

文章编号:1006-3471(2001)02-0167-06

# 双核钌配合物中金属间相互作用的电化学研究

李红<sup>1,2</sup>, 巢晖<sup>1</sup>, 计亮年<sup>1\*</sup>, 蒋雄<sup>2</sup>

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 华南师范大学化学系, 广东 广州 510631)

**摘要:** 应用循环伏安、循环交流伏安和微分电容测定等电化学方法研究了由 2,2'-联吡啶(bpy)和桥联配体 1,4-二[2-咪唑并[4,5-f]邻菲咯啉]苯(DIPB)或 1,4-二[2-脱氢咪唑并[4,5-f]邻菲咯啉]苯(DIPB-2H)所形成的对称双核钌配合物( $\text{Ru}_2:(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{DIPB})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ClO}_4)_4$ 和 $\text{Ru}_2\text{-2H}:(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{DIPB-2H})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ClO}_4)_2$ )在铂电极上的电化学性质以及金属间的相互作用. 研究表明,在 0.1 mol/L 高氯酸四丁基铵(TBAP)的乙腈溶液中,中心离子在循环伏安图上均呈现 1 对可逆的 2 电子氧化还原波,电位也几乎不变,其所对应的配位阳离子的扩散系数分别为  $3.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $3.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . 循环交流伏安和微分电容测定研究发现,桥联配体去质子化后,中心离子间的电子相互作用增强.

**关键词:** 双核钌( )配合物;去质子化;电化学性质;电子相互作用

**中图分类号:** O646.5

**文献标识码:** A

多吡啶金属配合物在光电化学、电子转移和能量传递、分子组装及分子识别等研究领域起着非常重要的作用<sup>[1~4]</sup>. 近年来,通过桥联配体调控多核配合物的性质以期达到设计分子器件的相关研究也受到越来越广泛的重视. Haga 等<sup>[5~6]</sup>则通过咪唑基团的去质子化达到了调控分子内电子和能量转换的目的. 又 Otsuki 等<sup>[7]</sup>则通过氧化还原的方法来调控多核配合物的分子内能量的转换. 又 Beer 等<sup>[8]</sup>却通过改变外加离子的浓度来调控多核配合物中电子和能量的转换速度. 本文利用循环伏安、循环交流伏安和微分电容测定等电化学方法研究了由 2,2'-联吡啶(bpy)、桥联配体 1,4-二[2-咪唑并[4,5-f]邻菲咯啉]苯(DIPB)或 1,4-二[2-脱氢咪唑并[4,5-f]邻菲咯啉]苯(DIPB-2H)所形成的双核钌配合物 [ $\text{Ru}_2:(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{DIPB})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ClO}_4)_4$  和 [ $\text{Ru}_2\text{-2H}:(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{DIPB-2H})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ClO}_4)_2$ ] 在铂电极上氧化还原行为及其金属间的相互作用. 二种桥联配体的结构式如图 1 所示.

## 1 实验部分

**主要仪器:** EG&G PAR 公司 M173 恒电位仪、M175 信号发生器、M124A 锁相放大器(2~210 kHz), YEW3086X-Y 记录仪(记录扫描结果).

**溶剂:** 乙腈(99.9%),使用前加五氧化二磷重蒸 2 次;支持电解质为高氯酸四丁基铵

收稿日期:2000-09-29;收订日期:2000-10-30

\* 通讯联系人

基金项目:国家自然科学基金(29871036);广东省自然科学基金(970211,990452)资助项目

(TBAP) (含量 > 99 % Fluka 公司); 配合物的合成见文献[9](纯品)。

工作电极为铂丝 ( $\varnothing = 0.05 \text{ cm}$ ,  $A = 0.193 \text{ cm}^2$ ), 使用前均依次在乙腈、二次重蒸水中超声清洗 10 min, 然后置入  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中于  $-0.2 \sim 1.4 \text{ V}$  电位范围内循环扫描活化 5 min, 达到标准图后用二次重蒸水冲洗吹干后待用<sup>[10]</sup>。对电极为大面积铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极, 用  $0.1 \text{ mol/L TBAP}$  的乙腈溶液作盐桥放在参比电极室。文中所示电位均相对于此参比电极。

所有实验在室温 ( $27 \pm 2$ ) 下常规三室电解池中进行, 以  $0.1 \text{ mol/L TBAP}$  的乙腈溶液作空白试验, 被研究物的浓度为  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。测定前通高纯氮 20 min, 测定时液面保持氮气氛。

除非特别说明, 循环伏安测定扫描速度均为  $200 \text{ mV/s}$ 。交流伏安和微分电容测定使用的调制电压  $E$  为  $5 \text{ mV}$ , 频率  $200 \text{ Hz}$ , 扫描速度  $5 \text{ mV/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安曲线

对配合物  $\text{Ru2}$  和  $\text{Ru2-2H}$  在  $0 \sim 1.6 \text{ V}$  和  $1.0 \sim 1.6 \text{ V}$  电位内的循环扫描, 发现桥联配体在去质子化前后, 其中心离子于  $1.0 \sim 1.6 \text{ V}$  范围均出现一对明显的氧化还原波 (见图 2a)。由图 2a 可知, 峰电位不受扫描速度的影响 ( $0.02 \sim 0.2 \text{ V/s}$ ),  $\text{Ru2}$  和  $\text{Ru2-H}_2$  的峰电位差分别为  $35 \text{ mV}$  和  $45 \text{ mV}$ , 氧化峰电流与还原峰电流之比约等于 1, 峰电流对扫描速度的平方根图为一通过原点的直线 (见图 3)。利用循环伏安法和计时电量法可以确定,  $\text{Ru2}$  和  $\text{Ru2-2H}$  的氧化反应电子数均为 2。实验数据同时表明, 两者在常规的循环伏安法时间量程和  $1.0 \sim 1.6 \text{ V}$  的电位区内均呈现出 2 电子可逆反应的特征。

据图 3 即可分别求得  $\text{Ru2}$  和  $\text{Ru2-2H}$  所含配位阳离子的扩散系统, 其值依次为  $3.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $3.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。两者数值很接近, 虽其数量级跟一般金属离子的扩散系数相同, 但数值似乎稍大。这可能是由于桥联配体去质子化后, 其配位阳离子所带正电荷减了 2 个单位引起溶剂化作用减小所致。

从图 2 还可看到, 在去质子化前后配位阳离子发生氧化还原反应的条件电位 (氧化峰电位和还原峰电位之和的二分之一) 几乎不变, 对此我们的解释是: 桥联配体  $\text{DIPB}$  的 2 个咪唑氢去质子化后, 增加了配体的负电荷, 从而使得它的给电子能力增强, 中心离子的氧化更容易进行, 电位负移; 而去质子化后, 由于整个桥联配体 ( $\text{DIPB-2H}$ ) 的共轭程度增加, 通过  $d(\text{Ru})-\pi^*(\text{配体})$  反馈键使中心离子正电荷能力加强, 电子的密度减小, 发生氧化的难度就越大, 氧化电位正移。基于这两方面的相反效果, 最终出现了上述电位几乎不变的现象。

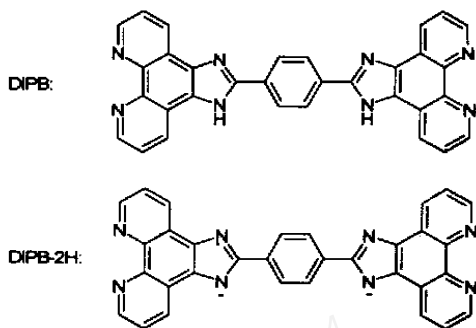


图 1 桥联配体  $\text{DIPB}$  和  $\text{DIPB-2H}$  的结构式

Fig. 1 Structure of bridging ligands,  $\text{DIPB}$  and  $\text{DIPB-2H}$

## 2.2 循环交流伏安行为

配位阳离子在于去质子化前后于铂电极上的循环交流伏安图也呈现出一对十分明显的电流峰(见图2b),其正向与反向扫描所得的峰电位或峰电流都分别接近,说明配位阳离子发生的氧化还原反应基本上符合可逆反应的特征<sup>[10]</sup>,整个过程由扩散控制.这与循环伏安法的结果一致.值得注意的是,桥联配体去质子化前,相应的半波电位宽为170 mV,而在去质子化后则为94 mV,这一明显的减小说明桥联配体在去质子化前后,双核配位阳离子的氧化还原反应过程存在明显的不同.根据对该配合物的结构分析可知,桥联配体DIPB或DIPB-2H是一条较长的共轭链分子,两个咪唑环或脱氢咪唑环与中间的苯环以碳碳单键相接,有可能因其容易发生苯环旋转而使金属间的电子相互作用减弱<sup>[11]</sup>,但由于常规循环伏安法的时间量程较大(0.2~0.02 V/s),造成金属间桥联配体的电子传递比它与电极间的电子传递更快,这样,使得去质子化前后配位阳离子的氧化还原都表现出为1个2电子的反应过程.然而,当采用循环交流伏安法或微分电容测定时,则由于时间量程较小(200 Hz, 5 mV),根据循环交流伏安图和后面讨论的微分电容曲线,可知金属间桥联配体(DIPB)的电子传递过程表现得它与电极间的电子传递为慢,这样,与桥联配体去质子化前相对应的配位阳离子的氧化还原过程就表现为2个连续单电子过程之重叠.有趣的是,当桥联配体的2个咪唑氢去质子化后,由于整个桥联配体(DIPB-2H)分子的共轭程度增大,使得通过

电子体系传递的电子相互作用增强<sup>[12]</sup>,从而导致在循环交流伏安和微分电容测定的时间量程内,金属间桥联配体的电子传递过程反较它

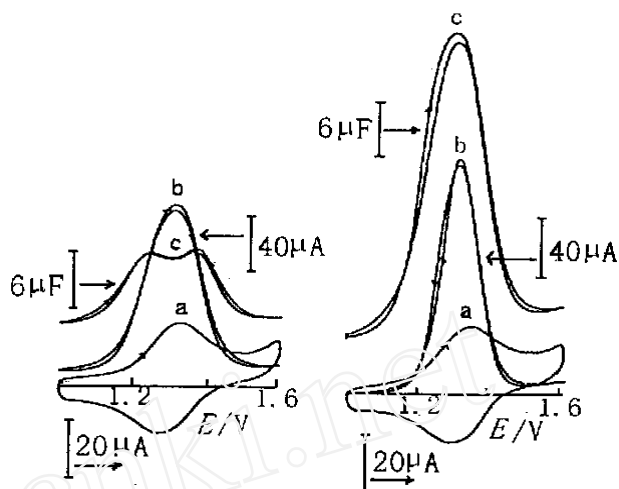


图2 配合物 Ru2 和 Ru2-2H 在铂电极上的电化学氧化

Fig. 2 Electro-oxidation of coordination compounds Ru2 and Ru2-2H at a Pt electrode: (a) cyclic voltammograms, (b) cyclic ac voltammograms, (c) differential capacitance versus potential curves

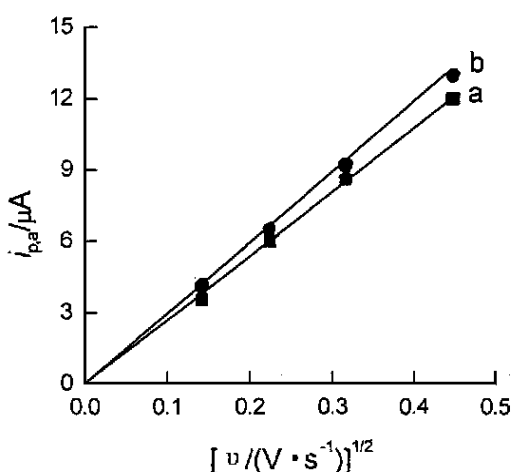


图3 氧化峰电流  $i_{p,a}$  对扫速平方根  $v^{1/2}$  图

Fig. 3 Plots of oxidation peak current vs. square root of sweep rate (a) Ru2, (b) Ru2-2H

电子体系传递的电子相互作用增强<sup>[12]</sup>,从而导致在循环交流伏安和微分电容测定的时间量程内,金属间桥联配体的电子传递过程反较它

与电极间的快,此际,相关的氧化还原过程又表现为 1 个 2 电子反应过程.

### 2.3 电极的微分电容

图 2 同时给出 Ru2 和 Ru2-2H 在所指电位区间内于铂电极上的微分电容曲线(见图 2c). 如图可见,桥联配体在去质子化前,Ru2 的微分电容曲线呈现出两对明显的电容峰,两对峰的峰电位平均值刚好等于其峰谷处的电位,而在去质子化后,则仅呈现 1 对明显的电容峰,该电容峰电位(Ru2 取峰谷电位)与循环伏安法得到的电位以及循环交流伏安法得到的电流峰电位都非常接近.对此,我们认为,这是由于所研究的电位区间刚好落在电化学氧化还原反应区,随着反应的进行,电荷不断穿过双电层而出现“假电容”.然而,当我们用吸附性较弱的铁氰化钾、三邻菲咯啉钴( )等可逆体系进行比实验时,发现在法拉第电流最大处也会表现出电容峰,但与文中的电容变化值相比,其值相对较小,据此推断,此种“假电容”对上面所说的电容突变电容峰的贡献应是比较小的.但由于在该电位区发生了法拉第反应,产物的生成、产物的吸脱附以及介电常数和产物在电极表面存在的形态改变等都可能引起电极表面双电层结构的改变,从而引起电容的突变.结合前面的循环交流伏安法结果分析可知,桥联配体在去质子化前,由于金属间的电子相互作用较弱,使得双核配位阳离子的氧化还原反应在微分电容测定的时间量程内主要表现为 2 个连续单电子过程之重叠,由此产生 2 个电容峰,该电容峰所呈现出的总半波电位宽为 290 mV;而在去质子化后,由于金属间的电子相互作用增强,使双核配位阳离子的氧化还原反应主要表现为 1 个 2 电子反应原过程,所以仅出现 1 个电容峰,其半波电位宽为 180 mV,与单核情况类似<sup>[13]</sup>.

## 3 结 论

3.1 在含高氯酸四丁基铵(TBAP)的乙腈溶液中,配合物 Ru2 和 Ru2-2H 的中心离子在桥联配体去质子化前后于铂电极上的循环伏安扫描中均呈现 1 对明显的氧化还原波,与其对应的条件电位几乎不变,该配合物的配体阳离子的扩散系数分别为  $3.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $3.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

3.2 循环交流伏安和微分电容测定研究发现,当桥联配体去质子化后该配合物中心离子间的电子相互作用增强.

3.3 上述配合物在电极反应中出现了交流峰电位、电容峰电位和直流电位三者非常接近的现象.

# Electrochemical Studies on the Intermetallic Interaction in Binuclear Ruthenium( ) Complexes

L I Hong<sup>1,2</sup>, CHAO Hui<sup>1</sup>, J I Liang-nian<sup>1 \*</sup>, J IANG Xiong<sup>2</sup>

(1. School of Chem. and Chem. Engin., Zhongshan Univ., Guangzhou Guangdong 510275, China;

2. Dept. of Chem., South China Normal Univ., Guangzhou Guangdong 510631, China)

**Abstract :** The electrochemical characteristics and intermetallic interaction of symmetrical binuclear ruthenium ( ) complexes [ Ru<sub>2</sub>: (bpy)<sub>2</sub>Ru (DIPB) Ru (bpy)<sub>2</sub> (ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and Ru<sub>2</sub>-2H: (bpy)<sub>2</sub>Ru(DIPB-2H) Ru (bpy)<sub>2</sub> (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] containing dinuclear ligand 2,2-bipyridine (bpy) and bridging ligand 1,4-di[2-imidazo[4,5-f][1,10] phenanthroine]benzene (DIPB) or 1,4-di[2-dehydrogen-imidazo[4,5-f][1,10] phenanthroine]benzene(DIPB-2H) on a platinum electrode have been investigated using cyclic voltammetry, cyclic ac voltammetry and differential capacitance techniques, etc. In acetonitrile solutions with a concentration of 0.1 mol/L TBAP, the central ruthenium ions in Ru<sub>2</sub> and Ru<sub>2</sub>-2H complexes have shown a single 2e reversible oxidation-reduction wave on the cyclic voltammograms with basically the same formal potentials of Ru<sub>2</sub>-2H and Ru<sub>2</sub> and a slightly larger apparent diffusion coefficient of the Ru<sub>2</sub>-2H complex cation than that of Ru<sub>2</sub>, i.e.,  $3.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $3.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  respectively. It appears that an enhanced electronic interaction exists between the two central ruthenium ions in the deprotonation of the bridging ligand(DIPB).

**Key words :** Binuclear ruthenium ( ) complex, Deprotonation, Electrochemical characteristics, Electronic interaction

## References :

- [1] Juris A, Balzani V, Barigelli F, Campagna S, Belser P, Zelewsky A V. Ru( ) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence[J]. Coord. Chem. Rev., 1988, 84: 85 ~ 277.
- [2] De Silva A P, Gunaratne H Q N, Gunnlaugsson T, et al. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches[J]. Chem. Rev., 1997, 97: 1 515 ~ 1 566.
- [3] Balzani V, Juris A, Venturi M, Campagna S, et al. Luminescent and Redox-Active Polynuclear transition metal complexes[J]. Chem. Rev., 1996, 96: 759 ~ 833.
- [4] Ali M M, Sato H, Mizukawa T, et al. Selective formation of HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> and C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by mono- and bi-nuclear ruthenium complexes[J]. Chem. Commun., 1998, 249 ~ 250.
- [5] Haga M, Ano T, Kano K, et al. Proton-induced switching of metal-metal interactions in binuclear ruthenium and osmium complexes bridged by 2,2-bis(2-pyridyl) bibenzimidazole[J]. Inorg. Chem., 1991, 30: 3 843 ~ 3

849.

- [6] Haga M, Ali M M, Koseki S, et al. Proton-induced tuning of electrochemical and photophysical properties in mononuclear and binuclear ruthenium complexes containing 2,2-bis(benzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridine: synthesis, molecular structure, and mixed-valence state and excited-state properties[J]. *Inorg. Chem.*, 1996, 35: 3335 ~ 3347.
- [7] Otsuki J, Tsujino M, Iizaki, et al. Redox-responsive molecular switch for intra-molecular energy transfer[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 7895 ~ 7896.
- [8] Beer P D. Anion Selective Recognition and Optical/ Electrochemical Sensing by Novel Transition-Metal Receptor systems[J]. *Chem. Commun.*, 1996, 689 ~ 696.
- [9] Chao H, Li R H, Ye B H et al. Synthesis, characterization and third order non-linear optical properties of the ruthenium( ) complexes containing 2-phenylimidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline derivatives[J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3711 ~ 3717.
- [10] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980, 330 ~ 540.
- [11] Wang Y X, Perez W J, Zheng G Y, Rillema D P, Huber C L. Preparation, purification, and characterization of binuclear ruthenium( ) complexes: bridging ligands based on diazafluorenes[J]. *Inorg. Chem.*, 1998, 37: 2227 ~ 2234.
- [12] Yin Ye-Gao, Cheung Kung-Kai, Wong Wing-Tak. Electrochemical studies on the intermetallic interaction in polynuclear complexes[J]. *Chem. J. of Chinese Univ. (in Chinese)*, 1998, 19: 1369 ~ 1374.
- [13] Li Hong, Jiang Xiong, Chao Hui, et al. Electrochemical behavior of mononuclear and symmetrical binuclear ruthenium( ) complexes on a platinum electrode[J]. *Acta Chimica Sinica (in Chinese)*, 2000, 58: 825 ~ 830.