

На правах рукописи

УДК 541.49 + 541.14

**Финагенова
Галина Олеговна**

**ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II), Pt(II) И Au(III)
НА ОСНОВЕ ФЕНИЛ-, БЕНЗИЛ- И НАФТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ
ПИРИДИНА, ОКСАЗОЛИНА, ОКСАЗОЛА И БЕНЗОКСАЗОЛА**

Специальность: 02.00.01-неорганическая химия



003482726

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Санкт – Петербург
2009**

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
БУРКОВ КИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ,
доктор химических наук, профессор
КОРСАКОВ ВЛАДИМИР ГЕОРГИЕВИЧ

Ведущая
организация:

Санкт-Петербургский Государственный
Технологический Институт (Технический
Университет)

Защита состоится «26» ноября 2009 года в 15¹⁵ часов на заседании совета Д 212.199.22 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Российском государственном педагогическом университете им. А.И. Герцена по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, корп. 3, ауд. 21.

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

Автореферат разослан «23» октября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор педагогических наук, доцент



Ю.Ю. Гавронская

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 на основе векторного переноса электрона и/или энергии. Создание таких систем на основе металлокомплексов определяет необходимость разработки методов управления оптическими и электрохимическими свойствами комплексов, способных выступать в качестве компонентов металлокомплексных систем.

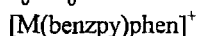
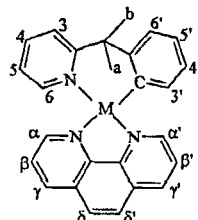
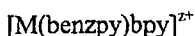
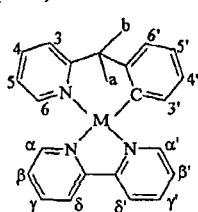
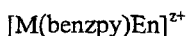
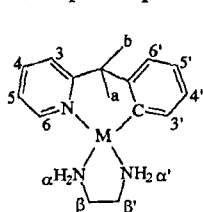
Ранее основное внимание уделялось насыщенным октаэдрическим комплексам платиновых металлов с полипиридилными лигандами, тогда как, плоско-квадратные «координационно-ненасыщенные» комплексы Pd(II), Pt(II) и Au(III) исследованы значительно меньше. В тоже время, координационная ненасыщенность позволяет расширить круг фотостимулированных процессов в результате координации субстрата и его окислительного присоединения к металлу, а также ассоциации плоско-квадратных комплексов с образованием «стекинг» структур. Специфика электронного строения циклометаллированных комплексов, характеризующихся долгоживущими возбужденными состояниями и обратимыми процессами переноса электрона, определяет перспективность их использования в качестве компонентов молекулярно-организованных систем с направленным переносом энергии или электрона при фотовозбуждении.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР РГПУ им. А.И. Герцена – приоритетное направление № 16 «Теоретическая и прикладная фотохимия», поддержке Министерства образования и науки РФ – проект «Разработка молекулярно-организованных металлокомплексных систем с векторным фото- и электростимулированным переносом заряда и энергии» (ЕЗН 3/08) и комитета по науке высшей школе Санкт-Петербурга – проект «Молекулярно-организованные металлокомплексные системы – новые материалы для оптоэлектронных и сенсорных устройств» (проект № 65/07).

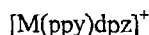
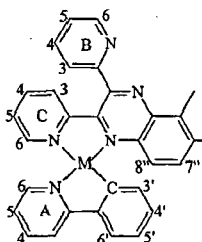
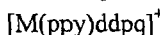
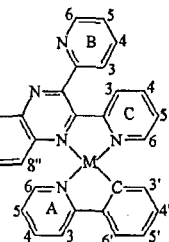
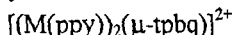
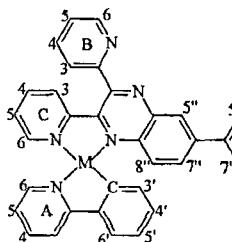
Цель работы. Синтез смешанно-лигандных циклометаллированных комплексов Au(III), Pt(II), Pd(II) с хелатирующими лигандами и установление влияния природы лигандов и металлических координационных центров на спектроскопические и электрохимические свойства комплексов.

Объекты исследования. исследованы три типа комплексных соединений:

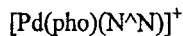
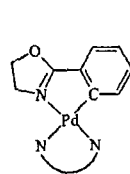
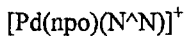
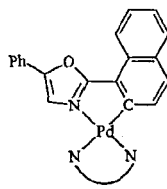
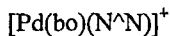
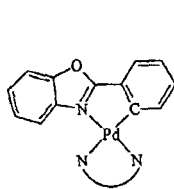
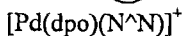
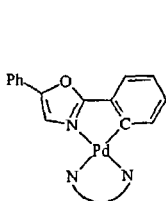
1. Шестичленные циклометаллированные комплексы Pd(II) и Au(III) на основе 2-бензилпиридина (Hbenzpy) с этилендиамином (En), 2,2'-бипиридиллом (bpy) и 1,10-фенантролином (phen):



2. Циклометаллированные комплексы Pd(II) и Pt(II) на основе 2-фенилпиридина (Hppy) с полипиридилными хелатирующими лигандами – 2,3-дипиридилпиазин (dpz), 6,7-диметил-2,3-дипиридилхиноксалин (ddpq), 2,2',3,3'-тетра(2-пиридил)хиноксалин (tpbq):



3. Циклопалладированные комплексы на основе производных оксазола – 2,5-дифенилоксазола (Hdpo), 2-фенилбензооксазола (Hbo), 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазол (Hnpo) и 2-фенил-2-оксазолина (Hrho) с алифатическим этилендиамином, En (N^N):



Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез, состав и строение смешанно-лигандных $[M(\text{benzpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^Z$ $[M = \text{Pd}(\text{II}), \text{Au}(\text{III})]$; $(\text{N}^{\wedge}\text{N}) = \text{En}, \text{bpy}, \text{phen}$], $[M(\text{ppy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ $[M = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})]$; $(\text{N}^{\wedge}\text{N}) = \text{dpz}, \text{ddpq}]$, $[(M(\text{ppy}))_2(\mu\text{-tpbq})]^{2+}$ $[M = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})]$ и $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{En}]^+$ $[(\text{C}^{\wedge}\text{N}) = \text{dpo}, \text{bo}, \text{про}, \text{pho}]$ комплексов.

2. Влияние природы металла, циклометаллированных и хелатирующих лигандов на характер низших по энергии возбужденных состояний и редокс-

орбиталей, ответственных за характеристические оптические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексов.

3. Применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для совместной интерпретации и оптических и электрохимических свойств смешанно-лигандных циклометаллированных комплексов Pd(II), Pt(II), Au(III).

Научная новизна. Синтезированы и охарактеризованы методами ^1H ЯМР-, электронной, ИК спектроскопии и циклической вольтамперометрии 22 циклометаллированных комплексов Pd(II), Pt(II) и Au(III). Определены величины координационно-индуцированных химических сдвигов протонов лигандов в комплексах и установлен характер изменения электронной плотности лигандов в результате донорно-акцепторного взаимодействия с металлом. Установлена природа низкоэнергетических спектроскопических и редокс орбиталей комплексов и продемонстрирована применимость модели локализованных молекулярных орбиталей для интерпретации и прогнозирования оптических и электрохимических свойств комплексов. Показано, что понижение эффективности спин-орбитального взаимодействия комплексов Pd(II) по сравнению с Pt(II) и Au(III) приводит к деградации энергии фотовозбуждения как в результате фосфоресценции, так и флюоресценции.

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

Практическая значимость. Полученные смешанно-лигандные комплексы Pd(II), Pt(II), Au(III) 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/или энергии.

Апробация работы. Результаты работы представлены на XXIII и XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007; Санкт-Петербург 2009), XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2008» (Москва, 2008).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях и 3 материалах международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 93 страницах текста, включает 18 рисунков и 9 таблиц, библиография – 102 наименования.

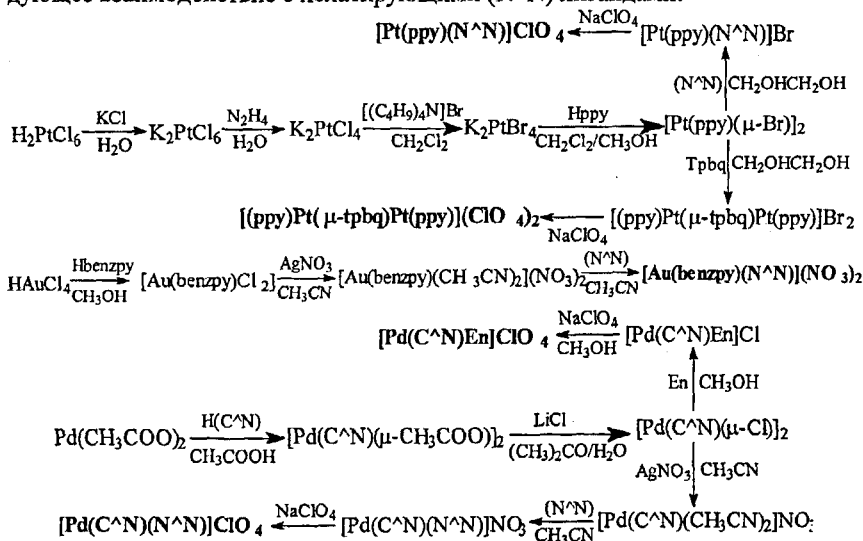
Основное содержание работы

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

В главе 1 «Литературный обзор» рассмотрены основные методики получения смешанно-лигандных комплексов Pd(II), Pt(II) и Au(III) с гетероциклическими дииминными и циклометаллирующими лигандами, их достоинства и недостатки. Показана перспективность идентификации состава и строения циклометаллированных комплексов методами ЯМР ^1H и ИК спектроскопии. Проанализированы оптические и электрохимические свойства ряда известных циклометаллированных комплексов Pd(II), Pt(II), Au(III) и интерпретация их на основе модели локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО) и теоремы Купманса.

В главе 2 «Экспериментальная часть» приведено описание методов синтеза соединений и методик физико-химических исследований.

2,2',3,3'-Тетрапиридил-6,6'-бихинолин получен в результате конденсации 3,3'-диаминобензидаина и 2,2'-пиридила. Синтез смешанно-лигандных циклометаллированных комплексов проводили по общей методике, включающей получение галоген-мостиковых циклометаллированных димеров и их последующее взаимодействие с хелатирующими ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) лигандами:



Для идентификации и определения спектроскопических свойств полученных соединений использовали следующие приборы: спектры ЯМР ^1H и электронные спектры поглощения при комнатной температуре в растворах CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, CDCN и CH_3CN получены на спектрометрах JNM-ESX400A и СФ-2000, ИК спектры регистрировали в таблетках KBr на спектрометре Shimadzu IR Prestige – 21. Люминесцентные характеристики при 77

К в замороженных диметилформамид (ДМФА) – толуол (1:1) растворах получены на установке КСВУ-1 с импульсным фотовозбуждением азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм, $\tau_{\text{имп.}} = 10$ нс), а в жидких ацетонитрильных растворах (293 К) на спектрофлюориметре Флюорат-02 Панорама. Электрохимические исследования проводили при 293К на программно-аппаратном комплексе IPC-PRO в трехэлектродной герметичной ячейке с разделенными пространствами рабочего (Pt), вспомогательного (углерод) и электрода сравнения (Ag). Вольтамперограммы получены при комнатной температуре в ДМФА растворах в присутствии 0.1 М $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{ClO}_4$. Потенциалы приведены по отношению к $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+/\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Fc^+/Fc) редок системе.

В главе 3 «Результаты и обсуждение» представлены результаты и их обсуждение. Состав и электронное строение как свободных лигандов, так и комплексов на их основе идентифицировали методами ЯМР ^1H -, ИК-спектроскопии. 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 ($\text{CIS} = \delta_{\text{компл.}} - \delta_{\text{лиг.}}$), отражающих изменение электронного строения лигандов в результате донорно-акцепторного взаимодействия с металлом, подтверждают состав полученных соединений и показывают специфические особенности строения.

Циклометаллированные комплексы Pd(II) и Au(III) на основе 2-бензилпиридина.

Подобно $[\text{Pd}(\text{ppy})\text{En}]^+$, комплексы $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{En}]^+$ характеризуются магнитной неэквивалентностью транс-расположенных H^{α} и $\text{H}^{\alpha'}$ аминных NH_2 -протонов этилендиамина, что отражает различие в транс-влиянии карбоанионной и иминной части циклопалладированного 2-бензилпиридина. Причем, уменьшение величины $\Delta\delta$ как H^{α} , так и $\text{H}^{\alpha'}$ аминных протонов для $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{En}]^+$ по сравнению с $[\text{Pd}(\text{ppy})\text{En}]^+$ на 0.22 и 0.14 м. д. согласуется со сдвигом в слабое поле H^{β} и $\text{H}^{\beta'}$ протонов пиридиновой и карбоанионной части 2-бензилпиридина по сравнению с 2-фенилпиридином на 0.6 и 0.3 м. д.

Замещение алифатического этилендиаминового лиганда на гетероциклические дииминовые лиганды в составе $[\text{Pd}(\text{benzpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ незначительно изменяет электронную плотность пиридиновой части циклопалладированного 2-бензилпиридина, но приводит к дезранированию протонов карбоанионной части, что указывает на усиление ее донорного взаимодействия с металлом в результате уменьшения σ -донорных свойств 2,2'-бипиридила и орто-фенантролина по сравнению с этилендиамином. В согласии с меньшим транс-влиянием карбоанионной и пиридиновой части 2-бензилпиридина по сравнению с 2-фенилпиридином, $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{bpy}]^+$ и $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{phen}]^+$ комплексы характеризуются повышенным по сравнению с $[\text{Pd}(\text{ppy})\text{bpy}]^+$ и $[\text{Pd}(\text{ppy})\text{phen}]^+$ дезранированием протонов гетероциклических иминов, что указывает на усиление донорно-акцепторного $(\text{N}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \text{Pd}(\text{II})$ взаимодействия.

Подобно циклопаллдрированным, циклоаурированные комплексы 2-бензилпиридина и 2-фенилпиридина характеризуются близкими значениями $\Delta\delta$ пиридиновых протонов, но различием в химических сдвигах протонов депротонированного фенильного кольца. Значительное различие в химических сдвигах H^a и H^b протонов 2-бензилпиридина (~ 0.5 м.д.) вероятно связано с различной их ориентацией по отношению к металлу.

Таблица 1. Координационно-индуцированные ($\Delta\delta$, м.д.) химические сдвиги протонов лигандов $[Au(\text{benzpy})Cl_2]$, $[M(\text{benzpy})(N^{\wedge}N)]^Z$ и $[Au(\text{ppy})Cl_2]$, $[M(\text{ppy})(N^{\wedge}N)]^Z$ [27] комплексов.

Соединение	(C^N)									
	3	4	5	6	6'	5'	4'	3'	A	b
$[Pd(\text{benzpy})En]^{+}$	0.3 ^a 0.5 ^b	0.2 ^a 0.4 ^b	0.0 ^a 0.2 ^b	0.1 ^a 0.2 ^b	- 0.1 ^a - 0.2 ^b	- 0.4 ^a - 0.3 ^b	- 0.2 ^a - 0.4 ^b	- 0.2 ^a - 0.0 ^b	0.2 ^a 0.2 ^b	0.2 ^a 0.2 ^b
$[Pd(\text{ppy})En]^{+a}$	-0.5	0.2	0.0	-0.5	-0.5	-0.4	-0.3	-0.5	-	-
$[Pd(\text{benzpy})bpy]^{+a}$	0.4	0.4	0.2	0.2	0.5	-0.2	0.0	0.1	0.8	0.1
$[Pd(\text{ppy})bpy]^{+b}$	0.4	-0.2	0.0	0.1	0.1	-0.2	-0.1	0.3	-	-
$[Pd(\text{benzpy})phen]^{+a}$	0.4	0.4	0.3	0.1	0.6	-0.1	0.0	0.0	0.9	0.2
$[Pd(\text{ppy})phen]^{+b}$	0.3	0.3	0.1	-0.1	0.0	-0.2	0.1	-0.2	-	-
$[Au(\text{benzpy})Cl_2]^a$	0.5	0.5	0.3	0.7	0.0	-0.1	-0.1	0.2	0.5	0.1
$[Au(\text{ppy})Cl_2]^b$	0.5	0.6	0.5	0.8	-0.3	-0.1	0.1	0.5	-	-
$[Au(\text{benzpy})bpy]^{2+c}$	0.4	0.3	0.2	0.1	1.0	0.2	0.2	1.2	1.0	0.5
$[Au(\text{ppy})bpy]^{2+c}$	0.0	0.3	0.1	0.2	0.0	0.2	0.2	0.0	-	-
$[Au(\text{benzpy})phen]^{2+c}$	2.0	1.3	1.3	0.9	1.0	0.7	0.3	0.5	1.0	0.5
Соединение	(N^N)									
	α	β	γ	δ	α'	β'	γ'	δ'		
$[Pd(\text{benzpy})En]^{+a}$	1.90 ^a 2.80 ^b	0.29 ^a 0.32 ^b	-	-	2.56 ^a 3.57 ^b	0.29 ^a 0.32 ^b	-	-		
$[Pd(\text{ppy})En]^{+a}$	2.12	0.31	-	-	2.70	0.31	-			
$[Pd(\text{benzpy})bpy]^{+a}$	0.18	0.05	0.21	0.26	0.18	0.05	0.21	0.26		
$[Pd(\text{ppy})bpy]^{+b}$	0.25	0.36	0.37	0.26	0.25	0.36	0.37	0.26		
$[Pd(\text{benzpy})phen]^{+}$	-0.10	0.07	0.17	0.10	-0.10	0.07	0.17	0.10		
$[Pd(\text{ppy})phen]^{+b}$	0.19	0.4	0.56	0.43	0.19	0.4	0.56	0.43		
$[Au(\text{benzpy})bpy]^{2+c}$	0.47	0.71	0.80	0.68	0.47	0.71	0.80	0.68		
$[Au(\text{ppy})bpy]^{2+c}$	0.88	0.73	0.77	0.55	0.88	0.73	0.77	0.55		
$[Au(\text{benzpy})phen]^{2+c}$	0.20	0.20	-0.06	0.58	0.20	0.20	-0.06	0.58		

Примечание: а – CD_3CN , б – $(CD_3)_2SO$, с – $MeOD$.

Замещение Pd(II) на Au(III) в $[M(\text{benzpy})(N^{\wedge}N)]^Z$ и $[M(\text{ppy})(N^{\wedge}N)]^Z$ приводит к увеличению донорно-акцепторного лиганд-металл взаимодействия как циклометаллированного, так и хелатирующих лигандов, что отражается в увеличении дезкранирования ближайших к металлическим центрам протонов лигандов.

Сравнение электронных спектров поглощения гетероциклических лигандов Hbenzpy, Hppy и $[Pd(benzpy)En]^+$, $[Pd(ppy)En]^+$ показывает (табл. 2), что в соответствии с коротковолновым смещением внутрелигандных полос 2-бензилпиридина по сравнению с 2-фенилпиридином, дополнительное поглощение, возникающее при циклопалладировании при ~ 300 нм для $[Pd(benzpy)En]^+$ и ~ 352 нм для $[Pd(ppy)En]^+$ и отнесенное к спин-разрешенному оптическому переходу переноса заряда $Pd \rightarrow (C^{\wedge}N)$, также характеризуется гипсохромным сдвигом. Это согласуется с результатами ЯМР 1H спектроскопии о менее эффективном лиганд-металл взаимодействии в шестичленном $\{Pd(benzpy)\}$ металлокомплексном цикле по сравнению с пятичленным $\{Pd(ppy)\}$ циклом.

Таблица 2. Оптические и электрохимические характеристики $[Au(benzpy)Cl_2]$ и $[M(benzpy)(N^{\wedge}N)]^Z$ ($M = Pd(II), Au(III)$) комплексов.

Соединение	Поглощение ^а		Восстановление ^б	
	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^3$ л/моль·см	$-E_{1/2}$, В	ΔE , мВ
Hbenzpy	220	21.3	1.85	100
	260	13.3		
	270	9.8		
$[Pd(benzpy)En]^+$	220	35.0	1.85 ^в	-
	270	7.4		
	300 пл.	3.0		
$[Pd(benzpy)bpy]^+$	235	60.8	1.70	70
	305	25.2		
	320	23.5		
	350 пл.	3.1		
$[Pd(benzpy)phen]^+$	230	55.4	1.71	90
	270	51.9		
	300	20.7		
	340	9.1		
$[Au(benzppy)Cl_2]$	220	18.0	1.07 ^в	-
	240	20.2		
	270 пл.	8.2		
	300 пл.	3.3		
$[Au(benzpy)bpy]^+$	280 ^г	18.0	0.69	-
	330 ^г	6.6		
$[Au(benzpy)phen]^+$	270 ^г	55.4	0.73	-
	280 ^г	41.9		
	320 ^г	12.4		
	370 ^г	4.6		

Примечание: а – CH_3CN , б – диметилформамид, в – потенциал пика тока при скорости сканирования потенциала 50 мВ/с, г – MeOH.

Замещение этилендиамина на 2,2'-бипиридил или ортофенатролин, характеризующиеся низкоэнергетическими свободными π^* разрыхляющими орбиталями, приводит (табл. 2) к увеличению коэффициентов экстинкции перекрывающихся внутрелигандных полос циклометаллированного и хелатирующего лигандов и к появлению длинноволнового оптического перехода, отнесенного к спин-разрешенному переходу переноса заряда $\text{Pd} \rightarrow (\text{N}^{\wedge}\text{N})$.

Подобно циклопалладированию, циклоаурирование 2-бензилпиридина также приводит к оптическому переходу переноса заряда металл-лиганд при ~ 300 нм для $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{Cl}_2]$, тогда как длинноволновые оптические переходы при 330 нм для $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{bpy}]^{2+}$ и 370 нм для $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{phen}]^{2+}$ определяются оптическими переходами переноса заряда $\text{Au} \rightarrow (\text{N}^{\wedge}\text{N})$.

Отсутствие в спектрах поглощения комплексов Pd(II) и Au(III) на основе 2-бензилпиридина металл-центрированных d-d оптических переходов вероятно обусловлено их малой интенсивностью ($\epsilon \sim 10^2$ л/моль·см) и перекрыванием с более интенсивными полосами переноса заряда.

Таким образом, результаты исследования электронных спектров поглощения показывают, что присутствие во внутренней сфере $[\text{M}(\text{benzpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ комплексов гетероциклических ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) лигандов с низкоэнергетическими π^* -разрыхляющими орбиталями приводит к изменению по сравнению с $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{En}]^+$ природы низших по энергии спектроскопических орбиталей и спин-разрешенных оптических переходов с их участием.

В согласии с результатами электронной спектроскопии, в отличие необратимой волны восстановления $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{En}]^+$ с потенциалом пика тока -1.85 В, вольтамперограммы восстановления $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{bpy}]^+$ и $[\text{Pd}(\text{benzpy})\text{phen}]^+$ характеризуются обратимыми ($\Delta E \sim 60$ мВ, $i_p/i_k \sim 1$) одноэлектронными волнами с потенциалами полуволны -1.70 и -1.71 В, отнесенных к лиганд-центрированному процессу переноса электрона на π^* разрыхляющие орбитали, преимущественно локализованные на ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) гетероциклическом лиганде.

Вольтамперограммы восстановления $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{Cl}_2]$, $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{bpy}]^{2+}$ и $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{phen}]^{2+}$ характеризуются необратимыми волнами, отнесенными к переносу электрона на σ^* разрыхляющие d орбитали металла, приводящие к образованию высокорсакционных комплексов Au(II), подвергающихся быстрым последующим химическим превращениям. Анодное смещение потенциала восстановления $[\text{Au}(\text{benzpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ по сравнению с $[\text{Au}(\text{benzpy})\text{Cl}_2]$ свидетельствует о понижении энергии σ^* разрыхляющих орбиталей комплексов с гетероциклическими ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) лигандами.

Таким образом, оптические и электрохимические характеристики комплексов Pd(II) на основе 2-бензилпиридина согласуются с теоремой Кумпанса о подобии НСМО, ответственных за низкоэнергетические фото- и электростимулированные процессы переноса электрона. В тоже время, различная природа оптических и редокс орбиталей комплексов Au(III) может быть связана с изменением электронного строения комплексов в процессе электровосстановления.

Циклометаллированные комплексы Pd(II) и Pt(II) на основе 2-фенилпиридина с гетероциклическими (N^N = dpz, ddpq, trbq) лигандами.

Сравнение величин координационно-индуцированных химических сдвигов протонов лигандов $[M(ppy)dpz]^+$ и $[M(ppy)ddpq]^+$ (табл. 3) и ранее исследованного $[Pt(ppy)bpy]^+$ комплекса показывает близкие значения $\Delta\delta$ протонов пиридиновых колец (А) циклометаллированного $\{M(ppy)\}$ и (N^N) лигандов полученных комплексов [$\Delta\delta(H^{6A}) = (0.42 \pm 0.03)$ м. д. и $\Delta\delta(H^{6C}) = (0.90 \pm 0.01)$ м. д.] по сравнению с [$\Delta\delta(H^{6A}) = 0.40$ м. д. и $\Delta\delta(H^{6C}) = 0.84$ м. д.] в $[Pt(ppy)bpy]Cl$. Это указывает на транс-положение пиридиновых колец циклометаллированного $\{M(ppy)\}$ и хелатирующего (N^N) лиганда в $[M(ppy)dpz]^+$ и $[M(ppy)ddpq]^+$ комплексах.

Таблица 3. Координационно-индуцированные химические сдвиги H(6) и H(3) протонов лигандов $[M(ppy)dpz]^+$, $[M(ppy)ddpq]^+$ и $[(M(ppy))_2(\mu-trbq)]^{2+}$.

Комплекс	H(6A)	H(6C)	H(6B)	H(3C)	H(3B)
$[Pd(ppy)dpz]^+$	0.40	0.89	-0.15	-1.73	0.08
$[Pd(ppy)ddpq]^+$	0.42	0.91	-0.2	-1.78	0.03
$[(Pd(ppy))_2(\mu-trbq)]^{2+}$	0.46	0.90	-0.23	-1.85	0.0
$[Pt(ppy)dpz]^+$	0.39	0.91	-0.18	-1.71	0.0
$[Pt(ppy)ddpq]^+$	0.40	0.90	-0.21	-1.76	0.0
$[(Pt(ppy))_2(\mu-trbq)]^{2+}$	0.47	0.91	-0.23	-1.79	0.0

В отличие от $[Pt(ppy)dpz]^+$, в ЯМР 1H спектре которого наблюдаются платиновые сателлиты для H^{6A} ($^3J_{PtH}$ 21 Гц) и H^{6C} ($^3J_{PtH}$ 56 Гц) протонов в результате их спин-спинового взаимодействия с ядром ^{195}Pt , для комплексов Pt(II) с более протяженными ddpq и trbq лигандами платиновые сателлиты не наблюдаются. Это обусловлено сильной анизотропией химического сдвига платины в плоско-квадратном окружении и связанной с ней скалярной релаксацией II рода для спин-связанных с ^{195}Pt протонов. Пространственная протяженность ddpq и trbq определяет уменьшение времени молекулярной реориентации комплексов, что приводит к уширению платиновых сателлитов и их кажущему отсутствию в ЯМР 1H спектрах.

Вольтамперограммы восстановления $[M(ppy)dpz]^+$ комплексов характеризуются квазиобратимыми одноэлектронными волнами, обусловленными лиганд-центрированным переносом электрона на свободные π^* -разрыхляющие орбитали, преимущественно локализованные на пиридильных составляющих циклометаллированного и хелатирующего лигандов. В согласии с результатами ЯМР 1H спектроскопии, указывающими на близкую эффективность донорно-акцепторного взаимодействия с металлом транс-расположенных пиридильных составляющих dpz и $\{M(ppy)\}$ для $[M(ppy)dpz]^+$ и $[Pt(ppy)bpy]^+$ комплексов, вольтамперограммы их восстановления также характеризуются близкими значениями потенциалов восстановления $[M(ppy)dpz]^+$ ($E_p = -1.90$ В, $M = Pd(II)$; $E_{1/2} = -1.86$ В, $M = Pt(II)$) и $[Pt(ppy)bpy]^+$ ($E_{1/2} = -1.93$ В), что подтверждает отнесение лиганд-центрированных волн восстановления $[M(ppy)dpz]^+$

дает отнесение лиганд-центрированных волн восстановления $[M(\text{ppy})\text{dprz}]^+$ комплексов к переносу электрона на π^* -разрыхляющие орбитали транс-расположенных пиридинных составляющих dprz и $\{M(\text{ppy})\}$.

Введение бензозаместителя в пиразиновую часть dprz приводит к закономерному анодному смещению потенциала восстановления ddprq по сравнению с dprz в результате переноса электрона на π^* разрыхляющие орбитали, преимущественно локализованные на хиноксалиновой части ddprq . Это приводит к тому, что вольтамперограммы $[M(\text{ppy})\text{ddprq}]^+$ комплексов, наряду с волной восстановления транс-расположенных пиридинных составляющих $\{M(\text{ppy})\}$ и ddprq , содержат дополнительную анодно смещенную волну, связанную с переносом электрона π^* -разрыхляющие орбитали хиноксалиновой части ddprq . Изменение природы металла в $[M(\text{ppy})\text{ddprq}]^+$ ($M = \text{Pt(II)}, \text{Pd(II)}$) комплексах практически не влияет на величину потенциала первой волны восстановления комплексов, что отражает явление понижения энергии π^* -разрыхляющей орбитали хиноксалиновой части ddprq в результате действия электрического поля двухзарядных ионов металла Pt(II) и Pd(II) .

Наличие двух хиноксалиновых фрагментов в составе trpq определяет наличие двух одноэлектронных волн восстановления как свободного лиганда, так и биядерных $[(M(\text{ppy})_2(\mu\text{-trpq}))^{2+}]$ комплексов, отнесенных к последовательному переносу электрона на π^* -разрыхляющие орбитали каждого из хиноксалиновых фрагментов.

Таким образом, вольтамперограммы восстановления $[M(\text{ppy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ комплексов показывают, что изменение природы хелатирующего ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) лиганда приводит к изменению природы редокс НСМО комплексов – π^* -разрыхляющие орбитали, локализованные либо на транс-расположенных пиридинных составляющих $\{M(\text{ppy})\}$ и dprz для $[M(\text{ppy})\text{dprz}]^+$ комплексов, либо π^* -разрыхляющие орбитали, локализованные на хиноксалиновой части хелатирующего ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) лиганда для $[M(\text{ppy})\text{ddprq}]^+$ и $[(M(\text{ppy})_2(\mu\text{-trpq}))^{2+}]$ комплексов.

Таблица 4. Параметры электронных спектров поглощения и вольтамперограмм восстановления свободных (N^N) лигандов и [M(ppu)dpz]⁺, [M(ppu)ddpq]⁺ и [(M(ppu))₂(μ-tpbq)]²⁺ комплексов.

Соединение	Поглощение ^а		Восстановление ^б	
	λ _{max} , нм (ε·10 ⁻³ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	Отнес.	-E _{1/2} , В	Отнес.
Dpz	281(13.3), 288 (13.8)	¹ (π - π*)	2.41	π* _{dpz}
[Pd(ppu)dpz] ⁺	306пл.(11.0), 316пл.(9.6), 350 (4.8)	¹ (π - π*) ¹ (dπ*) _{Pdppu}	1.90 ^а	π* _{Pdppu}
[Pt(ppu)dpz] ⁺	312 (11.4), 323 (11.1), 360пл. (2.8), 380пл. (1.9), 440пл. (0.03), 472пл. (0.016) ^б	¹ (π - π*) ¹ (d - π*) _{Ptppu} ³ (d - π*) _{Ptppu}	1.86	π* _{Ptppu}
Ddpq	272пл. (40.4), 344 (18.8)	¹ (π - π*)	2.05	π* _{ddpq}
[Pd(ppu)dppq] ⁺	277пл. (27.9), 352 (13.3)	¹ (π - π*) ¹ (π - π*)/ ¹ (d - π*) _{dppq}	1.69 ^в , 1.97 ^в	π* _{ddpq} π* _{Pdppu}
[Pt(ppu)dppq] ⁺	254(16.7), 272 (16.5), 325 (5.2), 363 (6.3)	¹ (π - π*) ¹ (π - π*)/ ¹ (d - π*) _{dppq}	1.68 2.07	π* _{ddpq} π* _{Ptppu}
Tpbq	283 (84.6), 373 (50.8)	¹ (π - π*) ¹ (π - π*)	1.75, 1.96	π* _{tpbq} π* _{tpbq}}
[(Pd(ppu)) ₂ (μ-tpbq)] ²⁺	225 (46.1), 270 (45.3), 362 (23.2)	¹ (π - π*) ¹ (π - π*)/ ¹ (d - π*) _{tpbq}	1.54 ^а , 1.80 ^в	π* _{tpbq} π* _{tpbq}}
[(Pt(ppu)) ₂ (μ-tpbq)] ²⁺	221 (42.3), 281 (48.3), 385 (12.3)	¹ (π - π*) ¹ (π - π*)/ ¹ (d - π*) _{tpbq}	1.68 ^{в,г}	π* _{tpbq}}

Примечание: а – CH₃CN, б – ДМФА, в – потенциал пика необратимой волны при скорости развертки 50 мВ/с, г - перекрытие двух необратимых волн.

Вольтамперограммы окисления [M(ppu)(N^N)]⁺ комплексов характеризуются типичными для циклометаллированных комплексов Pt(II) и Pd(II) на основе 2-фенилпиридина необратимыми волнами, отнесенным к металл-центрированным процессам, приводящим к образованию высокорекционных комплексов Pt(III) и Pd(III), подвергающихся быстрым последующим химическим реакциям.

Сравнение электронных спектров поглощения [M(ppu)(N^N)]⁺ комплексов, (N^N) лигандов и ранее исследованных [M(ppu)En]⁺, характеризующих оптические свойства {M(ppu)} металлокомплексных фрагментов, показывает (табл. 4), что в согласии с теоремой Кумпанса для [M(ppu)(N^N)]⁺ комплексов наблюдается аналогия между природой редокс и спектроскопических НСМО. Так, близкое энергетическое положение и коэффициентов экстинкции длинноволновых спин-разрешенных полос поглощения [M(ppu)dpz]⁺ по сравнению с [M(ppu)En]⁺ позволяет отнести эти полосы к оптическому пере-

ходу с переносом заряда металл→циклометаллированный лиганд, что свидетельствует о локализации НСМО на пиридинной части $\{M(ppy)\}$ металлокомплексного фрагмента. Повышенное значение константы спин-орбитального взаимодействия Pt(II) по сравнению с Pd(II) приводит к увеличению вероятности спин-запрещенных ПЗЛМ переходов, что определяет наличие их в спектре поглощения $[Pt(ppy)dpz]^+$.

Длинноволновое смещение $\pi-\pi^*$ переходов для хиноксалиновых $ddpq$ и $tpbq$ лигандов (табл. 4) по сравнению с dpz приводит к перекрыванию внутрелигандных и переноса заряда ($N^{\wedge}N$) лиганд→металл длинноволновых полос поглощения $[M(ppy)ddpq]^+$ и $[(M(ppy))_2(\mu-tpbq)]^{2+}$ комплексов.

Таблица 5. Спектрально-люминесцентные свойства $ddpq$, $tpbq$ лигандов и $[M(ppy)(N^{\wedge}N)]^+$, $[(M(ppy))_2(\mu-tpbq)]^{2+}$ комплексов.

Соединение	λ_{max} , нм	$\nu_{хол.}$, кК	τ , мкс	Отнесение
$[Pd(ppy)En]^+$	462	1.45	320	${}^3(\pi-\pi^*)_{\{Pd(ppy)\}}$
$[Pt(ppy)En]^+$	481	1.45	15	${}^3(d-\pi^*/\pi-\pi^*)_{\{Pt(ppy)\}}$
$[Pd(ppy)dpz]^+$	464	1.46	190	${}^3(\pi-\pi^*)_{\{Pd(ppy)\}}$
$[Pt(ppy)dpz]^+$	476	1.40	23	${}^3(d-\pi^*/\pi-\pi^*)_{\{Pt(ppy)\}}$
$Ddpq$	506	1.26	$> 10^5$	${}^3(\pi-\pi^*)_{ddpq}$
$[Pd(ppy)ddpq]^+$	502	1.33	180	${}^3(\pi-\pi^*)_{\{Pd(ddpq)\}}$
$[Pt(ppy)ddpq]^+$	500	1.25	4	${}^3(\pi-\pi^*)_{\{Pt(ddpq)\}}$
$Tpbq$	546	1.12	$> 10^5$	${}^3(\pi-\pi^*)_{tpbq}$
$[(Pd(ppy))_2(\mu-tpbq)]^{2+}$	540пл.	1.15	1800	${}^3(\pi-\pi^*)_{\{Pd2(\mu-tpbq)\}}$
$[(Pt(ppy))_2(\mu-tpbq)]^{2+}$	542	1.18	87	${}^3(\pi-\pi^*)_{\{Pt2(\mu-tpbq)\}}$

Фотовозбуждение комплексов в замороженных (77 К) растворах приводит к интенсивной колебательно-структурированной люминесценции. Положение коротковолнового максимума (λ_{max}), частоты колебательной прогрессии ($\nu_{хол.}$) в спектрах люминесценции и время ее затухания (τ) представлены в табл. 5.

Наличие во внутренней сфере $[M(ppy)ddpq]^+$ и $[(M(ppy))_2(\mu-tpbq)]^{2+}$ комплексов хелатирующих ($N^{\wedge}N$) лигандов с низкоэнергетическими внутрелигандными $\pi-\pi^*$ состояниями определяет безызлучательный перенос энергии $[M(ppy) \rightarrow (ddpq)]^+$ и $[M(ppy) \rightarrow (\mu-tpbq) \leftarrow M(ppy)]^{2+}$, что приводит к протеканию фосфоресценции комплексов из низшего внутрелигандного состояния $ddpq$ и $tpbq$ лигандов соответственно. Об этом свидетельствует близость параметров люминесценции с одной стороны комплексов Pd(II) и Pt(II), а с другой - свободных лигандов.

Совокупность полученных данных показывает как применимость модели локализованных молекулярных орбиталей, для описания и прогнозирования оптических и электрохимических свойств $[M(ppy)dpz]^+$, $[M(ppy)ddpq]^+$ и $[(M(ppy))_2(\mu-tpbq)]^{2+}$ комплексов Pt(II) и Pd(II), так возможность направлен-

ного изменения природы и пространственной локализации их долгоживущих возбужденных состояний, ответственных за фосфоресценцию. Это свидетельствует о перспективности использования данных комплексов для создания искусственных молекулярно-организованных систем с пространственно направленным транспортом энергии фотовозбуждения.

Циклопалладированные комплексы на основе фенол- и нафтил-замещенных производных оксазола и оксазолина

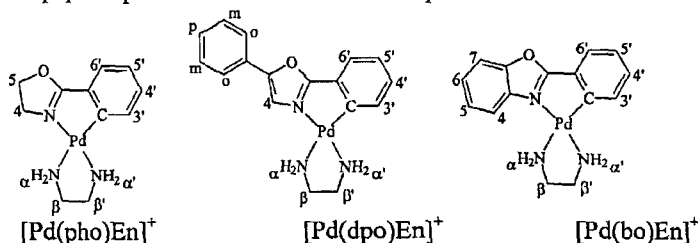
Различие в транс-влиянии оксазольной и карбоанионной части циклометаллированных лигандов приводит к магнитной неэквивалентности NH_2 протонов координированного этилендиамина в комплексах (табл. 6).

Таблица 6. Химические сдвиги (δ , м. д.) протонов этилендиамина $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{En}]\text{ClO}_4$.

$(\text{C}^{\wedge}\text{N})^-$	pho	dpo	bo	npo
H^α	4.02 ^a 5.19 ^b	4.20 ^a 5.42 ^b	4.29 ^a	3.91 ^a
$\text{H}^{\alpha'}$	3.25 ^a 4.30 ^b	3.46 ^a 4.45 ^b	3.76 ^a	3.40 ^a
$\text{H}^{\beta, \beta'}$	2.83 ^a 2.64 ^b	2.89 ^a 2.73 ^b	2.90 ^a	2.90 ^a

Примечание: а – CD_3CN , б – $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Структура гетероциклических лигандов на основе 2-фенил-2-оксазолина, 2,5-дифенилоксазола и 2-фенилбензооксазола определяет образование пятичленного металлцикла с участием атома N оксазолина или оксазола и депротонированной формы фенольного заместителя в орто-положении к N:



Результаты ЯМР ^1H спектроскопии комплексов в ароматической области, (табл.7) подтверждают образование пятичленных $\{\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\}$ палладированных циклов с участием донорных атомов N и C фенольного заместителя.

Смещение резонанса орто-расположенного к донорному атому азота $\text{H}(4)$ протона указывает на увеличение π -дативного $\text{M} \rightarrow (\text{C}^{\wedge}\text{N})$ взаимодействия в ряду $\{\text{Pd}(\text{pho})\} < \{\text{Pd}(\text{dpo})\} < \{\text{Pd}(\text{bo})\}$.

Таблица 7. Координационно-индуцированные химические сдвиги ($\Delta\delta$, м. д.) протонов $[Pd(C^N)En]ClO_4$ на основе фенол-замещенных оксазолов и оксазолина.

(C^N)	4	5	6	7	3'	4'	5'	6'	o	m, p
pho ^a	0.46	-0.08	-	-	-0.6	-0.4	-0.3	-0.3	-	-
pho ^b	0.43	-0.10	-	-	-0.62	-0.4	-0.3	-0.3	-	-
dpo ^a	0.02	-	-	-	-0.28	-0.28	-0.45	-0.55	-0.03	0.0
dpo ^b	0.15	-	-	-	-0.3	-0.3	-0.3	-0.49	-0.04	0.0
bo ^a	-0.26	-0.14	-0.14	0.01	-0.46	-0.31	-0.28	-0.28	-	-

Примечание: а – CD_3CN , б – $(CD_3)_2SO$.

В тоже время, для 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазола (Hnpo) с участием донорного атома N и депротонированного нафтильного заместителя возможно образование как пятичленного (А), так и шестичленного (В) металлоциклов. Причем, спин-связанная система протонов депротонированного нафтильного заместителя изомеров (А) и (В) в ЯМР 1H спектре характеризуется подобными мультиплетами из четырех «дублетов» и двух «триплетов», что затрудняет идентификацию строения $[Pd(npo)En]ClO_4$ комплекса на основании ЯМР 1H спектроскопии.

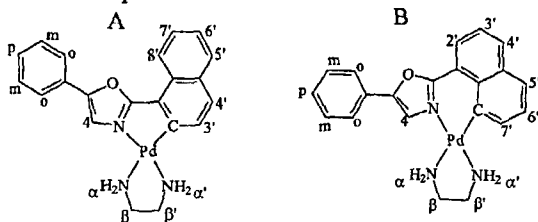


Таблица 8. Характеристические частоты (КВт, ν , cm^{-1}) ИК спектров лигандов и $[Pd(C^N)En]ClO_4$ комплексов.

Соединение	$\nu(C-H)_{ph}$	$\nu(C=N)$	$\nu(N-H)_{as}$	$\nu(N-H)_s$	$\nu(C-H)_{def}$
Hpho	695, 779	1650	-	-	-
Hdpo	707, 776	1610	-	-	-
Hbo	704, 746	1607	-	-	-
Hnpo	685, 750 (C_6H_5) 737, 768, 773 ($C_{10}H_7$)	1591	-	-	-
En	-	-	3368	3284	1597
$[Pd(pho)En]ClO_4$	741	1647	3335	3277	1593
$[Pd(dpo)En]ClO_4$	780 (C_6H_4), 686, 761 (C_6H_5).	1607	3331	3276	1597
$[Pd(bo)En]ClO_4$	739	1611	3333	3282	1588
$[Pd(npo)En]ClO_4$	767, 820 ($C_{10}H_6$), 688, 751 (C_6H_5).	1625	3330	3271	1593

Для идентификации характера циклометаллирования 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазола использован метод ИК-спектроскопии. Результаты исследования ИК спектров свободных оксазольных и оксазолинового лигандов и циклопалладированных комплексов показывают (табл. 8) образование пятичленного цикла (A) в $[Pd(npo)En]ClO_4$ комплексе. Об этом свидетельствует наличие характеристических для свободного фенильного заместителя полос при 688 и 751 см^{-1} , а также полос при 820 и 766 см^{-1} , соответствующих C-H колебаниям 1,2,3,4-замещенного и 1,2-замещенного бензольных колец в составе металлированного нафтильного заместителя $\{Pd(npo)\}$ фрагмента. Сравнение параметров ИК спектров свободных лигандов и комплексов показывает (табл. 8), как низкочастотный сдвиг валентных C=N колебаний и характерное изменение полос неплоских деформационных C-H колебаний в результате циклопалладирования гетероциклического лиганда, так и присутствие характерных симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_{as}) N-H колебаний и деформационных ножничных ($\nu_{деф.}$) CH_2 колебаний координированного этилендиамина.

Сравнение электронных спектров поглощения гетероциклических лигандов и $[Pd(C^{\wedge}N)En]^+$ комплексов на их основе показывает (табл. 9), что, наряду с bathochromным смещением внутрилигандных полос $\pi-\pi^*$ типа, комплексы характеризуются новой характерной для $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ металлоцикла длинноволновой полосой поглощения, отнесенной к ПЗМЛ оптическому переходу между НСМО и ВЗМО комплексов, локализованных на металлоцикле.

В соответствии со смещением в длинноволновую область внутрилигандных полос поглощения лигандов с увеличением степени их π сопряжения в ряду $Hrho < Hdpо < Hbo < Hnpо$, наблюдается (табл. 9) bathochromное смещение ПЗЛМ переходов циклопалладированных комплексов.

Таблица 9. Оптические характеристики лигандов и $[Pd(C^{\wedge}N)En]ClO_4$ комплексов.

Соединение	Поглощение ^а		Фосфоресценция ^б	
	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^3$, л/моль·см)	Отнесение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	τ , мкс
Hrho	228 пл. (11.1), 242 (13.0)	¹ ВЛ	-	-
$[Pd(pho)En]^+$	229 (29.0), 296 (6.5), 330 пл. (3.0)	¹ ВЛ ¹ ПЗМЛ	448, 480, 520, 560	43
Hdpo	222 (20.8), 304 (39.1), 314 пл. (37.3)	¹ ВЛ	-	-
$[Pd(dpo)En]^+$	225 (55.6), 262 (32.35), 292 (28.3), 347 (31.0)	¹ ВЛ ¹ ПЗМЛ	480, 510, 550 пл.	49
Hbo	212 (14.0), 223 пл. (11.2), 234 пл. (10.5), 287 (22.0), 298 (22.3), 310 (15.1)	¹ ВЛ	-	-
$[Pd(bo)En]^+$	233 пл. (19.8), 296 пл. (10.4), 308 пл. (9.3), 346 (7.0), 364 (4.6)	¹ ВЛ ¹ ПЗМЛ	488, 523, 546, 557	115
Hnpo	233 (21.8), 268 пл. (7.5), 279 (8.4), 333 (16.1)	¹ ВЛ	-	-
$[Pd(npo)En]^+$	251 (38.0), 287 пл. (14.6), 348 пл. (14.2), 368 (20.6), 387 (18.1)	¹ ВЛ ¹ ПЗМЛ	538, 573, 620	43

Примечание: а – 293 К, CH_3CN ; б – 77 К, ДМФА-толуол (1:1).

Фотовозбуждение замороженных растворов $[Pd(C^{\wedge}N)En]^+$ приводит к интенсивной колебательно-структурированной фосфоресценции в результате спин-запрещенного оптического перехода между НСМО и ВЗМО $\{Pd(C^{\wedge}N)\}$ металлоцикла. Об этом свидетельствует как длительное время затухания люминесценции [$\tau \sim (10^4-10^5)$ с], так и типичная колебательная прогрессия спектров ($\nu \sim 1300 \text{ см}^{-1}$), обусловленная участием $\nu(C=N)$ колебаний гетероциклического лиганда. Подобно спин-разрешенному ПЗЛМ оптическому переходу, увеличение сопряженности циклопалладированного лиганда приводит к батохромному смещению спектра фосфоресценции комплексов в ряду $[Pd(pho)En]^+ < [Pd(dpo)En]^+ \approx [Pd(bo)En]^+ < [Pd(npo)En]^+$.

Повышенное спин-орбитальное взаимодействие $\{M(C^{\wedge}N)\}$ металлофрагмента увеличивает эффективность интеркомбинационной конверсии синглетных в триплетные возбужденные состояния, ответственные за фосфоресценцию комплексов. В тоже время, для комплекса Pd на основе 2,5-дифенилоксазольного красителя, наряду с низкотемпературной фосфоресценцией, в жидких ацетонитрильных растворах (293 К) наблюдается

флюоресценция в результате спин-разрешенного оптического перехода между орбиталями $\{Pd(dpo)\}$ фрагмента. Об этом свидетельствует как малое время затухания люминесценции ($\tau < 10^{-7}$ с), так и перекрывание спектров поглощения и флюоресценции, а также соответствие спектра возбуждения люминесценции и спектра поглощения комплекса.

Наличие, наряду с низкотемпературной фосфоресценцией, флюоресценции в жидком растворе $[Pd(dpo)En]^+$, показывает, что благодаря пониженной по сравнению с 5d платиновыми металлами величине спин-орбитального взаимодействия Pd, квантовый выход образования долгоживущих триплетных возбужденных состояний циклопалладированных комплексов меньше 1.

Выводы.

1. Получены и охарактеризованы методами ЯМР 1H , ИК-, электронной спектроскопии и вольтамперометрии 30 смешанно-лигандных циклометаллированных комплексов Pd(II), Pt(II) и Au(III) на основе 2-бензилпиридина, 2-фенилпиридина, фенил- и нафтил- замещенных оксазолов и оксазолина с этилендиамином и гетероциклическими ($N^{\wedge}N$) хелатирующими лигандами.

2. Проведено отнесение резонансов ЯМР 1H спектров комплексов и рассчитаны координационно-индуцированные сдвиги протонов ($C^{\wedge}N$) и ($N^{\wedge}N$) лигандов. Показано, что замещение Pd(II) на Au(III) в $[M(benzpy)(N^{\wedge}N)]^2$ комплексах приводит к увеличению донорно-акцепторного лиганд→металл взаимодействия как циклометаллированного, так и хелатирующих лигандов. Для $[M(ppu)dpz]^+$, $[M(ppu)ddpq]^+$ и $[(M(ppu)_2(\mu-trbq))]^{2+}$ ($M = Pt(II), Pd(II)$) комплексов установлено образование изомеров с транс-положением пиридиновых колец циклометаллированного $\{M(ppu)\}$ и ($N^{\wedge}N$) лиганда. Кажущееся отсутствие платиновых сателлитов в ЯМР 1H спектрах комплексов Pt с протяженными лигандами отнесено к скалярной релаксации II рода для спин-связанных с ^{195}Pt протонов.

3. Установлено, что циклопалладирование фенил- и нафтил- замещенных оксазолов приводит как низкочастотному сдвигу валентных $C=N$ колебаний, так и к характерному изменению полос неплоских деформационных $C-H$ колебаний фенильного и нафтильного заместителей. На основе частот $C-H$ колебаний нафтильной группы в $[Pd(npo)En]^+$ комплексе показано образование изомера с пятичленным циклом.

4. Установлена природа НСМО и ВЗМО комплексов, ответственных за их характеристические оптические и электрохимические свойства. Показана применимость модели ЛМО и теоремы Кумпанса для интерпретации оптических и электрохимических свойств циклометаллированных комплексов Pd(II) и Pt(II) на основе 2-бензилпиридина, 2-фенилпиридина, а также фенил- и нафтил- замещенных оксазолов, тогда как изменение природы оптических и редокс НСМО комплексов Au(III) отнесено к изменению их электронного строения в процессе электровосстановления.

5. Для циклопалладированного комплекса на основе 2,5-дифенилоксазольного красителя, показано наличие излучательного процесса деградации энергии фотовозбуждения как в результате флюоресценции в жидких растворах, так и фосфоресценции в замороженных растворах.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Г.О. Финагенова, К.П. Балашев. Смешанно-лигандные циклометаллированные комплексы Pd(II) и Au(III) на основе 2-бензилпиридина. // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. Вып.4. С.700-702 (объем 0.12 п.л., авт. вклад 0.02 п.л.).
2. Г.О. Финагенова, А.А. Никифорова, М.В. Пузык, К.П. Балашев. Смешанно-лигандные комплексы Pt(II) и Pd(II) на основе циклометаллированного 2-фенилпиридина и полипиридилных лигандов. // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. Вып.9. С. 1550-1556 (объем 0.12 п.л., авт. вклад 0.02 п.л.).
3. Т.А. Ткачева, О.А. Фарус, М.А. Иванов, М.С. Хахалина, Г.О. Финагенова, Е.В. Иванова, О.А. Родионова, М.В. Пузык, К.П. Балашев. Влияние природы гетероциклических лигандов на спектроскопические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексов Pd(II), Pt(II) и Au(III). // Материалы XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Одесса – 2007, Украина. С. 682-683 (объем 0.12 п.л., авт. вклад 0.02 п.л.).
4. Е.В. Иванова, О.А. Родионова, Г.О. Финагенова, А.А. Никифорова, К.П. Балашев. Циклометаллированные комплексы платиновых металлов с пространственным переносом энергии. // Материалы XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург – 2009. С. 74-75 (объем работы 0.06 п.л., авторский вклад 0.01 п.л.).
5. Г.О. Финагенова. Спектроскопические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексов Pd(II) и Pt(II) на основе 2-фенилпиридина с 6,7-диметил-2,3-бис(2-пиридил)хиноксалином и 2,2',3,3'-тетра-2-пиридил-6,6'-бихинолином. // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов «Ломоносов-2008». Москва. 2008. <http://www.lomonosov-msu.ru/2009/> (объем 0.12 п.л., авт. вклад 0.12 п.л.).

Подписано в печать 20.10. 2009 г Формат 60×84 1\16
Печать офсетная Бумага офсетная. Объем 1,25 усл. печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 297.

Типография РГПУ им. А. И. Герцена
191186, Санкт- Петербург, наб. р. Мойки,48