

УДК 54-386

**СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЛАТИНИРОВАННЫМ
2-ФЕНИЛБЕНЗОТИАЗОЛОМ И МОСТИКОВЫМИ 2-МЕРКАПТО-ПРОИЗВОДНЫМИ
ПИРИДИНА, ПИРИМИДИНА, БЕНЗОТИАЗОЛА И БЕНЗОКСАЗОЛА****Е.А. Катленок¹, А.А. Золотарев², А.Ю. Иванов², С.Н. Смирнов², К.П. Балашев¹**¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: k_balashev@mail.ru²Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

Статья поступила 24 мая 2014 г.

С доработки — 18 августа 2014 г.

Биядерные комплексы $[\text{Pt}(\text{bt})\mu\text{-(N}^{\wedge}\text{S)}]_2$ (bt^- — депротонированная форма 2-фенилбензотиазола, $(\text{N}^{\wedge}\text{S})^-$ = 2-меркаптопиридинат, 2-меркаптопиримидинат, 2-меркаптобензотиазолат, 2-меркаптобензоксазолат ионы) охарактеризованы следующими методами: РСА, ЯМР ^1H и ^{195}Pt спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и испускания, циклической вольтамперометрии. Показано наличие химической связи Pt-Pt и существование комплексов как в кристаллическом состоянии, так и в растворе в виде *cis*- $\text{N}_{(\text{bt})}\text{S}$ -связевых изомеров с антисимметричным расположением двух циклометаллированных и двух мостиковых лигандов. Длинноволновые полосы поглощения и люминесценция комплексов в красной области спектра обусловлены спин-разрешенным и спин-запрещенным оптическим переходом переноса заряда со связи металл—металл на металлированный лиганд. В циклической вольтамперометрии двухэлектронные волны окисления и восстановления комплексов отнесены к металл- и лиганд-центрированным процессам с участием σ^* -ВЗМО и π^* (bt)-НСМО комплексов.

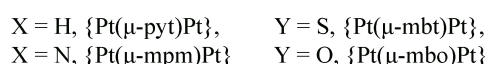
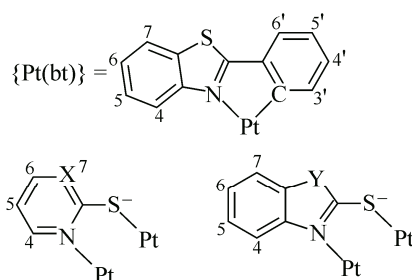
DOI: 10.15372/JSC20150509

Ключевые слова: биядерные циклометаллированные комплексы Pt(II), РСА, ЯМР ^1H , ^{195}Pt спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения и испускания, вольтамперометрия окисления и восстановления.

Фосфоресценция циклометаллированных комплексов Ir(III) и Pt(II) с гетероциклическими лигандами при комнатной температуре в твердом состоянии и в растворе позволяет использовать комплексы в качестве триплетных активаторов органических фотодиодов, фотокатализаторов, оптических хемосенсоров, люминесцентных меток биосистем [1—5]. Плоское строение циклометаллированных комплексов Pt(II) определяет возможность их ассоциации в результате взаимодействия $d_{z^2}-d_{z^2}$ и $\pi-\pi$ орбиталей металлов и лигандов, что сопровождается изменением природы и энергии их высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей. Это приводит к смещению как спектра фосфоресценции, так и потенциалов окисления и восстановления комплексов Pt(II) [6—10], что позволяет модифицировать их оптические и электрохимические свойства.

В работе представлены результаты РСА, ЯМР ^1H , ^{195}Pt , электронной спектроскопии поглощения и испускания, вольтамперометрии биядерных комплексов $[\text{Pt}(\text{bt})\mu\text{-(N}^{\wedge}\text{S)}]_2$ с циклоплатинированным 2-фенилбензотиазолатными $\{\text{Pt}(\text{bt})\}$ и мостиковыми $(\text{N}^{\wedge}\text{S})^-$ = 2-меркапто-

производными пиридина {Pt(μ -pyt)Pt}, пиримидина {Pt(μ -mpm)Pt}, бензотиазола {Pt(μ -mbt)Pt} и бензоксазола {Pt(μ -mbo)Pt} лигандами:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РСА исследования [Pt(bt)(μ -pyt)]₂, [Pt(bt)(μ -mpm)]₂, [Pt(bt)(μ -mbt)]₂ проводили при 100 К на монокристалльном дифрактометре Agilent Technologies Excalibur Eos ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" СПбГУ, оснащенный плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD, излучение MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Для [Pt(bt)(μ -mbo)]₂ РСА данные получены при 293 К на CuK α -излучении ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены при помощи программы SHELXL [11] в программном комплексе OLEX2 [12] полноатричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro [13]. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными и температурными параметрами. CIF-файлы, содержащие структурную информацию, депонированы в CCDC под номерами 988517, 993566, 1001205 и 1001206 и могут быть получены на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Спектры ЯМР ¹H, ¹⁹⁵Pt в растворах CDCl₃ (400,13 МГц) и CD₂Cl₂ (86,015 МГц, 299 К) получены на спектрометре Bruker Avance III 400 ресурсного центра "Магнитнорезонансные методы исследования" СПбГУ.

Синтез комплексов [Pt(bt)(μ -pyt)]₂, [Pt(bt)(μ -mpm)]₂, [Pt(bt)(μ -mbt)]₂ и [Pt(bt)(μ -mbo)]₂ с выходом ~50 % и получение их монокристаллов проводили аналогично методике [7]. Элементный состав комплексов определяли на анализаторе Evrovector EA3000 центра коллективного пользования факультета химии РГПУ.

Бис((μ -2-меркаптопиридинато)(2-фенил-3-идо)бензотиазолплатина)(Pt—Pt)-дихлорметан. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 8,85 д. (³ J_{HH} 5,5; 2H), 7,73 д. (³ J_{HH} 7,9; 2H), 7,45 д. (³ J_{HH} 8,3; 2H), 7,29 м. (2H), 7,28 д. (³ J_{HH} 8,1; 2H), 7,19 тд. (³ J_{HH} 8,3, ⁴ J_{HH} 1,4; 2H), 7,12 дд. (³ J_{HH} 8,1, 7,5; 2H), 7,04 д. (³ J_{HH} 7,5; 2H), 6,86 дд. (³ J_{HH} 6,9, 6,0; 2H), 6,81 т. (³ J_{HH} 7,5; 2H), 6,38 д. (³ J_{HH} 8,7; 2H), 6,35 дд. (³ J_{HH} 8,7, 7,6; 2H), 5,30 с. (2H). Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt (CD₂Cl₂), δ , м.д.: -3514,23. C₃₅H₂₆N₄Cl₂S₄Pt₂ вычислено, %: С 37,67, Н 2,35, N 5,02, S 11,49; найдено, %: С 37,2, Н 2,5, N 5,2, S 11,3.

Бис((μ -2-меркаптопиримидinato)(2-фенил-3-идо)бензотиазолплатина)(Pt—Pt). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 8,97 д. (³ J_{HH} 5,7, 2,4; 2H), 8,37 дд. (³ J_{HH} 5,7, 2,4; 2H), 7,72 д. (³ J_{HH} 7,9; 2H), 7,32 д. (³ J_{HH} 8,0; 2H), 7,29—7,22 м. (4H), 7,08 д. (³ J_{HH} 6,9; 2H), 6,88 дд. (³ J_{HH} 4,9, 5,4; 2H), 6,80 дд. (³ J_{HH} 7,4, 7,2; 2H), 6,45 д. (³ J_{HH} 8,2; 2H), 6,30 дд. (³ J_{HH} 7,6, 7,3; 2H). C₂₄H₂₂N₆S₄Pt₂ вычислено, %: С 27,91, Н 2,15, N 8,14, S 12,42; найдено, %: С 27,5, Н 2,0, N 8,4, S 12,6.

Бис((μ -2-меркаптобензотиазolato)(2-фенил-3-идо)бензотиазолплатина)(Pt—Pt). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 8,71 д. (³ J_{HH} 7,6; 2H), 7,59 д. (³ J_{HH} 7,7; 4H), 7,43 д. (³ J_{HH} 7,7;

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры уточнения структуры комплексов

Параметр	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ Pt ₂ S ₄ Cl ₂	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ PtS ₂	C ₄₀ H ₂₄ N ₄ Pt ₂ S ₄	C ₄₀ H ₂₄ N ₄ O ₂ Pt ₂ S ₄
Молярная масса	1115,94	516,50	1079,05	1111,05
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	293(2)
Излучение	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	CuK _α (λ = 1,54184)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	11,3370(7), 12,7070(8), 13,5951(8)	7,2653(4), 19,2162(10), 21,0836(11)	10,2790(3), 11,5964(4), 16,1224(5)	12,9532(2), 13,2947(3), 21,2361(4)
α, β, γ, град.	67,987(5), 89,028(5), 76,762(5)	92,755(5)	110,916(3), 95,659(2), 90,053(2)	98,210(2)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	1771,2; 2	3001,77; 8	1785,1; 1	3619,6; 4
ρ _{выч} , г/см ³	2,092	2,286	2,127	2,039
Коэффициент поглощения μ, мм ⁻¹	8,311	9,626	8,218	16,753
<i>F</i> (000)	1060,0	1952,0	1088,0	2112,0
Область 2θ, град.	5,64—55	5,68—55	5,06—55)	6,9—145
Значение индексов	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Рефлексов всего	17635	10018	26122	21088
Независимых рефлексов	7844 (<i>R</i> _{int} 0,0421, <i>R</i> _σ 0,0637)	3391 (<i>R</i> _{int} 0,0369, <i>R</i> _σ 0,0457)	8043 (<i>R</i> _{int} 0,0389, <i>R</i> _σ 0,0488)	7110 (<i>R</i> _{int} 0,0647, <i>R</i> _σ 0,0544)
GOOF	1,054	1,083	1,057	1,051
<i>R</i> -факторы	<i>R</i> ₁ 0,0378, [<i>F</i> ₀ ≥ 4σ _{<i>F</i>}] <i>wR</i> ₂ 0,0810	<i>R</i> ₁ 0,0291, <i>wR</i> ₂ 0,0530	<i>R</i> ₁ 0,0277, <i>wR</i> ₂ 0,0544	<i>R</i> ₁ 0,0386, <i>wR</i> ₂ 0,0894
<i>R</i> -факторы (все данные)	<i>R</i> ₁ 0,0516, <i>wR</i> ₂ 0,0891	<i>R</i> ₁ 0,0385, <i>wR</i> ₂ 0,0564	<i>R</i> ₁ 0,0392, <i>wR</i> ₂ 0,0591	<i>R</i> ₁ 0,0566, <i>wR</i> ₂ 0,1039
ρ _{min} , ρ _{max} , e/Å ⁻³	2,81, -2,82	1,25, -1,53	2,15, -0,98	1,29, -1,70
SIF-файл	988517	993566	1001205	1001206

$R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; $wR_2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$; $s = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)] / (n - p) \}^{1/2}$, n — число рефлексов, p — число уточняемых параметров.

2H), 7,29—7,20 м. (6H), 7,11 д. (³*J*_{HH} 7,5; 2H), 7,09 м. (2H), 6,69 т. (³*J*_{HH} 7,4; 2H), 6,57 д. (³*J*_{HH} 8,4; 2H), 6,21 дд. (³*J*_{HH} 7,4, 7,3; 2H), Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt (CD₂Cl₂), δ, м.д.: -3662,30. C₄₀H₂₄N₄S₄Pt₂ вычислено, %: С 44,51, Н 2,24, N 5,19, S 11,89; найдено, %: С 44,9, Н 2,1, N 5,2, S 12,1.

Бис((μ-2-меркаптобензоксазолато)(2-фенил-3-идо)бензотиазолплатина)(Pt—Pt). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 7,90 м. (2H), 7,54 д. (³*J*_{HH} 7,9; 4H), 7,50 д. (³*J*_{HH} 7,7; 2H), 7,43—7,47 м. (2H), 7,21—7,18 м. (6H), 7,14 д. (³*J*_{HH} 7,5; 2H), 7,09 дд. (³*J*_{HH} 8,0, 7,6; 2H),), 6,77 д. (³*J*_{HH} 8,4; 2H), 6,65 т. (³*J*_{HH} 7,4; 2H), 6,23 дд. (³*J*_{HH} 7,5, 7,6; 2H), ЯМР ¹⁹⁵Pt (CD₂Cl₂), δ, м.д.: -3783,02. C₄₀H₂₄N₄O₂S₄Pt₂ вычислено, %: С 43,56, Н 2,19, N 5,08, S 11,63; найдено, %: С 43,9, Н 2,4, N 5,2, S 11,9.

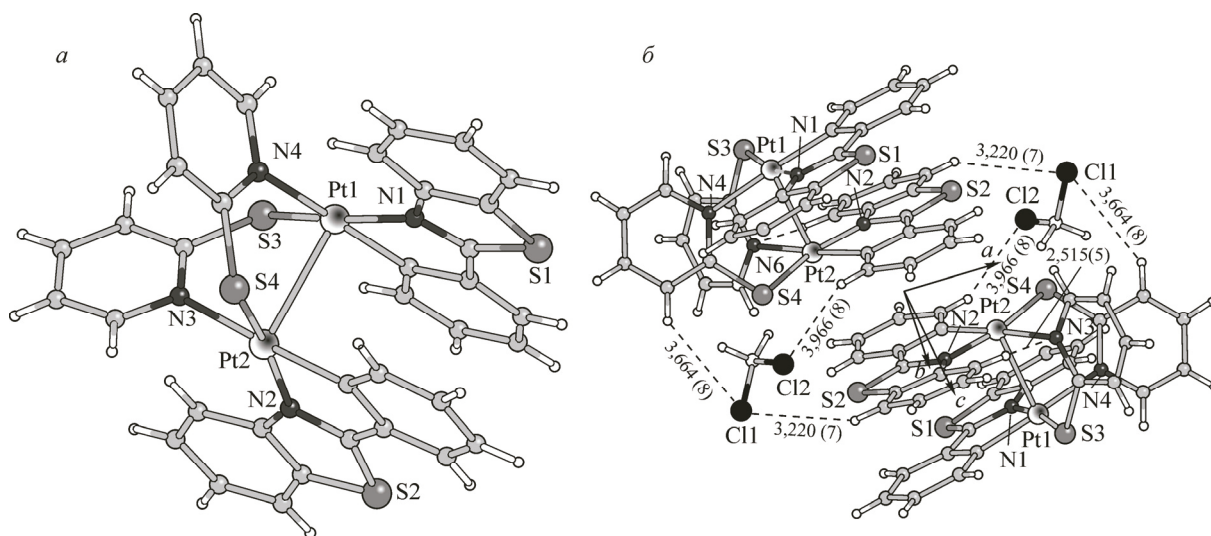


Рис. 1. Молекулярное строение $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-pyt})_2]_2$ (а) и элементарная ячейка кристаллической решетки $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-pyt})_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, штриховые линии — водородные связи (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурное исследование комплексов $[\text{Pt}(\text{bt})\mu\text{-(N}^{\wedge}\text{S)}_2]$ показывает наличие в кристаллической решетке (рис. 1, а, 2) *cis*- $\text{N}_{(\text{bt})}, \text{S}_{(\text{N}^{\wedge}\text{S})}$ изомеров с антисимметричным пространственным положением двух циклометаллированных и двух мостиковых лигандов. Кристаллическая решетка комплекса с 2-меркаптопиридинатными мостиковыми лигандами содержит кристаллосольват $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-pyt})_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Элементарная ячейка кристаллосольвата характеризуется (см. рис. 1, б) наличием двух молекул комплекса и дихлорметанового растворителя, образующих межмолекулярные водородные связи между атомами Cl дихлорметана и атомами водорода бензотиазольной составляющей металлированного $\{\text{Pt}(\text{bt})\}$ ($R = 3,97$ и $3,22 \text{ \AA}$) и пиридиновой составляющей мостикового ($R = 3,66 \text{ \AA}$) лигандов соседних комплексов. Молекула $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mpm})_2]$ характеризуется (табл. 2) симметричным строением двух металлокомплексных компонентов, тогда как для остальных комплексов наблюдается небольшое ($\Delta R < 0,03 \text{ \AA}$, $\Delta\omega < 1,3^\circ$) различие в длинах связей и валентных углах компонентов (см. табл. 2). Меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов $4,58 \text{ \AA}$ [14] расстояние между платиновыми центрами ($2,88\text{--}2,92 \text{ \AA}$) подтверждает образование химической связи Pt—Pt в биядерных комплексах.

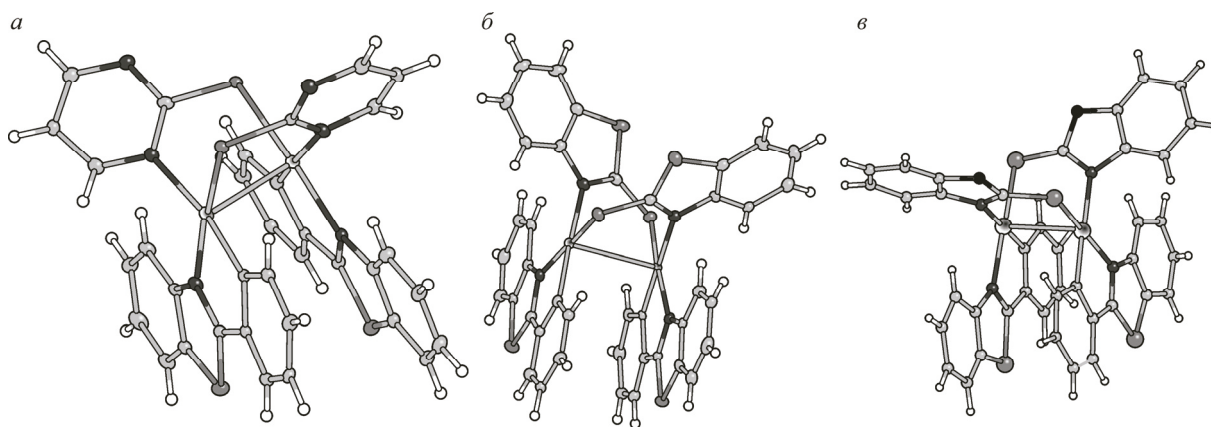


Рис. 2. Молекулярное строение $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mpm})_2]$ (а), $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mbt})_2]$ (б), $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mbo})_2]$ (в)

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. комплексов

Параметр	[Pt(bt)(μ -pyt)] ₂ · CH ₂ Cl ₂		[Pt(bt)(μ -mpm)] ₂	[Pt(bt)(μ -mbt)] ₂	[Pt(bt)(μ -mbo)] ₂		
Pt—Pt	2,877		2,889	2,922	2,994		
Pt—C _(bt)	2,02	2,01	1,99	2,00	2,00	2,02	
Pt—N _(bt)	2,09	2,06	2,10	2,07	2,09	2,08	
Pt—N _(N[^]S)	2,14	2,13	2,14	2,14	2,12	2,15	
Pt—S _(N[^]S)	2,28	2,27	2,28	2,29	2,29	2,28	
S _(N[^]S) C _(N[^]S) N _(N[^]S)	121,4	122,3	122,9	127,9	128,1	133,4	131,4
N _(bt) PtC _(bt)	80,7	81,1	81,2	80,8	80,6	80,9	81,1
N _(bt) PtN _(N[^]S)	98,2	97,9	98,6	98,8	98,4	98,2	98,7
N _(N[^]S) PtS _(N[^]S)	87,8	88,0	86,7	86,3	87,6	86,8	86,9
S _(N[^]S) PtC _(bt)	93,6	93,5	93,3	94,2	93,4	94,1	93,2

Последовательное увеличение валентного угла между донорным атомом S и атомом N пиридина (122°), пиримидина (123°), бензотиазола (128°) и бензоксазола (132°) в мостиковых лигандах приводит к увеличению длины связи Pt—Pt в комплексах [Pt(bt) μ -(N[^]S)]₂ на 0,01, 0,04 и 0,11 Å соответственно. В то же время изменение природы мостикового лиганда незначительно влияет на длину связи платины с донорными атомами металлизированного ($R(\text{Pt}—\text{C}) = (2,01 \pm 0,01)$ Å, $R(\text{Pt}—\text{N}) = (2,08 \pm 0,01)$ Å) и мостикового ($R(\text{Pt}—\text{N}) = (2,14 \pm 0,01)$ Å, $R(\text{Pt}—\text{S}) = (2,28 \pm 0,01)$ Å) лиганда и на их валентные углы: $\angle \text{N}_{(\text{bt})}\text{PtC}_{(\text{bt})} = (80,9 \pm 0,2)^\circ$, $\angle \text{N}_{(\text{bt})}\text{PtN}_{(\text{N}^{\wedge}\text{S})} = (98,4 \pm 0,3)^\circ$, $\angle \text{N}_{(\text{N}^{\wedge}\text{S})}\text{PtS}_{(\text{N}^{\wedge}\text{S})} = (87,2 \pm 0,6)^\circ$, $\angle \text{S}_{(\text{N}^{\wedge}\text{S})}\text{PtC}_{(\text{bt})} = (93,6 \pm 0,4)^\circ$. Сумма валентных углов ($360,1 \pm 0,2$)° соответствует положению Pt(II) в плоскости донорных атомов лигандов.

Характерной особенностью строения платинированных комплексов 2-фенилбензотиазола является близкое к параллельному ($\Delta\varphi < 13,4^\circ$) и перпендикулярному ($\varphi = (75—107)^\circ$) пространственному положению антисимметричных металлизированных {Pt(bt)} и мостиковых (N[^]S) лигандов на расстоянии 3,3—3,8 Å (см. рис. 1, а и 2). При сохранении подобного строения комплексов в растворе ожидается взаимное анизотропное действие круговых токов металлизированных и мостиковых лигандов, приводящее к смещению химических сдвигов их протонов в противоположное направление — в область сильного и слабого поля соответственно.

Спектры ПМР комплексов [Pt(bt) μ -(N[^]S)]₂ в растворе CDCl₃ показывают магнитную эквивалентность двух металлизированных и мостиковых лигандов, а также ожидаемое противоположное смещение химических сдвигов протонов металлизированного {Pt(bt)} и гетероциклических составляющих мостиковых лигандов по сравнению со свободными (табл. 3). Наличие одного резонанса в спектрах ЯМР на ядрах ¹⁹⁵Pt согласуется с эквивалентностью обоих атомов платины в их составе.

В соответствии с качественной диаграммой МО (рис. 3) электронные спектры поглощения комплексов характеризуются тремя типами полос (табл. 4). В области $\lambda < 340$ нм наблюдаются (рис. 4) высокоинтенсивные ($\epsilon > 10^4$ л/моль·см) полосы, положение которых незначительно отличается от свободных лигандов и отнесенных к внутрилигандным $\pi—\pi^*$ оптическим переходам. Типичное для моноядерных комплексов с металлизированным лигандом {Pt(bt)} [14] поглощение с $\lambda_{\text{макс.}} = (370—390)$ нм и $\epsilon = (11,1—16,8) \cdot 10^3$ л/моль·см отнесено к переходу переноса заряда металл—лиганд $d_{\pi}—\pi^*(\text{bt})$. Наиболее длинноволновые и наименее интенсивные полосы поглощения в области (425—540) нм и $\epsilon = (3,9—2,2) \cdot 10^3$ л/моль·см отнесены к оптическим переходам переноса заряда металл—металл лиганд между высшей заполненной σ^* молекулярной орбиталью (ВЗМО), образованной в результате взаимодействия Pt—Pt, и низшими по энергии π^* орбиталями гетероциклических лигандов. Практическая независимость положения

Координационно-индуцированные химические сдвиги ($\Delta = \delta_{\text{компл.}} - \delta_{\text{лиганд, м.д.}}$) резонансов в ЯМР ^1H спектрах комплексов

Комплекс	$\{\text{Pt}(\text{bt})\}^{\text{a}}$								$\{\text{Pt}(\mu\text{-(N}^{\wedge}\text{S))Pt}\}^{\text{б}}$			
	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ^{3'}	H ^{4'}	H ^{5'}	H ^{6'}	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷
$[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-pyt})]_2$	-1,7	-0,37	-0,21	-0,19	-0,45	-0,57	-1,11	-0,8	0,4	-0,1	-0,1	0,3
$[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mpm})]_2$	-1,64	-0,62	-0,21	-0,2	-0,42	-0,59	-1,2	-0,77	0,7 ^г	0,0 ^г	0,1 ^г	—
$[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mbt})]_2$	-1,51	-0,4	-0,26	-0,32	-0,38	-0,69	-1,28	-0,64	1,3 ^б	0,2 ^б	0,2 ^б	0,3 ^б
$[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mbo})]_2$	-1,26	-0,36	-0,22	-0,33	-0,31	-0,68	-1,21	-0,53	0,8 ^б	0,3 ^б	0,3 ^б	0,4 ^б

^а По отношению к Hbt в CDCl_3 .

^б По отношению к $\text{Na}(\text{N}^{\wedge}\text{S})$ в CDCl_3 .

^в По отношению к $\text{Na}(\text{mbt}), \text{Na}(\text{mbo})$ в $(\text{CD}_3)_3\text{CO}$.

^г По отношению к Hmpm в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

от природы мостиковых лигандов длинноволновых полос поглощения комплексов указывает на преимущественную локализацию низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) на π^* орбиталях металлизированных лигандов $\{\text{Pt}(\text{bt})\}$.

Фотовозбуждение растворов комплексов в области длинноволновых полос поглощения приводит (см. рис. 4) к появлению характерных [10, 15] широких полос ($\Delta\nu_{1/2} = 2300\text{—}2900\text{ см}^{-1}$) люминесценции в красной области спектра ($\lambda_{\text{макс.}} = 678\text{—}694\text{ нм}$) с экспоненциальным временем затухания ($\tau = 5\text{—}6\text{ мкс}$), отнесенных к спин-запрещенному оптическому переходу переноса заряда со связи металл—металл на лиганд. Спектры возбуждения люминесценции согласуются со спектрами поглощения комплексов (см. табл. 4). Гипсохромное смещение

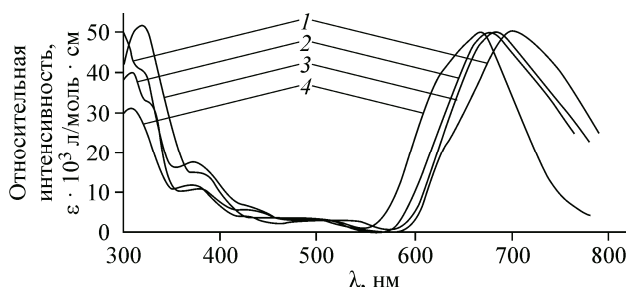


Рис. 3. Электронные спектры поглощения и испускания $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-pyt})]_2$ (1), $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mpm})]_2$ (2), $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mbt})]_2$ (3), $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-mbo})]_2$ (4)

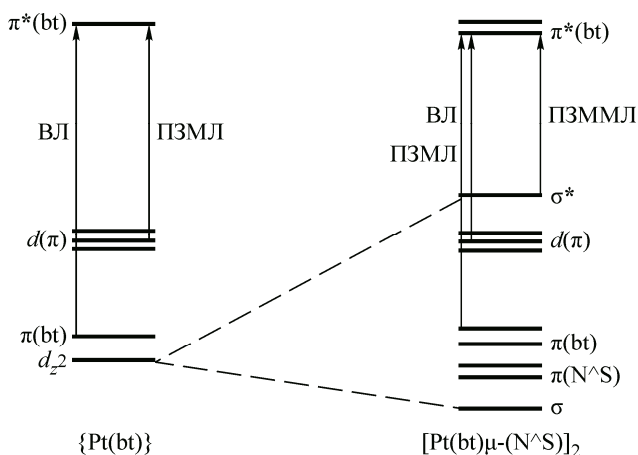


Рис. 4. Качественная диаграмма МО би-ядерных комплексов $[\text{Pt}(\text{bt})(\mu\text{-(N}^{\wedge}\text{S))}]_2$

Т а б л и ц а 4

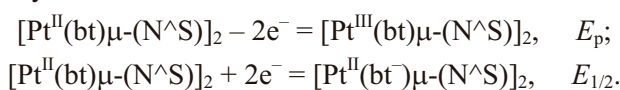
Оптические^а и электрохимические^б характеристики комплексов

Комплекс	Поглощение $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^3$ л/моль·см)	Испускание $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1} , τ , мкс)	Возбуждение $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Окисление E_p , В	Восстановление $E_{1/2}$, В
[Pt(bt)(μ -pyt)] ₂	266(41,1), 291(38,9), 313(40,0), 330пл.(32), 380(16,8), 434пл.(6,0), 480 (3,55), 505(3,40), 515пл.(3,2), 540пл.(2,5)	625пл., 694 (2900, 6)	388, 425, 450пл., 486, 530	0,04	-2,23
[Pt(bt)(μ -mpm)] ₂	232(42,5), 272(29,7), 308(31,3), 330пл.(22), 366(12,0), 426пл.(3,9), 478пл.(3,0), 495(3,03), 504пл. (3,0), 530пл.(2,2)	685, 715пл. ($\Delta\nu_{1/2}$ 2800, 6)	382, 424, 442пл., 462, 486, 529	0,26	-1,93
[Pt(bt)(μ -mbt)] ₂	234(72,9), 262(52,1), 314(52,5), 337пл.(37), 381(15,1), 425пл.(5,8), 476 (3,41), 507(3,18), 540пл.(1,7)	678 (2300, 5)	383, 423, 446пл., 486, 530	0,54	-2,01
[Pt(bt)(μ -mbo)] ₂	261(44,3) 297(51,6), 317пл.(41), 333пл.(25), 374(11,1), 470(3,82) 505пл.(2,5)	635пл., 670 ($\Delta\nu_{1/2}$ 2600, 4)	380, 424, 448пл., 486, 530	0,80	-1,74

^а CHCl₃.^б C₆H₅CH₃:CH₃CN (1:1).

максимумов в спектрах фосфоресценции комплексов (694, 685, 678, 670 нм) с изменением природы мостикового лиганда (pyt⁻, mpm⁻, mbt⁻, mbo⁻) согласуется с последовательным увеличением расстояния Pt—Pt (2,877, 2,889, 2,922, 2,994 Å) в биядерных комплексах, приводящим к понижению энергии их σ^* ВЗМО.

Вольтамперограммы окисления и восстановления комплексов характеризуются двухэлектронными необратимыми и квазиобратимыми волнами, отнесенными к металл- и лиганд-центрированным процессам с участием ВЗМО и НСМО комплексов:



В согласии с увеличением длины химической связи Pt—Pt и увеличением энергии σ^* ВЗМО потенциал окисления комплексов [Pt(bt) μ -(N[^]S)]₂ смещается в анодную область (см. табл. 4). Средний потенциал восстановления комплексов $E_{1/2} = -2,0 \pm 0,2$ В согласуется с областью потенциалов лиганд-центрированного восстановления моноядерных комплексов с лигандом {Pt(bt)} [14].

ВЫВОДЫ

Совокупность полученных результатов показывает:

1. Биядерные [Pt(bt)(μ -(N[^]S))]₂ ((N[^]S)⁻ = pyt⁻, mpm⁻, mbt⁻, mbo⁻) комплексы характеризуются наличием Pt—Pt химической связи и существованием в виде *цис*-N_(bt)S изомеров как в кристаллическом состоянии, так и в растворе с антисимметричным пространственным положением двух циклометаллированных и двух мостиковых лигандов.

2. Длинноволновые полосы поглощения и люминесценция комплексов в красной области спектра обусловлены спин-разрешенным и спин-запрещенным оптическим переходом переноса заряда металл—металл металлизированный лиганд.

Двухэлектронное окисление и восстановление комплексов характеризуется металл- и лиганд-центрированными процессами с участием σ^* ВЗМО и $\pi^*(bt)$ НСМО комплексов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 4.131.2014К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J.A.G., Develay S., Rochester D.L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – **252**, N 23-24. – P. 2596.
2. You Y., Nam W. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**, N 21. – P. 7061.
3. Goldsmith G.I., Hudson W.R., Lowry M.S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – **127**, N 20. – P. 7502.
4. Rogers C.W., Wolf M.O. // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – **233-234**. – P. 341.
5. Yang Y., Zhao Q., Feng W. et al. // *Chem. Rev.* – 2013. – **113**, N 1. – P. 192.
6. Bercaw J.E., Durell A.C., Gray H.B. et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – **49**, N 4. – P. 1801.
7. Aoki R., Kobayashi A., Chang H.-C. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2011. – **84**, N 2. – P. 218.
8. Катленок Е.А., Балашев К.П. // *Оптика и спектр.* – 2014. – **116**, № 1. – С. 110.
9. Chakraborty A., Deaton J.C., Haeffele A. et al. // *Organometallics.* – 2013. – **32**, N 14. – P. 3819.
10. Sicilia V., Fornies J., Casas J.M. et al. // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**, N 6. – P. 3427.
11. Sheldrick G. M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
12. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – **42**, N 2. – P. 339.
13. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).
14. Катленок Е.А., Балашев К.П. // *Оптика и спектр.* – 2013. – **114**, № 5. – С. 824.
15. Aoki R., Kobayashi A., Chang H.-C. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2011. – **84**, N 2. – P. 218.