

钌—铁配合物的光诱导电子转移和能量传递研究

李重德* 范军 殷俊 段春迎 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

章肖融

(南京大学电子科学系, 南京 210093)

本文应用时间分辨激光诱导荧光光谱研究了二茂铁衍生物: $(C_{10}H_8N_2)C=N-N=CR-Fc$ ($R = H, CH_3, Fc$ 为二茂铁基) 与联吡啶钌: $(bpy)_3Ru^{2+}$ 及一系列钌—铁双核配合物的电子转移和能量传递过程。得到分子间电子转移和能量传递过程的速率常数约为 $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而分子内传递过程的速率常数约为 $10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 证实了分子内传递过程比分子间传递过程进行得更彻底。并用 Marcus 理论计算了分子间传递过程的速率常数, 探讨了转移机理, 讨论了瞬态法和稳态法所得结果的差异。

关键词: 钌—铁配合物 光诱导 电子转移和能量传递

前言

当前配合物光化学的研究重点已从单核配合物转向通过桥联配体联结的多核配合物; 在这类多核配合物中, 其结构和性质与组成它的单核配合物有着直接的联系, 但又有其自己全新的内容^[1], 特别是电子和能量可以通过桥联配体在分子内从一个核上转移到另一个核上。这种分子内转移无论是在程度上还是效率上都要比分子间转移更为彻底, 而且有可能引起转移机制的改变^[2, 3]。

自从联吡啶钌的光催化分解水的能力被人们认识以来^[4], 有关这类具有光敏性的配合物及其衍生物的合成、化学反应性、光化学及光物理性质等都有了较深入的研究^[5-7]。钌的联吡啶类多核配合物是光分子器件最有希望的基块, 钌—铬体系一直是近年来多核配合物光化学研究的重要课题^[8-10], 但对其至今也没有一种定量的处理方法能够测出其分子内的能量传递过程的速率常数。

我们曾应用稳态法获得了二茂铁衍生物 A 与 $(bpy)_3Ru^{2+}$ 分子间和钌—铁双核配合物 B 分子内能量传递的速率常数^[11]。但稳态法测定是基于荧光强度变化得到的, 其准确性较差。本文应用了时间分辨激光诱导荧光光谱对上述转移过程重新进行了测定, 直接得到其荧光的瞬态寿命, 由此算出了电子转移和能量转移的速率常数, 并根据 Marcus 理论进行了计算, 进而探讨了其转移机理。

收稿日期: 1995-12-15。

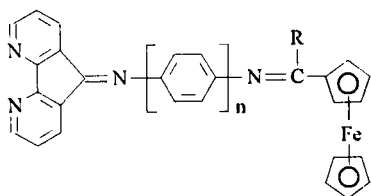
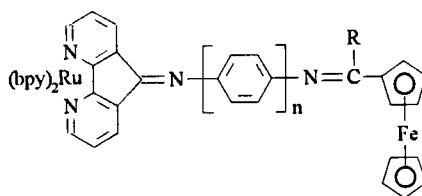
国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

李成珠同学参加部分工作。

第一作者: 李重德, 男, 53 岁, 副教授; 研究方向: 激光化学、激发态化学及分子反应动力学。

A:

B: $\text{ARu}(\text{bpy})_2$  n, R 分别为:

n :	0	0	1	1	2	2
R :	H	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
A:	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6
B:	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6

实 验 部 分

所有待测样品均为自行合成, 合成步骤参见文献^[11]。Nd:YAG 激光器(NP70, Continuum Com.)经锁模、调Q产生基频 $\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$ 的脉冲激光经倍频晶体产生三倍频激光 $\lambda_3 = 355 \text{ nm}$ 。以三倍频激光作为泵浦光源激发染料激光器(ND60, Continuum Com.), 选用 Conmarin47 作为染料, 可以产生从 438 nm-495 nm 连续可调的激光, 其在 $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ 处强度最大, 我们正好以此波长来激发 $(\text{bpy})_3\text{Ru}^{2+}$ 及 $\text{Ru}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II})$ 配合物。染料激光经分光镜后一束进入装有快速响应光电二极管的暗盒内, 产生的电信号作为Boxcar积分器(Model 4400, EG&G)的触发信号; 另一束进入样品池, 调节分光镜可控制进入样品池的激光光强。样品池为一方形石英池, 所有样品均溶解在乙腈中。激光束从样品池侧面中心射入。在垂直于激发光束样品池另一面, 用一凸透镜聚焦混合光, 再经干涉滤光片(JSL 600)滤去杂散激光及其余波长的荧光, 只透过 $\lambda_e = 600 \pm 10 \text{ nm}$ 波长的荧光进入光电倍增管(GDB-172)。PMT产生的电信号直接输入Boxcar积分器, 经多次信号平均和叠加处理后得到荧光信号随时间变化的衰减曲线, 由此直接读出或经计算机处理后算出荧光寿命值。

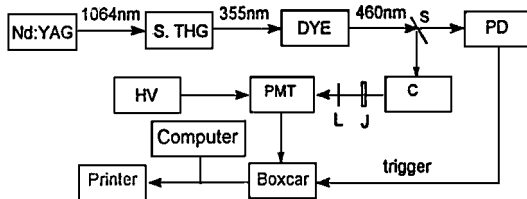


图1 实验装置图

Fig. 1 Equipment of experiment

S, THG: triple and mixing frequency crystal; PD: photo diode; C: sample cell; S: splitter; PMT: photomultiplier tube; HV: high voltage source; J: convex lens; L: interference filter

结 果 与 讨 论

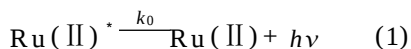
1 时间分辨激光诱导荧光光谱

钌-铁配合物典型的紫外吸收光谱在 200, 285 及 460 nm 处有吸收, 其中 460 nm 处的吸收峰被指认为 Ru 的电子从基态 S_0 到激发态 S_1 的跃迁吸收。该类化合物的连续荧光发射光谱在 460 及 600 nm 处有两个峰。图 2 示出其能级结构, 从中可知 600 nm 附近的荧光峰为 Ru 的 $T_0 \rightarrow S_0$ 态的发射。当有 Fe(II) 存在时, S_1 态的电子发生能量转移, 转移到 Fe 的 T_0 态, 则 600 nm 处的荧光强度和寿命将相应减小, 从其变化强度可以推知电子从 Ru 的 S_1 态转移到 Fe 的 T_0 态的速率。因为二茂铁的荧光在常温下很难观测到, 所以我们选择 $\lambda_e = 600$ nm 的荧光峰作为研究对象。

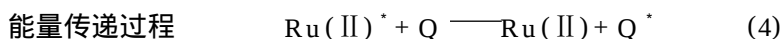
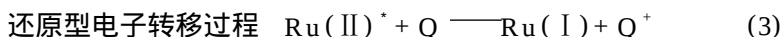
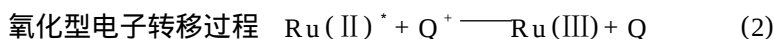
我们首先研究了分子间的电子和能量转移过程。图 3 为 $(bpy)_3RuCl_2 \cdot nH_2O$ 与二茂铁(Fe)所组成的不同浓度比溶液的荧光时间衰减谱; 进而研究了 Fe(II)-Ru(II) 双核配合物的分子内电子转移过程。图 4(a)、(b) 分别为样品 B2、B6 在乙腈溶液中的荧光时间衰减谱。

2 电子转移速率常数的计算

2.1 对单纯的 Ru(II) 配合物, 其荧光衰减表示为:



寿命 $\tau_0 = 1/k_0$ 。当有猝灭剂存在时, 可能发生的电子转移和能量传递过程包括:



对中性的二茂铁及其衍生物, 只能其自身被氧化, 即发生还原猝灭过程:



根据计算, 该过程的自由能变化为一很大的负值, 说明反应正向进行。此时

$$k = 1/\tau = k_0 + k_q[Q]$$

$$\text{即} \quad k_q = 1/[Q](1/\tau - 1/\tau_0) \quad (6)$$

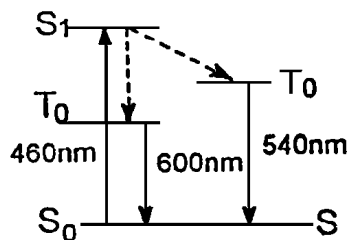


图 2 Fe(II)-Ru(II) 配合物能级示意图

Fig. 2 Energy structure of Fe(II)-Ru(II) complexes

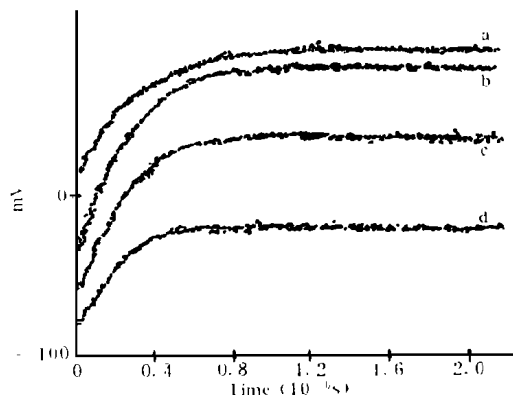


图 3 D 与 Fe 混合溶液的荧光时间衰减谱

Fig. 3 Time attenuation LIF spectroscopy of D and Fe(D/Fe: a 1/0; b 1/1; c 1/2; d 1/3)

我们将每种样品的浓度数据与纯 Ru(II) 的寿命一起代入公式(6), 并用计算机进行拟合, 得到各样品的不同浓度比的 k_q 值, 列于表 1, 为了对比, 同时列上用稳态法获得的 k_q 值。

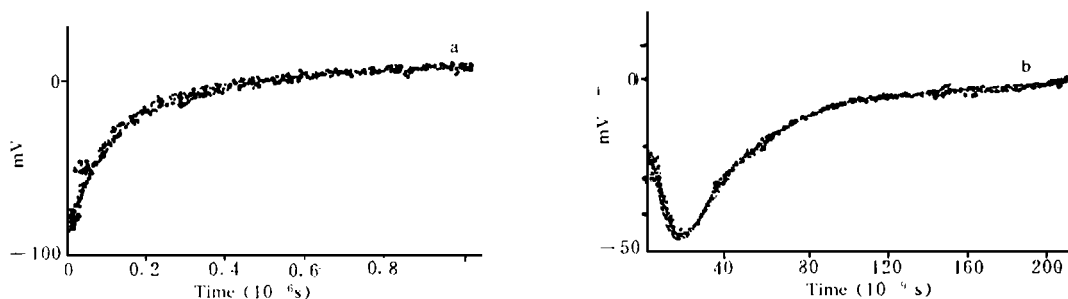


图 4 Fe(II)-Ru(II) 配合物的荧光时间衰减谱

Fig. 4 Time attenuation LIF spectroscopy of Fe(II)-Ru(II) complexes(a B2; b B6)

表 1 二茂铁衍生物对 D 荧光的猝灭

Table 1 Fluorescence Quenching of D with the Series of Ferrocene Derivatives

sample	D content (%)	flu. intensity (mV)	flu. lifetime (ns)	rate constant($10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	
				k_q^a	k_q^b
D	100.0	410	610.0	-	-
Fe+ D	50.0	132	476.4	1.48	2.5
	33.3	93	429.2		
	25.0	112	434.0		
	20.0	112	434.0		
	16.7	92	391.5		
A 2+ D	75.0	290	537.7	1.18	6.9
	50.0	262	509.4		
	25.0	198	471.7		
A 3+ D	75.0	256	494.3	1.59	3.3
	50.0	232	490.6		
	25.0	196	434.0		
A 4+ D	75.0	254	533.2	1.25	4.0
	50.0	214	498.3		
	25.0	193	465.4		
A 5+ D	75.0	248	494.3	1.66	1.9
	50.0	204	490.6		
	25.0	187	430.2		
A 6+ D	75.0	281	528.3	1.43	2.7
	50.0	250	490.6		
	25.0	182	452.8		

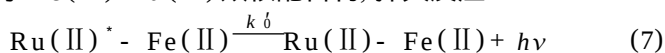
D: (bpy)₃RuCl₂ · nH₂O

a: result of this work; b: result of steady state method

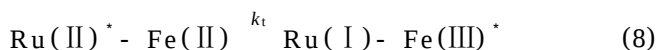
分子间的能量传递过程有辐射能量传递和非辐射能量传递两种方式, 非辐射能量传递又分为通过偶极-偶极作用进行的共振能量传递和通过交换作用进行的交换能量传递^[12]。辐射能量传递过程和共振能量传递过程都要求给体的发射光谱与受体的吸收光谱重叠^[13], 能量传递有可能在较远距离发生, 而且共振能量传递的效率与溶液的粘度无关^[14]。而交换能量

传递则要求给体与受体的电子云重叠, 能量可在短距离内传递, 这种扩散控制的传递速率与介质的粘度有关^[15]。根据实验结果, 猝灭过程的速率常数为 $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级, 远小于扩散控制的双分子过程的速率常数 ($10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 所以该过程不可能是交换能量传递。同时由于速率常数不随溶液粘度的变化而改变, 说明它基本上是共振能量传递过程。而且共振能量传递与猝灭分子的结构(链长、取代基、共轭程度)有密切关系, 而交换能量传递与这些因素无关。

2.2 对于 Fe(II)-Ru(II) 双核配合物, 猝灭反应



分子内电子转移反应



由 $k_0 + k_t = k$ 得到 $k_t = 1/\tau - 1/\tau_0$

因荧光信号较弱, 信噪比不高, 精确的计算需要采用数学解选的方法进行, 将单指数衰减信号从总的时域响应 $I(t)$ 中提取出来, 为方便计算, 采用简化公式: $I(t) = a_1 \exp(-t/\tau_0) + a_2 \exp(-t/\tau_1)$ 并用计算机进行模拟, 扣除本底, 得到 τ_1 值, 再算出 $k(t)$ 列于表 2, 同时列出稳态法结果。

钌-铁双核配合物的紫外光谱和荧光色散谱与 $(\text{bpy})_3\text{Ru}^{2+}$ 很相似, 但其荧光的强度和寿命却相差很大, 从表 2 中可以看到这一点。关于 Ru(II) 激发态的形成及性质已有充分研究, 其简单能级参见图 2, 在 460 nm 光源激发下, 电子从基态 S_0 跃迁至高能的单线态 S_1 , 再通过分子内能量重排, 形成较稳定的三线激发态 T_0 , 从 T_0 态回到 S_0 态产生 600 nm 附近的荧光。二茂铁衍生物的荧光色散谱常温难以测量, 低温(液 N_2) 下以较高能量($< 450 \text{ nm}$) 激发, 可以产生 540 nm 的荧光, 认为是 $T_0 \rightarrow S_0$ 的跃迁。在 460 nm 激光的激发下, 二茂铁系列化合物不会发光。因此在钌、铁配合物中观察到的 540 nm 处的荧光只能是钌的 S_1 激发态通过分子内能量传递将能量传给 Fe(II) , 产生 Fe(II) 的 T_0 态而发射的。

表 2 钌-铁双核配合物的荧光寿命及分子内电子转移速率常数

Table 2 Lifetime of Fluorescence and the Intramolecular Rate Constants of Electron Transfer for Ru(II)-Fe(II) Double Center Complexes

sample	flu intensity (mV)	flu lifetime (ns)	rate constant (10^7 s^{-1})	
			k_q^a	k_q^b
B1	25	307	1.62	3 ± 1
B2	20	335	1.35	4.0 ± 2.0
B3	21	264	2.15	4 ± 1
B4	24	358	1.15	4.0 ± 0.5
B5	-	-	-	4.0 ± 0.5
B6	14	2.26	2.78	3 ± 1

a: result of this work; b: result of steady state method

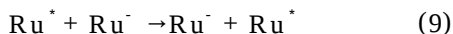
3 分子间猝灭过程的理论计算

对于分子间的电子转移猝灭, 当发生(5)式的过程时, 根据 Marcus 理论^[16], 其电子转移过程的速率常数可用下式近似计算出:

$$k_q = (k_1 K_{12} k_2)^{1/2}$$

其中 K_{12} 为(5)式的平衡常数, 其值可由猝灭过程的自由能 ΔG^0 计算出, k_1 、 k_2 分别为自交换

反应(9)、(10)的速率常数:



对于 Ru-Fe 间的电子转移过程, k_1 只与 Ru(II) 的性质有关, 猝灭剂对它没有影响, 而 k_2 只受到猝灭分子性质的影响, 可由 Marcus 理论的基本公式算出:

$$k_2 = 2 \times 10^3 \cdot (\pi R T / M)^{1/2} \cdot d^2 \cdot N_0 \cdot \exp(-\Delta F / R T) \quad (11)$$

其中 M 为 Q 的分子量, d 为 Q 与 Q^- 的接触半径, ΔF 可由下式计算:

$$\Delta F = \lambda_0 / 4 + e_1 \cdot e_2 / D_s \quad (12)$$

$$\lambda_0 = (1/2a_1 + 1/2a_2 - 1/d) \cdot (1/n^2 - 1/D_s) \cdot \Delta e^2 \quad (13)$$

其中 e_1 , e_2 为 Q 和 Q^- 的电荷, a_1 , a_2 为 Q 和 Q^- 的半径, n 为折射率, D_s 为介电常数, Δe 为转移的电荷。对于二茂铁衍生物作猝灭剂时, $e_1 e_2 = 0$, $a_1 = a_2 = d/2$, $\Delta e = 1.0623 \times 10^{-19}$ 库仑。在乙腈溶剂中 $n = 1.086$, $D_s = 37.5$ 。实验温度为 290K, 则

$$\Delta F = \lambda_0 / 4 = 1/4 \cdot 1/d \cdot 0.28 \cdot \Delta e^2 = 5 \times 10^4 / a$$

已从单晶结构上获得化合物 A 1、A 3、A 5 的半径值, 代入式(11)即可得到 k_2 值, 表 3 列出了 A 1、A 3、A 5 的分子量、半径、 ΔF 及 k_2 值。

从表 1 的结果可以看到, 对于二茂铁衍生物具有 A_n 结构的分子, 当其作为 $(bpy)Ru^{2+}$ 的荧光猝灭剂时, 其猝灭过程的速率常数 k_q 与该类分子的结构具有一定的关系。 n 值越大, 也就是中间链上的苯环数目越多, k_q 值就越大, 说明能量传递和电子转移的效率较高; 另一方面, 甲基的取代, 使得相应的 k_q 略有减小, 即电子转移和能量传递的效率稍低。 这二点变化规律符合从 k_2 值得到的变化趋势, 因为 k_2 值对于同一类分子在同样溶剂、同一反应中只受其分子的大小(d)、分子量大小(M)的影响, 且 d 的影响最显著。从表 3 的结果可以看到苯环增加导致半径增大, 从而 k_2 值明显增大。甲基的取代使半径略减小, 而分子量增加, 所以 k_2 有些减小, 导致 k_q 的减小。

表 3 分子间传递过程速率常数的理论计算

Table 3 Theoretical Calculation of the Rate Constants of Intermolecular Transfer Process

sample	M (g/mol)	d (nm)	ΔF (kJ/mol)	k_2	k_q^a	ΔG^0 (kJ/mol)	K_{12}	k_q^b
A 1	392	1.25	8.00	9.46	-	-53.1	3.71	5.6
A 2	406	-	-	-	1.18	-56.9	17.95	6.9
A 3	468	1.65	6.06	33.72	1.59	-45.4	0.152	3.3
A 4	482	-	-	-	1.25	-47.3	0.334	4.0
A 5	540	2.05	4.88	79.08	1.66	-37.6	0.0060	1.9
A 6	554	-	-	-	1.43	-39.0	0.0107	2.7

a: result of this work; b: result of steady state method;

k_2 , K_{12} , k_q^a , k_q^b : $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

从有机反应的角度看, 这一规律也可得到解释。在这一共轭体系中, 苯环的增加, 使其大 π 键的区域更大, 电子的流动性增加, 可以有充分的空间来接收从 Fe 上转移过来的电子, 因而转移电子和能量的能力都会增加; 而甲基是一个给电子的基团, 它的加入会对 Fe 上的电子向右方的转移受到一些阻碍, 则使 k_q 值有所减小, 但由于它并没有破坏整个共轭体系, 所以影响很小。

我们再看下表3的结果,从A1→A3→A5, k_2 增加迅速,而 k_q 变化并不太大,其变化速度比 $k_2^{1/2}$ 还要小,这说明在式中的另外一项 K_{12} 起着与 k_2 相反的作用, $K_{12} = C \cdot e(-\Delta G^0/RT)$, ΔG^0 值增大,会使 K_{12} 减小,从表3中可看到, A1→A3→A5 或 A2→A4→A6, ΔG^0 值逐渐增大,这就使得从 A1→A3→A5 的 K_{12} 值逐渐减小,即使 k_q 值减小。 K_{12} 与 k_2 值相反趋势作用的结果使得 k_q 的变化幅度较小,趋于平均。

但是我们在最近实验中获得的 k_q 值的变化规律与过去用稳态法获得的 k_q 值的变化方向相反(见表1),这一点可能就是由于 K_{12} 值的作用。在稳态法中,体系处于平衡状态,能充分满足 Stern-Volmer 公式的要求^[17],可以根据荧光强度变化按该公式: $I_0/I = 1 + k_q \tau_0 [Q]$ 计算。在 Marcus 理论中,其 K_{12} 值可按 ΔG^0 计算得到,与氧化还原电位有直接关系。但在时间分辨荧光光谱的测量中,由于激光的脉冲很短($\sim 10^{-9}$ s),被测样品还来不及达到平衡,所以其 K_{12} 值与稳态法中所用不同,应按 $\Delta G(T)$ 计算,而这一值较难准确获得。根据实验结果, $\Delta G(T)$ 没有 ΔG^0 那么大的变化幅度,但它们对 K_{12} 的影响方向一致,都与 k_2 相反。结果使得 $k_2 \cdot K_{12}$ 值的变化趋缓,导致 k_q 的变化不大。

参 考 文 献

- [1] Scandola, F., Bignozzi, C. A., Chiorboli, C., Indelli, M. T., Rampi, M. A., *Coord. Chem. Rev.*, **97**, 199 (1990).
- [2] Bignozzi, C. A., Roffia S., Scandola, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1644 (1985).
- [3] Scandola, F., Indelli, M. T., *Pure Appl Chem. Soc.*, **60**, 973 (1988).
- [4] Creutz, C., Sutin, N., *Proc Natl Acad. Sci USA.*, **12**, 2858 (1975).
- [5] Juris, A., Balzani, V., Barfelletti, F., Campagna, S., Belser, P., Zeleny, A. V., *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85 (1988).
- [6] Kavarnos, G. J., Turro, N. J., *Chem. Rev.*, **86**, 401 (1986).
- [7] Seddon, E. A., Seddon, K. R., *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [8] Bignozzi, C. A., Roffia, S., Chiorboli, C., *Inorg. Chem.*, **28** (1989).
- [9] Bignozzi, C. A., Indelli, M. T., Scandola, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5192 (1989).
- [10] Scandola, F., Indelli, M. T., *Pure Appl Chem.*, **60**, 973 (1988).
- [11] 段春迎, 朱龙根, 游效曾, *化学学报*, **50**, 715 (1992).
- [12] Torro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings, London, (1978).
- [13] Lamola, A. A., *Energy Transfer and Organic Photochemistry*, Interscience, New York, (1969).
- [14] Foster, T., *Fluoreszenz Organische Verbindungen*, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, (1951).
- [15] Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [16] Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956).
- [17] Gonçalves, A. M. P., Huuton, R. T., *J. Phys. Chem.*, **79**, 71 (1975).

STUDY OF PHOTO INDUCED CHARGE AND ENERGY TRANSFER IN Ru-Fe COMPLEXES

Li Chongde Fan Jun Yin Jun Duan Chunying You Xiaozeng

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Zhang Xiaorong

(*Department of Electron Science, Nanjing University, Nanjing 210093*)

In this paper, the process of electron and energy transfer in a kind of ferrocene derivatives $(C_{10}H_8N_2)C=N-N=CR-Fc$ ($R=H, CH_3$, Fc is ferrocene) with $(bpy)_3Ru^{2+}$ and a series $Ru(II)-Fe(II)$ double-center complexes are studied using the method of time resolved LIF spectroscopy. The rate constants of intermolecular process are obtained to be about $10^9 dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ and that of intramolecular process are about $10^7 dm^3 mol^{-1} s^{-1}$. The result proved that the intramolecular transfer is deeper than the intermolecular process. The difference between the result of instantaneous state method and steady state method is discussed using the theory of Marcus.

Keywords: **Ru-Fe complex** **photo-induced** **electron and energy transfer**