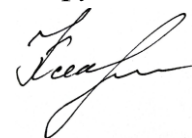


На правах рукописи



Ксенофонтов Александр Андреевич

**СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II)
С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ
ЛИГАНДАМИ**

02.00.04 – физическая химия

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Антина Елена Владимировна

**Официальные
оппоненты:**

Остроушко Александр Александрович
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
кафедра физической и неорганической химии
Института естественных наук и математики,
профессор кафедры,
НИИ физики и прикладной математики,
отдел химического материаловедения,
заведующий отделом, главный научный сотрудник
отдела

Кутырева Марианна Петровна

кандидат химических наук, доцент
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный
университет»,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
кафедра неорганической химии,
доцент кафедры

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится 12 декабря 2019 года в 10:00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 002.106.01 при ИХР РАН по адресу: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1, тел.: (4932)336272, e-mail: dissovet@isc-ras.ru, факс (4932)336237.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ИХР РАН <http://www.isc-ras.ru/?q=ru/deyatelnost/dissertacionnyy-sovet/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Е.В. Антина

Актуальность темы и степень ее разработанности. В настоящее время исследования в области создания и описания свойств люминофоров на основе координационных соединений дипиррометенов проводятся очень интенсивно. Особый интерес вызвали бор(III)дипиррометенаты (BODIPY), что обусловлено чрезвычайно широким спектром их практического использования, в том числе, в медико-биологических исследованиях, а также в качестве компонентов жидкостных и полимерных активных сред перестраиваемых лазеров и лимитеров мощного оптического излучения. На ряду с этим повышенное внимание уделяется апробации флуоресцентных сенсоров и гибридных материалов на их основе в областях экологического назначения. Успешное решение современных задач аналитико-экологического мониторинга требует создания новых высокочувствительных, селективных и экономически выгодных экспресс-методов детектирования в различных средах *in vitro* и *in vivo* микро- и ультрамикроколичеств токсичных и биологически значимых аналитов, в том числе, N- и O-содержащих и ароматических органических растворителей, аминов, спиртов, стероидов, аминокислот и др. В этой связи одной из наиболее перспективных платформ для создания полифункциональных флуоресцентных сенсоров представляется новый класс люминофоров на основе координационных соединений цинка(II) с тетрадентатными бис(дипиррометеновыми) лигандами (H_2L). Биядерные гомолептические двухспиральные геликаты $[Zn_2L_2]$ наряду с четкими, индивидуальными спектрами поглощения и испускания, отличаются высокой чувствительностью характеристик флуоресценции к природе растворителя. Квантовый выход флуоресценции геликатов $[Zn_2L_2]$ достигает 100% в неполярных средах, частично или почти полностью тушится в ароматических и полярных растворителях. В связи с этим выдвинуто предположение, что тушение флуоресценции связано с образованием супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2]$ с электронодонорными и ароматическими соединениями. Экспериментальное обоснование причин наблюдаемого явления позволит целенаправленно использовать $[Zn_2L_2]$ люминофоры в качестве флуоресцентных сенсоров специфически сольватирующих молекул электронодонорных и ароматических соединений в различных средах.

Бис(дипиррометенаты) *d*-металлов ($[M_2L_2]$) весьма «молодой» класс люминофоров, до настоящего времени отсутствовали представления об особенностях их сольватации, о координационной ненасыщенности и способности присоединять дополнительные лиганды, механизмах и количественных характеристиках процессов образования супрамолекулярных структур с электронодонорными N-, O-содержащими и ароматическими молекулярными лигандами и влиянии этих процессов на люминесценцию красителей этого класса. В следствие этого не разработанными оставались представления о чувствительности и селективности спектрального отклика бис(дипиррометеновых) люминофоров в реакциях супрамолекулярного

комплексобразования и возможностях их применения в анализе N-, O-электронодонорных и ароматических аналитов различных классов.

Цель диссертационного исследования заключалась в развитии фундаментальных представлений о процессах образования, структуре и свойствах супрамолекулярных комплексов *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) с электронодонорными и ароматическими соединениями, закономерностях влияния структурных факторов и условий среды на сенсорные характеристики дипиррометеновых люминофоров по результатам экспериментальных и квантово-химических исследований.

Поставленная цель потребовала решения следующих **основных задач**:

- квантово-химическое прогностическое моделирование DFT методами: геометрии, структурных и электронных параметров, орбитального строения молекул $[M_2L_2]$ с учетом свойств различных по природе растворителей;
- исследование зависимостей спектрально-люминесцентных характеристик $[Zn_2L_2]$ люминофоров от состава бинарных смесей «циклогексан–X» (X – ацетон, этанол, ДМФА, ДМСО, пиридин, ДЭА, ТЭА), электронодонорных свойств и параметров полярности, особенностей строения N- и O-содержащих соразтворителей–аналитов;
- исследование зависимостей спектрально-люминесцентных характеристик $[Zn_2L_2]$ люминофоров от состава бинарных смесей «циклогексан–А» (А – бензол, толуол, *мета*-, *орто*-, *пара*-ксилол), параметров ароматичности и молекулярной структуры ароматических соразтворителей–аналитов;
- сравнительный анализ состава и устойчивости супрамолекулярных продуктов реакций комплексобразования $[Zn_2L_2]$ с N-, O-содержащими и ароматическими аналитами в растворах по результатам спектрофлуориметрического и 1H ЯМР титрования, показателей чувствительности и селективности $[Zn_2L_2]$ люминесцентных сенсоров;
- получение кристаллосольватов $[Zn_2L_2]$ с молекулами X и А, определение их состава, устойчивости в растворах и стабильности в твердой фазе по данным РФА, ИК-, 1H ЯМР, DOSY, масс-спектрального и термогравиметрического анализа, исследование спектрально-люминесцентных характеристик сольватов в циклогексане;
- квантово-химическое моделирование механизмов самосборки и геометрического строения супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2]$ с электронодонорными и ароматическими молекулярными лигандами и обоснование механизма тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ в составе супрамолекулярных структур.

Научная новизна. Впервые по результатам экспериментальных и теоретических исследований доказано, что тушение флуоресценции геликатов $[Zn_2L_2]$ в полярных и ароматических средах обусловлено процессами образования устойчивых супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ за счет дополнительной координации электронодонорных молекул (X) атомами цинка(II) или π -стекинга молекул ароматических соединений (А) с пиррольными ядрами *бис*(дипиррометеновых) лигандов соответственно.

Впервые показано, что квантово-химическое моделирование DFT методами адекватно отражает состав, геометрию, структурные и электронные параметры, орбитальное строение

как самих *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) с учетом различных по природе растворителей, так и их супрамолекулярных структур с электронодонорными ($[Zn_2L_2X_n]$) и ароматическими ($[Zn_2L_2A_n]$) молекулами и является надежным инструментом для прогностического анализа влияния структурных факторов и природы среды на спектрально-люминесцентные свойства дипиррометеновых люминофоров.

Установлены состав, геометрия супрамолекулярных структур $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ и предложены наиболее вероятные механизмы их образования. Установлен механизм тушения флуоресценции геликатов $[Zn_2L_2]$ в составе супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$, обусловленный фотоиндуцированным переносом электрона (PeT-механизм).

Впервые получены кристаллосольваты $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$, определены температурные интервалы их стабильности в инертной атмосфере аргона. Установлены закономерности изменения термической и энергетической стабильности сольваток комплексов в твердой фазе в зависимости от строения *бис*(дипиррометенового) аниона, молекулярных электронодонорных и ароматических лигандов.

Впервые исследованы спектрально-люминесцентные свойства (спектры поглощения, флуоресценции, квантовые выходы флуоресценции) супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ в циклогексане и установлены закономерности изменения эффективности тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ люминофоров в их составе от строения *бис*(дипиррометеновых), а также электронодонорных и ароматических лигандов.

Впервые обосновано использование показателя относительного изменения интенсивности на двух различных длинах волн спектра флуоресценции $[Zn_2L_2]$ люминофоров в качестве высоко чувствительного и селективного аналитического критерия для количественного определения N-, O-донорных и ароматических аналитов с пределами обнаружения до 10^{-5} – 10^{-7} моль/л.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты значительно расширяют существующие представления физической, координационной и супрамолекулярной химии открытоцепных олигопиррольных соединений. Установленные взаимосвязи «структура, среда → свойство» раскрывают основные способы управления спектрально-люминесцентными характеристиками геликатов $[Zn_2L_2]$ путем варьирования структуры тетрапиррольного лиганда и природы среды.

Экспериментально установленные зависимости изменения квантового выхода и кажущихся констант тушения флуоресценции геликатов $[Zn_2L_2]$ в составе супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ от электронодонорных характеристик и параметров ароматичности координируемых молекулярных лигандов, аналитические критерии количественного определения аналитов создают экспериментальную базу для разработки новых эффективных методик флуоресцентного определения микроколичеств (до 10^{-5} – 10^{-7} моль/л) N-, O-содержащих и ароматических соединений с использованием $[Zn_2L_2]$ в качестве флуоресцентных «On–Off»-сенсоров.

Разработанные представления в области физической, координационной и супрамолекулярной химии $[Zn_2L_2]$, чувствительности их флуоресценции к природе

сольватного окружения создают научную базу для получения новых спектральных сенсоров N- и O-электронодонорных и ароматических соединений различных классов (наркотики, стероиды, витамины и другие биоактивные вещества и их метаболиты).

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования стали общенаучные и специальные методы, такие как эксперимент, анализ, синтез, сравнение и квантово-химическое моделирование. Для обоснования результатов исследования использованы научные труды отечественных и зарубежных ученых в области химии и фотоники дипиррометеновых красителей и структурно-родственных пигментов макроциклической природы.

Для подтверждения состава, чистоты и изучения свойств синтезированных геликатов $[Zn_2L_2]$ и супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2X_n]$, $[Zn_2L_2A_n]$ в растворах и твердой фазе был задействован широкий спектр современных физико-химических методов. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) ($MoK\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 2θ : 3–30°). Элементный анализ проводился на элементном анализаторе Flash EA 1112 (Thermo Fisher Scientific, США). ИК-спектры кристаллических образцов снимали в таблетках KBr на ИК-Фурье-спектрофотометре VERTEX 80v (Bruker, Германия). 1H ЯМР и 2D DOSY спектры соединений в $CDCl_3$ и $DMCO-d_6$ регистрировали на приборе Bruker 500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц с использованием TMS в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры MALDI получены на масс-спектрометре Ultraflex III (Bruker, Германия). Спектрально-люминесцентные исследования выполнены на спектрометре CM 2203 (SOLAR, Беларусь). Масс-спектрометрический анализ газовой фазы проведен на термоаналитической установке STA 409 CD (Netzsch, Германия), снабженной масс-спектроскопической системой Скиммера QMG 422 (In Process Instruments, Германия). Термогравиметрические исследования проводились на микротермовесах TG 209 F1 (Netzsch, Германия). Квантово-химические исследования проведены с использованием программного пакета PC GAMESS v.12 на кластере MBC 100K межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты квантово-химического моделирования геометрии, структурных и электронных параметров, орбитального строения молекул $[M_2L_2]$ с учетом различных по природе растворителей;
2. Закономерности изменения спектрально-люминесцентных свойств геликатов $[Zn_2L_2]$ в зависимости от особенностей строения аниона *бис*(дипиррометенового) лиганда (L^{2-}) и состава бинарных смесей на основе циклогексана с электронодонорными или ароматическими соразтворителями;
3. Результаты комплексного исследования реакций супрамолекулярной самосборки геликатов $[Zn_2L_2]$ с электронодонорными и ароматическими молекулярными лигандами;
4. Закономерности влияния структурных факторов на состав, устойчивость в растворах и стабильность в твердой фазе, характеристики флуоресценции супрамолекулярных

комплексов $[Zn_2L_2]$ с электронодонорными ($[Zn_2L_2X_n]$) и ароматическими ($[Zn_2L_2A_n]$) молекулярными лигандами;

5. Результаты квантово-химического моделирования механизмов реакций супрамолекулярного комплексообразования $[Zn_2L_2]$ с электронодонорными и ароматическими молекулярными лигандами и обоснование механизма тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ в составе супрамолекулярных комплексов.

Достоверность полученных результатов и выводов. Достоверность результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с применением комплекса современных физико-химических методов исследования и современного высокоточного оборудования, согласованностью закономерностей и выводов, полученных на основании анализа экспериментальных и расчетных данных между собой, а также с данными современных литературных источников.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями. Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук «Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов» (номер государственной регистрации 01201260481) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 15-43-03081 p_центр_a, 16-33-00582 мол_a.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены на: XXI (Дубна, 2011), XXII (Санкт-Петербург, 2012) Менделеевском конкурсе студентов-химиков, Региональной студенческой научной конференции «Дни науки – 2011» (Иваново, 2011), «Дни науки – 2014» (Иваново, 2014), «Дни науки – 2015» (Иваново, 2015), IX Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2012), VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2014), XI (Туапсе, 2014), XIII (Туапсе, 2016) Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», VII (Иваново, 2015), VIII (Иваново, 2017) Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, 2015), X Всероссийской молодежной научно-инновационной школе «Математика и математическое моделирование» (Саров, 2016), VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2016), VIIIth International Symposium Design and Synthesis of Supramolecular Architectures, IInd Youth School on Supramolecular and Coordination Chemistry (Казань, 2016), Второй международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности» (Донецк, 2016), IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм

кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, 2017), XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения, Иваново, 2017), Кластере конференций 2018: XIII Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Суздаль, 2018).

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных по тематике диссертационной работы, подготовке и проведении большинства экспериментов и квантово-химических расчётов, обработке полученных данных и их интерпретации в соответствии с современными представлениями, в поиске закономерностей и обсуждении результатов, участии в написании научных публикаций совместно с научным руководителем и соавторами, формулировке основных положений и выводов диссертации, а также в представлении результатов исследований на конференциях различного уровня.

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования изложено в 17 статьях, опубликованных в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных Минобрнауки России для опубликования материалов кандидатской диссертации, включая базы данных Scopus и Web of Science, а также в тезисах 24 докладов, опубликованных в сборниках трудов конференций различного уровня.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 295 наименований, приложения А–Д. Работа изложена на 173 страницах и содержит 98 рисунков и 24 таблицы.

Благодарности. Представленное исследование стало возможным благодаря моим коллегам. Большую благодарность автор выражает своему научному руководителю д.х.н., проф. Антиной Елене Владимировне за умение направлять, тщательно проверять результаты исследования, давать критические и справедливые замечания и в то же время предоставлять свободу в воплощении научных идей. Автор искренне благодарен д.х.н., проф. Березину М.Б., к.х.н., с.н.с. Гусевой Г.Б., к.х.н. Нуранеевой Е.Н. и остальным сотрудникам лаборатории 1-7 ИХР РАН, а также д.х.н., с.н.с. Баранникову В.П., к.х.н., н.с. Ходову И.А., к.х.н., с.н.с. Петренко В.Е., к.х.н. Гуриной Д.Л., ассист. Ксенофонтовой К.В. (ИГХТУ) за помощь при выполнении научной работы на различных ее этапах, ценные научные консультации и всестороннюю поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

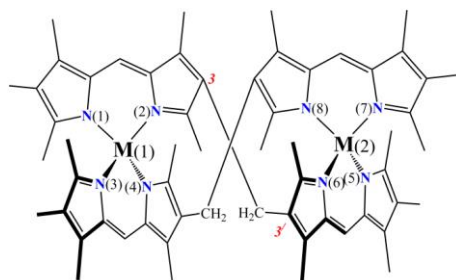
Во **введении** обоснованы актуальность научного направления, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, обозначены цели и задачи диссертационного исследования, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору известных литературных данных по химии и фотонике красителей и люминофоров на основе открытоцепных олигопирролов и их координационных соединений. Основное внимание уделено вопросам номенклатуры, синтеза, особенностям молекулярной структуры и современным направлениям практического применения *бис*(дипиррометеновых) лигандов и хелатов с *d*-металлами. Изложены современные аспекты использования теории функционала плотности (DFT) к описанию геометрических и физико-химических свойств координационных соединений *бис*(дипиррометенов). Аргументированы цели и задачи, обоснован выбор объектов и методов исследования.

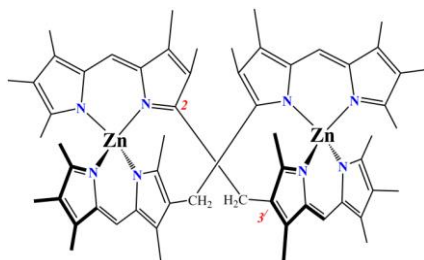
Экспериментальная часть работы (**Глава 2**) содержит сведения о чистоте использованных реактивов и соединений, об экспериментальных методиках синтеза, идентификации и анализа физико-химических свойств объектов исследования, о квантово-химических методах описания дипиррометеновых структур.

Среди рассмотренных в работе $[M_2L_2]$ геликатов, основными объектами исследования стали *бис*(дипиррометенаты) цинка(II) $[Zn_2(1)_2]$ - $[Zn_2(5)_2]$ и их супрамолекулярные комплексы с электронодонорными (ацетонитрил, ацетон, этанол, ДМФА, ДМСО, пиридин, ДЭА, ТЭА) и ароматическими (бензол, толуол, *n*-ксилол, *m*-ксилол, *o*-ксилол) молекулами. Дизайн молекулярных структур $[Zn_2L_2]$ включал варьирование: 1) изомерии декаметилзамещенных лигандов по 3,3'-, 2,3'- или 2,2'-позициям присоединения центрального *мезо*-спейсера к проксимальным пиррольным циклам в соответствующих структурах $[M_2(1)_2]$, $[Zn_2(2)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$; 2) числа метильных заместителей (4, 8 или 10) в пиррольных циклах 3,3'-*бис*(дипиррометеновых) лигандов в $[Zn_2(1)_2]$, $[Zn_2(4)_2]$ и $[Zn_2(5)_2]$ соответственно.

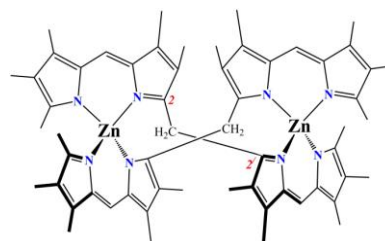
Третья глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных и квантово-химических результатов и включает четыре раздела.



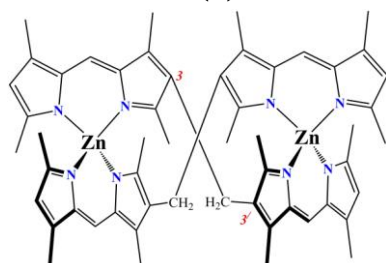
$[M_2(1)_2]$ (M: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II))



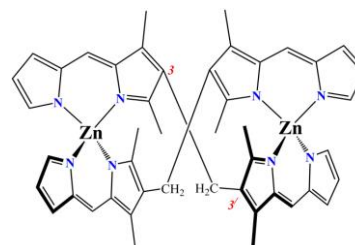
$[Zn_2(2)_2]$



$[Zn_2(3)_2]$



$[Zn_2(4)_2]$



$[Zn_2(5)_2]$

3.1. Квантово-химическое исследование электронной структуры и спектрально-люминесцентных свойств *бис*(дипиррометенатов) *d*-металлов

Спектрально-люминесцентные и многие другие свойства *бис*(дипиррометенатов) *d*-металлов весьма интересны для использования в композиционных материалах, оптических устройствах или для разработки эффективных флуоресцентных сенсоров, зондов для исследования различных объектов, в том числе биологических. Целенаправленный поиск *бис*(дипиррометенатов) с заданными практически полезными свойствами не возможен без научных представлений о взаимосвязи между молекулярным строением и свойствами, полученных на примере большой серии структурно-родственных соединений. Значительно ускорить получение целевых соединений технического и медицинского назначения помогут исследования природы флуоресценции *бис*(дипиррометенатов) на молекулярном уровне. В настоящее время использование детального квантово-химического анализа уже позволило найти решение многих фундаментальных и прикладных задач, связанных с пониманием влияния на спектрально-люминесцентные свойства соединений строения их молекул. Однако, квантово-химическим расчетам биядерных двухспиральных геликатов *бис*(дипиррометенов) было посвящено всего несколько работ, что связано со сложной

организацией молекул этих соединений, наличием в их структуре большого числа атомов, в том числе, многоэлектронных атомов *d*-металлов в качестве комплексообразователей. В связи с этим, нами было впервые проведено комплексное квантово-химическое исследование особенностей молекулярного строения и ряда свойств геликатов Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) и Hg(II) с декаметилзамещенными 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-*бис*(дипиррометенами).

Геометрическое строение. С учетом различий в фазовом состоянии результаты расчета методом B3LYP/def2-SVP молекулярной структуры геликатов $[M_2(1)_2]$, $[Zn_2(2)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$ находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися в научной литературе данными, ограниченными РСА геликатов $[Zn_2(1)_2]$, $[Co_2(1)_2]$, $[Ni_2(1)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$. Полученные на примере серии $[M_2(1)_2]$, $[Zn_2(1)_2]$ – $[Zn_2(5)_2]$ геликатов результаты значительно расширяют представления о влиянии природы комплексообразователя и лиганда на количественные характеристики структур биядерных двухспиральных геликатов *бис*(дипиррометенов) с тетраэдрической геометрией двух координационных узлов (Рисунок 1).

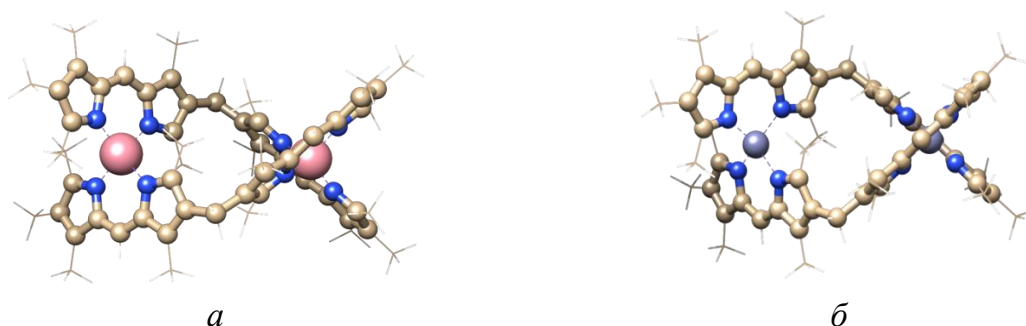


Рисунок 1. Структуры геликатов $[Cd_2(1)_2]$ и $[Zn_2(1)_2]$ (B3LYP/def2-SVP).

Отмечено, что основное влияние на молекулярные характеристики $[M_2L_2]$ геликатов оказывают природа комплексообразователя, геометрическая предорганизация лиганда, в основном, определяемая позициями присоединения центрального спейсера, а также эффекты стерического отталкивания алкильных заместителей и даже атомов водорода при C_α -позициях. В зависимости от природы комплексообразователя расстояние между координационными ядрами $M \cdots M$ в молекулах $[M_2L_2]$ увеличивается в последовательности геликатов: $[Cd_2(1)_2]$, $[Co_2(1)_2]$, $[Zn_2(1)_2]$, $[Hg_2(1)_2]$, $[Ni_2(1)_2]$, $[Cu_2(1)_2]$. Более сильное влияние на межъядерное расстояние оказывает расположение центрального спейсера в геликандах: величина $l(M \cdots M)$ увеличивается почти в два раза при замене 2,2'- на 2,3'- и 3,3'-*бис*(дипиррометеновые) лиганды в последовательности геликатов: $[Zn_2(1)_2]$, $[Zn_2(2)_2]$, $[Zn_2(3)_2]$. В геликате $[Zn_2(1)_2]$ диэдральный угол между дипиррометеновыми плоскостями близок к идеальному прямому (88.95°). Природа комплексообразователя не оказывает заметного влияния на значения диэдральных углов и степень спирализации однотипных по лиганду геликатов $[M_2L_2]$. Среднее значение

длин координационных связей М–N в молекулах $[M_2(1)_2]$ увеличивается с 2.004 Å до 2.181 Å в последовательности геликатов: $[Ni_2(1)_2]$, $[Co_2(1)_2]$, $[Zn_2(1)_2]$, $[Cu_2(1)_2]$, $[Cd_2(1)_2]$, $[Hg_2(1)_2]$. Анализ величин $l(M \cdots N)$ и образованных М–N связями углов показал, что наиболее существенное искажение тетраэдрической геометрии координационных узлов наблюдается в молекулах $[Ni_2(1)_2]$ и $[Cu_2(1)_2]$ (проявление эффекта Яна-Теллера). Искажение тетраэдрической геометрии координационных узлов усиливается и при замене в молекулах $[M_2L_2]$ анионов 3,3'-бис(дипиррометеновых) лигандов на 2,3'- или 2,2'-изомерные аналоги.

Спектрально-люминесцентные свойства. В TDDFT спектрах $[M_2(1)_2]$, $[Zn_2(2)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$ присутствуют три разноинтенсивные полосы, обусловленные S_0-S_n электронными переходами, что согласуется с экспериментальными данными по ЭСП. Для объяснения природы полос в ЭСП были получены десять синглетных возбужденных состояний $[M_2(1)_2]$, $[Zn_2(2)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$. TDDFT анализ показал, что положение полос в ЭСП, особенно первой наиболее интенсивной полосы, зависит от природы комплексообразователя и, особенно, от изомерии дипиррометеновых лигандов. Замена в геликате анионов 3,3'-бис(дипиррометена) на 2,3'- и 2,2'-аналоги вызывает значительный (до ~31 нм) батохромный сдвиг максимума S_0-S_1 полосы.

С целью выявления способов управления спектральными свойствами комплексов $[M_2(1)_2]$, $[Zn_2(2)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$ проведен анализ орбитальных энергий ($E_{ВЗМО}$, $E_{НСМО}$) и ширины ВЗМО–НСМО энергетических щелей (E_g) геликатов $[M_2(1)_2]$, $[Zn_2(2)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$. Анализ состава молекулярных орбиталей показал, что они представляют собой комбинации связывающих и разрыхляющих π -орбиталей. Первое возбужденное электронное состояние (S_1) возникает при переходе электрона с ВЗМО на НСМО (Рисунок 2). Природа металла комплексообразователя и лиганда существенно влияют на спектральные свойства бис(дипиррометенатов) d -металлов.

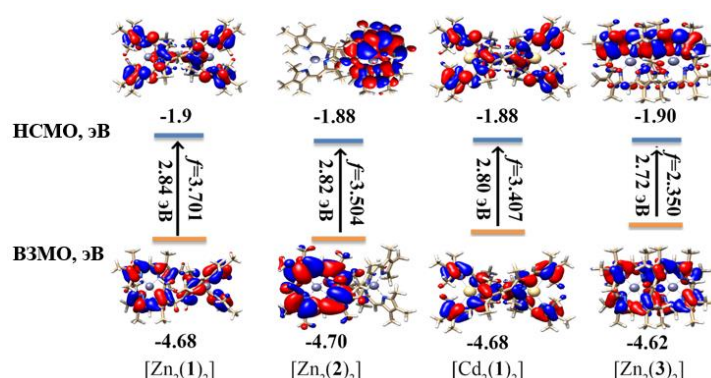


Рисунок 2. Вид граничных молекулярных орбиталей геликатов $[M_2L_2]$, значения силы осциллятора (f) и энергетической щели.

Замена комплексообразователя приводит к заметным увеличению $E_{ВЗМО}$ (до 1.5 эВ) и уменьшению E_g (на 2.4 эВ) при переходе от комплекса $[Zn_2(1)_2]$ к $[Co_2(1)_2]$. При замене 3,3'-бис(дипиррометенового) лиганда на 2,3'- и 2,2'-аналоги наблюдается увеличение

$E_{\text{ВЗМО}}$ и уменьшение E_g . Наблюдаемые закономерности хорошо согласуются с экспериментально выявленными тенденциями влияния структурных факторов на квантовый выход флуоресценции геликатов $[\text{M}_2\text{L}_2]$.

По результатам анализа молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) проведена оценка влияния природы растворителя на спектрально-люминесцентные свойства геликатов $[\text{Zn}_2(1)_2]$ – $[\text{Zn}_2(3)_2]$. Влияние природы растворителя (циклогексан, ацетон, ДМФА, ДМСО, триэтиламин) учитывалось в модели РСМ. Расчеты показали, что при увеличении электронодонорной способности растворителя наблюдается уменьшение энергии ВЗМО–НСМО щели, что вызвано перераспределением электронной плотности на дипиррометеновых фрагментах и координационных ядрах геликатов. Спектрофлуориметрические исследования подтверждают квантово-химический прогноз: комплексы $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ действительно проявляют интенсивную (до 100%) флуоресценцию в неполярных и слабо полярных углеводородах (циклогексан, гексан), а в полярных средах (ДМФА, ДМСО, триэтиламин и др.) наблюдается резкое (в ряде случаев до нуля) тушение флуоресценции.

3.2. Бис(дипиррометенаты) цинка(II) как флуоресцентные сенсоры N-, O-электронодонорных и ароматических соединений

С целью развития представлений о возможностях практического применения геликатов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ как перспективных флуоресцентных сенсоров полярных, электронодонорных и ароматических соединений проведено спектрофотометрическое и флуоресцентное титрование растворов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в циклогексане электронодонорными (ацетон, этанол, ДМФА, ДМСО, пиридин, ДЭА, ТЭА) и ароматическими (бензол, толуол, *m*-, *o*-, *p*-ксилол) соединениями. Показано, что в присутствии полярных и ароматических аналитов тип ЭСП геликатов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ сохраняется, а интенсивная полоса претерпевает небольшой (1-2 нм) синий сдвиг с гипохромным эффектом (Рисунок 3 а). Наиболее чувствительными к присутствию аналитов оказались флуоресцентные характеристики геликатов. Основной эффект тушения флуоресценции $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ наблюдается уже при небольших (до 0.2 мольной доли) добавках тушителя в циклогексан, что характерно для специфических взаимодействий в сольватной оболочке возбужденного флуорофора (Рисунок 3 б, в). Эффективность падения квантового выхода флуоресценции геликатов коррелирует с показателями электронодонорной способности (Рисунок 3 г), полярности (Рисунок 3 д) и ароматичности (Рисунок 3 е) аналита.

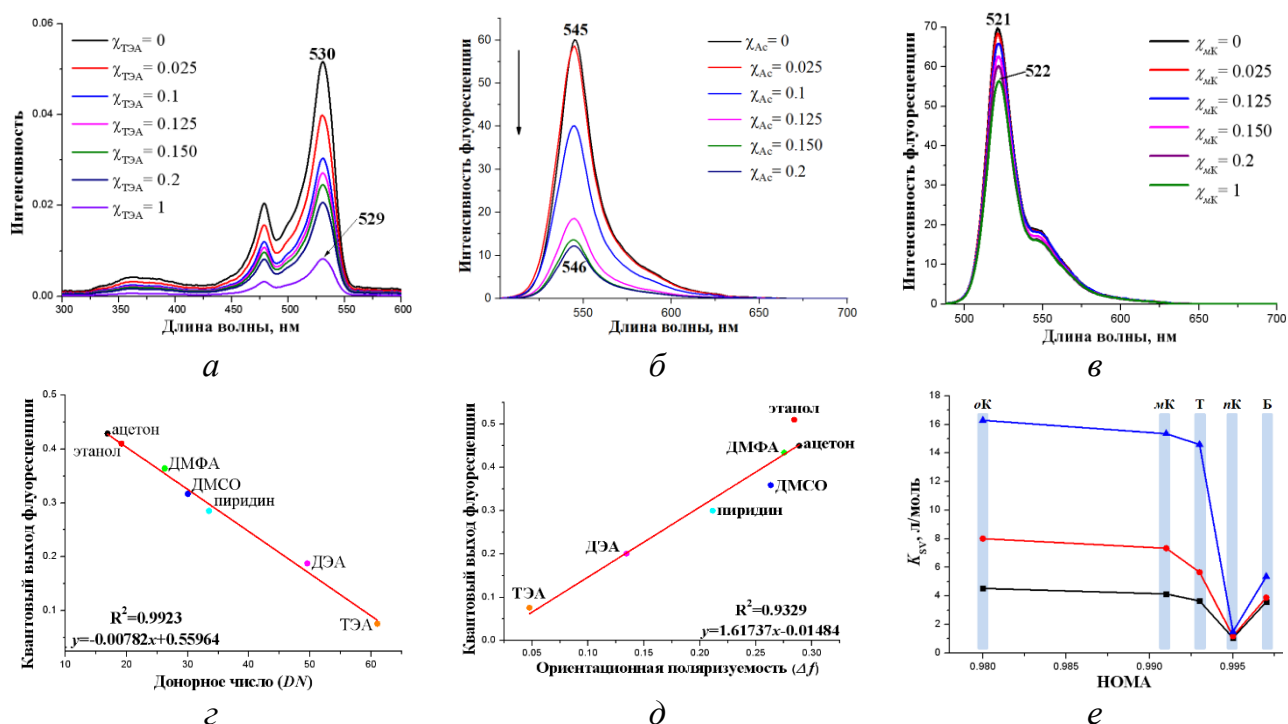


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения растворов комплекса $[Zn_2(1)_2]$ в циклогексане с варьируемой мольной долей триэтиламина (а). Электронные спектры испускания комплексов $[Zn_2L_2]$ в растворах циклогексана с варьируемой мольной долей аналита: $[Zn_2(1)_2]$ –ацетон (б), $[Zn_2(5)_2]$ –м-ксилол (в). Зависимость квантового выхода флуоресценции $[Zn_2(1)_2]$ от донорного числа по Гутману (г) и ориентационной поляризуемости (д) аналита X в смесях циклогексана с $\chi_{(x)} = 0.1$. Зависимость константы тушения флуоресценции ($K_{шф}$) растворов $[Zn_2(1)_2]$ (черная), $[Zn_2(4)_2]$ (красная) и $[Zn_2(5)_2]$ (синяя) в смесях циклогексан–А ($\chi_{(A)} = 0.1$, $c([Zn_2L_2]) \approx 1.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) от критерия ароматичности НОМА (е).

Анализ вида кривых Штерна-Фольмера (Рисунок 4) показал, что тушение флуоресценции $[Zn_2L_2]$ обусловлено не только динамической, но и статической природой, т.е. вызвано специфическими взаимодействиями между молекулами $[Zn_2L_2]$ и аналитов.

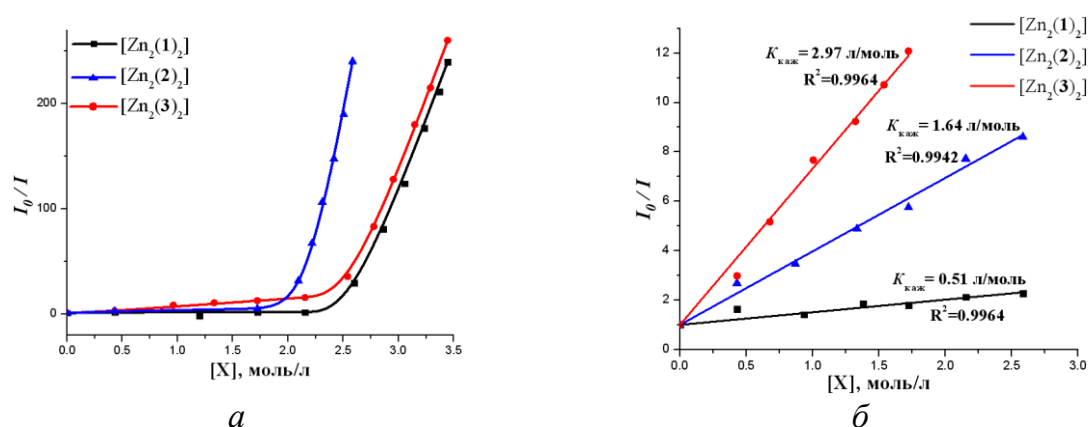


Рисунок 4. Зависимость относительной интенсивности (I_0/I) растворов в циклогексане $[Zn_2L_2]$ ($c \approx 1.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) от содержания ДМФА (а). Зависимости Штерна-Фольмера, полученные обработкой данных для смесей с добавками ДМФА от 0 до 2.6 моль/л (б).

Результаты флуоресцентного титрования подтвердили образование в растворах супрамолекулярных продуктов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ с $n = 1, 2$ или 4 в зависимости от

природы аналита и геликата. Результатами ^1H ЯМР-титрования (Рисунок 5 а, б) растворов геликатов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в CDCl_3 раствором ДМСО- d_6 в CDCl_3 так же подтверждены стехиометрические составы сольваток комплексов $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{ДМСО})_n]$.

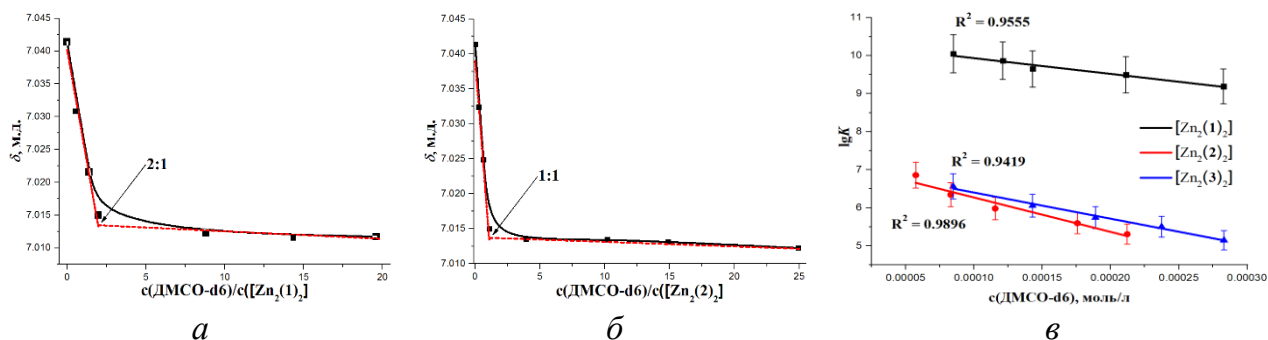


Рисунок 5. Зависимости химического сдвига сигнала протонов (δ , м.д.) метиновых спейсеров геликатов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ от мольного соотношения реагентов $c(\text{ДМСО-}d_6)/c([\text{Zn}_2\text{L}_2])$ в среде CDCl_3 при 298.15 K: $[\text{Zn}_2(1)_2]$ (а), $[\text{Zn}_2(2)_2]$ (б). Зависимости $\lg K$ от концентрации ДМСО- d_6 для систем $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ –ДМСО- d_6 – CDCl_3 .

Значения равновесных констант ($\lg K$) для индивидуальных реакций молекулярного комплексообразования геликатов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ с X или A, полученные из данных флуоресцентного и ^1H ЯМР-титрования (Рисунок 5 в), хорошо согласуются между собой. В общем случае значения $\lg K$ реакций образования супрамолекулярных продуктов $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{X}_n]$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{A}_n]$ с $n = 1, 2$ или 4 укладываются в диапазоны 2.5–5.9, 9.0–11.5, 22.1–24.1, соответственно, что свидетельствует о сравнительно высокой устойчивости супрамолекулярных структур $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ с аналитами электронодонорной и ароматической природы. Значения $\lg K$ реакций образования однотипных по составу комплексов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ с X заметно выше для 2,2'-бис(дипиррометенатов) цинка(II) в сравнении с 2,3'- и, особенно, 3,3'-аналогами.

По результатам анализа количественных характеристик смесей $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ –X(A)–циклогексан обосновано использование показателя относительного изменения интенсивности на двух различных длинах волн ($I_{\lambda 1}/I_{\lambda 2}$) спектра флуоресценции $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ люминофоров (Рисунок 6, Таблица 1) в качестве высоко селективного и чувствительного аналитического критерия, количественного определения N-,O- донорных и ароматических аналитов.

Рисунок 6. Спектры флуоресценции растворов $[\text{Zn}_2(1)_2]$ ($c \approx 1.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 495$ нм) в зависимости от типа полярного компонента (X) в циклогексане.

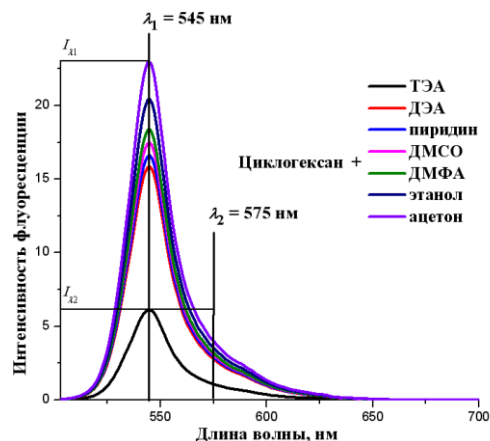


Таблица 1. Критерий селективности ($I_{\lambda 1}/I_{\lambda 2}$) флуоресцентных сенсоров на основе $[Zn_2L_2]$ геликатов в бинарных смесях циклогексан–X(A)

Аналит	Критерий селективности ($I_{\lambda 1}/I_{\lambda 2}$) ($\pm 5\%$)				
	$[Zn_2(1)_2]$	$[Zn_2(2)_2]$	$[Zn_2(3)_2]$	$[Zn_2(4)_2]$	$[Zn_2(5)_2]$
бензол	5.402	-	-	4.391	3.714
толуол	5.661	-	-	4.560	3.658
м-ксилол	5.612	-	-	4.474	3.867
п-ксилол	5.537	-	-	4.471	3.599
о-ксилол	5.494	-	-	4.469	3.595
ацетон	5.468	2.253	1.982	-	-
этанол	5.535	2.401	2.080	-	-
ДМФА	5.826	3.405	2.134	-	-
ДМСО	5.913	3.500	2.203	-	-
пиридин	5.503	2.805	2.731	-	-
ДЭА	5.702	3.395	3.200	-	-
ТЭА	6.002	3.714	2.694	-	-

Для конкретной системы аналит-сенсор (Таблица 1) показатели $I_{\lambda 1}/I_{\lambda 2}$ для выбранных значений длин волн индивидуальны и не зависят от концентрации аналита.

Пределы обнаружения исследованных ароматических соединений с использованием $[Zn_2(1)_2]$, $[Zn_2(4)_2]$ и $[Zn_2(5)_2]$ в среде циклогексана, найденные из точек пересечения зависимости $(I_{\max}-I)/(I_{\max}-I_{\min})$ (где $I_{\max}$, $I_{\min}$ и I - интенсивности флуоресценции $[Zn_2L_2]$ в чистом циклогексане, в среде X(A) и в бинарной смеси циклогексан–X(A)) от $\log[X(A)]$ с осью абсцисс составили от $1.2 \cdot 10^{-7}$ до $9.9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; для электронодонорных соединений с использованием $[Zn_2(1)_2]$ – $[Zn_2(3)_2]$ - от $2.5 \cdot 10^{-7}$ до $9.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3.3. Супрамолекулярные комплексы бис(дипиррометенатов) цинка(II) с электронодонорными и ароматическими лигандами: получение, состав, спектрально-люминесцентные свойства, термостабильность

Твердые образцы сольваток комплексов $[Zn_2L_2]$ с электронодонорными (X–ацетонитрил, ацетон, этанол, ДМФА, ДМСО, пиридин, ДЭА, ТЭА) и ароматическими (А–бензол, толуол, о-, п, м-ксилол) лигандами получены медленной выкристаллизацией из насыщенных растворов в соответствующем растворителе при температуре ~ 303 К с последующим удалением остаточного слабо связанного растворителя при пониженном давлении. Анализ свойств сольваток комплексов в твердой фазе и в растворах в циклогексане проводился с использованием современного комплекса физико-химических методов.

Об образовании нового соединения с участием молекул растворителя и без изменения молекулярной структуры $[Zn_2L_2]$ свидетельствуют изменение значений интенсивности рефлексов и их смещение в сторону меньшего угла на рентгенодифракционных спектрах кристаллосольватов (Рисунок 7 а). В ИК-спектрах кристаллосольватов регистрируются новые полосы, характерные для валентных

колебаний соответствующих связей молекулярных лигандов (Рисунок 7 б). Термогравиметрический анализ показал, что в атмосфере аргона кристаллосольваты $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ с X и A устойчивы до температур 366–427 К и 400–597 К соответственно (Рисунок 7 в). Анализ убыли массы на этапе термодиссоциации показал, что кристаллосольваты образованы супрамолекулярными комплексами составов $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{X}_n]$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{A}_n]$ ($n = 1, 2$ или 4) (Рисунок 7 д), которые согласуются с данными флуоресцентного и ^1H ЯМР-титрования по стехиометрическим составам супрамолекулярных продуктов комплексообразования в растворах. Отмечена тенденция увеличения положительного значения изменения энтальпии процесса термодиссоциации сольваток комплексов с удалением растворителя в газовую фазу (от 47 до 199 кДж/моль в случае $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{X}_n]$ и от 37 до 74 кДж/моль для $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{A}_n]$) с ростом электронодонорной способности и понижением ароматичности молекулярных лигандов (Рисунок 7 з).

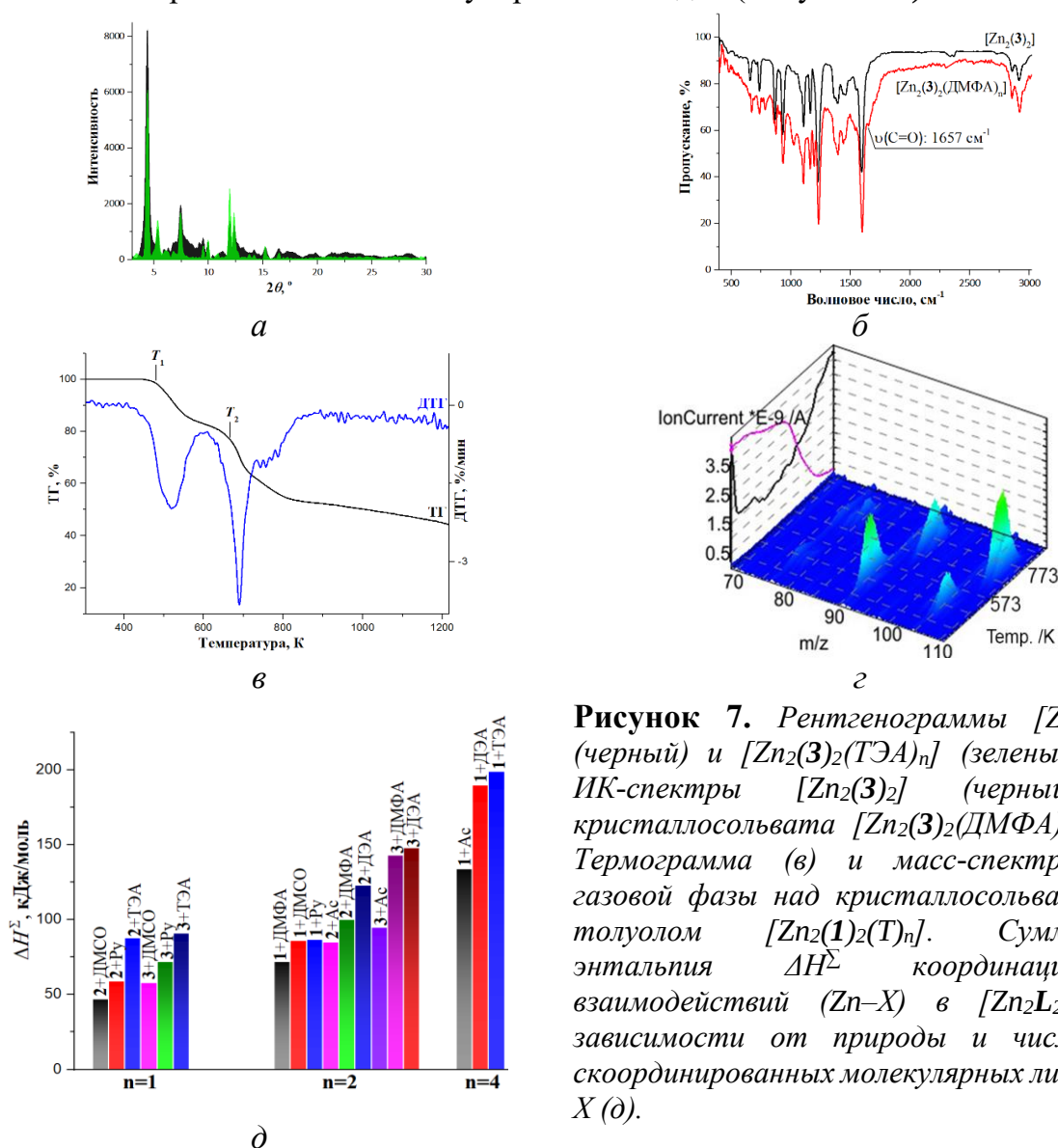


Рисунок 7. Рентгенограммы $[\text{Zn}_2(\mathbf{3})_2]$ (черный) и $[\text{Zn}_2(\mathbf{3})_2(\text{ТЭА})_n]$ (зеленый) (а). ИК-спектры $[\text{Zn}_2(\mathbf{3})_2]$ (черный) и кристаллосольвата $[\text{Zn}_2(\mathbf{3})_2(\text{ДМФА})_n]$ (б). Термограмма (в) и масс-спектры (г) газовой фазы над кристаллосольватом с толуолом $[\text{Zn}_2(\mathbf{1})_2(\text{T})_n]$. Суммарная энтальпия ΔH^Σ координационных взаимодействий ($\text{Zn}-\text{X}$) в $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{X}_n]$ в зависимости от природы и числа (n) скоординированных молекулярных лигандов X (д).

Характеристики электронных спектров поглощения и испускания растворов сольваток комплексов $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{X}_n]$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{A}_n]$ в циклогексане (Рисунок 8) согласуются с данными для растворов исходных $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ в соответствующих X и A растворителях и их

бинарных смесях с циклогексаном. Так, в спектрах растворов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ в циклогексане максимумы интенсивных полос поглощения и испускания смещены гипсо/батохромно соответственно на 1–4 нм и 1–6 нм по сравнению со спектрами исходных $[Zn_2L_2]$ геликатов (Рисунок 8 а, б). Квантовый выход флуоресценции (Рисунок 8 в) кристаллосольватов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$, растворенных в циклогексане, ниже, чем исходных люминофоров и численно зависит от природы бис(дипиррометеновых) лигандов, электронодонорной способности (X) и ароматичности (A) молекулярных лигандов.

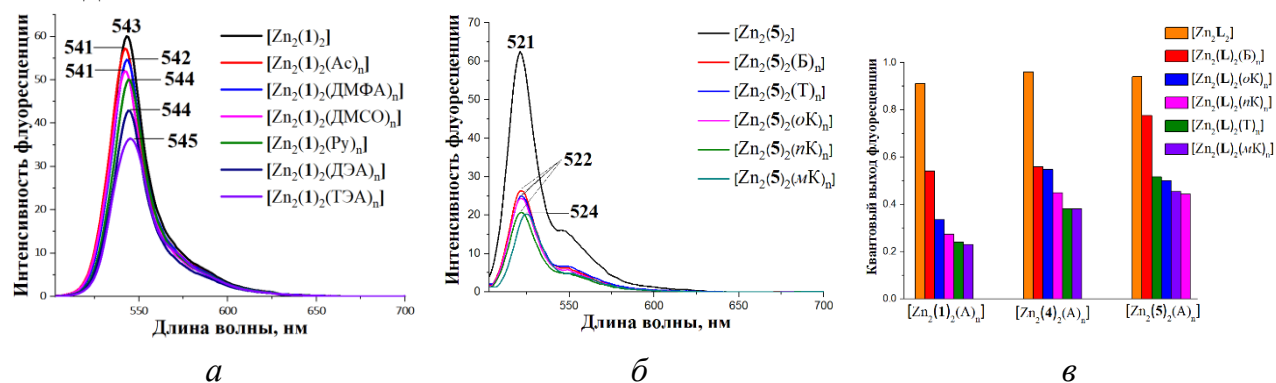


Рисунок 8. Спектры флуоресценции в циклогексане сольватокмплексов $[Zn_2(1)_2X_n]$ (а) и $[Zn_2(5)_2A_n]$ (б). Диаграмма квантовых выходов флуоресценции в циклогексане люминофоров на основе $[Zn_2L_2]$ и их сольватокмплексов с ароматическими соединениями $[Zn_2L_2A_n]$.

3.4. Квантово-химическое моделирование структур и механизмов образования супрамолекулярных комплексов бис(дипиррометенатов) цинка(II) с электронодонорными и ароматическими молекулярными лигандами

С целью развития представлений об особенностях строения супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2X_n]$, $[Zn_2L_2A_n]$ и обоснования наиболее вероятных механизмов молекулярного комплексообразования и тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ в составе сольватокмплексов была проведена геометрическая оптимизация изолированных молекул $[Zn_2L_2]$ с различными комбинациями присоединения электронодонорных лигандов к координационным центрам или ароматических молекул по дипиррометеновым фрагментам.

Результаты сканирования поверхности потенциальной энергии (Рисунок 9 а, б) предполагаемых структур согласуются с экспериментальными данными по составу и устойчивости супрамолекулярных комплексов. Наиболее энергетически выгодным для $[Zn_2(1)_2]$ (Рисунок 9 в, г) является образование сольватов состава $[Zn_2(1)_2X_2]$ (X – ДМФА, ДМСО, Py) и $[Zn_2(1)_2X_4]$ (X – Ac, ДЭА, ТЭА). В сольватокмплексах состава $[Zn_2(1)_2X_2]$ к каждому координационному центру присоединяется по одной электронодонорной молекуле X, в следствие чего тетраэдрическая геометрия координационных узлов геликата преобразуется в тетрагональную пирамиду (Рисунок 9 в). В сольватокмплексах состава $[Zn_2(1)_2X_4]$ каждый металлический центр дополнительно координирует по две молекулы X, формируя вокруг себя октаэдрическое окружение из шести электронодонорных атомов (Рисунок 9 г). Для $[Zn_2(2)_2]$ и $[Zn_2(3)_2]$ наиболее вероятным оказалось образование сольватов с одной молекулой Py, ДМСО или ТЭА ($[Zn_2L_2X]$, Рисунок 9 д) или структур состава $[Zn_2L_2X_2]$ с Ac, ДМФА и ДЭА, в которых каждый

металлический центр дополнительно координирует по одному электронодонорному лиганду. Причем в сольватах состава 1:1 молекула электронодонорного растворителя X присоединяется к атому цинка того координационного центра, в котором длины связей Zn–N больше и остаточный положительный заряд на атоме цинка выше. Сольватоккомплексы $[Zn_2(1)_2A_n]$ содержат две ароматические молекулы в случае наиболее алкилированных 3,3'-*бис*(дипиррометенатов) $[Zn_2(1)_2A_2]$ (А – бензол (Б), толуол (Т), *n*-ксилол (*n*-К) и $[Zn_2(4)_2B_2]$ (Рисунок 9 ж). В остальных случаях энергетически выгодным оказывается образование сольватов с одной ароматической молекулой состава $[Zn_2L_2A]$ (Рисунок 9 е). Важно отметить, что в сольватоккомплексах обоих составов ароматические молекулы бензола и его алкилпроизводных располагаются над терминальными пиррольными кольцами геликата. Причем в супрамолекулярных структурах состава $[Zn_2L_2A_2]$ (Рисунок 9 ж) π -стекинг обеих молекул А осуществляется по терминальным пиррольным ядрам одного координационного узла, а не разных, как это можно было бы ожидать.

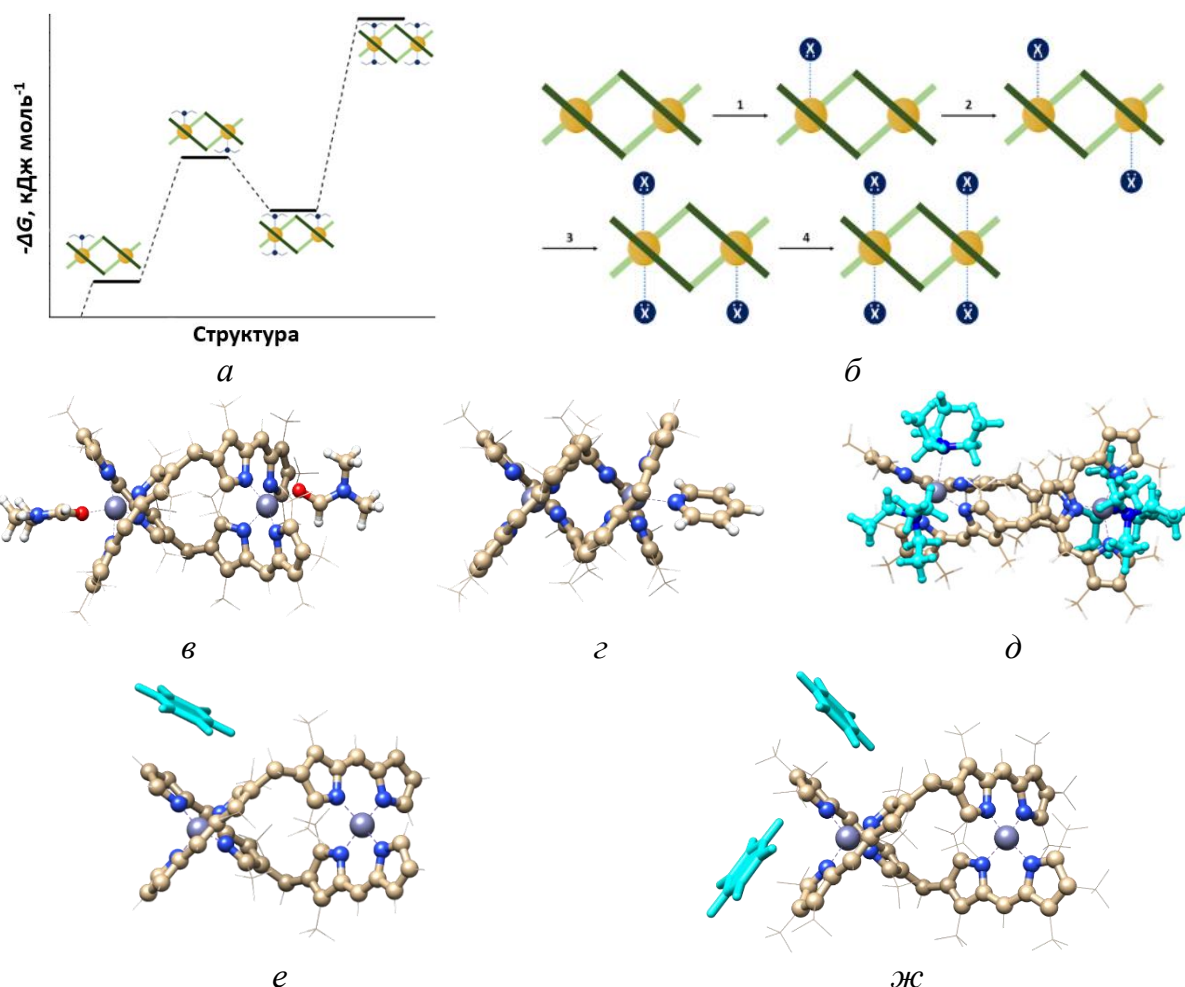


Рисунок 9. Энергетический профиль (а) и стадии (б) процесса образования супрамолекулярных структур $[Zn_2L_2X_n]$. Строение супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2(\text{ДМФА})_2]$ (в), $[Zn_2(3)_2(\text{Py})]$ (г), $[Zn_2(1)_2(\text{ТЭА})_4]$ (д), $[Zn_2(5)_2(\text{Б})]$ (е), $[Zn_2(4)_2(\text{Б})_2]$ (ж).

По данным расчетов отмечено, что в случае $[Zn_2L_2X_n]$ величина энергии образования ($E_{\text{св}}$) координационной связи Zn–X увеличивается, а длина этой связи уменьшается в последовательности соединений $[Zn_2(1)_2X_n]$, $[Zn_2(2)_2X_n]$, $[Zn_2(3)_2X_n]$, что обусловлено ростом длин координационных связей Zn–N и остаточного положительного заряда на комплексообразователях. Наблюдаемая закономерность согласуется с тенденциями изменения констант однотипных реакций супрамолекулярного

комплексобразования в растворах и энтальпий процессов термодиссоциации кристаллосольватов $[Zn_2L_2X_n]$ при переходе от 3,3'- и 2,3'-*бис*(дипиррометенатов) к 2,2'-аналогам.

С целью развития представлений о механизме тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ в присутствии электронодонорных и ароматических соединений были проведены квантово-химические расчеты (B3LYP(PCM)/6-31G(d,p)) молекул $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$. Обнаружено, что в составе сольваток комплексов $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ люминофор является акцептором, а молекулярный лиганд электронодонорной (X) или ароматической (A) природы – донором электронов. При фотовозбуждении супрамолекулярных структур $[Zn_2L_2X_n]$ и $[Zn_2L_2A_n]$ (Рисунок 10) энергетически выгодным становится процесс внутримолекулярного переноса электрона с высшей занятой молекулярной орбитали X/A на более низкую по энергии высшую занятую молекулярную орбиталь акцептора – $[Zn_2L_2]$ флуорофора, вызывающий тушение флуоресценции последнего по PeT-механизму.

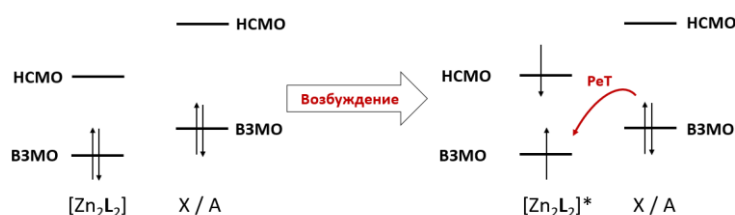


Рисунок 10. Механизм фотоиндуцированного переноса электрона (PeT).

На основании полученных результатов *бис*(дипиррометенаты) цинка(II) отнесены к «On–Off»-типу флуоресцентных сенсоров электронодонорных и ароматических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Впервые по результатам комплексного экспериментально-теоретического исследования (квантово-химическое моделирование, спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, 1H ЯМР, 2D DOSY, ИК-спектроскопия и масс-спектрометрия, термогравиметрия, РФА) доказано, что эффект тушения флуоресценции 3,3'-, 2,3'- или 2,2'-*бис*(дипиррометенатов) цинка(II) ($[Zn_2L_2]$) в присутствии N- или O-электронодонорных (X) и ароматических (A) соединений обусловлен реакциями самосборки устойчивых супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2X_n]$ ($n=1, 2$ или 4) и $[Zn_2L_2A_n]$ ($n=1$ или 2). Обоснованы механизмы реакций супрамолекулярного комплексобразования и PeT-механизм тушения флуоресценции геликатов $[Zn_2L_2]$ в составе супрамолекулярных структур. Разработана экспериментально-теоретическая база для практического применения *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) в качестве высокочувствительных и селективных флуоресцентных сенсоров электронодонорных и ароматических соединений в органических средах.

2. Показано, что квантово-химическое моделирование DFT методами позволяет с достаточной достоверностью предсказать особенности молекулярной структуры и закономерности изменения спектрально-люминесцентных свойств геликатов $[M_2L_2]$, в

том числе, с учетом природы среды. Получено хорошее согласие результатов квантово-химического исследования состава, устойчивости и фотоники супрамолекулярных структур геликатов с экспериментальными данными. Обоснована **надежность прогноза** тенденций изменения свойств геликатов $[M_2L_2]$, вызванных конкретными перестройками их структуры и сольватного окружения по результатам квантово-химических расчетов, что значительно сократит затраты на скрининг и целевое получение практически значимых люминофоров.

3. Установлено, что геликаты $[Zn_2L_2]$ образуют с N- и O-электронодонерами (X – ацетон, этанол, ДМФА, ДМСО, пиридин, ДЭА, ТЭА) супрамолекулярные комплексы целочисленного стехиометрического состава $[Zn_2L_2X_n]$ ($n = 1, 2$ или 4) за счет дополнительной координации молекулярных лигандов атомами комплексообразователя. Термогравиметрический анализ кристаллосольватов $[Zn_2L_2X_n]$ в инертной атмосфере аргона показал понижение термической (от 427 до 366 К) и энергетической стабильности в последовательности супрамолекулярных структур 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-*бис*(дипиррометенатов) цинка(II) и с уменьшением электронодонорной способности координируемых лигандов. Аналогичные закономерности изменения констант устойчивости супрамолекулярных комплексов в растворах получены по данным 1H ЯМР- и спектрофлуориметрического титрования.

4. Показано, что супрамолекулярные комплексы дека-, окта- и тетраметилзамещенных 3,3'-*бис*(дипиррометенатов) цинка(II) ($[Zn_2L_2]$) с ароматическими углеводородами (A – бензол, толуол, *орто*-, *пара*- и *мета*-ксилол) состава $[Zn_2L_2A_n]$ ($n = 1$ или 2) образуются посредством π -стекинга ароматических систем молекулярных лигандов и *бис*(дипиррометеновых) терминальных пиррольных колец. В составе $[Zn_2L_2A_n]$ геликат выступает акцептором по отношению к донирующей электронную плотность π -системе арильного углеводорода, что подтверждают выявленные закономерности изменения термической (в диапазоне 597 – 400 К) и энергетической стабильности кристаллосольватов $[Zn_2L_2A_n]$, квантового выхода флуоресценции $[Zn_2L_2A_n]$ в растворах в зависимости от электронных эффектов алкильных заместителей в структуре геликатов и критериев ароматичности молекулярных лигандов (сдвиг сигналов протонов (δ , м.д.) в 1H ЯМР спектрах молекул ароматических соединений (A), НОМА и NICS).

5. По результатам квантово-химических расчетов обоснованы механизмы образования устойчивых супрамолекулярных комплексов с электронодонорными $[Zn_2L_2X_n]$ и ароматическими $[Zn_2L_2A_n]$ соединениями и доказан РеТ-механизм тушения флуоресценции геликатов в их составе, обусловленный фотоиндуцированным переносом электрона с высшей занятой молекулярной орбитали X/A (донор электронов) на высшую занятую молекулярную орбиталь акцептора - флуорофора $[Zn_2L_2]$.

6. По результатам спектрально-люминесцентных исследований растворов $[Zn_2L_2]$ в бинарных смесях циклогексан–Х(А), экспериментально установленных корреляций квантового выхода и кажущихся констант тушения флуоресценции люминофоров с электронодонорными характеристиками, критериями полярности и ароматичности аналитов **обоснована перспективность практического применения** $[Zn_2L_2]$ в качестве высокочувствительных и селективных флуоресцентных «On–Off»-сенсоров электронодонорных и ароматических соединений.

7. Определены аналитические флуоресцентные характеристики сенсоров на основе геликатов $[Zn_2L_2]$. Обосновано использование показателя относительного изменения интенсивности на двух выбранных длинах волн полосы испускания $[Zn_2L_2]$ в качестве **селективного аналитического критерия** идентификации изученных N-, O-донорных и ароматических аналитов и их количественного определения с низкими (до 10^{-5} – 10^{-7} моль/л) пределами обнаружения.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы. Полученные экспериментальные и теоретические результаты создают научную базу для разработки на основе $[Zn_2L_2]$ геликатов полифункциональных люминесцентных сенсоров природных и синтетических биоактивных соединений различных классов, в состав молекулярной структуры которых входят N- и O-электронодонорные и/или ароматические группы. Значительный практический интерес могут представлять результаты исследований в области получения на основе $[Zn_2L_2]$ люминофоров твердотельных сенсоров, пригодных для анализа микропримесей летучих токсичных соединений в газовой фазе.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Antina, E.V. Comparative analysis of physicochemical properties of dinuclear zinc(II) helicates with 2,2'-, 2,3'-, and 3,3'-bis(dipyrromethenes) / E. V. Antina, L. A. Antina, G. B. Guseva, M. B. Berezin, A. I. Vyugin, A. S. Semeikin, **A. A. Ksenofontov** // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 59. – N 6. – P. 578–586.
2. Guseva, G.B. Composition and thermal stability of bis(dipyrrolylmethenato)zinc(II) crystal solvates with N,N-dimethylformamide / G. B. Guseva, E. V. Antina, **A. A. Ksenofontov**, V. P. Barannikov, A. I. Vyugin // Thermochim. Acta – 2014. – V. 589. – P. 31–36.
3. **Ksenofontov, A.A.** Molecular structure of bis(dipyrrolylmethanates) of d-metals according to the quantum chemical calculations by the PM6 method / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina, A. I. Vyugin // J. Struct. Chem. – 2014. – V. 55. – N 3. – P. 418–423.
4. **Ksenofontov, A.A.** Influence of Solvation and Structural Contributions on Fluorescence of Dipyrroline Dyes. / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina, A. I. Vyugin, E. N. Nuraneeva // J. Fluoresc. – 2015. – V. 25. – N 6. – P. 1875–1885.
5. Guseva, G.B. Theoretical studies on the electronic structure and spectroscopic properties of zinc(II)bis(dipyrinate)s / G. B. Guseva, **A. A. Ksenofontov**, E. V. Antina // Comput. Theor. Chem. – 2015. – V. 1054. – P. 88–92.
6. Guseva, G.B. Crystal solvates of zinc(II)bis(dipyrinate)s with triethylamine: Composition, stability and spectral-luminescent properties / G. B. Guseva, **A. A. Ksenofontov**, E. V. Antina, V. P. Barannikov, A. I. Vyugin // J. Coord. Chem. – 2016. – V. 69. – N 5. – P. 901–914.
7. **Ksenofontov, A.A.** Theoretical studies on the electronic structure and spectroscopic properties of transition metals bis (dipyrinate)s / **A.A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina // Mol. Phys. –

2016. – V. 114. – N 19. – P. 2838–2847.
8. **Ksenofontov, A.A.** Influence of structural factors and the properties of the medium on the fluorescence of Zn(II)bis(dipyrrinate)s / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina, A. I. Vyugin // J. Lumin. – 2016. – V. 170. – P. 275–281.
 9. Guseva, G.B. Thermal and spectroscopic characterization of zinc(II) bis(dipyrrinate)s crystal solvates with acetone, dimethyl sulfoxide, and triethylamine / G. B. Guseva, **A. A. Ksenofontov**, E. V. Antina, A. I. Vyugin, V. P. Barannikov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – V. 126. – N 3. – P. 1481–1490.
 10. Антина, Е.В. Бис(дипиррометенаты) цинка(II) как новые флуоресцентные хемосенсоры N- и O-содержащих аналитов / Е. В. Антина, М. Б. Березин, Г. Б. Гусева, **А. А. Ксенофонтов**, А. И. Вьюгин // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология – 2016. – V. 59. – N 6. – P. 22–27.
 11. **Ksenofontov, A.A.** The influence of structural factors on the composition, spectral-luminescent properties and thermal stability of zinc(II) bis(dipyrrromethenate)s crystal solvates with aromatic hydrocarbons / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina // J. Lumin. – 2017. – V. 187. – P. 69–77.
 12. **Ksenofontov, A.A.** Zinc(II) bis(dipyrrromethenate)s crystal solvates with dimethyl sulfoxide Composition, stability and spectral-luminescent properties / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina, I. A. Khodov, A. I. Vyugin // Sensors Actuators B Chem. – 2017. – V. 251. – P. 858–868.
 13. **Ksenofontov, A.A.** Zinc(II) bis(dipyrrromethenate)s as chemosensors for fluorescent detection of amines / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina, A. I. Vyugin // J. Lumin. – 2017. – V. 181. – P. 387–392.
 14. **Ksenofontov, A.A.** «On–off» fluorescent sensors for aromatic analytes based on zinc(II) bis(dipyrrromethenate)s / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina, E. N. Nuraneeva // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2017. – V. 173. – P. 222–227.
 15. Guseva, G.B. The influence of structural factors on the composition, spectral-luminescent properties and thermal stability of zinc(II) bis(dipyrrromethenate)s crystal solvates with amines / G. B. Guseva, **A. A. Ksenofontov**, E. V. Antina // J. Mol. Struct. – 2017. – V. 1130. – P. 385–394.
 16. **Ksenofontov, A.A.** Zinc(II) bis(dipyrrromethenate)s-based «On–Off» fluorescent sensors for xylenes / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina, E. N. Nuraneeva // J. Lumin. – 2017. – V. 192. – P. 1203–1210.
 17. **Ksenofontov, A.A.** Prospects of applications of fluorescent sensors based on zinc(II) and boron(III) bis(dipyrrromethenate)s / **A. A. Ksenofontov**, E. V. Antina, G. B. Guseva, M. B. Berezin, L. A. Antina, A. I. Vyugin // J. Mol. Liq. – 2019. – V. 274. – P. 681–689.
 18. **Ксенофонтов, А.А.** Влияние природы металла и растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики и устойчивость в растворах геликатов d-металлов с декаметилзамещенным 3,3'-бис(дипирролилметеном) / **А. А. Ксенофонтов** // Тез. докл. XXI Менделеевской конференции молодых ученых. – 2011. – С. 16.
 19. **Ксенофонтов, А.А.** Биядерные двухспиральные геликаты ряда d-металлов с декаметилзамещенным 3,3'-бис(дипирролилметеном): структура, спектральные и термические свойства / **А. А. Ксенофонтов** // Тез. докл. Дни науки – 2011 «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – 2011. – № 2. – С. 80.
 20. **Ксенофонтов, А.А.** Влияние природы комплексообразователя на кинетическую и термическую устойчивость биядерных двухспиральных геликатов бис(дипирролилметенатов) ряда d-металлов / **А. А. Ксенофонтов** // Тез. докл. XXII Менделеевской конференции молодых ученых. – 2012. – С. 56.
 21. **Ксенофонтов, А.А.** Структурные характеристики геликатов ряда d-металлов с декаметилзамещенным 3,3'-бис(дипирролилметеном) / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Л. А. Антина, А. И. Вьюгин, Е. В. Антина // Тез. докл. IX Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия координационных соединений». – 2012. – С. 105–106.

22. **Ксенофонов, А.А.** Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры и механизма реакции кислотной диссоциации бис(дипирролилметенатов) d-металлов / **А. А. Ксенофонов** // Тез. докл. Региональной студенческой научной конференции Дни науки – 2013 «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – 2013. – С. 213.
23. **Ксенофонов, А.А.** Кристаллосольваты бис(дипирролилметенатов) цинка(II) с N,N-диметилформамидом: состав, термостабильность и квантово-химическое моделирование механизмов образования / **А. А. Ксенофонов** // Тез. докл. Региональной студенческой научной конференции с международным участием Дни науки – 2014 «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – 2014. – Т. 1. – С. 33.
24. **Ксенофонов, А.А.** Состав и термостабильность кристаллосольватов бис(дипирролилметенатов) цинка(II) с N,N-диметилформамидом / **А. А. Ксенофонов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа, А. И. Вьюгин // Тез. докл. VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации». – 2014. – С. 51.
25. **Ксенофонов, А.А.** Кристаллосольваты бис(дипирринов) цинка(II) с N,N-диметилформамидом: квантово-химическое, спектральное и термогравиметрическое исследование / **А. А. Ксенофонов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. XI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». – 2014. – С. 146–147.
26. **Ксенофонов, А.А.** Молекулярные комплексы бис(дипирринов) цинка(II) с N,N-диметилформамидом и триэтиламин / **А. А. Ксенофонов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». – 2015. – С. 178.
27. **Ксенофонов, А.А.** Квантово-химическое исследование структурно-геометрических параметров и спектрально-люминесцентных свойств 2,2', 2,3' и 3,3' - бис(дипирринов) цинка(II) / **А. А. Ксенофонов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. VII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – 2015. – С. 148–151.
28. **Ксенофонов, А.А.** Влияние природы среды на спектрально-люминесцентные свойства бис(дипирринов) цинка(II) / **А. А. Ксенофонов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». – 2015. – С. 188.
29. **Ксенофонов, А.А.** Супрамолекулярные комплексы бис(дипирринов) цинка(II) с N,N-диметилформамидом: механизм образования, строение и свойства по данным квантово-химических расчетов, спектрального и термогравиметрического анализа / **А. А. Ксенофонов** // Тез. докл. Региональной студенческой научной конференции Дни науки – 2015 «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – 2015. – Т. 2. – С. 169–170.
30. **Ксенофонов, А.А.** Квантово-химическое исследование состава, структурных и спектральных характеристик молекулярных комплексов бис(дипирринов) цинка(II) с N- и O-содержащими аналитами / **А. А. Ксенофонов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. X Всероссийской молодежной научно – инновационной школы «Математика и математическое моделирование» – 2016. – С. 160.
31. **Ксенофонов, А.А.** Исследование эффекта тушения флуоресценции бис(дипирринов) цинка(II) в бинарных смесях циклогексан – бензол, толуол, м-ксилол / **А. А. Ксенофонов**, Е. Н. Нуранеева, Д. И. Созонов // Тез. докл. VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2016. – С. 131–132.
32. **Ksenofontov, A.A.** Supramolecular complexes of zinc(II) bis(dipyrrromethenate)s with electron-donating and aromatic ligands / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina // Тез. докл. VIIIth Int. Symp. Des. Synth. Supramol. Archit. IInd Youth Sch. Supramol. Coord. Chem. – 2016. – P. P41.
33. **Ксенофонов, А.А.** Молекулярные комплексы бис(дипиррометенатов) цинка(II) с бензолом, толуолом и м-ксилолом / **А. А. Ксенофонов**, Е. Н. Нуранеева, Д. И. Созонов // Тез. докл.

- Второй международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». – 2016. – С. 197–199.
34. **Ксенофонтов, А.А.** Состав, спектрально-люминесцентные свойства и устойчивость молекулярных комплексов бис(дипиррометенатов) цинка(II) с N- и O-содержащими аналитами / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». – 2016. – С. 82–83.
35. **Ксенофонтов, А.А.** Молекулярные комплексы бис(дипиррометенатов) цинка(II) с ароматическими лигандами / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». – 2016. – С. 44–45.
36. **Ксенофонтов, А.А.** Молекулярные комплексы бис(дипиррометенатов) цинка(II) с бензолом и толуолом / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего». – 2016. – С. 44–45.
37. **Ксенофонтов, А.А.** Состав и термостабильность кристаллосольватов бис(дипиррометенатов) цинка(II) с аминами / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего». – 2016. – С. 45.
38. **Ксенофонтов, А.А.** Квантово-химическое исследование состава, структурных и спектральных характеристик молекулярных комплексов бис(дипирринов) цинка(II) с бензолом и толуолом / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // VIII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты структура и реакционная способность органических и неорганических соединений». – 2017. – С. 143–146.
39. **Ksenofontov, A.A.** Supramolecular complexes of zinc(II) bis(dipyrromethenate)s with aromatic ligands / **A. A. Ksenofontov**, G. B. Guseva, E. V. Antina // Тез. докл. 27th Int. Chugaev Conf. Coord. Chem. 4th Conf. Young Res. "Physicochemical Methods Coord. Chem. – 2017. – P. P180.
40. **Ксенофонтов, А.А.** Молекулярные комплексы бис(дипиррометенатов) цинка(II) с бензолом, толуолом и ксилолами / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа // Тез. докл. XI Всероссийской школы - конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – 2017. – С. 90–91.
41. **Ксенофонтов, А.А.** Самоорганизация внутримолекулярных комплексов бис(дипиррометенатов) цинка(II) с молекулярными лигандами / **А. А. Ксенофонтов**, Г. Б. Гусева, Е. В. Антипа, М. Б. Березин // Тез. докладов Кластера конференций 2018. – 2018. – С. 85.