**Синтез, оптические и электрохимические свойства и электронная структура циклометаллированных комплексов Ru(II) с 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами**

***Верзун С.А.1, Лаврова М.А.1, Мишуринский С.А.1, Феоктистова А.В.1, Сиротин М.А.1,2***

*Студент, 3 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*2Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*

*E-mail:* [*stepan.verzun@mail.ru*](mailto:stepan.verzun@mail.ru)

Полипиридиновые комплексы Ru(II) используются в качестве фотосенсибилизаторов в ячейках Гретцеля, и показывают отличные результаты благодаря своим преимуществам. Но стандартные красители, содержащие монодентатные -NCS лиганды лабильны, поэтому время работы ячейки недостаточно для их коммерческого использования. Для повышения устойчивости можно ввести в комплекс циклометаллированный фрагмент (пятичленный цикл с ковалентной связью Ru-C), однако это приведет к ухудшению характеристик комплексов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов направленного изменения электронной структуры комплексов.

Ранее при исследовании комплексов Ru(II) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами [1] мы выяснили, что при повышении донорности заместителя в арильном фрагменте бензимидазола появляется большой вклад внутрилигандного переноса с арильного фрагмента на акцепторный бензимидазольный фрагмент лиганда. Данный процесс является паразитным, и в качестве способа решения этой проблемы мы предлагаем ввести в бензимидазольный фрагмент донорный заместитель – -CH3 группу.

Получены комплексы Ru(II) [Ru(dmdcbp)2L]PF6, где dmdcbp = диметиловый эфир 4,4`-дикарбокси-2,2`-бипиридина, L = 1-бензил-2-(4-R-фенил)-5-метилбензимидазол (R = -NO2, -Н, -NMe2), 1-бензил-2-(3,4-R`-фенил)-5-метилбензимидазол (R` = -OMe) [2].

Полученные лиганды и комплексы охарактеризованы ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Исследовано оптическое поглощение, люминесценция, определены ОВП полученных комплексов, а также проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов некоторых из полученных комплексов. Выяснилось, что введение донорных заместителей в арильный фрагмент лиганда приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания. Все полученные соединения проявляют фосфоресценцию в ближней ИК-области (800-950 нм), что подтверждено путем регистрации кривых затухания люминесценции при комнатной температуре и при 77К.

Проведены квантово-химические расчеты соединений в газовой фазе, согласно которым НСМО комплексов преимущественно расположена на N^N-лиганде. Вклад d-орбиталей Ru в ВЗМО уменьшается с увеличением донорности заместителя. При увеличении донорности заместителя в бензимидазольном фрагменте лиганда энергии ВЗМО и НСМО увеличиваются, но для НСМО это увеличение незначительно. Введение акцепторного заместителя (NO2-группы) значительно увеличило ОВП комплекса. Введение -CH3 группы в бензимидазольный фрагмент не оказало ощутимого влияния на свойства комплекса.

**Литература**

1. Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells //Dalton Transactions. 2020. Т. 49. №. 46. С. 16935-16945.

2. Lavrova M. A. et al. Fine-Tuning of the Optical and Electrochemical Properties of Ruthenium (II) Complexes with 2-Arylbenzimidazoles and 4, 4′-Dimethoxycarbonyl-2, 2′-bipyridine //Molecules. 2023. Т. 28. №. 18. С. 6541.