

التحضيرات والخواص الضوء فيزيائية لبعض معقدات داي ايمين

الريثينيوم الثنائي

إعداد

كامله صالح علان الراشدي

إشراف

د. بندر باقي

د. أمل باصالح

## المستخلص

تحتوي الرسالة على ثلاثة فصول:

**الفصل الأول:** تم عرض الموضوعات ذات الصلة بالدراسات المقدمة في هذه الأطروحة. وتشمل هذه المجالات المبادئ الأساسية للحالة الأرضية والحالة المثارة وخصائص معقدات بوليبيريدين الريثينيوم الثنائي وتطبيقاتها الضوئية مثل استخدامها الخلايا الشمسية وكمستجيبيات لضوء كمؤثر في الأجهزة الجزيئية ومركبات للاستشعار (الحساسات).

**الفصل الثاني:** يتناول تحضير معقدات داي مين الريثينيوم الثنائية ذات التركيب العام  $[Ru(bpy)_2(diamine)]^{2+}$  حيث تمثل الدامينات المستبدلة التالية {2,1-داي امينوإيثان (2) , 1,2-اورثو فينيلين داي امين (3) , 1,2-داي امينو سيكلو هكسان (4) و 2,3-داي امينو نفتالين (5)} حيث امكن تحضير المعقدات عن طريق تفاعلها مع مركب سيس داي-كلورو-بايبيريدين ريثينيوم وتحليلها بواسطة بروتون الرنين النووي المغناطيسي ومطياف الكتلة وحيود الأشعة السينية للبلورات الأحادية لمعقدات (3) و (4) وتم دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لجميع المعقدات الأربعة ومقارنه النتائج مع لمركب المرجعي روثنينيوم ترس بايبيريدين (1) حيث لوحظ ان الانتقال الإلكتروني من فلز الروثينيوم إلى مدار باي المثار في متصلة قاعدة شيف (MLCT) التي أدت لحدوث إزاحة باتجاه المنطقة الحمراء وذلك بسبب ادخال متصله داي مين مكان البيريدين. وتم دراسة طيف الانبعاث للمعقدات الداى امين الروثينيوم الثنائي و اجراء قياسات الحصيلة الكمية لانبعاث المعقدات الروثينيوم داي امين (1 - 5) لوحظ اختلاف قيم الحاصل الكمي ومما يدل على تغيرات كبيرة في الخصائص الضوء فيزيائية وعند اجراء الدراسة على اطوال اعمار الحالة المثارة للمعقدات (2 - 5)

**الفصل الثالث:** يتناول تفاعلات بريدين-2-كربوكسالدهيد مع مجموعه من الامينات الأروماتية المختلفة والحصول على نواتج مختلفه ينتمي بعضها الي قواعد شيف والبعض الآخر كون خليط من الأمين وقواعد شيف وبينما البعض أدى الي تكون متصلات جسرية كما في حالة الباربا توليديين وتم اثبات شكل المتصلات (L6 - L1) بواسطة بروتون النووي المغناطيسي وحيود الأشعة السينية. ثم تم مفاعلة تلك المتصلات مع مركب سيس داي-كلورو-بايبيريدين ريثينيوم حيث حصلنا على المعقدات صيغتها العامة  $[Ru(bpy)_2(L)][PF_6]_2$

# **Synthesis and Photophysical Properties of Some Ruthenium(II) Diimine Complexes**

**By**

**Kamelah Saleh Allan Al-Rashdi**

**Supervised by:**

**Dr. Bandar A. Babgi and Dr. Amal S. Basaleh**

## ABSTRACT

The thesis included three main chapters:

In chapter 1, topics relevant to the studies presented in this thesis are introduced. These areas include the basic principles behind the ground and excited state properties of Ru(II) polypyridyl complexes and their applications of inorganic photophysics such as, solar cell, molecular machine and sensors.

In chapter 2, a series of complexes with the general formula  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{diamine})][\text{PF}_6]_2$  {diamine = 1,2-diaminoethane (**2**), *o*-phenylenediamine (**3**), 1,2-diaminocyclohexane (**4**), 2,3-diaminonaphthalene (**5**)} was synthesized. The complexes were characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis while crystal structures were obtained for complexes (**3**) and (**4**). UV-vis absorption spectra of the complexes were collected and compared to that of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$  (**1**), showing that the MLCT band is red-shifted upon introducing the diamine ligands in place of bipyridine. Emission spectra, excited-state lifetimes and emission quantum yields were collected for the complexes (**1 – 5**), showing considerable changes in the photophysical characteristics. The emission spectrum of (**5**) exhibits an intense emission in the far red-NIR region when excited at 510 nm. The cyclic voltammograms of the complexes (**1 – 5**).

In chapter 3, the reactions was investigated of pyridine-2-carboxaldehyde with a range of aromatic primary amines, leading to formation of the expected Schiff bases in some cases, a mixture of products in some cases and the dimerized Schiff base in the case of *p*-

toluidine. The investigations were supported with HNMR data and X-ray crystallographic studies. The resultant products from this condensation reactions were proceeded with *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, generating the proposed [Ru(bpy)<sub>2</sub>(L)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.