

Том 114, Номер 1

ISSN 0030-4034
Январь 2013



ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>



Санкт-Петербург
“НАУКА”

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 514.13:541.49

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ Pt(II) С ЛИГАНДАМИ ГРУППЫ
БИС(САЛИЦИЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИН

© 2013 г. Л. П. Ардашева

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: l_ardasheva@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2012 г.

Обсуждены результаты синтеза, рентгеновской фотоэлектронной, УФ, видимой абсорбционной и эмиссионной спектроскопии новых комплексов Pt(II) с лигандами N,N'-этандиил-бис(3-метоксисалицилидениминат) и N,N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(3-метоксисалицилидениминат). Определены каналы деградации электронно-возбужденных состояний комплексов.

DOI: 10.7868/S0030403413010030

В последние два десятилетия самостоятельное и активное развитие получила химия организованных молекулярных структур как научное направление, будущее которого связывают с развитием фундаментальной науки о супрамолекулах и высоких технологий. Одной из основных задач химии организованных молекулярных систем является синтез и изучение супрамолекул с целью моделирования природных процессов фотосинтеза и конверсии солнечной энергии.

Наиболее привлекательными для создания фотоактивных групп супрамолекул можно рассматривать люминесцирующие металлокомплексы, обладающие долгоживущими электронно-возбужденными состояниями (ЭВС) с временем жизни в пределах 0.1–100 мкс и высоким квантовым выходом люминесценции (0.01–0.7) [1, 2]. Важно отметить, что сенсорные свойства координационных соединений также наиболее часто обусловлены высокими значениями времен жизни ЭВС, поскольку в этом случае повышается вероятность и эффективность взаимодействия металлокомплексов в ЭВС с частицами различной природы. Тем не менее важнейшие фотофизические параметры металлокомплексов, в том числе величина квантового выхода люминесценции и время жизни ЭВС, а также заряд, способность к селективному связыванию могут быть целенаправленно изменены модификацией лиганда или металлического центра.

Очевидно, что прогресс в данной области исследований связан с успехами в области теории и методологии направленного синтеза супрамолекул с заданным набором свойств и функций. В этой связи поиск методов синтеза, синтез и изучение свойств и функций мономерных металлокомплексных единиц и организованных молеку-

лярных структур, несомненно, являются актуальными.

Одними из наиболее привлекательных для создания фотоактивных полиядерных систем являются плоскокватратные комплексы Pt(II) и Pd(II), в том числе с лигандами группы Salen. Настоящая работа является продолжением многолетних исследований научной группы, возглавлявшейся Заслуженным деятелем науки и техники РСФСР, проф., д.х.н. Г.А. Шагисултановой [3–6], и посвящена синтезу новых комплексов Pt(II), а также исследованию влияния лигандного окружения на их спектрально-люминесцентные свойства.

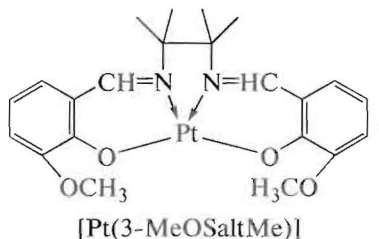
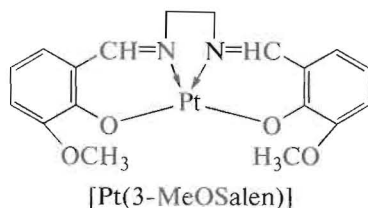
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез лигандов N,N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(3-метоксисалицилидениминат) (H₂(3-MeOSaltMe)) и N,N'-этандиил-бис(3-метоксисалицилидениминат) (H₂(3-MeOSalen)) осуществляли реакцией конденсации 3-метоксисалицильдегида (марки "х.ч.") и соответствующего диаминна, взятых в эквимолярных количествах в этиловом спирте. Выпавшие при охлаждении кристаллы лимонно-желтого цвета отфильтровывали, промывали этанолом и диэтиловым эфиром. Сушили на воздухе. Выход составил 90 и 95% соответственно.

Синтез комплекса [Pt(3-MeOSaltMe)] осуществлен по модифицированной методике [7].

К 7 мл раствора N,N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис(3-метоксисалицилидениминат) (0.45 г, 1.17 ммоль) в 1 н. водном растворе КОН приливали по каплям 5 мл раствора K₂PtCl₄ (0.5 г, 1.0 ммоль). Смесь нагревали до начала выпадения хлопьев желто-коричневого цвета. Осадок от-

фильтровывали, промывали кипящей водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. После перекристаллизации из хлористого метилена образуются кристаллы желтого цвета. Выход 15–20%.



Идентификация лигандов и комплексов проведена методом электронной спектроскопии поглощения и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии. Спектры поглощения в УФ и видимой областях растворов регистрировали на спектрофотометрах СФ-2000 и Shimadzu UV-2401 PC.

РФЭ спектры получены А.В. Шукарёвым на электронном спектрометре Axis Ultra (Kratos Analytical, Англия) при возбуждении монохроматическим излучением Al K α (1486.6 эВ). Базовый вакуум в спектрометре во время экспериментов составлял 5×10^{-7} Па. Обработку спектров проводили с помощью программного пакета Vision2 фирмы Kratos Analytical. Шкалу энергии связи калибровали по линии C 1s ароматического углерода ($E_{\text{св}} = 285.0$ эВ). Точность определения атомной концентрации 10%.

Спектры флуоресценции и возбуждения при $T = 298$ К регистрировали на спектрофлуориметре “Флюорат-02-Панорама” (ООО “Люмэкс”) в деаэрированных растворах CH $_3$ CN, C $_2$ H $_5$ OH, ДМСО, ДМФ (растворители марок “ос.ч.”). В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу высокого давления. Длину волны возбуждения устанавливали через монохроматор. Деаэрацию осуществляли, пропуская аргон высокой чистоты через исследуемый раствор в течение 20 мин. При исследовании концентрационной зависимости интегральная интенсивность люминесценции образцов с $D > 1$ корректировалась дополнительным коэффициентом умножения I_n . При измерении времени жизни электронно-возбужденных состояний в качестве источника возбуждения использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, $\tau_{\text{им}} = 10$ нс). Сигнал люминесценции подавали на осциллограф СИ-70. Осциллограммы логарифмировали. Квантовые выходы люминесценции рассчитывали по модифицированной методике Паркера-Рейса [8]. В качестве стандарта с известным квантовым выходом использовали раствор [Ru(bipy) $_3$]Cl $_2$ при

Синтез комплекса [Pt(3-MeOSalen)] проведен по аналогичной методике. Выход составил 25–30%.

Графические формулы полученных новых комплексов Pt(II) представлены ниже.

$T = 293$ К — водный воздушно-насыщенный ($\phi_{\text{люм}} = 0.028 \pm 0.002$) [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФЭ спектроскопия. Энергия связи фотоэлектронов и атомные концентрации отдельных компонент фотоэлектронных спектров для лигандов H $_2$ (3-MeOSaltMe) и H $_2$ (3-MeOSalen) и комплексов [Pt(3-MeOSaltMe)] и [Pt(3-MeOSalen)] приведены в табл. 1.

Спектр N 1s свободного лиганда H $_2$ (3-MeOSalen) имеет наиболее интенсивную линию с максимумом 399.2 эВ, которая отнесена к азоту в составе азометиновой группы. В спектре присутствует также еще одна малоинтенсивная линия (403.0 эВ), которая является сателлитом основной линии и может быть обусловлена возбужденным состоянием π - π^* -типа. Появление такой линии в РФЭ спектрах вызвано внутренними процессами релаксации атома азота, включенного в общую π -систему молекулы или ее части. Это так называемый эффект конечного состояния, который не связан с новыми электронно-возбужденными состояниями. В спектре N 1s свободного лиганда H $_2$ (3-MeOSaltMe) имеются также две линии с аналогичными максимумами и отнесением.

РФЭ спектры 1s-электрона атома кислорода в свободных лигандах имеют две линии с энергией 531.8 и 533.3 эВ, первая из которых отнесена к кислороду O—H- или O—CH $_3$ -групп, а появление второй линии может быть связано с образованием O $^-$ вследствие переноса протона с кислородного атома на азот. Следует отметить, что равновесие переноса протона смещено в сторону образования гидроксильной группы, так что интенсивность линии в области 531.8 эВ мала.

Образование комплексов Pt(II) сопровождается изменением энергии связи наиболее интенсивных компонент в спектрах O 1s и N 1s по сравнению со свободным лигандом. Так, для обоих комплексов энергия связи для N 1s-элек-

Таблица 1. Энергия связи фотоэлектронов и атомные концентрации отдельных компонент РФЭ спектров исходных соединений

Линия	H ₂ (3-MeOSalen)		[Pt(3-MeOSalen)]		H ₂ (3-MeOSaltMe)		[Pt(3-MeOSaltMe)]	
	E, эВ	C, %	E, эВ	C, %	E, эВ	C, %	E, эВ	C, %
C 1s	285.0	35.1	285.0	36.4	285.0	38.3	285.0	46.1
	286.5	43.0	286.4	40.3	286.5	41.1	286.4	33.8
N 1s	399.2	6.3	399.1	1.2	399.2	6.1	398.7	0.7
			400.0	4.8			399.9	5.7
			402.0	0.2				
	403.0	0.6	403.5	0.5	403.0	0.4		
O 1s	531.8	1.5	531.7	5.1	531.8	1.7	531.6	4.4
	533.3	13.5	533.3	9.6	533.3	12.4	533.3	6.7
Pt 4f 7/2			73.5	1.9			73.4	2.3

Таблица 2. Спектральные характеристики свободных лигандов

Соединение	C ₂ H ₅ OH		CH ₃ CN		ДМФ	
	λ _{макс} , нм	ε, л моль ⁻¹ см ⁻¹	λ _{макс} , нм	ε, л моль ⁻¹ см ⁻¹	λ _{макс} , нм	ε, л моль ⁻¹ см ⁻¹
H ₂ (3-MeOSalen)	330	7000	330	7500	335	9100
	420	3800	410	750	420	1200
H ₂ (3-MeOSaltMe)	330	7300	330	8000	333	6800
	425	6900	420	1730	415	1540

трона увеличивается с 399.2 до 400.0 эВ для [Pt(3-MeOSalen)] (+0.8 эВ) и с 399.2 до 399.9 эВ для [Pt(3-MeOSaltMe)] (+0.7 эВ), а энергия связи O 1s-электрона уменьшается с 533.3 до 531.7 эВ для [Pt(3-MeOSalen)] (-1.4 эВ) и с 533.0 до 531.6 эВ для [Pt(3-MeOSaltMe)] (-1.6 эВ). Эти изменения служат доказательством того, что атом платины имеет четверную координацию. При этом происходит перенос электронной плотности с азота на платину и затем на кислород, что согласуется с литературными данными.

Платина в комплексах имеет энергию связи 4f-электронов, равную 73.5 и 73.4 эВ, что, согласно литературным данным, соответствует Pt(II).

Электронная спектроскопия поглощения. Спектры поглощения свободного лиганда H₂(3-MeOSalen) (рис. 1) носят сходный характер со спектрами поглощения H₂(3-MeOSaltMe). Спектральные характеристики обоих соединений представлены в табл. 2.

Электронные спектры поглощения комплексных соединений Pt(II) с лигандами 3-MeOSaltMe (рис. 2) и 3-MeOSalen в ближней УФ области близки по характеру и имеют два типа высокоинтенсивных колебательно структурированных полос. Основные спектральные характеристики для обоих комплексов представлены в табл. 3.

Сравнение спектров поглощения лигандов и комплексов, а также оценка значений коэффициента молярной экстинкции (рис. 1, 2, табл. 2, 3) позволили сделать отнесение полос поглощения исследуемых комплексов.

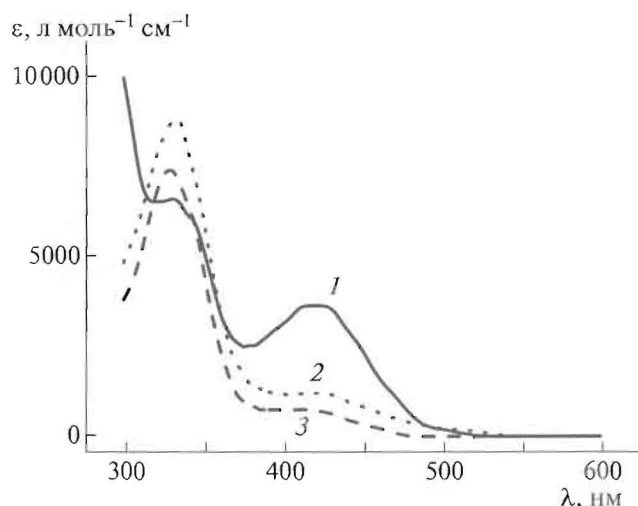


Рис. 1. Электронные спектры поглощения свободного лиганда H₂(3-MeOSalen), зарегистрированные для растворов: 1 – C₂H₅OH, 2 – ДМФ, 3 – CH₃CN.

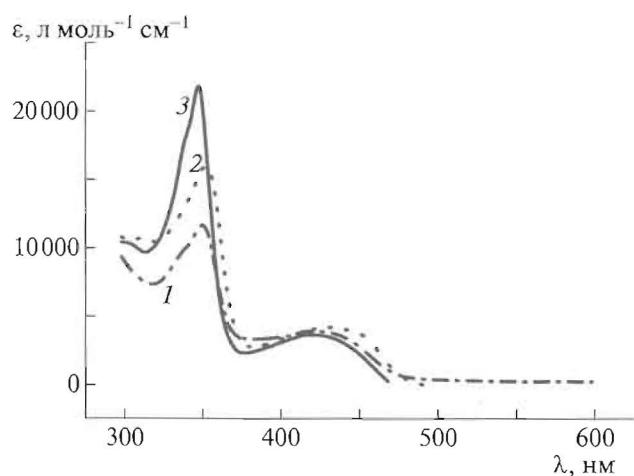


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплекса $[Pt(3-MeOSaltMe)]$, зарегистрированные для растворов: 1 – C_2H_5OH , 2 – ДМФ, 3 – CH_3CN .

Как видно из рис. 2, комплексообразование $H_2(3-MeOSaltMe)$ с $Pt(II)$ приводит к небольшому bathochromному сдвигу внутрилигандной (ВЛ) полосы с $\lambda_{\max} = 330$ нм на 10–15 нм в зависимости от природы растворителя, при этом экстинкция полосы возрастает до $15000 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. ВЛ полоса с $\lambda_{\max} = 420$ нм перекрывается более интенсивной полосой образовавшегося комплекса с $\lambda_{\max} = 420\text{--}430$ нм и экстинкцией $4000 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Эта полоса поглощения комплекса $[Pt(3-MeOSaltMe)]$ по положению максимума и интенсивности может быть отнесена к спин-разрешен-

ной полосе переноса заряда металл $\rightarrow$ лиганд (ПЗМЛ) [1]. Тем более что при увеличении эмпирического параметра Z (ккал моль $^{-1}$) растворителя [10] в электронных спектрах поглощения наблюдается смещение полосы с $\lambda_{\max} = 420$ нм в синюю область (табл. 3). Полосы в спектре поглощения комплекса $[Pt(3-MeOSalen)]$ имеют характер, аналогичный полосам поглощения комплекса $[Pt(3-MeOSaltMe)]$.

Необходимо также заметить, что для комплекса $[Pt(3-MeOSaltMe)]$ при прочих равных условиях наблюдается небольшой красный сдвиг (≈ 5 нм) положения максимума $d\pi\text{--}\pi^*$ -полосы относительно положения максимума $d\pi\text{--}\pi^*$ -полосы комплекса $[Pt(3-MeOSalen)]$ вследствие наличия четырех метильных групп в лиганде.

Эмиссионная спектроскопия. Возбуждение как воздушно-насыщенных, так и деаэрированных растворов $[Pt(3-MeOSalen)]$ и $[Pt(3-MeOSaltMe)]$ светом с длиной волны, совпадающей с $\lambda_{\max}$ полос поглощения, приводит к появлению достаточно интенсивных полос фосфоресценции при $T = 293$ К (рис. 3). Надо отметить, что деаэрирование растворов комплексов аргоном высокой чистоты не приводит к изменению ни положения максимумов, ни формы полосы испускания.

Было установлено, что как для воздушно-насыщенных, так и для деаэрированных растворов свободных лигандов люминесценция при $T = 293$ К не характерна. Таким образом, люминесценция комплексов обусловлена присутствием тяжелого металла-комплексообразователя.

Таблица 3. Спектральные характеристики комплексных соединений $Pt(II)$

Соединение	Растворитель									
	CH_2Cl_2 ($Z = 64.2$ ккал мо. 10^3 $^{-1}$)		ДМФ ($Z = 68.5$ ккал моль $^{-1}$)		ДМСО ($Z = 71.1$ ккал моль $^{-1}$)		CH_3CN ($Z = 71.3$ ккал моль $^{-1}$)		C_2H_5OH ($Z = 79.6$ ккал моль $^{-1}$)	
	$\lambda_{\max}$, нм	ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$	$\lambda_{\max}$, нм	ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$	$\lambda_{\max}$, нм	ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$	$\lambda_{\max}$, нм	ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$	$\lambda_{\max}$, нм	ϵ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$
$[Pt(3-MeOSaltMe)]$	356	22700	353	16180	353	16000	349	21800	352	11400
	437	4000	432	4500	427	4500	425	3700	425	4100
$[Pt(3-MeOSalen)]$	345	12000	345	11700	345	12000	335	14600	340	11000
	436	2900	420	3300	420	2200	425	3700	420	4200

Из табл. 4 видно, что с увеличением эмпирического параметра Z для обоих комплексов наблюдается гипсохромный сдвиг энергии 0–0-перехода. Характер зависимости максимумов полосы эмиссии комплексов от параметра Z растворителя согласуется с данными, отражающими зависимость положения полосы типа ПЗМЛ в электронных спектрах поглощения от природы растворителя.

Высокие значения энергии 0–0-перехода, как правило, характерны для комплексных соединений, содержащих лиганд с выраженными π -акцепторными свойствами. Однако из табл. 4 хорошо видно, что энергия 0–0-перехода для комплекса $[\text{Pt}(\text{3-MeOSaltMe})]$ в одних и тех же растворителях имеет более высокое значение, чем для комплекса $[\text{Pt}(\text{3-MeOSalen})]$. Данный факт может быть объяснен наличием четырех метильных групп в диаминовом мостике лиганда 3-MeOSaltMe, что в некоторой степени повышает его π -акцепторные свойства в сравнении с лигандом 3-MeOSalen.

Таким образом, приведенные выше данные дают основание полагать, что люминесцирующее состояние каждого из комплексов представляет собой электронно-возбужденное состояние типа ПЗМЛ.

Для раствора комплекса $[\text{Pt}(\text{3-MeOSaltMe})]$ в ацетонитриле при $T = 293$ К были получены спектры испускания при возбуждении светом с длиной волны 337 и 424 нм. Установлено, что форма полосы и положение максимума полосы испускания не зависят от длины волны возбуждающего света. Такой же экспериментальный факт наблюдается и для комплекса $[\text{Pt}(\text{3-MeOSalen})]$. Рассчитанные значения квантовых выходов фосфоресценции для обоих комплексов также не зависят от энергии возбуждающего света. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что для обоих комплексов люминесценция протекает из одного и того же низшего ЭВС, а вероятность внутрен-

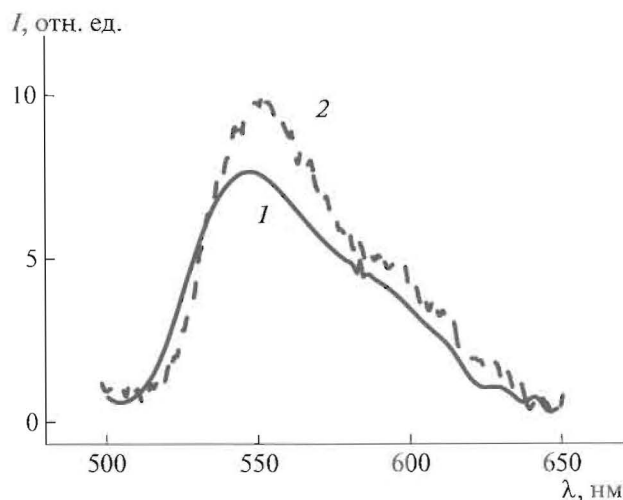


Рис. 3. Спектры люминесценции $[\text{Pt}(\text{3-MeOSaltMe})]$ (1) и $[\text{Pt}(\text{3-MeOSalen})]$ (2). CH_3CN , $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, $c([\text{Pt}(\text{3-MeOSaltMe})]) = 5.76 \times 10^{-6}$ М, $c([\text{Pt}(\text{3-MeOSalen})]) = 6.35 \times 10^{-6}$ М, воздушно-насыщенный раствор.

ней и интеркомбинационной конверсии из верхних ЭВС в низшее близка к единице. В табл. 4 представлены основные фотофизические параметры исследуемых комплексов, полученные при концентрации 5×10^{-6} моль/л: положение максимума полосы фосфоресценции ($\nu_{\text{макс}}$), энергия 0–0-перехода (E_{0-0}), квантовый выход для дезарированных растворов ($\Phi_{\text{фосф}}$).

При прочих равных условиях квантовый выход люминесценции для комплекса $[\text{Pt}(\text{3-MeOSaltMe})]$ выше примерно на порядок, чем для комплекса $[\text{Pt}(\text{3-MeOSalen})]$.

Параллельно были изучены спектры возбуждения комплексов $[\text{Pt}(\text{3-MeOSaltMe})]$ и $[\text{Pt}(\text{3-MeOSalen})]$ при $T = 293$ К в ацетонитриле, этаноле, диметилформамиде и диметилсульфок-

Таблица 4. Основные фотофизические характеристики комплексов Pt(II) с основаниями Шиффа при $T = 293$ К

Комплекс, концентрация (с, моль л ⁻¹)	Растворитель	E_{0-0} , кК	$\nu_{\text{макс}} \times 10^{-3}$, см ⁻¹	$\Phi_{\text{фосф(дсаэрир.)}}$	$\tau_{\text{фосф}} \times 10^6$, с
$[\text{Pt}(\text{3-MeOSalen})]$ (6.35×10^{-6})	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18.28	18.28	—	—
	CH_3CN	18.11	18.11	2.0×10^{-3}	1.3
	ДМСО	18.02	18.02	—	—
	ДМФ	17.88	17.88	—	—
$[\text{Pt}(\text{3-MeOSaltMe})]$ (5.76×10^{-6})	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18.58	18.58	4.1×10^{-3}	1.3
	CH_3CN	18.25	18.25	2.2×10^{-2}	1.3
	ДМСО	18.05	18.05	1.6×10^{-2}	2.5
	ДМФ	18.05	18.05	8.6×10^{-3}	1.4

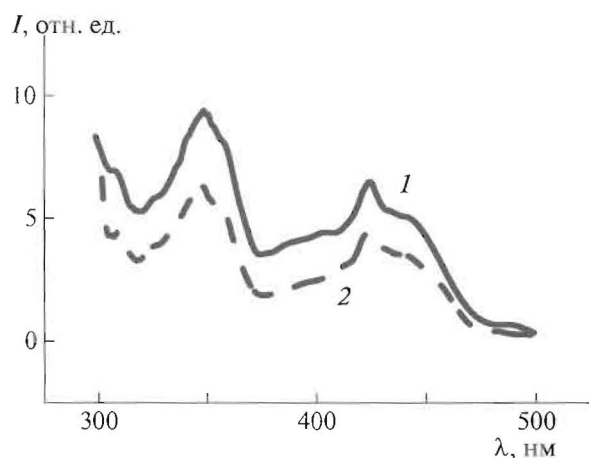


Рис. 4. Спектры возбуждения $[Pt(3-MeOSaltMe)]$, зарегистрированные в растворах при различных длинах волн регистрации $\lambda_{рег} = 550$ (1), 590 нм (2). CH_3CN , $c([Pt(3-MeOSaltMe)]) = 1.15 \times 10^{-5}$ М, воздушно-насыщенный раствор.

сиде при нескольких длинах волн регистрации спектра фосфоресценции.

Независимость спектров возбуждения от длины волны регистрации и их сходство со спектром поглощения как в случае комплекса $[Pt(3-MeOSaltMe)]$ (рис. 4), так и в случае комплекса $[Pt(3-MeOSalen)]$ подтверждают наличие только одного низшего по энергии люминесцирующего состояния.

Совокупный анализ приведенных выше результатов, а именно независимость положения максимума полосы испускания, контуров спектра возбуждения и квантового выхода люминесценции от энергии возбуждающего света, гипсохромный сдвиг полосы эмиссии при увеличении полярности растворителя, а также типичное время жизни для таких комплексов (1.5–3.0 мкс, $T = 293$ К) позволяют отнести соответствующие люминесцирующие состояния каждого из комплексов к низшему долгоживущему триплетному электронно-возбужденному состоянию типа ПЗМЛ. В этой связи можно указать на ранее

опубликованные результаты исследования [3, 4, 6] спектрально-люминесцентных свойств комплексного соединения платины(II) с аналогичными основаниями Шиффа в качестве лигандов. Сопоставление данных приводит к заключению о сходстве природы ЭВС комплексов $[Pt(Salen)]$, $[Pt(Salpn-1,3)]$, $[Pt(Salpn-1,2)]$, $[Pt(3-MeOSalen)]$ и $[Pt(3-MeOSaltMe)]$, отвечающих за люминесценцию.

Ранее [3] было установлено, что некоторые комплексы Pt(II) с лигандами типа Salen в основном и возбужденном состояниях склонны образовывать разнообразные ассоциаты посредством межмолекулярных взаимодействий различной природы и силы.

Изучение влияния концентрации на спектрально-люминесцентные свойства $[Pt(3-MeOSaltMe)]$ в различных растворителях при $T = 293$ К показало, что отсутствуют изменения в форме спектров возбуждения и спектров поглощения при увеличении концентрации, а также не наблюдаются нарушения в выполнении закона Бугера-Ламберта-Бэра. В соответствии с этими результатами можно предположить, что процессы олигомеризации комплекса в основном состоянии при $T = 293$ К практически не протекают.

Однако наличие незначительного bathochromного сдвига максимума полосы фосфоресценции, отсутствие линейной зависимости интегральной интенсивности люминесценции от концентрации и, как следствие, уменьшение значения квантового выхода (табл. 5) фосфоресценции делают возможным предположение о динамическом характере тушения люминесценции для комплекса $[Pt(3-MeOSaltMe)]$. Другими словами, при $T = 293$ К межмолекулярные взаимодействия возможны только в электронно-возбужденном состоянии. В жидкой среде ($T = 293$ К) при условии воздействия света существует вероятность протекания бимолекулярной реакции с образованием димерного возбужденного комплекса — эксимера [3].

Было показано, что в растворах при $T = 298$ К фосфоресценция $[Pt(3-MeOSalen)]$ и $[Pt(3-MeOSaltMe)]$ эффективно тушится кислородом. Наиболее вероятным, согласно литературным данным, механизмом тушения является обменно-резонансный перенос энергии от триплетного ЭВС комплекса к кислороду, приводящий к образованию синглетного кислорода. Квантовый выход в деаэрированных условиях при $c_{комплекс} \approx 6 \times 10^{-6}$ моль/л увеличивается в 10–15 раз.

В то же время результаты показали, что при непрерывном фотовозбуждении (ацетонитрил, $T = 293$) квантовый выход люминесценции комплекса $[Pt(3-MeOSalen)]$ уменьшается, что в свою очередь свидетельствует о протекании фо-

Таблица 5. Влияние концентрации на квантовый выход люминесценции комплекса $[Pt(3-MeOSaltMe)]$, $\lambda_{возб} = 324$ нм, CH_3CN , воздушно-насыщенный раствор

Концентрация (с, моль л ⁻¹)	Φ _{фосф}
5.75×10^{-6}	2.6×10^{-3}
1.15×10^{-5}	1.6×10^{-3}
3.47×10^{-5}	1.7×10^{-3}
6.94×10^{-5}	1.7×10^{-3}
1.15×10^{-4}	1.5×10^{-3}

тохимической реакции из низшего ЭВС. Для $[\text{Pt}(3\text{-MeOSaltMe})]$ в отличие от $[\text{Pt}(3\text{-MeOSalen})]$ фотохимическая реакция в аналогичных условиях практически не характерна, что согласуется с более высоким квантовым выходом люминесценции (табл. 4).

ВЫВОДЫ

Таким образом, конкурирующими каналами деградации энергии ЭВС для обоих изученных комплексов Pt(II) при отсутствии кислорода и других тушителей можно признать излучательную, безызлучательную дезактивацию, кроме того, для соединения $[\text{Pt}(3\text{-MeOSalen})]$ — фотохимическую реакцию, для $[\text{Pt}(3\text{-MeOSaltMe})]$ при определенных концентрационных условиях и соответствующем растворителе — образование эксимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demas J.N., DeGraff B.A. // Anal. Chem. 1991. A. V. 63. P. 829.
2. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. N.Y.: Wiley, 1980 (Chapter 20).
3. Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А. // Журн. неорг. хим. 1998. Т. 43. № 1. С. 92–99.
4. Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А. // Журн. неорг. хим. 1999. Т. 44. № 5. С. 771–777.
5. Шагисултанова Г.А., Ардашева Л.П. // Коорд. хим. 1999. Т. 25. № 6. С. 439–443.
6. Шагисултанова Г.А., Ардашева Л.П. // Коорд. хим. 1999. Т. 25. № 11. С. 843–849.
7. Иванова М.Е., Шагисултанова Г.А. // Журн. физ. хим. 1991. Т. 65. № 11. С. 2957–2964.
8. Demas J.N., Crosby G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 25. P. 7263.
9. Nacamaru K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 9. P. 2697.
10. Гордон А. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 440 с.