

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА Pd(II) С 1,7-ФЕНАНТРОЛИНОМ

*Разработан синтез аммиачного циклометаллированного комплекса Pd(II)  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]ClO_4$ , где 1,7-Phen — 1,7-фенантролинат-ион, приводящий к 20%-ному выходу. Изучены электронные абсорбционные и эмиссионные свойства полученного соединения.*

**Ключевые слова:** циклометаллированные комплексы, люминесценция, спектральные свойства, 1,7-фенантролин.

M. Nikolaeva

## SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF AMMONIA Pd(II) COMPLEX WITH 1,7-PHENANTHROLINE

*A method of synthesis of ammonia cyclometalated Pd(II) complex  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]ClO_4$ , where 1,7-Phen is 1,7-fenanthroline ion has been developed resulting in the yield of 20%. The electronic absorption and emission properties of the complex have been studied.*

**Keywords:** cyclometalated complexes, luminescence, spectral properties, 1,7-phenanthroline.

Хорошо известно, что благодаря интенсивной и долгоживущей люминесценции циклометаллированные комплексы металлов платиновой группы (Pt(II), Pt(IV), Pd(II), Rh(III) и Ir(III)) и золота(III) могут быть использованы как люминесцирующие материалы, сенсоры на молекулярный кислород, температурные сенсоры [2; 3; 7; 8; 10]. Некоторые комплексы иридия(III) предложены для создания светодиодов нового поколения (OLED-типа) [12; 13], а комплексы платины(II) — для сенсорных элементов на молекулярный кислород, галогенид-ионы, пары различных растворителей [4, с. 7–9]. Несмотря на множество синтезированных циклометаллированных платиновых координационных соединений практически отсутствуют комплексы с биомолекулами-лигандами (аминокислотами, пептидами, амиаком и др.), которые могли бы стать потенциальными прекурсорами для новых лекарственных препаратов [14; 15].

Цель работы — синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств аммиачного циклометаллированного комплекса палладия(II)  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]ClO_4$ , где 1,7-Phen — депротонированная форма 1,7-фенантролина (рис. 1).

Разработанная методика синтеза циклометаллированного комплекса  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]ClO_4$  состояла из четырех этапов:

- 1)  $PdCl_2 + 2 LiCl = Li_2[PdCl_4]$ ;
- 2)  $2 Li_2[PdCl_4] + 2 1,7-HPhen = [Pd(1,7-Phen)(m-Cl)]_2 \downarrow + 4 LiCl + 2 HCl$ ;
- 3)  $[Pd(1,7-Phen)(m-Cl)]_2 + 4 NH_3 = 2 [Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]Cl$ ;
- 4)  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]Cl + NaClO_4 = [Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]ClO_4 \downarrow + 2 NaCl$ .

---

\* Победитель конкурса поддержки публикационной активности молодых исследователей (проект 3.1.2, ПСР РГПУ им. А.И. Герцена).

На *первом этапе* из коммерчески доступного нерастворимого хлорида палладия(II) получали растворимый в метаноле тетрахлолопалладат(II) лития. Для этого навеску из хлорида палладия(II) и эквивалентного ему количества хлорида лития растворяли в метаноле при нагревании на магнитной мешалке. В течение 1–1,5 часов наблюдали постепенное их растворение и образование раствора тетрахлолопалладата(II) лития вишнево-красного цвета (уравнение 1).

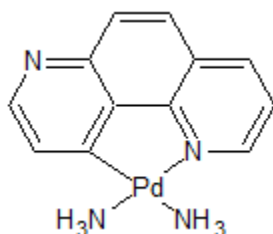


Рис. 1. Структурная формула  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]^+$

На *втором этапе* к полученному раствору  $Li_2[PdCl_4]$  «прикапывали» насыщенный метанольный раствор 1,7-фенантролина и продолжали перемешивать. В течение минуты наблюдали помутнение раствора и образование желтого осадка — димера  $[Pd(1,7-Phen)(m-Cl)]_2$  (уравнение 2). Для повышения выхода химической реакции взвесь продолжали перемешивать еще 30 минут. Далее полученный осадок собирали на фильтре, промывали холодным ( $t \sim 10^\circ C$ ) метанолом и сушили на воздухе. Выход димера составил 98%.

На *третьей стадии* к навеске димера приливали 1–2 мл водного насыщенного раствора аммиака. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке без нагрева. Об образовании аммиачного комплекса  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]Cl$  свидетельствовали практически мгновенное растворение желтого осадка и полученный прозрачный бесцветный раствор (уравнение 3).

Для дальнейших исследований необходимы координационные соединения, хорошо растворимые в органических растворителях. Ранее было установлено [3; 5; 11], что перхлоратные комплексы комплексов Pt(II) и Pd(II) плохо растворяются в воде, но хорошо — в ряде органических растворителей. Поэтому в водный раствор с аммиачным комплексом  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]Cl$  добавляли 10-кратный избыток насыщенного раствора перхлората натрия (уравнение 4). Наблюдали мгновенное выпадение мелкодисперсного белого осадка  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]ClO_4$ . Полученный осадок перхлората 1,7-фенантролинодиаминапалладия(II) собирали на фильтре, промывали холодной водой, высушивали на воздухе и хранили в закрытом бюксе при комнатной температуре.

Синтез комплекса  $[Pd(NH_3)_2(1,7-Phen)]ClO_4$  повторяли несколько раз, меняя массу исходного вещества (хлорида палладия(II)), но во всех случаях выход перхлоратного комплекса не превышал 20%.

Электронные абсорбционные спектры получали при комнатной температуре в этаноле на СФ-2000 (СКБ «Спектр», Санкт-Петербург, Россия), люминесцентные исследования — на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» (ООО «Люмекс», Санкт-Петербург, Россия) в этаноле, ИК-спектры — в таблетках KBr на фурье-спектрометре Shimadzu «IR-Prestiga-21» в Центре коллективного пользования факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена.

Сравнительный анализ результатов ИК-спектроскопии комплекса  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(1,7\text{-Phen})]\text{ClO}_4$  с ранее нами синтезированным близким по строению 7,8-бензо(н)хинолинатным комплексом  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Bhq}]\text{ClO}_4$  (рис. 2) [1; 3; 6] показал, что в состав внутренней сферы данного комплекса входят циклометаллирующий (1,7-фенантролин) и аммиачный лиганды, а в состав внешней сферы — перхлорат-ион (табл. 1).

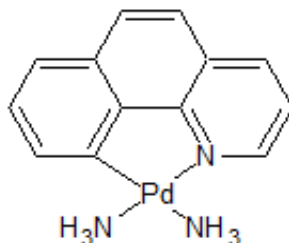


Рис. 2. Структурная формула  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Bhq}]^+$

Таблица 1

**Данные ИК-спектроскопии циклометаллированных комплексов  
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(1,7\text{-Phen})]\text{ClO}_4$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Bhq}]\text{ClO}_4$  [3]**

Соединение	$\nu(\text{C-H})^a$	$\nu(\text{C=N, C=C})$	$\nu(\text{N-H})$	$\text{ClO}_4^-$
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(1,7\text{-Phen})]\text{ClO}_4$	840	1623	3347	1109
	776	1486	3280	1089
	726	1399		626
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Bhq}]\text{ClO}_4$	833	1618	3348	1090
	764	1407	3275	623
	714			

В результате исследования электронных спектров поглощения свободного гетероциклического лиганда (1,7-НPhen) и аммиачного комплекса  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(1,7\text{-Phen})]\text{ClO}_4$  было выявлено (табл. 2):

1) батохромное смещение ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ) длинноволновых внутрелигандных (ВЛ)  $^1(\pi\text{-}\pi^*)$  оптических переходов, которые преимущественно локализованы на циклометаллированном лиганде (рис. 3);

2) в области 310 нм комплекс характеризуется (отсутствующим в свободном лиганде) длинноволновым поглощением  $^1(d\text{-}\pi^*)$ -типа, обусловленным переносом заряда с металла (Pd(II)) на 1,7-НPhen лиганд (ПЗМЛ);

3) сольватохромизм спектров поглощения, выражающийся в батохромном смещении ВЛ переходов комплекса (по сравнению с лигандом), обусловлен примешиванием электронной плотности палладия(II);

4) отсутствие полос поля лигандов  $^1(d\text{-}d^*)$ -типа, так как они маскированы интенсивными более коротковолновыми переходами.

**Параметры электронных спектров поглощения  
и люминесценции лиганда 1,7-НPhen и комплекса [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,7-Phen)]ClO<sub>4</sub>**

Соединение (растворитель)	Поглощение		Люминесценция	
	$\lambda_{\text{max}}$ нм ( $e \cdot 10^3$ , л/моль·см)	Отнесение	$\lambda_{\text{max}}$ нм (н, кК)	$\phi$ , мс
1,7-Нphen (этанол)	229 (49,6)	ВЛ	356	—
	231 (49,9)	ВЛ		
	267 (32,9)	ВЛ		
1,7-Нphen ( <i>N,N</i> -Диметилформаид)	268 (31,1)	ВЛ	—	—
[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1,7-Phen)]ClO <sub>4</sub> (этанол)	230 (31,5)	ВЛ	453 (1,5)	3,6
	273 (20,3)	ВЛ		
	307 <sup>n</sup> (8,6)	ПЗМЛ		
[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1,7-Phen)]ClO <sub>4</sub> ( <i>N,N</i> -Диметилформаид)	275 (38,0)	ВЛ	—	—
	310 <sup>n</sup> (12,1)	ПЗМЛ		

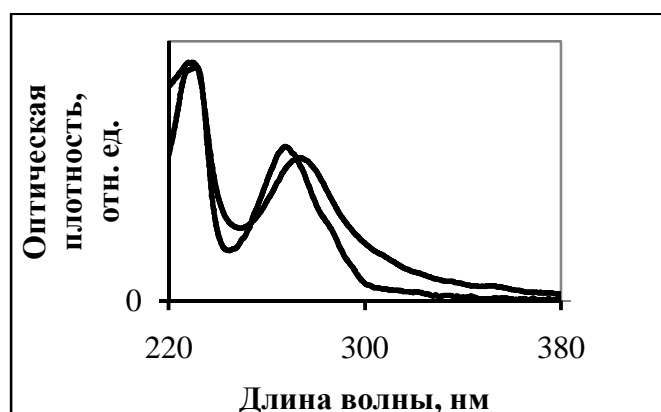


Рис. 3. Спектры поглощения в этаноле 1,7-НPhen (сплошная линия)  
и [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,7-Phen)]ClO<sub>4</sub> (штриховая линия) при комнатной температуре

Обозначение: *n* — плечо

Люминесцентные свойства (табл. 2) лиганда (1,7-НPhen) и комплекса ([Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,7-Phen)]ClO<sub>4</sub>) различны (рис. 4):

1) спектр люминесценции лиганда находится в ближней УФ-области ( $\lambda_{\text{max}} = 356$  нм), время жизни — в наносекундном диапазоне. Поэтому данная люминесценция относится к флуоресценции. Более того, она надежно фиксируется в широком температурном диапазоне (от 77 К до комнатной температуры);

2) колебательно структурированный спектр люминесценции [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,7-Phen)]ClO<sub>4</sub> и моноэкспоненциальный миллисекундный диапазон времени жизни позволяют отнести излучение комплекса к фосфоресценции. Комплекс люминесцирует только при 77 К.

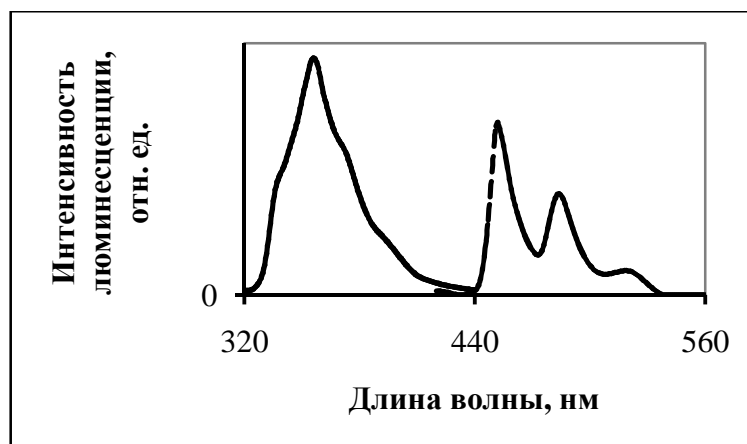


Рис. 4. Спектры люминесценции в этаноле 1,7-HPPhen (сплошная линия) и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(1,7\text{-Phen})]\text{ClO}_4$  (штриховая линия) при 77 К

Таким образом, разработана методика многоступенчатого синтеза и получено соединение с долгоживущей колебательно-структурированной люминесценцией при температуре жидкого азота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Иностранная литература, 1957. 444 с.
2. Николаева М. В., Пузык М. В. Спектрально-люминесцентное исследование аммиачных циклометаллированных комплексов Pt(II) // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 2. С. 272–275.
3. Николаева М. В., Пузык М. В. Спектрально-люминесцентные свойства аммиачных циклопалладированных комплексов // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 6.
4. Николаева М. В., Хассо М. А., Мина М. В. Разработка методик синтезов амминных циклометаллированных комплексов и титрования циклометаллированных комплексов кислотами в органических растворителях // Менделеев-2013. Неорганическая химия: VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям: Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2–5 апреля 2013 г. СПб., 2013. С. 144–145.
5. Родионова О. А., Пузык М. В., Балашев К. П. Смешанно-лигандные комплексы Pt(II) и Pd(II) с 2-фенилбензотиазолом // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 4. С. 592–597.
6. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В. М. Вдовенко. М.; Л.: Химия, 1964. 268 с.
7. Хахалина М. С., Родионова О. А., Пузык М. В. Тушение люминесценции циклометаллированных комплексов Pt(II) молекулярным кислородом в ацетонитриле и метаноле // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 4. С. 598–600.
8. Хахалина М. С., Родионова О. А., Пузык М. В., Балашев К. П. Тушение люминесценции циклометаллированных комплексов Pt(II) галогенид-ионами // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 4. С. 589–591.
9. Хахалина М. С., Тихомирова И. Ю., Пузык М. В. Влияние паров воды и органических растворителей на люминесценцию катионообменных мембран, иммобилизованных циклометаллированными комплексами Pt(II) // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108, № 5. С. 745–751.
10. Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R. Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices // Pure Appl. Chem. 1999. Vol. 71. No. 11. P. 2095–2106.
11. Kvam P.-I., Songstad J. Preparation and characterization of some cyclometalated Pt(II) complexes from 2-phenylpyridine and 2-(2'-thienyl)pyridine // Acta Chem. Scan. 1995. Vol. 49. P. 313–324.
12. Lamansky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzaq F. et al. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes / S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-

---

Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. No. 7. P. 1704–1711.

13. *Lamansky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzaq F., Lee H-E. et al.* Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes / S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. No. 18. P. 4304–4312.

14. *Navarro R., Garcia J., Urriolabeitia E. P., Cativiela C., Diaz-de-Villegas M. D.* Metal complexes of biologically important ligands: Synthesis of amino acidato complexes of Pd(II) containing a C,N-cyclometallated group as an ancillary ligand // *J. Organometallic Chem.* 1995. Vol. 490. No. 1–2. P. 35–43.

15. *Siu P. K.-M., Ma D.-L., Che C.-M.* Luminescent cyclometalated platinum(II) complexes with amino acid ligands for protein binding // *Chem. Commun.* 2005. № 8. P. 1025–1027.

## REFERENCES

1. *Bellami L.* Infrakrasnye spektry molekul. M.: Inostrannaja literatura, 1957. 444 s.
2. *Nikolaeva M. V., Puzyk M. V.* Spektral'no-ljuminestsentnoe issledovanie ammiachnyh tsiklometalirovannyh kompleksov Pt(II) // *Optika i spektroskopija.* 2013. T. 114. № 2. S. 272–275.
3. *Nikolaeva M. V., Puzyk M. V.* Spektral'no-ljuminestsentnye svojstva ammiachnyh tsiklopalladirovannyh kompleksov // *Optika i spektroskopija.* 2013. T. 115. № 6.
4. *Nikolaeva M. V., Hasso M. A., Mina M. V.* Razrabotka metodik sintezov amminnyh tsiklometalirovannyh kompleksov i titrovaniya tsiklometalirovannyh kompleksov kislotami v organicheskikh rastvoriteljah // *Mendeleev-2013. Neorganicheskaja himija: VII Vserossijskaja konferentsija molodyh uchenyh, aspirantov i studentov s mezhdunarodnym uchastiem po himii i nanotehnologijam: Tezisy dokladov, Sankt-Peterburg, 2–5 aprelja 2013 g. SPb., 2013. S. 144–145.*
5. *Rodionova O. A., Puzyk M. V., Balashev K. P.* Smeshanno-ligandnye komplekxy Pt(II) i Pd(II) s 2-fenilbenzotiazolatom // *Optika i spektroskopija.* 2009. T. 106. № 4. S. 592–597.
6. *Spektroskopicheskie metody v himii kompleksnyh soedinenij / Pod red. V. M. Vdovenko. M.; L.: Himija, 1964. 268 s.*
7. *Hahalina M. S., Rodionova O. A., Puzyk M. V.* Tushenie ljuminestsentsii tsiklometalirovannyh kompleksov Pt(II) molekuljarnym kislorodom v atsetonitrile i metanole // *Optika i spektroskopija.* 2009. T. 106. № 4. S. 598–600.
8. *Hahalina M. S., Rodionova O. A., Puzyk M. V., Balashev K. P.* Tushenie ljuminestsentsii tsiklometalirovannyh kompleksov Pt(II) galogenid-ionami // *Optika i spektroskopija.* 2009. T. 106, № 4. S. 589–591.
9. *Hahalina M. S., Tihomirova I. Ju., Puzyk M. V.* Vlijanie parov vody i organicheskikh rastvoritelej na ljuminestsentsiju kationoobmennyyh membran, immobilizirovannyh tsiklometalirovannyymi kompleksami Pt(II) // *Optika i spektroskopija.* 2010. T. 108. № 5. S. 745–751.
10. *Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R.* Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices // *Pure Appl. Chem.* 1999. Vol. 71/ No. 11. P. 2095–2106.
11. *Kvam P.-I., Songstad J.* Preparation and characterization of some cyclometalated Pt(II) complexes from 2-phenylpyridine and 2-(2'-thienyl)pyridine // *Acta Chem. Scan.* 1995. Vol. 49. P. 313–324.
12. *Lamansky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzaq F. et al.* Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes / S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. No. 7. P. 1704–1711.
13. *Lamansky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzaq F., Lee H-E. et al.* Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes / S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. No. 18. P. 4304–4312.
14. *Navarro R., Garcia J., Urriolabeitia E. P., Cativiela C., Diaz-de-Villegas M. D.* Metal complexes of biologically important ligands: Synthesis of amino acidato complexes of Pd(II) containing a C,N-cyclometallated group as an ancillary ligand // *J. Organometallic Chem.* 1995. Vol. 490. No. 1–2. P. 35–43.
15. *Siu P. K.-M., Ma D.-L., Che C.-M.* Luminescent cyclometalated platinum(II) complexes with amino acid ligands for protein binding // *Chem. Commun.* 2005. № 8. P. 1025–1027.