

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**[Ru(LL)(CN)₄]²⁻ TÍPUSÚ KOMPLEXEK FOTOFIZIKAI ÉS
FOTOKÉMIAI TULAJDONSÁGAI**

Készítette:
Kovács Margit
Kémia Doktori Iskola

Témavezető:
Dr. Horváth Attila
egyetemi tanár

Pannon Egyetem, Kémia Intézet
Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

Veszprém
2007

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉS

Már a XIX. század végén felismerték, hogy nagy lehetőségek rejlenek a fényenergia hasznosításában. Napjainkban a fosszilis energiahordozók használatának káros következményei és készleteik csökkenése miatt már kényszer is a megújuló és környezetbarát alternatívák kutatása, fejlesztése és alkalmazása a gyakorlatban. Így nem meglepő, hogy az elmúlt 3-4 évtizedben a fotofizikai és fotokémiai szempontból ígéretes molekulák kutatása jelentős fejlődésen ment keresztül. A fotoaktív rendszerek kutatása azonban természetesen nem kizárólag napenergia hasznosítása miatt fontos, számos más gyakorlati alkalmazás, mint pl. a fotokatalízis, orvosi diagnosztika és terápia, lumineszcenciás és elektrolumineszcenciás szenzorok fejlesztése sarkallják az újabb tudományos erőfeszítéseket. A szerves fotokémiai rendszerekben jelentős szerepet töltenek be az átmenetifém-ionok koordinációs vegyületei, ezen belül is a különböző ruténium(II)-komplexek.

A vegyesligandumú ruténiumkomplexek csoportján belül a kezdetektől nagy érdeklődés mutatkozott a cianokomplexek iránt, mivel más átmeneti-fémionok ilyen vegyületeiről régóta közismert, hogy elnyelési színeképük oldószerfüggő és a cianidligandumok híd szerepet betöltve összekapcsolhatnak több fémcentrumot is. Ebből a szempontból a [monodiimin-tetraciano-rutenát(II)]-komplexek ideális összetételűek, mivel a diiminligandum révén rendelkeznek a *trisz*-komplexekre jellemző előnyös fotofizikai tulajdonságokkal, de ezzel párhuzamosan a cianokomplexekben rejlő lehetőségeket is magukban hordozzák, azaz fotofizikai tulajdonságaik oldószerfüggők, és összetettebb szupramolekuláris rendszerekbe is beépíthetők. Napjainkban számos kutatócsoport szentel jelentős figyelmet annak, hogy a fényenergiát hasznosító molekuláris méretű készülékeket, illetve meghatározott funkciók ellátására alkalmas szupramolekulákat állítson elő. A *trisz*-(diimin)-ruténium(II)-komplexekről több évtized alatt tekintélyes mennyiségű adat gyűlt össze arra vonatkozóan, hogy a diiminligandumok megválasztása hogyan befolyásolja a legkisebb energiájú lumineszkáló állapot energiáját és a gerjesztett

komplex eltűnéséért felelős fotofizikai folyamatok sebességét. Ezek ismerete elengedhetetlen, amennyiben működőképes, a célfeladatnak megfelelő rendszereket akarunk előállítani. Annak ellenére, hogy tetraciano-komplexeket - jelen dolgozat megírásának idejére - már tekintélyes számú különböző diiminligandummal állítottak elő, és több szupramolekuláris rendszerben is alkalmazták azokat, részletes fotofizikai jellemzésüket nem végezték el. Ezért a szerző PhD munkájának elsődleges célja az, hogy a gerjesztett komplexek fotofizikai folyamatait részleteiben is megismerje, s a diimineket ezeket befolyásoló hatását megértse. Tekintettel a komplexek oldószerérzékenységére várható volt, hogy az oldószerdeuterálás is jelentősen módosíthatja a gerjesztett állapot eltűnési sebességét így ennek vizsgálatát is fontosnak ítéltük.

A vegyületcsalád részletes vizsgálatával természetesen távlati célokat is kitűztünk. A tetraciano-ruténium(II)-komplexek ugyan könnyen beépíthetők többmagvú rendszerekbe cianidoldali koordinációval, de a variabilitásuk tovább növelhető, ha olyan diiminligandumot tartalmaznak, amely szabad donoratomjaival koordinálódhat további központi atomokhoz. Két ilyen típusú komplexet is előállítottunk és jellemeztük azokat azért, hogy a későbbiekben segítségükkel összetettebb, meghatározott funkciójú, pl. egyetlen redoxicentrumú, több kromofórcsoportot magában foglaló antennához kapcsolt rendszereket építhessünk fel.

2. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A vizsgált komplexek mindegyike saját készítésű preparátum, melyek előállítása irodalmi leírat, illetve annak továbbfejlesztett változata alapján történt. Az elnyelési színeképeket Specord M40 hagyományos kétutas és Specord S100 diódasoros spektrofotométerrel, a lumineszcenciás színeképek Perkin-Elmer LS50B típusú spektrofluoriméterrel készültek. A lumineszcencia-élettartamok meghatározásánál lézervillanófény-fotolízis rendszert használtunk, melynek gerjesztő fényforrása egy Quantel Brilliant típusú Nd:YAG lézer. A 77 K-en mért

kisugárzási színeképeket egy módusú Franck-Condon analízisnek megfelelően, Marquard módszerrel illesztettük. A komplexek jellemzéséhez és a sav-bázis egyensúlyi vizsgálatához szükséges ^1H , ^2D , ^{13}C és ^{13}C -HSQC NMR spektrumok Varian Unity 300 és Bruker Avance 400-as spektrométereken készültek.

3. TÉZISEK

- I. Előállítottunk és jellemeztünk tizenhét különböző diiminligandumot tartalmazó $[\text{Ru}(\text{LL})(\text{CN})_4]^{2-}$ komplexet (LL=1,10-fenantrolin és 2,2'-bipiridil szubsztituált származékai és azok különböző deuterált változatai), melyek közül tizennégy új.
- II. Az elnyelési és kisugárzási színeképek alapján megállapítottuk, hogy a $[\text{Ru}(\text{LL})(\text{CN})_4]^{2-}$ komplexek körében a metilcsoportok hatására az MLCT sáv kék, míg elektronszívó szubsztituensek (fenil és karboxi) hatására az MLCT sáv vörös eltolódása következik be.
- III. A komplexek 77 K-en felvett kisugárzási színeképeinek egy módusú Franck-Condon analízise alapján megállapítottuk, hogy:
 - (i) A fenantrolinszármazékok kisebb gerjesztett állapotbeli torzulással jellemezhetők, mint a bipiridilszármazékok, ami a fenantrolinváz merevebb szerkezetének következménye.
 - (ii) A fenilcsoportok mindkét sorozatban csökkentik, míg a metilcsoportok növelik a gerjesztett állapotbeli torzulást. Az előbbi az MLCT gerjesztés során a diiminligandum π^* pályájára kerülő elektron kiterjedtebb delokalizációjával magyarázható.
- IV. A komplexek vizes oldatával végzett hőmérsékletfüggő lumineszcencia-élettartam és kvantumhasznosítási tényező mérések eredményeiből meghatároztuk a hőmérsékletfüggetlen (k_{ph} és k_{nr}) és a potenciálgáton átvezető folyamatok sebességét, illetve a sebességet meghatározó paramétereket (A és ΔE).

- (i) Kimutattuk, hogy a hőmérséklettől független sugárzásos és sugárzásmentes energiavesztési folyamat sebessége is jelentősen függ a diiminek vázszerkezetétől és szubsztituenseitől.
- (ii) A fenilcsoportok csökkentik k_{nr} értékét, ami összefüggésbe hozható a gerjesztett állapot kisebb mértékű torzulásával.
- (iii) Az A és ΔE paraméterek értékei jelzik, hogy a gerjesztett $[Ru(LL)(CN)_4]^{2-}$ komplexek hőmérsékletfüggő eltűnéséért elsősorban a negyedik-MLCT állapot felelős a 3dd állapottal szemben.
- (iv) A diiminek deuterálása a k_{nr} és A kismértékű csökkenését okozza.
- (v) A dpphen ligandum részlegesen deuterált származékaival képzett komplexek fotofizikai adatai rámutattak, hogy a phen váz 5,6 pozíciójának csekély, míg a 2,9 pozíciónak fontos szerepe van a sugárzásmentes energiavesztésben.

V. Nehésvízben és különböző mértékben deuterált metanol oldószerben végzett hőmérsékletfüggő élettartamméréseinkkel rámutattunk a másodlagos koordinációs szféra sugárzásmentes folyamatokat meghatározó szerepére.

- (i) Deuterált oldószerben a ligandumdeuterálásnál tapasztaltakat jelentősen meghaladó mértékben csökken a k_{nr} és A értéke is.
- (ii) Az A paraméter érzékenysége az oldószer és ligandumdeuterálásra alátámasztja, hogy a hőmérsékletfüggő energiavesztés a negyedik-MLCT állapoton keresztül történik.
- (iii) A különböző mértékben deuterált metanolokban kapott adatok igazolják az oldószermolekulák OH csoportjának sugárzásmentes energiavesztési folyamatokban betöltött fontos szerepét.
- (iv) A deuterált oldószerekben kapott kísérleti görbék együttes kiértékelése rámutatott, hogy a $[Ru(LL)(CN)_4]^{2-}$ komplexek esetében a 3dd állapoton keresztüli energiavesztés hatékonysága kicsi.

VI. Két, a diiminligandumon is protonálható $[\text{Ru}(\text{LL})(\text{CN})_4]^{2-}$ komplex (LL=bppz és dcb) sav-bázis egyensúlyait vizsgálva megállapítottuk, hogy:

- (i) A $[\text{Ru}(\text{bppz})(\text{CN})_4]^{2-}$ komplex MLCT állapotának energiája nem változik meg az első proton felvételének hatására, míg a $[\text{Ru}(\text{dcb})(\text{CN})_4]^{4-}$ komplexnél jelentős vörös eltolódás kíséri a diiminoldali protonálódást.
- (ii) A diiminligandum elektronszívó jellegének következtében az első cianidligandum protonálódását mindkét komplexben kisebb pK_s érték jellemzi, mint a bpy analógban.
- (iii) ^{13}C -NMR spektroszkópiai vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a $[\text{Ru}(\text{bppz})(\text{CN})_4]^{2-}$ komplexnél az első protonálódási lépés a szabad piridingyűrű nitrogénjén következik be.
- (iv) A dcb-vel képzett komplexben erős az elektronikus csatolás a diimin és a cianid-ligandumok között, míg a bppz-nél ez alig kimutatható.
- (v) Folytonos bevilágítású és lézervillanófény fotolízis vizsgálatokkal beláttuk, hogy a diimineknél protonálható helyeinek nő a bázicitása gerjesztett állapotban.
- (vi) Az egyszer protonált komplexek kialakulása mindkét vegyületnél a lumineszcencia-élettartam jelentős csökkenéséhez vezet.

4. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK ÉS ELŐADÁSOK

Az értekezés alapját képező közlemények

Margit Kovács, Attila Horváth:

Temperature dependent study on photophysics of $\text{RuL}(\text{CN})_4^{2-}$ complexes: effects of diimine ligand and solvent deuteration, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 335, 69-75.

Margit Kovács, Attila Horváth: The effect of H/D-bond solute-solvent interaction on deactivation channels of MLCT excited state of $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, 16313-19.

Margit Kovács, Protonation equilibria of $[\text{Ru}(\text{LL})(\text{CN})_4]^{2-}$ complexes possessing electron donating sites on the diimine ligand. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 345-352.

Margit Kovács, Kate L. Ronayne, Wesley R. Browne, William Henry, Johannes G. Vos, John J. McGarvey, and Attila Horváth, The effects of ligand substitution and deuteration on the spectroscopic and photophysical properties of $[\text{Ru}(\text{LL})(\text{CN})_4]^{2-}$ complexes, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2007**, 6, 444-453.

Margit Kovács, Lajos Fodor, Wesley R. Browne, Attila Horváth, Photophysics and electron transfer reaction of $[\text{Ru}(\text{LL})(\text{CN})_4]^{2-}$ complexes, *Rad. Phys. Chem.*, DOI:10.1016/j.radphyschem.2007.02.011

Az értekezés témájához kapcsolódó tudományos közlemény

Tünde Megyes, Gábor Schubert, Margit Kovács, Tamás Radnai, Tamás Grósz, Imre Bakó, Imre Pápai, Attila Horváth: Structure and properties of $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ complex and its solvent environment: X-ray diffraction and density functional study; *J. Phys. Chem. A* **2003**; 107(46); 9903-9909.

Az értekezés témájához nem kapcsolódó tudományos közlemények

Róbert Józai, Imre Beszeda, Attila C. Bényei, Andreas Fisher, *Margit Kovács*, Mikhail Maliarik, Péter Nagy, Andrey Shchukarev; Metal-metal bond or isolated metal centers? Interaction of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ with the square planar transition metal cyanides, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9643-9651.

Gábor Szalontai, *Margit Kovács*, Distinction of Tris(diimine)ruthenium(II) Enantiomers Chiral by Virtue of Helical Chirality. Temperature-dependent Deuterium NMR Spectroscopy in Partially Oriented Phases. *Magn. Reson. Chem.*, **2006**, 44, 1044-1050.

Tudományos előadások, poszterek

Kovács Margit és Horváth Attila: A $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4]$ komplexek fotofizikai sajátosságai.; Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Munkabizottságának ülése, Balatonalmádi 2000. május 27-28.

Margit Kovács and Attila Horváth: Variation of photophysical properties in the series of $\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4^{2-}$ complexes. (poszter) 18th IUPAC Symposium on Photochemistry, Dresden 2000. július 22-27.

Margit Kovács and Attila Horváth: Effect of diimine ligand on the MLCT excited state decay of $\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4^{2-}$ complexes. (poszter); 14th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Veszprém 2001. július 07-12.

Kovács Margit és Horváth Attila: Oldószer deuterálás hatása a $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4]$ komplexek fotofizikai folyamataira.; Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Munkabizottságának ülése, Gyöngyöstarján 2002. október 24-25.

Tünde Megyes, Tamás Grósz, Tamás Radnai, *Margit Kovács*, Attila Horváth, Zoltán May, László Simándi, Structure determination of some ruthenium and iron complexes by X-ray diffraction. (előadás) 28th International Conference on Solution Chemistry, Debrecen 2003. augusztus 23-28.

Kovács Margit, Wesely Browne és Horváth Attila: Néhány $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4]$ komplex fotofizikai sajátossága (L=1,10-fenantrolin és különböző származékai); Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Munkabizottságának ülése, Gyöngyöstarján 2003. október 30-31.

M. Kovács, W. Browne, J. G. Vos, K. L. Ronayne, J. J. McGarvey and A. Horváth, Spectroscopic and photophysical studies of (phenanthroline)tetracyanoruthenate(II) complexes. (előadás) Perspective of photochemistry in the new millenium, Badgastein, 2004. március 7-11.

Kovács Margit, Fodor Lajos, Kardos Andrea és Horváth Attila: A $[M(LL)(CN)_4]^{2-}$ komplexek fotofizikai és fotokémiai sajátságai (M=Fe és Ru; LL=2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolin és származékaik); XXXIX. Komplexkémiai Kollokvium, 2004. május 26-28. Agárd-Gárdony

Margit Kovács, Lajos Fodor, Wesely R. Browne, Johannes G. Vos, Kate L. Royane, John McGarvey and Attila Horváth, Spectroscopic and Photophysical studies of a series of $Ru(LL)(CN)_4^{2-}$ complexes employing solvent and ligand deuteration, (előadás) 15th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Hong Kong, 2004. július 4-9.

Kovács Margit A gerjesztett $[Ru(L)(CN)_4]^{2-}$ komplexek energia szintjének és fotofizikai folyamatainak szabályozása. Magyar Tudományos Akadémia Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság kihelyezett ülése, Veszprém, 2005. április 14.

Gábor Szalontai és Margit Kovács NMR investigations in partially oriented phase. Utilization of anisotropic residual effect. Investigation of perdeuterated Ru(II)-diimine complexes by 2H NMR, (előadás) Magyar Tudományos Akadémia NMR spektroszkópiai Munkabizottságának ülése, Budapest 2005. október 14.

Margit Kovács, Lajos Fodor, Attila Horváth: Photophysical characterization of $[Ru(dcb)(CN)_4]^{2-}$ and $[Ru(bppz)(CN)_4]^{2-}$ and their protonated derivatives. (poszter), Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein 2006. március 5-9.

Gábor Szalontai and Margit Kovács: Distinction of Tris(bisimine)ruthenium(II) Enantiomers Chiral by Virtue of Helical Chirality. Temperature-dependent Deuterium NMR Spectroscopy in Partially Oriented Phases. (poszter), EUROMAR, York 2006. július 16-21.

Margit Kovács, Lajos Fodor, Wesely R. Browne, Attila Horváth, Photophysics and photochemistry of $[Ru(LL)(CN)_4]$ complexes, (előadás) 11th Tihany symposium on radiation chemistry, Eger 2006. augusztus 26-31.

Szalontai Gábor és *Kovács Margit* Enantiomerek megkülönböztetési lehetőségei részlegesen rendezett királis fázisú ^2H NMR spektroszkópiával. Helikálisan királis trisz(diimin)-ruténium(II) komplexek vizsgálatai. XI Anyagszerkezeti konferencia, Mátrafüred, 2006. május 23-24.

