

钌 (II) 多吡啶配合物的合成及表征*

杨 光 王 雷 邹永德 吴建中 计亮年
(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 以 $(bpy)_2Ru(AFO)^{3+}$, $(phen)_2Ru(AFO)^{3+}$ ($bpy=2,2'$ 联吡啶; $phen=1,10$ 邻菲罗啉; $AFO=4,5$ 二氮杂芴酮) 为先驱体, 与苯胍, 2,4-二硝基苯胍反应分别制得 4 种新的钌 (II) 多吡啶配合物, 用元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、荧光光谱、循环伏安法等对配合物进行表征.

关键词 钌 (II), 多吡啶配合物, 合成

分类号 O 614. 821

研究小分子与 DNA 的作用对深入了解核酸结构、功能及某些抗癌药物机理有着重要意义. 80 年代初, Barton 报道了 $Zn(phen)^{2+}$ 与 DNA 结合时具有立体选择性^[1]. 自此, 金属多吡啶配合物与 DNA 的相互作用引起人们的注意, 并成为生物无机化学的一个热门研究领域. 钌 (II) 多吡啶类配合物由于具有对周围环境变化较为敏感的 MLCT 吸收和荧光特性等优点, 有可能发展成 DNA 结构探针^[2]. 本文以 $Ru(bpy)_2(AFO)^{3+}$ 及 $Ru(phen)_2(AFO)^{3+}$ 为先驱体, 合成并表征了 4 种新的钌 (II) 多吡啶配合物, 对它们与 DNA 的作用进行了初步的测试.

配合物合成路线如图 1.

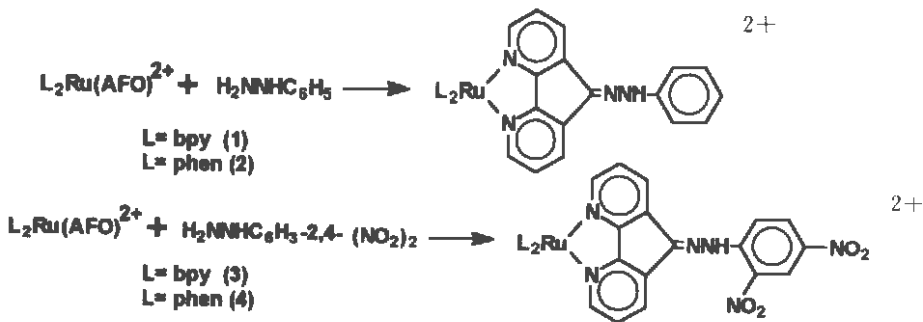


图 1 配合物的合成路线

Fig. 1 The synthetic route of the complexes

* 国家自然科学基金 (29570033) 和国家教委博士点科研基金资助项目

收稿日期: 1995-10-09 杨光, 男, 28 岁, 博士生

1 实验部分

1.1 仪器

C, H, N 含量用 P-E240 型元素分析仪测定. UV-vis 光谱用 Shimadzu M PS-2000 紫外可见分光光度计测定. IR 用 Nicolet 170X-FT 红外光谱仪测定, 循环伏安法测试用 JP-1 型示波极谱仪(山东电讯七厂). 工作电极, 辅助电极为铂电极. 参比电极为甘汞电极, 测量在浓度约为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配合物的乙腈溶液中进行. 支持电解质为高氯酸四丁基铵(浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 测量前通氮气除氧. 荧光光谱用 Hitachi 850 型荧光光谱仪测定.

1.2 合成方法

(1) 先驱体 $(\text{bpy})_2 \text{Ru}(\text{AFO})(\text{ClO}_4)_2$, $(\text{phen})_2 \text{Ru}(\text{AFO})(\text{ClO}_4)_2$ 参照文献 [3] 方法合成. 经元素分析, 红外光谱测试合格, C=O 振动峰出现在 1740 cm^{-1} 处.

(2) 2,4-二硝基苯胂储备液按文献 [4] 方法配制.

(3) 配合物 1 的合成 0.1 mmol (0.08 g) $(\text{bpy})_2 \text{Ru}(\text{AFO})(\text{ClO}_4)_2$ 溶解在 2:1 乙腈-乙醇混合溶剂中, 加入过量苯胂, 滴入几滴冰醋酸, 回流 8 h (Ar 保护). 冷却后, 加入乙醚析出沉淀, 将沉淀溶解在乙腈中, 于密闭容器中, 让乙醚扩散到乙腈溶液里, 制得粗品. 再经丙酮-NaClO₄ 水溶液混合溶剂重结晶二次, 得产物.

(4) 配合物 2 按照 (3) 合成, 用 $(\text{phen})_2 \text{Ru}(\text{AFO})(\text{ClO}_4)_2$ 代替 $(\text{bpy})_2 \text{Ru}(\text{AFO})(\text{ClO}_4)_2$.

(5) 配合物 3 的合成, 0.1 mmol (0.08 g) $(\text{bpy})_2 \text{Ru}(\text{AFO})(\text{ClO}_4)_2$ 溶解在乙腈中, 加入 5 mL 已配制好的 2,4-二硝基苯胂储备液. Ar 保护下回流 12 h. 冷却后过滤, 向滤液中加入 NaClO₄ 水溶液, 析出沉淀, 用丙酮-NaClO₄ 水溶液重结晶三次得产品.

(6) 配合物 4 参照 (5) 合成.

所有配合物的产率均在 50% 左右.

2 结果及讨论

2.1 配合物的组成

配合物的元素分析值列于表 1, 从表 1 可以看出, 理论值与实测值相符. 在先驱体 $(\text{bpy})_2 \text{Ru}(\text{AFO})^2$ 及 $(\text{phen})_2 \text{Ru}(\text{AFO})^2$ 的红外光谱中, C=O 伸缩振动峰位于 1740 cm^{-1} 处, 而合成的新配合物中此峰消失, 这表明发生了预期的反应(具体数据未列出).

表 1 配合物元素分析结果

Tab. 1 Elemental analyses data of the complexes

配合物	w _C /%	w _H /%	w _N /%
1° 2H ₂ O	48.40(48.26)	3.03(3.48)	11.93(12.17)
2° 2H ₂ O	51.07(50.82)	3.04(3.31)	11.34(11.57)
3° 0.5H ₂ O	44.42(45.16)	2.62(2.75)	14.44(14.24)
4° 2.5H ₂ O	45.55(46.10)	2.59(2.91)	12.75(13.12)

2.2 紫外可见光谱和荧光光谱

紫外可见光谱和荧光光谱数据列于表 2

配合物在 450 nm 附近均出现 MLCT 吸收峰, 归属为 $\text{d}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$ 跃迁. 由 2,4-二

硝基苯胼反应制得的配合物 3, 4, 在 579 nm 处有一个强吸收峰. 把 4 种配合物的结构相比较, 可以很清楚地看出此强吸收与 NO_2^- 的存在有关. 可能为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 2, 4-二硝基苯胼生成配合物后, 由于共轭面增加, 致使 π 轨道能量降低, 吸收峰红移.

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 的发射峰分别位于 611 nm 和 604 nm, 而 $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{AFO})^{2+}$ 在乙腈中室温下的发射峰位于 658 nm^[5], 与本文的数值较接近, 一般认为, 钌(II)多吡啶类配合物在室温溶液状态下的荧光发射为 $^3\text{MLCT}$ 激发态到基态的跃迁所致. 本文的配合物的荧光也应属此类跃迁.

表 2 配合物的吸收光谱和发射光谱数据

Tab. 2 The absorption and emission spectral of

the complexes

配合物	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\epsilon \times 10^4 / \text{mol}^{-1} \text{L}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$
1	444	1.96	298	661
2	439	2.29	290.9	661
3	458	1.75	298.7	661
	579	9.14		
4	451	2.07	293	661
	579	9.60		

表 3 配合物的循环伏安数据

Tab. 3 The cyclic voltammetrical data

配合物	氧化		还原*	
	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E_p / \text{mV}$	$E_{1/2} / \text{V}$	
			I	II
1	1.349	95	-0.924	-1.483
2	1.373	95	-0.948	-1.668
3	1.397	105	-0.886	-1.490
4	1.390	109	-0.903	-1.582

* 不可逆过程

2.3 电化学性质

用循环伏安法研究了配合物的电化学性质. 数据列于表 3 中. $E_{1/2}$ 值为阳极峰电势与阴极峰电势的平均值. ΔE_p 值为阳极峰与阴极峰电势差值.

根据文献^[6], 第二还原电位相应于辅助配体 bpy, phen 的还原, 因此, 相应于第一还原电位的电子得失应定域在新配体上, 钌(II)配合物还原时是配体得到电子. 如果配体分散电子能力强, 容易接受电子, 则易被还原, 还原电极电位值就减少, 从表 3 中的第一还原电位数据不难看出这种趋势.

钌(II)配合物在失去电子时, 电子为金属钌提供. 金属配合物的氧化电极电位随配合物配体的吸电子能力增大而增大, 由表 3 中可以看出: 带有强吸电子基团(硝基)的配合物 3, 4 氧化电极电位要高于不带硝基的配合物 1, 2.

由于生成苯胼, 2, 4-二硝基苯胼的反应是广泛用于检验醛基、酮基是否存在的经典方法. 本文研究结果表明: AFO 在生成钌配合物后, 其酮基的反应活性基本得到保留. 因此, 可以把 $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{AFO})^{2+}$ 、 $(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{AFO})^{2+}$ 用作先驱体, 以合成新的钌(II)多吡啶类配合物. 这与 Barton 等^[1]用 $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{phen-dione})^{2+}$ 为先驱体制备 DNA 插入试剂 $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{DPPZ})^{2+}$ 的情况极为类似. (phen-dione: 1, 10-邻菲啉-5, 6-二酮, DPPZ: 二吡啶并 [3, 2-a: 2', 3'-c] 吩嗪)^[7].

配合物 1, 2 与小牛胸腺 DNA 作用时, 呈现明显的减色效应, 表明这两种配合物可以插入方式与 DNA 结合, 有可能成为新的 DNA 插入试剂, 有关这方面的研究将另文报道.

参 考 文 献

- 1 Barton J K, Dannenberg J J, Raphael A L. Enantiomeric selectivity in binding tris (phenanthroline) zinc(II) to DNA. *J Am Chem Soc*, 1982, 104 4967
- 2 Pyle A M, Barton J K. Probing nucleic acids with transition metal complexes. *Prog Inorg Chem*, 1990, 38 413
- 3 Henderson L J, Fronczek Jr F R, Cherry W R. Selective perturbation of ligand field excited states in polypyridine ruthenium(II) complexes. *J Am Chem Soc*, 1984, 106 5876
- 4 许遵乐,刘汉标编.有机化学实验.广州:中山大学出版社,1988.259
- 5 Juris A, Balzani V, Belser P, et al. Ru(II) polypyridine complexes photophysics, photochemistry, electrochemistry and chemiluminescence. *Coord Chem Rev*, 1988, 84 85
- 6 Johnson J E B, Ruminski R R. Synthesis and characterization of bipyridylruthenium(II) complexes bound to the bridging ligand dipyrido [2,3- α :2',3'-h]phenanzine. *Inorg Chim Acta*, 1993, 208 231
- 7 Hartshorn R M, Barton J K. Novel dipyridophenanzine complexes of ruthenium(II): Exploring luminescent reporters of DNA. *J Am Chem Soc*, 1992, 114 5919

Synthesis and Characterization of Some Ruthenium(II) Polypyridine Complexes

Yang Guang* Wang Lei Zou Yongde Wu Jianzhong Ji Liangnian

Abstract Four new ruthenium (II) polypyridine complexes were prepared through the reaction of $[(bpy)_2Ru(AFO)]^{2+}$ / $[(phen)_2Ru(AFO)]^{2+}$ with phenylhydrazine / 2, 4-dinitrophenylhydrazine. They were characterized by elemental analyses, electronic absorption, IR, emission spectra and cyclic voltammetry.

Keywords ruthenium(II), polypyridine, complex, synthesis

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275