

14

На правах рукописи

УДК 541.49 + 541.14



003058085

Фарус
Оксана Анатольевна

**ПОЛУЧЕНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ
ФЕНИЛ- И БЕНЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ДИАЗИНОВ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Санкт-Петербург
2007**

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
**ГОСУДАРСТВЕННОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Российский государственный педагогический университет имени
А.И. Герцена»**

**Научный
руководитель:** Доктор химических наук, профессор
БАЛАШЕВ КОНСТАНТИН ПАВЛОВИЧ

**Официальные
оппоненты:** Доктор химических наук, профессор
БАТЯЕВ ИГОРЬ МАТВЕЕВИЧ

Доктор химических наук, профессор
**СКВОРЦОВ НИКОЛАЙ
КОНСТАНТИНОВИЧ**

**Ведущая
организация:** Санкт-Петербургский государственный
университет

Защита состоится «19» апреля 2007 года в 15.15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.199.22 Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корп. 2, ауд. 21.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена

Автореферат разослан «16» 03 _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Ю.Ю. Гавронская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Специфика электронного строения комплексных соединений платиновых металлов с гетероциклическими лигандами обуславливает наличие долгоживущих электронно-возбужденных состояний и обратимый одноэлектронный характер процессов их электровосстановления. Это определяет перспективность использования данных комплексов как для создания различных практически важных устройств – конверсии солнечной энергии в химическую или электрическую, записи, хранения и переработки информации, сенсорных устройств, так и развития теоретических основ химии электронно-возбужденных состояний металлокомплексов.

Особое внимание привлекают комплексы с полидентатными хелатирующими и циклометаллированными лигандами, способные образовывать молекулярно-организованные полиядерные металлокомплексные системы, пространственная и структурная организация в которых индивидуальных фото- и электроактивных компонентов позволяет обеспечить направленный транспорт и аккумуляцию заряда и/или энергии на реакционном центре. Важную роль в этих исследованиях занимают координационно-ненасыщенные «комплексы-лиганды», способные выступать в качестве фото- и электроактивных компонентов молекулярно-организованных металлокомплексных систем. Основные результаты, полученные в настоящее время, касаются октаэдрических комплексов Ru(II), Os(II), Ir(III) и Rh(III). В тоже время, плоско-квадратные комплексы Pt(II) и особенно Pd(II) исследованы значительно меньше, что ограничивает использование плоско-квадратных комплексов Pd(II) в качестве компонентов фотоактивных молекулярно-организованных металлокомплексных систем. Это определяет актуальность задачи получения координационно-ненасыщенных комплексов Pd(II) с варьируемыми оптическими и электрохимическими свойствами.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР РГПУ им. А.И. Герцена – приоритетное направление № 16 «Теоретическая и прикладная фотохимия» и поддержке Министерства образования и науки РФ – проект «Фото- и электростимулируемые процессы переноса заряда и энергии в молекулярно-организованных металлокомплексных системах» (ЕЗН/3-04).

Цель работы. Синтез координационно-ненасыщенных смешанно-лигандных комплексов палладия (II) с гетероциклическими хелатирующими и циклометаллированными лигандами и установление основных закономерностей влияния природы хелатирующих и циклометаллированных лигандов на спектроскопические и электрохимические свойства комплексов.

Объекты исследования. В соответствии с целью работы были выбраны три типа семейств комплексных соединений Pd(II).

1. циклопалладированные моноядерные смешанно-лигандные комплексы типа $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^{+}$ $[(C^{\wedge}N)^{-}]$ - депротонированные формы пространственно «мягких» фенил- и «жестких» бензо-замещенных иминов и диазинов 2-фенилпиридин (ppu), 2,6-дифенилпиридин (dppu), 2,3-дифенилпира-

зин (dphpz), 2,3-дифенилхиноксалин (dphqx), бензо[h]хинолин (bhq), дибензо-[a,c]хиноксалин (dbq), дибензо[f,h]феназин (dbpz), (N^N) – этилендиамин (En), 2,2'-бипиридил (bpy), 1,10-фенантролин (phen), 2,3-бис(2-пиридил)пиразин (dpz), 6,7-диметил-2,3-бис(2-пиридил)хиноксалин (ddpq), дипиридо-[f,h]хиноксалин (dppz), дипиридо[a,c]феназин (dppz), 6,7-дицианодипиридо[f,h]хиноксалин (dscnq)],

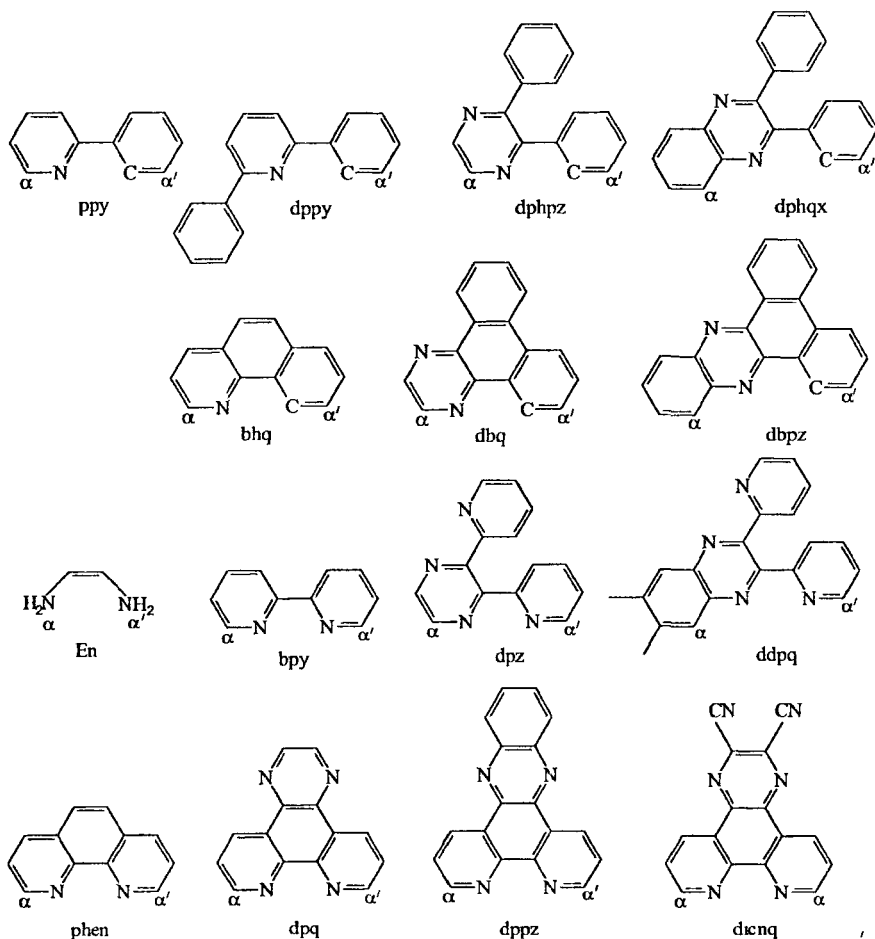


Схема 1. Циклометаллированные и хелатирующие лиганды

2. биядерный комплекс $[(Pd(dphpz))_2(\mu-ddpq)]^{2+}$,
3. этилендиаминовые комплексные соединения $[Pd(dpq)En]Cl_2$, $[Pd(dppz)En]Cl_2$

Научная новизна. Получены и количественно охарактеризованы спектроскопические и электрохимические свойства 43 комплексов Pd(II), 32 из которых получены впервые. Определены значения координационно-индуцированных химических сдвигов протонов лигандов и установлено влияние природы хелатирующих и циклометаллированных лигандов на эффективность донорно-акцепторного лиганд→металл взаимодействия. Показано, что, несмотря на различное транс-влияние карбоанионной и иминной части циклометаллированных (C[^]N)-лигандов, [Pd(C[^]N)(N[^]N)]⁺ комплексы характеризуются магнитной эквивалентностью протонов диминных (N[^]N)-лигандов. Установлена природа низко энергетических спектроскопических и редокс орбиталей комплексов и применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для интерпретации и прогнозирования их оптических и электрохимических свойств. Продемонстрирована возможность целенаправленного изменения как спектрально-люминесцентных [$\lambda = (463-589)$ нм], так и электрохимических [$E^{\text{восст}} = -(2.0-1.1)$ В] параметров комплексов. Для циклопалладированных комплексов с (N[^]N)-лигандами на основе 1,4-диазиновых производных фенантролина (dprq, dppz, dscnq) установлен изолированный характер процессов деградации из двух электронно-возбужденных состояний, локализованных на пространственно удаленных {Pd(C[^]N)} и диазиновой части (N[^]N) хромофорных фрагментах комплексов.

Теоретическая значимость. Спектроскопические и электрохимические свойства полученных комплексов палладия (II) расширяют теоретические представления о влиянии природы лигандов на строение и свойства комплексов, как в основном, так и электронно-возбужденных состояниях и способствуют разработке методов конструирования фотоактивных искусственных молекулярно-организованных систем с направленным переносом заряда и/или энергии.

Практическая значимость. Полученные смешанно-лигандные координационно-ненасыщенные [Pd(C[^]N)(N[^]N)]PF₆ комплексы, расширяют круг комплексов с прогнозируемыми оптическими и электрохимическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве структурных единиц при разработке молекулярно-организованных металлокомплексных систем с направленным переносом заряда и энергии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Синтез и идентификация состава и строения смешанно-лигандных [Pd(C[^]N)(N[^]N)]⁺, [Pd(dprq)En]²⁺, [Pd(dppz)En]²⁺ и [(Pd(dphpz))₂(μ-ddpq)]²⁺ комплексов

2 Влияния природы циклометаллированных и хелатирующих лигандов на оптические и электрохимические свойства смешанно-лигандных комплексов.

3 Изолированный характер процессов деградации энергии фотовозбуждения из двух электронно-возбужденных состояний циклопалладированных комплексов с 1,4-диазиновыми производными фенантролина

Апробация работы. Результаты работы представлены на Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности» (С-Петербург 2006) и Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях и 2 материалах на международных конференциях

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, включает 24 рисунка, 8 таблиц и 19 схем, библиография – 102 наименования

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, ее теоретическая и практическая значимость, сформулирована цель работы

В **главе 1 «Обзор литературы»** рассмотрены основные свойства супрамолекулярных систем, показана их практическая значимость, обосновано применение координационно-ненасыщенные комплексы соединений в качестве «строительных блоков» данных систем Рассмотрено электронное строение компонентов молекулярно-организованных систем, внутримолекулярные фотофизические процессы, протекающие в комплексах соединений, а также приведена классификация электронных переходов Обсуждены методы синтеза циклометаллированных комплексов соединений и показано, что по сравнению с другими платиновыми металлами циклопалладирование протекает в наиболее мягких условиях Проанализированы оптические и электрохимические свойства известных циклопалладированных комплексов, возможные подходы к их интерпретации на основе модели локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО) и теоремы Кумпанса

В **главе 2 «Экспериментальная часть»** приведено описание использованных методов эксперимента Приведены методики синтеза дибензо- и дипиридо- производных 1,4-диазинов, используемых в качестве (C[^]N) и (N[^]N) лигандов, на основе реакции конденсации 5,6-дионов фенантрена и 1,10-фенатролина с соответствующими диаминами Для идентификации состава и структуры использовался метод ¹H ЯМР-спектроскопии (Bruker 2000) Электрохимические исследования методом циклической вольтамперометрии проводили на программно-аппаратном комплексе – потенциостате IPC-PRO в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами рабочего (Pt), вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag) в диметилформамидных (ДМФ) растворах в присутствии 0.1 М [N(C₄H₉)₄]PF₆ и скорости сканирования потенциала 100-200 мВ/с Все потенциалы приведены по отношению к ферроцениум/ферроцен редокс-системе Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 Люминесцентные исследования проводились на установке КСВУ-1 с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100 и импульсным лазерным фотовозбуждением ЛГИ-21 (λ = 337 нм, τ = 10 нс) в замороженных стеклообразных растворах (T = 77 К, ДМФ толуол = 1)

В **главе 3 «Результаты и их обсуждение»** представлены экспериментальные результаты и обсуждение

Синтез и идентификация циклопалладированных комплексов

Синтез $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов проводили по общей методике, включающей первоначальное получение биядерных хлор-мостиковых циклопалладированных комплексов, при взаимодействии которых с хелатирующим ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) лигандом в смеси растворителей, в присутствии KPF_6 или NaClO_4 , образуются смешанно-лигандные комплексные соединения (схема 2) В случае ограниченной растворимости циклометаллируемого $\text{H}(\text{C}^{\wedge}\text{N})$ лиганда в метаноле (2,3-дифенилпиразин (dphpz)) реакцию циклометаллирования проводили в растворе ледяной уксусной кислоты с последующим замещением мостиковых ацетатных на хлоридные лиганды В отличие от моноядерных $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов биядерный $[(\text{Pd}(\text{dphpz}))_2(\mu\text{-ddpq})](\text{PF}_6)_2$ комплекс получен при взаимодействии избытка $[\text{Pd}(\text{dphpz})(\mu\text{-Cl})]_2$ с ddpq лигандом (4 1)

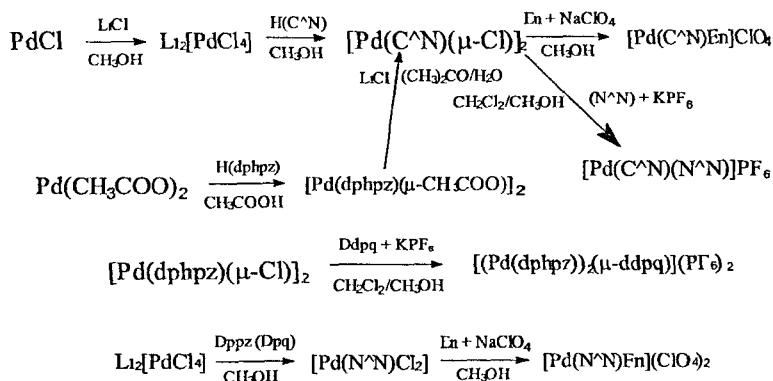


Схема 2. Синтез комплексов.

Состав и электронное строение как свободных гетероциклических лигандов, так и комплексов на их основе определяли методами ^1H ЯМР-, электронной адсорбционной и эмиссионной спектроскопии и циклической вольтамперометрии

Отнесение сигналов протонов в ЯМР спектрах соединений проводили на основании их мультиплетности и типичных констант спин-спинового взаимодействия Данные о величинах химических сдвигов (δ) и рассчитанных на их основе координационно-индуцированных химических сдвигов CIS ($\text{CIS} = \delta_{\text{компл}} - \delta_{\text{лиганда}}$), отражающих изменение в строении лигандов в результате донорно-акцепторного взаимодействия с палладием, подтверждают состав полученных соединений и показывают специфические особенности их строения

Специфической особенностью ^1H ЯМР спектров $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов с ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) = bpy, phen, dpq, dppz, discq по сравнению с этилендиаминовыми комплексами является магнитная эквивалентность протонов

диминовых лигандов, находящихся в транс-положении к иминовой и карбоанионной части циклометаллированного лиганда, что свидетельствует о высокой степени сопряжения диминовых лигандов

Таблица 1. Координационно-индуцированные химические сдвиги H^α и H^α' протонов $[Pd(dbpz)(N^{\wedge}N)]^+$ и $[Pd(dphpz)(N^{\wedge}N)]^+$ комплексов

(N [∧] N)	{Pd(dbpz)}		{Pd(N [∧] N)}		{Pd(dphpz)}		{Pd(N [∧] N)}	
	α	α'	α	α'	α	α'	α	α'
En	-0.4	-0.5	3.1	2.2	-0.3	-0.3	2.7	1.8
Bpy	-0.6	-0.3	0.1	0.1	-0.1	0.4	0.4	0.4
Phen	-0.5	-0.3	0.0	0.0	-0.1	0.4	0.3	0.3
Dpq	-0.5	0.1	-0.2	-0.2	0.0	0.3	0.2	0.2
Dppz	-0.5	0.1	-0.2	-0.2	0.0	0.3	0.1	0.1
Dicnpq	-0.5	0.1	-0.2	-0.2	0.0	0.3	0.2	0.2

Замещение алифатического диамина En на гетероциклические димины слабо влияет на величину δH^α протонов циклометаллированного лиганда, но в соответствии с уменьшением основности хелатирующих (N[∧]N) лигандов приводит к закономерному уменьшению экранирования H^α' протонов карбоанионной части (C[∧]N) лиганда в ряду En \gg bpy \approx phen $>$ dpq \approx dppz \approx dicnpq. Большая величина δH^α и $\delta H^\alpha'$ протонов для «мягких» (bpy, dppz, dphpz, dphqx) циклометаллированных лигандов по сравнению с «жесткими» (bhf, dbq, dbpz) отражает уменьшение донорно-акцепторного (C[∧]N)→Pd взаимодействия жестких циклометаллированных лигандов с металлом (табл. 1)

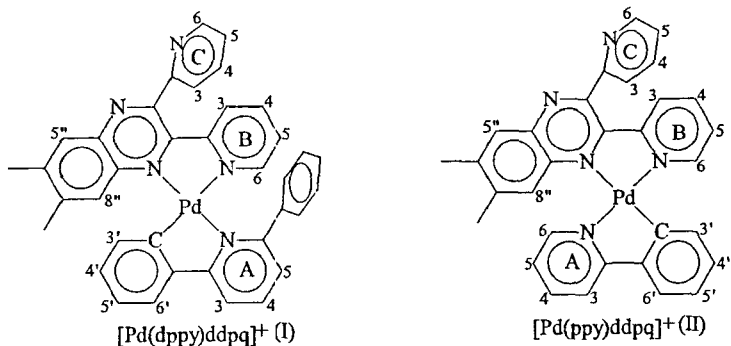
В отличие от $[Pd(dppy)ddpq]^+$, стерическое взаимодействие между лигандами которого определяет образование только цис-C,N_{диаз} изомера, для остальных $[Pd(C^{\wedge}N)ddpq]^+$ и $[Pd(C^{\wedge}N)dpz]^+$ комплексов возможно образование как цис-C,N_{диаз}, так и транс-C,N_{диаз} изомеров

Сравнение 1H ЯМР спектров $[Pd(dppy)ddpq]^+$ и $[Pd(ppy)ddpq]^+$ показывает

➤ Стерическое взаимодействие H^{3C} и H^{3B} протонов пиридиновых колец ddpq определяет их близкое к ортогональному расположению в обоих комплексах и приводит к значительному экранированию H^{3B} протонов [CIS = -1.96 и -1.78 м.д. для комплекса (I) и (II)] в результате анизотропного взаимодействия

➤ Анизотропное взаимодействие ортогонально расположенного к плоскости комплекса некоординированного фенильного кольца dppy

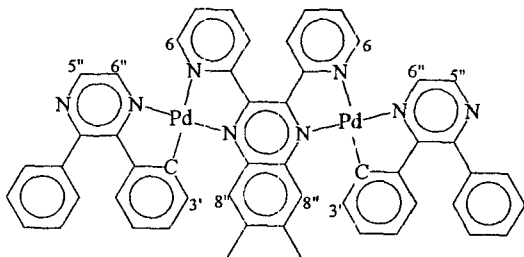
приводит к к пониженному значению CIS H^{6B} протона ddpq в комплексе (I) по сравнению с (II) CIS = 0 45 и 0 91 м д соответственно



➤ Сравнение величин CIS для $H^{8''}$ протонов ddpq и $H^{3'}$ протонов dppy и ppy в комплексах (I) и (II) $\Delta\delta(H^{8''})$ 0 31 и 0 09 м д, $\Delta\delta(H^{3'})$ -0 17 и 0 16 м д соответственно, показывает закономерное увеличение электронной плотности на ddpq и ее уменьшение на карбоанионной части циклометаллированного лиганда для комплекса (II) по сравнению с (I)

Это указывает на различное геометрическое строение комплексов (I) и (II) цис- $C,N_{\text{дiaz}}$ - [Pd(dppy)ddpq]⁺ и транс- $C,N_{\text{дiaz}}$ - [Pd(ppy)ddpq]⁺ Подобные характеристики [Pd(ppy)dpz]⁺ и других моноядерных циклопалладированных комплексов с ddpq и dpz указывает на подобное транс- $C,N_{\text{дiaz}}$ их строение

Параметры 1H ЯМР спектра биядерного $[(Pd(dphpz))_2(\mu\text{-ddpq})]^{2+}$ комплекса указывают на образование симметричного цис- $C,N_{\text{дiaz}}$ -изомера



Об этом свидетельствует как магнитная эквивалентность CH_3 и $H^{8'}$ протонов ddpq, так и большее смещение в слабое поле $H^{8''}$ [Δ CIS = 0 1 м д] и меньшее смещение H^6 протонов [Δ CIS = -0 1 м д] по сравнению с [Pd(ppy)ddpq]⁺, имеющего транс- $C,N_{\text{дiaz}}$ строение. Различие в геометрическом строении моно- и биядерного комплексов может быть обусловлено первичным образованием цис- $C,N_{\text{дiaz}}$ изомера в соответствии с большим транс-влиянием карбоанионной части ($C^{\wedge}N$) лиганда Моноядерный [Pd(ppy)ddpq]⁺ комплекс (по-

добно циклометаллированным комплексам Pt(II) в дальнейшем подвергаются изомеризации в термодинамически более устойчивый транс-С,N_{диаз} изомер, тогда как для биядерного комплекса сохраняется структура цис-С,N_{диаз} изомера

Оптические и электрохимические свойства $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ $[(N^{\wedge}N) = En, bpy, phen, ddpq, dpz]$ и $[(Pd(dphpq))_2(\mu-ddpq)]^{2+}$

Результаты сравнительного исследования электронных спектров поглощения комплексов и лигандов в их составе показывает (табл 2), что, наряду с высокоинтенсивными ($\epsilon \sim 10^4$ л/моль см) внутрелигандными спин-разрешенными оптическими переходами в УФ-области спектра, циклопалладированные комплексы характеризуются наличием новой длинноволновой полосы поглощения (рис 1) Положение и экстинкция ($\epsilon \sim 10^3$ л/моль см) полосы незначительно зависит от характера хелатирующего (N[∧]N) лиганда и определяются природой циклопалладированного {Pd(C[∧]N)} металлокомплексного фрагмента (табл 3) В рамках модели локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО) данная полоса отнесена к оптическому переходу между высшей заполненной и низшей свободной молекулярными орбиталями (ВЗМО и НСМО) комплексов, локализованных на {Pd(C[∧]N)} фрагменте

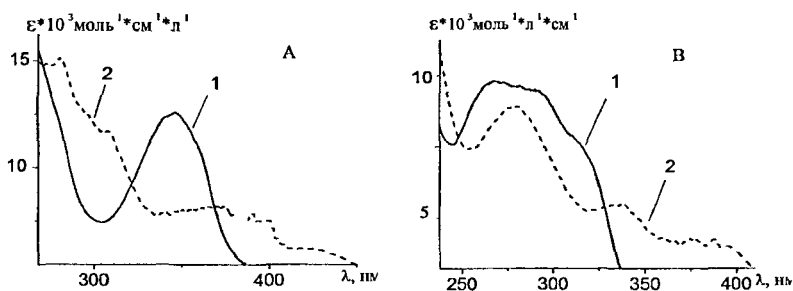


Рис. 1. Спектры поглощения А) Hdpdq (1), $[Pd(dphqbpy)]^+$ (2), В) Hdphr (1), $[Pd(dphrEn)]^+$ (2)

Низкотемпературные (77 К) спектры фотолюминесценции $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ комплексов характеризуются как ярко выраженной колебательной структурой (рис 2), так и экспоненциальной кинетикой ее затухания. Спектральные и кинетические характеристики люминесценции комплексов в пределах спектра поглощения не зависят от длины волны возбуждающего света, что указывает на деградацию энергии фотовозбуждения из низшего электронно-возбужденного состояния. Практическая независимость спектров люминесценции $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ $[(N^{\wedge}N) = En, bpy, phen, dpz]$ комплексов от природы (N[∧]N) лигандов и характерная колебательная частота позволяют отнести низшее электронно-возбужденное состояние данных комплексов к внутрелигандному

состоянию, локализованному на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ металлокомплексном фрагменте и смещенному по сравнению со свободным $H(C^{\wedge}N)$ лигандом в низко энергетическую область на величину (0,8–2,8) кК. Уменьшение времени жизни комплексов в возбужденном состоянии при замещении алифатического диамина En на гетероциклические диимины указывает на участие колебаний хелатирующих ($N^{\wedge}N$) лигандов в механизме безызлучательной дезактивации низшего возбужденного состояния комплексов.

В случае $[Pd(C^{\wedge}N)ddpq]^+$ и $[(Pd(dphpz))_2(\mu-ddpq)]^{2+}$ природа низшего электронно-возбужденного состояния, ответственного за люминесценцию комплексов, зависит от относительного энергетического положения возбужденных состояний, локализованных на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ (табл. 3) и $\{Pd(ddpq)\}$ ($\lambda_{max} = 505$ нм, $\nu = 1,2$ кК, $\tau = 130$ мкс) металлокомплексном фрагменте. В результате процесса переноса энергии это приводит к люминесценции из возбужденного состояния, локализованного на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ или $\{Pd(ddpq)\}$ металлокомплексном фрагменте. Так, для $(C^{\wedge}N) = ppy, dpq, bhq$ более высокое энергетическое положение возбужденного состояния, локализованного на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$, определяет люминесценцию $[Pd(C^{\wedge}N)(ddpq)]^+$ комплексов из возбужденного состояния локализованного на $\{Pd(ddpq)\}$, тогда как в случае $(C^{\wedge}N) = dphpz, dphqx, dbpz$ низшее возбужденное состояние локализовано на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$. Сравнение параметров люминесценции $[(Pd(dphpz)(\mu-ddpq))]^{2+}$, *цис*- C_{2v} - $[Pd(dpq)ddpq]^+$ и *транс*- C_{2v} - $[Pd(ppy)ddpq]^+$ показывает, что различный тип координации $ddpq$ по отношению к циклометаллированному лиганду практически не влияет на параметры испускания комплексов из локализованного на $\{Pd(ddpq)\}$ возбужденного состояния.

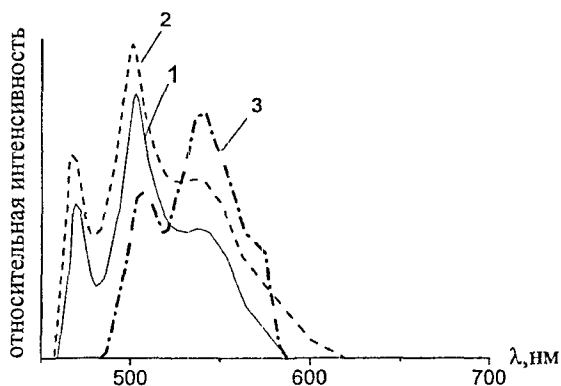


Рис 2. Спектры люминесценции 1 – $[Pd(ppy)En]$, 2 – $[Pd(ppy)py]$, 3 – $[Pd(ppy)ddpq]PF_6$

Вольтамперограммы восстановления $[Pd(C^{\wedge}N)En]^+$ комплексов характеризуются наличием одноэлектронной волны восстановления (рис 3), отнесенной в рамках модели ЛМО к лиганд-центрированному процессу переноса электрона на π^* -редокс орбитали $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ металлокомплексного фрагмента. Замещение этилендиамина на гетероциклические дииминовые лиганды, характеризующиеся наличием собственных свободных π^* орбиталей, приводит, наряду с сохранением волны восстановления $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ фрагмента (табл 3), к появлению дополнительной одноэлектронной волны восстановления (рис 3), смещенной в анодную область и отнесенной к лиганд-центрированному восстановлению $\{Pd(N^{\wedge}N)\}$ фрагмента комплексов. Сравнение среднего значения потенциалов восстановления координированных и свободных $(N^{\wedge}N)$ лигандов в $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ комплексах в согласии с результатами 1H ЯМР спектроскопии об изменении эффективности донорно-акцепторного $(N^{\wedge}N) \rightarrow Pd$ взаимодействия показывает закономерное уменьшение величины анодного смещения (ΔE) потенциала восстановления $\{Pd(N^{\wedge}N)\}$ фрагмента при переходе от дииминовых (bpy, phen) к дииминдиазиновым (dpz) и дииминхиноксалиновым (ddpq) лигандам: $\Delta E = 1.1$ (bpy), 1.1 (phen), 0.8 (dpz) и 0.6 (ddpq) В. По сравнению со свободными $H(C^{\wedge}N)$ лигандами циклопалладирование практически независимо от природы $(N^{\wedge}N)$ лигандов также приводит к анодному смещению потенциала $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ фрагмента. $\Delta E = 1.7$ (bhq), 1.3 (dppu), 1.3 (ppu), 0.4 (dphpz), 0.4 (dphqx), 0.4 (dbq) и 0.2 (dbpz) В, что в согласии с результатами 1H ЯМР спектроскопии отражает эффективность их донорно-акцепторного взаимодействия с $Pd(II)$

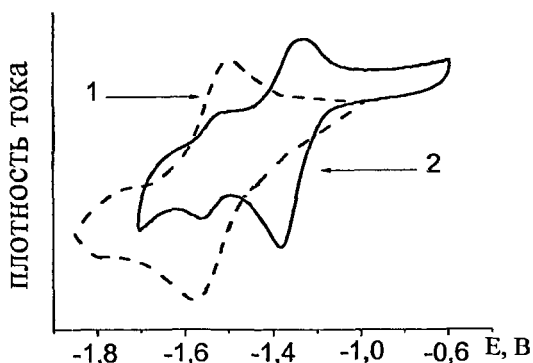


Рис.3. Циклические вольтамперограммы восстановления 1- $[Pd(dbpz)En]^+$, 2- $[Pd(dbpz)phen]^+$

Таблица 2. Параметры спектров поглощения, люминесценции и вольтамперограмм восстановления циклопалладированных комплексов

Соединение	Поглощение ^а	Испускание ^б	Восстановление ^в	Описание
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^3$ л/моль см)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ν , $\kappa\text{К}$, τ , мкс)	$-E_{1/2}$, В (ΔE , мВ)	
1	2	3	4	5
[Pd(ppy)En] ⁺	352 пл (3 5)	462 (1 4, 320)	2 29 (80)	$\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(ppy)bpy] ⁺	337 (4 3)	463 (1 4, 210)	1 64 ^а 1 95 ^а	π^*_{bpy} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(ppy)phen] ⁺	355 пл (3 4)	465 (1 4, 190)	1 60 ^а 1 93 ^а	π^*_{phen} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(ppy)dpz] ⁺	350 (4 8)	462 (1 4, 200)	1 63 ^а 1 99 ^а	π^*_{dpz} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(ppy)ddpq] ⁺	340 (8 5)	504 (1 2, 130)	1 70 ^а 2 04 ^а	π^*_{ddpq} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dppy)En] ⁺	360 (3 2)	466 (1 4, 380)	2 18 ^а	$\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dppy)bpy] ⁺	345 (5 1)	470 (1 5, 170)	1 55 (260) 1 90 (90)	π^*_{bpy} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dppy)dpz] ⁺	350 (5 8)	470 (1 4, 180)	1 29 (230) 1 89 (60)	π^*_{dpz} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dppy)ddpq] ⁺	352 (6 5)	505 (1 2, 130)	1 54 ^а 2 04 (120)	π^*_{ddpq} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dphpz)En] ⁺	388 (2 1)	516 пл (1 0, 190)	1 85 (70)	$\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dphpz)bpy] ⁺	388 (0 9)	521 (1 0, 140)	1 27 ^а	π^*_{bpy}
[Pd(dphpz)phen] ⁺	399 (4 1)	519 (1 0, 140)	1 30 ^а	π^*_{phen}
[Pd(dphpz)dpz] ⁺	399 (1 3)	516 пл (1 2, 140)	1 30 ^а 2 29 ^а	π^*_{dpz} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[(Pd(dphpz)) ₂ (μ-ddpq)] ²⁺	397 (1 6)	516 пл (1.1, 170)	1 29 ^а 2 33 ^а	π^*_{ddpq} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dphqx)En] ⁺	423 (2 1)	549 (1 1, 100)	1 48 (80)	$\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$
[Pd(dphqx)bpy] ⁺	432 (2 8)	543 (1 1, 70)	1 66 (170) ^г	$\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$ π^*_{bpy}
[Pd(dphqx)phen] ⁺	439 (2 6)	550 (1 1, 80)	1 29 ^а 1 70 ^а	π^*_{phen} $\pi^*_{(\text{C}^{\wedge}\text{N})}$

1	2	3	4	5
[Pd(dphqx)dpz] ⁺	432 (3 7)	550 (1 1, 70)	1 59 (105) ^г	$\pi^*(C^*N)$ π^*_{dpz}
[Pd(dphqx)ddpq] ⁺	426 (3 3)	550 (1 1, 70)	1 54 (60) ^г	$\pi^*(C^*N)$ π^*_{ddpq}
[Pd(bhq)En] ⁺	391 (2 5)	476 (1 4, 5800)	2 08	$\pi^*(C^*N)$
[Pd(bhq)bpy] ⁺	385 пл (2 1)	476 (1 4, 2800)	1 61 ^а 2 07 ^а	π^*_{bpy} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(bhq)phen] ⁺	389 (1 6)	-	1 30 ^а 1 91 ^а	π^*_{phen} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(bhq)ddpq] ⁺	390 (1 4)	500	1 40 (60) 1 60 (60) 1 85 ^а	π^*_{ddpq} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbq)En] ⁺	410 пл (1 5)	496 (1 3, 190)	1 73 ^а	$\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbq)bpy] ⁺	415 (1 8)	495 (1 3, 70)	1 30 ^а 1 77 ^а	π^*_{bpy} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbq)phen] ⁺	410 (1 9)	498 (1 4, 70)	1 37 ^а 1 62 (60)	π^*_{phen} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbq)dpz] ⁺	415 (1 1)	497 (1 5, 60)	1 72 ^а	$\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbpz)En] ⁺	439 пл (5 4)	590 (1 3, 210)	1 35 (70)	$\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbpz)bpy] ⁺	439 (4 6)	589 (1 4, 190)	1 11 (130) 1 40 (80)	π^*_{bpy} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbpz)phen] ⁺	448 (3 4)	589 (1 4, 160)	1 21 (80) 1 41 (70)	π^*_{phen} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbpz)dpz] ⁺	449 (1 3)	590 (1 4, 150)	1 18 (65) 1 40 (70)	π^*_{dpz} $\pi^*(C^*N)$
[Pd(dbpz)ddpq] ⁺	431 (1 4)	589 (1 4, 160)	1 46 (64)	$\pi^*(C^*N)$

Примечание а – длинноволновая полоса поглощения, ДМФА, б – коротковолновая полоса люминесценции, 77 К, ДМФА толуол 1 1, в – ДМФА, г – перекрывание двух волн, д - потенциал пика тока при скорости развертки потенциала 100 мВ/с

При допущении, что волна восстановления {Pd(ddpq)} фрагмента обусловлена процессом переноса электрона на хиноксалиновую часть ddpq, катодное смещение ($\Delta E = 0.16$ В) потенциала волны восстановления транс-С,N_{дiaz}-[Pd(bpy)ddpq]⁺ по сравнению с цис-С,N_{дiaz}-[Pd(bpy)ddpq]⁺ подтверждает различие в типе координации ddpq по отношению к карбоанионной и имино-

вой части циклометаллированного лиганда – сильное транс-влияние карбон-анионной части рру повышает электронную плотность на хиноксалиновой части ddpq и затрудняет его восстановление

Таблица 3. Усредненные оптические и электрохимические характеристики {Pd(C^N)} металлокомплексных фрагментов

{Pd(C^N)}	Поглощение	Испускание	Восстановление
	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^3 \text{ л/моль см}$)	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ ($\nu, \text{кК}, \tau, \text{мкс}$)	-E, В
{Pd(ppy)}	349±9 (5±2)	463±1 (1 4±0 0, 230±60)	2 04±0 15
{Pd(dppy)}	349±4 (5 8±0 7)	469±2 (1 4±0 1; 240±120)	2 00±014
{Pd(bhq)}	390 (1 4±0 5)	476 (1.2±0 1, 200 ±15)	1 96±0 10
{Pd(dphpz)}	394±6 (2±1)	518±2 (1 1±0 1, 160±20)	1 85±0 02
{Pd(dbq)}	413±3 (1 6±0 4)	497±1 (1 4±0 1, 100±60)	1 71±0 06
{Pd(dphqx)}	430±6 (2 9±0 6)	548±3 (1 1±0.0, 70±5)	1 59±0 09
{Pd(dbpz)}	441±7 (3±2)	589±1 (1 4±0 1, 170±25)	1 40±0 04

[Pd(C^N)(N^N)]⁺ и [Pd(N^N)En]⁺ (N^N) = dpq, dppz, dpcnq

Специфика электронного строения (N^N) лигандов на основе 1,4-диазиновых производных ортофенантролина определяется наличием в их составе двух гетероциклов – фенантролинового и диазинового и соответствующих преимущественно локализованных π^* (phen) и более низких по энергии π^* (diaz) орбиталей, слабое электронное взаимодействие между которыми приводит к значительной степени изолированному характеру фото- и электростимулированных процессов переноса электрона в циклопалладированных комплексах с их участием

В отличие от [Pd(C^N)(N^N)]⁺ с «мягкими» (N^N) лигандами (bpy, dpz, ddpq), спектроскопические и редокс орбитали которых непосредственно взаимодействуют с координационным центром, фото- и электроактивные π^* орбитали дипиридо-1,4-диазиновых «жестких» (N^N) лигандов (dppz, dpcnq, dpq), локализованные на их диазиновой части, пространственно удалены от Pd(II) Это приводит к практически неизменным люминесцентным и электрохимическим характеристикам [Pd(N^N)En]²⁺ комплексов по сравнению со свободными (N^N) лигандами и низкой эффективности электронного взаимодействия в [Pd(C^N)(N^N)]⁺ комплексах между двумя фото- и электроактивными π^* орбиталями, локализованными на диазиновой части (N^N) лиганда и {Pd(C^N)} фрагменте

Таблица 4 Люминесцентные и электрохимические характеристики $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ и $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{En}]^{2+}$ комплексов $(\text{N}^{\wedge}\text{N}) = \text{dpq}, \text{dppz}, \text{dpcnq}$

Соединение	Испускание, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ^а		Восстановление, $-E_{1/2}$, В (ΔE , мВ) ^б	
	{Pd(C [^] N)}	(N [^] N)	{Pd(C [^] N)}	(N [^] N)
Dpq	-	429 пл, 455, 476	-	2 00 (60)
$[\text{Pd}(\text{dpq})\text{En}]^{2+}$	-	428, 455, 478	-	-2 00 ^в
$[\text{Pd}(\text{dphpz})\text{dpq}]^{+}$	515 пл, 547, 562 пл, 577 пл	429, 444, 455, 474	1 94 ^в	2 10 (60)
$[\text{Pd}(\text{dbq})\text{dpq}]^{+}$	500, 532	432, 444, 457, 478	1 76 ^в	1.95 ^в
$[\text{Pd}(\text{dbpz})\text{dpq}]^{+}$	591, 643	426, 442 пл, 452, 472	1 44 (80)	2 10 ^в
Dppz	-	545, 559 пл, 590, 640	-	1 59 (60)
$[\text{Pd}(\text{dppz})\text{En}]^{2+}$	-	543, 560 пл, 590	-	1 61 (70)
$[\text{Pd}(\text{dphpz})\text{dppz}]^{+}$	516, 546 пл ^г	546 пл, 585	2 00 (70)	1 61 (100)
$[\text{Pd}(\text{dbq})\text{dppz}]^{+}$	500, 547 ^г , 595	547 ^г , 586	1 75 (120)	1 51 (110)
$[\text{Pd}(\text{dbpz})\text{dppz}]^{+}$	589, 640, 674 пл	546, 557 пл	1 42 (60)	1 61 (60)
Dicnq	-	466 пл, 478, 517, 573 пл	-	1 09 (70)
$[\text{Pd}(\text{dphpz})\text{dicnq}]^{+}$	519, 549	475 пл	1 60 ^в	1 16 (80)
$[\text{Pd}(\text{dbq})\text{dicnq}]^{+}$	497, 547, 587, 638 пл	468, 479, 514, 541	1 86 ^в	1 17 (60)
$[\text{Pd}(\text{dbpz})\text{dicnq}]^{+}$	588, 637	471 пл, 494 пл, 504 пл, 550 пл	1 57 (70)	1.11 (70)

Примечание а – колебательные компоненты спектра люминесценции (77 К, ДМФ толуол 1 1), б – ДМФ, в – потенциал пика тока при скорости развертки потенциала 100 мВ/с

Спектры низкотемпературной (77К) люминесценции циклопалладированных комплексов (рис 4) определяются суперпозицией колебательных компонент, характерных для процессов деградации энергии из двух электронно-возбужденных состояний, локализованных как на диазиновой части (N[^]N) лиганда, так и пространственно удаленного {Pd(C[^]N)} фрагмента (табл 4) Протекание процессов деградации энергии из двух в значительной степени изолированных возбужденных состояний приводит к неэкспоненциальной кинетике затухания интегральной интенсивности люминесценции циклопалладированных комплексов с диниридо-1,4-диазинновыми лигандами Вольтамперограммы восстановления комплексов характеризуются наличием двух одноэлектронных волн, параметры которых близки к параметрам восстановления $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{En}]^{2+}$ и $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{En}]^{2+}$ комплексов и свободных (N[^]N) лигандов (табл 4)

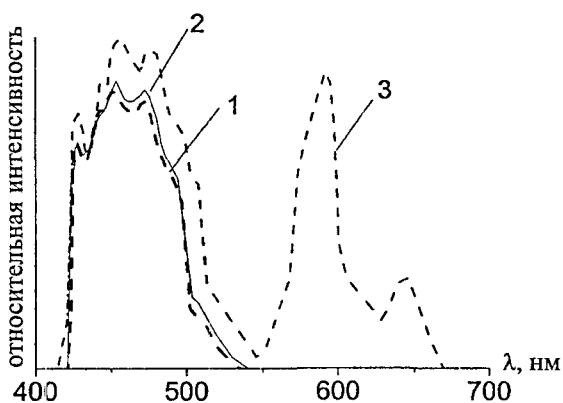


Рис. 4. Спектры люминесценции комплексов (77 К, -диметилформамид-толуол, 1 л) А) Dpq (1), [Pd dpq En]Cl (2), [Pd dbpzd pq]PF₆ (3)

Таким образом, слабое электронное взаимодействие между координированной к Pd(II) фенантролиновой и пространственно удаленной диазиновой частью дипиридо-1,4-диазиновых лигандов, приводит к пространственному и энергетическому разделению электронных возбужденных состояний, локализованных на {Pd(N[^]N)} и {Pd(C[^]N)} фрагментах, что и определяет низкую эффективность переноса энергии между ними и изолированный характер фотофизических процессов излучательной и безызлучательной деградации энергии фотовозбуждения в смешанно-лигандных циклопалладированных комплексах на их основе

ВЫВОДЫ

1 Получены 32 новых смешанно-лигандных циклопалладированных комплекса состава $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]PF_6$ (где $C^{\wedge}N = ppy, bhq^-, dbq^-, dphp, dbpz^-, dphq^-, N^{\wedge}N = En, bpy, phen, dpq, dppz, dincq$) и $[(Pd(dphpz))_2(\mu-ddpq)](PF_6)_2$ Состав и строение комплексов идентифицированы методами 1H ЯМР-, электронно адсорбционной и эмиссионной спектроскопии и циклической вольтамперометрии

2 Проведено отнесение резонансов в 1H ЯМР-спектрах комплексов и получены значения координационно-индуцированных сдвигов протонов ($C^{\wedge}N$) и ($N^{\wedge}N$) лигандов Установлено, что в отличие от циклопалладированных комплексов с этилендиамином, высокая степень сопряжения дииминовых ($N^{\wedge}N$) лигандов приводит к магнитной эквивалентности протонов, находящихся в транс положение к иминной и карбоанионной части ($C^{\wedge}N$) лиганда Показана перспективность использования эффекта анизотропного взаимодействия кругового тока некоординированных фенильных и пиридилных колец лигандов для определения геометрических изомеров комплексов Установлено, что уменьшение основности хелатирующих ($N^{\wedge}N$) лигандов приводит к уменьшению экранирования H^{α} протонов карбоанионной части ($C^{\wedge}N$) лиганда в ряду $En \gg bpy \approx phen > dpq \approx dppz \approx dincq$ Показано уменьшение донорно-акцепторного ($C^{\wedge}N$) \rightarrow Pd взаимодействия деформационно жестких ($bhq, dbq, dbpz$) по сравнению с мягкими ($ppy, dpqu, dphpz, dphq^x$) циклометаллирующих лигандами

3. Показано, что $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+$ и $[(Pd(dphpz))_2(\mu-ddpq)]^{2+}$ комплексы характеризуются наличием длинноволновой полосы поглощения, энергетическое положение и коэффициент экстинкции которой практически определяются природой $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ металлокомплексного фрагмента и слабо зависят от характера ($N^{\wedge}N$) хелатирующего лиганда В рамках модели ЛМО данная полоса отнесена к спин-разрешенному оптическому переходу между высшей заполненной и низшей свободной молекулярными орбиталями комплексов, локализованных на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ фрагменте

4 Определена природа и параметры электронно-возбужденных состояний, ответственных за низкотемпературную люминесценцию комплексов Установлено, что эффективный перенос энергии между фрагментами $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ и $\{Pd(N^{\wedge}N)\}$ комплексов $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^+ [(N^{\wedge}N) = En, bpy, phen, dpz, ddpq]$ и $[(Pd(dphpz))_2(\mu-ddpq)]^{2+}$ приводит к люминесценции данных комплексов из низшего по энергии возбужденного состояния, локализованного на фрагменте $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ или $\{Pd(N^{\wedge}N)\}$ Показано, что слабое электронное взаимодействие между фенантролиновой и диазиновой частями 1,4-диазиновых производных фенантролина $[(N^{\wedge}N) = dpq, dppz, dincq]$ и пространственная удаленность фрагментов $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ и $(N^{\wedge}N)_{diaz}$ приводит к уменьшению эффективности переноса энергии между ними, что определяет изолированный характер процессов деградации энергии из возбужденных состояний, локализованных на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ и $(N^{\wedge}N)_{diaz}$ фрагментах комплексов

5 Вольтамперограммы восстановления комплексов $[Pd(C^{\wedge}N)(N^{\wedge}N)]^{+}$ $[(N^{\wedge}N) = bpu, phen, dpz, ddpq]$ и $[(Pd(dphpz))_2(\mu-ddpq)]^{2+}$ характеризуются наличием одноэлектронных волн восстановления, отнесенных в рамках модели ЛМО к лиганд-центрированному процессу переноса электрона на π^* -редокс орбитали, локализованные на $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ и $\{Pd(N^{\wedge}N)\}$ фрагментах комплексов. Показано, что уменьшение эффективности донорно-акцепторного $(N^{\wedge}N) \rightarrow Pd$ взаимодействия приводит к закономерному уменьшению величины анодного смещения потенциала восстановления $\{Pd(N^{\wedge}N)\}$ фрагмента по сравнению с некоординированными $(N^{\wedge}N)$ лигандами в ряду $bpu = phen > dpz > ddpq$. В согласии со слабым электронным взаимодействием между π^* -орбиталями, локализованными на фенантролиновой и дициновой части 1,4-диазиновых производных фенантролина $[(N^{\wedge}N) = dpq, dppz, d1cpq]$, комплексообразование практически не изменяет величины потенциала лиганд-центрированного процесса восстановления $(N^{\wedge}N)$ лигандов в комплексах.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ
В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ**

1. О А Фарус, К П Балашев, М А Иванов, Т А Ткачева, А Г Панова
Получение, спектроскопические и электрохимические свойства комплексов на основе дибензо- и дипиридозамещенных 1,4-диазинов. //Журнал общей химии – 2006. Т.76. Вып. 2. С. 328-333 (объем работы 0.38 п л., авторский вклад 0.10 п.л.).
2. О А Фарус, Т А. Ткачева, К П Балашев Спектроскопические и электрохимические свойства циклопалладированных комплексов на основе дибензо[а,с]феназина. //Журнал общей химии – 2006. Т.76. Вып.10. С. 1712-1719 (объем работы 0.53 п л., авторский вклад 0.21 п.л.).
- 3 О А Фарус, Т А Ткачева, М А. Иванов М В Пузык, К.П Балашев Влияние циклопалладирования на оптические и электрохимические свойства фенил- и бензо- производных иминов и 1,4-диазинов //Материалы Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности» СПб – 2006 С. 547-548 (объем работы 0 06 п л , авторский вклад 0 03 п л)
- 4 О А. Фарус, К П Балашев Циклопалладированные комплексы на основе дибензо- и дифенил-замещенных 1,4-диазинов //Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2006», Москва – 2006 С 94 (объем работы 0 06 п л , авторский вклад 0 04 п л)

Отпечатано с готового оригинал-макета в ЦНИТ «АСТЕРИОН»
Заказ № 74 Подписано в печать 14 03 2007 г Бумага офсетная
Формат 60x84¹/₁₆ Объем 1,25 п л Тираж 100 экз
Санкт-Петербург, 191015, а/я 83, тел /факс (812) 23-73-00, 970-35-70
asterion@asterion.ru