

叠氮二(2,2'-联吡啶)钌(II)配合物 的光物理和光化学性质

陈 忠

(山东大学化学系 济南)

本文研究了叠氮二(2,2'-联吡啶)钌(II)配合物在有机溶剂及乙腈—水中的一些光物理和光化学性质。在77K的甲醇—乙醇玻璃态时,用245nm等波长激发表现较强的荧光,其最大发射峰在540nm,另一弱带在580nm。在室温甲醇中测得的磷光发射是弱的,且寿命 $< 15\text{ns}$ 。

在254nm、300nm及514nm照射下,光反应机制及量子产率与溶剂、照射波长有关。在乙腈—水及乙腈中,分别用254nm和514nm照射均发生取代反应,最后的光产物为 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$,配合物消失的量子产率分别为 $0.129 \pm 0.008 \text{mol einstein}^{-1}$ 及 $(6.77 \pm 0.22) \times 10^{-5} \text{mol einstein}^{-1}$;在乙腈—水中用514nm照射,生成的光产物先是 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$,再生成 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^{2+}$,配合物消失的量子产率为 $(5.32 \pm 0.13) \times 10^{-4} \text{mol einstein}^{-1}$ 。

关键词: 光化学 发射寿命 量子产率 叠氮二(2,2'-联吡啶)钌(II)配合物

近些年来,金属叠氮配合物的光学受到了重视^[1]。叠氮二(2,2'-联吡啶)钌(III)配合物在乙腈中发生热和光诱导的分解反应^[2],其分解机制可能是先形成叠氮基 N_3° ,再分解产生氮。但是钌(II)形成的配合物 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -联吡啶),其光物理和光化学尚未见报导。

钌(II)配合物的光化学反应不同于钌(III),因为钌(II)配合物在溶液中通常是稳定的,在大多数情况下发生光取代反应,而且光反应的机制和光产物与照射波长、溶剂的性质有关。本文报导了 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在这些方面的研究结果及一些光物理性质。

实 验 部 分

1. 试剂

$\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 购自美国Strem公司; $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})][\text{PF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ 配合物均按照文献的方法制备^[2]。

本文于1985年9月5日收到。

中国科学院科学基金资助的课题

cis-Ru(bpy)₂(N₃)₂·H₂O在乙腈中吸收光谱峰的摩尔消光系数 ϵ (M⁻¹, cm⁻¹)是7450(555 nm); 8550(383 nm); 41000(298 nm); 28600(243 nm), 与文献报导的7100; 8340; 41000及28600(在相应的波长)基本一致。用KBr压片测得的IR光谱在2000 cm⁻¹处有叠氮基团的振动吸收峰^[2], 通过吸收光谱鉴定证明: 制备的其他配合物是高纯度的, 其他药品均是化学纯试剂。

2. 仪器

Perkin—Elmer 281型IR光谱仪, HP8450 UV—Vis分光光度计; Perkin—Elmer Ls—51荧光分光光度计; Beckman ϕ 71型pH计及Varian Model 3700气相色谱仪。

3. 分析方法

为了能检测出光分解产物N₃⁻, 使用了高浓度配合物的乙腈或乙腈—水(70 V/30 V)溶液, 并在照射波长进行长时间的光分解。经照射的溶液用苯萃取, 让含有N₃⁻的苯余液通过阳离子交换树脂(Sephadex CM—C25), 取流出液与Fe³⁺形成红色的配合物^[8], 用流出液作参考溶液, 在455 nm测定光密度。

光分解生成的氮用气相色谱仪检测。将一定量的配合物乙腈溶液放入光解池, 盖上软橡皮塞, 经插入的注射针头通入氩气十分钟, 并用气相色谱仪检测光解池中确无空气后, 用白光照射光解液, 其吸收光谱的变化与该配合物的乙腈溶液用254 nm照射的变化相同。光分解后, 吸取光解池中的气体进行分析, 用纯氮绘制标准曲线。

4. 光化反应方法

实验中使用不同的光源, 254 nm用笔形低压汞灯, 光强度约在 2.6×10^{-9} einstein s⁻¹; 氩离子激光器提供514 nm的照射波长, 并用一斜面反射镜使激光束向下^[4], 从顶部进入1 cm厚度的比色池, 光强度约为 1.5×10^{-8} einstein s⁻¹; 其他波长用200瓦Hg—Xe灯为光源, 经石英透镜聚光, 通过干涉滤光片进入1 cm厚度的圆柱形石英反应池, 光解液体积均为3 ml。光化反应的装置与已报导的相似^[6]。配合物溶液的浓度应能使其在给定波长照射下, 对照射光的吸收为99~100%。

光强度的测定是用一定量的化学光量计溶液, 与光分解液在同样的反应池和同样的条件下, 于光分解前后各进行一次测定, 取其平均值计算量子产率。在254 nm、300 nm照射, 使用草酸铁(III)钾光化计^[6], 在514 nm照射, 则使用雷钠克氏盐光化计^[7]。

5. 动力学研究

cis-Ru(bpy)₂(N₃)₂·H₂O在乙腈和乙腈—水中, N₃⁻乙腈的交换速度是在波长534 nm测定溶液的光密度随时间的变化。反应开始, 加入一定量的配合物到溶液中, 摇动, 使其完全溶解, 浓度约为 8.4×10^{-5} M。用 $\ln(D_t - D_{t+\Delta t})$ 对时间 t 作图(D 为溶液的光密度), 以最小二乘法计算直线的斜率, 即为速度常数。准一级反应速度图在 $6 \Delta t$ 范围内为一直线, $\Delta t = 2500$ 秒。

6. 组成分析和量子产率的计算

用三角形图纸作图法来分析在514 nm照射配合物的光解液时, 其组成随时间的变化^[8]。

设溶液中三种组份 A、B、C 的总浓度为 C_0 , 则 A、B、C 的浓度可表示为

$$C_A = F_A C_0 \quad C_B = F_B C_0 \quad C_C = F_C C_0 \quad (1)$$

这里 F 代表以总浓度 C_0 的分数来表示的浓度。当比色池厚度为 1 cm 时为

$$D_0 = \varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B + \varepsilon_C C_C \quad (2)$$

D_0 为溶液的总光密度, ε 为摩尔消光系数, 从 (1) 和 (2) 式得到

$$\varepsilon = \frac{D_0}{C_0} = \varepsilon_A F_A + \varepsilon_B F_B + \varepsilon_C F_C \quad (3)$$

$$F_C = 1 - F_A - F_B \quad (4)$$

将 (4) 式代入 (3) 式得

$$F_A = \frac{\varepsilon - \varepsilon_C}{\varepsilon_A - \varepsilon_C} - F_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_C}{\varepsilon_A - \varepsilon_C} \quad (5)$$

在每一个选定的波长, 把已知的各 ε 值代入 (5) 式, 则 F_A 与 F_B 呈一条直线的关系 (只取三角形图纸 0 到 1 的范围)。在某一时间, 由各个波长所画出一系列直线有一共同交点, 就能给出三种组分的 F 值, 从而得出在某一时间光解液的实际组成^[8]。这样, 在光分解期间, 光反应物 $cis\text{-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度 C_A 就能从三角形图纸上的直线求出。通常, 在三角形图纸上作出的各条线并不正好相交于一点, 而是有一定区域, 这个区域的大小表明实验中存在的误差 (见图 4, 图 7)。

无论在乙腈或乙腈—水中, 用 514 nm 照射 $cis\text{-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A), 均先生成 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ (B)。在很短的光照期间, 略去这种光产物对光的吸收, 不考虑二次光分解, 配合物 A 消失的量子产率 ϕ_A 能按下列方程求得^[8]

$$(\varepsilon_A - \varepsilon_B)(C_A - C_0) + \varepsilon_B C_0 \ln \frac{C_A}{C_0} = -\frac{\varepsilon_A \phi_A I_0'}{V} (1 - 10^{-D_0 t}) t \quad (6)$$

这里, I_0' 是入射光强度; D_0 是给定照射波长的总光密度; V 是被照射溶液的体积。以方程 (6) 左边的项对 $(1 - 10^{-D_0 t})t$ 作图是一条直线, 直线的斜率 S 同量子产率 ϕ_A 的关系可用下式表示:

$$S = -\varepsilon_A \phi_A \frac{I_0'}{V} \quad (7)$$

从求出的直线斜率就可计算 ϕ_A 。

在 254 nm 和 300 nm 照射配合物的乙腈—水溶液, 先按方程 (12) 计算不同光分解时间配合物浓度 C_A , 再用方程 (6), (7) 计算 ϕ_A 。

结 果 与 讨 论

1. 与溶剂交换反应动力学

$cis\text{-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在乙腈中是稳定的, 它的吸收光谱在 12 小时内无变化。但在乙腈—水中, 它的叠氮基团能与乙腈发生交换, 生成的最后产物为 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 。

实际上, 这种交换反应进行很慢, 因而给测定溶液光密度 D_{∞} 带来困难。我们将该反应视为可逆的一级反应



k_1 和 k_2 分别为正向和逆向反应的速度常数, 则^[8]

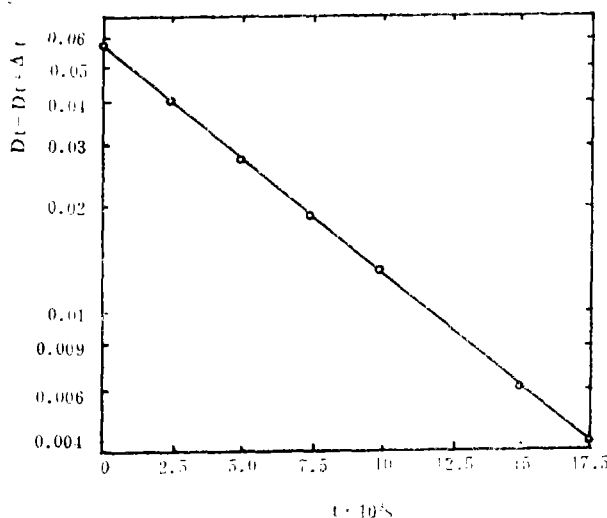


图1 $\text{cis-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在乙腈—水(70V/30V)中, 22℃时的准一级速度图

Fig. 1 Pseudo-first order rate plot for $\text{cis-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in acetonitrile—water(70V/30V) at 22℃

$$\frac{(A)_i}{(A)_0} - \frac{(A)_{i+1}}{(A)_0} = \alpha e^{-tk\Delta t} \quad (9)$$

式中 $(A)_0$ 、 $(A)_i$ 和 $(A)_{i+1}$ 分别为起始、时间 t 及距 t 有一固定时间间隔 Δt 时 A 的浓度, i 为 Δt 的数目, $i = 1, 2, 3, \dots$, α 为与平衡常数有关的系数, $k = k_1 + k_2$ 。在比色池厚度为 1cm 时

$$D_i = \epsilon_A(A)_i + \epsilon_B(B)_i \quad (10)$$

$$(A)_0 = (A)_i + (B)_i = \frac{D_0}{\epsilon_A} \quad (11)$$

从(10)和(11)式得

$$(A)_i = \frac{D_t - \epsilon_B(A)_0}{\epsilon_A - \epsilon_B} \quad (12)$$

在距 t 有一时间间隔 Δt 时

$$(A)_{i+1} = \frac{D_{t+\Delta t} - \epsilon_B(A)_0}{\epsilon_A - \epsilon_B} \quad (13)$$

由(12)和(13)式得

$$\frac{(A)_i}{(A)_0} = \frac{(A)_{i+1}}{(A)_0} = \frac{D_t - D_{t+\Delta t}}{(\epsilon_A - \epsilon_B)(A)_0} \quad (14)$$

比较方程(9)、(11)和(14)得

$$D_t - D_{t+\Delta t} = [\alpha(\epsilon_A - \epsilon_B) \frac{D_0}{\epsilon_A}] e^{-ik\Delta t} \quad (15)$$

$\ln(D_t - D_{t+\Delta t})$ 对 $i\Delta t$ 作图是一直线, 其斜率就是准一级表观速度常数 K , 在 22°C , $K_{\text{obs}} = (1.38 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{S}^{-1}$, 测得值是四次测定的平均值, 准一级速度常数图见图 1。

2. 荧光光谱

图 2 是 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在甲醇—乙醇(5V/1V)中 77K 玻璃态时, 用 245nm 激

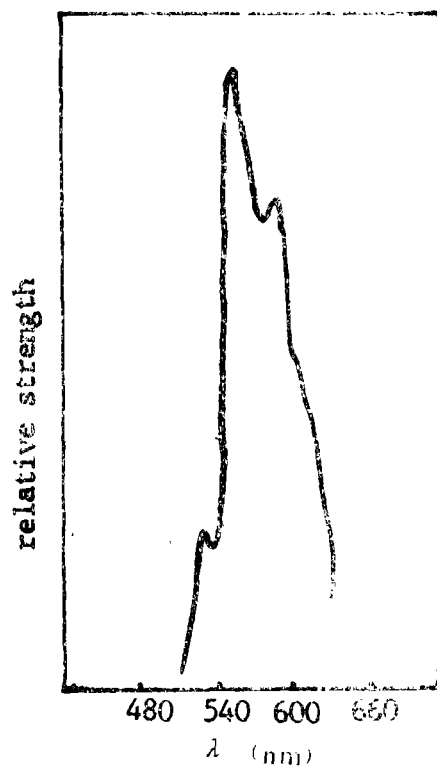


图 2 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在甲醇—乙醇(5V/1V)中 77K 玻璃态的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra for $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in methanol ethanol(5V/1V) glass at 77K

发得到的荧光光谱。该样品还用296nm和375nm分别激发,得到的发射光谱具有同样的形状和峰带位置,其最大峰约在540nm,另一弱带在580nm,且与 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^{2+}$ 在同样的溶剂中具有相同的发射位置。这些配合物的荧光谱带的形状、位置及相对强度均与文献报导的某些 $\text{Ru}(\text{II})$ 配合物^[10,11],如 $\text{cis-[Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ (py=吡啶)、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 等相似。它们的发射光谱约在 17000cm^{-1} 及 16000cm^{-1} ,有不同强度的两个峰,发射光谱的类型在所列文献中作了讨论。我们认为 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在溶剂中77K的荧光与上列配合物具有同样的性质,属于从配体到金属的荷移(LMCT)跃迁^[12]。这是因为该配合物在可见区有较强的吸收谱带(见实验部分),是由于金属到配体的荷移(MLCT)跃迁而产生的^[12]。吸收一个光子使 $\text{Ru}(\text{II})$ 离子 t_{2g} 轨道的一个电子跃迁到2,2'-联吡啶的反键 π^* 轨道或叫 $d-\pi^*$ 状态。这里 $A(t_{2g})^6 \rightarrow (t_{2g})^5(\pi^*)^1$ 激发($d \rightarrow \pi^*$)是分子中所有可能跃迁中的最低能量跃迁^[18]。当处于 π^* 轨道上的电子再向金属 t_{2g} 轨道跃迁时($\pi^* \rightarrow t_{2g}$)、激发态分子则从 $d-\pi^*$ 激发态衰减到最低能级的 $d-\pi^*$ 激发态,再回到基态发射荧光。

3. 磷光寿命

该配合物在甲醇中,用放大并经倍频的Nd玻璃脉冲激光器,在530nm激发,测定室温

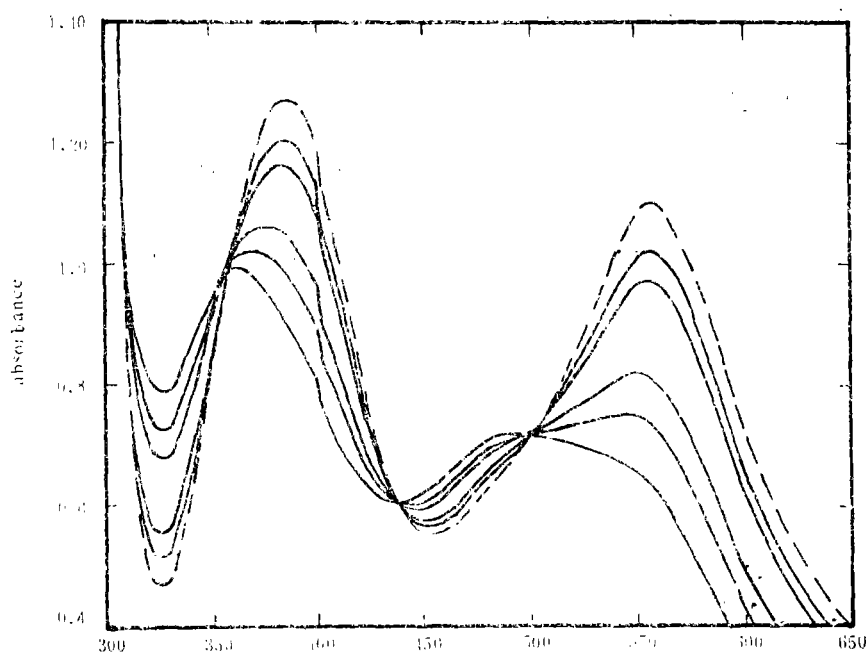


图3 浓度为 $1.48 \times 10^{-4}\text{M}$ 的 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的乙腈溶液用514nm照射时吸收光谱的变化

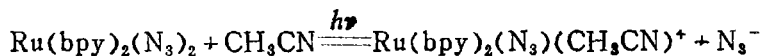
Fig.3 Absorption spectra changes during photolysis of $1.48 \times 10^{-4}\text{M}$ $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ in acetonitrile by using 514 nm.

虚线(最初光谱)与最后一条实线之间的总照射时间是37分钟
total irradiation time between dashed line, initial spectrum, and final solid line is 37 min

下的发射寿命^[4]。发射寿命是在600nm到700nm范围内,选择几个波长进行观察,其最大发射强度约在610nm附近,且发射寿命<15ns。

4. 光化学反应

在乙腈—水中用254nm和在乙腈中用514nm照射该配合物,它们的吸收光谱变化相同。图3表示在乙腈中用514nm照射时吸收光谱的变化。最后的吸收光谱与Ru(bpy)₂(N₃)(CH₃CN)⁺在同样溶剂中的吸收光谱一致,这说明上述两种情况均是一个取代反应



但在乙腈—水中,用254nm照射时,生成的N₃⁻会发生进一步的光分解产生氮^[15,16],因此,很难检出游离的N₃⁻。空白实验表明,用254nm照射NaN₃的乙腈—水溶液,观察到NaN₃含量减少。

在514nm照射该配合物的乙腈溶液,用三角形图纸分析在光照过程中溶液组成的变化表明:最后的主要光产物是Ru(bpy)₂(N₃)(CH₃CN)⁺,另一种光产物Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂²⁺极少(见图4),甚至照射长达6600秒,生成的Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂²⁺仅约5%,而Ru(bpy)₂(N₃)(CH₃CN)⁺约占93%,cis-Ru(bpy)₂(N₃)₂·H₂O尚余2%。对该反应,cis-Ru(bpy)₂(N₃)₂·H₂O在乙腈中消失的量子产率较低,如图5所示。

在乙腈—水中,用514nm照射该配合物,它的N₃⁻与乙腈发生逐步交换,首先生成Ru(bpy)₂(N₃)(CH₃CN)⁺,进而生成Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂²⁺。光分解时,溶液吸收光谱的变化示于图6。光反应机制如下:

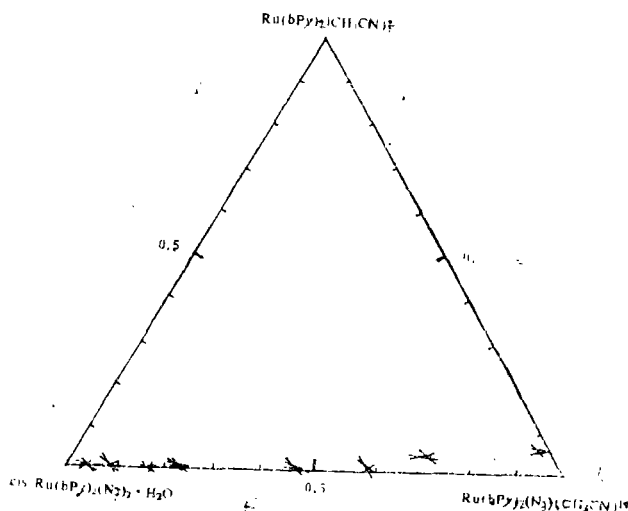
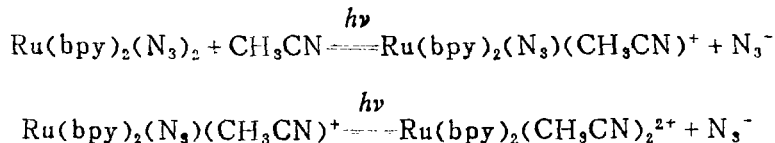


图4 用514nm光分解乙腈中的cis-Ru(bpy)₂(N₃)₂·H₂O时的组成分析

Fig. 4 Composition analysis for photolysis of

cis-Ru(bpy)₂(N₃)₂·H₂O in acetonitrile by using 514 nm

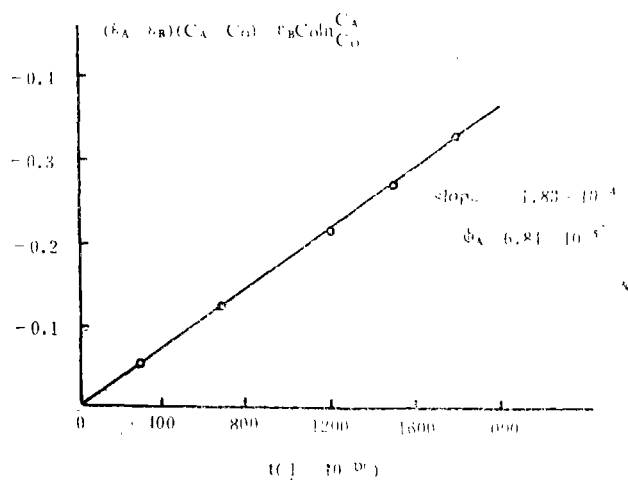


图5 作图法计算514nm光分解在乙腈中的 $cis\text{-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 消失的量子产率

Fig.5 Determination of disappearance quantum yield for photolysis of $cis\text{-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in acetonitrile using 514 nm by a graphical method

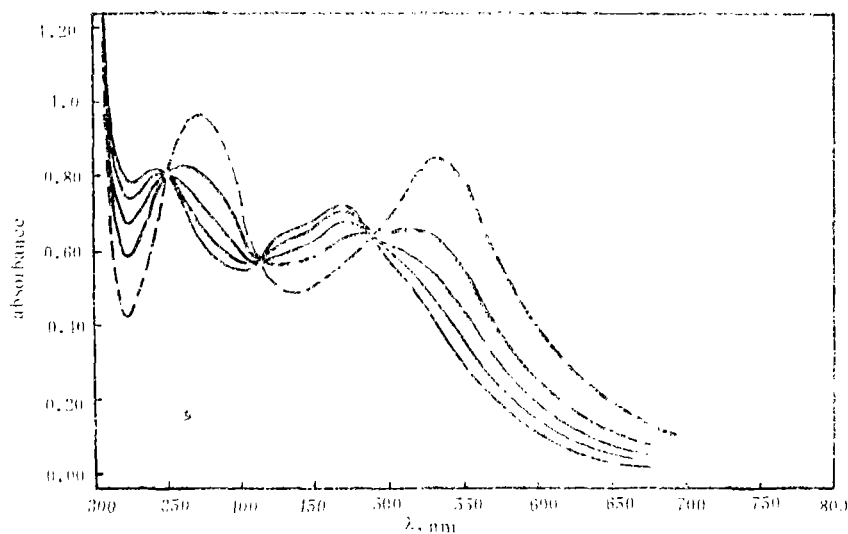


图6 用514nm光分解 $1.4 \times 10^{-4} \text{ M } cis\text{-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的乙腈—水(70V/30V)溶液时吸收光谱的变化

Fig.6 Absorption spectra changes during photolysis of $1.4 \times 10^{-4} \text{ M } cis\text{-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in acetonitrile-water (70V/30V) by using 514nm.

虚线(最初光谱)与最后一条实线之间的总照射时间是7分钟
total irradiation time between dashed line, initial spectrum, and final solid line is 7 min

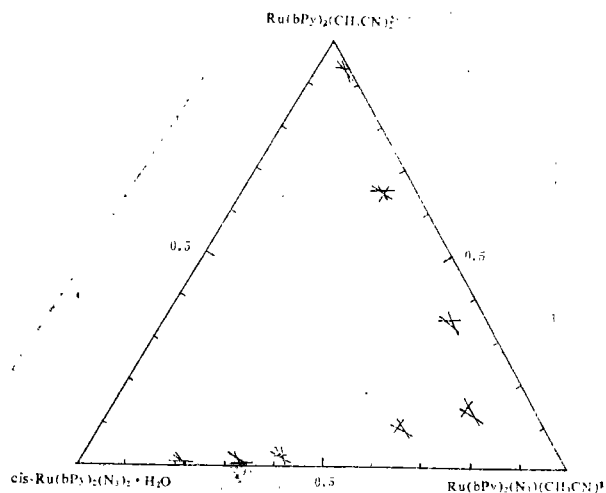


图 7 用514nm光分解 $\text{cis-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的乙腈—水
(70V/30V)溶液时的组成分析

Fig. 7 Composition analysis for photolysis of
 $\text{cis-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in acetonitrile—water
(70V/30V) solution by using 514nm

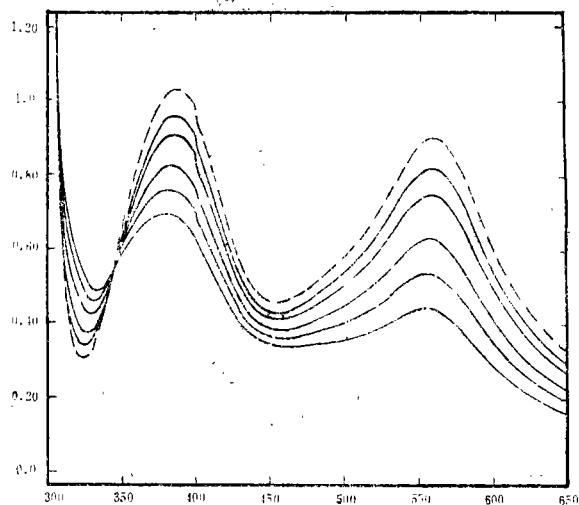


图 8 用254nm照射 $1.2 \times 10^{-4} \text{ M cis-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
的乙腈溶液观察到的吸收光谱变化

Fig. 8 Absorption spectra changes observed upon irradiating
 $1.2 \times 10^{-4} \text{ M cis-Ru(bpy)}_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in acetonitrile
by using 254nm

虚线(最初光谱)与最后一条实线之间的总照射时间是28分钟。
total irradiation time between dashed line, initial spectrum,
and final solid line is 28 min

三角形图纸分析表明:最终光产物是: $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^{2+}$ 约占93%, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 约占6.2%, 未反应的 $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 仅有0.8% (如图7所示)。配合物在溶液中消失形成 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 的量子产率是 $(5.32 \pm 0.13) \times 10^{-4} \text{ mol einstein}^{-1}$ 。

该配合物在乙腈中很稳定, 但用254nm照射时, 吸收光谱的变化与514nm照射发生的取代反应不同, 在可见区吸收峰逐渐消失 (见图8), 同时产生氮, 且一克分子配合物产生约1.5克分子氮, 显然这是一个光分解反应, 是否可能在光分解过程生成 N_3^- , 再分解产生氮, 同时使 $\text{Ru}(\text{II})$ 还原为 $\text{Ru}(\text{I})$, 尚待进一步用实验证实。

根据在556nm最大吸收的减小, 计算了该配合物在乙腈中用254nm照射时的消失速度常数, 说明是准一级光分解反应。由准一级速度常数计算该配合物在不同时间的浓度, 用浓度对时间作图, 并从最初直线的斜率, 求得量子产率为 $(0.054 \pm 0.003) \text{ mol einstein}^{-1}$ 。

$\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在不同溶剂和不同照射波长消失的量子产率列于表1。

表1 $\text{Cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的消失量子产率

Table 1 Disappearance Quantum Yields of $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

irradiation wavelength (nm)	disappearance quantum yield (mol einstein^{-1})	
	$\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}(70\text{V}/30\text{V})$	CH_3CN
254	0.129 ± 0.008	0.054 ± 0.003
300	$(8.8 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	intensity is too weak
514	$(5.32 \pm 0.13) \times 10^{-4}$	$(6.77 \pm 0.22) \times 10^{-5}$

从表1可见, 在乙腈中用514nm进行光分解, 量子产率很低, 因为在该波长照射下发生的是光取代反应, 生成的 N_3^- 可以有效地与 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 重新结合。在乙腈—水中, 虽然也是光取代反应, 但初级光产物可发生二次光分解, 因此, 量子产率比在乙腈中略高。无论在上述的那种溶剂中, 用254nm照射的量子产率, 均比在同种溶剂中用514nm进行光分解的高, 这可能是由于氮的释放, 阻止了 N_3^- 与光分解产物的结合。

致谢: 本文的部分工作是在美国南加州大学所做, 得到A. W. Adamson教授的指导, M. Cimolino博士协助测定磷光寿命, 张蕃贤先生测氮, 徐佩立先生绘制光谱图, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Reed, J. L., *Inorg. Chem.*, 20, 2590 (1981).
- [2] Brown, G. M., Callahan, R. W. and Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 14, 1915 (1975).
- [3] Dukes, E. K., Wallace, R. M., *Anal. Chem.*, 33, 242 (1961).
- [4] Chen, Z., Cimolino, M., Adamson, A. W., *Inorg. Chem.*, 22, 3035 (1983).
- [5] 赵成文、戚奎华、史晓波、汤焕毅、顾婉贞, 化学通报, 2, 10(1983).
- [6] Hatchard, C. G., Parker, C. A., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 235, 518 (1956).
- [7] Wegner, E. E., Adamson, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 394 (1966).
- [8] Sheridan, P. S., Adamson, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 3032(1974).
- [9] Adamson, A. W., *A Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, P. 686 (1973)

- [10] Krause, R. A., Ballhausen, C. J., *Acta Chem. Scand., Ser. A* 31, 535 (1977).
- [11] Klassen, D. M., Crosby, G. A., *J. Chem. Phys.*, 48, 1853 (1968).
- [12] Durham, B., Wilson, S. R., Hodgson, D. J., Meyer, T. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 600 (1980).
- [13] Crosby, G. A., *J. Chem. Educ.*, 60, 791(1983).
- [14] Walters, R. T., Adamson, A. W., *Acta Chem. Scand., Ser. A* 33, 53(1979).
- [15] Luria, M., Treinin, A., *J. Phys. Chem.*, 72, 305(1968).
- [16] Verneker, V. R., Blais, M., *J. Phys. Chem.*, 72, 774(1968).

PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF AZIDO(BIS-2,2' - BIPYRIDINE) COMPLEX OF RUTHENIUM(II)

Chen Zhong

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

Photophysical and photochemical properties of the complex $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in organic solvent and acetonitrile—water have been investigated. The complex, exciting with 245 nm etc., exhibits stronger luminescence in methanol—ethanol glass at 77 K. The emission maximum is at 540 nm and a second weak band is at 580 nm. Emission from methanol is weak and of lifetime less than 15 ns at room temperature.

When the complex was irradiated at 254 nm, 300 nm and 514 nm, the mechanism of photoreaction and quantum yields were found to be related to solvents and wavelength to be irradiated. The complex to be irradiated at 254 nm in acetonitrile—water and at 514 nm in acetonitrile results in photosubstitution reaction, last photoproduct is $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$. The disappearance quantum yields of the complex are $(0.129 \pm 0.008) \text{ mol einstein}^{-1}$ and $(6.77 \pm 0.22) \times 10^{-5} \text{ mol einstein}^{-1}$ respectively. The complex was irradiated in acetonitrile—water by using 514 nm, the photoproduct was found to be $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$, and then to transform into $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^{2+}$. The disappearance quantum yield of the complex is $(5.32 \pm 0.13) \times 10^{-4} \text{ mol einstein}^{-1}$.

Keywords photochemistry emission lifetime quantum yield azido (bis-2,2'-bipyridine) complex of ruthenium (II)