

На правах рукописи



ХИСАМОВ Радмир Мухаметович

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-2,1,3-
БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ С НИМИ**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск, 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Сухих Таисия Сергеевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник
Белкова Наталия Викторовна

ФБГУН Института элементоорганической химии
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва

кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Мостович Евгений Алексеевич
ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет», г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «13» сентября 2023 г. в 12 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-soviet>

Автореферат разослан «8» августа 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние десятилетия исследование люминесцентных соединений вызывает широкий интерес научного сообщества благодаря перспективным сферам применения: в электронике в качестве светоизлучающих элементов, в аналитических приборах в качестве сенсоров и в качестве различных красителей, например, для биовизуализации или для антиконтрафактных меток. Немаловажную роль в росте интереса к данной области играет совершенствование методов исследования, как экспериментальных, так и теоретических. На сегодняшний день разработка органических светоизлучающих устройств и сопутствующие исследования привлекают большие инвестиции технологических фирм, таких как Samsung, Merck и др., что повышает востребованность данной области исследований.

В качестве люминесцентных соединений широко используются органические гетероциклические соединения и их комплексы с переходными металлами. Одним из перспективных классов являются производные 2,1,3-бензотиадиазола (**btd**), поскольку они проявляют нетривиальные фотофизические и электроноакцепторные свойства, играющие определяющую роль в дизайне органических светодиодов (**OLED**), солнечных батарей (**OPV**), органических полевых транзисторов (**OFET**), разработка которых является активно развивающимися направлениями современной микроэлектроники. Если сравнивать чисто органические соединения и комплексы переходных металлов с ними же, выступающими в качестве лигандов, то можно отметить, что последние потенциально могут дать ряд преимуществ, например, повысить стабильность работы светоизлучающих диодов за счет более высокой термической, химической и фотохимической устойчивости, а также снять ограничение на квантовую эффективность. Функционализация производных **btd**, в частности, 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (**NH₂-btd**), открывает возможность варьирования как непосредственного координационного окружения металлов в соответствующих комплексах, так и кристаллической упаковки соединений, что оказывает влияние на их фотофизические свойства. В таком случае **NH₂-btd** может рассматриваться как флуорофорный фрагмент, который в сочетании с другими функциональными группами, входящими в состав лиганда, обеспечивает донорные «сайты» для координации ионов металлов. В качестве такой функциональной группы предлагается использовать фосфорсодержащий фрагмент **PPh₂**, выступающий перспективным дополнением к координационным свойствам бензотиадиазольных лигандов.

Аминофосфины являются перспективным классом битопных лигандов, способных прочно координировать различные ионы металлов – как жесткие, так и мягкие кислоты Льюиса. Координационные соединения

переходных металлов с данными фосфорорганическими лигандами широко изучаются, исследование таких соединений представляет интерес с точки зрения их функциональных свойств, находящих применение в различных областях науки о материалах, катализа и медицинской химии.

Помимо органических лигандов, ключевую роль в дизайне люминесцентных координационных соединений играет выбор металлоцентра. Так, координационные соединения металлов с закрытой оболочкой d^{10} (Cu(I), Zn(II) и Au(I)) широко используются для синтеза люминесцентных соединений, так как в них отсутствуют низкоэнергетические металл-центрированные переходы, присутствие которых может способствовать безизлучательному переходу в основное состояние. Также металл-центрированные переходы, снижающие эффективность люминесценции, часто отсутствуют в комплексах металлов с оболочкой d^8 (Pd(II), Pt(II)). Люминесценция таких соединений в основном обусловлена лиганд-центрированными переходами или их комбинацией с частичным вкладом орбиталей металла. Часто в координационных соединениях квантовый выход люминесценции увеличивается по сравнению с исходным органическим производным за счет увеличения жесткости флуорофорного фрагмента и уменьшению тушения люминесценции, которое вызвано тепловыми колебаниями.

Таким образом, разработка эффективных методик синтеза новых фосфор-азотных производных из класса аминофосфинов с аминобензотиадиазольным фрагментом позволит получить фундаментальную информацию о новых соединениях, сочетающих разные донорные группы, способные к координации. Исследование реакций комплексообразования этих производных с солями Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I), изучение строения образующихся комплексов, а также установление взаимосвязи строения-люминесцентные свойства является актуальной фундаментальной задачей, открывающей задел на прикладные аспекты, связанные с областью люминесцентных материалов.

Степень разработанности темы

Несмотря на бурное развитие методов синтеза функционализированных производных btd в последнее время, их перечень в основном представлен соединениям со связью C–C с фрагментом btd. Примеров соответствующих производных со связью btd(C)–N (btd(C)– означает бензотиадиазольный фрагмент, связанный через атом C бензольного цикла) известно меньше, а публикации по соединениям со связями btd(C)–N–P отсутствуют. Химия фосфор-азотных соединений btd в принципе крайне скудна; в литературе описаны единичные примеры органических производных, а координационных соединений с ними не найдено.

Вместе с тем, исследования по синтезу и координационным свойствам аминофосфинов с другими углеродными заместителями активно ведутся. С точки зрения координационной химии прежде всего рассматриваются

соединения, содержащие трехвалентный фосфор, поскольку они демонстрируют разнообразие способов координации различными гетероатомами (P или N) и образуют стабильные комплексы. Соединения данного класса нашли широкое применение в качестве лигандов в металлокомплексном катализе. Центральными атомами чаще всего выступают металлы Pd и Ni. Потенциал применения координационных соединений в основном сосредоточен на катализе и фотокатализе. Люминесцентные свойства данного класса комплексов менее исследованы по сравнению с каталитическими, однако в последнее время интерес к этим свойствам возрастает благодаря необычному строению комплексов вследствие полидентатной природы лигандов и возможности введения разных функциональных групп, в том числе хромофорных.

Таким образом, можно сделать вывод, что на сегодняшний день химия аминфосфинов достаточно развита, а их люминесцентные свойства привлекают все большее внимание. Вместе с тем, синтез и исследование фотофизических свойств серо-азотных гетероциклических производных является мировой тенденцией. В этом контексте изучение люминесцентных фосфорсодержащих соединений на основе бензотиадиазола и комплексов с ними представляется актуальным направлением.

Цель работы

Синтез аминфосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их координационных соединений с d-металлами – Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I). Исследование фотофизических свойств полученных соединений.

Задачи

Для достижения поставленных целей сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза аминфосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (NH₂-btd).
2. Изучение реакций полученных аминфосфинов с солями d-металлов (Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I)), разработка методик синтеза координационных соединений.
3. Изучение фотофизических свойств полученных соединений с помощью экспериментальных и квантово-химических методов, выявление корреляций «структура-свойство».

Научная новизна

Данная работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы – получение новых фотоактивных фосфорсодержащих соединений на основе 2,1,3-бензотиадиазола (1,2-аминфосфин, аминбисфосфин, бисаминфосфин и 1,3-аминфосфин), изучение их координационных свойств и выявление взаимосвязи структура-фотофизические свойства. В рамках этой работы решены две синтетические задачи: разработка методик синтеза четырех аминфосфиновых производных бензотиадиазола и разработка методик синтеза комплексных соединений с ними. Полученные

аминофосфины содержат атомы различной донорности («мягкий» фосфор и «жесткий» азот), благодаря чему выделены 27 новых координационных соединений Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II) и Au(I) разной нуклеарности с большим разнообразием способов координации лигандов: хелатным (P,P- или N,P-координация), хелатно-мостиковым (P,P,N-координация) и мостиковым (N,N- или P,N-координация). Обнаружена изомеризация аминокислоты в присутствии Zn(II) – миграция дифенилфосфинового фрагмента по связи P–N. Помимо решения синтетических задач были изучены фотофизические свойства полученных соединений, результаты интерпретированы с помощью методов квантовой химии. На основании полученных данных установлена корреляция способа координации лиганда и положения полос в электронных спектрах поглощения и люминесценции синтезированных комплексов. При координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях, как правило, наблюдается bathochromic сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминокислотами. При координации лигандов только атомом P существенного сдвига не происходит.

Теоретическая и практическая значимость

Получена фундаментальная информация о методах получения аминокислот на основе бензотиадиазола и о вариативности их строения в твердой фазе. Изучена зависимость строения образующихся координационных соединений Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) с аминокислотными лигандами от условий реакций. Результаты рентгеноструктурного исследования кристаллических фаз включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CSD). Некоторые из полученных соединений обладают нетривиальными фотофизическими свойствами, благодаря которым могут быть перспективными для дизайна светоизлучающих материалов. Например, 1,2-аминофосфин в твердом виде и в растворах обладает квантовыми выходами фотолюминесценции, близкими к 100 %. Также полученные в ходе работы данные по корреляции типа координации, упаковки молекул в кристаллах и фотофизических свойств могут быть использованы для расширения возможностей дизайна эмиссионных материалов. Проведенные квантово-химические расчеты могут служить основой для предсказания свойств родственных систем.

Методология и методы диссертационного исследования

Данная работа представляет собой синтетическое исследование в области координационной химии. Помимо синтеза координационных соединений большое внимание уделено разработке методов получения фосфорорганических соединений и их свойствам. Полученные соединения были выделены в виде твердых фаз и охарактеризованы набором физико-химических методов: рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом (РСА и РФА), элементным анализом (С, Н, N, S), ИК- и ЯМР-спектроскопией. Проведено изучение фотофизических свойств в твердых

фазах и в растворах с использованием спектроскопии диффузного отражения, ЭСП и люминесцентных методов, включающих определение времен жизни возбужденного состояния, квантовых выходов и температурных зависимостей. Полученные данные интерпретированы с привлечением современных методов квантовой химии для построенных молекулярных и периодических моделей.

Положения, выносимые на защиту:

- Методики синтеза аминифосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и координационных соединений Zn(II), Cu(I), Pd(II), Pt(II) и Au(I) с ними.
- Результаты изучения структурных особенностей синтезированных соединений
- Результаты изучения фотофизических свойств полученных соединений методами электронной спектроскопии поглощения и люминесценции и интерпретация методами квантовой химии.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность исследований подтверждена на основании совокупности физических и физикохимических методов анализа и обеспечивается согласованностью результатов, полученных разными независимыми методами. Основная часть результатов работы опубликована в рецензируемых научных журналах, что свидетельствует о признании достоверности результатов сторонними исследователями.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлялись на международных и российских конференциях: 16th Conference of the Asian Crystallographic Association AsCA 2019 (Сингапур, 2019); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021); конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию д.х.н., профессора С.В. Ларионова (Новосибирск, 2021); VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022)

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 5 статей в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из которых четыре статьи опубликованы в международных журналах и одна статья в российском журнале.

Личный вклад автора

Автором лично проводились все синтезы аминифосфинов и координационных соединений, а также подготовка образцов для всех видов исследований, использованных в диссертации. Кроме того, лично проводились все квантово-химические расчеты и часть фотофизических

экспериментов (на спектрометрах Agilent Cary 60 и Agilent Cary Eclipse), а также запись ИК-спектров. Совместно с научным руководителем проводилось планирование работы и постановка задач исследования. Анализ и подготовка к публикации результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем и соавторами статей.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 74 рисунка, 51 схему и 9 таблиц. Состоит из введения, 3-х глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 139 источников, и приложения. В работу включены благодарности и список сокращений.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Работа проводилась по плану НИР и в рамках проектов РФФИ № 19-73-00030 и 21-73-10096 (руководитель – Т.С. Сухих).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы, степени разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна полученных результатов и личный вклад автора в работу. В **первой главе** диссертации приводится краткий обзор имеющихся сведений о методах синтеза производных 2,1,3-аминобензотиадиазола, об их координационных соединениях и применении, о методах синтеза и свойствах 1,2- и 1,3-аминофосфинов и их координационных соединениях, а также о квантово-химических методах исследования фотофизических свойств органических веществ. Опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что координационная химия 2,1,3-бензотиадиазола хорошо изучена, с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом и некоторыми его производными (вторичные амины и имины) описаны комплексы Zn(II), Cu(II), Cd(II), Ag(I), Co(II). С аминофосфинами описаны комплексы

широкого ряда металлов, больше всего примеров с поздними переходными металлами. С другой стороны, фосфорорганические производные 2,1,3-бензотиадиазола мало изучены, а работы по изучению аминфосфинов на их основе не проводились.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из трех подразделов. Первый подраздел включает синтез и характеристику аминфосфинов. Во втором подразделе описывается синтез комплексов с полученными аминфосфинами, их характеристика и структурные особенности. Третий подраздел посвящен изучению фотолуминесцентных свойств аминфосфинов и комплексов с ними.

В **третьей главе** диссертации приведен перечень использованных реактивов, растворителей и оборудования, описаны методики синтеза, а также приведены методы квантово-химических расчетов. Для выполнения работы было использовано следующее основное оборудование: дифрактометр Bruker D8 Venture с КМОП-детектором PHOTON III, ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 500 MHz, CHNS анализатор vario MICRO cube, спектрофотометры Shimadzu UV-3101 PL и Agilent Cary 60 и флуоресцентные спектрофотометры Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 и Cary Eclipse. Для квантово-химических расчетов использовались программные пакеты Ogsa v. 4.2.1 и v. 5.0.3 и CP2k v. 9.1. Далее в автореферате описаны методы получения и характеристики аминфосфинов и координационных соединений, а также их люминесцентные свойства.

Синтез аминфосфинов

Исходя из 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола ($\text{NH}_2\text{-btd}$) синтезированы три 1,2-аминфосфина по реакции с Ph_2PCl и PhPCl_2 в присутствии триэтиламина в качестве основания (схема 1), отличающиеся различным соотношением тиадиазольный фрагмент : фосфиновая группа: 1 : 1 (**PN**), 1 : 2 (**PNP**) и 2 : 1 (**NPN**). Кроме 1,2-аминфосфинов со связью N–P по трёхкомпонентной реакции конденсации $\text{NH}_2\text{-btd}$, PhCHO и Ph_2PH синтезирован 1,3-аминфосфин (**PCN**), в котором атомы N и P разделены фенилметиленовым мостиком.

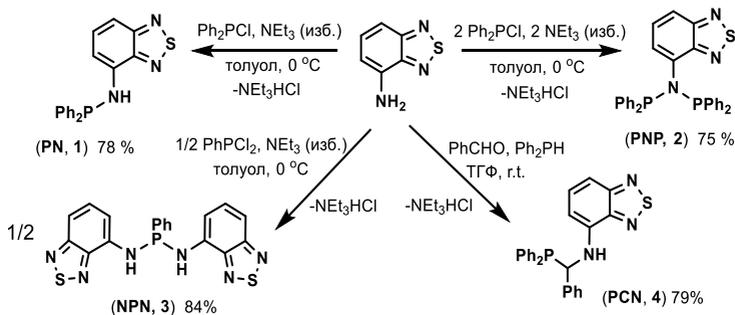


Схема 1. Синтез аминфосфинов

Аминофосфины получены с высокими выходами и охарактеризованы с помощью методов $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и ^1H ЯМР-, ИК-спектроскопии, элементного анализа на CHNS и PCA. Поскольку аминофосфины склонны к окислению и/или гидролизу, все синтезы органических и координационных соединений проводили с использованием стандартной техники Шленка в атмосфере аргона и с использованием абсолютизированных дегазированных растворителей.

Синтез координационных соединений

Координационные соединения Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) получали по реакциям хлоридов или хлоридных комплексов соответствующих металлов с аминофосфинами в различных мольных соотношениях в органических растворителях – ТГФ (тетрагидрофуран), MeCN, толуоле, CH_2Cl_2 или пиридине. Хлоридными комплексами выступают хорошо растворимые $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) и $[\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}]$ (ТHT - тетрагидротиофен) с лабильными со-лигандами, которые легко замещаются на целевые лиганды. Координационные соединения выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы с помощью методов $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и ^1H ЯМР-, ИК-спектроскопии, элементного анализа на CHNS, PCA и РФА. При обсуждении кристаллических фаз для удобства восприятия текста будет указываться их состав без учета сольватных молекул; более полный состав с указанием количества этих молекул указан в диссертационной работе.

Синтез комплексов Cu(I) и Zn(II) с 1,2-аминофосфином

По реакции **PN** с хлоридом меди(I) был получен ряд комплексов состава $[\text{CuCl}\{\text{PN}\}_x]$ ($x = 1-3$) (схема 2). При эквимольном соотношении **PN** и CuCl в ТГФ выделен в твердом виде полимерный комплекс $[\text{CuCl}\{\text{PN}\}]_n$ (**6**), с координацией лиганда атомами фосфора и атомами азота триадиазольной группы (N1). При соотношении реагентов 2:1 и 3:1 образуются молекулярные комплексы состава $[\text{CuCl}\{\text{PN}\}_2]$ (**7**) и $[\text{CuCl}\{\text{PN}\}_3]$ (**8**). В комплексе **7** один из лигандов координирован хелатно к атому меди фосфором и ближним атомом азота гетероцикла (N3), в то время как второй лиганд координирован только атомом фосфора. В комплексе **8** координация осуществляется только атомами фосфора.

Комплекс цинка с **PN** получили по реакции с безводным ZnCl_2 в ТГФ (схема 2). Медленная диффузия *n*-гексана в маточный раствор привела к образованию кристаллов соединения $[\text{ZnCl}_2\{\text{PN}\}]_2$ (**5**) и небольшого количества сокристаллизата $[\text{ZnCl}_2\{\text{PN}\}][\text{ZnCl}_2\{\text{THF}\}_2]$ (**5a**). Комплекс **5** был получен в индивидуальном виде, а **5a** выделить в значимых количествах не удалось. Согласно данным PCA, в обоих случаях лиганд проявляет хелатную функцию, координируясь атомами N3 и P.

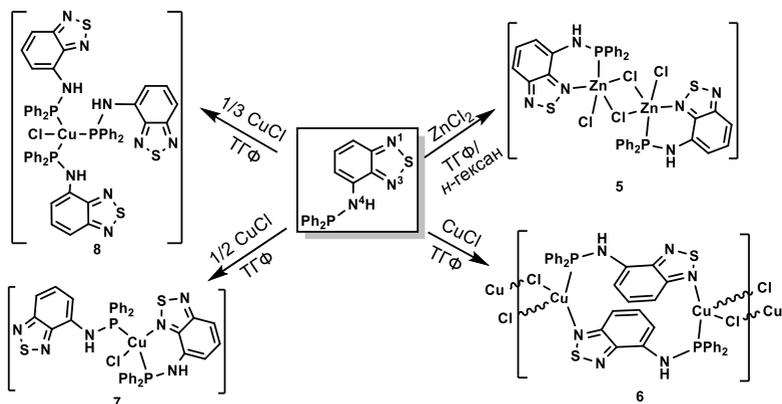


Схема 2

Синтез комплексов Pt(II), Pd(II) и Au(I) с 1,2-аминофосфином

Реакция **PN** с $[M(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) в соотношении 1 : 1 в CH_2Cl_2 приводит к образованию плоскокватратных комплексов $[M\text{Cl}_2\{\text{PN}\}]$ ($M = \text{Pt}$ (**9**), Pd (**10**), схема 3), в которых лиганд координирован хелатно атомами P и N3. Комплекс Pt(II) с **PN** в соотношении 1 : 2 не удалось получить при синтезе в CH_2Cl_2 и ТГФ. $[\text{PtCl}_2\{\text{PN}\}_2]$ (**11**) был получен при проведении реакции в MeCN (схема 4), в нем лиганды координированы монодентатно атомами фосфора.

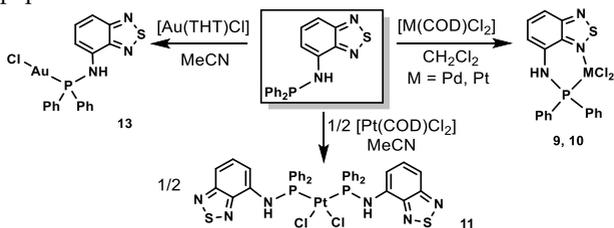


Схема 3

Комплекс золота $[\text{AuCl}\{\text{PN}\}]$ (**13**) получили взаимодействием $[\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}]$ с **PN** в MeCN (схема 3). В **13** лиганд координирован к Au(I) монодентатно атомом фосфора, атом золота имеет линейное координационное окружение.

Взаимодействием **PN** с ZnCl_2 и $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ или $[\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}]$ были получены двойная комплексная соль $\{[\text{PN}]_2\text{PtCl}\}_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (**12**) и биядерный гетерометаллический комплекс $[\text{Au}\{\text{PN}\}\{(\text{PN})\text{ZnCl}_3\}]$ (**14**) (схема 4). Реакции проводили в MeCN в соотношении **PN** : **Zn** : **M** = 2 : 2 : 1. В комплексе **12** произошел перенос одного из хлоридных лигандов из окружения атома Pt(II) в окружение атома цинка, цинк не координирован к аминофосфину, а выступает противоионом в виде $\text{Zn}_2\text{Cl}_6^{2-}$. В случае же **14**

лиганды **PN** формируют линейное окружение Au(I) атомами P, а к цинку координируется один из этих лигандов.

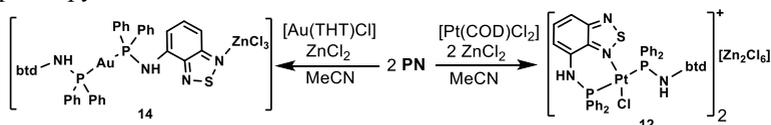


Схема 4

Синтез комплексов *Cu(I)* и *Zn(II)* с аминобисфосфином

Взаимодействие **PNP** с CuCl в соотношении 1 : 1 в толуоле приводит к образованию цепочечного полимерного комплекса $[\text{CuCl}\{\text{PNP}\}]_n$ (**15**) (схема 5), в котором органический лиганд координирован хелатно атомами P к одному атому Cu и атомом N1 к другому атому Cu. Экстракция комплекса **15** ТГФ или ацетонитрилом приводит к его трансформации с образованием трехъядерного комплекса $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\{\text{PNP}\}_3][\text{CuCl}_2]$ (**17**), выделенного в кристаллическом виде. Данное превращение обратимо: кипячение комплекса **17** в толуоле приводит к образованию комплекса **15**.

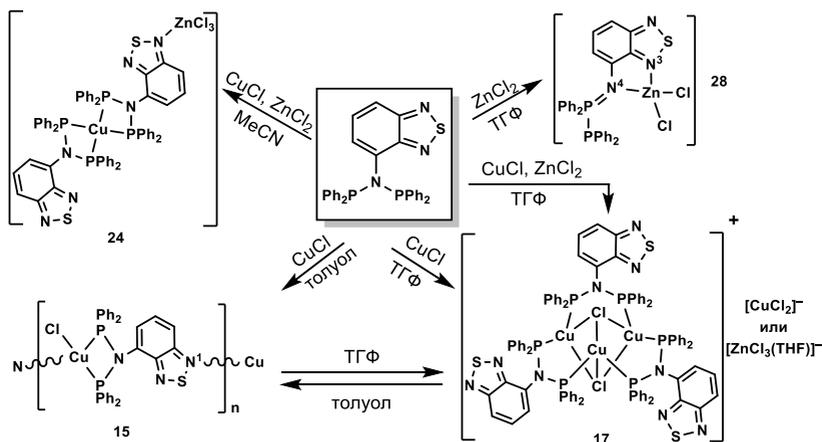


Схема 5

С целью синтезировать комплекс с другим олигоядерным фрагментом Cu_xNa_x была проведена реакция комплекса **17** с CuCl в ацетонитриле в соотношении 1 : 1. В результате образовалось соединение красного цвета, соответствующее, по данным РСА, слоистому полимеру комплексу состава $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4\{\text{PNP}\}_2]_n$ (**16**) (рис. 1). Такой же продукт образуется при проведении реакции **PNP** с CuCl в соотношении 1 : 2 в ацетонитриле. Реакция **PNP** с CuCl в соотношении 1 : 2 в ацетонитриле с последующим добавлением пиридина приводит к образованию комплекса $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{PNP}\}_2\{\text{Py}\}_2]$ (**18**).

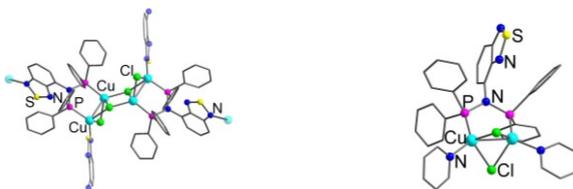


Рисунок 1. Структура фрагмента комплекса **16** (слева) и комплекса **18** (справа)

Взаимодействие **PNP** с ZnCl_2 в ТГФ приводит к изомеризации лиганда, сопровождающейся миграционным внедрением фосфиновой группы по связи P–N, с образованием комплекса $[\text{ZnCl}_2\{\text{PPN}\}]$ (**28**, схема 5). В случае реакции **PNP** с ZnCl_2 в ТГФ- d_8 при комнатной температуре исходная форма **PNP** полностью превращается в **PPN** через 5 суток по данным $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии (рис. 2). При растворении в $\text{DMSO-}d_6$ при комнатной температуре $[\text{ZnCl}_2\{\text{PPN}\}]$ частично переходит обратно в форму **PNP** (соотношение **PNP** : **PPN** $\approx 1 : 0.7$).

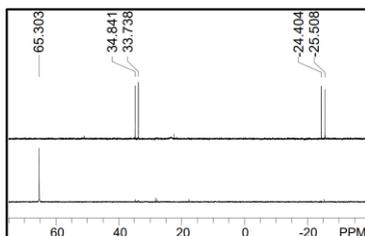


Рисунок 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр для раствора смеси **PNP** и ZnCl_2 в ТГФ- d_8 сразу после смешения (внизу) и через 5 суток (вверху)

Чтобы установить, как влияет совместное присутствие ионов Cu(I) и Zn(II) на равновесие форм $\text{PNP} \rightleftharpoons \text{PPN}$, была проведена реакция **PNP** с CuCl и ZnCl_2 в соотношении 2 : 1 : 1 в ацетонитриле, в результате чего выделен гетерометаллический комплекс $[\text{Cu}\{\text{PNP}\}\{(\text{PNP})\text{ZnCl}_3\}]$ (**24**, схема 5), в котором к атому Cu(I) хелатно координированы лиганды **PNP** атомами фосфора, а хлоридный лиганд из окружения меди перешел в координационное окружение иона цинка с образованием фрагмента ZnCl_3 , к которому также координирован один из **PNP** лигандов атомом N1 гетероцикла. При проведении аналогичной реакции в ТГФ образуется комплекс $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\{\text{PNP}\}_3][\text{ZnCl}_3(\text{thf})]$ (**18**) с таким же катионом, как в комплексе **17**. Таким образом, в присутствии Cu(I) стабильна форма **PNP**.

Синтез комплексов Pt(II), Pd(II) и Au(I) с аминокислорофосфином

В реакции **PNP** с $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ или $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ в CH_2Cl_2 в соотношении 1 : 1 получены комплексы состава $[\text{M}\{\text{PNP}\}\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ (**20**), Pd (**21**), схема 6). В них атомы металла имеют плоско-квадратное окружение, лиганды **PNP** координированы хелатно атомами фосфора. Реакция **PNP** с $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ и ZnCl_2 в MeCN приводит к образованию комплекса $[\text{Pt}\{\text{PNP}\}_2][\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (рис. 3а), в котором к атому Pt(II) хелатно координированы две молекулы аминокислорофосфинового лиганда, а хлоридные лиганды присутствуют в виде лигандов в анионе $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (рис. 3а). Также

был получен изомерный комплекс $[\text{Pt}\{\text{PNP}\}\text{ZnCl}_3]_2$ (**22**), в котором атомы азота гетероциклов координированы к атомам цинка фрагментов ZnCl_3^- (рис. 3б). В качестве примеси был выделен еще один комплекс с составом $[\text{Pt}\{\text{PNP}\}_2][\{\text{NH}_2\text{-btd}\}\text{ZnCl}_3]_2$ (рис. 3в), что, по-видимому, вызвано присутствием небольшого количества $\text{NH}_2\text{-btd}$ в реакционной смеси.

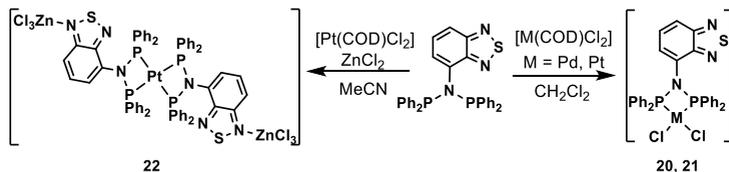


Схема 6

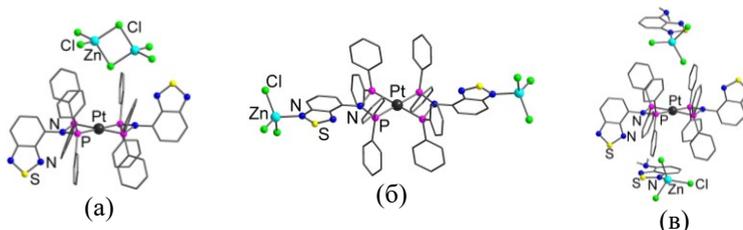


Рисунок 3. Строение продуктов реакции **PNP** с $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ и ZnCl_2

Синтез комплексов **Cu(I)** и **Zn(II)** с бисаминофосфином

В реакции **NPN** с ZnCl_2 в соотношении 1 : 1 в ТГФ с последующей кристаллизацией из толуольного раствора было выделено два вида кристаллов, различающихся по габитусу – ромбических и призматических. Кристаллы соответствуют двум разным изомерным комплексам $[\text{ZnCl}_2\{\text{NPN}\}]_2$ (**25a** и **25b**, схема 7). Из-за близких химических свойств эти фазы не удалось разделить. Оба соединения содержат сольватные молекулы растворителя, и при высушивании происходит их потеря, приводящая к структурным перестройкам, что было установлено с помощью РФА. В обоих изомерах, имеющих биядерное строение, каждый из двух лигандов координирован мостиковым способом атомами N1 обоих бензотиадиазольных фрагментов. Основное отличие в строении изомеров друг от друга состоит в разной направленности аминофосфиновых лигандов. В **25a** фрагменты **btd** соседних лигандов направлены в одну сторону (тип «голова к голове»), в кристаллах **25b** – в противоположные стороны (тип «голова к хвосту»).

В реакции эквимольных количеств **NPN** и CuCl в ТГФ получили полимерный комплекс $[\text{CuCl}\{\text{NPN}\}]_n$ (**26**, схема 7). По данным РСА комплекс **26** представляет собой координационный цепочечный полимер с фрагментами $\{\text{Cu}_2\text{Cl}_2\}$, связанными между собой двумя лигандами **NPN**, каждый из которых координирован атомами P и N одного из тиадиазольных

фрагментов. Второй триадиазольный фрагмент, не связанный с медью, вступает в «π-σтекинговые» взаимодействия с эквивалентным ему из соседней полимерной цепи. В реакции **NPN** и CuCl с соотношением реагентов 3 : 1 в ТГФ получен комплекс состава $[\text{CuCl}\{\text{NPN}\}_3]$ (**27**). В данном комплексе к атому Cu(I) координированы три органических лиганда атомами фосфора; атомы азота гетероцикла в координации не участвуют.

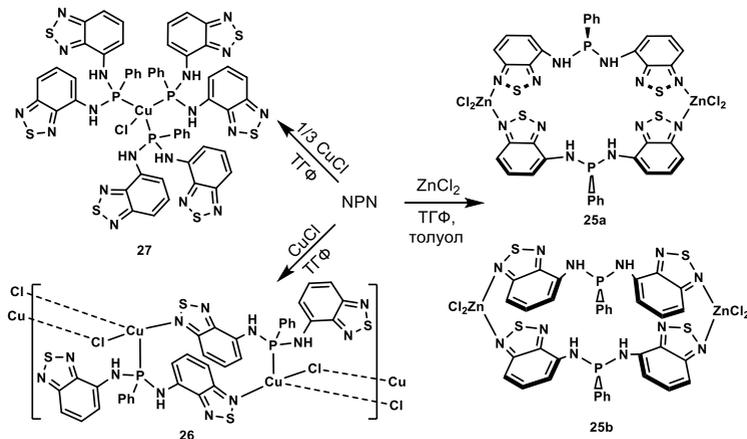


Схема 7

Синтез комплексов Pt(II) с бисаминофосфином

Реакция **NPN** с $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ в мольном соотношении 2:1 в ТГФ приводит к образованию комплекса $[\text{PtCl}_2\{\text{NPN}\}_2]$ (**28**) с двумя органическими лигандами, координированными монодентатно атомами P (схема 8). Также комплекс такого строения образуется при эквимольном соотношении исходных реагентов.

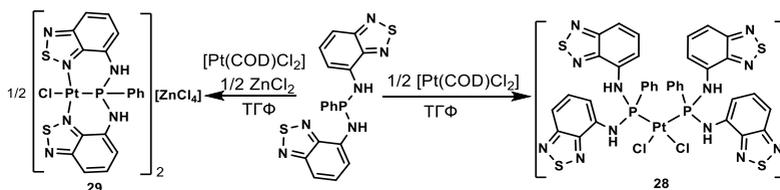


Схема 8

Реакция **NPN** одновременно с $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ и ZnCl_2 в ацетонитриле приводит к образованию двойной комплексной соли $[\text{PtCl}\{\text{NPN}\}_2][\text{ZnCl}_4]$ (**29**), содержащей катионы $[\text{PtCl}\{\text{NPN}\}]^+$, в которых лиганд координирован к иону Pt(II) тридентатно атомами N3 обоих бензотриадиазольных фрагментов и атомом P (схема 8). В комплексе **29** фрагменты *bt*d располагаются в одной плоскости, соседние катионы располагаются друг

относительно друга таким образом, что один фрагментов btd лежит над атомом металла другого катиона.

Синтез комплексов Cu(I) и Au(I) с 1,3-аминофосфином

По реакции PCN с CuCl и пиридином получены моноядерный $[\text{Cu}\{\text{PCN}\}\{\text{Py}\}_2]$ (**30**) и биядерный $[\text{Cu}\{\text{PCN}\}\{\text{Py}\}]_2$ (**31**) комплексы меди (схема 9). Различия в методиках выделения этих комплексов заключаются в использовании разных осаждающих растворителей: комплекс **30** получили при наслаивании н-гексана на пиридиновый маточный раствор. В аналогичном эксперименте, но с использованием диэтилового эфира в качестве осаждающего растворителя, образовался биядерный комплекс **31**.

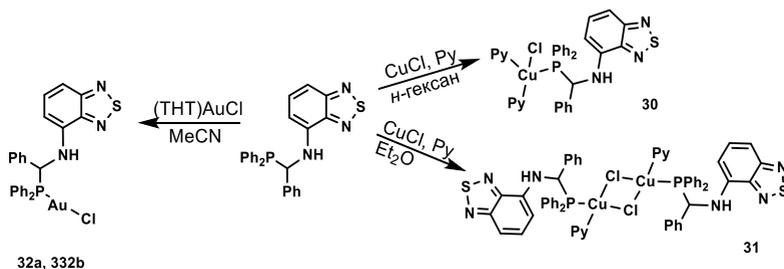


Схема 9

В реакции PCN с $[(\text{THT})\text{AuCl}]$ в ТГФ были получены две полиморфные модификации комплекса $[\text{AuCl}\{\text{PCN}\}]$ **32a** и **32b**. В них атом золота имеет линейное координационное окружение атомом Р аминокосфина и хлоридом. Геометрия молекул отличается значением торсионного угла $\{\text{Au}-\text{P}-\text{C}-\text{N}\}$ (56.2° в **32a** против 165.7° в **32b**). Согласно расчетам DFT, энергия Гиббса для молекул сравнима (разница энергий менее 1 кДж/моль), а рассчитанный энергетический барьер (как в вакууме, так и в среде ТГФ), соответствующий переходу от **32a** к **32b**, составляет 30 кДж/моль. Это означает, что конформеры **32a** и **32b** могут переходить друг в друга в растворе, что подтверждается наличием одного набора сигналов в ЯМР-спектрах. При кристаллизации реализуется либо тот, либо другой конформер, в зависимости от незначительного изменения условий (скорость концентрирования раствора). Данные комплексы выделены в индивидуальном виде, что подтверждается данными РФА.

Можно подытожить, что способ связывания аминокосфинового лиганда и металла зависит от природы последнего (цинк склонен координировать атомы N, а остальные металлы – атом Р), а также от особенностей строения донорных «сайтов» соответствующих аминокосфинов. В частности, лиганд PN имеет тенденцию координироваться хелатно атомами Р и N гетероцикла благодаря образованию энергетически выгодного шестичленного металлоцикла. Для

лиганда **NPN** с двумя тиadiaзольными гетероциклами также обнаружен пример с аналогичным металлоциклом (с участием каждого из тиadiaзолов), хотя этот лиганд больше склонен к мостиковой координации. В случае аминокислороффина **PNP** в координации всегда участвуют два атома P, связанных с ионом металла по хелатному или мостиковому типу, а атом N координируется по остаточному принципу. Примеры комплексов аминокислороффина **PCN** ограничены только монодентатной координацией последнего.

Фотофизические свойства аминокислороффинов и комплексов с ними

Как упоминалось ранее, 4-амино-2,1,3-бензотиadiaзол и многие его производные обладают люминесцентными свойствами, поэтому было проведено изучение фотолюминесцентных (ФЛ) свойств аминокислороффинов и координационных соединений. В спектрах диффузного отражения (пересчитанных в спектры поглощения) для твердых фаз аминокислороффинов можно выделить несколько бесструктурных полос. Все они содержат широкую полосу в диапазоне 350 – 480 нм (рис. 4, табл. 1), отвечающую в основном переходу с переносом заряда ВЗМО→НСМО. Максимумы полосы эмиссии для аминокислороффинов находятся в зеленой области спектра, среди них выделяется **PNP**, для которого наблюдается гипсохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению с остальными. Такое отличие может быть обусловлено отсутствием атома водорода у аминокислороффиновой группы (рис. 4).

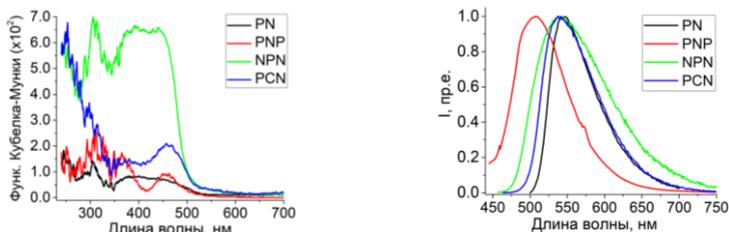


Рисунок 4. Спектры поглощения (слева) и ФЛ (справа) аминокислороффинов (тв.)

Интересный феномен был обнаружен для растворов **PN** в *n*-гексане: при увеличении концентрации с 10^{-5} М до 10^{-2} М увеличиваются квантовый выход люминесценции и времена жизни возбужденного состояния, то есть вещество проявляет эффект люминесценции, вызванной агрегацией молекул (рис. 5). В растворе с концентрацией 10^{-3} М квантовый выход люминесценции достигает 100%. Дальнейшее повышение до 10^{-2} М приводит к уменьшению квантового выхода из-за концентрационных эффектов тушения эмиссии. Времена жизни возбужденного состояния для раствора с концентрацией 10^{-5} М находятся в наносекундном диапазоне, а для концентрированных увеличиваются до 4.9 и 169.1 мкс (10^{-4} М). Таким образом, происходит изменение природы эмиссии с флуоресцентной на

фосфоресцентную при агрегации молекул в растворе. Кристаллический образец **PN** также имеет микросекундные времена жизни, а квантовый выход ФЛ достигает 75% (табл. 1).

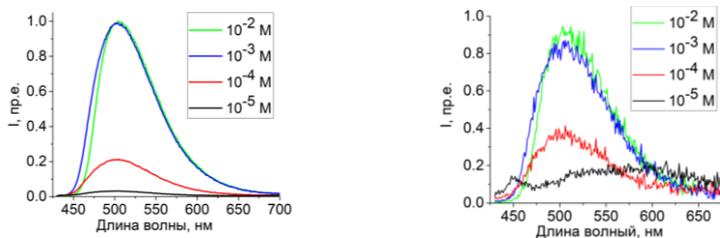


Рисунок 5. Спектры ФЛ растворов **PN** в *n*-гексане: равновесные (слева) и с задержкой 30 мкс (справа)

Изучены фотолюминесцентные свойства полученных координационных соединений в твердом виде (табл. 1). Положение полосы эмиссии значительно варьируется даже в ряду комплексов с одним и тем же органическим лигандом. По сравнению со свободными аминоксифинами, максимум полосы их комплексов смещается как гипсохромно, так и bathохромно, в зависимости от конкретного соединения. Прослеживается следующая тенденция: при координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях, как правило, наблюдается bathохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминоксифинами. Не подчиняется такой закономерности только комплекс $[\text{CuCl}\{\text{NPN}\}]_n$ (**26**), для которого характерен гипсохромный сдвиг. При координации лигандов только атомом(ами) P положение полосы для комплексных соединений в большинстве случаев близко к таковой в соответствующих свободных аминоксифинах. Исключения составляют комплексы **19** и **30** с дополнительными пиридиновыми лигандами, в которых наблюдается сильный bathохромный сдвиг, и **22**, в котором, наоборот, происходит сильный гипсохромный сдвиг по сравнению с соответствующим аминоксифином. Наличие данной корреляции можно объяснить разным характером длинноволновых переходов, определяющих излучательную релаксацию возбужденного состояния. Так, с помощью TD-DFT расчетов для молекул комплексов в вакууме или (в случае координационных полимеров) для периодических моделей, показавших хорошее согласие энергий переходов с экспериментальными, была выявлена следующая корреляция. В случаях с координацией атомом N гетероцикла первые вертикальные переходы в основном имеют характер переноса заряда с металла на лиганд или межлигандного, а в случаях с координацией только атомом P – являются лиганд-центрированными. Исключения составляют комплексы **5** и **25** ($[\text{ZnCl}_2\{\text{PN}\}]_2$ и $[\text{ZnCl}_2\{\text{NPN}\}]_2$), в которых координация осуществляется атомом азота, а длинноволновый переход имеет лиганд-центрированную природу. Также исключения

составляют комплексы **19** ($[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{PNP}\}\{\text{Py}\}_2]$), **20** ($[\text{PtCl}_2\{\text{PNP}\}]$) и **30** ($[\text{CuCl}\{\text{PCN}\}\{\text{Py}\}_2]$), в которых координация осуществляется только атомом Р, но длинноволновый переход имеет смешанную природу переноса заряда с хлора на лиганд и с металла на лиганд.

Таблица 1. Длины волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{em}), времена жизни эмиссии при комнатной температуре (τ) и абсолютные квантовые выходы (QY) для аминфосфинов и координационных соединений

Соединение	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	τ , нс	QY, %
PN (1)	245, 305, 370-460 (ш. ¹)	540	18, 17·10 ³ , 275·10 ³	75
PNP (2)	310, 365, 455	507	63, 126, 253	<1
NPN (3)	305, 390-440	540	4.3	8
PCN (4)	297, 315, 380, 460	538	-	<1
$[\text{ZnCl}_2\{\text{PN}\}]_2$ (5)	250–265, 307, 440(ш.)	588	9.9, 20·10 ³	12
$[\text{CuCl}\{\text{PN}\}]_n$ (6)	305, 485 (ш.)	719	115·10 ³ , 35.4·10 ³	<1
$[\text{CuCl}\{\text{PN}\}_2]$ (7)	245, 310, 410 (ш.)	717	344·10 ³	<1
$[\text{CuCl}\{\text{PN}\}_3]$ (8)	247, 307, 405–430 (ш.)	523	7.8, 10·10 ³	32
$[\text{PtCl}_2\{\text{PN}\}]$ (9)	243, 314, 465	585	335	-
$[\text{PtCl}_2\{\text{PN}\}_2]$ (11)	311, 357-443 (ш.)	540	-	18
$[\text{PtCl}\{\text{PN}\}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ (12)	317, 384, 467	594	4.5·10 ³	<1
$[\text{AuCl}\{\text{PN}\}]$ (13)	310, 380	470	10, 100·10 ³	34
$[\text{Au}\{\text{PN}\}\{\text{PNZnCl}_3\}]$ (14)	307, 365 – 395, 472	603	-	<1
$[\text{CuCl}\{\text{PNP}\}]_n$ (15)	495	667	55·10 ³	<1
$[\text{Cu}_4\text{Cl}_4\{\text{PNP}\}_2]_n$ (16)	277, 315, 349, 465	690	97·10 ³	<1
$[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\{\text{PNP}\}_3][\text{CuCl}_2]$ (17)	300–500 (ш.)	535	3.3	<1
$[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\{\text{PNP}\}_3]$ $[\text{ZnCl}_3\{\text{THF}\}]$ (18)	300–500 (ш.)	520	0.2, 1.0, 155	<1
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{PNP}\}\{\text{Py}\}_2]$ (19)	243, 310, 365, 455	650	41·10 ³	<1
$[\text{PtCl}_2\{\text{PNP}\}]$ (20)	455	480	24, 80, 161	<1
$[\text{Pt}\{(\text{PNP})\text{ZnCl}_3\}_2]$ (22)	260-360 (ш.)	402	750 (420 нм), 2·10 ³ (550 нм) ²	11
$[\text{ZnCl}_2\{\text{PPN}\}]$ (23)	465	583	6	<1
$[\text{Cu}\{\text{PNP}\}\{(\text{PNP})\text{ZnCl}_3\}]$ (24)	320, 370	535	-	3
$[\text{ZnCl}_2\{\text{NPN}\}]_2$ (смесь 25a и 25b)	250, 309, 450-525 (ш.)	635	3	3
$[\text{CuCl}\{\text{NPN}\}]_n$ (26)	304, 385, 550 (плечо)	490	130·10 ³	<1
$[\text{CuCl}\{\text{NPN}\}_3]$ (27)	246, 313, 410	528	-	-
$[\text{PtCl}_2\{\text{NPN}\}_2]$ (28)	243, 301, 378	502	-	-
$[\text{PtCl}\{\text{NPN}\}]_2[\text{ZnCl}_4]$ (29)	316, 374, 465	586	539	<1
$[\text{CuCl}\{\text{PCN}\}\{\text{Py}\}_2]$ (30)	245, 300, 460	580, 735 ²	-	-
$[\text{CuCl}\{\text{PCN}\}\{\text{Py}\}]_2$ (31)	252, 304, 440	552	-	-
$[\text{AuCl}\{\text{PCN}\}]$ (32a)	310, 360-500 (ш.)	525	15	30
$[\text{AuCl}\{\text{PCN}\}]$ (32b)	310, 360-500 (ш.)	535	9, 19	33

¹ш. – широкий; ² – полоса послесвечения

Для некоторых координационных соединений была изучена кинетика затухания и температурное поведение фотолуминесценции. Далее будут описаны наиболее интересные примеры. Для комплексов Cu(I) **6**, **7** и **15** определили времена жизни возбужденного состояния и записали равновесные спектры при разных температурах (77 – 300 K) (рис. 6). Положение полос эмиссии при понижении температуры до 77 K для **6** и **7** не меняется, только разрешаются колебательные уровни. Времена жизни меняются незначительно (в 2–3 раза), что свидетельствует о фосфоресцентной природе эмиссии, а не термически активированной замедленной флуоресценции (механизм TADF).

Для комплекса **15** полоса эмиссии при охлаждении становится уже и смещается батохромно (рис. 6). Время жизни возбужденного состояния при охлаждении значительно увеличивается с 55 до 1035 мкс. Исходя из изменения спектров ФЛ и времени жизни, можно предположить, что при комнатной температуре эмиссия осуществляется по смешанному механизму: коротковолновая компонента соответствует эмиссии по механизму TADF, длинноволновая – по механизму фосфоресценции. При охлаждении вклад TADF уменьшается, а фосфоресценции – увеличивается.

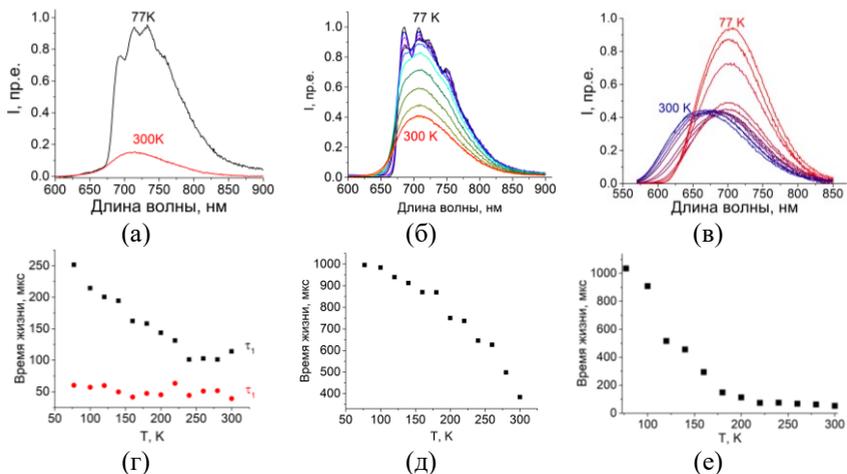


Рисунок 6. Спектры эмиссии в диапазоне 77–300 K для **6** (а), **7** (б) и **15** (в). Температурные зависимости времен жизни возбужденного состояния для **6** (г), **7** (д) и **15** (е)

Интересно отметить, что комплекс $[\text{PtCl}_2\{\text{PNP}\}]$ (**20**) имеет времена жизни в наносекундном диапазоне, тогда как его цинксоодержащий аддукт **22** – в микросекундном, причем последний проявляет послесвечение с задержкой 30 мкс, сигнал которого сдвинут батохромно по сравнению со стационарной эмиссией. Это позволяет отнести природу полосы послесвечения к фосфоресцентной.

Комплексы **32a** и **32b** проявляют только короткоживущую эмиссию с наносекундными временами жизни, что нехарактерно для комплексов Au(I) (за счет большого спин-орбитального взаимодействия, связанного с эффектом тяжелого атома, комплексы золота(I) чаще всего излучают по механизму фосфоресценции). Низкую вероятность процесса фосфоресценции с уровня T_1 можно объяснить тем, что величина спин-орбитального взаимодействия между триплетными и синглетными состояниями невелика (соответствующие рассчитанные коэффициенты взаимодействия 10 см^{-1} и меньше), а также большим энергетическим зазором между T_1 и S_1 . В то же время для соединения $[\text{AuCl}\{\text{PN}\}]$ (**13**) наряду с основной флуоресценцией была обнаружена минорная компонента с микросекундным временем жизни. Такое различие можно объяснить тем, что в случае комплекса **13** наблюдается коническое пересечение уровней S_1 и T_2 , тогда как в случае обоих изомеров **32a** и **32b** разница энергий между этими уровнями больше, что объясняет отсутствие интеркомбинационной конверсии и, как следствие, отсутствие послесвечения (рис. 7).

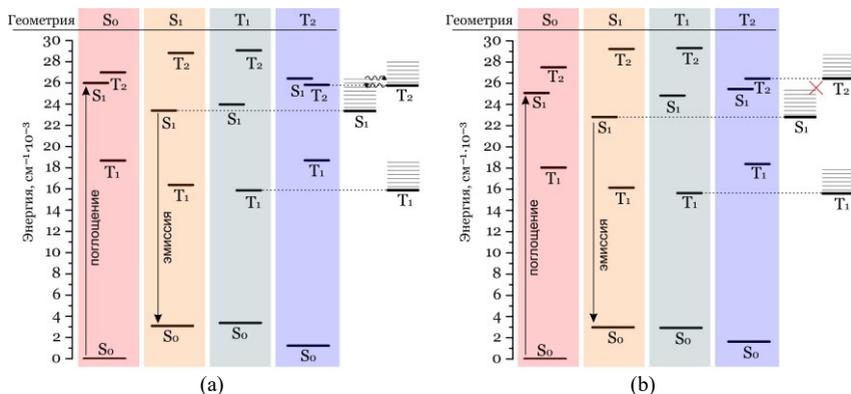


Рисунок 7. Схема рассчитанных энергетических уровней для молекул **13** (a) и **32a/32b** на примере **32a** (b) в оптимизированной геометрии для разных состояний (S_0, S_1, T_1 и T_2) в диапазоне энергий $0 - 30 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза четырех новых аминофосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (1,2-аминофосфин, аминобисфосфин, бисаминофосфин и 1,3-аминофосфин) и изучены их фотофизические свойства. Установлено, что квантовый выход люминесценции 1,2-аминофосфина достигает 100%; это производное в твердом виде и в концентрированных растворах характеризуется послесвечением, вызванным агрегацией молекул.
2. Синтезированы, выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы 27 хлоридных комплексов Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) с этими аминофосфинами, выявлены закономерности в способах их координации. 1,2-Аминофосфиновый лиганд имеет тенденцию к хелатной координации атомами P и N. Бисаминофосфин с двумя тиадиазольными гетероциклами склонен координироваться по мостиковому типу. В случае аминобисфосфина в координации всегда участвуют два атома P, связанных с ионом металла по хелатному или мостиковому типу. Для 1,3-аминофосфина наблюдается только монодентатная координация.
3. Для аминобисфосфина с фрагментом {PNP} в присутствии $ZnCl_2$ обнаружено миграционное внедрение фосфиновой группы по связи P–N и образование комплекса цинка с перегруппированным лигандом с фрагментом {PPN}. Наличие ионов Cu(I) и Pt(II) даже при избытке $ZnCl_2$ в реакционной смеси предотвращает эту перегруппировку благодаря хелатной координации формы {PNP} к ионам Cu(I) и Pt(II).
4. Изучены фотофизические свойства полученных комплексов, обнаружена корреляция способа координации аминофосфина и положения полосы эмиссии. При координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях наблюдается bathochromный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминофосфинами. При координации лигандов только атомом P существенного сдвига не происходит, или наблюдается гипсохромный сдвиг.
5. Полученные соединения золота с 1,2- и 1,3-аминофосфином являются редкими примерами комплексов Au(I) с исключительно флуоресцентным характером эмиссии. С помощью квантово-химических расчетов было установлено, что такой характер является следствием большого энергетического зазора между первым синглетным и первым триплетным возбужденными состояниями.
6. С помощью квантово-химических расчетов показано, что электронные переходы, определяющие излучательную релаксацию возбужденного состояния, в случаях с координацией атомом N гетероцикла коррелируют с наличием переноса заряда с металла на лиганд или межлигандного, а в случаях с координацией только атомом P – имеют лиганд-центрированный характер.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Sukhikh, T.S., Khisamov, R.M., Bashirov, D.A., Komarov, V.Y., Molokeev, M.S., Ryadun, A.A., Benassi, E., Konchenko, S.N. Tuning of the coordination and emission properties of 4-amino- 2,1,3-benzothiadiazole by introduction of diphenylphosphine group. // *Cryst. Growth Des.* – 2020. – Vol. 20. – N. 9. – P. 5796–5807.
2. Khisamov, R., Sukhikh, T., Bashirov, D., Ryadun, A., Konchenko, S. Structural and photophysical properties of 2,1,3-benzothiadiazole based phosph(III)azane and its complexes. // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25. – N. 10. – 2428.
3. Khisamov, R.M., Ryadun, A.A., Konchenko, S.N., Sukhikh, T.S. Molecular environment effects that modulate the photophysical properties of novel 1,3-phosphinoamines based on 2,1,3-benzothiadiazole. // *Molecules.* – 2022. – Vol. 27. – N. 12. – 3857.
4. Khisamov, R.M., Ryadun, A.A., Konchenko, S.N., Sukhikh, T.S. Fluorescence vs. phosphorescence: which scenario is preferable in Au(III) complexes with benzothiadiazoles? // *Molecules.* – 2022. – Vol. 27. – N. 23. – 8162.
5. Хисамов, Р.М., Конченко, С.Н., Сухих, Т.С. Синтез, структура и полиморфизм люминесцентных комплексов меди(І) с 1,3-аминофосфином на основе бензотиадиазола // *Журнал структурной химии.* – 2022. – Т. 63. – № 12. – 104047.
6. Sukhikh T.S., Khisamov R.M., Pylova E. K., Bashirov D.A., Komarov V.Yu., Konchenko S.N. “Noncovalent interactions in benzothiadiazole derivatives and their coordination compounds” // 16th Conference of the Asian Crystallographic Association AsCA. – Сингапур, 2019. С. 10
7. Р.М. Хисамов, Т.С. Сухих, Д.А. Баширов, С.Н. Конченко. Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Туапсе, 2021. С. 215.
8. Р.М. Хисамов. Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию д.х.н. профессора Станислава Васильевича Ларионова. – Новосибирск, 2020. С. 23.
9. Р.М. Хисамов, Т.С. Сухих, Д.А. Баширов, С.Н. Конченко. Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – Новосибирск, 2022. С. 108.

Благодарности

Особую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. Сухих Таисии Сергеевне за помощь в постановке целей работы, в анализе результатов и всестороннюю поддержку в работе. Автор также признателен всем своим соавторам и коллективу лаборатории химии полиядерных металлорганических соединений за помощь, поддержку и обсуждение работы.

Автор выражает благодарность Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по характеристике полученных соединений, коллегам из ИНХ СО РАН: к.ф.-м.н. Рядуну Алексею Андреевичу за регистрацию спектров фотолюминесценции, к.х.н. Зубаревой Анне Петровне и Комардиной Наталье Николаевне за проведение СНNS анализа, Компанькову Николаю Борисовичу за запись ЯМР спектров, Юшиной И.В. за измерение спектров диффузного отражения, к.х.н. Королькову И.В. и к.х.н. Комарову В.Ю. за регистрацию порошковых дифрактограмм.

ХИСАМОВ Радмир Мухаметович

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-2,1,3- БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И КОМПЛЕКСОВ D-МЕТАЛЛОВ С НИМИ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.06.2023 г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 88
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090