

Send det til dansk kemi,
Gladsaxevej 87, 2860 Søborg.

Kemiluminescens ved ruthenium(III) reduktion

af
Ole Bostруп

Indledning

Jern (Fe) er et af de almindeligste grundstoffer på Jorden. Angivelst i vægtprocent består 5% af den tilgængelige del af Jorden af dette grundstof. Nabogrundstoffet ruthenium (Ru) er derimod meget sjældent forekommende. Man regner med, at kun 0,000 005% af den os tilgængelige del af Jorden er ruthenium. Der er derfor ikke noget at sige til, at jernkemi er meget kendt, og at rutheniumkemi an-

ses for at være en specialitet. Jerns vekslende optæthed som jern(II) og jern(III), som helt enkelt kan skrives

$$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$$

indgår i mange væsentlige samfundsmæssige omkostninger. Rutheniums vekslende optæthed som ruthenium(II) og ruthenium(III)

$$\text{Ru}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ru}^{3+} + e^-$$

er langt mindre kendt. I det følgende omtales et for-

Teori

søg, hvor en ruthenium(II) forbindelse først oxideres til den tilsvarende ruthenium(III) forbindelse. Ved reduktion af ruthenium(III) forbindelse dannes ruthenium(II) forbindelse i en anslået tilstand, - betegnet med en*. Derefter afgiver ruthenium(II) forbindelse den overskydende energi under udsendelse af lys.

På figur 1 er vist opbygningen af 2,2'-bipyridin, som forkortet kaldes bipy. Dette stof danner komplekser med en række metalioner. F.H. Burstall fremstillede i midten af 1930'erne¹⁾ en række salte, som indeholdt ionen

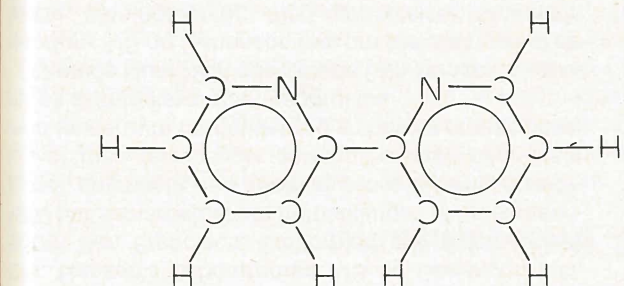
$$\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$$

f.eks. chloridet

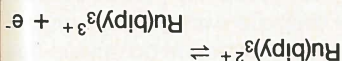
$$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

som systematisk må hedde tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dichlorid hexahydrat.

Burstalls metode var besværlig, og den gav kun et ringe udbytte, og det var derfor et væsentligt gennembrud, da Broomhead & Young²⁾ i 1982 kunne offentliggøre en enkel metode som på ca. 1 time kan give stoffet i højt udbytte. Stoffet er nu en handelsvare³⁾ og kemiske småforsøg med det er kommet indenfor rækkevidde. Allerede i 1954 havde George & Irvine⁴⁾ samlet en række data for den reversible omdannelse



Figur 1. 2,2'-bipyridin, bipy.



og Brandt m.fl. offentliggjorde samme år³⁾ en oversigtsartikel. Under passende omstændigheder kan ruthenium(II)-ionen bringes op i en anslået, forholdsvist længe eksisterende tilstand

$$\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+} + 0,35 \text{ eV} \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+*}$$

og dette interesserer den amerikanske atomenergikommission så meget, at den støttede to arbejder i 1969 af Lytle & Hercules^{4,5)} over luminescens af $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$.

Den anslåede tilstand kan frembringes ved bevisning, og så udviser stoffet fluorescens. Men den dannes også som et mellemprodukt, når man reducerer ruthenium(III) forbindelser på passende demåde. Figur 2. Gafney & Adamson udførte de fleste forsøg⁶⁾ fra 1975. Ruthenium(II) opløsningen, som er gulorange, oxideres i sur væske med bly(IV)oxid

$$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$$

og der dannes den grønne ruthenium(III) forbindelse, $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$. Overskud af bly(II)oxid filtreres fra, og man reducerer nu med tetrahydridoborat BH_4^- , som kan opfattes som et kompleks med hydridioner som ligand.