

На правах рукописи

Петюк

ПЕТЮК Максим Юрьевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(I) И МЕДИ(I)
С N- И P-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

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:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Артемьев Александр Викторович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Третьяков Евгений Викторович,
ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук, г. Москва,
заместитель директора по научной работе

кандидат химических наук Казанцев Максим Сергеевич,
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск,
старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «13» марта 2024 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан «16» января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А. С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Люминесцентные комплексы рения(I) привлекают внимание исследователей своей синтетической доступностью и высокоэффективной фосфоресценцией с микросекундными временами жизни возбужденных состояний. Благодаря этим характеристикам комплексы рения(I) активно исследуются как перспективные фосфоресцентные агенты для биовизуализации и фотодинамической терапии рака, а также как фотокатализаторы, люминесцентные сенсоры и эмиттеры для PhOLED устройств. Особое внимание привлекают трикарбонильные комплексы $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+1}$ (где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ – дииминовый лиганд, L – вспомогательный лиганд), отличающиеся высокой кинетической устойчивостью, простотой синтеза и возможностью тонкой настройки фотофизических и физико-химических характеристик за счет модификации лигандного окружения. За счет сильного спин-орбитального эффекта атома рения и низкоэнергетических π^* -орбиталей дииминовых лигандов, комплексы $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+1}$ способны проявлять фосфоресценцию с долгоживущими возбужденными состояниями по типу переноса заряда с металла на лиганд или внутри лиганда. В то же время подобные комплексы рения(I) на основе хелатных фосфиновых лигандов остаются малоизученными, хотя такие соединения являются потенциально перспективными люминофорами.

Еще одним бурно развивающимся направлением современной координационной химии является дизайн высокоэффективных люминесцентных материалов на основе распространенных в земной коре металлов. В частности, гетеролептические диимин-дифосфиновые комплексы $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^{0/+1}$ рассматриваются сейчас в качестве перспективной замены традиционных люминофоров на основе платиновых металлов. Такие комплексы меди(I) характеризуются сравнительно низкой стоимостью, широким структурным разнообразием и способностью проявлять фосфоресценцию или термически-активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ, англ. TADF) при комнатной температуре, что делает их привлекательными эмиттерами для энергоэффективных LEECs и OLED устройств (PhOLEDs и TADF OLEDs). Кроме того, указанные комплексы меди(I) успешно зарекомендовали себя в качестве эффективных фотокатализаторов, активных материалов фотосенсибилизаторов солнечных батарей, оптических сенсоров и т.д.

Таким образом, большое структурное разнообразие и настройка фотофизических характеристик в широком диапазоне указанных рениевых и медных люминофоров, а также широкий набор свойств и перспектив-

ных приложений обуславливает взрывной рост количества работ, посвященных люминесцентным комплексам рения(I) и меди(I) на основе N- и P-донорных лигандов.

Степень разработанности темы исследования. К началу данного исследования дизайн люминесцентных трикарбонильных комплексов рения(I) был, в основном, связан с модификациями дииминовых лигандов. В их остов вводились, как правило, электронодонорные (алкильные, алкокси-, гидрокси-, аминогруппы и т.п.) и, реже, электроноакцепторные (циано-, карбоксильные, трифторметильные группы и т.п.) заместители. Использование хелатных дифосфиновых лигандов (вместо дииминовых) носит ограниченный характер. Количество работ, в которых исследованы фотофизические характеристики трикарбонильных комплексов рения(I) с фосфиновыми лигандами, до начала данной работы было не более 10, большая часть которых ограничивается исследованиями спектров электронного поглощения (ЭСП) растворов. Еще более редки комплексы рения(I) с лигандами N,N',N''-скорпионатного типа. Как и большинство скорпионатов переходных металлов, известные скорпионаты рения(I) были получены на основе трис(пиразолил)боранов или -метанов. В частности, комплексы рения(I) с фосфорорганическими скорпионатными лигандами ограничены лишь несколькими примерами. При этом изучение люминесцентных свойств скорпионатов рения(I) ранее не было представлено в литературе.

В случае медных комплексов $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]^{0/+1}$ преобразования дииминов аналогичны, с тем отличием, что особенно актуальным является введение стерически значимых заместителей вблизи медного центра. Изменения фосфиновой части также, в первую очередь, направлены на создание стерически затрудненного окружения вокруг атома меди, препятствующего уплощению геометрии комплекса при переходе в возбужденное состояние.

В целом, люминесценция соединений рения(I) и меди(I) мало изучена для поликристаллических образцов. Особенно мало данных по термохромизму люминесценции.

Целью диссертационной работы является создание новых эффективных люминофоров на основе координационных соединений рения(I) и меди(I), содержащих редкие и малоизученные N- и P-донорные лиганды. Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- 1) синтез трикарбонильных комплексов рения(I) на основе 1,2,4,5-тетракис(дифенилфосфино)бензола и 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфино)пиридина (trbz и trpy, соответственно), трис(2-пиридил)фосфина и его халькогенидов (Pu_3PX , где X = NЭП, O, S), а также перхлор-1,10-фенантролина (phen-Cl₈);

- 2) синтез диимин-дифосфиновых комплексов меди(I) на основе перхлор-1,10-фенантролина и фосфиновых солигандов (PPh₃, DPEphos, Xantphos);
- 3) структурная и спектральная характеристика полученных соединений методами РСА, РФА, ЯМР, ИК, ТГА;
- 4) исследование фотофизических свойств синтезированных координационных соединений.

Научная новизна. Были синтезированы бис-*P,P'*-хелатные двухъядерные комплексы [Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂] и [Re₂(tppy)(CO)₆Br₂], обладающие малохарактерной для трикарбонильных комплексов рения(I) желто-зеленой внутрiligандной фосфоресценцией.

Впервые исследованы координационные свойства лигандов типа Ru₃PX (X = НЭП, O, S) в реакциях с [Re(CO)₅Br]. Обнаружено, что Ru₃P замещает два СО лиганда в [Re(CO)₅Br], образуя нейтральный хелатный комплекс [Re(N,N'-Ru₃P)(CO)₃Br], а Ru₃PO и Ru₃PS в аналогичных условиях замещают две СО группы и Br⁻ в [Re(CO)₅Br], давая катионные скорпионаты [Re(N,N',N''-Ru₃PX)(CO)₃]Br (X = O или S). Последние являются первыми примерами люминесцентных скорпионатов рения(I). Эмиссия перечисленных комплексов проявляется в желто-зеленой области и характеризуется ярко выраженным термохромизмом: охлаждение кристаллических образцов от 300 до 77 К приводит к гипсохромному смещению профиля эмиссии на 35–78 нм.

Впервые в координационной химии Re(I) использован перхлор-1,10-фенантролин – сильно π-акцепторный лиганд – и на этой основе разработана высокоэффективная стратегия значительного смещения профиля люминесценции комплексов [Re(N[^]N)(CO)₃(L)]^{0/+} в красную и ближнюю ИК области путем перхлорирования дииминового фрагмента. Показано, что профили поглощения, возбуждения и испускаемая люминесценция впервые синтезированных комплексов [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br], [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(OTf)] и [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf существенно смещены в длинноволновую область по сравнению таковыми для аналогичных комплексов с 1,10-фенантролином. В частности, при переходе от [Re(phen)(CO)₃Br] к [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br], максимум эмиссии смещается от 527 до 685 нм в твердом состоянии и от 554 до 730 нм в растворе.

На основе перхлор-1,10-фенантролина и фосфиновых солигандов синтезировано семейство комплексов состава [Cu(phen-Cl₈)(P[^]P)]PF₆ (P[^]P – 2 PPh₃, DPEphos, Xantphos), проявляющих высокоэффективную ТАЗФ при комнатной температуре. Полученные комплексы в твердом виде характеризуются яркой фотолюминесценцией с квантовой эффек-

тивностью до 67%, а также способностью проявлять рентгенолюминесценцию. Поликристаллические образцы этих соединений обладают ярко выраженным термохромизмом фотолюминесценции: при охлаждении от 300 до 77 К цветность их излучения сдвигается в красную область, а максимумы эмиссии претерпевают батохромный сдвиг на 24–30 нм. Эти комплексы также демонстрирует фотолюминесценцию в растворе дихлорметана и в пленке полиметилметакрилата (ПММА).

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследование термохромизма фотолюминесценции соединений $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ и $[\text{Re}_2(\text{tppy})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ вносит вклад в малоизученную фотофизику дифосфиновых комплексов рения(I).

Катионные скорпионаты $[\text{Re}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-Py}_3\text{PX})(\text{CO})_3]\text{Br}$ ($\text{X} = \text{O}$ или S) являются первыми примерами скорпионатов рения(I), проявляющих люминесценцию.

Комплексы $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$, $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{PO})(\text{CO})_3]\text{Br}$ и $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{PS})(\text{CO})_3]\text{Br}$ обладают ярко выраженным термохромизмом люминесценции, что в перспективе позволяет использовать их в люминесцентной термометрии.

Предложенный подход к существенному батохромному смещению профиля эмиссии соединений типа $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$, основанный на стратегии перхлорирования дииминового лиганда, может быть использован для создания новых фосфоресцентных материалов, профили возбуждения и эмиссии которых лежат в окне прозрачности биологических тканей. Такие люминофоры, содержащие гидрофильные биосовместимые солиганды, очень перспективны для биомедицинских приложений, таких как биовизуализация и фотодинамическая терапия рака.

Комплексы $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P} - 2 \text{PPh}_3, \text{DPEphos}, \text{Xantphos}$) характеризуются наличием рентгенолюминесценции – в целом малоисследованным свойством. Фотолюминесценция $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P} - 2 \text{PPh}_3, \text{DPEphos}, \text{Xantphos}$) при комнатной температуре имеет природу ТАЗФ. Соответственно, в совокупности с высокой квантовой эффективностью, данные соединения интересны с точки зрения возможности их применения в качестве эмиттеров для TADF OLED устройств.

Структурные данные описанных соединений добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы исследования работы. Данная работа является исследованием в области координационной химии и фотофизики. Экспериментальная часть включает в себя подбор и оптимизацию методик синтеза, выделения и очистки комплексов, а также подбор

условий по выращиванию монокристаллов для РСА. Фазовая чистота продуктов подтверждалась методом РФА и элементным анализом. Подтверждение строения осуществлялось методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Наличие сольватных и координированных молекул растворителей, а также термическая устойчивость соединений изучались с помощью ТГА. Для некоторых комплексов рения(І) дополнительно проводилась масс-спектрометрия и изучение электрохимических характеристик методом ЦВА. Фотофизические исследования включали в себя регистрацию ЭСП, а также люминесцентных характеристик: возбуждение, излучение, квантовая эффективность, времена жизни возбужденных состояний в твердом виде, в растворах, в пленках ПММА. Электронная структура и спектральные характеристики синтезированных соединений дополнительно изучались с помощью квантово-химических DFT и TD-DFT расчетов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Методы получения новых координационных соединений рения(І) и меди(І);
- 2) Данные о строении полученных комплексов;
- 3) Физико-химические характеристики синтезированных комплексов;
- 4) Результаты исследования фотофизических свойств полученных соединений.

Степень достоверности результатов исследований. Все результаты работы достоверны и воспроизводимы, не имеют противоречий внутри себя и с литературными данными, и подтверждены с помощью современных физико-химических и квантово-химических методов исследования. Все результаты работы опубликованы в рецензируемых международных журналах, большая часть материала доложена на конференциях с международным участием. Таким образом, есть все основания полагать признание достоверности результатов исследований в научном сообществе.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 3 конференциях в виде тезисов и устных докладов:

- 1) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» секция «Химия», 10–27 ноября 2020 г., Москва, Россия.
- 2) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», секция «Химия», 12–23 апреля 2021 г., Москва, Россия.
- 3) Международная научно-практическая конференция на тему: «Современные проблемы химии координационных соединений», 23–24 декабря 2022 г., Бухара, Республика Узбекистан.

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 5 статей в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Опубликовано тезисы 3 докладов на конференциях с международным участием.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно был осуществлен синтез координационных соединений. Диссертант самостоятельно подбирает условия синтеза, выращивания монокристаллов, а также осуществлял пробоподготовку образцов для физико-химических методов анализа. Автор самостоятельно интерпретировал данные физико-химических и спектральных методов анализа. В ходе работы диссертантом был проанализирован большой массив литературных данных по теме исследования. Совместно с научным руководителем проводились планирование хода работы и подготовка материалов к публикации.

Рентгеноструктурный анализ проводился д.х.н. И.Ю. Багрянской (НИОХ СО РАН). Исследования фотолуминесценции выполнялись к.ф.-м.н. А.С. Березиным (ИНХ СО РАН) и к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой (ИНХ СО РАН). Рентгенолюминесценция изучалась к.ф.-м.н. Д.В. Стасем (ИХКГ СО РАН). Квантово-химические расчеты были проведены к.х.н. Е.П. Дорониной (ИрИХ СО РАН). Исследование электрохимических характеристик выполнено д.х.н. А.Л. Гуциным (ИНХ СО РАН). РФА, ЯМР, ИК, ТГА, элементный анализ, масс-спектрометрия – выполнены сотрудниками ЦКП ИНХ СО РАН.

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. Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 82 рисунка, 63 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, благодарностей и списка использованной литературы (209 наименований).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *Введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы и степень ее разработанности, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, приведены методология и методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, указана степень достоверности результатов и личный вклад автора.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы, посвященный люминесцентным свойствам координационных соединений состава $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{L}]^{+/0}$ и $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^{0/+}$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ – дииминовый, $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ – (ди)фосфиновый, L – вспомогательный лиганды рения(І) и меди(І). Обзор состоит из двух частей, в зависимости от центрального атома рассматриваемых комплексов. В структуре обзора выделены подразделы, где приводится исторический экскурс в исследование люминесценции соответствующих комплексов, структурные особенности, механизм фотолюминесценции (ФЛ), возможности настройки фотофизических свойств путем направленного дизайна лигандов и противоионов, а также влияние среды на люминесцентные характеристики.

Вторая глава диссертации – экспериментальная часть. Данная глава содержит подразделы, где приведены использованные в синтезах реактивы и растворители, применяемое для исследований оборудование и программное обеспечение, методики получения целевых координационных соединений, в том числе способы выращивания монокристаллов, а также приводятся данные масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии, СНN анализа и РФА.

Третья глава посвящена обсуждению полученных диссертантом результатов. Глава состоит из четырех частей, каждая из которых содержит данные о синтетической процедуре, информацию о молекулярных структурах, спектрально-аналитических характеристиках и фотофизических свойствах. Особое внимание уделяется структурным особенностям соединений, фотофизическим характеристикам и результатам теоретического исследования.

Трикарбонильные комплексы рения(I) с *tpbz* и *trpy*

Обнаружено, что независимо от соотношения реагентов, реакция $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ с тетрафосфиновыми лигандами *tpbz* и *trpy* идет по пути образования диядерных комплексов $[\text{Re}_2(\text{tpbz})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ (**1**) и $[\text{Re}_2(\text{trpy})(\text{CO})_6\text{Br}_2]$ (**2**) с выходами 92% и 95%, соответственно. Использование избытка *tpbz* или *trpy* не приводит к образованию ожидаемых моноаддуктов $[\text{Re}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$.

Комплексы **1** и **2** изоструктурны с близкими значениями валентных углов и длин связей. Молекулярные каркасы образованы двумя P,P' -хелатированными звеньями $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$, лежащими по разные стороны от плоскости центрального бензольного или пиридиньного кольца тетрафосфиновых лигандов (Рис. 1).

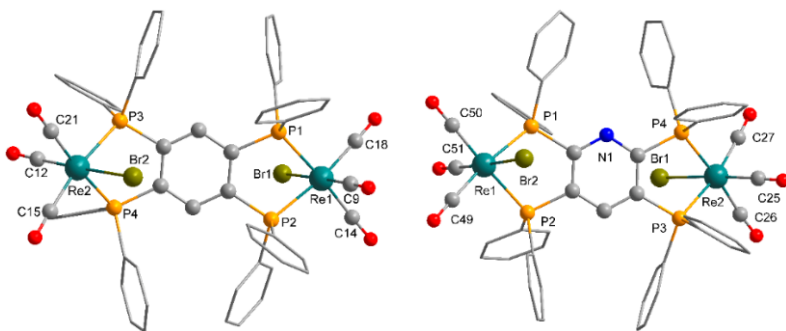


Рис. 1. Структуры комплексов **1** (слева) и **2** (справа). Атомы Н не показаны.

В ЭСП комплекса **1** в ацетонитриле обнаружены исключительно полосы от переходов в тетрафосфиновом лиганде. Спектр эмиссии соединения **1** в растворе ацетонитрила содержит широкую полосу с максимумом 568 нм. ФЛ поликристаллического образца комплекса **1** представлена широкой полосой с максимумом при 530 нм, временем жизни 16 мкс и квантовым выходом 1%. При охлаждении до 77 К, интенсивность эмиссии значительно возрастает, а ее максимум смещается до 505 нм (Рис. 2b). В результате чего цветность ФЛ визуальнo изменяется от желто-зеленой до бирюзовой (Рис. 2с). Спектры возбуждения комплекса **1** представлены широкими полосами, охватывающими диапазон от ~430 нм до коротковолновой области (Рис. 2а).

В отличие от комплекса **1**, соединение **2** не проявляет ФЛ в растворе, а также видимого глазом термохромизма эмиссии. В поликристаллическом состоянии при комнатной температуре соединение **2** демонстрирует схожие с **1** профили возбуждения и ФЛ (Рис. 3е).

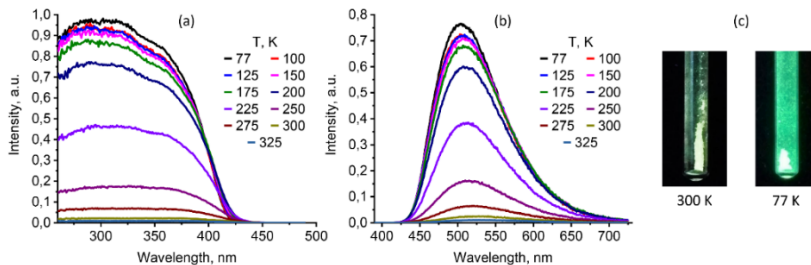


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм) (б) поликристаллического образца **1**, а также фотографии ФЛ образца при 300 и 77 К ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) (с).

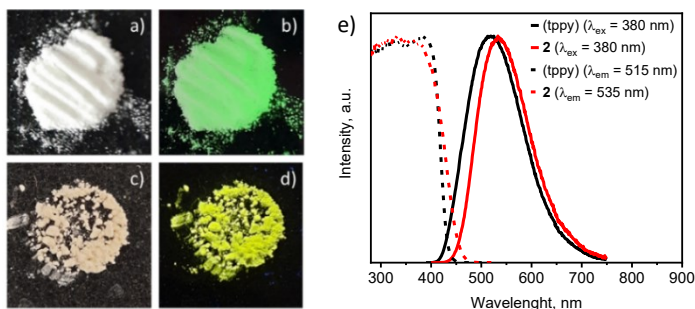


Рис. 3. Образцы тетрафосфина tppru (а, б) и комплекса **2** (с, д) в дневном свете (а, с) и под УФ-облучением (365 нм) (б, д). Спектры возбуждения и излучения этих соединений при 300 К (е).

Свободный тетрафосфин tppru в кристаллическом состоянии проявляет желто-зеленую ФЛ, комплекс **2** демонстрирует желтую эмиссию (Рис. 3а-д). Спектры излучения tppru и **2** представлены широкими полосами с максимумами 515 и 535 нм, соответственно (Рис. 3е). Профили возбуждения также имеют схожий вид, край возбуждения комплекса **2** слегка смещен в красную область относительно свободного лиганда tppru. Времена жизни ФЛ составляют 49 и 90 мкс, а квантовые выходы 26% и 12% для tppru и **2**, соответственно.

ФЛ комплексов **1** и **2** представлена внутрелигандной фосфоресценцией $^3\text{ILCT}$ типа, на что указывает отсутствие полос переноса заряда с металла на лиганд в ЭСП комплекса **1**, а также малое значение Стоксового сдвига и сходство профилей возбуждения и эмиссии tppru и **2**. Замена центрального ядра тетрафосфинового лиганда с бензола (в комплексе **1**) на пиридин (в комплексе **2**) оказывает незначительное влияние на энергию ФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 530$ нм \rightarrow $\lambda_{\text{em}} = 535$ нм), однако, приводит к заметному увеличению квантового выхода (от 1% до 12%) и времени жизни возбужденного состояния (от 16 до 90 мкс).

Трикарбонильные комплексы рения(І) с Pu_3P , Pu_3PO и Pu_3PS

Экспериментально показано, что взаимодействие $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ и Pu_3P в инертной атмосфере приводит к замещению двух групп CO и образованию молекулярного комплекса $[\text{Re}(\text{Pu}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (**3**) с выходом 92%. Его атом рения хелатирован двумя атомами азота Pu_3P , тогда как третий атом азота остается некоординированным (Рис. 4а). Родственные лиганды Pu_3PO и Pu_3PS при взаимодействии с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ в аналогичных условиях замещают в $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ две CO группы и атом Br с образованием катионных скорпионатов $[\text{Re}(\text{Pu}_3\text{PO})(\text{CO})_3]\text{Br}$ (**4**) и $[\text{Re}(\text{Pu}_3\text{PS})(\text{CO})_3]\text{Br}$ (**5**), выделенных с выходами 96 и 92%, соответственно. При проведении реакции Pu_3PS с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ в присутствии следов кислорода наряду с основным продуктом **5** также образуется минорный продукт – комплекс $[\text{Re}(\text{Pu}_3\text{PS})(\text{CO})_3]\text{ReO}_4$ (**6**).

Как следует из данных РСА и РФА, полученный образец комплекса **3** представляет собой смесь двух полиморфов (иглы **3а** и призмы **3б**), в то время как соединения $4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляют собой фазово-чистые образцы. Синтезированные скорпионаты **4–6** имеют ионную структуру, образованную катионами $[\text{Re}(\text{Pu}_3\text{PX})(\text{CO})_3]^+$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) и бромид или перренат анионами. Структуры катионов геометрически схожи и отличаются лишь значениями длин связей P–O и P–S (Рис. 4). В катионах атом Re связан с лигандом Pu_3PX и тремя CO группами таким образом, что псевдо- C_3 -симметричные фрагменты $\text{Re}(\text{CO})_3$ и Pu_3PX повернуты относительно друг друга на $\sim 60^\circ$.

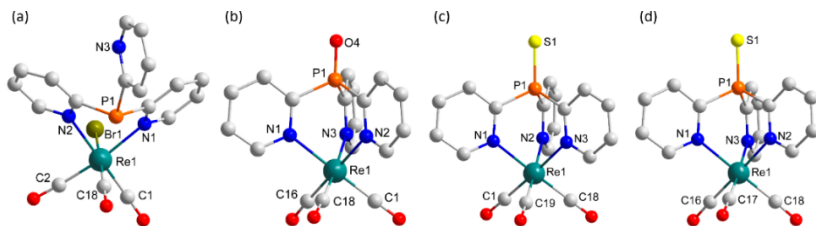


Рис. 4. Молекулярная структура **3** (а); структуры катионной части $4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b), $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (d). Атомы H , противоионы и сольватные молекулы не показаны.

При комнатной температуре комплексы **3–5** не проявляют видимой ФЛ в растворе, но их поликристаллические образцы обладают слабой ФЛ с квантовым выходом 0.5%. При 300 К спектры излучения содержат широкие полосы с максимумами 540 нм для **3** и 490 нм для $4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 5, Таблица 1).

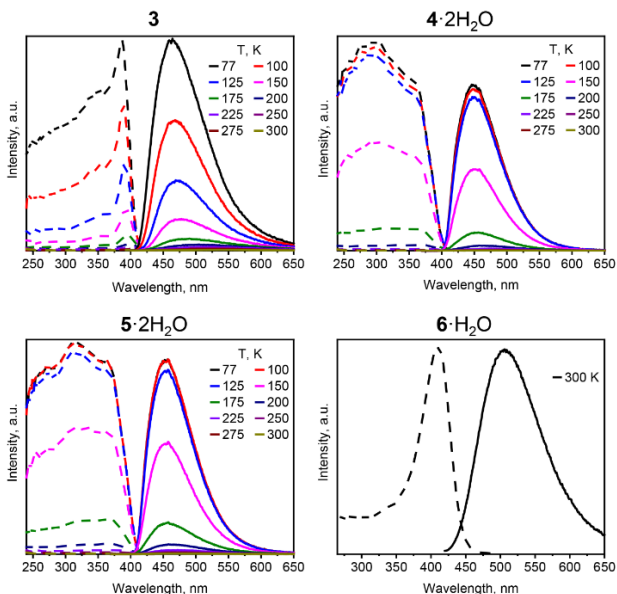


Рис. 5. Спектры возбуждения и ФЛ комплексов **3–6**, записанные при 77–300 К.

Таблица 1. Люминесцентные характеристики твердых комплексов **3–6** (а – $\lambda_{\text{ex}} = 385$ нм; б – $\lambda_{\text{ex}} = 360$ нм; в – $\lambda_{\text{ex}} = 410$ нм; д – данные отсутствуют из-за деградации комплекса в процессе измерений).

Комплекс	λ_{em} , нм (300 К)	λ_{em} , нм (77 К)	ϕ , % (300 К)	τ , мкс (300 К)
3 ^а	540	462	0.5	22
4·2H₂O ^б	490	450	0.5	42
5·2H₂O ^б	490	455	0.5	35
6·H₂O ^в	505	— ^д	12.4	— ^д

Времена жизни возбужденных состояний лежат в диапазоне 22–42 мкс. В отличие от **3–5**, скорпионат **6·H₂O**, содержащий перренат-анион, характеризуется гораздо более высоким квантовым выходом, однако данное соединение оказалось чувствительным к УФ-излучению. Профиль ФЛ сольвата **6·H₂O** при 300 К схож с таковым для родственного соединения **5·2H₂O**, что подразумевает аналогичную природу ФЛ. Проведенные нами квантово-химические расчеты (PBE0/def2/TZVPPD[Re]/6-311G(d)) свидетельствуют о том, что ФЛ комплексов **3–6** обусловлена возбужденными состояниями типа $^3(M+CO)LCT$.

При охлаждении от 300 до 77 К интенсивность ФЛ комплексов **3–6** значительно возрастает, при этом цвет эмиссии комплекса **3** меняется от желто-зеленого до синего, соединения **4**·2H₂O и **5**·2H₂O меняют цветность ФЛ с бледно-зеленого на ярко-бирюзовое, тогда как цветовая гамма излучения соединения **6**·H₂O визуальнo практически не меняется (Рис. 6).

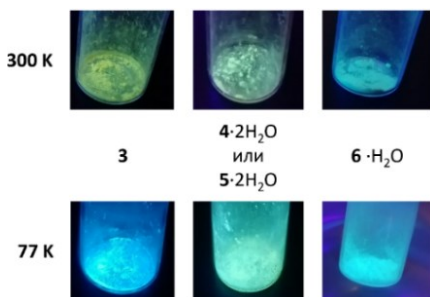


Рис. 6. ФЛ комплексов **3–6** при УФ облучении ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) при 300 и 77 К.

Трикарбонильные комплексы Re(I) с phen-Cl₈

Найдено, что независимо от соотношения реагентов и условий реакции (кипящий толуол, расплав, добавка 2 эквивалентов Me₃NO) взаимодействие [Re(CO)₅Br] с phen-Cl₈ приводит к образованию хелатного комплекса [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br] (**7**), выделенного с выходом 93%. Обработка соединения **7** трифлатом серебра(I) в CH₂Cl₂ приводит к нейтральному комплексу [Re(phen-Cl₈)(CO)₃OTf] (**8**) с выходом 92%. При проведении последней реакции в растворе MeCN молекула растворителя входит в координационную сферу рения(I) с образованием катионного комплекса [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf (**9**) с выходом 43%. Комплексы **7** и **9** были выделены и охарактеризованы в виде сольватов **7**·CH₂Cl₂ и **9**·MeCN. Структуры соединений **7–9** характеризуются значительной деформацией координированного phen-Cl₈: его пиридинные кольца изогнуты навстречу друг другу под углом 24–30° (Рис. 7). Образованная таким образом линзоподобная структура лиганда отогнута в сторону от лигандов Br и OTf (в **7** и **8**), но вогнута по направлению к лиганду MeCN в **9**. Отметим, что свободный phen-Cl₈ имеет слегка изогнутую структуру, которая близка к таковой в ранее описанных комплексах [Ag(phen-Cl₈)₂]PF₆ и [Cu(phen-Cl₈)₂]BF₄. В то же время в структурах [Hg(phen-Cl₈)Cl₂] и [Cu₂X₂(phen-Cl₈)₂] наблюдается заметный изгиб этого лиганда. Интересно отметить также, что незамещенный 1,10-фенантролин в H-аналогах полученных комплексов **7–9** имеет практически плоское строение.

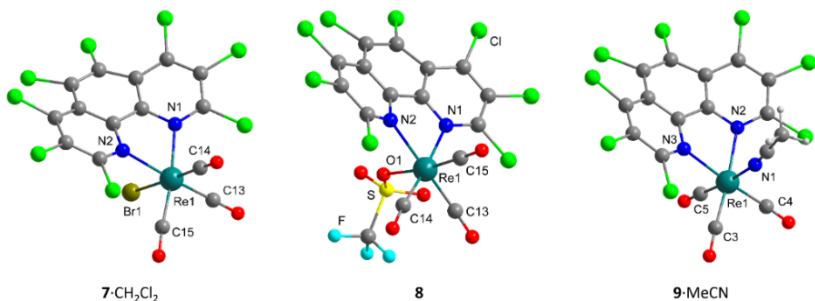


Рис. 7. Структуры комплексов **7–9** из данных РСА. Атомы Н, противоионы и сольватные молекулы опущены.

При комнатной температуре поликристаллические образцы **7–9** обладают красной, оранжево-красной и желтой ФЛ, соответственно (Рис. 8, 9). Спектры ФЛ комплексов **7–9** демонстрируют широкие полосы с максимумами при 685, 632, и 585 нм (Рис. 8, Таблица 2). Спектры возбуждения представляют собой широкие полосы с краем возбуждения вплоть до 650 нм, что позволяет возбуждать ФЛ этих комплексов практически во всем видимом диапазоне. Следует отметить, что край возбуждения **7·CH₂Cl₂** смещен в красную область на ~180 нм в сравнении с [Re(phen)(CO)₃Br].

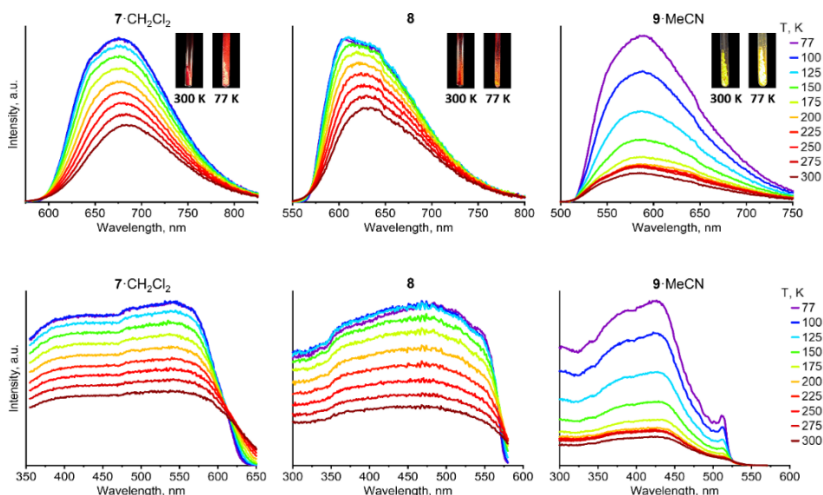


Рис. 8. Спектры возбуждения и ФЛ комплексов **7–9** ($\lambda_{ex} = 425$ нм, $\lambda_{em} = 685$ нм для **7·CH₂Cl₂**; $\lambda_{em} = 590$ нм для **8** и **9·MeCN**), записанные при 77–300 К.

Таблица 2. Фотофизические характеристики твердых комплексов **7–9** ($\lambda_{ex} = 425$ нм, а – ф $7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ измерен при $\lambda_{ex} = 500$ нм).

	7 ·CH ₂ Cl ₂		8		9 ·MeCN	
	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К
λ_{em} , нм	685	675	632	620	585	588
τ , мкс	0.7	1.3	10.5	140	14.6	400
ϕ , %	1 ^a	–	2	–	2	–

При 300 К квантовые выходы ФЛ полученных комплексов (1–2%) сопоставимы с таковыми для их нехлорированных аналогов. Времена жизни ФЛ соединений **7–9** при 300 К лежат в микросекундном диапазоне (0.7–14.6 мкс), что указывает на триплетный характер наблюдаемой ФЛ. При понижении температуры от 300 до 77 К интенсивность полос ФЛ заметно увеличивается, что хорошо коррелирует с наблюдаемым невооруженным глазом «разгоранием» ФЛ (Рис. 9). При этом максимумы ФЛ смещаются гипсохромно на 10 нм и 12 нм в случае комплексов **7**·CH₂Cl₂ и **8**, тогда как **9**·MeCN демонстрируют bathochромное смещение максимума эмиссии на 3 нм. При переходе от 300 К до 77 К время жизни ФЛ **7**·CH₂Cl₂ увеличивается в 2 раза, тогда как времена жизни излучения **8** и **9**·MeCN увеличиваются в 14 и 27 раз, соответственно (Таблица 2).

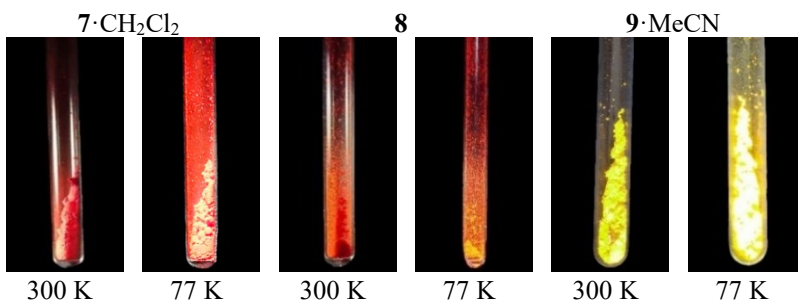


Рис. 9. ФЛ комплексов **7–9** при УФ облучении ($\lambda_{ex} = 365$ нм) при 300 и 77 К.

В растворе ацетонитрила комплексы **7** и **9** характеризуются слабой ФЛ с максимумами при 730 и 663 нм, соответственно (Таблица 3). Поскольку соединение **8** при растворении в ацетонитриле переходит в **9**, растворы этих соединений имеют идентичные ФЛ характеристики. Проведенные нами квантово-химические расчеты (PBE0/def2-TZVP) показали, что низшие триплетные возбужденные состояния комплексов **7–9** имеют характер переноса заряда с фрагмента $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$ на перхлор-1,10-фенантролин, т.е. ${}^3(\text{Re}+\text{CO}+\text{L})\text{LCT}$.

Таблица 3. Сравнение люминесцентных характеристик комплексов 7–9 с их нехлорированными аналогами (300 К, а – в растворе; б – в твердом виде).

Комплекс	$\lambda_{\text{эм}}$, нм (твердый)	$\lambda_{\text{эм}}$, нм (раствор)	ϕ , %
[Re(phen)(CO) ₃ Br]	527	554	1.5 ^а
[Re(phen-Cl ₈)(CO) ₃ Br] (7·CH ₂ Cl ₂)	685	730	1 ^б
[Re(phen)(CO) ₃ OTf]	–	570	–
[Re(phen-Cl ₈)(CO) ₃ OTf] (8)	632	–	2 ^б
[Re(phen)(CO) ₃ (MeCN)]OTf	–	532	–
[Re(phen-Cl ₈)(CO) ₃ (MeCN)]OTf (9·MeCN)	585	663	2 ^б

Таким образом, анализ данных таблицы 3 показывает, что «перхлорирование» фенантролинового лиганда приводит к значительному смещению профиля ФЛ комплексов [Re(N[^]N)(CO)₃Br] в низкоэнергетическую область. Так, при переходе от [Re(phen)(CO)₃Br] к [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br] (7) наблюдается bathochromный сдвиг максимума эмиссии на 158 нм в твердом состоянии и на 176 нм в растворе, тогда как квантовые выходы данных комплексов почти одинаковы.

Комплексы [Cu(phen-Cl₈)(P[^]P)]PF₆ (P[^]P – 2 PPh₃, DPEphos и Xantphos)

В данной части работы была синтезирована серия комплексов состава [Cu(phen-Cl₈)(P[^]P)]PF₆ (10–12), где P[^]P – 2 PPh₃ (10), DPEphos (11), Xantphos (12) с выходами 97, 92 и 93%, соответственно. Эти соединения легко образуются при перемешивании эквимольных количеств [Cu(MeCN)₄]PF₆, phen-Cl₈ и (ди)фосфинового солиганда в растворе CH₂Cl₂ в течение 1 часа при 23 °С. Комплексы 11 и 12 были выделены и охарактеризованы в виде сольватов 11·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O и 12·2CH₂Cl₂. Кристаллы 11, пригодные для РСА, были получены путем вакуумирования в течение 1 часа нагретого до 80 °С сольвата 11·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O.

Координационным полиэдром атома меди в комплексах 10–12 является искаженный тетраэдр, образованный атомами азота и фосфора лигандов phen-Cl₈ и P[^]P, соответственно (Рис. 10). Углы N–Cu–N лежат в диапазоне 75–77°, что малохарактерно для комплексов [Cu(N[^]N)(P[^]P)]⁺, углы которых, ввиду жесткости фрагмента @C₂N₂, составляют около 80° с незначительными отклонениями. В соединениях 10–12 угол между пиридиновыми кольцами лиганда phen-Cl₈ составляет 9–17°. Таким образом, при координации к иону меди наблюдается искажение геометрии лиганда phen-Cl₈, подобное вышеописанному для комплексов 7–9.

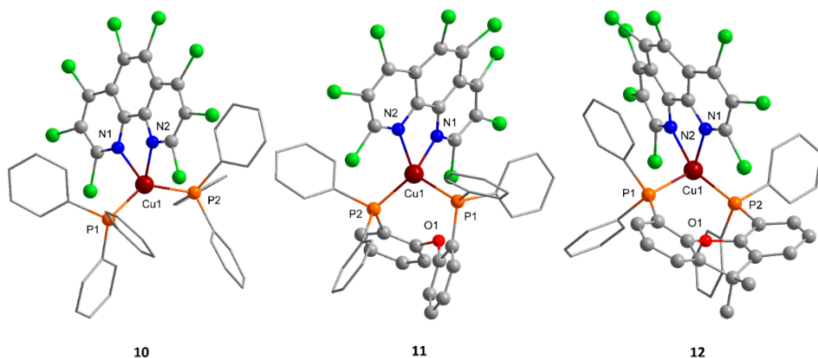


Рис. 10. Структуры комплексов **10–12**. Атомы Н, противоионы и сольватные молекулы не указаны.

В растворе CH_2Cl_2 комплексы **10–12** проявляют слабую однополосную ФЛ с максимумами при 682, 690 и 672 нм, соответственно (Таблица 4). Времена жизни ФЛ комплексов **10** и **11** составляют 0.8 и 0.08 мкс, а квантовые выходы 1.9 и 1.7 %, соответственно. Время жизни и квантовую эффективность ФЛ комплекса **12** измерить не удалось из-за низкой интенсивности.

Таблица 4. Фотофизические характеристики растворов (CH_2Cl_2) комплексов **10–12** и их нехлорированных аналогов ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм).

Комплекс	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	ϕ , %	τ , мкс
$[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	370	680	0.07	0.22
$[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (10)	440	682	1.9	0.8
$[\text{Cu}(\text{phen})(\text{DPEphos})]\text{BF}_4$	391	700	0.18	0.19
$[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{DPEphos})]\text{PF}_6$ (11)	470	690	1.7	0.08
$[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Xantphos})]\text{BF}_4$	385	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ (12)	470	672	-	-

Стоит отметить, что в результате повышенной π -акцепторной природы лиганда phen- Cl_8 полосы переноса заряда в ЭСП соединений **10–12** bathochromно смещены на 70–85 нм по сравнению с таковыми для родственных комплексов на основе 1,10-фенантролина (Таблица 4). При этом максимумы полос излучения и времена жизни возбужденных состояний растворов соединений **10–12** сопоставимы с аналогичными значениями для нехлорированных аналогов. В то же время квантовая эффективность ФЛ хлорсодержащих комплексов **10–12** на порядок выше таковой для их Н-аналогов.

ФЛ комплексов **10–12**, иммобилизованных в матрице ПММА ($\lambda_{\text{ex}} = 455$ нм, 5 масс. %) представлена широкими полосами с максимумами в диапазоне 627–632 нм, временами жизни 1.7–3.3 мкс и квантовой эффективностью 1.8–4.7 % (Таблица 5). Спектры ФЛ поликристаллических комплексов **10–12** при 300 К представлены широкими полосами с максимумами при 622–680 нм (Рис. 11, Таблица 5). Времена жизни ФЛ составляют 1.9–6 мкс, а ее квантовая эффективность лежит в диапазоне 14.5–67%. Стоит отметить, что такая высокая квантовая эффективность, в целом, малохарактерна для комплексов типа $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^{+/0}$, особенно проявляющих люминесценцию в оранжевом и красном диапазонах.

Таблица 5. Люминесцентные характеристики комплексов **10–12** в поликристаллическом виде и в матрице ПММА.

Образец	Поликристаллы (300 К/77 К)			Пленка ПММА (300 К)		
	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %
10	625/655	6/74	21.6/-	632	1.7	1.8
11 ·0.5E ₂ O·0.5CH ₂ Cl ₂	680/704	1.9/76	16/-	-	-	-
11	671/694	2/70	14.5/-	627	3.3	4.7
12 ·2CH ₂ Cl ₂	622/650	2/550	67/-	629	4	3.8

Спектры возбуждения комплексов **10–12** представляют собой широкие полосы с краем до 600–650 нм. При понижении температуры от 300 К до 77 К интенсивность ФЛ уменьшается, а ее профиль претерпевает bathochromное смещение на 23–30 нм, что хорошо соотносится с видимым невооруженным глазом изменением цвета эмиссии (Рис. 12). Наблюдаемый термохромизм излучения указывает на изменение природы ФЛ с ТАЗФ на фосфоресценцию при охлаждении. Также на это указывает увеличение на ~2 порядка времен жизни возбужденного состояния при охлаждении образцов до 77 К – понижение температуры приводит к сокращению межсистемной конверсии из T_1 в S_1 , что уменьшает долю быстрого излучения из синглетного состояния. Квантово-химические расчеты (B97-D3/def2-TZVP) предсказывают, что излучающее возбужденное состояние комплексов **10–12** имеет характер переноса заряда с атома меди и фосфинового лиганда на перхлор-1,10-фенантролин.

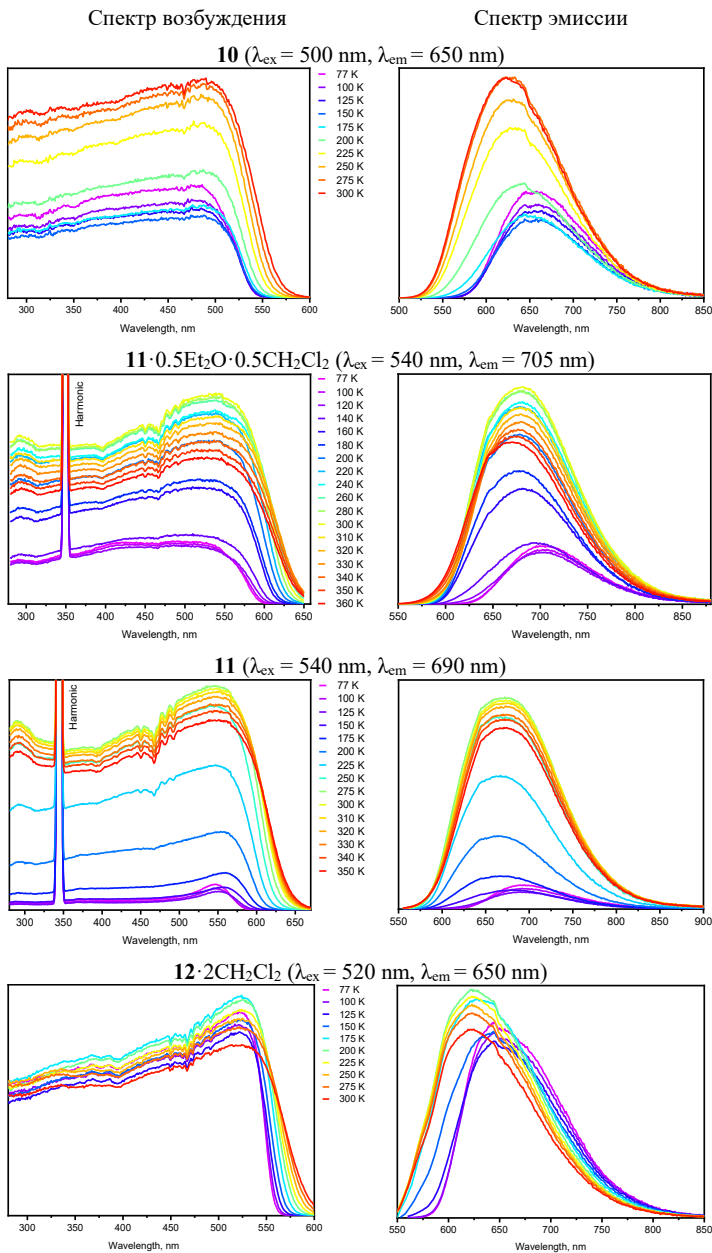


Рис. 11. Спектры ФЛ комплексов **10–12**, записанные при 77–300 К.

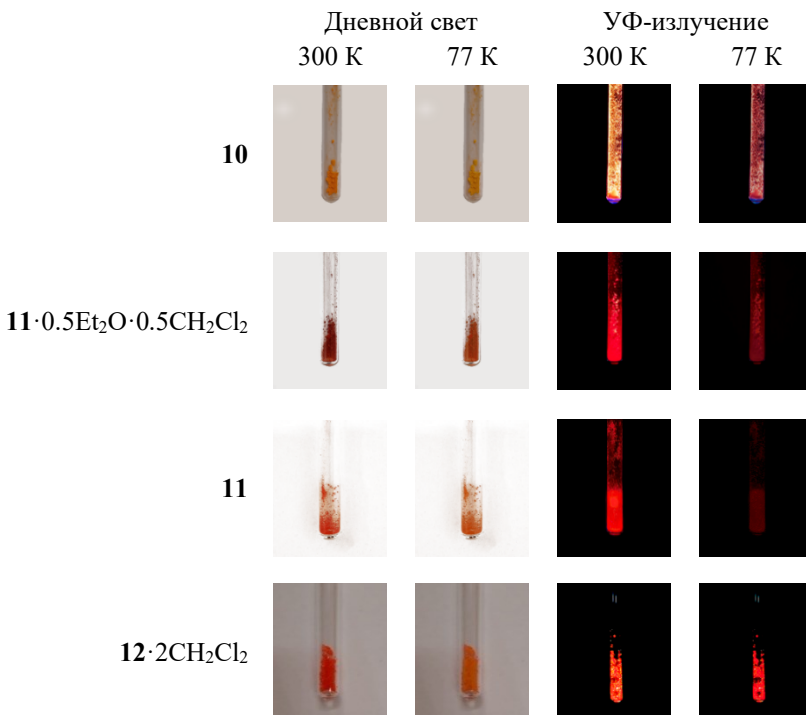


Рис. 12. Цветность образцов **10–12** при 300 и 77 К в дневном и УФ (365 нм) свете.

Дополнительно была изучена рентгенолюминесценция. Обнаружено, что под действием рентгеновских лучей, твердые комплексы **10–12** при 300 К излучают на длинах волн, значения максимумов которых bathochromно сдвинуты на 2–8 нм относительно ФЛ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что взаимодействие 1,2,4,5-тетраakis(дифенилфосфино)бензола и 2,3,5,6-тетраakis(дифенилфосфино)пиридина с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ приводит к образованию двухъядерных бис- P, P' -хелатных комплексов $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{tpbz})]$ и $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{trpy})]$, проявляющих желто-зеленую фосфоресценцию.
2. Обнаружено, что при взаимодействии трис(2-пиридил)фосфина (Py_3P) с $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ образуется хелатный комплекс $[\text{Re}(\text{N}, \text{N}'-(\text{Py}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Br})]$, тогда как трис(2-пиридил)фосфинхалькогениды (Py_3PO и Py_3PS) в аналогичных условиях дают катионные комплексы $[\text{Re}(\text{N}, \text{N}', \text{N}''-\text{Py}_3\text{PO})(\text{CO})_3]\text{Br}$ и $[\text{Re}(\text{N}, \text{N}', \text{N}''-\text{Py}_3\text{PS})(\text{CO})_3]\text{Br}$ – первые представители люминесцентных скорпионатов $\text{Re}(\text{I})$. Все три соединения обладают выраженным термохромизмом фотолюминесценции, демонстрируя гипсохромный сдвиг максимума эмиссии на 78, 40 и 35 нм, соответственно, при охлаждении от 300 до 77 К.
3. На основе перхлор-1,10-фенантролина синтезированы оригинальные N, N' -хелатные комплексы рения(I) и меди(I) состава $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{L}]^{0/+}$ ($\text{L} = \text{Br}, \text{OTf}, \text{MeCN}$) и $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P} = 2 \text{PPh}_3, \text{DPEphos}, \text{Xantphos}$).
4. На примере перхлор-1,10-фенантролина впервые продемонстрирована перспективность перхлорирования дииминового лиганда как стратегии, обеспечивающей существенный сдвиг профилей поглощения, возбуждения и излучения люминесценции классических дииминовых комплексов рения(I) и меди(I) в красную и ближнюю ИК области. Так, используя эту стратегию, удалось сместить максимум эмиссии комплекса $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$ в красную область на 0.54 эВ по сравнению с его аналогом на основе незамещенного 1,10-фенантролина.
5. Установлено, что комплексы $[\text{Cu}(\text{phen-Cl}_8)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ ($\text{P}^{\wedge}\text{P} = 2 \text{PPh}_3, \text{DPEphos}, \text{Xantphos}$) в поликристаллическом виде при комнатной температуре проявляют термически-активированную замедленную флюоресценцию с квантовой эффективностью вплоть до 67%, а также рентгенолюминесценцию. Продемонстрирована способность этих соединений к фотолюминесценции в растворе дихлорметана и в пленке ПММА.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Bagryanskaya, I. Y., Artyushin, O. I., Brel, V. K., Artem'ev, A. V. A dinuclear Re(I) tricarbonyl complex showing thermochromic luminescence // *Inorg. Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 119. – 108058.
2. Petyuk, M. Y., Bagryanskaya, I. Y., Artyushin, O. I., Brel, V. K., Artem'ev, A. V. Dinuclear Re(I) complex based on 1,2,4,5-tetrakis(diphenylphosphino)-pyridine: synthesis and luminescence properties // *Mendeleev Commun.* – 2021. – Vol. 31. – N. 6. – P. 810–812.
3. Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Gushchin, A. L., Bagryanskaya, I. Y., Baranov, A. Y., Artem'ev, A. V. Luminescent Re(I) scorpionates supported by tris(2-pyridyl)phosphine and its derivatives // *Inorganica Chim. Acta.* – 2021. – Vol. 516. – 120136.
4. Artem'ev, A. V., Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Gushchin, A. L., Sokolov, M. N., Bagryanskaya, I. Y. Synthesis and study of Re(I) tricarbonyl complexes based on octachloro-1,10-phenanthroline: towards deep red-to-NIR emitters // *Polyhedron.* – 2021. – Vol. 209. – 115484.
5. Петюк, М. Ю., Рахманова, М. И., Садыков, Е. Х., Багрянская, И. Ю., Соколов, М. Н., Брылев, К. А., Стась, Д. В., Артемьев, А. В. Высокоэффективная термически-активированная замедленная флуоресценция комплекса меди(I) на основе октахлор-1,10-фенантролина // *Журн. структ. химии.* – 2023. – Т. 64. – №. 12. – 121372.
6. Петюк, М. Ю. Люминесцентные скорпионаты Re(I): первые примеры // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» секция «Химия»* – Москва, 2020, С. 657.
7. Петюк, М. Ю. Люминесцентные комплексы Re(I) на основе октахлор-1,10-фенантролина // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» секция «Химия»* – Москва, 2021, С. 469.
8. Петюк, М. Ю., Стась, Д. В., Артемьев, А. В. Люминесцентные комплексы меди(I) на основе 2,3,4,5,6,7,8,9-октахлор-1,10-фенантролина и фосфиновых солигандов // *Материалы Международной научно-практической конференции на тему: «Современные проблемы химии координационных соединений»* – Бухара, 2022, С. 30–32.

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертант выражает глубокую благодарность научному руководителю – д.х.н. А.В. Артемьеву за поддержку в экспериментальной работе, постановке целей и работе над публикациями. Автор также выражает признательность коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров, сотрудникам ЦКП ИНХ СО РАН и соавторам публикаций. Отдельную благодарность автор выражает: к.х.н. А.Ю. Баранову, к.х.н. Д.А. Баширову, д.х.н. К.А. Брылеву, к.х.н. И.А. Гаркуло, к.х.н. М.П. Давыдовой, к.х.н. П.А. Демакову, Я.В. Демьянову, д.х.н. Д.Н. Дыбцеву, к.х.н. Т.Е. Кокиной, У.А. Кузьминой, д.х.н. Л.В. Политанской, д.х.н. А.С. Потапову, к.х.н. Н.А. Пушкаревскому, к.х.н. М.И. Роговому, к.х.н. Е.Х. Садыкову, к.х.н. А.Н. Усольцеву, чл.-корр., д.х.н. В.П. Федину, С.С. Шило. Диссертант особенно благодарен родным и близким – их помощь и поддержка неоценимы.

ПЕТЮК Максим Юрьевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(I) И МЕДИ(I)
С N- И P-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 13.12.2023.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 208

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090