

Streszczenie

Niniejsza praca doktorska jest podsumowaniem dotychczasowej pracy badawczej, którą od 2011r. realizuję w Zakładzie Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem dr hab. Jana Grzegorza Małeckiego. Badania prowadzone przeze mnie w tym zakresie koncentrowały się na właściwościach strukturalnych i spektroskopowych grupy fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II), otrzymanych w oparciu o prekursorzy $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ oraz $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, z ligandami N-heteroaromatycznymi. W ramach pracy uzyskałam 30 związków koordynacyjnych rutenu(II), które podzielić można na trzy grupy: pseudohalogenowe pochodne związków wyjściowych o wzorach ogólnych $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$, NCO^-), $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ oraz $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$, NCS^-); związki koordynacyjne z ligandami dwukleszczowymi N,X-donorowymi ($\text{X} = \text{N}$, O) o wzorach ogólnych $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ oraz $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (gdzie L – dwukleszczowy ligand N,O- lub N,N-donorowy) oraz chlorkowe i pseudohalogenowe związki koordynacyjne rutenu(II) z heteroaromatycznymi, N-donorowymi ligandami jednokleszczowymi o wzorach ogólnych $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ (gdzie $\text{X} = \text{Cl}$, NCO , N_3 , NCS , $\text{L} =$ jednokleszczowy ligand N-heterocykliczny). Otrzymane związki poddano badaniom strukturalnym i spektroskopowym ze szczególnym uwzględnieniem elektronowych widm emisyjnych. Dyskusję uzyskanych wyników eksperymentalnych rozszerzono o wyniki obliczeń kwantowo-mechanicznych. Struktura cząsteczkowa i krystaliczna otrzymanych związków koordynacyjnych została jednoznacznie określona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Przeprowadzone badania widm emisyjnych w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu związków $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ oraz $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$, NCS^-) wykazały mieszany charakter emisyjnego stanu wzbudzonego (*LLCT/MLCT*) oraz wpływ procesów dezaktywacji termicznej do stanów wzbudzonych *MC*, który jest charakterystyczny również dla pozostałych dwóch grup otrzymanych związków koordynacyjnych. Natomiast brak luminescencji związków koordynacyjnych $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$, NCO^-) można powiązać z wielkością odchyżeń od idealnej oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego, na skutek zawady sterycznej spowodowanej obecnością trzech ligandów trifenylfosfinowych.

Drugą grupę uzyskanych w ramach pracy doktorskiej połączeń koordynacyjnych stanowią związki z ligandami dwukleszczowymi N,O-donorowymi oraz N,N-donorowymi. Wśród nich dość szeroką grupę stanowią związki o wzorach ogólnych $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ oraz $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (gdzie L – pochodne karboksylowe pierścieni heterocyklicznych). Na podstawie struktur elektronowych tych związków stany wzbudzone określono jako *MLCT* z domieszką stanów wzbudzonych *ILCT*. Wzbudzenia w zakresie nadfioletu prowadzą do uzyskania pasm emisji obejmujących zakres bliskiego nadfioletu oraz barwy niebieskiej światła widzialnego. Natomiast widma ekscytacji i emisji $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ (gdzie L – pochodne 8-hydroksychinoliny) w stosunku do widm emisji w poprzedniej grupie są przesunięte batochromowo, co rozszerza zakres spektralny uzyskiwanej emisji w badanej grupie związków o barwę zieloną i czerwono-pomarańczową. Ponadto w tej grupie związków spełnione są warunki zajęcia procesów fluorescencyjnego rezonansowego przeniesienia energii (FRET) pomiędzy stanami wzbudzonymi *IL* oraz *MLCT*.

Otrzymano i scharakteryzowano również chlorkowe i pseudohalogenowe związki koordynacyjne z jednokleszczowymi ligandami N-heterocyklicznymi. W szeregu związków z 4-pirolidynopirydyną stwierdzono wpływ orbitali π^* trifenylfosfiny w zakresie przejść elektronowych odpowiadających wzbudzeniom, natomiast dla związków z 4-(4-nitrobenzylo)pirydyną stwierdzono udział orbitali π^* liganda pirydynowego. Wpływ ligandów pseudohalogenowych na orbitale HOMO, został zobrazowany poprzez procentowy udział orbitali tych ligandów w HOMO (oraz diagramy gęstości stanów), i na tej podstawie stwierdzono, że charakter stanów wzbudzonych w przypadku chlorkowych związków może być określony jako *MLCT*, natomiast w przypadku ich pseudohalogenowych analogów stany wzbudzone mają charakter *MLLCT* lub *LLCT*.

Wydajności kwantowe w badanych związkach są w zakresie od kilku do kilkunastu procent, przy czym większe wydajności kwantowe emisji wyznaczono dla związków z ligandami dwukleszczowymi, aniżeli dla chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych z ligandami jednokleszczowymi. Nanosekundowe czasy życia stanów wzbudzonych (w temperaturze pokojowej) badanych związków wskazują na znaczny udział dezaktywacji termicznej stanów wzbudzonych *MLCT*.

Jednym z aspektów, które są charakterystyczne dla większości znanych z literatury związków koordynacyjnych rutenu(II) jest fakt, że luminescencja takich układów zazwyczaj ograniczona jest do zakresu barwy czerwonej i pomarańczowej. Jednym z podjętych problemów badawczych było sprawdzenie, czy możliwe jest uzyskanie maksimum emisji w szerszym zakresie spektralnym. Fosfinowe związki rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi, którym dotychczas poświęcano mniejszą uwagę, jeśli idzie o właściwości luminescencyjne, wykazują emisję w zakresie wyższych energii, rozszerzając tym samym zakres spektralny emisyjnych związków koordynacyjnych tego pierwiastka.

Anna Maroń