

Санкт-Петербургский государственный университет

КОЗИНА Дарья Олеговна

Выпускная квалификационная работа

Квантовохимическое моделирование фотофизических свойств органометаллических комплексов платины

Уровень образования: бакалавриат

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2016 «Химия»*

Профиль (при наличии) _____ неорганический _____

Научный руководитель: доцент,
кафедра квантовой химии, кандидат
химических наук, Порсев Виталий
Вениаминович

Рецензент: ведущий научный
сотрудник, Федеральное
государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-
Петербургский политехнический
университет Петра Великого»,
кандидат физико-математических
наук, Лещев Дмитрий
Владимирович

Санкт-Петербург
2020

Оглавление	
Введение	3
1 Обзор литературы.....	5
1.1 Поглощение и люминесценция	5
1.2 Комплексы Pt (II)	7
1.3 Особенности комплексов с NNC-циклометаллирующими лигандами	9
1.4 Имеющиеся в литературе данные о влиянии заместителей	10
Цели и задачи исследования	13
2 Экспериментальная часть	15
2.1 Объекты исследования	15
2.2 Оборудование	15
2.3 Описание фотофизического эксперимента	16
2.4 Методика расчёта.....	16
2.5 Описание метода расчёта	17
2.5.1 Метод DFT.....	17
2.5.2 Расширение TD DFT.....	20
2.5.3 Анализ электронной плотности при помощи NTO и расчёт IFCT.....	23
3 Обсуждение результатов	25
3.1 Циклометаллирование и фотофизические свойства комплексов с хлоридным лигандом	25
3.2 Замещение хлоридного лиганда на трифенилфосфин	32
3.3 Термодинамика замещения на алкины и изонитрилы	34
3.4 Фотофизические свойства продуктов замещения хлоридного лиганда....	35
3.5 Фотофизические свойства продуктов присоединения двух молекул фосфина, алкина или изонитрила	40
Выводы	45
Благодарности.....	46
Список цитированной литературы	47
Приложение А.....	51
Приложение Б	52
Приложение В.....	53

Введение

Комплексные соединения платины (II) были одними из первых открытых координационных соединений, интерес к ним не пропадает и сейчас. В первую очередь это связано с их востребованностью в различных областях современных технологий.

Одной из областей применения таких комплексов является их использование в органических светодиодах - OLED (organic light-emitting diode) [1; 2]. Преимуществами платиновых комплексов в этой области является широкий световой спектр, устойчивость и простое восстановление, длительное время люминесценции и сравнительно большие выходы при синтезе материала. Получаемые изображения отличаются яркостью на протяжении долгого времени, они видны под любым углом зрения. Приборы, использующие эту технологию могут принимать любую форму, при этом будут компактными и легкими, кроме того снижается энергопотребление.

Также в последнее время быстро развиваются методы создания полимерных плёнок различного типа на основе фосфоресцирующих комплексов различных металлов, в том числе и платины [3–5]. Такие пленки находят применение в материаловедении, фотокатализе, медицине и многих других современных прикладных областях. Кроме того, платиновые комплексы используют как молекулярные сенсоры на ионы водорода [6] и катионы металлов [7; 8]. Ответом на появление в среде соответствующих ионов служит изменение длины волны или интенсивности эмиссии, что позволяет в режиме реального времени контролировать содержание различных ионов в системе в том числе и в живых объектах.

В настоящее время комплексы платины (II) широко исследуются как агенты для биоимиджинга [9]. Комплекс, внедренный в живые клетки организма, начинает люминесцировать при возбуждении световым излучением подходящей длины волны, давая изображение клеток или их органелл. Этот метод уже используют при работе с различными белковыми структурами, в том числе при обнаружении и микроскопическом исследовании ДНК. По этой же технологии визуализируют раковые опухоли. Методы основаны на возможности встраивания таких комплексов в различные живые структуры, не повреждая их, а также на способности комплексов селективно связываться с целевыми участками. При работе с биологическими объектами необходимо, чтобы длина волны излучения попадала в окно прозрачности

биологических тканей: 650-950 нм. Платиновые комплексы довольно хорошо люминесцируют в этом диапазоне.

Внедряясь в ткани, комплексы-фосфороры способны генерировать синглетный кислород, который активнее вступает в реакции, чем кислород в своем основном триплетном состоянии. Это увеличивает скорость биологических процессов в организме. Такой метод катализа применяется достаточно широко: от ускорения фотосинтеза и проведения его с меньшим количеством света, до участия в уничтожении раковых опухолей [10]. Огромным преимуществом использования платиновых комплексов в этой области является достаточно длительное время люминесценции и широкий спектр излучаемого света. Таким образом, область применения, распространившаяся от микроэлектроники до современной медицины, делает комплексы платины (II) интересными для науки.

Известно, что использование циклометаллирующих NNC-лигандов в комплексах Pt(II) способствует росту квантового выхода (и интенсивности) фосфоресценции и времени жизни возбуждённого состояния. Кроме того, известно, что на электронную структуру основного и возбуждённого состояния, а значит и на фотофизические свойства комплексов, влияет и металлоцентр, и структура лиганда. Множество работ посвящено изучению влияния донорных и акцепторных заместителей в различных положениях ароматической системы [11]. Большинство из них, однако, изучают влияние заместителя в пиридиновом кольце. В данной работе представлены результаты синтеза и квантовохимического расчета серий комплексов платины (II) с симметричными 6,6'-фенил-замещенными бипиридинами в качестве циклометаллирующих лигандов. В пара-положение фенильного кольца лиганда введена в одном случае донорная (-OMe), в другом - акцепторная (-F) группа. Проведено сравнение характеристик поглощения и люминесценции этих комплексов с реперным соединением, в котором в пара-положении фенильного кольца расположен атом водорода.

1 Обзор литературы

1.1 Поглощение и люминесценция

Под действием света (электромагнитного излучения с длиной волны 385-500 нм) молекулы способны поглотить энергию и перейти из своего основного состояния (для большинства молекул это синглет S_0) в различные возбуждённые состояния. Для каждого вещества разница между энергиями основного и любого из возбуждённых состояний – дискретная величина, поэтому перевести молекулу в возбуждённое состояние могут только фотоны, обладающие той же энергией, что и разница между уровнями (если энергия фотона немного больше, то могут осуществляться переходы на колебательные уровни этого состояния). По этой причине спектры поглощения веществ имеют характеристичные пики. Возбуждённые состояния являются метастабильными и быстро релаксируют обратно в основное. Если разница между энергетическими уровнями, между которыми происходят переходы, достаточно мала, то избыточная энергия рассеивается в виде тепловой энергии. Однако существуют молекулы, в которых эта разница велика. В этом случае при возвращении в основное состояние избыток энергии выделяется в виде света, что называется люминесценцией. Стоит отметить, что возбуждение может происходить двумя способами: с изменением спина и без него. Основное состояние, как правило, является синглетным. Переход электрона без изменения спина сохраняет это состояние. При переходе с изменением спина, мультиплетность становится равной трем, что соответствует триплетному состоянию. Изменение спина электрона запрещено правилами отбора, поэтому поглощение с переходом из синглета в триплет крайне маловероятно (хоть и возможно).

После возбуждения возможны несколько путей для возвращения молекулы в основное состояние, которые удобно рассматривать на диаграмме Яблонского (Рис 1). Излучательный переход между состояниями с одинаковыми мультиплетностями называется флуоресценцией, а с разными – фосфоресценцией (оба – разновидности

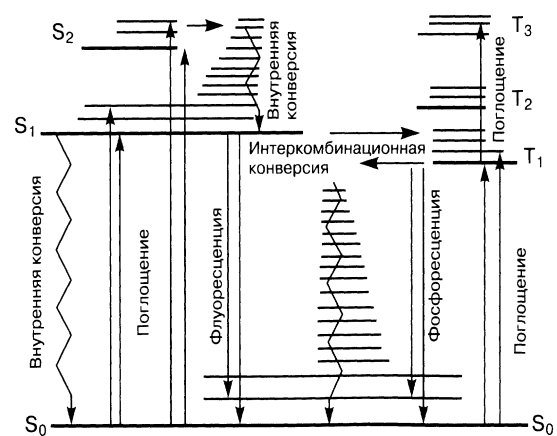


Рис 1. Диаграмма Яблонского

люминесценции, на диаграмме обозначены прямыми стрелками). Все излучательные переходы осуществляются только с нижних колебательных уровней данного возбуждённого состояния. «Спуск» по колебательным уровням в пределах одного электронного называется колебательной релаксацией. Если разница между энергиями возбуждённых состояний с одинаковой мультиплетностью близка, то велика вероятность внутренней конверсии. Если же близкими значениями энергий обладают два состояния с разной мультиплетностью, то возможна так называемая интеркомбинационная конверсия – переход между двумя уровнями, которые относятся к состояниям с различной мультиплетностью, например, переход S_1-T_1 . Важно отметить, что колебательная релаксация, внутренняя и интеркомбинационная конверсии – безызлучательные переходы (обозначены на схеме волнистыми стрелками), которые тоже расходуют энергию, что снижает квантовые выходы люминесценции.

При сравнении спектров поглощения и люминесценции, можно увидеть, что последний сдвинут в длинноволновую область относительно первого для одного и того же соединения. Причина сдвига спектров заключается в том, что переход при поглощении происходит с нижнего колебательного уровня основного состояния на любые колебательные уровни возбуждённых электронных уровней. При этом часть энергии возбуждения молекул переходит в тепловую энергию, что соответствует безызлучательным «спускам», и молекула оказывается на нижнем колебательном уровне возбуждённого электронного состояния. Таким образом, энергия поглощённых квантов оказывается выше, чем излучённых. Данная закономерность называется законом Стокса [12].

Переходы между состояниями с разной мультиплетностью, а именно фосфоресценция и интеркомбинационная конверсия, оказываются запрещёнными правилами отбора по спину. Но этот запрет снимается за счёт эффекта тяжёлого атома, из-за значительного спин-орбитального взаимодействия. Таким образом в комплексах металлов Pt, Re и др. почти всегда наблюдается триплетная эмиссия (фосфоресценция). Однако, этот запрет сказывается на времени жизни возбуждённого состояния. Если в случае флюоресценции все переходы разрешены, они происходят быстро – от нескольких пикосекунд до нескольких наносекунд. При фосфоресценции, где реализуются запрещённые переходы, время жизни возбуждённого состояния

составляет уже от нескольких сотен наносекунд до сотен микросекунд. Другое отличие флюоресценции и фосфоренции связано с величиной Стоксова сдвига: при флюоресценции он незначительный, однако сильно возрастает при фосфоресценции. Третье отличие - возможность тушения молекулярным кислородом. Кислород – это одна из немногих молекул, основное состояние которой триплетное. Он никак не взаимодействует с синглетными состояниями (основное состояние комплекса, а также синглетные возбуждённые), то есть не влияет на флюоресценцию. Но при столкновении с триплетными молекулами кислород переходит в своё возбуждённое синглетное состояние. При этом происходит тушение фосфоресценции (потеря энергии молекулой комплекса), что вызывает сложности при практической работе с растворами таких веществ, поскольку для точных измерений фотофизических свойств их необходимо дегазировать. Однако, эта же особенность позволяет использовать фосфоры как сенсоры на кислород. В этом случае снижение интенсивности эмиссии напрямую свидетельствует о росте концентрации кислорода в изучаемых объектах, например, живых клетках [13].

1.2 Комплексы Pt (II)

Описанные выше представления носят довольно общий характер и присущи любым люминофорам. Основная идея состоит в том, что способность к люминесценции, её тип, длина волны поглощения, возбуждения и излучения определяются разностью энергий основного и возбуждённого состояний в комплексе. Структура основного и возбуждённых состояний определяется распределением электронной плотности в молекуле. В металлоорганических комплексах она, в свою очередь, зависит и от самого металла, и от его лигандного окружения. В литературе описано множество случаев, когда введение заместителя на периферии лиганда изменяло характер эмиссии всего комплексного соединения. Однако, эти изменения, как правило, укладываются в общие закономерности, поэтому для конкретных типов соединений оказываются типичны и повторяемы структуры основного и первых возбуждённых состояний и типы переходов между ними.

Платина (II) имеет электронную конфигурацию d^8 , и для этих комплексов наиболее характерна плоскоквадратная геометрия. При этом снимается вырождение d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей платины, то есть происходит расщепление энергетических уровней (Рис 2). Координационное число платины в комплексных соединениях равно четырем, что в совокупности с плоской геометрией позволяет вводить стерически-затруднённые лиганды. Кроме того, геометрия комплексов, благодаря доступности платины и плоской ароматической системе лигандного окружения, позволяет изучать металлофильные взаимодействия, π -стекинг в твёрдой фазе и агрегацию молекул в растворе, воздействие окружающих факторов (растворитель, примеси, атмосфера) на металлоцентр – эффекты, которые оказывают влияние на фотофизические свойства (максимумы поглощения и эмиссии, их интенсивность, времена жизни). Описанные возможности делают различные платиновые комплексы удобным объектом исследований.

Основные типы переходов, структуры основных и возбуждённых состояний в комплексах платины (II) довольно хорошо изучены как экспериментальными, так и расчётными методами. Свободная $d_{x^2-y^2}$

орбиталь платины разрыхляющая, поэтому попадание на неё электрона приводит к тому, что вся молекула становится гораздо менее стабильной. Увеличивается длина связей металл-лиганд, искажается геометрия окружения платины. Так, платиновые комплексы с простыми лигандами (например, $PtCl_4^{2-}$) обычно не проявляют люминесценции в растворе. Однако, иногда эмиссионные свойства улучшаются в твёрдой фазе, что связано с затруднением искажений и «принудительной стабилизацией» возбуждённого состояния.

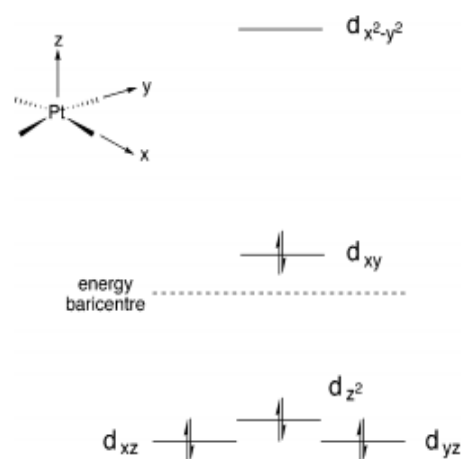


Рис 2. Расщепление d-орбиталей платины в плоскоквадратном комплексе

Введение в систему сопряжённых ароматических лигандов приводит к появлению новых энергетических уровней, близких по энергии к уровням платины. Становятся возможными лиганд-центрированные переходы (LC – ligand centered) (π - π^* или n - π^*) и металл-лигандный перенос заряда (MLCT – metal-ligand charge transfer) (d - π^*). Часто возбуждение платиновых комплексов сопровождается комбинацией их обоих, так как энергии таких состояний оказываются ниже, чем возбуждённого d -уровня металла. Однако, на профиле потенциальной энергии (Рис 3) видно, что уровни таких состояний пересекаются с d^* -орбиталями платины. Это делает возможным безызлучательную релаксацию. Соответственно, наиболее эффективно люминесцируют комплексы, в которых разница между энергиями π^* - и d^* -уровней достаточно велика, чего можно достичь либо понижением энергии π^* -орбитали, либо повышением энергии d^* -орбитали. Возбуждённое состояние оказывается в большей степени локализовано на лиганде, чем на металле. Это делает платину ещё более универсальным металлоцентром для проверки тонких влияний в электронной структуре лиганда.

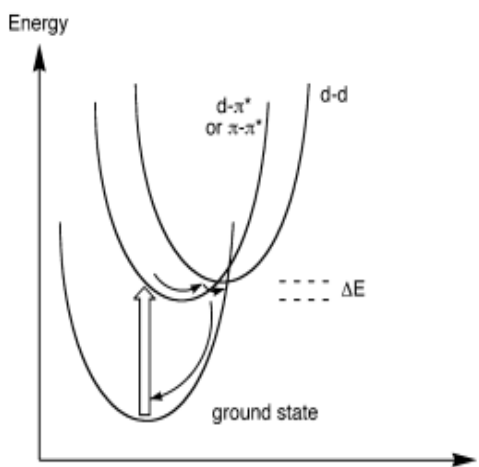


Рис 3. Профили потенциальной энергии основного и низших возбуждённых уровней

или n - π^*) и металл-лигандный перенос заряда (MLCT – metal-ligand charge transfer) (d - π^*). Часто возбуждение платиновых комплексов сопровождается комбинацией их обоих, так как энергии таких состояний оказываются ниже, чем возбуждённого d -уровня металла. Однако, на профиле потенциальной энергии (Рис 3) видно, что уровни таких состояний пересекаются с d^* -орбиталями платины. Это делает возможным безызлучательную релаксацию. Соответственно,

наиболее эффективно люминесцируют комплексы, в которых разница между энергиями π^* - и d^* -уровней достаточно велика, чего можно достичь либо понижением энергии π^* -орбитали, либо повышением энергии d^* -орбитали. Возбуждённое состояние оказывается в большей степени локализовано на лиганде, чем на металле. Это делает платину ещё более универсальным металлоцентром для проверки тонких влияний в электронной структуре лиганда.

Выше говорилось о том, что вероятность фосфоресценции растёт в том числе из-за действия эффекта тяжёлого атома. В случае платины спин-орбитальное взаимодействие настолько велико, что скорость перехода в триплетное состояние на несколько порядков больше обычной скорости флюоресценции. То есть предполагается, что эмиссия платиновых комплексов фосфоресцентная.

1.3 Особенности комплексов с NNC-циклометаллирующими лигандами

Теперь рассмотрим особенности лигандов. В циклометаллированных комплексах происходит связывание полидентатного лиганда с металлом посредством ковалентной связи с углеродом и донорно-акцепторной (координационной) с гетероатомом (в данном случае с азотом). При связывании, как правило, образуются устойчивые пятичленные хелатные циклы (в случае, если дентатность лиганда больше двух, образуется несколько сопряжённых между собой циклов). Самым простым случаем $N^{\wedge}C$ -циклометаллирующего лиганда является 2-фенилпиридин. После

депротонирования атом углерода приобретает отрицательный заряд. Соединяясь с центральным атомом металла ковалентной связью, он будет проявлять сильные σ -донорные свойства. В свою очередь азот из пиридинового кольца является хорошим π -акцептором. Таким образом, вокруг металла образуется сильное лигандное поле. Это повышает разницу между энергиями d-орбиталей (повышает d^* уровень) и понижает вероятность термической дезактивации возбуждённого состояния. В результате такие комплексы способны давать устойчивую люминесценцию в растворе при нормальных условиях. Введение акцепторных заместителей в фенильное кольцо и донорных в пиридиновое приводит к гипсохромному сдвигу полосы эмиссии. Это связано со снижением общей донорной способности лиганда, что приводит к увеличению энергии возбуждённого состояния, а вместе с тем к увеличению расщепления.

При переходе к более сложным N^2C -лигандам образуется уже два пятичленных хелатных цикла с общей связью. Система становится ещё более жёсткой, затрудняется перемещение и движение лигандов. Сокращение числа степеней свободы приводит к тому, что затрудняется снятие возбуждения путём движения и вращения, и падает вероятность безызлучательной дезактивации возбуждённого состояния. Это приводит к большим значениям квантового выхода и времени жизни. Кроме того, второе пиридиновое кольцо, координируясь к платине через атом азота, увеличивает донорную способность лиганда и в общем случае наблюдается сдвиг эмиссии в красную область спектра [14].

1.4 Имеющиеся в литературе данные о влиянии заместителей

В настоящий момент синтезировано и изучено довольно много различных комплексов платины (II). С этих комплексов начиналась история координационных соединений, но и сейчас они не теряют своей актуальности. В данном обзоре мы ограничимся только NNC -циклометаллированными комплексами и рассмотрим основные закономерности зависимости фотофизических свойств от введения в лигандное окружение донорных или акцепторных заместителей.

На основе множества литературных источников установлено, что в комплексах платины (II) при возбуждении наблюдается смесь метал-лигандных (MLCT - metal-ligand charge transfer), внутрелигандных (ILCT - intra-ligand charge transfer) или межлигандных (LL'CT - ligand-ligand' charge transfer) переходов. Знание типа перехода при возбуждении позволяет заранее представлять примерную электронную структуру

возбуждённого состояния, что, в свою очередь, даёт информацию о типе полос поглощения и эмиссии. Так, например, внутрелигандные переходы – переходы типа π - π^* – часто имеют в спектрах пики с разрешённой колебательной структурой. Пики же от MLCT перехода, который по орбитальной симметрии представляет собой d - π^* переход, обычно имеют симметричную форму, довольно узкие и, как правило, неразрешённые. На распределение электронной плотности, как в основном, так и во всех возбуждённых состояниях, оказывают влияние все атомы, составляющие молекулу. В результате становится возможной «настройка» фотофизических параметров координационного соединения металла путём введения дополнительных заместителей на периферии лиганда.

Например, были изучены подобные платиновые комплексы с различным положением фенильного кольца, сопряжённого через связь (по типу нафталина) с ароматической системой NNC-лиганда (рис. 4). Дополнительное ароматическое кольцо повышает электронную плотность на лиганде, то есть играет роль донора. Эксперимент показывает, что сопряжение с фенильным кольцом (комплекс 2 на рис. 4) сдвигает полосу эмиссии в длинноволновую область (460 нм) относительно комплекса, в котором дополнительный лиганд взаимодействует с пиридиновым кольцом (комплекс 1 на рис. 4), максимум эмиссии которого наблюдается при 420 нм. Как видим, разница довольно велика. Исследователями дополнительно был проведён расчёт возбуждённых состояний методом TD DFT. Согласно расчету, возбуждение в состояние T_1 для второго комплекса преимущественно включает в себя переходы $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}/\text{LUMO}+1/\text{LUMO}+3$; при этом происходит значительный перенос электронной плотности, который целиком можно отнести к Π CT. Для первого комплекса расчет показал, что в возбуждении на первый триплетный уровень уже участвуют переходы $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO}-2 \rightarrow \text{LUMO}/\text{LUMO}+1$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$. Кроме того, в этом случае не так сильно выражен перенос заряда, а характер перехода становится смесью MLCT и Π CT [15]. Однако очевидно, что расширение ароматической системы оказывает сильное влияние на положение энергетических уровней. Вполне вероятно, что в этом случае действуют и другие эффекты, также приводящие к перераспределению электронной плотности. Поэтому нам будет интереснее рассмотреть примеры с введением отдельных заместителей.

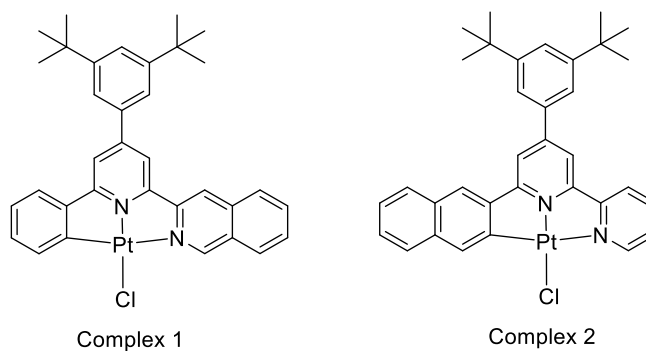


Рис 4. Структура исследованных комплексов с сопряжённым бензольным кольцом

В литературе представлено множество исследований изоструктурных комплексов с заместителями разной природы, расположенных в различных положениях лиганда. Общая схема базового NNC-комплекса платины (II) представлена на рисунке 5. Влияние замещённого бензольного кольца в положении 1 практически не наблюдается ни в смещении максимумов поглощения и эмиссии, ни в изменении квантовых выходов. Введение электрон-донорных трет-бутильных групп в положения 1 и 2 приводит к сдвигу эмиссии в синюю область ($\lambda_{\text{max}} = 571$ нм); наоборот, сильная электрон-акцепторная этоксикарбонильная группа приводит к сильному красному сдвигу ($\lambda_{\text{max}} = 620$ нм) по сравнению с исходным комплексом, где на месте всех заместителей находится атом водорода ($\lambda_{\text{max}} = 582$ нм). Введение же метильного, фторидного и трифторметильного заместителей в положения 4,5 и 6 приводит к малому различию фотофизических свойств ($\lambda_{\text{max}} \sim 585$ нм, сопоставимые квантовые выходы и времена жизни в растворе) [16].

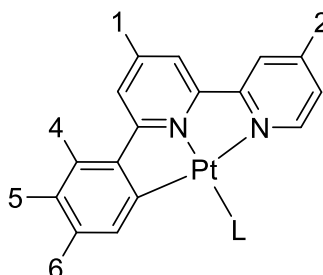


Рис 5. Структура исследованных комплексов с различными заместителями в циклометаллирующем лиганде

Таким образом, можно сделать вывод, что введение акцепторных заместителей в любое из пиридиновых колец лиганда приводит к сдвигу максимумов поглощения и эмиссии в длинноволновую область, а донорных – в коротковолновую. Для заместителей в фенильном кольце предполагается обратный эффект.

Попытка обобщения свойств всех NNC-циклометаллированных комплексов платины (II) была сделана в расчётной статье [17], где были детально изучены геометрические параметры основного и возбуждённых состояний, их изменение при возбуждении или эмиссии, электронные переносы в этих процессах. Также NNC-комплексы были сопоставлены с NCN- и NNN-комплексами. Согласно этой статье максимальное взаимодействие происходит между орбиталями платины и C-координированным фрагментом лиганда. Этот эффект сказывается на длине связи Pt-N в транс-положении к этому фрагменту, которая увеличивается в основном состоянии за счёт сильной связи платины с углеродом. При этом сильная σ -донорная способность C-фрагмента обеспечивает увеличение электронной плотности на металлоцентре. Фенильное кольцо участвует и в формировании возбуждённого состояния, тем самым определяет направление переноса электронной плотности – при возбуждении для NNC-комплексов оказывается характерен $\pi_{Ph} \rightarrow \pi_{Py}^*$ переход [17].

Такие выводы не противоречат описанным ранее представлениям и закономерностям. Однако, не найдены источники, в которых бы системно рассматривалось экспериментально и теоретически наблюдаемое изменение фотофизических параметров в ответ на введение какой-либо (донорной или акцепторной) группы в систему NNC-лиганда.

Цели и задачи исследования

Из вышесказанного можно сформулировать цель работы: изучить влияние донорной способности заместителя в пара-положении бензольного кольца 6,6'-фенил-замещённых 2,2'-бипиридиновых лигандов на фотофизические свойства комплексов платины (II) с этими лигандами, основываясь на экспериментальных данных и квантовохимическом моделировании. Обозначенную цель можно разделить на несколько задач:

1. синтезировать серию комплексов платины (II) с 6,6'-фенил-замещёнными 2,2'-бипиридиновыми лигандами, где в пара-положении фенильного кольца будут заместители с различной донорной способностью: акцепторный -F, донорный -OMe и -H, как комплекс сравнения;
2. получить экспериментальные фотофизические параметры для этих комплексов: спектры поглощения, возбуждения и эмиссии, длины волн максимумов в них;

3. квантовохимически оптимизировать основные и триплетные состояния соответствующих структур, смоделировать спектры поглощения и получить расчётные длины волн эмиссии; определить структуру возбуждённых состояний и типы переходов;

4. оценить, как замещение хлора на лиганды сильного поля (фосфины, алкины, изонитрилы) влияет на фотофизические свойства исследуемых комплексов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являются NNC-циклометаллированные комплексы платины (II) с 6,6'-фенил-2,2'-бипиридиновыми лигандами (рис. 6).

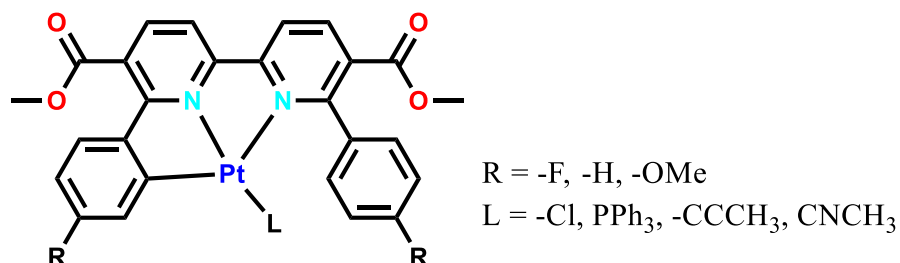


Рис 6. Общая схема изучаемых комплексов

Подобные лиганды, как уже упоминалось, ограничивают возможность безызлучательной тепловой релаксации через d-d*-переходы между уровнями платины (обычно π*-уровень таких лигандов лежит значительно ниже по энергии). Этим они обеспечивают хорошие люминесцентные свойства комплексов. Кроме того, они экранируют атом платины, что делает эмиссию более стабильной и не подверженной внешним тушениям. Образующиеся при циклометаллировании два пятичленных хелатных цикла делают комплекс устойчивым и нетоксичным, что является важным для применения в живых биологических объектах при биоимиджинге.

Сопряжённая ароматическая система позволяет изучить влияние заместителей с разными донорно-акцепторными свойствами на фотофизические параметры. Координация к платине других лигандов сильного поля, как правило, дополнительно увеличивает интенсивность эмиссии.

2.2 Оборудование

Идентификация всех полученных соединений осуществлялась с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества». Спектры ¹H ЯМР регистрировались на приборе Bruker-DX300, химические сдвиги в спектрах ¹H ЯМР были измерены относительно остаточных сигналов растворителя (DMSO-d⁶). Вычисления проводились на кластере Huawei PC «Вычислительный центр» СПбГУ.

2.3 Описание фотофизического эксперимента

В качестве растворителя для фотофизических исследований использовали предварительно очищенный дихлорметан. Очистку дихлорометана осуществляли по следующей методике: 200 мл дихлорометана промывали концентрированной серной кислотой, затем насыщенным раствором щёлочи, после этого два раза промыли его водой и поставили на ночь над безводным сульфатом магния. Осушенный растворитель перегоняли над P_2O_5 .

Для изучения фотофизических свойств растворяли навеску вещества (1,0-1,5 мг) в 3 мл растворителя. Затем полученный раствор разбавляли для достижения концентрации 10^{-5} - 10^{-6} моль/л.

Электронные абсорбционные спектры снимали в растворах с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Спектры возбуждения и люминесценции измеряли с использованием спектрофлуориметра Horiba FluoroMax.

Измерение времён жизни проводили на импульсном лазере TESH-263 Basic (длина волны 263 нм, ширина импульса 5 нс, частота повторения 10- 1000 Hz), с использованием монохроматора Ocean Optics (Monoscan-2000), цифрового преобразователя FASTComTec (MCS6A1T4) и счетчика фотонов Hamamatsu (H10682-01).

2.4 Методика расчёта

Расчеты были проведёны в программе Gaussian 16 [18] методом DFT с использованием функционала MN12SX [19]. В качестве визуализатора использовалась программа Chemcraft версии 1.8 [20]. Для атомов С и Н взят базис гауссовского типа 6-31G*, для остальных лёгких атомов: N, O, P, Cl, F – 6-311+G*. Для атомов платины использовался квазирелятивистский псевдопотенциал (Stuttgart/Dresden ECP) с соответствующим базисным набором [21]. Учёт растворителя проводился методом поляризованного континуума (PCM – polarizable continuum model) [22].

Геометрия основного синглетного и первого триплетного состояния каждого комплекса была полностью оптимизирована. Использовались стандартные параметры сходимости Gaussian 16 по энергии и геометрии. Все стационарные точки были проверены на мнимые частоты расчетом матрицы Гессе.

После оптимизации геометрии были рассчитаны спектры поглощения комплексов методом TD DFT. Учитывались первые 60 возбуждённых синглетных

уровней. Полученные спектры в программе MATLAB R2019b [23] переводились из координат силы осциллятора в координаты коэффициента экстинкции, отдельные линии дискретного спектра были аппроксимированы функциями лоренца, пики были уширены до 1500 см^{-1} (что позволяет сравнивать расчётные спектры с экспериментальными). Кроме того, были рассчитаны НТО (natural transition orbitals) основных и возбуждённых состояний всех молекул. Построение разности квадратов этих орбиталей, описывающих соответствующие состояния, позволило визуализировать изменения электронной плотности при возбуждении и эмиссии. НТО были получены в программе Multiwfn 3.6 [24]. Также в ней были рассчитаны значения IFCT (interfragment charge transfer) для наиболее интенсивных переходов в спектре поглощения. Эти данные позволяют более точно характеризовать тип перехода.

Для эмиссии была рассчитана только длина волны перехода с низшего триплетного уровня T_1 (в соответствии с правилом Каши). Причём, значения этих длин волн были найдены как разницы между минимумами поверхностей потенциальных энергий основного (синглетного) и возбуждённого (триплетного) состояний.

2.5 Описание метода расчёта

2.5.1 Метод DFT

В данной работе для расчётов использовался метод DFT (density functional theory), также называемый теория функционала плотности. В этом методе вместо волновых функций используется функционал электронной плотности в основном состоянии исследуемых атома или молекулы. Таким образом, вместо $4N$ (N – число частиц, для каждой из которых задаётся три пространственных и одна спиновая координаты) координат необходимо рассматривать только три пространственные координаты, от которых зависит электронная плотность.

Значение электронной плотности в точке задается квадратом модуля волновой функции и имеет смысл вероятности нахождения электрона в этой точке. Электронная плотность определяется как интеграл волновой функции по всем спиновым координатам электрона и пространственным координатам всех электронов, кроме одного:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1)$$

Таким образом, $\rho(\mathbf{r})$ - это плотность вероятности нахождения любого из N электронов внутри объемного элемента $d\mathbf{r}_1$, но с произвольным спином, в то время как

другие (N-1) электроны имеют произвольные положения и спин в состоянии, представленном Ψ . При этом $\rho(\mathbf{r})$ является неотрицательной функцией только трех пространственных переменных, обращается в ноль на бесконечности и нормирована на общее число электронов в системе. Кроме того, она является наблюдаемой и может быть измерена экспериментально.

Впервые идея использовать вместо волновой функции электронную плотность была высказана в работах Л. Томаса и Э. Ферми (1927-1928). Однако, они лишь разработали модель, не предоставив никакого физического обоснования возможности такого перехода. Им удалось получить выражение для полной энергии системы без использования волновых функций, записав его только через электронную плотность. При этом кинетическая энергия системы рассчитывалась в приближении однородного электронного газа с постоянной плотностью, а два других слагаемых: энергии взаимодействия электронов с ядром и взаимного отталкивания электронов были представлены в виде их классических выражений:

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2)$$

Физическое обоснование подобной связи было дано позднее в двух, важнейших для теории DFT, теоремах П. Хоэнберга и У. Кона (1964). Первая теорема задаёт однозначность соответствия волновой функции и электронной плотности. То есть, из области определения электронной плотности можно восстановить единственную волновую функцию. Исходя из этого, единственным оказывается и гамильтониан системы, и её энергия. В свою очередь, во второй теореме Хоэнберга-Кона доказывалось, что наименьшая энергия обеспечивается только тогда, когда входная электронная плотность является плотностью основного состояния системы. Как следствие, в расчётах с использованием метода DFT используется электронная плотность только основного состояния системы, из которой выражаются все остальные параметры. Таким образом, выражение для энергии основного состояния можно представить в виде функционала от электронной плотности:

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi_0[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi_0[\rho_0] \rangle = T[\rho_0] + \hat{U}[\rho_0] + \hat{V}[\rho_0] \quad (3)$$

В этом случае, как можно видеть из уравнения, функционал энергии делится на три составляющие. Первая, обозначаемая $T[\rho_0]$, представляет собой функционал кинетической энергии электронов. Вторая – обозначается как $\hat{U}[\rho_0]$ и имеет смысл

функционала энергии межэлектронного отталкивания. $\hat{V}[\rho_0]$ описывает внешний потенциал системы. Первые два функционала являются универсальными, независимыми от системы функционалами, поэтому все системы различаются лишь $\hat{V}[\rho_0]$, который можно записать как:

$$\hat{V}[\rho_0] = \int V(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d^3r \quad (4)$$

Практическое применение теории функционала плотности началось после появления метода Кона и Шэма (1965). В этом методе для решения задачи на собственные значения (нахождения электронной энергии E) осуществляется переход к модельной одночастичной системе. Функционал такой системы будет состоять уже из двух вкладов: T_s – кинетическая энергия невзаимодействующего электрона и V_s – эффективный внешний потенциал, действующий на электронную подсистему. Задача на собственные значения для модельного гамильтониана может быть задана уравнение Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

Для равенства реальной и модельной одночастичной системы необходимо, чтобы выполнялось следующее равенство:

$$V + U + T = V_s + T_s \quad (6)$$

Соответственно, эффективный потенциал можно записать:

$$V_s = V + \int \frac{e^2\rho_s(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r' + V_{XC}[\rho_s(\vec{r}')] \quad (7)$$

Здесь первое слагаемое, как уже говорилось, описывает внешний потенциал, действующий на систему, второе определяет кулоновское отталкивание, третье (V_{XC}) называется обменно-корреляционным потенциалом и включает в себя все многочастичные неклассические взаимодействия в системе. Эта часть полной энергии системы остаётся неизвестной, но она является функцией электронной плотности. Её определение осуществляется при помощи различных функционалов.

Задача состоит в последовательном уточнении величины V_s . За основу берётся распределение электронной плотности, которое находят экспериментально, либо получают другими расчётными методами. На основе этого распределения строится эффективный потенциал одноэлектронной системы (можно сделать, так как есть прямая зависимость $V_s(\rho)$). После решаются уравнения Кона-Шэма (5) и строится набор орбиталей Кона-Шэма, по которым восстанавливается новая электронная

плотность. Далее процедура повторяется необходимое для достижения сходимости число раз. Предел сходимости устанавливается в соответствии с задачей максимально приблизить найденное значение электронной плотности к реальной, полученной в эксперименте [25].

В настоящий момент уже известно довольно большое количество различных функционалов. Они подбираются, как исходя из особенностей системы, так и с учётом цели расчёта. В настоящей работе использовался функционал MN12SX, который хорошо зарекомендовал себя для расчётов возбуждённых состояний, спектров поглощения и эмиссионных свойств. Этот функционал относится к функционалам минесотовской группы, разработанным Труларом и его коллегами в университете Минесоты [26]. В целом функционалы, постепенно улучшаясь, отходят от приближения локальной плотности (LDA – local density approximation) к функционалам типа GGA (Generalized Gradient Approach – обобщённо-градиентный), которые включают помимо электронной плотности, ещё и её градиент. Функционалы минесотовского типа относятся уже к meta-GGA функционалам и включают ещё и расчёт второй производной (лапласиан) электронной плотности в каждой точке. Кроме того, минесотовские функционалы – гибридные, то есть помимо рассчитанной по методу DFT обменно-корреляционной энергии включают часть обмена, рассчитанного методом Хартри-Фока. В случае MN12SX (SX означает «Screened-exchange» - экранированный обмен) доля Хартри-Фока составляет 25% на малом расстоянии между частицами и 0% HF на большом. Этот функционал был разработан в 2012 году для расчёта энергий (в том числе возбуждённых состояний) и оптимизации структур соединений элементов как главных подгрупп, так и переходных металлов, в химии и физике твёрдого тела [19].

2.5.2 Расширение TD DFT

Как уже отмечалось, метод DFT предполагает расчет только основного состояния. Однако, для построения спектров поглощения и анализа изменения электронной плотности при возбуждении, необходим расчет возбуждённых состояний. Для перехода к возбуждённым состояниям используется временно-зависимое расширение метода DFT – TD DFT (time-dependent density functional theory). В этом случае описание также ведётся целиком на языке электронной плотности, зависящей только от трёх пространственных координат. Так же, как и в обычном методе DFT

описывается система невзаимодействующих частиц с такой же электронной плотностью, как у реальной системы. Но отличие заключается в том, что значение эффективного потенциала (который является основной искомой величиной в теории) в данный момент времени зависит от эволюции электронной плотности во времени [27].

Теоремой Рунге и Гросса доказывается однозначное соответствие между потенциалом системы, состоящий из множества частиц, задаваемых через волновые функции, и электронной плотностью этой системы. Эта теорема – аналог теоремы Хоэнберга-Кона в классической теории DFT [28] – показывает принципиальную возможность использования электронной плотности вместо волновой функции при описании системы.

В расширении теории уже используется и временно-зависимое уравнение Шрёдингера:

$$\widehat{H}_s(t)|\Phi(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle \quad (8)$$

А вместо оператора энергии (нельзя использовать минимум энергии как критерий, так как энергия изменяется во времени) используется понятие действия:

$$A[\Phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Phi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \widehat{H}(t) \right| \Phi(t) \right\rangle \quad (9)$$

Связь между этими двумя выражениями однозначно устанавливается следующим образом: поиск стационарной точки функционала $A[\Phi]$ (приравнивание производной к нулю) приводит к уравнению Шрёдингера; одновременно квантовое действие равно нулю на волновых функциях, которые будут решением уравнения Шрёдингера. Последнее в квантовой механике называют принципом стационарного действия.

Далее, аналогично классическому методу DFT, записывается модельный гамильтониан, представляющий собой сумму кинетической энергии электронов и некоторого эффективного внешнего потенциала электронной подсистемы. После раскрытия кинетической энергии записывается уравнение для нахождения уже временно-зависимых орбиталей Кона-Шема, которые, однако, остаются аналогичны классическим:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r, t) \right) \phi_i(r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) \quad (10)$$

Здесь точно также, как и в классической теории DFT, потенциал v_s состоит из внешнего вклада (описывает взаимодействие электронов с ядром), кулоновского и обменно-корреляционного:

$$v_s(r, t) = v_{ext}(r, t) + v_J(r, t) + v_{xc}(r, t) \quad (11)$$

v_{xc} в данном случае выражается как функциональная производная квантового действия по электронной плотности, а не как простая частная производная от энергии (как в классической теории). А электронная плотность, восстановленная по орбиталям Кона-Шема, хоть и имеет вид аналогичный, но приобретает новую переменную $f_i(t)$, называемую числом заполнения:

$$\rho_s(r, t) = \sum_{i=1}^{N_b} f_i(t) |\phi_i(r, t)|^2 \quad (12)$$

В виду отсутствия сильных полей (электрического или магнитного), в том случае, когда возбуждённое состояние системы формируется без полного разрушения основного, можно использовать приближение линейного отклика (поправка первого порядка к оператору физической величины). В этом случае не нужно решать целиком все уравнения Кона-Шема. Вариация системы при таком рассмотрении зависит только от волновой функции основного состояния, для которой справедливы выражения основной теории DFT. Дальнейшее рассмотрение системы, в которой действуют только слабые возмущения (в том числе под такие системы можно отнести и системы, для которых необходимо получить оптические спектры), через добавки линейных откликов приводит к основному выражению метода линейного отклика TD DFT – уравнению Дайсона [29]:

$$\chi(r_1 t_1, r_2 t_2) = \chi_{KS}(r_1 t_1, r_2 t_2) + \chi_{KS}(r_1 t_1, r'_2 t'_2) \left(\frac{1}{|r'_2 - r'_1|} + f_{xc}(r'_2 t'_2, r'_1 t'_1) \right) \chi(r'_1 t'_1, r_2 t_2) \quad (13)$$

где χ – линейная функция плотность-плотность реальной системы, а χ_{KS} – модельной системы Кона-Шема невзаимодействующих электронов, а f_{xc} – обменно-корреляционная функция. Таким образом, по этому уравнению можно найти функцию плотность-плотность для реальной системы, исходя из модельной, снова используя итерационную схему. Далее, из этих полученных значений определяют энергии возбуждения. Поскольку χ имеет вид, аналогичный χ_{KS} , уравнение запишется следующим образом:

$$\chi_{KS}(r, r', w) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{jk}^{\infty} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r') \varphi_k(r') \varphi_k^*(r)}{w - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta}, \quad (14)$$

где f_k и f_j – числа заполнения k -й и j -й орбиталей соответственно, а ε_j и ε_k – энергии этих орбиталей.

2.5.3 Анализ электронной плотности при помощи NTO и расчёт IFCT

Помимо длин волн и интенсивностей переходов при возбуждении и эмиссии, важно знать, как изменяется электронная плотность в этом процессе. Это позволяет определить тип перехода и задействованные в этом переходе орбитали (переходы могут быть π - π^* , d - π^* , n - π^*).

В самом простом приближении возбуждение на первый уровень определяется переходом между ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь). Однако, в большинстве случаев электронный переход не может быть описан только одной парой молекулярных орбиталей (МО), а задаётся множеством орбиталей, вкладом которых нельзя пренебречь. Соответственно, возникает проблема при попытке оценить характер перехода путём визуализации МО. Решение находится при использовании метода NTO (natural transition orbitals), в котором отдельно производятся унитарные преобразования занятых и виртуальных МО, в результате чего каждая из групп аппроксимируется одной (в некоторых случаях несколькими) орбиталью, имеющей доминирующий вклад. Пара NTO состоит из занятой и виртуальной орбитали, которые обладают одним собственным значением (оно определяет долю этой пары в возбуждении электрона) [30]. Далее, через разность квадратов этих орбиталей, определяются участки, откуда электронная плотность убывает и куда она приходит в результате возбуждения. В этом случае мы получаем визуализированное перемещение электронной плотности, на основе которого можно сразу сделать выводы о типе перехода. Важно отметить, однако, что NTO зависят от базиса и метода расчёта, а также сами по себе не имеют строгого физического смысла. Тем не менее, качественные выводы остаются верными.

Метод IFCT (interfragment charge transfer) позволяет оценить перенос заряда в процессе возбуждения между любым количеством фрагментов внутри молекулы. Процесс состоит из трёх шагов: вычисление вклада каждого атома в исходном и конечном состояниях, определение вкладов каждого фрагмента путём суммирования атомных вкладов, построение межфрагментной матрицы переноса заряда. На

диагонали этой матрицы располагаются значения внутрифрагментного переноса. Отметим, что сумма электронов, перенесённых между фрагментами и перераспределённых внутри фрагмента, точно равна единице, так как рассматривается одноэлектронное возбуждение. Полученные значения позволяют определить донорные и акцепторные фрагменты в молекуле, исходя из чего сделать вывод о типе перехода. Кроме того, в отличие от НТО, метод ИФСТ имеет реальную физическую основу [31].

Таким образом, НТО позволяют визуализировать переход электронной плотности внутри молекулы, а ИФСТ - получить количественные значения этого переноса.

3 Обсуждение результатов

3.1 Циклометаллирование и фотофизические свойства комплексов с хлоридным лигандом

Комплексы были синтезированы по стандартной методике [32], схема которой изображена на рис. 7. Смесь лиганда и тетрахлорплатината калия (1:1) поместили в колбу Шленка с 20 мл уксусной кислоты. Содержимое колбы дегазировали при помощи вакуумного насоса и заполнили аргоном. Реакционную смесь кипятили 48 часов с обратным холодильником в атмосфере аргона при температуре 120°C. После её охладили, добавили холодную воду до полного осаждения продукта. Полученный осадок отделили центрифугированием, высушили. Далее осадок был очищен при помощи колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента использовался дихлорметан. Продукт перекристаллизован в системе дихлорметан - диэтиловый эфир. Полученные кристаллы продукта имеют цвет от оранжевого до ярко-красного (при переходе от фторидного к метокси-комплексу); выходы продуктов составили около 80%.

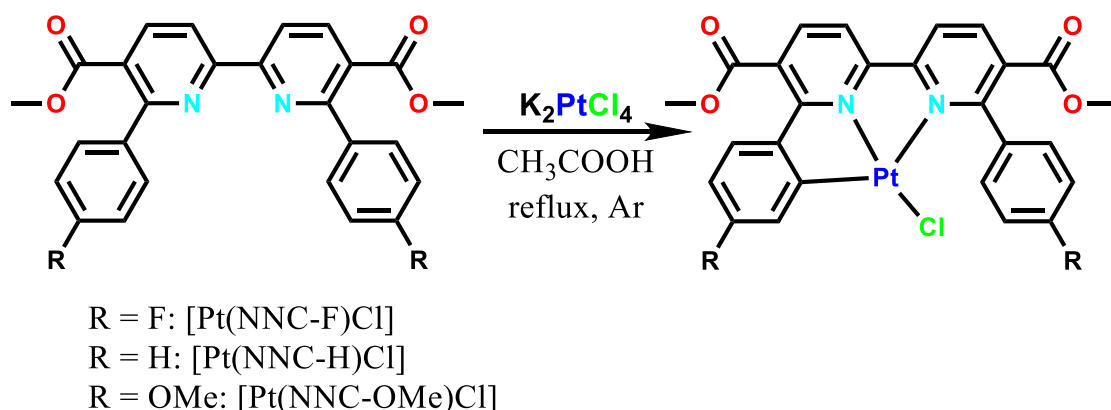


Рис 7. Схема реакции циклометаллирования

Структуры всех трёх полученных комплексов были получены методом рентгеновской дифракции (Приложение А). В них наблюдается плоскоквадратная геометрия координационного окружения, характерная для комплексов платины (II). Координированная часть NNC-лиганда имеет лишь небольшое отклонение от плоскости. Заметно также удлинение связи Pt-N, находящейся в транс-положении к связи Pt-C. В свою очередь, значения длин связей Pt-C и Pt-N в цис-положении относительно близки между собой. Четвёртую координационную вакансию занимает хлоридный лиганд. Также геометрия основного состояния была оптимизирована с использованием DFT. Экспериментальные и рассчитанные структурные параметры

(Таблица 1) находятся в хорошем согласии друг с другом, что свидетельствует о применимости выбранного метода расчёта.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные длины связей и величины углов для комплексов первой серии

	[Pt(NNC-H)Cl]		[Pt(NNC-F)Cl]		[Pt(NNC-OMe)Cl]	
	данные XRD	расчёт DFT	данные XRD	расчёт DFT	данные XRD	расчёт DFT
Длины связей, Å						
Pt1-C1	1.974(3)	1.978	1.976(6)	1.974	1.972(5)	1.977
Pt1-N1	1.957(2)	1.972	1.964(5)	1.973	1.954(3)	1.972
Pt1-N2	2.172(2)	2.232	2.200(5)	2.225	2.198(3)	2.227
Pt1-Cl1	2.3026(8)	2.355	2.296(1)	2.354	2.294(1)	2.355
Углы, °						
Cl ₁ -Pt ₁ -N ₂	101.85(6)	104.621	105.2(1)	104.841	105.63(9)	104.515
Cl ₁ -Pt ₁ -C ₁	96.52(7)	95.007	93.5(2)	94.705	93.5(1)	94.930
N ₁ -Pt ₁ -N ₂	79.82(9)	78.415	79.4(2)	78.524	79.0(1)	78.524
N ₁ -Pt ₁ -C ₁	81.6(1)	81.879	82.0(2)	81.846	81.9(2)	81.950

Строение всех комплексов было изучено методами масс-спектрометрии высокого разрешения (в положительной моде, ионизация в электроспрее) (Приложение Б) и ¹H, ¹H-¹H COSY ЯМР-спектроскопии (Приложение В). В масс-спектрах всех соединений максимальный по интенсивности сигнал соответствует рассчитанному сигналу молекулярного иона. В спектрах ЯМР химические сдвиги, мультиплетности и интенсивности полностью соотносятся с изучаемыми структурами.

Фотофизические свойства комплексов были изучены в растворе дихлорометана. Также все структуры были квантовохимически оптимизированы. Длины волн эмиссии были рассчитаны, исходя из значений энергий оптимизированных синглета и триплета, спектры поглощения моделировались методом TD DFT. Экспериментальные и расчетные спектры поглощения представлены для этих трёх комплексов на рис. 8-10, они хорошо согласуются друг с другом. Кроме того, для комплекса с водородным атомом в фенильном кольце (незамещённый лиганд) был проведён полный анализ спектра поглощения при помощи расчёта IFCT и НТО для всех наиболее интенсивных полос поглощения. (Рис. 11 и Таблица 2). Для двух других комплексов построены лишь НТО для перехода S₀→S₁, важные для последующего анализа (Рис. 12, 14). Интересно, что вне зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителя, картины изменения электронной плотности остаются одинаковыми, из чего можно сделать вывод, что

заместители в данном случае не оказывают существенного влияния на природу и структуру основного и первого возбуждённого синглетного уровней. В связи с этим, а также принимая во внимание, что спектры поглощения в целом имеют схожий вид для всё трёх комплексов, выводы, сделанные ниже для комплекса [Pt(NNC-H)Cl] справедливы и для двух других комплексов. Все три комплекса демонстрируют поглощение в области 220-320 нм. Переходы в низкоэнергетичной области могут быть соотнесены с $\pi-\pi^*$ переходом внутри NNC-лиганда. Действительно, в таблицах IFCT (рис. 11) и на рисунках NTO для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (рис. 11-14) заметен интенсивный перенос электронной плотности с координированного фенильного кольца в лиганде на его бипиридиновую часть – ILCT (intra-ligand charge transfer). Кроме того, при указанном возбуждении присутствует примесь MLCT (metal-ligand charge transfer). В свою очередь, хлоридный лиганд практически не участвует в формировании возбуждённого состояния. В высокоэнергетичной (около 270 нм) продолжают присутствовать $\pi-\pi^*$ переходы, однако, вместе с тем интенсивным становится переход LMCT (ligand-metal charge transfer). То есть, мы наблюдаем обратный отток электронной плотности на орбитали металла, с которых, в свою очередь, может быть реализован безызлучательный d-d переход. Это обстоятельство может являться одной из причин снижения интенсивности эмиссии.

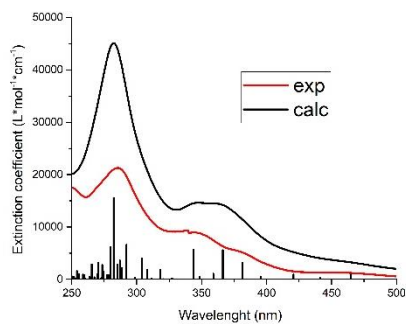


Рис 8. Спектр поглощения комплекса с R = F

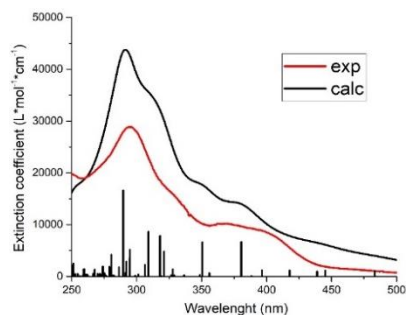


Рис 9. Спектр поглощения комплекса с R = OMe

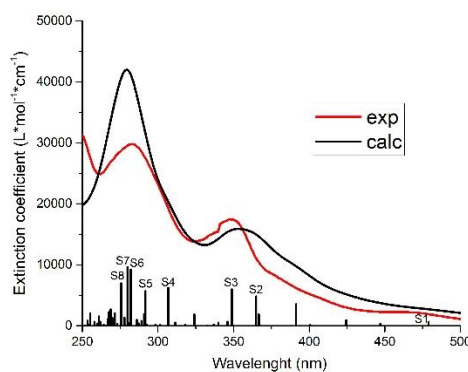
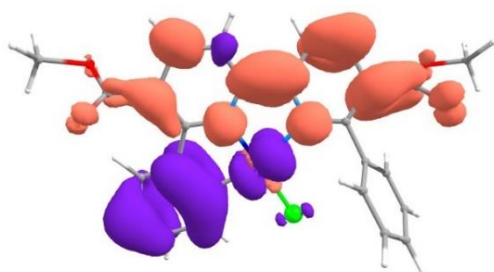


Рис 10. Спектр поглощения комплекса с R = H

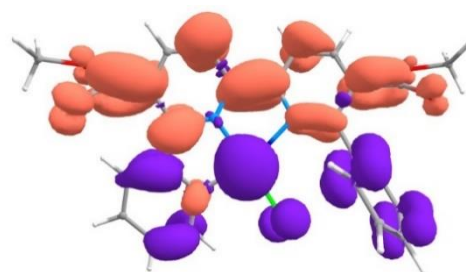
Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные максимумы поглощения (λ), коэффициенты экстинкции (ϵ), силы осциллятора (f) наиболее интенсивных полос в спектре поглощения комплекса [Pt(NNC-H)Cl]

Комплекс	λ , нм (эксп.)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$, M ⁻¹ cm ⁻¹ (эксп.)	Переходы	λ , нм (расчёт)	f (расчёт)	Вклад пары НТО в переход (%)
1	283	30.1	$S_0 \rightarrow S_8$	276	0.142	67
			$S_0 \rightarrow S_7$	280	0.1958	39
			$S_0 \rightarrow S_6$	282	0.1876	44
			$S_0 \rightarrow S_5$	292	0.1154	75
			$S_0 \rightarrow S_4$	307	0.1261	61
	348	17.6	$S_0 \rightarrow S_3$	349	0.1215	77
			$S_0 \rightarrow S_2$	365	0.0977	58
			$S_0 \rightarrow S_1$	479	0.0129	98



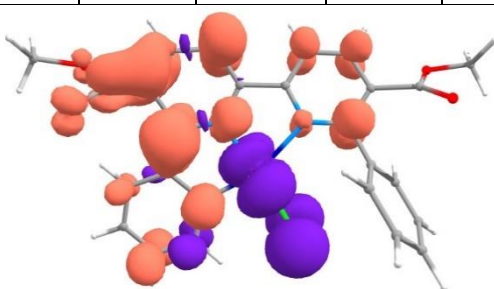
$S_0 \rightarrow S_1$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.015	0.304	0.006	0.002
N1^N2	0.006	0.125	0.003	0.001
Ph	0.024	0.485	0.010	0.003
Cl	0.001	0.015	0.000	0.000



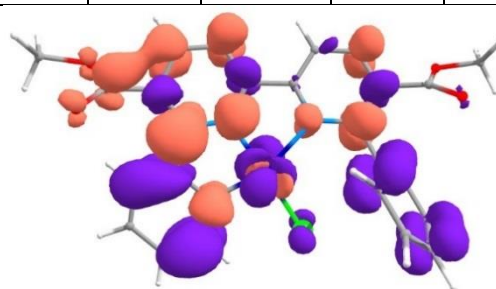
$S_0 \rightarrow S_2$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.015	0.304	0.046	0.001
N1^N2	0.011	0.231	0.035	0.001
Ph	0.011	0.229	0.034	0.001
Cl	0.003	0.068	0.010	0.000



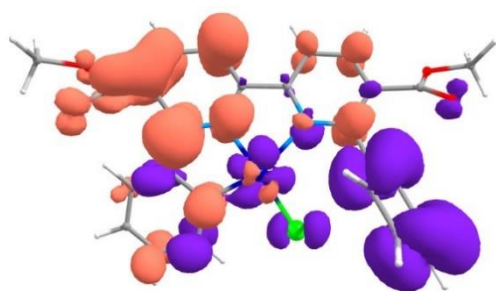
$S_0 \rightarrow S_3$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.025	0.312	0.086	0.001
N1^N2	0.014	0.169	0.047	0.001
Ph	0.007	0.091	0.025	0.000
Cl	0.013	0.163	0.045	0.001



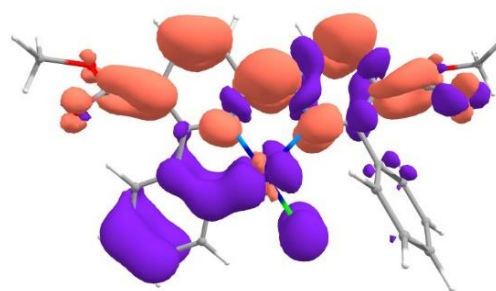
$S_0 \rightarrow S_4$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.031	0.171	0.040	0.000
N1^N2	0.045	0.241	0.057	0.000
Ph	0.042	0.229	0.054	0.000
Cl	0.014	0.074	0.017	0.000



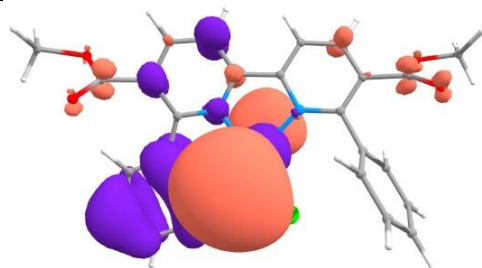
$S_0 \rightarrow S_5$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.019	0.077	0.024	0.000
N1^N2	0.097	0.390	0.122	0.000
Ph	0.036	0.145	0.045	0.000
Cl	0.012	0.047	0.015	0.000



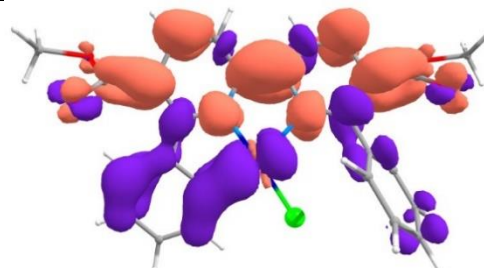
$S_0 \rightarrow S_6$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.068	0.171	0.003	0.000
N1^N2	0.105	0.264	0.005	0.000
Ph	0.092	0.231	0.005	0.000
Cl	0.030	0.076	0.001	0.000



$S_0 \rightarrow S_7$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.187	0.061	0.004	0.000
N1^N2	0.278	0.091	0.006	0.000
Ph	0.283	0.092	0.006	0.000
Cl	0.058	0.019	0.001	0.000



$S_0 \rightarrow S_8$

Донор	Акцептор			
	Pt	N1^N2	Ph	Cl
Pt	0.044	0.259	0.009	0.000
N1^N2	0.062	0.363	0.012	0.000
Ph	0.034	0.197	0.007	0.000
Cl	0.003	0.016	0.001	0.000

Рис 11. Убывание (фиолетовый) и увеличение (красный) электронной плотности в результате наиболее интенсивных переходов при поглощении комплекса $[Pt(NNC-H)Cl]$. В таблицах даны значения ИФСТ.

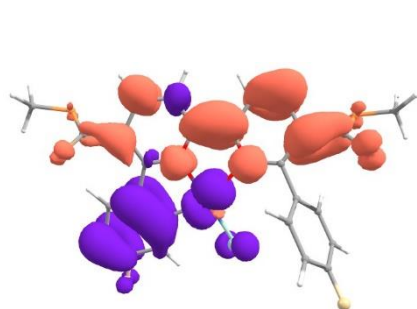


Рис 12. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = F$; переход $S_0 \rightarrow S_1$

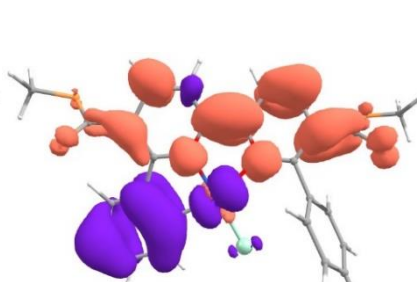


Рис 13. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = H$; переход $S_0 \rightarrow S_1$

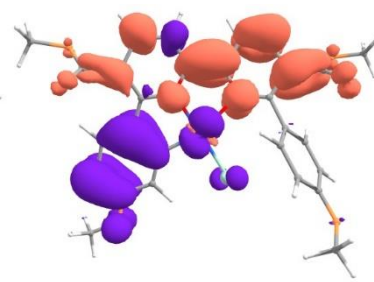


Рис 14. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = OMe$; переход $S_0 \rightarrow S_1$

На рис. 15 представлены спектры возбуждения и эмиссии для всех трёх комплексов в растворе дихлорометана. В обеих фазах эмиссия комплексов

наблюдается в красной и ближней инфракрасной областях с максимумами на 660 нм, 690 нм и 645 нм в растворе дихлорметана и 693 нм, 628 нм и 640 нм в твёрдой фазе для комплексов с -F, -H и -OMe соответственно. Стоит обратить внимание на довольно большую величину стоксового сдвига и интенсивное тушение люминесценции кислородом (рис. 16). Оба этих факта свидетельствуют о триплетной природе возбуждённого состояния, то есть о фосфоресценции. Введение атома фтора, как акцепторного заместителя, в фенильное кольцо лиганда приводит в растворе к гипсохромному сдвигу максимума фосфоресценции. Это полностью согласуется с описанными ранее теоретическими представлениями. Однако, в случае донорного метокси-заместителя происходит ещё большее смещение в коротковолновую область, что, на первый взгляд, противоречит имеющимся данным о влиянии заместителей. Это можно объяснить тем, что вместе с положением изменяется и форма полосы (проявляется колебательная структура), что может свидетельствовать об изменении характера перехода.

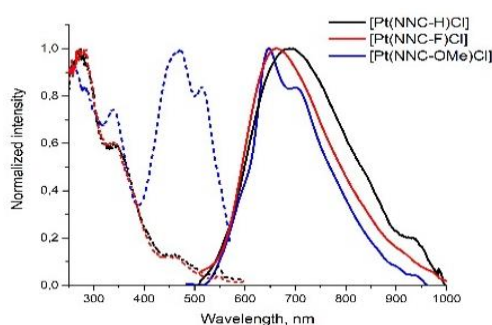


Рис 15. Нормированные спектры возбуждения (пунктиром) и эмиссии (сплошная линия) комплексов в растворе

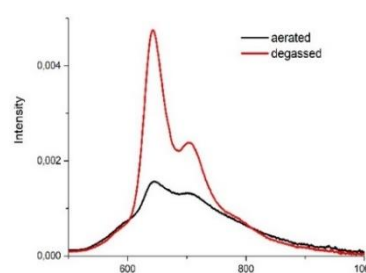


Рис 16. Спектры эмиссии комплекса с OMe, полученные в аэрированном и дегазированном растворах

Кроме того, для всех трёх комплексов были рассчитаны длины волн эмиссии. Исходя из оптимизированной геометрии в триплетной форме были рассчитаны энергии триплетта и синглета и найдена их разность, затем это энергетическое значение было переведено в значение длины волны в нанометрах. Все рассчитанные и экспериментальные значения максимумов поглощения и эмиссии представлены в таблице 3.

Таблица 3. Экспериментальные и расчётные значения фотофизических параметров

Комплекс	λ_{abs} , нм		λ_{em} , нм	
	эксперимент	расчёт	эксперимент	расчёт
[Pt(NNC-F)Cl]	285	283	661	580

[Pt(NNC-H)Cl]	283	280	691	602
[Pt(NNC-OMe)Cl]	295	291	646	626

Для излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$, как и для возбуждений были построены НТО (рис. 17-19). Для всех комплексов схемы электронной плотности, соответствующие возбуждению и эмиссии имеют одинаковую структуру и отличаются только знаком (на картинке – цветом). Это значит, что структура возбуждённых синглетного и триплетного состояний одинаковы, то есть при возбуждении не происходит значительной перестройки электронной структуры молекулы. Из них также можно сделать вывод о несущественном влиянии вводимого заместителя. Однако, если более внимательно рассмотреть структуру комплекса с метокси-заместителем (рис. 19), то можно увидеть отличия. Во-первых, мы видим небольшое перераспределение электронной плотности внутри бипиридинового фрагмента циклометаллирующего лиганда, которого нет в других комплексах. Во-вторых, в этом случае менее выражено участие орбиталей металла. Оба этих факта приводят к одному и тому же явлению – росту доли $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода при эмиссии, что вполне может объяснить появление колебательной структуры в экспериментальном спектре.

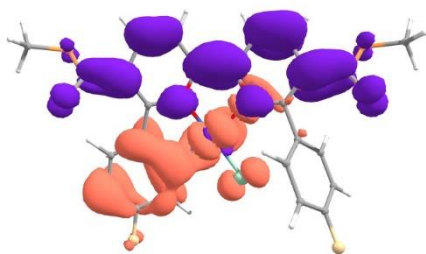


Рис 17. Изменение электронной плотности для комплекса с R = F; переход $T_1 \rightarrow S_0$

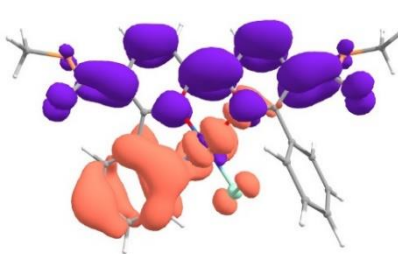


Рис 18. Изменение электронной плотности для комплекса с R = H; переход $T_1 \rightarrow S_0$

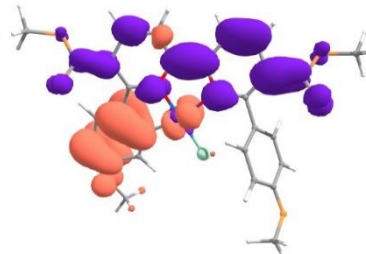


Рис 19. Изменение электронной плотности для комплекса с R = OMe; переход $T_1 \rightarrow S_0$

Заметим, что полученные комплексы обладают недостаточно большими интенсивностями излучения, а для их применения в биологических и медицинских целях необходимо сместить длину волны эмиссии в ещё более красную область. Один из известных способов решения сразу двух этих проблем - замещение лабильного хлоридного лиганда на фосфиновые, изонитрильные или ацетиленовые производные. Также дальнейшая химическая модификация этих лигандов позволит сделать комплексы водорастворимыми, либо позволит ввести группы для селективного связывания с биологическими структурами, что позволит улучшить возможности

использования таких комплексных соединений в качестве люминесцентных меток для биоимиджинга.

3.2 Замещение хлоридного лиганда на трифенилфосфин

Первой была осуществлена попытка провести замещение хлора на трифенилфосфин. Синтез был проведён по стандартной литературной методике [33], схема синтеза представлена на рис. 20. В колбу Шленка с 20 мл ацетонитрила поместили навеску комплекса (1 экв), затем добавили трифенилфосфин (1 экв). Реакционную смесь дегазировали при помощи вакуумного насоса и заполнили аргоном. Перемешивали при кипячении с обратным холодильником сутки. Затем реакционную смесь охладили, растворитель упарили. Продукт был очищен на хроматографической колонке с силикагелем в хлороформе, продукт перекристаллизован (система хлороформ – диэтиловый эфир). Получены бесцветные или желтоватые кристаллы, с выходами 70-75%. Была проведена характеристика продуктов.

Неожиданно, методами ESI MS (приложение 2) и ^1H , ^1H - ^1H COSY, ^{31}P ЯМР-спектроскопии (приложение 3) были получены данные, указывающие на то, что ход реакции изменился и присоединилось две молекулы трифенилфосфина. Далее были получены структуры комплексов методом рентгеновской дифракции (рис. 21 и приложение 1), в которых действительно наблюдался продукт присоединения двух молекул трифенилфосфина в результате перекоординации NNC-лиганда. Такой путь реакции был зафиксирован для всех трёх комплексов.

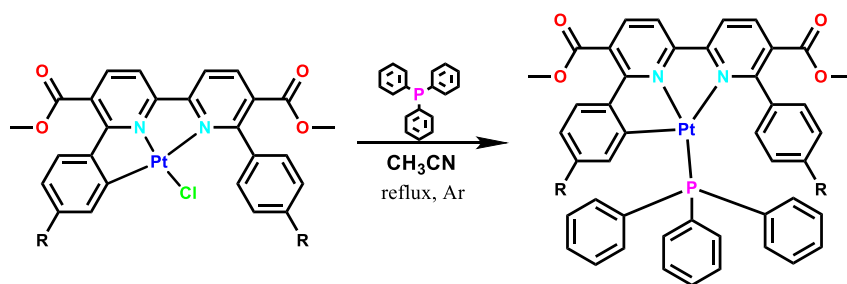


Рис. 20. Предполагаемая реакция замещения хлоридного лиганда на трифенилфосфин

Для объяснения изменения направления процесса было решено провести квантовохимический расчет свободной энергии Гиббса реакций, чтобы определить, какой процесс протекает с большей вероятностью: замещение молекулой фосфина хлоридного лиганда (реакция 1 – на рис. 20) или присоединение двух фосфиновых лигандов (реакция 2 – на рис. 22). Для этого были оптимизированы геометрии всех участников реакции (с учётом ацетонитрила в качестве растворителя), рассчитаны колебания атомов, из чего получены значения свободной энергии Гиббса (при стандартных условиях) соответствующих реакций. Результаты представлены в таблице 4.

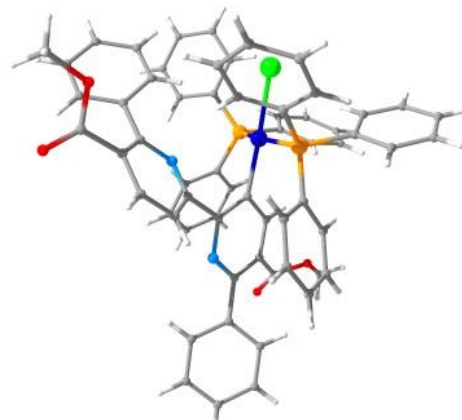


Рис 21. Рентгеновская структура продукта присоединения двух молекул трифенилфосфина к комплексу с R = H

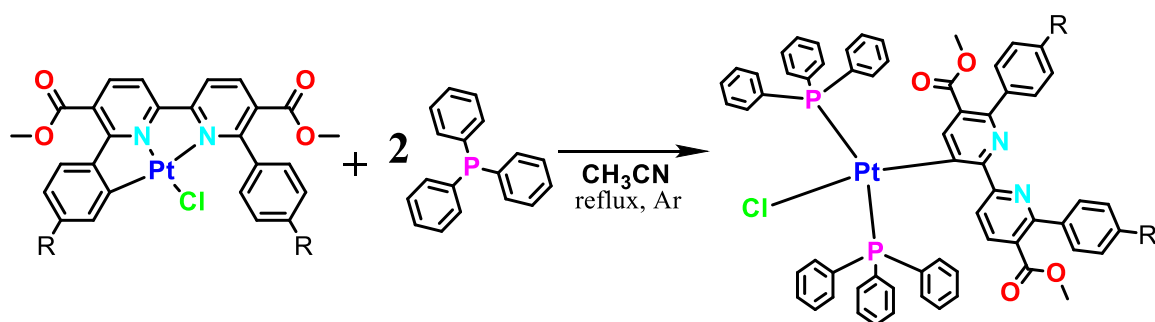


Рис. 22. Экспериментально протекающая реакция присоединения двух молекул трифенилфосфина с перекоординацией NNC-лиганда

Таблица 4. Сравнение значений свободной энергии Гиббса предполагаемого (реакция 1) и реализующегося (реакция 2) пути реакции с трифенилфосфином

R	Реакция	ΔG^0 (кДж/моль)
H	1	-35,1
	2	-84,0
F	1	-31,7
	2	-79,6
OMe	1	-44,8
	2	-80,8

Видно, что энергия реакции 2 (экспериментально протекающей) сильно меньше энергии реакции 1 (планируемой) во всех трёх случаях. Разница составляет около 50 кДж/моль. Из этого можно сделать вывод о почти полном протекании именно второго процесса. Можно полагать, что изменение температуры и других условий реакции в

данном случае не сможет изменить направление процесса. Одна из возможных причин такой полной перекоординации – стерическая загруженность донорного центра. В связи с этим использование менее объёмного NNC-лиганда или замещающего лиганда может увеличить вероятность реализации первого пути реакции.

3.3 Термодинамика замещения на алкины и изонитрилы

Для реакций с ацетиленами и изонитрилами сначала был проведён квантовохимический расчёт изменения свободной энергии Гиббса в ходе реакций. В качестве реагента были взяты производные с метильным заместителем, как наиболее простейшие представители гомологического ряда. Модельные реакции представлены на рис. 23 - 26. Продукты реакций первого типа (Рис. 23, 25) записаны в соответствии с ожидаемым комплексом – продуктом замещения; а реакций второго типа (Рис. 24, 26) - аналогичного продукту реакции с трифенилфосфином. Результаты расчёта собраны в таблице 5.

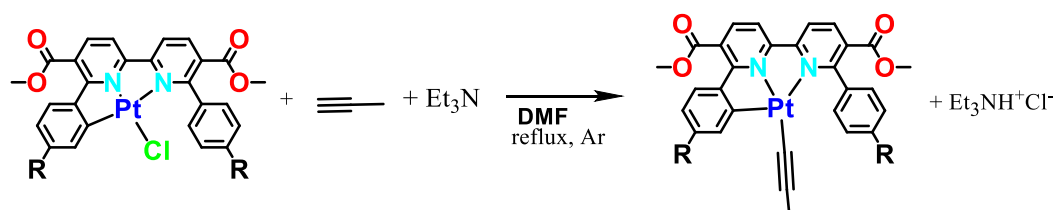


Рис 23. Реакция замещения хлоридного лиганда на метилацетилен (тип 1)

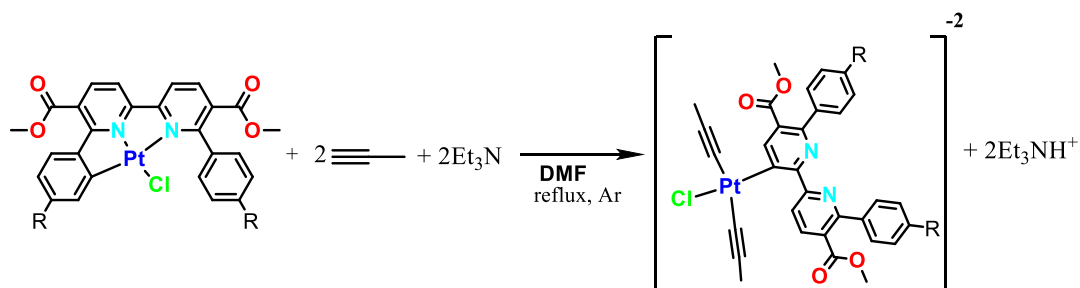


Рис 24. Реакция присоединения двух молекул метилацетилена (тип 2)

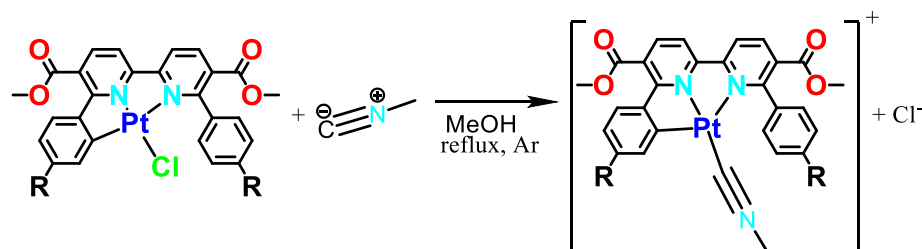


Рис 25. Реакция замещения хлоридного лиганда на метилизонитрил (тип 1)

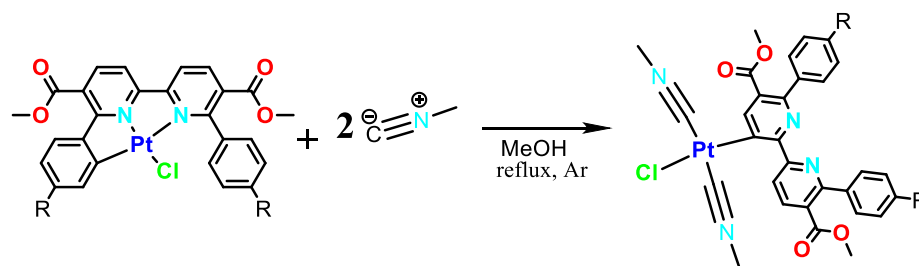


Рис 26. Реакция присоединения двух молекул метилизонитрила (тип 2)

Таблица 5. Свободная энергия Гиббса реакций с алкинами и изонитрилами.

L	R	Тип реакции	ΔG^0 (кДж/моль)	L	R	Тип реакции	ΔG^0 (кДж/моль)
-CCCH ₃	F	1	94,8	-CNCH ₃	F	1	-21,7
		2	76,6			2	-48,5
-CCCH ₃	H	1	100,1	-CNCH ₃	H	1	-26,4
		2	80,9			2	-53,5
-CCCH ₃	OMe	1	96,7	-CNCH ₃	OMe	1	-30,5
		2	83,8			2	-46,6

Для получения комплексов с ацетиленовым заместителем ΔG^0 реакции по обоим путям больше нуля, то есть эти реакции термодинамически невыгодны. Для реакций получения продукта замещения с изонитрилами свободная энергия Гиббса отрицательна. Однако, в обоих случаях меньшее значение свободной энергии имеет вторая реакция – та, в ходе которой получается не целевой продукт, а комплекс с двумя присоединёнными молекулами.

Стоит отметить, что расчёт проводился без учёта температуры реакции (все данные по умолчанию даны для стандартной температуры 25°C) и других параметров среды, которые так же могут влиять на энергию процесса или предотвращать конкурирующие реакции (полный учёт растворителя, наличие вместо отдельной молекулы, их совокупности, дегазация раствора). Таким образом, остаётся вероятность получения целевого продукта с заметными выходами. Также нужно отметить, что такой тридентатный хелатирующий лиганд должен обладать довольно большой кинетической заторможенностью в реакции. В результате целевой продукт вполне может быть получен. Особенно, в случае замещения на изонитрил.

3.4 Фотофизические свойства продуктов замещения хлоридного лиганда

В случае полученного лигандного окружения преобладает безызлучательная релаксация из возбуждённого состояния. В результате чего данные комплексы не способны люминесцировать. Однако, моделирование фотофизических свойств для

фосфиновой, алкильной и изонитрильной серий было проведено, исходя из существования возможности получения этих комплексов другими способами (по крайней мере для двух последних серий, где синтез вовсе не был проведён).

При помощи НТО (рис. 27 – 35) было проанализировано изменение электронной плотности при возбуждении на первый синглетный уровень (переход $S_0 \rightarrow S_1$) для всех трёх серий.

В случае комплексов с трифенилфосфином и метилацетиленом, как и в случае с исходными «хлоридными» комплексами, наблюдаются внутрилигандные (ILCT) π - π^* и металл-лигандные переходы (MLCT), характерные для циклометаллированных комплексов платины (II). На первый взгляд все схемы выглядят абсолютно одинаковыми, однако, рассмотрев их более подробно, можно заметить отличие в распределении электронной плотности в основном состоянии комплексов с метокси-заместителем. На рисунках изменения электронной плотности видно, что атом кислорода метокси-группы влияет на структуру электронной плотности в координированном к платине бензольном кольце (хотя и не очень явно). При возбуждении он также отдаёт электронную плотность в другую часть лиганда. Можно заметить, что в этом случае ILCT становится интенсивнее, чем MLCT.

В трёх сериях (фосфиновая, изонитрильная и хлоридная) заместитель, занимающий четвёртую координационную вакансию платины, не участвует в формировании ни основного, ни возбуждённого состояния и не оказывает влияния на фотофизические свойства. Однако, в случае комплексов с метилацетиленом электронная плотность в основном состоянии почти полностью локализована на этом лиганде (а не на циклометаллирующем) и на атоме платины. Возбуждённое же состояние по виду практически не отличается от такового в других, описанных ранее, сериях и является симметричным. В этих комплексах возрастает доля MLCT – перехода, но вместе с тем появляется перенос заряда с одного лиганда на другой – LL'CT. Это приводит к тому, что заместители, влияние которых изучается, теперь находятся далеко от фрагментов, участвующих в электронных переносах. В этом случае совсем не наблюдаются различия внутри серии, зависящие от донорной способности заместителя в пара-положении фенильного кольца.

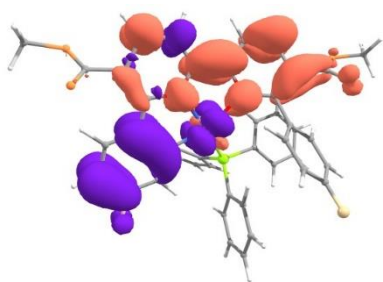


Рис 27. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = F$, $L = PPh_3$

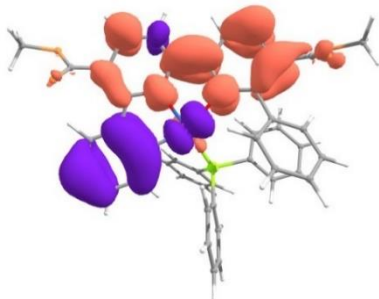


Рис 28. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = H$, $L = PPh_3$

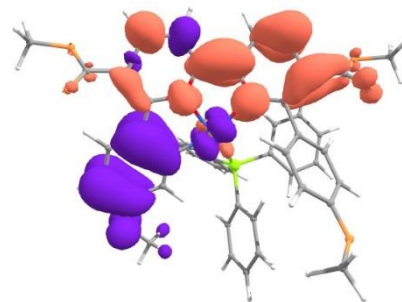


Рис 29. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = OMe$, $L = PPh_3$

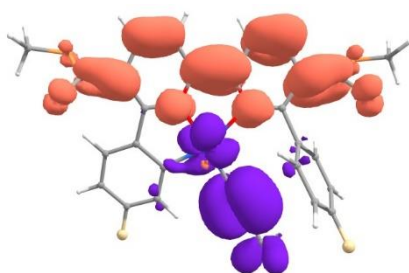


Рис 30. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = F$, $L = CCCH_3$

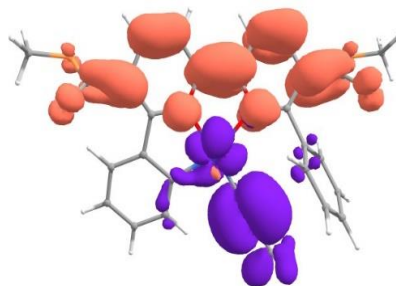


Рис 31. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = H$, $L = CCCH_3$

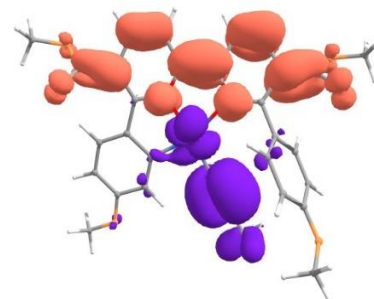


Рис 32. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = OMe$, $L = CCCH_3$

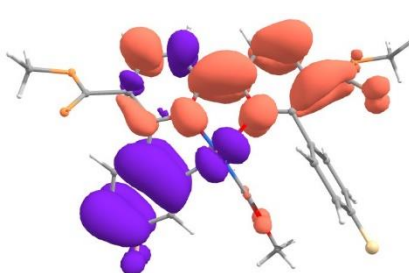


Рис 33. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = F$, $L = CNCH_3$

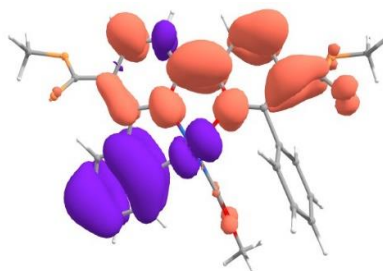


Рис 34. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = H$, $L = CNCH_3$

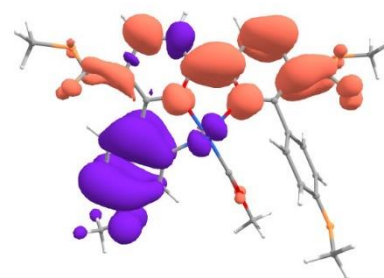


Рис 35. Анализ орбиталей методом NTO для комплекса с $R = OMe$, $L = CNCH_3$

Для всех комплексов смоделированы спектры поглощения (Рис. 36-38) и эмиссии (Рис. 39-41), что представлено в таблице 6 (для сравнения в ней также представлены значения для исходных комплексов с хлоридным лигандом, о которых уже говорилось). Также рассчитаны NTO для перехода $T_1 \rightarrow S_0$ (Рис. 42-50), последовательное сравнение которых с рис. 26-35 позволяет сделать вывод о схожести возбуждённых синглетного и триплетного состояний. Данный факт означает, что при возбуждении не происходит электронной перестройки в молекуле.

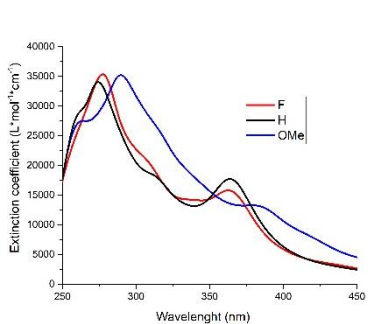


Рис 36. Рассчитанные спектры поглощения серии комплексов с одним фосфиновым заместителем

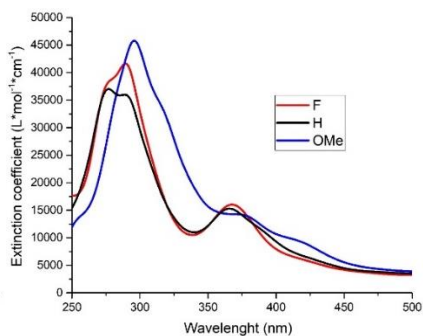


Рис 37. Рассчитанные спектры поглощения серии комплексов с одним алкиновым заместителем

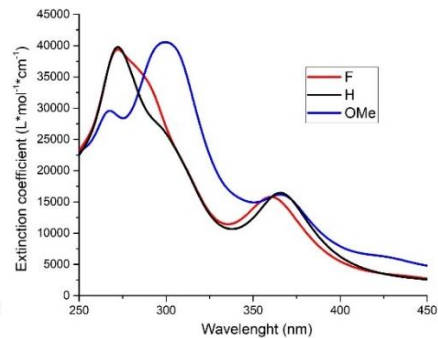


Рис 38. Рассчитанные спектры поглощения серии комплексов с одним изонитрильным заместителем

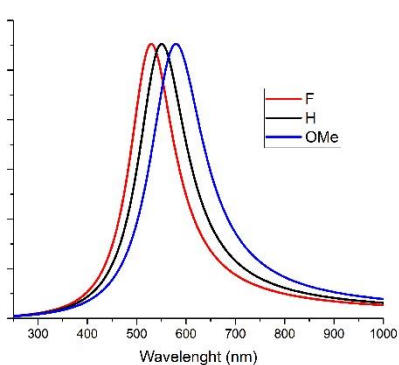


Рис 39. Рассчитанные спектры эмиссии серии комплексов с одним фосфиновым заместителем

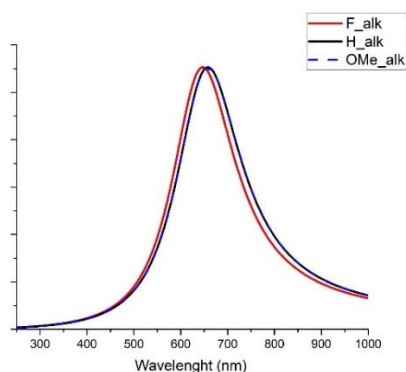


Рис 40. Рассчитанные спектры эмиссии серии комплексов с одним алкиновым заместителем

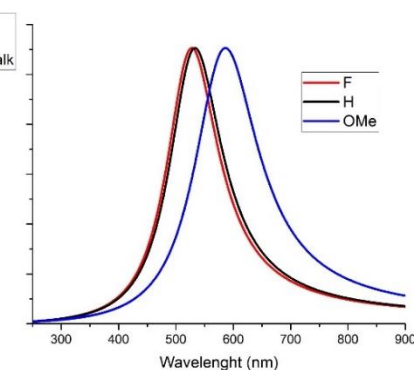


Рис 41. Рассчитанные спектры эмиссии серии комплексов с одним изонитрильным заместителем

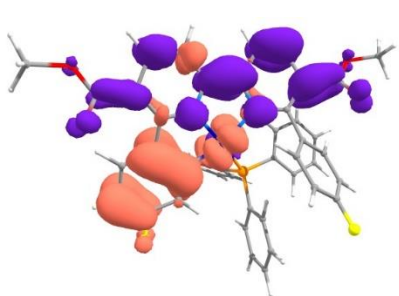


Рис 42. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=F, L=PPh₃

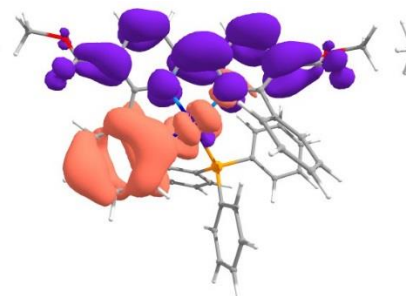


Рис 43. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=H, L=PPh₃

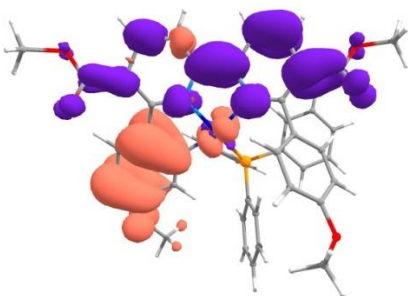


Рис 44. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=OMe, L=PPh₃

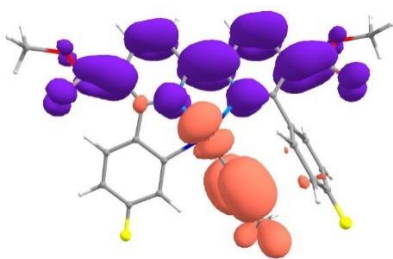


Рис 45. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=F, L=CCCH₃

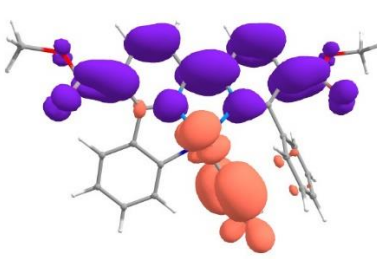


Рис 46. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=H, L=CCCH₃

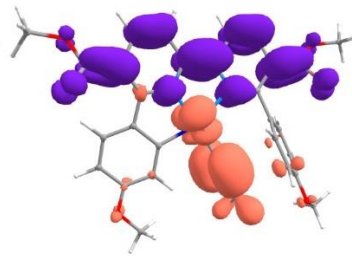


Рис 47. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=OMe, L=CCCH₃

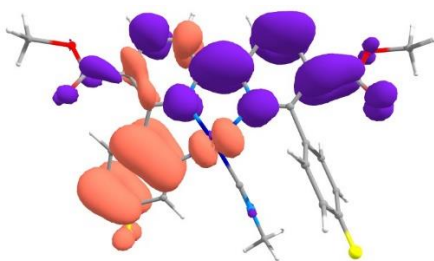


Рис 48. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=F, L=CNCH₃

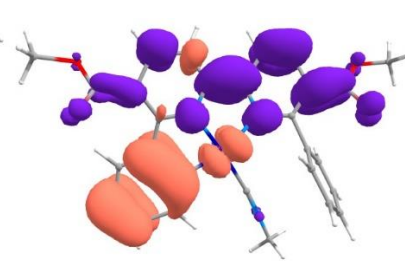


Рис 49. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=H, L=CNCH₃

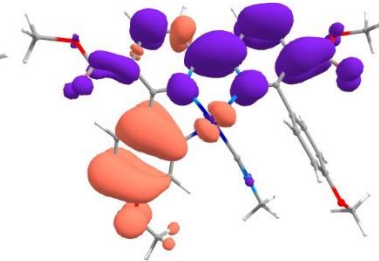


Рис 50. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса с R=OMe, L=CNCH₃

Более подробно проведём рассмотрение полученных модельных спектров. Во-первых, отметим, что к красному сдвигу поглощения и эмиссии, привело только введение на место атома хлора метилацетиленом. Это можно объяснить, исходя из описанных ранее теоретических представлений о причинах таких сдвигов. Замещающие лиганды понижают энергию возбуждённого состояния (являясь лигандами сильного поля), из-за чего уменьшается разница энергий между основным и возбуждённым уровнем. Но, как было показано, фосфиновые и изонитрильные лиганды не меняют распространение электронной плотности комплексов ни в основном, ни в возбуждённых состояниях, а также её переход при возбуждении или эмиссии. В случае же ацетиленовых комплексов, в которых электронная плотность при возбуждении молекулы уходит преимущественно с метилацетиленового лиганда, действительно наблюдается сдвиг эмиссии в красную область.

Теперь рассмотрим изменение фотофизических величин внутри серий, чтобы сделать вывод о том, какое влияние оказывают донорно-акцепторные свойства заместителей в пара-положении фенильного кольца в 6,6'-фенил-2,2'-бипиридиновых лигандах. Видно, что исходное предположение подтверждается и, действительно, акцепторный фтор сдвигает максимумы поглощения и эмиссии в синюю область, а

донорный метокси-заместитель – в красную. Однако, величины максимумов поглощения комплексов со фтором в пределах погрешности равны этим величинам у реперных комплексов (R = H). Сдвиг максимума эмиссии также проявляется хуже, чем это происходит под влиянием метокси-заместителя.

Отдельно обратим внимание на комплексы с метилацетиленом. Значения фотофизических параметров всех комплексов в этой серии настолько близки, что сложно говорить о каком-либо заметном влиянии заместителя. И действительно, если вспомнить структуру распределения электронной плотности, в этой серии в основном состоянии она локализована в большей степени на тройной связи введённого лиганда (метилацетилена), а в возбуждённом – в бипиридиновом фрагменте. Таким образом, варьирование донорно-акцепторной способности заместителя в фенильном кольце NNC-лиганда не влияет ни на основное, ни на возбуждённое состояние, а значит и на характер перехода между ними.

Таблица 6. Расчётные значения длин волн максимумов поглощения и эмиссии всех изученных комплексов

L	R	Длина волны поглощения (нм)	Длина волны эмиссии (нм)
-Cl	F	283	580
	H	280	602
	OMe	291	626
PPh ₃	F	277	530
	H	274	551
	OMe	289	579
-CCCH ₃	F	289	647
	H	283	658
	OMe	295	658
CNCH ₃	F	277	528
	H	272	533

3.5 Фотофизические свойства продуктов присоединения двух молекул фосфина, алкина или изонитрила

Были исследованы также продукты реакций второго типа. Для фосфиновых комплексов, которые были получены экспериментально спектры поглощения были измерены, а также рассчитаны. Между ними наблюдается довольно хорошее согласие (рис. 51-53). В целом все три спектра довольно похожи между собой – имеют одиночный интенсивный пик в высокоэнергетической области и пик низкой интенсивности в области более длинных волн. Для остальных двух серий спектры

поглощения были только смоделированы (Рис. 54-55). Интересно отметить, как сильно в этом случае выражен пик перехода $S_0 \rightarrow S_1$, чего не наблюдалось в спектрах поглощения продуктов замещения. Важно, что этот пик проявляется и на экспериментальных спектрах. Это значит, что возбуждение с большей вероятностью может быть аппроксимировано именно этим переходом.

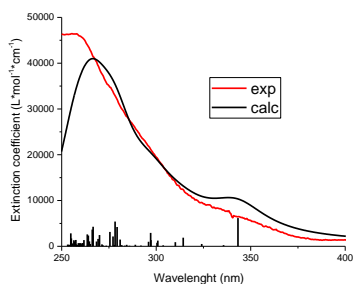


Рис 51. Экспериментальный и рассчитанный спектр поглощения $[\text{Pt}(\text{NNC-H})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

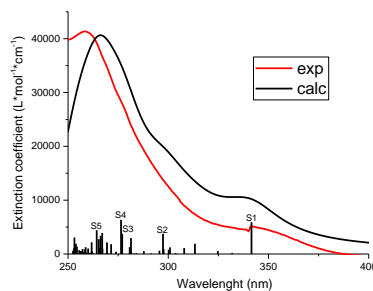


Рис 52. Экспериментальный и рассчитанный спектр поглощения $[\text{Pt}(\text{NNC-F})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

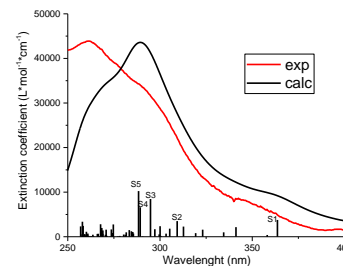


Рис 53. Экспериментальный и рассчитанный спектр поглощения $[\text{Pt}(\text{NNC-OMe})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

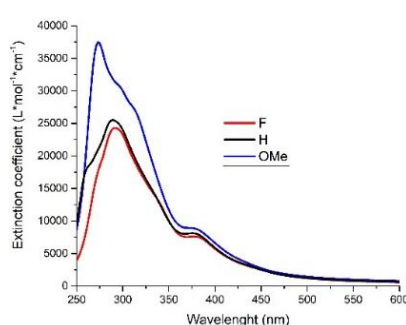


Рис 54. Рассчитанные спектры поглощения серии с двумя алкиновыми заместителями

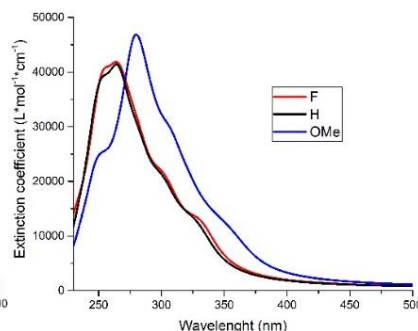


Рис 55. Рассчитанные спектры поглощения серии с двумя изонитрильными заместителями

На рис. 56-64 изображены НТО перехода $S_0 \rightarrow S_1$. Заметно, что фосфиновые и изонитрильные лиганды не принимают участия в поглощении. И изучаемый переход, как и в случае с продуктами замещения хлоридного лиганда, представляет собой смесь ΠLCT и MLCT . В случае метилацетилена, обе присоединившиеся молекулы активно участвуют в формировании возбуждённого состояния, донируя свою электронную плотность на металл и NNC -лиганд – проявляется $\text{LL}'\text{CT}$, что было также и в случае комплексов с одним таким лигандом. НТО перехода $T_1 \rightarrow S_0$ (рис. 65-73) имеют схожую

структуру, но с обратным знаком. Как и в предыдущих сериях, это означает, что при возбуждении не происходит перестройка структуры.

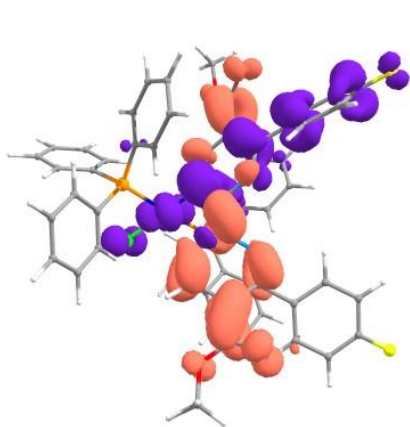


Рис 56. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-F})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

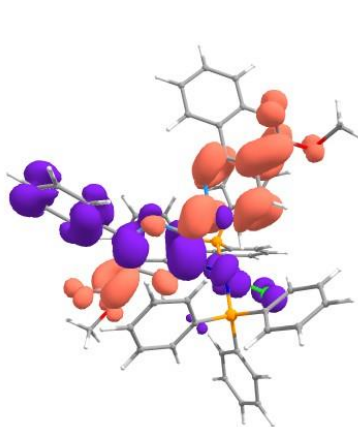


Рис 57. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-H})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

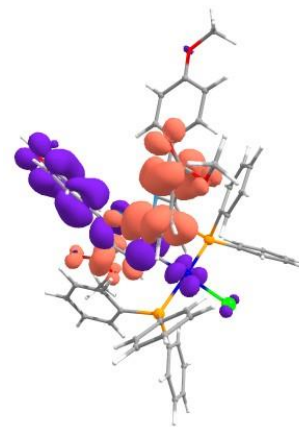


Рис 58. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-OMe})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

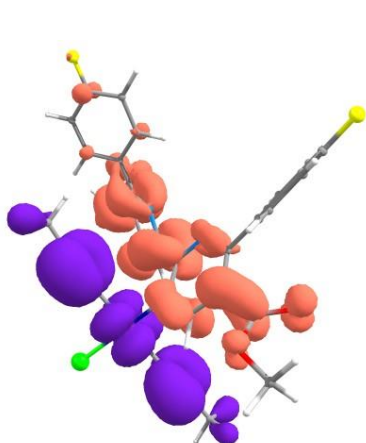


Рис 59. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-F})(\text{CCCH}_3)_2\text{Cl}]$

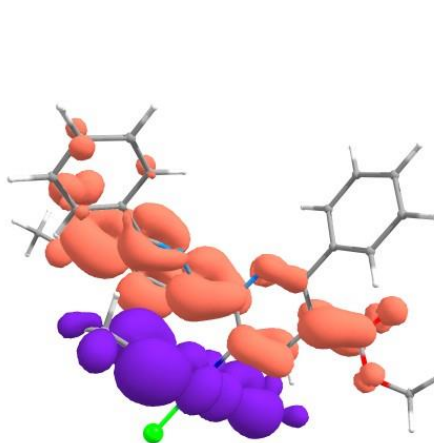


Рис 60. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-H})(\text{CCCH}_3)_2\text{Cl}]$

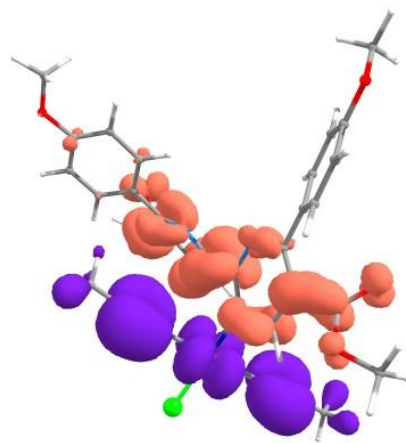


Рис 61. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-OMe})(\text{CCCH}_3)_2\text{Cl}]$

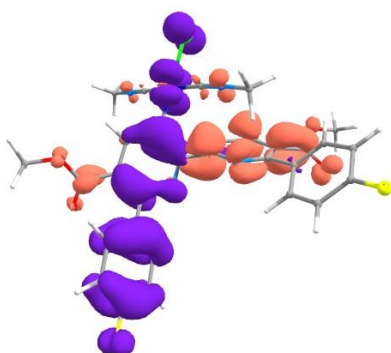


Рис 62. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-F})(\text{CNCH}_3)_2\text{Cl}]$

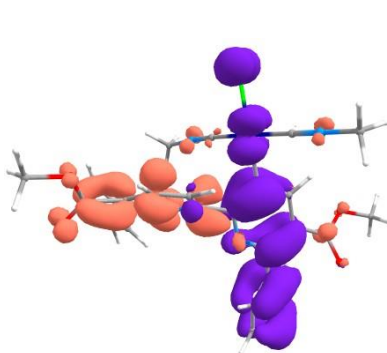


Рис 63. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-H})(\text{CNCH}_3)_2\text{Cl}]$

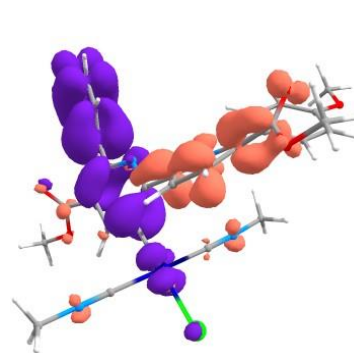


Рис 64. NTO перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-OMe})(\text{CNCH}_3)_2\text{Cl}]$

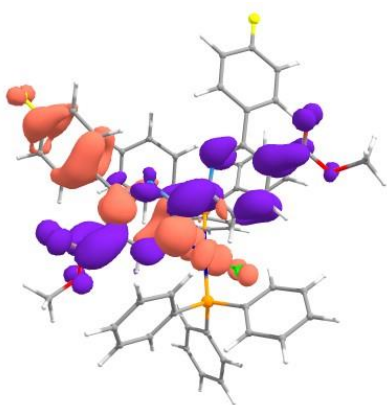


Рис 65. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-F})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

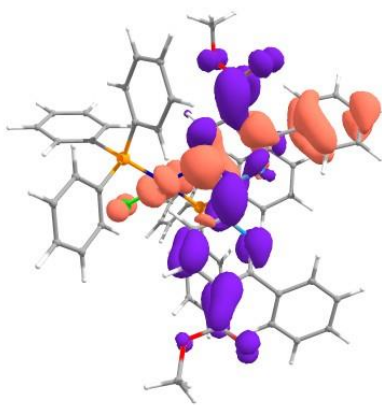


Рис 66. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-H})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

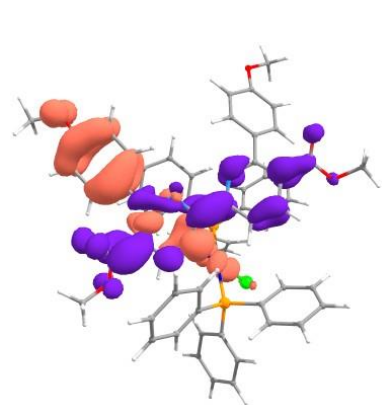


Рис 67. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-OMe})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

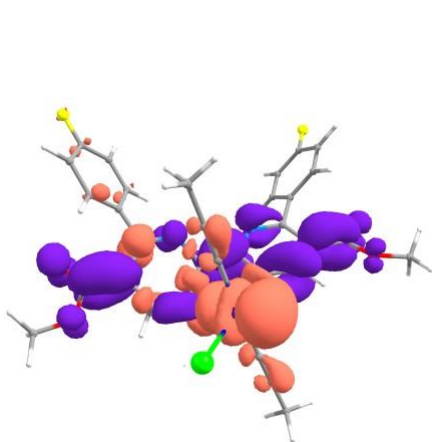


Рис 68. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-F})(\text{CCCH}_3)_2\text{Cl}]$

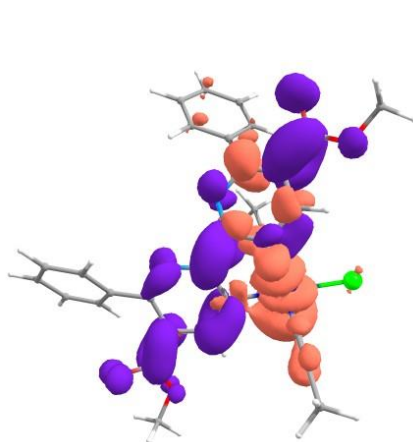


Рис 69. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-H})(\text{CCCH}_3)_2\text{Cl}]$

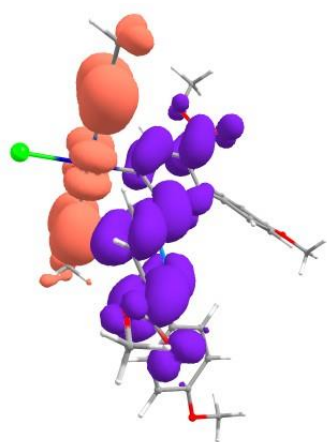


Рис 70. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-OMe})(\text{CCCH}_3)_2\text{Cl}]$

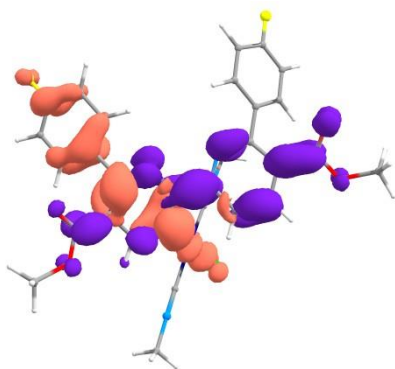


Рис 71. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-F})(\text{CNCH}_3)_2\text{Cl}]$

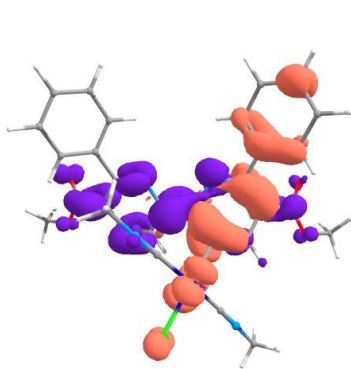


Рис 72. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-H})(\text{CNCH}_3)_2\text{Cl}]$

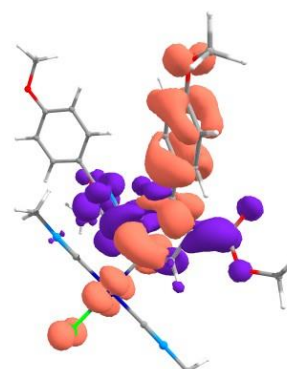


Рис 73. NTO перехода $T_1 \rightarrow S_0$ комплекса $[\text{Pt}(\text{NNC-OMe})(\text{CNCH}_3)_2\text{Cl}]$

Длины волн эмиссии были рассчитаны, несмотря на то, что такие комплексы не способны люминесцировать ввиду представлений, описанных в литературном обзоре.

На рис. 74-76 представлены смоделированные спектры эмиссии для фосфиновых, алкиновых и изонитрильных серий соответственно.

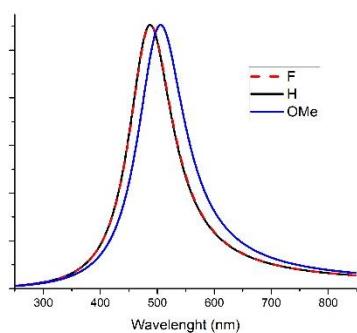


Рис 74. Смоделированный спектр эмиссии серии с двумя фосфиновыми заместителями

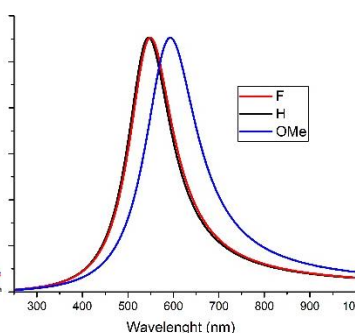


Рис 75. Смоделированный спектр эмиссии серии с двумя алкиновыми заместителями

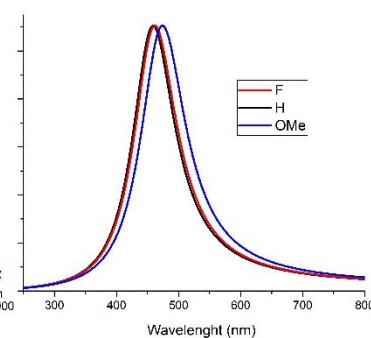


Рис 76. Смоделированный спектр эмиссии серии с двумя изонитрильными

В случае этой серии нет смысла проводить подробный анализ влияния донорной способности заместителя. Однако, отметим, что как в спектрах поглощения, так и в спектрах эмиссии, наблюдается почти полное совпадение линий комплексов с фторидным и водородным заместителем, тогда как комплекс с метокси-заместителем предсказуемо сдвинут в длинноволновую область. Что в разной степени наблюдалось и во всех предыдущих сериях. Одно из самых простых объяснений подобного поведения – недостаточная акцепторная способность фторидного заместителя. Действительно, метокси-группа – сильный донор с точки зрения органической химии, а фтор – очень слабый акцептор. В этом случае можно надеяться, что введение более сильных акцепторов в это положение приведёт к большему сдвигу.

Выводы

В работе представлены результаты синтеза серии комплексов платины (II) с циклометаллирующими лигандами на основе 6,6'-фенил-2,2'-бипиридинов с различными по донорной способности заместителями. Также проведена попытка замещения хлоридного лиганда в этих комплексах на трифенилфосфин. На основании экспериментального и теоретического исследования фотофизических параметров этих комплексов можно сделать следующие выводы:

Экспериментально измеренные спектры эмиссии демонстрируют закономерный сдвиг максимума в коротковолновую область в случае введения акцепторного заместителя (-F). С донорным (-OMe) заместителем тоже наблюдается смещение в область коротких волн, но сопровождающееся расщеплением полосы в спектре и проявлением её колебательной структуры, что указывает на значительное увеличение доли ИЛСТ.

В синтезированных комплексах реакция с трифенилфосфином приводит к перекоординации NNC-лиганда, который становится монодентатным C-лигандом, координированным в пара-положение к хлоридному лиганду. Освободившиеся две вакансии заполнены двумя молекулами трифенилфосфина. Квантовохимический расчёт значений свободной энергии Гиббса показал, что замещение хлоридного лиганда на фосфины, а также алкины или изонитрилы маловероятно.

Согласно расчетам, в хлоридных, трифенилфосфиновых, и метилизонитрильных комплексах наблюдается внутрилигандный перенос заряда (ИЛСТ). Это приводит к тому, что донорный заместитель (OMe) в фенильном кольце сдвигает максимумы поглощения и эмиссии в красную область, а акцепторный (F) – в синюю.

В комплексах с метилацетиленом, где при возбуждении проявляется межлигандный перенос заряда (LL'CT), влияние донорно-акцепторных свойств заместителей (OMe и F) не наблюдается.

Таким образом, экспериментальное и теоретическое исследование платиновых комплексов показало, что настройка фотофизических параметров путём введения или удаления лигандов разной донорно-акцепторной способности на периферии циклометаллирующего лиганда возможна.

Благодарности

Особую благодарность выражаю сотруднику кафедры квантовой химии, моему научному руководителю, к.х.н., доц. Порсеву Виталию Вениаминовичу, за обучение и помощь в написании моей выпускной квалификационной работы.

Синтез веществ был осуществлён на кафедре неорганической химии Института химии СПбГУ в лаборатории L@TMC. Выражаю благодарность сотрудникам этой лаборатории к.х.н. Шакировой Юлие Равиловне, руководящей процессом синтеза и характеристики веществ, и д.х.н. проф. Тунику Сергею Павловичу – руководителю лаборатории, выразившему большую заинтересованность в данной работе.

Анализ веществ проводился с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества». Благодарю сотрудников центров за оперативную работу и качество получаемых результатов.

Расчеты были выполнены на кафедре квантовой химии Института химии СПбГУ с использованием оборудования ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ».

Список цитированной литературы

1. Evans R.C. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes / R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2006. – Vol. 250. – № 15-16. – P. 2093-2126.
2. The synthesis, crystal structure and photophysical properties of mononuclear platinum (II) 6-phenyl-[2,2']bipyridinyl acetylde complexes / R. Liu [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2011. – Vol. 88. – № 1. – P. 88-94.
3. Mathew I. Photophysics of Pt(II) 4,6-diphenyl-2,2'-bipyridyl complexes in solution and in LB film / I. Mathew, W. Sun // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – Vol. 694. – № 17. – P. 2750-2756.7. A Diiminoplatinum(II) Complex of 4-Ethynylbenzo-15-crown-5 as a Luminescent Sensor for Divalent Metal Ions / P.K.M. Siu [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 2003. – № 15. – P. 2749-2752.
4. A Submicrometer Wire-to-Wheel Metamorphism of Hybrid Tridentate Cyclometalated Platinum (II) Complexes / W. Lu [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – № 24. – P. 4568-4572.
5. Chen Y. Phosphorescent organoplatinum(II) complexes with a lipophilic anion: supramolecular soft nanomaterials through ionic self-assembly and metallophilicity / Y. Chen, C.-M. Che, W. Lu // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – P. 5371-5374
6. Electrochromic and proton-induced phosphorescence properties of Pt(II) chlorides with arylamine functionalized cyclometalating ligands / D. Qiu [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2013. – Vol. 1.4 - P.695-704
7. A Diiminoplatinum(II) Complex of 4-Ethynylbenzo-15-crown-5 as a Luminescent Sensor for Divalent Metal Ions / P.K.M. Siu [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 2003. – № 15. – P. 2749-2752.
8. A two-photon excited luminescence of water-soluble rhodamine–platinum (II) complex: Fluorescent probe specific for Hg²⁺ detection in live cell / J.F. Zhang [et al.] // *Talanta*. – 2010. – Vol. 83. – № 2. – P. 658-662.
9. Cyclometalated Platinum (II) Complexes as Highly Sensitive Luminescent Switch-On Probes for Practical Application in Protein Staining and Cell Imaging / P. Wu [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – № 15. – P. 3652-3656.

10. Photooxidation of Olefins under Oxygen in Platinum (II) Complex-Loaded Mesoporous Molecular Sieves / K. Feng [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 45. – P. 14685-14690.
11. A comparison of excited state properties between two different N-heterocyclic platinum (II) complexes / B. Yang [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – Vol. 1097. – P. 23-28.
12. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy / J.R. Lakowicz. – 3rd ed. – New York: Springer, 2006. – 954 p.
13. Luminescence quenching of cyclometalated Pt(II) complexes by halogenide ions / M.S. Khakhalina [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 106. – № 4. – P. 520-522.
14. Williams J.A.G. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Platinum / J.A.G. Williams // *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II* / eds. V. Balzani, S. Campagna. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. – Vol. 281. – Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds. – P. 205-268.
15. Luminescent Pincer Platinum (II) Complexes with Emission Quantum Yields up to Almost Unity: Photophysics, Photoreductive C–C Bond Formation, and Materials Applications / P.-K. Chow [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – Luminescent Pincer Platinum (II) Complexes with Emission Quantum Yields up to Almost Unity. – № 7. – P. 2084-2089.
16. Light-Emitting Tridentate Cyclometalated Platinum (II) Complexes Containing σ -Alkynyl Auxiliaries: Tuning of Photo- and Electrophosphorescence / W. Lu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – Light-Emitting Tridentate Cyclometalated Platinum (II) Complexes Containing σ -Alkynyl Auxiliaries. – № 15. – P. 4958-4971.
17. The effect of phenyl group on the electronic and phosphorescent properties of cyclometalated analogues of platinum (II) terpyridine complexes: a theoretical study / L.L. Shi [et al.] // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2009. – Vol. 124. – The effect of phenyl group on the electronic and phosphorescent properties of cyclometalated analogues of platinum (II) terpyridine complexes. – № 1-2. – P. 29-36.

18. Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

19. Peverati R. Screened-exchange density functionals with broad accuracy for chemistry and solid-state physics / R. Peverati, D.G. Truhlar // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14. – № 47. – P. 16187.

20. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations, <http://www.chemcraftprog.com>.

21. D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1990, 77, pp 123–141.

22. S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, “Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects,” *Chem. Phys.*, 55 (1981) 117-29. DOI: 10.1016/0301-0104(81)85090-2

23. The official home of MATLAB software. MATLAB is the easiest and most productive software, <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>

24. Lu T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – Vol. 33. – Multiwfn. – № 5. – P. 580-592.

25. Koch W. A chemist’s guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2001. - p. 3-65.

26. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – Vol. 120. –

The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements. – № 1-3. – P. 215-241.

27. Exploring excited states using Time Dependent Density Functional Theory and density-based indexes / C. Adamo [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – Vols. 304-305. – P. 166-178.

28. Runge E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems / E. Runge, E.K.U. Gross // *Physical Review Letters*. – 1984. – Vol. 52. – № 12. – P. 997-1000.

29. Ullrich C. Time-dependent density-functional theory: concepts and applications: Oxford graduate texts. Time-dependent density-functional theory / C. Ullrich. – Oxford ; New York: Oxford University Press, 2012. – 526 p.

30. Martin R.L. Natural transition orbitals / R.L. Martin // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 118. – № 11. – P. 4775-4777.

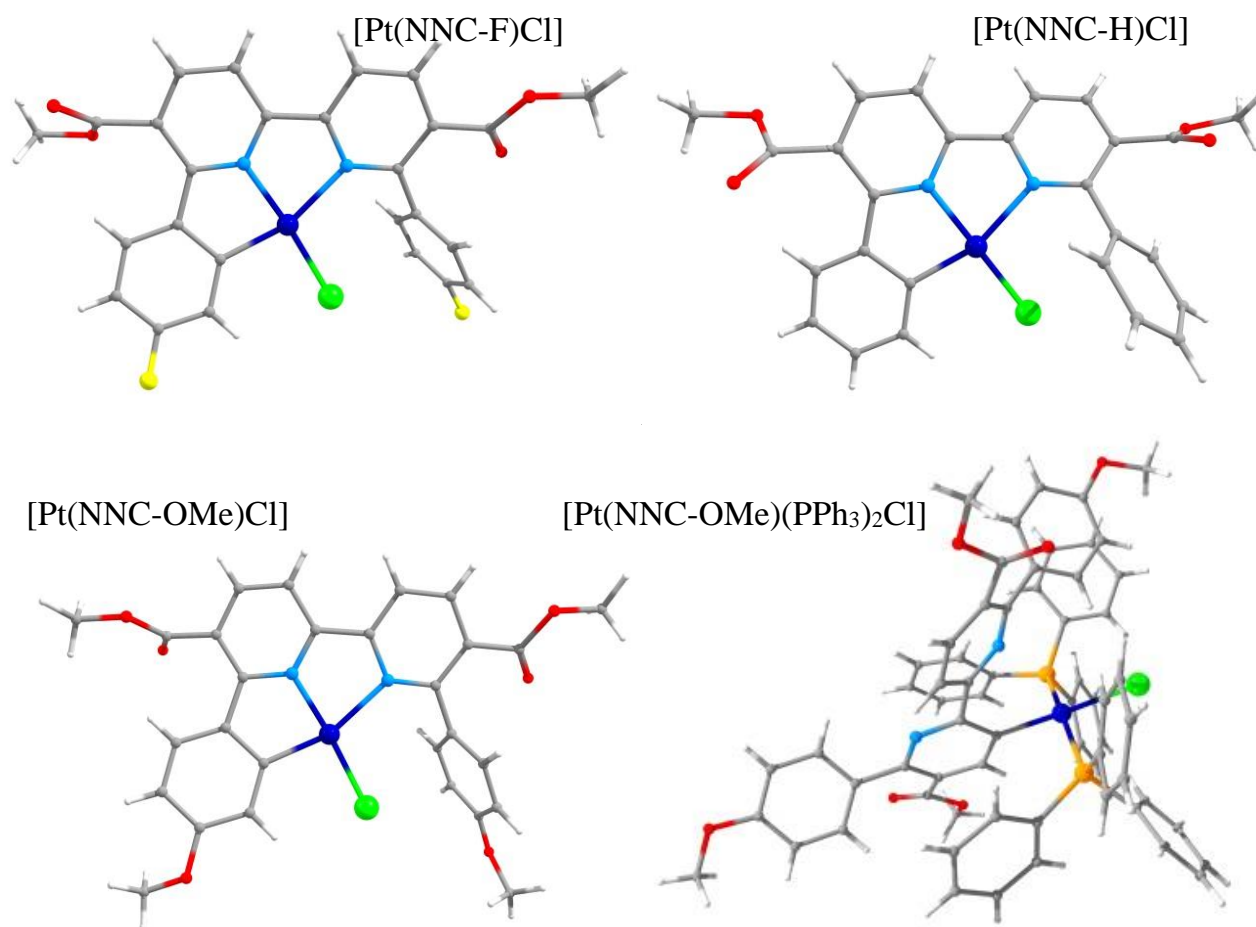
31. Lu T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – Vol. 33. – Multiwfn. – № 5. – P. 580-592.

32. Cave G.W.V. High-Yield Synthesis of a CANAC Tridentate Platinum Complex / G.W.V. Cave, N.W. Alcock, J.P. Rourke // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18. – № 9. – P. 1801-1803.

33. Synthesis, structures and spectroscopic properties of platinum(II), copper(I) and zinc(II) complexes bearing 4-(p-dimethylaminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine ligand / Q.-Q. Xu [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 362. – № 8. – P. 2529-2536.

Приложение А

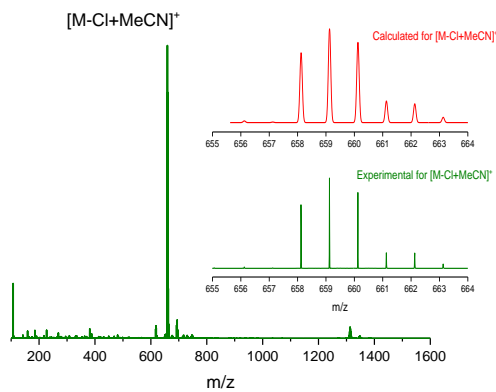
Структуры комплексов, полученные методом рентгеновской дифракции



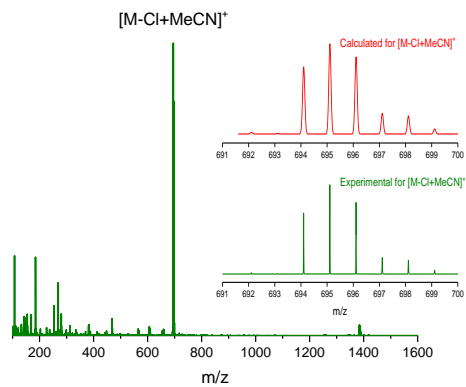
Приложение Б

ESI MS⁺ спектры комплексов, полученные в растворе ацетонитрила

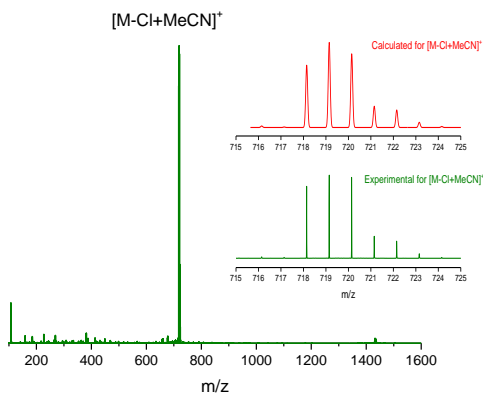
[Pt(NNC-H)Cl]



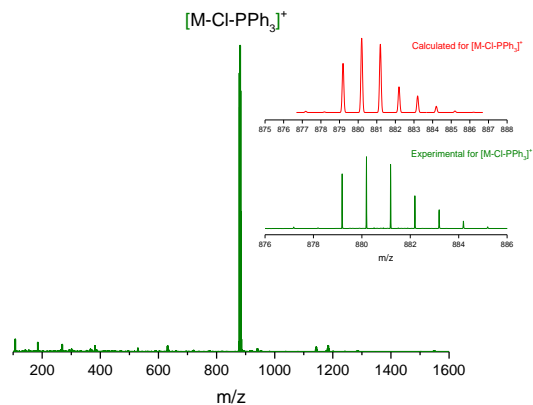
[Pt(NNC-F)Cl]



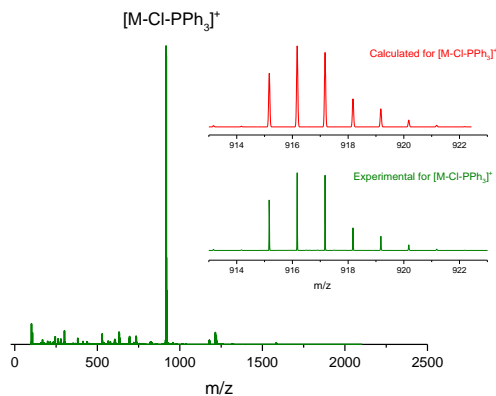
[Pt(NNC-OMe)Cl]



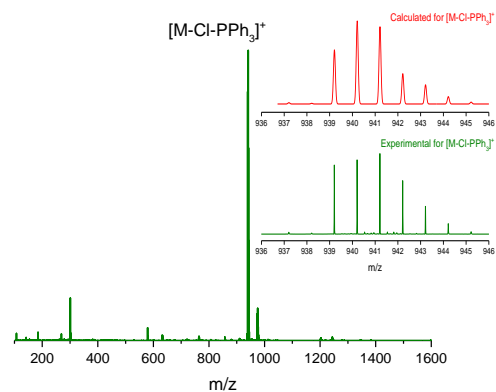
[Pt(NNC-H)(PPh₃)₂Cl]



[Pt(NNC-F)(PPh₃)₂Cl]



[Pt(NNC-OMe)(PPh₃)₂Cl]

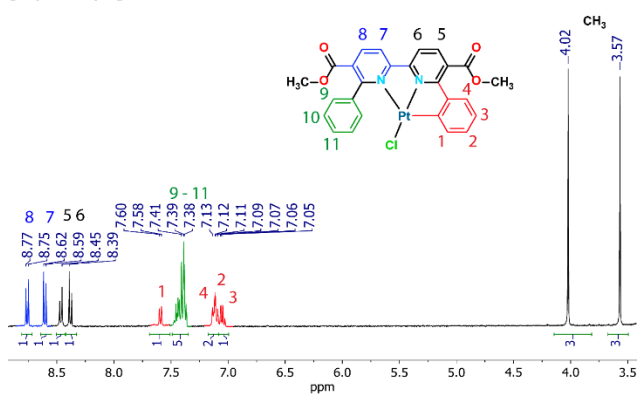


Приложение В

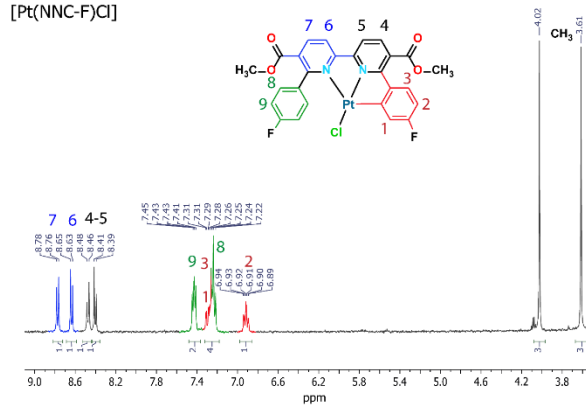
ЯМР-спектры полученных соединений

^1H ЯМР – спектры с соотношением сигналов, DMSO-d₆, 400 Гц, комнатная температура.

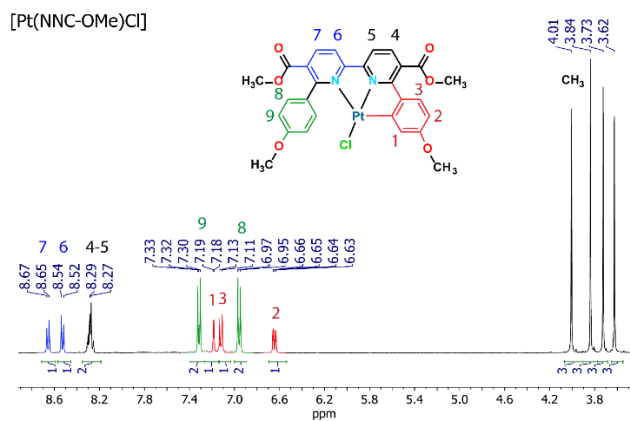
[Pt(NNC-H)Cl]



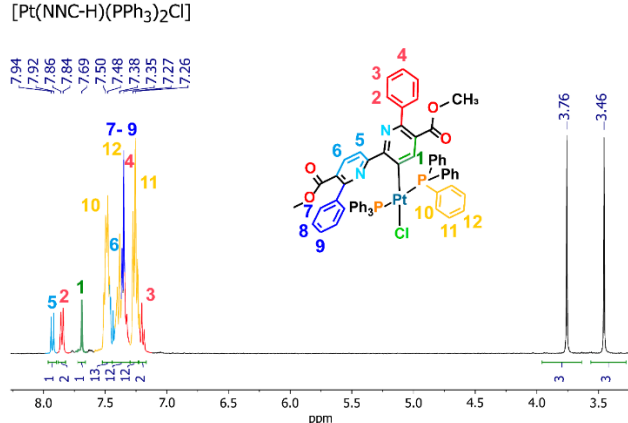
[Pt(NNC-F)Cl]



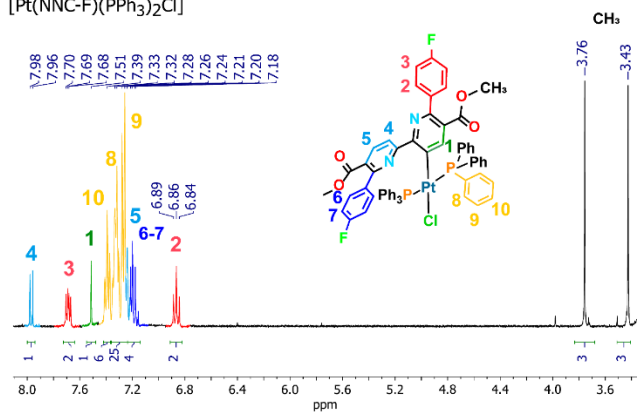
[Pt(NNC-OMe)Cl]



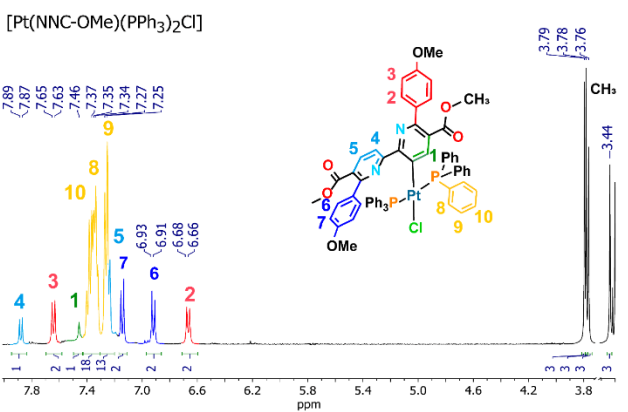
[Pt(NNC-H)(PPh₃)₂Cl]



[Pt(NNC-F)(PPh₃)₂Cl]



[Pt(NNC-OMe)(PPh₃)₂Cl]



^{31}P ЯМР-спектры, DMSO-d₆, 400 Гц, комнатная температура.

