

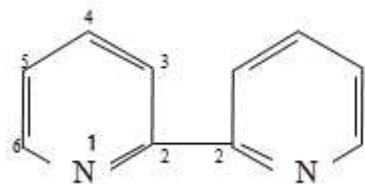
СИНТЕЗ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Производство возобновляемого топлива, незагрязняющего окружающую среду, посредством прямого преобразования солнечной энергии в химическую энергию остается самой сложной задачей для ученых. Разнолигандные комплексы Ru(II) действуют как фотосенсибилизаторы и катализаторы для расщепления воды [1]. Помимо этого, они являются типичными сенсбилизаторами, используемыми в качестве преобразователей солнечной энергии из-за их уникального долгоживущего возбужденного состояния (³ ПЗМЛ), передачи заряда от металла лиганду [2]. Считается, что катион метилвиологена (MV²⁺) быстро вступает в реакцию с Ru(II) посредством передачи электрона для создания Ru(III). В случае если присутствует необратимый окисляемый донор, будет скапливаться приведенный радикал метилвиологена (MV⁺) и посредством добавления таких катализаторов как PtO₂ водород сможет достаточно колебаться от воды. Поэтому каталитическое расщепление воды и преобразование солнечной энергии комплексами Ru(II) обеспечивает сильный толчок для синтезирования более разнолигандных комплексов рутения.

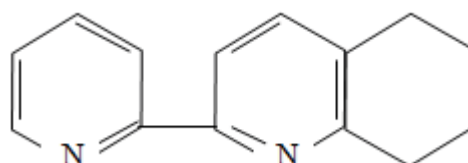
В асимметрическом гидросилилировании кетона использовались новые комплексы рутения, несущие разные хиральные бисфосфины и хиральные N.N'-донорные лиганды. Результаты свидетельствуют, что азотсодержащий лиганд участвует в каталитически активных видах, а для повышения энантиоселективности реакции участвует только один эквивалент амина [3]. Помимо этого, было изучено люминесцентное поведение (спектры излучения и время существования излучения) разнолигандных комплексов Ru(Bpy)(LL)²⁺ (Bpy–2,2'-бипиридил). Достигнутые результаты показали, что безызлучательные процессы дезактивации явно зависят от вязкости. Это предполагает, что виды колебаний со сверхбольшой амплитудой (низкочастотный), которые вероятнее всего являются скелетным движением Ru-N, входят в безызлучательные процессы дезактивации как активизирующие и связывающие виды колебаний. В последнее время раствор многих внутрикомплексных соединений поглощает видимый свет сверхшироких интервалов концентрации и, таким образом, предоставляет простой способ количественного определения микроколичества данных веществ [4].

В данной работе, мы описываем использование *транс*[RuCl₂(Dpte)₂] (Dpte – (дифенил(тио)этан)) для синтеза ряда

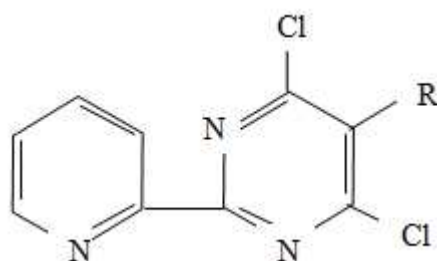
разнолигандных комплексов Ru(II). Реакции осуществляются относительно просто и легко [11]. Диимин лиганды (Вру, пиридил квинолин (Pyq), 4,6-дихлор-2-(2-пиридил) пиридин (Dcrrpm), 4,6-дихлор-5-метил-2-(2-пиридил) пиридин (Dcmrrpm), 4,6-дихлор-5-фенил-2-(2-пиридил) пиридин (Dcprpm) могут заменить 2 координированных атома хлора.



Dcrrpm (R=H)

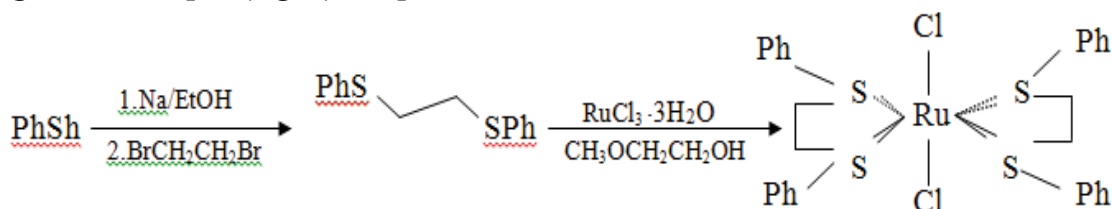


Dcmrrpm (R=CH₃)



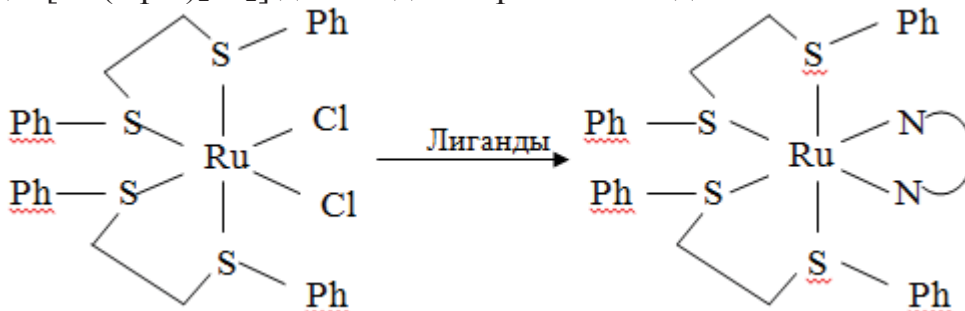
Dcprpm (R=Ph)

RuCl₃ · 3H₂O вступил в реакцию с Dpte в 2-метоксиэтанол, чтобы произвести [Ru(Dpte)₂Cl₂].



Предположительно дифенил дисульфид является сильным восстановителем. Свободный дисульфид может быть, как в форме *транс*, так и в *нескладной*. Формы *транс* имеют IR полосу на 1200 см⁻¹ приписанную колеблющемуся режиму CH₂, который отсутствует в спектрах IR *нескладных* форм, следовательно, переходные сульфиды вероятно являются *трансами* [5]. В УФ спектре *транс*[Ru(Dpte)₂Cl₂] доминирует сильная полоса поглощения с центром в 256 нм, который также присутствует в свободном спектре лиганда и может быть приписан локализованному π-π* переходу основанному на фенил группе. Полоса на 313 нм является вероятно из-за S → d(Ru^{II}) переноса заряда от металла лиганду (ПЗМЛ), соответствующему акцептору орбитали на сере, являющимся или 3d или σ*.

Спектры IR для комплексов I-V имеют полосы приблизительно в пределах 1600-1615 и 1470-1570 см^{-1} , которые приписаны к частотам растягивания C=N и C=C дисульфида и амина соответственно. В общем, частота C=N в этих комплексах увеличивается при комплексовании [12]. Данные высшие точки говорят о комплексовании лиганд в $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ для создания разнолигандных комплексов Ru(II):



В частности, присутствие пика PF_6^- в пределах 830-840 см^{-1} из-за комплексования диимин лиганда относится к $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ для образования комплексов, которые оседают как соль PF_6^- . Функциональное группирование N=C=N (ферроин группа) двухатомного лиганда (2,2'-бипиридин) было показано для определения характерной стабильности и насыщенности цвета внутрикомплексных соединений, образованных из этого лиганда и нескольких переходных металлов.

Спектральные данные ^1H ЯМР для комплексов I-V показывают синглетный пик на 3.1 мд, характерный для единицы метилена, близкому атому серы ($\text{PhS}\underline{\text{C}}\text{H}_2$). Помимо этого, все спектры показывали пик в пределах 7.1-7.4 мд, характерный для фенила группы ($\underline{\text{P}}\text{hS}\text{CH}_2$). Протоны на долях пиридина показывали пики в ожидаемом диапазоне химического сдвига. Характерный пик на 7.45 мд для соединения III указывает на присутствие одного протона в доле пиридина, который исчезает в соединении IV и V из-за замены группой метила и фенила соответственно. Этот результат также был доказан присутствием синглетного пика на 2.55 мд в соединении IV, характерном для протонов метила и мультиплетного в пределах 6.8-7.1 мд, характерном протону фенила в соединении V.

Спектральные данные ^{13}C ЯМР для вышеуказанных соединений также хорошо согласовались с ожидаемыми областями химического сдвига. Пик 33.2 во всех спектрах указывает на присутствие углерода, близкого атому серы ($\text{PhS}\underline{\text{C}}\text{H}_2$). Помимо этого, пик C (2) в долях пиридина в соединениях III, IV и V находится на 162,5-163 мд, а два пика на 149 и 151 мд указывают на присутствие C-Cl в доле пиридина для соединений II, IV и V.

Спектры электронного поглощения (Таблица 3) показывают пики в двух основных областях, ниже 330 нм и сильный, очень широкие

полосы в видимых областях выше 400 нм. Спектр электронного поглощения для исходного материала $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ показывает сильную полосу поглощения с центром в 298 нм ($\epsilon_{\text{макс}} = 3.2 \times 10^4 \text{ л мол}^{-1} \text{ см}^{-1}$), которая также присутствует в спектре свободного лиганда (Dpte) и может быть приписан лигандно-локализованному π - π^* переходу, основанному на группе фенила [9-15]. Полоса на 313 нм является вероятно из-за S $d(\text{Ru}^{\text{II}})$ переноса заряда от металла лиганду (ПЗМЛ) соответствующему акцептору орбиталей на сере, являющемуся или $3d$ или σ^* . Коох и Таубе [15] показали существование таких (ПЗМЛ) переходов в комплексах подобных $[(\text{NH}_3)_5\text{RuS}(\text{CH}_3)_2]$. Другие две слабые полосы на 415 и 498 нм приписаны как d - d переход $\{^1E \quad ^1A_2 \quad ^1A_1\}$.

В комплексах $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{L}]^{+2}$, где L = Вру, Руq, Дсррп, Дсрррп и Дсррррп, УФ область (ниже 330 нм) являются сложными π - π^* хелата серы и π - π^* полос гетероциклического соединения азота некомплексированного диимина, а также Dpte лиганд в растворе. Самой широкой и сильной полосой в видимой области для всех комплексов является наложение многих ПЗМЛ полос от металла d -орбиталей в Dpte и Диимин лиганд орбиталь ($^1\pi^*(\text{L}) \quad d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$) ПЗМЛ переходов.

Реакция комплексирования *транс*- $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ со смешанным Диимин лигандом (Вру, Руq, Дсррп, Дсрррп и Дсррррп) образует новые комплексы разнолигандного Ru(II). Эти комплексы достигают максимальной фото и химической стойкости, и высокой поглощающей способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амойал Е. Солнечная Энергия и Солнечные Элементы. 1995, том 38, стр.249.
2. Томас Дж.М. Теоретическая и Прокладная Химия, 1990, том 62, номер 6, стр. 1003.
3. Томас Дж.М. Теоретическая и Прокладная Химия, 1986, том 58, номер 9, стр. 1193.
4. Кинг В., Люпинг Ю. Дж. Ам.Общ.Хим. 2000, том 122, номер 48, стр. 11806.
5. Фернандо С.Р.Л., Махаруф У.С.М. Дж. Ам.Общ.Хим. 1996, том 118, номер 24, стр. 5783.