

На правах рукописи



КАШНИК Илья Владимирович

**НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
И МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ
И СИНИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ**

1.4.1 Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

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

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор РАН
Брылев Константин Александрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор РАН
Белкова Наталия Викторовна
ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, главный научный сотрудник

кандидат химических наук
Казанцев Максим Сергеевич
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, заведующий
лабораторией

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

Защита состоится «23» октября 2024 в 12:00 на заседании
диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан «05» сентября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Люминесцентные органические, неорганические и гибридные материалы являются предметом активного изучения для большого числа научных групп в различных странах мира. Это направление исследований одинаково стремительно движется как в сторону расширения фундаментальной базы, содержащей информацию о строении и свойствах веществ, представляющих основу таких материалов, так и в направлении их практического применения.

Одним из перспективных классов соединений для создания люминесцентных материалов являются октаэдрические кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения, общая формула которых может быть представлена как $[M_6(\mu_3-Q)_8\{L_6\}]^n$, где M – металл (Mo, W или Re), Q – внутренние лиганды (Q = Cl, Br или I для Mo или W; Q = S или Se для Re), L – лиганды внешней сферы комплекса. В зависимости от своего состава эти комплексы под действием таких внешних возбудителей, как свет, рентгеновские лучи или электрический ток могут проявлять яркую эмиссию в красной и ближней инфракрасной областях спектра, сопровождаемую микросекундными временами жизни. Наличие этого свойства позволило выдвинуть и экспериментально подтвердить предположения о возможности их использования в качестве компонентов оптических устройств, сенсоров, фотокатализаторов, преобразователей энергии, препаратов для диагностики и борьбы с некоторыми патологиями.

Такие кластерные комплексы обладают интенсивным поглощением в ультрафиолетовом и видимом спектральном диапазоне, вплоть до 550 нм. Их объединение с люминесцирующими в этом диапазоне веществами может приводить к существенной модификации характеристик эмиссии результирующего материала, не только вследствие комбинации спектров эмиссии, но и благодаря явлениям энергетического переноса между двумя эмиссионными центрами. Одними из подходящих для объединения кандидатов могут выступать органические соединения, проявляющие эмиссию в синей области спектра (далее по тексту «синие органические люминофоры»), примеров которых насчитывается огромное количество. Детальное изучение свойств подобных гибридов может привести к расширению существующих границ применимости октаэдрических кластерных комплексов и открыть новые возможности их внедрения в различные области жизни.

Степень разработанности темы исследования

Химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения активно развивается с середины прошлого столетия. К настоящему моменту накоплен значительный объем данных, содержащих информацию о строении и свойствах таких веществ, а также продемонстрирован потенциал их практического применения в различных областях жизни. В частности, эти соединения

зарекомендовали себя как перспективные компоненты люминесцентных материалов благодаря своей яркой красной люминесценции. Однако, на сегодняшний день в литературе описано ограниченное число примеров объединения октаэдрических кластерных комплексов с другими люминофорами. Среди них лишь несколько работ посвящены объединению кластерных комплексов с синими органическими люминофорами. При этом в них демонстрируются значительные перспективы использования таких гибридов для получения материалов с заданными люминесцентными характеристиками или цветом эмиссии.

Цели диссертационной работы

Цель данной работы состоит в поиске синтетических подходов для получения новых гибридных люминесцентных соединений на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров, изучении их строения и физико-химических свойств, а также демонстрации прикладного потенциала таких гибридов.

Для достижения этой цели **поставлены следующие задачи:**

- разработка ионного и супрамолекулярного синтетических подходов для объединения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения и синих органических люминофоров;
- разработка методик синтеза катионных производных синих органических люминофоров и их характеристика;
- синтез гибридов на основе анионных кластерных комплексов молибдена и рения и катионных производных органических люминофоров, изучение их строения и люминесцентных свойств;
- разработка методик синтеза комплементарных органических молекул, способных к образованию водородных связей, объединение их с кластерным комплексом для получения супрамолекулярных гибридов, изучение их строения и люминесцентных свойств;
- внедрение полученных гибридов в полимерную матрицу для получения материалов, демонстрирующих прикладной потенциал таких гибридов.

Научная новизна

Впервые были получены и структурно охарактеризованы соединения, содержащие в своем составе анионные октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения и высокозарядные катионные производные тетрафенилэтилена, изучены люминесцентные свойства таких гибридов. В частности, показана возможность их люминесценции при двухфотонном поглощении.

Впервые была продемонстрирована возможность использования супрамолекулярного подхода, основанного на образовании водородных связей между фрагментами, для объединения октаэдрических кластерных комплексов и производных антрацена. Для полученных таким образом гибридов изучены особенности строения и люминесцентные свойства.

Продемонстрирован потенциал применения полученных гибридов в качестве компонентов материалов, пригодных для оптического нанесения и хранения информации.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе получены фундаментальные знания о способах синтеза, особенностях строения и некоторых свойствах новых производных антрацена и тетрафенилэтилена. Кроме того, получены фундаментальные знания о способах объединения октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с этими производными. Получены данные о строении и физико-химических свойствах полученных гибридов, детально изучены их люминесцентные свойства. Используемые подходы могут быть успешно распространены для объединения кластерных комплексов с другими люминофорами.

При изучении люминесцентных свойств полученных гибридов продемонстрированы явления эффективного энергетического переноса между люминофорами, оказывающие существенное влияние на их фотофизические характеристики и цвет эмиссии.

Продемонстрировано, что внедрение полученных гибридов в матрицу полиметилметакрилата позволяет получать материалы, обладающие динамическими люминесцентными свойствами и пригодные для оптического нанесения и хранения информации. Данное наблюдение позволяет предположить возможность использования таких материалов в технологиях шифрования и защиты от подделок.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы в Кембриджской базе структурных данных (Cambridge Structural Database) и доступны для научной общественности.

Методология и методы исследования

Данная работы выполнена в области координационной химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Методология исследования включает в себя разработку и оптимизацию методик синтеза гибридных соединений, содержащих в своем составе октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, а также изучение их физико-химических и люминесцентных свойств. Кроме того, экспериментальная часть работы включает в себя обширный органический синтез производных диаминопиридина, антрацена и тетрафенилэтилена, с полной характеристикой конечных и промежуточных продуктов. Для достоверной характеристики полученных соединений и материалов в работе использовались следующие методы: рентгеноструктурный, рентгенофазовый и элементный анализы, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F , определение удельной поверхности и пористости, люминесцентная спектроскопия.

Значительная часть исследований была проведена диссертантом в химическом институте Ренна (Франция).

Положения, выносимые на защиту

- демонстрация эффективности использования ионного и супрамолекулярного подходов для объединения кластерных комплексов с синими органическими люминофорами;
- методики синтеза новых производных диаминопиридина, антрацена и тетрафенилэтилена, данные по их строению и физико-химическим свойствам;
- методики синтеза гибридных соединений, содержащих в своем составе октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, данные по их строению и физико-химическим свойствам;
- данные по спектроскопическим и фотофизическим свойствам полученных соединений и гибридов;
- методики получения, свойства и демонстрация прикладного потенциала полимерных люминесцентных материалов, допированных полученными гибридами.

Личный вклад автора

Диссертант принимал непосредственное участие в постановке цели и задач настоящего исследования, а также в определении путей их решения. Диссертант лично осуществлял все синтезы, описанные в экспериментальной части. Подготовка образцов и непосредственное проведение различных физико-химических исследований, а также обработка значимого объема полученных экспериментальных данных проводились лично автором данной работы. Запись и анализ спектров ЯМР проводился автором лично или совместно с профессором Я. Моляром (Университет Ренн, Франция). Рентгеноструктурный анализ и депонирование структурных данных проводились к.х.н. Т.С. Сухих (ИНХ СО РАН) или М. Кордье (Университет Ренн, Франция) при участии диссертанта. Сорбционные измерения и интерпретация изотерм адсорбции проводились совместно с доктором Ф. Тессье (Университет Ренн, Франция). Изучение люминесцентных свойств полученных соединений (запись спектров люминесценции, определение квантовых выходов и времен жизни эмиссии) проводилось совместно с профессором Я. Моляром (Университет Ренн, Франция) или Г. Топье (Университет Ренн, Франция). Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором РАН К.А. Брылевым, профессором Я. Моляром (Университет Ренн, Франция) и соавторами работ.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности и воспроизводимости экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами. Основные результаты опубликованы в рецензируемых профильных международных

журналах, входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: 1 – «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 5 – «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»; 7 – «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Апробация результатов

Основные результаты докладывались на следующих конференциях: The S3M Doctoral School Day "Assembly, Structure, and Organization: towards molecular and materials science" (г. Ренн, Франция, 2023); Journée Scientifique SFP-SCF Bretagne & Pays de Loire 2023 (г. Ренн, Франция, 2023); Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова (г. Новосибирск, 2023); XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (г. Москва, 2024).

Публикации

По теме диссертации опубликованы четыре статьи в рецензируемых профильных международных журналах, входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах четырех докладов.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 130 страницах, включает 64 рисунка и 17 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы (173 источника) и приложения.

Работа выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) и проводилась в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, работа была поддержана стипендией французского правительства (стипендия Вернадского) и грантами РФФИ 19-73-20196 и 19-73-20196-П.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна,

практическая и теоретическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и включает в себя четыре раздела. В первом разделе приведено описание общих особенностей октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, включая их молекулярное и электронное строение и возможный состав внутреннего и внешнего (апикального) лигандного окружений. Во втором разделе обсуждаются способы получения таких комплексов. В частности, рассмотрены примеры высокотемпературных реакций «самосборки», реакций деполимеризации, реакций замещения и модификации апикальных лигандов, а также реакций, приводящих к замене противоиона. Третий раздел посвящен люминесцентным свойствам октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. В нем приведены данные о квантовых выходах и временах жизни данных комплексов в растворах и в твердом теле. Обсуждены известные на сегодняшний день примеры объединения кластерных комплексов с другими люминофорами. В четвертом разделе представлено краткое заключение к литературному обзору.

Во **второй главе** приведён перечень используемых в работе реактивов, оборудования и расчетных формул. Описаны методы получения и характеристики органических и кластерных соединений. Представлены методики допирования пленок ПММА и получения твердых смесей комплементарных соединений.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению и разбита на три раздела. В первом разделе приведено краткое описание основных подходов, используемых для объединения кластерных комплексов с органическими люминофорами. Во втором – приведены основные результаты, полученные в рамках ионного подхода, а в третьем – в рамках супрамолекулярного.

Основные подходы

Одной из основных задач настоящей работы является объединение люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с синими органическими люминофорами. Для осуществления этой задачи были использованы два подхода: ионный, основанный на объединении анионных кластерных комплексов и катионных производных органических соединений, и супрамолекулярный, в рамках которого связывание между кластерным комплексом и органическим люминофором осуществляется за счет образования разветвленной системы водородных связей.

Ионный подход

В рамках ионного подхода взаимодействие между люминофорами реализуется за счет образования прочных ионных связей. Используя этот подход, нам удалось объединить несколько катионных производных тетрафенилэтилена (ТФЭ) с комплексами $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4+}$, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$.

Производные ТФЭ являются классическими представителями соединений, эмиссия которых проявляется только при агрегации (aggregation induced emission, AIE). Для ТФЭ и его производных такой эффект достигается за счет блокировки вращения фенильных колец вокруг двойной связи при переходе в агрегированное состояние. Соединения с AIE свойствами являются привлекательными строительными блоками для создания твердотельных люминесцентных материалов, супрамолекулярных или металлорганических каркасов, сенсоров. Кроме того, ТФЭ и его производные достаточно легко поддаются функционализации, что существенно облегчает синтез необходимых для наших задач соединений.

В соответствии со схемой, представленной на Рисунке 1, были синтезированы два новых катионных производных тетрафенилэтилена [TPE-Im₂]²⁺ и [TPE-Im₄]⁴⁺. Их состав и строение были подтверждены методами ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

В соответствии с ожиданиями [TPE-Im₂]²⁺ и [TPE-Im₄]⁴⁺ проявляют типичные для своего класса соединений свойства. Их люминесценция наблюдается только в агрегированном состоянии и характеризуется широким профилем с максимумами в районе 480 и 490 нм соответственно.

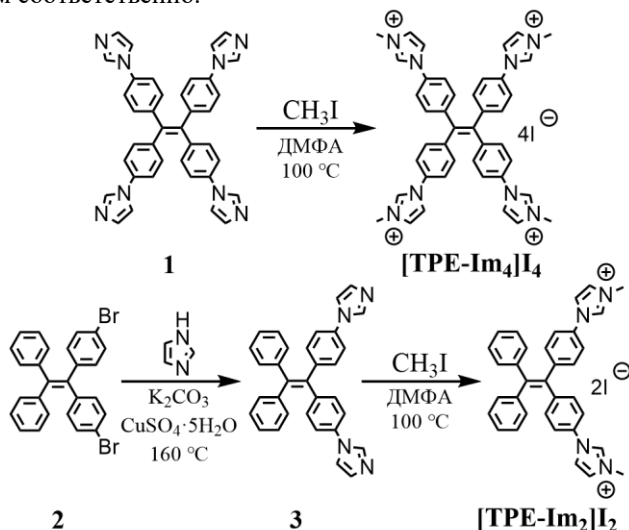


Рисунок 1. Схема синтеза катионных производных тетрафенилэтилена

Реакции ионного обмена между [TPE-Im₂]²⁺ и [TPE-Im₄]⁴⁺ и $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$, $(\text{Cs}/\text{Na})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]$ привели к образованию четырех новых кластерных соединений: (TPE-Im₂)[$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$] (**TPE-Mo**), (TPE-Im₂)₂[$\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6$] (**TPE₂-Re**), (TPE-Im₄)[$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6$]₂ (**TPE-Mo₂**) и (TPE-

$\text{Im}_4\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6$ (**TPE-Re**). Строение и состав каждого из них были подтверждены методами РСА, ЭДРС, CHNS и ЯМР (для всех, кроме нерастворимого **TPE-Re**). Кроме того, для каждого соединения были изучены люминесцентные свойства.

В структурах соединений **TPE-Re** и **TPE-Mo₂** присутствуют системы двумерных каналов, поддерживаемые молекулами растворителя. Удаление этих молекул приводит к полному разрушению канальной структуры. Кроме того, по данным РСА в полученных гибридах реализуется множество коротких контактов (2,4-3,2 Å) между атомами цианидных лигандов кластера и фрагментами $[\text{TPE-Im}_4]^{4+}$.

Поскольку спектры поглощения кластерных анионов $[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6]^{4-}$ перекрываются со спектром эмиссии $[\text{TPE-Im}_4]^{4+}$, в их гибридах ожидается реализация явлений энергетического переноса. Рассчитанные значения Фёрстеровского радиуса равны 2,3 нм для **TPE-Mo₂** и 2,4 нм для **TPE-Re**, что значительно больше, чем минимальные расстояния между люминофорами, определенные из данных РСА. Поэтому эффективность энергетического переноса в обсуждаемых гибридах должна быть весьма велика.

Действительно, в твердом теле для обоих гибридов не наблюдается эмиссии $[\text{TPE-Im}_4]^{4+}$, что свидетельствует о высокой эффективности энергетического переноса между фрагментами (Рисунок 2а).

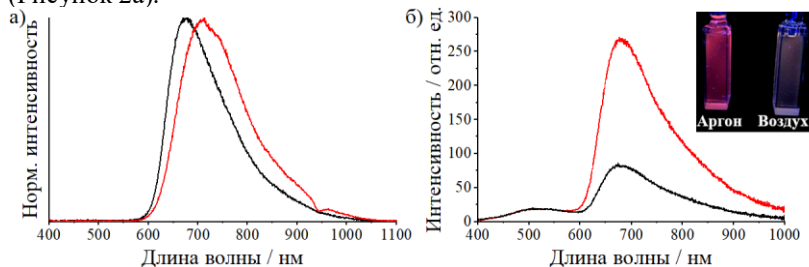


Рисунок 2. а) Нормализованные спектры эмиссии **TPE-Mo₂** (черная линия) и **TPE-Re** (красная линия) в твердом теле; б) спектры эмиссии **TPE-Mo₂** в деаэрированном (Аг, красная линия) и аэрированном (черная линия) ДМСО. Вставка: фотография образцов под УФ-лампой; все спектры получены при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм и комнатной температуре

Этот энергетический перенос приводит к увеличению времени жизни порошковых образцов обоих соединений и квантового выхода для **TPE-Re** по сравнению с исходными солями щелочных металлов кластерных комплексов (в 1,4-2,4 раза). В растворе ДМСО для **TPE-Mo₂** становится заметен вклад эмиссии ТФЭ фрагмента (Рисунок 2б).

При этом, как показано на Рисунке 2б, при деаэрации цвет эмиссии меняется с белого на оранжево-розовый за счет насыщения эмиссии кластерной компоненты. Аналогичный эффект наблюдался

при длительном воздействии импульсного лазера на аэрированный раствор **TPE-Mo₂** в ДМСО.

Возбуждение люминесценции инфракрасным светом более предпочтительно для биологических и медицинских применений, поскольку такое возбуждение способно глубже проникать в ткани и не вызывает их повреждений. Поэтому для полученных гибридов, а также для **[TPE-Im₄]I₄**, была также изучена люминесценция при двухфотонном поглощении (2ФП). Найденная линейная зависимость между интенсивностью излучения и мощностью возбуждения подтверждает протекание процесса 2ФП в исследуемых системах.

Профили эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 820$ нм полностью совпадают с таковыми, записанными при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм (Рисунок 3а). Однако, для **[TPE-Im₄]I₄** наблюдается смещение максимума до 530 нм. Количественной характеристикой при изучении процессов 2ФП является величина поперечного сечения. Для $\text{Cs}_{1,3}\text{Na}_{0,7}\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6$ и **TPE-Mo₂** в деаэрированном растворе ДМСО ее значения были оценены с использованием родамина Б в качестве эталона (Рисунок 3б). Полученные величины близки друг к другу, не превышают 1 ГМ (1 ГМ = $10^{-50} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$) и лежат в пределах, описанных ранее для октаэдрических кластерных комплексов молибдена.

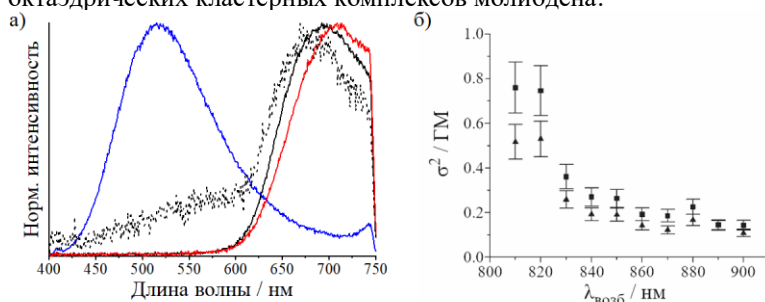


Рисунок 3. а) Нормализованные спектры эмиссии **[TPE-Im₄]I₄** (синяя линия), **TPE-Re** (красная линия) и **TPE-Mo₂** (черная линия) в твердом теле и **TPE-Mo₂** в деаэрированном (Ar) ДМСО (черная пунктирная линия) при $\lambda_{\text{возб}} = 820$ нм при комнатной температуре; б) график зависимости величины поперечного сечения 2ФП от длины волны возбуждения (квадраты – $\text{Cs}_{1,3}\text{Na}_{0,7}\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6$; треугольники – **TPE-Mo₂**), рассчитанное значение ошибки $\pm 15\%$

Согласно данным PCA, в структурах соединений **TPE₂-Re** и **TPE-Mo** также присутствует множество коротких контактов между атомами апикальных лигандов кластеров и атомами **[TPE-Im₂]²⁺** (2,3-2,9 Å).

Поскольку спектры поглощения анионов $\{[\text{Mo}_6\text{I}_8](\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6\}^{2-}$ и $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{CN})_6\}^{4+}$ частично перекрываются со спектром эмиссии **[TPE-Im₂]²⁺**, в полученных гибридах **TPE-Mo** и **TPE₂-Re** возможна реализация явлений энергетического переноса. Рассчитанные значения Фёрстеровского радиуса для них равны 3,5 и 3,1 нм соответственно, что

позволяет допустить высокую эффективность переноса энергии между люминофорами, так как минимальные расстояния между ними, определенные из данных РСА, значительно короче.

Люминесцентные свойства **TPE-Mo** и **TPE₂-Re** были изучены в растворах и в твердом теле. В спектрах эмиссии **TPE-Mo** не наблюдается вклада от $[\text{TPE-Im}_2]^{2+}$, что свидетельствует о высокоэффективном энергетическом переносе (Рисунок 4а). Однако, данный перенос не приводит к увеличению времени жизни и квантового выхода люминесценции гибрида по сравнению с исходной цезиевой солью кластерного комплекса. В профиль люминесценции **TPE₂-Re** как в растворе, так и в твердом теле вклад вносят и ТФЭ, и кластерная составляющие, однако для твердотельного образца вклад эмиссии $[\text{TPE-Im}_2]^{2+}$ практически незаметен: соотношение максимумов интенсивности двух фрагментов составляет ~ 110 , что также свидетельствует о реализации высокоэффективного энергетического переноса в гибриде (Рисунок 4б). Кроме того, для твердотельного образца наблюдается незначительное увеличение времени жизни (с 3,2 мкс до 4,2 мкс) и квантового выхода (с 5 до 7%) по сравнению с исходной цезиевой солью $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{Sc}_8\}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

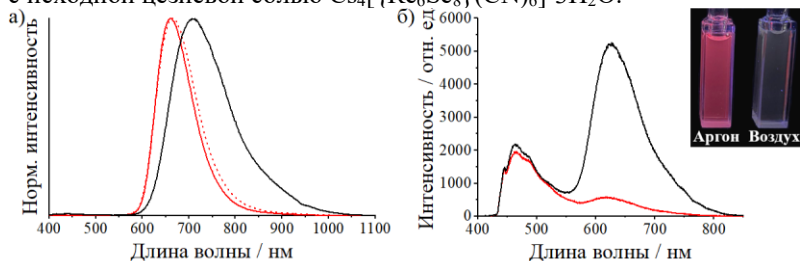


Рисунок 4. а) Нормализованные спектры эмиссии **TPE₂-Re** (черная линия) и **TPE-Mo** (красная линия) в твердом теле и **TPE-Mo** в деаэрированном (Ar) ацетонитрильном растворе (красная пунктирная линия); б) спектры эмиссии **TPE₂-Re** в аэрированном (чёрная линия) и деаэрированном (Ar, красная линия) ДМСО при комнатной температуре. Вставка: фотографии соответствующих образцов под УФ светом; $\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$

Поскольку эмиссия кластерного комплекса чувствительна к присутствию кислорода, понижая концентрацию O_2 в растворе **TPE₂-Re**, можно существенно менять цвет эмиссии образца. Так, при деаэрации раствора инертным газом в течение 20 мин, происходит насыщение кластерной составляющей эмиссии и цвет меняется с бледно-голубого на розовый (Рисунок 4б). Аналогичный эффект был продемонстрирован выше для **TPE-Mo₂**.

Высокая растворимость **TPE-Mo** позволила внедрить его в оптически прозрачную полимерную матрицу полиметилметакрилата (ПММА). Матрица ПММА обладает высокой степенью жесткости по сравнению с другими матрицами-носителями и высокой энергией триплетного состояния – 3,1 эВ, что делает ее привлекательной основой

для создания люминесцентных материалов, включающих обсуждаемые в данной работе гибриды.

Прозрачная тонкая оранжевая пленка, содержащая 2 вес. % **ТРЕ-Мо**, была получена медленным упариванием раствора **ТРЕ-Мо** и ПММА в CH_2Cl_2 в прикрытой чашке Петри (**Р-ТРЕМо**). Аналогичным образом для сравнения были получены пленки, содержащие: только 0,5 вес. % $[\text{ТРЕ-Im}_2]\text{I}_2$ (**Р-ТРЕ**); только 2 вес. % $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (**Р-Мо**); смесь исходного кластера $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ и $[\text{ТРЕ-Im}_2]\text{I}_2$ с массовыми долями 2 и 0,5 вес. % соответственно (**Р-Мо/ТРЕ**). Фотографии полученных образцов представлены на Рисунке ба.

Профиль эмиссии **Р-ТРЕ** аналогичен профилю спектра люминесценции порошкового образца $[\text{ТРЕ-Im}_2]\text{I}_2$ (Рисунок 5б). Однако наблюдается заметное увеличение среднего времени жизни (с 1,0 до 4,0 нс) и квантового выхода (с 6 до 30%). Внедрение $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ в ПММА не приводит к существенному изменению профиля или фотофизических характеристик люминесценции по сравнению с твердотельным образцом.

Неожиданное появление сигнала $[\text{ТРЕ-Im}_2]^{2+}$ в спектре эмиссии **Р-ТРЕМо** свидетельствует о снижении эффективности энергетического переноса в системе по сравнению с твердотельным и растворным образцами гибрида (Рисунок 5б). Это снижение также отражается на значении среднего времени жизни кластерной компоненты, которое падает примерно в 1,5–2 раза: с 118 мкс в растворе и 94 мкс в твердом теле до 56 мкс в ПММА. Значение среднего времени жизни $[\text{ТРЕ-Im}_2]^{2+}$ при этом совпадает с временем жизни $[\text{ТРЕ-Im}_2]\text{I}_2$ в ПММА.

Для образца **Р-Мо/ТРЕ**, содержащего смесь $[\text{ТРЕ-Im}_2]\text{I}_2$ и $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$, эффективность энергетического переноса ожидаемо снижается еще сильнее, хотя концентрации обоих люминофоров были выбраны таким образом, чтобы минимальное среднее расстояние между ними составляло 3,0 нм, что короче рассчитанного для этой системы Фёрстеровского радиуса (3,5 нм). В результате в спектре люминесценции материала увеличивается относительный вклад органического катиона, что приводит к белому цвету эмиссии.

Для **Р-ТРЕМо** и **Р-Мо/ТРЕ** было обнаружено, что длительное облучение пленок приводит к быстрому изменению соотношения сигналов органической и кластерной компонент. Для **Р-Мо/ТРЕ** соотношение интенсивности максимумов эмиссии I_{665}/I_{495} меняется с 1 до 4 и стабилизируется в районе 6 в течение одной минуты. Цвет эмиссии при этом меняется с белого на розовый. За то же время отношение I_{668}/I_{475} в **Р-ТРЕМо** безостановочно растет с 6 до 44, смещая цвет эмиссии пленки с розового до красного. В обоих гибридах **Р-ТРЕМо** и **Р-Мо/ТРЕ** за это время происходит резкое насыщение кластерной эмиссии, сопровождаемое затуханием эмиссии катиона.

Хранение образцов в темноте приводит к восстановлению первоначального профиля эмиссии.

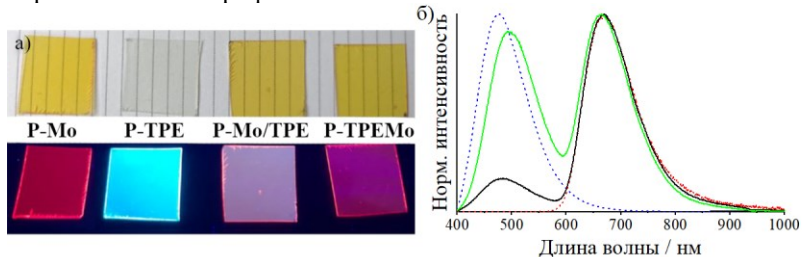


Рисунок 5. а) Фотографии полученных пленок: сверху – под дневным светом, внизу – под УФ светом; б) нормализованные спектры эмиссии **P-Mo** (красная пунктирная линия), **P-TPE** (синяя пунктирная линия), **P-Mo/TPE** (зеленая линия) и **P-TPEMo** (черная линия) при комнатной температуре ($\lambda_{возб} = 375$ нм)

Основываясь на этих наблюдениях, а также на опубликованных ранее работах, была предположена возможность использования полученных пленок в качестве основы для оптической записи информации. Действительно, облучение образца, на который был помещен трафарет, с вырезанной буквой «И», УФ лампой в течение 3 минут привело к отпечатыванию этой буквы на поверхности пленки (Рисунок 6). Уменьшение или увеличение времени облучения влияет на контрастность отпечатка и время, необходимое для восстановления исходного цвета эмиссии на всей поверхности образца. Механизм изменения цвета и, следовательно, процесса записи определяется повышением эффективности эмиссии кластерного аниона, вызванным снижением локальной концентрации O_2 в матрице ПММА в месте облучения. Основное триплетное состояние O_2 ($^3\Sigma_g^-$) вступает в реакцию с возбужденным триплетным состоянием кластера, образуя синглетную форму O_2 ($^1\Delta_g$), и эта активная форма кислорода, вероятно, вступает в реакцию с полимерной матрицей. Поскольку скорость расходования O_2 ($^3\Sigma_g^-$) связана с генерацией возбужденного состояния кластера, время и мощность облучения образца напрямую влияют на эффективность эмиссии кластера в нем. А поскольку ПММА является полимером с низкой проницаемостью для O_2 , медленная обратная диффузия кислорода внутри пленки до достижения ее равновесного состояния позволяет надписи оставаться читаемой в течение длительного времени (от нескольких минут до нескольких дней).

Несмотря на то, что эмиссия **P-TPEMo** локализована главным образом в красной области спектра, где человеческий глаз менее чувствителен, превосходная контрастность ($I_{668}/I_{475} \approx 44$), наблюдаемая в обсуждаемых условиях печати, делает такой материал потенциальным кандидатом для нанесения «невидимых» записей, активно используемых в технологиях защиты от подделок.

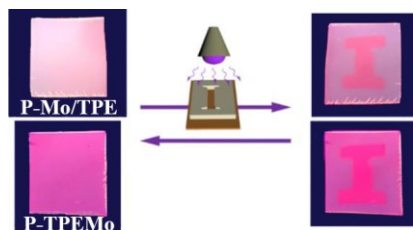


Рисунок 6. Иллюстрация процесса обратимой оптической записи на пленках

Опираясь на полученные в рамках ионного подхода данные, можно с уверенностью сказать, что этот путь открывает широкие перспективы для получения новых гибридных люминесцентных материалов, объединяющих в себе октаэдрический кластерный комплекс и другой люминофор.

СупрамOLEкулярный подход

В рамках супрамOLEкулярного подхода объединение октаэдрического кластерного комплекса с синим органическим люминофором предполагалось за счет образования между ними разветвленной цепи водородных связей. Такой подход позволяет осуществлять контроль структурных и физико-химических особенностей получаемого материала по принципу «снизу-вверх» и имеет ряд преимуществ по сравнению с описанным ранее ионным подходом. Например, используя супрамOLEкулярный подход, можно более точно контролировать расстояния между люминофорами и силу их связывания, что напрямую оказывает влияние на эффективность явлений энергетического переноса в системе. Кроме того, насколько нам известно, подобный способ ранее никогда не применялся для объединения октаэдрических кластерных комплексов с другими люминофорами.

В качестве синих органических люминофоров в рамках этой части работы использовались производные антрацена. Антрацен и его производные являются привлекательными строительными блоками для создания люминесцентных материалов благодаря простоте функционализации и высокоэффективной эмиссии в синей области спектра. В литературе описано множество примеров их использования при разработке фотоциклизуемых супрамOLEкулярных рецепторов для органических и неорганических веществ, в качестве компонентов синих и белых светодиодов, люминесцентных датчиков влажности.

На первой стадии создания желаемых супрамOLEкулярных гибридов кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ функционализировался органическим катионом, способным к образованию разветвленной сети водородных связей. Такой катион был синтезирован на основе 2,6-диаминопиридина в три стадии в соответствии со схемой, представленной на Рисунке 7, и выделен в виде бромида **[DAP-Im]Br**.

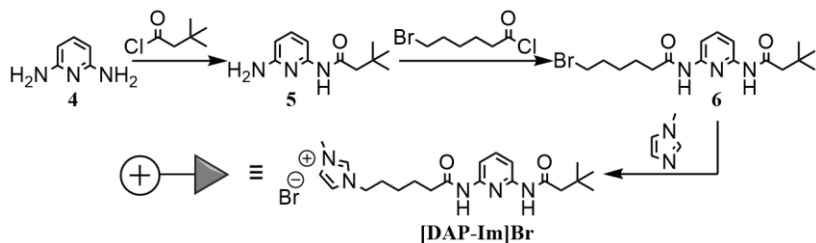


Рисунок 7. Схема синтеза соединения $[\text{DAP-Im}]\text{Br}$

Кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ функционализировался $[\text{DAP-Im}]^+$ посредством ионного обмена между $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ и $[\text{DAP-Im}]\text{Br}$. Реакция проводилась в ацетоновом растворе при $60\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим отделением продукта от примеси образующегося бромида цезия. Состав и чистота полученного соединения $[\text{DAP-Im}]_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (**DAP₂-Mo**) подтверждались методами ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Любые попытки получения кристаллов, пригодных для РСА, приводили лишь к образованию вязкой маслообразной массы. Такая функционализация не приводила к существенному изменению люминесцентных свойств кластерного комплекса.

Как уже было сказано выше, роль синих органических люминофоров в этой части работы выполняют производные антрацена. Для того, чтобы обеспечить их связывание с функционализированным на предыдущей стадии кластером, в их структуру необходимо было внедрить фрагмент, содержащий комплементарные диаминопиридину центры водородного связывания. В качестве такого фрагмента был выбран тимин. В соответствии со схемой, представленной на Рисунке 8, были получены два производных антрацена: монотопное (**An-Th**), содержащее только один тиминный фрагмент, и дитопное (**Th-An-Th**), имеющее в своем составе два тиминных фрагмента. Оба соединения **An-Th** и **Th-An-Th**, а также промежуточные продукты были охарактеризованы набором физико-химических методов, включающим ЯМР спектроскопию, масс-спектрометрию и элементный анализ.

Спектры люминесценции **An-Th** и **Th-An-Th** в растворе демонстрируют классическую для такого типа соединений синюю эмиссию с максимумами на 422 и 443 нм соответственно.

Профиль эмиссии **An-Th** в твердом теле подобен записанному в растворе. Однако, для **Th-An-Th** в твердом теле наблюдается bathochromный сдвиг максимума эмиссии и существенное уширение спектра, что свидетельствует о формировании эксимеров (т.е. о возникновении взаимодействий между антраценовыми фрагментами).

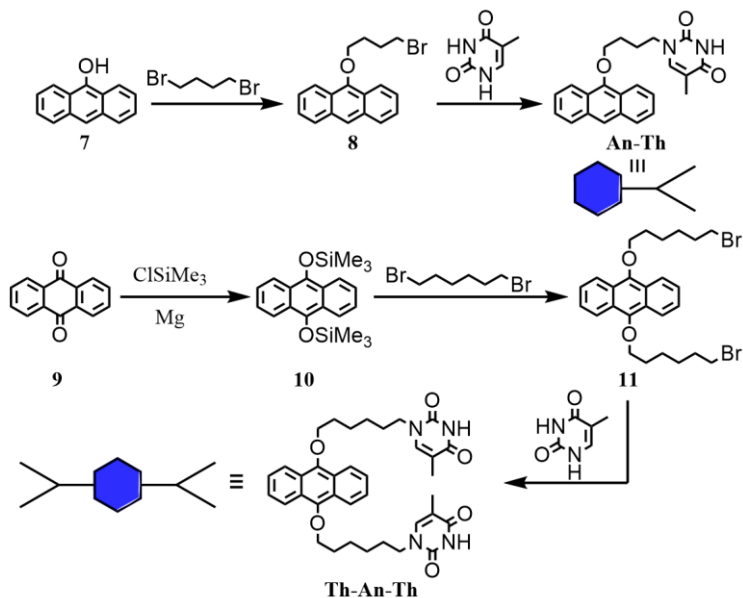


Рисунок 8. Схема синтеза соединений An-Th и Th-An-Th

Гибрид на основе монотопного производного антрацена **An-Th** (**(An-Th:DAP)₂-Mo**) во многом использовался в данной работе как модельная система, предваряющая изучение гибрида на основе дитопного **Th-An-Th** (**(Th-An-Th:DAP)₂-Mo**). Это было необходимо в первую очередь из-за более высокой растворимости **An-Th**, что позволяло вовлекать в изучение строения и свойств полученных систем методы, требующие более высокой концентрации аналитов. В частности, изучение смеси **An-Th** и **DAP₂-Mo** методом ЯМР спектроскопии позволило установить факт образования и силу водородных связей между комплементарными фрагментами. Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: готовился раствор с известной концентрацией **[DAP-Im]⁺**, от этого раствора в ЯМР ампулу отбиралась аликвота для первой записи ¹H ЯМР спектра, затем к первоначальному раствору добавлялся рассчитанный избыток **An-Th**, после чего от полученной смеси отбирались аликвоты для последовательного добавления к раствору в ампуле, после каждого добавления проводилась запись ¹H ЯМР спектра. Таким образом происходило ступенчатое увеличение концентрации **An-Th** в анализируемом растворе, при этом концентрация **[DAP-Im]⁺** оставалась постоянной на протяжении всего титрования. При этом в эксперименте наблюдалось смещение сигналов протонов амидных групп **[DAP-Im]⁺** в область слабого поля, а сигнал протона амидной группы тимина, напротив, смещался в область сильного поля, что

свидетельствовало об образовании водородных связей между комплементарными фрагментами. Рассчитанная константа связывания ($K_{св}$) в $CDCl_3$ оказалась равной $420 \pm 3 \text{ M}^{-1}$, что типично для систем, содержащих три центра водородного связывания.

Перекрытие спектра поглощения кластерного комплекса и спектра эмиссии **An-Th** должно приводить к возникновению явлений энергетического переноса. Рассчитанное значение Фёрстеровского радиуса для этой системы равно 5,85 нм. Эффективность этого энергетического переноса была подтверждена титрованием в хлороформе, включающем в себя ступенчатое добавление **DAP₂-Mo** к раствору **An-Th**, при этом концентрация последнего оставалась постоянной на протяжении всего эксперимента. Каждое добавление приводило к частичному тушению эмиссии **An-Th**, пока сигнал полностью не исчез после добавления 14 эквивалентов **DAP₂-Mo**. Кроме того, при увеличении концентрации **DAP₂-Mo** в растворе не наблюдалось значительных изменений времени жизни **An-Th** (~6 нс), что свидетельствует о реализации тривиального энергетического переноса в системе.

Полученные для системы (**An-Th:DAP**)₂-**Mo** результаты позволили глубже погрузиться в понимание особенностей взаимодействия синтезированных комплементарных фрагментов и распространить полученные знания на систему на основе дитопного антраценового производного.

Получение динамического полимера (динамера) на основе дитопного **Th-An-Th** и **DAP₂-Mo** было основной задачей, решаемой в рамках супрамолекулярного подхода. Исходя из строения комплементарных фрагментов, ожидалось образование бесконечной цепи, в которой молекулы **Th-An-Th** связывают кластерные единицы между собой за счет образования водородных связей с $[DAP-Im]^+$, при этом соотношение кластер/антрацен в такой системе равно 1:1 (Рисунок 9).

Низкая растворимость **Th-An-Th** в апротонных растворителях (выпадение осадка наблюдается при концентрациях выше 10^{-4} M) не позволила достоверно определить константу связывания для **Th-An-Th:DAP₂-Mo**. Однако, учитывая тот факт, что **Th-An-Th** и **An-Th** состоят из одних и тех же строительных блоков, можно обоснованно предположить, что сила взаимодействий между **Th-An-Th** и $[DAP-Im]^+$ сопоставима с ранее наблюдаемой для гибрида (**An-Th:DAP**)₂-**Mo** ($K_{св} = 420 \pm 3 \text{ M}^{-1}$). Несмотря на невозможность определения $K_{св}$, факт образования водородных связей между комплементарными фрагментами подтверждается наблюдаемым смещением сигнала протона амидной группы тимины в область сильного поля с 8,88 до 8,46 мд в эксперименте ЯМР титрования, аналогичном ранее описанному для (**An-Th:DAP**)₂-**Mo**.

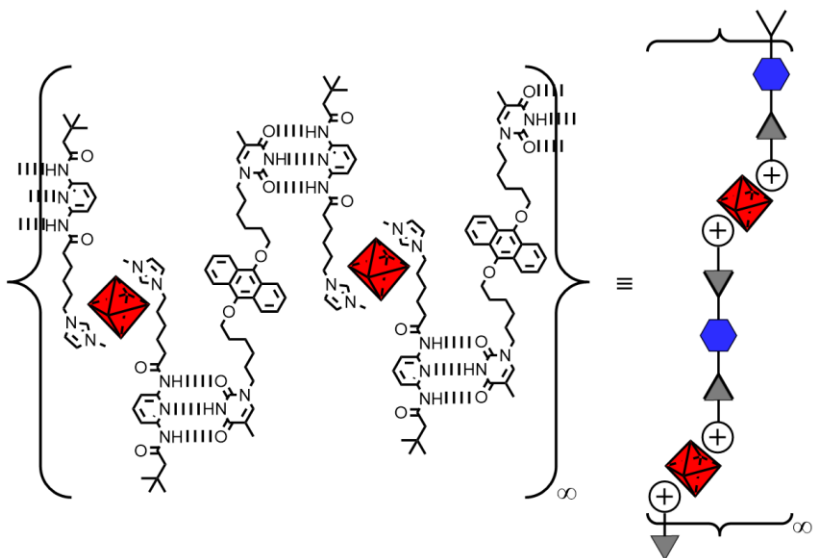


Рисунок 9. Строение динамера **Th-An-Th:DAP₂-Mo**. Пунктиром показаны водородные связи между **Th-An-Th** и **[DAP₂-Mo]⁺**

Опираясь на ранее полученные данные для **(An-Th:DAP)₂-Mo**, можно также с уверенностью предположить наличие эффективного тривиального энергетического переноса в динамере **Th-An-Th:DAP₂-Mo**. Действительно, в спектре эмиссии твердотельного образца наблюдается лишь красная эмиссия кластерного аниона.

Для того, чтобы получить прототип материала, содержащего полученный динамер, а также несколько снизить эффективность энергетического переноса, чтобы сохранить эмиссию органического флюорофора и, как следствие, получить возможность управлять цветом эмиссии конечного продукта, **Th-An-Th:DAP₂-Mo** был внедрен в матрицу ПММА. Предполагалось, что внедрение в полимерную матрицу повлияет на расстояние между люминофорами и приведет к увеличению вклада антраценовой эмиссии.

Прозрачная пленка, допированная **Th-An-Th:DAP₂-Mo** (2,3 вес. %), была получена путем медленного упаривания раствора, содержащего коммерчески доступный ПММА, **DAP₂-Mo** и **Th-An-Th (P-Dyn)**. Для сравнения были также получены пленки, включающие в свой состав либо только **DAP₂-Mo (P-DAP₂Mo)**, либо только **Th-An-Th (P-ThAnTh)** в тех же концентрациях, что и в **P-Dyn**. Спектры эмиссии и фотографии пленок под дневным и УФ светом представлены на Рисунке 10.

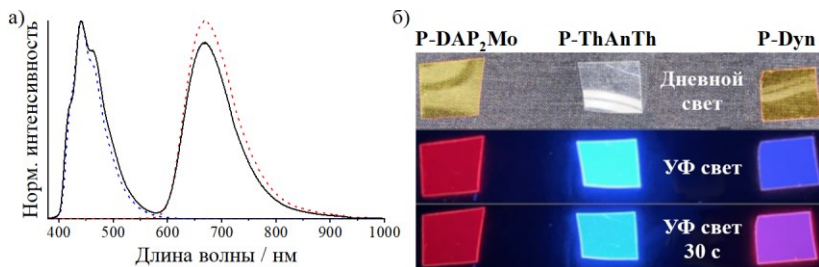


Рисунок 10. а) Нормализованные спектры эмиссии **P-ThAnTh** (синяя пунктирная линия), **P-DAP₂Mo** (красная пунктирная линия) и **P-Dyn** (черная сплошная линия) при комнатной температуре ($\lambda_{возб} = 375$ нм); б) фотографии пленок **P-ThAnTh**, **P-DAP₂Mo** и **P-Dyn** под дневным и УФ светом

Как видно из фотографий, представленных на Рисунке 10, облучение **P-Dyn** в течение 30 секунд УФ светом приводит к изменению цвета эмиссии пленки с синего на фиолетовый. Одновременно с этим наблюдается увеличение квантового выхода образца: при облучении в течение 1 минуты $\Phi_{эм}$ растет с 10 до 47%. Аналогичный эффект наблюдается при облучении пленки импульсным диодным лазером с длиной волны 375 нм в течение 1 минуты. В процессе происходит быстрое насыщение кластерной составляющей эмиссии и некоторое снижение антраценовой. При этом соотношение интенсивностей максимумов эмиссии двух компонент I_{668}/I_{440} растет с 0,9 до 2,8 в течение первых 10 секунд, а затем стабилизируется в районе 3. Хранение образца в темноте приводит к восстановлению изначального профиля эмиссии.

Наблюдаемый эффект аналогичен ранее описанному для пленок, полученных в рамках ионного подхода, а потому **P-Dyn** также пригоден для нанесения «невидимых» надписей. На Рисунке 11 представлен результат нанесения надписи «Hi!» на **P-Dyn** при помощи лазерной указки (5 мВ, 405 нм). Срок сохранения нанесенных символов зависит от длительности и мощности облучения.

Помещение пленки **P-Dyn** в глубокий вакуум ($1,9 \cdot 10^{-6}$ гПа) полностью нивелирует наблюдаемый эффект: соотношение интенсивностей I_{668}/I_{440} , равное 10,3, не претерпевает изменений в течение длительного облучения. Это дополнительно подтверждает ключевую роль кислорода в процессе оптического написания на пленке **P-Dyn**.

Таким образом, впервые было продемонстрировано, что супрамолекулярный подход может быть успешно применен для объединения октаэдрических кластерных комплексов с синими органическими люминофорами. Полученный в результате динамер **Th-An-Th:DAP₂Mo** продемонстрировал высокоэффективный перенос энергии между люминофорами в своей системе. Для снижения эффективности этого переноса динамер был внедрен в матрицу ПММА,

что позволило получить материал, демонстрирующий обратимое изменение цвета эмиссии при длительном облучении. Такой эффект допускает возможность использования полученных пленок как основы для нанесения информации, видимой только при УФ свете.

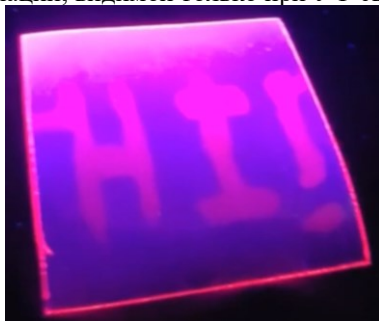


Рисунок 11. Фотография пленки **P-Dyn** под УФ светом после нанесения надписи «Hi!» при помощи лазерной указки

На основании вышеизложенного можно констатировать, что объединение синих органических люминофоров с октаэдрическими кластерными комплексами открывает широкий горизонт возможностей для модификации люминесцентных свойств последних. Использование ионного и супрамолекулярного подходов при этом демонстрирует высокий синтетический потенциал для решения задачи такого объединения. Получаемые таким образом гибриды являются перспективными кандидатами для использования в качестве компонентов новых люминесцентных материалов. В частности, в настоящей работе продемонстрирован набор образцов органического стекла (ПММА), допированных полученными гибридами. Для всех образцов была показана возможность оптического нанесения «невидимых» надписей, чтение которых возможно только под УФ светом. При этом длительность и интенсивность облучения при нанесении напрямую влияет на срок жизни нанесенных символов. Такая особенность позволяет предположить возможность применения полученных материалов в технологиях шифрования и защиты от подделок.

Дальнейшее изучение систем, содержащих люминесцентный октаэдрический кластерный комплекс и синий органический люминофор, позволит существенно расширить границы применимости таких гибридов и глубже погрузиться в понимание природы их взаимодействий, что в перспективе позволит эффективно предсказывать физико-химические и люминесцентные свойства материалов на их основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Продемонстрирована возможность использования ионного и супрамолекулярного подходов для объединения люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения с синими органическими лиоминофорами.
2. Разработаны методики синтеза двух новых солей катионных производных тетрафенилэтилена **[TPE-Im₂]I₂** и **[TPE-Im₄]I₄**. Показано, что данные соединения проявляют типичные для своего класса люминесцентные свойства.
3. Установлено, что реакции ионного обмена между **[TPE-Im₂]I₂** и **[TPE-Im₄]I₄** и цезиевыми (цезий-натриевыми) солями кластерных комплексов $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ приводят к образованию четырех новых кластерных соединений **[TPE-Im₂]₂[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]** (**TPE₂-Re**), **[TPE-Im₄][\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{CN})_6]** (**TPE-Re**), **[TPE-Im₄][\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]** (**TPE-Mo₂**) и **[TPE-Im₂][\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]** (**TPE-Mo**). Показано, что во всех полученных соединениях присутствует эффективный энергетический перенос, оказывающий влияние на люминесцентные свойства гибридов.
4. Для соединений **TPE₂-Re** и **TPE-Mo₂** продемонстрирована возможность управления цветом эмиссии растворов образцов: в процессе деаэрации растворов происходит цветовой переход из белого в красный. Для **TPE-Mo₂** показана возможность внедрения в матрицу полиметилметакрилата (ПММА). Цвет эмиссии полученных пленок зависит от времени и интенсивности облучения. Подобная особенность позволила предположить и экспериментально подтвердить возможность использования данного материала для оптического нанесения информации.
5. Разработаны методики синтеза органических соединений, содержащих по три центра, доступных для формирования водородных связей: соли катионного производного диаминопиридина **[DAP-Im]Br** и двух производных антрацена **An-Th** и **Th-An-Th**, функционализированных тимином. Показано, что **An-Th** и **Th-An-Th** проявляют типичные для антраценовых производных люминесцентные свойства.
6. Установлено, что реакция **[DAP-Im]Br** с $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ приводит к образованию нового кластерного соединения **[DAP-Im]₂[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]** (**DAP₂-Mo**). Показано, что объединение **DAP₂-Mo** с **An-Th** и **Th-An-Th** приводит к образованию прочных водородных связей между комплементарными фрагментами. Продемонстрирована реализация эффективного тривиального энергетического переноса в полученных супрамолекулярных гибридах.
7. Показано, что внедрение динамера **Th-An-Th:DAP₂-Mo** в матрицу ПММА приводит к снижению эффективности энергетического переноса между лиоминофорами. Установлено, что цвет эмиссии полученного материала зависит от длительности и интенсивности облучения, меняясь с синего на красный.

Обнаруженная особенность позволила предположить и экспериментально подтвердить возможность использования данного материала для оптического нанесения информации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. I. V. Kashnik, B. Yang, S. S. Yarovoi, T. S. Sukhikh, M. Cordier, G. Taupier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, Y. Molard, Luminescent supramolecular ionic frameworks based on organic fluorescent polycations and polyanionic phosphorescent metal clusters // *Chem. Eur. J.* – 2024. – V. 30, No. 21. – e202400079.
2. I. V. Kashnik, J. Rebours, N. Dumait, K. A. Brylev, Y. Molard, Smart emissive hybrid dynamer and nanocomposite made of complementary organic and inorganic emitters combined via a supramolecular Janus synthon // *J. Mater. Chem. C.* – 2024. – V. 12, No. 23. – P. 8398-8407.
3. I. V. Kashnik, M. Cordier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, S. Cordier, Y. Molard, Emissive supramolecular ionic crystals combining a red-NIR phosphorescent $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{CN}_6]^{4-}$ cluster anion and a blue fluorescent tetraphenylethene counter-cation // *Dalton Trans.* – 2024. – V. 53, No. 29. – P. 12047-12051
4. I. V. Kashnik, B. Yang, N. Dumait, M. Cordier, K. A. Brylev, P.-A. Bouit, Y. Molard, Light Emissive Nanocomposites Containing a Blue Fluorescent Dicationic Tetraphenylethene and a Red Phosphorescent $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ Octahedral Cluster for Optical Writing // *Adv. Opt. Mater.* – 2024. – P. 2400781

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. I. Kashnik, Y. Molard, K. Brylev, Emissive hybrid dynamers: Complementaries between cluster and supramolecular chemistries in the design of multifunctional materials // The S3M Doctoral School Day "Assembly, Structure, and Organization: towards molecular and materials science". 25 мая 2023 г. – г. Ренн, Франция, 2023. С. 36.
2. I. Kashnik, Y. Molard, K. Brylev, Emissive hybrid dynamers: Complementaries between cluster and supramolecular chemistries in the design of multifunctional materials // Journée Scientifique SFP-SCF Bretagne & Pays de Loire 2023. 24 мая 2023 г. – г. Ренн, Франция, 2023.
3. И.В. Кашник, Модификация фотолуминесценции октаэдрических кластерных комплексов путем их объединения с комплиментарными органическими эмиттерами // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова. 25-26 декабря 2023 г. – г. Новосибирск, Россия, 2023. С. 17.
4. И.В. Кашник, Я. Моляр, К.А. Брылев, Модификация фотолуминесценции октаэдрических кластерных комплексов путем их объединения с комплиментарными органическими эмиттерами // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 9-12 апреля 2024 г. – г. Москва, Россия, 2024, С. 178.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, д.х.н., профессору РАН Брылеву Константину Александровичу за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы, за бесценный опыт и знания, которые он бескорыстно передавал на протяжении всего периода руководства. Автор искренне

благодарит научного руководителя с французской стороны, профессора Янна Моляра, за знания, навыки и значительное расширение химического кругозора, полученные в рамках работы под его руководством, а также за всестороннюю бытовую и моральную поддержку во время пребывания автора во Франции. Кроме того, автор выражает благодарность коллективам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов (ИНХ СО РАН) и лаборатории химии твердого тела и материалов (Химический институт г. Ренн) за создание комфортной рабочей атмосферы и всестороннюю поддержку. Отдельно автор благодарит доктора Стефана Кордые за финансовую поддержку во время работы во Франции, Грегори Топье за помощь в люминесцентных измерениях, Мари Кордые и к.х.н. Таисию Сергеевну Сухих за помощь в интерпретации данных РСА, доктора Пьера-Антуана Буи за помощь в работе с производными тетрафенилэтилена, к.х.н. Ярового Спартака Сергеевича за помощь и поддержку в работе с кластерными комплексами. Автор благодарит ИНХ СО РАН, Университет Ренна и Химический институт г. Ренн за доступ к приборной базе, благодаря которой настоящее исследование стало возможным. Особую благодарность автор выражает посольству Франции в России за оказание финансовой поддержки в рамках стипендии Вернадского для прохождения обучения в совместной русско-французской аспирантуре, а также Российскому Научному Фонду за поддержку данного исследования в рамках проектов 19-73-20196 и 19-73-20196-П.

КАШНИК Илья Владимирович

**НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
И МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ
И СИНИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ**

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

Подписано к печати и в свет 22.08.2024
Формат 60x84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ №
138

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090