

سنتز، شناسایی و مطالعات الکتروشیمیایی یک سری از کمپلکس های پلی پیریدیل روتنیوم [Ru(Ttp)(opda-H₂)Cl]PF₆ و [Ru(Ttp)(en)(H₂O)](PF₆)₂

مهدی بهزاد^{۱*}، داور م. بقاعی^۲

۱. دپارتمان شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲. دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

در این مطالعه دو کمپلکس پلی پیریدیل روتنیوم با فرمول [Ru(Ttp)(opda-H₂)Cl]PF₆ (شکل ۲) و [Ru(Ttp)(en)(H₂O)](PF₆)₂.3/2CH₃CN (شکل ۳) سنتز و با تکنیک های معمول از قبیل ¹HNMR، IR، UV-Vis، ¹³CNMR، طیف سنجی جرمی و همچنین آنالیز عنصری شناسایی شدند که در این کمپلکس ها Ttp لیگاند سه دندانه ای پلی پیریدیل ۴'-p- ترشیووتیل فنیل -۲،۲':۶،۶'- ترپیریدین (شکل ۱) و opda لیگاند ارتو-فنیل دی آمین است.

مطالعات ¹HNMR نشان می دهند که در کمپلکس [Ru(Ttp)(opda-H₂)Cl]PF₆، ارتو-فنیل دی آمین با از دست دادن دو اتم هیدروژن به یکی از دو صورت bqdi یا s-bqdi کوئوردینه شده است (شکل ۵). مطالعات الکتروشیمیایی در مورد این کمپلکس نشان می دهند که در ناحیه ۱/۵۵V نسبت به NHE یک فرایند اکسا- کاهشی مشاهده می شود که مربوط به یکی از فرایندهای Ru^{II}(bqdi)/Ru^{III}(bqdi) و یا Ru^{III}(s-bqdi)/Ru^{IV}(s-bqdi) است. همچنین در ۰/۹۲۴V- نسبت به NHE نیز یک فرایند اکسا- کاهشی مشاهده می شود که مربوط به یکی از فرایندهای Ru^{II}(bqdi)/Ru^{III}(s-bqdi) و یا Ru^{III}(s-bqdi)/Ru^{II}(s-bqdi) است. در مورد کمپلکس [Ru(Ttp)(en)(H₂O)](PF₆)₂.3/2CH₃CN نیز مطالعات نشان می دهد که به جای کوئوردینه شدن Cl که معمول است H₂O کوئوردینه شده است. علاوه بر این، مطالعات الکتروشیمیایی نیز نشان می دهند که در ۱/۶۶ V نسبت به NHE یک فرایند اکسا- کاهشی شبه برگشت پذیر مشاهده می شود که به زوج Ru^{II}/Ru^{IV}(O) نسبت داده شده است.

مقدمه

سنتز و بررسی ویژگی های کمپلکس های پلی پیریدیل روتنیوم از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند [۱-۲]. این کمپلکس ها به دلیل داشتن ویژگی های اسپکتروسکوپی و الکتروشیمیایی منحصر به فردشان کاندیدای اولیه گستره وسیعی از مطالعات از قبیل انتقال الکترون، مدل سازی سوئیچ های مولکولی و سیم های مولکولی و همچنین برهمکنش با DNA (اتصال به DNA و شکافت DNA) هستند. یک سری از این کمپلکس ها، کمپلکس هایی هستند که با لیگاند ۳ دندانه ۲،۲':۶،۶'- ترپیریدین به همراه لیگاندهای دو دندانه ای نظیر bpy (۲،۲) - بی پیریدین، phen (۱،۱ - فنانترولین) و مشتقات آنها با فرمول عمومی [Ru(L₂)L]ⁿ⁺ است [۳-۴]. سهولت سنتز و شناسایی به همراه ویژگی های الکتروشیمیایی، اسپکتروسکوپی و اسپکتروالکتروشیمیایی این کمپلکس ها موجب توجه ویژه به این کمپلکس ها شده است. در این مطالعه، دو کمپلکس جدید با فرمول

اسپکتروسکوپی و الکتروشیمیایی این کمپلکس ها مورد بررسی قرار گرفت. $[Ru(Ttp)(en)(H_2O)](PF_6)_2$ و $[Ru(Ttp)(opda-H_2)Cl]PF_6$ سنتز و شناسایی شدند و ویژگی های

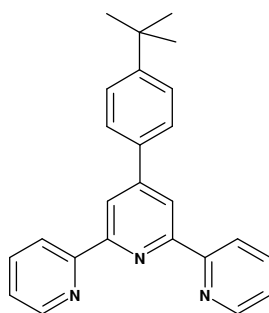
بخش تجربی

طیف بینی UV – Vis با استفاده از اسپکتروفوتومتر CARY5 UV–Vis–NIR انجام شد. طیف IR با استفاده از دستگاه BOMEM – Michelson -100Ft - IR (قرص های KBR) انجام شد. طیف 1H NMR و ^{13}C NMR در حلال های $CDCl_3$ ، $DMSO-d^6$ و $Aceton-d^6$ با استفاده از اسپکترومتر Bruker AMX-300 انجام شد. ولتا متری چرخه ای با استفاده از ولتاموگراف BAS CV-27 در دمای 25 ± 0.1 °C انجام شد. کنترل دمایی در طی انجام ولتامتری چرخه ای با استفاده از حمام چرخه ای HAAKE D8 انجام گرفت. الکترودهای مورد استفاده شامل الکترودهای BAS 2013 Pt با قطر 1/6 mm به عنوان الکتروود کار و الکتروود شمارشگر و همچنین یک الکتروود نقره به عنوان الکتروود مرجع است. فروسن ($E^{\circ} = 0.1665$ v بر حسب NHE) نیز به عنوان مرجع درونی استفاده شد.

سنتز لیگاند Ttp

1 mL (8/9 میلی مول) از 2-استیل پیریدین و 0.5 mL (2/49 میلی مول) از پاراترشیوبوتیل بنزالدئید را در 60 mL مخلوط 1:1 متانول:آمونیاک غلیظ، حل کرده و به آن 5 mL محلول 15٪ آبی KOH اضافه کردیم. مخلوط حاصل را به مدت 4 روز در دمای اتاق به شدت به هم زدیم. رسوب حاصل را جمع آوری کرده و با آب مقطر فراوان شستشو دادیم. سپس رسوب حاصل را در کلروفرم حل کرده و نا خالصی های محلول در آب آن را با آب استخراج کردیم و بعد، با استفاده از سولفات منیزیم فاز آلی را خشک کردیم. بعد از آن حلال کلروفرم را با استفاده از روتاری خشک کرده و رسوب حاصل را جمع آوری کردیم. با تبلور مجدد از مخلوط یک به یک کلروفرم- متانول، بلورهای کرم رنگ محصول را جمع آوری کردیم، با هگزان سرد شستشو داده و در هوا خشک کردیم. راندمان 0.4g (50٪).

خلوص لیگاند مورد نظر با مقایسه داده های 1H NMR با داده های موجود در مرجع تایید شد (شکل ۶).



شکل ۱: لیگاند Ttp

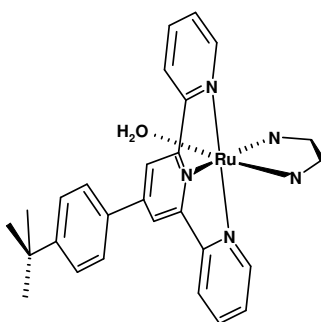
سنتز $\text{Ru}(\text{Ttp})\text{Cl}_3$

۶/۴g (۱۷/۶ میلی مول) از لیگاند Ttp و ۴/۶g (۱۷/۶ میلی مول) از $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ را در ۳۰۰ mL اتانول مطلق به مدت ۴ ساعت باز روانی کردیم. بعد از سرد کردن مخلوط تا دمای اتاق رسوب قهوه ای رنگ حاصل را صاف کرده و به ترتیب با آب، اتانول و اتر شستشو دادیم و در هوا خشک کردیم. ۷/۶g (۷۵/۲٪) از محصول به دست آمد.

سنتز کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Ttp})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3/2\text{CH}_3\text{CN}$

به مخلوطی از ۱/۲g (۲ میلی مول) $\text{Ru}(\text{Ttp})\text{Cl}_3$ در ۱۰۰ mL اتانول مطلق تحت گاز آرگون ۰/۱۴g (۲ میلی مول) اتیلن دی آمین اضافه کردیم و مخلوط حاصل را تحت آرگون به مدت ۳ ساعت بازروانی کردیم. سپس اتانول را تا حدود ۲۰ mL تبخیر کردیم، ۱g از NH_4PF_6 به مخلوط اضافه کردیم و با ۲۰۰ mL آب رقیق کردیم. رسوب حاصل را جمع آوری کرده و با آب و دی اتیل اتر فراوان شستشو دادیم. خالص سازی کمپلکس را با استفاده از آلومینای خنثی و حلال استونیتریل - تولوئن (۱ به ۱) انجام دادیم. ابتدا یک نوار عمده نارنجی رنگ که با استفاده از داده های اسپکتروسکوپی مشخص شد که کمپلکس بیس روتنیوم است جدا شد و بعد از آن یک نوار بنفش رنگ جدا شد. سپس با اضافه کردن استونیتریل به عنوان شوینده یک نوار قرمز رنگ که کمپلکس مورد نظر است را جمع آوری کردیم. نوار عمده باقی مانده در ستون که نواری بنفش رنگ بود، توسط داده های اسپکتروسکوپی مشخص شد که کمپلکسی از اتیلن دی آمین است که احتمالاً اتیلن دی آمین هم به صورت دو دندان و هم تک دندان عمل کرده است. راندمان کمپلکس محصول ۵۰ mg (۷/۵٪) است. شکل های ۷ تا ۱۳ داده های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، IR، CV و Mass این کمپلکس را نشان می دهند.

نتایج آنالیز عنصری: محاسبه شده برای $\text{C}_{23}\text{H}_{37/5}\text{N}_{6/5}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{ORu}$: C: ۴۰/۴٪، H: ۴/۰۵٪، N: ۱۰/۱٪. به دست آمده: C: ۴۰/۷۷٪، H: ۴/۰۲٪، N: ۹/۶۵٪.



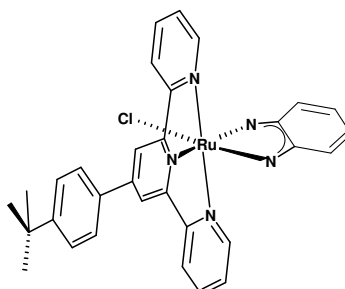
شکل ۲: ساختار کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Ttp})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$

سنتز کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Ttp})(\text{opda}-\text{H}_2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$

مخلوطی از ۰/۷g (۱/۳ میلی مول) از $\text{Ru}(\text{Ttp})\text{Cl}_3$ ، ۰/۱۸g (۱/۶۷ میلی مول) لیگاند ارتو فنیلن دی آمین و ۰/۵ mL لیتیم سبس ۰/۵g (۳:۱)، به مدت چهار ساعت باز روانی کردیم. سپس ۰/۵g لیتیم کلراید به این مخلوط اضافه کرده و به مدت یک ساعت دیگر عمل بازروانی و هم زدن را ادامه دادیم. بعد از سرد کردن

مخلوط تا دمای محیط و سپس تبخیر حلال تا حدود ۵۰ mL تحت خلأ، ۱ g از NH_4PF_6 اضافه کردیم و کمپلکس محصول را با اضافه کردن ۳۰۰ mL آب رسوب دادیم. رسوب حاصل را صاف کرده و با مقادیر فراوان آب و اتر شستشو داده و در هوا خشک کردیم. خالص سازی کمپلکس محصول با استفاده از کروماتوگرافی ستونی و با استفاده از ستونی به قطر داخلی ۳ cm و با ۲۵۰ g آلومینای خنثی درجه I و حلال شستشوی استونتریل انجام شد. نوار قرمز رنگ عمده، که بعد از یک نوار نارنجی رنگ از ستون خارج می شود کمپلکس مورد نظر است. راندمان کمپلکس محصول ۲۲۰ mg (۲۵٪) است. شکل های ۱۴ تا ۱۶ داده های $^1\text{H NMR}$ ، IR و CV این کمپلکس را نشان می دهد.

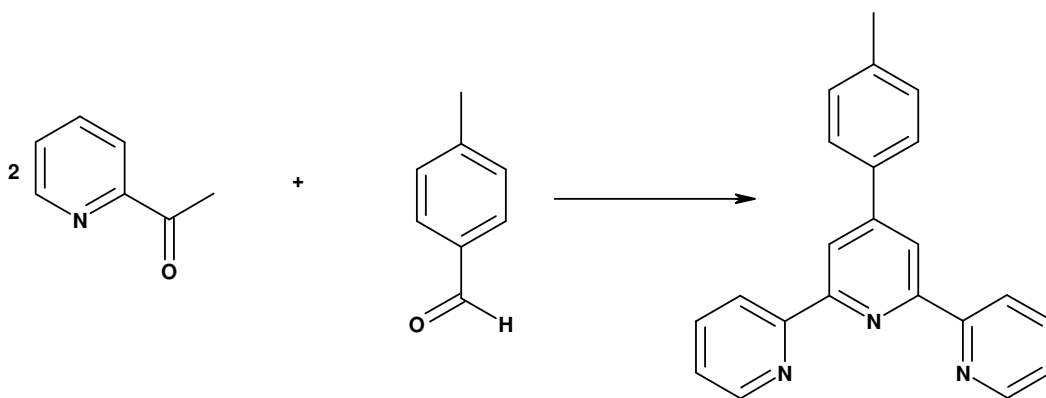
نتایج آنالیز عنصری: محاسبه شده برای $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{ClF}_6\text{PO}_2\text{Ru}$: C: ۴۷/۳۰٪، H: ۳/۲۶٪، N: ۹/۸۵٪. به دست آمده: C: ۴۶/۹۶٪، H: ۳/۲۹٪، N: ۹/۷۷٪.



شکل ۳: ساختار کمپلکس کمپلکس $[\text{Ru}(\text{ttp})(\text{opda}-\text{H}_2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$

بحث و نتیجه گیری

لیگاند Ttp به سادگی و با واکنش دوامی والان ۲- استیل پیریدین با یک اکی والان پارترشیوبوتیل بنزالدئید سنتز شد. لیگاند به دست آمده بعد از تبلور مجدد به اندازه کافی خالص بود و برای خالص سازی بیشتر نیازی به کروماتوگرافی نبود.



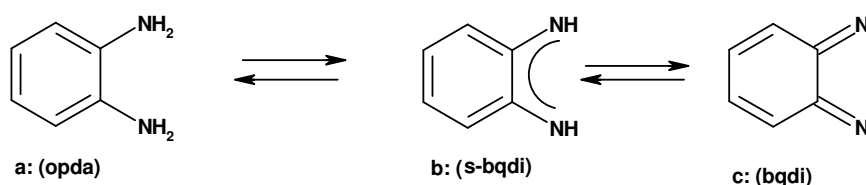
شکل ۴: روش سنتز لیگاند Ttp

از واکنش این لیگاند با $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ کمپلکس $\text{Ru}(\text{Ttp})\text{Cl}_3$ به صورت رسوب قهوه ای به دست می آید. نکته مهم در سنتز این کمپلکس استفاده از اتانول مطلق به عنوان حلال و عدم بازروانی مخلوط واکنش به مدت بیش از چهار ساعت است که در غیر این صورت مقداری از کمپلکس Ru^{III} به Ru^{II} احیا می شود و به صورت محلول قرمز رنگی هنگام صاف کردن رسوب مورد نظر از دست می رود. کمپلکس $\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3$ نیز به همین ترتیب و از واکنش $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ با لیگاند ترپیریدین به دست می آید.

از واکنش بین $\text{Ru}(\text{L}^3)\text{Cl}_3$ که L^3 لیگاند Ttp است با لیگاندهای دو دندان L^2 نظیر bpy ، bpy^* و bpz ... کمپلکس های $[\text{Ru}(\text{L}^3)(\text{L}^2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ به دست می آید.

همانطور که مشخص شده است در این واکنش ها Ru^{III} به Ru^{II} احیا شده است. عامل احیا کننده مخلوط اتانول - آب و تری اتیل آمین است. این کمپلکس ها همگی با بازده مناسب تهیه شدند ولی هنگام استفاده از اتیلن دی آمین به عنوان لیگاند دو دندان به جای کمپلکس $[\text{Ru}(\text{L}^3)(\text{en})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ کمپلکس $[\text{Ru}(\text{L}^3)(\text{en})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ به دست آمد که راندمان تهیه این کمپلکس بسیار کم بود و اضافه کردن LiCl نیز موجب جایگزینی لیگاند H_2O با Cl^- نشد. علاوه بر این، محصول عمده در این واکنش به نظر می آید که کمپلکس تک هسته ای که اتیلن دی آمین به صورت دو دندان و تک دندان عمل کرده باشد است. دلیل احتمالی این امر HSAB و اصل همزیستی پیرسون است.

در واکنش $\text{Ru}(\text{L}^3)\text{Cl}_3$ با اورتوفنیلن دی آمین (opda) نیز به جای تشکیل کمپلکس $[\text{Ru}(\text{L}^3)(\text{opda})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ کمپلکس $[\text{Ru}(\text{L}^3)(\text{opda}-\text{H}_2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ به دست آمد.



شکل ۵: نحوه کوئوردینه شدن لیگاند اورتوفنیلن دی آمین در کمپلکس های مختلف (opda-H₂ : c و b)

البته تشکیل کمپلکس هایی از این دست در منابع گزارش شده است [۶]. در این کمپلکس ها، نحوه کوئوردینه شدن لیگاند (opda-H₂) به یکی از دو صورت زیر بحث شده است.

در مورد وضعیت (b)، کمپلکس $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{s-bqdi})$ الکترون های منفرد بین Ru^{III} و s-bqdi به صورت آنتی فرومغناطیسی باید کوپل شده باشد تا طیف $^1\text{H NMR}$ دیا مغناطیسی به دست آید و در مورد (a) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bqdi})$ نیز الکترون منفرد وجود ندارد و طیف $^1\text{H NMR}$ دیا مغناطیسی قابل حصول است. در سنتز این کمپلکس های تک دندان، مقداری از کمپلکس $[\text{Ru}(\text{L}^3)_2](\text{PF}_6)_2$ نیز بدست می آید که در هنگام کروماتوگرافی به صورت نوار نارنجی رنگی از ستون خارج می شود. این کمپلکس احتمالاً در هنگام تهیه $\text{Ru}(\text{L}^3)\text{Cl}_3$ و به صورت $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L}^3)_2]^{3+}$ همراه محصول مورد نظر رسوب می کند و هنگام واکنش با لیگاند دو دندان به Ru^{II} احیا می شود و همراه کمپلکس مورد نظر به صورت نمک PF_6 رسوب می کند.

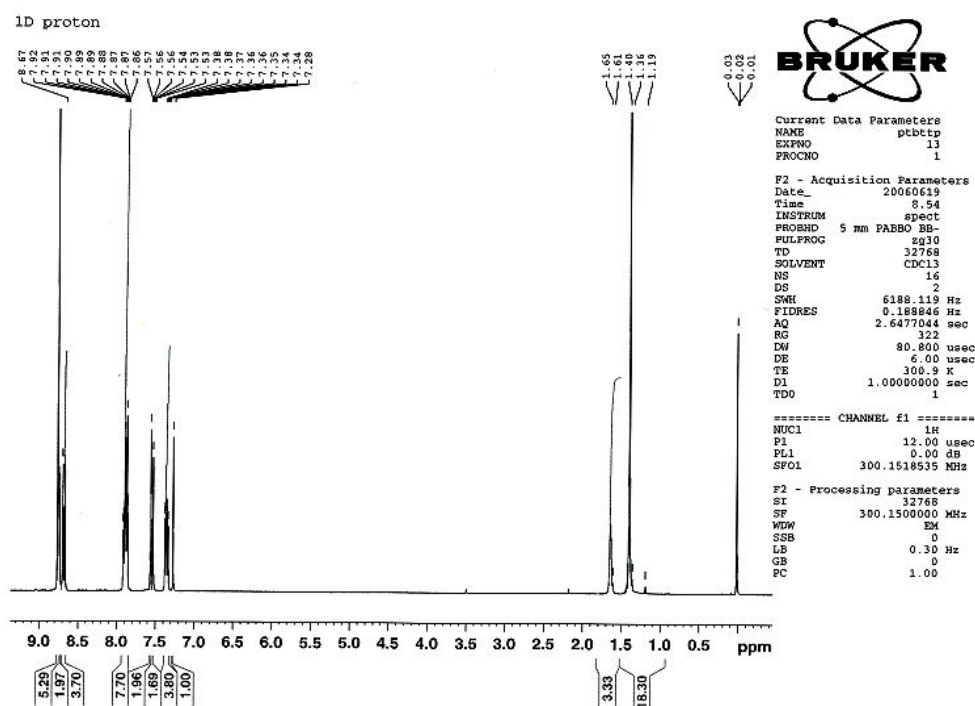
در طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Ttp})(\text{en})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (شکل ۷) پروتون های NH_2 گروه اتیلن دی آمین در $\delta = ۳/۵۷$ و $۵/۷۵$ و پروتون های CH_2 در $۳/۴۱$ و $۲/۷۴$ ظاهر می شوند. همان طور که از این طیف و طیف COSY این کمپلکس (شکل ۹) مشخص است، پروتون های NH_2 و متیل با هم کوپلاژ دارند و موجب شکافتگی

همدیگر می شوند. در شکل ۱۰ که طیف گسترده شده ناحیه آروماتیک برای این کمپلکس را نشان می دهد، پیک های مربوط به پروتون های آروماتیک مشخص شده اند.

شکل ۱۴ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Ru}(\text{ttp})(\text{opda-H}_2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ را نشان می دهد. همان طور که از طیف مشخص است در $\delta = 13/65$ و $11/45$ انتگرال تعداد پروتون ها برابر هم و برابر یک برای کمپلکس است که به وضوح نشان دهنده این مطلب است که اورتوفنلین دی آمین به صورت بنزوکینون دی ایمین (bqdi) و یا سمی بنزوکینون دی ایمین (s-bqdi) کوئوردینه شده است. طیف IR این کمپلکس های تک هسته ای بسیار ساده است. تنها نکته قابل ذکر در طیف IR آنها نوار شدید در ناحیه حدود 830 تا 850 cm^{-1} است که نشانگر حضور آنیون PF_6^- در کمپلکس است.

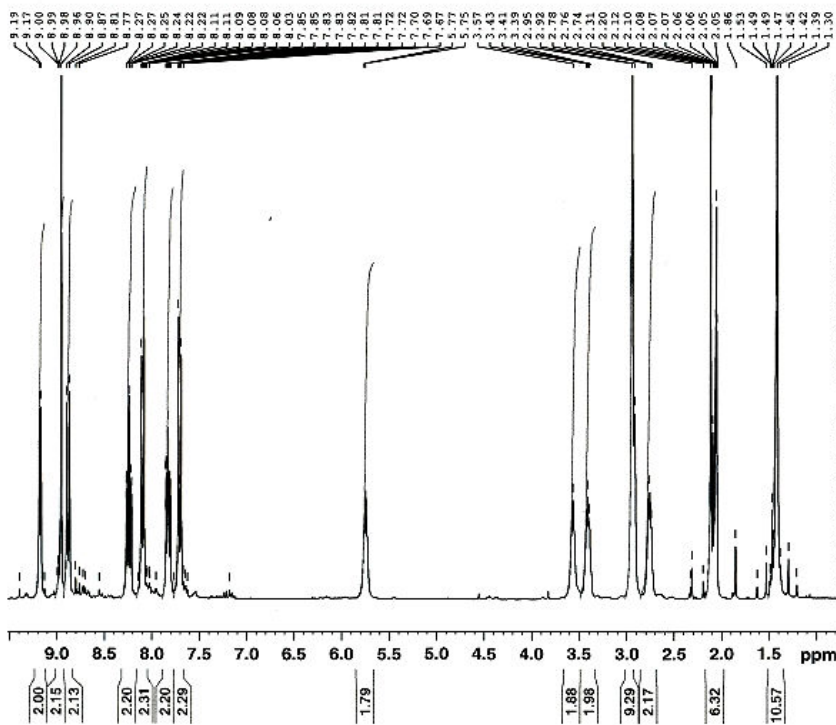
شکل ۱۳ ولتاموگرام مربوط به کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Tttp})(\text{en})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ را نشان می دهد. در این شکل در $1/66 \text{ V}$ نسبت به NHE یک فرایند اکسا-کاهشی شبه برگشت پذیر مشاهده می شود که به زوج $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$ نسبت داده شده است.

علاوه بر این آزمایش کولومتری نشان دهنده این مطلب بود که این فرایند یک فرایند دو الکترونی است که با توجه به زوج $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$ قابل فهم است. شکل ۱۶ نیز ولتاموگرام مربوط به کمپلکس $[\text{Ru}(\text{ttp})(\text{opda-H}_2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ را نشان می دهد. در این شکل و در ناحیه $1/55 \text{ V}$ نسبت به NHE یک فرایند اکسایشی برگشت پذیر مشاهده می شود که مربوط به یکی از فرایندهای $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bqdi})/\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bqdi})$ و یا $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{s-bqdi})/\text{Ru}^{\text{III}}(\text{s-bqdi})$ است. همچنین در $0/924 \text{ V}$ نسبت به NHE نیز یک فرایند اکسا-کاهشی مشاهده می شود که مربوط به یکی از فرایندهای $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bqdi})/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{s-bqdi})$ و یا $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{s-bqdi})/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{s-bqdi})$ است.



شکل ۱۶: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند Ttp

1D proton



Current Data Parameters
 NAME Ru Ttp en cl
 EXPRO 1
 PROCNO 1

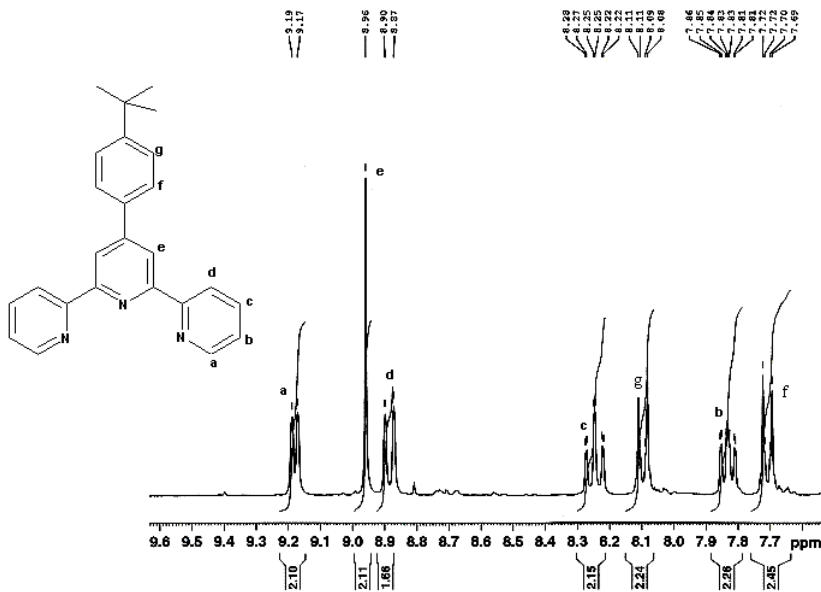
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20060803
 Time 17.02
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT Acetone
 NS 64
 DS 2
 SWH 6188.119 Hz
 FIDRES 0.188846 Hz
 AQ 2.6477044 sec
 RG 128
 DW 80.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 294.7 K
 D1 1.0000000 sec
 TDD 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 12.00 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 300.1518535 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1500000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

شکل ۷: طیف ¹H NMR کمپلکس [Ru(Ttp)(en)(H₂O)](PF₆)₂.3/2CH₃CN

1D proton



Current Data Parameters
 NAME Ru(Ttp)(en) 22nd kb
 EXPRO 12
 PROCNO 1

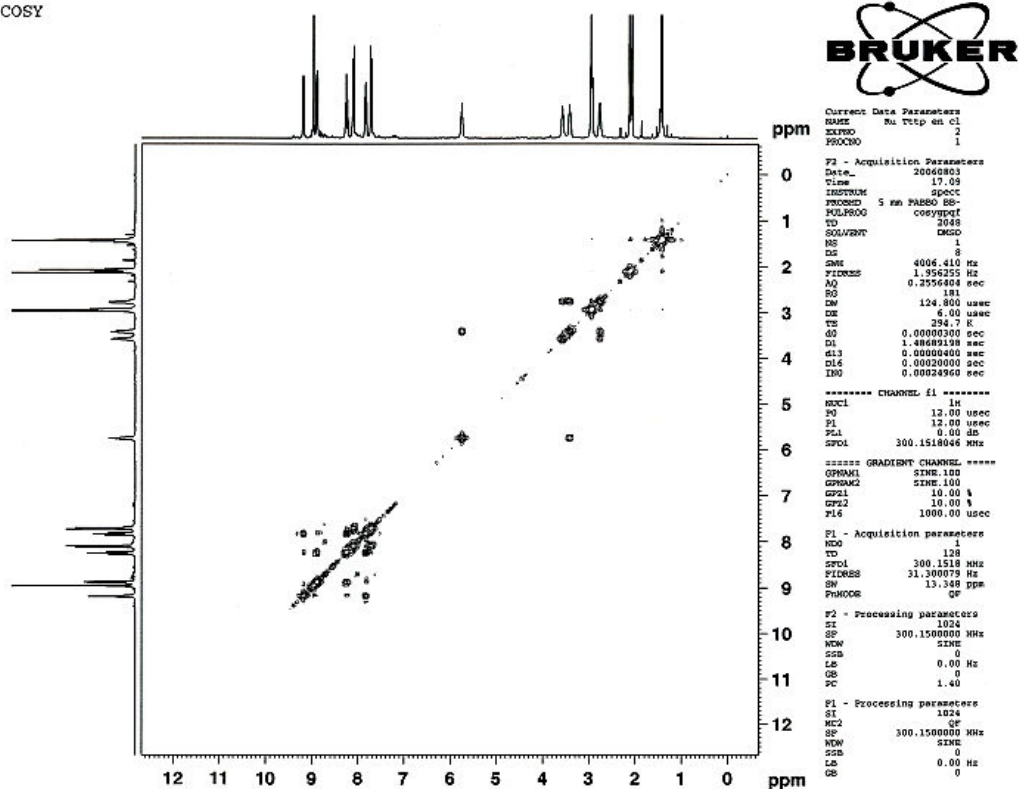
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20060723
 Time 9.53
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT Acetone
 NS 64
 DS 2
 SWH 6188.119 Hz
 FIDRES 0.188846 Hz
 AQ 2.6477044 sec
 RG 128
 DW 80.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 294.9 K
 D1 1.0000000 sec
 TDD 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 12.00 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 300.1518535 MHz

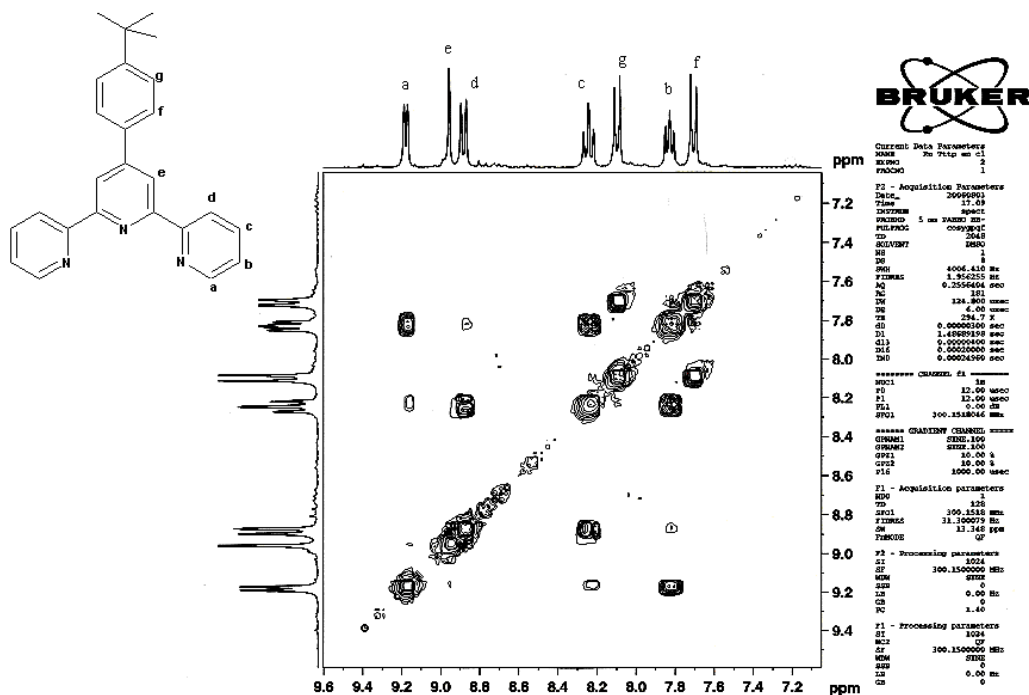
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1500000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

شکل ۸: طیف ¹H NMR گسترده ناحیه آروماتیک کمپلکس [Ru(Ttp)(en)(H₂O)](PF₆)₂.3/2CH₃CN

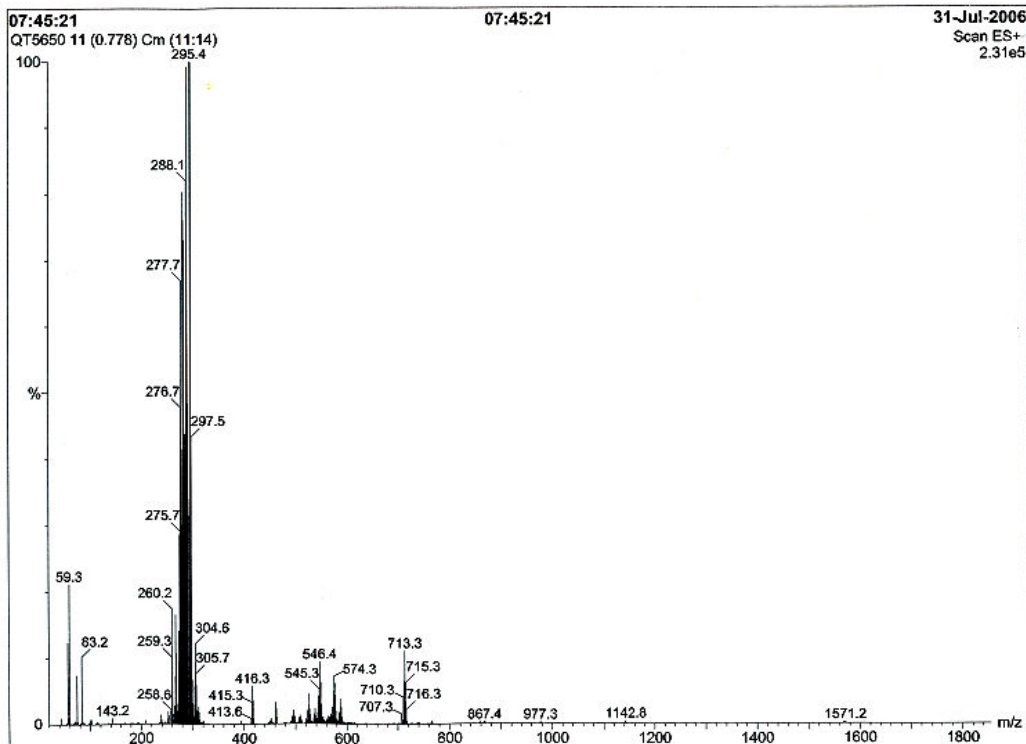
2D COSY



شکل ۹: طیف COSY کمپلکس $[Ru(Ttp)(en)(H_2O)](PF_6)_2 \cdot 3/2CH_3CN$

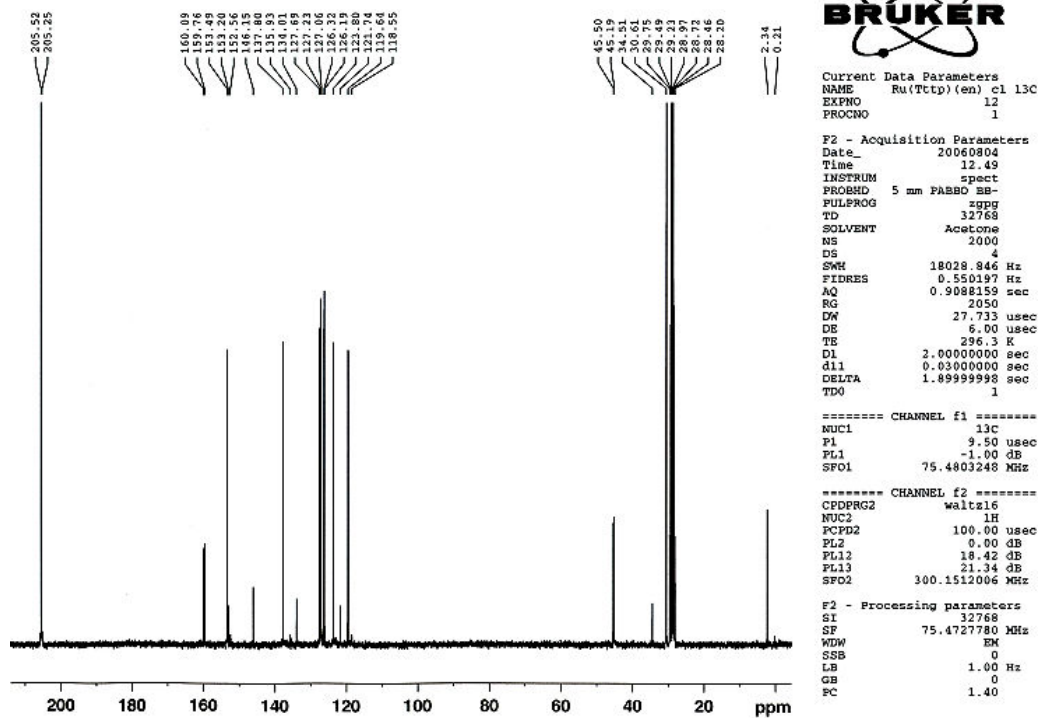


شکل ۱۰: طیف COSY گسترده ناحیه آروماتیک کمپلکس $[Ru(Ttp)(en)(H_2O)](PF_6)_2 \cdot 3/2CH_3CN$

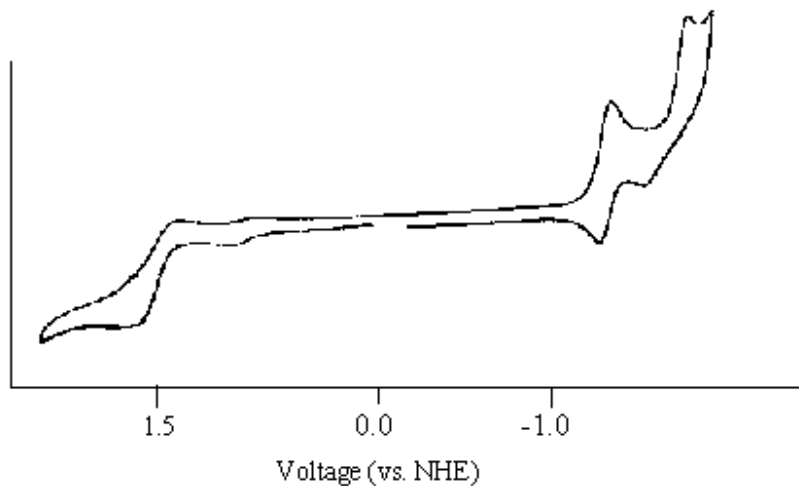


شکل ۱۱: طیف ES+-Ms کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Ttp})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3/2\text{CH}_3\text{CN}$

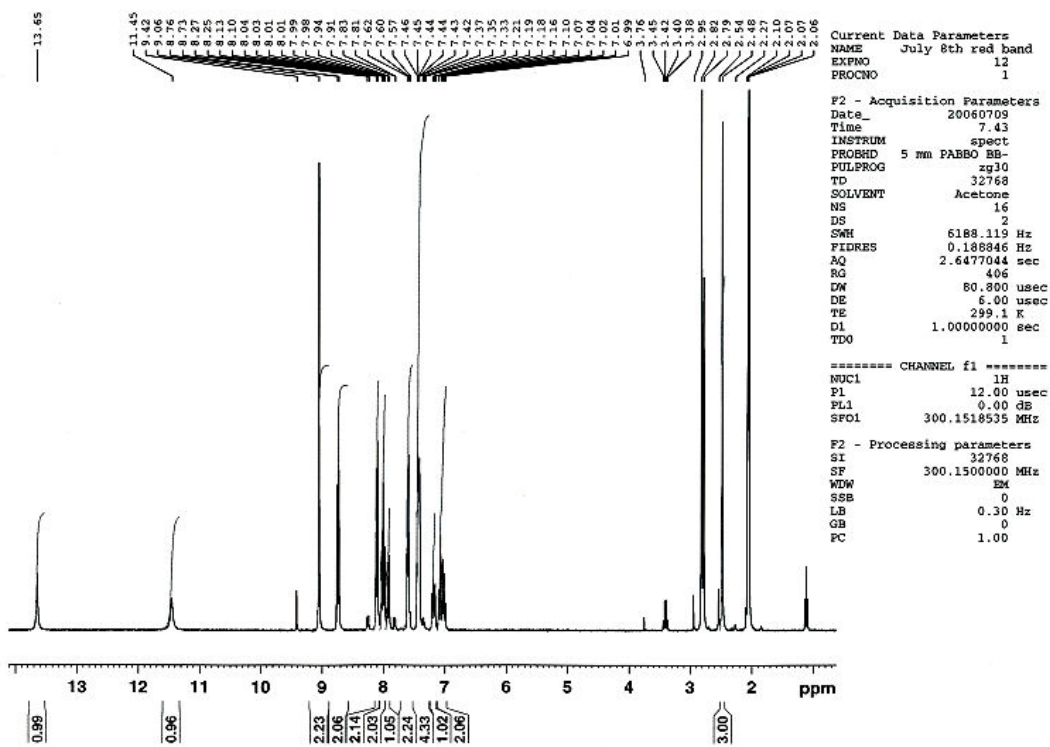
1D carbon with proton decoupling



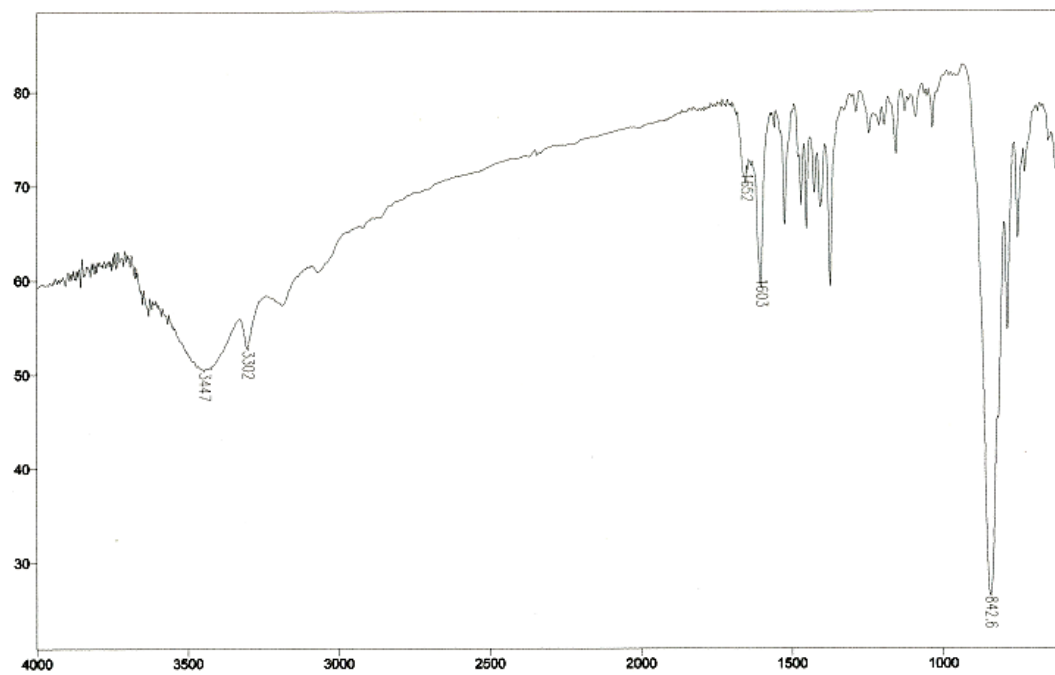
شکل ۱۲: طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Ttp})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2 \cdot 3/2\text{CH}_3\text{CN}$



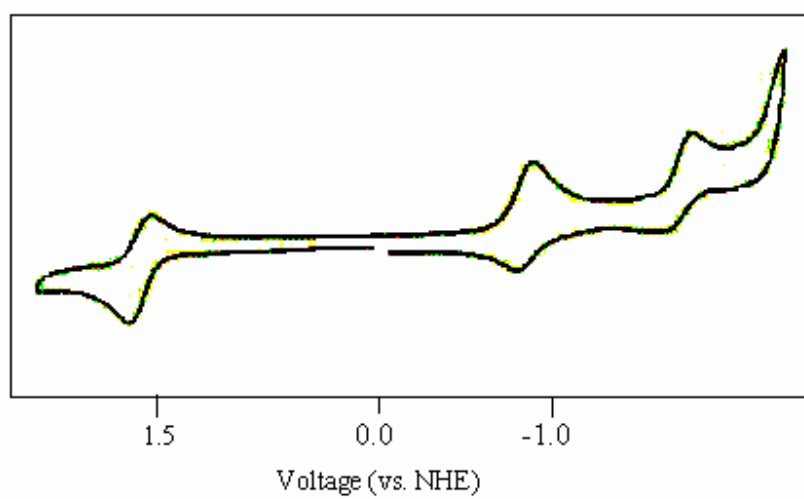
شکل ۱۳: طیف CV کمپلکس $[\text{Ru}(\text{Ttp})(\text{en})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$



شکل ۱۴: طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{Ru}(\text{ttp})(\text{opda-H}_2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$



شکل ۱۵: طیف IR کمپلکس $[Ru(tp)(opda-H_2)Cl](PF_6)$



شکل ۱۶: طیف CV کمپلکس $[Ru(tp)(opda-H_2)Cl](PF_6)$

1. Mosher, P. J.; Yap, G. P. A.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1189
2. Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* 101 (2001) 2655
3. Evans, C. E. B.; Naklicki, M. L.; Rezvani, A. L.; White, C. A.; Kondratieva, V. V.; Crutchley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13103
4. Evans, C. E. B. Ph.D. Thesis, Carleton University