

## Zárójelentés

### Oldószerrel hangolható, többmagvú ruténium(II)komplexek előállítása és jellemzése

#### c. OTKA kutatásról (K63494)

Mivel a tervezett  $[(LL)_2Ru(\mu-LLLL)Ru(CN)_4]$  kétmagvú komplexeket (LL=diimin ligandum, pl. 2,2-bipiridil (bpy), LLLL=tetraimin ligandum) tisztán izolálni az elképzelt eljárással nem tudtuk, a kutatás első és második évében elsősorban a  $[Ru(LL)(CN)_4]^{2-}$  komplexek körének bővítésével és az előállított komplexek jellemzésével foglalkoztunk. Ez a kutatási irány több új komplexet eredményezett, amelyek fotofizikai és fotokémiai sajátosságainak meghatározásával gazdagítottuk a témakörben szerzett ismereteket. Ráműtöttünk, hogy ezeknek a fényérzékeny komplexeknek a fotofizikai tulajdonságai - mint pl. a legkisebb energiájú triplétt gerjesztett állapot és a szingulett alapállapot energiájának különbsége, a triplétt gerjesztett állapotú molekula sugárzásos és sugárzásmentes energiavesztésének sebessége - az LL ligandum vázszerkezetének változtatásával, különböző elektronszívó és elektronszállító szubsztituensekkel, az LL ligandum részleges és teljes deuterálásával, az oldószer megválasztásával és a protikus oldószerek deuterálásával széles tartományban hangolhatók [refB1]. Meghatároztuk a komplexek különböző viologének jelenlétében bekövetkező fotoindukált elektronátadási reakcióit is [refB2].

A másik kutatási irányban, az ún. síkon kívüli (OOP: out-of-plane) metalloporfirinek vizsgálatával új eredményeket értünk el a vízben oldódó 5,10,15,20-tetrakisz(paraszulfonatófenil)porfirin ( $H_2P^{4-}$ ) Tl(III) és Hg(II) ionokkal képzett különböző összetételű komplexeinek ( $TlP^{3-}$ ,  $HgP^{4-}$ ,  $Hg_2P_2^{8-}$ , és  $Hg_3P_2^{6-}$ ) azonosításával, fotofizikai és fotokémiai sajátosságaik jellemzésével [refB3 és refB4]. Semleges vagy enyhén savas acetát puffert tartalmazó vizes oldatokban sikerült stabilizálni a nagy-spinszámú vas(II)-tetrakisz(4-szulfonatófenil)porfirin, ( $Fe(II)TPPS^{4-}$ ) komplexet. Megállapítottuk, hogy ez az acetát puffer pH szabályozó szerepe mellett annak a következménye, hogy az acetát ion stabilis komplexet képez a nyomokban jelenlévő vas(III) ionokkal, és így meggátolja hogy a vas(III) ionok oxidálják a  $Fe(II)TPPS^{4-}$  komplex központi atomját. Az így stabilizált  $Fe(II)TPPS^{4-}$  elnyelési és lumineszcencia színepei alapján az OOP komplexek körébe sorolható. Vizsgáltuk a komplex fotokémiai bomlását, továbbá megállapítottuk, hogy a  $Fe(II)TPPS^{4-}$  képes megkötni a molekuláris oxigént, így hem utánzó modell komplexként is használható [refB5].

A kétmagvú komplexek szintézisútjának megtalálása szempontjából célszerűnek látszott a  $[Ru(bpp)(CN)_4]^{2-}$  (bpp=2,3-bis(2-piridil)-pirazin) komplex - ami a tervezett

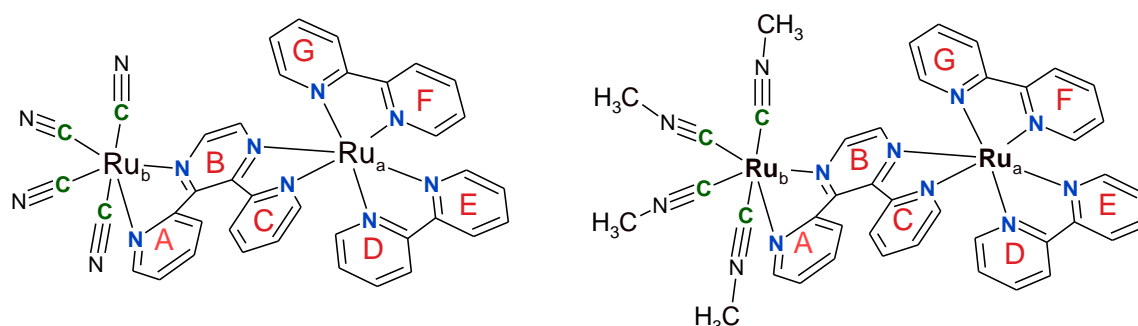
kétmagvú komplex egyik alkotórésze - protonálódási állandóinak meghatározása és a különböző mértékben protonált komplexek jellemzése. A protonálódási folyamatot UV-vis elnyelési és lumineszcenciás színekélelemzéssel és NMR spektroszkópiával követve vizsgáltuk. Az eredményeket összevetettük a  $[\text{Ru}(\text{dcb})(\text{CN})_4]^{4-}$  (dcb=4,4'-dikarboxi-2,2'-bipiridil) komplex hasonló vizsgálataival kapottakkal. Mindkét komplexre jellemző, hogy a diimin ligandum - a bpp esetében a nem koordinált piridin gyűrű nitrogén atomja, a dcb ligandumnál pedig a  $\text{COO}^-$  csoportok – protonálódását követően a koordinált cianidok protonálódása is bekövetkezik [refB6].

A vegyesligandumú ciano-diimin-ruténium(II) komplexek szolvatokróm sajátságainak mélyebb megismerése érdekében részletesen megvizsgáltuk a  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$  komplex elnyelési és lumineszcencia színeképeit tizenegy különböző oldószerben és ezeket összevetettük az idő-függő sűrűségfüggvény elmélet és  $\Delta\text{SCF}$  módszert használó elméleti számítások eredményeivel. Megállapítottuk, hogy a szolvatokróm hatást két tényező határozza meg, nevezetesen a ruténium atom és az LL ligandum töltésének különbsége, valamint a koordinált cianid ligandumok nitrogén atomja és az oldószer molekulák közötti donor-akceptor kölcsönhatás, illetve a cianid ligandum protonálódása [refB7].

Az oldószerrel hangolható  $[\text{Ru}(x,x'\text{-dmb})(\text{CN})_4]^{2-}$  komplexek ( $x=3,4,5,6$  és  $\text{dmb}=2,2'$ -dimetil-bipiridil) tér- és elektronszerkezetét, elektrongerjesztési színeképét és a fotofizikai sajátságait meghatározó molekulapályák energiaszintjét számoltuk ki sűrűségfüggvény elméleten alapuló kvantumkémiai módszerekkel, hogy a felsoroltak közül a megfelelő sajátságú komplexet tudjuk kiválasztani. Az alkalmazott elméleti módszerek magukba foglalják a B3LYP funkcionálokat és különböző bázisfüggvényeket használó geometria optimalizálást, idő függő sűrűségfüggvény elméletet B3LYP és PBE funkcionálokkal, és a vezető típusú polarizálható kontinuum modellt az oldószer hatás leírására. Az oldószerhatás pontosítására a cianid ligandumokhoz hidrogénkötéssel kapcsolódó vízmolekulákat tartalmazó klaszterekkel ( $[\text{Ru}(x,x'\text{-dmb})(\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$  is elvégeztük ezeket a számolásokat. Az elméleti számítások eredményeinek megbízhatóságát kísérletekkel támasztottuk alá. Előállítottuk a modellvegyületeket, amelyek közül a 3,3'-dmb és 6,6'-dmb származékokat először szintetizáltuk és izoláltuk. A komplexeket különböző spektroszkópiai módszerekkel ( $^1\text{H-NMR}$ , UV-Vis elnyelési és lumineszcencia színeképek és ciklikus voltametriaival meghatározott oxidációs és redukációs potenciáljaik alapján jellemeztük. Meghatároztuk a komplexek lumineszcencia kvantumhasznosítási tényezőjét és a gerjesztett állapotú komplexek élettartamát időfelbontásos technikával (ns időfelbontású lézer-villanófény fotolízis) különböző hőmérsékleteken. A mérési eredményekből számoltuk a sugárzásos és

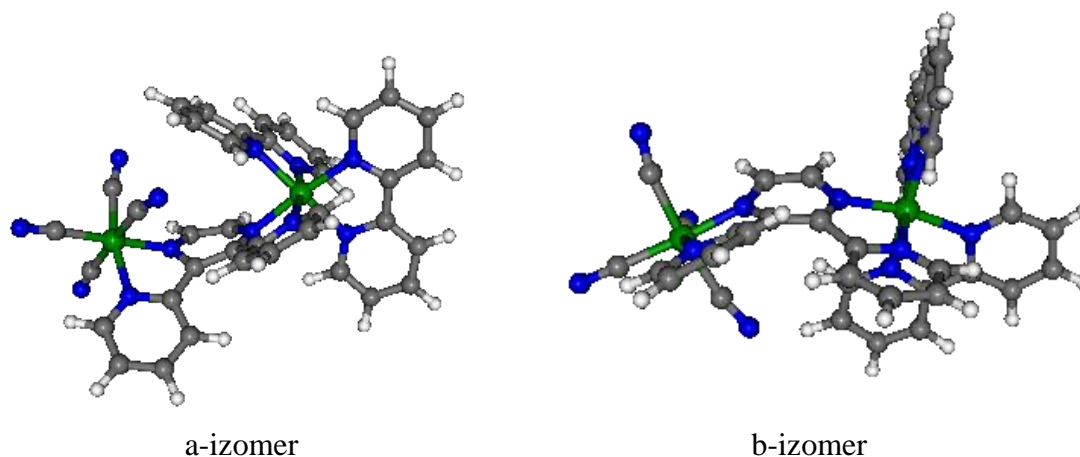
különböző sugárzásmentes energiavesztési folyamatok sebességét, illetve a potenciálgáton keresztül bekövetkező energiavesztések sebességét meghatározó paramétereket. Az elméleti számítások rámutattak, egyfelől arra, hogy a leghatékonyabban érzékenyítő komplex az 5,5'-dmb származék (1. melléklet, Table 6), másfelől arra, hogy a 3,3'-dmb és 6,6'-dmb komplexekben a diimin ligandumok szerkezete „torzult” a metilcsoportok hidrogénhez viszonyított nagy térigénye miatt. Ennek következtében a 3,3'-dmb komplexben a diimin ligandum aromás gyűrűi ellentétes irányban „fordulnak ki” az xy-síkból, a 6,6'-dmb komplexben viszont a közel kooplanáris gyűrűk együtt fordulnak el az xy-síkból (1. melléklet Fig. 1). Az utóbbi olyan tér és elektronszerkezeti változásokkal jár együtt, amelyek következtében a 6,6'-dmb-komplex nagyobb energiájú gerjesztésével előidézhető ligandumtér reakciót jósoltak az elméleti számítások. A kísérleti eredmények ezt alátámasztották; a nagyobb energiájú MLCT<sub>2</sub> gerjesztés eredményeként a diimin ligandum egyik koordinatív kötésének felbomlását mutattuk ki (1. melléklet Fig 8).

Többlépéses szintézissel előállítottuk a [(bpy)<sub>2</sub>Ru(μ-bpp)Ru(CN)<sub>4</sub>] komplexet (**1**) és metilezett származékát, a [(bpy)<sub>2</sub>Ru(μ-bpp)Ru(CNCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> komplexet (**2**) (1. ábra). Különböző spektroszkópai módszerekkel (UV-Vis, NMR, IR) és ciklikus voltametriaival nyert adatokkal jellemeztük ezeket az új vegyületeket. A szobahőmérsékleten felvett <sup>1</sup>H-NMR és nagyobb hőmérsékleten mért <sup>1</sup>H-COSY, valamint <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC, továbbá az <sup>1</sup>H NOESY spektrumok kiértékelésével kimutattuk, hogy az (**1**) komplex két szerkezeti izomer elegye. Tehát a fentebb említett spektroszkópai módszerekkel nem érzékelhető, trisz-kelát komplexekre jellemző optikai izomereken kívül további két szerkezeti izomer képződik a szintézis során. Ezekben a bpp hídligandum A és C gyűrűje ellentétes irányban billen föl, illetve le a B gyűrű síkjához viszonyítva. A két szerkezet térbeli elrendeződésének feltárását elősegítő M05/LANL2DZ geometriai optimalizálást is végeztünk.



1. ábra. Az előállított kétmagvú komplexek szerkezeti képlete az egyes alkotórészek jelölésével (Ru: a és b; aromás gyűrűk: A, B, C, D, E, F, G)

Az így kapott molekula szerkezetekben a  $Ru_a$  és  $Ru_b$  koordinációs övezetében a hídligandum  $Ru_a$ , illetve  $Ru_b$  atomokhoz koordinálódó nitrogénatomjai és a ruténium atomok által meghatározott síkok és a rájuk merőleges tengelyek a két izomerben eltérő szögeket zárnak be. Az a-izomer esetében a G gyűrű lapjával, míg a b-izomerben a D gyűrű az élével közelíti meg a megfelelő cianid ligandum nitrogénatomját (2. ábra).



2. ábra. A  $[(bpy)_2Ru(\mu-bpp)Ru(CN)_4]$  komplex két szerkezeti izomerje

Az elméleti számítások a két izomer optimalizált geometriájához tartozó energiái között  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  mutattak.

Az **1** komplex szolvatokróm sajátosságú, azaz elnyelési és lumineszcencia színeképek MLCT átmenetei oldószerekkel is hangolhatók. Ezek a sávok az oldószer akceptor tulajdonságainak erősödésével a nagyobb, gyengülésével a kisebb energiák felé tolhatók. Megállapítottuk, hogy az **1** komplex izomerjei az infravörös spektrumokban megjelenő  $\nu_{CN}$  frekvenciák, valamint az elektrokémiai adatok (oxidációs és redukciós potenciálok) alapján nem különböztethetők meg, de az ezekből nyert adatok jól illeszkednek a  $[Ru(bpp)(CN)_4]^{2-}$  és  $[(CN)_4Ru(\mu-bpp)Ru(CN)_4]^{4+}$  megfelelő adatainak trendjébe.

Bár az eredeti tervtől eltérően csak a projekt utolsó szakaszában állítottuk elő a kétmagvú, oldószerekkel hangolható fotofizikai sajátosságú  $[(bpy)_2Ru(\mu-bpp)Ru(CN)_4]$ -et, végül sikerült kidolgozni azt a szintézist és izolálási technikát, amellyel számos hasonló komplexet tudunk előállítani, szisztematikusan változtatva a hídligandum és a véghelyzetű diimin ligandumok szerkezetét.

## Hivatkozások

1. Kovács M; Ronayne K L; Browne W R; Henry W; Vos J G; McGarvey J J; Horváth A; *The effects of ligand substitution and deuteration on the spectroscopic and photophysical properties of [Ru(LL)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> complexes,* Photochem. & Photobiol. Sci. 6 (2007) 444-453.
2. Kovács M; Fodor L; Browne W R; Horváth A; *Photophysics and electron transfer reactions of [Ru(LL)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> complexes,* Radiation Phys. Chem. 76 (2007) 1236-1243.
3. Valicsek Zs; Horváth O; *Formation, photophysics and photochemistry of thallium(III) 5,10,15,20-tetrakis(4-sulphonatophenyl)porphyrin: New supports of typical sitting-atop features,* J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 186 (2007) 1–7.
4. Valicsek Zs, Lendvay Gy., Horváth O.; *Equilibrium, Photophysical, Photochemical, and Quantum Chemical Examination of Anionic Mercury(II) Mono- and Bisporphyrins,* J. Phys. Chem. B, 2008, 112 (46), 14509-14524, 2008
5. Huszánk R., Lendvay Gy., Horváth O.; *Air-stable, hem like water soluble iron(II) porphyrin: in situ preparation and characterization,* J. Bioinorg. Chem., 12 (2007) 681-690.
6. Kovács M; *Protonation Equilibria of [Ru(LL)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> complexes possessing electron donating sites on diimine ligand,* Inorg. Chim. Acta, 360 (2007) 345-352.
7. Fodor L., Lendvay Gy., Horváth A.; *Solvent dependence of absorption and emission spectra of Ru(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>: experiment and explanation based on electronic structure theory,* J. Phys. Chem. A., 111 (2007) 12891-12900.
8. Szabó P., Lendvay Gy., Horváth A., Kovács M.; *The effect of the position of methyl substituents on photophysical and photochemical properties of [Ru(x,x'dmb)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> complexes: Experimental confirmations of the theoretical predictions* (beküldésre előkészítve).
9. Kovács M., Szalontai G., Lendvay Gy., Horváth A., *Photophysics and NMR characterisation of new dinuclear ruthenium complexes of type Ru(bpy)<sub>2</sub>(μ-bpp)Ru(CN-X)<sub>4</sub>* (szerkesztés alatt).

Megjegyzés: A projekt keretében elért további eredmények közzétételét később, 2 éven belül tervezzük, ezért kérjük, hogy a jelentésben foglaltak alapján született minősítést az OTKA kiegészítő eljárásban módosítani szíveskedjen, figyelembe véve a később megjelent közleményeket.