

УДК 541.49+546.96

# ИЗМЕНЕНИЕ ПУТИ РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ БИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ИМИДАЗО[4,5-f][1,10]ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ КООРДИНАЦИИ ВТОРОГО КАТИОНА МЕТАЛЛА

© 2024 г. А. Ботезату<sup>а</sup>, С. Д. Токарев<sup>а</sup>\*, Ю. В. Федоров<sup>а</sup>, О. А. Федорова<sup>а</sup><sup>а</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: tokarev@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 29.08.2024 г.

Представлен новый тип разнوليгандных гетеробиметаллических комплексов рутения(II). На первом этапе получены монорутениевые комплексы, в которых катион рутения(II) координирован по N,N-фрагменту имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинового лиганда, дополнительно содержащего мостиковый тиофеновый фрагмент и свободный координационный центр пиридина. Данный координационный центр прочно связывает второй катион металла из изученной серии ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ ) с образованием гетеробиметаллического комплекса, что подтверждено методами оптического, люминесцентного и ЯМР-титрования, а также квантово-химическими расчетами. Координация второго катиона приводит к значительному снижению энергии НСМО по сравнению с исходным монорутениевым комплексом, в результате чего тушится фосфоресценция, связанная с релаксацией возбужденного  $^3\text{MLCT}$ -состояния, характерного для монорутениевых комплексов. Дополнительно показано, что присутствие мостикового тиофенового фрагмента повышает нуклеофильность атома азота пиридина и позволяет ему координировать второй катион. В отсутствие тиофенового кольца лиганд теряет способность координировать двухзарядные катионы.

**Ключевые слова:** биметаллический комплекс, имидазо[4,5-f][1,10]фенантролины, комплекс рутения(II), комплексообразование, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X24120133, EDN: IVIMSM

## ВВЕДЕНИЕ

Фотофизические и окислительно-восстановительные свойства рутениевых(II) полипиридиновых комплексов широко исследуются уже на протяжении нескольких десятилетий [1–5]. Люминесцентное поведение триплетного возбужденного состояния, характерного для таких комплексов, сильно зависит от параметров среды и структуры молекулы, поэтому комплексы Ru(II) с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновыми лигандами широко изучаются как люминесцентные сенсоры на различные аналиты. Одним из направлений таких исследований является разработка сенсоров на катионы металлов. В структуре

сенсоров на катионы должен содержаться катионофорный фрагмент, в качестве которого обычно используются краун-эфиры [6–8] или иные гетероароматические фрагменты [9–12].

Ранее мы сообщали о новых биметаллических комплексах рутения с краунсодержащими производными имидазофенантролина в качестве общего лиганда для двух катионов. В работе [13] описан синтез и основные физико-химические характеристики одного из таких комплексов, содержащих  $\text{Ru}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Введение в состав комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  привело к разгоранию люминесценции. В работе [14] описано применение таких комплексов для улучшения характеристик газовых полупроводниковых сенсоров. В работе [15]

исследован мультипараметрический молекулярный сенсор, координирующий катионы металлов по пиридиновому остатку.

Цель настоящей работы — получение и исследование гетеробиметаллических рутений(II)Ru(II) содержащих комплексов на основе политопных лигандов. Синтезированные имидазофенантролиновые лиганды включают три стерически доступных для координации донорных атома азота: два в 1,10-фенантролиновом структурном фрагменте и один в пиридиновом. В качестве второго катиона, способного к координации с фрагментом пиридина, были выбраны  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ . В представленном наборе катионы ранжированы по жесткости, кроме того, катион  $\text{Fe}^{3+}$  обладает дополнительным зарядом, а  $\text{Zn}^{2+}$  — заполненной  $d$ -оболочкой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы** и растворители были приобретены у компаний Sigma-Aldrich, Fluka и Реахим. Ацетонитрил- $d_3$  (D, 99.5%) был приобретен у компании Сольвекс. Большинство из них использовали без дополнительной очистки, за исключением  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  (ТВАНФР) для электрохимического анализа, который применяли в качестве поддерживающего электролита после перекристаллизации из влажного этанола и тщательной сушки. Безводный ацетонитрил ( $\text{MeCN}$ ) для электрохимических и оптических измерений был спектроскопической чистоты.

**Оборудование.** Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах INOVA-400 и Bruker Avance 400 (частоты 400.13 и 100.13 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно). Химические сдвиги приведены относительно остаточного протонного сигнала используемого растворителя, т.е. 1.94 м.д. для  $\text{CD}_3\text{CN}$ , в случае  $^{13}\text{C}$  1.32 м.д. для  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary 300, для спектров флуоресценции использовали спектрофлуорометр Cary Eclipse. Оптическое и флуориметрическое титрование проводили следующим образом: к 2.5 мл  $2 \times 10^{-5}$  М раствора комплекса рутения(II) **1** или **2** последовательно добавляли небольшие порции  $10^{-3}$  М растворов  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  или  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ , отмечая изменения спектров полученных растворов; титрование заканчивали при отсутствии заметных изменений спектра при добавлении очередной

порции титранта. Полученные наборы спектров поглощения были обработаны с помощью программы SPECFIT32 для установления констант устойчивости полученных комплексов. Все измеренные спектры люминесценции были скорректированы на неоднородность спектральной чувствительности детектора. В качестве стандартов для измерения квантового выхода люминесценции использовали родамин 101 ( $\varphi_{\text{fl}} = 1$ ) в этаноле. Квантовый выход люминесценции рассчитывали по формуле:

$$\varphi_i = \varphi_0 \frac{(1 - 10^{-A_0}) S_i n_i^2}{(1 - 10^{-A_i}) S_0 n_0^2},$$

где  $\varphi_i$  и  $\varphi_0$  — квантовые выходы люминесценции исследуемого раствора и стандарта соответственно;  $A_i$  и  $A_0$  — оптические плотности на длине волны возбуждения исследуемого раствора и стандарта соответственно;  $S_i$  и  $S_0$  — площади под кривыми люминесценции исследуемого раствора и стандарта соответственно;  $n_i$  и  $n_0$  — показатели преломления растворителей для исследуемого вещества и стандарта соответственно ( $n_i = 1.3288$ , ацетонитрил;  $n_0 = 1.361$ , этанол).

Электрохимические измерения выполняли при 22°C с помощью потенциостата Metrohm Autolab B.V. Эксперименты проводили в трех-электродной ячейке, оснащенной стеклоуглеродным (GC) рабочим электродом (диск  $d = 2$  мм),  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас}}$  электродом сравнения и платиновым противоелектродом. Соединения растворяли в дегазированном сухом  $\text{CH}_3\text{CN}$ , содержащем ТВАНФР в качестве поддерживающего электролита (0.1 М). Перед проведением циклической вольтамперометрии растворы продували сухим аргонem в течение 15 мин. Скорость сканирования составляла 200 мВ/с.

Колоночную флеш-хроматографию проводили на хроматографе Biotage Isolera Prime. Оксид кремния набивали в картридж вручную мокрым методом.

Элементный анализ был выполнен в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

**Квантово-химические расчеты.** Оптимизацию геометрии при минимуме  $S_0$  осуществляли без ограничений на уровне B3LYP/3-21G для атомов C, H, N, O и B3LYP/LANL2DZ для Ru, Fe, Zn, Pb с использованием программного обеспечения

и двумерные ЯМР-спектры представлены на рис. S1–S5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.23 (тр, 2H,  $J = 6.7$ ,  $\text{H}^{13}$ ), 7.45 (тр, 2H,  $J = 6.3$ ,  $\text{H}^{10}$ ), 7.61 (д, 2H,  $J = 5.5$ ,  $\text{H}^{12}$ ), 7.66 (д, 2H,  $J = 5.1$ ,  $\text{H}^6$ ), 7.74 (м, 3H,  $\text{H}^{5,2}$ ), 7.86 (д, 2H,  $J = 5.9$ ,  $\text{H}^{11}$ ), 7.96 (д, 1H,  $J = 3.5$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.99 (м, 4H,  $\text{H}^{1,14}$ ), 8, 11 (тр, 2H,  $J = 6.3$ ,  $\text{H}^9$ ), 8.52 (д, 2H,  $J = 7.8$ ,  $\text{H}^{15}$ ), 8.54 (д, 2H,  $J = 8.2$ ,  $\text{H}^8$ ), 8.63 (д, 2H,  $J = 5.9$ ,  $\text{H}^7$ ), 8.89 (д, 2H,  $J = 8.2$ ,  $\text{H}^3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  АРТ ( $\text{CD}_3\text{CN}-d_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 119.51 (6), 123.47 (d), 124.21 (5), 124.23 (4), 124.27 (g), 125.79 (2), 127.04 (c), 127.53 (13), 127.57 (10), 128.26 (g), 130.25 (1), 133.92 (e), 137.75 (14), 137.83 (9), 140.02 (a, b), 143.14 (h), 145.64 (i), 147.74 (f), 150.18 (7), 150.41 (3), 151.92 (12), 152.10 (11), 156.99 (15), 157.17 (8).  $t_{\text{пл}} > 320^\circ\text{C}$ . ESI-MS  $m/z$ : 396.56  $[\text{2-2ClO}_4^-]^{2+}$ .

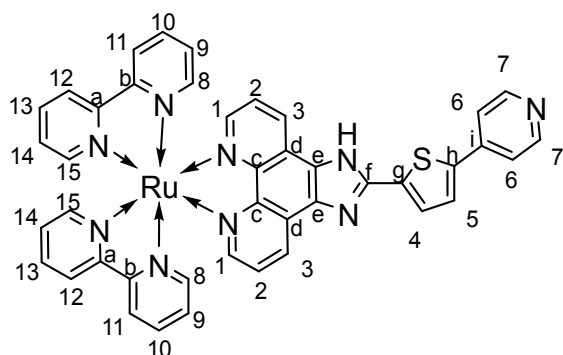
Вычислено для  $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{O}_8\text{SRu}$ , %: C 50.86, H 2.95, N 12.71, Ru 10.19.

Найдено, %: C 50.80, H 3.07, N 12.63, Ru 10.16.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез и физико-химические свойства комплексов.** В настоящей работе получено два полипиридиновых комплексов рутения(II) (схема 1), содержащих в структуре одного из лигандов дополнительный пиридиновый фрагмент для связывания второго катиона металла. Ввиду возможности соответствующих производных  $^1\text{H}$ -имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов (**ImPh**) координировать рутений(II) как по атомам азота фенантролина, так и по атому азота пиридина на первоначальном этапе был синтезирован комплекс 1,10-фенантролин-5,6-диона с *цис*-бис(2,2'-бипиридин)дихлоридом рутения(II). Далее посредством реакции замыкания имидазольного цикла получены комплексы **1** и **2**. Комплексы очищены методом колоночной хроматографии и выделены в виде перхлоратов реакцией анионного обмена.

На рис. 1 показаны электронные спектры поглощения и эмиссии комплексов **1** и **2**. Полосы поглощения, расположенные в УФ-области, соответствуют лиганд-центрированным  $\pi-\pi^*$ -переходам. Для обоих комплексов полосы около 280 нм обусловлены  $\pi-\pi^*$ -переходами 2,2'-бипиридиновых (**bipy**) лигандов [18]. Полоса поглощения с максимумом при 360 нм для **2** и плечо при 317 нм для **1** соответствуют внутрелигандным переходам в ImPh-лигандах



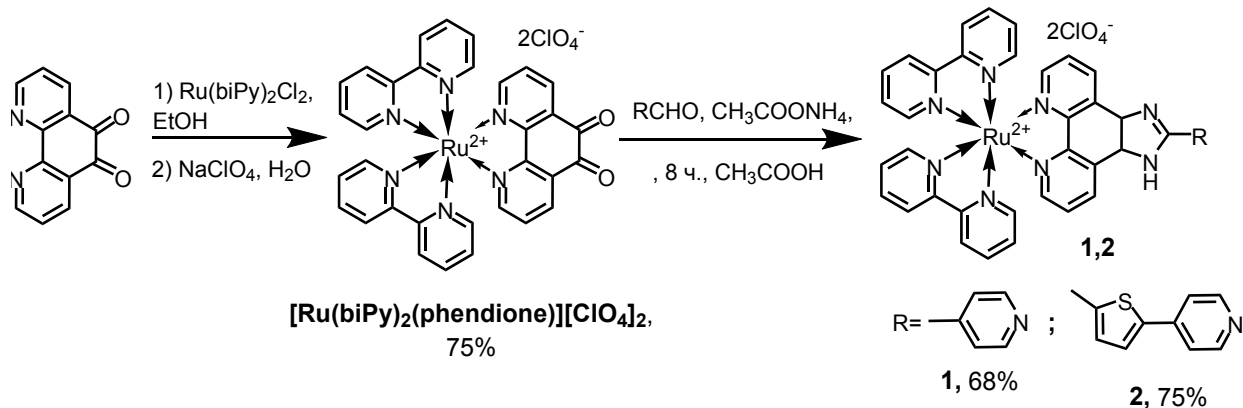
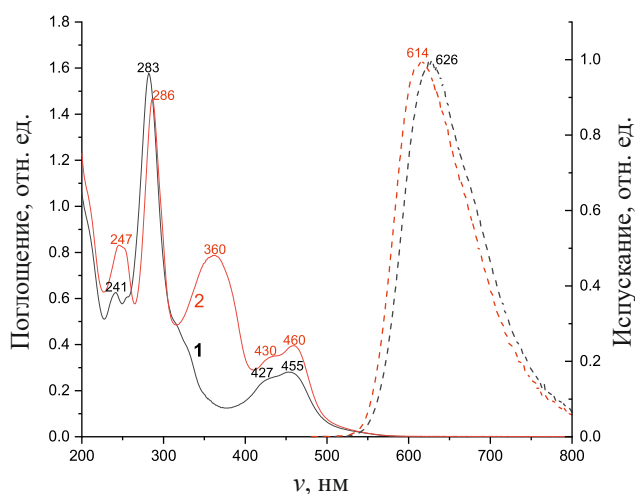


Схема 1. Синтез комплексов **1** и **2**.



**Рис. 1.** Спектры поглощения (сплошные линии) и испускания (пунктирные линии) соединений **1** (черный) и **2** (красный) в растворах ацетонитрила.  $C_{\text{1или2}} = 2 \times 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм.

комплексов **2** и **1**. Наличие донорного фрагмента тиафена в ImPh-лиганде комплекса **2** приводит к батохромному смещению полосы, соответствующей внутрилигандному переходу в ImPh-лиганде, по сравнению с комплексом **1**. В видимой области для обоих комплексов присутствуют широкие полосы поглощения сложного строения, которые следует отнести к переходам с переносом заряда металл–лиганд (metal-to-ligand charge transfer,  $^1\text{MLCT}$ ) [20, 21]. Оба комплекса демонстрируют широкую полосу эмиссии с максимумами в диапазоне 616–625 нм. При комнатной температуре в насыщенных растворах на воздухе квантовые выходы довольно низкие, вероятно, из-за того, что излучательным состоянием является  $^3\text{MLCT}$ . Триpletные воз-

бужденные состояния комплексов Ru(II) имеют тенденцию передавать энергию молекулам растворенного кислорода, что приводит к тушению эмиссии [22]. Оптические и электрохимические свойства комплексов **1** и **2** представлены в табл. 1.

На вольтамперограмме комплекса **2** наблюдаются две волны окисления и три волны восстановления (рис. S6). Малоинтенсивную необратимую волну окисления при 1.10 В следует отнести к окислению атома серы тиафена [23]. Последнее квазиобратимое окисление при 1.3 В соответствует одноэлектронному окислению катиона рутения(II). [24] Все волны восстановления являются лиганд-центрированными и обратимыми, поэтому были отнесены к лигандам bipy, поскольку зарегистрированные потенциалы близки к таковым для  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  [25]. Мы использовали потенциал первого восстановления для оценки энергии нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО).

**Исследование образования биметаллических комплексов.** Методами спектрофотометрического,  $^1\text{H}$  ЯМР- и люминесцентного титрования была изучена возможность соединений **1** и **2** образовывать гетеробиметаллические комплексы с катионами  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Заметные изменения спектров поглощения и люминесценции при последовательном добавлении небольших порций перхлората металла к раствору **1** или **2** в ацетонитриле указывают на перераспределение электронной плотности в комплексе **1** или **2** в результате комплексообразования. Обнаружено, что комплекс **1** взаимодействует только с катионом  $\text{Fe}^{3+}$ , в то время как добавление других катионов не вызывает значительных

Таблица 1. Оптические и электрохимические свойства комплексов **1** и **2**

Комплекс	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{em}}$	$\Phi$	$E_{\text{ox}}^{\text{a}}$	$E_{\text{red}}^{\text{a}}$	$\text{ВЗМО}^{\text{б}}$	$\text{НСМО}^{\text{б}}$	$\Delta E_g^{\text{б}}$
	Нм			В		эВ		
1	454	625	0.014	1.31 <sup>B</sup>	−1.50 <sup>B</sup> −1.75 <sup>B</sup> −2.09 <sup>B</sup>	−5.68	−2.84	2.82
2	460	616	0.026	1.10 low 1.30/1.18	−1.42/−1.55 −1.63/−1.80 −2.01/−2.16	−5.61	−2.89	2.72

<sup>a</sup>Электрохимические потенциалы указаны относительно хлорсеребряного электрода.

<sup>b</sup>Уровни энергии ВЗМО и НСМО для комплексов оценены на основе уровня энергии ферроцена в качестве внутреннего стандарта (4.8 эВ ниже уровня вакуума): ВЗМО/НСМО =  $-(E_{\text{ox}}$  или  $E_{\text{red}} - 0.43 \text{ В}) - 4.8 \text{ эВ}$ , где значение 0.43 В для ферроцена/ферроцения  $E_{1/2}$  по сравнению с электродом сравнения.

<sup>B</sup>Работа [18]. Значения потенциалов пересчитаны относительно хлорсеребряного электрода.

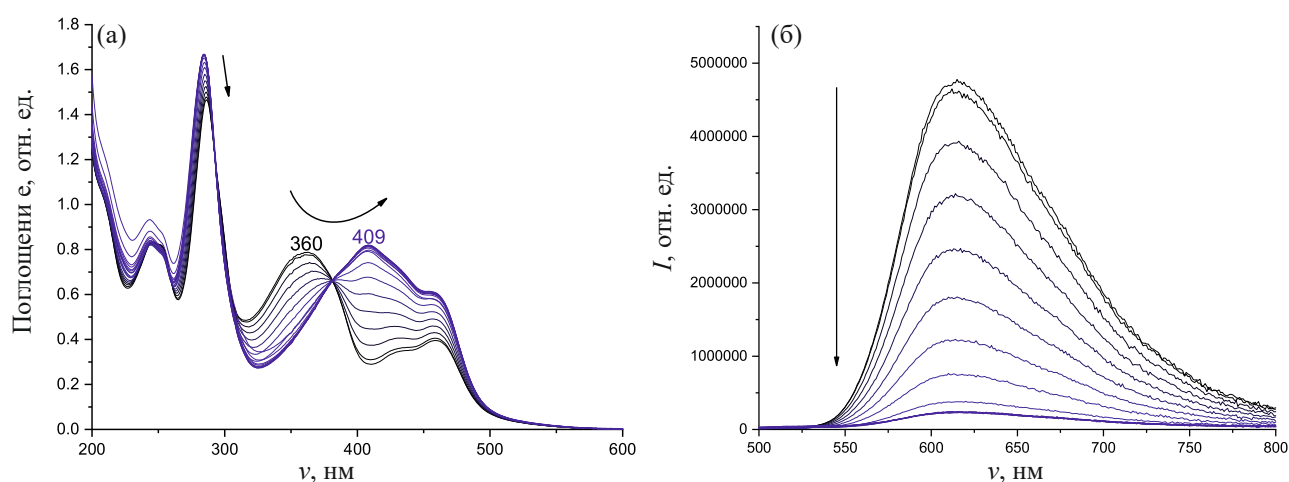


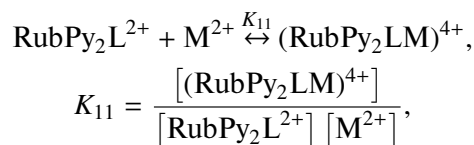
Рис. 2. Электронные спектры поглощения (а) и эмиссии (б) раствора комплекса **2** в MeCN при различных концентрациях перхлората железа(III). Начальная концентрация **2**  $C_2 = 2 \times 10^{-5}$  моль/л, концентрация соли варьирует в пределах  $0 - 4 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$ .

изменений в спектрах поглощения и испускания (рис. S7–S10). Комплекс **2** взаимодействует со всеми представленными катионами. Таким образом, наличие донорного тиофенового фрагмента значительно повышает нуклеофильность атома азота пиридина (рис. 2, рис. S11–S14). При этом характер изменений идентичен для всех исследуемых катионов.

При спектрофотометрическом титровании в спектрах поглощения наблюдается батохромный сдвиг полос внутримолекулярного  $\pi-\pi^*$ -перехода в ImPh. Вероятно, в результате взаимодействия по пиридиновому рецепторному центру происходит усиление электроноакцепторного характера дан-

ного фрагмента, что облегчает внутримолекулярный переход [26].

Константы устойчивости комплексов были рассчитаны по изменению спектров поглощения при спектрофотометрическом титровании с помощью программы SpecFit32 по следующей схеме комплексообразования:



где L — соответствующий имидазофенантролиновый лиганд.

**Таблица 2.** Рассчитанные константы устойчивости биметаллических комплексов

Комплекс	$\lg K_{11}$
<b>1</b> · Fe <sup>3+</sup>	7.9 ± 0.6
<b>2</b> · Zn <sup>2+</sup>	3.6 ± 0.1
<b>2</b> · Pb <sup>2+</sup>	3.9 ± 0.1
<b>2</b> · Fe <sup>2+</sup>	5.5 ± 0.3
<b>2</b> · Fe <sup>3+</sup>	7.5 ± 0.8

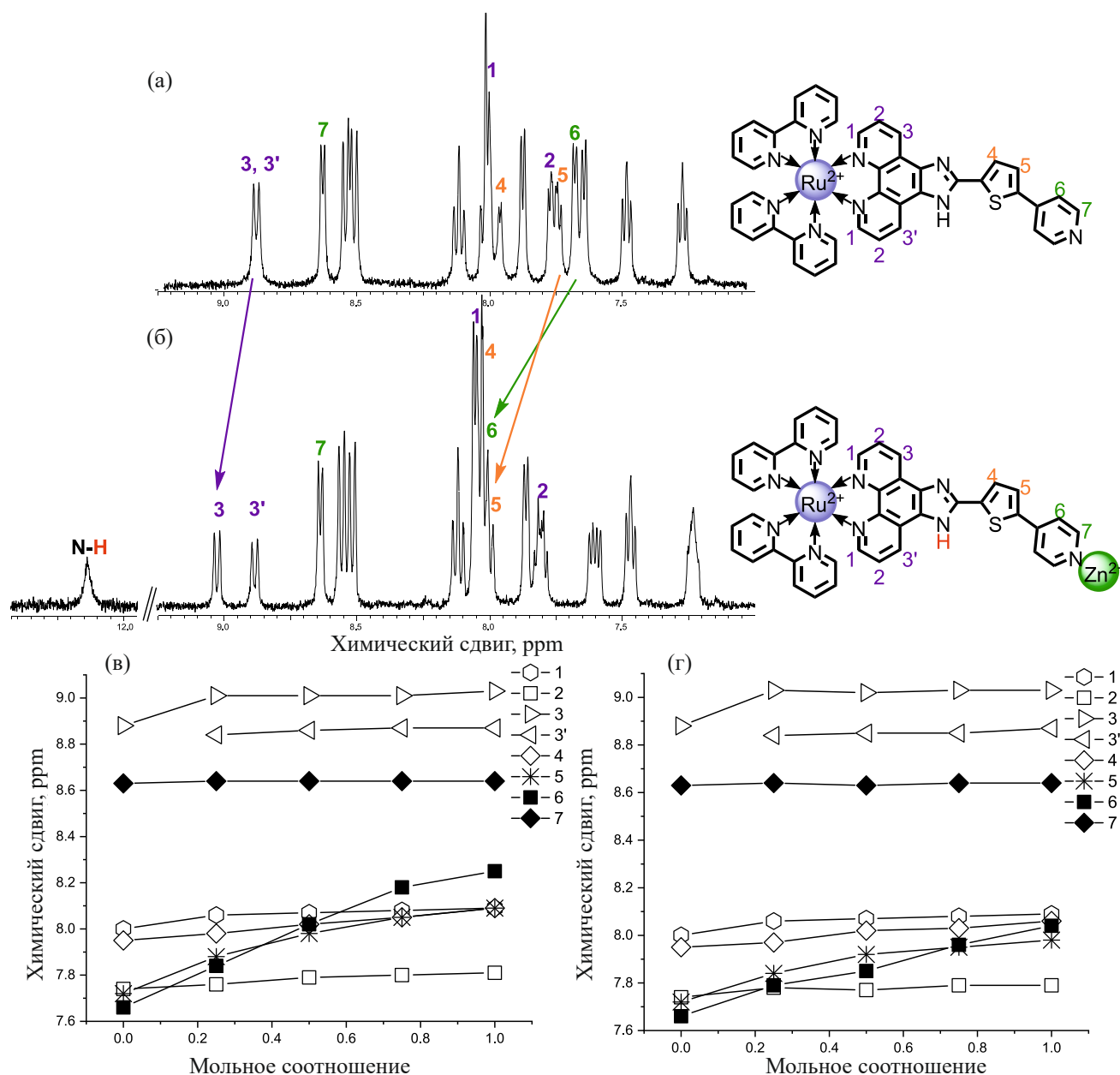
Рассчитанные значения констант устойчивости комплексов представлены в табл. 2. Во всех случаях образуются комплексы состава лиганд : металл = 1 : 1. Среди двухзарядных катионов наиболее устойчивый комплекс с азотом пиридина — промежуточным основанием Льюиса — образует Fe<sup>2+</sup>. Более мягкие Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> образуют комплексы с константами устойчивости меньше на 1–1.5 порядка. Наиболее устойчивые комплексы как для соединения **1**, так и для **2** наблюдались при взаимодействии с Fe<sup>3+</sup>. Этот катион проявляет свойства более жесткой кислоты Льюиса, чем Fe<sup>2+</sup>, и одновременно Fe<sup>3+</sup> несет дополнительный положительный заряд.

На рис. 3 представлены <sup>1</sup>H ЯМР-спектры исходного комплекса **2** и в присутствии 1 экв. Zn<sup>2+</sup>, а также приведены графики изменения сигналов протонов в ходе <sup>1</sup>H ЯМР-титрования солями Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (на основе изменений в ходе титрования, рис. S15, S16). Добавление катионов металлов приводит к слабому смещению сигналов имидазофенантролинового лиганда в результате электростатического взаимодействия при комплексообразовании. Для комплекса **2** сигнал протона имидазольного фрагмента не проявляется в спектре ЯМР <sup>1</sup>H, поскольку оба атома азота имидазола являются структурно-эквивалентными, и происходит быстрый обмен протона между ними и растворителем [27], что приводит к отсутствию этого сигнала в спектрах имидазофенантролиновых производных [28, 29] и их рутениевых комплексов [30, 31]. Однако в результате комплексообразования **2** с катионами Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> сигнал N–H появляется одновременно с расщеплением сигналов протонов в положениях 3 и 3' фенантролинового фрагмента. Вероятно, координация металла препятствует свободному обмену протона имидазольного фрагмента, что, в свою очередь, де-

лает неэквивалентными положения 3 и 3' фенантролинового лиганда. Наиболее заметное смещение наблюдалось для протонов пиридина, что подтверждает координацию катионов металла по данному фрагменту.

В спектрах испускания комплексообразование приводит к тушению люминесценции с сохранением формы и положения максимума спектра (рис. 2, рис. S17–S24). Для комплекса **1** заметное тушение наблюдается только при добавлении Fe<sup>3+</sup>. Вероятно, причиной тушения люминесценции является значительное изменение локализации граничных орбиталей в результате введения второго положительно заряженного катиона [32–34]. Граничные орбитали имидазофенантролинсодержащих полипиридиновых комплексов рутения(II), участвующие в испускании фотона, локализованы на катионе Ru<sup>2+</sup> (высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО)) и на близлежащих фрагментах 1,10-фенантролина ImPh- и bipy-лигандов (НСМО) [19]. Координация второго катиона по фрагменту пиридина должна значительно усиливать акцепторную способность последнего. В результате снижается энергия свободной орбитали, локализованной на пиридиновом фрагменте ImPh-лиганда, и она становится низшей свободной. Теперь НСМО лежит не на фрагментах 1,10-фенантролина ImPh- и bipy-лигандов, а на удаленном пиридиновом остатке ImPh-лиганда. Уровень новой пиридин-локализованной НСМО ниже возбужденного <sup>3</sup>MLCT-состояния, что делает переход на уровень последней, как и релаксацию через MLCT-фосфоресценцию, невозможным. Таким образом, релаксация на ВЗМО происходит безызлучательно. Схема 2 иллюстрирует данную гипотезу.

Для подтверждения гипотезы структуры исходного комплекса **2** и гетеробиметаллических производных были оптимизированы с помощью метода DFT (B3LYP) с базисными наборами 3-21G для атомов C, H, S, N и LANLD2Z для металлов. На схеме 2 приведены граничные орбитали соединения **2** и его производного **2** · Zn<sup>2+</sup>. ВЗМО комплекса **2** локализовано на Ru<sup>2+</sup> и ImPh-лиганде, ВЗМО-1 — практически полностью на Ru<sup>2+</sup>, что хорошо согласуется с электрохимическими и литературными данными. НСМО локализована на bipy- и 1,10-фенантролиновом фрагментах. Таким образом,



**Рис. 3.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры исходного комплекса **2** (а) и в присутствии 1 экв.  $\text{Zn}^{2+}$  (б). Стрелками показаны наиболее выраженные смещения сигналов. Изменение сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) комплекса **2** при добавлении  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  (в) и  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  (г).

переходы ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО и ВЗМО-1  $\rightarrow$  НСМО имеют классическую MLCT-природу с образованием возбужденного состояния  $^3\text{MLCT}$ , которое релаксирует путем фосфоресценции. Введение катиона  $\text{Zn}^{2+}$  в координацию с азотом пиридинового фрагмента значительно изменяет локализацию НСМО. Она становится локализованной на пиридин-тиофеновом фрагменте, а ВЗМО и ВЗМО-1 не изменяют свою природу и по-прежнему находятся на катионе  $\text{Ru}^{2+}$ . НСМО+1

для комплекса **2**  $\cdot \text{Zn}^{2+}$  локализована на *bi*py- и 1,10-фенантролиновом фрагментах, однако имеет энергию на 0.38 эВ выше, чем НСМО. Теперь переходы ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО и ВЗМО-1  $\rightarrow$  НСМО приводят к переносу электрона на “другой край” комплекса, граничные орбитали перекрываются слабо, что ведет к тушению испускания. Таким образом, введение в состав комплекса второго катиона приводит к значительному перераспределению электронной плот-



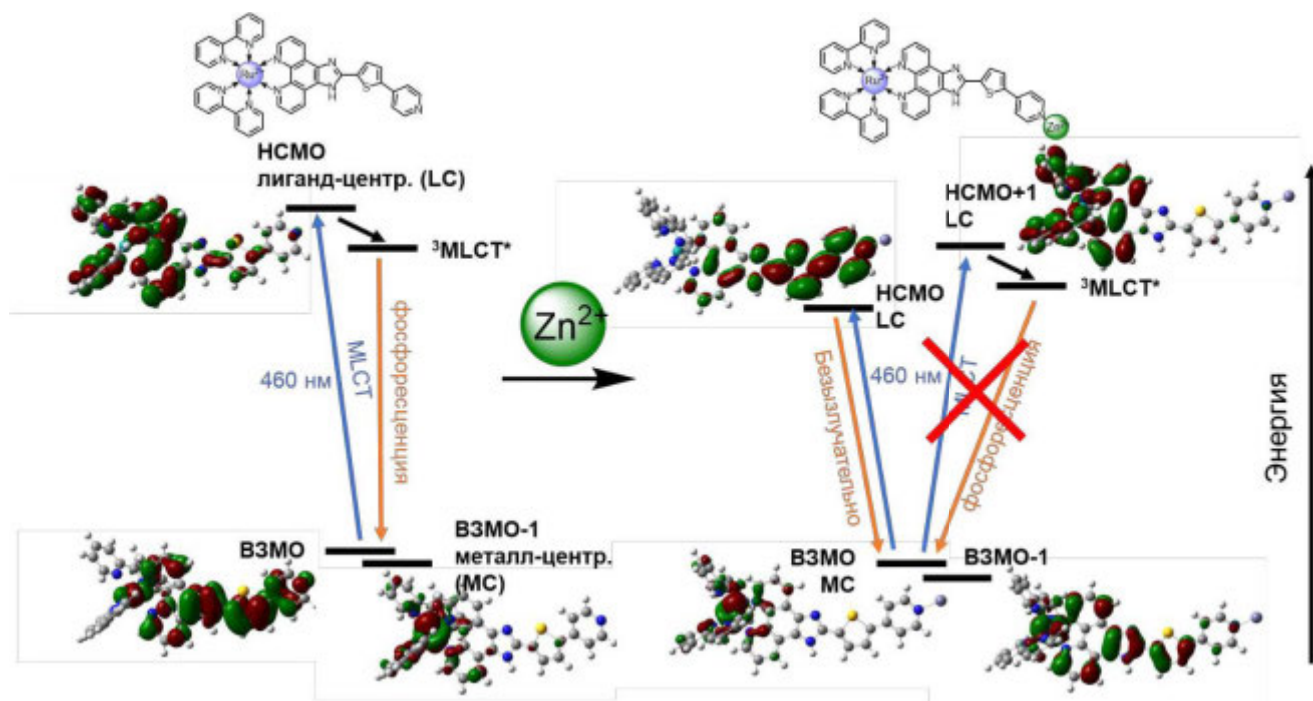


Схема 2. Диаграмма молекулярных орбиталей комплекса **2** и **2** ·  $\text{Zn}^{2+}$ .

ности и оказывает влияние на эффективность и дальность внутримолекулярного переноса заряда. В табл. S1 представлены результаты оптимизации структур и локализации граничных МО для остальных биметаллических комплексов. Они демонстрируют аналогичное поведение.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен и исследован новый тип биметаллических рутенийсодержащих комплексов на основе тиофен-, пиридин- и фенантролинсодержащего лиганда, который координирует два катиона одновременно. В изученных комплексах рутений(II) связан с 1,10-фенантролиновым фрагментом и оказывает заметное влияние на оптические свойства комплекса. Второй катион металла координируется по пиридиновому остатку в составе 1,10-фенантролинового лиганда. При координации второго катиона происходит значительное тушение люминесценции в результате перераспределения электронной плотности на НСМО.

Взаимодействие тиофенсодержащего монорутениевого комплекса **2** со вторым катионом не селективно в рамках исследованной серии, тем не менее величина константы устойчивости для мягких катионов на 1–1.5 порядка ниже, чем для

промежуточного  $\text{Fe}^{2+}$ . Показано, что выведение мостикового тиофенового фрагмента из состава лиганда значительно снижает нуклеофильность атома азота пиридина, и последний теряет способность координировать двухзарядные катионы, тем самым проявляя селективность по отношению к  $\text{Fe}^{3+}$  на фоне катионов с зарядом +2.

Полученные результаты показывают, что введение второго катиона металла в состав комплекса рутения(II) может оказывать значительное влияние на механизм релаксации возбужденного состояния биметаллического комплекса и, как следствие, на проявляемые оптические характеристики. Данные результаты следует учитывать при построении фотоактивных органометаллических комплексов рутения(II).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00267).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120133>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balzani V., Bergamini G., Marchioni F. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 11. P. 1254. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.11.013>
2. Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M. et al. // *Photochem. and Photobiol.* 2011. V. 87. № 5. P. 946. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00966.x>
3. Rau S., Zheng S. // *Curr. Med. Chem.* 2012. V. 12. № 3. P. 197. <https://doi.org/10.2174/156802612799078946>
4. Liu J., Zhang C., Rees T.W. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 363. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.002>
5. Kal'tenberg A.A., Bashilova A.D., Somov N.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 12. P. 1247. <https://doi.org/10.1134/S0036023623700286>
6. Alreja P., Kaur N. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 28. P. 23169. <https://doi.org/10.1039/C6RA00150E>
7. Patra S., Boricha V.P., Sreenidhi K.R. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. P. 1639. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.01.003>
8. Schmittel M., Lin H.W. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 119. № 6. P. 911. <https://doi.org/10.1002/ange.200603362>
9. Sheet S.K., Sen B., Thounaojam R. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 3. P. 1249. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02343>
10. Khatua S., Schmittel M. // *Org. Lett.* 2013. V. 15. № 17. P. 4422. <https://doi.org/10.1021/ol401970n>
11. Cheng F., He C., Ren M. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2015. V. 136. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.103>
12. Cheng F., Tang N., Miao K. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. № 8. P. 1816. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300662>
13. Tokarev S.D., Botezatu A., Fedorov Y.V. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021. V. 57. P. 799. <https://doi.org/10.1007/s10593-021-02983-722>
14. Nasriddinov A., Tokarev S., Platonov V. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 5058. <https://doi.org/10.3390/molecules27165058>
15. Lukovskaya E.V., Sotnikova Y.A., Bobyleva A.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 3. № 26. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.04.007>
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision C.01, Inc., Wallingford CT, 2016.
17. Han G., Li G., Huang J. et al. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 2288. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29981-3>
18. Halpin Y., Logtenberg H., Cleary L. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 24. P. 4291. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300366>
19. Ioachim E., Medlycott E.A., Hanan G.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. № 3. P. 766. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.03.057>
20. Monti F., Hahn U., Pavoni E. et al. // *Polyhedron.* 2014. V. 82. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.05.030>
21. Al-Ghezi B.S.M., Khasanov A.F., Starnovskaya E.S. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. P. 285. <https://doi.org/10.1134/S1070363223140372>
22. Tang Y., Tehan E.C., Tao Z. et al. // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 10. P. 2407. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.05.030>
23. Tokarev S., Rumyantseva M., Nasriddinov A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. № 15. P. 8146. <https://doi.org/10.1039/C9CP07016H>
24. Li J., Lu C.H., Zhao B.B. et al. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2008. V. 4. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.3762/bjoc.4.46>
25. Juris A., Balzani V., Barigelletti F. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 84. P. 85. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8)
26. Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Andryukhina E.N. et al. // *New J. Chem.* 2003. V. 27. № 2. P. 280. <https://doi.org/10.1039/B205305E>
27. Reddy G.S., Hobgood R.T., Goldstein J.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. № 3. P. 336. <https://doi.org/10.1021/ja00862a004>
28. Tian G., Han Y.Z., Yang Q. // *Results Chem.* 2023. V. 5. P. 100899. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100899>
29. Han Y.Z., Tian G., Yang Q. // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 155. P. 111105. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111105>
30. Roque III J.A., Cole H.D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 18. P. 8317. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02475>
31. Cole H.D., Vali A. et al. // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. № 21. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04382>
32. Bissell R.A., de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 1992. V. 21. P. 187. <https://doi.org/10.1039/CS9922100187>
33. De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlauugsson T. et al. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. P. 1515. <https://doi.org/10.1021/cr960386p>
34. Zhao Q., Li F., Huang C. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 3007. <https://doi.org/10.1039/B915340C>

# CHANGES IN THE EXCITED STATE RELAXATION PATHWAY OF MONORUTHENIUM (II) BIPYRIDINE COMPLEXES WITH SUBSTITUTED IMIDAZO[4,5-f][1,10]PHENANTHROLINE LIGANDS UPON INTRODUCTION OF THE SECOND METAL CATION INTO COMPLEX COMPOSITION

A. Botezatu<sup>a</sup>, S. D. Tokarev<sup>a, \*</sup>, Yu. V. Fedorov<sup>a</sup>, O. A. Fedorova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow 119334 Russia

\*e-mail: tokarev@ineos.ac.ru

A new type of heterobimetallic ruthenium-containing complexes based on thiophene-, pyridine- and phenanthroline-containing ligand has been obtained and investigated. In the studied complexes, ruthenium(II) is bound to the 1,10-phenanthroline moiety and has a marked effect on the optical properties of the complex. The second metal cation is coordinated on the pyridine residue within the phenanthroline ligand. The coordination of the second cation results in a significant quenching of luminescence as a result of redistribution of electron density on the LUMO. It is also shown that the removal of the bridging thiophene fragment from the ligand composition significantly reduces the nucleophilicity of the pyridine nitrogen atom, and the latter loses the ability to coordinate doubly charged cations.

**Keywords:** Bimetallic complex, imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolines, ruthenium (II) complex, complex formation, phosphorescence