

**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 621.373.826

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ НИТРОБИСБИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
РУТЕНИЯ(II) С 4-ЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

© 2016 г. К. И. Решетова**, И. В. Крауклис*, С. В. Литке*, А. Ю. Ершов***, Ю. В. Чижов*

* Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
198904 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия** Санкт-Петербургский государственный университет, лаборатория
“Фотоактивные нанокompозитные материалы”, 198904 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия*** Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: chris_resh@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2015 г.

Исследованы спектры люминесценции, поглощения и возбуждения люминесценции комплексов *цис*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)]⁺ [bpy = 2,2'-бипиридил; L = пиридин, 4-аминопиридин, 4-диметиламинопиридин, 4-пиколин, изоникотинамид, 4,4'-бипиридил] в спиртовых (EtOH–MeOH, 4:1) растворах при 77 К. Обнаружена линейная корреляция между энергией нижайшего электронно-возбужденного состояния с переносом заряда от металла к лиганду комплексов $d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ и параметром rK_a свободных 4-замещенных пиридинов, использованных в качестве лигандов L. Гибридным методом теории функционала плотности B3LYP/[6-31G(d)+LanL2DZ(Ru)] оптимизирована геометрия и рассчитаны электронная структура комплексов и зарядовое распределение на атомах ближайшего окружения иона рутения(II). Показано, что между значениями заряда на атоме азота лигандов L, координированных в комплексе, и значениями rK_a лигандов имеется взаимно однозначное соответствие. Рассчитанные значения энергии комплексов электронно-возбужденных состояний с переносом заряда с металла на лиганд линейно (коэффициент корреляции 0.99) зависят от значений заряда на атоме азота лигандов L, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S003040341604019X

ВВЕДЕНИЕ

Полипиридиновые комплексы рутения(II) (ПКР) широко применяются в исследованиях окислительно-восстановительных и сенсбилизационных процессов и разработках на их основе различных приложений [1–10] благодаря наличию в электронной структуре ПКР низколежащих электронно-возбужденных состояний (ЭВС) с переносом заряда от металла к лиганду (³ПЗМЛ) с относительно большим (микросекунды) временем жизни. В ПКР *цис*-[Ru(bpy)₂(L)X]ⁿ⁺ (где bpy – 2,2'-бипиридил, L и X – монодентатные лиганды) свойства основного и возбужденных состояний могут систематически варьировать в широком диапазоне путем замены монодентатных лигандов [1, 11–14], а также изменением заместителей в bpy [1, 15–26]. Фрагмент [Ru(bpy)₂]²⁺ часто используется как хромофорный индикатор в мономерных и различных полиядерных комплексах и молекулярных ансамблях, способных к эффективному фотоиндуцированному переносу электрона или энергии [1, 27–29]. Наряду с ЭВС

³ПЗМЛ в электронной структуре ПКР существуют и низколежащие металл-центрированные ЭВС (*dd*-состояния), заселение которых из ЭВС ³ПЗМЛ ведет к сокращению времени жизни последних и фотохимическим реакциям потери лиганда [30–38]. Значительный интерес представляет поиск закономерностей, связывающих свойства лигандов внутренней координационной сферы комплексов и фотофизических характеристик ПКР.

При детальном изучении [39–41] фотофизики хлорокомплексов рутения(II) *цис*-[Ru(bpy)₂(L)Cl]⁺ (II) при низкой температуре (77 К), когда возможное термическое заселение *dd*-состояний из ЭВС ³ПЗМЛ пренебрежимо мало, нами была обнаружена линейная корреляция между энергией E_{00} нижайшего ЭВС ³ПЗМЛ [$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$] этих комплексов и значениями rK_a свободных лигандов L, таких как пиразин и 4-замещенные производные пиридина. Комплексы II с более сильными σ -донорными заместителями в пиридиновом кольце (большие значения rK_a) имеют более низ-

Таблица 1. Спектральные характеристики люминесценции комплексов *cis*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)]⁺ в смеси EtOH–MeOH (4:1) при 77 К: ν_{\max}^{abs} – волновое число максимума полосы в спектре поглощения при 293 К, ν_{\max}^{exc} – волновое число максимума полосы в спектре возбуждения люминесценции, ν_{\max}^{em} – волновое число максимума полосы люминесценции

Лиганд L	Структурная формула L	pK _a	$\nu_{\max}^{abs} \times 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\max}^{exc} \times 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\max}^{em} \times 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$
4-диметиламино-пиридин (mapy)		9.61	34.36	34.36	16.47
			21.83	22.22	
4-аминопиридин (apy)		9.12	34.36	34.36	16.50
			21.74	21.88	
4-пиколин (меру)		6.01	34.48	34.60	16.98
			30.21	22.22	
			22.32		
Пиридин (py)		5.20	34.60	34.60	17.05
			28.49	23.04	
			23.64		
4,4'-бипиридил (bipy)		4.82	34.60	34.84	17.18
			23.52	22.93	
Изоникотинамид (isnc)		3.55	34.60	34.66	17.27
			23.14	22.99	

кую энергию E_{00} по сравнению с другими, содержащими π -акцепторные заместители в L (малые значения pK_a). Присутствие π -донорного хлорид-иона во внутренней координационной сфере этих комплексов понижает энергию 3d-орбиталей Ru(II), что приводит к уменьшению энергии переходов [$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$] в комплексах. Поэтому комплексы II имеют относительно низколежащее состояние ³ПЗМЛ и не люминесцируют при комнатной температуре. При комнатных температурах заметный вклад в дезактивацию ЭВС этих комплексов вносит заселение dd-состояний и последующие реакции сольватации лигандов L в растворах. Для увеличения фотостабильности и квантовых выходов люминесценции комплексов необходимо увеличить относительные энергии ЭВС ³ПЗМЛ и dd-состояний бисбипиридилных комплексов рутения(II), что можно осуществить путем замещения лиганда слабого поля СГ лигандом сильного поля NO₂⁻ [42].

В настоящей работе исследованы спектры люминесценции при 77 К спиртовых (EtOH–MeOH, 4:1) растворов комплексов *cis*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)]⁺ (I) с производными пиридина в качестве лиганда L и проведены квантово-химические расчеты электронной структуры этих комплексов гибридным методом теории функционала плотности B3LYP.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все комплексы I синтезированы по методикам [42, 43] с противоионом BF₄⁻ и идентифицированы методами С, Н, N-анализа, ИК, УФ и ЯМР-спектроскопии. Обозначения, структурные формулы 4-замещенных пиридинов, использованных в качестве лигандов L и полученные спектральные характеристики комплексов I, представлены в табл. 1.

Спектры поглощения растворов комплексов регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре UV2501 РС фирмы “Shimadzu”. Стационарные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции замороженных (77 К) растворов I измеряли с помощью фотумножителя R928 на спектрофлуориметре RF 5301 РС фирмы “Shimadzu”. Спектры люминесценции исправлены на спектральную чувствительность приемного тракта. Спектры возбуждения люминесценции исправлены на кривую спектрального распределения энергии в излучении источника возбуждающего света. В качестве подготовки к исследованию люминесценции растворы комплексов в спиртовой смеси EtOH–MeOH (4:1) с концентрацией $\leq 10^{-4}$ М обезгаживали в циклах “замораживание–откачка–размораживание” до достижения остаточного давления выделяющихся газов меньше 10^{-3} мм рт. ст.

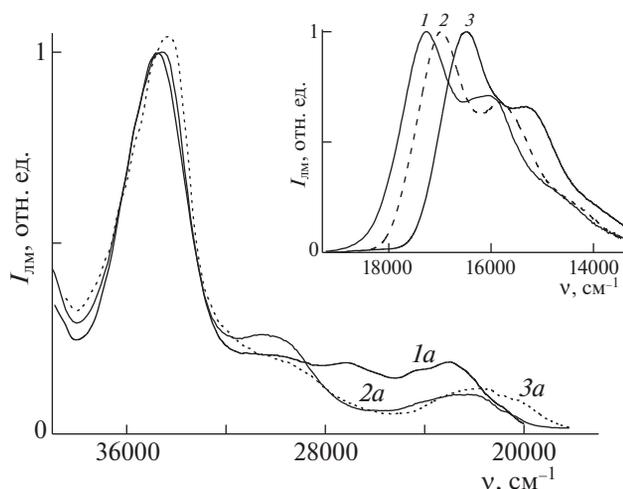


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции (1–3, вставка) и возбуждения люминесценции (1a–3a) комплексов $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO}_2)]^+$ с лигандами $\text{L} = \text{isnc}$ (1, 1a), meru (2, 2a), aru (3, 3a) в спиртовых (EtOH–MeOH, 4:1) растворах при 77 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения максимумов полос поглощения комплексов **I** в УФ и видимой областях спектра были получены при комнатной температуре (~ 293 К) и приведены в табл. 1. Согласно [40, 44, 45], поглощение в видимой области спектров комплексов **I** и **II** обусловлено переходами ПЗМЛ $d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$, а в УФ области – переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ в лигандах (bpy, L). Спектры возбуждения люминесценции, полученные при 77 К, в значительной степени подобны спектрам поглощения **I**. При 77 К максимумы полос в спектрах более отчетливы, в контуре полос видимой части спектра проявляются плечи, свидетельствующие о сложном характере полос. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры возбуждения люминесценции комплексов **I** с лигандами $\text{L}: \text{isnc}, \text{meru}$ и aru .

Анализ данных в табл. 1 позволяет выявить определенные изменения в спектрах возбуждения люминесценции (поглощения) комплексов **I** при замене лиганда L. Эти изменения проявляются более отчетливо в низкотемпературных спектрах благодаря сужению спектральных полос (рис. 1). Интенсивности и формы полос переходов в высокочастотной части спектра [диапазон $(32\text{--}37) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$] комплексов **I** изменяются незначительно. В области ближнего УФ $(25\text{--}32) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ в спектрах наблюдаются более существенные изменения, обусловленные переходами $d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$ [44]. Положение длинноволновых полос спектров комплексов **I** $\nu_{\text{max}}^{\text{exc}}$ имеет тенденцию к гипсохромному сдвигу при замене лиган-

дов L (табл. 1) в ряду $\text{isnc} \rightarrow \text{maru}$. По сравнению со спектрами возбуждения люминесценции и поглощения в спектрах люминесценции тенденция гипсохромного сдвига наблюдается более отчетливо.

Комплексы **I** характеризуются достаточно интенсивной люминесценцией при 77 К (рис. 1), форма полосы которой и положение максимума (табл. 1) для каждого соединения практически не изменяются при возбуждении как в длинноволновой полосе поглощения, так и в полосе $34.5 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что внутримолекулярные процессы релаксации энергии возбуждения в конечном счете приводят к заселению одного и того же излучающего ЭВС ${}^3\text{ПЗМЛ}$ независимо от природы первоначально возбужденного состояния. В полученных спектрах люминесценции присутствует колебательная структура, которая является характерной для многих ПКР при низкой температуре [27, 46]. Проведенное ранее исследование спектров люминесценции комплексов **I** методом аппроксимации эмиссионного спектра суммой вибронных компонент с интенсивностями, определяемыми коэффициентами Франка–Кондона [44], показали, как и в случае других ПКР [12, 31, 45, 47], что эмиссионный спектр обусловлен электронными переходами ${}^3\text{ПЗМЛ} \rightarrow {}^1\text{GS}$ ($\nu' = 0 \rightarrow \nu = 0$ и $\nu' = 1 \rightarrow \nu = 0$). Значения максимумов полос люминесценции $\nu_{\text{max}}^{\text{em}}$ (табл. 1) монотонно убывают при замене лиганда L в ряду $\text{isnc} < \text{bipy} < \text{py} < \text{meru} < \text{aru} \sim \text{maru}$.

В качестве экспериментальных характеристик донорно-акцепторной способности свободных пиридиновых лигандов L, атом азота которых проявляет основные свойства, можно использовать константу протонирования pK_a [48] (табл. 1). Основность атома азота пиридина заметно понижается при переходе от электрон-донорных $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ к электрон-акцепторным $[-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]$ заместителям пиридинового кольца, что отвечает уменьшению электронной плотности на нем. Результат координации таких 4-замещенных пиридиновых лигандов L в комплексах **I** проявляется в сдвиге полос возбуждения люминесценции (поглощения) и люминесценции комплексов. Связь между значениями pK_a и энергией ЭВС ${}^3\text{ПЗМЛ}$ ($\nu_{\text{max}}^{\text{em}}$) хорошо аппроксимируется линейной зависимостью ($r = 0.98$, рис. 2), как и в случае хлорокомплексов **II** [45]. Общее увеличение энергии состояний ${}^3\text{ПЗМЛ}$ комплексов при замене Cl^- на NO_2^- составляет около 2000 см^{-1} , корреляции между значениями pK_a свободных лигандов L и положением полосы люминесценции $\nu_{\text{max}}^{\text{em}}$ комплексов **I** и **II** практически параллельны. На рис. 2

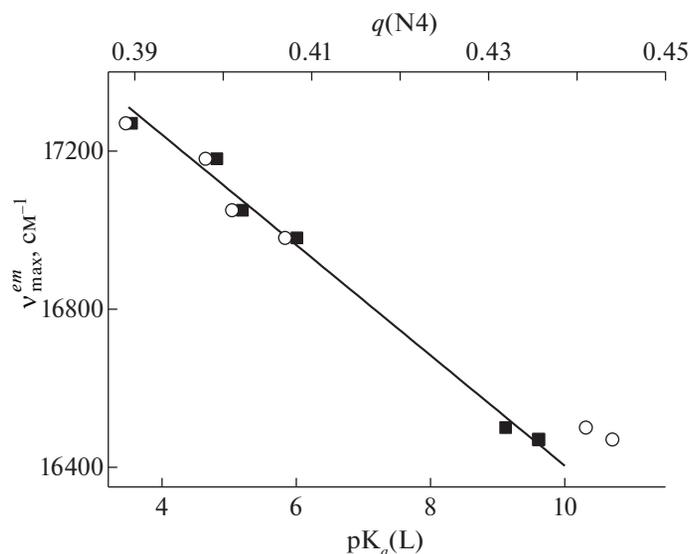


Рис. 2. Зависимость максимума полосы люминесценции (ν_{max}^{em}) комплексов **I** от значения pK_a свободного лиганда **L** (■) и рассчитанных значений отрицательного заряда на атоме азота пиридина $q(N4)$ лиганда **L**, координированного к иону рутения(II) (○).

также приведена корреляция значений ν_{max}^{em} и квантово-химически рассчитанных зарядов на атоме азота пиридинового лиганда **L** ($q(N4)$).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Квантово-химическое исследование электронной структуры изучаемых комплексов Ru(II) проводилось методом теории функционала плотности (ТФП) [49, 50] посредством программы GAUSSIAN 09 [51], установленной на виртуальных машинах в Вычислительном центре СПбГУ [52]. В настоящее время ТФП является одним из наиболее популярных и успешных квантово-химических подходов к изучению многоатомных систем с учетом электронной корреляции [53]. При этом методы ТФП имеют низкую размерность, что позволяет рассчитывать достаточно сложные металлорганические комплексы [53–60]. Все это делает теорию функционала плотности привлекательной для исследователей, использующих квантово-химические расчеты в прикладном аспекте.

Оптимизация геометрии комплексов

Оптимизация геометрии комплексов **I** и свободных органических лигандов **L** проводилась с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [61] и полного базиса 6-31G(d) [62] для органических лигандов и атомных группировок, а также валентного базиса LanL2DZ [63, 64] с соответствующим псевдопотенциалом остова для атома Ru(II). На первом

этапе оптимизация осуществлялась в газовой фазе и далее – с учетом влияния растворителя (в нашем случае этанола) в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [65] для основного синглетного состояния комплексов (S_0) и для низшего триплетного состояния (T_1), из которого происходит люминесценция. Критерием достижения локального минимума служило отсутствие мнимых частот нормальных колебаний.

На рис. 3 представлена общая геометрия изучаемых комплексов **I** и введены обозначения для атомов азота из ближайшего окружения иона рутения(II). Бисбипиридилый лиганд с атомами N1 и N3 обозначен как bpy1, а бибиридил с атомами N2 и N5 – как bpy2.

Протон-акцепторные свойства свободных лигандов

Основность пиридина и его производных в водных растворах, характеризуемая величинами pK_a , в значительной степени определяется электронным строением молекул и электронными эффектами заместителей в ароматическом кольце. Интегральной мерой внутримолекулярных факторов, влияющих на основность пиридинов, может служить средство к протону (PA). С помощью квантово-химических расчетов энергию протонирования PA можно оценить как разность полных энергий свободного пиридинового соединения и его протонированного иона $H^+py - R$:

$$PA = E(py - R) - E(H^+py - R).$$

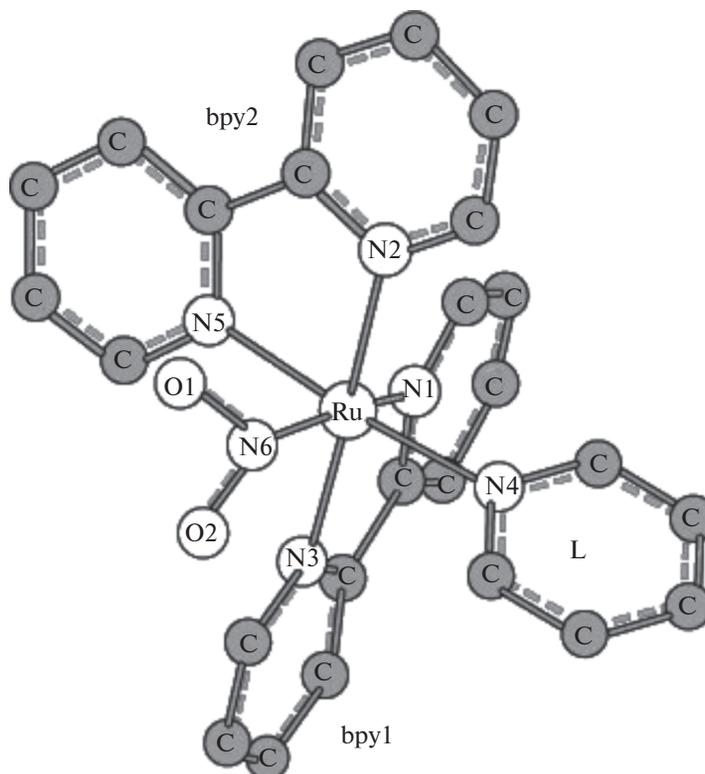


Рис. 3. Геометрия комплексов *cis*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)⁺]. Атомы азота из ближайшего окружения иона Ru(II) пронумерованы. Для простоты атомы водорода и заместителей в лиганде L не показаны.

Полученные расчетные характеристики протон-акцепторных свойств пиридиновых лигандов приведены в табл. 2 и сопоставлены с экспериментальными значениями pK_a [48]. В ряду изучаемых лигандов рассчитанные значения сродства к протону изменяются симбатно величине pK_a . Исключением являются значения PA для 4,4'-бипиридина. Ниже будет показано, что корреляция основности пиридиновых лигандов с их электронными свойствами, полученная при более детальном рассмотрении зарядового распределения на атомах, не имеет такой особенности.

Зарядовое распределение

Для расчета зарядового распределения на атомах ближнего окружения иона рутения(II) в комплексах I и для свободных лигандов L использовался анализ заселенности натуральных атомных

орбиталей — метод NBO [66], который хорошо зарекомендовал себя в подобных расчетах комплексов II [45]. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

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

Из данных рис. 2 следует, что экспериментальные значения максимума полосы (v_{\max}^{em} , табл. 1) люминесценции комплексов I коррелируют с рассчитанными значениями отрицательных зарядов на атоме азота лиганда L (q_{N4} , табл. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что изме-

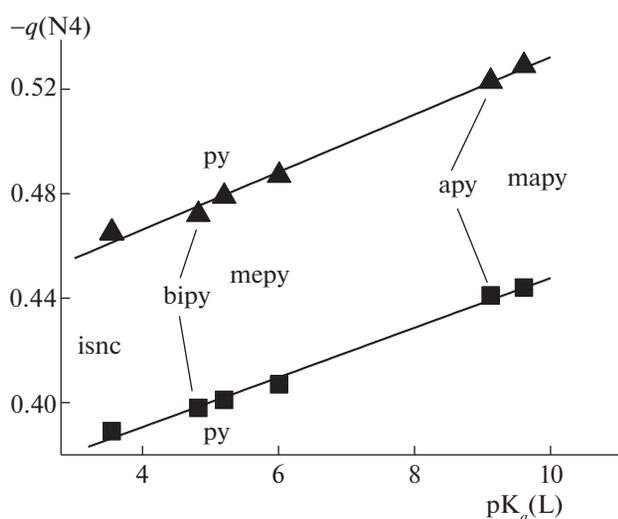
Таблица 2. Энергии протонирования PA согласно расчетам B3LYP/6-31G(d) и значения pK_a пиридиновых лигандов L

	<i>mapu</i>	<i>apy</i>	<i>mapu</i>	<i>py</i>	<i>bipy</i>	<i>isnc</i>
PA , ккал/моль	251.84	247.41	237.78	233.44	234.83	231.26
pK_a	9.61	9.12	6.01	5.20	4.82	3.55

Таблица 3. Рассчитанные заряды на атомах азота пиридина лигандов L и атомах комплекса *cis*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)]⁺

Лиганд L	isnc	bipy	py	meru	apy	maru
N ^L (свободный лиганд)	-0.465	-0.472	-0.479	-0.487	-0.523	-0.529
N4	-0.389	-0.398	-0.401	-0.407	-0.441	-0.444
$\Delta q = qN^L - qN^4 $	0.076	0.074	0.078	0.08	0.082	0.085
Ru	0.154	0.152	0.154	0.152	0.150	0.150
N1	-0.386	-0.385	-0.385	-0.384	-0.383	-0.382
N2	-0.372	-0.372	-0.372	-0.372	-0.371	-0.371
N3	-0.385	-0.383	-0.384	-0.383	-0.381	-0.381
N5	-0.362	-0.362	-0.362	-0.362	-0.362	-0.362
N6	0.437	0.437	0.436	0.437	0.437	0.436
O1	-0.477	-0.478	-0.477	-0.480	-0.482	-0.482
O2	-0.510	-0.510	-0.510	-0.511	-0.512	-0.512

нение энергии переходов ³ПЗМЛ в комплексах I связано с изменением зарядового распределения в комплексах (заряды на атомах N4), так как в рамках модели кристаллического поля расщепление *d*-орбиталей иона рутения(II) зависит от зарядов первого окружения металла. На рис. 4 приведена зависимость между рассчитанными значениями отрицательного заряда на атоме азота N4 в комплексах I и свободных лигандах L от значения $pK_a(L)$. Наличие линейной корреляции ($r \sim 0.99$) свидетельствует о том, что параметр pK_a характеризует донорно-акцепторную способность электронной пары атома азота лиганда L не только в отношении σ -связи с ионом H⁺, но и включающей *d*- π -взаимодействия связи иона Ru(II) с лигандом.

**Рис. 4.** Зависимость между рассчитанными значениями заряда на атоме азота пиридина лигандов L в свободном (■) и координированном (▲) состояниях и значениями pK_a лигандов L.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Теоретические спектры поглощения комплексов I были получены с использованием нестационарного метода теории функционала плотности

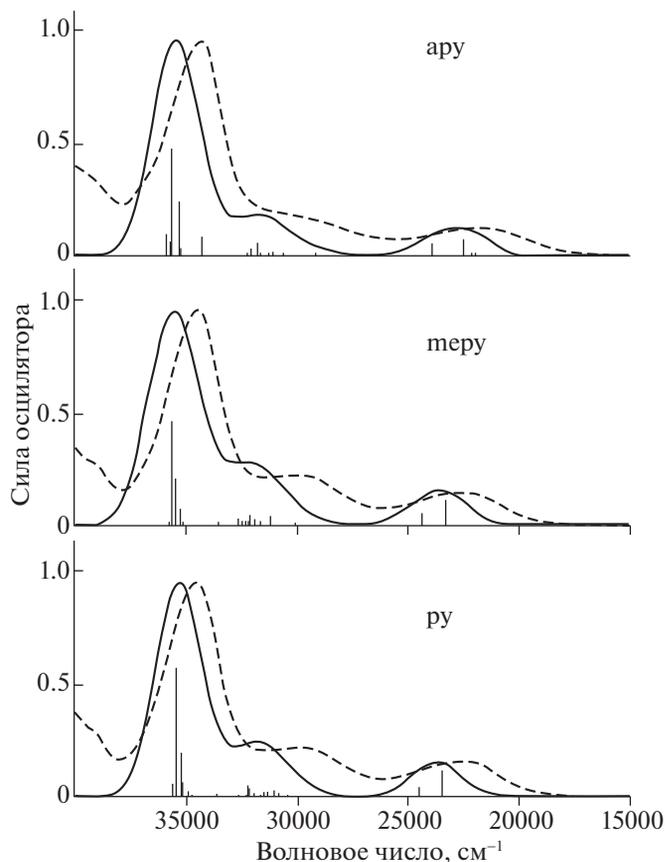
**Рис. 5.** Экспериментальные (штриховые кривые) и расчетные (сплошные кривые) спектры поглощения комплексов *cis*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)]⁺ (L = apy, meru, py). Вертикальные линии — рассчитанные значения силы осцилляторов переходов.

Таблица 4. Энергии ($E_i - E_0$), силы осцилляторов (f) и вклады (%) однократных возбуждений для рассчитанных возбужденных состояний комплексов *цис*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)]⁺, L=ару, ру, меру

$E_i - E_0$, см ⁻¹ (f)	Вклады (%) и типы однократных возбуждений	Тип перехода
<i>цис</i> -[Ru(bpy) ₂ (py)(NO ₂)] ⁺		
23440 (0.121)	33, Ru(d _{x²-y²}) → bpy ₂ (4b ₁)	ПЗМЛ
24478 (0.049)	29, Ru(d _{x²-y²}) → bpy ₁ (4b ₁)	ПЗМЛ
32112 (0.038)	16, Ru(d _{x²-y²}) → bpy ₁ (5b ₁); 9, Ru(d _{x²-y²}) → → bpy ₂ (4a ₂)	ПЗМЛ
32194 (0.051)	13, Ru(d _{yz}) → bpy ₁ (4a ₂); 9, Ru(d _{x²-y²}) → NO ₂ (p _y)	ПЗМЛ
35219 (0.196)	15, NO ₂ (p _x) → bpy ₁ (4b ₁); 10, Ru(d _{yz}) → py(2a ₂)	МЛ, ПЗМЛ
35432 (0.568)	10, NO ₂ (p _x) → bpy ₂ (4b ₁); 10, NO ₂ (p _x) → bpy ₁ (4b ₁)	МЛ
<i>Цис</i> -[Ru(bpy) ₂ (ару)(NO ₂)] ⁺		
22429 (0.075)	21, Ru(d _{x²-y²}) → bpy ₂ (4b ₁)	ПЗМЛ
23889 (0.062)	26, Ru(d _{yz}) → bpy ₁ (4b ₁)	ПЗМЛ
31773 (0.061)	33, Ru(d _{xz}) → bpy ₁ (4a ₂)	ПЗМЛ
32026 (0.032)	12, Ru(d _{yz}) → NO ₂ (p _y); 9, Ru(d _{yz}) → bpy ₁ (4a ₂)	ПЗМЛ
35308 (0.243)	22, bpy ₂ (3a ₂) → bpy ₁ (4b ₁); 11, bpy ₂ (3a ₂) → bpy ₂ (4b ₁)	ВЛ
35640 (0.474)	16, bpy ₁ (3a ₂) → py ₁ (4b ₁); 9, bpy ₂ (3a ₂) → bpy ₂ (4b ₁)	МЛ, ВЛ
<i>цис</i> -[Ru(bpy) ₂ (меру)(NO ₂)] ⁺		
23273 (0.119)	30, Ru(d _{x²-y²}) → bpy ₂ (4b ₁)	ПЗМЛ
24338 (0.052)	23, Ru(d _{yz}) → bpy ₁ (4b ₁)	ПЗМЛ
31171 (0.043)	18, Ru(d _{x²-y²}) → меру(17a')	ПЗМЛ
32105 (0.051)	13, Ru(d _{xz}) → bpy ₁ (4a ₂); 7, Ru(d _{xz}) → bpy ₂ (4a ₂)	ПЗМЛ
35471 (0.213)	10, bpy ₂ (3a ₂) → bpy ₂ (4b ₁); 7, bpy ₂ (3a ₂) → bpy ₁ (4b ₁)	ВЛ
35650 (0.466)	10, bpy ₁ (3a ₂) → bpy ₁ (4b ₁); 10, Ru(d _{xz}) → меру(10a'')	ВЛ, ПЗМЛ

Обозначения переходов: ПЗМЛ – с переносом заряда от металла к лиганду, ВЛ – внутрилигандный, МЛ – межлигандный.

(TD DFT) при участии обменно-корреляционно-го функционала B3LYP/6-31G(d)+LanL2DZ (Ru). Расчет производился с учетом сольватационных эффектов в рамках модели поляризуемого континуума с параметрами для этанола [65]. Визуализация данных спектров проводилась с помощью программы Chemission [67]. На рис. 5 представлены расчетные и экспериментальные спектры поглощения нитрокомплексов рутения с лигандами L = ару, меру и ру.

В табл. 4 представлены рассчитанные энергии наиболее интенсивных электронных спин-разрешенных синглетных переходов (¹GS → ЭВС). Полученные данные подтвердили ранее принятую для этих комплексов интерпретацию полос в электронных спектрах поглощения [5, 27, 68, 69]. Как видно из табл. 4, в низкочастотной и видимой областях спектров преобладают переходы ПЗМЛ, которые преимущественно происходят на лиган-

ды bpy1 и bpy2. Переходы в высокочастотной области соответствуют как межлигандному (МЛ), так и внутрилигандному (ВЛ) типу переходов. Кроме того, анализ результатов расчетов показал, что запрещенные *dd*-переходы в изучаемых комплексах лежат в области 24000–29500 см⁻¹ и маскируются интенсивными переходами с переносом заряда. У хлорокомплексов с лигандом слабого поля Cl⁻ по сравнению с нитрокомплексами *dd*-переходы сдвинуты в низкочастотную область на 4500 см⁻¹.

По сравнению с экспериментальными спектрами поглощения рассчитанные спектры всего ряда комплексов сдвинуты в высокочастотную область. Сдвиг УФ части спектра составляет ~1000 см⁻¹, а видимой ~2000 см⁻¹. Как и в случае с хлорокомплексами [45], данный сдвиг обусловлен выбором обменно-корреляционного функционала B3LYP.

Таблица 5. Расчетные (E_{00}) и экспериментальные значения (ν_{\max}^{em}) энергии спин-запрещенного перехода ${}^3\text{PZML} \rightarrow {}^1\text{GS}$, $\pi^*(\text{bpy}) \rightarrow d_{\pi}(\text{Ru})$ для комплексов **I**

Лиганд L	isnc	bipy	py	merpy	apy	mapy
E_{00} , cm^{-1} (расчет)	18006	17868	17868	17733	16667	16461
ν_{\max}^{em} , cm^{-1} (эксперимент)	17270	17180	17050	16980	16500	16470
$\nu_{\max}^{em} - E_{00}$, cm^{-1}	736	688	818	753	167	9

Расчет энергии спин-запрещенного перехода
 ${}^3\text{PZML} \rightarrow {}^1\text{GS}$

Энергия E_{00} спин-запрещенного перехода ${}^3\text{PZML} \rightarrow {}^1\text{GS}$ может быть оценена как разность полных энергий основного синглетного состояния (S_0) и первого триплетного состояния (T_1) комплексов **I**. Расчеты триплетных состояний комплексов **I** производились с полной оптимизацией геометрии гибридным методом B3LYP с базисом 6-31G(d) для всех элементов, кроме рутения. Для Ru(II) использовался псевдобазис LanL2DZ. Учет сольватационных эффектов осуществлялся в рамках РСМ с параметрами для этанола. Полученные результаты приведены в табл. 5 в сравнении с экспериментальными значениями максимума полосы люминесценции (табл. 1).

Рассчитанные значения энергии E_{00} отклоняются от экспериментальных значений ν_{\max}^{em} в среднем на 530 cm^{-1} , что указывает на достаточно хорошее совпадение эксперимента и расчета. Значения E_{00} (табл. 5) линейно ($r = 0.99$) коррелируют с рассчитанными значениями заряда на атоме азота N4 лиганда L в комплексах **I** (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное комплексное квантово-химическое и спектроскопическое исследование фотофизических характеристик нитрокомплексов Ru(II) позволяет сделать вывод о том, что экспериментально наблюдаемый сдвиг полосы люминесценции (энергии ЭВС ${}^3\text{PZML}$) в ряду изучаемых комплексов *cis*-[Ru(bpy)₂(L)(NO₂)]⁺ обусловлен в основном изменением отрицательного заряда $q(\text{N4})$ на атоме азота координированного лиганда L. Линейная зависимость E_{00} от $q(\text{N4})$ указывает на аддитивный характер влияния лигандов на энергетическую структуру комплексов **I**, что крайне важно понимать для целенаправленного синтеза комплексов с заранее заданными свойствами. Наблюдаемая корреляция между энергией переходов ПЗМЛ изучаемых комплексов Ru(II) и величинами rK_a пиридиновых лигандов указывает на тесную взаимосвязь между фотофизическими параметрами комплексов и донорно-акцепторными характеристиками молекул лигандов внутренней координационной сферы.

Работа выполнена в рамках проекта «Создание лаборатории «Фотоактивные нанокompозитные наноматериалы» № 14.Z50.31.0016, поддержанного грантом Правительства Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., Von Zelevsky A. // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 84. P. 85.
2. Meyer T.J. // Acc. Chem. Res. 1989. V. 22. P. 163.
3. Meyer T.J. // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 1003.
4. Alstrum-Acevedo J.H., Brennaman M.K., Meyer T.J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 6802.
5. Kalyanasundaram K. // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 46. P. 159.
6. Kalyanasundaram K., Grätzel M. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 77. P. 347.
7. Grätzel M. // J. Photochem. Photobiol. A. 2004. V. 164. P. 3.
8. Grätzel M. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 6841.
9. Meyer G.J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 6852.
10. Ardo S., Meyer G.J. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 115.
11. Caspar J.V., Meyer T.J. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2444.

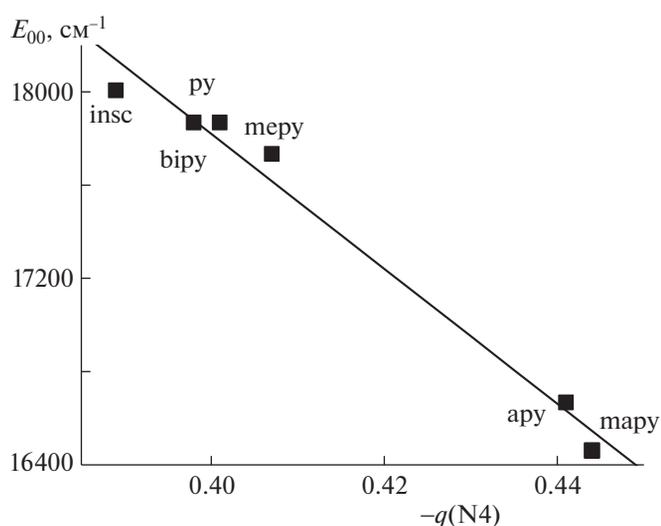


Рис. 6. Зависимость теоретически рассчитанных значений энергии перехода ${}^3\text{PZML} \rightarrow {}^1\text{GS}$ от значения отрицательного заряда на атоме N4 лиганда L.

12. *Barqawi K.R., Murtaza Z., Meyer T.J.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 47.
13. *Ершов А.Ю., Литке С.В., Литке А.С., Мезенцева Т.В., Григорьев Я.М., Лялин Г.Н.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. В. 8. С. 1244.
14. *Zayat L., Filevich O., Baraldo L.M., Etchenique R.* // Philos. Trans. R. Soc. A. 2013. V. 371. P. 20120330. Электронный ресурс. Режим доступа: doi 10.1098/rsta.2012.0330.10.1098/rsta.2012.0330
15. *Watts R.J., Crosby G.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 2606.
16. *Cook M.J., Lewis A.P., McAuliffe G.S.G., et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. V. 8. P. 1293.
17. *Wacholtz W.F., Auerbach R.A., Schmehl R.H.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 227.
18. *De Cola L., Barigelletti F., Cook M.J.* // Helv. Chim. Acta. 1988. V. 71. P. 733.
19. *Bargawi K.R., Llobet A., Meyer T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 7751.
20. *Treadway J.A., Loeb B., Lopez R., Anderson P.A., Keene F.R., Meyer T.J.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 2242.
21. *Treadway J.A., Strouse G.F., Ruminski R.R., Meyer T.J.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 4508.
22. *Anderson P.A., Keene F.R., Meyer T.J., Moss J.A., Strouse G.F., Treadway J.A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. V. 20. P. 3820.
23. *Harriman A., Khatyr A., Ziessel R.* // Dalton Trans. 2003. V. 33. P. 2061.
24. *Wang X., Guerso A.D., Schmehl R.H.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2004. V. 5. P. 55.
25. *McClenaghan N.D., Leydet Y., Maubert B., Indelli M.T., Campagna S.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1336.
26. *Arias M., Concepcion J., Crivelli I., Delgadillo A., Diaz R., Francois A., Gajardo F., Lopez R., Leiva A.M., Loeb B.* // Chem. Phys. 2006. V. 326. P. 54.
27. *Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S., Serroni S.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 759.
28. *Schwalbe M., Schäfer B., Görls H., Rau S., Tschierlei S., Schmitt M., Popp J., Vaughan G., Henry W., Vos J.G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 21. P. 3310.
29. *Ершов А.Ю., Литке С.В., Литке А.С., Мезенцева Т.В., Григорьев Я.М., Лялин Г.Н.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 769.
30. *Durham B., Caspar J.V., Nagle J.K., Meyer T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4803.
31. *Caspar J.V., Meyer T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5583.
32. *Adelt M., Devenney M., Meyer T.J., Thompson D.W., Treadway J.A.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 2616.
33. *Pinnick D.V., Durham B.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1440.
34. *Wacholtz W.M., Auerbach R.A., Schmehl R.H., Ollino M., Cherry W.R.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1758.
35. *O'Donnell R.M., Johansson P.G., Abrahamsson M., Meyer G.J.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 6839.
36. *Cruz A.J., Kirgan R., Siam K., Heiland P., Rillema D.P.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 2496–2505.
37. *Salassa L., Garino C., Salassa G., Gobetto R., Nervi C.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 9590.
38. *Salassa L., Borfecchia E., Ruiu T., Garino C., Gianolio D., Gobetto R., Sadler P.J., Cammarata M., Wulff M., Lambertini C.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 240.
39. *Сизова О.В., Иванова Н.В., Ершов А.Ю., Шаушко А.Д.* // ЖОХ. 2003. Т. 73. В. 12. С. 1950.
40. *Сизова О.В., Ершов А.Ю., Иванова Н.В., Шаушко А.Д., Кутейкина-Теплякова А.В.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 7. С. 530.
41. *Литке С.В., Мезенцева Т.В., Лялин Г.Н., Ершов А.Ю.* // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 6. С. 980.
42. *Bignozzi S.A., Chiorboli C., Murtaza Z., Jones W.E., Meyer T.J.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1036.
43. *Ершов А.Ю., Кучерявый П.В., Никольский А.Б.* // ЖОХ. 2004. Т. 74. В. 5. С. 713.
44. *Litke S.V., Ershov A.Yu., Meyer T.J.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 6216.
45. *Решетова К.И., Крауклис И.В., Литке С.В., Ершов А.Ю.* // Опт. и спектр. 2014. Т. 117. № 1. С. 30.
46. *Литке С.В., Ершов А.Ю.* // Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 4. С. 575.
47. *Литке С.В., Мезенцева Т.В., Литке А.С., Лялин Г.Н., Ершов А.Ю.* // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 6. С. 924.
48. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Сер. Общ. вопр. орг. химии. Т. II (1) / Под ред. Пальм В.А. М.: ВИНТИ, 1976.
49. *Kohn W., Hohenberg P.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
50. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 1133.
51. *Frisch M.J., Trucks G.W., et al.* // Gaussian 09. Revision C. 1. Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2009.
52. Вычислительный центр СПбГУ. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://cc.spbu.ru/>.
53. *Крауклис И.В., Маслов В.Г., Чижов Ю.В.* Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в приложении к задачам нанофотоники. Учебно-методическое пособие. СПб.: СПбГУ, 2007.
54. *Zheng K.C., Wang J.P., Peng W.L., Shen Y., Yun F.C.* // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 328. P. 247.
55. *Gorelsky S.I., Lever A.B.P., Ebadi M.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 230. P. 97.
56. *Bossert J., Daniel C.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 2493.
57. *Lord R.L., Allard M.M., Thomas R.A., Odongo O.S., Schlegel H.B., Chen Y.-J., Endicott J.F.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1185.
58. *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978.
59. *Xu Y., Chen W.-K., Cao M.-J., Liu S.-H., Li J.-Q., Philippopoulos A.I., Falaras P.* // Chem. Phys. 2006. V. 330. P. 204.
60. *Xie Z.-Z., Fang W.-H.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2005. V. 717. P. 179.
61. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
62. *Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257.
63. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 270.
64. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 299.
65. *Tomasi J., Mennucci B., Cancès E.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1999. V. 464. P. 211.
66. *Foster J.P., Weinhold F.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7211.
67. Chemission Software. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.chemission.com/download>.
68. *Demas J., DeGraff B.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 211. P. 317.
69. *Crosby G.* // Acc. Chem. Res. 1975. V. 8. P. 231.