

На правах рукописи

Маши́е.

Даянова Ирина Ришатовна

**Люминесцентные комплексы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с
переходными металлами подгруппы меди**

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2021

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Мусина Эльвира Ильгизовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Амиров Рустэм Рафаэльевич
заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

доктор химических наук
Артемов Александр Викторович
главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород


Защита диссертации состоится **2 февраля 2022 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iopc.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Торопчина А.В.

Введение

Актуальность работы. Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов, содержащих органические лиганды, является актуальной задачей современной химии, решение которой может привести к созданию практически значимых объектов и материалов в области фотохимии, органической оптоэлектроники, включая дизайн органических свето-эмиссионных устройств (OLED) и люминесцентных сенсоров технологического или биомедицинского применения. Энергия и геометрия возбужденных состояний в таких системах зависят от металлического центра комплекса и органических лигандов, и, таким образом, именно эти центры влияют на фотофизические свойства (такие, как длина волны излучения, время жизни и интенсивность). Влияя на электронную структуру комплексов (например, вводя различные заместители к органическим фрагментам комплекса или различные со-лиганды), возможно модифицировать их люминесцентные параметры для конкретных применений.

Среди переходных металлов в настоящее время большое внимание привлекают недорогие доступные ионы меди и золота с d^{10} конфигурацией. Комплексы меди (I) и золота (I) демонстрируют уникальные фотофизические свойства, а именно интенсивную люминесценцию и способность проявлять люминесцентный отклик на внешние факторы, в частности, благодаря лабильным металл-металл связям, ответственным за металлофильные взаимодействия. Для таких комплексов люминесценция обуславливается, как правило, переходами с переносом заряда с металла на лиганд, либо металл-центрированными переходами, что означает влияние этих центров на эмиссионные свойства. Для реализации люминесценции в моно- и полиядерных комплексах меди и золота часто используются моно- и бисфосфины, несущие в своей структуре непредельные ароматические или гетероароматические хромофорные фрагменты. Для наиболее эффективной передачи энергии от ароматического фрагмента на металлическое ядро комплекса используются P,N-лиганды (где N – донорный центр гетероароматического фрагмента), в которых атомы азота координируются к катионам переходных металлов.

Как правило, для формирования люминесцентных комплексов меди (I) и золота (I) в качестве лигандов используются фосфины с достаточно гибкой структурой, что позволяет им подстраиваться под структуру формирующегося ядра комплекса. Использование структурно-жестких би- и полидентатных лигандов либо лигандов с ограниченной подвижностью, которые сами способны задавать структуру ядра комплекса, редко встречается в литературе.

В качестве структурно-жестких лигандов в данной работе предлагаются среднециклические дифосфины - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, несущие гетероароматические пиридилэтильные и тиофенилэтильные группы у атомов фосфора. Наличие двух атомов фосфора, включенных в достаточно конформационно-жесткую циклическую систему, предполагает формирование биядерных комплексов с определенным расположением металлоцентров. В то же время, в этих лигандах соблюдается баланс между конформационной жесткостью и подвижностью, что в соответствующих условиях может повлиять на реализацию

металлофильных взаимодействий между металлоцентрами. Введение в структуру 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов гетероароматических фрагментов, способных координировать ионы металла, способствует расширению возможных структур металлокомплексов, обладающих практически значимыми люминесцентными свойствами. Несомненным преимуществом для этого класса лигандов является доступный метод синтеза, позволяющий легко варьировать различные заместители при гетероатомах, тем самым тонко настраивать люминесцентные свойства.

Целью работы является получение люминесцентных комплексов Cu (I) и Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора.

Научная новизна. Впервые синтезированы новые 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктананы, содержащие 2-(пиридин-2'-ил)этильные и 2-(тиофен-2'-ил)этильные заместители при атомах фосфора. Впервые выявлены и проанализированы структурные отличия N,N-диарил- и N,N-добензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, определяющие их координационные свойства по отношению к ионам меди (I) и золота (I).

Впервые синтезированы люминесцентные нейтральные и катионные биядерные комплексы золота(I) с Р-пиридилэтил- и Р-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, координирующими ионы золота по мостиковому μ^2 -Р-типу. Указанные комплексы фосфоресцируют в области 435-573 нм. Выявлен отклик люминесценции нейтральных комплексов состава $L(AuCl)_2$ ($L = 1,5$ -ди(п-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) на молекулы растворителя, обусловленный особенностями строения комплексов.

Впервые синтезированы люминесцентные моно- и полиядерные комплексы меди (I) с Р-этилпиридил- и Р-этилтиенил содержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами. Лиганды, содержащие тиофенильные заместители при атомах фосфора, образуют только моноядерные комплексы с Р,Р-хелатной координацией дифосфинового лиганда. Лиганды, содержащие пиридилные группы, обладают значительно более широкими координационными возможностями, и способны стабилизировать полиядерное ядро комплекса за счет вовлечения в координацию атомов азота периферийных пиридилных заместителей. Полученные комплексы меди (I) проявляют люминесценцию в синей и зеленой области спектра при 410-570 нм. Люминесценция обусловлена электронными переходами с переносом заряда с металла на лиганд.

Показана способность катионных и нейтральных комплексов состава $L_2M_2X_2$ (где $M = Cu, Au, X = Cl, I$) на основе Р-пиридилсодержащих лигандов выступать в качестве металлолигандов для синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов с двумя MSu_2I_3 ядрами, структура которых обнаружена впервые. Гексаядерные комплексы меди (I) проявляют люминесценцию в области 462-528 нм. Для гексаядерных комплексов меди (I) на основе 1,5-бис(арил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов обнаружен переход из одной кристаллической фазы в другую, связанный с потерей растворителя, ведущий к изменению люминесценции. Наблюдаемое термически зависимое

перераспределение двух полос эмиссии с максимумами при 465-466 и 610-615 нм является причиной белой люминесценции при комнатной температуре.

Практическая значимость работы. Разработаны методы синтеза новых циклических би- и тетраденатных бисфосфиновых лигандов и их моно- и полиядерных комплексов с металлами подгруппы меди(I). Синтезированные комплексы являются эмиттерами в синем и зеленом диапазоне видимого света. Показаны перспективы использования биядерных комплексов золота(I) состава $L(AuCl)_2$ ($L = 1,5$ -ди(п-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) в качестве люминесцентных сенсоров на молекулы растворителей. Полиядерные комплексы меди (I), проявляющие двухполосную эмиссию, которая визуализируется белым цветом, и является температурно-чувствительной благодаря нелинейному изменению интенсивности двух полос эмиссии, могут быть использованы в качестве молекулярных термометров.

Положения, выносимые на защиту.

Синтез и установление структуры новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих пиридилэтильные и тиофенилэтильные заместители при атомах фосфора, и арильные или бензильные заместители при атомах азота.

Синтез, установление структуры и люминесцентные свойства биядерных нейтральных и катионных комплексов золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, содержащими этилпиридилэтильные и этилтиофенилэтильные заместители при атомах фосфора, и арильные или бензильные заместители при атомах азота. Структурные особенности нейтральных биядерных комплексов золота (I), определяющие люминесцентный отклик на молекулы растворителей.

Синтез, установление структуры и люминесцентные свойства моно- и полиядерных комплексов меди (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, содержащими пиридилэтильные и тиофенилэтильные заместители при атомах фосфора, и арильные или бензильные заместители при атомах азота. Выявление роли донорных центров периферийных гетероароматических заместителей на структуру и фотофизические свойства комплексов.

Синтез и строение гексаядерных гомо- и гетерометаллических комплексов Cu (I) и Au (I) / Cu (I), содержащих трехъядерное метал-галогенидное ядро строения $Cu_3Cu_2I_2$ или $Au_3Cu_2I_2$ на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора. Люминесцентные свойства комплексов и интерпретация двухполосной эмиссии гомометаллических гексаядерных комплексов меди (I).

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Казанского научного центра Российской академии наук (2019-2020), II международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Materials and technologies of the XXI century» (Казань, Россия, 2017), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019), Международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород, Россия, 2019), X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2020), XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2021), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург, Россия, 2021).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 173 страницах, состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Работа содержит 16 таблиц, 11 схем и 41 рисунок. Библиографический список насчитывает 150 ссылок.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует пунктам 1, 2, 4, 6 и 7 паспорта специальности 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в лаборатории Фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по теме «Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов для nano- и биотехнологий, элементной базы наноэлектроники и оптоэлектроники, устройств преобразования и хранения энергии. Диагностика дисперсных систем, наночастиц и материалов, включая наноматериалы» номер госрегистрации ААААА18-118041760011-2.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость. Глава 1 рассматривает люминесцентные комплексы меди (I) и золота (I) с полидентатными фосфиновыми или полифосфиновыми лигандами, их структурные особенности и фотофизические свойства.

Вторая глава содержит обсуждение экспериментальных результатов. В ней описываются синтез и структурные особенности 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с этилпиридилными и этилтиофенильными заместителями у атомов фосфора и различными арильными или бензильными заместителями при атомах азота; изучение координационных свойств полученных лигандов по отношению к ионам Cu (I) и Au (I). А также изучение структурных особенностей и фотофизических свойств полученных комплексов Cu (I) Au (I).

Третья глава представляет собой экспериментальную часть, где собраны данные о методиках проведения синтеза новых соединений и их физико-химические характеристики.

Синтез 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с этилпиридилными и тиенилэтильными заместителями у атома фосфора.

Введение гетероароматических заместителей к атомам фосфора диазидифосфациклооктановых лигандов обеспечивает их комплексам с d^{10} металлами люминесцентные свойства, что недавно было продемонстрировано на примере комплексов Р-пиридилзамещенных 1,5,3,7-диазидифосфациклооктанов с ионами меди(I) и золота(I). В данной работе в циклический дифосфиновый лиганд

были введены пиридилэтильные и тиенилэтильные заместители. Несмотря на общую схожесть этих гетероциклов (ароматичность, наличие гетероатома), неподеленные электронные пары (НЭП) атома серы делокализованы с π -системой, и в отличие от НЭП атома азота, не участвуют в образовании связи с ионами d^{10} металлов. Таким образом, сравнение лигандов, содержащих пиридилэтильные и тиенилэтильные группы, позволит показать роль атомов азота пиридилэтильных фрагментов в формировании полядерных комплексов. Введение гибкого этиленового мостика, связывающего гетероароматический фрагмент и атом фосфора, является необходимым условием для координации атома азота пиридилэтильного фрагмента, поскольку ранее было показано, что непосредственно связанный с атомом фосфора пиридин-2-ильный заместитель не способен координировать ион металла по стерическим причинам.

В качестве исходных реагентов для синтеза 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов были использованы первичные фосфины **3** и **4**, синтезированные по схеме 1, из 2-винилпиридина или 2-(2-хлорэтил)тиофена, соответственно.

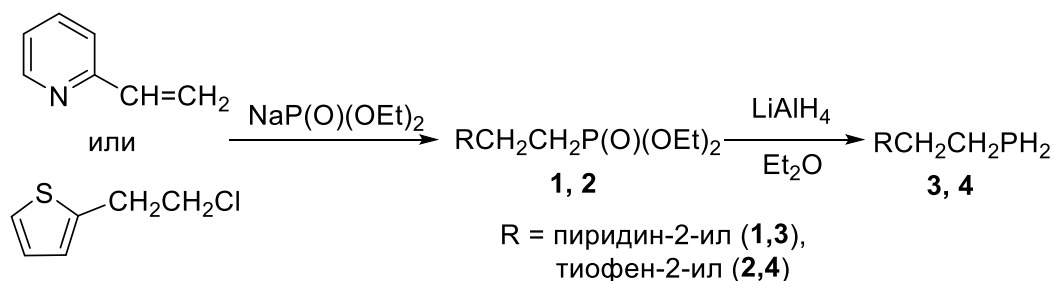


Схема 1. Синтез первичных фосфинов.

Тиофенилэтилпроизводные **2** и **4** были получены впервые. Первичные фосфины **3** и **4** выделены фракционной перегонкой в чистом виде с выходами 63 – 69 %. В ЯМР ^{31}P спектре соединений **1** и **3** наблюдается один сигнал при -138 м.д. (**3**) и -140 м.д. (**4**) с константами спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^1J_{\text{PH}}$ 195 и 192 Гц, характерными для первичных фосфинов.

1,5-Диаза-3,7-дифосфациклооктаны **7-20** были синтезированы взаимодействием гидроксиметилфосфинов **5** и **6**, полученных *in situ* из соответствующих фосфинов и параформальдегида, и первичных аминов с хорошими выходами 80-90% (Схема 2).

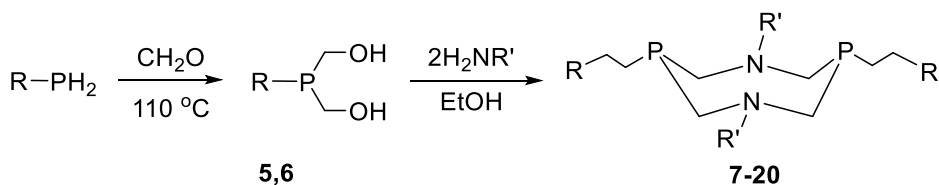


Схема 2. Синтез 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов.

Соединения **7-20** хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, за исключением дифосфинов **12** - **14**, которые растворяются только в диметилсульфоксиде и диметилформамиде при нагревании. Структура полученных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, рентгеноструктурный

анализ (РСА)), которые для соединений **7**, **8**, **10** – соответствуют описанным ранее. Обнаружено, что в растворах N- арилзамещенные диазациклооктаны существуют в виде двух изомеров, о чем свидетельствует появление второго сигнала в более слабых полях в спектре ЯМР ^{31}P и второго набора сигналов в ЯМР ^1H спектре. Согласно данным корреляционных ЯМР экспериментов и квантово-химических расчетов, основным является изомер с конформацией «кресло-кресло» с *син*-ориентацией НЭП атомов фосфора, минорный изомер существует в конформации твист-«кресло-кресло» с *анти*-ориентацией НЭП атомов фосфора.

В таблице 1 приведены химические сдвиги сигналов соединений **7-20** в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, с указанием доли каждого компонента в случае образования двух изомеров, а также выходы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **7-20**.

Таблица 1. Химические сдвиги сигналов соединений **7-20** в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, значения указаны в м.д.

R	Пиридин-2-ил			Тиофен-2-ил		
	№	$\delta_{\text{P, м.д.}}$	ВЫХОД, %	№	$\delta_{\text{P, м.д.}}$	ВЫХОД, %
Ph ₂ CH	7	-70.71	60	15	-74.42	88
Ph(CH)Me	8	-75.89	50	16	-73.71	60
Ph	9	-49.25 (79%) -37.72 (21%)	73	17	-50.23 (50%) -33.48 (50%)	87
4-MeC ₆ H ₄	10	-50.49 (93%) -33.60 (7%)	89	18	-50.45 (63%) -33.40 (37%)	91
4-PhC ₆ H ₄	11	-49.54 (90%) -33.16 (10%)	66	19	-49.54 (77%) -33.54 (23%)	54
4-CNC ₆ H ₄	12	-49.50 (60%) -33.53 (40%)	50	-	-	-
4-IC ₆ H ₄	13	-51.87 (79%) -34.11 (21%)	40	20	-54.16 (79%) -34.17 (21%)	45
4-(COOH)C ₆ H ₄	14	-48.76 (53%) -32.57 (47%)	89	-	-	-

Монокристаллы соединений **7**, **9**, **10**, **13**, **18** и **20**, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией мелкокристаллических образцов из диметилформаида. Согласно данным РСА, выделенные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны находятся в конформации «кресло-кресло» с *син*-ориентацией НЭП атомов фосфора (Рисунок 1).

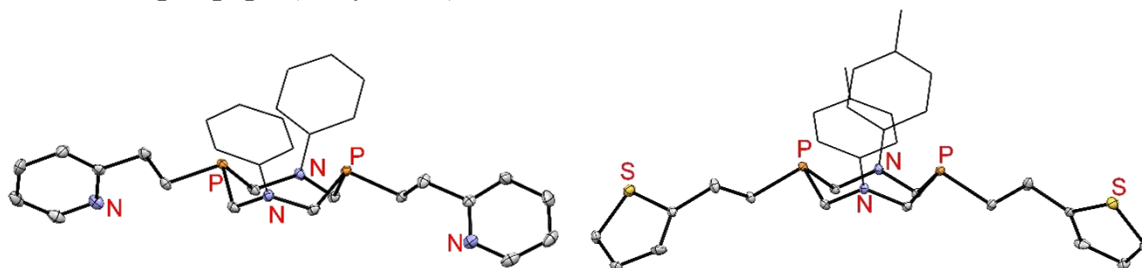


Рисунок 1. Молекулярные структуры соединений **9** и **18**.

Важно отметить, что N-алкил- и N-арилзамещенные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны значительно отличаются друг от друга расстояниями между атомами фосфора и атомами азота, а также относительным расположением НЭП

атомов фосфора. В частности, в N-бензгидрилзамещенном 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктане **7** расстояние P...P составляет 3.33 Å, N...N 4.43Å, а НЭП атомов фосфора направлены друг к другу. Для N-арилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов расстояние P...P составляет 4.12 – 4.32 Å, расстояние N...N 3.53 - 3.78 Å, а НЭП атомов фосфора отклонены друг от друга.

Синтез комплексов Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

Комплексы Au (I) с органическими лигандами привлекают значительное внимание в качестве основы для создания люминесцентных материалов, поскольку они демонстрируют эффективное излучение в кристаллическом состоянии. Одной из ключевых особенностей комплексов золота (I) является возможность реализации внутри- или межмолекулярных ауорофильных взаимодействий, способных реагировать на внешние воздействия, что приводит к изменению эмиссионных свойств. Эта особенность комплексов золота лежит в основе создания «stimuli-responsive» материалов. Бидентатные бисфосфиновые лиганды являются подходящими объектами для конструирования биядерных комплексов с ауорофильными взаимодействиями, при этом очевидно, что их гибкость и геометрия играют решающую роль в структуре образующихся комплексов. Так, ранее было обнаружено, что комплексы золота (I) на основе P-пиридилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов способны проявлять отклик на наличие молекул различных растворителей.

При взаимодействии 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **7**, **10**, **11**, **15**, **18**, **19** с 2-мя эквивалентами Au(tht)Cl были получены биядерные комплексы **18-23** с P,P-мостиковой координацией лигандов (Схема 3).

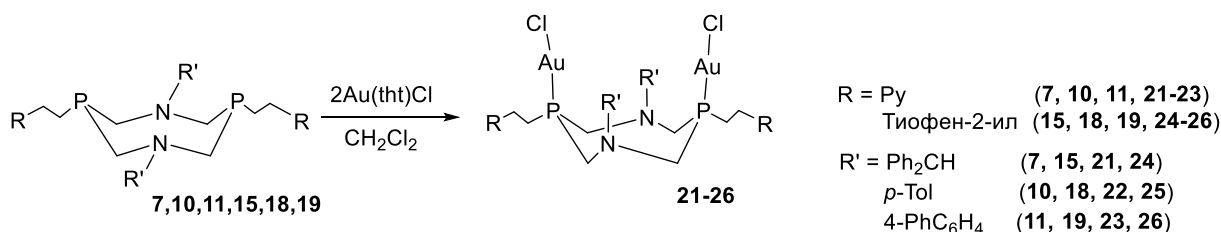


Схема 3. Синтез комплексов 21-26.

Структура комплексов **21** – **26** подтверждена набором физико-химических методов анализа. В их масс-спектрах регистрируется пик иона состава [Au₂LCl]⁺. Уширенный синглет в области от 2 до 9 м.д. в ЯМР ³¹P спектрах комплексов **21–26** свидетельствует о координации ионов золота по атомам фосфора (Δδ относительно свободного лиганда 45-65 м.д.). Структура соединений **21**, **22**, **25** подтверждена методом РСА. Монокристаллы соединений **21**, **22**, **25** были получены медленным упариванием растворителя из растворов комплексов в ДМСО (**21**) или ДМФА (**22**, **25**).

По данным РСА соединения **21**, **22**, **25** представляют собой биядерные комплексы состава LAu₂Cl₂, где 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан выступает в качестве P,P-мостикового лиганда (Рисунок 2).

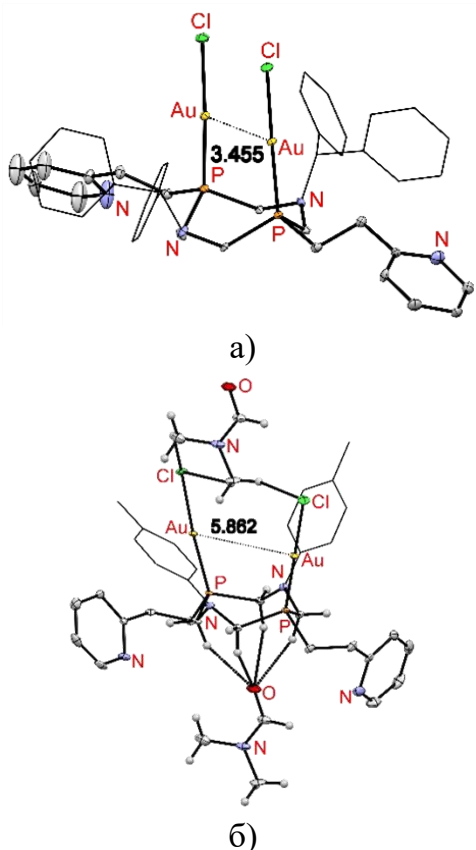


Рисунок 2. Молекулярные структуры соединений **21(a)**, **22 (б)**.

$\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ или AuI в эквимольном соотношении приводит к образованию соответственно заряженных или нейтральных биядерных P,P-мостиковых комплексов **27-36**. Комплексы с иодидом золота **34** и **35** также были получены по реакции ионного обмена хлоридных комплексов золота **28** и **29** с иодидом калия (Схема 4).

Для комплекса **21** реализуется «закрытая» конформация, где расстояние $\text{Au}\dots\text{Au}$ составляет 3.46 Å и сопоставимо с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов золота (3.32 Å). Угол между P-Au связями составляет 21.61°, что меньше угла между НЭП атомов фосфора в свободном лиганде (42.72°). В отличие от комплекса **21** в комплексах **22** и **25** наблюдается «открытая» конформация с расстоянием $\text{Au}\dots\text{Au}$ 5.86 – 5.94 Å. Углы между P-Au связями больше углов между соответствующими НЭП в свободных лигандах, и составляют -30.97° (**22**), -33.14° (**25**) против -2.26° (**10**), -3.04° (**18**), соответственно. Одной из причин такого отличия является образование комплексами **22** и **25** кристаллосольватов, где молекулы ДМФА связаны слабыми водородными связями с хлорид-ионами P-Au-Cl фрагмента с одной стороны молекулы комплекса, с атомами водорода P-CH₂-N фрагмента - с другой.

Взаимодействие 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **7**, **9**, **10**, **15**, **17**, **18** с

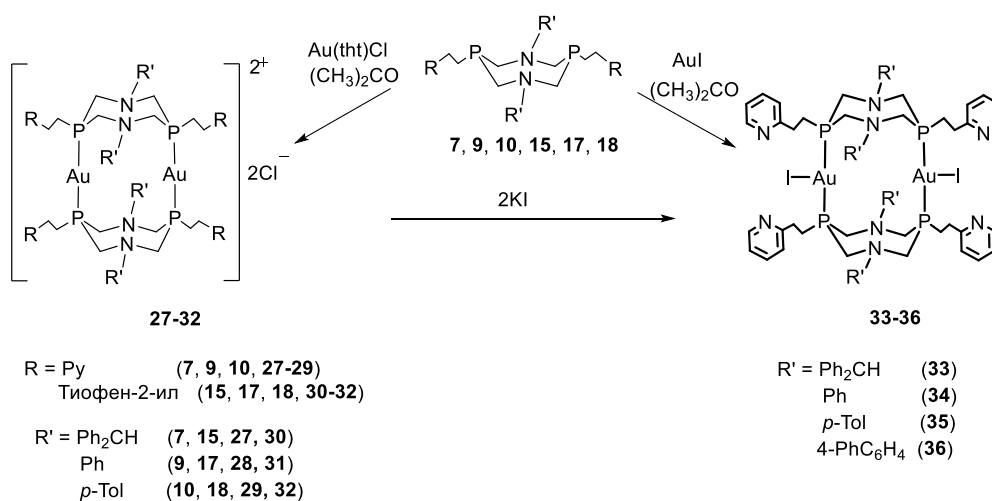


Схема 4. Синтез комплексов **27-36**.

В масс-спектре комплексов хлорида золота **27-32** регистрируется пик, соответствующий иону $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$. В случае комплексов иодида золота **33-36**

регистрируются два пика, соответствующие ионам $[M-2I]^{2+}$ и $[M-I]^+$. В ЯМР ^{31}P спектрах полученных комплексов наблюдается единственный сигнал в области 25-32 м.д., характерной для дифосфиновых комплексов золота с аналогичной структурой.

Кристаллическая структура комплексов **29**, **33** и **34** подтверждена данными РСА. В комплексах **29**, **33** и **34** два циклических дифосфиновых лиганда координируют два иона золота по P,P-мостиковому типу, образуя макроциклическую полость (Рисунок 3).

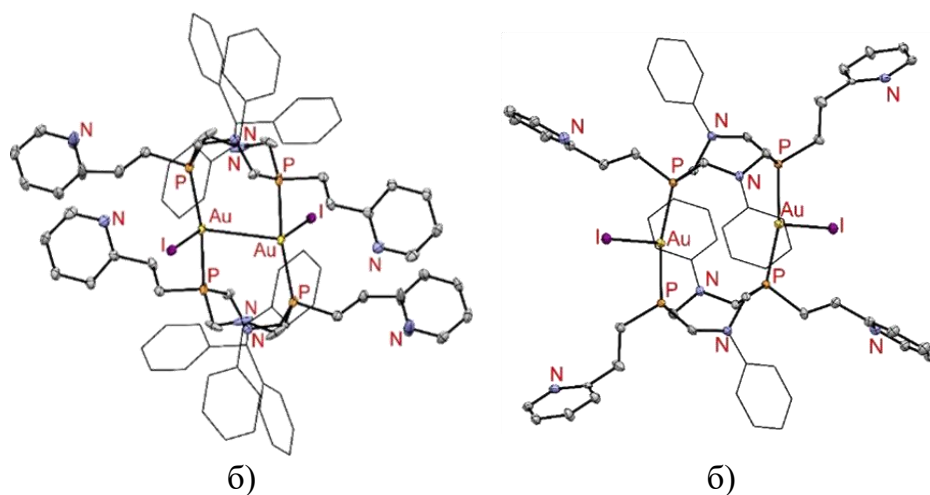


Рисунок 3.
Молекулярные
структуры
соединений **33**
(а) и **34** (б).

В катионном комплексе **29** ионы золота (I) имеют линейную геометрию лигандного окружения, сформированного атомами фосфора двух дифосфиновых лигандов, а хлорид-ионы находятся во внешней координационной сфере, тогда как в нейтральных комплексах **33** и **34** ионы золота (I) имеют T-образную геометрию, где третье координационное место дополняется ионами йода. Расстояние между катионами золота в комплексах **33** и **34** согласуется с расположением НЭП атомов фосфора в исходных лигандах: в N-бензгидрилзамещенном комплексе оно составляет 3.17 Å, тогда как в N-фенилзамещенном комплексе **34** – 4.89 Å.

Таким образом, в комплексообразовании с ионами золота (I) 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны с пиридилэтил- и тиофенилэтильными заместителями при атомах фосфора выступают как классические P,P-мостиковые дифосфиновые лиганды, образуя в зависимости от стехиометрии биядерные комплексы состава LAu_2Cl_2 , $L_2Au_2I_2$ и $[L_2Au_2]Cl_2$. Анализ структурных данных комплексов показал, что в комплексах на основе N-бензилзамещенных 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов оба атома золота сближены вплоть до реализации ауروفильного взаимодействия, тогда как для комплексов с N-арилзамещенными лигандами характерно отдаленное расположение металлоцентров и формирование полости, способной связывать молекулы ДМФА, ацетона и ДМСО по типу «гость-хозяин». Димерные металломакроциклические комплексы представляют интерес как металлолиганды, способные координировать катионы переходных металлов свободными донорными центрами атомов азота пиридилных фрагментов.

Люминесцентные свойства комплексов Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

Биядерные комплексы золота(I) **21-26** проявляют визуально-детектируемую люминесценцию в твердой фазе в сине-зеленой, зеленой и желто-зеленой области спектра. В спектрах люминесценции комплексов **21-25** регистрируются полосы эмиссии с $\lambda_{\max} \approx 436-573$ нм (Рисунок 4). Стоксовы сдвиги ~ 60 нм и времена жизни в наносекундном диапазоне в случае комплексов **21** и **24**, на основе N-бензилзамещенных лигандов, свидетельствует о флуоресценции. В случае комплексов **22**, **23**, **25** на основе N-арилзамещенных лигандов, люминесценция относится к фосфоресценции, что подтверждается значительным Стоксовым сдвигом ($\sim 100-200$ нм), а также временами жизни люминесценции, находящимися в микросекундном диапазоне. Обращает на себя внимание значительный

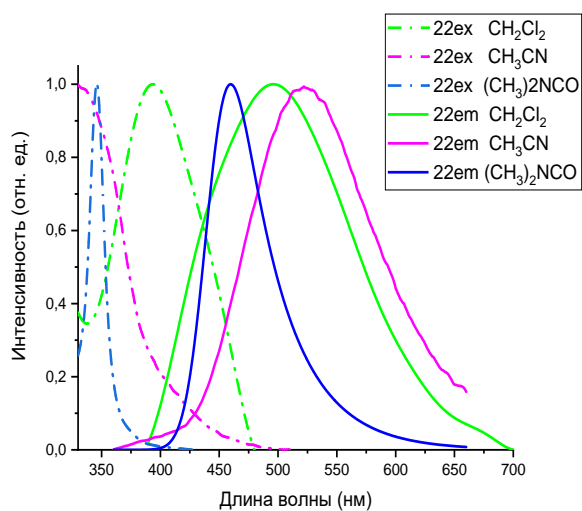
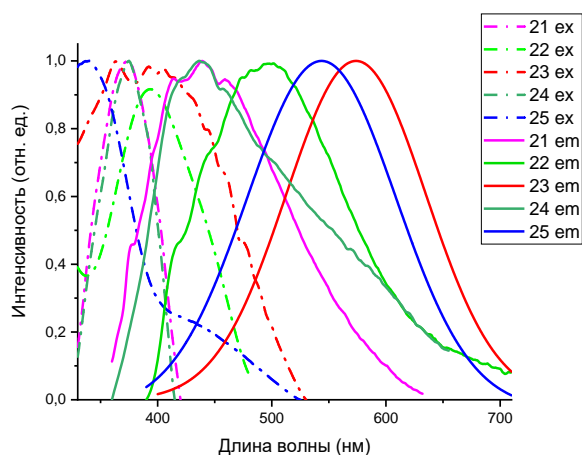


Рисунок 4. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов **21-25** (сверху) и комплекса **22**, закристаллизованного из дихлорметана, ацетонитрила и ДМФА (снизу).

перекристаллизованный из ацетонитрила проявляет умеренную эмиссию при 522 нм. Таким образом, монолигандные комплексы состава LAu_2Cl_2 с N-арильными

батохромный сдвиг максимума эмиссии соединения **23** с бифенильными заместителями при атомах азота, что согласуется с литературными данными, где показано, что введение сопряженной системы в молекулу приводит к стабилизации НСМО и батохромному сдвигу эмиссии.

Для комплекса **22** были исследованы люминесцентные свойства в твердой фазе при кристаллизации из различных растворителей. Монокристаллы комплекса **22**, полученные из ДМФА, где, согласно РСА, комплекс имеет «открытую» конформацию и содержит молекулу ДМФА в полости, проявляют интенсивную синюю эмиссию с максимумом 460 нм (Рисунок 4). Кристаллы комплекса **22**, полученные из дихлорметана, проявляют слабоинтенсивную эмиссию в сине-зеленой области видимого спектра с максимумом при 496 нм, что близко к наблюдаемому для полученного ранее аналогичного комплекса с пиридинскими заместителями при атомах фосфора, для которого была зафиксирована «закрытая» конформация. Образец комплекса **22**,

заместителями проявляют псевдовапохромизм люминесценции по отношению к молекулам органических растворителей.

Биядерные макроциклические комплексы **27-36** демонстрируют твердофазную эмиссию в зеленой области спектра от 504 до 559 нм (Рисунок 5, Таблица 2).

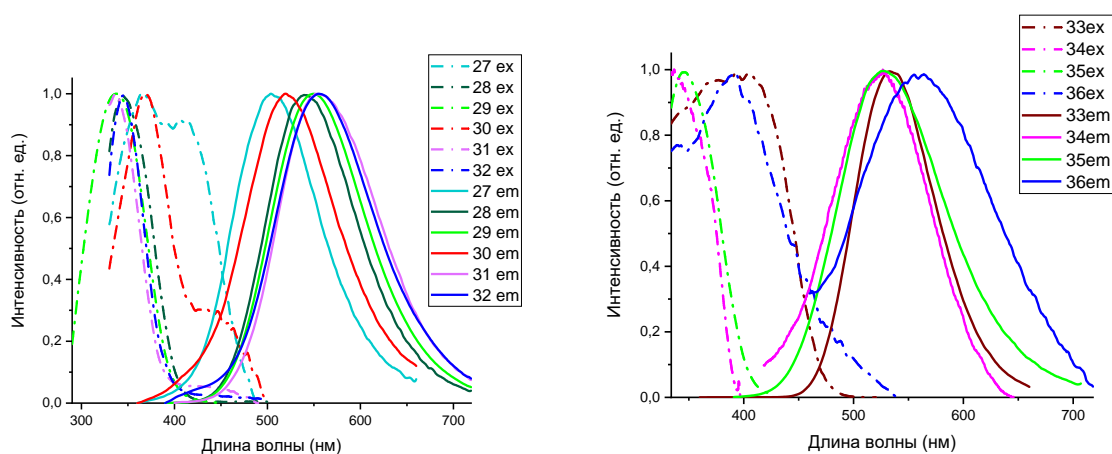


Рисунок 5. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов **27–36**.

Таблица 2. Фотофизические данные комплексов **27-36**.

R	R'	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	27	365	504	0.35	<1
Пиридин-2-ил	Ph	28	349	540	1.80	3
Пиридин-2-ил	p-Tol	29	337	548	1.60	2
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	30	369	519	0.81	<1
Тиофен-2-ил	Ph	31	337	552	1.60	1.6
Тиофен-2-ил	p-Tol	32	346	556	0.58	1
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	33	395	525	2.14	38
Пиридин-2-ил	Ph	34	337	530	2.10	13
Пиридин-2-ил	p-Tol	35	345	526	1.70	14
Пиридин-2-ил	4-PhC ₆ H ₄	36	391	559	1.35	10

Стоксовы сдвиги и времена жизни люминесценции, находящиеся в микросекундном диапазоне, свидетельствуют о триплетной природе люминесценции этих комплексов. Как видно из таблицы 2, полоса эмиссии в комплексах N-бензгидрильными заместителями находится в более синей области по сравнению с N-арильными аналогами. Для R-тиенилэтильных производных значения максимума эмиссии несколько выше (≈ 10 нм) по сравнению с R-пиридилэтильными аналогами. Как и в случае моно-лигандного комплекса **23**, для комплекса **36** с N-бифенилзамещенным 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаном наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии на 30 нм до λ_{max} 560 нм. Важно отметить значительное увеличение квантового выхода при переходе от заряженных хлоридных комплексов к нейтральным иодо-комплексам, где атом галогена координирован по металлуцентру. Согласно квантово-химическим расчетам природа люминесценции димерных биядерных комплексов золота(I) **28-36** не зависит от катионной или нейтральной природы комплекса и обусловлена кластер-центрированными переходами.

Синтез комплексов Cu (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

В отличие от ионов золота (I), катионы меди (I) в комплексах, как правило, реализуют трехкоординированную тригонально-планарную либо четырехкоординированную тетраэдрическую геометрию. При комплексообразовании с бисфосфиновыми лигандами образуются хелатные и, реже, мостиковые комплексы. Для получения люминесцирующих комплексов меди (I) необходимым условием является координация хромофорного фрагмента (либо его близкое пространственное расположение) по металлу, когда реализуется перенос заряда с металла на лиганд ($^3\text{MLCT}$), и/или формирование кластерного ядра, когда триплетное состояние обусловлено кластер-центрированными переходами (^3CC). С этой точки зрения, *R*-пиридилэтилзамещенные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны имеют большой потенциал как лиганды, в которых наряду с фосфиновыми донорными центрами в комплексообразовании способны участвовать атомы азота пиридилных фрагментов за счет гибкого этиленового спейсера. Для оценки влияния периферийных донорных центров на структуру образующихся комплексов и их оптические свойства, в данной работе также были использованы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, содержащие тиофенилэтильные заместители при атомах фосфора, где также присутствует гетероароматический фрагмент, однако гетероатом не способен участвовать в координации меди(I).

При взаимодействии 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **9**, **10**, **15-18** с тетрафторборатом меди (I) в соотношении $L : M = 2 : 1$, были получены бис *P,P*-хелатные комплексы **37-42** с количественными выходами (Схема 5).

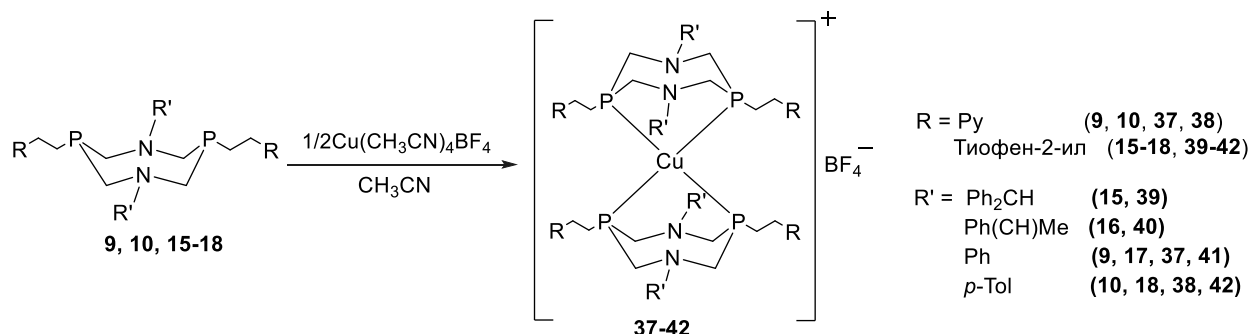


Схема 5. Синтез комплексов **37-42**.

В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах комплексов **37-42** наблюдается уширенный синглет при -14 – -17 м.д. Смещение сигнала в слабые поля на 40-60 м.д. относительно сигнала свободного лиганда свидетельствует о хелатной координации дифосфинового лиганда. В масс-спектрах ESI соединений **37-42** наблюдается единственный пик, соответствующий катиону комплекса.

Структура комплексов **38**, **41** и **42** подтверждена РСА монокристаллов, полученных осаждением дибутиловым эфиром из раствора комплексов в ацетонитриле (Рисунок б).

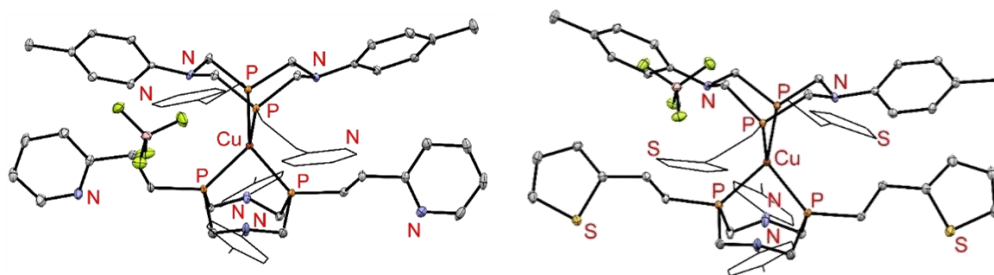


Рисунок 6. Молекулярные структуры соединений **38** (слева) и **41** (справа).

В соединениях **38**, **41** и **42** катион комплекса имеет состав L_2Cu , где ион меди(I) хелатирован двумя циклическими дифосфиновыми лигандами и имеет тетраэдрическую геометрию лигандного окружения. Лиганды имеют конформацию искаженное «кресло-кресло». Периферийные донорные центры в координации не участвуют.

Изменение стехиометрии реакции 1,5-диарил-3,7-бис(2'-пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **9** и **10** с тетрафтороборатом меди (I) до соотношения реагентов 1 : 1 привело к получению катионных комплексов **43** и **44** с P,P-мостиковой P,N-хелатной координацией дифосфиновых лигандов (Схема 6).

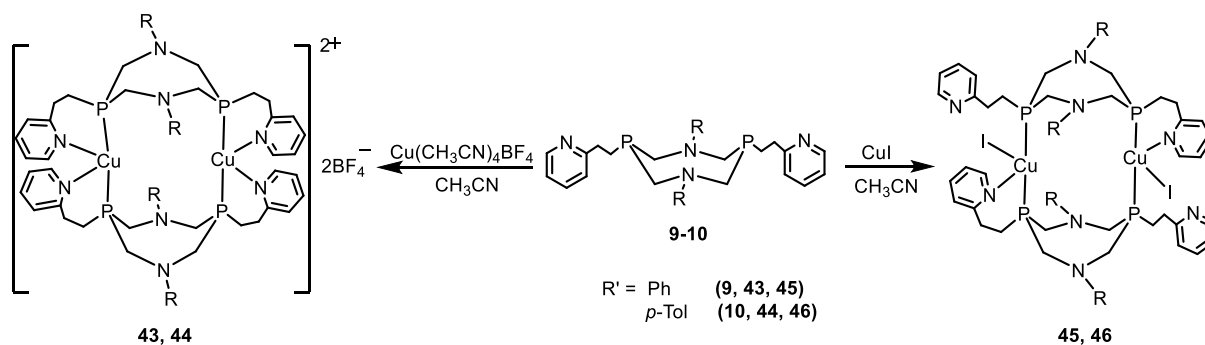


Схема 6. Синтез комплексов **43-46**

Оказалось, что природа противоиона в исходной соли вносит вклад в структуру образующегося комплекса. Так, в аналогичной реакции с иодидом меди были получены нейтральные комплексы **45** и **46**, где вместо атома азота одного из пиридинных фрагментов координационную сферу иона меди дополнил иодо-лиганд (Схема 6). В ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ спектрах комплексов **43** и **44** регистрируется один уширенный синглет при -21 — -24 м.д., тогда как для комплексов **45** и **46** регистрируется по два равноинтенсивных сигнала при -27 и -39 м.д. (**45**), и при -31 и -39 м.д. (**46**), свидетельствующие об неэквивалентности атомов фосфора.

Структура комплексов **44** и **46** была подтверждена методом РСА (Рисунок 6). Оба соединения являются димерными металломакроциклическими комплексами, где два иона меди(I) связывают два диазидифосфациклооктановых лиганда по атомам фосфора. В катионном комплексе **44** тетраэдрическая геометрия лигандного окружения ионов меди(I) достраивается атомами азота пиридинных фрагментов, давая четыре шестичленных хелатных цикла. В нейтральном комплексе **46** тетраэдрическая геометрия катионов меди(I) достраивается атомом азота одного пиридинного фрагмента лиганда и иодо-лигандом, при этом другой пиридинный фрагмент у каждого лиганда остается свободным. В обоих комплексах

восьмичленные циклические лиганды имеют твистованную «кресло-ванна» конформацию (Рисунок 7).

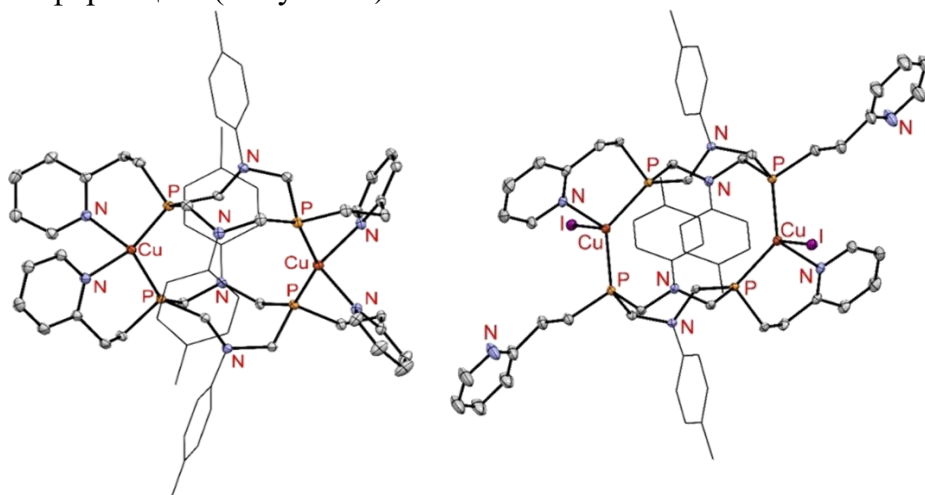


Рисунок 7.
Молекулярная структура соединений **44** (слева) и **46** (справа).

Увеличение количества иодида меди (I) в реакции с лигандами **9** и **10** (соотношение L : M = 1 : 2) вместо ожидаемых биядерных комплексов LCu_2I_2 , полученных в нашей группе ранее на основе N-бензил-P-пиридилэтилзамещенных 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов привело к образованию смеси комплексов состава $L_2Cu_2I_2$ **45**, **46** и $L_2Cu_6I_6$ **47**, **48**, соответственно (Схема 7).

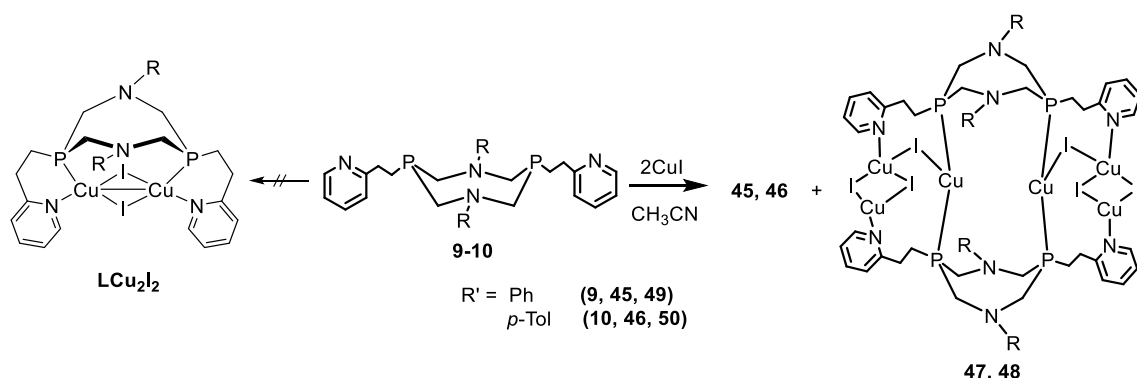


Схема 7. Синтез комплексов **45-48**.

Проведение реакции между дифосфинами **9-12** и **14** с иодидом меди в стехиометрическом соотношении 1 : 3 привело к образованию исключительно комплексов **47**, **48**, а также их аналогов **49-51** с хорошими выходами (Схема 8).

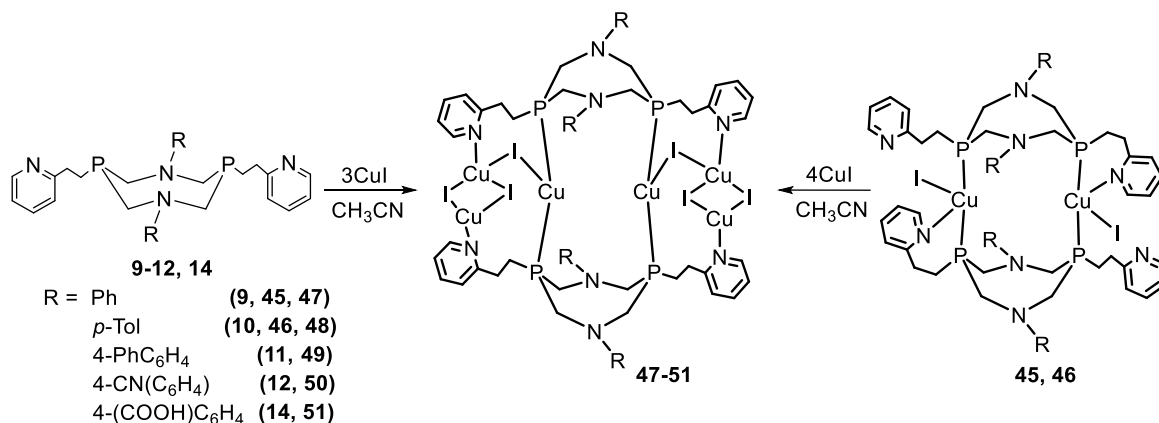


Схема 8. Синтез комплексов **47-51**.

Комплексы **47**, **48** также были получены встречным синтезом из биядерных комплексов меди(I) **45** и **46**, содержащих свободные доступные координационные центры, с 4 эквивалентами CuI (Схема 8). Комплексы были охарактеризованы методами ЯМР ^1H и ^{31}P -спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Кристаллы комплексов **47** и **48** были получены перекристаллизацией из ацетонитрила. Согласно данным РСА, комплексы **47** и **48** имеют состав $\text{L}_2\text{Cu}_6\text{I}_6$, где два диазидифосфациклооктановых лиганда связаны Cu_3I_3 -фрагментами (Рисунок 8).

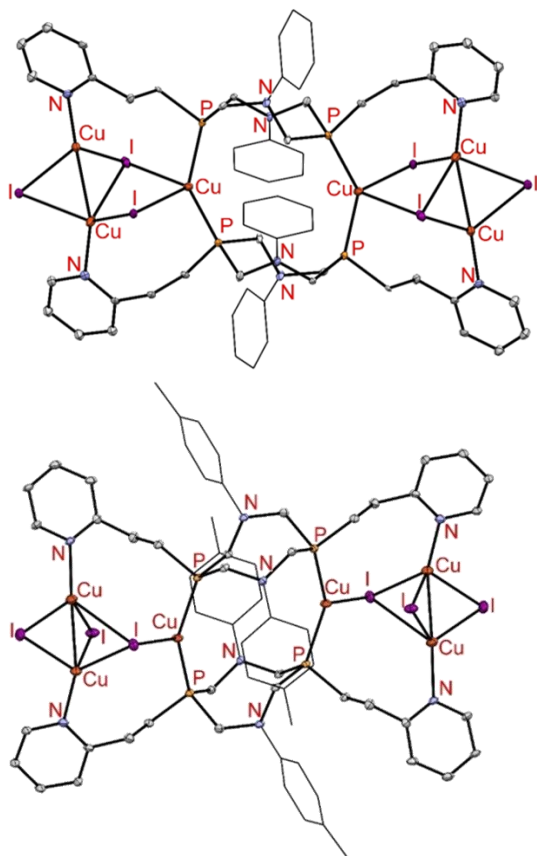


Рисунок 8. Молекулярные структуры комплексов **47** (сверху) и **48** (снизу)

атомах фосфора при взаимодействии с тетрафтороборатом меди (I) ведут себя как классические P,P-хелатирующие лиганды, давая моноядерные бис-хелатные комплексы. Введение пиридилэтильных заместителей к атомам фосфора значительно расширяет координационные способности этих лигандов за счет координации одного или двух пиридилных фрагментов наряду с координацией атомов фосфора, что приводит к получению разнообразных моно-, би- и гексаядерных структур с тетрафтороборатом или иодидом меди(I). Показано, что наличие в комплексах свободных пиридилных фрагментов, способных координировать ион металла, позволяет использовать их в качестве металлолигандов для дальнейшей модификации комплексов.

Синтез гетерометаллических Au (I) / Cu (I) комплексов на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

Возможность использования P,P-мостиковых металломакроциклических комплексов золота(I) **27-36** с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, содержащих

Формально каждый Cu_3I_3 металл-галоидный фрагмент можно разделить на 2 части: Cu_2I_2 -ядро формы «бабочка» с двумя ионами меди (I), связанными между собой двумя ионами иода, где третье координационное место у каждого из ионов меди (I) занимает N-атом пиридилной группы. Этот Cu_2I_2 -фрагмент одним (для **48**) или двумя (для **47**) йодидными мостиками связан с третьим ионом меди (I), координируемым двумя атомами фосфора двух лигандов.

Таким образом, 1,5,3,7-диазидифосфациклоктаны, содержащие гетероароматические фрагменты при атомах фосфора, отдаленные от него этиленовым спейсером, образуют моно-, би- и трехядерные комплексы с солями меди(I). При этом структура образующегося комплекса зависит от стехиометрического соотношения лиганд-металл, координирующей способности противоиона в соли металла, и дентатности лиганда. Лиганды с тиофенилэтильными заместителями при

некоординированные пиридилные фрагменты, в качестве металлолигандов для конструирования гетерометаллических гексаядерных Au^I/Cu^I комплексов, аналогичных гомометаллическим комплексам **47-51**, была продемонстрирована на примере синтеза комплексов **52**, **53** (Схема 9).

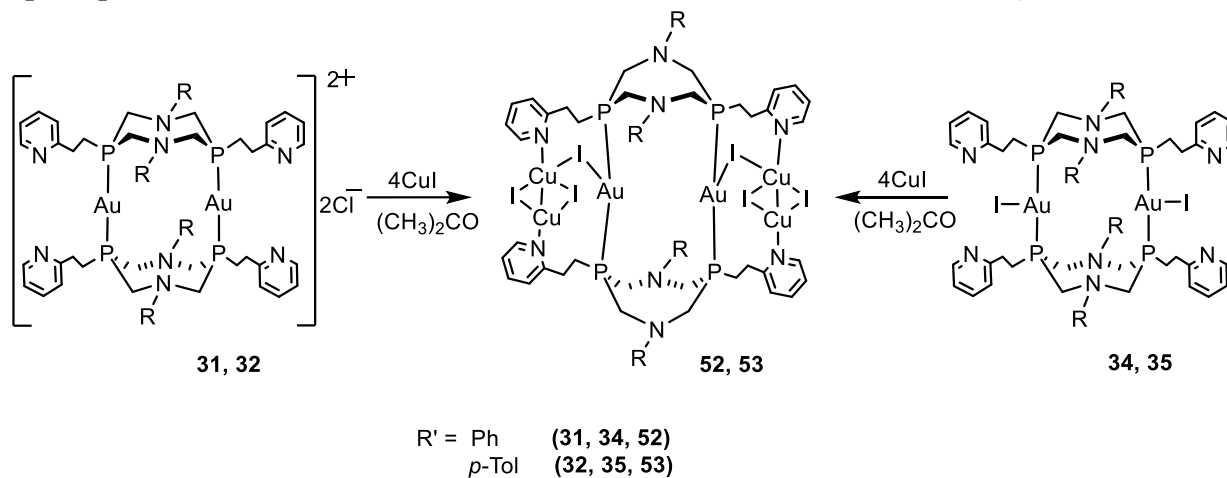


Схема 9. Синтез комплексов **52** и **53**.

При этом, выход комплексов **52**, **53** из йодо-комплексов золота **34** и **35** значительно выше (около 75%), чем из хлоридных комплексов **31** и **32** (около 25%), что связано, вероятно, с конкурентной реакцией ионного обмена хлоридных комплексов и йодида меди. Состав и структура комплексов **52**, **53** установлены комплексом физико-химических методов анализа (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ЭА) и подтверждена данными РСА для соединения **53** (Рисунок 9).

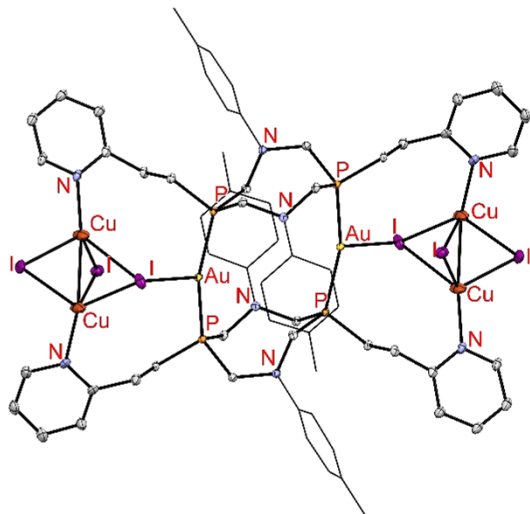


Рисунок 9. Молекулярная структура соединения **53**.

Структура комплекса **53** аналогична структуре комплекса **48**. Соединение **53** представляет собой гексаядерный комплекс, содержащий два эквивалентных фрагмента $AuCu_2I_3$. Лиганд в комплексе имеет P,P-мостиковую координацию по двум катионам золота (I), и P,N-мостиковую координацию по Cu_2I_2 фрагментам. Фрагменты Cu_2I_2 дополнительно связаны йодидным мостиком с ионами золота (I), что вместе с линейной координацией атомами фосфора двух лигандов приводит к T-образной координационной геометрии. Оба лиганда находятся в твист «кресло-ванна» конформации.

Люминесцентные свойства комплексов $Cu(I)$ и гетерометаллических комплексов $Au(I)/Cu(I)$ с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами.

Для моноядерных бис-P,P-хелатных комплексов меди (I) **38-42**, в которых не наблюдается координации гетероциклических фрагментов, регистрируется слабоинтенсивная эмиссия с максимумами в области 410-470 нм (Рисунок 10, Таблица 3).

Таблица 3. Фотофизические данные комплексов **38-42**.

R	R'	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , нс	Φ , %
Пиридин-2-ил	p-Tol	38	394	470	14	<1
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	39	334	430	5.0	<1
Тиофен-2-ил	Ph(CH)Me	40	351	429	4.0	<1
Тиофен-2-ил	Ph	41	361	420	4.2	<1
Тиофен-2-ил	p-Tol	42	363	435	3.3	<1

Небольшие Стоксовы сдвиги (50-90 нм) и наносекундные времена жизни люминесценции комплексов **38-42** указывают на синглетную природу люминесценции (Таблица 3). Обращает на себя внимание батохромный сдвиг полосы эмиссии комплекса **38** на основе Р-пиридилэтильного лиганда по сравнению с его тиофенильными аналогами **39-42** на ~50 нм. При температуре 77К для комплексов **39, 40** на основе лигандов с N-бензильными заместителями наблюдается увеличение интенсивности полосы эмиссии без изменения ее положения, тогда как для комплексов **41, 42** с N-арильными заместителями наблюдается смещение полосы эмиссии в красноволновую область на 60 нм (Рисунок 10).

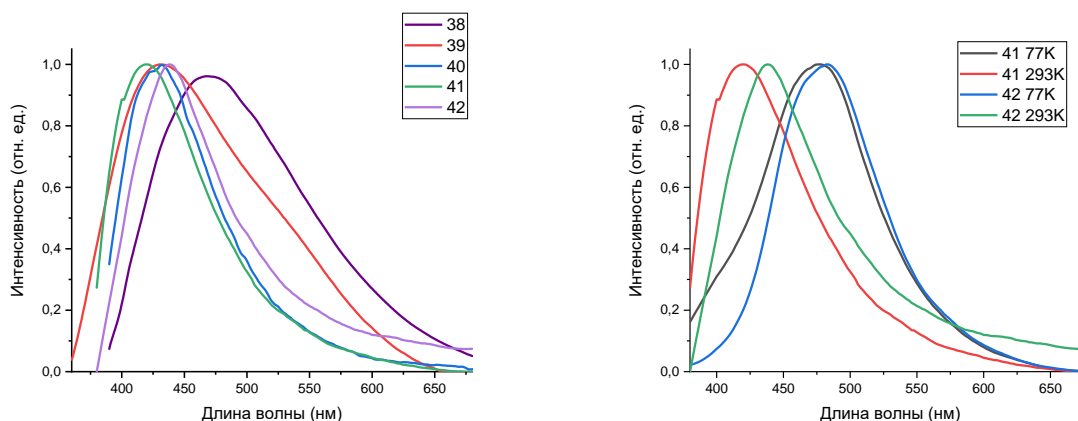


Рисунок 10. Твердофазные спектры эмиссии комплексов **38-42** (слева); комплексов **41** и **42** при 77К и 293К (справа).

Таблица 4. Фотофизические данные комплексов **44 -53**.

R'	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %
p-Tol	44	374	525	0.93	2.5
Ph	45	330	481	0.06	27
p-Tol	46	331	477	0.02	12.6
Ph	47	386	521	3.40	10.5
p-Tol	48	343	462	4.40	12.5
4-PhC ₆ H ₄	49	387	559	0.97	9.5
4-CN(C ₆ H ₄)	50	384	525	3.50	8
4-CO ₂ H(C ₆ H ₄)	51	377	528	0.30	8.5
Ph	52	358	484	1	11
p-Tol	53	350	463	1	7

(Рисунок 11, Таблица 4).

В отличие от мооядерных комплексов **38-42**, в димерных биядерных комплексах **44-46**, в которых реализуется координация одного или двух пиридилных фрагментов лиганда с ионом меди (I) наблюдается интенсивная эмиссия в области 480 - 545 нм

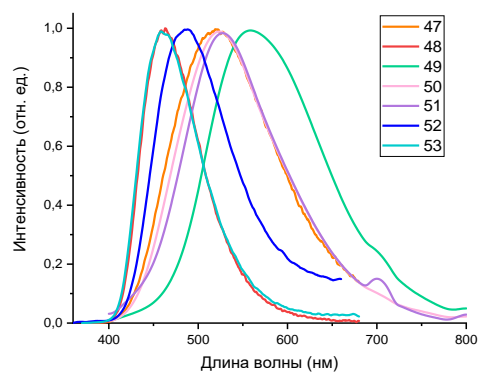
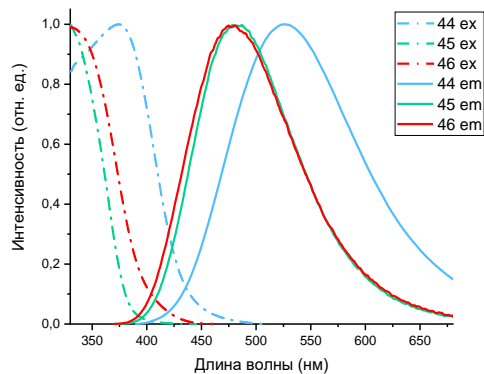
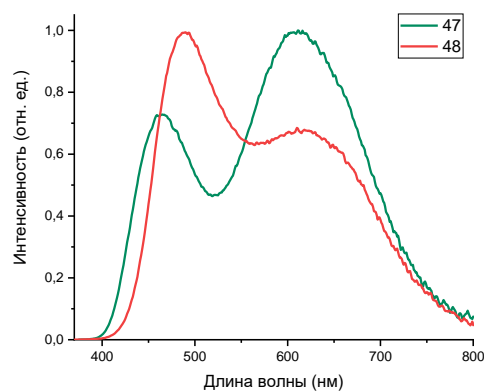
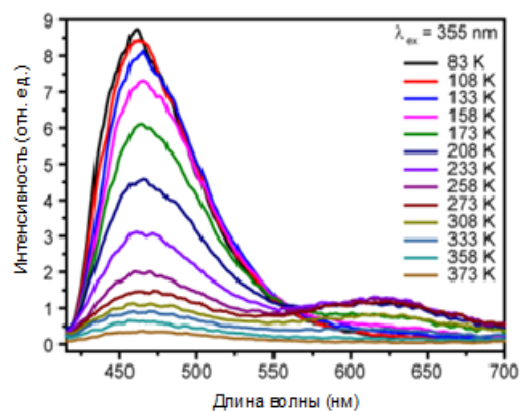


Рисунок 11. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов **44–46** (сверху), **47–53** (снизу)

эмиссии регистрируются по две полосы эмиссии с максимумами 462 и 610 нм для **47а**, и 489 нм и 620 нм для **48а**, при этом люминесценция комплекса **48а** визуализируется как белая (Рисунок 12а).



а)



б)

Рисунок 12. а) Твердофазные эмиссии комплексов **47а** и **48а**; б) твердофазные спектры эмиссии комплекса **48а**, измеренные в диапазоне температур от 83 до 373К.

Полоса эмиссии для комплекса **44**, в котором все пиридилльные фрагменты участвуют в координации ионов меди, регистрируется в более длинноволновой области по сравнению с комплексами **45** и **46**, где координирован только один из пиридилльных фрагментов лиганда.

Гексаядерные гомо- и гетерометаллические комплексы **47–51** проявляют интенсивную фосфоресценцию в синей и сине-зеленой области спектра (Рисунок 11, Таблица 4). Как и в случае комплексов золота **23** и **36**, для комплекса **49** с бифенильными заместителями при атомах азота наблюдается bathochromное смещение полосы эмиссии относительно полос эмиссии остальных гексаядерных комплексов меди(I). Согласно квантово-химическим расчетам за эмиссию этих комплексов отвечают ${}^3(X+M)LCT$ переходы.

Было обнаружено, что кристаллосольваты комплексов **47** и **48** при контакте с воздухом теряют сольватированный растворитель, при этом образуя новые кристаллические фазы **47а** и **48а**, для которых в спектрах

Для комплекса **48a** была исследована зависимость относительной интенсивности полос эмиссии (luminescence intensity ratio - LIR) в зависимости от температуры в от 83 до 373 К (Рисунок 12б). Интересно, что LIR демонстрирует немонокотное поведение: значение уменьшается в пределах 83–273 К, но затем немного увеличивается, что позволяет рассматривать комплексы **47a** и **48a** в качестве потенциальных ратиометрических молекулярных термометров.

В **заклучении** к диссертации сформулированы основные результаты и выводы, а также обозначены перспективы и направления развития данной работы.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методы синтеза новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих пиридилэтильные и тиофенилэтильные заместители при атомах фосфора и арильные или арилалкильные заместители при атомах азота, на основе 2-(пиридин-2'-ил)этилфосфина и впервые полученного 2-(тиенил-2'-ил)этилфосфина.
2. Впервые обнаружено, что N-арилзамещенные диазидифосфациклооктаны в растворах существуют в виде равновесной смеси цис- и транс-изомеров с конформацией «кресло-кресло» с син-ориентацией НЭП атомов фосфора для цис-изомера и конформацией «твист-кресло-кресло» с анти-ориентацией НЭП атомов фосфора для транс-изомера.
3. Установлено, что конформация 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов в кристаллическом состоянии зависит от природы заместителей при атомах азота: в 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанах с арилалкильными заместителями НЭП атомов фосфора имеют «син»-ориентацию и направлены друг к другу, а с арильными заместителями имеют «син»-ориентацию и направлены друг от друга, что оказывает существенное влияние на структуру образующихся комплексов.
4. Показано, что 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны с тиофенилэтильными и пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора (L) с галогенидами золота образуют биядерные нейтральные комплексы состава $L_2(AuCl)_2$, нейтральные и заряженные металломакроциклические комплексы состава $L_2Au_2X_2$, в которых дифосфиновый лиганд имеет P,P-мостиковую координацию. Показано, что предорганизованность НЭП атомов фосфора в 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанах с арилалкильными заместителями у атомов азота способствует реализации ауروفильных взаимодействий в образующихся комплексах.
5. Разработаны методы синтеза моноядерных бис-P,P-хелатных комплексов состава $[L_2Cu]BF_4$ на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с тиофенилэтильными и пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора. Показано, что донорные центры на периферии 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана – атомы азота пиридилэтильных заместителей у атомов фосфора - стабилизируют биядерные металломакроциклические P,P-

- мостиговые комплексы состава $[L_2Cu_2I_2]$ и $[L_2Cu_2](BF_4)_2$ за счет дополнительных двух или четырех P,N-хелатных связываний соответственно.
- Показано, что моно- и биядерные комплексы меди(I) и золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктами с тиофенилэтильными и пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора проявляют умеренную и интенсивную люминесценцию в области 440-560 нм. Обнаружено, что нейтральные биядерные макроциклические комплексы золота $[L_2Au_2I_2]$ имеют значительно более высокие квантовые выходы (до 40%) по сравнению с аналогичными катионными комплексами $[L_2Au_2]Cl_2$. Координация двух дополнительных пиридилных групп по атомам меди в комплексах $[L_2Cu_2](BF_4)_2$ вместо атомов йода в сходных $[L_2Cu_2I_2]$ комплексах приводит к батохромному смещению полосы эмиссии.
 - Разработан метод синтеза гексаядерных гомо- и гетерометаллических комплексов $[L_2(MCu_2I_3)_2]$ (M=Cu, Au, L = P-пиридилэтилзамещенный 1,5,3,7-диазадифосфациклооктан) из P,P-мостиговых биядерных металломакроциклических комплексов $[L_2(MI)_2]$ и иодида меди, где уникальное MCu_2I_3 ядро формируется за счет координации вводимых ионов меди атомами азота несвязанных пиридилных групп с образованием Cu_2I_2 -ядра и его μ -I координации с «материнским» ионом металла. Гомометаллические гексаядерные комплексы меди(I) на основе N,N-диарилзамещенных 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов обладают эффективной ($\phi \approx 20\%$) температурно-зависимой двухполосной люминесценцией, визуализирующейся в редком белом цвете.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

- Strel'nik I., **Dayanova I.**, Krivolapov D., Litvinov I., Musina E., Karasik A., Sinyashin O. Unpredicted concurrency between P,P-chelate and P,P-bridge coordination modes of 1,5-diR-3,7-di(pyridine-2-yl)-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands in copper(I) complexes, *Polyhedron*, **2018**, 139, 1-6
- Strel'nik I., **Dayanova I.**, Kolesnikov I., Fayzullin R., Litvinov I., Samigullina A., Gerasimova T., Katsyuba S., Musina E., Karasik A. The assembly of unique hexanuclear copper(I) complexes with effective white luminescence, *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58, 1048-1057
- Karasik A., Strel'nik I., Musina E., **Dayanova I.**, Elistratova J., Mutafina A., Sinyashin O. Luminescent complexes of 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes with coinage metals, *Phosphorus, Sulfur And Silicon* **2019**, 194, 410-414
- Karasik A., Musina E., Strel'nik I., **Dayanova I.**, Elistratova J., Mustafina A., Sinyashin O. Luminescent complexes on a scaffold of P2N2-ligands: design of materials for analytical and biomedical applications, *Pure Appl. Chem.*, **2019**, 91, 839-849
- Elistratova J., Fayzullin B., **Dayanova I.**, Strel'nik I., Strel'nik A., Gerasimova T., Fayzullin R., Babaev V., Khrizanforov M., Budnikova Y., Musina E., Katsyuba S., Karasik A., Mustafina A., Sinyashin O. Reversible temperature-responsible

- emission in solutions within 293–333 K produced by dissociative behavior of multinuclear Cu(I) complexes with aminomethylphosphines, *Inorganica Chimica Acta*, **2019**, 498, 1-10
6. **Dayanova I.**, Shamsieva A., Strelnik I., Kolesnikov I., Fayzullin R., Musina E., Hey-Hawkins E., Karasik A. Assembly of heterometallic AuICu₂I₂ cores on the scaffold of NPPN-bridging cyclic bisphosphine, *Inorganic Chemistry*, **2021**, 60, 7, 5402–5411
 7. **Dayanova I.**, Strelnik I., Musina E., Karasik A. Synthesis of 1,5-diaza 3,7-diphosphacyclooctanes containing pyridylethyl substituents at phosphorus atoms and their luminescence complexes (I), II Youth school-conference of students, PG students and young scientists "Materials and technologies of the XXI century", Kazan, Russia, **2017**, Book of Abstracts
 8. Strelnik I., **Dayanova I.**, Musina E., Loenecke P., Hey-Hawkins E., Karasik A. The synthesis of novel 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes containing thienylethyl substituents, *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, Saint Petersburg, Russia, **2019**, Book of Abstracts, P. 451
 9. **Dayanova I.**, Poryvaev. T., Strelnik I., Shamsieva A., Islamov D., Hey-Hawkins E., Musina E., Karasik A. Cu(I) and Au(I) complexes of 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes containing 2-ethyl(thiophen-2'-yl) substituents at phosphorus atoms, *International conference "Organometallic Chemistry Around the World" (7th Razuvaev Lectures)*, Nizhny Novgorod, Russia, **2019**, Book of Abstracts, P. 84
 10. **Даянова И.Р.**, Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А. Комплексы Cu(I) и Au(I) с гетероарилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, **2020**, С.190-191
 11. **Даянова И.Р.**, Стрельник И.Д., Герасимова Т.П., Файзуллин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А. Дизайн гетерометаллических комплексов d¹⁰ металлов с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, **2021**, С.27
 12. **Dayanova I.R.**, Gerasimova T.P., Strelnik I.D., Musina E.I., Karasik A.A. Pyridylethyl-substituted 1,5-diaza-3,7-diphosphaoctanes for the synthesis of luminescent complexes with d¹⁰-metals, XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021», Saint-Petersburg, Russia, **2021**, 198