

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 диссертаци-
онного 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

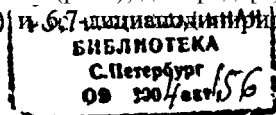
Актуальность темы. Современный уровень развития химии делает актуальной проблему создания искусственных молекулярно-организованных систем, способных на основе пространственной и структурной организации отдельных фото- и электроактивных компонентов выполнять требуемые функции направленного переноса заряда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

Специфика электронного строения координационно - ненасыщенных комплексов платиновых металлов с гетероциклическими лигандами, характеризующихся как долгоживущими электронно - возбужденными состояниями и обратимыми процессами внешнесферного 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 $[M(C^*N)(N^*N)]^+$ с гетероциклическими циклометаллирующими $(C^*N)^-$ лигандами на основе депротонированных форм 2-фенилпиридина (ppu) и 2-(2'-тиенил)пиридина (tpu) и хелатирующими (N^*N) -лигандами - 1,10-фенантролина (phen), дипиридо[Г,В]хиноксалина (dpq), дипиридо[a,c]феназина (dppz) и 6,7-дицианодинитрил-



ноксалина (dicnp). 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) мультитилюминесценции 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 мультитилюминесценции 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.

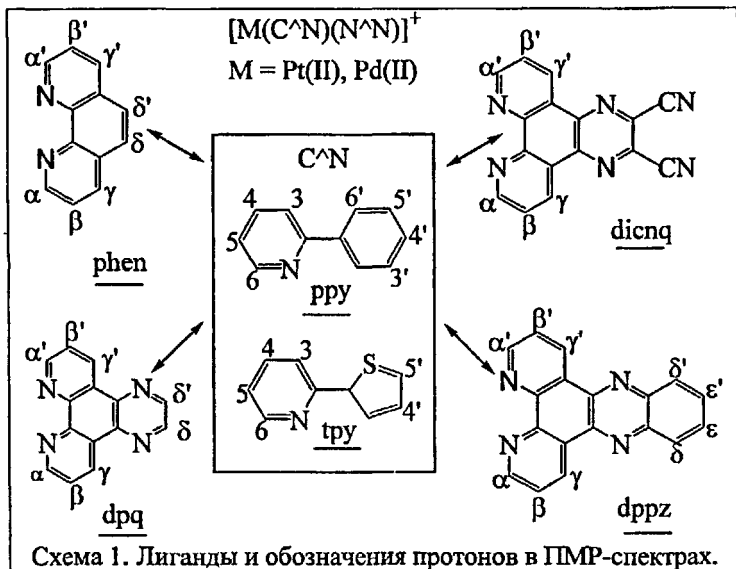
В **главе X** (обзор литературы) рассмотрены основные подходы к методам получения и интерпретации спектрально-люминесцентных и электрохимических свойств смешаннолигандных комплексов в рамках единой модели локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО) и теоремы Купманса, а также возможные ограничения модели 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 $[M(C^*N)(\mu-CI)]_2$ соединений и смешаннолигандных циклометаллированных комплексов $[M(C^*N)(N^*N)]NO_3$ - типа ($M = Pt(II), Pd(II)$; $(C^*N) = ppy, bpy, (N^*N) = phen, dpq, dppz, dcnq$). Для идентификации состава, структуры и чистоты соединений использовался метод ЯМР (1H) - (спектрометр Bruker – DPX - 300-F) и ESI – спектроскопии (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 ЛЛГ - 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 (стеклоглифового), вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag) в диметилформамидных (ДМФ) растворах в присутствии 0,1 М $[N(C_4H_9)_4]ClO_4$ и скорости сканирования потенциала 50 - 500 мВ/с. Все потенциалы приведены по отношению к ферроцению/ферроцен редокс-системе.

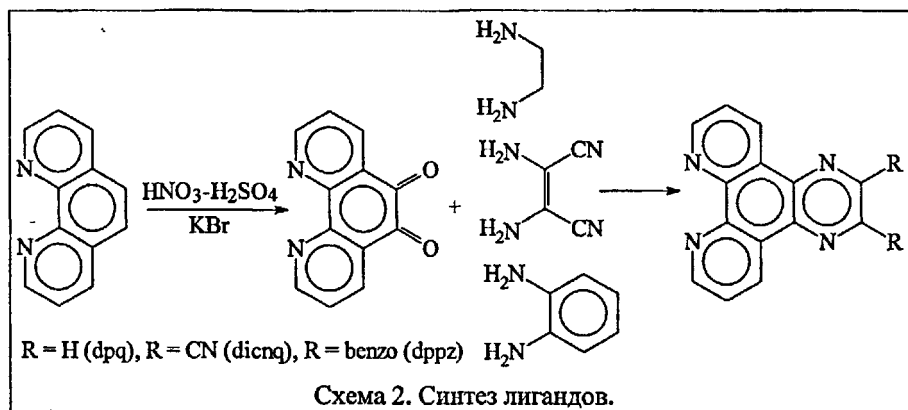
В **главе 3** представлены экспериментальные результаты и их обсуждение.

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 $(C^*N) = bpy, ppy$; $(N^*N) =$ дииминовые гетероциклические хелатирующие лиганды: phen, dpq, dcnq, dppz (схема 1).

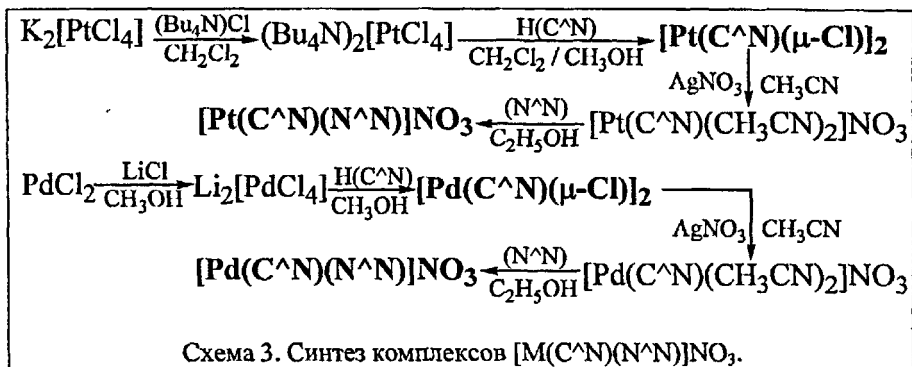


Дипиридо-1,4-диазиновые лиганды получены в результате реакции окисления 1,10-фенантролина до 1,10-фенантролин-5,6-диона и его последующей конденсации с соответствующими диаминами (схема 2).



Методика синтеза смешаннолигандных $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^{+}$ комплексов основана на получении димерных $[M(C^{\wedge}N)(\mu-Cl)]_2$ 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 ~ 55%, Pd-комплексы ~ 67%), легко замещаемым

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



Результаты ЯМР-, ESI- и электронной спектроскопии, а также циклической вольтамперометрии подтверждают состав и строение полученных соединений. Лиганды. Уменьшение величины химических сдвигов (δ , мд) для α/β протонов ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) 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 π - π^* 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 фенантролшга 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 (λ , 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 ($\epsilon \sim 10^4$ л/моль·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 $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]NO_3$ 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-индуцированного химического сдвига протонов лигандов ($CIS = \delta_{\text{компл}} - \delta_{\text{лиг}}$) (табл.1).

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

Комплекс	$(N^{\wedge}N)$			$(C^{\wedge}N)^+$	
	α/α'	δ/δ'	ϵ/ϵ'	δ	$3'(\text{ppy}) / 4'(\text{tpy})$
$[Pt(\text{tpy})\text{phen}]^+$	0.83/0.28	-	-	0.16	0.73
$[Pt(\text{tpy})\text{dpq}]^+$	0.66/0.23	0.21/0.20	-	0.26	0.46
$[Pt(\text{tpy})\text{dppz}]^+$	0.77/0.34	0.16/0.16	0.19/0.19	0.34	0.53
$[Pt(\text{tpy})\text{dicnq}]^+$	0.47/0.30	-	-	0.40	0.60
$[Pt(\text{ppy})\text{phen}]^+$	0.83/0.39	-	-	0.31	0.04
$[Pt(\text{ppy})\text{dpq}]^+$	0.53/0.34	0.22/0.22	-	0.30	-0.12
$[Pt(\text{ppy})\text{dppz}]^+$	0.39/0.07	0.16/0.16	0.20/0.20	0.32	-0.08
$[Pt(\text{ppy})\text{dicnq}]^+$	0.37/0.33	-	-	0.28	-0.14
$[Pd(\text{tpy})\text{phen}]^+$	0.34/0.34	-	-	0.30	0.57
$[Pd(\text{tpy})\text{dpq}]^+$	0.25/0.25	0.19/0.19	-	0.23	0.49
$[Pd(\text{tpy})\text{dppz}]^+$	0.24/0.24	0.09/0.09	0.13/0.13	0.19	0.46
$[Pd(\text{tpy})\text{dicnq}]^+$	0.26/0.26	-	-	0.26	0.52
$[Pd(\text{ppy})\text{phen}]^+$	0.28/0.28	-	-	0.14	-0.25
$[Pd(\text{ppy})\text{dpq}]^+$	0.13/0.13	0.17/0.17	-	-0.02	-0.37
$[Pd(\text{ppy})\text{dppz}]^+$	0.33/0.33	0.17/0.17	0.18/0.18	0.16	-0.15
$[Pd(\text{ppy})\text{dicnq}]^+$	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 $(N^{\wedge}N) \rightarrow M$ увеличивается в ряду: phen > dppz > dpq > dicnq; 3) эффективность $(N^{\wedge}N) \rightarrow M$ взаимодействия зависит как от природы циклометаллирующего лиганда $\text{tpy}^+ > \text{ppy}^+$, 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 $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^{+}$ - 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 $[M(C^{\wedge}N)(phen)]^{+}$ 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 $[Pt(C^{\wedge}N)XY]^2$ - 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 $E_{1/2}(cp.) = -(1.99 \pm 0.04)$ и значительно отличается от значений потенциалов для процесса переноса первого электрона; 2) на результатах ПМР-спектроскопии, показывающих близкие значения OS для α -протонов фенантролинового лиганда в серии $[M(C^{\wedge}N)(phen)]^{+}$ -комплексов: $CIS(cp.) = 0.36 \pm 0.04$ м.д., $E_{1/2}(cp.) = -(1.54 \pm 0.06)$ В.

Таким образом, в результате эффективного донорно-акцепторного взаимодействия $phen \rightarrow M(C^{\wedge}N)$, 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 деэкранирования.

В отличие от обратимых лиганд-центрированных волн восстановления, вольтамперограммы окисления $[M(C^{\wedge}N)phen]^{+}$ комплексов имеют необратимый характер, что обусловлено протеканием быстрых последующих химических реакций высокореакционных комплексов $M(III)$. 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 (drq, drpz, discnq) 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	E^a , В
Phen	2.51	60	$\pi^*(phen)$	$>0.9^b$
[Pt(ppy)(phen)] ⁺	1.53 ^a	-	$\pi^*(phen)$	0.62
	2.01	100	$\pi^*(ppy)$	
[Pd(ppy)(phen)] ⁺	1.60 ^a	-	$\pi^*(phen)$	$>0.9^b$
	1.93 ^a	-	$\pi^*(ppy)$	
[Pt(tpy)(phen)] ⁺	1.49	60	$\pi^*(phen)$	0.59
	1.99	60	$\pi^*(tpy)$	
[Pd(tpy)(phen)] ⁺	1.55 ^a	-	$\pi^*(phen)$	$>0.9^b$
	2.03 ^a	-	$\pi^*(tpy)$	
Dpq	2.0	70	$\pi^*(diaz)$	$>0.9^b$
[Pt(ppy)(dpq)] ⁺	1.40	60	$\pi^*(phen')$	$>0.9^b$
	2.01 ^a	-	$\pi^*(ppy)/\pi^*(diaz)$	
[Pd(ppy)(dpq)] ⁺	2.02	100	$\pi^*(diaz)$	$>0.9^b$
[Pt(tpy)(dpq)] ⁺	1.40	60	$\pi^*(phen')$	$>0.9^b$
	1.90	60	$\pi^*(tpy)$	
	2.03 ^a	-	$\pi^*(diaz)$	
[Pd(tpy)(dpq)] ⁺	2.02	100	$\pi^*(diaz)$	0.82
Dppz	1.61	60	$\pi^*(diaz)$	$>0.9^b$
	2.49	60	$\pi^*(phen')$	
[Pt(ppy)(dppz)] ⁺	1.29	60	$\pi^*(phen')$	$>0.9^b$
	1.60	60	$\pi^*(diaz)$	
	1.73	65	$\pi^*(ppy)$	
	2.04	70	$\pi^*(phen')$	
[Pd(ppy)(dppz)] ⁺	1.61	75	$\pi^*(diaz)$	$>0.9^b$
	1.81 ^a	-	$\pi^*(ppy)$	
	2.57 ^a	-	$\pi^*(diaz)$	
[Pt(tpy)(dppz)] ⁺	1.23	60	$\pi^*(phen')$	$>0.9^b$
	1.57	60	$\pi^*(diaz)$	
	1.70	65	$\pi^*(tpy)$	
	1.99	70	$\pi^*(phen')$	
[Pd(tpy)(dppz)] ⁺	1.54	100	$\pi^*(diaz)$	0.87
	1.75 ^a	-	$\pi^*(tpy)$	
Dicnq	1.09	77	$\pi^*(diaz)$	$>0.9^b$
	2.10 ^a	-	$\pi^*(diaz)$	
	2.57 ^a	-	$\pi^*(phen')$	
[Pt(ppy)(dicnq)] ⁺	1.16	60	$\pi^*(diaz)$	0.43
[Pd(ppy)(dicnq)] ⁺	1.16	60	$\pi^*(diaz)$	$>0.9^b$
[Pt(tpy)(dicnq)] ⁺	0.96	60	$\pi^*(diaz)$	0.40
[Pd(tpy)(dicnq)] ⁺	1.16	60	$\pi^*(diaz)$	$>0.9^b$

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

b – за пределами электрохимической устойчивости растворителя (ДМФ)

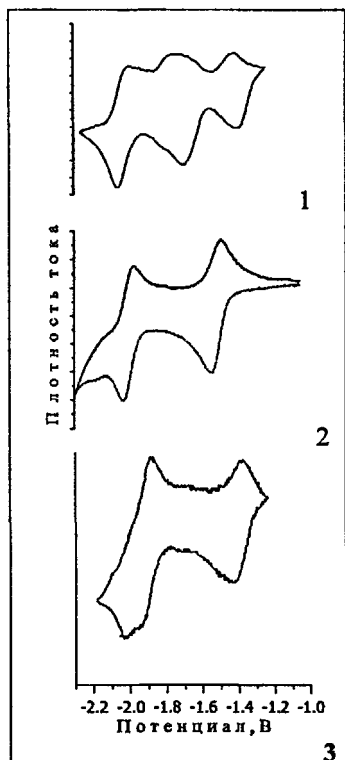


Рис.1. Вольтамперограммы восстановления комплексов

- 1 - $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{dppz})]^+$
- 2 - $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{phen})]^+$
- 3 - $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{dpq}]^+$

2) ожидаемого характера изменения электронной плотности и энергии π^* -орбиталей, локализованных на фенантролиновой и диазиновой части $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ -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 - $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ -лигандов, вольтамперограммы восстановления $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов характеризуются практически неизменными по сравнению со свободными лигандами потенциалами переноса электрона на π^* -редокс орбитали, преимущественно локализованными на диазиновой части $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ -лигандов. В тоже время, в результате эффективного донорно-акцепторного взаимодействия Pt(II) как с циклометаллирующими, так и хелатирующими гетероциклическими лигандами, приводящего к понижению энергии $\pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ - и $\pi^*(\text{phen}')$ -орбиталей, вольтамперограммы восстановления $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{dpq})]^+$ и $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{dppz})]^+$ характеризуются наличием дополнительных обратимых волн, отнесенных к лиганд - центрированным процессам переноса электрона на $\pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ - и

$\pi^*(\text{phen}')$ -редокс орбитали. Уменьшение эффективности донорно-акцепторного взаимодействия Pd(II) с $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ -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 $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов, так и корреляцию спектроскопических параметров координационно-индуцированных химических сдвигов и электрохимических характеристик процессов электровосстановления комплексов.

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

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

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

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

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

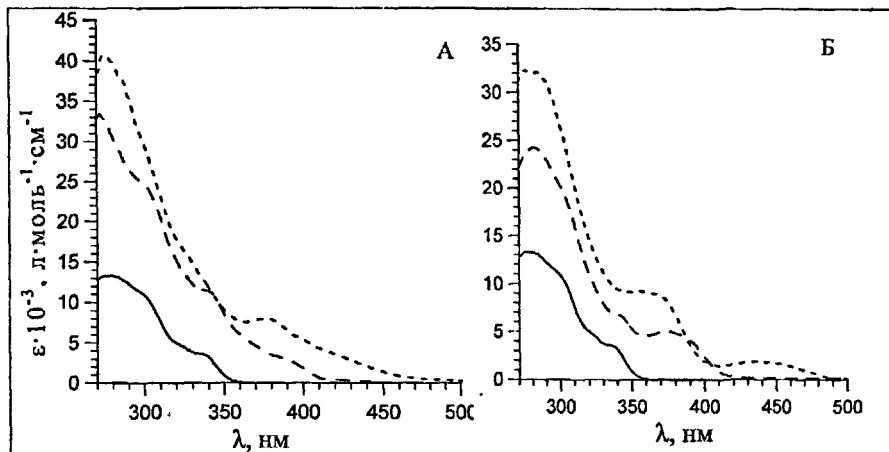


Рис.2. Электронные спектры поглощения $[M(C^N)dpq]^+$ [ДМФ, 293 К, (C^N) = ppy (А), tpy (Б); dpq (—), M = Pt(II) (---), M = Pd(II) (- -)].

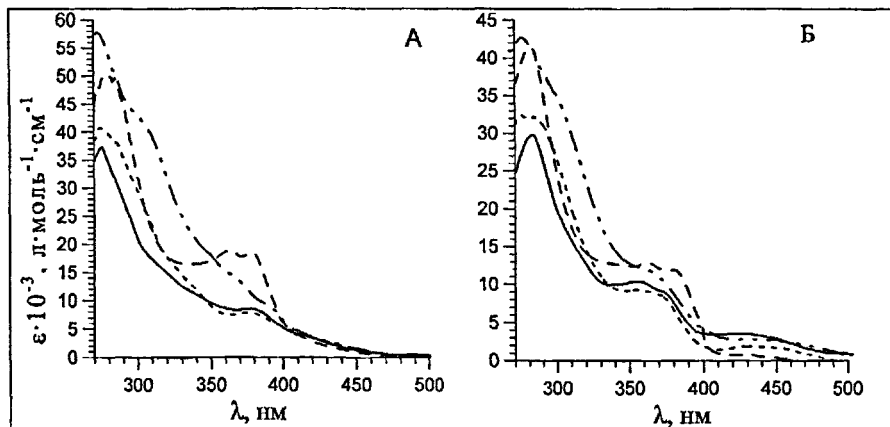


Рис.3. Электронные спектры поглощения $[Pt(C^N)(N^N)]^+$ [ДМФ, 293 К; (C^N) = ppy (А), tpy (Б); (N^N) = phen (—), dpq (---), dppz (— · —), (dicnq)](- · - ·)].

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

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

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

Табл. 4. Основные характеристики переносзарядных переходов металл-лиганд.

Семейство	$(d-\pi^*_{N^{\wedge}N(phen)})$		$(d-\pi^*_{C^{\wedge}N})$
	$\nu_{\max}, \text{кК}$	$\epsilon \cdot 10^3, \text{л/моль}\cdot\text{см}$	$\nu_{\max}, \text{кК}$
$[Pt(tpy)(N^{\wedge}N)]^+$	22.8 ± 0.2	1.1 ± 0.5	26.9 ± 0.7
$[Pt(ppy)(N^{\wedge}N)]^+$	23.9 ± 0.06	1.4 ± 0.4	26.6 ± 0.3
$[Pd(tpy)(N^{\wedge}N)]^+$	24.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	26.8 ± 0.4
$[Pd(ppy)(N^{\wedge}N)]^+$	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 ($d-\pi^*_{N^{\wedge}N(phen)}$)-типа на -1 кК; 3) сравнение оптических и электрохимических характеристик комплексов показывает соответствие между энергетическим различием спектроскопических [$\nu_{\max}(d-\pi^*_{C^{\wedge}N}) - \nu_{\max}(d-\pi^*_{N^{\wedge}N}) = 0.43 \text{ эВ}$] и редокс [$E_{1/2}(\pi^*_{C^{\wedge}N}) - E_{1/2}(\pi^*_{N^{\wedge}N}) = 0.49 \text{ В}$] орбиталей, что подтверждает применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для совместной интерпретации и прогнозирования оптических и электрохимических свойств семейства $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^{\pm}$ комплексов.

Спектрально-люминесцентные свойства $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^{\pm}$ комплексов-

Результаты исследования люминесцентных характеристик $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^{\pm}$ комплексов и свободных $(N^{\wedge}N)$ -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 $(N^{\wedge}N)$ -лигандами $[M(C^{\wedge}N)(XY)]^{\pm}$ комплексами, не содержащими $(N^{\wedge}N)$ -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 ($d-\pi^*_{C^*N}$), ($d-\pi^*_{phen}$), ($\pi-\pi^*_{C^*N}$) и ($\pi-\pi^*_{diaz}$)-типов, 2) по излучательным процессам из одного или двух возбужденных состояний, преимущественно локализованных на $\{M(C^*N)\}$, $\{M(N^*N_{phen})\}$ и (N^*N_{diaz}) хромофорных фрагментах, 3) эффективностью температурного тушения люминесценции из возбужденных состояний различной орбитальной

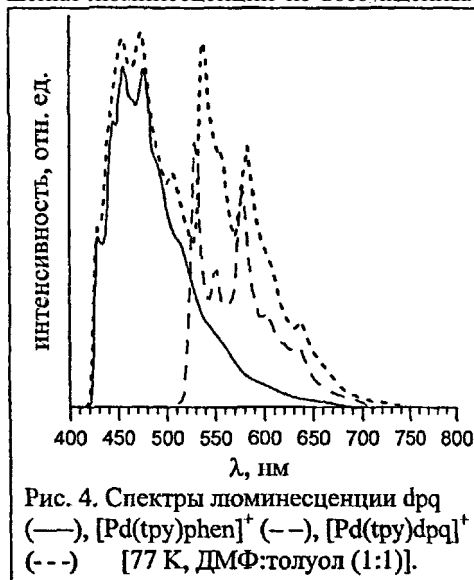


Рис. 4. Спектры люминесценции dpq (—), $[Pd(tpy)phen]^+$ (---), $[Pd(tpy)dpq]^+$ (-.-) [77 K , ДМФ:толуол (1:1)].

природы. 200 (ppu) и 230 (tpy) мке, что подтверждает отнесение люминесценции данных комплексов к спин-запрещенным оптическим переходам из одного низшего по энергии возбужденного ($\pi-\pi^*_{C^*N}$)-состояния.

$[Pd(C^*N)(N^*N)]^+$ ($N^*N = dpq, dppz, dicnq$) - анализ колебательной структуры спектров люминесценции (рис.4) данных комплексов при 77 K показывает наличие двух типов полос, энергетические характеристики которых практически совпадают, с одной стороны, со спектрально-люминесцентными параметрами $[Pd(C^*N)XY]^2$ комплексов, а с другой стороны, с параметрами свободных (N^*N) лигандов. Кинетика затухания люминесценции носит неэкспоненциальный характер. Это свидетельствует о протекании процессов излучательной деградации энергии в комплексах с диазиновыми лигандами из двух в значительной степени изолированных возбужденных состояний $^3(\pi-\pi^*_{C^*N})$ и $^3(\pi-\pi^*_{diaz})$ -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 K .

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

природы.

$[Pd(C^*N)phen]^+$ комплексы характеризуются при 77 K типичными для ($\pi-\pi^*_{C^*N}$) оптических переходов колебательно-структурированными спектрами, энергия чисто электронного перехода [18.80 кК (фру), 2132 кК (tpy)], колебательные частоты (1.1 и 14 кК) и соотношение интенсивности которых практически совпадают с данными для $[Pd(C^*N)XY]^2$ комплексов, не содержащих гетероциклических (N^*N)-лигандов. Кинетика затухания* люминесценции носит экспоненциальный характер и время жизни комплексов в низшем по энергии $^3(\pi-\pi^*_{C^*N})$ -возбужденном состоянии составля-

тально 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 $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ [$(\text{N}^{\wedge}\text{N}) = \text{phen}, \text{dpq}, \text{dicnq}$] с люминесцентными параметрами $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{XY}]^2$, $[\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{CH}_3^-$, 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.

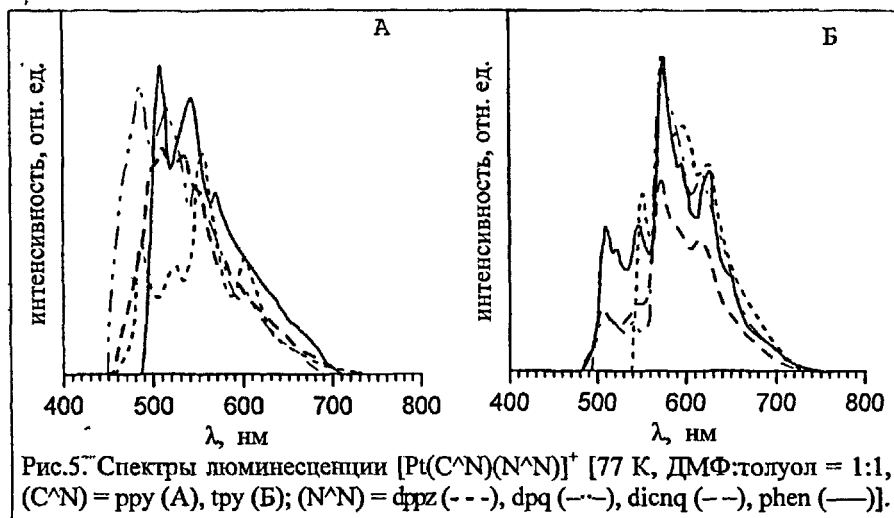


Рис.5. Спектры люминесценции $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ [77 К, ДМФ:толуол = 1:1, ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) = ppy (А), tpy (Б); ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) = dpz (- - -), dpq (- · - ·), dicnq (- - -), phen (—)].

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 дипиридофеназшювых $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{dppz}]^+$ 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 лиганда.

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.

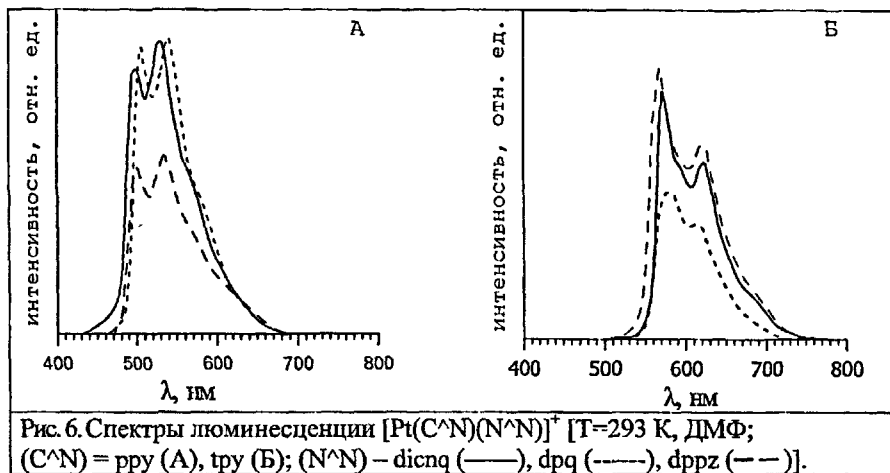


Рис. 6. Спектры люминесценции $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ [$T=293 \text{ K}$, ДМФ; $(\text{C}^{\wedge}\text{N}) = \text{ppy}$ (А), tpy (Б); $(\text{N}^{\wedge}\text{N}) - \text{dicnq}$ (—), dpq (---), dppz (- -)].

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 $\{\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\}$ -металлокомплексиом фрагменте.

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

$(\text{N}^{\wedge}\text{N})$	$[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$		$[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	τ , мкс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	τ , 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 ($d-\pi^*_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}$)-, ($d-\pi^*_{\text{phen}}$)-, ($\pi-\pi^*_{\text{diaz}}$)- 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

1. Предложена методика синтеза смешашголигандных циклометаллированных $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]NO_3$ комплексов с различной природой металлического центра $[M=Pt(II), Pd(II)]$, гетероциклических циклометаллирующих $\{(C^{\wedge}N)^{\wedge} = ppy, tpy\}$ и дииминовых $(N^{\wedge}N)$ -лигандов (phen, dpq, dppz, dcnq). Состав и строение полученных комплексов охарактеризованы методами ЯМР (1H -) и масс - спектроскопии (ESI), электронной спектроскопии поглощения и люминесценции, а также методом циклической вольтамперометрии.
2. Проведено отнесение резонансов в ПМР-спектрах комплексов и получены значения координационно-индуцированных химических сдвигов протонов $(C^{\wedge}N)$ - и $(N^{\wedge}N)$ - 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 $(N^{\wedge}N) \rightarrow M$ увеличивается в ряду: phen > dppz > dpq > dcnq; tpy > ppy; Pt(II) > Pd(II), что приводит к отсутствию расщепления резонансов α/α' - протонов $(N^{\wedge}N)$ - лигандов в спектрах комплексов Pd(II).
3. На основании сравнительного исследования вольтамперограмм свободных лигандов и $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ 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 $(N^{\wedge}N)$ -лигандов.
4. Показано наличие в электронных спектрах поглощения комплексов трех типов спин-разрешенных оптических переходов различной орбитальной природы - внутрелигандные переходы $(\pi-\pi^*)$ -типа и переходы переноса заряда металл-лиганд $(d-\pi^*_{C^{\wedge}N})$ - и $(d-\pi^*_{N^{\wedge}N})$ -типы. Установлено, что для каждого ряда $[Pt(tpy)(N^{\wedge}N)]^+$, $[Pt(ppy)(N^{\wedge}N)]^+$, $[Pd(tpy)(N^{\wedge}N)]^+$, $[Pd(ppy)(N^{\wedge}N)]^+$ комплексов наблюдаются близкие значения как энергий, так и вероятности оптических переходов с переносом заряда. Показано соответствие между спектроскопическими и редокс- орбиталями, локализованными на $\{M(C^{\wedge}N)\}$ - и $\{M(N^{\wedge}N)_{phen}\}$ - металлокомплексных фрагментах, что подтверждает применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для совместной интерпретации оптических и электрохимических свойств семейства $[M(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ 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 (π - $\pi^*_{C^*N}$) возбужденного состояния — $[Pd(C^*N)(phen)]^+$; 2) излучательными процессами из двух низших возбужденных состояний различной орбитальной природы - (π - $\pi^*_{C^*N}$) и (π - π^*_{diaz}) для $[Pd(C^*N)(N^*N)]^+$ (N^*N) = dpq, dppz, dīcnq); (π - π^*_{diaz}) и (d - $\pi^*_{C^*N}$) для $[Pt(C^*N)(dppz)]^+$; (d - $\pi^*_{C^*N}$) и (d - π^*_{phen}) для $[Pt(C^*N)(N^*N)]^+$ (N^*N) = phen, dpq, dīcnq), приводящим к явлению мультлюминесценции комплексов. Показано, что при переходе к жидким растворам комплексов в ДМФ (293 К) наблюдается монолюминесценция для комплексов Pt(II), 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. Тараскина, 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. К.Р. Balashev, M.V. Kulikova, Y.A. Ivanov, T.V. Taraskina, E. A. Cherezova. Cyclometalated platinum (II) 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.- P. 178 (объем работы 0.062 п. л., авторский вклад 0.012 п. л.).
3. К.П. Балашев, Т.В. Тараскина, 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.Тараскина, Е.А. Черезова. Получение и свойства цианидных комплексов Pd (II) и Pt (II) 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. Тараскина, 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. Тараскина, М.В.Куликова, К.П. Балашев. Получение и свойства циклопалладированных комплексов дибензо[а;с]феназина и дибензо[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. Тараскина, М.В.Куликова, К.П. Балашев. Циклопалладированные комплексы дибензо- 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. Тараскина, 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 ООО «АкадемПринт».
С-Пб. ул. Миллионная, 19 Тел.: 315-11-41.
Подписано в печать 13.02.04.
Тираж 100 экз.

REF. 3885