

ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ МЕТАЛЛОФЕНАНТРОЦИАНИНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ТЕТРААЗАХРОМОФОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

*В.Н. Демидов, *В.Г. Пузенко, *А.И. Савинова, *Н.С. Панина,
*Т.Б. Пахомова, **Л.Н. Веденева, *С.А. Симанова

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
*Березниковский филиал Пермского государственного технического университета

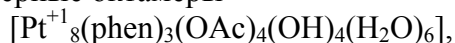
Представлены результаты экспериментального и теоретического (методом DFT) исследования электрон-избыточных металлофенантроцианинов – нового класса тетраазахромовых комплексов d-элементов Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} . Сделаны отнесения длинноволновых полос в ЭСП металлофенантроцианинов. Проанализированы некоторые общие закономерности образования новых металлофенантроцианинов в реакциях $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания координированных 1,10-фенантролинов, связанные с металл-промотированием, а также с элементарными процессами электронного и протонного переноса на стадии инициирования $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания.

Одним из факторов, определяющих наблюдающийся в последнее время особенно высокий интерес к координационным соединениям d-элементов с 1,10-фенантролином (1,10-диазафенантроном, phen), его производными, а также аналогами типа 2,2'-дипиридила (2,2'-bpy), 2,2':6',2''-терпиридила (tpy) и 2,2',2'',2'''-тетрапиридила (tetrapy, или 2,2':6',2''':6'',2''''-кватерпиридина qpy), является их многосторонняя биохимическая активность [1]. Уже сравнительно давно в литературе описаны противовирусное, антибактериальное, а также канцеротоксическое и канцеростатическое действие комплексов $Cu(I/II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Ru(II/III)$ данного класса [2]. Кластеры Pt, Pd и Au с 1,10-фенантролиновыми периферическими лигандами предложены в качестве металлоорганических биохимических нанозондов [3]. Последние исследования показали, что среди соединений $Cu(I/II)$, $Co(III)$, $Sn(II)$, $Ru(II/III)$, Pt(II) и Pd(II) с 1,10-фенантролином и его производными имеются эффективные противовирусные, включая вирусы иммунодефицита человека *HIV-I*, *HIV-II*, и противоопухолевые агенты [4-6]. Биохимическое действие

липофильных катионных комплексов d-элементов с 1,10-фенантролинами, 2,2'-дипиридилами, а также полипиридинами обусловлено планарной структурой этих азотсодержащих гетероциклических лигандов и способностью таких соединений выполнять функцию интеркаляторов по отношению к двойным спиральям ДНК [7, 8]. В случае редокс-активных ионов металлов для таких комплексов оказываются возможными редокс-процессы с биологическими мишенями, а также фотохимические редокс-реакции расщепления и внедрения. Недавно для 1,10-фенантролиновых соединений кобальта(II) обнаружена противоопухолевая активность в редокс-системах: O_2 – природные восстановители [9]. Комплексы металлов с 1,10-phen и 2,2'-bpy предлагаются в качестве фотохимических зондов полимерных биомолекул.

Интерес к химии комплексов и кластеров палладия и платины с координированным 1,10-phen обусловлен также их способностью выполнять роль коллоидных и гомогенных катализаторов, а также служить основой квантоворазмерных систем. В качестве предшественников Pt-коллоидов в реакциях восстановления ацетатов Pt(II),

Pt(III) и Pt(II)-Pt(III) под действием H_2 в присутствии 1,10-phen выделены полимерные октамеры



оформленные в клубки или фрактальные агрегаты, в которых ионы Pt^{+1} стабилизированы электроннодефицитными гетероциклическими лигандами phen [10].

Принципиально иной путь стабилизации электрон-избыточных форм, образующихся при химическом восстановлении катионов $[Pt(phen)A_2]^{2+}$ ($A=NH_3, NHEt_2, en, py, 3-Me-py, 4-Me-py, hup$), заключается в межмолекулярном $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетании активных интермедиатов с координированными анион-радикалами $phen^{\cdot-}$, и в образовании цианиновых тетраазахромофоров Pt(II) нового, 1,10-фенантроцианинового класса с нестехиометрическим содержанием парамагнитных центров [11]. Хромофорные соединения данного нового класса цианинов по своей структуре и методам синтеза наиболее близки к таким азотсодержащим гетероциклическим хромофорным $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димерам как апохиноцианины, бихинолилы. C-C-сочетание phen в составе $[Pt(phen)A_2]^{2+}$ протекает параллельно с конденсацией Pt-Pt и возникновением компактного металла. Таким образом, можно выделить два центра преимущественной локализации избыточной электронной плотности в промежуточных формах, возникающих при первоначальном восстановлении $[Pt(phen)A_2]^{2+}$, – ионы Pt и лиганды phen и два маршрута стабилизации промежуточных восстановленных форм – олигомеризацию Pt-Pt с последующим кластеро-образованием и межмолекулярное $C(sp^2)-C(sp^2)$ -сочетание с формированием электронно-избыточных хромофорных 1,10-фенантроцианиновых лигандов, стабилизированных мостиковой координацией к ионам Pt^{+2} .

Настоящая работа посвящена анализу проблем, связанных с образованием в реакциях восстановительного $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания (радикальная (H^{\cdot}) или электроположительная (H^+) уходящие группы) 1,10-фенантролинов электрон-

избыточных тетраазахромофоров нового, металлофенантроцианинового класса: электрон-избыточных $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димеров 1,10-фенантролинов – би-1,10-фенантролинов, а также промежуточно образующихся анион-радикалов $phen^{\cdot-}$. К числу таких проблем следует прежде всего отнести активацию C-H связей 1,10-фенантролинов за счет координации в комплексах металлов; рассмотрение $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания координированных 1,10-фенантролинов как принципиально нового типа конденсации по сравнению с известным $C(sp^2)X-C(sp^2)X$ -сочетанием X-замещенных 1,10-фенантролинов (X – электроотрицательная уходящая группа, X = Cl, Br); инициирование C-C-сочетания в элементарных процессах переноса электрона или протона; присоединение электрона к 1,10-фенантролиновым комплексам или отрыв протона от координированного phen как альтернативные маршруты инициирования C-C-сочетания.

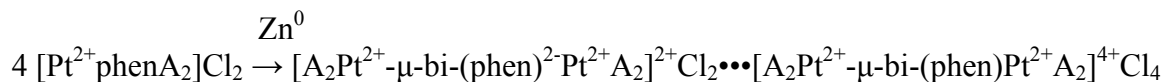
Насколько позволяет судить анализ литературных данных, $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димеры 1,10-фенантролина – 2,2'-би-1,10-фенантролин (2,2'-bi-1,10-phen) и 3,3'-би-1,10-фенантролин (3,3'-bi-1,10-phen) в свободном, не координированном к ионам металлов состоянии были получены пока только в реакциях восстановительного $C(sp^2)X-C(sp^2)X$ -сочетания соответствующих X-замещенных 2-(3-)X-1,10-фенантролинов, где X – электроотрицательная уходящая группа [12].

С этой точки зрения особый интерес представляет рассмотрение образования в качестве первичных продуктов процессов восстановительного $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания 1,10-фенантролинов хромофорных анион-радикалов $phen^{\cdot-}$ и возможности их стабилизации в составе координационных соединений переходных металлов; рассмотрение образования электрон-избыточных $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димеров phen как пути стабилизации первичных анион-радикалов $phen^{\cdot-}$, а также особенностей структуры, спектральных и термодинамических свойств димерных 1,10-би-фенантролинов

по сравнению с мономерными phen с привлечением квантовохимических методов DFT.

Электрон-избыточные формы би-1,10-фенантролинов к настоящему времени получены нами в реакциях восстановительного, инициированного переносом электрона $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания координированного 1,10-фенантролина в растворах комплексов Pt(II), а также индуцированного переносом протона $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания phen и 2,9-Me₂-1,10-phen в расплавах комплексов Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(III), Cr(III), Zn(II) и Cd(II) [13, 14]. Методы восстановительного $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания, или $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания, инициированного присоединением электронов, применительно к синтезу би-1,10-фенантролинов впервые были применены в работах по изучению 1,10-фенантроцианиновых мостиковых $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димеров 1,10-фенантролина, координированных к ионам Pt²⁺ в электрон-избыточных тетраазахромовых комплексах нового, металлофенантроцианинового класса [11, 13, 14].

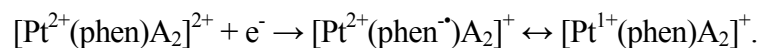
$C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетание коорди-



Средний состав этих соединений отражает формула

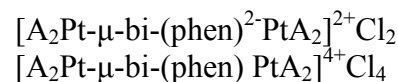


Так как 1,10-фенантролин проявляет достаточно сильные π -акцепторные



Образующиеся при этом электрон-избыточные формы вступают затем в реакцию $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания, приводящую к синтезу электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов платины(II). Интенсивная пурпурно-фиолетовая окраска 1,10-фенантроцианиновых соединений платины в кристаллическом состоянии и в растворах связана с полосой поглощения в

нированного к Pt²⁺ 1,10-phen в составе смешаннолигандных комплексов платины(II) типа $[Pt(phen)A_2]^{2+}$ (A = NH₃, ру, 2-, 3-, 4-Me-ру, MeNH₂, трис(оксиметил)аминометан, en, 1,10-phen) в водных растворах в присутствии одноименного амина, инициируемое электронным переносом от восстановителя (Zn⁰) к катионам $[Pt(phen)A_2]^{2+}$, приводит в интервале температур 20 – 70 °С к образованию электрон-избыточных интенсивно окрашенных в пурпурно-фиолетовый цвет, устойчивых в атмосфере воздуха, мостиковых биядерных 1,10-фенантроцианиновых комплексов платины(II) (С-С-димеров 1,10-фенантролиновых комплексов), существующих в растворах и кристаллическом состоянии, согласно данным совокупности различных спектральных исследований (ИК, электронной абсорбционной спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C), в стабилизированной форме стэкинговых π - π -димеров



свойства, можно предполагать, что на стадии восстановительного инициирования процесса С-С-сочетания происходит перенос электронов от Zn⁰ к комплексам Pt(II):

области 530-580 нм ($\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, в расчете на мостиковый С-С-димер). Хотя значения магнитной восприимчивости комплексов в кристаллическом состоянии характеризуют их как диамагнетики, тем не менее, в их спектрах ЭПР наблюдаются сигналы неспаренных электронов. Концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) для них составляют порядок 10^{-2} ПМЦ/молек. (298; 77 К).

Таблица 1.

Характеристики основных полос поглощения в ЭСП в видимой области растворов электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов платины(II) $[A_2 Pt-(\mu-1,10-phencyanine) Pt A_2] X_2$ (A = гетероциклический амин, X = внешнесферный анион, λ_{max} – длина волны, соответствующая максимуму полосы поглощения, ϵ – молярный коэффициент экстинкции, в расчете на мостиковый C-C-димер).

A	X	Растворитель	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4} M^{-1} cm^{-1}$
Py	Cl	Py-MeNO ₂ (3:5)	550, 585 (плечо)	0.460; 0.360
		Py-H ₂ O (1:1)	540	0.440
Py	BF ₄	Me ₂ CO	530	0.191
Py	BPh ₄	DMF	540	0.160
2-pic	BPh ₄	DMF	550	0.09
		Me ₂ CO	550	0.076
		MeCN	550	0.078
3-pic	BPh ₄	DMF	560	0.167
4-pic	BPh ₄	DMF	540	0.140
		Me ₂ CO	550	0.140

Форма спектров ЭПР, включая сверхтонкую структуру, указывает на то, что данная нестехиометрическая концентрация ПМЦ связана с присутствием в структуре соединений, наряду с координированными мостиковыми дианионными μ -bi-(phen)²⁻ и нейтральными μ -bi-(phen) 1,10-фенантроцианиновыми C-C-димерами, также и анион-радикальной формы C-C-димерных фенантроцианиновых лигандов μ -bi-(phen)^{•-}, либо с остаточными мономерными анион-радикальными лигандами phen^{•-}. Присутствие анион-радикальной димерной формы μ -bi-(phen)^{•-} может быть результатом редокс-пропорционирования, в частности, термоили фотоиндуцированного редокс-процесса μ -bi-(phen)²⁻ + μ -bi-(phen) = 2 μ -bi-(phen)^{•-}.

Проявляющиеся в электронных спектрах поглощения электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых соединений в растворах интенсивные полосы в области 530 – 560 нм (табл. 1 и 2) отнесены нами к преимущественно

внутрилигандным электронным переходам типа $\pi_{B3MO}^* \rightarrow \pi_i^*$ с высшей заполненной разрыхляющей МО на более высокие по энергии вакантные разрыхляющие МО. Это отнесение сделано на основе сопоставительного анализа измеренных ЭСП металлофенантроцианинов и литературных данных об ЭСП комплексов переходных металлов с лигандом родственной природы и его электрон-избыточными формами – мономерными фрагментными аналогами: координированными phen и анион-радикалом 1,10-фенантролина phen^{•-}, свободными phen и анион-радикалом phen^{•-}. Привлечены и результаты проведенных в настоящей работе квантовохимических расчетов методами DFT ЭСП phen^{•-} и дианиона phen²⁻, а также расчетов ЭСП двух последовательно восстановленных форм смешанно-лигандного комплекса платины(II) с 1,10-phen $[Pt(phen) en]^{2+}$ (табл. 3). Результаты расчетов ЭСП соединений методами DFT и характеристики ЭСП, полученных экспериментальным путем, свидетельствуют о

том, что в ЭСП электрон-избыточных форм phen, как и в ЭСП металлофенантроцианинов, в видимой области спектра (400-800 нм) появляются новые длинноволновые полосы, обусловленные, согласно расчетам

DFT, переходами избыточного электрона с высшей заполненной разрыхляющей молекулярной π^* -орбитали на более высокие по энергии вакантные разрыхляющие МО.

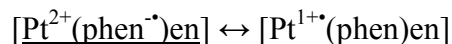
Таблица 2.
Параметры ЭСП комплекса [(2,9- Me_2 -1,10-phen) Pd (μ -2,9- Me_2 -1,10-phencyanine) Pd (2,9- Me_2 -1,10-phen)] Cl_2 в растворах.

Растворитель	Полоса А $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	Полоса В $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	Полоса С $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	Полоса D $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)
ДМФА– CHCl_3 (1.12:1)	400 (0.480)	470 (0.610)	520 (0.746)	565 (0.600)
ДМФА	395 (0.420)	470 (0.450)	520 (0.693)	560 (0.550)
ДМФА–вода (1:1)	395 (0.387)	470 (0.431)	530 (0.566)	560 (0.513)
Вода	400 (0.391)	475 (0.449)	535 (0.535)	565 (0.467)

Существенной проблемой химии электрон-избыточных комплексов металлов с 1,10-phen и его структурным и электронным аналогом 2,2'-бипиридином 2,2'-bpy является вопрос о локализации – делокализации электронной и спиновой плотности на двух центрах: ионе металла и лигандах, непосредственно связанный со стабилизацией электрон-избыточных форм. Электрон-избыточные комплексы с анион-радикальными лигандами 1,10-phen $^{\cdot-}$, отличительной особенностью которых является чрезвычайно высокая лабильность в реакциях окисления кислородом, в инертной атмосфере получены для многих переходных и непереходных металлов [15], но до сих пор не выделены в индивидуальном состоянии и не охарактеризованы для платины. Тем не менее, судя по литературным данным, существует значительный интерес к комплексам платины подобного рода в связи с изучением фотохимического поведения комплексов Pt(II) с phen и его производными [20], а также электрохимического восстановления катионных комплексов Pt(II) $[\text{Pt} \text{ bpy}]^{2+}$ с гетероциклическим аналогом 1,10-

фенантролина терпиридином bpy [21].

Данные выполненных в настоящей работе квантовохимических расчетов DFT показывают, что в результате присоединения к комплексу $[\text{Pt}^{2+}(\text{phen}) \text{ en}]$ первого электрона образуется электрон-избыточная форма с избыточным электроном, локализованным преимущественно на 1,10-фенантролиновом лиганде, электронное строение которой приближенно отражает формула $[\text{Pt}^{1+}(\text{phen}^{\cdot-}) \text{ en}]$, то есть вклад первой из двух канонических структур



оказывается преобладающим. При этом максимальной атомной спиновой заселенностью характеризуются атомы phen $^{\cdot-}$ N1, N10 и C4, C7, то есть донорные атомы N данного лиганда и атомы C в пара-положениях по отношению к донорным атомам N, а спиновая заселенность атомов C3, C8 и C2, C9 (мета- и орто-положения) и центрального атома Pt существенно более низкая. Повышенная спиновая заселенность атомов C4 и C7 (пара-положений) координированного phen, по-видимому,

определяет и реакционную способность первого восстановленного состояния исходных комплексов типа $[\text{Pt}(\text{phen})\text{A}_2]^{2+}$ – преимущественную димеризацию по одному – второму, из двух реакционных центров, которыми являются ионы платины и 1,10-фенантролиновые лиганды. Полученные расчетные результаты свидетельствуют о повышенной реакционной способности в

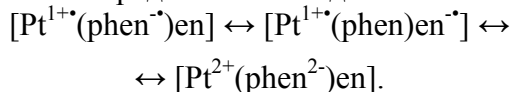
реакциях конденсации именно атомов C4 и C7. Это приводит к C-C-сочетанию координированного phen и образованию мостиковых 1,10-фенантроцианинов. Реализация межмолекулярных взаимодействий типа $\text{Pt}^{2+(1+)} \cdots \text{Pt}^{2+(1+)}$ осуществляется, как было сказано выше, по-видимому, в виде дополнительной π - π -димеризации C-C-димеров с возникновением π - π -C-C-тетрамеров.

Таблица 3.

Рассчитанные методом DFT ЭСП 1,10-phen, комплекса $[\text{Pt}^{2+}(1,10\text{-phen})\text{en}]$, их двух электрон-избыточных форм, а также экспериментальные параметры ЭСП 1,10-phen, комплексов с 1,10-phen, электрон-избыточных форм 1,10-phen и комплексов, а также 2,2'-bi-1,10-phen.

Соединение	Полосы поглощения: $\lambda_{\text{макс}}$, нм (сила осциллятора, f)
<u>Расчет DFT</u> 1,10-phen	(A_1) 224.3 (0.10518), 234.9 (10^{-7}), (A_1) 244.9 (0.68543), (B_1, y) β^2 -259.4 (0.07292), (B_1, y) p - 278.5 (0.00215), 280.0 ($6 \cdot 10^{-7}$), 288.1 (0.04947), 303.0 ($2.561 \cdot 10^{-4}$), (A_1, x) α - 308.6 (0.00152), 310.5 (0).
1,10-phen $^{\cdot-}$	311.1 (0.0335), 342.6 (0), 350,2 (0.1720), 354.2 (0.0285), 377.2 (0.0053), 517.7 (0), 686.7 (0.0883), 2131.4 (0.0104).
1,10-phen $^{2-}$	364.1 ($2.1 \cdot 10^{-6}$), 413.2 (0.00216), 443.4 (10^{-6}), 487.9 (0.00257), 499.0 (0.00053), 556.7 (0.21634), 575.7 ($6.09 \cdot 10^{-5}$), 787.4 ($4.36 \cdot 10^{-5}$), 814.0 ($1.5 \cdot 10^{-6}$), 1779.6 (0.01067).
$[\text{Pt}^{2+}(1,10\text{-phen})\text{en}]$	303.4 (0.00303), 321.0 (0.00150).
$[\text{Pt}^{2+}(1,10\text{-phen}^{\cdot-})\text{en}]$	363 (0.0173), 439 (0.0641), 479 (0.0118), 620 (0.0130).
$[\text{Pt}^{1+}(1,10\text{-phen}^{\cdot-})\text{en}]$	648.3 (0.0144), 901.8 (0.0609), 1156.6 (0.02250).
<u>эксп. данные</u> 1,10-phen	<u>в смеси EtOH – MeOH (4:1):</u> (B_1, x) β - 230.4 ($3.7 \cdot 10^4$), (B_1, y) β^2 -263.2 ($2.5 \cdot 10^4$), (B_1, y) p - 281.7 ($1.22 \cdot 10^4$) плечо, (A_1, x) α - 306.7 ($2.2 \cdot 10^3$), (A_1, x) α - (0 \rightarrow 0-переход) 323.6 ($8 \cdot 10^2$) [16].
1,10-phenH $^{\cdot}$	<u>в H₂O:</u> 350 ($5.8 \cdot 10^3$), 475 ($3.0 \cdot 10^3$) [17].
1,10-phenH $2^{\cdot+}$	<u>в H₂O:</u> 370 ($7.8 \cdot 10^3$), 510 ($3.8 \cdot 10^3$) [17].
$[\text{Pt}(1,10\text{-phen})_2]\text{Cl}_2$	<u>в воде, pH 5,80:</u> 358, 377 [18]
1,10-phen $^{\cdot-}$	<u>в ДМФА:</u> 545 [19].
$[\text{Ni}^{2+}(1,10\text{-phen}^{\cdot-})(1,10\text{-phen})_2]$	<u>в ДМФА:</u> 480 плечо, 545 [19].
2,2'-bi-1,10-phen	<u>в метаноле:</u> I 265 ($4.6 \cdot 10^4$), II 283 ($4.2 \cdot 10^4$), III 294 ($3.4 \cdot 10^4$), IV 332 ($3.7 \cdot 10^4$), V 346 ($3.4 \cdot 10^4$), VI 364 ($1.5 \cdot 10^4$) [12].

Присоединение второго избыточного электрона с возникновением дважды восстановленной формы сопровождается сильной делокализацией электронной и спиновой плотности как на 1,10-фенантролиновом лиганде, так и на ионе платины, и на этилендиаминовом лиганде, что можно представить в виде схемы



Как показывают проведенные методом DFT расчеты, *транс*-конформация 2,2'-би-1,10-phen – изомера входящего в состав металлофенантроцианинов 4,4'- би-1,10-phen, на 51.30 кДж/моль энергетически более выгодна, чем его *цис*-конформация. Тем не менее, энергия перехода конформаций *транс*→*цис* сопоставима по величине даже с энергией межмолекулярных взаимодействий, поэтому при координации 2,2'-би-1,10-phen к ионам металлов превращение конформаций оказывается легко осуществимым. При последовательном переходе к первой и второй восстановленным формам 2,2'-би-1,10-phen эта тенденция усиливается. Рассчитанное сродство к электрону для 2,2'-би-1,10-phen в обеих конформациях (*транс*- 0.870, *цис*- 0.814 эВ) существенно выше, чем для мономерного phen (0.026 эВ), что во многом может объяснять значительно более высокую стабильность электрон-избыточных форм 2,2'-би-1,10-phen по сравнению с таковыми для phen. Надо полагать, что этот вывод в еще большей мере справедлив для би-1,10-фенантролинов в координированном состоянии.

Квантово-химические расчеты ЭСП соединений в газовой фазе, а также полной энергии $E^0_{\text{полн}}$ проведены при полной оптимизации их геометрии с использованием программного комплекса GAMESS-2006 методом DFT B3LYP в полноэлектронном 6-31G** базисе для

атомов непереходных элементов, для атомов d-элементов использован эффективный псевдопотенциал остова NW (ncore = 60) с соответствующим валентным базисом.

ВЫВОДЫ

В процессах восстановительного C–C сочетания координированных к ионам Pt^{2+} гетероарена – 1,10-фенантролина при образовании новых 1,10-фенантроцианинов платины(II) происходит активация C–H связей 1,10-фенантролина за счет его координации в комплексах Pt^{2+} , сопряженная со стабилизацией промежуточно возникающих координированных к Pt^{2+} анион-радикалов $\text{phen}^{\cdot-}$. Процессы образования новой C–C связи в результате C(sp²)H[•]–C(sp²)H[•]-сочетания 1,10-фенантролинов (H[•] – уходящая группа) следует отнести, таким образом, к принципиально новому типу конденсации – металл-промотируемому C(sp²)H–C(sp²)H-сочетанию по сравнению с известным восстановительным C(sp²)X–C(sp²)X-сочетанием свободных X-замещенных 1,10-фенантролинов (X – электроотрицательная уходящая группа, X = Cl, Br). Инициирование C(sp²)H[•]–C(sp²)H[•]-сочетания, осуществляющееся в ходе синтеза 1,10-фенантроцианинов платины(II), связано с таким элементарным процессом как перенос e⁻. Ярко выраженные хромофорные свойства 1,10-фенантроцианинов платины(II) обусловлены их электрон-избыточной природой и связаны с несколькими разрешенными электронными переходами с разрыхляющей высшей заполненной $\pi^*_{\text{ВЗМО}}$ -МО на более высокие по энергии разрыхляющие π^*_i -МО.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32932) и ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП. 2.1.1.1277).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Sammes, P.G. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand / P.G. Sammes, G Yahioğlu. // Chem. soc. rev. – 1994. – Vol. 23, №. 5. – P. 327 - 334.

2. Shulman, A. Viostatic activity of 1,10-phenanthroline transition metal chelates: a structure-activity analysis / A. Shulman, D.O. White // *Chem.-biol. interactions.* – 1973. – Vol. 6, – P. 407 - 413.

3. Пат. 5728590 США, МКИ⁶ G 01 N 33/53. Small organometallic probes having a core of metal atoms bonded to reactive 1,10-phenanthrolines, their preparation, and their use / Powell Richard D. заявл. 17.03.98.

4. Srinivasan, S. Spectral and redox studies on mixed ligand complexes of cobalt(III) phenanthroline/bipyridyl and benzoylhydrazones, their DNA binding and antimicrobial activity / S. Srinivasan, J. Annaraj., P Athappan // *J. inorg. biochem.* – 2005. – Vol. 99, №. 3. – P. 876 - 882.

5. Pitie, M. Cytostatic activity of 1,10-phenanthroline derivatives generated by the clip-phen strategy / M. Pitie., A. Croisy, D. Carrez, C. Boldron, B. Meunier B. // *Chembiochem.* – 2005. – Vol.6, №.4. – P. 686 - 691.

6. Kostova, I. Platinum complexes as anticancer agents / I. Kostova. // *Recent patents on anti-cancer drug discovery.* – 2006. – Vol. 1, №. 1. – P. 1 - 22.

7. Cusumano, M. DNA interaction of platinum(II) complexes with 1,10-phenanthroline and extended phenanthrolines / M. Cusumano, M.L. Di Pietro, A. Giannetto // *Inorg. chem.* – 2006. – Vol. 45, №. 1. – P. 230 - 235.

8. Lu, W. Reductive and oxidative DNA damage by photoactive platinum(II) intercalators / W. Lu, D.A Vicic., J.K. Barton // *Inorg. chem.* – 2005. – Vol. 44, №. 22. – P. 7970 - 7980.

9 Редокс-активные комплексы кобальта как перспективные противоопухолевые агенты / С.П. Осинский [и др.] // *Известия Акад. наук. Сер. химич.* – 2003. – № 12. – С. 2495 - 2504.

10. 1. Гигантские кластеры палладия и платины / И.И. Моисеев [и др.] // *Теоретическая и прикладная неорганическая химия.* – М., 1999. – С. 74– 95.

11. О комплексах платины с восстановленным 1,10-фенантролином / В.Н. Демидов [и др.] // *Ж. общ. хим.* – 1989. – Т. 59, вып. 8. – С. 1886 - 1887.

12. Hu, Yi- Zhen. Bi- 1,10-phenanthrolines and their mononuclear Ru(II) complexes / Yi- Zhen Hu, Quin Xiang, R.P. Thummel // *Inorg. chem.* – 2002. – Vol. 41, №. 13. – P. 3423 - 3428.

13. Термическая внутримолекулярная перегруппировка координированного 1,10-фенантролина в комплексах хрома(III), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и кадмия(II) / В.Н. Демидов [и др.] // *Координац. химия.* – 1991. – Т. 17, вып. 12. – С. 1717 - 1718.

14. Демидов, В.Н. Образование электронноизбыточных хромофоров в результате внутрисферной конденсации 1,10-фенантролина в ацетатах и фторидах хелатных комплексов никеля(II) / В.Н. Демидов // *Журн. прикладн. химии.* – 1992. – Т. 65, вып. 7. – С. 1654 - 1658.

15. Kaim, W. The transition metal coordination chemistry of anion radicals / W. Kaim // *Coord. chem. rev.* – 1987. – Vol. 76. – P. 187 - 235.

16. Bray, R.G. / R.G. Bray, J. Ferguson, C.J. Hawkins // *Austral. J. Chem.* – 1969. – Vol. 22, №. 10. – P. 2091 - 2103.

17. One-electron reduction of aromatic nitrogen heterocycles in aqueous solution. 2,2'-bpy and 1,10-phen. / Q.G. Mulazzani [et al] // *J. phys. Chem.* – 1979. – Vol. 83, №. 12. – P. 1582 - 1590.

18. Bielli, E. Equilibria in complex compounds of N-heterocyclic molecules. Part IV. Complexes of platinum in basic solution. / E. Bielli., R.D. Gillard, D.W. James // *J. chem. soc. dalton trans.* – 1976. – №. 18. – P. 1837 - 1842.

19. Electrochromism of coordination compounds of metal / R. Akutagama [et al.] // *J. soc. photogr. sci. and technol. jap.* – 1988. – Vol.51, № 3. – P. 200 - 205.

20. Hill, R.Y. A mechanistic study of the photochemically initiated oxidative addition of isopropyl iodide to dimethyl(1,10-phenanthroline)platinum(II) / R.Y. Hill, R.J. Puddephatt // *J. amer. chem. soc.* – 1985. – Vol. 107, №. 5. – P. 1218 - 1225.

21. Электрохимические свойства 2,2':6',2''-терпиридиновых комплексов платины(II) с арилтиолатными лигандами. Алкилирование восстановленных форм комплексов / Р.Д. Рахимов [и др.] // *Известия акад. наук. Сер. химич.* – 2003. – № 5. – С. 1089 -1095.