO^+ , $\text{NO}\cdot$, NO^-): Substitution and electron transfer, structure, and spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 2005,**44**(17):6092-6099
- [29]Wu Y H, Wang Y R, Sun Y, Li Z, Li X H, Zhou Z G, Tang D G. Dissociation of bipyridine and coordination with nitrosyl: Cyclometalated ruthenium nitrosyl complex. *Inorg. Chem.*, 2022,**61**(24):8997-9011
- [30]Chapman S, Hornstein S M, Miller W H. Reversible electron transfer to the nitrosyl group in ruthenium nitrosyl complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975,**97**(4):894-895
- [31]Rose M J, Patra A K, Alcid E A, Olmstead M M, Mascharak P K. Ruthenium nitrosyls derived from polypyridine ligands with carboxamide or imine nitrogen donor(s): Isoelectronic complexes with different NO photolability. *Inorg. Chem.*, 2007,**46**(6):2328-2338
- [32]Azar D F, Audi H, Farhat S, El-Sibai M, Abi-Habib R J, Khnayzera R S. Phototoxicity of strained Ru(II) complexes: Is it the metal complex or the dissociating ligand? *Dalton Trans.*, 2017,**46**(35):11529-11532