ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ

УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

(СПбГУ)

Кафедра фотоники

Специальность — 01.04.05



#### **Квантово-химическое исследование нитро-бисбипиридильных комплексов рутения(II) c 4-замещенными пиридиновыми лигандами**

Выпускная квалификационная работа

аспирантки 3 года обучения

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ **Решетовой Кристины Игоревны**

Научный руководитель:

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ д. ф.-м. н., проф. **Чижов Ю.В.**

Рецензент:

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ д. ф.-м. н., доц. **Маслов В.Г.**

Санкт-Петербург

2016

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 3](#_Toc448401190)

[1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 4](#_Toc448401191)

[1.1. Моноядерные полипиридиновые комплексы рутения(II) 4](#_Toc448401192)

[1.1.1. Электронная структура ПКР 4](#_Toc448401193)

[1.1.2. Модель локализованных молекулярных орбиталей 7](#_Toc448401194)

[1.1.3. Классификация и анализ электронных переходов в спектрах поглощения ПКР. 8](#_Toc448401195)

[1.1.4. Фотофизические процессы в комплексах рутения(II) 11](#_Toc448401196)

[1.1.5. Спектры люминесценции ПКР 13](#_Toc448401197)

[1.2. Квантово-химическое исследование ПКР 15](#_Toc448401198)

[1.3. Теоретическое введение в теорию функционала плотности 17](#_Toc448401199)

[1.3.1. Теория функционала плотности 17](#_Toc448401200)

[1.3.2. Нестационарная теория функционала плотности (метод TDDFT) 22](#_Toc448401201)

[1.3.3. «Пост-градиентное приближение» приближение (beyond-GGA) 26](#_Toc448401202)

[2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 27](#_Toc448401203)

[2.1. Нитро-бисбипиридильные комплексы рутения(II) и их экспериментальное исследование 27](#_Toc448401204)

[2.2. Квантово-химическое исследование НБКР 30](#_Toc448401205)

[2.2.1. Моделирование и оптимизация геометрической структуры НБКР 30](#_Toc448401206)

[2.2.2. Исследование электронных спектров поглощения 32](#_Toc448401207)

[2.2.3. Исследование распределения электронной плотности НБКР 36](#_Toc448401208)

[3. ВЫВОДЫ 38](#_Toc448401209)

[ЛИТЕРАТУРА 39](#_Toc448401210)

# **ВВЕДЕНИЕ**

Полипиридиновые комплексы рутения(II) (ПКР) нашли широкое применение в фотовольтаических солнечных элементах [1], химических сенсорах [2, 3], электролюминесцентных светоизлучателях [4], фотохимическом катализе [5] и пр. благодаря уникальному сочетанию фотофизических свойств — высокой лабильности в редокс-реакциях, интенсивному поглощению видимого света и большому времени жизни нижайшего электронно-возбужденного состояния (ЭВС). Эти и другие свойства ПКР определяются составом и строением их внутренней координационной сферы, что позволяет производить «химическую настройку» комплексов для получения нужных характеристик. Однако, несмотря на достигнутое к настоящему времени «синтетическое изобилие» этого вида соединений [6, 7], накопленных знаний недостаточно для построения сколько-нибудь общей модели, способной количественно предсказать характеристики комплексов в зависимости от их структуры и природы лигандов, входящих во внутреннюю координационную сферу ПКР. В этих условиях значительный интерес представляют исследования рядов ПКР с целенаправленным варьированием лигандов [8—13].

В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование методом теории функционала плотности ряда нитро-бисбипиридильных комплексов рутения(II) вида *cis*-[Ru(bpy)2(NO2)(Х)]+ c 4-замещенными пиридинами в качестве лиганда Х и произведено сравнение данных квантово-химических расчетов с ранее полученными экспериментальными данными по этому ряду.

1. ****ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР****
   1. ****Моноядерные полипиридиновые комплексы рутения(II)****
      1. **Электронная структура ПКР**

Комплексные соединения или металлорганические комплексы представляют собой соединения на основе донорно-акцепторной связи с участием неподелённых электронных пар лигандов.

В теории кристаллического поля (ТКП) комплексы переходных металлов определяют как системы с чисто электростатическим взаимодействием между центральным ионом металла и лигандами. Связь между центральным ионом и лигандами осуществляется за счёт кулоновского взаимодействия. При этом центральный ион рассматривается с учётом его электронной структуры, тогда как лиганды — лишь как источник внешнего электростатического поля, без учёта особенностей их электронного строения. В соответствии с ТКП в комплексе вокруг центрального иона на определённом расстоянии располагаются ионы или диполи, которые изменяют состояние центрального иона. В октаэдрических комплексах, к которым относятся комплексы Ru (II), точечные заряды (лиганды) локализованы по вершинам октаэдра, давая поле с симметрией Oh.

В соответствии с теорией групп в октаэдрическом поле лигандов пятикратно вырожденные *d*-орбитали металла расщепляются на двукратно вырожденную *eg*-орбиталь и трёхкратно вырожденную орбиталь *t2g* (рис. 1). Так как *eg*-орбитали направлены по координатным осям к лигандам, то электроны, находящиеся на этих орбиталях, подвергаются более сильному электростатическому отталкиванию лигандов, чем электроны на *t2g*-орбиталях, которые расположены между координатными осями. Поэтому электрон, находящийся на *eg*-орбитали, имеет более высокую энергию, чем электрон на *t2g*-орбитали. Энергия расщепления соответствует энергии, которую нужно затратить, чтобы переместить электрон с орбитали *t2g* на орбиталь *eg* и совпадает с энергией полосы в электронном спектре.

В сильном поле лигандов энергетически благоприятно, чтобы электроны были спарены на *t2g*-орбитали. В слабом поле лигандов максимальное число электронов будет не спарено (4 для d6 комплексов). Слабое поле лигандов неблагоприятно для люминесценции [3], и в дальнейшем будет идти речь лишь о сильном кристаллическом поле, где все 6 электронов спарены и *t2g*-орбитали заполнены (рис. 1).

|  |
| --- |
|  |
| *Рис. 1.* Расщепление D терма иона Ru (II) в октаэдрическом поле лигандов. |

В реальных комплексах поле лигандов обычно искажается по различным причинам (неточечность зарядов и др.), вследствие чего его симметрия понижается, и описанная выше наглядная интерпретация термов становится затруднительной.

Содержащие гетероатом органические лиганды, такие как 2,2´-бипиридил, пиридин и другие имеют *π-*, *σ-* и *n*-орбитали, но только *π-π\** и *n-π\** переходы и образующиеся в результате их электронно-возбуждённые состояния важны для спектроскопии в видимой и ближней УФ областях [14].

Гетероатом азота в этих лигандах содержит неподелённую пару электронов, способную принимать участие в образовании *σ*-связи. Сам лиганд обладает низкоэнергетической вакантной *π\**-разрыхляющей орбиталью, которая может принять за счёт дативной связи электрон от атома металла. Таким образом, *σ*-связь образуется вследствие переноса электронной плотности, локализованной на *n*–донорных орбиталях атомов азота, на вакантные *eg*-орбитали атома рутения (II), расположенные вдоль координатных осей октаэдра. *π*-связь образуется в результате переноса электронной плотности с *dπt2g*-донорных орбиталей атома рутения (II) на свободные *π\**-орбитали органической молекулы лиганда. Таким образом, в результате координации молекулы 2,2´-бипиридила к иону рутения (II) образуется термодинамически устойчивый пятичленный хелатный цикл.

Вопреки сложившимся представлениям о сильном *π*-дативном взаимодействии металл→N-ароматический лиганд, квантово-химические расчёты показывают [15], что в системе связей металл-лиганд в таких комплексах доминирует координационная *σ*-связь, образованная в результате взаимодействия неподелённой электронной пары атома азота лиганда с вакантной *d*-орбиталью металла. *π*-дативное взаимодействие между рутением и *π\**-молекулярной орбиталью (МО) лиганда X (pyz, bipy, bpy, CN, NH3) мало — вклад *π\** лиганда в связывающие МО комплекса ни в одном случае не превышает 5% вне зависимости от вида лиганда X, состава остальной координационной сферы, степени окисления рутения, моно- или биядерного строения комплекса.

Существуют многочисленные попытки количественных оценок *π*-акцепторных способностей азотсодержащих органических лигандов [16—19]. Так, в работах [20, 21] ввели электрохимический параметр лигандов EL(L), который отражает способность лиганда принимать (акцептировать) заряд электрона от иона металла и поэтому должен коррелировать с донорно-акцепторными свойствами лигандов. Значения EL изменяются от отрицательных в случае ацидолигандов, типа ионов галогенов и OH-, до 0,99 эВ в случае СО2- (самый сильный *π*-акцептор). Типичному *σ*-донору NH3 соответствует близкая к нулю величина 0,07 эВ. Параметры EX(X) для азотсодержащих гетероциклических лигандов близки друг к другу: EX(pyz)=0,32, EX(py)=0,25, EX(bpy)=0,26, EX(bipy)=0,27 В.

Предположения о существовании аддитивности, т. е. суммирования вкладов отдельных лигандов в значение какого-либо параметра, характеризующего координационное соединение в целом, появились давно. Так, например, в [20] на большом экспериментальном материале (более 200 ПКР с различными лигандами) показано существование аддитивности окислительного электрохимического потенциала пары Ru(II)/Ru(III) для ПКР в растворах

,

где EX(Xi) — относительный редокс-потенциал *i-*го лиганда, *ai* — величина вклада *i-*го лиганда.

Указанное соотношение хорошо выполнялось для ПКР в данном конкретном растворителе, однако при замене растворителя значения EX(Xi) несколько изменялись, что, по-видимому, связано с сольватационными эффектами.

* + 1. **Модель локализованных молекулярных орбиталей**

Фотофизические и фотохимические свойства ПКР определяются особенностями взаимодействия иона металла с лигандами. С одной стороны, связь металл-лиганд достаточно слаба, что позволяет входящим в комплекс субъединицам в значительной степени сохранить структуру своих энергетических состояний. С другой стороны, эта связь достаточно сильна для того, чтобы привести к возникновению новых свойств, присущих только комплексу в целом, как индивидуальному молекулярному образованию [6, 7].

Координационные соединения переходных металлов отличаются от органических молекул значительно б̀ольшим набором разнообразных возбуждённых состояний, что связано с возможностью индуцирования переходов, затрагивающих молекулярные орбитали (МО), преимущественно локализованные, во-первых, на центральном атоме металла, во-вторых, на лигандах, в-третьих, включающих сочетание этих орбиталей. В связи с указанными особенностями рассматриваемых комплексов широкое распространение для описания их электронной структуры получила модель локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО).

На рисунке 2 схематически представлена диаграмма молекулярных орбиталей для комплексов Ru(II) c азотсодержащими лигандами [7]. Каждая МО, согласно своей преобладающей локализации, обозначается как преимущественно метальная (M МО) или лигандная (L МО). Так, например, низко-энергетическая *σL*-связываюшая МО получается в результате объединения орбиталей металла и лиганда одинаковой симметрии и обозначается как σL, поскольку больший вклад в её образование вносят орбитали лиганда. В основном состоянии *σL*- и *πL*-орбитали целиком заполнены, *πМ*-орбитали, например, для комплекса [Ru(Bpy)3]2+ полностью заполнены, а вышележащие разрыхляющие орбитали свободны. Поглощение света и окислительно-восстановительные процессы изменяют заселённость орбиталей, и каждое возбуждённое или редокс-состояние будет описываться единственной конфигурацией МО.

|  |
| --- |
| Схема МО |
| *Рис. 2.* Качественная диаграмма уровней в рамках метода ЛМО. Стрелками указаны возможные электронные переходы. |

* + 1. **Классификация и анализ электронных переходов в спектрах поглощения ПКР.**

Отнесение различных полос, которые встречаются в спектре поглощения ПКР, часто является трудной задачей в связи со сложностью электронной структуры этих молекул. Электронный спектр поглощения базового трисбипиридильного комплекса рутения (II) ([Ru(Bpy)3]2+) детально изучен и в настоящее время предложено следующее отнесение полос в спектре поглощения (рис. 3) водного раствора [Ru(Bpy)3]2+ при комнатной температуре[22—24].

1. ***Внутрилигандные переходы (ВЛ- или*** *π-π\*-переходы****)*.** В спектрах поглощения координационных соединений, содержащих лиганды с развитой *π*-системой, наблюдаются полосы, соответствующие электронным *π-π\**-переходам в лигандах. Энергия такого перехода определяется, главным образом, природой лиганда. ВЛ полосы расположены в той же спектральной области, где находятся полосы поглощения «свободных», т. е. не координированных ионом металла, лигандов. В спектре поглощения комплекса соответствующая полоса несколько сдвигается в длинноволновую область по сравнению со спектром свободного лиганда [22]. ВЛ переходы проявляются в виде интенсивных полос (ε=103—105 л/моль⋅см) в УФ области спектра. Положение полос мало зависит от природы и состояния окисления центрального иона.

Возбуждение ПКР в полосе ВЛ — переходов приводит к электронно-возбуждённому состоянию (ЭВС), в котором распределение электронной плотности между центральным ионом и лигандом практически не меняется. Однако изменение электронной структуры самого лиганда, вызванное *π-π\**-переходом, ведёт к изменению ряда его свойств (кислотно-основных, донорно-акцепторной способности, дипольного момента и т. д.), что может косвенно воздействовать на устойчивость комплекса. Кроме того, присутствие иона переходного металла существенно влияет на фотофизические процессы с участием возбуждённых координированных лигандов.

|  |
| --- |
| bpy_abs |
| *Рис. 3*. Электронный спектр поглощения и люминесценции водного раствора [Ru(Bpy)3]2+ при комнатной температуре. |

В соответствии со сказанным выше про ВЛ переходы, можно утверждать, что полосы поглощения при 185 нм и 285 нм (рис. 3), а также плечо при 208 нм относят к данному типу перехода в координированных молекулах 2,2´-бипиридила. Это отнесение подтверждается наличием аналогичных полос поглощения со схожими характеристиками в спектре протонированного 2,2´–бипиридила [25—27]. Эти полосы маскируют полосы поглощения в области 323 нм и 345 нм, которые относят к запрещённым по симметрии *d-d\**-переходам.

1. ***Переходы с переносом заряда.*** Электронные переходы между МО, локализованными преимущественно у центрального иона и преимущественно на лигандах, называются переходами с переносом заряда, а соответствующие им полосы — полосами переноса заряда (полосы ПЗ). Переходы с переносом заряда разрешены по симметрии и по спину; соответствующие им спектральные полосы характеризуются весьма высокими молярными коэффициентами экстинкции, составляющими величины порядка 103—105 л/моль⋅см. В результате таких переходов происходит значительное перераспределение электронной плотности в комплексе, а в предельном случае степень окисления металла меняется на единицу. Переходы данного типа проявляются в виде интенсивных полос поглощения в видимой и ближней УФ областях спектра. Можно выделить следующие основные типы переходов с переносом заряда:
2. Перенос заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ, или *d-π\**) при электронном возбуждении происходит с занятой МО, локализованной на атоме металла, на вакантную МО лиганда. Такие переходы наблюдаются в комплексах, центральный атом которых имеет относительно низкую степень окисления, а лиганд — низколежащие вакантную *π\**-орбиталь, такие, например, как CO, CN, py, bipy.
3. Перенос заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ, или *π-d\**) происходит в результате электронного перехода с заполненной МО, локализованной на лиганде, на вакантную МО, локализованную на атоме металле. Переходы данного типа характерны для комплексов металлов с относительно высокой степенью окисления и легко окисляемым лигандом.
4. Перенос заряда с лиганда на лиганд (ПЗЛЛ) связан с переходами между МО, центрированными на разных лигандах. Переходы данного типа приводят к резкому изменению окислительно-восстановительных свойств лигандов.

Интенсивная полоса поглощения в видимой области спектра (рис. 3) с максимумом при 452 нм, а также полоса 245 нм отнесены к переходу с переносом заряда с *dπ*-орбиталей Ru на *π\**-орбитали молекул 2,2´-бипиридила, следовательно, это переход типа а. В ряде работ [6] считают, что в этом ЭВС перенос заряда с металла на лиганд осуществляется на одну из координированных молекул 2,2´-бипиридила: [Ru3+(Bpy)2(Bpy)-]2+.

1. ***Металцентрированные переходы (МЦ- или d-d\*-переходы)*.** Электронные переходы между МО, преимущественно локализованными на центральном атоме металла, называют *d-d\**переходами. В терминах метода ЛМО такие электронные переходы (и соответствующие им ЭВС) называют переходами поля лигандов (ПЛ). Они характеризуются сравнительно низкими значениями молярных коэффициентов экстинкции, большим излучательным временем жизни и высокой чувствительностью к окружающим тушителям. Т. о. большинство *d-d\**-состояний проявляют очень слабую люминесценцию, особенно при комнатной температуре. На такие переходы налагается запрет по чётности и коэффициент экстинкции (ε), характеризующий вероятность перехода, имеет порядок 101—102 л/моль⋅см. В спектре поглощения переходы данного типа проявляются в виде малоинтенсивных полос в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, которые часто маскируются более интенсивными полосами переходов с переносом заряда.

В спектре поглощения комплекса [Ru(Bpy)3]2+ (рис. 3) данный переход проявляется в виде слабых плечи при 325 нм и 350 нм. В рамках ТКП разность энергии двух расщеплённых уровней металла Δ0 рассматривают как полуэмпирический параметр, значение которого можно получить из экспериментальных данных, чаще всего из спектров, а также из результатов магнитных измерений и термодинамических расчётов [28]. Простейший пример — оптический спектр .

* + 1. Фотофизические процессы в комплексах рутения(II)

В возбуждённых комплексах переходных металлов, как и в других соединениях, протекает ряд фотофизических процессов, которые не приводят к фотохимической реакции, а завершаются дезактивацией возбуждённого состояния. К ним относятся: колебательная релаксация kic (переход на колебательный уровень, соответствующий термическому равновесию данного электронного состояния) (рис. 4), внутренняя конверсия kic (безызлучательный переход между двумя электронными состояниями одинаковой спиновой мультиплетности), интеркомбинационная конверсия kisc (то же, в случае электронных состояний различной мультиплетности) и излучательные переходы k*l* и kph между двумя электронными состояниями, приводящие к люминесценции комплексов.

|  |
| --- |
| Диаграма Яблонского |
| *Рис. 4.* Диаграмма Яблонского нижайших ЭВС большинства комплексов рутения. |

Известно, что с увеличением заряда ядра усиливается спин-орбитальное взаимодействие, а это, в свою очередь ведёт к ослаблению спинового запрета, смешиванию состояний с различной мультиплетностью и повышению вероятности интеркомбинационных переходов. Благодаря эффекту тяжёлого атома появляется возможность заселения запрещённых по спину возбуждённых состояний комплексов непосредственно в результате поглощения света, константы скорости интеркомбинационных переходов kisc резко увеличиваются. Так, для интеркомбинационных переходов [14] синглет→триплет в органических соединениях kisc=106—109 с-1, а в случае комплексов тяжёлых металлов переходы между состояниями различной мультиплетности характеризуются константами скорости kisc=109—1012 с-1, которые близки по значению к константам скорости, присущим разрешённым процессам внутренней конверсии (kic ≥1012 с-1).

Поглощение света в полосе около 450 нм приводит к заселению синглетного возбужденного состояния 1ПЗМЛ. Вслед за возбуждением этого состояния происходит быстрая и эффективная интеркомбинационная конверсия в 3ПЗМЛ. Внутренняя конверсия в системе уровней ЭВС 3ПЗМЛ приводит к заселению нижних излучающих состояний, образованных набором трех близко расположенных уровней, термализация которых достигается уже при температуре жидкого азота (77 К). Из этих состояний возможна люминесценция (k*l*) или безызлучательная дезактивация в основное состояние комплекса.

При повышении температуры заметную роль в дезактивации электронного возбуждения начинает играть процесс термического заселения (kt) локализованных на металле *3d-d*-состояний из низших ЭВС 3ПЗМЛ. Как предполагается [29, 30], заселение *3d-d*-состояний обуславливает фотохимическую активность комплексов, в частности — в фотореакциях замещения лигандов. Из этого состояния также возможна быстрая безызлучательная дезактивация в основное состояние.

Основным фактором, приводящим к заселению *d-d\**-состояний, является термический заброс kt. Он существует наравне с другими кинетическими процессами (такими как интерконверсия kisc, внутренняя конверсия kic, безизлучательная дезактивация kisc), и именно он является причиной тушения люминесценции большинства комплексов при комнатной температуре, а также определяет вид температурных зависимостей. Именно из температурных зависимостей интенсивности люминесценции можно определить ΔE — энергию активации *d-d\**-состояний из нижнего колебательного 3ПЗМЛ ЭВС.

* + 1. **Спектры люминесценции ПКР**

Особенностью излучательной дезактивации ЭВС 3ПЗМЛ ПКР является её интеркомбинационный характер и то, что при низкой температуре полоса люминесценции *3(d-π\*)* имеет достаточно выраженную колебательную структуру. Установлено, что эта структура обусловлена колебаниями колец молекул полипиридильных лигандов (фенантролина, дипиридила или их производных) [6, 10, 31, 32]. У большинства ПКР в полосе низкотемпературной люминесценции преобладает первый максимум, соответствующий 0-0-переходу из отрелаксировавшего состояния 3ПЗМЛ в основное состояние комплекса. Это показывает, что равновесное положение поверхности потенциальной энергии ЭВС 3ПЗМЛ незначительно отличается от равновесного положения в основном состоянии. *3(d-π\*)*-люминесценция может наблюдаться в твёрдых матрицах и жидких растворах, как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Время жизни люминесценции варьируется от 1 до 10 мкс. На рисунке 5 приведён пример спектров люминесценции при комнатной температуре нескольких комплексов при варьировании длины волны возбуждения.

|  |
| --- |
| Lum |
| *Рис. 5.* Спектры люминесценции Ru(Bpy)3 и Ru(Bpy)2(NO2)2 при возбуждении в разных полосах поглощения. |

Что касается ВЛ переходов, то *3(π←π\*)*-люминесценция может наблюдаться как в жидких растворах при комнатной температуре, так и в стеклообразных матрицах при 77 K со временем жизни от 100 мкс до миллисекундного диапазона. Полоса люминесценции высоко структурирована и наблюдается её небольшой сдвиг относительно полосы люминесценции свободного лиганда в длинноволновую область [22]. В большинстве случаев, однако, при возбуждении ПКР в полосе ВЛ-перехода наблюдается люминесценция из состояния 3ПЗМЛ, которое, следовательно, возникает в результате релаксации возбужденного ВЛ состояния.

При поглощении света ПКР происходит переход из основного состояния в одно из возбуждённых (1ПЗМЛ, 1МЦ, 1ВЛ). Любой такой переход соответствует полосе поглощения. Возбуждение приводит к люминесценции, чья интенсивность, время жизни и положение часто зависят от температуры. Но как видно из рисунка 5 слабо зависит от того, на какой длине волны происходило поглощение.

* 1. ****Квантово-химическое исследование ПКР****

Ещё сравнительно недавно расчет сложных органических молекул был возможен, в основном, полуэмпирическими методами с использованием «подгоночных» параметров, физический смысл которых часто был не до конца ясен. Из-за этого «при полуэмпирическом подходе нельзя надеяться получить волновую функцию, удовлетворительно описывающую различные (а тем более все) электронные свойства [33]». Тем не менее, с помощью этих методов был получен ряд результатов, раскрывающих строение электронной системы ПКР.

Так, в статье [13] была предложена интерпретация электронных спектров поглощения хлоро-*бис*(бипиридильных) комплексов рутения (II) с замещёнными пиридиновыми лигандами на основе полуэмпирических расчётах энергий и интенсивностей переходов в электронных спектрах поглощения (ЭСП) комплексов. Было показано, что основные различия в ЭСП этих соединений обусловлены положением переходов типа ПЗМЛ *dπ*(Ru)→*π\**(L) (L — 4-замещённый пиридин). В зависимости от положения этих переходов лиганды L разделяются на три группы: 1) переходы Ru→L лежат в области первой длинноволновой полосы поглощения; 2) переходы Ru→L расположены между первой и второй полосами переноса заряда на бипиридил; 3) переходы Ru→L лежат в области второй полосы.

Расчёты комплексов в [34] показали, что при варьировании заместителя в пиридиновом лиганде заряды на атоме рутения и хлорлиганде практически не изменяются. Заряды на пиридиновых фрагментах молекул 2,2´-бипиридила, координированных к иону рутения, в ряду лигандов L= Py, 4,4´-Bipy, CN-Py, NH2-Py, CH3-Py незначительно возрастают. В этом же ряду закономерно уменьшаются заряды на лиганде L, что отражает уменьшение *σ*-донорных и увеличение *π*-акцепторных способностей лигандов.

Быстрое развитие технической базы и программного обеспечения вычислительной техники позволяют производить расчеты все более сложных молекул. В настоящее время широкое распространение получила теория функционала плотности (ТФП). С её помощью были рассчитаны геометрические структуры комплексов [M(Bpy)3]2+, [M(Bpy)3P2]2+ и др., где M=Ru, Os и др. в основном и нижайшем триплетном возбуждённом состояниях [35]. Были описаны свойства полос поглощения и фосфоресценции с нижайшего возбужденно триплетного уровня с помощью нестационарной ТФП (time-dependent density functional theory — TD-DFT). Все расчёты производились с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP.

В статье [36] с помощью метода TD-DFT были изучены возбуждённые состояния комплексов Ru(II)L2, где [L=bis(5´-methyl-2,2´-bipyridine-6-carboxylato)]в газовой фазе и растворе с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP. Учёт растворителя производился с помощью модели поляризуемого континуума (Polarized Continuum Model — PCM). В спектрах поглощения были определены два ПЗМЛ перехода. Учёт растворителя (N,N´-dimethyl formamide) показал сдвиг данных максимумов в электронном спектре в коротковолновую область.

Электронные спектры поглощения с использованием метода TD-DFT и B3LYP в качестве гибридного функционала были рассчитаны в работе [37] для комплексов [Ru(Phen)2(Bpy)]2+, [Ru(Phen)2(Dmbp)]2+ и др. Расчётные спектры поглощения [Ru(Phen)2(Dmbp)]2+  и [Ru(Tpy)(Phen)(CH3CN)]2+ неплохо воспроизвели экспериментальные данные в области 449 нм и 455 нм со сдвигом в коротковолновую область на 0,2 эВ.

В работе [38] методом TD-DFT c использованием функционала B3PW91 и базиса D95V выполнено моделирование спектров люминесценции, включая колебательную структуру, ряда монобипиридильных комплексов Ru (II). Получено хорошее согласие с экспериментальными данными для этих комплексов. Сделан вывод, что наблюдаемые в эксперименте значительные изменения колебательной структуры полосы люминесценции при изменении энергии ЭВС 3ПЗМЛ при варьировании нехромофорных лигандов обусловлены различной степенью смешивания МО Ru(*dπ*)-Bpy(*π\**) и связанного с ним сдвига равновесного положения ЭВС 3ПЗМЛ относительно основного состояния.

* 1. ****Теоретическое введение в теорию функционала плотности****
     1. Теория функционала плотности

В настоящее время ТФП является одним из самых популярных и успешных квантово-химических подходов к изучению электронной структуры молекулярных систем, в котором основную роль играет электронная плотность  основного состояния системы, а не волновая функция *N*-электронной системы, являющаяся чрезвычайно сложной функцией, зависящей от пространственных и спиновых переменных всех электронов, с ней трудно производить математические операции.

Имеется существенная разница в учете энергии электронной корреляции между традиционными неэмпирическими методами и методами ТФП. Пост-хартри-фоковские методы описывают энергию корреляции через возмущение или примешивание конфигураций, в отличие от методов ТФП, которые включают корреляционный потенциал непосредственно в гамильтониан. Поэтому методы ТФП имеют низкую размерность (число рассчитываемых интегралов), что позволяет рассчитывать реальные многоатомные системы. Кроме того, известно, что методы ТФП хорошо воспроизводят геометрию и многие фундаментальные свойства молекул в основном состоянии.

В 1964 году В. Коном совместно с П. Хоэнбергом были представлены две ключевые теоремы теории функционала плотности [39—44]. Основная переменная ТФП — плотность  основного состояния *N-*электронной системы — определяется следующим образом:

,

где  — волновая функция основного состояния,  — совокупность пространственных и cпиновой переменных *i*-го электрона. Очевидно, что

.

*Первая теорема Хоэнберга-Кона* (ХК-I) утверждает, что для многочастичной системы с некоторым двухчастичным взаимодействием, где все частицы двигаются в заданном локальном потенциале , и при сужении рассмотрения до систем, имеющих невырожденные основные состояния, существует взаимнооднозначное отображение между плотностью частиц , потенциалом  и волновой функцией основного состояния :

.

Более известна другая формулировка теоремы ХК-I: плотность  основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале  однозначно определяет этот потенциал.

Поскольку знание подразумевает знание волновой функции основного состояния и внешнего потенциала , то, следовательно, она неявно определяет *все свойства* системы, получаемые путем решения уравнения Шредингера. Другим важным следствием теоремы ХК-I является то, что *все свойства системы являются функционалами плотности основного состояния*, так как любое свойство может быть определено как ожидаемое значение соответствующего оператора, скажем , а волновая функция определяется через :

.

В частности, функционалами плотности являются кинетическая энергия и энергия электрон-электронного взаимодействия . Эти функционалы называются *универсальными*, так как они не содержат явно внешнего потенциала , и в принципе должны быть определены однажды и для всех случаев. *Самая важная характеристика основного электронного состояния — это его полная энергия Е*. Для её нахождения с помощью волновых функций обычно используется вариационный принцип, согласно которому для любой произвольной нормированной функции выполняется соотношение:

,

где  — энергия основного состояния системы, которому соответствует точная волновая функция .

*Вторая теорема Хоэнберга-Кона* (ХК-II) позволяет сформулировать вариационный принцип через пробные плотности . Всякая пробная плотность , согласно теореме ХК-I, определяет свой собственный гамильтониан  и волновую функцию . Если мы возьмем фиксированный потенциал , для которого является волновой функцией основного состояния, а *—* соответствующей энергией основного состояния, и вычислим для любой пробной плотности ожидаемое значение гамильтониана с этим фиксированным , то мы получим функционал ,который, согласно вариационному принципу, будет иметь в качестве нижней границы:

.

Здесь  является *универсальным* функционалом плотности , представляющим собой сумму кинетической энергии и энергии взаимодействия электронов. В случае невырожденного основного состояния минимум функционала энергии достигается тогда, когда  есть плотность основного состояния, а для вырожденного основного состояния — когда  является одной из плотностей основного состояния. Эти две теоремы заложили физические основы в расчетный аппарат ТФП, поскольку гарантировали однозначность и достоверность получаемых результатов.

Теория функционала плотности может быть реализована различными способами. Минимизация явного функционала полной энергии является далеко не самым эффективным среди них. Фактически все приложения ТФП в квантовой химии используют *одноэлектронный формализм Кона-Шэма*. Для рассмотрения этого подхода нам необходимо ввести понятие *обменно-корреляционной энергии*. Приближение Томаса-Ферми для кинетической энергии системы невзаимодействующих частиц

,

хотя и удобно тем, что записывается в простой аналитической форме, на самом деле является неточным. Более строгая схема для рассмотрения функционала кинетической энергии основывается на представлении  в виде суммы:

,

в которой одно слагаемое представляет собой кинетическую энергию невзаимодействующих частиц , а второе — оставшуюся часть энергии, обозначенную как (нижний индекс *c* указывает на корреляционную природу энергии). Вообще говоря, не известен точно как функционал от , но он легко выражается с точки зрения одночастичных спин-орбиталей орбиталей  системы *N* невзаимодействующих частиц с плотностью:

,

потому что для невзаимодействующих частиц полная кинетическая энергия – это сумма кинетических энергий отдельных частиц. Поскольку полная волновая функция системы представляет собой слэтеровский детерминант, построенный из спин-орбиталей

,

то согласно теореме ХК-I, все  являются функционалами от. Следовательно, выражение для  является явным орбитальным функционалом и зависит от полного набора занятых орбиталей , но также является неявным функционалом плотности:

.

Перепишем точный функционал полной энергии как

,

где через  обозначен функционал *обменно-корреляционной энергии*:



Уравнение формально точное, хотя в явном виде функционал никому не известен. Часто его разлагают как

,

где  — обменная энергия, возникающая при учете принципа Паули, а *—* корреляционная энергия, включающая, в том числе и . Если представить спин-орбиталь в виде произведения пространственной и спиновой частей , то обменную энергию можно выразить через пространственные орбитали следующим образом:

,

однако точное выражение как функционала от  не известно. Заметим, что выражение отличается от обменной энергии, использованной в теории Хартри-Фока, только заменой хартри-фоковских орбиталей  орбиталями Кона-Шэма .

Идея Кона и Шэма состояла в том, чтобы заменить истинный функционал полной энергии системы взаимодействующих частиц на функционал вспомогательный системы невзаимодействующих частиц, двигающихся в локальном потенциале , такой что волновая функция  — простой детерминант Слэтера из N нижних занятых спин-орбиталей  – дает такую же электронную плотность , что система из N взаимодействующих электронов с потенциалом . Тогда

.

Применяя вариационный принцип к такой вспомогательной системе получаем уравнения Кона-Шема, решения которых для системы взаимодействующих частиц позволяют найти электронную плотность и полную энергию основного состояния этой системы. Поскольку потенциалы  и  зависят от  *,* которая определяется набором , который в свою очередь зависит от , то задача решения уравнений Кона-Шэма является нелинейной. Обычный метод решения таких задач – задать первоначальную , сосчитать соответствующий  и затем решить дифференциальное уравнение для нахождения . Потом вычисляют новую плотность, используя , и начинают процесс сначала. Процедура самосогласования повторяется до тех пор, пока не выполнены определенные критерии сходимости.

Ясно, что обменно-корреляционная энергия является чрезвычайно сложным объектом. Практическим достижением написания  в форме уравнения является то, что существуют достаточно успешные приближения для функционала , которые дают хорошие результаты для .

Подбирая из большого числа разработанных для тех или иных задач виды приближенных функционалов, можно с хорошей точностью оптимизировать геометрию молекул и рассчитывать большинство энергетических характеристик основного состояния.

* + 1. Нестационарная теория функционала плотности (метод TDDFT)

В случае возбужденных состояний описание системы возможно путем рассмотрения *отклика электронной плотности системы* на периодическое внешнее возбуждение [39—44]. Фактически такой подход непосредственно описывает оптическое возбуждение системы под действием кванта электромагнитного излучения. Отправной точкой для разработки нестационарных подходов к рассмотрению квантово-механических систем является *зависящее от времени общее уравнение Шредингера*:

,

где зависящий от времени гамильтониан содержит три вклада

,

кинетическую энергию, электрон-электронное отталкивание и внешний потенциал, зависящий от времени и обусловленный ядерными и другими внешними полями.

Электронная плотность *N-*электронной системы тоже зависит от времени и выражается как

.

Для построения аналогичной ТФП нестационарной теории необходимо сформулировать и доказать зависящие от времени аналоги первой и второй теорем Хоэнберга-Кона, и должен быть выведен зависящий от времени аналог уравнений Кона-Шэма.

*Теорема Рунге-Гросса* (1984 г.) — это зависящий от времени аналог первой теоремы Хоэнберга-Кона. Она составляет основу для формального обоснования зависящего от времени формализма Кона-Шэма. Теорема Рунге-Гросса утверждает, что точная, зависящая от времени электронная плотность  определяет зависящий от времени внешний потенциал  с точностью до функции , не зависящей от пространственных координат, но зависящей от времени. Это означает, что плотность  также определяет и зависящую от времени волновую функцию с точностью до зависящего от времени фазового множителя:

,

где .

Будем считать, что взаимнооднозначное соответствие между зависящими от времени плотностями и зависящими от времени потенциалами установлено. Таким образом, и внешний потенциал, и волновая функция полностью определяются плотностью:

.

Из теоремы Рунге-Гросса следует, что математическое ожидание любого квантово-механического оператора есть функционал плотности, поскольку фазовый множитель волновой функции при вычислении математического ожидания исчезает:

.

Второе требование — это существование вариационного принципа по аналогии с независящим от времени случаем, в котором оно обеспечивается второй теоремой Хоэнберга-Кона. В общем случае, если зависящая от времени волновая функция  есть решение зависящего от времени уравнения Шредингера (13.1) с начальным значением

,

то эта волновая функция определяет квантово-механический *интеграл действия:*

,

который есть функционал , в силу доказанной выше теоремы Рунге-Гросса, то есть

,

следовательно, точная электронная плотность может быть получена из уравнения Эйлера:



при надлежащих граничных условиях. Выражение определяет принцип наименьшего (стационарного) действия, который минимизирует поведение электронной плотности  в заданный период времени. Далее интеграл действия может быть разбит на две части, одна из которых – *универсальная* (зависит только от числа электронов), а вторая - зависит от приложенного внешнего потенциала :

.

*Универсальный функционал * не зависит от потенциала  и дается выражением

.

Таким образом, вариация интеграла действия по отношению к плотности, согласно уравнению Эйлера, есть рецепт того, как может быть получена точная электронная плотность.

*Зависящее от времени уравнение Кона-Шема.* По аналогии с выводом не зависящих от времени уравнений Кона-Шэма будем предполагать, что существует такая зависящая от времени базовая система с невзаимодействующими между собой электронами и c одночастичным потенциалом , электронная плотность  которой равна точной электронной плотности  реальной системы. Существование зависящей от времени базовой системы обычно гарантировано. Такая базовая система представляется слэтеровским детерминантом , состоящим из одноэлектронных орбиталей . Ее плотность выражается как

.

При условии, что одночастичный потенциал  существует, одноэлектронные орбитали получаются как решение зависящего от времени одночастичного уравнения Шредингера:

.

С другой стороны, плотность базовой системы, которая, согласно предположению, равна точной плотности, также подчиняется уравнению Эйлера, в котором интеграл действия варьируется по отношению к плотности. Для системы невзаимодействующих электронов () функционал действия имеет следующий вид:

,

где ,

а  соответствует зависящему от времени внешнему потенциалу. Применяя принцип стационарного действия, получаем уравнение:

.

Если существует зависящий от времени одночастичный потенциал , который позволяет построить зависящее от времени одночастичное уравнение Шредингера, то, в силу теоремы Рунге-Гросса, этот потенциал - единственный при данной функции плотности. Зависящие от времени уравнения Кона-Шэма, аналогично не зависящим от времени уравнениям, являются одночастичными уравнениями, в которых каждый электрон рассматривается индивидуально в поле всех других. Кинетическая энергия электронов определяется как , внешний зависящий от времени потенциал  и кулоновское взаимодействие между распределениями заряда всех остальных электронов и данным рассматриваемым электроном содержатся в явном виде. По аналогии с традиционной, не зависящей от времени схемой Кона-Шэма все обменные и корреляционные эффекты сосредоточены в члене

.

* + 1. «Пост-градиентное приближение» приближение (beyond-GGA)

*Hybrid-GGA —* группа параметрических гибридных функционалов, которые помимо известных локальных и нелокальных обменных и корреляционных функционалов, содержат еще и обмен по Хартри-Фоку:

.

Среди гибридных функционалов наиболее распространенным является трехпараметрийный функционал, предложенный Бекке, B3LYP:



Коэффициенты α, β и  равны соответственно 0.8, 0.72 и 0.81. Таким образом, обменная часть функционала B3LYP включает в себя 20% от Хартри-Фоковской обменной энергии, вычисленной на волновых функциях Кона-Шема, и 80% от обменного локального функционала Слэтера, а также 72% от градиентно-подправленного (нелокального) функционала Becke 88. Корреляционная часть B3LYP содержит локальный функционал VWN5 (Vosko, Wilk, Nusair) и 81% нелокального функционала LYP. Метод B3LYP исключительно популярен, всесторонне апробирован и является одним из стандартов прикладной квантовой химии.

1. ****РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ****
   1. ****Нитро-бисбипиридильные комплексы рутения(II) и их экспериментальное исследование****

|  |
| --- |
| F:\Учёба\Научн.деят\Литке С.В\Научная_работа\Статьи\Ст_Оптика-9_нитрокомплексы_DFT\Рис.3.jpg |
| *Рис. 6.* Геометрия НБКР. Атомы азота из ближайшего окружения иона Ru пронумерованы. Для простоты атомы водорода не показаны. |

**Объектом исследования в данной работе являются нитро-бисбипиридильные комплексы рутения(II) (НБКР) вида** *cis*-[Ru(Bpy)2(NO)2(Х)]+ (рис. 6), где bpy — 2,2´–бипиридил, Х — пиридин и его 4-замещенные производные. Бисбипиридильный лиганд с атомами N1 и N3 обозначен как bpy1, а бипиридил с атомами N2 и N5 как bpy2. Структурные формулы, названия и обозначения лигандов Х приведены на рисунке 7. Ниже приведен анализ проведенных ранее экспериментальных исследований НБКР[45], на основе, которых было проведено их квантово-химическое исследование.

**Ранее полученные[**45] **экспериментальные данные электронных спектров поглощения при комнатной температуре, спектров люминесценции и её возбуждения при температуре 77Кв спиртовой смеси** EtOH-MeOH (4:1) приведены в таблице 1.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 4-аминопиридин (apy) | изоникотинамид (isnc) | пиридин (py) |
| 4,4´-бипиридил (bipy) | 4-пиколин (mepy) | 4-диметиламинопиридин (mapy) |
| *Рис. 7.* Структурные формулы и обозначения 4-замещённых производных пиридина, использованных в качестве лиганда Х. | | |

**Таблица 1.** Спектральные характеристики поглощения и люминесценции НБКР в смеси EtOH-MeOH (4:1) при температуре 77 К, где  — волновое число максимумов полос в спектре возбуждения люминесценции;  — волновое число максимума полосы люминесценции.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Лиганд (Х) | pKa | T=293 K | T=77 K | |
| × 10-3, cm-1 | × 10-3, cm-1 | × 10-3, cm-1 |
| 4-диметиламино-пиридин (mapy) | 9,61 | 34,36  21,83 | 34,36  22,22 | 16,47 |
| 4-аминопиридин  (apy) | 9,12 | 34,36  21,74 | 34,36  21,88 | 16,50 |
| 4-пиколин  (mepy) | 6,01 | 34,48  30,21  22,32 | 34,60  22,22 | 16,98 |
| Пиридин (py) | 5,20 | 34,60  28,49  23,64 | 34,60  23,04 | 17,05 |
| 4,4´-бипиридил  (bipy) | 4,82 | 34,60  23,52 | 34,84  22,93 | 17,18 |
| изоникотинамид (isnc) | 3,55 | 34,60  23,14 | 34,66  22,99 | 17,27 |

Анализ данных[45] в таблице 1 позволяет выявить определенные изменения в спектрах возбуждения люминесценции и поглощения НБКР при замене лиганда X. Эти изменения проявляются более отчетливо в низкотемпературных спектрах (77К) благодаря сужению спектральных полос (рис. 8). Интенсивности и формы полос переходов в высокочастотной части спектра [диапазон (32—37) × 103 см-1] нитро-комплексов рутения(II) изменяются незначительно. В области ближнего УФ (25—32) × 103 см-1 в спектрах наблюдаются более существенные изменения, обусловленные переходами *dπ*(Ru)→*π\**(X). Как и у большинства ПКР, например, хлоро-бисбипиридильных комплексов рутения [31] поглощение в видимой области спектров обусловлено переходами ПЗМЛ типа *dπ*(Ru)→*π*\*(bpy), а в УФ-области — ВЛ- и межлигандному (МЛ)-переходами *π→π\** в bpy, X. Также отмечено, что положение длинноволновых полос спектров НБКР  и  имеет тенденцию к гипсохромному сдвигу при замене лигандов Х (табл. 1) в ряду isnc < bipy < py < mepy < apy ~ mapy. По сравнению со спектрами возбуждения люминесценции и поглощения в спектрах люминесценции тенденция гипсохромного сдвига наблюдается более отчетливо.

|  |
| --- |
|  |
| *Рис.8.* Нормированные спектры люминесценции (1, 2, 3 — на вставке) и возбуждения люминесценции (1а, 2а, 3а) НБКР с лигандами (X) isnc (1, 1а), mepy (2, 2а), аpy(3, 3а), и в спиртовых (EtOH–MeOH, 4:1) растворах при температуре 77 К. |

Нитро-комплексы рутения(II) характеризуются малоинтенсивной люминесценцией при 77° К, форма полосы которой и положение максимума (табл. 1) для каждого соединения практически не изменяются при возбуждении как в длинноволновой полосе поглощения, так и в полосе 34.5×103 см-1. Это свидетельствует о том, что внутримолекулярные процессы релаксации энергии возбуждения в конечном счете приводят к заселению одного и того же излучающего ЭВС 3ПЗМЛ независимо от природы первоначально возбужденного состояния.

В качестве экспериментальных характеристик донорно-акцепторной способности свободных пиридиновых лигандов L, атом азота которых проявляет основные свойства, можно использовать величину константы протонирования рKа [46], которая ранее применялась в хлоро-бисбиридильных комплексах рутения(II), что позволило обнаружить линейную корреляцию между значениями максимумов полосы люминесцентного перехода ПЗМЛ-типа и этой константой. Основность атома азота пиридина заметно понижается, при переходе от электрон-донорных [-N(CH3)2] к электрон-акцепторным [-C(O)NH2] заместителям пиридинового кольца, что отвечает уменьшению электронной плотности на нем. Результат координации таких 4-замещенных пиридиновых лигандов X в НБКР проявляется в сдвиге полос возбуждения люминесценции, поглощения и люминесценции комплексов. В работе [45] отмечено, что связь между значениями рKа и энергией ЭВС 3ПЗМЛ () хорошо аппроксимируется линейной зависимостью (, рис. 9), как и в случае хлоро-комплексов.

|  |
| --- |
|  |
| *Рис. 9.* Зависимость энергии максимума полосы люминесценции хлоро-комплексов (треугольники) и нитро-комплексов (квадраты) от значения рKа свободных лигандов Х. |

* 1. ****Квантово-химическое исследование НБКР****

Квантово-химическое исследование электронной структуры изучаемых комплексов рутения(II) проводилось методом ТФП с помощью программы GAUSSIAN 09 [47], установленной на виртуальных машинах в Вычислительном Центре СПбГУ [48]. В настоящее время ТФП является одним из наиболее популярных и успешных квантово-химических методов изучения многоатомных систем c учетом электронной корреляции [49]. При этом методы ТФП обладают низкой размерностью, что позволяет рассчитывать достаточно сложные системы, такие как металлорганические комплексы [36—39, 49—52]. Все это делает теорию функционала плотности привлекательной для исследователей, использующих квантово-химические расчеты в прикладном аспекте.

* + 1. Моделирование и оптимизация геометрической структуры НБКР

Для создания трехмерной структуры изучаемых комплексов использовалась лицензионная программа-визуализатор GaussView 5.0. К центральному атому рутения, взятому в октаэдрическом окружении, координировались отдельные фрагменты — органические лиганды и атомные группировки. Комплексы собирались из готовых структурных блоков, присутствующих в программе. Структурные параметры фрагментов имеют стандартные значения длин связей и углов с учётом валентности атомов, при этом предполагается, что значения этих параметров, подобранные для набора простых молекул, можно использовать для построения более сложных молекул.

Далее проводилась оптимизация геометрии НБКР и свободных органических лигандов Х при помощи гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [35] и полного базиса 6-31G(d) [53] для органических лигандов и атомных группировок, а также валентного базиса LanL2DZ [54, 55] с соответствующим псевдопотенциалом остова для атома Ru(II). На первом этапе оптимизация осуществлялась в газовой фазе, и далее — с учетом влияния растворителя (в нашем случае этанола) в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [56] для основного синглетного состояния комплексов (S0) и для низшего триплетного состояния (T1), из которого происходит люминесценция. Критерием достижения локального минимума служило отсутствие мнимых частот нормальных колебаний. На рисунке 10 представлены оптимизированные в этаноле геометрии НБКР с симметрией С1.

|  |  |
| --- | --- |
| NO2_Apy | NO2Bipy |
| *cis*-[Ru(Bpy)2NO2Apy]+ | *cis*-[Ru(Bpy)2NO2Bipy]+ |
| NO2Me2NPy | NO2Isnc |
| *cis*-[Ru(Bpy)2NO2Mapy]+ | *cis*-[Ru(Bpy)2NO2Isnc]+ |
| NO2Mepy | NO2Py |
| *cis*-[Ru(Bpy)2NO2Mepy]+ | *cis*-[Ru(Bpy)2NO2Py]+ |
| *Рис. 10.* Оптимизированная геометрия НБКР. | |

* + 1. Исследование теоретических электронных спектров поглощения

Теоретические спектры поглощения НБКР были получены с применением нестационарного метода теории функционала плотности (TD DFT) при участии обменно-корреляционного функционала B3LYP/6-31G(d)+LanL2DZ (Ru). Расчет производился с учётом сольватационных эффектов в рамках модели поляризуемого континуума с параметрами для этанола [56]. Визуализация данных спектров проводилась с помощью программы Chemissian [57]. На рисунках 11—16 представлены расчетные и экспериментальные спектры поглощения нитро-комплексов рутения в этаноле.

В таблице 4 представлены рассчитанные энергии наиболее интенсивных электронных спин-разрешенных синглетных переходов (1GS→ЭВС). Полученные данные подтвердил ранее принятую для этих комплексов интерпретацию полос в электронных спектрах поглощения [58—60, 3]. Как видно из таблицы 4, в низкочастотной области и видимой областях спектров преобладают переходы 1ПЗМЛ, которые преимущественно происходят на лиганды bpy1 и bpy2. Переходы в высокочастотной области соответствуют как МЛ, ВЛ, так и ПЗМЛ типу переходов. Кроме того, анализ результатов расчетов показал, что запрещенные *dd*‑переходы в изучаемых комплексах лежат в области 24000÷29500 см-1 и маскируются интенсивными переходами с переносом заряда, а также являют малоинтенсивными. У ПКР с лигандом слабого поля Cl‾по сравнению с нитро-комплексами *dd*-переходы сдвинуты в низкочастотную область на 4500 см-1.

**Таблица 2.** Энергии () возбужденных состояний, силы осцилляторов (*f*) и квадраты вкладов (%) однократных возбуждений в рассчитанных возбужденных состояниях комплексов *цис*-[Ru(bpy)2(X)(NO2)]+.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Ei-E0*, см-1 (*f*)** | **Квадраты вкладов одноэлектронных переходов** | **Тип перехода** |
| *цис-*[Ru(bpy)2(рy)(NO2)]+ | | |
| 23419  (0,12) | Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.33  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.08  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.04 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 24509  (0,049) | Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.29  Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.07  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.07  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.04 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 30395  (0,012) | Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (11НСМО) 0.08  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.05  Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.05  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy2(5b1) (3НСМО) 0.05  NO2(pz) (4ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.05  Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (12НСМО) 0.04  NO2(pz) (4ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.03  Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.03  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Py(3b1) (4НСМО) 0.02  Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Py(3b1) (4НСМО) 0.02  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.02 | 1МЦ  1МЦ  1МЦ  1ПЗМЛ  1МЛ  1МЦ  1МЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЦ |
| 31055  (0,031) | Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.12  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Py(3b1) (4НСМО) 0.10  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.06  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Py(3b1) (4НСМО) 0.05  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.03  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ NO2(py) (8НСМО) 0.03  NO2(pz) (4ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.02  Ru(dyz)(1ВЗМО)→ NO2(py) (8НСМО) 0.02  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЛ  1ПЗМЛ  1МЦ |
| 35211  (0,20) | NO2(px) (7ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.15  Ru(dyz)(1ВЗМО)→ Py(2a2) (9НСМО) 0.10  NO2(px) (6ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.07  NO2(px) (7ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.05  NO2(px) (5ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.03  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.02 | 1МЛ  1ПЗМЛ  1МЛ  1МЛ  1МЛ  1ПЗМЛ |
| 35460  (0,57) | NO2(px) (7ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.10  NO2(px) (6ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.10  NO2(px) (5ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.09  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Py(2a2) (9НСМО) 0.04  Ru(dx2-y2) (3ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (7НСМО) 0.03  NO2(px) (7ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.03  NO2(px) (6ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.02 | 1МЛ  1МЛ  1МЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЛ  1МЛ |
| *цис-*[Ru(bpy)2(aрy)(NO2)]+ | | |
| 22412  (0,08) | Ru(dx2-y2)(1ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.21  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.10  Ru(dx2-y2)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.08  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.06  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.03 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 23866  (0,06) | Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.26  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.10  Ru(dx2-y2)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.06 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 29154  (0,02) | Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy2(5b1) (3НСМО) 0.39  Ru(dx2-y2)(1ВЗМО)→ Bpy2(5b1) (3НСМО) 0.07 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 31055  (0,017) | Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (5НСМО) 0.12  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (4НСМО) 0.09  Ru(dx2-y2)(1ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (6НСМО) 0.07  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (4НСМО) 0.06  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (5НСМО) 0.04  Ru(dx2-y2)(1ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (5НСМО) 0.03  Apy(16а′)(5ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.02  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЛ  1МЦ |
| 35335  (0,24) | Bpy2(3a2) (8ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.22  Bpy2(3a2) (8ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.11  Bpy1(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.07 | 1МЛ  1ВЛ  1МЛ |
| 35714  (0,47) | Bpy1(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.16  Bpy2(3a2) (8ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.09  NO2(px) (6ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.05  Bpy2(3a2) (8ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.05  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Apy(17а′)(8НСМО) 0.02 | 1ВЛ  1ВЛ  1МЛ  1МЛ  1ПЗМЛ |
| *цис-*[Ru(bpy)2(meрy)(NO2)]+ | | |
| 23255  (0,12) | Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.30  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.10  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.06 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 24330  (0,052) | Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.23  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.09  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.08  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.07 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 30030  (0,012) | Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Mepy(17а′)(4НСМО) 0.14  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy2(5b1) (3НСМО) 0.09  NO2(pz) (4ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.08  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.06  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy2(5b1) (3НСМО) 0.03  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ NO2(py) (8НСМО) 0.03  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (11НСМО) 0.02  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (12НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЛ  1МЦ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЦ  1МЦ |
| 31152  (0,043) | Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Mepy(17а′)(4НСМО) 0.18  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Mepy(17а′)(4НСМО) 0.07  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.05  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.03  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.02  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ NO2(py) (8НСМО) 0.02  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ NO2(py) (8НСМО) 0.02  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЦ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЦ |
| 35460  (0,21) | Bpy2(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.10  Bpy2(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.07  Bpy1(3a2) (6ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.07  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.06  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Bpy1(4а2) (7НСМО) 0.02  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (11НСМО) 0.02  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Ru(dxy) (10НСМО) 0.02  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (11НСМО) 0.02  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ NO2(py) (8НСМО) 0.02  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Mepy(17а′)(4НСМО) 0.02 | 1ВЛ  1МЛ  1МЛ  1МЦ  1ПЗМЛ  1МЦ  1МЦ  1МЦ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 35587  (0,47) | Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Mepy(10а″)(9НСМО) 0.10  Bpy1(3a2) (6ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.10  Bpy2(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.08  Ru(dx2-y2) (2ВЗМО)→ Mepy(10а″)(9НСМО) 0.04  NO2(px) (5ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.04  Bpy2(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.03  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4а2) (7НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ВЛ  1ВЛ  1ПЗМЛ  1МЛ  1МЛ  1ПЗМЛ |
| *цис-*[Ru(bpy)2(biрy)(NO2)]+ | | |
| 23480  (0.110) | Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.21  Ru(dxy) (2ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.10  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.09  Ru(dxy) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.08 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 27322  (0.181) | Ru(dxy) (2ВЗМО)→ Bipy(9b3) (3НСМО) 0.42 | 1ПЗМЛ |
| 30303  (0.012) | Ru(dxy) (2ВЗМО)→ Bpy2(5b1) (4НСМО) 0.36 | 1ПЗМЛ |
| 32051  (0.052) | Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (7НСМО) 0.18  Ru(dxy) (2ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.08  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.04  Ru(dxy) (2ВЗМО)→ NO2(py) (9НСМО) 0.04  Ru(dxy) (2ВЗМО)→ Bipy(9b3) (8НСМО) 0.02  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (13НСМО) 0.02  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.02  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.02  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ NO2(py) (9НСМО) 0.02  Ru(dxy) (2ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (7НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЦ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| *цис-*[Ru(bpy)2(isnc)(NO2)]+ | | |
| 23680  (0.111) | Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.34  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.12 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 24390  (0.090) | Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.19  Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.13  Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.09  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.07 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 31347  (0.011) | Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.24  Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.06  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.04 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 32258  (0.036) | Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (7НСМО) 0.19  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.11  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.06  Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.03  Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (7НСМО) 0.03  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (7НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 32362  (0.037) | Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.09  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(4a2) (7НСМО) 0.08  Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.07  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ NO2(py) (9НСМО) 0.06  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.03  Ru(dyz) (2ВЗМО)→ Isnc(34a) (8НСМО) 0.02  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.02  Ru(dxy) (3ВЗМО)→ Bpy2(4a2) (6НСМО) 0.02  Ru(dxz)(1ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (5НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| *цис-*[Ru(bpy)2(maрy)(NO2)]+ | | |
| 21700  (0.029) | Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.25  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.12  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.10 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 21950  (0.027) | Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.17  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.10  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.08  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.07  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.06 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 23752  (0.074) | Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.29  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.10  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.05  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.04 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 28169  (0.013) | Ru(dxy) (4ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.42 | 1ПЗМЛ |
| 30030  (0.013) | Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Bpy2(5b1) (3НСМО) 0.09  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy1(5b1) (4НСМО) 0.07  NO2(pz) (5ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.05  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Bpy2(4а2) (5НСМО) 0.05  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Ru(dx2-y2) (10НСМО) 0.05  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (12НСМО) 0.03  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ NO2(pz) (7НСМО) 0.03  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Ru(dx2-y2) (10НСМО) 0.02  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Bpy2(4а2) (5НСМО) 0.02  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ NO2(pz) (7НСМО) 0.02 | 1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЛ  1ПЗМЛ  1МЦ  1МЦ  1ПЗМЛ  1МЦ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ |
| 34129  (0.120) | NO2(pz) (6ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.18  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Mapy(5b1) (8НСМО) 0.09  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ NO2(pz) (7НСМО) 0.03  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (12НСМО) 0.03  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ NO2(pz) (7НСМО) 0.02  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ Ru(dx2-y2) (10НСМО) 0.02  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (12НСМО) 0.02  Bpy1(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.02 | 1МЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЦ  1ПЗМЛ  1МЦ  1МЦ  1ВЛ |
| 35714  (0.190) | Bpy1(3a2) (7ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.10  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Mapy(3a2) (9НСМО) 0.07  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Ru(d3z2-r2) (12НСМО) 0.05  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Mapy(5b1) (8НСМО) 0.04  Bpy2(3a2) (8ВЗМО)→ Bpy2(4b1)(1НСМО) 0.04  Bpy2(3a2) (8ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.03  NO2(pz) (6ВЗМО)→ Bpy1(4b1) (2НСМО) 0.02  Ru(dxz) (2ВЗМО)→ Mapy(5b1) (8НСМО) 0.02  Ru(dyz) (3ВЗМО)→ NO2(pz) (7НСМО) 0.02  Ru(dxy)(1ВЗМО)→ Ru(pz) (11НСМО) 0.02 | 1ВЛ  1ПЗМЛ  1МЦ  1ПЗМЛ  1ВЛ  1МЛ  1МЛ  1ПЗМЛ  1ПЗМЛ  1МЦ |

По сравнению с экспериментальными спектрами поглощения рассчитанные спектры всего ряда комплексов сдвинуты в высокочастотную область. Сдвиг УФ- части спектра составляет ~2000 см-1, а видимой ~500 см-1. Как и в случае с хлорокомплексами [45], данный сдвиг обусловлен выбором обменно-корреляционного функционала B3LYP. В целом расчетные спектры поглощения хорошо воспроизводят экспериментальные данные, а также подтверждают принятую классификацию переходов для ПКР такого типа. В случае лигандов Х=isnc и bipy теоретические спектры поглощения были получены только в области ~(22,2—32,7)×103 см-1 без переходов высокочастотной области из-за сложности расчетов.

|  |
| --- |
| F:\Disser\Кандидатская_лит.обзор\Эксперимент\Спектры поглощения\Py_NO2.tif |
| *Рис. 11.* Экспериментальный и расчётный спектры поглощения *cis-*[Ru(Bpy)2NO2Py]+. Голубая кривая — экспериментальный спектр, снятый в спиртовых (EtOH-MeOH, 4:1) стеклах при температуре 77 К. Серые полосы относятся к расчётному спектру с учётом сольватационных эффектов. |
|  |
|  |
|  |
| F:\Disser\Кандидатская_лит.обзор\Эксперимент\Спектры поглощения\Mepy_NO2.tif |
| *Рис. 12.* Экспериментальный и расчётный спектры поглощения cis-[Ru(Bpy)2NO2Mepy]+. Синяя кривая — экспериментальный спектр, снятый в спиртовых (EtOH-MeOH, 4:1) стеклах при температуре 77 К. Зелёные полосы относятся к расчётному спектру с учётом сольватационных эффектов. |
|  |
| F:\Disser\Кандидатская_лит.обзор\Эксперимент\Спектры поглощения\Apy_NO2.tif |
|  |
| *Рис. 13.* Экспериментальный и расчётный спектры поглощения cis-[Ru(Bpy)2NO2Apy]+. Чёрная кривая — экспериментальный спектр, снятый в спиртовых (EtOH-MeOH, 4:1) стеклах при температуре 77 К. Фиолетовые полосы относятся к расчётному спектру с учётом сольватационных эффектов. |
|  |
|  |
| F:\Disser\Кандидатская_лит.обзор\Эксперимент\Спектры поглощения\NO2_bipy.tif |
| *Рис. 14.* Экспериментальный и расчётный спектры поглощения *cis*-[Ru(Bpy)2NO2(Bipy)]+. Голубая кривая — экспериментальный спектр, снятый в спиртовых (EtOH-MeOH, 4:1) стеклах при температуре 77 К. Черные полосы относятся к расчётному спектру с учётом сольватационных эффектов. |
|  |
|  |
| F:\Disser\Кандидатская_лит.обзор\Эксперимент\Спектры поглощения\NO2_isnc.tif |
| *Рис. 15.* Экспериментальный и расчётный спектры поглощения *cis*-[Ru(Bpy)2NO2(Isnc)]+. Салатовая кривая — экспериментальный спектр, снятый в спиртовых (EtOH-MeOH, 4:1) стеклах при температуре 77 К. Темно-синие полосы относятся к расчётному спектру с учётом сольватационных эффектов. |
|  |
|  |
| F:\Disser\Кандидатская_лит.обзор\Эксперимент\Спектры поглощения\NO2_mapy.tif |
| *Рис. 16.* Экспериментальный и расчётный спектры поглощения *cis*-[Ru(Bpy)2NO2(Mapy)]+. Сиреневая кривая — экспериментальный спектр, снятый в спиртовых (EtOH-MeOH, 4:1) стеклах при температуре 77 К. Синие полосы относятся к расчётному спектру с учётом сольватационных эффектов. |

* + 1. Квантово-химическое исследование 3ПЗМЛ ЭВС и распределения электронной плотности НБКР

Энергия *Е00* спин-запрещенного перехода 3ПЗМЛ→1GS может быть оценена как разность полных энергий основного синглетного состояния (S0) и первого триплетного состояния (T1) НБКР. Расчёты триплетных состояний НБКР производились с полной оптимизацией геометрии гибридным методом B3LYP с базисом 6-31G(d) для всех элементов кроме рутения. Для Ru(II) использовался псевдобазис LanL2DZ. Учет сольватационных эффектов осуществлялся в рамках PCM с параметрами для этанола. Полученные результаты приведены в таблице 5 в сравнении с экспериментальными значениями максимума полосы люминесценции (табл. 3, рис. 17).

**Таблица 3.** Рассчитанные и экспериментальные значения энергии спин-запрещенного перехода 3ПЗМЛ→1GS НКР.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Лиганд L** | **isnc** | **bipy** | **py** | **mepy** | **apy** | **mapy** |
| , см-1 (расчет) | 18006 | 17868 | 17868 | 17733 | 16667 | 16461 |
| , см-1 (эксперимент) | 17270 | 17180 | 17050 | 16980 | 16500 | 16470 |
| , см-1 | 736 | 688 | 818 | 753 | 167 | 9 |
| pK*a* | 3,55 | 4,82 | 5,20 | 6,01 | 9,12 | 9,61 |

Рассчитанные значения энергии *Е00* отклоняются от экспериментальных значений  в среднем на 530 см-1, что указывает на достаточно хорошее совпадение эксперимента и расчёта. Рассчитанные значения *Е00* также, как и экспериментальные хорошо коррелируют со значением pK*a* .

|  |
| --- |
| C:\Users\k.reshetova\Desktop\ClPyz_sc.tif |
| *Рис. 17.*График зависимости энергий спин-запрещенного 3ПЗМЛ перехода НКР от параметра рKa лиганда L: зеленые квадраты — результаты расчетов; черные квадраты — экспериментальные данные. |

Для расчета зарядового распределения на атомах ближнего окружения иона рутения(II) в НБКР и для свободных лигандов X использовался анализ заселенности натуральных атомных орбиталей — метод NBO [61], который хорошо зарекомендовал себя в подобных расчетах хлоро-комплексов рутения [45]. Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Анализ полученных данных показал увеличение заряда на атоме азота N4 лиганда X в ряду 4-замещённых пиридиновых лигандов isnc→mapy. Также можно отметить, что в этом ряду происходит менее значительное уменьшение зарядового распределения на атомах азота N1 и N3, в то время как значения зарядов N2, N5, N6, O1 и O2 атомов практически неизменны.

Таблица 4.Рассчитанные заряды на атомах азота пиридина лигандов X и атомах НБКР.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Лиганд Х | isnc | bipy | py | mepy | apy | mapy |
| NХ  (свободный лиганд) | -0.465 | -0.472 | -0.479 | -0.487 | -0.523 | -0.529 |
| N4 | -0.389 | -0.398 | -0.401 | -0.407 | -0.441 | -0.444 |
| ∆*q=*|qNХ-qN4| | 0.076 | 0.074 | 0.078 | 0.08 | 0.082 | 0.085 |
| Ru | 0.154 | 0.152 | 0.154 | 0.152 | 0.150 | 0.150 |
| N1 | -0.386 | -0.385 | -0.385 | -0.384 | -0.383 | -0.382 |
| N2 | -0.372 | -0.372 | -0.372 | -0.372 | -0.371 | -0.371 |
| N3 | -0.385 | -0.383 | -0.384 | -0.383 | -0.381 | -0.381 |
| N5 | -0.362 | -0.362 | -0.362 | -0.362 | -0.362 | -0.362 |
| N6 | 0.437 | 0.437 | 0.436 | 0.437 | 0.437 | 0.436 |
| O1 | -0.477 | -0.478 | -0.477 | -0.480 | -0.482 | -0.482 |
| O2 | -0.510 | -0.510 | -0.510 | -0.511 | -0.512 | -0.512 |

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 18. Зависимость максимума полосы люминесценции от параметра рКа лигандов Х. Красным цветом показаны значения электронной плотности (заряда) на атомах азота 4-замещенных пиридинов, координированных к атому Ru в комплексах, согласно результатам расчетов |

Из данных рисунка 18 следует, что экспериментальные значения максимума полосы (, табл. 1) люминесценции нитро-комплексоврутения коррелируют с рассчитанными значениями отрицательных зарядов на атоме азота лиганда Х (qN4, табл. 4). Полученные данные свидетельствуют о том, что изменение энергии переходов 3ПЗМЛ типа в НБКР связано с изменением зарядового распределения в комплексах (заряды на атомах N4), так как в рамках модели кристаллического поля величина расщепления *d*-орбиталей иона рутения(II) зависит от зарядов первого окружения металла. Наличие линейной корреляции (r~0.99) свидетельствует о том, что параметр pKa характеризует донорно-акцепторную способность электронной пары атома азота лиганда Х не только в отношении σ- связи с ионом H+, но и включающую *d-π*–взаимодействия связи иона Ru(II) с лигандом.

1. ****ВЫВОДЫ****

Проведенное комплексное квантово-химическое на основе ранее сделанного спектроскопического исследования фотофизических характеристик НБКР позволяет сделать следующие выводы:

1. Рассчитанные электронные спектры поглощения НБКР достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными данными (сдвиг УФ- части расчетного спектра составляет ~1000 см-1, а видимой ~2000 см-1 относительно экспериментального), что говорит о правильном выборе обменно-корреляционного функционала для данного типа комплексов. Анализ расчетных данных подтверждает принятую для ПКР интерпретацию электронных переходов в поглощении.
2. Рассчитанные значения энергии перехода 3ПЗМЛ→1GS показали хорошее совпадение с экспериментальными данными и коррелируют с параметром pKa .
3. Сделан вывод, что наблюдавшаяся в эксперименте зависимость энергии ЭВС 3ПЗМЛ комплексов от параметра pKa лигандов Х обусловлена изменением заряда на атоме азота лигандов Х и связанным с ним сдвигом по энергии *d*-орбитали иона Ru (II).
4. Совокупность полученных в текущей работе результатов, а также в работе [62] позволяют сделать предположение об аддитивном характере влияния лигандов на энергетическую структуру комплексов рутения.

# **ЛИТЕРАТУРА**

* 1. Grätzel M. // Inorg. Chem. 2005.V. 44. P. 6841.
  2. Constable E.C., Housecroft C.E., Thompson A.C., Passaniti P., Silvi S., Maestri M., Credi A. // [Inorg. Chim. Acta](http://elibrary.ru/issues.asp?id=458&selid=589733). 2007. V. [360](http://elibrary.ru/issues.asp?id=458&volume=360&selid=589733). N [3](http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=589733&selid=12097200). P. 1102.
  3. Demas J., DeGraff B. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 211. P. 317.
  4. Chang S.M., Fan C.H., Lai C.C., Chao Y.C., Hu S.C. // [Surface and Coatings Technology](http://elibrary.ru/issues.asp?id=978&selid=595831). 2006. V. [200](http://elibrary.ru/issues.asp?id=978&volume=200&selid=595831). N [10](http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=595831&selid=12314361). P. 3289.
  5. El-Hendawy A.M., Al-Kubaisi A.H., Al-Madfa H.A. // [Polyhedron](http://elibrary.ru/issues.asp?id=861&selid=21759). 1997. V. [16](http://elibrary.ru/issues.asp?id=861&volume=16&selid=21759). N [17](http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=21759&selid=394112). P. 3039.
  6. Juris A., Balzani V., Bariggelletti F., Campagna S., Belser P., Von Zelevsky A. // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 84. P. 85.
  7. Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S. and Serroni S. //Chem. Reviews. 1996. V. 96. N 2. P. 759.
  8. Caspar J. V., Meyer T. J. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 17. P. 2444.
  9. Ершов А. Ю., Литке С. В., Литке А. С., Мезенцева Т. В., Григорьев Я. М., Лялин Г. Н. // ЖОХ. 2002. Т 72. Вып. 8. C. 1244.
  10. Litke S.V., Ershov A.Yu., Meyer Th.J. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 14235.
  11. Ершов А.Ю., Шашко А.Д., Сизова О.В., Иванова Н.В., Буров С.В., Кутейкина-Теплякова А.В. // ЖОХ 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 143.
  12. Сизова О.В., Иванова Н.В., Ершов А.Ю., Шашко А.Д. // ЖОХ 2003. Т. 73. Вып. 12. С. 1950.
  13. Сизова О.В., Ершов А.Ю., Иванова Н.В., Шашко А.Д., Кутейкина-Теплякова А.В. // Корд. Химия 2003. Т. 29. Вып. 7. С. 530.
  14. Крюков А. И., Кучмий С. Я., Основы фотохимии координационных соединений. Киев: Наукова Думка, 1990.
  15. Сизова О., Межфрагментные электронные взаимодействия в химии полиядерных и супрамолекулярных металлокомплексов. Дисс. на соиск. уч.ст. доктора наук, СПбГУ, 1998.
  16. Creutz C., Taube H., Binuclear complexes of ruthenium ammines. J.Amer.Chem.Soc., 1973, V.95, №4, p. 1086—1094.
  17. Sutton J. E., Taube H., 4(4-amminopyridine) pentaaminoruthenium (II) and –(III). Inorg.Chem., 1981, V.20, №11, p. 4021—4023.
  18. Taube H., Electronic coupling mechanisms in mixed-valence molecules. Annals of the N. Y. Acad. of Science, 1978, V.313, p. 481—495.
  19. Creutz C., Mixed valence complexes of d5-d6 metal centers. Progr. Inorg. Chem., 1983, V.30, p. 1—138.
  20. Lever A. B. P., Electronical parametrization of metal comlex redox potentials, using the ruthenium (III)/ruthenium (II) couple to generate a ligand electrochemical series. Inorg. Chem., 1990, V.29, №6, p. 1271—1285.
  21. Fielder S. S., Osborn M. C., Lever A. B. P., Pietro W. J., First-principles interpretation of ligand electrochemical (EL(L)) parameters. Factorization of the σ- and π-donor and acceptor capabilities of ligands. J. Am. Chem. Soc., 1995, V.117, №26, p. 6990—6993.
  22. Kalyanasundaram K., Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris (bipyridyl)-ruthenium (II) and its analogues. Coord. Chem. Rev., 1982, V.46, p. 159—244.
  23. Crosby G. Acc. Chem. Res., V.8, 1975, p. 231.
  24. Balzani V., Boletta F., Gandolfi M. and Maestri, Topics Curr. Chem., V.75, 1978, p. 1.
  25. Hanazaki I., Nagakura S. Inorg. Chem., V.8, 1968, p. 648.
  26. Mulazzani Q., Emmi S., Fuochi P. at al., One-electron reduction of aromatic nitrogen heterocycles in aqueous solution. 2,2`-bipyridine and 1,10-phenanthroline. J. Phys. Chem., 1979, V. 83, №12, p.1582—1590.
  27. Harriman A. J. Photochem., V. 8, 1978, p. 205.
  28. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия. Москва, издательство «Химия», 1976 г.
  29. Barigelletti F.; Juris A.; Balzani V.; Belser P.; Von Zelewsky A.,  Correlations between optical and electrochemical properties of ruthenium (II)-polypyridine complexes: influence of the ligand structure. Ed. Springer-Verlag: Berlin, 1987; Vol. 7, p. 79—83.
  30. Wagenknecht Paul S., Ford Peter C., Metal centered ligand field excited states: Their roles in the design and performance of transition metal based photochemical molecular devices. Coord. Chem. Reviews, 2011, V. 255, p. 591—616.
  31. Литке С. В., Мезенцева Т. В., Лялин Г. Н., Ершов А. Ю., Спектроскопия и фотофизика хлоро-бис-бипиридильных комплексов рутения (II) с пиридиновыми лигандами. Оптика и спектроскопия, 2003, Т. 95, Вып. 6, c. 980—987.
  32. Klassen D. M., Crosby G. A., Spectroscopic studies of ruthenium (II) complexes, Assignment of the luminescence. J. Chem. Phys., 1968, V. 48, №4, p. 1853—1858.
  33. Шусторович Е. М., Химическая связь в координационных соединениях. М. 1973, c 107.
  34. Sizova O.V., Ivanova N.V., Ershov A.Yu., Shashko A.D., Chemistry of ruthenium polypyridine complexes: VIII. Electronic structure and reactivity of *cis*-[Ru(2,2´-Bpy)2(L)Cl]+ complexes in excited states. 2003; Russian journal of general chemistry, 2003, V. 73, N. 12, p. 1846—1856.
  35. Xie Zhi-Zhong, Fang Wei-Hai, Electrophosphorescent divalent osmium and ruthenium complexes:A density functional theory investigation of their electronic and spectroscopic properties. 2005; Journal of molecular structure: theochem 717; p. 179—187.
  36. Xu Ying, Chen Wen-Kai, Cao Mei-Juan, Liu Shu-Hong, Li Jun-Qian, Philippopoulos Athanassios. I., Falaras Policarpos, A TD-DFT study on the electronic spectrum of Ru(II)L2 [L=bis(5´-methyl-2,2´-bipyridine-6-carboxylato)] in the gas phase and DMF solution. 2006; Chemical physics, p. 204—211.
  37. Bossert Julien, Daniel Chantal, Electronic absorption spectroscopy of [Ru(phen)2(bpy)]2+, [Ru(phen)2(dmbp)]2+, [Ru(tpy)(phen)(CH3CN)]2+ and [Ru(tpy)(dmp)(CH3CN)]2+ a theoretical study. 2008; Coordination chemistry reviews 252, p. 2493—2503.
  38. Lord Richard L., Allard Marco M., Thomas Ryan A., Odongo Onduro S, Schlegel Bernhard, Chen Yuan-Jang, Endicott John F., Computational Modeling of the Triplet Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited-State Structures of Mono-Bipyridine−Ruthenium (II) Complexes and Comparisons to their 77 K Emission Band Shapes. Inorg. Chem., 2013, V. 52, p. 1185—1198.
  39. И. В. Крауклис, В. Г. Маслов, Ю. В. Чижов, Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в применении к задачам прикладной нанофотоники. СПб, СПбГУ, 2007, c 220.
  40. В. И. Барановский, Квантовая механика и квантовая химия. М. «Академия», 2008, c 363с.
  41. J. B. Foresman and A. E. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburg, PA, Gaussian, Inc, 2003, p 302.
  42. О. В. Сизова, В. И. Барановский, Компьютерное моделирование молекулярных структур. СПб, НИИХ СПбГУ, 2000, с 127.
  43. В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев, Теория строения молекул*.* Ростов-на-Дону, “Феникс”, 1997, с 560.
  44. И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб, Начала квантовой химии. М. «Высшая школа», 1989, с 260.
  45. Litke S. V., Ershov A. Yu., Meyer T. J. // J. Phys. Chem. A 2014. V. 118. P. 6216.
  46. Литке С.В., Мезенцева Т.В., Литке А.С., Лялин Г.Н., Ершов А.Ю.// Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 6. С. 924.
  47. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133.
  48. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. // Gaussian 09, RevisionC. 1. Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2009.
  49. Вычислительный центр СПбГУ: http://cc.spbu.ru/.
  50. Zheng K.C., Wang J.P., Peng W.L., Shen Y., Yun F.C. //Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 328. P. 247.
  51. Gorelsky S.I., Lever A.B.P., Ebadi M. // Coord. Chem.Rev. 2002. V. 230. P. 97.
  52. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М. Высшая школа. 1978.
  53. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
  54. Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257.
  55. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 270.
  56. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 299.
  57. Foster J.P., Weinhold F.// J. Am. Chem. Soc. 1980.V. 102. P. 7211.
  58. Alstrum-Acevedo J. H., Brennaman M. K., Meyer T. J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 6802.
  59. Arias M., Concepcion J., Crivelli I., Delgadillo A., Dıaz R., Francois A., Gajardo F., Lopez R., Leiva A. M., Loeb B. // Chem. Phys. 2006. V. 326. P. 54.
  60. Chemissian Software: <http://www.chemissian.com/download>.
  61. Tomasi J., Mennucci B., Cances E. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1999. V. 464. P. 211.
  62. Решетова К. И., Крауклис И. В., Литке С. В., Ершов А. Ю. // Опт. и спектр. 2014. Т.117. №1. С. 30.