

Шакирова
Юлия Равилевна

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕС-
ЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ
МЕДИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕ-
СКИХ СВОЙСТВ

Специальность 02.00.01 – *неорганическая химия*

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: *доктор химических наук, профессор*
Тунник Сергей Павлович

Официальные оппоненты: *доктор химических наук, профессор*
Шевельков Андрей Владимирович

доктор химических наук, профессор
Беляев Александр Николаевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «18» декабря 2014 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького, СПбГУ, Университетская наб., 7/9. Автореферат размещен на сайте www.spbu.ru

Автореферат разослан “__” _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

/Бальмаков М. Д./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из наиболее бурно развивающихся направлений металлорганической химии последнего десятилетия является разработка методов направленного синтеза трехмерных каркасных структур. Интерес к этой области химии обусловлен не только развитием новых синтетических методов и подходов, но и широкими возможностями практического применения, обусловленными способностью каркасных комплексов выступать в качестве молекулярных контейнеров для меньших по размерам «гостевых» молекул. Такого рода соединения могут быть использованы, например, в качестве селективных сенсоров, молекулярных реакторов, для стабилизации «гостевых» молекул и др.

На сегодняшний день большинство опубликованных работ посвящено созданию трехмерных каркасных комплексов в результате координации азот- и/или кислород-донорных полидентантных лигандов на ионах переходных металлов. Работы, где в качестве структурообразующих элементов выступают полифосфины, встречаются гораздо реже, несмотря на широкие возможности функционализации и относительную простоту получения фосфиновых лигандов. Стоит также отметить, что использование металлических кластеров в качестве координирующих центров, также является малоизученным направлением данной области.

Склонность золота в степени окисления +1 к линейной координации, а также способность образовывать металлофильные $Au \cdots M$ ($M = Au, Ag, Cu$) связи, делает его комплексы хорошими строительными блоками для создания металлорганических олигомерных и полимерных материалов и открывает перспективы использования данного металла в дизайне трехмерных каркасных соединений. Металлофильные взаимодействия, с одной стороны, приводят к стабилизации структуры комплекса, но, с другой стороны, усложняют контроль результата синтеза, делая его мало предсказуемым, однако направленный подбор кластер- и каркасообразующих лигандов позволяет осознанно влиять на структуру и стехиометрию конечных продуктов синтетической реакции. Необходимо отметить, что полиядерные комплексы золота(I) проявляют уникальные фотофизические свойства, такие как, например, высокие квантовые выходы фосфоресценции наряду с незначительным тушением молекулярным кислородом, нелинейно оптические свойства, что открывает широкие перспективы их практического применения в таких областях как OLED технологии и биоимиджинг.

Таким образом, разработка методов синтеза трехмерных замкнутых структур на основе комплексов золота(I) с фосфиновыми лигандами, несомненно, является актуальным и перспективным направлением развития современной металлорганической химии.

Целью данной диссертационной работы является *создание нового класса гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I) заданной пространственной структуры на основе жестких ди- и трифосфинов*. Для достижения этой цели поставлены следующие задачи: 1. Разработка методов направленного синтеза целевых комплексов; 2. Характеризация их структуры в растворе и твердой фазе; 3. Исследование фотофизических свойств в растворе и твердой фазе.

Научная новизна. Разработаны и оптимизированы методы *направленного* синтеза нового класса гомометаллических каркасных комплексов золота(I) на основе кластеробразующих лигандов S^{2-} , $(tBuN)^{2-}$ и темплатных стерически жестких полифосфинов и нового класса гетерометаллических Au(I)–Cu(I) комплексов на основе трис(дифенилфосфино)метана и терминальных ацетиленов.

Для гомометаллических соединений обнаружена способность вступать во взаимодействия по типу «гость-хозяин» с молекулами CS_2 .

Для гетерометаллических соединений установлена зависимость фотофизических свойств от природы заместителей в алкинильных лигандах. Для некоторых из полученных соединений обнаружена и исследована уникальная способность изменять положение максимума эмиссии в твердой фазе под воздействием паров растворителей (вапохромизм).

Практическая значимость. Практическая ценность работы состоит в том, что разработанные эффективные методы *направленного* синтеза новых типов гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I) открывают новые перспективы использования этих соединений в следующих областях современных технологий:

- Гомометаллические комплексы, способные формировать системы «хозяин-гость», потенциально могут быть использованы в качестве сенсоров на присутствие малых молекул в растворе;
- Гомометаллические комплексы, демонстрирующие высокие квантовые выходы люминесценции в области 400 нм, потенциально могут быть использованы в качестве люминесцентных лазерных красителей;
- Гетерометаллические комплексы, способные изменять положение максимума эмиссии в твердой фазе под воздействием паров растворителей, могут использоваться в качестве высокочувствительных сенсоров на присут-

ствие в окружающей среде таких летучих и потенциально опасных соединений как метанол, ацетон, тетрагидрофуран.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Идеология направленного синтеза гомометаллических каркасных комплексов золота(I) на основе кластеробразующих лигандов S^{2-} , $tBu-N^{2-}$ и стерически жестких полифосфинов;
2. Новые подходы к целевому синтезу люминесцентных гетерометаллических Au(I)-Cu(I) комплексов на основе трис(дифенилфосфино)метана и терминальных ацетиленов;
3. Вапохромизм гетерометаллических Au-Cu комплексов как результат процессов упорядочения кристаллической фазы.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции-школе «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» (СПб, 23 – 26 марта, 2010 г.); IV Всероссийской конференции студентов и аспирантов (СПб, апрель, 2010 г.); V Всероссийской конференции студентов и аспирантов (СПб, 18 – 22 апреля, 2011 г.); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 6 – 11 июня, 2011); Международной студенческой конференции "Science and Progress – 2011" (СПб, 14 – 18 ноября, 2011); Конференции по координационной химии (Канкун, 9 – 13 декабря, 2011); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012» (СПб, 3 – 6 апреля, 2012); XXV Международной конференции по металлорганической химии (Лиссабон, 2 – 7 сентября, 2012); VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев – 2013» (СПб, 2 – 5 апреля, 2013).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и приложения (27 страниц). Материалы диссертации изложены на 181 странице. Работа иллюстрирована 71 рисунком, содержит 11 схем, 9 таблиц. Список литературы включает 150 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** демонстрируется актуальность работы, формулируются основные задачи.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме исследования, включающий общие особенности строения гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I), связанные с наличием металлофильных взаимо-

действий, и основные достижения в области синтеза гомометаллических комплексов золота(I) на основе мостиковых гетероатомов и гетерометаллических Au(I)-Cu(I), Au(I)-Ag(I) фосфин-алкинильных комплексов. Также в данной главе рассматриваются фотофизические свойства гомо- и гетерометаллических комплексов золота(I).

Во второй главе дается детальное описание эксперимента: указаны реактивы и растворители, использованные в ходе синтеза, подробные методики синтеза, выделения и очистки лигандов, промежуточных и конечных соединений, методики проведения фотофизических исследований. Также в данной главе описаны приборы, использовавшиеся для идентификации полученных соединений и для исследования их фотофизических свойств.

В третьей главе обсуждаются результаты проделанной работы.

Синтез гомометаллических комплексов Au(I) на основе полифосфиновых лигандов и кластеробразующих гетероатомов. Для синтеза гомометаллических комплексов Au(I) были выбраны жесткие линейные дифосфины типа $PPh_2(C_6H_4)_nPPh_2$ ($n = 1 - 4$) и трифосфин $(PPh_2C_6H_4)_3C_6H_3$ с фениленовыми спейсерами. В качестве кластеробразующих лигандов выступили S^{2-} и ${}^tBu-N^{2-}$. На основании литературных данных и предварительных экспериментов был разработан синтетический подход для синтеза золотофосфиновых каркасных комплексов.

Синтез и исследование строения комплексов с ${}^tBuN^{2-}$ лигандом. Синтез комплексов на основе дифосфинов (Схема 1) и трифосфина (Схема 2) осуществлялся при комнатной температуре на воздухе без доступа света.

Полученные комплексы **1-4** были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включая полядную спектроскопию ЯМР, ESI масс-спектрометрию высокого разрешения, элементный анализ. Строение двух комплексов **1** и **4** в твёрдой фазе было установлено методом РСА.

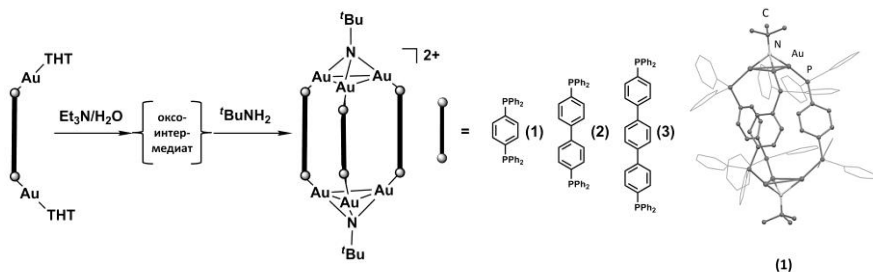


Схема 1

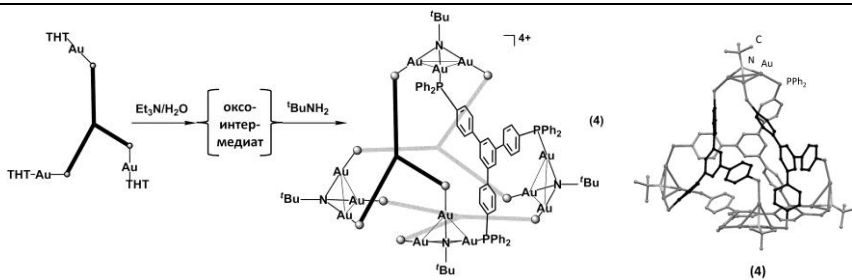


Схема 2

Синтез и исследование строения комплексов с S^{2-} лигандом. Синтез соединений осуществлялся при комнатной температуре на воздухе без доступа света согласно **Схеме 3**.

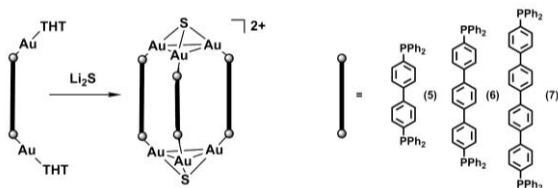


Схема 3

Полученные в результате комплексы **5-7** были охарактеризованы с помощью полядерной спектроскопии ЯМР, ESI масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа.

Исследование способности комплексов 1 - 7 к взаимодействиям по типу «гость - хозяин». Соединения **1-7**, согласно данным физико-химических методов анализа, представляют собой трехмерные каркасные соединения, в структуре которых имеется полость. Данные соединения были исследованы на способность к взаимодействиям по типу «хозяин-гость» с небольшими анионными (F^- , Cl^- , Br^-) и нейтральными (CH_3CN , CS_2) «гостями». В качестве метода контроля происходящих взаимодействий была выбрана 1H спектроскопия ЯМР.

В результате проведенных экспериментов было выяснено, что изменения в спектрах вызывает только добавление сероуглерода, причем наиболее заметные изменения спектральных картин наблюдаются для соединений **2** и **4**. Протоны центральных фрагментов фосфиновых лигандов демонстрируют в этом случае наибольший сдвиг, что свидетельствует в пользу образования взаимодействий «гость-хозяин». Небольшой по величине сдвиг в несколько

сотых миллионных долей, возможно, связан с относительно слабым взаимодействием молекулы «гостя» с атомами внутренней полости «хозяина».

Исследование фотофизических свойств комплексов 1 - 7. Исследование фотофизических свойств соединений **1 - 7** показало, что комплексы **1 - 4**, где в качестве μ_3 -мостикового лиганда выступает трет-бутиламин, не люминесцируют ни в растворе, ни в твердой фазе. Комплексы же **5 - 7** на основе сульфид-иона, напротив, проявляют заметную люминесценцию.

В спектрах поглощения комплексов **5 - 7** наблюдается одна интенсивная полоса в области 280-320 нм, которая, вероятнее всего, соответствует внутрилигандным переходам ${}^1\Pi(\pi \rightarrow \pi^*)$, локализованным на фосфиновых лигандах. В спектрах люминесценции комплексов **5 - 7** в растворе дихлорметана наблюдается одна полоса в области 350-450 нм, причем максимумы эмиссии колебательно-структурированы, то есть имеют несколько близко расположенных максимумов, разница по энергии между которыми составляет порядка 1200 - 1300 см^{-1} , что соответствует колебательным частотам кратных связей в ароматических системах. Данный факт указывает на непосредственное участие орбиталей ароматических спейсеров фосфинов в эмиссионных переходах. Таким образом, люминесценция, вероятнее всего, обусловлена внутрилигандными ${}^1\Pi(\pi \rightarrow \pi^*)$ переходами, локализованными на фосфинах.

В спектрах люминесценции комплексов **5** и **6** в твердой фазе наблюдается две полосы разной интенсивности. Коротковолновая полоса флуоресценции около 400 нм, вероятно, обусловлена ${}^1\Pi(\pi \rightarrow \pi^*)$ переходами, в то время как длинноволновая колебательно-структурированная полоса в области 470-550 нм, очевидно, обусловлена триплетными переходами ${}^3\Pi(\pi \rightarrow \pi^*)$ в фосфиновых лигандах. Интенсивность полосы фосфоресценции в случае комплекса **5** значительно выше, чем флуоресценции, а для комплекса **6** интенсивности полос сопоставимы. В спектре эмиссии комплекса **7** наблюдается лишь одна полоса - полоса флуоресценции в области 420 нм, обусловленная ${}^1\Pi(\pi \rightarrow \pi^*)$ переходами. Изменение соотношения полос фосфоресценции и флуоресценции в ряду соединений **5-7**, очевидно, сопряжено с изменением количества фениленовых спейсеров в фосфиновых лигандах. Спин-орбитальное взаимодействие, ответственное за «включение» триплетной эмиссии лигандов и, как следствие, соотношение фосфоресценции и флуоресценции, в самом упрощенном приближении пропорционально Z^4/r^3 (Z = атомный номер «тяжелого атома», r = расстояние между атомом металла и хромофорным центром). При увеличении r уменьшается относительная интенсивность фосфоресценции (**Рис. 1**).

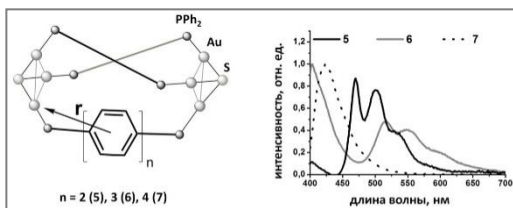


Рисунок 1 - Спектры испускания комплексов 5 – 7 в твердой фазе.

Синтез гетерометаллических фосфин-алкинильных Au(I)–Cu(I) комплексов. Все полученные в настоящей работе гетерометаллические фосфин-алкинильные Au(I)–Cu(I) комплексы были синтезированы на основе 1,1,1-

трис(дифенилфосфино)метана, который был использован в качестве темплата, стабилизирующего структуру комплексов в целом, наряду с металлофильными взаимодействиями. В качестве алкинильных лигандов были выбраны моноалкины с различными заместителями, линейные диалкины и триалкины.

Синтез и исследование структуры комплексов с моноалкинильными лигандами. Комплексы с моноалкинильными лигандами были синтезированы двумя способами (Схема 4). Синтез осуществлялся на воздухе, при комнатной температуре и без доступа света. Во всех случаях образование конечного продукта сопровождалось резким изменением окраски реакционной смеси.

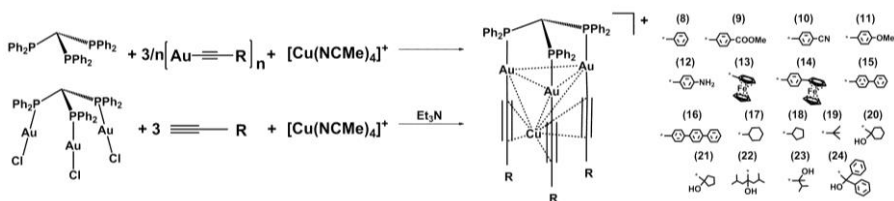


Схема 4

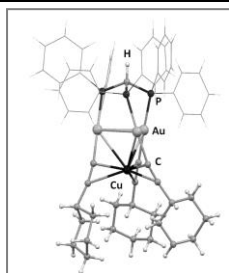


Рисунок 2 - Структура катиона комплекса 17 в твердой фазе.

Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включая полядерную спектроскопию ЯМР, ESI масс-спектрометрию высокого разрешения, элементный анализ. Строение комплексов 9-11, 13, 17, 20, 23, 24 в твердой фазе было установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 2).

С целью расширения синтетических возможностей, реакции, представленные на Схеме 4, были модифицированы: вместо лабильного ацетонитрильного комплекса $[Cu(NCMe)_4]^+$ в синтезе биметаллических

сих комплексов были использованы галогениды меди(I). В результате реализации данного подхода были получены хлорид- (**25**) и бромид- (**26**) производные комплекса **24** с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом в качестве алкинильного лиганда. Эти соединения могут быть синтезированы двумя способами (Схема 5):

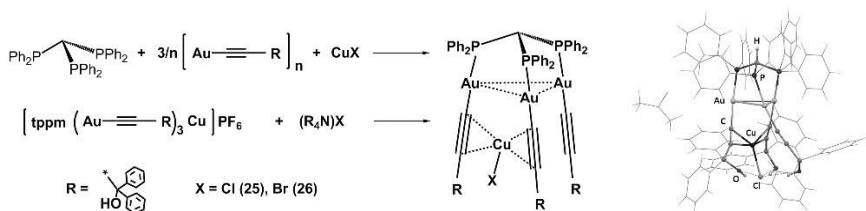


Схема 5

Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включая полядерную спектроскопию ЯМР, ESI масс-спектрометрию высокого разрешения, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ. Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединений **25** и **26**, основной структурный мотив, найденный для комплексов **9-11**, **13**, **17**, **20**, **23**, **24**, остается неизменным, однако внедрение галогенаниона в структуру кластера за счет координации к атому меди приводит к значительному искажению структуры в сравнении с катионными аналогами.

Синтез и исследование структуры комплексов с бисалкинильными лигандами. Фосфин-алкинильные Au(I)-Cu(I) комплексы с бисалкинильными лигандами были синтезированы взаимодействием соответствующего фосфин-хлоридного комплекса золота с алкинильными лигандами и лабильным комплексом $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$ (Схема 6).

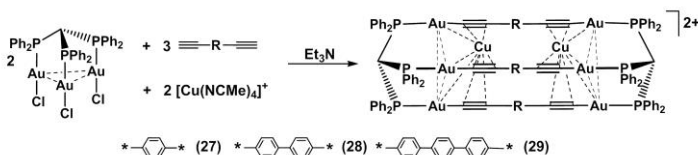


Схема 6

Полученные соединения **27-29** были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включая полядерную спектроскопию ЯМР, ESI масс-спектрометрию высокого разрешения, элементный анализ, ИК спектроскопию. Строение комплекса **28** в твердой фазе было установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 3).

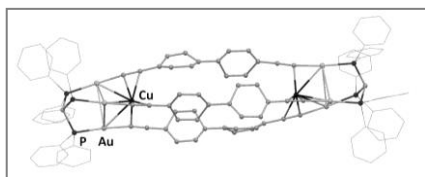


Рисунок 3 - Структура дикатиона **28**, полученная методом РСА.

Синтез и исследование структуры комплексов с трисалкинильными лигандами. Фосфин-алкинильные Au(I)-Cu(I) комплексы с трисалкинильными лигандами были синтезированы согласно **Схеме 7**.

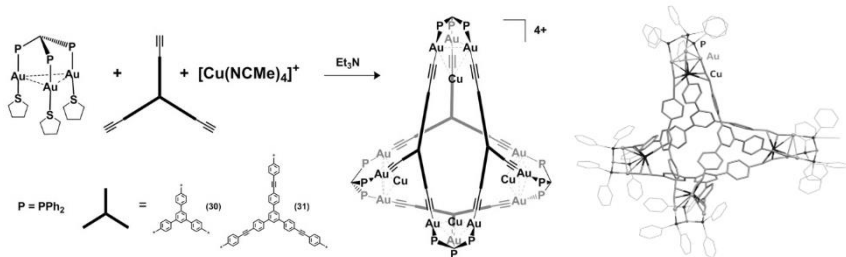


Схема 7

Соединения **30-31** были охарактеризованы с помощью полядерной спектроскопии ЯМР, ESI масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа. Строение комплекса **30** в твердой фазе было установлено методом РСА.

Фотофизические свойства комплексов 8 - 31. За исключением соединений **13** и **14**, люминесценция которых эффективно тушится ферроценовыми фрагментами, все гетерометаллические фосфин-алкинильные комплексы (**8-12, 15-31**) демонстрируют умеренную эмиссию в растворе и твердой фазе.

Фотофизические свойства комплексов с моноалкинильными лигандами. В спектрах поглощения комплексов **8-12, 15-31** наблюдается несколько полос разной интенсивности. Интенсивное поглощение в области < 350 нм, связанное с внутрелигандными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в алкинильных и фосфиновом лигандах, измененными за счет координации атомов меди(I) и в меньшей степени атомов золота(I). Наличие данных полос поглощения типично для фосфин-алкинильных комплексов металлов подгруппы меди. Сравнительно слабое поглощение в области 350-450 нм может быть отнесено к переходам внутри кластерного ядра и/или переносу электронов с гетерометаллического ядра кластера на свободные разрыхляющие орбитали лигандов.

Соединения **8-12**, содержащие в качестве алкинильных лигандов фенилацетилены с различными заместителями в пара-положении, в растворе дихлорметана люминесцируют в видимой области. Варьирование заместите-

лей в алкинильных лигандах (от электрон-акцепторного CN-заместителя до электрон-донорного NH₂) приводит к систематическому батохромному сдвигу и уменьшению времени жизни возбужденного состояния и квантового выхода эмиссии (Рис. 4).

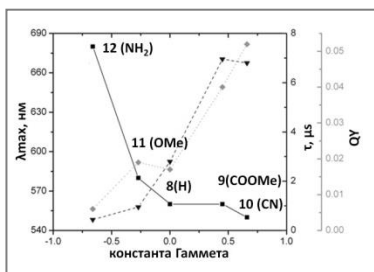


Рисунок 4 - Зависимость фотофизических характеристик от донорной способности (константы Гаммета) заместителей

Особенностью соединений **15-16**, содержащих в составе алкинильных лигандов протяженные ароматические системы (бифенил и терфенил), является наличие в спектрах люминесценции двух легко различимых компонент (полос): коротковолновой флуоресценции и длинноволновой фосфоресценции, соотношение интенсивностей которых сильно зависит от концентрации комплекса в растворе и длины волны возбуждающего излучения (Рис. 5). Интенсивность коротковолновой компоненты уменьшается при уменьшении энергии возбуждающего излучения; аналогичная ситуация

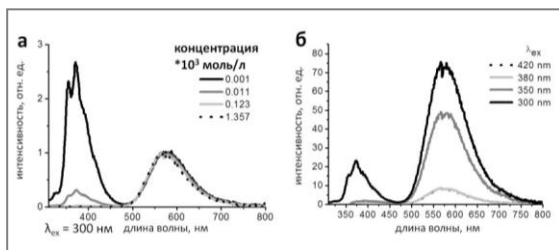


Рисунок 5 - Зависимость эмиссии **15** в растворе CH₂Cl₂ от концентрации (а), длины волны возбуждающего излучения (б).

Наблюдаемая длинноволновая фосфоресценция является, в основном, металл-центрированной триплетной эмиссией, обусловленной переходами внутри гетерометаллического алкинильного кластера {(AuC₂)₃Cu}, что подтверждается данными квантово-химических расчетов.

Особенностью соединений **15-16**, содержащих в составе алкинильных лигандов протяженные ароматические системы (бифенил и терфенил), является наличие в спектрах люминесценции двух легко различимых компонент (полос): коротковолновой флуоресценции и длинноволновой фосфоресценции, соотношение интенсивностей которых сильно зависит от концентрации комплекса в растворе и длины волны возбуждающего излучения (Рис. 5). Интенсивность коротковолновой компоненты уменьшается при уменьшении энергии возбуждающего излучения; аналогичная ситуация наблюдается и при увеличении концентрации комплекса в растворе.

Природа наблюдаемой двойной синглет-триплетной эмиссии обусловлена металл-модифицированным внутрилигандным (флуоресценция) и «внутриядерным» {(AuC₂)₃Cu} (фосфоресценция) переходами.

Слабое взаимодействие двух эмиссионных состояний, очевидно, связано с незначительным вкладом атомов золота в фосфоресценцию. Квантово-химические РВЕ0-DFT расчеты поддерживают предлагаемую интерпретацию фотофизических данных.

Соединения **17-26** с алифатическими и гидроксил-содержащими заместителями демонстрируют желто-оранжевую эмиссию в растворе в области 579-656 нм с квантовыми выходами порядка нескольких процентов. В целом, фотофизическое поведение данных соединений в растворе аналогично комплексам **8-12**, что связано с общей природой хромофорного центра. Для соединений **20-26** с гидроксил-содержащими заместителями больший интерес представляет люминесценция в твердой фазе: временные параметры эмиссии большинства комплексов, в отличие от характеристик эмиссии тех же соединений в растворе, аппроксимируются биекспоненциальными зависимостями с существенным увеличением времен жизни и квантовых выходов фосфоресценции. Очевидно, эффекты межмолекулярного взаимодействия в твердой фазе ведут к ускорению синглет-триплетных переходов интеркомбинационной конверсии, а отсутствие растворителя уменьшает вероятность безызлучательных переходов, что в итоге ведет к увеличению квантового выхода. Биекспоненциальный распад возбужденного состояния, вероятно, свидетельствует о присутствии различных конформаций хромофорных центров в твердом состоянии, особенно в рентгеноаморфных фазах. Наиболее интересные фотофизические свойства в твердой фазе проявляют комплексы **24**, **25**, **26**, которые способны изменять спектр люминесценции под действием паров некоторых органических растворителей. Твердофазный образец комплекса **24**, полученный в результате упаривания раствора соединения в дихлорметане, люминесцирует в желто-оранжевой области спектра, однако в результате воздействия паров метанола на данный образец наблюдается сдвиг максимума полосы эмиссии примерно на 50 нм в синюю область спектра (**Рис. 6а**).

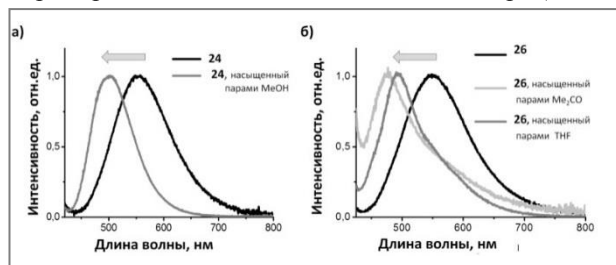


Рисунок 6 - Спектры эмиссии комплексов **24** (а) и **26** (б) в твердой фазе.

Похожая ситуация наблюдается для галогенидных производных комплекса **24** – соединений **25** и **26**. При воздействии паров ацетона и тетрагидрофурана на твердофазные образцы комплексов **25** и **26**, полученные в результате упаривания растворов данных соединений в дихлорметане или хло-

роформе, наблюдается сдвиг эмиссии в фиолетовую область (**Рис. 6б**) на 60-80 нм. Порошки комплексов **24-26**, осажденные из раствора дихлорметана или хлороформа и высушенные в вакууме, рентгеноаморфны. Насыщение этих фаз парами метанола, ацетона или тетрагидрофурана в течение часа при комнатной температуре приводит к значительным изменениям фотофизических характеристик, о чем упоминалось выше. Одновременно порошкограммы насыщенных парами растворителей образцов свидетельствуют о реорганизации твердой фазы и появлению дальнего порядка, что можно назвать твердофазной перекристаллизацией. Столь существенные изменения характеристик эмиссии, наиболее вероятно, связаны именно с фазовыми переходами в твердом образце при насыщении его парами растворителя, т.е. коллективными взаимодействиями в твердой фазе.

Фотофизические свойства комплексов с бисалкинильными лигандами. Фотофизические свойства восьмиядерных соединений **27-29**, в целом, очень близки свойствам их четырехъядерных аналогов **15-16**. В спектрах поглощения так же, как и для тетраядерных соединений, наблюдаются полосы в области высоких энергий (<300 нм), обусловленные внутрелигандными переходами, и поглощение в области 350-400 нм, обусловленное переходами внутри кластерного ядра. Так же, как и в случае комплексов **15-16**, для соединений **27-29** характерно наличие двойной синглет-триплетной эмиссии в растворе, зависящей от концентрации комплекса и длины волны возбуждающего излучения, природа которой обусловлена металл-модифицированным внутрелигандным (флуоресценция) и «внутриядерным» $\{(AuC_2)_3Cu\}$ (фосфоресценция) переходами, что подтверждается квантово-химическими PBE0-DFT расчетами.

Фотофизические свойства комплексов с трисалкинильными лигандами. Фотофизические свойства шестнадцатиядерных комплексов с трисалкинильными лигандами очень близки свойствам тетра- и октаядерных комплексов, что связано со сходной природой хромофорных центров в этих соединениях – $\{(AuC_2)_3Cu\}$. Спектры поглощения соединений **30-31** демонстрируют несколько максимумов: поглощение с более низкой энергией (350-400 нм), относится к переходам, центрированным на кластерном ядре, а поглощение в области более высоких энергий обусловлено внутрелигандными переходами (<350 нм), локализованными на алкинильных и фосфиновых лигандах. Данные комплексы умеренно люминесцируют в растворе в желтой области спектра, наблюдаемая фосфоресценция, как и в случае тетра- и октаядерных комплексов, описанных выше, обусловлена переходами внутри кластерного ядра.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты:

1. Синтезирована серия новых соединений, обладающих заданным пространственным строением: *семь* комплексов золота(I) на основе ди- и трифосфинов, содержащих фениленовые спейсеры, и мостиковых кластеробразующих групп $\mu_3\text{-S}^{2-}$, $\mu_3\text{-}^t\text{BuN}^{2-}$ и *двадцать четыре* гетерометаллических Au(I)–Cu(I) комплекса на основе трис(дифенилфосфино)метана и моно-, ди- и триалкинов;
2. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью набора физико-химических методов анализа; структуры соединений **1, 4, 9, 10, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 26, 28, 30** в твердой фазе установлены методом рентгеноструктурного анализа.
3. Исследованы фотофизические свойства всех полученных соединений. Для люминесцирующих соединений зарегистрированы электронные спектры поглощения и спектры возбуждения, а также определены параметры люминесценции: спектры испускания, времена жизни возбужденных состояний, квантовые выходы люминесценции. На основании литературных данных и квантово-химических расчетов дано предположительное отнесение полос поглощения и люминесценции.
4. Для соединений $[\text{tppm}(\text{AuC}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OH})_3\text{Cu}]\text{PF}_6$ (**24**), $[\text{tppm}(\text{AuC}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OH})_3\text{CuCl}]$ (**25**), $[\text{tppm}(\text{AuC}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OH})_3\text{CuBr}]$ (**26**) обнаружена способность изменять положение максимума эмиссии в твердой фазе под воздействием паров растворителей, что потенциально делает возможным их использование в качестве сенсоров на пары соответствующих растворителей (метанол, ацетон, тетрагидрофуран).
5. Исследована способность полученных соединений вступать во взаимодействия по типу «хозяин-гость» с небольшими анионными и нейтральными молекулами.

Выводы:

1. Разработаны методы синтеза гомо- и гетерометаллических соединений золота(I) каркасной архитектуры, основанные на направленном выборе кластер- и каркасообразующих лигандов, геометрия которых, в конечном итоге, и определяет структуру целевых комплексов. Анализ состава и структуры целевых продуктов доказывает эффективность предлагаемых синтетических подходов.
2. Для гетерометаллических комплексов установлена зависимость фотофизических свойств в растворе от донорной способности заместителей в алкинильных лигандах: при ее увеличении наблюдается сдвиг максимума эмиссии в длинноволновую область.

3. Установлено, что вапохромизм гетерометаллических Au–Cu комплексов [tppm(AuC₂C₁₃H₁₀OH)₃Cu]PF₆ (**24**), [tppm(AuC₂C₁₃H₁₀OH)₃CuCl] (**25**), [tppm(AuC₂C₁₃H₁₀OH)₃CuBr] (**26**) является результатом процессов упорядочения (образования кристаллической фазы), происходящих в аморфной твердой фазе при поглощении паров растворителей.

4. Установлено, что гомометаллические комплексы **1** – **7** способны вступать во взаимодействия по типу «хозяин-гость» с молекулами сероуглерода, и размеры доступной внутренней полости комплекса, так же, как и ее свойства, не позволяют внедрение более крупных молекул или анионов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи:

1. *Shakirova J.R., Grachova E.V., Karttunen A.J., Gurzhiy V.V., Tunik S.P., Koshevoy I.O.* Metallophilicity-assisted assembly of phosphine-based cage molecules // *Dalton Trans.*, 2014. Vol. 2014. № 43. P. 6236 – 6243.

2. *Dau T.M., Shakirova J.R., Doménech A., Jänis J., Haukka M., Grachova E.V., Pakkanen T.A., Tunik S.P., Koshevoy I.O.* Ferrocenyl-functionalized tetranuclear gold(I) and gold(I)-copper(I) complexes based on tridentate phosphanes // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013. Vol. 2013. № 28. P. 4976 – 4983.

3. *Shakirova J.R., Grachova E.V., Melnikov A.S., Gurzhiy V.V., Tunik S.P., Haukka M., Pakkanen T.A., Koshevoy I.O.* Toward luminescence vapochromism of tetranuclear AuI–CuI clusters // *Organometallics*, 2013. Vol. 32. № 15. P. 4061 – 4069.

4. *Shakirova J.R., Grachova E.V., Melekhova A.A., Krupenya D.V., Gurzhiy V.V., Karttunen A.J., Koshevoy I.O., Melnikov A.S., Tunik S.P.* Luminescent Au I–Cu I triphosphane clusters that contain extended linear arylacetylenes // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012. Vol. 2012. № 25. P. 4048 – 4056.

5. *Shakirova J.R., Grachova E.V., Gurzhiy V.V., Koshevoy I.O., Melnikov A.S., Sizova O.V., Tunik S.P., Laguna A.* Luminescent heterometallic gold-copper alkynyl complexes stabilized by tridentate phosphine // *Dalton Trans.*, 2012. Vol. 41. № 10. P. 2941 – 2949.

Тезисы докладов:

1. *Шакирова Ю. П., Грачёва Е. В., Туник С. П.*, Синтез и исследование фотофизических свойств гетерометаллических алкинил-фосфиновых золото-медных комплексов // *Всероссийская конференция-школа «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века*: тез. докл., Санкт-Петербург, март 2010 г., С.

2. *Шакирова Ю. П., Грачёва Е. В.*, Синтез и исследование фотофизических свойств новых алкинил-фосфиновых Au(I)–Cu(I) комплексов // *IV Всерос-*

сийская конференции студентов и аспирантов, тез. докл., Санкт-Петербург, апрель 2010 г., С.

3. Шакирова Ю. Р., Грачёва Е. В., Туник С. П., Синтез и исследование фотофизических свойств новой серии фосфин-алкинильных Au (I)–Cu (I) комплексов // V Всероссийская конференции студентов и аспирантов, тез. докл., Санкт-Петербург, апрель 2011 г., С. 143-144.

4. Шакирова Ю. Р., Грачёва Е. В., Туник С. П., Кошевой И. О., Синтез и исследование фотофизических свойств новой серии фосфин-алкинильных Au (I)–Cu (I) комплексов // XXV Международн. Чугаевская конференция по координационной химии, тез. докл., Суздаль, июнь 2011 г., С. 490.

5. Shakirova J.R., Design and synthesis of 3D organometallic architectures from Au(I)-polyphosphines and *tert*-Butylamine // Int. student conference "Science and Progress -2011": тез. докл., Санкт-Петербург, декабрь 2011 г. С. 43.

6. Julia R. Shakirova, Elena V. Grachova, Igor O. Koshevoy, Vladislav V.Gurzhiy and Sergey P. Tunik, Synthesis and Photophysical Properties of a New Type of Polynuclear Alkynyl Phosphine Au(I)-Cu(I) Complexes based on Tridentate Phosphine Template // Coordination chemistry conference: тез. докл., Канкун, декабрь 2011 г. С. 90.

7. Julia R. Shakirova, Синтез, характеристика и исследование фотофизических свойств полиядерных гетерометаллических Au(I)-Cu(I) комплексов на основе тридентатного фосфина и алкинильных лигандов различной структуры // VI Всероссийская конференция по химии молодых учёных, студентов и аспирантов с международным участием «Менделеев-2012»: тез. докл., Санкт-Петербург, апрель 2012 г., С. 135 - 136.

8. Julia R. Shakirova, Elena V. Grachova, Igor O. Koshevoy, Sergey P. Tunik, New supramolecular organometallic Au(I) and Au(I)-Cu(I) cage complexes: synthesis, characterization and properties // XXV International Conference on Organometallic Chemistry: тез. докл., Лиссабон, сентябрь 2012 г., С.163

9. Julia R. Shakirova, Elena V. Grachova, New supramolecular organometallic Au(I) cage complexes: synthesis, characterization and properties// VII Всероссийская конференция по химии молодых учёных, студентов и аспирантов с международным участием «Менделеев-2013»: тез. докл., Санкт-Петербург, апрель 2013 г., С. 114 - 115.

Подписано в печать 18.02.14. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$
Бумага офсетная. Гарнитура «Гаймс». Печать цифровая. Усл. печ. л. 1.0.
Тираж 100 экз. Заказ 6809

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ
198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., д. 26
тел.: (812) 428–4043, 428–6919
