

02

## Спектрально-люминесцентные свойства циклометаллированных комплексов Pd(II) на основе метилового эфира цинхофена

© Р.И. Байчурин<sup>1</sup>, И.Т. Дуланова<sup>1</sup>, Ал.М. Пузык<sup>2</sup>, М.В. Пузык<sup>1¶</sup><sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: puzyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

В окончательной редакции 22.07.2021 г.

Принята к публикации 27.07.2021 г.

Разработана методика синтеза комплексов Pd(II) с метиловым эфиром 2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты:  $[\text{PdMpqc}(\mu\text{-Ac})_2]$  и  $[\text{PdEnMpqc}]\text{BF}_4$ , где  $\text{Mpqc}$  — метил-2-фенил-4-хинолинкарбоксилат-ион,  $\text{Ac}$  — ацетат-ион,  $\text{En}$  — этилендиамин. Состав и строение полученных комплексов установлены на основании данных ИК и полядерной спектроскопии ЯМР, оптические и физические свойства описаны на основании УФ и флуоресцентной спектроскопии. Фосфоресценция комплексов Pd(II) в видимой области отнесена к излучательному переходу из спин-запрещенного внутрiligандного электронно-возбужденного  $^3(\pi - \pi)$ -состояния, локализованного на ароматической системе  $\text{Mpqc}$ .

**Ключевые слова:** комплексы Pd(II), метил-2-фенил-4-хинолинкарбоксилат, спектроскопия ЯМР, спектрально-люминесцентные свойства.

DOI: 10.21883/OS.2021.11.51637.2253-21

Цинхофен (2-фенилцинхониновая кислота) и его производные известны с конца 19 века. Введение различных заместителей в молекулу цинхофена способствует снижению токсичности, повышению растворимости, всасываемости, транспортировки по кровяному руслу и, как следствие, к расширению спектра фармакологического действия (болеутоляющие, жаропонижающие, противопаразитарные, антимикробные и противоопухолевые средства) [1–4].

Наличие в молекуле цинхофена атомов кислорода и азота способствует его комплексообразованию с некоторыми d-металлами. Так, катионы Zn(II) и Cd(II) соединяются через атомы кислорода карбоксильной группы [5,6], а Au(III) и металлы платиновой группы Pt(II), Pd(II), Rh(III), Ir(III) координируются через азот и депротонированный углерод фенильного кольца [7–12]. Однако фотофизические характеристики подробно исследованы только для октаэдрических Ir(III), Rh(III) и плоскоквадратного Pt(II) комплексов [8,10–12]. Металлированные цинхофены — это часть большого сообщества циклометаллированных комплексов, интенсивная люминесценция которых в сочетании с особенностью электронного строения привлекает внимание исследователей при разработке светоиндуцирующих устройств (типа OLED) [13], сенсоров на молекулярный кислород [14], ионы тяжелых элементов [15], pH, люминесцентные маркеры биомолекул [11], а также применяются для фотодинамической терапии [16].

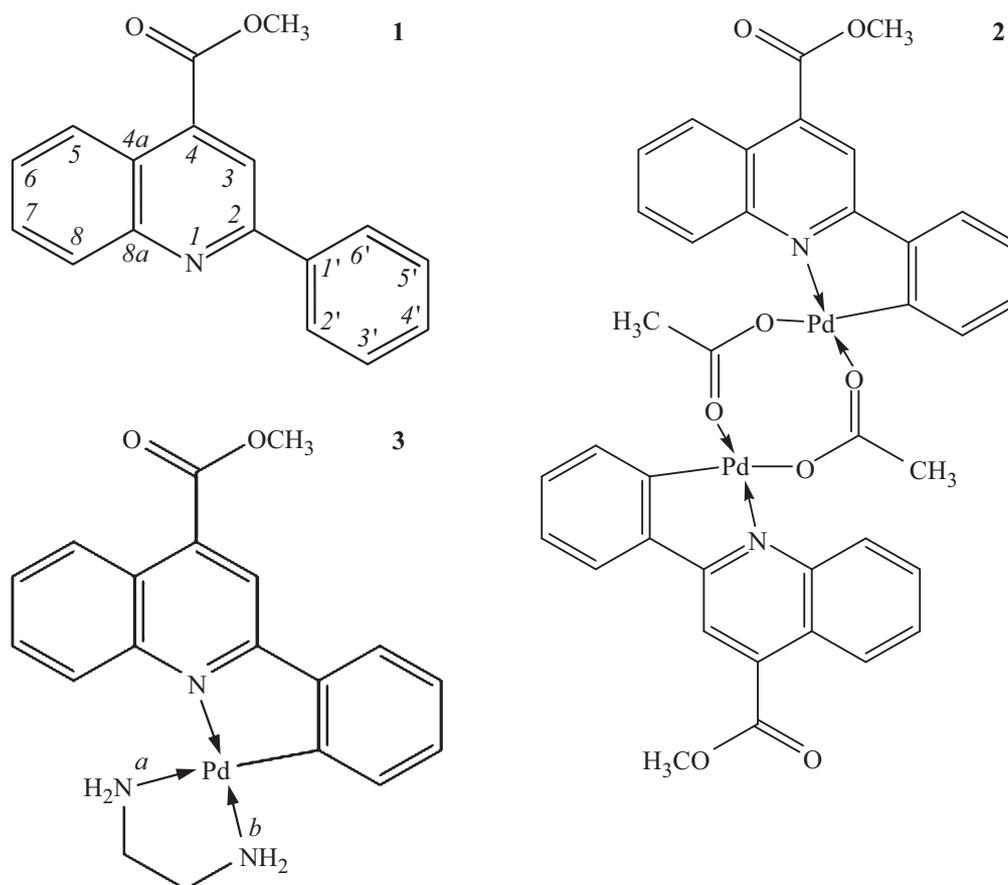
Однако для электронного аналога Pt(II) — комплексов Pd(II) с цинхофеном люминесцентные исследования отсутствуют [9]. В настоящей работе представлены

результаты спектрально-люминесцентных исследований соединений  $[\text{PdMpqc}(\mu\text{-Ac})_2]$  (**2**) и  $[\text{PdEnMpqc}]\text{BF}_4$  (**3**), где  $\text{Mpqc}$  — депротонированная форма метил-2-фенил-4-хинолинкарбоксилат-иона,  $\text{Ac}$  — ацетат-ион,  $\text{En}$  — этилендиамин (рис. 1).

### Экспериментальная часть

Спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^13\text{C}}$  COSY,  $^1\text{H}\{^1\text{H}}$  NOESY,  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}}$  HMQC,  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}}$  HMBC и  $^1\text{H}\{^{15}\text{N}}$  HMBC регистрировали на спектрометре Jeol ECTX400A с рабочими частотами 399.78 ( $^1\text{H}$ ), 100.53 ( $^{13}\text{C}$ ) и 40.52 MHz ( $^{15}\text{N}$ ); растворитель — ДМСО- $d_6$ . В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы остаточных протонов недепротонированного растворителя. Химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  определялись относительно  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . ИК спектры получены на фурье-спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 в таблетках KBr. Электронные абсорбционные спектры получали при комнатной температуре в 96%-ном этаноле на СФ-2000 („ОКБ Спектр“, Санкт-Петербург, Россия). Люминесцентные исследования проводили при 77 К на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (ГК „Люмэкс“, Санкт-Петербург, Россия).

Метил-2-фенилхинолин-4-карбоксилат (HMpqc), тетрафтороборат аммония ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ) (коммерческие вещества, Sigma-Aldrich, „Нева реактив“) были использованы



**Рис. 1.** Структурные формулы метил-2-фенилхинолин-4-карбоксилата (1) и циклопалладированных комплексов:  $[\text{PdMrqc}(\mu\text{-Ac})_2]$  (2) и  $[\text{PdEnMrqc}]\text{BF}_4$  (3).

без дополнительной очистки. Все растворители очищали с использованием стандартных методик [17].

Комплекс **2** получали при нагревании 89 мг (0.4 mmol) ацетата палладия  $\text{Pd}(\text{Ac})_2$  и 105 мг (0.4 mmol) **1** в ледяной уксусной кислоте (5.0 ml). О протекании химической реакции судили по смене цвета раствора с коричневого на красный и выпадению осадка при упаривании реакционной смеси вдвое. Собранный на фильтре и промытый холодным дихлорметаном осадок сушили на воздухе до постоянного веса. Масса продукта составила 150 мг, выход — 90%.

Синтез комплекса **3** состоял из двух стадий. Вначале к взвеси, состоящей из 20 мг (0.023 mmol) **2** и 8 ml теплового метанола (50°C), добавили 0.2 ml 0.24 mol/l водного раствора этилендиамина. Наблюдали растворение **2** и изменение цвета раствора с красного на желтый. Далее к полученному теплому раствору приливали насыщенный раствор тетрафторбората аммония до начала выпадения осадка. После охлаждения суспензии до комнатной температуры осадок собирали на фильтре и промывали холодным метанолом, сушили на воздухе до постоянного веса. Масса продукта составила 20 мг, выход — 81%.

**Метил-2-фенилхинолин-4-карбоксилат** (НМрцс, **1**). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , ppm: 3.97 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.45–7.55 м

(3H,  $\text{H}^{3',4',5'}$ ), 7.64 д.д. (1H,  $\text{H}^6$ ,  $^3J_{5,6}$  8.50,  $^3J_{6,7}$  6.95,  $^4J_{6,8}$  1.35 Hz), 7.79 д.д. (1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{7,8}$  8.45,  $^3J_{6,7}$  6.95,  $^4J_{5,7}$  1.25 Hz), 8.10 д.д. (1H,  $\text{H}^8$ ,  $^3J_{7,8}$  8.45,  $^4J_{6,8}$  1.35,  $^5J_{5,8}$  0.50 Hz), 8.19–8.24 (2H,  $\text{H}^{2',6'}$ ), 8.39 с ( $\text{H}^3$ ), 8.51 д.д. (1H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{5,6}$  8.50,  $^4J_{5,7}$  1.25,  $^5J_{5,8}$  0.50 Hz). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta$ , ppm: 53.43 ( $\text{CH}_3$ ), 119.88 ( $\text{C}^3$ ), 123.67 ( $\text{C}^4$ ), 125.61 ( $\text{C}^5$ ), 127.71 ( $\text{C}^{2',6'}$ ), 128.48 ( $\text{C}^6$ ), 129.48 ( $\text{C}^{3',5'}$ ), 130.35 ( $\text{C}^8$ ), 130.55 ( $\text{C}^4$ ), 130.83 ( $\text{C}^7$ ), 136.60 ( $\text{C}^{4a}$ ), 138.24 ( $\text{C}^{1'}$ ), 148.85 ( $\text{C}^{8a}$ ), 156.20 ( $\text{C}^2$ ), 166.75 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , ppm: –62.65.

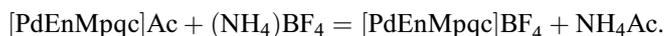
**Бис-( $\mu$ -ацетато)-метил-2-фенил-4-хинолинкарбоксилатопалладий(II)** (**2**). Плохорастворимый красный порошок. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , ppm: 2.11 с (3H, ацетат), 4.11 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.11 т (1H,  $J$  6.41 Hz), 6.24 д (1H,  $J$  6.71 Hz), 6.50 т (1H,  $J$  6.30 Hz), 7.03 д (1H,  $J$  7.32 Hz), 7.53 т (1H,  $J$  7.20 Hz), 7.64 т (1H,  $J$  7.10 Hz), 8.17 д (1H,  $J$  8.24 Hz), 8.37 д (1H,  $J$  7.93 Hz) (всего 8H, бензольное и хинолиновые кольца). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  не удалось измерить по причине низкой растворимости соединения. Спектр ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1725 ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ), 1367, 1267, 1247 ( $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ ).  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd}_2$ , найдено (%) С 53.47; Н 3.53; N 3.28, вычислено (%) С 53.40; Н 3.51; N 3.28.

**Тетрафторборат метил-2-фенил-4-хинолинкарбоксилатоэтилендиаминпалладия(II)** (**3**). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , ppm: 2.58–2.64 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.68–2.75 м (2H,

CH<sub>2</sub>), 4.03 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.43 уш.с (NH<sub>2</sub><sup>a</sup>), 5.40 уш.с (NH<sub>2</sub><sup>b</sup>), 7.13–7.16 м (1H, H<sup>3'</sup>), 7.16–7.25 м (2H, H<sup>4',5'</sup>), 7.94–7.98 м (1H, H<sup>6'</sup>), 7.76 д.д.д. (1H, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> 8.30, <sup>P3</sup>J<sub>6,7</sub> 7.10, <sup>4</sup>J<sub>6,8</sub> 1.00 Hz), 7.85 д.д.д. (1H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> 8.54, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> 7.10, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> 1.30 Hz), 7.98 д (1H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> 8.54), 8.44 д.д. (1H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> 8.30, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> 1.30), 8.54 с (H<sup>3</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, δ, ppm: 44.47 (CH<sub>2</sub>), 46.37 (CH<sub>2</sub>), 53.95 (CH<sub>3</sub>), 118.47 (C<sub>3</sub>), 124.21 (C<sub>4</sub>), 125.80 (C<sup>5'</sup>), 126.36 (C<sup>5</sup>), 126.65 (C<sup>8</sup>), 127.17 (C<sup>6'</sup>), 128.95 (C<sup>6</sup>), 130.52 (C<sup>4'</sup>), 132.54 (C<sup>7</sup>), 134.08 (C<sup>3'</sup>), 139.95 (C<sup>4a</sup>), 146.55 (C<sup>1'</sup>), 148.02 (C<sup>8a</sup>), 156.39 (C<sup>2</sup>), 16.12 (C=O), 166.61 (C<sup>2'</sup>). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N, δ, ppm: –142.06. ИК спектр (KBr), ν, cm<sup>-1</sup>: 3335, 3278, 3258 (NH), 1728 (O=C=O), 1367, 1276, 1236 (C=N/C=C), 1122, 1109, 1080, 622 (B-F). C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>Pd: найдено (%) С 44.30; Н 3.90; N 8.19, вычислено (%) С 44.27; Н 3.88; N 8.16.

## Результаты и обсуждение

Комплексные соединения Pd(II) **2** и **3** были синтезированы согласно следующим реакциям:



Состав и строение соединений **2** и **3** были подтверждены данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектроскопии с привлечение гомо- (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY) и гетероядерных (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМРС, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМВС и <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС) экспериментов, а также в сравнении с данными некоординированного **1** (см. дополнительные материалы).

В ИК спектрах **2, 3** присутствуют характеристические частоты валентных и деформационных С=C-, С=N-колебаний в области 1500–1200 см<sup>-1</sup>, N–H-колебаний в области 3350–3200 м<sup>-1</sup>, колебаний COO<sup>-</sup>-группы — при 1720–1560 см<sup>-1</sup> и 1420–1240 см<sup>-1</sup>, а также колебаний В-Ф тетрафторборат-иона, находящегося во внешней сфере комплекса, при 1100–1070 и 622 см<sup>-1</sup> [18] (см. дополнительные материалы).

В ЯМР <sup>1</sup>H спектре соединения **1** наблюдаются группы сигналов фенильных протонов (H<sup>2'</sup>-H<sup>6'</sup>) в области 7.45–8.24 ppm, протонов хинолинового кольца (H<sup>1</sup>-H<sup>8</sup>) в области 7.64–8.51 ppm, а также протонов метильной группы (CH<sub>3</sub>) при 3.97 ppm, что согласуется с литературными данными [19–25]. Маркерным принят сигнал протона H<sup>3</sup> хинолинового цикла в орто-положении к метилкарбоксилатной группе, проявляющийся в виде синглета при 8.39 ppm. В спектре <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY соединения **1** присутствующие кросс-пики между сигналами протонов H<sup>5</sup>/CH<sub>3</sub> и H<sup>3</sup>/CH<sub>3</sub> свидетельствуют о конформационной подвижности сложноэфирного фрагмента. Также обращает на себя внимание кросс-пик (присутствует также в спектре соединения **3**) между сигналами протонов H<sup>3</sup>/H<sup>6'</sup>, что свидетельствует об

их сближении в пространстве — нахождении в одной плоскости.

Использование спектроскопии <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМРС позволило надежно идентифицировать протонированные атомы углерода, а непротонированные атомы углерода — по анализу кросс-пиков (через 2–3 связи). В спектре <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМВС соединения **3** следует отметить следующие важные для идентификации кросс-пики:

- кросс-пики H<sup>6'</sup>/C<sup>2</sup> позволили определить C<sup>2</sup>,
- кросс-пики H<sup>3</sup>/C<sup>1'</sup>, H<sup>5</sup>/C<sup>1'</sup>, H<sup>3'</sup>/C<sup>1'</sup> позволили определить C<sup>1'</sup>,
- кросс-пики H<sup>3</sup>/C<sup>4</sup> позволили определить C<sup>4</sup>,
- кросс-пики H<sup>3</sup>/C<sup>4a</sup>, H<sup>5</sup>/C<sup>4a</sup> позволили определить C<sup>4a</sup>,
- кросс-пики H<sup>5</sup>/C<sup>8a</sup>, H<sup>7</sup>/C<sup>8a</sup> позволили определить C<sup>8a</sup>.
- кросс-пики протонов и атомов углерода метиленовых групп этилендиамина (2.58-2.64/44.47 и 2.68-2.75/46.37 ppm).

О комплексообразовании между **1** и Pd(II) судили по координационно-индуцированному сдвигу пиков (CIS = δ<sub>комплекса</sub> – δ<sub>лиганда</sub>) сигналов ядер водорода и углерода (табл. 1). Положительная величина CIS указывает на смещение резонансов в слабое поле, т.е. на снижение электронной плотности на атомах лиганда Mrqc. Наибольшее значение CIS зафиксировано для атома углерода C<sup>2'</sup>, который подвергся депротонированию и образовал химическую связь с палладием. Наибольшая отрицательная величина CIS, зафиксированная для C<sup>8</sup> хинолинового кольца, указывает на смещение резонансов в сильное поле и, следовательно, на повышение электронной плотности на атомах лиганда. Это, возможно, обусловлено π-дативным взаимодействием палладия с хинолиновым кольцом.

Также следует отметить присутствие в спектре <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY комплекса **3** кросс-пиков между сигналами протонов H<sup>8</sup>/NH<sub>2</sub><sup>a</sup> и H<sup>3'</sup>/NH<sub>2</sub><sup>b</sup>, что позволяет разнести сигналы протонов неэквивалентных аминогрупп. Наблюдается также корреляция сигналов протонов NH<sub>2</sub><sup>a</sup> (4.43 ppm) и метиленовых протонов при 2.58–2.64 ppm и сигналов протонов NH<sub>2</sub><sup>b</sup> (5.40 ppm) и метиленовых протонов при 2.68–2.75 ppm. Спин-спиновая связанность протонов была доказана анализом спектров <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY по наличию соответствующих кросс-пиков. Совокупность полученных данных позволяет утверждать о плоскостном нахождении атомов азота этилендиамина, атомов фенильного и хинолинового колец и центрального иона — Pd(II).

Использование методики <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС-эксперимента (наличие кросс-пика с протоном H<sup>8</sup>) позволяет приписать атомам азота хинолина химический сдвиг (δ<sub>N</sub>) при –62.65 ppm в свободном лиганде (HMrqc) и –142.06 ppm в соединении **3**. Такие значения δ<sub>N</sub> сигнала атома азота хинолинового кольца согласуются с литературными данными. Например, для незамещенного хинолина –77.5 [19], а комплексообразование с катионом серебра приводит к смещению в сильное поле на 23–30 ppm, –75 [20], –71.1 ppm [21],

**Таблица 1.** Координационно-индуцированные сдвиги (CIS, ppm) углерода и водорода в комплексе **3**; нумерация атомов приведена на рис. 1

Углерод	CH <sub>3</sub>	C <sup>1</sup>	C <sup>2/2'</sup>	C <sup>3/3'</sup>	C <sup>4/4a</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8/8a</sup>	C=O
CIS	0.52	8.31	4.19/38.9	-0.96/3.6	0.54/3.35	0.75	0.47	1.67	-3.7/-0.63	-0.63

Водород	CH <sub>3</sub>	H <sup>3</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>
CIS	0.06	0.15	0.07	0.12	0.06	-0.12

для 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновой кислоты –68.23 [22], 2-фенилхинолина –86.8 ppm [23]; для палладиевого диацетатного димера, полученного из 4-(2-бромфенокси)-6-фенилхинолина, –191.3 ppm [24], для дигидробис(трифенилфосфин)родий(III) комплекса, полученного из хинолин-2-карбоновой кислоты, –114.1 [25]. Приведены литературные данные относительно нитрометана (если в статье использовался иной стандарт, то нами производился пересчет данных, принимая химический сдвиг нитрометана равным 388 ppm относительно NH<sub>3</sub>).

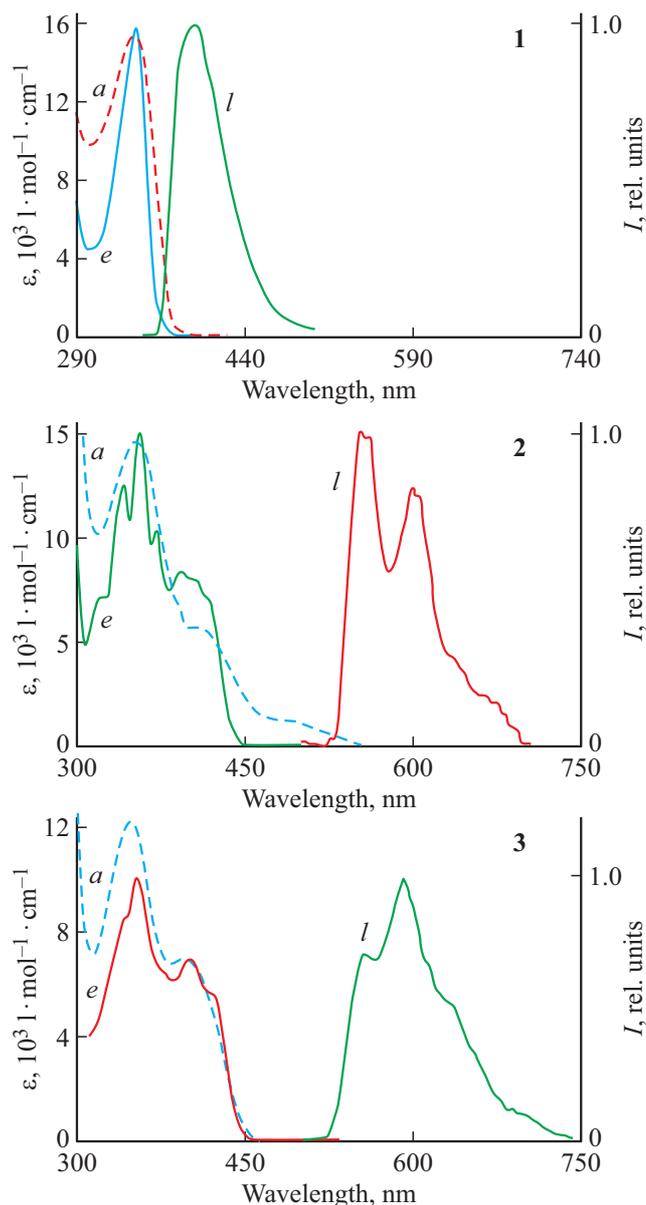
Электронные абсорбционные и эмиссионные свойства соединений **1–3** могут быть рассмотрены в рамках теории локализованных молекулярных орбиталей [26], т.е. молекулярные орбитали преимущественно локализованы либо на Pd(II), либо на лиганде Мр<sub>qс</sub> (табл. 2). Спектры поглощения в растворе этанола соединений **1–3** (рис. 2) характеризуются рядом спин-разрешенных переходов различной интенсивности и орбитальной природы:

- в коротковолновой области (до 360 nm) более интенсивные ( $\epsilon > 10^4$  l/mol·cm) внутрелигандные переходы (ВЛ) локализованы на ароматической системе фрагмента Мр<sub>qс</sub> и представляют собой переходы <sup>1</sup>( $\pi$ – $\pi^*$ )-типа; в спектрах комплексов **2** и **3** благодаря комплексообразованию — депротонированию **1** и образованию связи С–Pd ВЛ переходы bathochromно смещены;

- в более длинноволновой области (более 390 nm) проявляются менее интенсивные полосы ( $\epsilon > 10^3$  l/mol·cm) переноса заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ) или переходы <sup>1</sup>( $d$ – $\pi^*$ )-типа, которые отсутствуют в спектре поглощения **1**.

Спектр люминесценции **1** при комнатной температуре симметричен длинноволновой полосе поглощения. Незначительный стоксовый сдвиг ( $\sim 4700$  cm<sup>-1</sup>) и наносекундный диапазон времени жизни люминесценции позволяют утверждать, что флуоресценция **1** происходит из низшего спин-разрешенного ВЛ состояния и представляет собой переход <sup>1</sup>( $\pi$ – $\pi^*$ )-типа.

Для всех циклометаллированных комплексов Pd(II) характерно эффективное температурное тушение люминесценции [27–29]. Комплексы **2** и **3** люминесцируют только при 77 К и в более длинноволновой области, чем **1**. Согласие спектров возбуждения фосфоресценции со спектрами поглощения комплексов и экспоненциальный характер затухания фосфоресценции свидетельствуют о протекании излучательного процесса деградации энергии фотовозбуждения из низшего

**Рис. 2.** Спектры поглощения (*a*) (при 290 К), нормированные спектры возбуждения люминесценции (*e*) и люминесценции (*l*) соединений **1–3** в этаноле при 77 К.

по энергии электронно-возбужденного состояния комплекса **3**. Колебательная структура низкотемпературных

Таблица 2. Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов и лигандов

Соединение	Поглощение		Люминесценция	
	$\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon \cdot 10^3$ , l/mol cm)	Отнесение	$\lambda_{\max}$ , nm	$\tau$ , $\mu$ s
<b>1</b>	337 (15.4)	$^1(\pi - \pi^*)$	400	—
<b>2</b>	350 (14.6)	$^1(\pi - \pi^*)$	556	100****
	402 (7.3)	$^1(d - \pi^*)$	598***	
	490 (1.4)	$^1(d - \pi^*)$		
<b>3</b>	352 (12.2)	$^1(\pi - \pi^*)$	556	135
	400 (7.0)	$^1(d - \pi^*)$	600***	
	255 <sup>n</sup> (86)	$^1(\pi - \pi^*)$	620	0.43****
[IrDppb*(Mrqc) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [11]	284 (31)	$^1(\pi - \pi^*)$		
	361 (14)	$^1(\pi - \pi^*)$		
	275 <sup>n</sup> (31)	$^1(\pi - \pi^*)$	620 <sup>n</sup>	0.38
[PtDppb*Mrqc] <sup>+</sup> [11]	358 (8.3)	$^1(\pi - \pi^*)$	648	
	410 <sup>n</sup> (2.6)	$^1(d - \pi^*)$		
[RhDppz**(Mrqc) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [10]	278 (32.5)	$^1(\pi - \pi^*)$	576	0.128
	361 (12.0)	$^1(\pi - \pi^*)$		
	426 (1.8)	$^1(d - \pi^*)$		

Примечание. \*Dppb — бис(дифенилфосфино)бензол, \*\*Dppz — дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин, \*\*\* — величина колебательного расщепления  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ , \*\*\*\* — немоноэкспоненциально, <sup>n</sup> — плечо.

спектров фосфоресценции комплексов Pd(II) с частотой  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , близкой к частоте валентных колебаний связей C=C/C=N Mrqc, и относительно длительное время затухания ( $135 \mu\text{s}$ ) позволяют отнести фосфоресценцию комплексов к спин-запрещенному внутрилигандному оптическому переходу  $^3(\pi - \pi^*)$ -типа, преимущественно локализованному на ароматической системе Mrqc-лиганда.

Максимум люминесценции комплексов Pd(II) **2** и **3** имеет гипсохромный сдвиг по сравнению с комплексами Rh(III), Pt(II) и Ir(III), которые также содержат лиганд Mrqc [8,10,11]. Вероятно, это обусловлено влиянием ряда факторов: природой и степенью окисления металла, различием донорно-акцепторных свойств нецинхофенового лиганда (этилендиамин, бис(дифенилфосфино)бензол, дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин) [29].

Таким образом, комплексообразование, влияние тяжелого атома Pd(II) привело к появлению долгоживущей фосфоресценции, обусловленной ароматической системой Mrqc-лиганда.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № FSN-2020-0026).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Palmer W.L., Woodall P.S. // JAMA. 1936. V. 107. N 10. P. 760. doi 10.1001/jama.1936.02770360006003
- [2] Мелентьева Г.А., Антонова Л.А. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1985. 317 с.
- [3] Dexter D.L., Hesson D.P., Ardecky R.J., Rao G.V., Tippett D.L., Dusak B.A., Paull K.D., Plowman J., DeLarco B.M., Narayanan V.L., Forbes M. // Cancer Research. 1985. V. 45. N 11. Part. 1. P. 5563.
- [4] Wang X., Xie X., Cai Y., Yang X., Li J., Li Y., Chen W., He M. // Molecules. 2016. V. 21. N 3. Article № 340 (15 p.). doi 10.3390/molecules21030340
- [5] Bing Y., Li X., Zha M.-Q., Wang D.-J. // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. 2011. V. 41. P. 798. doi 10.1080/15533174.2011.591306
- [6] Lei N., Ren Q.-L., Liu Y.-P., Li J., Cong P., Qin J., Zhu H.-L. // J. Molecular Structure. 2014. V. 1067. N 5. P. 220. doi org/10.1016/j.molstruc.2014.03.052 0022-2860
- [7] Parish R.F., Wright J.P., Pritchard R.J. // J. of Organomet. Chem. 2000. V. 596. P. 165. doi 10.1016/S0022-328X(99)00645-2
- [8] Stacey O.J., Platts J.A., Coles S.J., Horton P.N., Pope S.J.A. // Inorg. Chem. 2015. V. 54(13). P. 6528. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b00817
- [9] Sternberg M., Rust J., Lehmann C.W., Mohr F. // Helvetica Chimica Acta. 2013. V. 96. P. 280. doi 10.1002/hlca.201200386
- [10] Hao T., Yin C., Yang X., Fu Y., Zheng X., Li R., Xiao D., Chen H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 36. N 10. P. 4149. doi 10.1002/ejic.201700700
- [11] Solomatina A.I., Su S.-H., Lukina M.M., Dudenkova V.V., Shcheslavskiy V.I., Wu C.-H., Chelushkin P.S., Chou P.-T., Koshevoy I.O., Tunik S.P. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 17224. doi 10.1039/c8ra02742k

- [12] *Smith R.A., Stokes E.C., Langdon-Jones E.E., Platts J.A., Kariuki B.M., Hallett A.J., Pope S.J.A.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 10347. doi 10.1039/c3dt51098k
- [13] *Nikolaeva M.V., Katlenok E.A., Khakhalina M.S., Puzyk M.V., Balashev K.P.* // J. Phys: Conference Series. 2014. V. 541. N 12014. P. 012086. doi 10.1088/1742-6596/541/1/012086
- [14] *Nikolaeva M.V., Katlenok E.A., Khakhalina M.S., Puzyk M.V., Balashev K.P.* // J. Phys: Conference Series. 2015. V. 643. N 12. P. 012045. doi 10.1088/1742-6596/643/1/012045
- [15] *Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A., Smirnov A.S., Andrusenko E.V., Pidko E.A., Suslonov V.V., Luzyanin K.V.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. N 4. P. 2209. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b02833
- [16] *Gasser G., Ott I., Metzler-Nolte N.* // J. Med. Chem. 2011. V. 54. N 1. P. 3. doi org/10.1021/jm100020w
- [17] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976; *Gordon A.J., Ford R.A.* The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. 1st Edition. 1976.
- [18] *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1992. 300 с.
- [19] *Сахаров С.Г., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е., Токмаков Г.П., Скабицкий И.В., Кокунов Ю.В.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 2. С. 67. *Sakharov S.G., Kovalev V.V., Gorbunova Yu.E., Tokmakov G.P., Skabitskii I.V., Kokunov Yu.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. N 2. P. 75. doi 10.1134/S1070328417010079
- [20] *Dokalik A., Kalchhauser H., Mikenda W., Schweng G.* // Magn. Reson. Chem. 1999. V. 37. N 12. P. 895. doi 10.1002/(SICI)1097-458X(199912)37:12<895::AID-MRC581>3.0.CO;2-7
- [21] *Marciniak K., Maślankiewicz A., Maślankiewicz M.J., Kurczab R.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1015. P. 46. doi 10.1016/j.molstruc.2012.01.049
- [22] *Котлова И.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. В. 12. С. 1901. *Kotlova I.A., Kolokolov F.A., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 12. P. 2413. doi 10.1134/S1070363219120144
- [23] *Mamedov V.A., Mamedova V.L., Khikmatova G.Z., Mahrous E.M., Korshin D.E., Syakaev V.V., Fayzullin R.R., Mironova E.V., Latypov Sh.K., Sinyashin O.G.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2019. V. 68. N 5. P. 1020. doi 10.1007/s11172-019-2513-4
- [24] *Shanahan R.M., Hickey A., Bateman L.M., Light M.E., McGlacken G.P.* // J. Org. Chem. 2020. V. 85. N 4. P. 2585. doi 10.1021/acs.joc.9b03321
- [25] *Carlton L., Belciug M.-P.* // J. of Organomet. Chem. 1989. V. 378. N 3. P. 469. doi 10.1016/0022-328X(89)85371-9
- [26] *De Armond M., Carlin C.* // Coord. Chem. Rev. 1985. V. 36. P. 325. doi 10.1016/S0010-8545(00)80502-0
- [27] *Katlenok E.A., Balashev K.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 2. P. 293. doi 10.1134/S1070363217020232
- [28] *Katlenok E.A., Balashev K.P.* // Opt. Spectrosc. 2013. V. 115. N 4. P. 518. doi 10.7868/S0030403413040107
- [29] *Ghedini M., Aiello I., Crispini A., Golemme A., La Deda M., Pucci D.* // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 1373. doi 10.1016/j.ccr.2005.12.011