

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.192+541.49

Н. В. Иванова, В. В. Сизов, А. Б. Никольский, А. И. Панин

ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ  
[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup> И [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

Неизменный интерес, проявляемый к комплексам двухвалентного рутения с 2,2'-бипиридином (bpy) на протяжении многих десятилетий, обусловлен в первую очередь уникальными свойствами *трис*-бипиридилного комплекса, которые делают его перспективным для накопления и преобразования солнечной энергии [1]. Однако несмотря на сотни работ, посвященных исследованию фотохимических и люминесцентных свойств [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, до сих пор не существует единой точки зрения относительно природы низших возбужденных состояний этого комплекса. В работе [2] обнаружены и проанализированы изменения в путях дезактивации низших возбужденных состояний комплексов в ряду [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup>. Было установлено, что время жизни люминесценции систематически уменьшается, падая до 0 в случае [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup>, а вероятность конкурирующей с люминесценцией фотохимической реакции акватации лигандов увеличивается. Изменение поведения возбужденных комплексов в зависимости от числа полипиридиновых лигандов связывалось с изменениями в энергетической диаграмме возбужденных состояний [2–5]. В настоящее время общепризнано, что люминесцируют несколько низших состояний <sup>3</sup>MLCT, в то время как реакции фотоакватации идут из возбужденного состояния *d*—*d*-типа. Предполагалось, что эти состояния лежат несколько выше низшего фотоинертного набора состояний <sup>3</sup>MLCT и заселяются в результате термической активации. Отсутствие люминесценции в случае [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup> объяснялось тем [2], что его <sup>3</sup>(*d*—*d*)-состояния расположены значительно ближе к <sup>3</sup>MLCT, чем в [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> и [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, и вероятность заселения фотоактивного <sup>3</sup>(*d*—*d*)-состояния с последующей химической реакцией должна быть выше, чем в *бис*- и *трис*-бипиридилных комплексах.

В данной работе мы приводим результаты квантовохимических исследований свойств низших возбужденных состояний с переносом заряда и возбужденных состояний *d*—*d*-типа двух последних членов указанного ряда — комплексов [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup>, различающихся способом дезактивации их возбужденных состояний. Расчеты выполнены методом конфигурационного взаимодействия (КВ) в приближении CINDO/S с учетом эффектов сольватации [6, 7]. Использованные в данной работе значения параметров  $V_{out}$ , моделирующих эффекты сольватации, составляли –2,16 эВ для [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и –3,24 эВ для [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup>. Детали расчетов, параметризация и принципы построения базиса КВ описаны в работах [8, 9]. Расчеты обоих комплексов выполнены в однотипных конфигурационных базисах, включающих возбуждения с участием группы верхних занятых  $\pi$ (bpy),  $d_{\pi}$ (Ru) и нижних свободных  $\pi^*$ (bpy) МО, а также занятых и свободных МО, имеющих вклады  $d_{\sigma}$ -АО Ru.

Использованы следующие длины связей: Ru—N(NH<sub>3</sub>) — 2,15 Å, Ru—N(bpy) — 2,08 Å, геометрические параметры 2,2'-bpy взяты из работы [10] для [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Комплексу [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup> приписана симметрия C<sub>2v</sub>, комплексу [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> — C<sub>2</sub>, без учета внутренней структуры молекул NH<sub>3</sub>. Оси координат выбраны таким образом, что в моно-бипиридилном комплексе атомы азота молекулы 2,2'-bpy расположены на осях (–x, –y), в бис-бипиридилном комплексе — на осях (x, y) для одной молекулы 2,2'-bpy и (–x, –z) — для другой.

В опубликованных к настоящему времени работах, посвященных неэмпирическим КВ расчетам возбужденных состояний комплексов с полипиридиновыми лигандами, основное внимание уделено *трис*-бипиридилному комплексу, причем рассматривались только низшие возбужденные состояния MLCT типа (см., например, [11]). Одновременное корректное рассмотрение возбужденных состояний и СТ, и *d*—*d*-типов требует, с одной стороны, очень больших вычислительных ресурсов, с другой — учета взаимодействия со средой, особенно необходимого в случае низкосимметричных моно- и бис-бипиридилных комплексов. Выполнение этих требований в рамках неэмпирических методов в настоящее время затруднительно, что, по-видимому, и является одной из причин отмеченных ограничений в выборе задач и круга объектов.

В работе [12] приведены результаты полуэмпирических расчетов методом INDO спектров поглощения ряда комплексных соединений Ru(II) и Ru(III) с азотсодержащими лигандами, в том числе [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Однако представленные в ней данные касаются лишь возбужденных состояний *d*<sub>π</sub> → π\* и π → π\*-типа, переходам в которые соответствуют большие силы осцилляторов; сведения об энергиях состояний *d*—*d*-типа отсутствуют, более того, имеется указание на то, что переходы этого типа не обнаружены в области 29000—31000 см<sup>–1</sup>, где они ожидались на основании анализа экспериментальных спектров.

Разработанный нами полуэмпирический вариант метода КВ позволяет рассматривать с единых позиций возбужденные состояния всех типов. Как было показано на примере комплексов [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> и [Ru(CN)<sub>6</sub>]<sup>4–</sup> [8], он правильно передает относительное расположение СТ и *d*—*d*-возбужденных состояний. Это дает нам основание полагать, что такой расчет способен правильно передавать и основные тенденции в относительном расположении возбужденных состояний в бипиридилных комплексах Ru(II).

В табл. 1 и 2 рассчитанные нами энергии и интенсивности переходов в спектрах рассматриваемых комплексов сопоставлены с данными экспериментальных спектров поглощения [13]. Спектры обоих комплексов очень похожи, в каждом из них

Т а б л и ц а 1

Энергии переходов (ΔE, эВ), коэффициенты экстинкции (ε, М<sup>–1</sup> см<sup>–1</sup>), силы осцилляторов (f), полученные экспериментально [13] и рассчитанные методом CINDO—E/S для комплекса [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>bpy]<sup>2+</sup>

Эксперимент		Результаты расчета			
ΔE	ε	Симметрия	ΔE	f	Отнесение
2,36	3950	B <sub>2</sub>	2,02	0,005	<i>d</i> <sub>π</sub> →π*
		A <sub>1</sub>	2,30	0,094	
3,39	6380	A <sub>1</sub>	3,09	0,073	<i>d</i> <sub>π</sub> →π*
		B <sub>2</sub>	3,10	0,090	
4,20	33000	B <sub>2</sub>	4,62	0,890	π→π*
		A <sub>1</sub>	5,57	0,420	

Т а б л и ц а 2

Энергии переходов ( $\Delta E$ , эВ), коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ,  $M^{-1} cm^{-1}$ ), силы осцилляторов ( $f$ ), полученные экспериментально [13] и рассчитанные методом CINDO—E/S для комплекса  $[Ru(NH_3)_2(bpy)_2]^{2+}$

Эксперимент		Результаты расчета			
$\Delta E$	$\epsilon$	Симметрия	$\Delta E$	$f$	Отнесение
2,54	11000	A	2,46	0,026	$d_{\pi} \rightarrow \pi^*$
		B	2,48	0,043	
		B	2,70	0,106	
		A	2,28	0,033	
3,58	8700	B	3,43	0,063	$d_{\pi} \rightarrow \pi^*$
		B	3,43	0,068	
		B	3,65	0,071	
		A	3,68	0,062	
4,20	70000	A	4,58	0,378	$\pi \rightarrow \pi^*$
		B	4,66	1,013	
		B	4,78	0,102	
		B	4,84	0,133	
		B	5,00	0,157	
5,10	23000	A	5,63	0,635	$\pi \rightarrow \pi^*$
		A	5,63	0,170	

$[Ru(NH_3)_4bpy]^{2+}$  и 3,9—4,4 эВ —  $[Ru(NH_3)_2(bpy)_2]^{2+}$ .

Комплексы  $[Ru(NH_3)_4bpy]^{2+}$  и  $[Ru(NH_3)_2(bpy)_2]^{2+}$  обладают также близкими энергетическими диаграммами низших возбужденных состояний. В обоих случаях ниже всех лежит уровень  ${}^3MLCT$ , отвечающий переносу заряда с Ru(II) на  $\pi^*$ -орбитали bpy. Далее идут другие триплетные и синглетные уровни СТ типа. В табл. 3 приведены индексы кратностей связей Ru—N(NH<sub>3</sub>) и Ru—N(bpy),  $W$ , для основного и нескольких низших триплетных состояний MLCT и  $d-d$ -типа комплексов  $[Ru(NH_3)_4bpy]^{2+}$  и  $[Ru(NH_3)_2(bpy)_2]^{2+}$ . Из этих данных следует, что при СТ возбуждении прочности связей рутения с лигандами несколько увеличиваются и, следовательно, соответствующие ЭВС достаточно устойчивы к замещению лигандов. Низшее триплетное возбужденное состояние  $d-d$ -типа расположено примерно на 1 эВ выше низшего возбужденного состояния СТ, далее в интервале 0,4 эВ следуют еще три состояния  ${}^3(d-d)$ . Все они характеризуются значительным ослаблением прочностей связей рутения с одним или несколькими лигандами.

Расчеты возбужденных состояний комплексов  $[Ru(NH_3)_4bpy]^{2+}$  и  $[Ru(NH_3)_2(bpy)_2]^{2+}$ , выполненные в одинаковых конфигурационных базисах, показали, что разность энергий низших триплетных состояний СТ и  $d-d$ -типа,  $\delta E = E({}^3MLCT) - E({}^3(d-d))$ , составляющая 1,08 эВ в случае  $[Ru(NH_3)_2(bpy)_2]^{2+}$ , понижается до 0,90 эВ у  $[Ru(NH_3)_4bpy]^{2+}$ . Эти разности энергий соответствуют равновесной геометрии основного состояния комплексов. Однако в отличие от возбужденных состояний MLCT минимум потенциальных кривых возбужденных состояний  $d-d$ -типа должен быть смещен в сторону больших длин связей M—L. Это

имеется по две интенсивные полосы в видимой и ближней УФ областях, обусловленные переходами с переносом заряда  $d_{\pi}(Ru) \rightarrow \pi^*(bpy)$ , и по две полосы с максимумами около 4,2 и 5,1 эВ, отвечающими внутрилигандным возбуждениям. При переходе от моно-к бис-бипиридилному комплексу положение последних практически не меняется, обе полосы СТ смещаются в сторону больших энергий на ~0,2 эВ, интенсивности всех полос возрастают примерно в два раза. Расчеты хорошо передают все отмеченные особенности спектров этих соединений. Введение во внутреннюю координационную сферу второй молекулы 2,2'-bpy в основном приводит к простому удвоению числа переходов с данной энергией и интенсивностью, не внося в спектр качественно новых элементов. Малоинтенсивные переходы в синглетные состояния  $d-d$ -типа расположены в области 3,4—4,5 эВ в случае комплекса

Т а б л и ц а 3

Энергии ( $E$ ) и индексы кратностей связей  $W(\text{Ru—N})^*$  низших возбужденных состояний MLCT и  $d-d$ -типа комплексов  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{2+}$

Состояние	$E$ , эВ	$W(\text{Ru—NH}_3)$	$W'(\text{Ru—NH}_3)$	$W(\text{Ru—bpy})$	$W'(\text{Ru—bpy})$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+}$					
$^1A_1$ MLCT	0	0,422	0,432	0,394	0,394
$^3B_1$ MLCT	1,854	0,503	0,490	0,451	0,451
$^3B_2$ MLCT	1,906	0,491	0,501	0,458	0,457
$^3A_1$ MLCT	1,961	0,491	0,501	0,451	0,451
$^3B_2$ $d-d$	2,752	0,303	0,429	0,263	0,263
$^3A_2$ $d-d$	2,942	0,363	0,279	0,341	0,341
$^3B_1$ $d-d$	3,023	0,333	0,312	0,312	0,312
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{2+}$					
$^1A$ MLCT	0	0,405	0,405	0,395	0,409
$^3A$ MLCT	2,28	0,464	0,464	0,469	0,463
$^3B$ MLCT	2,29	0,464	0,464	0,469	0,462
$^3A$ MLCT	2,42	0,466	0,466	0,455	0,476
$^3B$ MLCT	2,43	0,466	0,466	0,453	0,474
$^3B$ $d-d$	3,36	0,340	0,256	0,371	0,351
$^3A$ $d-d$	3,46	0,366	0,377	0,255	0,355
$^3B$ $d-d$	3,59	0,293	0,281	0,421	0,279

\*Значения  $W(\text{Ru—NH}_3)$  и  $W'(\text{Ru—NH}_3)$ , приведенные для комплекса  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+}$ , соответствуют связям  $\text{Ru—NH}_{\text{цис}}$  и  $\text{Ru—NH}_{\text{транс}}$ . Значения  $W(\text{Ru—bpy})$  и  $W'(\text{Ru—bpy})$ , приведенные для комплекса  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ , соответствуют связям  $\text{Ru—N}$  для двух разных бипиридилных лигандов.

подтверждают наши расчеты, выполненные для комплекса  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpy})_2]^{2+}$ , в котором длины связей рутения с молекулами аммиака, расположенными на оси  $z$ , увеличены на 0,15 Å [14]. В этом случае разность электронных энергий низших триплетных состояний MLCT и  $d \rightarrow d$  составила лишь 0,33 эВ. Таким образом, величина потенциального барьера для перехода  $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3(d-d)$  должна быть меньше, чем значения  $\delta E$  для вертикальных электронных переходов, и состояния  $^3(d-d)$  могут оказаться доступными для термического заселения. Вполне вероятно, что отмеченное нами понижение значения  $\delta E$  при переходе от  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{2+}$  к  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+}$  оказывается достаточным для качественных изменений в поведении фотовозбужденных комплексов.

В работе [2] сближение  $^3\text{MLCT}$  и  $^3(d-d)$ -состояний при замене  $\pi^*$ -акцепторного лиганда bpy на  $\sigma$ -донорные лиганды  $\text{NH}_3$  объяснялось повышением энергии  $d$ -орбиталей и, как следствие, относительной стабилизацией возбужденных состояний  $d-d$ -типа. Это объяснение, однако, представляется несостоятельным, так как в одной из предыдущей работ [15] мы показали, что  $\pi$ -связывание за счет обратного переноса электронной плотности с  $\text{Ru}(\text{II})$  на  $\pi^*$ -акцепторные орбитали полипиридиновых лигандов в подобных системах играет незначительную роль. Об этом свидетельствуют и результаты, полученные в данной работе. В комплексе  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+}$ , в котором  $\pi$ -связи с 2,2'-bpy могут давать  $d_{yz}$ - и  $d_{xz}$ -АО Ru, их заселенности составляют по 1,96 ед. зар. электрона. В комплексе  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ , где  $\pi$ -связи могут образовывать три  $d$ -орбитали, эти АО имеют следующие заселенности:  $d_{yz}$  1,94,  $d_{xz}$  1,96 и  $d_{xy}$  1,96 ед. зар. электрона, т.е. заселенность  $d_{yz}$ -

орбитали, которая в бис-бипиридилном комплексе образует  $\pi$ -связи с обеими молекулами 2,2'-bpy, уменьшается всего на 0,02 ед. зар. электрона по сравнению с моно-бипиридилным комплексом. Больше оснований для объяснения наблюдаемых изменений в значениях  $\delta E$  с позиции теории кристаллического поля. Поскольку 2,2'-bpy — лиганд более сильного поля, чем  $\text{NH}_3$ , расщепление уровней  $d_{\pi}-d_{\sigma}$  (и энергии  $d-d$ -переходов) должно увеличиваться в ряду моно-, бис-, трис-бипиридилный комплекс; энергии MLCT переходов в этом ряду также должны увеличиваться (в результате понижения  $d_{\pi}$ -уровня), но в меньшей степени. Действительно, приведенные в табл. 3 энергии низших  ${}^3\text{MLCT}$  и  ${}^3(d-d)$ -состояний комплексов  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{2+}$  согласуются с этой картиной.

В целом полученные нами результаты подтверждают предложенное на основании эксперимента объяснение причин различного поведения возбужденных комплексов  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bpy}]^{2+}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ . В моно-бипиридилном комплексе возможно термическое заселение состояния  ${}^3(d-d)$ , которое должно приводить к эффективному фоторазложению комплекса. В бис-бипиридилном комплексе заселение состояния  ${}^3(d-d)$ , лежащего выше, чем в моно-бипиридилном, оказывается менее вероятным, и доминирующим каналом дезактивации возбужденного состояния  ${}^3\text{MLCT}$  становится люминесценция.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-33130) и "Университеты России" (грант № 2200).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Juris A., Balzani V., Barigebetti F. et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 1988. – **84**. – P. 85 – 217.
2. Kobayashi H., Kaizu Y. // *Ibid.* – 1985. – **64**. – P. 53 – 64.
3. Samuels A.C., De Armond M.K. // *Inorg. Chem.* – 1995. – **34**, N 22. – P. 5548 – 5551.
4. Anderson P.A., Deacon G.B., Haarmann K.H. et al. // *Ibid.* – 1995. – **34**, N 24. – P. 6145 – 6157.
5. Rillema D.P., Blanton C.B., Schaver R.J. et al. // *Ibid.* – 1992. – **31**, N 9. – P. 1600 – 1606.
6. Panin A.I., Sizova O.V. // *J. Comput. Chem.* – 1996. – **17**, N 2. – P. 178 – 184.
7. Сизова О.В., Панин А.И., Барановский В.И., Иванова Н.В. // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 4. – С. 603 – 618.
8. Сизова О.В., Панин А.И., Барановский В.И., Иванова Н.В. // Там же. – № 2. – С. 195 – 205.
9. Сизова О.В., Панин А.И., Барановский В.И., Иванова Н.В. // Там же. – С. 206 – 219.
10. Rillema D.P., Jones D.S., Levy H.A. // *Chem. Commun.* – 1979. – N 19. – P. 849 – 851.
11. Daul C., Baerends E.J., Vernooijs P. // *Inorg. Chem.* – 1994. – **33**, N 16. – P. 3538 – 3543.
12. Broo A., Linkoln P. // *Ibid.* – 1997. – **36**, N 12. – P. 2544 – 2553.
13. Curtis J.C., Sullivan B.P., Meyer T.J. // *Ibid.* – 1983. – **22**, N 2. – P. 224 – 236.
14. Сизова О.В., Иванова Н.В., Еришов А.Ю. и др. // *Журн. общ. химии.* – 1997. – **67**, № 9. – С. 1409 – 1414.
15. Сизова О.В., Барановский В.И., Иванова Н.В., Никольский А.Б. // Там же. – № 11. – С. 1771 – 1779.

Санкт-Петербургский  
государственный университет  
E-mail: ovs@inorg.chem.spb.su

Статья поступила  
19 мая 1998 г.