

六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌(II)的合成及结构研究

常桥稳, 景小宇, 陈家林, 晏彩先, 叶青松, 姜婧, 余娟, 刘伟平*
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 以水合三氯化钌为原料, 直接与 2,2'-联吡啶反应, 加入氯化钾, 一步重结晶直接合成了高质量的六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 。采用元素分析、核磁共振谱(^{13}C 、 ^1H -NMR)、红外光谱(IR)和紫外可见光谱(UV-Vis)研究了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的化学结构。研究使用的合成方法简单, 具有产率高、纯度高的优点, 适于规模化生产。

关键词: 有机化合物; 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌(II); 合成; 结构

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0052-04

Synthesis and Structural Characterization of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Dichloride Hexahydrate

CHANG Qiaowen, JING Xiaoyu, CHEN Jialin, YAN Caixian, YE Qingsong, JIANG Jing, YU Juan, LIU Weiping*
(State Key Lab of Advanced Technologies for Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: High-purity tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) dichloride hexahydrate $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ was synthesized by one step re-crystallization with KCl after the direct reaction of ruthenium(III) chloride hydrate with 2,2-bipyridine with a yield of 75%. This synthetic method is acceptable with respect to industrial manufacturing. The structure was confirmed by element analysis, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, IR and UV-Vis spectrum.

Key words: organic compound; tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) dichloride hexahydrate; synthesis; structure

电致化学发光(ECL)检测具有灵敏度高、重现性好、选择性强、操作简单、快速等优点, 已在无机分析、药物分析及生化分析等领域得到了广泛的应用^[1-4]。作为一种新型的光敏剂, 三(2,2'-联吡啶)钌(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$)具有水溶性好, 化学、电化学和光化学性能稳定, 氧化还原可逆, 发光效率高, 应用 pH 范围宽, 可电化学再生, 激发态寿命长等特点^[1], 在多种物质(如草酸、氨基酸、烷基胺、环状胺、芳香胺、药物、蛋白质和 DNA 等)的 ECL 分析中得到应用^[5]。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 价格昂贵, 在流动体系的液相 ECL 检测应用中作为反应试剂被大量消耗, 导致环境污染和

分析成本高, 而目前利用 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在 ECL 反应中可循环再生的特性, 将其固定在电极上的固相 ECL 可节省试剂和简化实验装置, 并易于实现 ECL 仪器的小型化^[6-7]。改进 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的合成, 实现产品的批量化生产, 是降低分析成本一种方法。

在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 类配合物(见图 1)中, 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌是一种最简单、最常用、已商业化的三(2,2'-联吡啶)钌配合物。

作者所在实验室实现了六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的批量生产, 得到了高品质的产品, 并通过元素分析、核磁共振谱(^{13}C 、 ^1H -NMR)、红外光谱(IR)

收稿日期: 2013-02-25

基金项目: 国家院所技术开发专项(2013EG115008)、云南省院所技术开发专项(2011CF013、2012CF003)、云南省应用基础研究项目(2010ZC250)、云锡集团科技计划项目(2012-57A)。

第一作者: 常桥稳, 男, 高级工程师, 研究方向: 铂族金属功能配合物研究开发。E-mail: changqiaowen@126.com

*通讯作者: 刘伟平, 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 贵金属化学与药物研究开发。E-mail: liuweiping0917@126.com

和紫外可见光谱(UV-Vis)确证了其化学结构如图 1 所示。

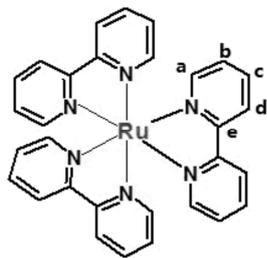


图 1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)

1 实验

1.1 试剂

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (钌含量 $\geq 37.0\%$, 贵研铂业股份有限公司), 2,2'-联吡啶(Alfa Aesar 公司), 氯化钾(分析纯, 天津化学试剂有限公司)。

1.2 仪器

采用 BRUKER DRX -500 型核磁共振仪, 四甲

基硅烷为外标物; FTS-135 型红外光谱仪; VARIAN CARY 50 BIO 型紫外可见光谱仪。

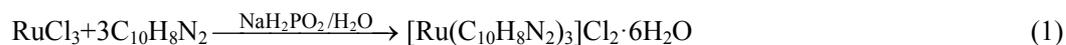
1.3 实验

称取水合三氯化钌 40.0 g, 2,2'-联吡啶 100.0 g 置于 5 L 玻璃反应釜中, 加入 3000 mL 二次去离子水, 加入适量的磷酸二氢钠水溶液, 加热回流 1 h, 溶液由绿色变为棕色, 最终变为橙色。过滤除去未溶解的杂质, 往溶液中加入过量的 KCl, 加热溶解, 得到深红色溶液, 冷却, 得到红色片状晶体, 过滤, 用冷却的水和丙酮溶液洗涤, 干燥, 得到产品 82.3 g, 产率 75%。

2 结果与讨论

2.1 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的合成

六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的合成参照了文献[8]报道的方法, 不同的是文献中的原料水合三氯化钌使用前经过高温干燥, 而作者使用的水合三氯化钌未经高温干燥, 合成过程中发生的化学反应路线为:



往过滤得到的母液中加入过量的氯化钾, 加热, 待冷却后产物以晶体形式析出, 得到了高纯度的六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌。方法反应时间短, 路线简单, 产率高, 容易批量放大, 适于规模化生产。

2.2 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的结构表征

2.2.1 核磁共振表征

六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌是一种正八面体

构型的络合物, 分子中含有 8 个等价的吡啶环, 也就是该化合物具有 4 种化学环境不等价的氢和 5 种化学环境不同的碳。以水为溶剂, 测定了络合物的核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$ 见图 2, $^{13}\text{C-NMR}$ 见图 3)。图 2 氢谱中出现 4 组质子峰, 其峰面积比是 1:1:1:1。图 3 碳谱中出现了 5 种化学位移不同的碳, 均与标题分子的芳环氢和碳的数目相吻合。

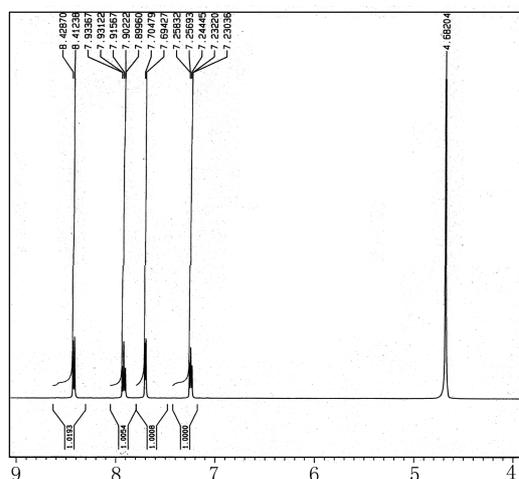


图 2 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的氢谱

Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

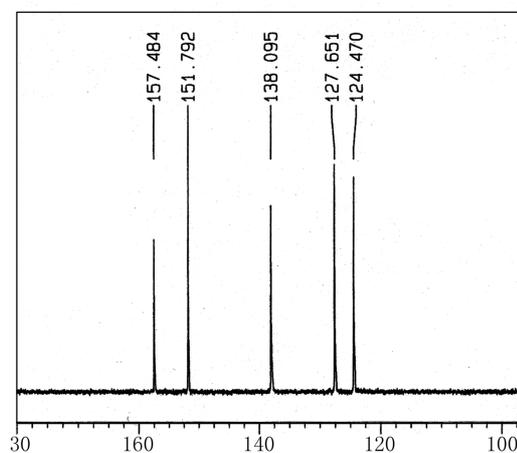


图 3 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的碳谱

Fig.3 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

参考了文献[9-13]对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 及相似化合物核磁共振谱的解析, 化学位移 δ ($\times 10^{-6}$) 为 8.42、7.91、7.70、7.24 的氢原子分别归属于 H_d 、 H_c 、 H_a 、 H_b , 化学位移大小顺序为 $\text{H}_d > \text{H}_c > \text{H}_a > \text{H}_b$ 。氢原子 d 在空间上受拥挤, 去屏蔽作用较强, 其化学位移在 4 种氢(a、b、c、d)中最大。 H_a 与 H_b 发生强耦合, 同时与 H_c 发生远程弱耦合, 可以确定 H_a 的峰形为双峰, 即化学位移为 7.70×10^{-6} 。 H_b 不仅与 H_a 和 H_c 发生强耦合, 还与 H_d 发生弱耦合, 可确定 H_b 为多重峰。 H_c 不仅能与 H_b 、 H_d 发生强耦合, 还能与 H_a 发生弱耦合, 可确定 H_c 为多重峰。 H_b 和 H_c 相比, H_b 在空间上距离中心钌原子最近, 受到较强的去屏蔽作用, 因此 H_b 的化学位移小于 H_c , 即 H_b 的化学位移为 7.24×10^{-6} , H_c 的化学位移为 7.91×10^{-6} 。 ^{13}C -NMR 谱图显示的化学位移 δ ($\times 10^{-6}$) 为 157.48、151.79、138.09、127.65、124.47 的碳原子分别归属于 C_e 、 C_a 、 C_c 、 C_b 、 C_d , 化学位移大小顺序为: $\text{C}_e > \text{C}_a > \text{C}_c > \text{C}_b > \text{C}_d$ 。氢和碳的归属分别详细列于表 1 和表 2 中。

表 1 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的 ^1H -NMR 谱峰归属

化学位移/(10^{-6})	8.42	7.91	7.70	7.24
归属	H_d	H_c	H_a	H_b

表 2 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的 ^{13}C -NMR 谱峰归属

化学位移/(10^{-6})	157.48	151.79	138.09	127.65	124.47
归属	C_e	C_a	C_c	C_b	C_d

2.2.2 红外光谱表征

采用 KBr 压片, 测定得到化合物的红外光谱如图 4 所示。

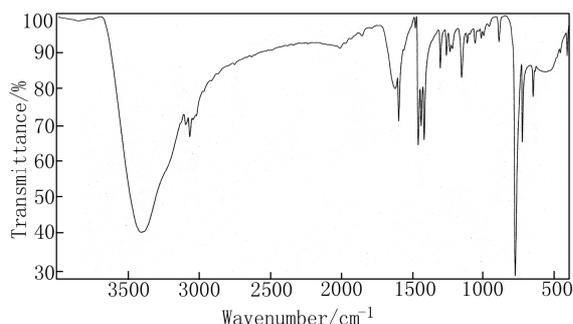


图 4 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的红外光谱

Fig.4 IR spectrum of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

图 4 中, 在 3406 cm^{-1} 处出现了一个强而宽的特征吸收峰, 显示水分子的存在, 这与配合物中存在 6 个结晶水相吻合。 $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收带可归属于联吡啶的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 和 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1601 cm^{-1} 处出现的 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收峰比配体中的吸收峰向低波数移动, 这与 $\text{C}=\text{N}$ 键中 N 原子与金属离子发生配位会使 $\text{C}=\text{N}$ 振动吸收峰向低波数移动的观点一致, 由此证实了 $\text{C}=\text{N}$ 键中 N 原子与金属离子发生了配位作用。另外, 776.96 cm^{-1} 可归属于苯环上的 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 。

2.2.3 紫外可见光谱表征

以二次去离子水为溶剂测定了六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的紫外可见光谱, 如图 5 所示。

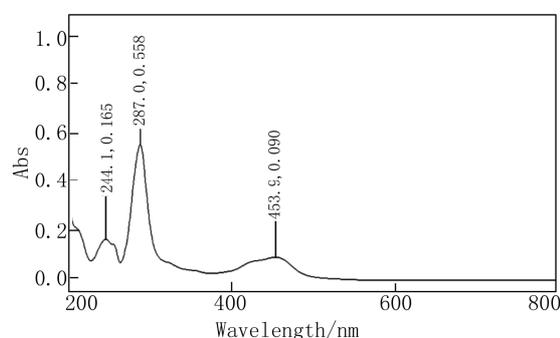


图 5 六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的紫外可见光谱

Fig.5 UV-Vis spectrum of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

从图 5 可以看出, 在 244.1、287.0、453.9 nm 处出现了 3 个吸收峰。244.1 nm 对应的吸收为电子从金属跃迁到配体的单重态吸收, 即为 $^1\text{MLCT}$ 吸收; 453.9 nm 对应的较宽谱带的吸收归属为电子从金属跃迁到配体的三重态吸收, 即为 $^3\text{MLCT}$ 吸收; 288 nm 对应的窄而强的吸收带, 归属于联吡啶的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的吸收。

3 结论

以水合三氯化钌为原料, 偏磷酸二氢钠为还原剂, 加入氯化钾进行重结晶的一步合成法制备了六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌, 合成方法简单, 产率达到 75%, 适于规模化生产。结构测试表明: 合成得到的产品与六水合三(2,2'-联吡啶)氯化钌的化学结构相吻合。

参考文献:

[1] 王卫. 三-(2,2'-联吡啶)钌(II)电致化学发光机理及在分

- 析化学领域中的应用[J]. 天津药学, 2006, 18(1): 53-56.
- [2] 杨洋, 孙世国, 刘凤玉, 等. 三联吡啶钌电化学发光机理及改善其强度的途径[J]. 化学通报, 2009, 72(9): 768-775.
Yang Y, Sun S G, Liu F Y, et al. Mechanism of Ru(bpy)₃²⁺ electro-chemiluminescence and effective methods for enhancing its intensity[J]. Chemistry, 2009, 72(9): 768-775.
- [3] 丁收年, 徐静娟, 陈洪渊. [Ru(bpy)₃]²⁺电致化学发光技术的若干进展[J]. 中国科技论文在线, 2007, 2(8): 595-606.
- [4] 李海娟, 韩双, 胡连哲, 等. 联吡啶钌电化学发光研究进展[J]. 分析化学, 2009, 37(11): 1557-1565.
Li H, Han S, Hu L, et al. Progress in Ru(bpy)₃²⁺ electrogenerated chemiluminescence[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(11): 1557-1565.
- [5] 张成孝, 漆红兰. 电化学发光分析研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2004, 26(4): 7-13.
- [6] 陶颖, 林志杰, 陈晓梅, 等. 联吡啶钌修饰电极固相电致化学发光[J]. 化学进展, 2008, 20(2/3): 362-367.
Tao Y, Lin Z, Chen X, et al. Solid-state electrochemiluminescence on tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) modified electrode[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(2/3): 362-367.
- [7] 陈然, 王捷, 刘仲明, 等. 固定化联吡啶钌电化学发光免疫分析研究进展[J]. 化学研究, 2012, 23(2): 100-105.
Chen R, Wang J, Liu Z, et al. Research progress of immobilized tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium for electrochemiluminescence immunoassay[J]. Chemical Research, 2012, 23(2): 100-105.
- [8] Broomhead J A, Yong C G. Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) dichloride hexahydrate[J]. Inorg Synth, 1990, 28: 338-340.
- [9] 王鹏, 朱果逸, 吴亦洁. 两种钌(II)络合物的核磁共振氢谱分析[J]. 分析化学, 1998, 26(12): 1474-1477.
Wang P, Zhu G, Wu Y. Proton nuclear magnetic resonance analysis of two Ru(II) complexes[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1998, 26(12): 1474-1477.
- [10] Araki K, Fuse M, Kishii N, et al. Tris(6,6'-diamino-2,2'-bipyridine)ruthenium(II): Effect of high interligand steric strain on the structure[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1990, 63: 1299-1304.
- [11] 王鹏, 袁艺, 张密林, 等. 六氟磷酸二(2,2'-联吡啶)-(4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶)合钌(II)的二维核磁共振谱分析[J]. 分析化学, 1999, 27(6): 648-652.
Wang P, Yuan Y, Zhang M, et al. Analysis of 2D-nuclear magnetic resonance for Ru (2,2'-bipyridine)₂(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(PF₆)₂[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1999, 27(6): 648-652.
- [12] Lytle F E, Petrosky L M, Carlson L R. Proton magnetic resonance studies of some group VIII polypyridine complexes[J]. Anal Chim Acta, 1971, 57: 239-247.
- [13] 李敏娜. 双核联吡啶钌配合物的合成及其电化学发光性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 41-45.

(上接第 51 页)

- [9] 解浩峰, 米绪军, 黄国杰, 等. Cu-Cr-Zr-Sn 合金的时效析出行为与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(9): 1549-1554.
Xie H, Mi X, Huang G, et al. Aging precipitation behavior and properties of Cu-Cr-Zr-Sn alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(9): 1549-1554.
- [10] 慕思国, 曹兴民, 汤玉琼, 等. 时效态 Cu-Cr-Zr-Mg-RE 合金的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(7): 1112-1118.
Mu S, Cao X, Tang Y, et al. Microstructure and properties of aging Cu-Cr-Zr-Mg-RE alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(7): 1112-1118.
- [11] 黄金亮, 叶权华, 刘平, 等. 用导电率研究 Cu-Cr-Zr-Y 合金的相变动力学[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(2): 132-136.
Huang J, Ye Q, Liu P, et al. Study on kinetics of phase transformation of Cu-Cr-Zr-Y alloy through measurement of electric conductivity[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(2): 132-136.
- [12] Li Huaqing, Xie Shuisheng, Wu Pengyue, et al. Study on improvement of conductivity of Cu-Cr-Zr alloys[J]. Rare Metals, 2007, 26(2): 124-130.