

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Au(III) С SNC-ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ, ПОТЕНЦИАЛЬНО СКЛОННЫХ К AIE (AGGREGATION INDUCED EMISSION), НА ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

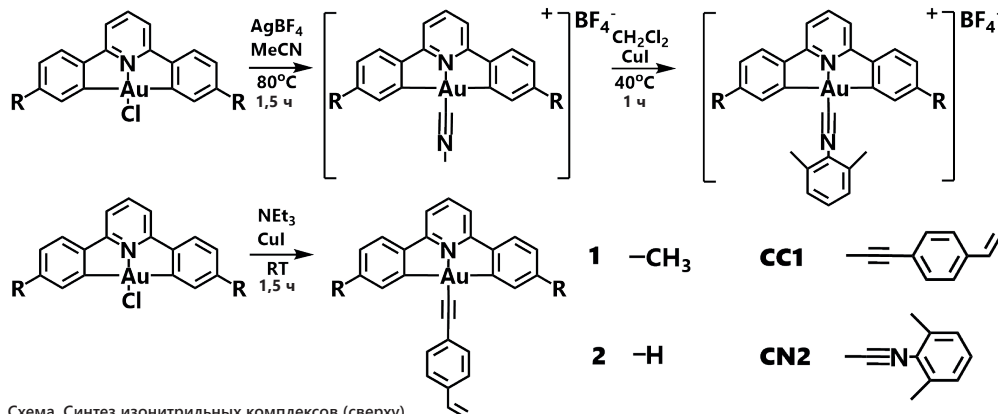


Схема. Синтез изонитрильных комплексов (сверху), синтез алкинильных комплексов (снизу).

Люминесцентные комплексы золота(III) с конфигурацией d^8 благодаря особенностям их строения могут выступать в качестве потенциальных AIE-генов, что представляет значительный интерес для разработки агентов биоимиджинга [1]. Однако особенности электронного строения атома Au(III), включая его высокую электрофильность и наличие низколежащих разрыхляющих орбиталей, существенно затрудняют синтез и практическое использование таких соединений [2]. Среди комплексов Au(III) с пинцерными лигандами наиболее изучены соединения с SNC-лигандами – они более стабильны в сравнении с аналогами, содержащими другие типы пинцерных лигандов, и зачастую эмиссионны при комнатной температуре. Практическое использование подобных соединений обычно предполагает работу с высокими концентрациями и, следовательно, с агрегированным состоянием комплексов. При этом поведение агрегатов комплексов Au(III) остается мало исследованным.

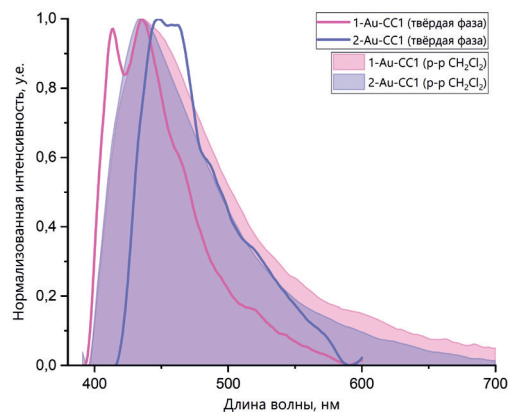


Рис. 1. Спектры эмиссии алкинильных комплексов.

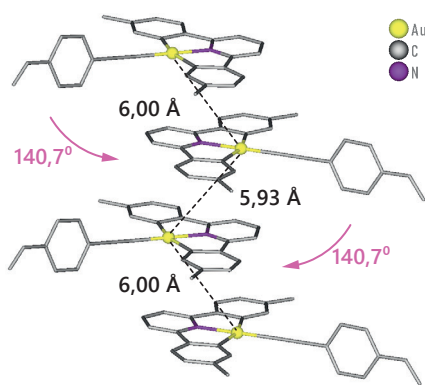


Рис. 2. Кристаллическая структура комплекса 2-Au-CC1.

Фотофизические свойства всех полученных соединений были исследованы в азрированном растворе дихлорметана и твердой фазе при комнатной температуре. Фотофизические свойства комплексов Au(III) с алкинильными лигандами не зависят от концентрации, также не происходит батохромный сдвиг максимума испускания данных соединений при переходе из раствора в твердую фазу. Последнее хорошо соотносится с результатами рентгеноструктурного анализа (далее РСА): в структуре 2-Au-CC1 не наблюдается аурофильных взаимодействий, которые могли бы привести к возникновению эффекта AIE. Отсутствие аурофильных взаимодействий можно связать со стерическими затруднениями, возникающими из-за отклонения монодентатного лиганда от плоскости пинцерного лиганда.

В отличие от алкинильных комплексов Au(III), в изонитрильных происходит батохромный сдвиг максимума испускания при переходе из раствора в твердую фазу, что можно интерпретировать, как возникновение эффекта AIE. Данные РСА согласуются с этой гипотезой: в структуре 2-Au-CN2 присутствуют аурофильные взаимодействия, которые могут привести к возникновению новых низколежащих возбужденных состояний. В данном случае нет факторов, которые могли бы помешать образованию связи Au...Au – молекулы 2-Au-CN2 являются плоскими. Стоит отметить, что комплексы Au(III) с изонитрильными лигандами не отличаются высокой стабильностью. Хранение данных соединений на воздухе при комнатной температуре приводит к образованию соединений Au(I).

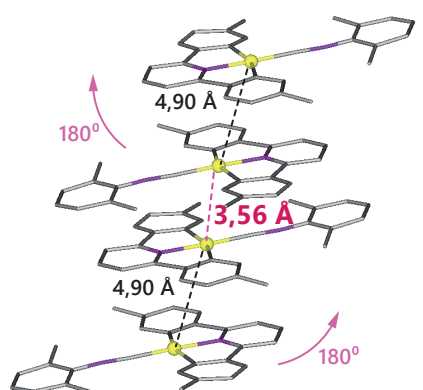


Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса 2-Au-CN2.

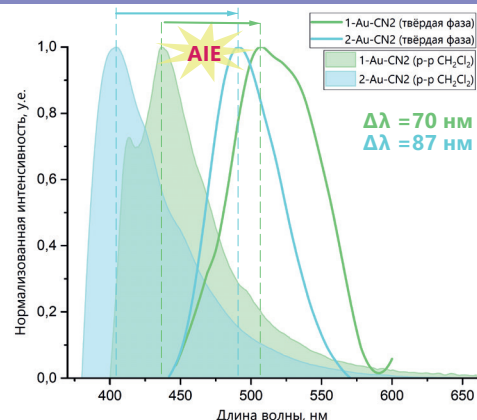


Рис. 4. Спектры эмиссии изонитрильных комплексов.

Таблица. Фотофизические свойства комплексов 1(2)-Au-CC1(CN2) в растворе CH_2Cl_2 .

	λ погл., нм	λ возб. (р-р), нм	λ эм. (р-р), нм	λ возб. (тв. т.), нм	λ эм. (тв. т.), нм	τ аэр., нс	Φ аэр., %
1-Au-CC1	262, 282, 311, 380, 401	370, 390, 409	435	367, 397	414, 435	≤5	<0,1
2-Au-CC1	266, 391, 412	317, 357	434	360	448, 458, 462	≤5	<0,1
1-Au-CN2	313, 403, 424	259, 309, 330, 345, 360	414, 437	363	448, 507	467	2,4
2-Au-CN2	261, 312, 418, 438	273, 308, 344	404	365	491	668	0,8

Проявление эффекта AIE в комплексах с изонитрильными лигандами перспективно с точки зрения создания на их основе сенсоров для биовизуализации за счет сдвига эмиссии в «окно прозрачности». Однако низкая стабильность этих соединений ограничивает их практическое применение. Комплексы Au(III) с алкинильными лигандами демонстрируют более высокую стабильность, но в твердой фазе не образуют металлофильных взаимодействий, необходимых для появления эффекта AIE. Тем не менее, можно предположить, что фиксация вынужденного AIE данных комплексов в полимерной матрице позволит использовать их на практике, например, для детектирования триплетного кислорода. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №24-13-00084).