

**Аннотация
цикла работ**

**«Фосфоресцентные комплексы переходных металлов:
новые подходы к синтезу и применению»**

Авторы:

**Туник Сергей Павлович (д.х.н., профессор Кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ)**

**Грачева Елена Валерьевна (к.х.н., доцент Кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ)**

Представляемый на конкурс цикл работ посвящен разработке направленных методов синтеза и исследованию свойств новых классов металлорганических комплексов переходных металлов, обладающих уникальными фотофизическими характеристиками и высоким потенциалом практического применения в таких областях как технологии OLED, нелинейная оптика, биоаналитика и биомедицинский имиджинг.

Пионерские работы по синтезу супрамолекулярных люминесцентных гетерометаллических комплексов подгруппы меди были опубликованы авторами цикла в 2008-2010 г.г., а в представляемом цикле работ (2012-2016 г.г.) сформулирована общая стратегия получения соединений с заданными фотофизическими свойствами на основе экспериментального исследования люминесцентных характеристик полученных веществ, изучения их зависимости от состава, пространственной структуры и агрегатного состояния комплексов, а также с помощью теоретического моделирования их электронной структуры.

Описываемые в представляемом цикле работ соединения демонстрируют необычно высокие (вплоть до 100%) квантовые выходы люминесценции[22, 34], варьируемые в широком интервале параметры длин волн эмиссии[1, 3, 7, 35], регулируемую зависимость характеристик фосфоресценции от концентрации кислорода[5, 9] и других малых молекул[2, 4], двойную люминесценцию[5], нелинейно оптические свойства[15, 23], *stimuli-responsive* характеристики[2, 8, 12, 13] и способность к конъюгации с биомолекулами[11, 15, 17, 26, 27]. Все это открывает возможности использования этих соединений для создания электролюминесцентных устройств[6, 20], сенсоров[2, 12], и для применения в биомедицинских исследованиях в качестве меток в люминесцентной микроскопии[11, 15, 26].

Уникальной особенностью полиметаллических координационных соединений, представленных в цикле работ, является присутствие в их структуре кластерного ядра, стабилизированного сетью металлофильных взаимодействий[1, 10, 20, 22, 24, 25, 28], которые одновременно служат движущей силой самоорганизации комплексов в синтезе. При этом ключевой синтетической идеей представляемого цикла работ явилось сочетание использования металлофильных взаимодействий с организующей ролью полидентатных темплатных фосфиновых и алкинильных лигандов, что позволили абсолютно направленно получать соединения с заданным составом и структурой! Было также найдено, что такая самоорганизованная и очень стабильная структура, в частности, способна служить

зародышем для образования полиметаллических наночастиц заданного состава, который в значительной степени определяет их полезные свойства[21, 33].

Полученные экспериментальные результаты и теоретический анализ электронной структуры люминесцентных комплексов показали, что их фотофизические характеристики определяются как составом и природой координирующего металлоцентра, так и донорно-акцепторными свойствами лигандов, поскольку возбужденные состояния, ответственные за эмиссию включают как орбитали ионов металла, так и орбитали органических лигандов. Эти выводы послужили основой для альтернативного подхода к модификации люминесцентных свойств целевых соединений, в котором при сохранении природы координирующего центра в поли- и моноядерных комплексах, направленно варьируются электронные характеристики лигандов[1, 3, 7, 14, 18, 29, 35], управляя таким образом энергией возбуждения эмиссии, длинами волн люминесценции, временами жизни возбужденных состояний.

Часть работ из представляемого цикла была целенаправленно ориентирована на получение соединений, пригодных для использования в биоимиджинге, когда в качестве «внешнесферных лигандов» применялись биомолекулы (пептиды, ферменты)[4, 27, 31], увеличивающие растворимость гидрофобных металлоорганических комплексов в физиологических средах и их биосовместимость.

Результаты 5-летних исследований нашли отражение в 35 статьях представляемого цикла, опубликованных в высокорейтинговых международных журналах (при этом несколько работ [4, 11, 19] были приняты на обложки журналов, как лучшие публикации выпуска), многочисленных выступлениях на российских и международных профильных конференциях, а также одном патенте, определяющем интеллектуальную собственность СПбГУ на несколько химических объектов.