

На правах рукописи
УДК 541.49 + 541.14

Тараскина
Татьяна Викторовна



ПОЛУЧЕНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И Pd(II) С 1,4 - ДИАЗИНОВЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ ОРТОФЕНАНТРОЛИНА

Специальность 02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2004

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Российского государственного педагогического университета
имени А. И. Герцена

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
БАЛАШЕВ Константин Павлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
СКВОРЦОВ Николай Константинович

кандидат химических наук, доцент
ЕРШОВ Алексей Юрьевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
университет низкотемпературных и пищевых
технологий

Защита состоится 25 марта 2004 г. в 15.00. часов на заседании диссертационного совета Д 212.199.22 Российского государственного педагогического университета, имени А.И.Герцена по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, наб.р.Мойки, д. 48, корп.2, ауд. 251.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент


Г. В. Некрасова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

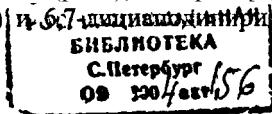
Актуальность темы. Современный уровень развития химии делает актуальной проблему создания искусственных молекулярно-организованных систем, способных на основе пространственной и структурной организации отдельных фото- и электроактивных компонентов выполнять требуемые функции направленного переноса заряда и / или энергии.

Специфика электронного строения координационно - ненасыщенных комплексов платиновых металлов с гетероциклическими лигандами, характеризующихся как долгоживущими электронно - возбужденными состояниями и обратимыми процессами внепшесферного переноса электрона, так и способных к объединению в молекулярно - организованные металлокомплексные системы определяет повышенный интерес к возможности использования таких комплексов в качестве структурных компонентов для искусственных фотосистем с направленным транспортом заряда и энергии. До настоящего времени получены результаты в этом направлении, в основном, для октаэдрических комплексов Ru(II), Os(II), Ir(III), Rh(III) с полипиридиновыми лигандами. Это делает актуальной задачу расширения круга координационно - ненасыщенных комплексов с варьируемыми оптическими и электрохимическими свойствами на основе плоско - квадратных комплексов Pt(II) и Pd(II). Ранее в нашей лаборатории было показано, что плоско - квадратные циклометаллированные комплексы Pt(II) и Pd(II) образуют новое семейство комплексов с долгоживущими возбужденными состояниями, что позволяет рассматривать данные координационно - ненасыщенные металлокомплексы в качестве перспективных соединений для создания фото- и электроактивных молекулярно - организованных металлокомплексных систем. Дополнительный интерес комплексы Pt(II) с 1,4 - диазиновыми производными ортофенантролина вызывают в связи с их биологической активностью, проявляемой в способности к интеркаляции с нуклеиновыми кислотами.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР РГПУ им. А.И. Герцена (направление № 16), при поддержке Министерства образования РФ (гранты Е 00-5-40 и Е 02-5.0-380) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 02-03-32141).

Цель работы. Синтез смешаннолигандных циклометаллированных комплексов Pt(II) и Pd(II) с хелатирующими дииминовыми лигандами на основе 1,4-диазиновых производных ортофенантролина и установление закономерностей влияния лигандов и природы металла на их спектроскопические и электрохимические свойства.

Научная новизна. Получены и количественно охарактеризованы спектроскопические и электрохимические свойства 16 новых смешаннолигандных комплексов Pt(II) и Pd(II) общей формулы $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{\pm}$ с гетероциклическими циклометаллирующими ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) лигандами на основе депротонированных форм 2-фенилпиридина (ppy) и 2-(2'-тиенил)пиридина (tpy) и хелатирующими ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$)-лигандами - 1,10-фенантролина (phen), дипиридо[Г,Б]хинокалина (dpq), дипиридо[а,с]феназина (dppz) и 6,7-дипиридо[а,с]хинокалина (dpc).



ноксалина (dicnq). Установлена природа спектроскопических и редокс орбиталей комплексов, продемонстрирована применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для интерпретации и прогнозирования спектроскопических и электрохимических свойств комплексов. Показано, что слабое электронное взаимодействие между $\{M(C^N)\}$ - и $\{M(N^N)\}$ - металлокомплексными фрагментами в составе комплексов приводит к изолированному характеру как оптических, так и редокс орбиталей, локализованных на этих фрагментах. Это приводит, с одной стороны, к явлению низкотемпературной (77 К) мультилюминесценции комплексов, связанной с процессами излучательной дезактивации энергии фотовозбуждения из двух электронно-возбужденных состояний, локализованных на $\{M(C^N)\}$ - и $\{M(N^N)\}$ -фрагментах, а с другой стороны, к лиганд-центрированным обратимым одноэлектронным процессам электровосстановления комплексов с фиксированными значениями потенциалов. Установлено, что в отличие от комплексов Pd(II), комплексы Pt(II) характеризуются слабым температурным тушением их люминесценции, что приводит к их интенсивной люминесценции не только в замороженных (77 К), но и в жидких (293 К) растворах.

Практическая ценность. Смешаннолигандные циклометаллированные комплексы Pt(II) и Pd(II) с протяженными 1,4-диазиновыми производными ортофенантролина, характеризующиеся долгоживущими электронно-возбужденными состояниями и обратимыми процессами внешнесферного переноса электрона, расширяют круг комплексов с варьируемыми оптическими и электрохимическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве структурных компонентов для фото- и электроактивных молекулярно-организованных металлокомплексных систем, а также получения биологически активных соединений с нуклеиновыми кислотами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез и идентификация состава и строения смешаннолигандных циклометаллированных комплексов Pt(II) и Pd(II) на основе 2-фенилпиридина и 2-(2'-тиенил)пиридина с 1,4-диазиновыми «производными» ортофенантролина.
2. Влияние природы гетероциклических циклометаллирующих и хелатирующих лигандов, а также металлических центров на спектроскопические и электрохимические параметры комплексов.
3. Применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для совместной интерпретации и прогнозирования природы спектроскопических и, редокс орбиталей, определяющих оптические и электрохимические свойства комплексов. Явление мультилюминесценции комплексов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на научной конференции «Химия и химические продукты» (Москва 2001 г.), XX International Conference on Photochemistry (Moscow, 2001 г.), XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 4 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включает 33 рисунка, 12 таблиц, библиография - 119 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, её научная и практическая значимость, сформулирована цель работы.

В **главе X** (обзор литературы) рассмотрены основные подходы к методам получения и интерпретации спектрально-люминесцентных и электрохимических свойств смешаннолигандных комплексов в рамках единой модели локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО) и теоремы Купманса, а также возможные ограничения модели ЛМО. Проанализирована зависимость спектрально-люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств смешаннолигандных циклометаллированных комплексов платиновых металлов от природы металла и лигандного окружения. Проанализированы литературные данные о биологической активности комплексов платиновых металлов, то есть о возможности их к интеркаляции с нуклеиновыми кислотами.

В **главе 2** описан синтез дииминовых хелатирующих гетероциклических лигандов, исходных $[M(C^N)(\mu-C)]_2$ соединений и смешаннолигандных циклометаллированных комплексов $[M(C^N)(N^N)]NO_3$ - типа ($M = Pt(II), Pd(II)$; $(C^N) = ppy, tpy; (N^N) = phen, dpq, dppz, dicnq$). Для идентификации состава, структуры и чистоты соединений использовался метод ЯМР (1H) - (спектрометр Bruker - DPX - 300 F) и ESI - спектроскопия (Thermo Quest Finnigan TSQ 7000). Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ - 121 и СФ - 2000. Люминесцентные исследования проводились на спектрометре СДЛ-2, а также на установке КСВУ - 1 (кинетика затухания люминесценции) с импульсным лазером ЛПИ - 21 ($\lambda_{возб} = 337$ нм, $\tau_{имп} = 10$ нс) в качестве источника возбуждения. Электрохимические исследования комплексов методом циклической вольтамперометрии проводились на компьютеризированной установке СВА - 1Б в трёхэлектродной ячейке с разделёнными пространствами рабочего (стеклографитового), всjomогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag) в диметилформамидных (ДМФ) растворах в присутствии 0,1 M $[N(C_4H_9)_4]ClO_4$ и скорости сканирования потенциала 50 - 500 мВ/с. Все потенциалы приведены по отношению к ферроценум/ферроцен редокс-системе.

В **главе 3** представлены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Объекты исследования, синтез и идентификация соединений

В соответствии с целью работы в качестве объектов исследования были выбраны смешаннолигандные циклометаллированные комплексы Pt(ET)HPd(II) состава $[M(C^N)(N^N)]^+$, где $(C^N) = tpy, ppy, (N^N) =$ дииминовые гетероциклические хелатирующие лиганды: phen, dpq, dicnq, dppz (схема 1).

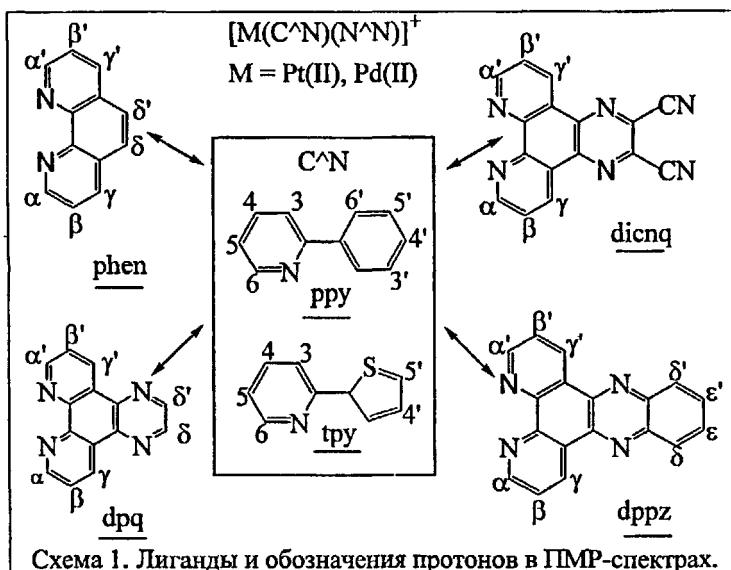


Схема 1. Лиганды и обозначения протонов в ПМР-спектрах.

Дипиридо-1,4-диазиновые лиганды получены в результате реакции окисления 1,10-фенантролина до 1,10-фенантролин-5,6-диона и его последующей конденсации с соответствующими диаминами (схема 2).

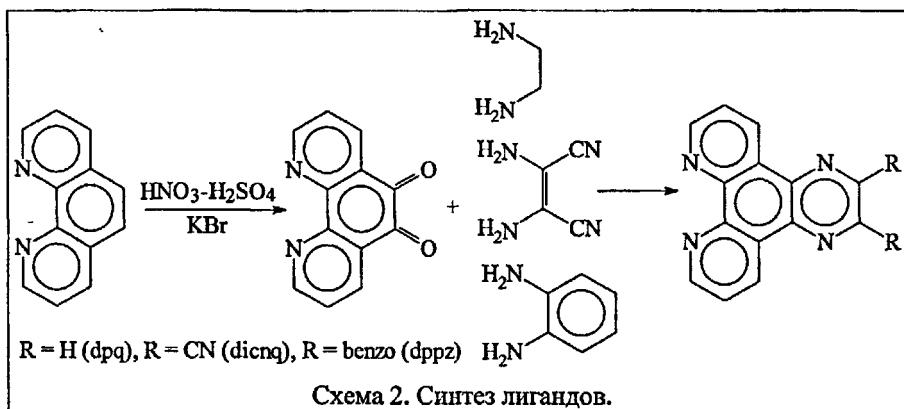


Схема 2. Синтез лигандов.

Методика синтеза смешанных лигандных $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})]^+$ комплексов основана на получении димерных $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{N})(\mu\text{-C})]_2$ комплексов, образовании из них промежуточных сольвато-«комплексов-металлов» и замещении растворителя на требуемый хелатирующий лиганд. Методика позволяет получить комплексы данной серии в мягких условиях с достаточно высоким выходом конечного продукта (Pt-комплексы $\sim 55\%$, Pd-комплексы $\sim 67\%$), легко замещаемым

высшесфериным NO_3^- ионом, что создаст дополнительную возможность для очистки и регулирования растворимости комплексов в различных растворителях.

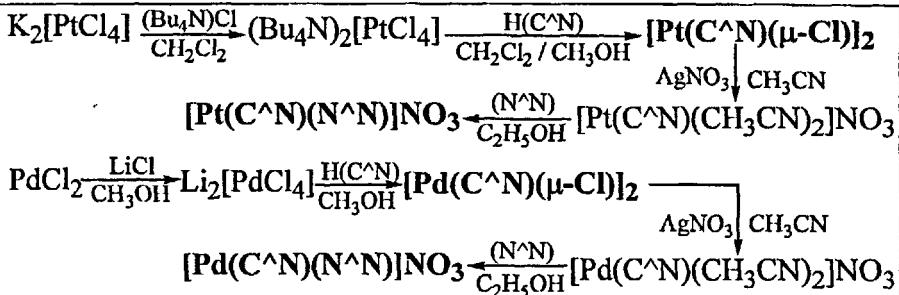


Схема 3. Синтез комплексов $[\text{M}(\text{C}^\wedge\text{N})(\text{N}^\wedge\text{N})]\text{NO}_3$.

Результаты ЯМР-, ESI- и электронной спектроскопии, а также циклической вольтамперометрии подтверждают состав и строение полученных соединений. Лиганды. Уменьшение величины химических сдвигов ($\delta, \text{м.д.}$) для α/β протонов (N^\wedgeN) лигандов: dicnq (9.36/8.04) $>$ dpq (9.24/7.96) $>$ dppz (9.14/7.86) $>$ phen (9.11/7.78) показывает закономерное уменьшение основности иминовых атомов азота при введении диазиновых заместителей с акцепторными свойствами. Специфической особенностью электронного строения dpq, dppz и dicnq лигандов является наличие в их составе как диимин-фенантролиновой (phen'), так и диазиновой (diaz) части. Это определяет присутствие у них двух типов низкоэнергетических свободных π^* -молекулярных орбиталей, принимающих участие в процессах электровосстановления лигандов и фотостимулированных оптических $\pi-\pi^*$ переходов - низшей по энергии, преимущественно локализованной на диазиновой части лиганда, $\pi^*(\text{diaz})$ орбитали, и более высокоэнергетических, преимущественно локализованные на фенантролиновой части лигандов, $\pi^*(\text{phen}')$ орбитали, характеристики которых близки к 1,10-фенантролину. Сравнение потенциалов полуволн одноэлектронных процессов восстановления фенантролиганда и диазиновых производных (табл. 2) позволяет отнести первую волну к процессу переноса электрона на $\pi^*(\text{diaz})$ редокс орбиталь. В согласии с электрохимическими данными низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции лигандов характеризуются колебательно-структурированными полосами [величина коротковолнового максимума ($\lambda, \text{нм}$): 429 (dpq), 466 (dicnq), 545 (dppz)], отнесенными к спин-запрещенному переходу $^3(\pi-\pi^*)$ типа. В электронных спектрах поглощения лигандов в области (260 - 380 нм) наблюдаются интенсивные ($\epsilon \sim 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$) колебательно - структурированные и перекрывающиеся полосы, отнесенные к спин - разрешенным внутрилигандным переходам, локализованными как на диазиновой, так и на фенантролиновой части лигандов.

Комплексы. Результаты исследования масс - спектров $[M(C^N)(N^N)]NO_3$ комплексов показывают точное значение относительной молекулярной массы, полученной из измерения тока молекулярных ионов и хорошее согласие между экспериментальным и расчетным спектрами, что позволяет сделать вывод о высокой степени чистоты полученных комплексов.

В спектрах ПМР всех полученных комплексов наблюдаются резонансы протонов как от циклометаллирующих, так и хелатирующих лигандов, смещенных в результате донорно-акцепторного металл-лиганд взаимодействия в слабое поле. Для сравнительной характеристики влияния комплексообразования на характер изменения электронного строения лигандов использовали величину координационно-индукционного химического сдвига протонов лигандов ($CIS = \delta_{компл} - \delta_{лиг}$) (табл.1).

Табл.1. Значения CIS в м.д. протонов лигандов в комплексах $[M(C^N)(N^N)]^+$.

Комплекс	(N^N)			(C^N)	
	α/α'	δ/δ'	ϵ/ϵ'	6	$3'(ppy) / 4'(tpy)$
$[Pt(tpy)phen]^+$	0.83/0.28	-	-	0.16	0.73
$[Pt(tpy)dpq]^+$	0.66/0.23	0.21/0.20	-	0.26	0.46
$[Pt(tpy)dppz]^+$	0.77/0.34	0.16/0.16	0.19/0.19	0.34	0.53
$[Pt(tpy)dicnq]^+$	0.47/0.30	-	-	0.40	0.60
$[Pt(ppy)phen]^+$	0.83/0.39	-	-	0.31	0.04
$[Pt(ppy)dpq]^+$	0.53/0.34	0.22/0.22	-	0.30	-0.12
$[Pt(ppy)dppz]^+$	0.39/0.07	0.16/0.16	0.20/0.20	0.32	-0.08
$[Pt(ppy)dicnq]^+$	0.37/0.33	-	-	0.28	-0.14
$[Pd(tpy)phen]^+$	0.34/0.34	-	-	0.30	0.57
$[Pd(tpy)dpq]^+$	0.25/0.25	0.19/0.19	-	0.23	0.49
$[Pd(tpy)dppz]^+$	0.24/0.24	0.09/0.09	0.13/0.13	0.19	0.46
$[Pd(tpy)dicnq]^+$	0.26/0.26	-	-	0.26	0.52
$[Pd(ppy)phen]^+$	0.28/0.28	-	-	0.14	-0.25
$[Pd(ppy)dpq]^+$	0.13/0.13	0.17/0.17	-	-0.02	-0.37
$[Pd(ppy)dppz]^+$	0.33/0.33	0.17/0.17	0.18/0.18	0.16	-0.15
$[Pd(ppy)dicnq]^+$	0.23/0.23	-	-	0.13	-0.23

Полученные данные показывают: 1) комплексообразование приводит к понижению электронной плотности в основном на фенантролиновой части диазиновых лигандов, тогда как изменение электронной плотности на диазиновой части значительно меньше; 2) в согласии с изменением донорных свойств свободных лигандов эффективность донорно-акцепторного взаимодействия $(N^N) \rightarrow M$ увеличивается в ряду: phen > dppz > dpq > dicnq; 3) эффективность $(N^N) \rightarrow M$ взаимодействия зависит как от природы циклометаллирующего лиганда $tpy^+ > ppy^+$, так и от природы металла $Pt(II) > Pd(II)$, что приводит к отсутствию расщепления резонансов α/α' -протонов в спектрах комплексов $Pd(II)$.

Электрохимические свойства циклометаллированных смешаннолигандных комплексов $[M(C^N)(N^N)]^+$ - типа

Электрохимические процессы окисления и восстановления комплексов в рамках модели локализованных молекулярных орбиталей классифицируются в соответствии с характером редокс орбиталей на металл-центрированные и лиганд-центрированные. При допущении о справедливости теоремы Купманса для исследуемых соединений можно ожидать подобия в орбитальной природе спектроскопических и редокс орбиталей - низшей свободной и высшей заполненной молекулярных орбиталей, определяющих природу низшего по энергии оптического перехода и процессов окисления и восстановления комплексов.

Результаты электрохимических исследований представлены в табл.2.

Для комплексов $[M(C^N)(phen)]^+$ вольтамперограммы восстановления характеризуются наличием двух обратимых одноэлектронных волн, что указывает на лиганд-центрированный характер процессов, связанных с переносом электрона на π^* -орбитали лигандов. Отнесение первой волны восстановления к переносу электрона на π^* -орбитали фенантролина ($\pi^*(phen)$) основано: 1) на использовании ранее установленного количественного соотношения для потенциалов лиганд-центрированного процесса переноса электрона на π^* -орбитали циклометаллирующих лигандов в $[Pt(C^N)XY]^2-$ комплексах и электрохимическими параметрами (E_L) X, Y-лигандов:

$$E_{1/2} = 0.55 \Sigma E_L - 2.265 \quad (1)$$

которое приводит ($E_L(phen) = 0.26$) к значению $E_{1/2} = -1.98$ В, хорошо согласующимся с экспериментальными данными для второй волны восстановления комплексов $E_{1/2}(\text{ср.}) = -(1.99 \pm 0.04)$ и значительно отличается от значений потенциалов для процесса переноса первого электрона; 2) на результатах ПМР-спектроскопии, показывающих близкие значения OS для α -протонов фенантролинового лигандов серии $[M(C^N)(phen)]^+$ -комплексов: $\text{CIS}(\text{ср.}) = 0.36 \pm 0.04$ м.д., $E_{1/2}(\text{ср.}) = -(1.54 \pm 0.06)$ В.

Таким образом, в результате эффективного донорно-акцепторного взаимодействия phen $\rightarrow M(C^N)$, энергия $\pi^*(phen)$ - редокс орбиталей значительно понижается, что приводит к анодному сдвигу ~ 1 В потенциала процесса переноса электрона и к смещению химических сдвигов сигналов α -протонов в слабое поле в результате их дезкванирования.

В отличие от обратимых лиганд-центрированных волн восстановления, вольтамперограммы окисления $[M(C^N)phen]^+$ комплексов имеют необратимый характер, что обусловлено протеканием быстрых последующих химических реакций высокореакционных комплексов M(Ш). В согласии с металл-центрированным характером процессов окисления - комплексы Pt(II) окисляются легче по сравнению с комплексами Pd(II).

Вольтамперограммы восстановления комплексов с 1,4-диазиновыми лигандами (dpq, dppz, dicnq) характеризуются наличием ряда одноэлектронных лиганд-центрированных волн, отнесение которых (табл.2) проводили: 1) на основании сравнения вольтамперограмм комплексов и свободных лигандов;

Табл. 2. Электрохимические свойства лигандов и комплексов.

Соединение	Восстановление			Окисление
	$-E_{1/2}$, В	ΔE , мВ	Отнесение	
Phen	2.51	60	$\pi^*(\text{phen})$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{phen})]^+$	1.53 ^a 2.01	- 100	$\pi^*(\text{phen})$ $\pi^*(\text{ppy})$	0.62
$[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{phen})]^+$	1.60 ^a 1.93 ^a	- -	$\pi^*(\text{phen})$ $\pi^*(\text{ppy})$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{phen})]^+$	1.49 1.99	60 60	$\pi^*(\text{phen})$ $\pi^*(\text{tpy})$	0.59
$[\text{Pd}(\text{tpy})(\text{phen})]^+$	1.55 ^a 2.03 ^a	- -	$\pi^*(\text{phen})$ $\pi^*(\text{tpy})$	$>0.9^6$
Dpq	2.0	70	$\pi^*(\text{diaz})$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{dpq})]^+$	1.40 2.01 ^a	60 -	$\pi^*(\text{phen}')$ $\pi^*(\text{ppy})/ \pi^*(\text{diaz})$	$>0.9^6$
$[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{dpq})]^+$	2.02	100	$\pi^*(\text{diaz})$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{dpq})]^+$	1.40 1.90 2.03 ^a	60 60 -	$\pi^*(\text{phen}')$ $\pi^*(\text{tpy})$ $\pi^*(\text{diaz})$	$>0.9^6$
$[\text{Pd}(\text{tpy})(\text{dpq})]^+$	2.02	100	$\pi^*(\text{diaz})$	0.82
Dppz	1.61 2.49	60 60	$\pi^*(\text{diaz})$ $\pi^*(\text{phen}')$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{dppz})]^+$	1.29 1.60 1.73 2.04	60 60 65 70	$\pi^*(\text{phen}')$ $\pi^*(\text{diaz})$ $\pi^*(\text{ppy})$ $\pi^*(\text{phen}')$	$>0.9^6$
$[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{dppz})]^+$	1.61 1.81 ^a 2.57 ^a	75 - -	$\pi^*(\text{diaz})$ $\pi^*(\text{ppy})$ $\pi^*(\text{diaz})$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{dppz})]^+$	1.23 1.57 1.70 1.99	60 60 65 70	$\pi^*(\text{phen}')$ $\pi^*(\text{diaz})$ $\pi^*(\text{tpy})$ $\pi^*(\text{phen}')$	$>0.9^6$
$[\text{Pd}(\text{tpy})(\text{dppz})]^+$	1.54 1.75 ^a	100 -	$\pi^*(\text{diaz})$ $\pi^*(\text{tpy})$	0.87
Dicnq	1.09 2.10 ^a 2.57 ^a	77 - -	$\pi^*(\text{diaz})$ $\pi^*(\text{diaz})$ $\pi^*(\text{phen}')$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{dicnq})]^+$	1.16	60	$\pi^*(\text{diaz})$	0.43
$[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{dicnq})]^+$	1.16	60	$\pi^*(\text{diaz})$	$>0.9^6$
$[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{dicnq})]^+$	0.96	60	$\pi^*(\text{diaz})$	0.40
$[\text{Pd}(\text{tpy})(\text{dicnq})]^+$	1.16	60	$\pi^*(\text{diaz})$	$>0.9^6$

а – потенциал тока пика при скорости развертки потенциала 100 мВ/сек

б – за пределами электрохимической устойчивости растворителя (ДМФ)

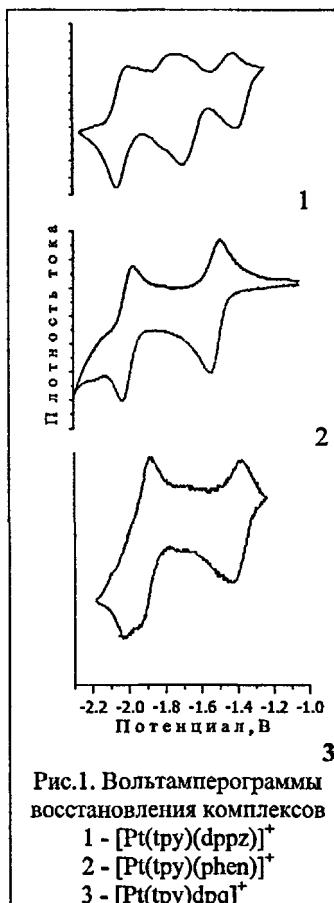


Рис.1. Вольтамперограммы восстановления комплексов
1 - $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{dppz})]^+$
2 - $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{phen})]^+$
3 - $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{dppq}]^+$

2) ожидаемого характера изменения электронной плотности и энергии π^* - орбиталей, локализованных на фенантролиновой и диазиновой части (N^*N)-лигандов в результате комплексообразования по данным ПМР - спектроскопии (табл.1), а также корреляционного соотношения (1) для потенциалов переноса электрона на π^* -орбитали циклометаллирующих лигандов.

Установлено, что в согласии со спектроскопическими данными, указывающими на незначительное изменение электронной плотности в пространственно - удаленной от металла диазиновой части - (N^*N)-лигандов, вольтамперограммы восстановления $[\text{M}(\text{C}^*\text{N})(\text{N}^*\text{N})]^+$ комплексов характеризуются практически неизменными по сравнению со свободными лигандами потенциалами переноса электрона на π^* -редокс орбитали, преимущественно локализованными на диазиновой части (N^*N)-лигандов. В тоже время, в результате эффективного донорно-акцепторного взаимодействия Pt(II) как с циклометаллирующими, так и хелатирующими гетероциклическими лигандами, приводящего к понижению энергии $\pi^*(\text{C}^*\text{N})$ - и $\pi^*(\text{phen}^*)$ - орбиталей, вольтамперограммы восстановления $[\text{Pt}(\text{C}^*\text{N})(\text{dppq})]^+$ и $[\text{Pt}(\text{C}^*\text{N})(\text{dppz})]^+$ характеризуются наличием дополнительных обратимых волн, отнесенных к лиганд - центрированным процессам переноса электрона на $\pi^*(\text{C}^*\text{N})$ - и $\pi^*(\text{phen}^*)$ - редокс орбитали. Уменьшение эффективности донорно-акцепторного взаимодействия Pd(II) с (N^*N)-лигандами приводит к меньшей стабилизации $\pi^*(\text{phen}^*)$ -редокс орбиталей и к смещению соответствующих волн восстановления в катодную область.

Полученные результаты показывают как применимость модели локализованных молекулярных орбиталей и электрохимических параметров лигандов для описания и прогнозирования электрохимических свойств $[\text{M}(\text{C}^*\text{N})(\text{N}^*\text{N})]^+$ комплексов, так и корреляцию спектроскопических параметров координационно-индукционных химических сдвигов и электрохимических характеристик процессов электровосстановления комплексов.

Электронные спектры поглощения $[\text{M}(\text{C}^*\text{N})(\text{N}^*\text{N})]^+$ комплексов

Результаты исследования спектров поглощения $[\text{M}(\text{C}^*\text{N})(\text{N}^*\text{N})]^+$ комплексов и (N^*N)-лигандов суммированы в табл. 3 и представлены на рис. 2,3.

Табл. 3. Оптические характеристики (N^+N^- - лигандов и $[M(C^+N^-)(N^+N^-)]^+$ комплексов [$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\varepsilon \cdot 10^3$, л $^{\text{-1}}$ моль $^{\text{-1}}$ см $^{\text{-1}}$)].

Соединение	Поглощение (ДМФ, 293 К)			Люминесценция ^a	
	$^1(\pi-\pi^*)$	$^1(\text{d}-\pi^*_{\text{C}\text{&} \text{N}})$	$^1(\text{d}-\pi^*_{\text{N}\text{&} \text{N}})$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Отнесение
Phen	270 (28.1)	-	-	459, 490, 531	$^3(\pi-\pi^*_{\text{phen}})$
$[\text{Pt}(\text{tpy})\text{phen}]^+$	283 (29.9), 355 (10.3)	372* (9.1)	436* (1.8)	510, 521*, 548 576, 591*, 625	$^3(\text{d}-\pi^*_{\text{phen}})$ $^3(\text{d}-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pd}(\text{tpy})\text{phen}]^+$	275* (25.6), 316* (8.7)	373* (3.7)	405* (0.8)	532, 555, 582, 606*	$^3(\pi-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pt}(\text{ppy})\text{phen}]^+$	274 (33.0)	379 (5.0)	416* (2.0)	509, 542, 642*	$^3(\text{d}-\pi^*_{\text{phen}})$
$[\text{Pd}(\text{ppy})\text{phen}]^+$	270 (27.8), 312* (8.9)	355* (3.4)	402* (1.0)	469, 491*, 504, 535	$^3(\pi-\pi^*_{\text{ppy}})$
Dpq	276* (12.1), 336* (3.2)	-	-	429*, 455, 476, 518*	$^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$
$[\text{Pt}(\text{tpy})\text{dpq}]^+$	277 (32.1), 356 (9.2)	372* (9.0)	436* (0.8)	506*, 543* 574, 618	$^3(\text{d}-\pi^*_{\text{phen}})$ $^3(\text{d}-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pd}(\text{tpy})\text{dpq}]^+$	281 (24.3), 341* (6.7)	375 (5.0)	408* (0.7)	431*, 455 538, 582	$^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$ $^3(\pi-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pt}(\text{ppy})\text{dpq}]^+$	273 (40.8), 329* (14.9)	377 (8.0)	418* (1.2)	487 ^b 487 ^b , 515, 545	$^3(\text{d}-\pi^*_{\text{phen}})$ $^3(\text{d}-\pi^*_{\text{ppy}})$
$[\text{Pd}(\text{ppy})\text{dpq}]^+$	300 (24.6), 345 (11.2)	361 (9.1)	382* (0.9)	430*, 443* 465, 499	$^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$ $^3(\pi-\pi^*_{\text{ppy}})$
Dppz	363 (10.4), 378 (7.9)	-	-	545, 559*, 589, 640*	$^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$
$[\text{Pt}(\text{tpy})\text{dppz}]^+$	282 (41.4), 362 (12.8)	380 ^b (11.9)	440* (0.7)	549 572, 593*	$^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$ $^3(\text{d}-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pd}(\text{tpy})\text{dppz}]^+$	273 (37.0), 364 (13.5)	377 ^b (13.5)	404* (0.6)	542 ^b , 560 ^b , 585 ^b , 609 ^b	$^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})/$ $^3(\pi-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pt}(\text{ppy})\text{dppz}]^+$	279 (50.0), 364 (18.9)	379 ^b (18.5)	415* (1.0)	484, 520* 549, 598	$^3(\text{d}-\pi^*_{\text{ppy}})$ $^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$
$[\text{Pd}(\text{ppy})\text{dppz}]^+$	291 (33.2), 360 (18.6)	377 ^b (16.5)	390* (1.1)	472, 510 547*, 561*	$^3(\pi-\pi^*_{\text{ppy}})$ $^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$
Dicnq	307 (23.1), 364* (7.4)	-	-	466*, 478, 502*, 517, 573*	$^3(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$
$[\text{Pt}(\text{tpy})\text{dicnq}]^+$	274 (42.7), 301* (34.2)	363 ^b (11.8)	444* (0.9)	505*, 546* 574, 616*	$^3(\text{d}-\pi^*_{\text{phen}})$ $^3(\text{d}-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pd}(\text{tpy})\text{dicnq}]^+$	302 (30.6), 351* (11.9)	365 ^b (11.5)	409* (0.9)	466*, 474* 540, 560*	$^3(\pi-\pi^*_{\text{dicnq}})$ $^3(\pi-\pi^*_{\text{tpy}})$
$[\text{Pt}(\text{ppy})\text{dicnq}]^+$	306* (24.9), 349* (18.1)	370 ^b (13.4)	417* (1.3)	498 ^b , 510 ^b , 533 ^b , 552 ^b	$^3(\text{d}-\pi^*_{\text{phen}})/$ $^3(\text{d}-\pi^*_{\text{ppy}})$
$[\text{Pd}(\text{ppy})\text{dicnq}]^+$	306 (24.9), 341* (10.8)	365* ^b (8.4)	403* (1.0)	466 ^b , 484 ^b , 508 ^b	$^3(\pi-\pi^*_{\text{dicnq}})/$ $^3(\pi-\pi^*_{\text{ppy}})$

Примечания, а - ДМФ : толуол (1:1), 77 К; б - суперпозиция полос люминесценции разных типов, в-суперпозиция полос поглощения ($\pi - \pi^*$)- и ($d - \pi^*_{C \sim N}$)-типов, * - плечо.

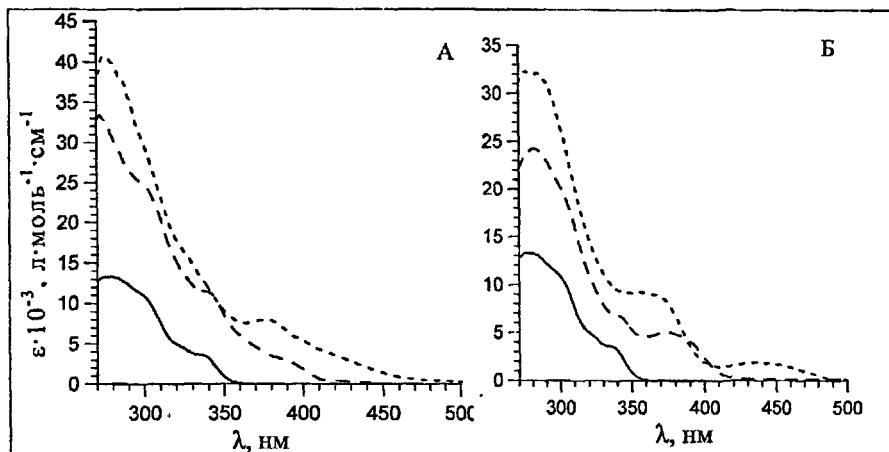


Рис.2. Электронные спектры поглощения $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{N})\text{dpq}]^+$ [ДМФ, 293 К, ($\text{C}\equiv\text{N}$) = ppy (А), tpy (Б); dpq (—), M = Pt(II) (—), M = Pd(II) (— · —)].

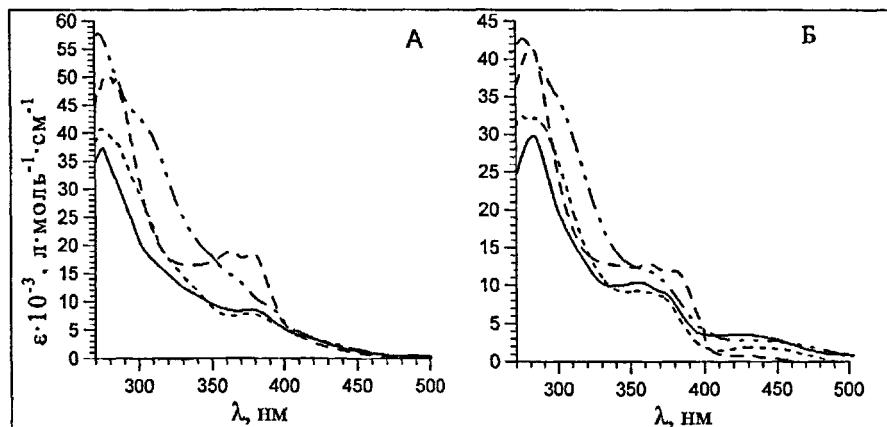


Рис.3. Электронные спектры поглощения $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})]^+$ [ДМФ, 293 К; ($\text{C}\equiv\text{N}$) = ppy (А), tpy (Б); ($\text{N}\equiv\text{N}$) = phen (—), dpq (— · —), dppz (— —), (dicnq)(— · — · —)].

Отнесение наблюдаемых полос поглощения к спин-разрешенным внутрилигандным ($\pi - \pi^*$) - переходам или к переходам с переносом заряда ($d - \pi^*_{N \equiv N}$)- и ($d - \pi^*_{C \sim N}$)-типов, локализованных на $\{\text{M}(\text{N}\equiv\text{N})\}$ - и $\{\text{M}(\text{C}\equiv\text{N})\}$ -металлокомплексных фрагментах проводили как на основании сравнения спектров $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{N}\equiv\text{N})]^+$ комплексов и свободных ($\text{N}\equiv\text{N}$)-лигандов, так и со спектрами

$[M(C^N)(N^N)(XY)]^2$ комплексов, ($X, Y = Cl, CN, En, CO$), не содержащих (N^N)-лигандов.

Полученные результаты показывают: 1) наличие в спектрах поглощения комплексов трех типов полос поглощения различной орбитальной природы — коротковолновые ($\lambda < 380$ нм) и высокointенсивные ($\epsilon \sim 10^4$ л/моль·см) внутрилигандные полосы, обусловленные спин - разрешенными оптическими ($\pi-\pi^*$)-переходами с участием (N^N)- и (C^N)-лигандов, и более длинноволновые [$\lambda = (360-440)$ нм] и менее интенсивные ($\epsilon \sim 10^3$ л/моль·см) полосы переноса заряда металл-лиганд ($d-\pi^*_{C^N}$ - и ($d-\pi^*_{N^N}$)-типов; 2) практически независимо от природы (N^N)-лигандов, для каждого ряда $[M(C^N)(N^N)]^2$ комплексов наблюдаются близкие значения как энергии, так и вероятности оптических переходов с переносом заряда ($d-\pi^*_{N^N}$ - и ($d-\pi^*_{C^N}$)-типов, что указывает на участие в ($d-\pi^*_{N^N}$) оптическом переходе π^* -орбиталей, локализованных на фенантролиновой части (N^N)-лигандов. (табл. 4).

Табл. 4. Основные характеристики перенос зарядных переходов металл-лиганд.

Семейство	$(d-\pi^*_{N^N(phen)})$		$(d-\pi^*_{C^N})$
	$\nu_{\text{макс}}, \text{кК}$	$\epsilon \cdot 10^3, \text{л/моль}\cdot\text{см}$	$\nu_{\text{макс}}, \text{кК}$
$[Pt(tpy)(N^N)]^+$	22.8 ± 0.2	1.1 ± 0.5	26.9 ± 0.7
$[Pt(ppy)(N^N)]^+$	23.9 ± 0.06	1.4 ± 0.4	26.6 ± 0.3
$[Pd(tpy)(N^N)]^+$	24.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	26.8 ± 0.4
$[Pd(ppy)(N^N)]^+$	25.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1	27.6 ± 0.4

В согласии с уменьшением донорно-акцепторного лиганд-металл взаимодействия изменение природы металлических центров $Pt(II) \rightarrow Pd(II)$ приводит к закономерному увеличению энергии оптических переходов ($d-\pi^*_{N^N(phen)}$)-типа на -1 кК; 3) сравнение оптических и электрохимических характеристик комплексов показывает соответствие между энергетическим различием спектроскопических [$\nu_{\text{макс}} (d-\pi^*_{C^N}) - \nu_{\text{макс}} (d-\pi^*_{N^N}) = 0.43$ эВ] и редокс [$E_{1/2}(\pi^*_{C^N}) - E_{1/2}(\pi^*_{N^N}) = 0.49$ В] орбиталей, что подтверждает применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для совместной интерпретации и прогнозирования оптических и электрохимических свойств семейства $[M(C^N)(N^N)]^2$ комплексов.

Спектрально-люминесцентные свойства $[M(C^N)(N^N)]^2$ комплексов.

Результаты исследования люминесцентных характеристик $[M(C^N)(N^N)]^2$ комплексов и свободных (N^N)-лигандов в замороженных (77 К) стеклообразных матрицах (ДМФ-толуол (1:1)) и в жидких (293 К) диметилформамидных растворах приведены в табл. 3, 5 и на рис. 4-6.

Анализ спектральных и кинетических параметров люминесценции комплексов по сравнению с о свободными (N^N)-лигандами $[M(C^N)XY]^2$ и -лексами, не содержащими (N^N)-лигандов, показывает, что в зависимости от природы лигандов и металлических центров, люминесцентные характеристики комплексов значительно различаются: 1) по орбитальной природе опта-

ческих спин-запрещенных переходов ($d-\pi^*_{CN}$), ($d-\pi^*_{phen}$), ($\pi-\pi^*_{CN}$) и ($\pi-\pi^*_{diaz}$)-типов, 2) по излучательным процессам из одного или двух возбужденных состояний, преимущественно локализованных на $\{M(C^N)\}$, $\{M(N^Nphen)\}$ и $\{N^N_{diaz}\}$ хромофорных фрагментах, 3) эффективностью температурного тушения люминесценции из возбужденных состояний различной орбитальной природы.

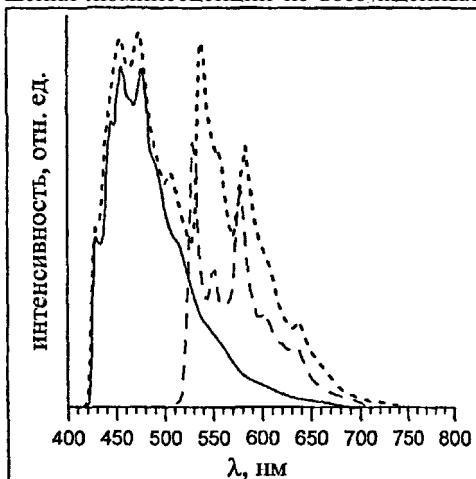


Рис. 4. Спектры люминесценции dPQ (—), $[Pd(tpy)phen]^{+}$ (—), $[Pd(tpy)dPQ]^{+}$ (---) [77 К, ДМФ:толуол (1:1)].

$[Pd(C^N)phen]^{+}$ комплексы характеризуются при 77 К типичными для ($\pi-\pi^*_{CN}$) оптических переходов колебательно-структурными спектрами, энергия чисто электронного перехода [18.80 кК фру), 2132 кК (тру), колебательные частоты (1.1 и 1.4 кК) и соотношение интенсивности которых практически совпадают с данными для $[Pd(C^N)XY]^z$ комплексов, не содержащих гетероциклических (N^N)-лигандов. Кинетика затухания* люминесценции носит экспоненциальный характер и время жизни комплексов в низшем по энергии ${}^3(\pi-\pi^*_{CN})$ -возбужденном состоянии составляет

200 (рру) и 230 (тру) мк, что подтверждает отнесение люминесценции данных комплексов к спин-запрещенным оптическим переходам из одного низшего по энергии возбужденного ($\pi-\pi^*_{CN}$)-состояния.

$[Pd(C^N)(N^N)]^{+}$ [$(N^N) = dPQ, dPPz, dICNQ$] - анализ колебательной структуры спектров люминесценции (рис.4) данных комплексов при 77 К показывает наличие двух типов полос, энергетические характеристики которых практически совпадают, с одной стороны, со спектрально-люминесцентными параметрами $[Pd(C^N)XY]^z$ комплексов, а с другой стороны, с параметрами свободных (N^N)-лигандов. Кинетика затухания люминесценции носит не-экспоненциальный характер. Это свидетельствует о протекании процессов излучательной деградации энергии в комплексах с диазиновыми лигандами из двух в значительной степени изолированных возбужденных состояний ${}^3(\pi-\pi^*_{CN})$ и ${}^3(\pi-\pi^*_{diaz})$ 1-типов, локализованных на пространственно разделенных диазиновой части (N^N)-лигандов и $\{Pd(C^N)\}$ -металлокомплексной группировке.

Для всех $[Pd(C^N)(N^N)]^{+}$ комплексов наблюдается характерное для ($\pi-\pi^*$) оптических переходов эффективное температурное тушение люминесценции, что приводит к ее отсутствию в растворах комплексов при 293 К.

Изменение энергетического положения спин-разрешенных и спин-запрещенных оптических ($\pi-\pi^*$)- и ($d-\pi^*$)-типов, наблюдавшихся в спектрах поглощения и люминесценции $[Pd(C^N)(N^N)]^{+}$ комплексов, обусловлено как относи-

тельно небольшим энергетическим зазором между ними, так и ожидаемой большей энергией синглет - триплетного расщепления для $(\pi - \pi^*)$ - и $(d-\pi^*)$ - переходов.

$[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ - колебательно-структурированные спектры люминесценции всех комплексов Pt(II) в замороженных (77 К, ДМФ : толуол) растворах также содержат полосы двух типов спин-запрещенных оптических переходов различной орбитальной природы (рис.5), кинетика затухания люминесценции носит неэкспоненциальный характер. Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ [$(\text{N}^{\wedge}\text{N}) = \text{phen, dpq, dicnq}$] с люминесцентными параметрами $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{XY}]^2$, $[\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, CN^- , CH_3^- ; этилендиамин) комплексов и $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ -лигандов в согласии с усилением эффективности донорно-акцепторного металл-лиганд взаимодействия $[\text{Pt}(\text{II})] > \text{Pd}(\text{II})$] позволяет отнести их к оптическим переходам с переносом заряда металл-лиганд ($d-\pi^*_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}$) - и $(d-\pi^*_{\text{phen}})$ - типов, локализованными на $\{\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\}$ - и $\{\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N}_{\text{phen}})\}$ - металлокомплексных фрагментах.

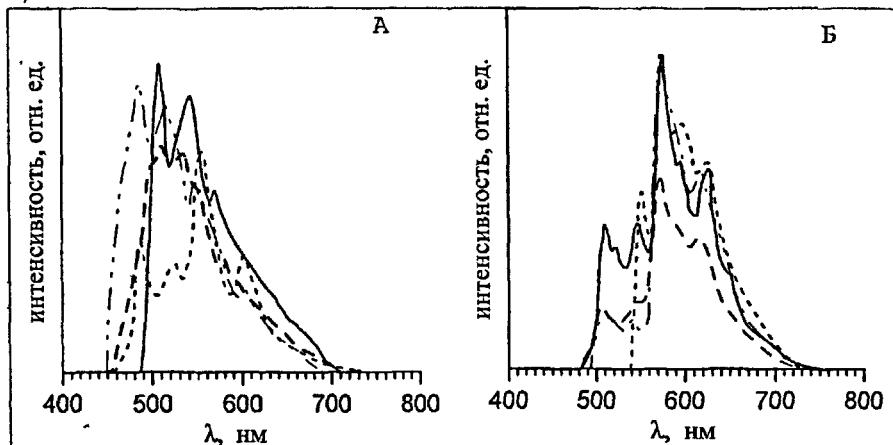


Рис.5. Спектры люминесценции $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ [77 К, ДМФ:толуол = 1:1, $(\text{C}^{\wedge}\text{N}) = \text{ppy}$ (А), tpy (Б); $(\text{N}^{\wedge}\text{N}) = \text{fppz}$ (---), dpq (- - -), dicnq (- · -), phen (—)].

В тоже время, в соответствии с более низкой энергией спин-запрещенных переходов $(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$ -типа по сравнению с переходами $(d-\pi^*_{\text{phen}})$ -типа для ди-пиридофеназшовьых $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{dppz}]^+$ комплексов люминесценция обусловлена оптическими переходами $(d-\pi^*_{\text{C}^{\wedge}\text{N}})$ - и $(\pi-\pi^*_{\text{diaz}})$ - типов, локализованных на $\{\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\}$ - металлокомплексном фрагменте и $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ - диазиновой части лиганды.

В отличие от палладиевых, $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексы интенсивно люминесцируют не только в замороженных (77 К), но и в жидких (293 К) растворах (рис. 6), с экспоненциальным характером кинетики ее затухания.

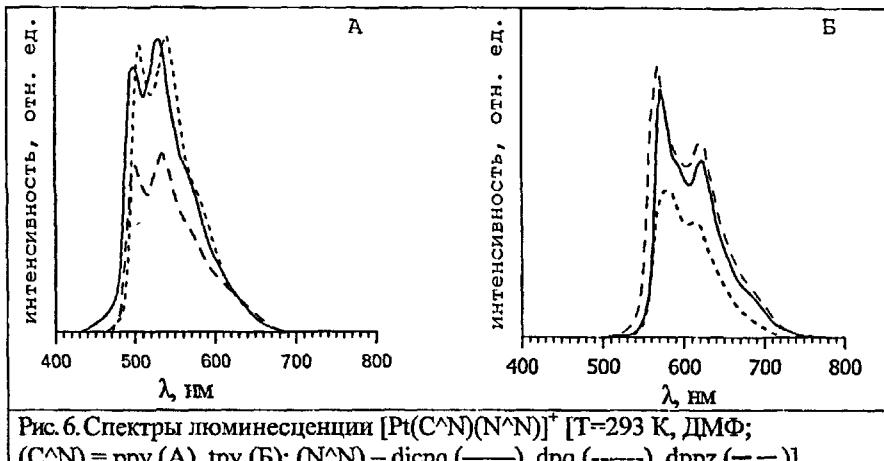


Рис. 6. Спектры люминесценции $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ [T=293 К, ДМФ; $(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ = ppy (А), tpy (Б); $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ – dicnq (—), dppz (----), dppz (— · —)].

Сравнение спектральных и кинетических характеристик люминесценции комплексов (табл. 5) указывает на практическую независимость спектрально-люминесцентных параметров семейства $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ и $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов от природы $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ -лигандов, что позволяет отнести ее к спин-запрещенному ($d-\pi^*_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}$) оптическому переходу, локализованному на $\{\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\}$ - металлокомплексом фрагменте.

Табл. 5. Люминесцентные характеристики $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов в диметилформамидных растворах при 293 К.

$(\text{N}^{\wedge}\text{N})$	$[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$		$[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$	
	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\tau, \text{мкс}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\tau, \text{мкс}$
Phen	494, 525	6	574, 612	9
Dpq	498, 533, 574пл.	4	578, 618	12
Dppz	493, 528, 572пл.	4	567, 620	16
Dicnq	498, 530, 572пл.	3	571, 583пл., 622	9

Полученные данные показывают различную эффективность процессов температурного тушения" люминесценции из возбужденных состояний ($d-\pi^*_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}$ -, ($d-\pi^*_{\text{phen}}$)-, ($\pi-\pi^*_{\text{diax}}$)- типов, локализованных на пространственно разделенных фрагментах комплексов, что подтверждают слабое электронное взаимодействие между ними.

Интенсивная люминесценция комплексов Pt(II) в жидких растворах, наряду со способностью к интеркаляции с нуклеиновыми кислотами; позволяет рассматривать их в качестве перспективных соединений для создания люминесцентных сенсоров платиновых противоопухолевых препаратов.

ВЫВОДЫ

- Предложена методика синтеза смешашихолигандных циклометаллированных $[M(C^N)(N^N)]NO_3$ комплексов с различной природой металлического центра $[M=Pt(II), Pd(II)]$, гетероциклических циклометаллирующих $[(C^N)=ppy, tpy]$ и диминовых (N^N) -лигандов (phen, dppq, dppz, dicnq). Состав и строение полученных комплексов охарактеризованы методами ЯМР (^1H) - и масс - спектроскопии (ESI), электронной спектроскопии поглощения и люминесценции, а также методом циклической вольтамперометрии.
- Проведено отнесение резонансов в ПМР-спектрах комплексов и получены значения координационно-индуцированных химических сдвигов протонов (C^N) - и (N^N) - лигандов, определяющих влияние комплексообразования на свойства лигандов. Показано, что комплексообразование приводит к понижению электронной плотности в основном на фенантролиновой части диазиновых лигандов, тогда как изменение электронной плотности на диазиновой части значительно меньше; в согласии с изменением донорных свойств свободных лигандов эффективность донорно-акцепторного - взаимодействия $(N^N) \rightarrow M$ увеличивается в ряду: phen > dppz > dppq > dicnq; $tpy > ppy$; $Pt(II) > Pd(II)$, что приводит к отсутствию расщепления резонансов α/α' - протонов (N^N) - лигандов в спектрах комплексов Pd(II).
- На основании сравнительного исследования вольтамперограмм свободных лигандов и $[M(C^N)(N^N)]^+$ комплексов установлен обратимый лиганд-центрированный характер процессов электровосстановления и необратимый металл-центрированный характер процессов электроокисления комплексов; определены значения $E_{1/2}$ и E_p и установлена природа редокс орбиталей, принимающих участие в процессах электростимулированного переноса электрона. Показана корреляция электрохимических характеристик комплексов с результатами ПМР-спектроскопии, отражающих влияние природы лигандов и металлических центров, на энергетическое положение лиганд-центрированных редокс орбиталей, преимущественно локализованных на фенантролиновой или диазиновой части (N^N) -лигандов.
- Показано наличие в электронных спектрах поглощения комплексов трех типов спин-разрешенных оптических переходов различной орбитальной природы - внутрилигандные переходы $(\pi-\pi^*)$ -типа и переходы переноса заряда металл-лиганд $(d-\pi^*_{C^N})$ - и $(d-\pi^*_{N^N})$ -типы. Установлено, что для каждого ряда $[Pt(tpy)(N^N)]^+$, $[Pt(ppy)(N^N)]^+$, $[Pd(tpy)(N^N)]^+$, $[Pd(ppy)(N^N)]^+$ комплексов наблюдаются близкие значения как' энергий, так и вероятности оптических переходов с переносом заряда. Показано соответствие между спектроскопическими и редокс- орбиталями, локализованными на $\{M(C^N)\}$ - и $\{M(N^N_{phen})\}$ - металлокомплексных фрагментах, что подтверждает применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для совместной интерпретации оптических и электрохимических свойств семейства $[M(C^N)(N^N)]^+$ комплексов.

5. Определена орбитальная природа низших электронно-возбужденных состояний, ответственных за спектрально-люминесцентные характеристики комплексов. Установлено, что в замороженных [77 К, ДМФ : толуол (1:1)] стеклообразных матрицах комплексов в зависимости от энергетического положения и эффективности взаимодействия возбужденных состояний, преимущественно локализованных на $\{M(C^N)\}$ - и $\{M(N^N)\}$ - фрагментах, люминесценция комплексов связана: 1) с излучательными спин-запрещенными процессами из одного низшего по энергии ($\pi-\pi^*_{C^N}$) возбужденного состояния — $[Pd(C^N)(phen)]^+$; 2) излучательными процессами из двух низших возбужденных состояний различной орбитальной природы — ($\pi-\pi^*_{C^N}$) и ($\pi-\pi^*_{diaz}$) для $[Pd(C^N)(N^N)]^+ (N^N) = d\sigma, d\pi, d\sigma\pi$; ($\pi-\pi^*_{diaz}$) и ($d-\pi^*_{C^N}$) для $[Pt(C^N)(dppz)]^+$; ($d-\pi^*_{C^N}$) и ($d-\pi^*_{phen}$) для $[Pt(C^N)(N^N)]^+ (N^N) = phen, d\sigma, d\pi, d\sigma\pi$, приводящим к явлению мультилюминесценции комплексов. Показано, что при переходе к жидким растворам комплексов в ДМФ (293 К) наблюдается монолюминесценция для комплексов Pt(H), связанная с излучательными переходами из ($d-\pi^*_{C^N}$) возбужденных состояний и отсутствие люминесценции для комплексов Pd(II) в результате температурного тушения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. А.С. Дудырев, А.Н. Головчак, Ю.А. Иванов, Т.В. Тараксина, Е.А. Черезова, К.П. Балашев. Тонкое строение и реакционная способность светочувствительных неорганических и координационных соединений в условиях лазерного и фотоизлучения. // Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов. / Межвузовский сборник научных трудов под ред. П.Д. Саркисова. - Москва, 2001.- № 179.- С. 67-74 (объем работы 0.81 п. л., авторский вклад работы 0.15 п. л.).
2. K.P. Balashov, M.V. Kulikova, Y.A. Ivanov, T.V. Taraskina, E. A. Cherezova. Cyclometalated platinum (I) and palladium (II) compounds - new family coordination compounds with long - lived excited states and reversible redox behaviour. // Book of abstracts International Conference on Photochemistry.- Moscow, 2001.- Р. 178 (объем работы 0.062 п. л., авторский вклад 0.012 п. л.).
3. К.П. Балашев, Т.В. Тараксина, Е.А. Черезова, М.В. Куликова. Молекулярно-организованные металлокомплексные системы с направленным переносом заряда и энергии. // Тезисы докладов научной конференции "Химия и химические продукты".- Москва, 2001.- С.57 (объем работы 0.062 п. л., авторский вклад 0.012 п. л.).
4. К.П. Балашев, Ю.А.Иванов, Т.В.Тараксина, Е.А. Черезова. Получение и свойства цианидных комплексов Pd (I) и Pt (I) с циклометаллирующими лигандами на основе 2-фенилпиридина и 2-(2'-тиенил)пиридина. // Журнал общей химии.- 2002.- Т.72.- № 5.-С869-870 (объем работы 0.125 п. л., авторский вклад 0.04 п. л.).

5. М.В. Куликова, Т.В. Тараксина, Е.Л. Черезова, К.П. Балашев. Карбонильные комплексы платины (II) и палладия (II) с гетероциклическими циклометаллирующими лигандами. // Журнал общей химии. - 2003. - Т.73.-№5.-С867-868 (объем работы 0.125 п. л., авторский вклад 0.04 п. л.).
6. Е.А. Черезова, Т.В. Тараксина, М.В.Куликова, К.П. Балашев. Получение и свойства циклопалладированных комплексов дibenзо[а;с]феназина и дibenзо[Т;п]хиноксалина с этилендиамином. // Журнал общей химии.- 2003.- Т.73. - № 7.- С. 1229-1230 (объем работы 0.125 п. л., авторский вклад 0.04 п. л.).
7. Е.Л. Черезова, Т.В. Тараксина, М.В.Куликова, К.П. Балашев. Циклопалладированные комплексы дibenзо- и дифенилзамещенных 1,4-диазинов. // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Киев, 2003.- С.405 (объем работы 0.062 п. л., авторский вклад 0.015 п. л.).
8. К.П Балашев, М.В. Куликова, М.А. Иванов, М.В. Пузык, Т.В. Тараксина, Е.А. Черезова. Координационно-ненасыщенные комплексы платиновых металлов и молекулярно-организованные системы с варьируемыми оптическими и электрохимическими свойствами. // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Киев, 2003.- С 34-35 (объем работы 0.125 п. л., авторский вклад 0.03 п. л.).

Отпечатано в 0 0 0 «АкадемПринт».
С-Пб. ул. Миллионная, 19 Тел.: 315-11-41.
Подписано в печать 13.02.04.
Тираж 100 экз.

227.3885