

*М. В. Николаева**

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

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РТ(II) С 1,7-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 4-ФЕНИЛПИРИМИДИНОМ

Разработана методика синтеза комплексов $K[Pt(HC^N)Cl_3]$, где HC^N — 1,7-фенантролин (1,7-HPheп) или 4-фенилпиримидин (HPpm), в водно-ацетоновом растворе. Обсуждаются данные ЯМР- и электронной абсорбционной спектроскопии комплексов.

Ключевые слова: спектральные свойства, ЯМР, 1,7-фенантролин, 4-фенилпиримидин, комплексы Pt(II).

М. Nikolaeva

Synthesis and Spectral Properties of Pt(II) Complexes with 1,7-Phenanthroline and 4-Phenylpyrimidine

A method of synthesis of Pt(II) complexes $K[Pt(HC^N)Cl_3]$ where HC^N is 1,7-phenanthroline (1,7-HPheп) or 4-phenylpyrimidine (HPpm), in a water-acetone solution is developed. NMR and electronic absorption spectroscopy data of complexes are discussed.

Keywords: spectral properties, NMR, 4-phenylpyrimidine, 1,7-phenanthroline, Pt(II) complexes.

Циклометаллирующие лиганды широко используются для получения комплексов металлов платиновой группы, обладающих интенсивной и долгоживущей люминесценцией [5–12]. Данные координационные соединения являются перспективными для создания светодиодов (типа OLED) и разнообразных сенсоров (на молекулярный кислород, галогенид-ионы, pH, пары растворителей и т. п.) [4; 8–12]. Простейшими представителями диазиновых циклометаллированных соединений являются 4-фенилпиримидин (HPpm) и 1,7-фенантролин (1,7-HPheп), которые имеют в своем составе пиримидиновый и хинолиновый фрагменты соответственно. Данные фрагменты входят в состав нуклеиновых кислот, витаминов, антибиотиков (амицетин, блеомицин), лекарств (барбитураты, пиримидиновые сульфамиды, фторафур, оротовая кислота, энтеросептол, аминохинол, трихомонацид, хиноцид), инсектицидов и красителей. Поэтому получение и исследование производных HPpm и 1,7-HPheп — это развитие фундаментальных и прикладных направлений химии: синтетического, спектрального и фармацевтического.

В описанных ранее статьях [5; 7] о получении и спектрально-люминесцентных свойствах комплексов Pd(II) с 4-фенилпиримидином и 1,7-фенантролином взаимодействие лиганда с палладием являлось хелатным. Цель данной работы — это разработка синтеза ком-

плексов $K[Pt(HC^{\wedge}N)Cl_3]$, где $HC^{\wedge}N$ – 1,7-фенантролин или 4-фенилпиримидин (рис. 1), и изучение их ЯМР- и электронных абсорбционных характеристик.

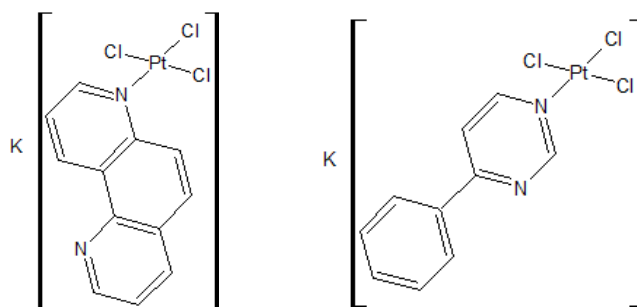


Рис. 1. Структурные формулы комплексов $K[Pt(1,7\text{-HPhen})Cl_3]$ (слева) и $K[Pt(HPrm)Cl_3]$ (справа)

Основываясь на известной в литературе методике [1–3], мы также применили кипячение $K_2[PtCl_4]$ и соответствующего лиганда в водно-ацетоновом растворе.

В процессе синтеза можно выделить три этапа. На первом этапе мы наблюдали частичное растворение $K_2[PtCl_4]$ и полное растворение лиганда. При дальнейшем нагревании смеси наблюдали окрашивание раствора в желтоватый цвет и постепенное полное растворение тетрахлороплатината(II) калия. Спустя один час цвет раствора приобретал интенсивно-желтый цвет и образовывался мелкодисперсный светлый (почти белый) осадок. Для надежности смесь еще кипятили в течение суток. Затем полученный осадок KCl отфильтровывали, а раствор упаривали. В результате образовывался порошок желтого цвета $K[Pt(HPrm)Cl_3]$ или $K[Pt(1,7\text{-HPhen})Cl_3]$. Суммарное уравнение процесса можно быть записано следующим образом:



Оба полученных осадка $K[Pt(HC^{\wedge}N)Cl_3]$ нерастворимы в малополярных растворителях (хлороформ, дихлорметан, пентан), но относительно хорошо растворимы в более полярных (метанол, этанол, ацетон и ацетонитрил).

Полученные комплексы исследовали методом электронной абсорбционной (рис. 2) спектроскопии.

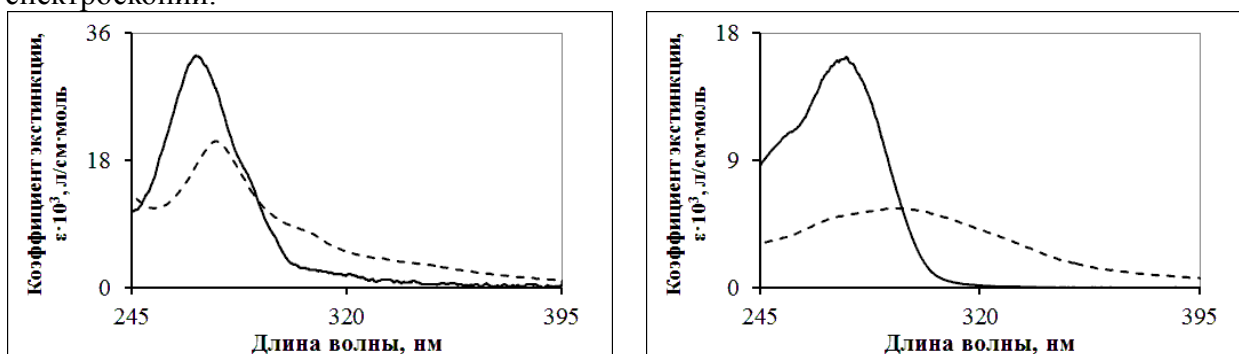


Рис. 2. Спектры поглощения комплекса $K[Pt(HC^{\wedge}N)Cl_3]$ (штриховая линия) и соответствующего лиганда (сплошная линия) в этаноле: слева — $K[Pt(1,7\text{-HPhen})Cl_3]$ и 1,7-НPhen, справа — $K[Pt(HPrm)Cl_3]$ и HPrm. Спектрофотометр СФ-2000

Спектры поглощения лигандов содержат серию спин-разрешенных оптических переходов внутрелигандного типа (коэффициент экстинкции больше 1000). Поскольку 1,7-фенантролин и 4-фенилпиримидин являются гетероциклами, то данный оптический переход осуществляется между низшими по энергии орбиталями $\pi-\pi^*$ типа. Как видно из рис. 2, спектры поглощения комплексов bathochromно смещены, это указывает на влияние тяжелого центра (платины(II)). Однако, в отличие от ранее исследованных комплексов Pd(II) с данными лигандами в спектрах поглощения комплексов Pt(II) отсутствует длинноволновая полоса поглощения $d-\pi^*$ типа. Более того, проведенное люминесцентное исследование не выявило типичного колебательно-структурированного спектра люминесценции.

Дополнительным доказательством того, что 1,7-фенантролин и 4-фенилпиримидин присутствуют в комплексе Pt(II) в виде монодентатных лигандов, являются ЯМР(^1H) спектры: все протоны лигандов присутствуют, но имеют небольшой координационно-индуцированный сдвиг (рис. 3).

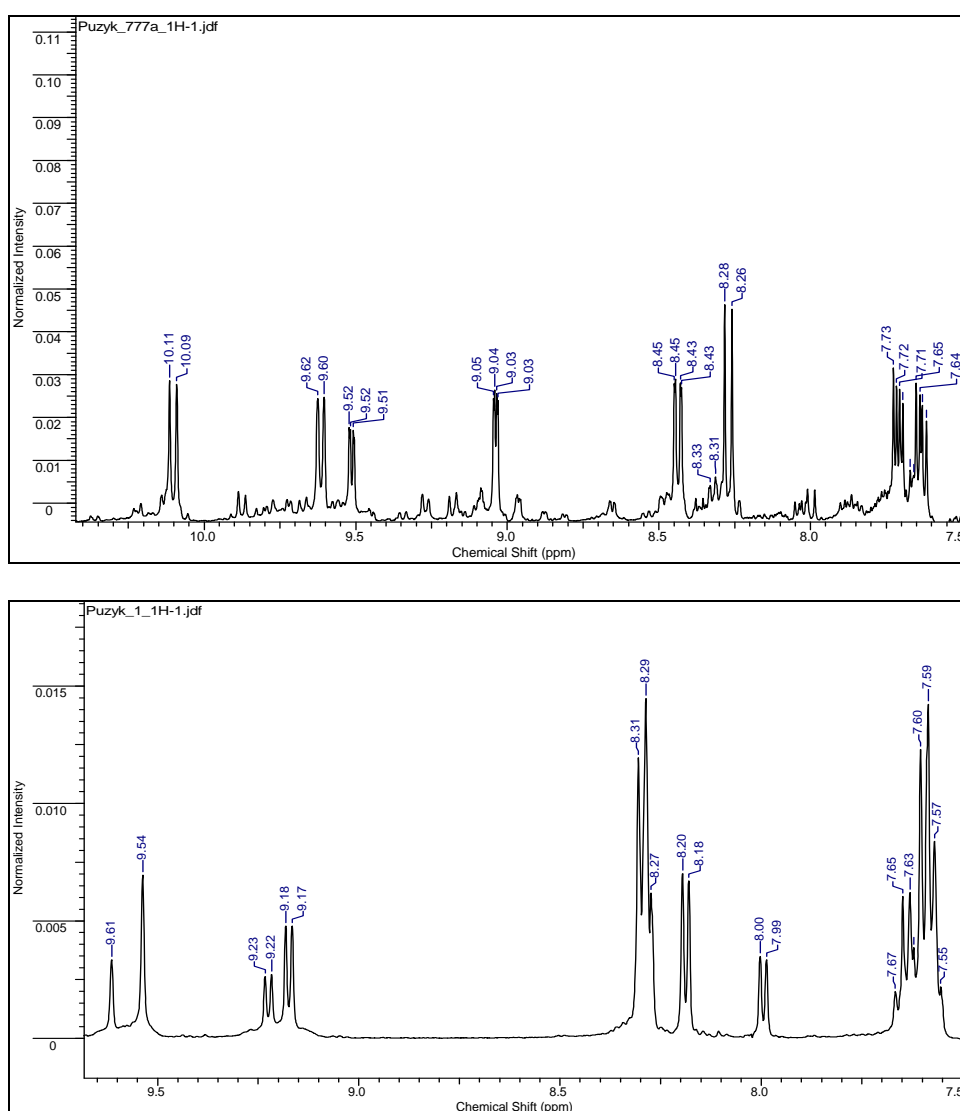


Рис. 3. ЯМР (^1H) — спектры комплексов: сверху — $\text{K}[\text{Pt}(1,7\text{-HPhen})\text{Cl}_3]$ (ацетонитрил), снизу — $\text{K}[\text{Pt}(\text{HPrpm})\text{Cl}_3]$ (ацетон). Спектрометр JEOL JNM-ECX400A — ЦКП факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена

Таким образом, нам впервые удалось выделить промежуточные координационные соединения $K[Pt(NC^{\wedge}N)Cl_3]$ с монодентатными циклометаллирующими лигандами (1,7-фенантролином и 4-фенилпиримидином) и описать их спектральные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылова Л. Ф. Циклические комплексные соединения платины(II) и палладия(II) с аминокислотами и фенилпиримидинами: Автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. Новосибирск: Институт неорганической химии СО АН СССР, 1991. 46 с.
2. Крылова Л. Ф., Лукьянова И. Г., Диканская Л. Д., Подоплелов А. В. Орто-металлированные комплексы палладия(II) и платины(II) с некоторыми 4-фенилпиримидинами // Проблемы современной био-неорганической химии: Сб. статей / Отв. ред. Л. Н. Мазалов. Новосибирск: Наука; Сибирское отделение, 1986. С. 169–175.
3. Крылова Л. Ф., Лукьянова И. Г., Диканская Л. Д., Подоплелов А. В. Орто-палладирование 4-фенилпиримидина // Коорд. химия. 1986. Т. 12. Вып. 8. С. 1117–1121.
4. Мина М. В., Пузык И. П., Пузык М. В. Влияние кислот на флуоресценцию кумарин-6 в органических растворителях // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 2. С. 269–271.
5. Николаева М. В. Синтез и спектральные свойства аммиачного комплекса Pd(II) с 1,7-фенантролином // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. СПб., 2013. № 163. С. 49–54.
6. Николаева М. В., Пузык М. В. Спектрально-люминесцентное исследование аммиачных циклометаллированных комплексов Pt(II) // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 2. С. 272–275.
7. Николаева М. В., Пузык М. В. Спектрально-люминесцентные свойства аммиачных циклопалладированных комплексов // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 6. С. 940–944.
8. 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.
9. 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.
10. Balashev K. P., Puzyk M. V., Kotlyr V. S., Kulikova M. V. Photophysics, photochemistry and electrochemistry of mixed-ligand platinum(II) complexes with 2-phenylpyridinate, 2-(2'-thienyl)pyridinate as cyclometalating ligands // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 159. No. 1. P. 109–120.
11. Borisov S. M., Klimant I. Ultrabright oxygen optodes based on cyclometalated iridium(III) coumarin complexes // Anal. Chem. 2007. Vol. 79. No. 19. P. 7501–7509.
12. Williams J. A. G., Develay S., Rochester D. L., Murphy L. Optimizing the luminescence of platinum(II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs) // Coord. Chem. Rev. 2008. Vol. 252. No. 23–24. P. 2596–2611.

References

1. Krylova L. F. Tsiklicheskie kompleksnye soedinenija platiny(II) i palladija(II) s aminokislotami i fenilpirimidinami: Avtoref. dis. ... d-ra him. nauk. Novosibirsk: Institut neorganicheskoj himii SO AN SSSR, 1991. 46 s.
2. Krylova L. F., Luk'janova I. G., Dikanskaja L. D., Podoplelov A. V. Orto-metallirovannye kompleksy palladija(II) i platiny(II) s nekotorymi 4-fenilpirimidinami // Problemy sovremennoj bioneorganicheskoj himii: Sb. st. / Jtv. red. L. N. Mazalov. Novosibirsk: Nauka; Sibirskoe otdelenie, 1986. S. 169–175.
3. Krylova L. F., Luk'janova I. G., Dikanskaja L. D., Podoplelov A. V. Orto-palladirovanie 4-fenilpirimidina // Koord. himija. 1986. T. 12. Vyp. 8. S. 1117–1121.
4. Mina M. V., Puzyk I. P., Puzyk M. V. Vlijanie kislot na fluorestsentsiju kumarin-6 v organicheskih rastvoriteljah // Optika i spektroskopija. 2013. T. 114. № 2. S. 269–271.
5. Nikolaeva M. V. Sintez i spektral'nye svojstva ammiachnogo kompleksa Pd(II) s 1,7-fenantrolinom // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena. SPb, 2013. № 163. S. 49–54.

6. Nikolaeva M. V., Puzyk M. V. Spektral'no-ljuminestsentnoe issledovanie ammiachnyh tsiklometallirovannyh kompleksov Pt(II) // Optika i spektroskopija. 2013. T. 114. № 2. S. 272–275.

7. Nikolaeva M. V., Puzyk M. V. Spektral'no-ljuminestsentnye svojstva ammiachnyh tsiklopalladirovannyh kompleksov // Optika i spektroskopija. 2013. T. 115. № 6. S. 940–944.

8. Hahalina M. S., Rodionova O. A., Puzyk M. V. Tushenie ljuminestsencii tsiklometallirovannyh kompleksov Pt(II) molekulyarnym kislorodom v atsetonitrile i metanole // Optika i spektroskopija. 2009. T. 106. № 4. S. 598–600.

9. Hahalina M. S., Rodionova O. A., Puzyk M. V., Balashev K. P. Tushenie ljuminestsencii tsiklometallirovannyh kompleksov Pt(II) galogenid-ionami // Optika i spektroskopija. 2009. T. 106. № 4. S. 589–591.

10. Balashev K. P., Puzyk M. V., Kotlyr V. S., Kulikova M. V. Photophysics, photochemistry and electrochemistry of mixed-ligand platinum(II) complexes with 2-phenylpyridinate, 2-(2'-thienyl)pyridinate as tsyclometalating ligands // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 159. No. 1. P. 109–120.

11. Borisov S. M., Klimant I. Ultrabright oxygen optodes based on tsyclometalated iridium(III) coumarin complexes // Anal. Chem. 2007. Vol. 79. No. 19. P. 7501–7509.

12. Williams J. A. G., Develay S., Rochester D. L., Murphy L. Optimizing the luminescence of platinum(II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs) // Coord. Chem. Rev. 2008. Vol. 252. No. 23–24. P. 2596–2611.