

«Разработка методов направленного синтеза люминесцентных комплексов металлов подгруппы меди с заданной структурой»

Автор: Шакирова Юлия Равилевна, к.х.н., научный сотрудник.

Аннотация

Серия исследовательских работ Шакировой Ю. Р. посвящена разработке методов синтеза люминесцентных гомо- и гетерометаллических соединений металлов подгруппы меди, основанных на направленном выборе кластер- и каркасообразующих лигандов. Особенность данного подхода заключается в одновременном использовании стерически-жестких лигандов с заданной геометрией координирующих центров и особого класса направленных ауорофильных/металлофильных взаимодействий, что в конечном итоге позволяет осознанно влиять на структуру, стехиометрию и свойства конечных продуктов синтетической реакции. В публикациях посвященных этим исследованиям наглядно продемонстрирована эффективность предлагаемых синтетических подходов на примере нескольких классов соединений.

В работах по синтезу гомо- и гетерометаллических алкинильных комплексов золота(I) продемонстрирована эффективность использования металлофильных взаимодействий в создании полиядерных соединений, образующих в твердой фазе полимерные структуры различной природы (European Journal of Inorganic Chemistry, 2017, Vol. 36, P. 4180-4186, ZAAS, 2018, Vol. 644, № 5, P. 308-316). Твердофазные образцы полученных соединений интенсивно фосфоресцируют, демонстрируя в некоторых случаях экстремально высокие квантовые выходы до 95%, что дает возможности их использования в качестве рабочих элементов OLED устройств.

Синтез соединений с заданной структурой за счет комбинации стерически-жестких полифосфинов и ауорофильных/металлофильных взаимодействий наглядно продемонстрированы автором в работах по синтезу фосфоресцентных гомо- и гетерометаллических комплексов на основе металлов подгруппы меди. (*J. Phys. Chem. C*, 2016, Vol. 120, № 44, P. 25541–25547; *Inorg. Chem.*, 2014. Vol. 53. № 9. P. 4705 – 4715). Комплексы этого класса также являются яркими люминофорами, причем параметры люминесценции могут настраиваться за счет вариаций в геометрии лигандов и составе кластерного ядра, а также путем введения различных по донорной способности заместителей в состав лигандов. Для некоторых из полученных соединений обнаружена и исследована уникальная способность изменять спектр эмиссии под воздействием паров органических растворителей (метанол, ацетон, тетрагидрофуран), что открывает перспективы создания на их основе сенсорных материалов и твердотельных устройств для детектирования этих соединений в газовой фазе (Рис. 1).

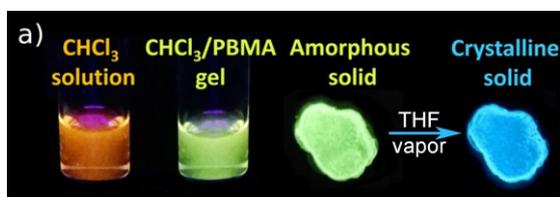


Рисунок 1. Изменение цвета эмиссии комплекса в твердой фазе под воздействием паров ТГФ.

Использование кластеробразующих лигандов ($t\text{BuN}^{2-}$, S^{2-} , трис(дифенил)фосфинометан) и темплатных стерически жестких полифосфинов и ацетиленов позволило осуществить направленный синтез нового класса гомометаллических и гетерометаллических комплексов золота(I) с трехмерной архитектурой двух видов: цилиндрические металлокаркасы на основе линейных дифосфинов и ацетиленов, а также нескольких тетраэдрических гомо- и

гетерометаллических комплексов (Dalton Trans., 2014. Vol. 2014. № 43. P. 6236 – 6243, Dalton Trans., 2017, Vol. 46, P.2516 – 2523, Angew. Chem. Int. Ed., 2018, Vol. 57, P. 14154-14158) (Рис. 2).

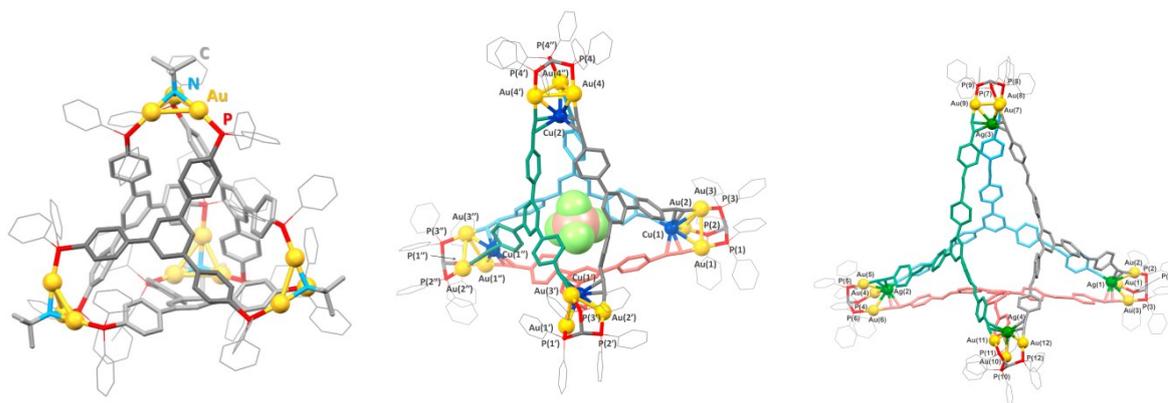


Рис. 2. Структуры гомо- и гетерометаллических тетраэдрических кластерных комплексов.

Для полученных гетерометаллических ансамблей обнаружена уникальная способность прямого обмена ионов меди(I) в составе кластерного ядра на ион серебра(I), что приводит к изменению природы эмиссионного центра и сдвигу полосы люминесценции в синюю область (Рис. 3).

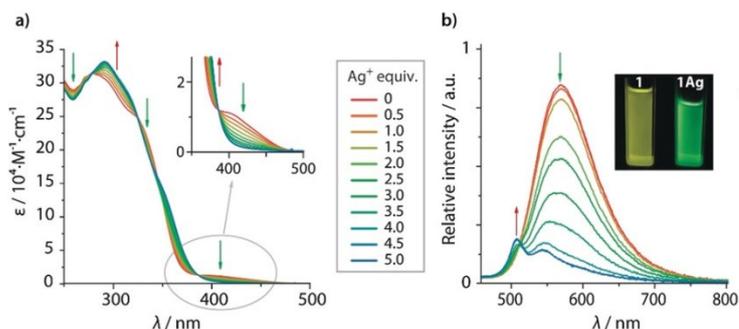


Рис. 3. Изменения абсорбции (а) и эмиссии (б) при взаимодействии Au(I)-Cu(I) комплекса 1 с солью AgCF_3SO_3 в ацетонитриле.

Исследования, выполненные Ю. Р. Шакировой и представляемые на соискание премии, присуждаемой СПбГУ за научные труды, в категории «За вклад в науку молодых исследователей» вносят существенный вклад в развитие стратегии направленного синтеза высокоэффективных люминофоров, потенциально применимых в технологии создания OLED устройств и в качестве чувствительных сенсоров на различные группы органических соединений. Научная ценность полученных результатов в полной мере подтверждается их публикацией в высокорейтинговых международных журналах. Из 7 представляемых статей 6 опубликованы в журналах первого квартала, их суммарный импакт-фактор равен 33,435.

Личный вклад Шакировой Ю.Р. в представляемые на премию СПбГУ исследования заключается в разработке идей дизайна целевых комплексов, их синтезе, измерении и интерпретации спектральных данных, проведении исследований фотофизических свойств полученных соединений, а также подготовке материалов к публикации.