ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ХИСАМОВ Радмир Мухаметович

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНО-2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ С НИМИ

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Сухих Таисия Сергеевна

Новосибирск, 2023

Оглавление

Список сокращений 4
Введение 5
1. Литературный обзор 11
1.1. 2,1,3-Бензотиадиазол и его производные. Синтез и свойства 11
1.1.1. Органические соединения 11
1.1.2. Координационные соединения 21
1.2. Аминофосфины. Синтез и свойства 29
1.2.1. 1,2-Аминофосфины 29
1.2.2. 1,3-Аминофосфины 43
1.3. Квантово-химические методы исследования 49
1.4. Заключение 52
2. Результаты и их обсуждение 53
2.1. Синтез аминофосфинов 54
2.1.1. Синтез 1,2-аминофосфина 54
2.1.2. Синтез аминобисфосфина 56
2.1.3. Синтез бисаминофосфина 57
2.1.4. Синтез 1,3-аминофосфина 58
2.2. Синтез координационных соединений 59
2.2.1. Комплексы с 1,2-аминофосфином 59
2.2.2. Комплексы с аминобисфосфином 63
2.2.3. Комплексы с бисаминофосфином 69
2.2.4. Комплексы с 1,3-аминофосфином 73
2.3. Изучение фотофизических свойств 75
2.3.1. Люминесценция органических соединений 76
2.3.2. Люминесценция комплексов с 1,2-аминофосфином 82
2.3.3. Люминесценция комплексов с аминобисфосфином 87
2.3.4. Люминесценция комплексов с бисаминофосфином 93
2.3.5. Люминесценция комплексов с 1,3-аминофосфином 96
3. Экспериментальная часть 100
3.1. Реактивы и методы 100

3.2. Синтезы органических соединений 102
3.3. Синтез комплексов 106
Заключение 119
Основные результаты и выводы 121
Список литературы 122
Благодарности 135
Приложение 136

Список сокращений

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ВЗКО – высшая занятая кристаллическая орбиталь

ДМФА – диметилформамид

ИК – инфракрасная (спектроскопия)

НСМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь

НВКО– низшая вакантная кристаллическая орбиталь

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

btd - 2,1,3-бензотиадиазол

COD – 1,5-циклооктадиен

DFT - теория функционала плотности (англ. Density Functional Theory)

ISC – интеркомбинационная конверсия (англ. intersystem crossing)

Hal – галоген

HF – Хартри-Фок (англ. Hartree-Fock)

LC – лиганд-центрированный (англ. ligand-centered)

LL'CT – перенос заряда лиганд-лиганд (англ. ligand-to-ligand charge transfer)

MLCT – перенос заряда металл-лиганд (англ. metal-to-ligand charge transfer)

NH_2-btd – 4-амино-2,1,3-бензотиадиазол

Py – пиридин

TD-DFT - нестационарная теория функционала плотности (англ. Time-Dependent Density Functional Theory)

THF – тетрагидрофуран

THT - тетрагидротиофен

QY – квантовый выход (англ. quantum yield)

XLCT – перенос заряда галоген-лиганд (англ. halogen-to-ligand charge transfer)

Введение

Актуальность работы

В последние десятилетия исследование люминесцентных соединений вызывает широкий интерес научного сообщества благодаря перспективным сферам применения: в электронике в качестве светоизлучающих элементов, в аналитических приборах в качестве сенсоров и в качестве различных красителей, например, для биовизуализации или для антиконтрафактных меток. Немаловажную роль в росте интереса к данной области играет совершенствование методов исследования, как экспериментальных, так и теоретических. Также на сегодняшний день разработка органических светоизлучающих устройств и сопутствующие исследования привлекают большие инвестиции технологических фирм, таких как Samsung, Merck и др., что также повышает востребованность данной области исследований.

В качестве люминесцентных соединений широко используются гетероциклические органические производные, а также их координационные соединения с переходными металлами. Одним из перспективных классов являются производные 2,1,3-бензотиадиазола (btd), поскольку они проявляют нетривиальные фотофизические и электроноакцепторные свойства, играющие определяющую роль в дизайне органических светодиодов (OLED), солнечных батарей (OPV), органических полевых транзисторов (OFET), разработка которых является активно развивающимися направлениями современной микроэлектроники. Если сравнивать чисто органические соединения и комплексы переходных металлов с ними же, выступающими в качестве лигандов, то можно отметить, что последние потенциально могут дать ряд преимуществ, например, повысить стабильность работы светоизлучающих диодов за счет более высокой термической, химической и фотохимической устойчивости, а также снять ограничение на квантовую эффективность. Функционализация производных btd, в частности, 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (NH_2-btd), открывает возможность варьирования как непосредственного координационного окружения металлов в соответствующих комплексах, так и кристаллической упаковки соединений, что оказывает влияние на их фотофизические свойства. В таком случае NH_2-btd может рассматриваться как флуорофорный фрагмент, который в сочетании с другими функциональными группами, входящими в состав лиганда, обеспечивает донорные «сайты» для координации ионов металлов. В качестве такой функциональной группы предлагается использовать фосфорсодержащий фрагмент PPh_2, выступающий перспективным дополнением к координационным свойствам бензотиадиазольных лигандов.

Аминофосфины являются перспективным классом битопных лигандов, способных прочно координировать различные ионы металлов – как жесткие, так и мягкие кислоты Льюиса. Координационные соединения переходных металлов с данными фосфорорганическими

лигандами широко изучаются, исследование таких соединений представляет интерес с точки зрения их функциональных свойств, находящих применение в различных областях науки о материалах, катализа и медицинской химии.

Помимо органических лигандов, ключевую роль в дизайне люминесцентных координационных соединений играет выбор металлоцентра. Так, координационные соединения металлов с закрытой оболочкой d^{10} (Cu(I), Zn(II) и Au(I)) широко используются для синтеза люминесцентных соединений, так как в них запрещены низкоэнергетические металл-центрированные переходы, присутствие которых может способствовать безизлучательной релаксации в основное состояние. Также металл-центрированные переходы, снижающие эффективность люминесценции, часто отсутствуют в комплексах металлов с оболочкой d^8 (Pd(II), Pt(II)). Люминесценция таких соединений в основном обусловлена лиганд-центрированными переходами или их комбинацией с частичным вкладом орбиталей металла. Часто в координационных соединениях квантовый выход люминесценции увеличивается по сравнению с исходным органическим производным за счет увеличения жесткости флуорофорного фрагмента и уменьшению тушения люминесценции, которое вызвано тепловыми колебаниями.

Таким образом, разработка эффективных методик синтеза новых фосфор-азотных производных из класса аминофосфинов с амино-бензотиадиазольным фрагментом позволит получить фундаментальную информацию о новых соединениях, сочетающих разные донорные группы, способные к координации. Исследование реакций комплексообразования этих производных с солями Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I), изучение строения образующихся комплексов, а также установление взаимосвязи строение-люминесцентные свойства является актуальной фундаментальной задачей, создающей задел для дальнейшего развития подходов к люминесцентным материалам.

Степень разработанности темы

Несмотря на бурное развитие методов синтеза функционализованных производных btd в последнее время, их перечень в основном представлен соединениями со связью C–C с фрагментом btd. Примеров соответствующих производных со связью btd(C)–N (btd(C)–бензотиадиазольный фрагмент, связанный через атом C бензольного цикла) известно меньше, а публикации по соединениям со связями btd(C)–N–P отсутствуют. Химия фосфор-азотных производных btd в принципе крайне скудна; в литературе описаны единичные примеры органических производных, а координационных соединений с ними не найдено.

Вместе с тем, исследования по синтезу и координационным свойствам аминофосфинов с другими углеродными заместителями активно ведутся. С точки зрения координационной химии

прежде всего рассматриваются соединения, содержащие трехвалентный фосфор, поскольку они демонстрируют разнообразие способов координации различными гетероатомами (P или N) и образуют стабильные комплексы. Соединения данного класса нашли широкое применение в качестве лигандов в металлокомплексном катализе. Центральными атомами чаще всего выступают Pd и Ni. Люминесцентные свойства данного класса комплексов менее исследованы по сравнению с каталитическими, однако в последнее время интерес к этим свойствам возрастает благодаря необычному строению комплексов вследствие полидентатной природы лигандов и возможности введения разных функциональных групп, в том числе хромофорных.

Таким образом, можно сделать вывод, что на сегодняшний день химия аминофосфинов достаточно развита, а их люминесцентные свойства привлекают все большее внимание. Вместе с тем, синтез и исследование фотофизических свойств серо-азотных гетероциклических производных является мировой тенденцией. В этом контексте изучение люминесцентных фосфорсодержащих соединений на основе бензотиадиазола и комплексов с ними представляется актуальным направлением.

Цель работы

Синтез аминофосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадизола и их координационных соединений с d-металлами – Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I). Исследование фотофизических свойств полученных соединений.

Задачи

Для достижения поставленных целей сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза аминофосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадизола (NH_2-btd).
2. Изучение реакций полученных аминофосфинов с солями d-металлов (Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I)), разработка методик синтеза координационных соединений.
3. Изучение фотофизических свойств полученных соединений с помощью экспериментальных и квантово-химических методов, выявление корреляций «структура-свойство».

Научная новизна

Данная работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы – получение новых фотоактивных фосфоразотных соединений на основе 2,1,3-бензотиадиазола (1,2-аминофосфин, аминобисфосфин, бисаминофосфин и 1,3-аминофосфин), изучение их координационных свойств и выявление взаимосвязи структура-фотофизические свойства. В рамках этой работы решены две синтетические задачи: разработка методик синтеза четырех

аминофосфиновых производных бензотиадиазола и разработка методик синтеза комплексных соединений с ними. Полученные аминофосфины содержат атомы различной донорности («мягкий» фосфор и «жесткий» азот), благодаря чему выделены 27 новых координационных соединений Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II) и Au(I) разной нуклеарности с большим разнообразием способов координации лигандов: хелатным (P,P- или N,P-координация), хелатно-мостиковым (P,P,N-координация) и мостиковым (N,N- или P,N-координация). Обнаружена изомеризация аминобисфосфина в присутствии Zn(II) – миграция дифенилфосфинового фрагмента по связи P–N. Помимо решения синтетических задач были изучены фотофизические свойства полученных соединений, результаты интерпретированы с помощью методов квантовой химии. На основании полученных данных установлена корреляция способа координации лиганда и положения полос в электронных спектрах поглощения и люминесценции синтезированных комплексов. При координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях, как правило, наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминофосфинами. При координации лигандов только атомом P существенного сдвига не происходит.

Теоретическая и практическая значимость

Получена фундаментальная информация о методах получения аминофосфинов на основе бензотиадиазола и о вариативности их строения в твердой фазе. Изучена зависимость строения образующихся координационных соединений Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) с аминофосфиновыми лигандами от условий реакций. Результаты рентгеноструктурного исследования кристаллических фаз включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CSD). Некоторые из полученных соединений обладают нетривиальными фотофизическими свойствами, благодаря которым могут быть перспективными для дизайна светоизлучающих материалов. Например, 1,2-аминофосфин Ph_2PNH-btd в твердом виде и в растворах обладает квантовыми выходами фотолюминесценции, близкими к 100 %. Также полученные в ходе работы данные по корреляции типа координации, упаковки молекул в кристаллах и фотофизических свойств могут быть использованы для расширения возможностей дизайна эмиссионных материалов. Проведенные квантово-химические расчеты могут служить основой для предсказания свойств родственных систем.

Методология и методы диссертационного исследования

Данная работа представляет собой исследование в области синтетической координационной химии. Помимо синтеза координационных соединений, большое внимание уделено разработке методов получения фосфорорганических соединений и их свойствам. Полученные соединения были выделены в виде твердых фаз и охарактеризованы набором физико-химических методов:

рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом (РСА и РФА), элементным анализом (C, H, N, S), ИК- и ЯМР-спектроскопией. Проведено изучение фотофизических свойств в твердых фазах и в растворах с использованием спектроскопии диффузного отражения, ЭСП и люминесцентных методов, включающих определение времен жизни возбужденного состояния, квантовых выходов и температурных зависимостей. Полученные данные интерпретированы с привлечением методов квантовой химии для построенных молекулярных и периодических моделей.

Положения, выносимые на защиту:

– Методики синтеза аминофосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и координационных соединений Zn(II), Cu(I), Pd(II), Pt(II) и Au(I) с ними.

– Результаты изучения структурных особенностей синтезированных соединений

– Результаты изучения фотофизических свойств полученных соединений методами электронной спектроскопии поглощения и люминесценции и интерпретация методами квантовой химии.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность исследований подтверждена на основании совокупности физических и физикохимических методов анализа и обеспечивается согласованностью результатов, полученных разными независимыми методами. Основная часть результатов работы опубликована в рецензируемых научных журнала, что свидетельствует о признании достоверности результатов сторонними исследователями.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлялись на 4 международных и российских конференциях: 16th Conference of the Asian Crystallographic Association AsCA 2019 (Сингапур, 2019); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021); конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова (Новосибирск, 2021); VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022).

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 5 статей в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из которых четыре статьи в международных журналах и одна в российском журнале.

Личный вклад автора

Автором лично проводились все синтезы аминофосфинов и координационных соединений, а также подготовка образцов для всех видов исследований, использованных в диссертации. Кроме того, лично проводились все квантово-химические расчеты и часть фотофизических экспериментов (на спектрометрах Agilent Cary 60 и Agilent Cary Eclipse), а также запись ИК-спектров. Совместно с научным руководителем проводилось планирование работы и постановка задач исследования. Анализ и подготовка к публикации результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем и соавторами статей. Большая часть аналитических исследований образцов и исследования их свойств выполнялась в ЦКП ИНХ СО РАН (к.х.н. Сухих Т.С., к.х.н. Комаровым В.Ю и к.х.н. Корольковым И.В. – рентгенодифракционные исследования, к.ф.-м.н. Рядуном А.А. – исследования люминесценции на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, к.х.н. Зубаревой А.П. и Комардиной Н.Н. – элементный анализ, Компаньковым Н.Б.– измерения ЯМР-спектров, Юшиной И.В. – регистрация спектров диффузного отражения).

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 74 рисунка, 51 схему и 9 таблиц. Состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 139 источника, и приложения. В работу также включены благодарности и список сокращений.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Работа проводилась по плану НИР и в рамках проектов РНФ № 19-73-00030 и 21-73-10096 (руководитель – Т.С. Сухих).

1. Литературный обзор

1.1. 2,1,3-Бензотиадиазол и его производные. Синтез и свойства

1.1.1. Органические соединения

2,1,3-Бензотиадиазол (btd) – гетероциклическое соединение класса тиадиазолов, состоящее из конденсированных 2,1,3-тиадиазольного и бензольного колец. Впервые синтезирован Гинсбергом в 1889 году [1], с тех пор получено большое количество соединений, содержащих 2,1,3-бензотиадиазольный фрагмент, разработаны как основные методы синтеза с замыканием гетероцикла, так и методы введения заместителей в разные положения карбоцикла. Такая степень изученности химии 2,1,3-бензотиадиазола обусловлена широким применением его в качестве строительного блока, используемого для дизайна органических материалов.

2,1,3-Бензотиадиазол можно представить в виде трех мезомерных форм (рисунок 1.1). Основной вклад в структуру соединения дает хиноидная структура, это подтверждается как данными теоретических расчетов, так и данными рентгеноструктурных исследований [2]. Btd является электроноакцепторным фрагментом, что сильно влияет на физико-химические свойства его производных. Благодаря электроноакцепторным свойствам btd способен восстанавливаться с образованием термодинамически устойчивой анион-радикальной формы, как показывают DFT расчеты [3]. Также это было подтверждено экспериментально: была получена калиевая соль состава $[K^+(thf)][btd^{\bullet -}]$ с бензотиадиазолом в анион-радикальной форме [4]. Кроме электроноакцепторных свойств важным свойством btd является наличие σ-дырки на атоме серы, т.е. пониженной электронной плотности, локализованной на S, что приводит к склонности btd и его производных образовывать специфические S···N контакты, которые играют важную роль при образовании надмолекулярных структур и упаковке молекул в кристаллах (рисунок 1.2) [5].

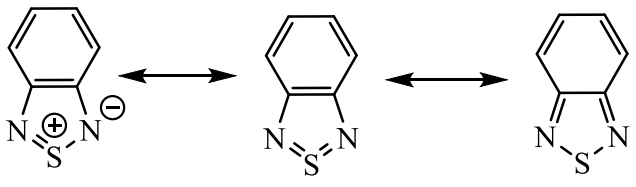


Рисунок 1.1. Строение мезомерных форм 2,1,3-бензотиадиазола.

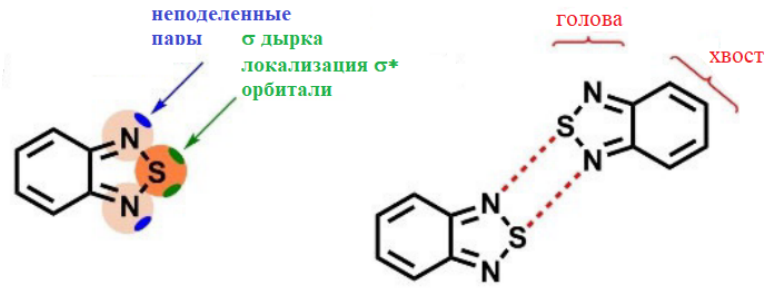


Рисунок 1.2. Локализация неподеленных электронных пар и σ-дырки в молекуле btd (слева), специфические S···N контакты в паре молекул btd (справа)

Синтез 2,1,3-бензотиадиазола и производных

Синтез 2,1,3-бензотиадиазолов, как правило, осуществляют из соединений, содержащих фрагменты N–C–C–N, например, орто-диаминов, вицинальных аминонитропроизводных, α-аминоацетонитрилов, вицинальных диоксимов и т.д. 2,1,3-тиадиазольный цикл замыкается путем введения атома серы, например с помощью $SOCl_2$ или S_2Cl_2 в основной среде. Таким методом можно получать как незамещенный btd, так и его соединения с различными заместителями, в частности 4- и 5-нитропроизводные (схема 1.1) [6, 7].

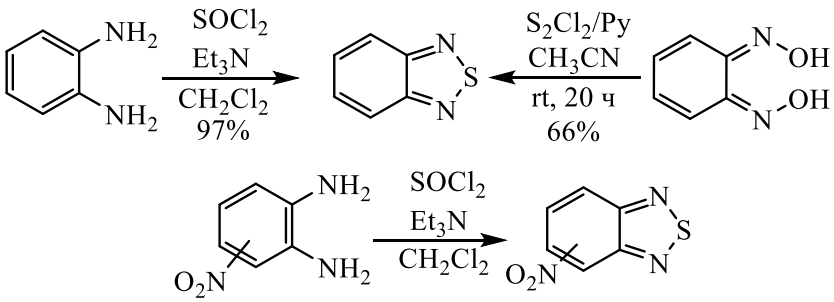
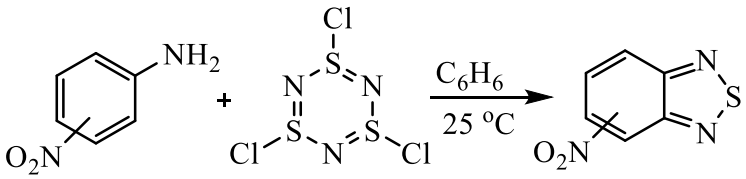


Схема 1.1

Также 2,1,3-тиадиазольное гетероциклическое кольцо формируется в реакции енаминов, кетоксимов, анилинов, в которых в образовании цикла участвует только один атом азота, с сера-азотсодержащими реагентами (схема 1.2) и при превращениях различных гетероциклов с небольшими выходами (схема 1.3) [7, 8].



a. 2-NO_2, 79 %
b. 3-NO_2, 75%
c. 4-NO_2, 89%

Схема 1.2

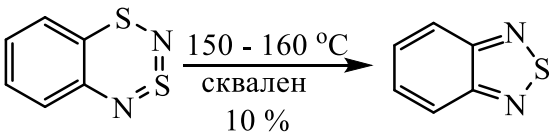
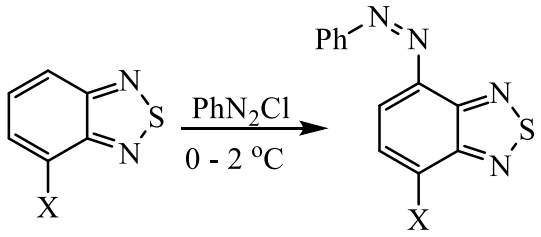


Схема 1.3

Для синтеза производных с различными функциональными заместителями в бензольном кольце 2,1,3-бензотиадиазола разработано большое количество методов [9]. Как правило, используются методы электрофильного замещения и реакции кросс-сочетания с галогенпроизводными btd [9, 10].

Бензольное кольцо в btd инертно по отношению к слабым электрофилам; так, для получения азосоединений в реакции с солями диазония вступают только «активированные» производные btd, например, 4-гидрокси- (OH-btd) или 4-амино- (NH_2-btd) замещенные (схема 1.4) [10, 11].



X = OH, 99 %
NH_2, 89 %

Схема 1.4

Кроме замыкания гетероциклического кольца (схемы 1.1 и 1.2), нитропроизводные btd можно синтезировать прямым нитрованием бензотиадиазольного кольца (схема 1.5). При этом незамещенный btd нитруется в 4 положение, соответствующий 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазол получается с высоким выходом. В случае замещенных 2,1,3-бензотиадиазолов нитрование идет в незанятые положения кольца. Например, на схеме 1.6 приведено нитрование 4-хлор-7-метил-2,1,3-бензотиадиазола [12].

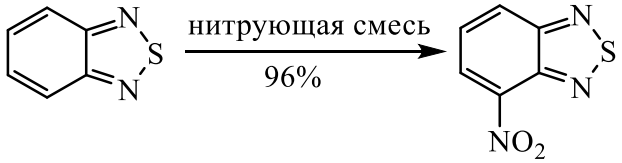


Схема 1.5

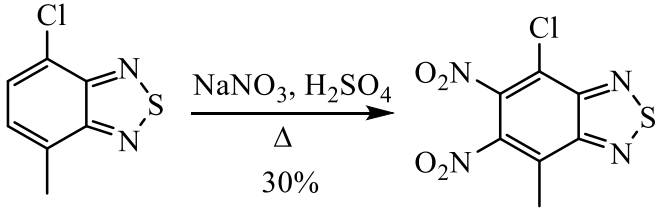


Схема 1.6

Восстановлением нитропроизводных можно получить соответствующие аминопроизводные btd. При проведении данных реакций следует учитывать возможность восстановления соединений с разрывом связей N–S и образованием о-фенилендиаминов (схема 1.7) [13].

В области органической электроники для синтеза материалов часто используется 4,7-дибромбензотиадиазол (4,7-Br_2-btd). Реакция бромирования btd протекает региоселективно с количественным выходом при медленном прибавлении избытка раствора Br_2 в HBr к реакционной смеси. После перекристаллизации можно получить продукт высокой чистоты. Синтез 4-бром-2,1,3-бензотиадиазола также можно осуществить медленным добавлением раствора Br_2 в HBr, однако в данном случае в реакционную смесь необходимо вводить небольшой избыток btd. В данном случае выходы продукта не столь высоки, и необходима более тщательная очистка вещества (схема 1.8) [14].

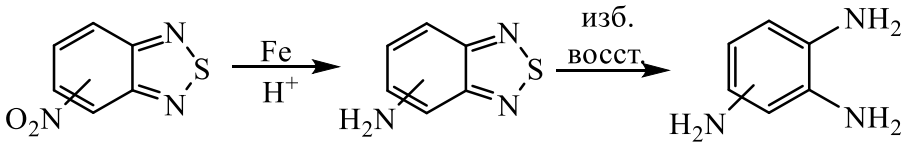


Схема 1.7

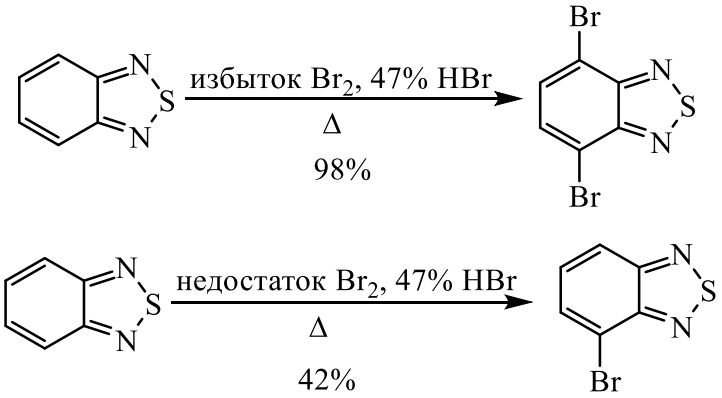


Схема 1.8

Бромопроизводные btd являются удобными субстратами в реакциях C–C [15] либо C–N [16–18] сочетания (схемы 1.9 и 1.10). В данных реакциях, как правило, происходит образование смеси соединений. В случае 4,7-Br_2-btd в ходе реакции замещаются как один, так и два атома брома. Это создает дополнительные трудности по очистке веществ, как правило соединения очищаются хроматографическим методом.

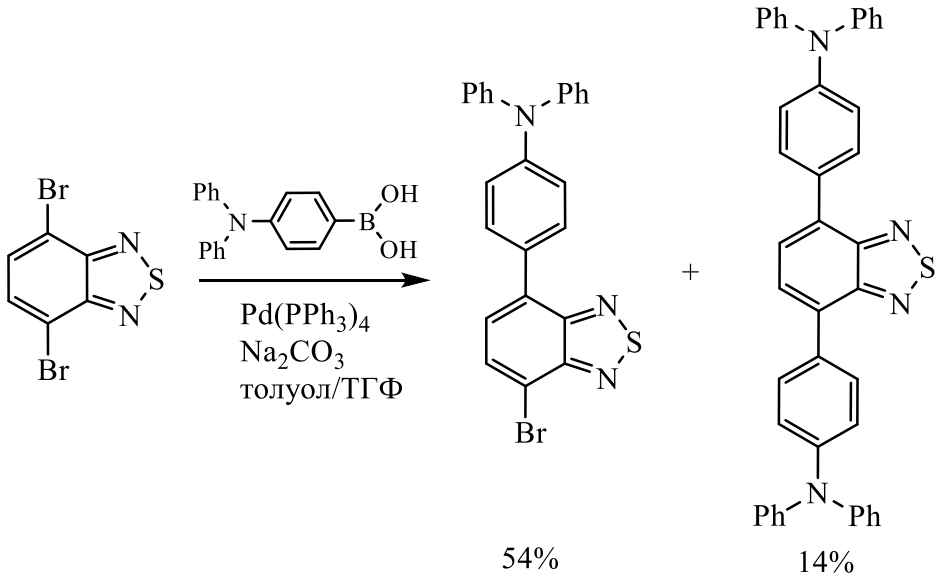


Схема 1.9

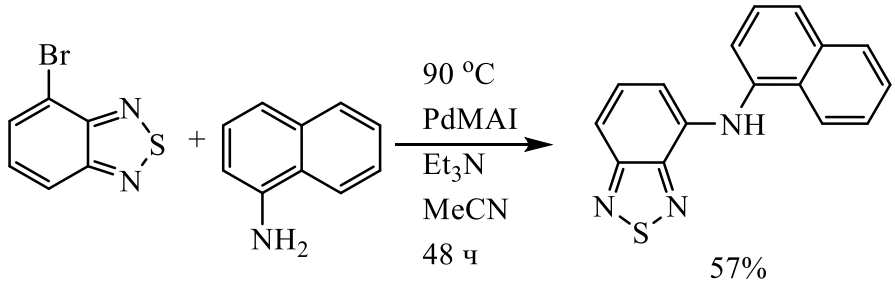


Схема 1.10

Производные 2,1,3-бензотиадиазола и их функциональные свойства

Как упоминалось ранее, важным свойством btd является его электронакцепторность. Благодаря этому производные 2,1,3-бензотиадиазола широко исследуются для применения в органический электронике, например, в оптоэлектронных устройствах и в качестве красителей в ячейках солнечных батарей (DSSC), в качестве материалов для органических полевых транзисторов (OFET). В органической электронике часто применяют π-сопряженные полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами [19]. Так, большое количество работ посвящено функционализации btd, обладающего электроноакцепторными свойствами, различными донорными группами, связанными с карбоциклом либо через промежуточные мостики (спейсеры), либо напрямую [20]. В этом случае получаются так называемые “push-pull” хромофоры или донор-акцепторные соединения (D-(π)-A). В качестве промежуточных мостиков между btd и донорной группой можно использовать ароматические фрагменты или ацетиленовые группы. Например, исследовано большое количество π-сопряженных полимеров с различными тиофеновыми сополимерами для применения в органических солнечных батареях. Эффективность конверсии энергии в данных соединениях достигает 6.1% (рисунок 1.3) [21].

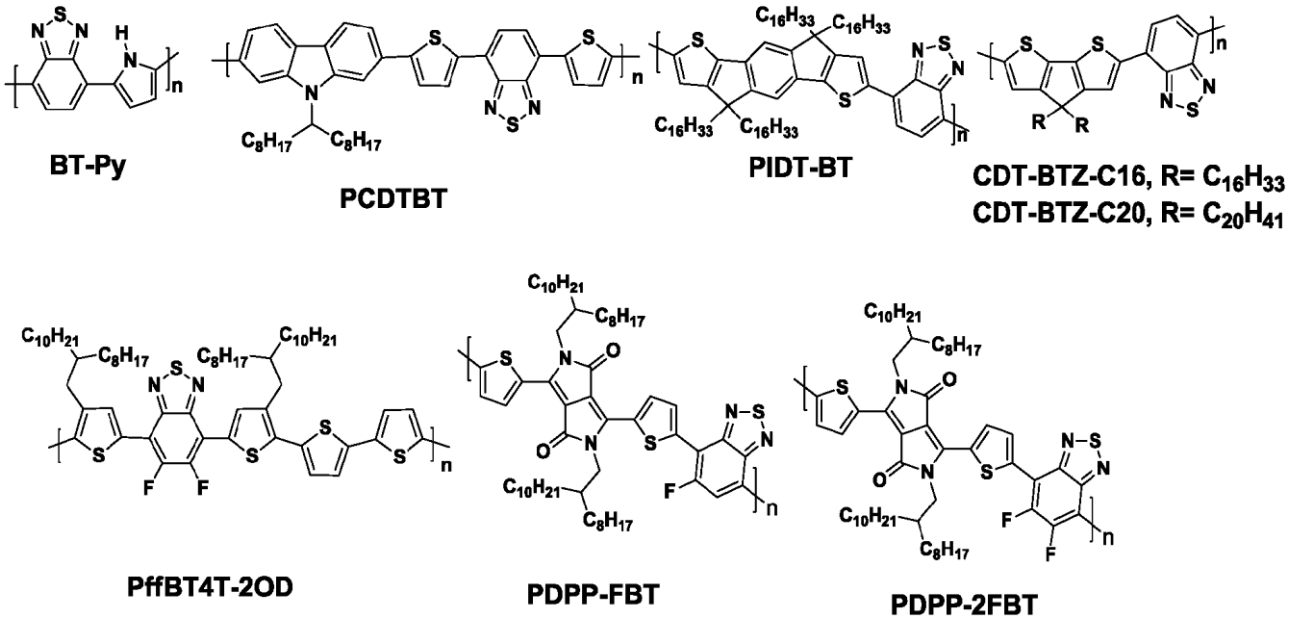


Рисунок 1.3. Строение некоторых π-сопряженных полимеров с btd, исследуемых для применения в органической электронике [21].

Менее изученным направлением, связанным с электроноакцепторными свойствами производных btd, является их исследование в качестве электродных материалов в органических проточных и металл-ионных органических батареях. Тем не менее, данная область в последнее время получает внимание. Например, опубликованы статьи по применению btd [22], эфиров btd [23], ковалентных органических каркасов (COF) на основе btd [24]. В проточных органических батареях btd выступает в качестве анода, обратимо переходя в анион-радикальную форму. Для этих целей немаловажную роль играет растворимость электролитов в неводных полярных растворителях [22]. Введение эфирных боковых заместителей в карбоцикл btd позволило увеличить растворимость соединения, при этом также увеличилась стабильность полученных батарей и увеличилось количество заряд-разрядных циклов по сравнению с устройством с незамещенным btd [23]. В металл-ионной батарее ковалентный органический каркас на основе btd, наоборот, является материалом катода, в данном случае это обусловлено тем, что COF на основе btd способен сорбировать катионы цинка, при этом он сам не вступает в окислительно-восстановительные реакции [24].

Помимо направлений, связанных с электроноакцепторными свойствами, производные btd широко изучаются в качестве светоизлучающих материалов. Область возможного применения охватывает их использование в качестве светоизлучающих устройств (OLED), люминесцентных агентов в аналитической химии и для биовизуализации. Применению производных 2,1,3-бензотиадиазола в качестве флюоресцентных красителей в биологии посвящено несколько обзорных статей [25–28]. Опубликованные статьи показывают перспективность применения ряда

производных btd в качестве флюоресцентных меток [29], для измерения pH внутри митохондрий живых клеток [16, 30].

В подавляющем большинстве публикаций по чисто органическим соединениям исследуются производные со связью C–C с карбоциклом btd (более 8000 статей), что, возможно, обусловлено большей разработанностью подходов к этим производным и большей коммерческой доступностью реагентов для соответствующих реакций кросс-сочетания. По этим соединениям и перспективам их применения ежегодно выходят обзорные статьи [19, 20, 28]. Работы по органическим соединениям со связью (btd)C–N (около 1400 статей), имеющими больший потенциал в области координационной химии, встречаются реже, но интерес к ним возрастает. Далее будут приведены некоторые примеры таких органических соединений и их люминесцентных свойств.

Был получен ряд соединений 2,1,3-бензотиадиазола – вторичных аминов с N-гетероциклическими заместителями, например, с пиридиновыми, хинолиновыми, нафтильным и бензотиадиазольным заместителями, перспективных для применения в качестве флюоресцентных красителей в водных растворах. Соединения с пиридиновой группой с ароматическим атомом азота во 2 положении 4-PyNH-7-Br-btd и 4,7-бис(PyNH)-btd (рисунок 1.4) предлагаются в качестве pH-чувствительных красителей для измерения pH в диапазоне значений 5-8 в митохондриях живых клеток [30]. Возможность применения данных соединений в качестве pH-чувствительных сенсоров обусловлена внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии (ESIPT) с аминогруппы на азот тиадиазольной группы или с ароматической системы на атом азота пиридинового кольца. При уменьшении pH среды атомы азота протонируются, что приводит к разрушению внутримолекулярных водородных связей, изменению геометрии частиц и, как следствие, изменению фотолюминесцентных характеристик растворов (на примере 4-PyNH-7-Br-btd показано на рисунке 1.4) [16]. Наибольшая разница энергии между основным и первым возбужденным энергетическими уровнями наблюдается для частицы с протонированным азотом пиридильной группы, наименьшая – в случае анионной депротонированной формы в щелочной среде.

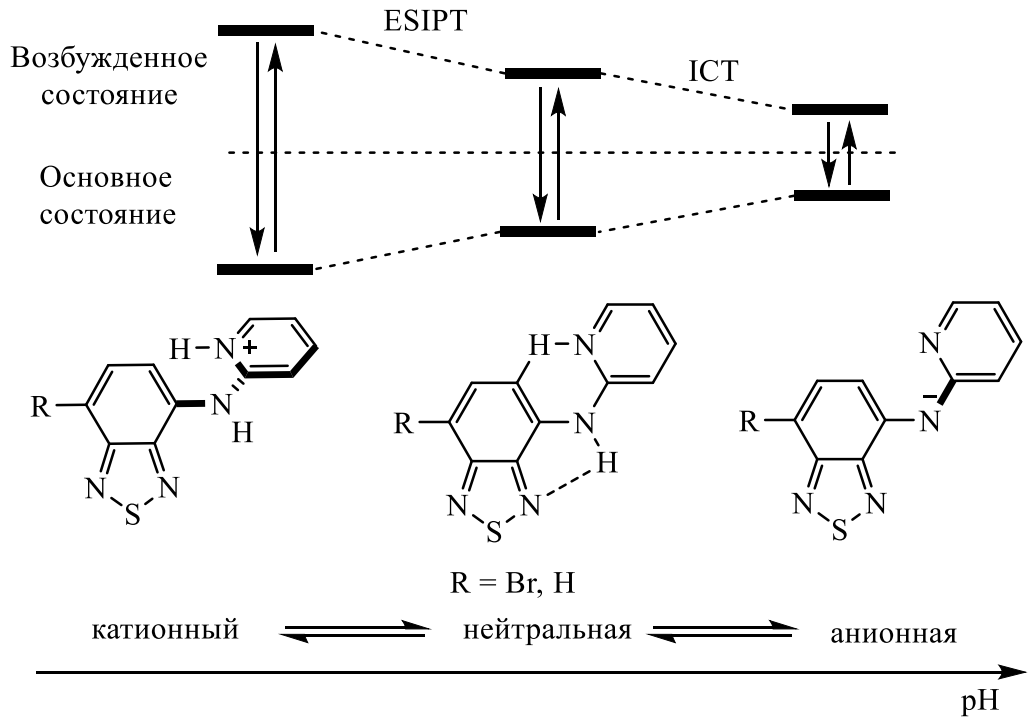


Рисунок 1.4. Влияние pH на форму соединения (слева) и на электронное строение (справа)

Вторичные амины – с хинолиновым заместителем (btd-QN) и симметричный с двумя бензотиадиазольными заместителями (btdNHbtd) – получили по реакции Бухвальда-Хартвига (схема 1.11) [31]. Вещества в водных растворах люминесцируют зеленым цветом, что их отличает от таких распространненых красителей, как бор-дипиррометен (BODIPY). Исследовано окрашивание соединением btdNHbtd клеток рака легких. Данный амин способен окрашивать цитоплазму, не затрагивая ядра клеток, также он может применяться для окрашивания живых клеток. С btd-QN изучено окрашивание капелек липидов внутри клеток. Он окрашивает селективно органеллы, содержащие капли липидов, это связано с тем, что соединение обладает низкой полярностью [32]. Также btd-QN показал низкую цитотоксичность, что делает его перспективным для применения в живых клетках.

Интересная особенность данных соединений связана с различием их люминесценции в полярных протонных и неполярных растворителях. В полярных растворителях наблюдается более низкий квантовый выход эмиссии. Предполагается, что в полярных протонных растворителях внутримолекулярная водородная связь разрушается, и молекула приобретает неплоскую конформацию, что приводит к большим степеням свободы молекулы, за счет чего может усиливаться тушение люминесценции.

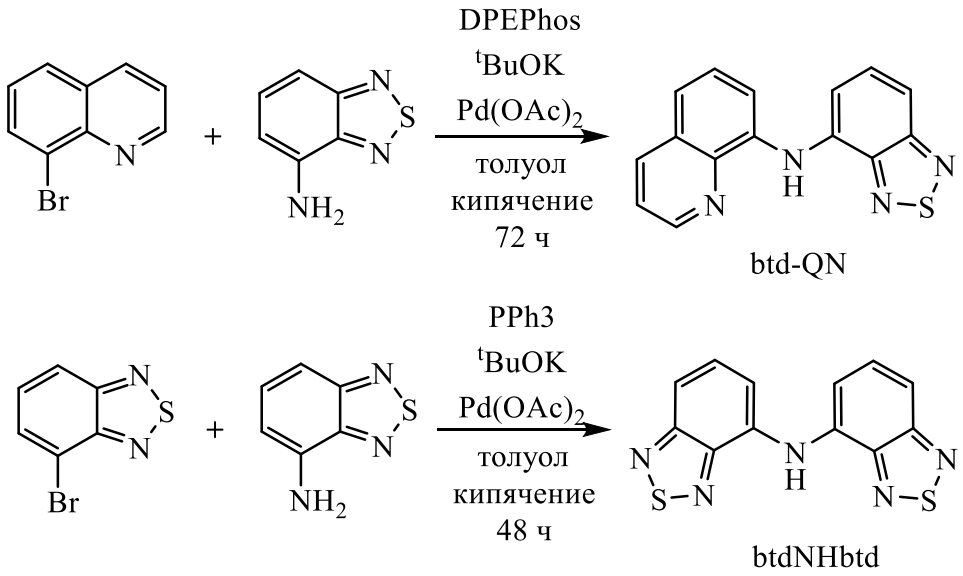


Схема 1.11. Схема синтеза btd-QN и btdNHbtd

Для 4,7-бис(PyNH)-btd, изученного для окрашивания митохондрий, также обнаружены интересные химические свойства, данное соединение способно последовательно циклизоваться до гетерохеликенов в реакции, катализируемой Cu(II) (схема 1.12). Подробнее эти процессы будут рассмотрены в разделе 1.1.2. Было показано, что данные гетерохеликеновые соединения обладают пьезохромной люминесценцией. Наиболее сильно пьезохромизм проявляется для соединения с 6 конденсированными циклами, под давлением люминесценция смещается из оранжевой в инфракрасную область (рисунок 1.5) [33].

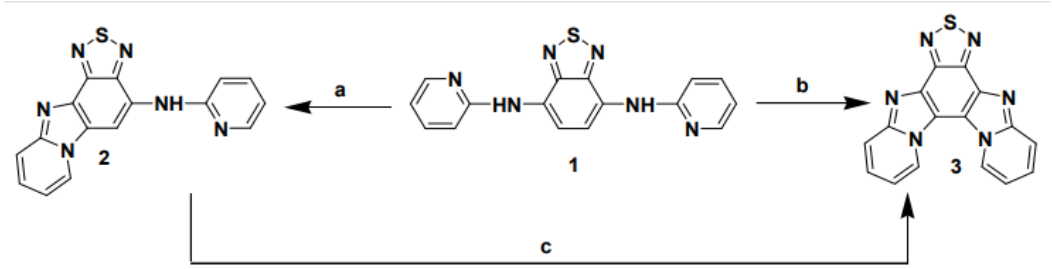


Схема 1.12. Синтез гетерохеликенов из 4,7-бис(PyNH)-btd. Условия синтеза: (a) $CuBr_2$, ацетонитрил; (b) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, ацетонитрил\ДМФА, 20 ч; (c) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, ацетонитрил\ДМФА, 16 ч [33]

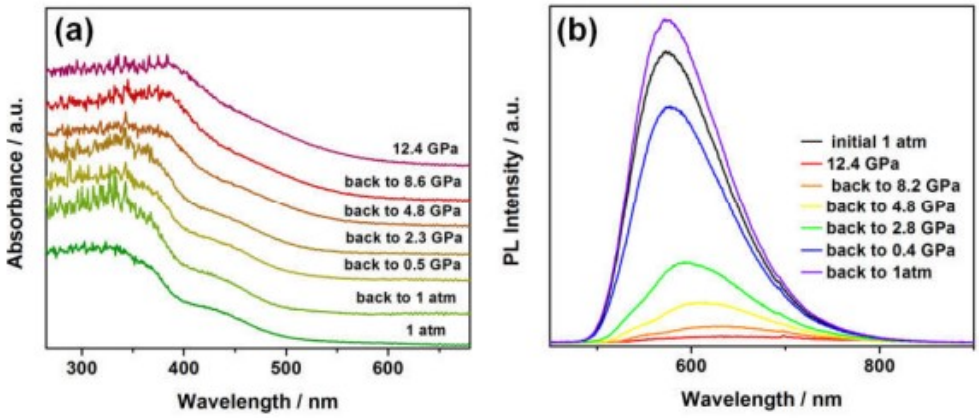


Рисунок 1.5. Спектры поглощения и люминесценции для гетерохелицена на основе btd в твердом виде при разном давлении [33]

Известно всего несколько работ по фосфорсодержащим производным btd. Синтезирован диазофосфепин, содержащий в своей структуре фрагмент 2,1,3- бензотиадиазола по реакции с $PhPCl_2$ в присутствии NEt_3 (схема 1.13). В нем атомы фосфора и азота фосфазанового фрагмента стерически загружены, что уменьшает вероятность координации иона металла [16]. Данный диазофосфепин проявляет фотолюминесценцию с максимумом полосы эмиссии при 466 нм.

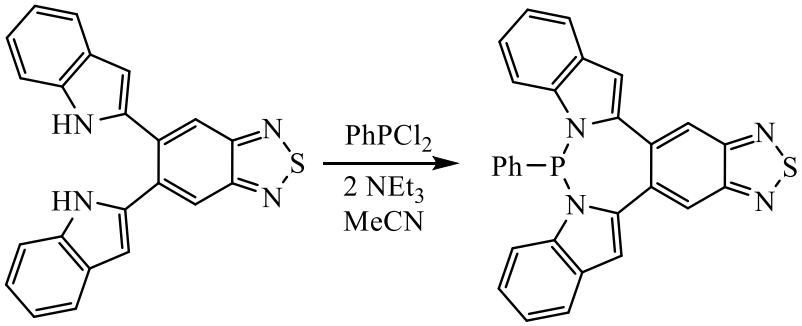


Схема 1.13. Схема синтеза диазофосфепина с фрагментом btd

Недавно опубликовано несколько примеров соединений с фосфонатной или фосфиноксидной группой, связанной с btd через метиленовый [34, 35] или нафталиновый [36, 37] мостик (рисунок 1.6). Эти производные в основном используются как промежуточные сополимерные агенты для синтеза полимеров, координационные свойства данных соединений не изучены.

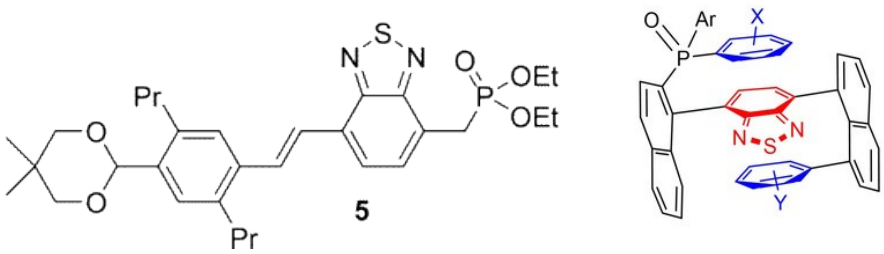


Рисунок 1.6. Соединения btd с фосфонатными группами. X = H, Me, OMe, F, Ph; Ar = Ph, п-толил, 2,6-ксилил, метоксифенил [34–37]

1.1.2. Координационные соединения

С 2,1,3-бензотиадиазолом и его производными получено большое количество координационных соединений с d- и f-металлами (исследования по этим соединениям и их люминесцентным свойствам по 2018 г. обобщены в обзорной статье [9]), причем основная часть работ опубликована в последнее десятилетие. Так, в Кембриджской базе структурных данных [38] найдено 155 примеров комплексов металлов с фрагментом btd (исключая фрагменты с дополнительными атомами при сере и без дополнительных сопряженных циклов с остатком btd), из них 84 опубликовано только за последние пять лет. Во всех структурно охарактеризованных комплексах производные btd являются 4- или 4,7-замещенными, что обусловлено легкостью получения именно таких исходных органических соединений. Единственным исключением является комплекс Ru(II), содержащий 5-(3-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол, который был получен из соответствующего 5-бром-производного [39]. По типам заместители в лигандах в 4- или 4,7-положениях можно разделить на следующие основные группы: (1) амино- или гидроксильная группа; (2) карбоксильная, связанная с btd либо напрямую, либо через фениленовый или другой углеродный мостик; (3) различные 5- или 6-членные N-гетероциклические заместители, связанные с btd атомом C или N; (4) группа $–C{\equiv}C^–$ или ее производные; (5) в отдельную группу выделены основания Шиффа, в которых имеется фрагмент btd–N=C. Далее представлены примеры из этих групп, наиболее близкие по тематике работы, с акцентом на те исследования, в которых описаны люминесцентные свойства соответствующих координационных соединений. Основное внимание уделено тем работам, в которых комплексы охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, поскольку он является методом, позволяющим надежно установить структуру этих комплексов, включая способ координации производных btd.

Координационной химии 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (NH_2-btd) посвящено несколько работ. За счет наличия нескольких неэквивалентных атомов азота NH_2-btd демонстрирует разнообразные способы координации: монодентатные атомами N1 гетероцикла или N4 аминогруппы и мостиковый способ обоими атомами N1 и N4 (рисунок 1.7). Данные типы координации наблюдаются для комплексов Zn, Cd и Ag. Иногда в одном комплексе наблюдается несколько типов координации, что свидетельствует о близкой координирующей способности атомов азота в NH_2-btd [40].

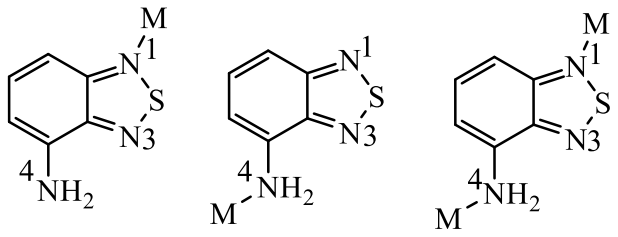


Рисунок 1.7. Типы координации NH_2-btd к металлам [40]

Для NH_2-btd были получены комплексы состава металл : лиганд 1 : 1 и 1 : 2 с различными галогенидами цинка – с $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnI_2 [40–42] (рисунок 1.8). В зависимости от природы галогенидного лиганда и условий синтеза с NH_2-btd получаются комплексы разного строения. В хлоридном и бромидном соединении $[Zn(NH_2\text{-btd})_2Hal_2]$ органические лиганды координированы к цинку только атомами азота аминогруппы, тогда как в случае комплекса $[Zn(NH_2\text{-btd})_2I_2]$ с иодидными лигандами один из NH_2-btd координирован атомом азота гетероцикла, а другой – через аминогруппу. В полимерных $[Zn(NH_2\text{-btd})I_2]_n$ и $[Zn(NH_2\text{-btd})Br_2]_n$ все лиганды NH_2-btd координированы обоими атомами N1 и N4. Отличие в структурах полимерных комплексов состоит в том, что в случае $[Zn(NH_2\text{-btd})Br_2]_n$ полимер представляет собой «прямую» цепь, а в случае $[Zn(NH_2\text{-btd})I_2]_n$ – зигзагообразную.

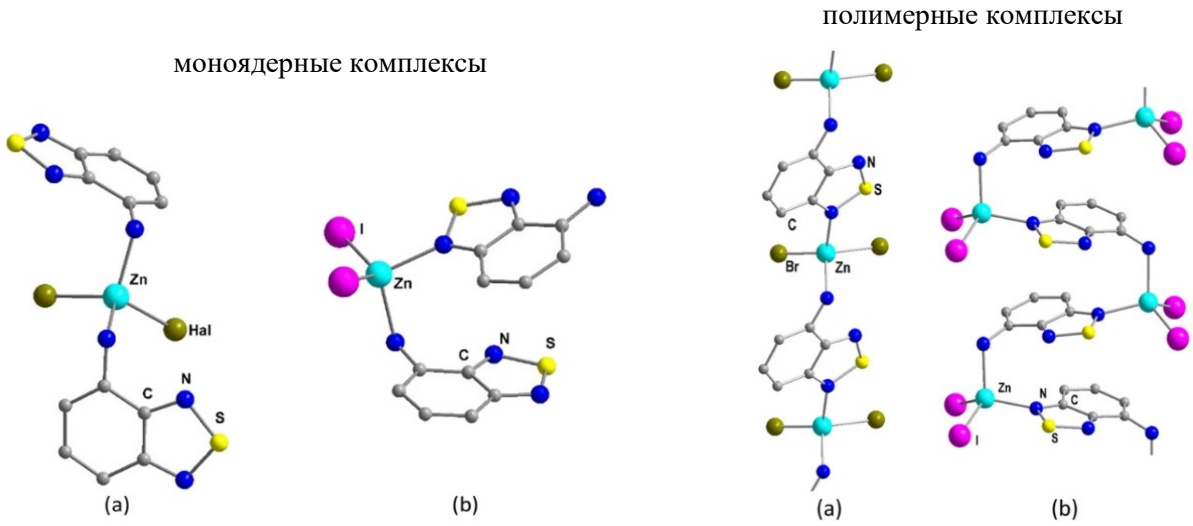


Рисунок 1.8. Строение комплексов Zn(II) с NH_2-btd: слева – $[Zn(NH_2\text{-btd})_2Hal_2]$ (Hal = Cl, Br – **a**; I – **b**); справа – $[Zn(NH_2\text{-btd})I_2]_n$ (Hal = Br – **a**; I – **b**) [40–42]

В литературе описан биядерный комплекс меди (I) с NH_2-btd – $[Cu_2\{NH_2\text{-btd}\}_2\{MeCN\}_4][PF_6]_2$ [43]. В нем молекулы NH_2-btd координированы по мостиковому типу к двум ионам меди атомами азота гетероцикла N1 и атомами азота аминогруппы N4, также к атомам меди координированы молекулы ацетонитрила, по два на каждый ион металла. Данное координационное соединение

были синтезировано в ТГФ. Но при попытке синтезировать данное соединение в ацетоне было обнаружено, что образуется координационное соединение, содержащее в качестве лиганда не NH_2-btd, а 4-изопропилиденамино-2,1,3-бензотиадиазол – продукт конденсации NH_2-btd с ацетоном (рисунок 1.9). Также в данной работе было показано методом ЯМР что при растворении соединения $[Cu_2\{NH_2\text{-btd}\}_2\{MeCN\}_4][PF_6]_2$ в ацетоне постепенно образуется $[Cu_2(ibt)_2(MeCN)_4][PF_6]_2$ (где ibt – 4-изопропилиденамино-2,1,3-бензотиадиазол).

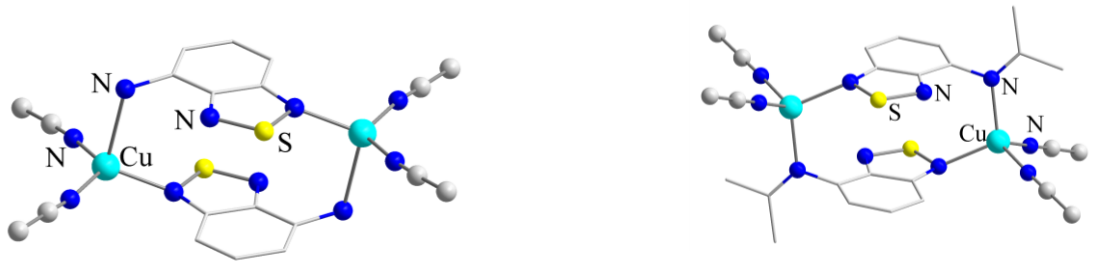
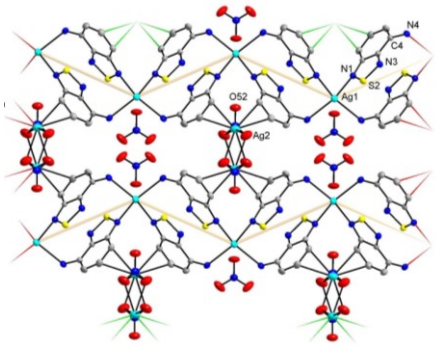


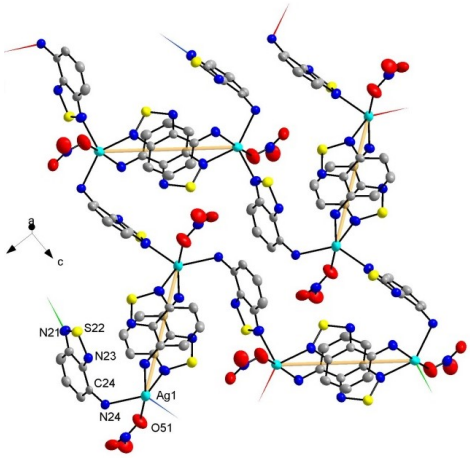
Рисунок 1.9. Строение комплексов $[Cu_2\{NH_2\text{-btd}\}_2\{MeCN\}_4][PF_6]_2$ и $[Cu_2(ibt)_2(MeCN)_4][PF_6]_2$, где ibt – 4-изопропилиденамино-2,1,3-бензотиадиазол, водороды не показаны

Комплексы $[Ag(NH_2\text{-btd})_x(NO_3)]$ (x = 1–3), содержащие один, два или три тиадиазольных лиганда, были получены в реакциях $AgNO_3$ с NH_2-btd [44]. Первые два комплекса представляют собой полимеры, в которых лиганды NH_2-btd координированы по мостиковому типу атомами N1 и N4, третий комплекс с тремя органическими лигандами на один атом серебра молекулярный с укороченным контактом Ag···N с соседней молекулой (рисунок 1.10). Интересно, что для данных соединений наблюдается батохромный сдвиг полос поглощения и эмиссии по сравнению с свободным NH_2-btd, максимум полосы эмиссии сдвигается с 550 нм до 630 и 620 нм в случае комплексов с соотношением металл : лиганд 1:1 и 1:3 соответственно. В случае же $[Ag(NH_2\text{-btd})_2(NO_3)]$ фотолюминесценция не была обнаружена; к сожалению, авторам статьи не удалось объяснить такое отличие в свойствах по сравнению с другими комплексами.

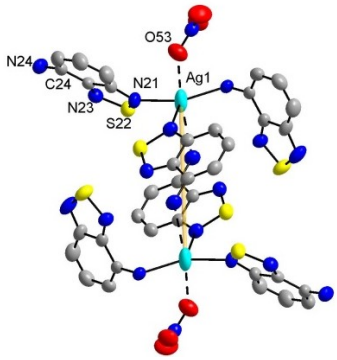
Той же исследовательской группой описаны координационные соединения Cd(II) [45]. По реакции NH_2-btd с $CdCl_2$ было получено три комплекса: α-$[Cd(NH_2\text{-btd})Cl_2]_n$, β-$[Cd(NH_2\text{-btd})Cl_2]_n$ и $[Cd(NH_2\text{-btd})_2Cl_2]_n$ (рисунок 1.11). Первое соединение представляет собой 2D-координационный полимер, в котором координация тиадиазола осуществляется атомами азота гетероцикла N1 и аминогруппы N4. β-$[Cd(NH_2\text{-btd})Cl_2]_n$ является 1D-полимером, содержащим сдвоенную цепь $\{(CdCl_2)_2\}_n$, к которой NH_2-btd координированы атомами N1. $[Cd(NH_2\text{-btd})_2Cl_2]_n$ также представляет собой 1D-полимер, в котором молекулы лиганда NH_2-btd координированы атомами N1 к одномерной цепочке из фрагментов $\{CdCl_2\}_n$.



(a)



(b)



(c)

Рисунок 1.10. Строение комплексов $[Ag(NH_2\text{-btd})_x(NO_3)]$, x = 1 (a), 2 (b), 3 (c) [44].

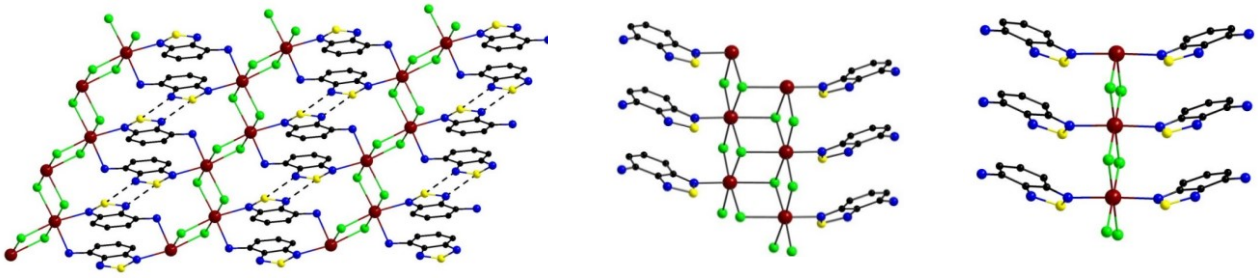


Рисунок 1.11. Строение координационных полимеров Cd(II): α-$[Cd(NH_2\text{-btd})Cl_2]_n$ (a) β-$[Cd(NH_2\text{-btd})Cl_2]_n$ (b) и $[Cd(NH_2\text{-btd})_2Cl_2]_n$ (c) [45]

Интересно отметить, что обнаружена корреляция способа координации NH_2-btd и фотофизических свойств описанных выше соединений Zn, Cd и Ag [9, 41]. В тех случаях, когда лиганд координирован только атомом N4 аминогруппы, наблюдается смещение полос поглощения и эмиссии в синюю область спектра (гипсохромный сдвиг) в комплексах по сравнению с исходным NH_2-btd. В случае координации хотя бы одного из лигандов атомом N1 (монодентатным или мостиковым способом) происходит смещение полос в красную область (батохромный сдвиг) в комплексах по сравнению с NH_2-btd.

Кроме NH_2-btd описано большое количество координационных соединений с различными N-гетероциклическими заместителями. Например, для производного btd с двумя 2-амино-

пиридиновыми группами в положениях 4 и 7 получены бромидный и иодидный комплексы Cu(I) (рисунок 1.12) состава $[CuLBr]_n$ и $[CuLI(CH_3CN)]$ [46]. В случае $[CuLI(CH_3CN)]$ кроме производного btd и иодида дополнительно координирована молекула ацетонитрила. Координация лиганда к атомам меди (I) осуществляется одним (для иодидного комплекса) или двумя (для бромидного комплекса) атомами N пиридильных фрагментов. Для данных соединений изучены фотолюминесцентные свойства, соединения излучают по механизму флюоресценции с короткими временами жизни. При переходе от иодидного комплекса к бромидному происходит батохромный сдвиг полосы эмиссии с 600 нм до 650 нм.

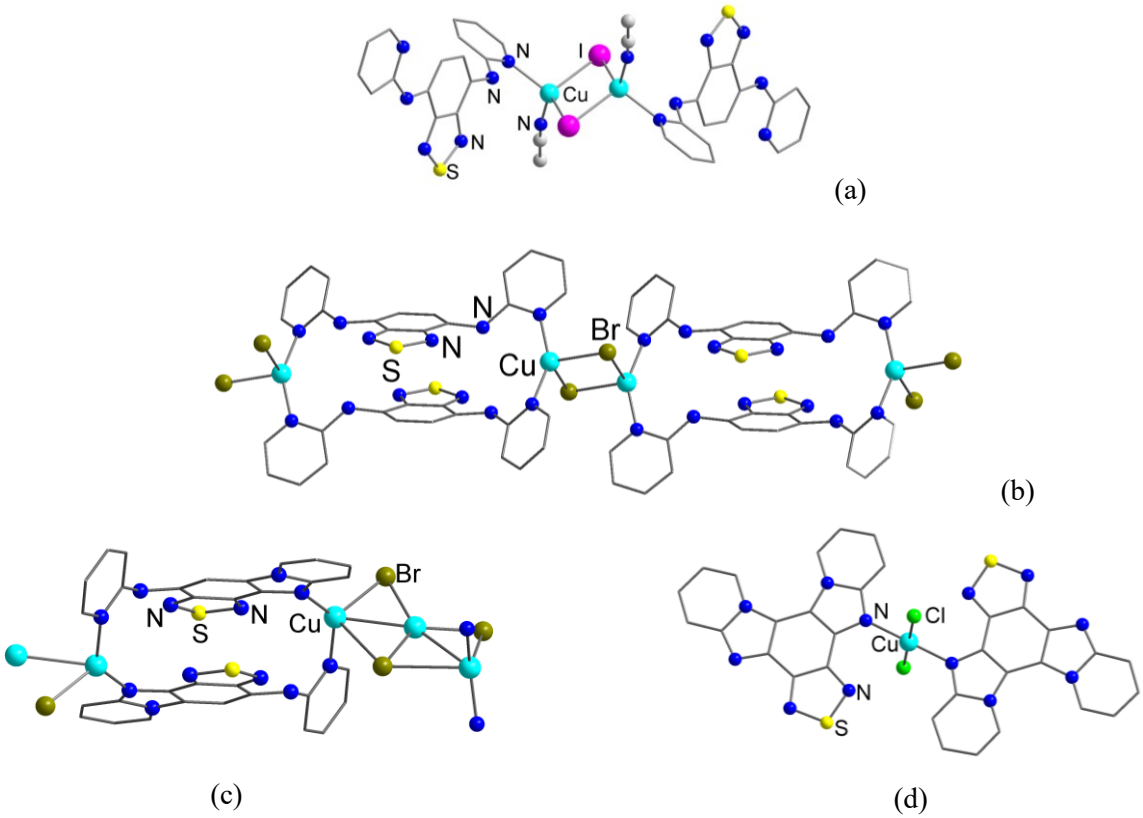


Рисунок 1.12. Строение комплексов Cu(I) с 4,7-бис(PyNH)btd (L) – $[CuLI(CH_3CN)]$ (a) и $[CuLBr]_n$ (b); строение фрагментов комплексов с гетерохелиценовыми лигандами $[Cu_3Br_3(L1)_2]_n$ (c) и $[CuCl(L2)]_2$ (d).

Интересно, что в присутствии галогенидов Cu(II) происходит трансформация данного тиадиазольного лиганда, которая является результатом атаки атома N пиридильного фрагмента по атому C5 с отщеплением двух эквивалентов H и формированием пятичленного сопряженного цикла. Можно последовательно вовлечь в циклизацию оба пиридильных фрагмента и получить таким образом гетерохелиценовые производные [33]. В процессе Cu(II) частично восстанавливается до Cu(I), и удалось выделить соответствующие комплексы $[Cu_3Br_3(L1)_2]_n$, $[CuCl(L2)]_2$ и $[Cu^{II}Cl_2(L2)_2]$ с одним (L1) или двумя (L2) циклическими фрагментами [46].

Описан синтез ряда комплексов цинка(II), меди(II) [47] и кобальта(II) [48] состава $[ML_2]$ с основаниями Шиффа, полученными конденсацией NH_2-btd с салициловым альдегидом или его метилатным производным (*o*-ванилином) (схема 1.14). Источником металлов в данных реакциях выступают соединения состава $M(hfac)_2$ (hfac - гексафторацетилацетонат) или ацетат цинка. В случае $Cu(hfac)_2$ помимо бис-гомолигандного комплекса был также выделен гетеролигандный [CuL(hfac)] – продукт замещения одного эквивалента ацетилацетоната. В комплексах соответствующий лиганд-основание Шиффа является анионным с депротонированной оксигруппой. Он координирован либо бидентатно атомами O окси- и N иминогруппы, либо тридентатно теми же атомами и N3 гетерокольца. Тот или иной способ координации, по-видимому, обусловлен наличием или отсутствием метилатной группы, которая создает стерические затруднения при координации лиганда.

Для данных соединений изучены только характеристики электронных спектров поглощения и магнитные свойства, а фотолюминесцентные свойства комплексов цинка оставлены без внимания. Для комплексов Zn(II) было обнаружено, что длинноволновая полоса поглощения смещается в красную область по сравнению с исходным имином, для комплексов были обнаружены полосы поглощения на 450 и 460 нм, тогда как спектры свободных лигандов лежат в области до 400 нм.

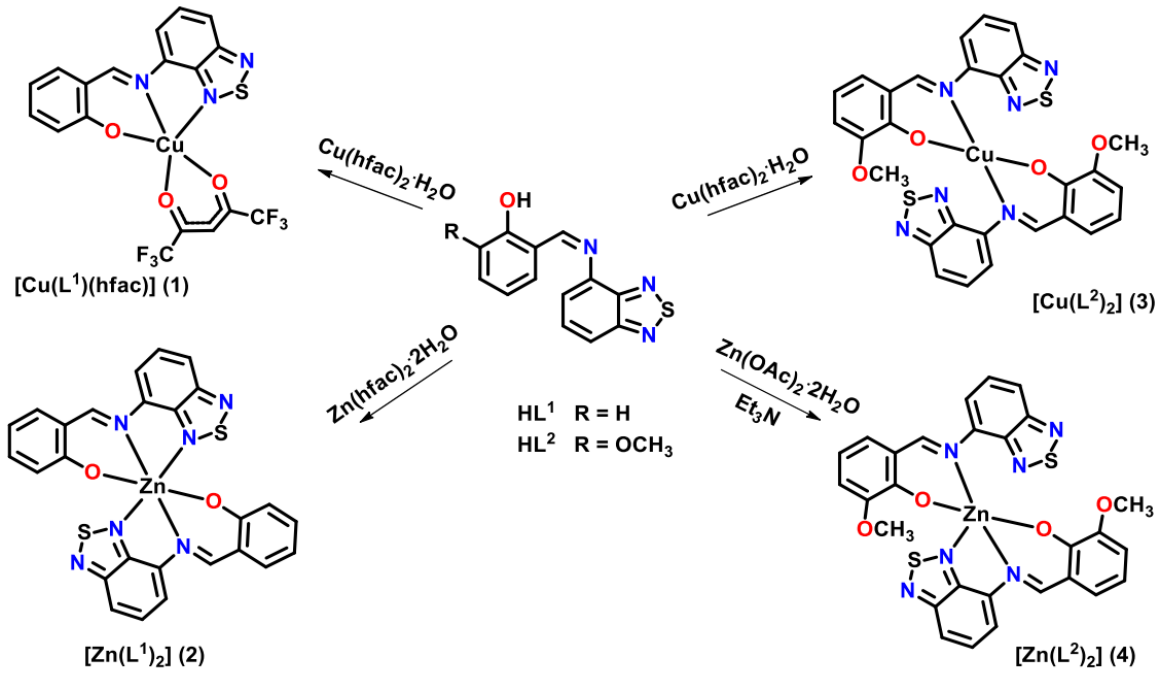


Схема 1.14. Синтез комплексов Cu(I) и Zn(II) с основанием Шиффа на основе NH_2-btd [47]

К основанию Шиффа можно также отнести анион, полученный в результате конденсации NH_2-btd и ацетилацетона (схема 1.15) с последующим депротонированием основанием (например, $KN(SiMe_3)_2$). С этим основанием Шиффа получены комплексы цинка [42] и

лантаноидов [49] состава [ZnL_2] и [LnL_3] (Ln = Sm, Gd), соответственно. Как и в предыдущем случае, лиганд координирован атомами O окси-, N иминогруппы и, в случае лантаноидов, N гетероцикла. Эти комплексы проявляют лиганд-центрированную люминесценцию, причем для [ZnL_2] положение полосы эмиссии близко к таковой для свободного кетоимина LH, а для [LnL_3] с координацией гетероциклической части полоса батохромно сдвинута относительно LH. Эта тенденция согласуется с упомянутой выше для комплексов цинка, кадмия и серебра с NH_2-btd, в которых при координации атомами N гетероцикла наблюдается батохромный сдвиг полос по сравнению со свободным NH_2-btd.

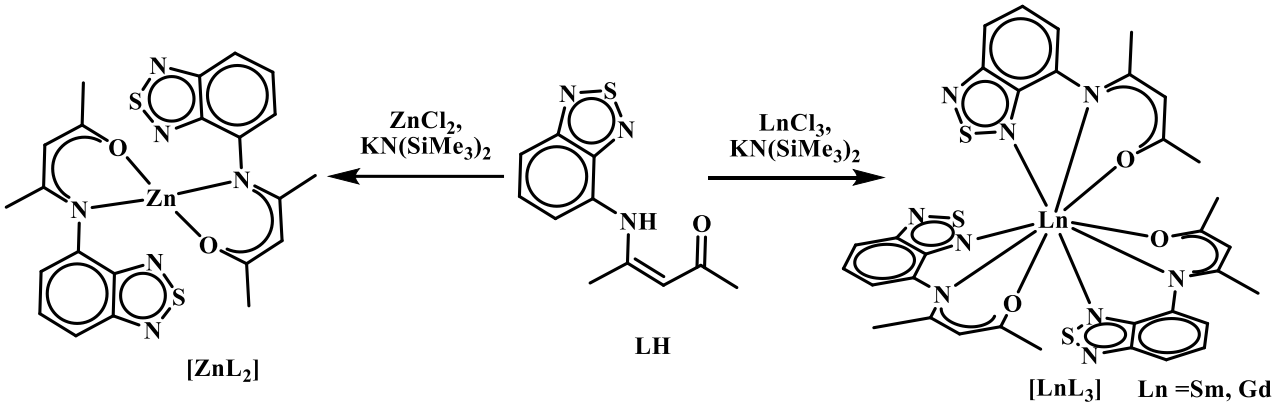


Схема 1.15. Синтез комплексов Zn(II), Sm(III) и Gd(III) с основанием Шиффа на основе NH_2-btd. [42, 49].

Известен также ряд металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе производных btd. Обладая люминесцентными свойствами, сильно зависящими от содержания в порах гостевых молекул и ионов, такие соединения часто предлагаются для качественного и количественного обнаружения различных ионов и органических веществ в аналитической химии. В качестве лигандов-линкеров могут выступать нейтральные производные, содержащие N-гетероциклические заместители в 4 и 7 положениях btd; тогда анионными линкерами служат различные дикарбоксилаты, обычно используемые для синтеза МОКП. Например, описан комплекс Cd(II) с 4,7-бис(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и 5-аминоизофталатом в качестве строительных блоков (рисунок 1.13), который обладает люминесцентными свойствами с максимумом эмиссии в синей области при 464 нм [50]. Обнаружено, что, благодаря влиянию на люминесценцию данного MOF ионов Al^{3+} и Fe^{3+}, можно обнаружить содержание этих ионов в водных растворах с пределом обнаружения 0.184 и 0.196 μM, соответственно.

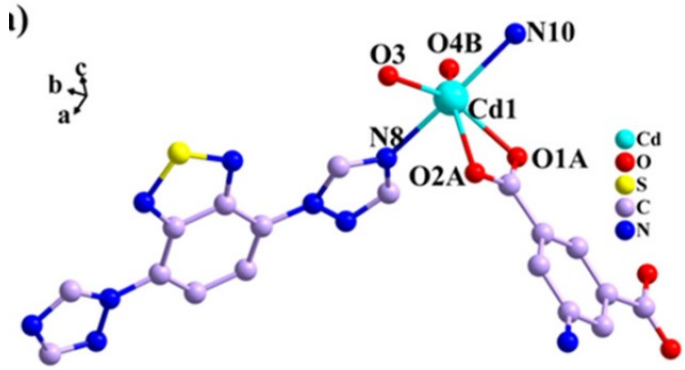
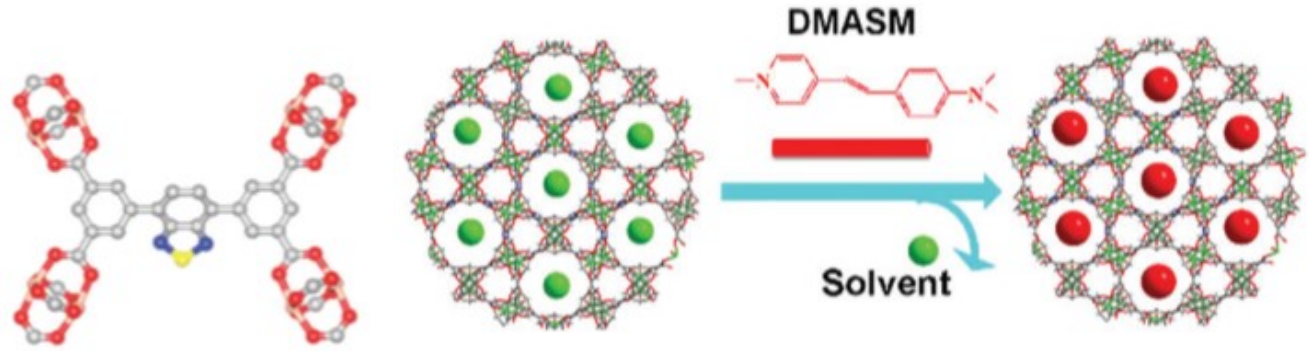


Рисунок 1.13. Строение фрагмента МОКП Cd(II) с 4,7-бис(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и 5-аминоизофталатом [50].

В другую группу МОКП на основе btd можно выделить соединения, которые содержат линкеры с карбоксильными группами, либо непосредственно связанными с фрагментом btd в 4,7 положениях, либо через какой-либо углеродный мостик. Например, получен МОКП состава $[Zn_2L(H_2O)_2]$; в качестве лиганда в нем выступает производное btd, в котором заместители – изофталаты (рисунок 1.14) [51]. В этот МОКП был инкапсулирован другой флуорофор – п-диметиламино-этенил-метилпиридиний **DMASM** (с каким противоионом – в статье не указано). Благодаря наличию двух пространственно разделенных флуорофоров (производное btd и **DMASM**) полученный $[Zn_2L(H_2O)_2]$ Ɔ **DMASM** проявляет двухполосную эмиссию, причем соотношение интенсивности полос сильно зависит от температуры, благодаря чему это соединение предлагается использовать в качестве люминесцентного термометра.



(a) (b)

Рисунок 1.14. (а) Строение фрагмента МОКП $[Zn_2L(H_2O)_2]$ с бензотиадиазолил-4,7-диизофталатом; (б) схематическое изображение включения п-диметиламино-этенил-метилпиридиния (**DMASM**) в поры $[Zn_2L(H_2O)_2]$ [51].

1.2. Аминофосфины. Синтез и свойства

Соединения, содержащие одновременно амино- и фосфиновую группы называются фосфиноаминами или аминофосфинами. Также соединения со связью P−N называют фосфазанами или фосфоамидами. Наиболее правильным названием для данного класса соединений является «аминофосфин». Данные соединения можно разделить на соединения со связью P−N и на соединения, в которых фосфор и азот связаны через мостик из одного или нескольких углеродов. Химия аминофосфинов хорошо изучена, так как они вызывают интерес исследователей благодаря интересным координационным свойствам, богатству химических превращений за счет лабильности связи P−N. Также координационные соединения с такими лигандами имеют широкую область возможных применений, например в качестве люминесцентных красителей, в катализе и в медицине.

1.2.1. 1,2-Аминофосфины

Синтезу, химическим превращениям и применению аминофосфинов посвящен обзор, опубликованный в Applied Organometallic Chemistry Я. Гопалакришнаном [52]. Также обзор посвященный синтезу лигандов с фрагментом P-N-P, их координационным свойствами и применению, опубликован в Chemical Reviews П. Браунштейном [53]. В обзорах подчеркивается широкое разнообразие областей применения таких соединений, а также разнообразные свойства, связанные с полярностью связи P–N.

Общие методы синтеза

Существуют несколько универсальных способов синтеза аминофосфинов со связью P−N. Наиболее распространенный метод основан на реакции нуклеофильного замещения в соединениях со связью P–X (X = Cl, Br) галогена. В качестве нуклеофила часто используют амины или амиды щелочных металлов. С помощью данных методов можно получить как соединения P(III), так и P(V) в зависимости от исходного фосфорорганического соединения.

$$R_2PX + HNR^1R^2 \rightarrow R_2PNR^1R^2 + HX$$
$$R_2PX + LiNR^1R^2 \rightarrow R_2PNR^1R^2 + LiX$$

(X=Cl, Br)

Схема 1.16

В качестве исходных соединений могут выступать галогениды фосфора и галогенфосфины с одним или двумя углеродными заместителями. Благодаря доступности таких прекурсоров (для большого количества соединений со связью фосфор–галоген разработаны методики синтеза и

имеются коммерческие источники) данные методики получили широкое распространение. Для удаления галогенводорода, который образуется в реакциях между аминами и соединениями со связью фосфор-галоген, часто используют дополнительное введенное в реакцию основание, например третичный амин.

Вместо аминов и амидов щелочных металлов в реакции с галогенфосфинами можно использовать различные силиламины. Например, при взаимодействии Ph_2PCl с $(Me_3Si)_2NMe$ в гексане образуется $(Ph_2P)_2NMe$ и летучий хлорсилан, который затем можно легко удалить с помощью дистилляции (схема 1.17) [27].

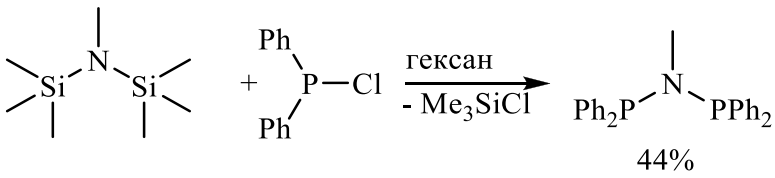


Схема 1.17

Также для получения аминофосфинов можно использовать реакции переаминирования. Реакция переаминирования протекает благоприятно в случае, когда выделяющийся амин представляет собой летучее соединение. Было изучено переаминирование $(Et_2N)_3P$ первичными ароматическими ди- и полиаминами. В результате данных реакций образуются циклических фосфиноамины. Например, реакция с ортоаминами приводит к образованию нескольких продуктов последовательного замещения протонов при аминогруппах (схема 1.18) [20]. В случае неароматических циклических аминов были получены фосфиноамины с высокими выходами (схема 1.19) [54].

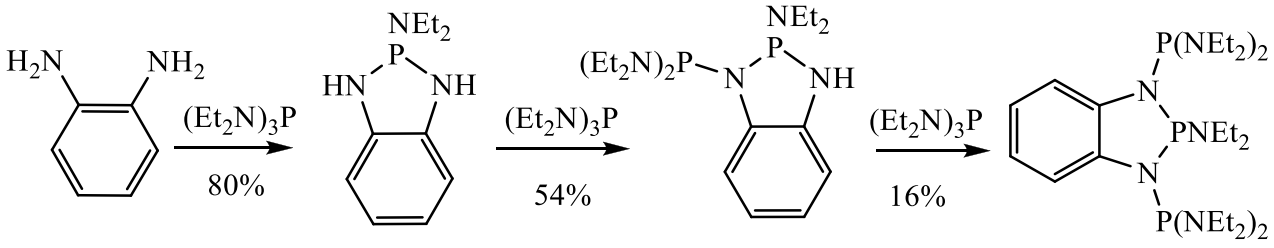


Схема 1.18

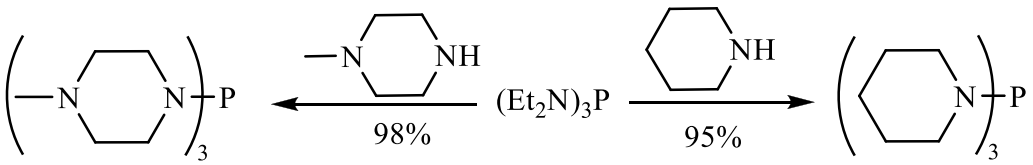


Схема 1.19

Для синтеза аминофосфинов с объемными заместителями как правило используют амиды металлов в качестве нуклеофилов, так как применяемые в большинстве случаев органические

основания, например, триэтиламин, дают не очень высокие выходы (схема 1.20). При этом амиды металлов, как правило, генерируют *in situ.* В данном случае реакция образования связи P–N протекает очень быстро, и реакции проводят при низких температурах (например, при температуре сухого льда) [29].

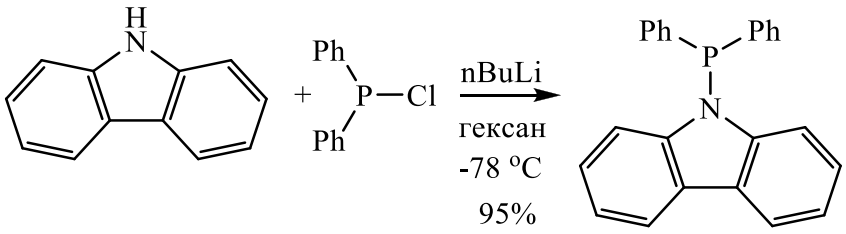


Схема 1.20

Свойства 1,2-аминофосфинов

Для аминофосфинов, содержащих атом водорода при атоме азота, в ряде случаев характерны прототропные равновесия, в которых аминофосфин находится в равновесии с соответствующим фосфоранимином, в котором атом фосфора пятивалентный, связанный с атомом водорода и атомы азота и фосфора связаны двойной связью (схема 1.21). Это связано с тем, что в некоторых случаях протон у атома азота является подвижным. Исследования, проведенные с использованием ЯМР-спектроскопии, позволили установить факторы, от которых зависит данное равновесие [30]. Соотношение компонентов равновесной системы определяется природой растворителя, заместителями при атомах азота и фосфора и температурой [30]. Равновесие можно наблюдать с помощью ^{31}P ЯМР-спектров, при переходе протона на атом фосфора появляется дублетный сигнал в сильном поле.

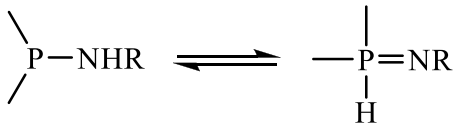


Схема 1.21

Для синтеза бисфосфиноаминов $(R'_2P)_2NR''$ используют метод синтеза, основанный на реакции первичного амина $R'NH_2$ с хлорфосфином R'_2PCl. Однако в ряде случаев данная реакция не приводит к образованию целевого продукта, а наблюдается образование бисфосфиноимина (схема 1.22) [31]. Обнаружено, что на образование данного продукта могут влиять функциональные группы у фенильного заместителя. При проведении реакции цианоанилинов с разным положением заместителя с Ph_2PCl было установлено, что из-за изменения электронных свойств заместителя менялось соотношение продуктов реакции. В случае мета- и пара-цианоанилинов основным продуктом являлся бисфосфиноимин [31].

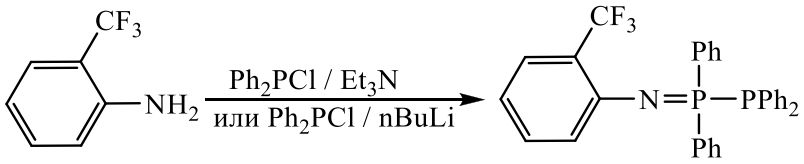


Схема 1.22

Кроме того, к соединениям с с фрагментом P-P=N приводит перегруппировка бисфосфиноаминов $(R'_2P)_2NR''$ в бисфосфиноимины $R'_2P\text{-}PR'_2{=}NR''$. Перегруппировка происходит под действием кислот (Бренстеда или Льюиса) [32], [33]. Взаимодействие бисфосфиноиминов с основаниями приводит к обратной реакции с образованием исходных бисфосфиноаминов. Данная перегруппировка является одной из причин деградации катализатора полимеризации олефинов на основе аминофосфиновых комплексов Cr(III), так как в каталитической системе присутствуют добавки кислот Льюиса [33]. Благодаря обратимости подобные перегруппировки могут быть применены в качестве молекулярных переключателей (схема 1.23) [32].

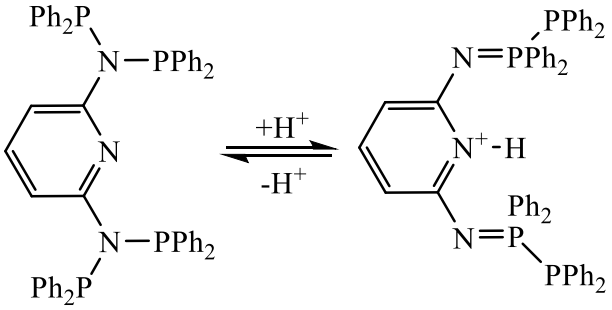
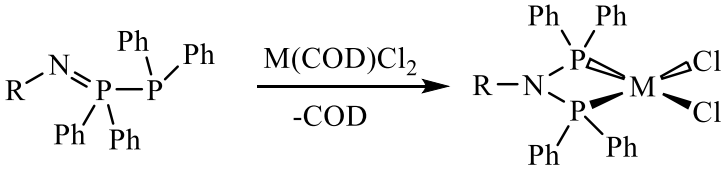


Схема 1.23

Обратимость данной перегруппировки показана на примере реакции ряда бисфосфиноиминов с $[Pd(COD)Cl_2]$ (схема 1.24). Предполагается, что изначально происходит координация трехвалентного атома фосфора к палладию, затем связь P-P разрывается с образованием нескольких радикалов, которые после этого перегруппировываются, в качестве доказательства радикального механизма реакции приводится то, что в ходе реакции образуются побочные продукты $RHNPPh_2$ и Ph_2PCl, обнаруживаемые при помощи спектроскопии ^{31}P ЯМР [55].



R = C_6H_4(*p*-CN), C_6H_4(*o*-CN), C_6H_4(*m*-CN), C_6H_4(*o*-CF_3), C_6F_5,
M = Pd, Pt

Схема 1.24

Также были исследованы реакции соединений таких соединений с метанолом, с кислородом и водой, с еще одним эквивалентом амина, с перекисью водорода [56]. Обнаружено, что связь P-P рвется и остается либо аминофосфин в случае метанола и амина, либо оксид аминофосфина в случае кислорода и перекиси водорода (схема 1.25).

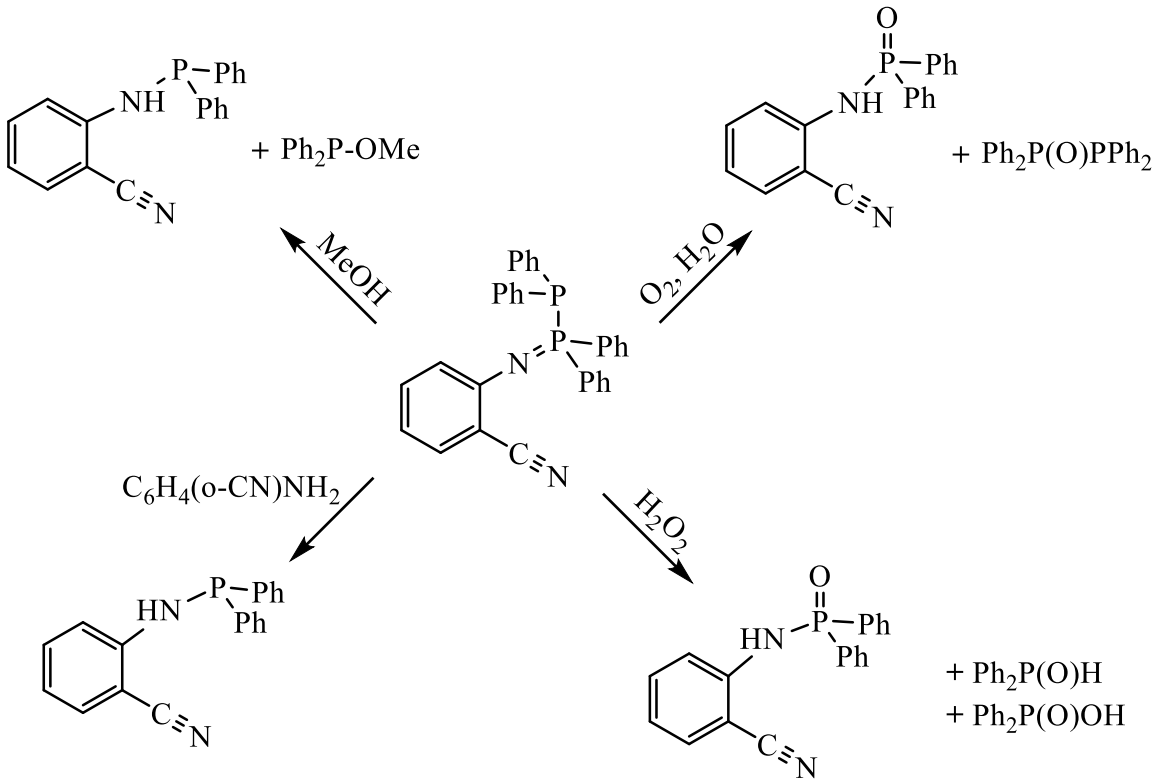


Схема 1.25. Реакции бисфосфиноимина с метанолом, амином, кислородом и перекисью водорода

Координационные соединения с 1,2-аминофосфинами в качестве лигандов

Аминофосфины со связью P–N широко применяются в координационной химии в качестве лигандов: описаны координационные соединения для большого набора d- и f-металлов. Координационным соединениям с бис(алкил/арилфосфино)аминовыми лигандами и их свойствам посвящена обзорная статья в Chem. Rev. [53]. Ряд переходных металлов, для которых описаны координационные соединения с аминофосфиновыми лигандами включают такие группы как, например, Cu(I) [57–62], Ni(II) [58, 63, 64], Pd(II) [56, 60, 63–72], Pt(II), Ru(II) [60, 68, 71, 73–75], Ag(I) [76, 77] и Au(I) [60, 78–83, 83, 84, 84–86].

В зависимости от строения аминофосфина и природы переходного металла можно выделить несколько основных типов координации. Бисфосфиноамины с двумя фосфиновыми группами у атома азота, как правило, координируются к металлу хелатно через атомы фосфора, а атом азота аминогруппы, как правило, не принимает участие в координации (в Кембриджской кристаллографической базе данных не было обнаружено таких примеров). В случае

аминофосфинов с вторичной аминогруппой координация к металлу может происходить как в нейтральной, так и в анионной депротонированной форме. Например, для аминофосфинов с общей формулой $RP(NHR')_2$ описаны координационные соединения, в которых аминофосфин однократно или двухкратно депротонирован и координирован к атому металла хелатно [87]. Комплексы с аминофосфинами в анионной форме наиболее часто встречаются для металлов начала и середины ряда (группы 3 – 8), например, описан комплекс Ti с аминофосфином в анионной форме [88]. С поздними переходными металлами в основном описаны комплексы с нейтральным аминофосфином. Такое различие можно объяснить тем, что катионы более легких металлов являются более жесткими и координируются также к жестким основным центрам в аминофосфиновых лигандах. Благодаря наличию двух центров различной жесткости, с аминофосфинами синтезированы гетерометаллические комплексы, содержащие металлы разной жесткости, например, гетерометаллические комплексы титана(IV) и меди (I) [88]. В данном обзоре в основном освещаются координационные соединения переходных металлов конца ряда, так как они наиболее интересны с точки зрения фотофизических свойств (см. выше).

Координационные соединения d-металлов с аминофосфиновыми лигандами находят применение в качестве люминесцентных соединений [57, 59, 78, 85, 86] и в катализе [58, 68, 69, 72, 89–92].

Описано большое количество координационных соединения Au(I), несущих аминофосфиновые лиганды. Как правило, в комплексах Au(I) аминофосфин координирован через атомы фосфора, а атом золота имеет линейное координацинное окружение, но есть и ряд исключений, в которых лиганд координирован хелатно, и Au(I) имеет тетраэдрическое координационное окружение [84]. Например, описаны соединения Au(I) с аминофосфином 3,4-$(NHPPh_2)_2MeC_6H_3$, полученные по реакции аминофосфина с $[Au(C_6F_5)(THT)]$ и $[Au(THT)_2][O_3SCF_3]$ [84]. В первом случае получен комплекс с линейным координационным окружением золота и монодентантной координацией лиганда, а во втором случае получен комплекс, в котором золото имеет тетраэдрическое координационное окружение, образованное за счет хелатной координации двух лигандов (рисунок 1.15).

Для некоторых из комплексов Au(I) с аминофосфинами изучены люминесцентные свойства. Например, для аминофосфинов с нафтильными, пиренильными и антрахиноновыми группами были получены комплексы золота(I) по реакции соответствующих аминофосфинов с [(THT)AuCl] (рисунок 1.16). Для аминофосфинов и соответствующих комплексов цвет эмиссии меняется от синего до желто-оранжевого в ряду нафтильный – пиренильный – антрахиноновый аминофсофин [83]. Интересно, что по сравнению со спектрами эмиссии исходных аминофосфинов только для второго из комплексов наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг (398, 478 нм для исходного аминофосфина и 377, 397, 417 нм для комплекса). В случае

аминофосфина с нафтильным заместителем максимум полосы эмисии не смещается, а в случае аминофосфина с антрахиноновым заместителем наблюдается незначительный батохромный сдвиг. Также в статье отмечается, что люминесценция в основном обусловлена внутрилигандными переходами, и только в случае третьего комплекса наблюдается незначительный вклад орбитали $\sigma_{(P\text{-}Au(I))}$.

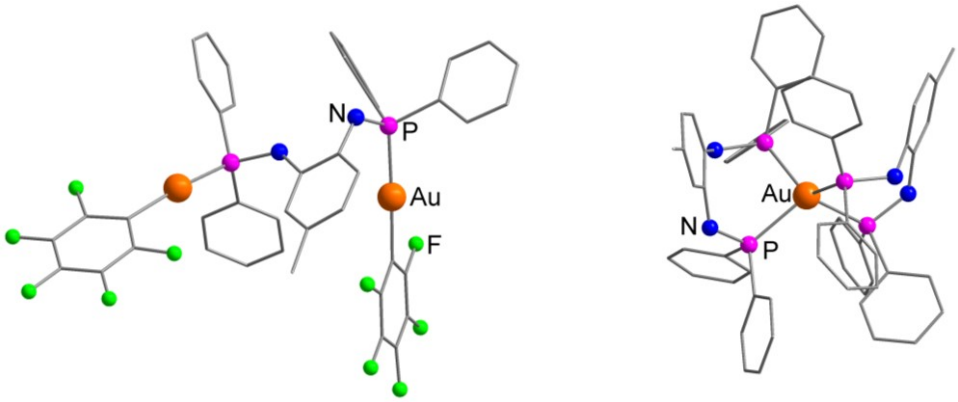


Рисунок 1.15. Строение комплекса Au(I) с пентафторфенильным лигандом и аминофосфином 3,4-$(NHPPh_2)_2MeC_6H_3$, слева – комплекс с линейной координационной сферой золота, справа – с тетраэдрической

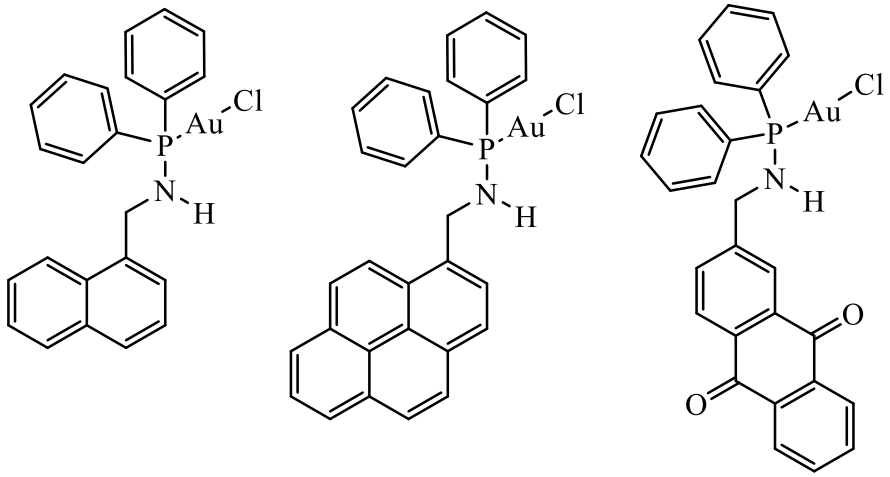


Рисунок 1.16. Строение комплексов Au(I) с аминофосфинами с нафтильным, пиренильным и антрахиноновыми заместителями [83].

Для бис(фосфино)амина с терпиридиновым заместителем получены комплексы Au(I), Pd(II) и Ru(II) и гетерометаллические Au, Zn-комплексы (схема 1.26). Цвет эмиссии веществ меняется в диапазоне от фиолетового до синего. Интересно, что наблюдается гипсохромный сдвиг полосы эмиссии для нейтрального биядерного комплекса золота и батохромный в случае катионных комплексов с некоординирующими анионами. В статье также отмечается, что длинноволновая полоса поглощения и полоса эмиссии связаны с внутрилигандными переходами с переносом заряда с фенильных групп на терпиридиновую группу [71].

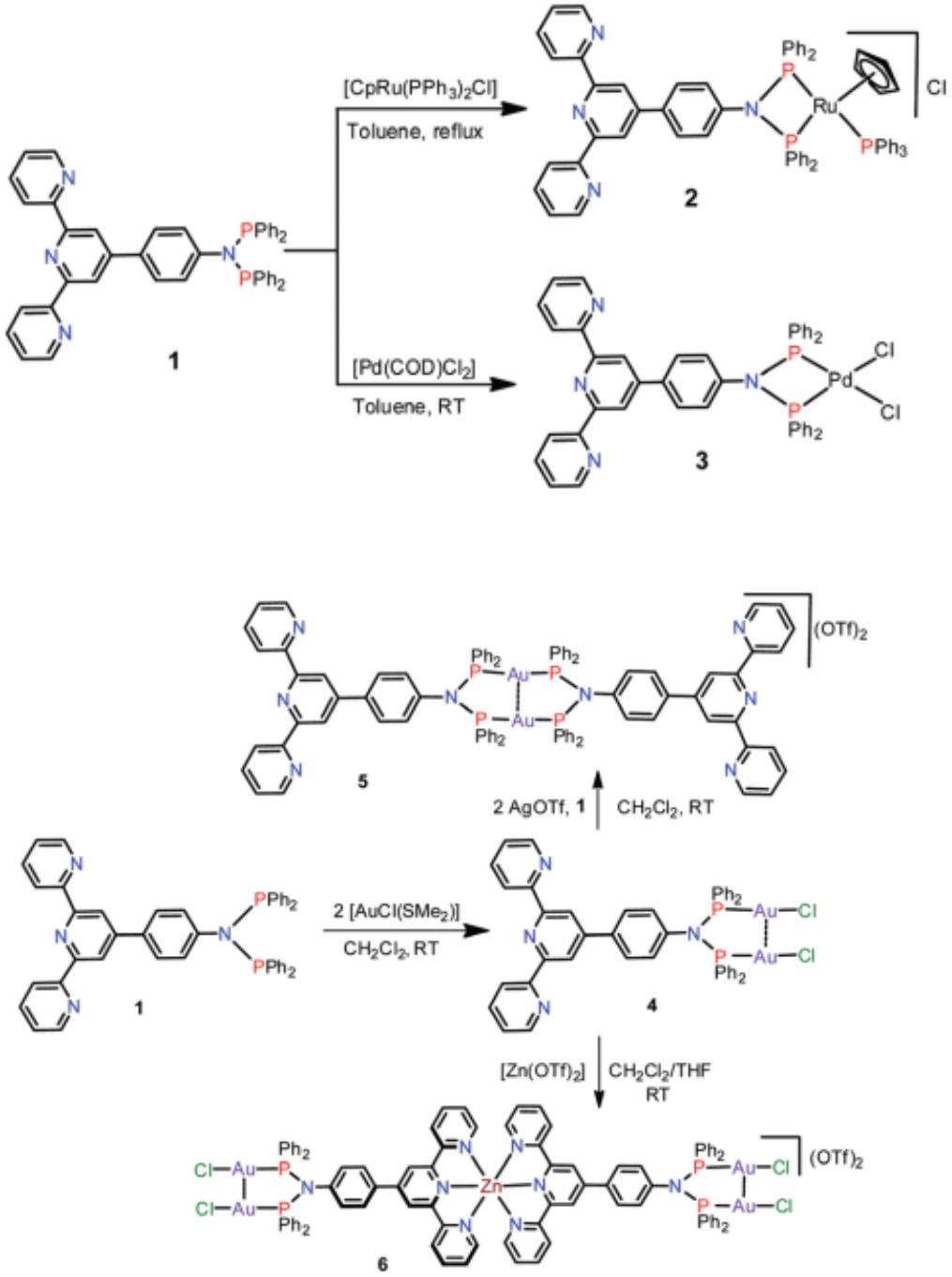


Схема 1.26. Синтез комплексов Pd(II), Ru(II) и Au(I) с бисфосфиноамином [71].

Также были получены комплексы Au(I) с бисфосфиноаминами на основе анилина и 2,6-диметиланилина (схема 1.27) [78]. За счет координации бисфосфинамина по мостиковому типу атомы золота находятся на близком расстоянии и образуют между собой аурофильные контакты, которые наблюдаются как в соединениях с координирующими хлоридными лигандами, так и в случае катионных комплексов с анионами $[SbF_6]^-$. Обнаружено, что два из полученных координационных соединений обладают двухполосной люминесценцией (рисунок 1.17).

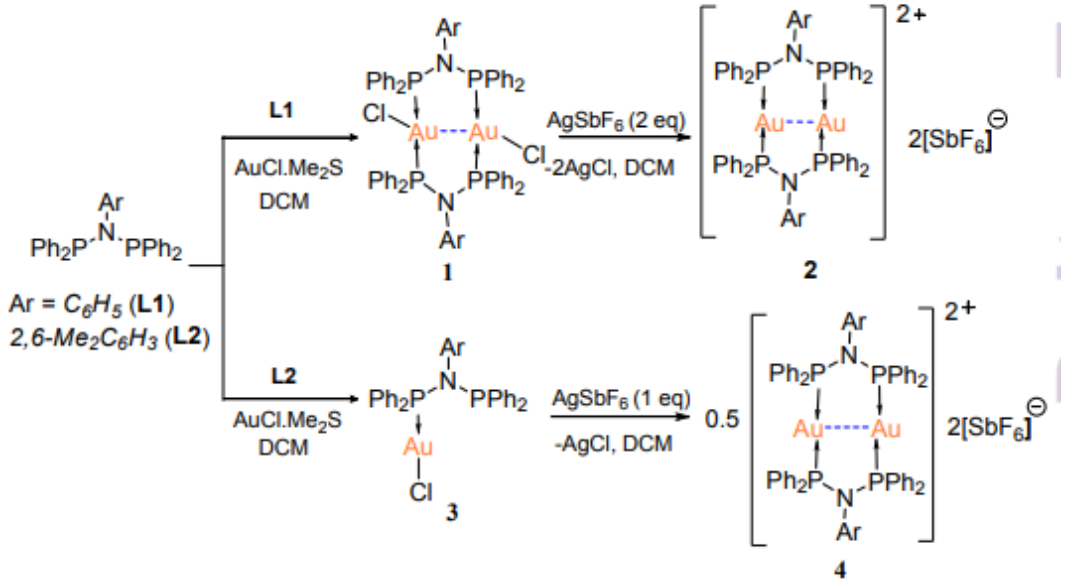


Схема 1.27. Синтез комплексов Au(I) с бисфосфиноаминами на основе анилина и 2,6-диметиланилина [78]

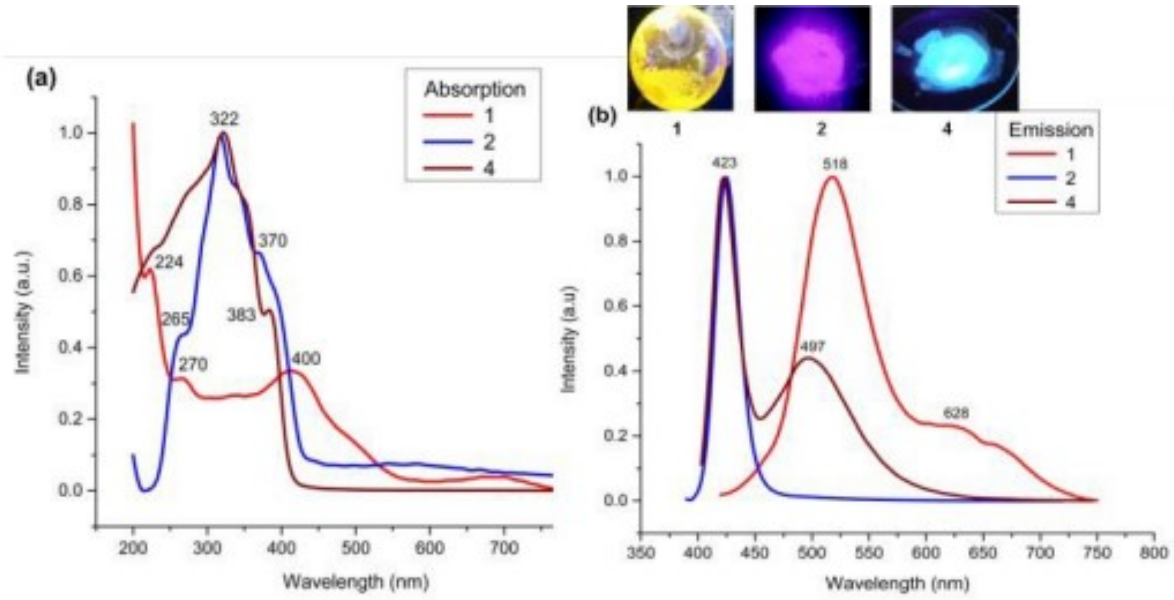
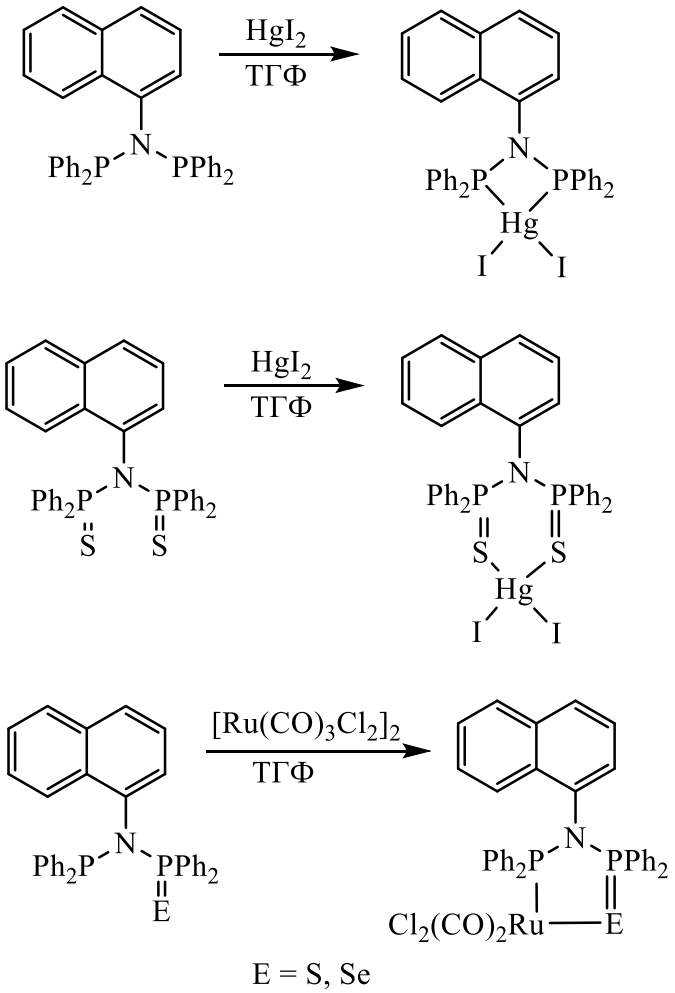


Рисунок 1.17. Люминесценция комплексов золота с бисфосфиноаминами на основе анилина и 2,6-диметиланилина [78]

На основе 1-аминонафталина и 1,9-диаминонафталина получены аминофосфины с одной и двумя Ph_2P-группами у атомов азота, их халькогениды и координационные соединения Hg(II), Ru(II), Pd(II), Pt(II) и Ag(I) [67, 70, 73, 76] (схема 1.28). На основе 1-аминонафталина получен бисфосфорилированный аминофосфин, а также полученный бисфосфинамин был окислен по одному и двум атомам фосфора до селенидов и по одному атому фосфора до сульфида. С бисфосфином и диселенидом были получены комплексы Hg(II), в которых аминофосфин и

соответствующий селенид координированы хелатно; в случае с монохалькогенидом были получены хелатные комплексы Ru(II).



E = S, Se

Схема 1.28. Синтез координационных соединений Hg(II) с аминофосфином на основе аминонафталина и его сульфида и координационных соединений Ru(II) с халькогенидами аминофосфина

С аминофосфином на основе диаминонафталина и его сульфидом были описаны комплексы серебра [76] разной нуклеарности (схема 1.29). В реакции с хлоридом и бромидом серебра были получены биядерные комплексы, в реакции с иодидом – четырехъядерный. С сульфидом аминофосфина получены моноядерный и биядерный комплексы. В случае аминофосфина координация осуществляется по мостиковому типу к разным атомам серебра, тогда как в случае сульфида координация происходит по хелатному типу, причем в случае биядерного комплекса один из атомов серы выступает в качестве μ_2-мостика.

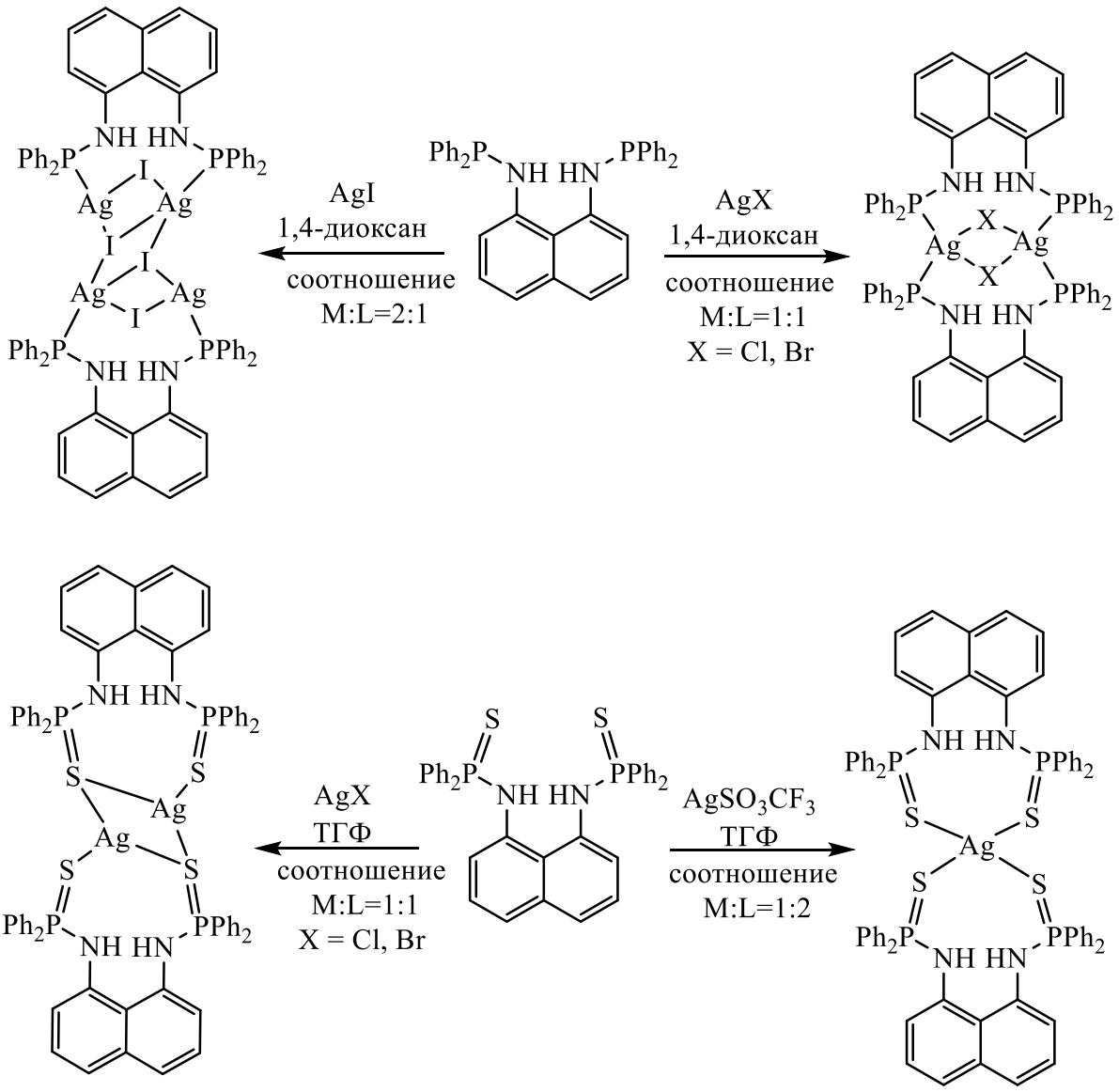


Схема 1.29. Синтез координационных соединений серебра с аминофосфином на основе диаминонафталина

Получены бромидные комплексы Zn(II) с аминофосфиновыми лигандами на основе 2,6-диметилдиаминопиридина и на основе 2-метиламинопиридина. В данных комплексах лиганды координированы хелатно, в первом случае атомами фосфора дифенилфосфиновых групп, во втором случае – атомами фосфора и азота придинового заместителя (рисунок 1.18, слева) [93]. Также для первого комплекса было исследовано электрокаталитическое восстановление CO_2 до смеси CO/HCO_2H в среде вода-ацетонитрил. Кроме данного примера, описаны комплексы Zn(II) с аминофосфином на основе 2,6-дифенилдиаминопиридина (рисунок 1.18, справа) [58]. Для данных комплексов также изучалась электрохимическая активация CO_2, но было обнаружено только разрушение комплексов; в статье это связывают с тем, что металл не подвергается окислительно-восстановительным превращениям в изучаемом диапазоне потенциалов, а лиганд необратимо восстанавливается. Интересно, что с данным лигандом получены комплексы также

других металлов, которые имеют не заполненные d-уровни, например с Co, в этом случае наблюдается активация CO_2 на металлоцентре.

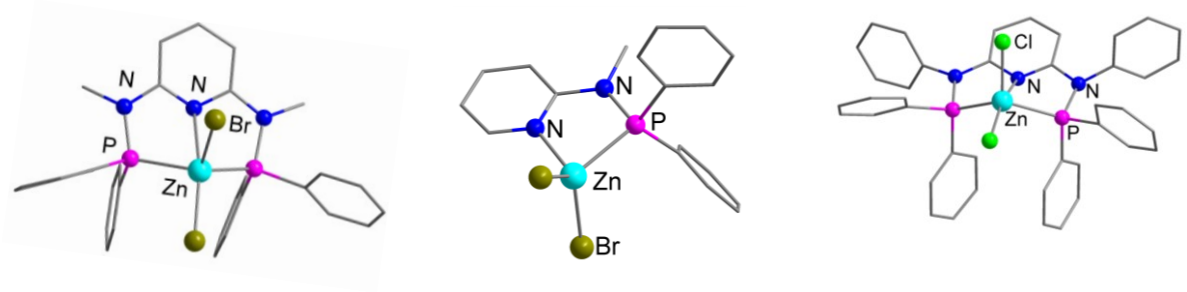


Рисунок 1.18. Строение комплексов цинка с аминофосфиновыми лигандами

Полусэндвичевые комплексы Rh(I) с аминофосфиновыми лигандами нашли применение в качестве катализаторов для ацилирования альдегидов [94]. Данные комплексы были получены по реакции $[Rh(COD)][C_6H_5F]^+$ в фторбензоле в атмосфере водорода (схема 1.30). Координация в данных комплексах, как и ожидалось, осуществляется по хелатному типу атомами фосфора. Данные комплексы показали высокую конверсию в реакции ацилирования ароматических альдегидов.

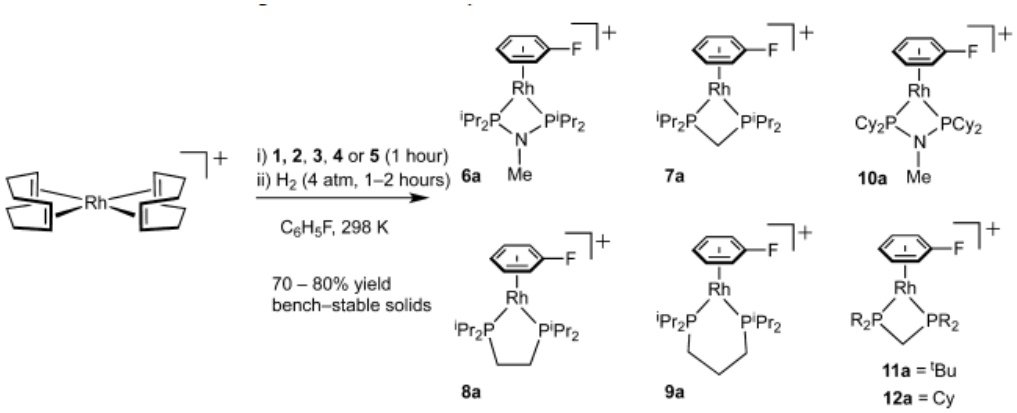


Схема 1.30. Синтез полусэндвичевых комплексов Rh(I)

На основе аминофосфина с карбазольным заместителем синтезированы координационные соединения Rh(I) и Pd(II) (рисунок 1.19). В случае родия были получены моноядерный и биядерный комплексы. В случае палладия были получены как моноядерный, так и биядерный комплекс, но структурно охарактеризовано было только биядерное координационное соединение [95].

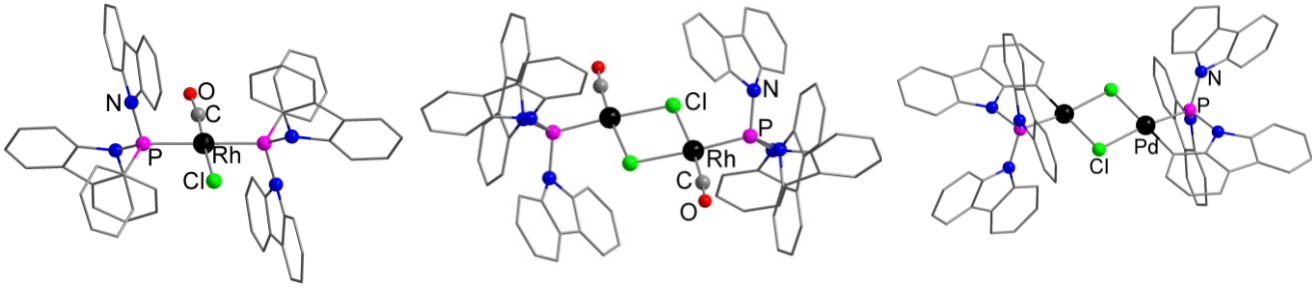


Рисунок 1.19. Строение комплексов Rh(I) с аминофосфиновым, хлоридным и CO лигандами и комплекс Pd(II) с аминофосфиновым и хлоридным лигандом [95].

Описаны высокоспиновые комплексы железа(II) с N-(2-пиридинил)аминофосфином и с его халькогенидами, для них исследованы реакции обратимого присоединений CO (рисунок 1.20, слева, схема 1.31). Исследование таких соединений дает фундаментальные знания о влиянии лигандов на способность комплексов железа реагировать с CO. В данной работе было выяснено, что реакционная способность увеличивается в ряду оксид < сульфид ≈ селенид < аминофосфин. Еще один пример комплексов железа(II) с аминофосфиновыми лигандами на основе 2,6-диаминопиридина описан в статье (рисунок 1.20, посередине) [96]. Для него также изучены реакции взаимодействия с CO; было обнаружено, что замена в лиганде изопропильных заместителей на трет-бутильные приводит к тому, что комплекс не реагирует с CO. Также комплексы железа с бисфосфиноаминовыми и CO лигандами используются для реакций электрокаталитической генерации водорода, для них был обнаружены высокие числа оборотов и высокие значения потенциала перенапряжения (рисунок 1.20, справа) [97].

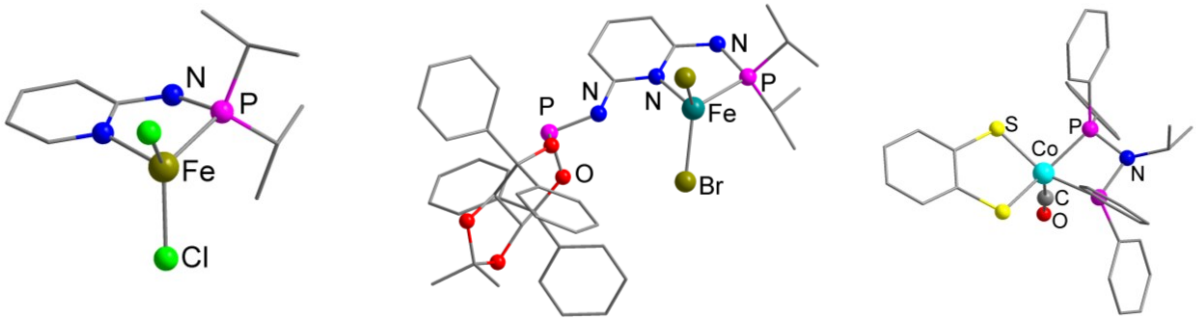


Рисунок 1.20. Строение комплекса Fe(II) с N-(2-пиридинил)аминофосфином [97]

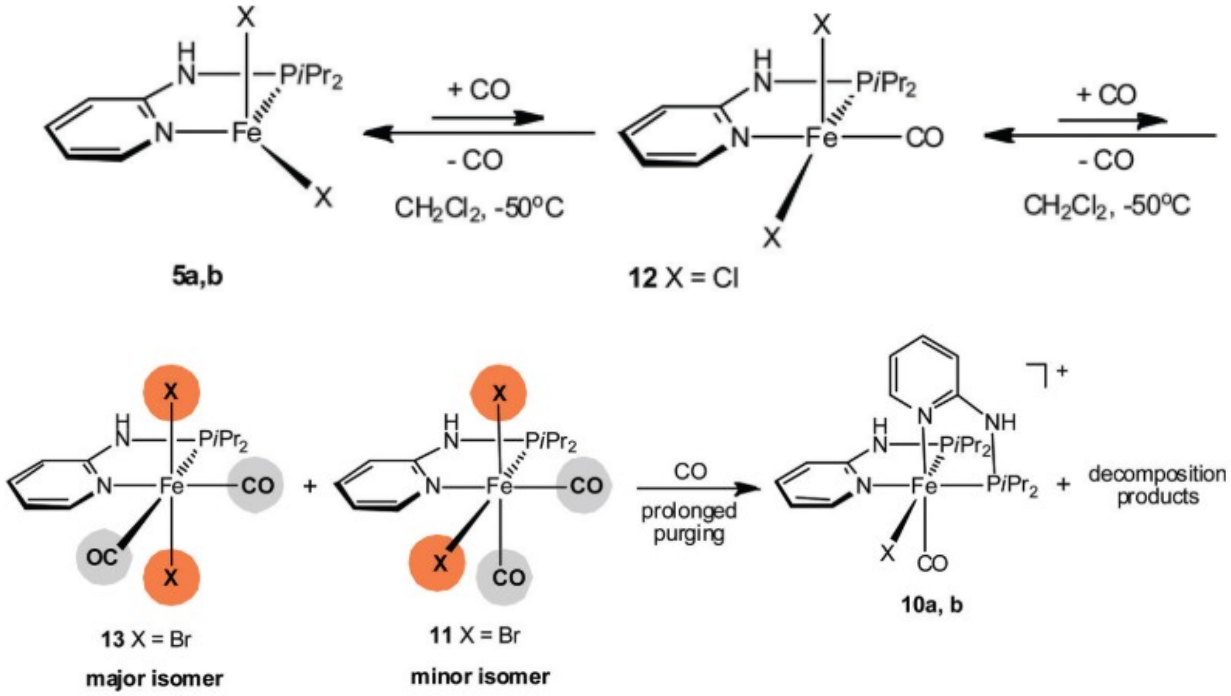


Схема 1.31. Реакция взаимодействия комплекса Fe(II) с N-(2-пиридинил)аминофосфиновым лигандом с CO [97]

Некоторые перегруппировки 1,2-аминофосфинов в координационной сфере металла

Связь P-N является довольно слабой по сравнению со связью P-C и поэтому легко разрывается, подвергается различным реакциям перегруппировки, гидролиза и сольволиза. Такие же реакции могут происходить в координационной сфере металлов: ранее была описана перегруппировка лигандов с фрагментом P-N-P в лиганды с фрагментом P-P=N в координационной сфере Cr^{3+}. Кроме этого, описаны реакции гидролиза для соединений меди, содержащих хелатный лиганд бис(дифенилфосфино)-2,6-диметиланилин. Под действием воды на комплексы исходный лиганд, содержащий фрагмент P-N-P, распадается с образованием лиганда с фрагментами P-O-P, $Ph_2PP(O)Ph_2$ и Ph_3P (схема 1.32) [62].

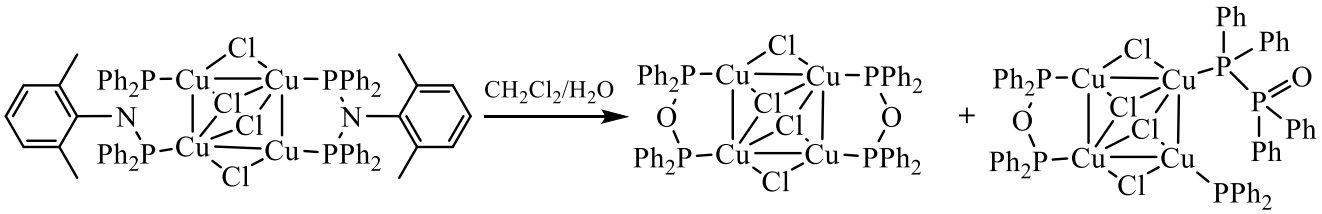


Схема 1.32. Взаимодействие комплекса Cu(I) с бис(дифенилфосфино)-2,6-диметиланилиновым лигандом с водой [62].

Кроме примера гидролиза для комплексов меди, для координационных соединений платины описаны реакции метанолиза [66]. В результате данной реакции комплекса Pt(II) с хелатным бисфосфиноаминовым лигандом и метанола происходит разрушение лиганда с образованием

продукта метанолиза – $MeOPPh_2$. В результате образуется смесь координационных соединений платины, в которых один или несколько исходных лигандов подверглись метанолизу (схема 1.33).

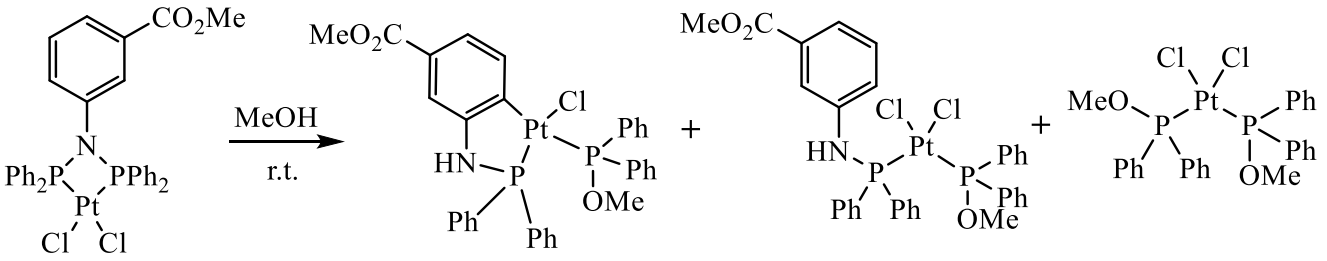


Схема 1.33. Метанолиз координационных соединений платины с бисфосфиноаминовыми лигандами [66].

1.2.2. 1,3-Аминофосфины

Методы синтеза

Синтезы аминофосфинов, в которых атомы фосфора и азота соединены через мостиковый углеродный фрагмент (1,3-аминофосфины или α-аминофосфины) осуществляются методами, основанными на различных реакциях, что сильно отличается от аминофосфинов со связью P–N, так как в данном случае формируется не одна связь, а несколько.

Например, одной из методик синтеза 1,3- аминофосфинов является трехкомпонентная реакция конденсации первичного амина, альдегида и фосфина. Данная реакция является вариацией реакции Кабанчика-Филдса, также иногда называется фосфорным аналогом реакции Манниха [98, 99]. С помощью него получено большое количество 1,3-аминофосфинов, а также их халькогенидных производных (схема 1.34). Главным преимуществом данного метода является то, что синтез протекает в одну стадию в мягких условиях.

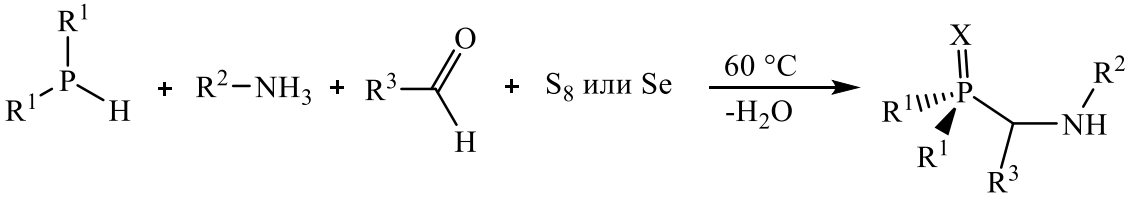


Схема 1.34. Синтез халькогенидов 1,3-аминофосфинов

Еще одним удобным методом синтеза подобных аминофосфинов является реакция конденсации фосфинометанола и амина. Данная реакция протекает при более жестких условиях, при кипячении в органическом растворителе, например в ацетонитриле, как описано в статье (схема 1.35) [100].

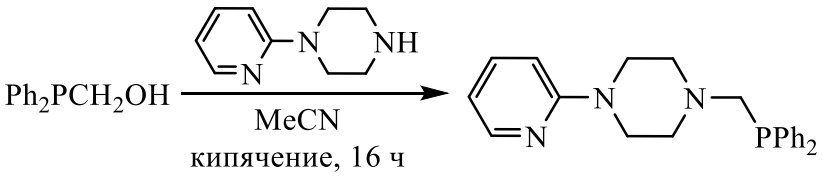


Схема 1.35. Синтез 1,3-аминофосфинов по реакции конденсации амина с дифенилфосфинметанолом

Также 1,3-аминофосфины можно получить путем разложения α-аминокислот, содержащих фосфиновую группу в α-положении (схема 1.36) [101]. Данный метод не используется в синтетических целях, так какм по сравнению с предыдущими методами синтеза осуществляется в большее количество стадий.

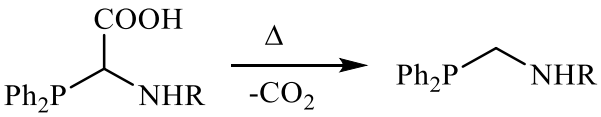


Схема 1.36. Синтез 1,3-аминофосфинов путем разложения α-фосфаниловых аминокислот

Координационные соединения 1,3-аминофосфинов

Для 1,3-аминофосфинов, содержащих вторичную аминогруппу, получено гораздо меньшее количество координационных соединений по сравнению с 1,2-аминофосфинами. Например, по данным структурной базы данных CSD 2023 описаны комплесы Cu(I) [102], Rh(I) [103]. Координация к атомам металлов осуществляется преимущественно через атомы фосфора. При этом в ряде случаев, наблюдается хелатная координация, например, в случае Rh(I) при замене хлорид-аниона в координационной сфере металла на некоординирующий анион аминофосфиновый лиганд меняет монодентатную координацию на хелатную [103].

В случае аминофосфинов, содержащих третичную аминогруппу, координация атомом азота наблюдается редко. Известны примеры соединений, в которых связь N-M возникает из-за особой геометрии комплекса. Например, в статье описаны скорпионатные комплексы Ru, в которых основная координация по хелатному типу осуществляется за счет двух фосфиновых групп, а координация атомом азота происходит за счет благоприятного расположения аминогруппы (рисунок 1.21) [104].

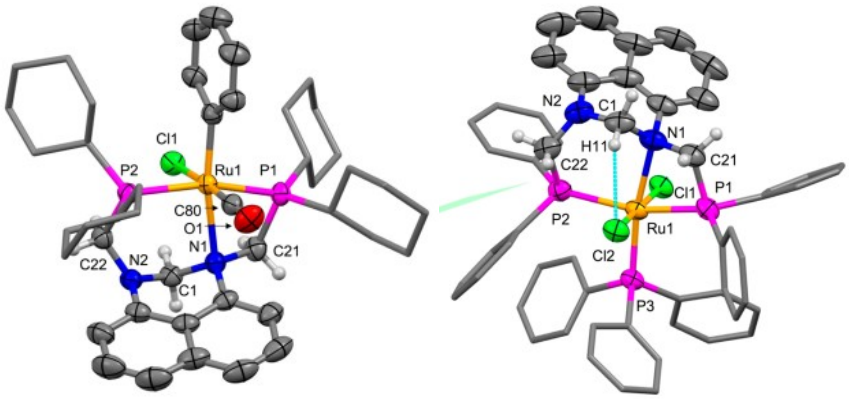


Рисунок 1.21. Строение комплексов Ru(I) с 1,3-аминофосфином, координированным с участием третичного атома азота

Обычно, 1,3-аминофосфины, в которых содержится третичная аминогруппа, координируются только атомом фосфора, например, описаны комплексы Rh(I) с 1,3-аминофосфинами на основе морфолина с такой координацией (рисунок 1.22) [100].

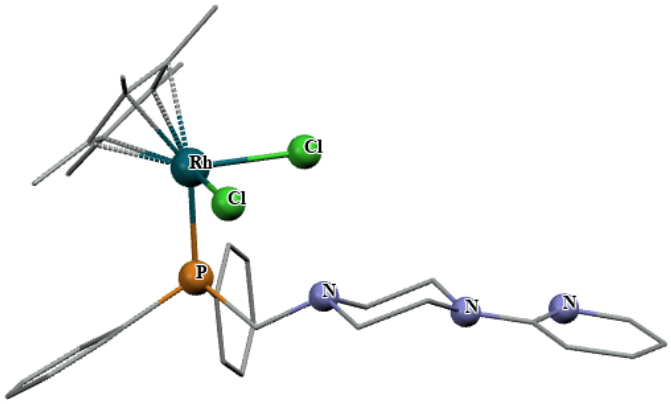
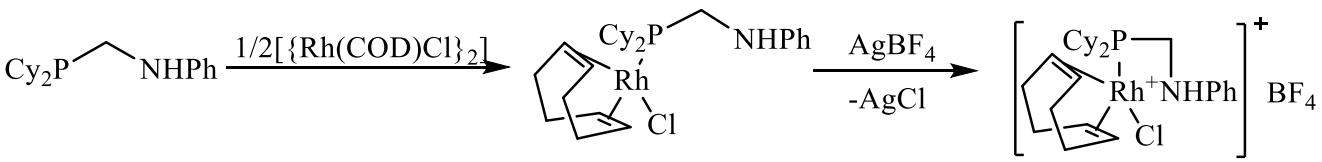


Рисунок 1.22. Строение комплекса Rh(I) с аминофосфином

Для 1,3-аминофосфинов с вторичной аминогруппой хелатная координация более предпочтительна, например описан комплекс Rh(I), с аминофосфиновым и циклооктадиеновым лигандами (рисунок 1.23) [105]. Комплекс синтезировали по реакции аминофосфина с $[Rh(COD)Cl]_2$. Изначально лиганд координируется к Rh(I) через атом фосфора, при удалении хлоридного лиганда и замене его на некоординирующий анион образуется комплекс с хелатной координацией.

В случае 1,3-аминофосфинов $Ph_2PCH_2NMe_2$ и *i*-$Pr_2PCH_2NMe_2$ были описаны комплексы Pt(II) хелатного строения (схема 1.37) [106]. Обнаружено, что в случае более стерически загруженных заместителей в фосфиновом фрагменте образование комплекса с хелатной координацией лиганда более предпочтительно.



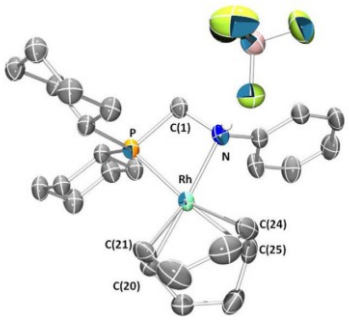


Рисунок 1.23. Синтез и строение комплекса Rh(I) с Cy_2PCH_2NHPh [105].

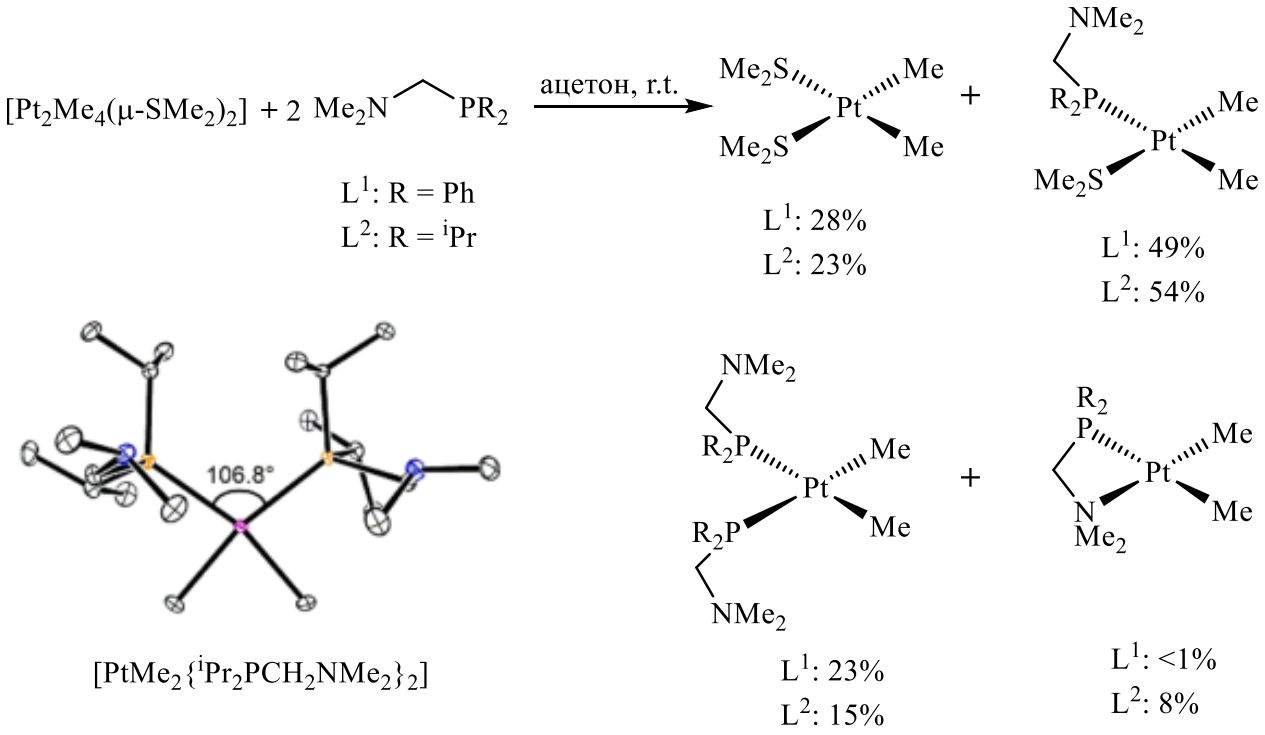


Схема 1.37. Синтез комплексов Pt(II) с хелатной или монодентатной координацией 1,3-аминофосфинов [106].

С аминофосфином, содержащим дополнительные донорные атомы, были получены биядерные комплексы Cu(I) и Pd(II), в которых лиганд координируется по мостиковому типу и хелатно (комплекс Cu(I)) [107].

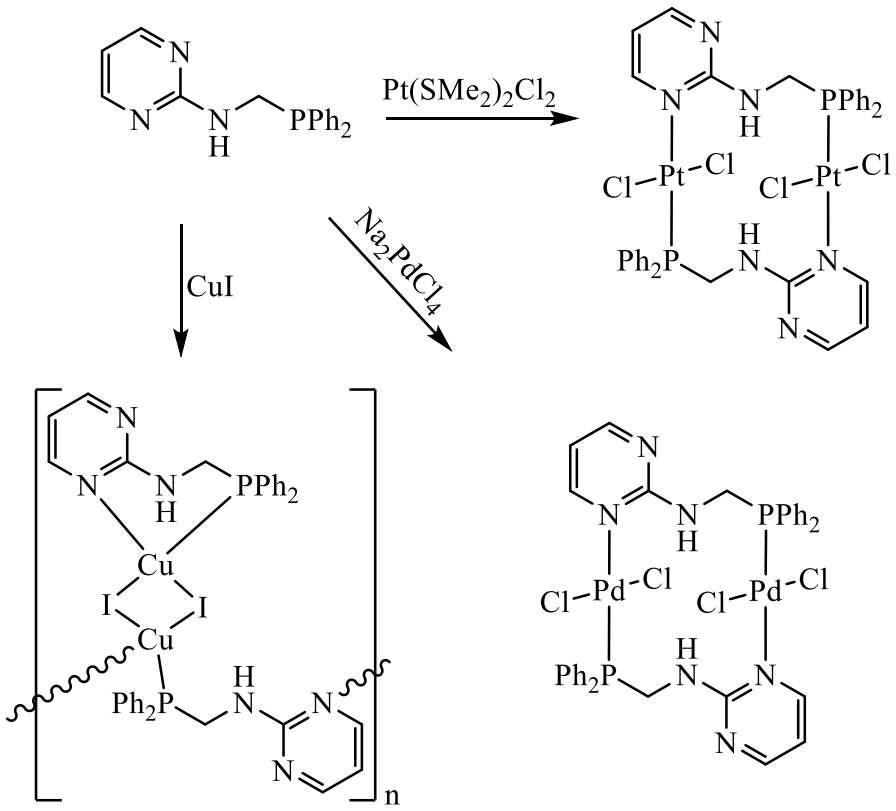


Схема 1.38. Схема синтеза комплексов Cu(I) и Pd(II) с аминофосфином на основе аминопиримидина (L) [107]

Для аминофосфина с хинолиновым заместителем были получены координационные соединения Rh(I), Ir(I), Cu(I), Pd(II) и Pt(II) [108]. В комплексе Rh(I) аминофосфин координирован к металлу через атом фосфора (рисунок 1.24). Строение комплексов Pd(II) и Pt(II) не удалось установить с использованием рентгеноструктурного анализа. Данные ЯМР показывают, что координация также осуществляется через атомы фосфора.

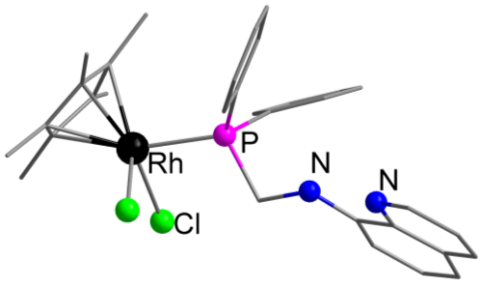


Рисунок 1.24. Строение комплекса Rh(I) с аминофосфином на основе хинолина.

Большое количество координационных соединения описано с 1,3-аминофосфинами в качестве лигандов, в которых к атому азота присоединены два фрагмента $R_2PC_2H_4$-. Такие аминофосфины образуют хелатные комплексы, в которых к атому металла координированы два атома фосфора. Например, в статье [109] описаны комплексы золота(I) с аминофосфиновыми лигандами и 2-тиобензойной кислотой (схема 1.39). Данные соединения характеризуются

двухполосной люминесценцией; соотношение интенсивностей полос изменяется в зависимости от температуры в диапазоне 80–300 K, что приводит к термохромизму этих соединений (рисунок 1.25).

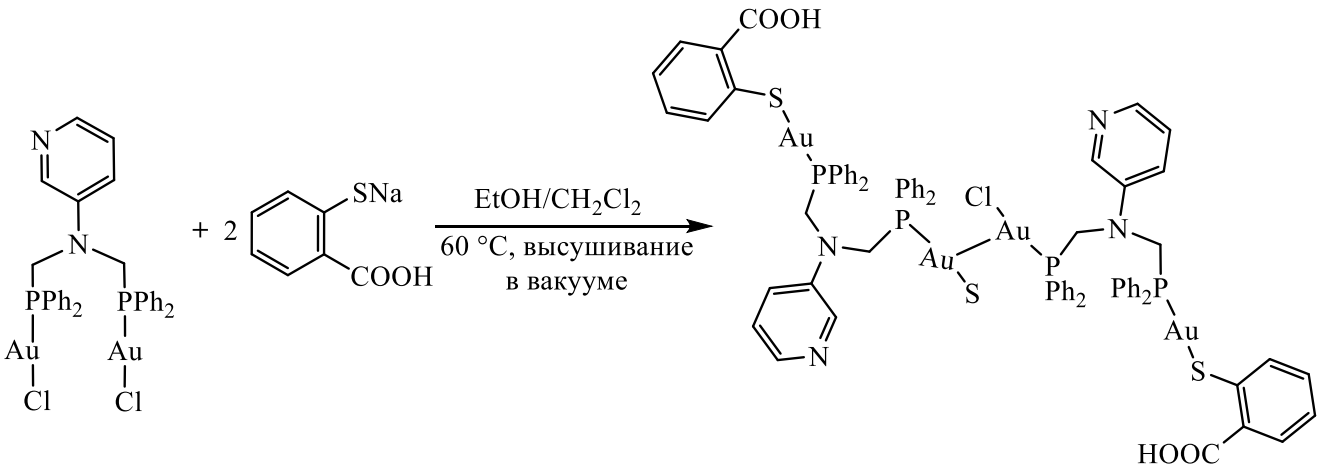


Схема 1.39. Синтез комплекса золота с аминофосфиновым лигандом [109]

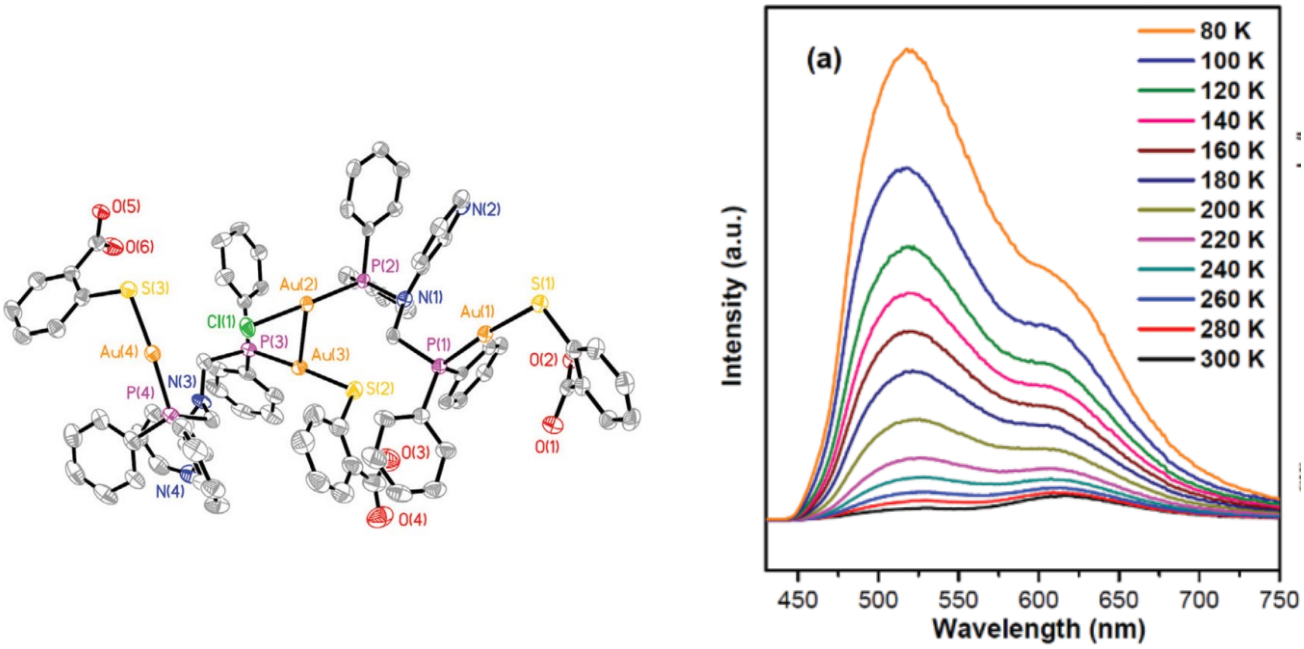
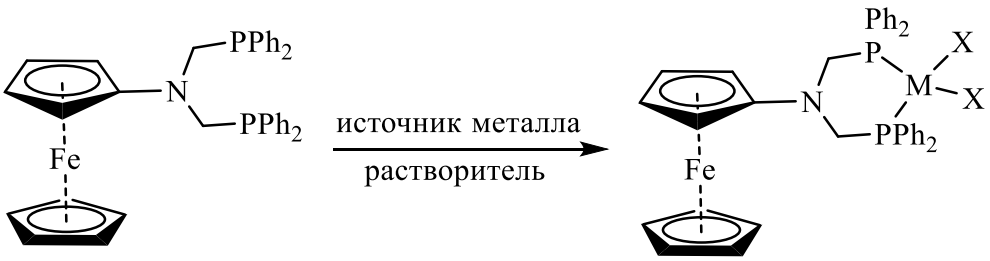


Рисунок 1.25. Строение комплекса золота (слева) и температурная зависимость спектров люминесценции и цвета эмиссии (справа) [109]

Кроме комплексов золота синтезировано большое количество координационных соединений с Ag, Cu, Pd, Pt, Ni с 1,3-аминофосфиновым лигандом с аминоферроценовой группой [110]. В комплексах металлов 10 группы наблюдается хелатная координация атомами фосфора (схема 1.40). При этом образуются плоскоквадратные комплексы с дополнительными галогенидными лигандами. В случае металлов 11 группы образуются как хелатные комплексы с двумя координированными молекулами лиганда, так и комплексы с нехелатной координацией в случае

Au(I). Интересно, что образуются комплексы Au(I) как с линейным координационным окружением, так и с тетраэдрическим.



источник металла:
$[NiCl_2(dme)]$, $[PdCl_2(MeCN)_2]$, $[PdBr_2(cod)]$, $[PdCl_2(MeCN)_2]/NaCl$, $[PtCl_2(cod)]$
растворитель:
EtOH (в случае Ni), CH_2Cl_2

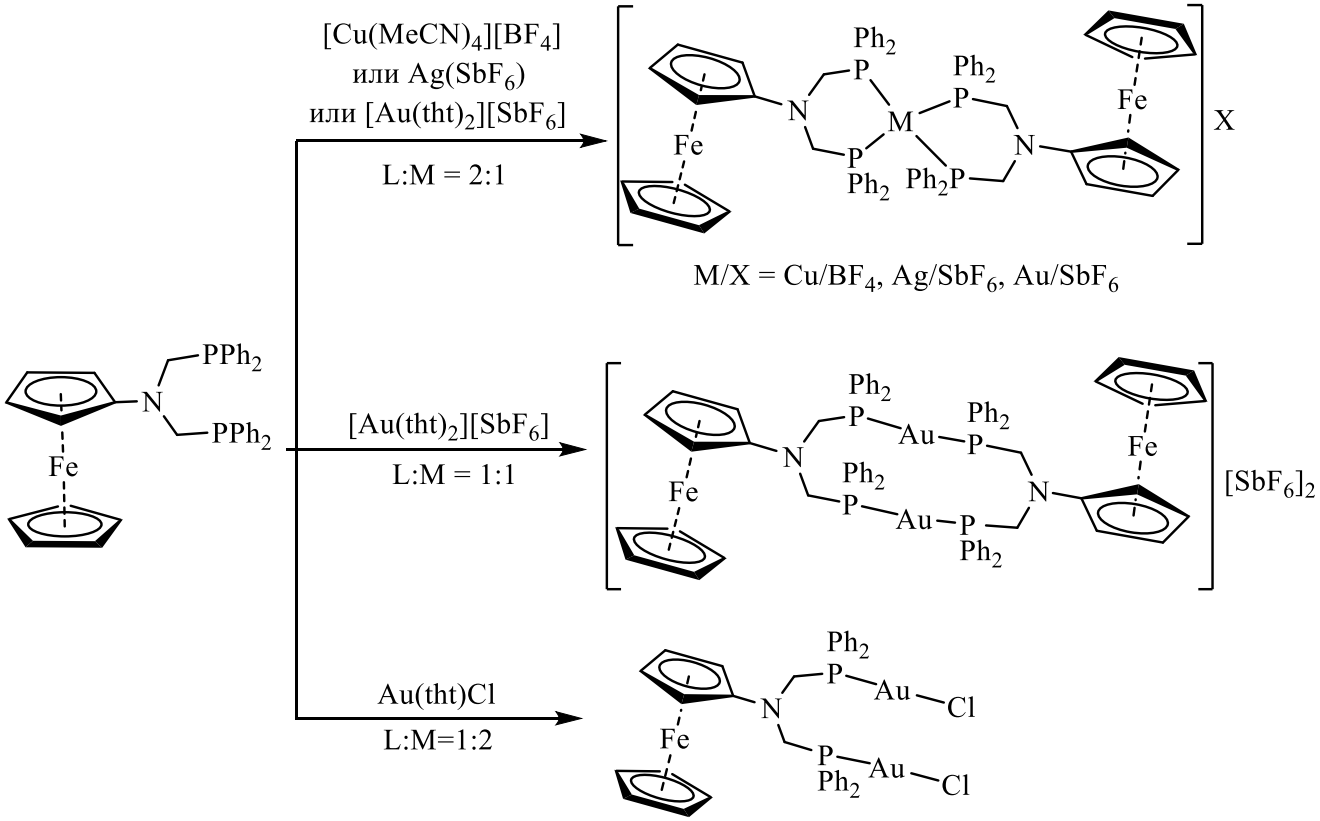


Схема 1.40. Синтез комплексов с 1,3-аминофосфиновым лигандом на основе аминофероцена

1.3. Квантово-химические методы исследования

На данный момент разработано большое количество квантово-химических методов для изучения фотофизические свойства молекул [111] . Такие методы включают различные *ab initio* методы (CISD, EOM-CCSD и MRCI) и нестационарную теорию функционала плотности (TD-DFT) [112] и т.д.

TD-DFT – метод, основанный на теореме Рунге-Гросса, теореме функционала плотности, зависящей от времени. TD-DFT учитывает только одну электронную конфигурацию, что делает

ее мало применимой для многоконфигурационных систем, например, для систем с вырожденными энергетическим уровнями. Вместе с тем, данный метод является удобным с точки зрения практического применения, так как достаточно хорошо учитывает энергию корреляции электронов (в отличие от CIS) и не требует больших компьютерных ресурсов (в отличие от EOM-CCSD и MRCI). К тому же, данный метод требует от исследователя минимальных затрат на подготовку исходных данных и анализ результатов, так как требует на входе только данные по геометрии молекулы и не требует никаких предварительных знаний об орбиталях, участвующих в электронных переходах.

Фундаментальная проблема методов DFT и TD-DFT связана с тем, что не известен вид функционала плотности. Вместо этого используют различные обменно-корреляционные функционалы, которые подбираются для определенных классов соединений и типов решаемых задач. Для подбора оптимального метода DFT используют результаты тестов, в которых сравниваются различные функционалы с экспериментальными значениями рассчитываемых свойств, либо, в случае отсутствия экспериментальных данных, сравнивают результаты между собой, либо с теоретическими данными, полученными с использованием эталонных методов. Существуют как тесты, ориентирующиеся на правильность расчетов свойств основного состояния, энергетики реакций и нековалентных взаимодействий [113], так и на свойства возбужденных состояний [114–117].

Существенные недостатки, связанные с подбором функционала, проявляются при исследовании методом TD-DFT состояний с переносом заряда. Лучше всего экспериментальные энергии воспроизводят гибридные и дважды-гибридные функционалы, но было обнаружено, что доля точной обменной энергии из метода Хартри-Фока существенно влияет на энергию состояния с переносом заряда [112]. Как правило, функционалы с малой долей точной обменной энергии (B3LYP) занижают энергию, а функционалы с большой долей Хартри-Фоковской обменной энергией (BHandHLYP (50% HF), M06-2X (56%)) завышают энергию переходов. Также в случае функционалов, откорректированных на дальнодействие, таких как CAM-B3LYP, в которой величина данной обменной энергии зависит от расстояния, наблюдается завышении энергии переходов, что часто связано с неподходящими параметрами расстояний для конкретной молекулы [118].

Методы DFT и TD-DFT ранее успешно применялись для изучения производных 2,1,3-бензотиадиазола, как для изучения механизмов реакций с ними, так и для исследования фотофизических свойств. Например, с использованием TD-DFT расчетов исследовались молекулы, содержащие btd, к которому по положению 4 присоединены различные электронодонорные системы, такие как флуорен, карбазол и др. [119]. Авторы использовали функционал B3LYP с базисным набором 6-311G(d,p), с использованием таких параметров

расчета удалось получить реалистичные геометрии и значения энергий орбиталей. На основе полученных данных по уровню орбиталей и ширине запрещенной зоны и сравнению полученных теоретических результатов с экспериментальными данными сделан вывод, что данный уровень теории хорошо предсказывает эффективность солнечных батарей на основе производных btd. Еще в одной статье с использованием такого же метода с теми же функционалами и базисными наборами для сополимера btd с карбазолом удалось получить теоретические данные, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными по люминесценции [120]. При использовании B3LYP с меньшим базисным набором 6-31G(d,p) в TD-DFT расчетах также дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными спектральными данными, отличие в экспериментальных и рассчитанных энергиях возбуждения не превышает 0.49 эВ [121].

Для молекулы btd без заместителей проведено сравнение TD-DFT расчетов с различными функционалами с результатами расчета методом связанных кластеров, лучшее согласие энергий возбуждения наблюдается для функционала wB97X, худшее – для B3LYP. В целом, результаты данного теста показывают, что более правильные энергии возбуждения получаются с использованием гибридных функционалов, откорректированных на дальнодействие (range-separated), и мета-GGA функционалов и с использованием миннесотского M06-2X функционала. Такие результаты данного статьи можно объяснить тем, что для молекулы btd возбужденные состояния носят характер $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода [122]. Также некоторые исследователи отмечают, что для некоторых случаев можно изменить значение параметра w в функционале wB97X в случае если он переоценивает энергию переходов в ряде случаев, данный подход был применен для некоторых π-сопряженных производных btd и карбазола [118].

Несмотря на популярность функционала B3LYP, некоторые исследователи при оптимизации геометрий возбужденных состояний и энергий возбуждения используют функционал CAM-B3LYP, в котором доля Хартри-Фоковской точной обменной энергии зависит от расстояния. Например, с использованием TD-DFT расчетов на уровне теории CAM-B3LYP/6-31G(d,p) удается получить близкие к экспериментальным энергии возбуждения и люминесценции для производных btd с донорными заместителями в 5 положении [123].

1.4. Заключение

Таким образом, обзор литературы показывает, что исследование халькоген-азотных гетероциклических, а именно 2,1,3-бензотиадиазола, и фосфорорганических соединений вызывает широкий интерес исследователей. Благодаря присутствию нескольких донорных атомов азота производные NH_2-btd образуют координационные соединения с разными структурными мотивами и типами координации лигандов. Разнообразие типов координации и структурных мотивов сильно влияет на фотофизические свойства координационных соединений с производными NH_2-btd.

Аминофосфины как со связью P–N, так и те, в которых фосфор и азот связаны мостиками из одного или двух атомов углерода, имеют также богатую координационную химию. Эти аминофосфины могут образовывать координационные соединения с различными структурными мотивами, координируясь хелатным, мостиковым или монодентантным способом. Заместителями при соответствующих атомах P и N чаще всего выступают алкильные или арильные группы, также встречаются примеры N-гетероциклических заместителей при аминогруппе.

Вместе с тем, работы по изучению аминофосфинов на основе NH_2-btd не проводились. Фосфорсодержащих производных btd в принципе очень мало, и они ограничены несколькими примерами с фосфонатной группой, связанной с btd в 4 или 4,7-положении через метиленовый [34, 35] или нафталиновый [36, 37] мостик. Таким образом, данная работа заполняет пробел в синтетической химии аминофосфинов на основе бензотиадиазола и их координационных свойствах. В качестве объектов исследования выбраны 1,2- и 1,3-аминофосфины. Они содержат атомы N и P в благоприятной для координации ионов металлов геометрии, благодаря чему, в сочетании с атомами N тиадиазольного фрагмента, можно ожидать большого разнообразия в структурах образующихся комплексов. Исследование таких соединений представляет интерес и с точки зрения их люминесцентных свойств, находящих применение в различных областях науки о материалах.

2. Результаты и их обсуждение

В обзоре литературы упоминалось, что самый распространенный подход к синтезу аминофосфинов включает реакцию амина и хлорфосфина, проходящую с замещением атомов водорода в аминогруппе на фосфор(III). С помощью такого подхода можно заместить один или два атома H в соответствующем первичном амине и таким образом получить производные с фрагментами N(H)–P или P–N–P. В данной работе в качестве амина выбран 4-амино-2,1,3-бензотиадиазол (NH_2-btd), который был введен в реакции с Ph_2PCl с получением соответствующих N-дифенилфосфанил-2,1,3-бензотиадиазол-4-амина (**PN**, **1**) и N,N-бис(дифенилфосфанил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-амина (**PNP**, **2**) (рисунок 2.1) [124]. При использовании другого хлорфосфина – $PhPCl_2$ – синтезирован N,N'-бис(2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-1-фенилфосфандиамин (**NPN**, **3**) с фрагментом N(H)–P–N(H), который отличается наличием двух бензотиадиазольных частиц в одной молекуле [125]. В дополнение к аминофосфинам со связью N–P предложен 1,3-аминофосфин (**PCN**, **4**), содержащий фрагмент N(H)–C–P, в котором атомы N и P разделены метиленовым мостиком [126]. Он синтезирован по трехкомпонентной реакции конденсации между амином (NH_2-btd), вторичным фосфином (Ph_2PH) и альдегидом (PhCHO) (рисунок 2.1).

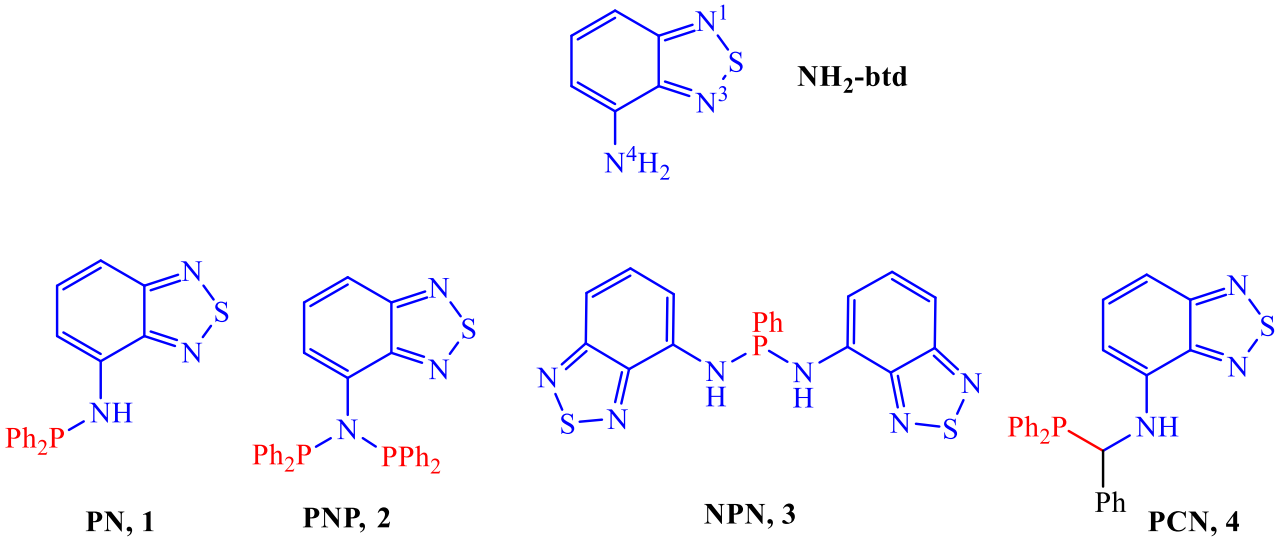


Рисунок 2.1. Строение 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и аминофосфинов **1** – **4.**

Таким образом, благодаря вариативности строения производных **1**–**4** возможно большое разнообразие способов координации (монодентатный, хелатный или мостиковый) их как лигандов к ионам металлов и, соответственно, большое разнообразие образующихся координационных соединений. Варьированием условий реакций комплексообразования можно получать соединения разного состава и строения. Немаловажно, что в предложенных аминофосфинах для координации к ионам металлов доступны как атомы N1, N3 и N4 (здесь и

далее нумерацию атомов в фрагменте N-btd см. на рисунке 2.1), так и P, то есть предпочтительный способ связывания лиганда и металла зависит от природы последнего (является ли он «жесткой» или «мягкой» кислотой Льюиса).

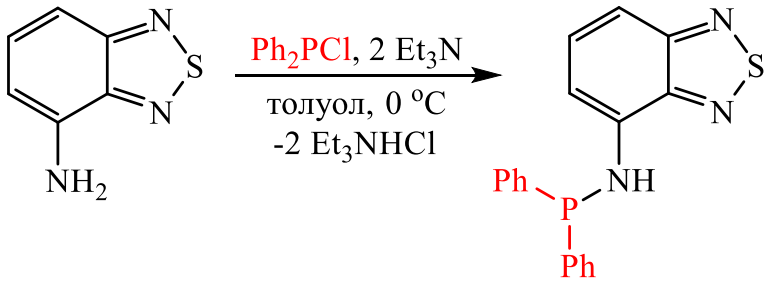
Одной из сложностей в подобных синтезах является трудность очистки продукта реакции и предохранение веществ от гидролиза и окисления, для этого все синтезы аминофосфинов и их комплексов проводили с использованием стандартной техники Шленка в атмосфере аргона и с использованием абсолютизированных дегазированных растворителей. При обсуждении кристаллических фаз для удобства восприятия текста будет указываться их состав без учета сольватных молекул; более полный состав с указанием количества этих молекул указан в экспериментальной части. Список всех полученных соединений приведен в таблице П.1 в приложении.

Помимо координационного поведения производных **1**–**4** были исследованы фотофизические характеристики как самих аминофосфинов, так и их комплексов, и продемонстрировано влияние строения на свойства. Полученные данные интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов.

2.1. Синтез аминофосфинов

2.1.1. Синтез 1,2-аминофосфина

Соединение **PN** (**1**) было получено по реакции NH_2-btd с Ph_2PCl в присутствии триэтиламина в качестве основания (схема 2.1). В реакции использовался небольшой избыток NH_2-btd, чтобы избежать образования побочного дифосфорилированного продукта. После удаления осадка NEt_3HCl фильтрованием и упаривания растворителя было выделено маслообразное вещество красного цвета. По данным ^{1}H ЯМР, вещество было загрязнено примесями исходного амина. После очистки с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в атмосфере аргона (элюент – гексан/этилацетат в соотношении 10:1) удалось выделить маслообразный продукт ярко-желтого цвета без примесей NH_2-btd и других веществ по данным анализа на CHNS и $^{31}P\{^1H\}$ и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Через некоторое время маслянистое вещество самопроизвольно закристаллизовалось при комнатной температуре. Крупные кристаллы удалось получить при выдерживании мелкокристаллического осадка с небольшим количеством гексана. При быстром концентрировании холодного эфирного раствора можно получить вещество в виде мелкодисперсного порошка.



PN, 1

Схема 2.1. Схема синтеза **PN**

На воздухе **PN** в растворе в течение 1-2 часов окисляется до соответствующего оксида $Ph_2P(O)NH$-btd (**PON**, рисунок 2.2). В кристаллическом виде окисление происходит достаточно медленно, выдерживание кристаллов на воздухе в течение суток не приводит к образованию заметных количеств фосфиноксида, обнаруживаемых методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

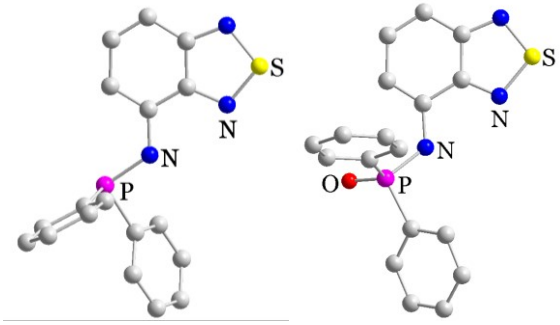


Рисунок 2.2. Строение **PN** (слева) и **PON** (справа). Атомы H не показаны.

В кристаллах **PN** и $Ph_2P(O)NH$-btd присутствует несколько типов нековалентных контактов (рисунок 2.3). В кристаллах **PN** это короткие межмолекулярные N-S контакты, которые можно разделить на два типа: парные 2S-2N контакты (3.61 Å) между фрагментами btd, лежащими в двух параллельных плоскостях и более сильные S-N контакты (3.52 Å) между фрагментами btd, расположенными друг к другу под углом. Кроме S-N взаимодействий, также присутствуют «стэкинговые» между π-системами фенильных групп и btd. В кристаллах $Ph_2P(O)NH$-btd присутствуют S-N контакты (3.22 Å), водородные связи между атомами кислорода и водородом NH-групп (1.93 Å) и контакты S-π-система (3.39 Å).

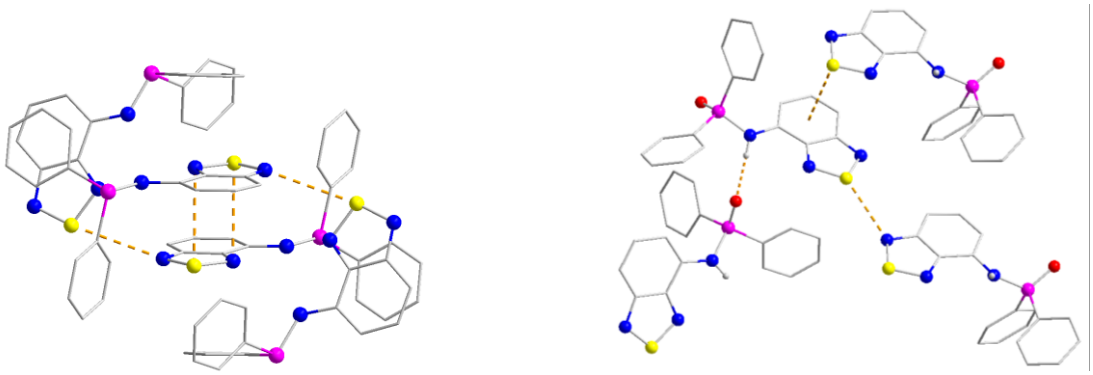


Рисунок 2.3. Межмолекулярные π-π взаимодействия S-N контакты и водородные связи в кристаллах **PN** (слева) и $Ph_2P(O)NH$-btd (справа). Атомы H не показаны

2.1.2. Синтез аминобисфосфина

PNP получили взаимодействием двух эквивалентов Ph_2PCl с одним эквивалентом NH_2-btd в присутствии двухкратного избытка NEt_3 по схеме 2.2 [124]. Кристаллы, пригодные для РСА, получили медленным концентрированием раствора в толуоле (фаза **2a**, рисунок 2.4). Вещество охарактеризовали с помощью ^1H и $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа на CHNS. Также получена вторая полиморфная модификация вещества путем перекристаллизации из эфира (фаза **2b**), но дальнейшее исследование люминесцентных свойств данного аминобисфосфина проводилось для модификации **2a**.

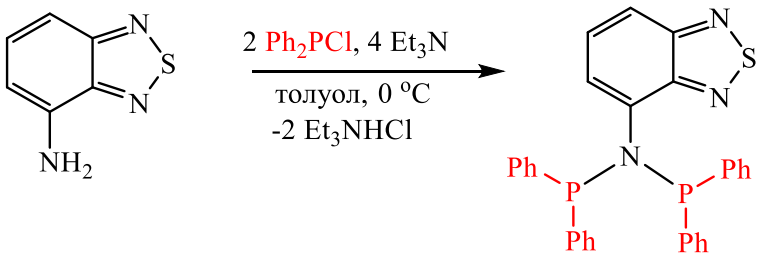


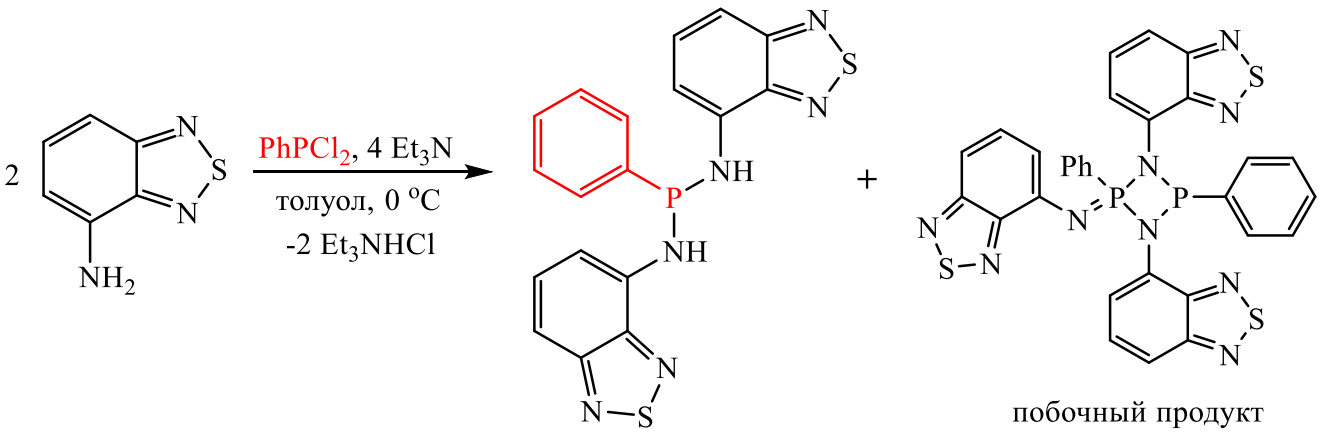
Схема 2.2. Схема синтеза **PNP**

Рисунок 2.4. Строение молекул двух кристаллических модификаций PNP, слева – полученых кристаллизацией соединения из толуола (2a), справа – кристаллизацией из эфира (2b)

Атомы P и N3 тиадиазольного фрагмента в **PNP** способны координироваться к металлу, тогда как координация атомом N4 аминогруппы стерически затруднена. Согласно данным РСА, в обеих кристаллических модификациях фрагмент btd развернут относительно фрагмента P–N–P на двугранный угол 83.6 и 55.0° (табл. 1, рис. 2.4). Такой угол и уплощенность ближайшего окружения N4 (отклонение атома N4 от плоскости P–C4–P менее 0.03 Å, а сумма углов вокруг N4 равна 360.0 и 359.8°) указывают на наличие π-связывающего взаимодействия неподеленной пары атома N4 с фосфорсодержащими фрагментами, а не с ароматической системой гетероцикла. Конформация с третичным N в непирамидальном плоскотреугольном окружении действительно наблюдается для большинства соединений с фрагментом P–N–P, независимо от наличия алкильных или арильных заместителей у атома N. Это явление, а также поворот арильного заместителя вокруг C–N связи обсуждались ранее в литературе [127]. С помощью квантово-химических расчетов нами было показано, что для модификации **2a** неподеленная пара N4 донирует электронную плотность на несвязывающую орбиталь P–C [124]. Стабилизация за счет такой делокализации заряда конкурирует со стабилизацией неподеленной пары за счет донирования на несвязывающую орбиталь C–C арильного заместителя при атоме N и зависит от двугранного угла между арилом и плоскостью P–N–P, а также от положения фрагмента PPh_2.

2.1.3. Синтез бисаминофосфина

NPN (**3**) получен взаимодействием одного эквивалента $PhPCl_2$ с двумя эквивалентами NH_2-btd в толуоле в присутствии двухкратного избытка NEt_3 по схеме 2.3 [125]. Пригодные для РСА кристаллы были получены медленным концентрированием толуольного раствора **NPN**. (рисунок 2.5). Вещество также охарактеризовано методами ^{31}P и ^{1}H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В структуре кристаллов соединения **3** присутствуют специфические N-S контакты, тогда как «стэкинговых» взаимодействий и водородных связей нет.



NPN, 3

Схема 2.3. Схема синтеза **NPN** и строение побочного продукта

При обработке реакционной смеси был зафиксирован один из побочных продуктов – N-[1,3-бис(2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-2,4-дифенил-1,3,2λ^5,4-диазадифосфетидин-2-илиден]-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин, полученный в виде нескольких кристаллов и охарактеризованный с помощью РСА (схема 2.3). Можно предположить, что образование этого продукта является результатом побочной реакции конденсации по механизму, предложенному ранее для подобных соединений [128]. Скорее всего, в реакционной смеси образовался фосфазен PhP=Nbtd, который конденсировался с целевым **NPN**.

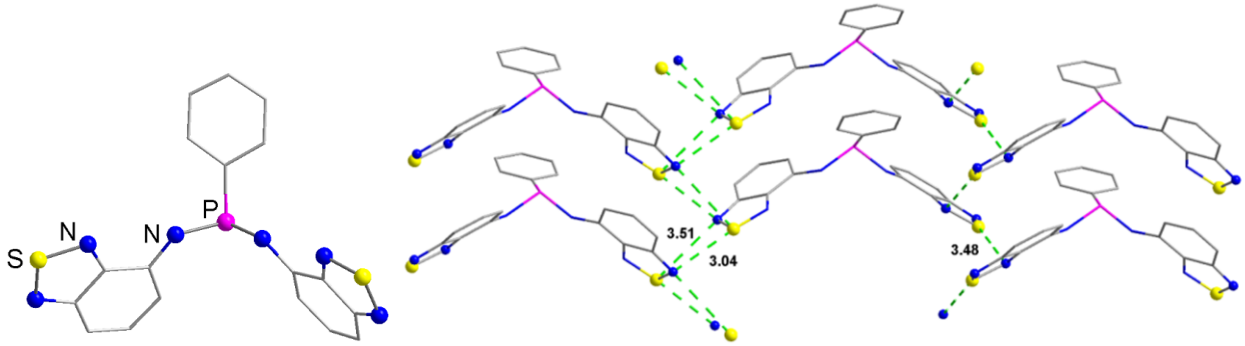


Рисунок 2.5. Молекулярное строение **NPN** (слева), специфические N···S контакты в кристаллической упаковке, атомы водорода не показаны

2.1.4. Синтез 1,3-аминофосфина

PCN (**4**) получен по трёхкомпонентной реакции конденсации между Ph_2PH, NH_2-btd и PhCHO в ТГФ при комнатной температуре [126]. Пригодные для РСА кристаллы были получены кристаллизацией из диэтилового эфира. Вещество охарактеризовано методами ^{31}P и ^{1}H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

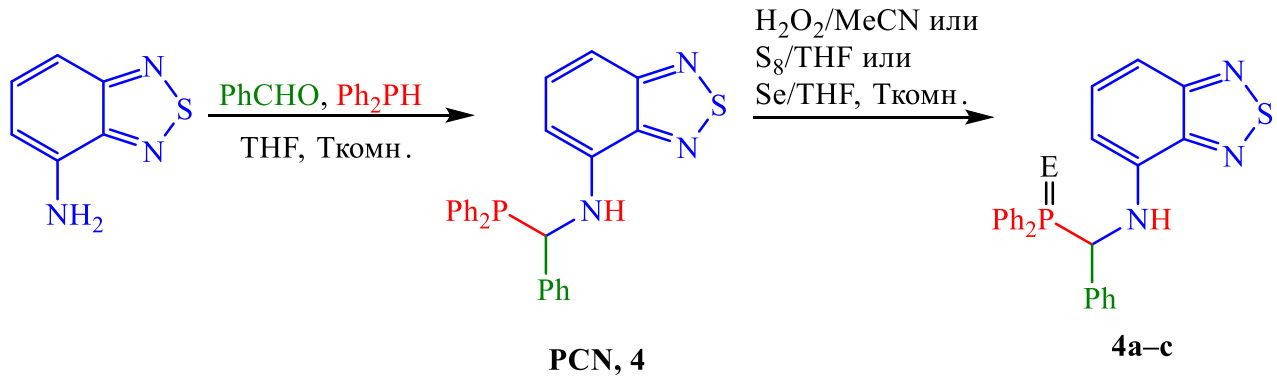
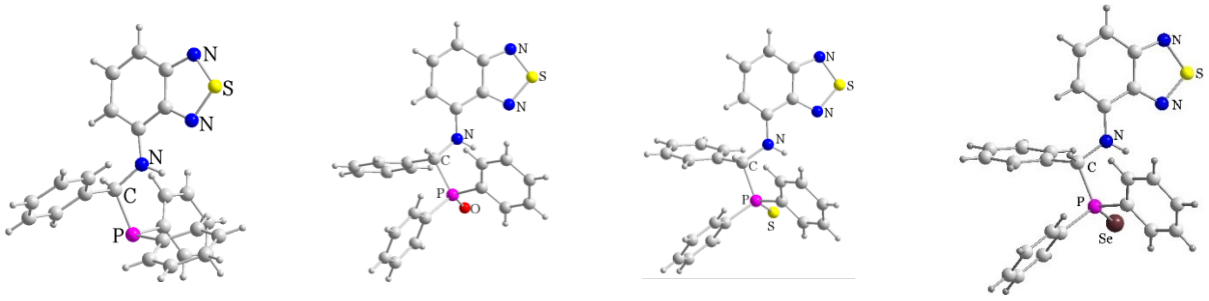


Схема 2.4. Синтез **PCN** (**4**) и его оксида (E=O, **4a**), сульфида (E=S, **4b**) и селенида (E=Se, **4c**).

Кроме самого фосфиноамина **4** были получены его оксид (**4a**), сульфид (**4b**) и селенид (**4c**) путем окисления с помощью H_2O_2, элементарной серы и селена, соответственно [126]. Пригодные для РСА кристаллы были получены кристаллизацией из ТГФ. Вещества

охарактеризованы с использованием методов ^{1}H, ^{31}P спектроскопии и с помощью элементного анализа. Молекулы соединений **4a**–**c** имеют близкое друг к другу строение (рисунок 2.6); сульфид (**4b**) и селенид (**4c**) изоструктурны. Интересно, что неподеленная электронная пара на атоме фосфора фосфиноамина повернута в противоположную сторону, чем атомы халькогенов.



4 **4a** **4b** **4c**

Рисунок 2.6. Строение **4**, **4a**–**c**, молекулы растворителя не показаны

2.2. Синтез координационных соединений

2.2.1. Комплексы с 1,2-аминофосфином

Синтез комплексов Cu(I) и Zn(II) с 1,2-аминофосфином

Был получен ряд комплексов Cu(I) с **PN** и хлоридным лигандами состава [CuCl{**PN**}$_x$] (x = 1–3) **6–8** (схема 2.5). При эквимолярном соотношении **PN** и CuCl в ТГФ выделен в твердом виде полимерный комплекс [CuCl{**PN**}]$_n$ (**6**). Органический лиганд координирован атомами фосфора и дальними по отношению к аминогруппе атомами азота тиадиазольной группы (N1) (рисунок 2.7; нумерацию атомов N см. на рисунке 2.1). Вещество представляет собой порошок красного цвета, плохо растворимый в ТГФ. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем экстракции ТГФ в двухсекционной ампуле. При соотношении реагентов 2:1 и 3:1 образуются молекулярные комплексы [CuCl{**PN**}$_2$] (**7**) и [CuCl{**PN**}$_3$] (**8**). Комплекс **7** с двумя лигандами ограниченно растворяется в ТГФ. В этом комплексе один из лигандов координирован хелатно к атому меди фосфором и ближним атомом азота гетероцикла (N3), в то время как второй лиганд координирован только атомом фосфора. В комплексе **8** с тремя лигандами координация осуществляется только атомами фосфора.

При проведении реакции **PN** с Cu(I) в соотношении 3:1 образуется некоторое количество комплекса [CuCl{**PN**}$_2$], что, по-видимому, обусловлено его более низкой растворимостью в ТГФ по сравнению с [CuCl{**PN**}$_3$]. Комплекс [CuCl{**PN**}$_3$] с большим выходом удается получить при проведении реакции с избытком лиганда, например в соотношении 4:1.

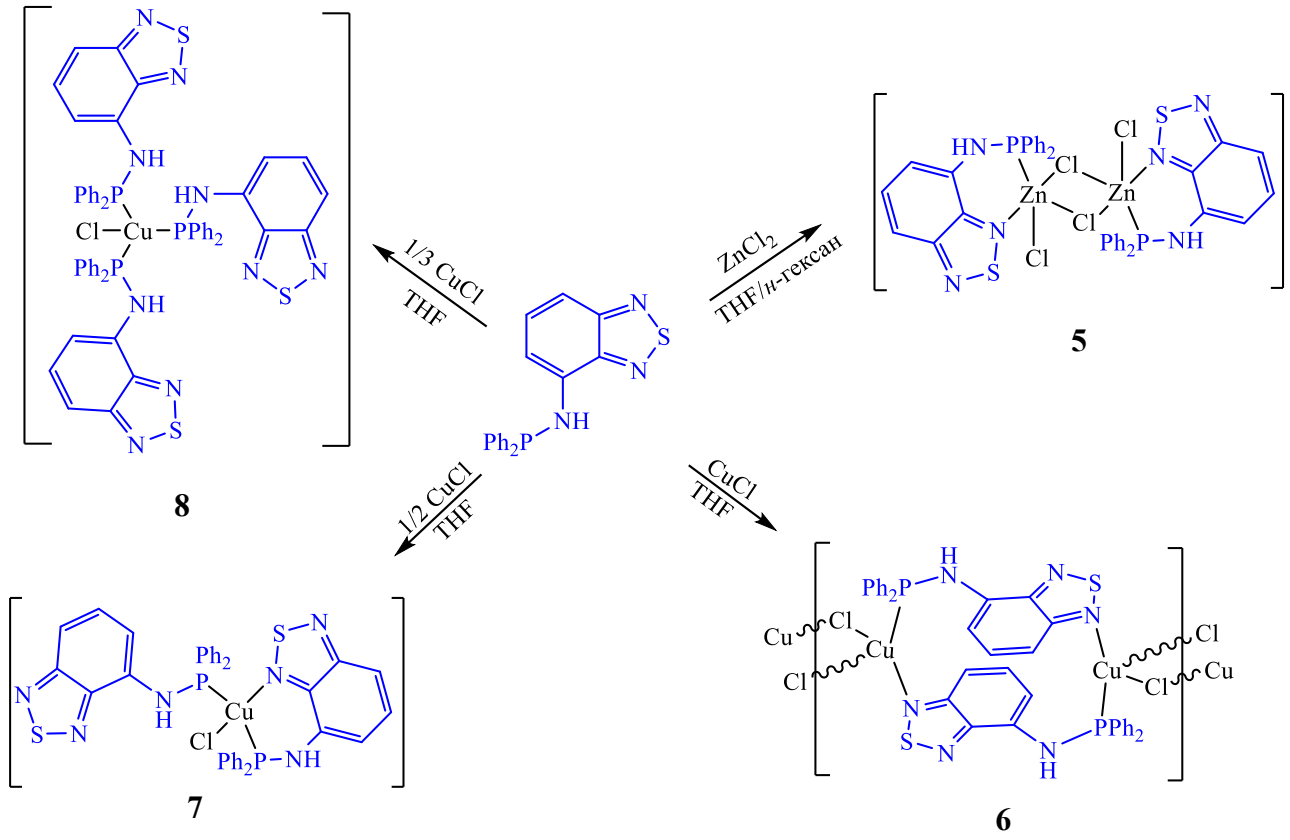


Схема 2.5. Схема синтеза комплексов Zn(II) и Cu(I) с **PN**

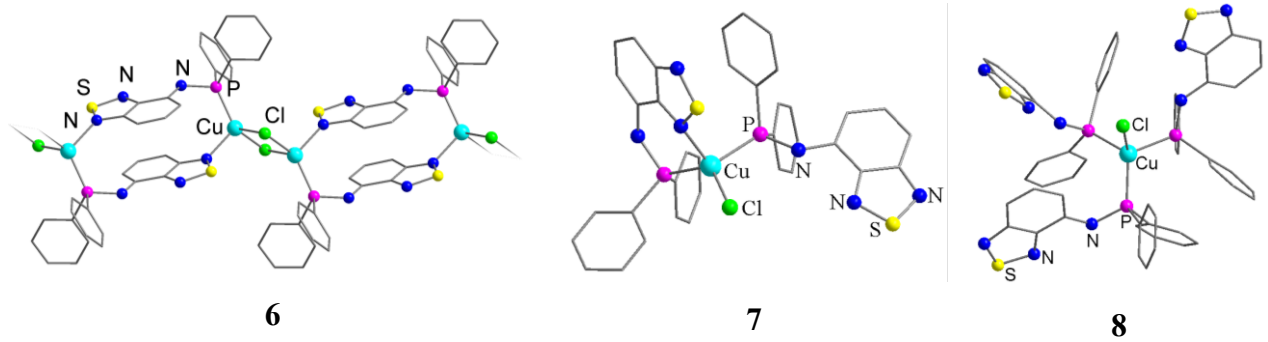


Рисунок 2.7. Строение комплексов Cu(I) с **PN** (**6**–**8**), атомы H не показаны

Комплекс цинка с **PN** получили по реакции с безводным $ZnCl_2$ в ТГФ. Медленная диффузия *н*-гексана в маточный раствор привела к образованию кристаллов соединения $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$ (**5**), и небольшого количества сокристаллизата $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}][ZnCl_2\{THF\}_2]$ (**5a**). В обоих случаях лиганд проявляет хелатную функцию, координируясь атомами N3 и P (рисунок 2.8). Основное отличие в строении комплексов друг от друга состоит в том, что первый мы отнесли к биядерному с двумя мостиковыми хлоридами. Второй следует отнести к моноядерному, хотя соседние молекулы комплексов располагаются относительно близко, и кратчайшие межмолекулярные расстояния Zn–Cl составляют 2.92 Å (ср. с соответствующими расстояниями 2.72 Å в $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$). Это обусловлено разными упаковочными эффектами молекул в соединениях: по-видимому, тот или иной вариант может быть стабилизирован за счет разной

ориентации фенильных групп лиганда **PN**. Как следствие, данные комплексы имеют потенциал в области создания «дышащих» кристаллов. Для изучения свойств биядерный комплекс получили в виде порошка высаживанием *н*-гексаном из раствора в ТГФ, промыли несколько раз эфиром и высушили при атмосферном давлении. Продукт был исследован с помощью порошковой рентгеновской дифракции, все основные рефлексы и их интенсивности совпадают с симулированными из данных монокристального РСА (рисунок П.1 в приложении). К сожалению, выделить сокристаллизат в значимых количествах не удалось, поэтому его фотофизические свойства не были изучены.

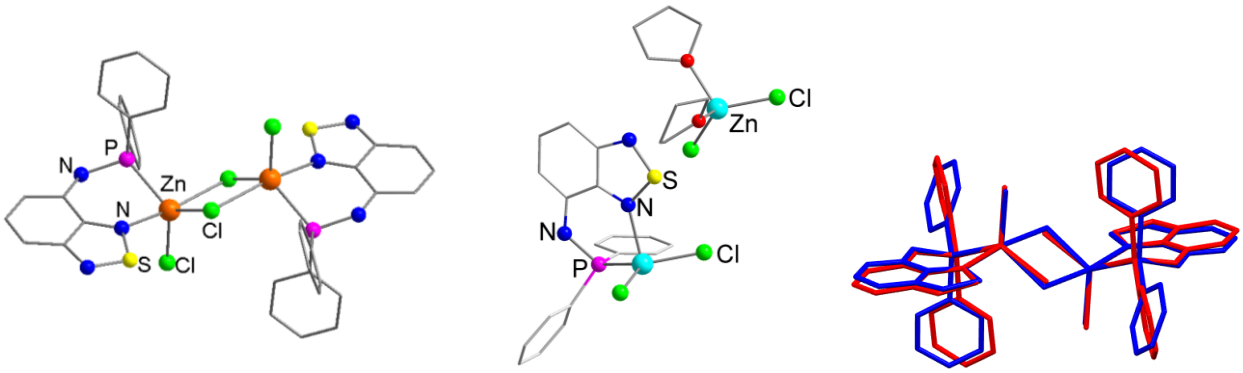


Рисунок 2.8. Строение $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$ (**5**) (слева) и $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}][ZnCl_2\{THF\}_2]$ (**5a**) (по центру). Наложение молекулы **5** (красным) и двух фрагментов $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]$ в **5a** (синим) (слева). Атомы H не показаны.

Синтез комплексов Pt(II), Pd(II) и Au(I) с 1,2-аминофосфином

Реакция **PN** с $[Pt(COD)Cl_2]$ или $[Pd(COD)Cl_2]$ в соотношении 1:1 в дихлорметане приводит к образованию плоскоквадратных комплексов $[MCl_2\{\mathbf{PN}\}]$, где M = Pt (**9**), Pd (**10**) (схема 2.6). В них органический лиганд координирован хелатно атомами P и N3 (рисунок 2.9). Комплексы Pd(II) и Pt(II) с **PN** в соотношении 1:2 не удалось получить при синтезе из $[Pt(COD)Cl_2]$ и $[Pd(COD)Cl_2]$ в дихлорметане и ТГФ. Выделить $[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}_2]$ (**11**) удалось при проведении реакции в MeCN (схема 2.6). В полученном соединении лиганды координированы монодентатно только атомами фосфора.

Комплекс золота $[AuCl\{\mathbf{PN}\}]$ (**13**) был получен взаимодействием [AuCl(ТНТ)] с **PN** в ацетонитриле (схема 2.6).. Координация аминофосфина к атому Au(I) осуществляется только атомом фосфора. Золото имеет характерное для него линейное координационное окружение (рисунок 2.9).

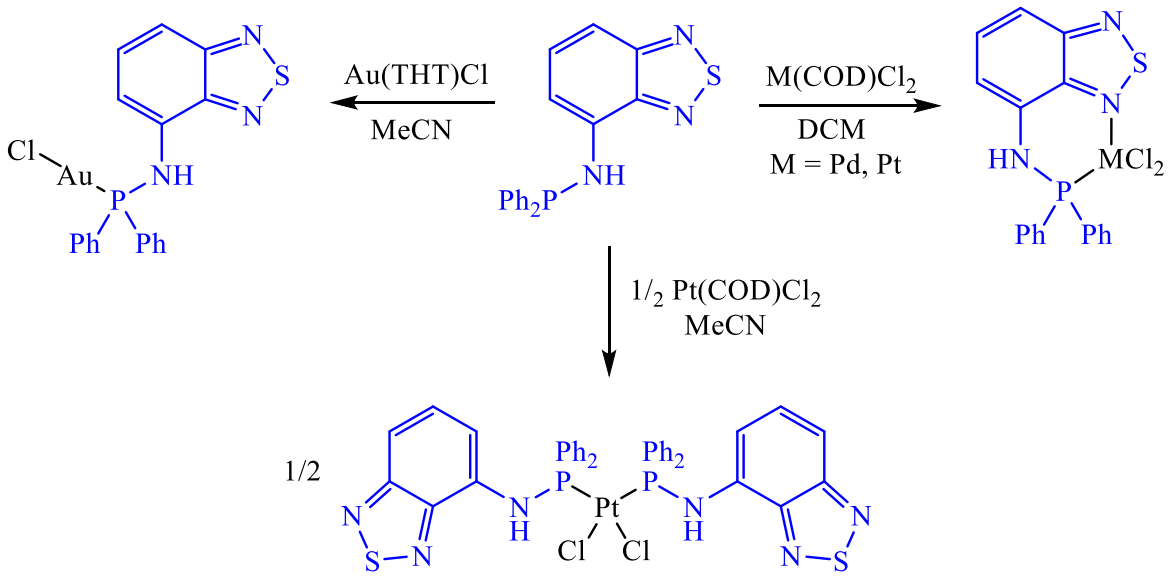


Схема 2.6. Схема синтеза комплексов **PN**: $[MCl_2\{\mathbf{PN}\}]$ (M = Pt, **9**; Pd, **10**), $[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}_2]$ (**11**) и $[AuCl\{\mathbf{PN}\}]$ (**13**)

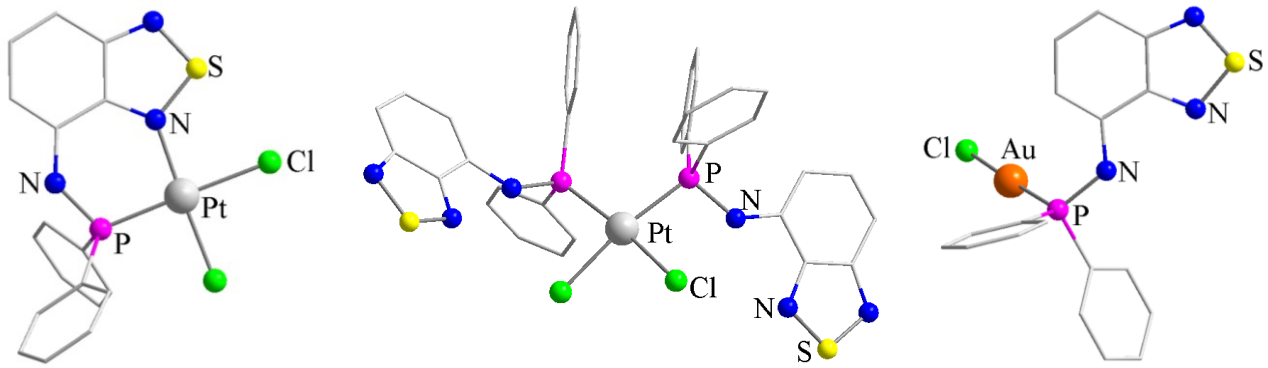


Рисунок 2.9. Строение комплексов $[MCl_2\{\mathbf{PN}\}]$ (M = Pt, Pd, на примере Pt; слева), $[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}_2]$ (по центру) и $[AuCl\{\mathbf{PN}\}]$ (справа). Атомы H не показаны

Взаимодействием **PN** с $ZnCl_2$ и $Pt(COD)Cl_2$ или Au(THT)Cl были получены двойная комплексная соль $[\{\mathbf{PN}\}_2PtCl]_2[Zn_2Cl_6]$ (**12**) и биядерный гетерометаллический комплекс $[Au\{\mathbf{PN}\}\{(\mathbf{PN})ZnCl_3\}]$ (**14**) (схема 2.7). Реакции проводили в ацетонитриле в соотношении **PN** : Zn : M = 2 : 2 : 1. В первом случае происходит перенос одного из хлоридных лигандов из окружения атома платины в окружение атома цинка. Это обусловлено, судя по всему, тем, что два аминофосфиновых лиганда не могут координироваться хелатным способом, формируя вокруг Pt плоскоквадратное окружение по стерическим причинам, из-за чего один из лигандов координируется монодентатно, уступая одно координационное место платины хлориду. В данном соединении цинк не координирован к аминофосфину, а выступает противоионом в виде $Zn_2Cl_6^{2-}$ (рисунок 2.10). В случае же **14** аминофосфиновые лиганды формируют линейное окружение Au(I) атомами P, а к цинку координируется один из этих лигандов.

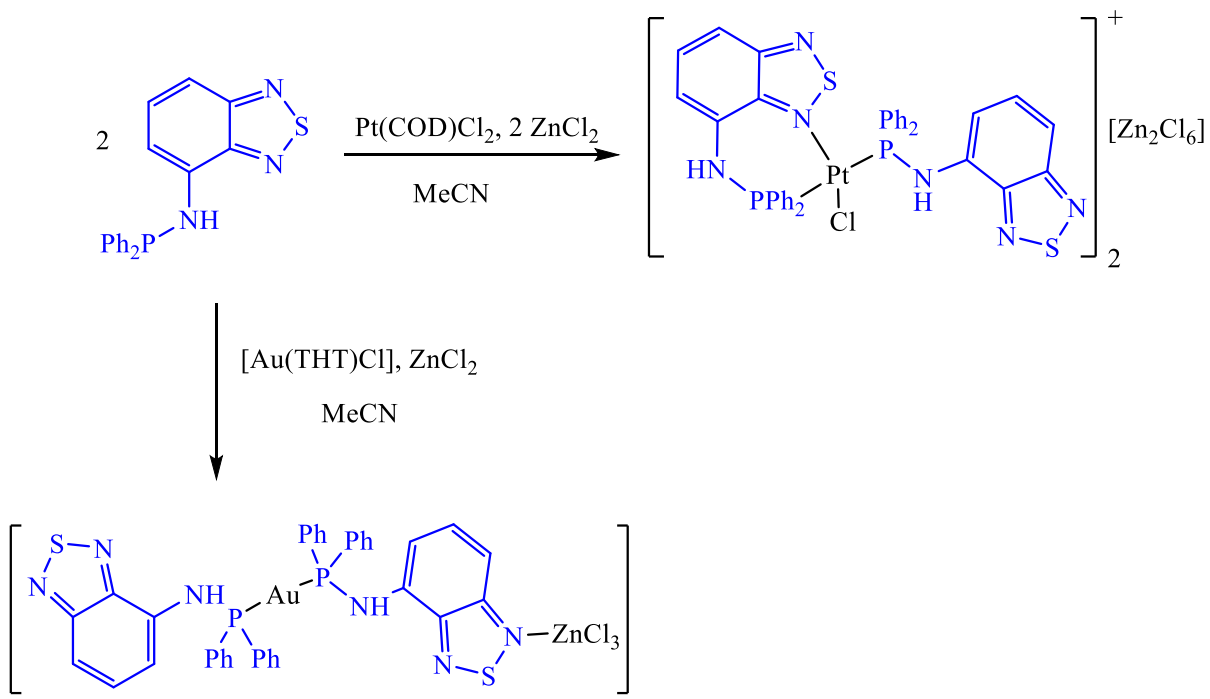


Схема 2.7. Схема синтеза [{**PN**}$_2$PtCl]$_2$[Zn$_2$Cl$_6$] (**12**) и [Au{**PN**}{(**PN**)ZnCl$_3$}] (**14**)

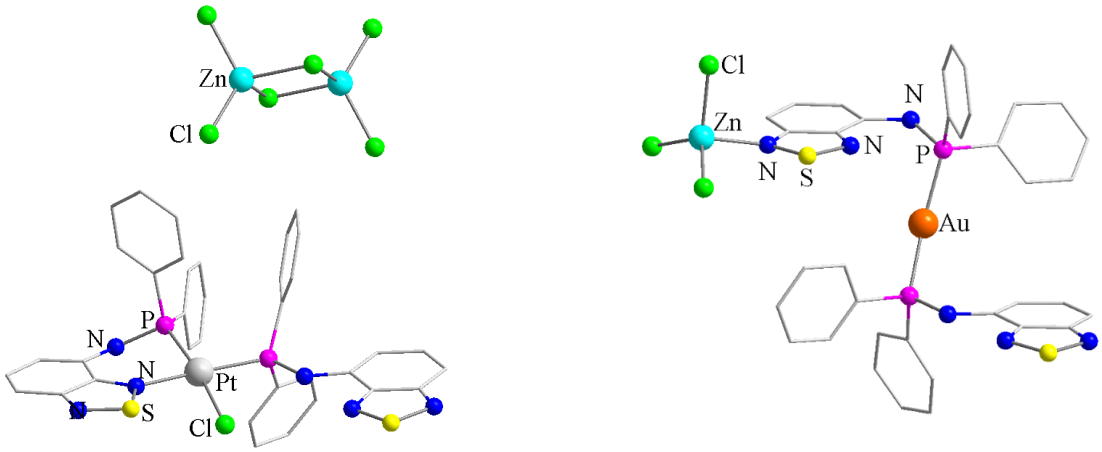


Рисунок 2.10. Строение [{**PN**}$_2$PtCl]$_2$[Zn$_2$Cl$_6$] (**12**, слева) и [Au{**PN**}{(**PN**)ZnCl$_3$}] (**14**, справа), атомы H не показаны

2.2.2. Комплексы с аминобисфосфином

Синтез комплексов Cu(I) и Zn(II) с аминобисфосфином

Взаимодействие **PNP** с безводным CuCl в эквимолярном соотношении в толуоле приводит к образованию темно-красного порошкообразного вещества [CuCl{**PNP**}]$_n$ (**15**) [124] (схема 2.8). Ввиду полной нерастворимости продукта в толуоле (результаты реакций в других растворителях приведены ниже) даже при нагревании не удалось получить монокристаллов соединения для РСА. Поэтому его структура была определена методом порошковой рентгеновской дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения

(рисунок 2.11). Соединение имеет цепочечное полимерное строение, органический лиганд координирован хелатно атомами P к одному атому Cu и N1 к другому атому Cu.

Экстракция полимерного комплекса **15** ТГФ приводит к его трансформации с образованием трехъядерного комплекса $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][CuCl_2]$ (**17**), выделенного в кристаллическом виде [124]. Аналогичный продукт наблюдается при обработке **15** ацетонитрилом. Следует отметить, что данное превращение обратимо: кипячение трехъядерного комплекса **17** в толуоле приводит к образованию полимерного комплекса **15**.

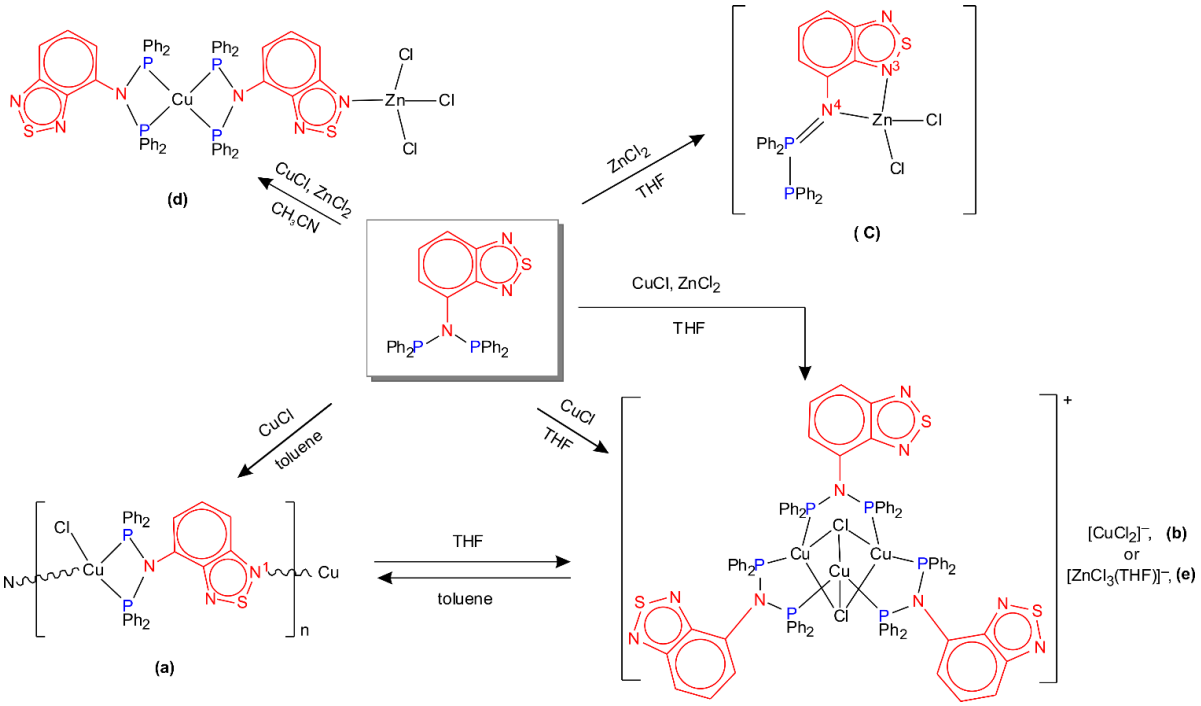


Схема 2.8. Схема синтеза комплексов с **PNP**: $[CuCl\{\mathbf{PNP}\}]_n$ (**15**, a), $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][CuCl_2]$ (**17**, b), $[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$ (**23**, c), $[Cu\{\mathbf{PNP}\}\{(\mathbf{PNP})ZnCl_3\}]$ (**24**, d), $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][ZnCl_3(thf)]$ (**18**, e).

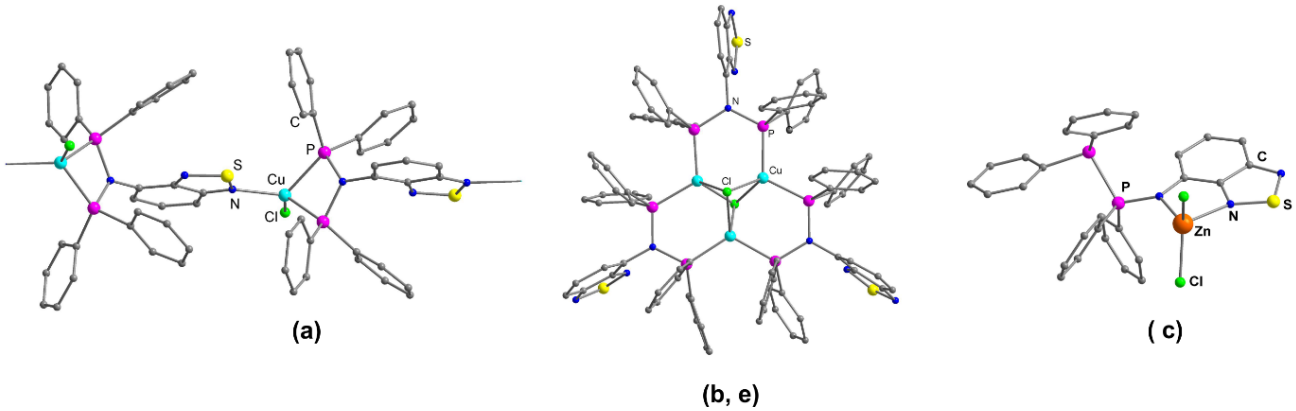


Рисунок 2.11. Строение комплексов с **PNP**: $[CuCl\{\mathbf{PNP}\}]_n$ (**15**, a), $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][CuCl_2]$ (**17**, b), $[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$ (**23**, c), $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][ZnCl_3(thf)]$ (e)

Известно, что в системах галогенид меди(I) – органический лиганд могут образовываться продукты, содержащие олигоядерные фрагменты Cu_xHal_x. С целью синтезировать соединение с подобным фрагментом была проведена реакция комплекса **15** с CuCl. Для этого эквимолярные

количества реагентов растворили в ацетонитриле. Через день на стенках колбы выросли кристаллы красного цвета, которые по данным РСА соответствуют слоистому координационному полимеру состава $[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2]_n$ (**16**, рисунок 2.12). Такой же продукт образуется при проведении реакции **PNP** с CuCl в соотношении 1:2 в ацетонитриле, что было установлено с помощью РФА (дифрактограмма по положению и интенсивности рефлексов соответствует симулированной из данных монокристальной дифракции для соединения **16**).

Полимерный комплекс $[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2]_n$ (**16**) ограниченно растворяется в ацетонитриле. Было замечено, что выдерживание 5 мг вещества в 10 мл ацетонитрила приводит к его полному растворению только через неделю. Еще через неделю из раствора образуются желтые кристаллы, которые по данным РСА соответствуют комплексу $[CuCl\{\mathbf{PN}\}_2]$ (**7**), содержащему трансформированный аминофосфиновый лиганд **PN** и описанному в разделе 2.2.1. Можно предположить, что на первой стадии полимер диссоциирует либо на биядерные, либо на четырехъядерные фрагменты состава $[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{MeCN\}_2]$ и $[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2\{MeCN\}_2]$, в которых затем лиганд трансформируется с разрывом связи N–P и образованием связи N–H в лиганде в комплекс **7**.

Реакция **PNP** с CuCl в соотношении 1:2 в ацетонитриле с последующим добавлением пиридина (0.5 мл в 5 мл ацетонитрила) приводит к образованию молекулярного биядерного продукта состава $[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{Py\}_2]$ (**19**, рисунок 2.12). Данный комплекс можно представить как половину фрагмента полимерного $[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2]_n$ (**16**), где к атомам меди вместо атомов хлора второй половины координированы атомы азота пиридильных лигандов. Расстояние между атомами меди составляет 2.61 Å, что немного меньше расстояний Cu–Cu в трехъядерном комплексе 2.80 – 2.88 Å. Данное расстояние меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Cu(I) (2.80 Å) [60].

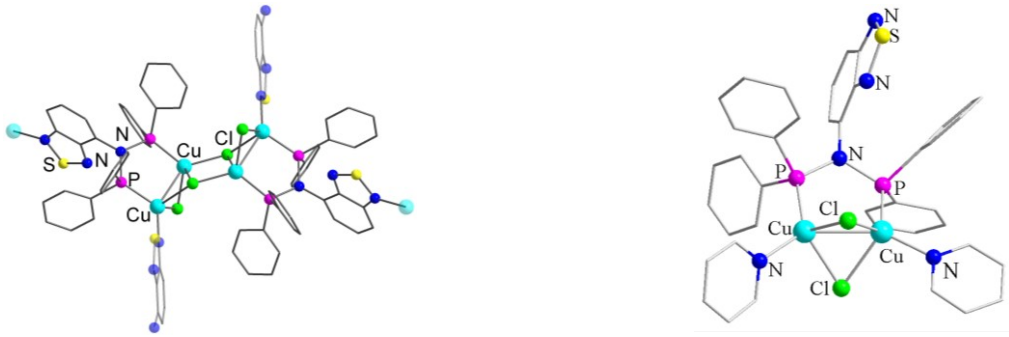


Рисунок 2.12. Строение фрагмента комплекса $[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2]_n$ (**16**, слева) и комплекса $[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{Py\}_2]$ (**19**, справа)

Взаимодействие **PNP** с $ZnCl_2$ в ТГФ приводит к изомеризации лиганда в результате миграционного внедрения дифенилфосфиновой группы по связи P–N с образованием комплекса $[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$ (**23**, схема 2.9), охарактеризованного РСА, РФА (рисунок П.2 в приложении) и

элементным анализом [124]. Соответствующая перегруппировка фрагмента {PNP} в фрагмент {PPN} была ранее описана в литературе для аминофосфинов другого строения под действием различных кислот Льюиса, например H^+ [129] или Al^{3+} [130]. В принципе, такой процесс обратим, и его направление зависит от природы заместителя у атома N, кислоты Льюиса и/или условий среды. В случае реакции **PNP** с $ZnCl_2$ в thf-d_8 при комнатной температуре исходная форма **PNP** полностью превращается в **PPN** через 5 сут. по данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии (рисунок 2.13). Однако комплекс [$ZnCl_2${**PPN**}] в ДМСО-d_6 при комнатной температуре в течение одного часа трансформируется обратно в форму **PNP**, сосуществующую с **PPN** (молярное соотношение около 1 : 0.7), тогда как дальнейшее хранение раствора в течение недели привело к деградации комплексов до ряда неидентифицированных продуктов.

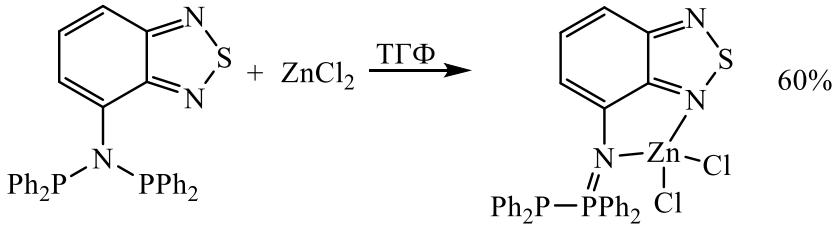


Схема 2.9. Схема реакции $ZnCl_2$ с **PNP** с изомеризацией лиганда и образованием [$ZnCl_2${**PPN**}] (**23**)

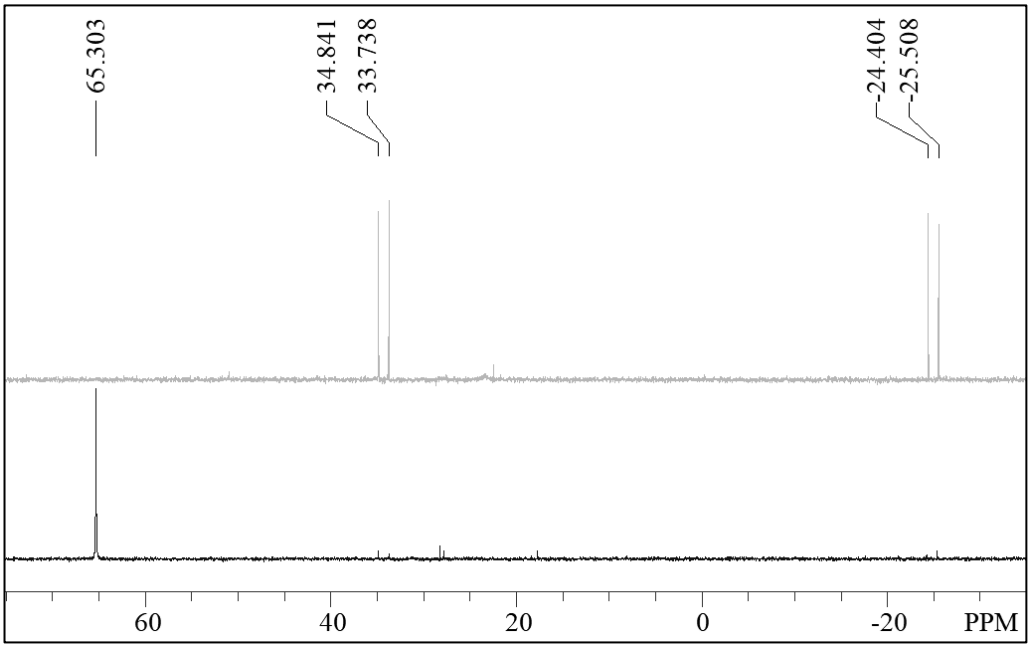


Рисунок 2.13. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР-спектр для раствора смеси **PNP** и $ZnCl_2$ в ТГФ-d_8 сразу после смешения (внизу) и через 5 суток (вверху)

Чтобы установить, как влияет совместное присутствие ионов Cu(I) и Zn(II) на перегруппировку форм **PNP** – **PPN**, была проведена реакция **PNP** с CuCl и $ZnCl_2$ в соотношении 2:1:1 в ацетонитриле, в результате чего выделен гетерометаллический комплекс [Cu{**PNP**}{(**PNP**)$ZnCl_3$}] (**24**, рисунок 2.14). В нем к атому Cu(I) два лиганда **PNP**

координированы хелатно атомами фосфора, а хлоридный лиганд из окружения меди перешел в координационное окружение иона цинка с образованием фрагмента $ZnCl_3$, к которому также координирован один из **PNP** лигандов атомом N1 гетероцикла. При проведении аналогичной реакции в ТГФ образуется комплекс $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][ZnCl_3(thf)]$ (**18**) в котором катион имеет строение, аналогичное описанному выше чисто медному $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][CuCl_2]$ (**17**). При проведении реакции **PNP** с Cu(I) и Zn(II) в толуоле был выделен вышеописанный полимерный комплекс $[CuCl\{\mathbf{PNP}\}]_n$ (**15**), не содержащий цинка. Таким образом, в присутствии Cu(I) стабильна исходная форма **PNP**.

При введении комплекса $[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$ (**24**) в реакцию с CuCl в ацетонитриле и кристаллизации наслаиванием диэтилового эфира был выделен комплекс неожиданного строения $[ZnCl_2Cu(\mu_2\text{-}Cl)\{\mathbf{PN}\}\{Ph_2P(O)PPh_2\}]$, содержащий лиганды **PN** и $Ph_2P(O)PPh_2$ (рисунок 2.14). Таким образом, произошел гидролиз и окисление исходного лиганда под действием небольших количеств воды и воздуха, попавших в реакционную смесь.

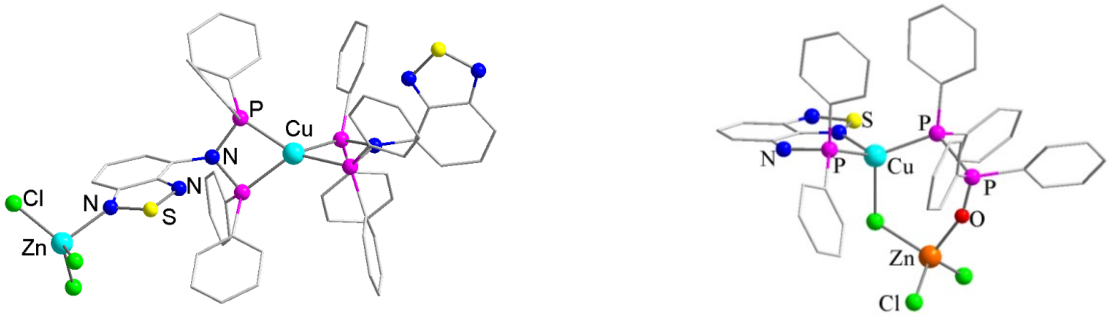


Рисунок 2.14. Строение $[Cu\{\mathbf{PNP}\}\{\mathbf{(PNP)}ZnCl_3\}]$ (**24**, слева) и $[ZnCl_2Cu(\mu_2\text{-}Cl)\{\mathbf{PN}\}\{Ph_2P(O)PPh_2\}]$ (справа), атомы H не показаны

Синтез комплексов Pt(II), Pd(II) и Au(I) с аминобисфосфином

Комплексы Pt(II) и Pd(II) с **PNP** состава $[M\{\mathbf{PNP}\}Cl_2]$ (M = Pt (**20**), Pd (**21**)) были получены по реакции эквимолярных количеств **PNP** и $[Pd(COD)Cl_2]$ или $[Pt(COD)Cl_2]$ в CH_2Cl_2 (схема 2.10) [124]. Кристаллы соединений **20** и **21**, пригодные для РСА, были получены медленным упариванием растворителя. Они представляют собой плоско-квадратные комплексы с хелатной координацией аминобисфосфинового лиганда к металлу (рисунок 2.15).

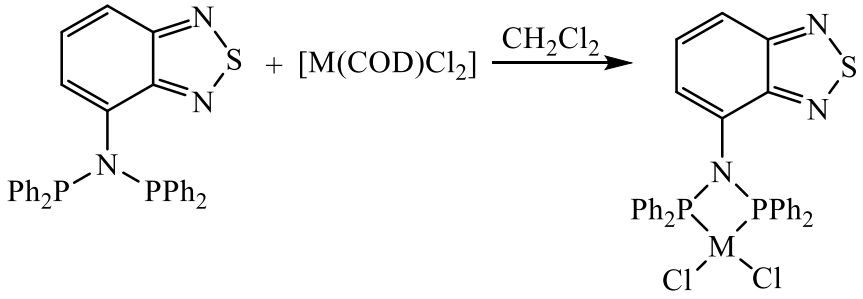


Схема 2.10. Схема реакции $[M(COD)Cl_2]$ с **PNP** (M = Pt, Pd)

Реакция **PNP** с $[Pt(COD)Cl_2]$ и $ZnCl_2$ в ацетонитриле приводит к образованию $[Pt\{\mathbf{PNP}\}_2][Zn_2Cl_6]$ (**22**), в котором к атому платины хелатно координированы две молекулы аминофосфинового лиганда, а хлоридные лиганды присутствуют в виде лигандов в анионе $[Zn_2Cl_6]^{2-}$. При воспроизведении реакции также был получен изомерный комплекс $[Pt\{(\mathbf{PNP})ZnCl_3\}_2]$, в котором атомы азота гетероциклов координированы к атомам цинка фрагментов $ZnCl_3^-$. В качестве примеси был выделен еще один комплекс состава $[Pt\{\mathbf{PNP}\}_2][\{NH_2\text{-btd}\}ZnCl_3]_2$ (рисунок 2.15). Образование такого комплекса, по-видимому, вызвано гидролизом или окислением исходного лиганда следовыми количествами воды или кислорода воздуха.

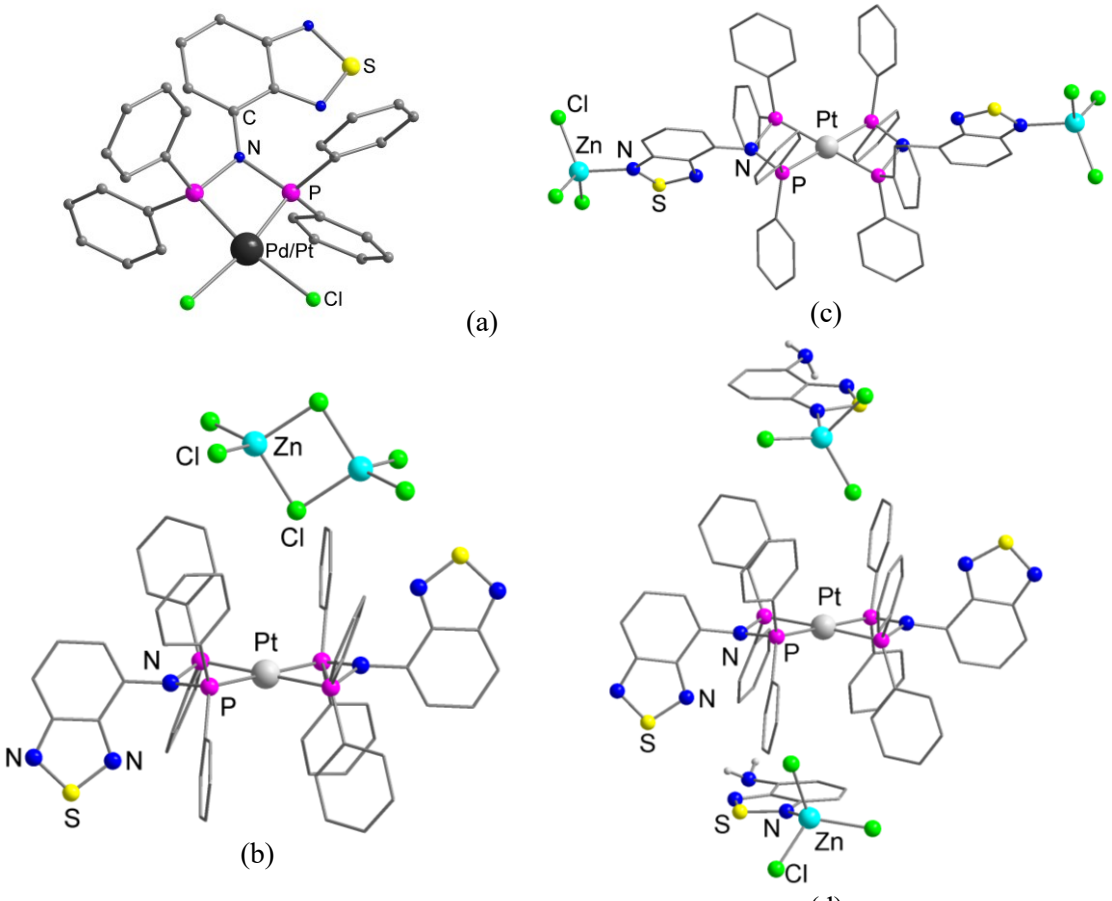


Рисунок 2.15. Строение комплексов $[M\{\mathbf{PNP}\}Cl_2]$ (M = Pd, **20** и Pt, **21**; a), $[Pt\{\mathbf{PNP}\}_2][Zn_2Cl_6]$ (b), $[Pt\{(\mathbf{PNP})ZnCl_3\}_2]$ (c) и $[Pt\{\mathbf{PNP}\}_2][\{NH_2\text{-btd}\}ZnCl_3]$ (d), атомы H и сольватные молекулы не показаны

Интересно, что в комплексах Cu, Pd и Pt с хелатной координацией лиганда **PNP** двумя атомами P внутрилигандное расстояние P···P и угол P-N-P заметно меньше (на 0.3 – 0.4 Å и 20 – 25°, соответственно), чем в случае свободного аминобисфосфина (таблица 2.1). Наименьшие значения наблюдаются для соединений $[M\{\mathbf{PNP}\}Cl_2]$ (**20** и **21**). В этих же комплексах двугранный угол между плоскостями фрагмента btd и плоскостью P-N-P значительно меньше, чем в остальных случаях. По-видимому, это связано с более «компактной» геометрией металлоцикла в

20 и **21**, благодаря чему бензотиадиазольный фрагмент может располагаться практически в одной плоскости с фрагментом {PNP}. Отметим, что оптимизированные методом DFT модельные молекулы [Pt{**PNP**}Cl_2] с разным двухгранным углом (0 и 69°) имеют близкие друг к другу геометрические характеристики металлоцикла. Таким образом, в **20** и **21** неподеленная пара азота аминогруппы сопряжена с π-системой btd, а в остальных соединениях с **PNP** этого сопряжения не происходит из-за некопланарности фрагментов {PNP} и {btd}. Это было также подтвердено с помощью DFT расчетов для модельных молекул [124].

Таблица 2.1. Внутрилигандные расстояния P···P, углы P-N-P, длины связей M–P и двугранные углы δ между плоскостями, образованными фрагментами {P-N-P} и {btd} в **PNP** и его комплексах с хелатной координацией атомами P.

Соединение	P···P, Å	P-N-P, град.	M-P, Å	δ, град.
PNP (**2**)	3.06	123.6	–	83.6
[Pd{**PNP**}Cl_2] (**21**)	2.62	98.8	2.20–2.21	7.2
[Pt{**PNP**}Cl_2] (**20**)	2.61	98.6	2.19–2.20	7.4
[Pt{(**PNP**)$ZnCl_3$}$_2$]	2.67	102.3	2.29–2.30	100.9
[Pt{**PNP**}$_2$][{NH_2-btd}$ZnCl_3$]	2.66	101.6–101.7	2.29–2.30	87.6–93.2
[Cu{**PNP**}{(**PNP**)$ZnCl_3$}] (**24**)	2.74–2.75	105.7–106.6	2.27–2.31	88.9–96.9

2.2.3. Комплексы с бисаминофосфином

Синтез комплексов Cu(I) и Zn(II) с бисаминофосфином

Реакцию комплексообразования **NPN** с $ZnCl_2$ проводили в ТГФ; из-за высокой растворимости продукта в этом растворителе не удалось получить кристаллы, пригодные для РСА. Поэтому растворитель был заменен на толуол, из соответствующего раствора было выделено два вида кристаллов, различающихся по габитусу – ромбических и призматических. Кристаллы соответствуют двум разным изомерным комплексам [$ZnCl_2${**NPN**}]$_2$ (**25a** и **25b**, рисунок 2.16) [125]. Из-за близких химических свойств эти фазы не удалось разделить. Оба соединения содержат сольватные молекулы растворителя, и при высушивании происходит их потеря, приводящая к структурным перестройкам, что было установлено с помощью РФА (рисунок П.3 в приложении).

Согласно данным РСА, в обоих изомерах **25a** и **25b**, имеющих биядерное строение, каждый из двух лигандов координирован мостиковым способом атомами N1 обоих бензотиадиазольных фрагментов [125]. Основное отличие в строении изомеров друг от друга состоит в разной направленности аминофосфиновых лигандов. В **25a** фрагменты btd соседних лигандов направлены в одну сторону (тип «голова к голове»), в **25b** кристаллах – в противоположные

стороны (тип «голова к хвосту»; рисунок 2.16). В результате первый комплекс характеризуется точечной симметрией C_2, а второй – C_{2h}. Молекулы комплексов в обеих структурах имеют квадратно-призматические полости, вмещающие по одной молекуле толуола (рисунок 2.17, вверху). Ароматические фрагменты молекул толуола не параллельны плоскости, образованной каким-либо из фрагментов btd. Плоскости молекул толуола перпендикулярны диагоналям Zn···Zn (в случае **25a**) или P···P (в случае **25b**) в молекулах комплексов. Из-за разного расположения молекул толуола наблюдаются количественные различия в геометрии полостей. В структуре **25a** внутримолекулярные расстояния Zn···Zn (11,6 Å) и P···P (11,4 Å) сравнимы друг с другом, тогда как в **25b** они различаются и составляют 12.9 и 10.4 Å соответственно.

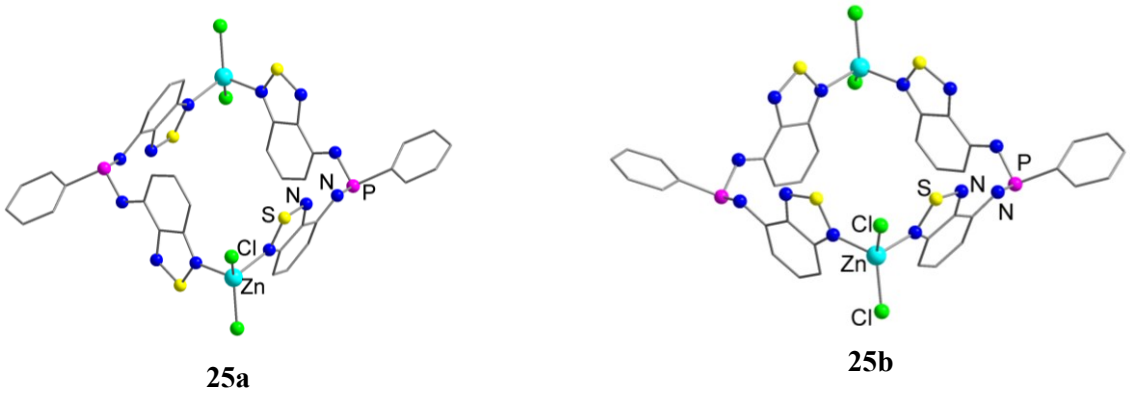
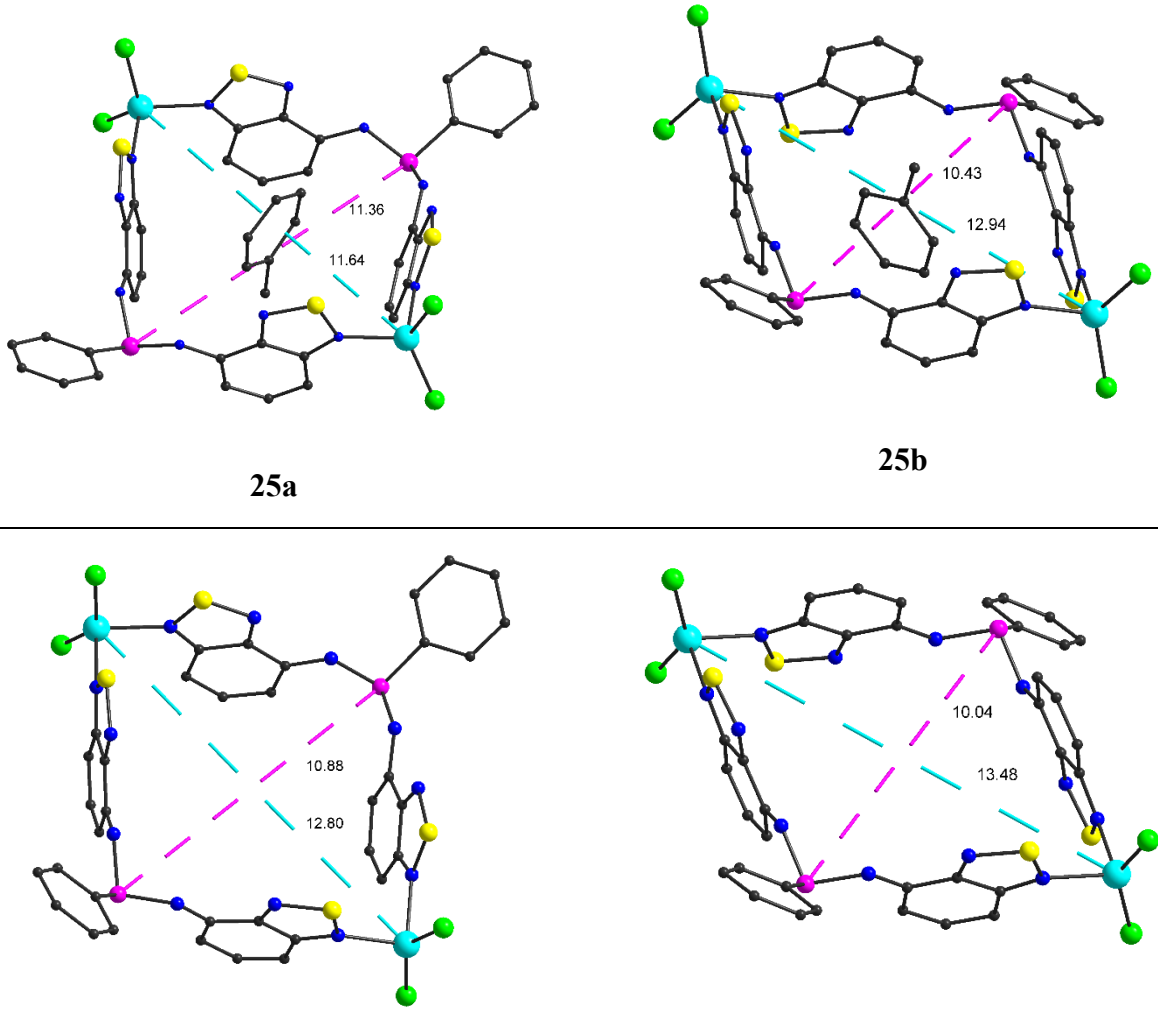


Рисунок 2.16. Строение двух изомеров $[ZnCl_2\{NPN\}]_2$, атомы H и сольватные молекулы не показаны.

При оптимизации геометрии молекул комплексов в отсутствие молекулы толуола с помощью DFT расчетов в обоих случаях происходит изменение геометрии с удлинением расстояний Zn···Zn и укорочением расстояний P···P (рисунок 2.17, внизу) [125]. В результате геометрия **25a** изменяется сильнее при исключении толуола, чем **25b**, а их полости становятся похожими. Это означает, что конформация комплекса **25a** с близкими диагональными расстояниями Zn···Zn и P···P стабилизируется включением молекулы толуола, а не связана с расположением лигандов по типу «голова к голове». Рассчитанная энергия Гиббса молекул **25a** и **25b** сравнима (разница 4.1 кДж/моль), что свидетельствует о равновероятном образовании изомеров «голова к голове» или «голова к хвосту» в растворе. В полости, в принципе, могут включаться и другие молекулы малого объема. Используя агенты, образующие специфические взаимодействия с комплексом, потенциально возможно стабилизировать тот или иной изомер и выделить таким образом **25a** или **25b** в индивидуальном виде.

В реакции эквимолярных количеств **NPN** и CuCl получили нерастворимый в ТГФ мелкодисперсный осадок $[CuCl\{\mathbf{NPN}\}]_n$ (**26**) [125]. Для получения кристаллов, пригодных для РСА, в гомогенный раствор **NPN** в ТГФ добавили твердый CuCl и оставили без перемешивания.

Постепенно на поверхности CuCl образовались крупные кристаллы **26**. По данным РСА, медный комплекс представляет собой координационный цепочечный полимер (рисунок 2.18); в нем фрагменты $\{Cu_2Cl_2\}$ связаны между собой двумя аминофосфиновыми лигандами, каждый из которых координирован атомами P и N одного из тиадиазольных фрагментов. Таким образом, строение комплекса подобно таковому для $[CuCl\{\mathbf{PN}\}]_n$ (**6**). Второй тиадиазольный фрагмент, не связанный с медью, вступает в «π-стэкинговые» взаимодействия с эквивалентным ему из соседней полимерной цепи.



25a **25b**

Рисунок 2.17. Изображение молекул толуола внутри полости **25a** и **25b** в кристалле (вверху). Молекулы **25a** и **25b** без толуола, оптимизированные с помощью DFT расчетов (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP, внизу). Атомы H не показаны.

При соотношении **NPN** : CuCl = 3:1 в ТГФ получен комплекс состава $[CuCl\{\mathbf{NPN}\}_3]$ (**27**). Для получения кристаллов, пригодных для РСА, в гомогенный раствор **NPN** в ТГФ добавили твердый CuCl и оставили без перемешивания, так же, как и в случае полимерного комплекса **26**. В данном комплексе к атому меди (I) координированы три лиганда **NPN** атомами фосфора; атомы азота гетероцикла в координации не участвуют (рисунок 2.18), подобно тому, как наблюдалось в

случае [CuCl{**PN**}$_3$] (**8**). Данный комплекс имеет плохую растворимость в ацетонитриле, чуть лучше растворяется в ТГФ.

Комплекс состава [CuCl{**NPN**)}$_2$] получить не удалось. При проведении реакции с мольным соотношением реагентов 2:1 в ТГФ образуется смесь кристаллов **26** и **27**. Судя по всему, движущей силой данной реакции является выпадение малорастворимого соединения **26** в осадок.

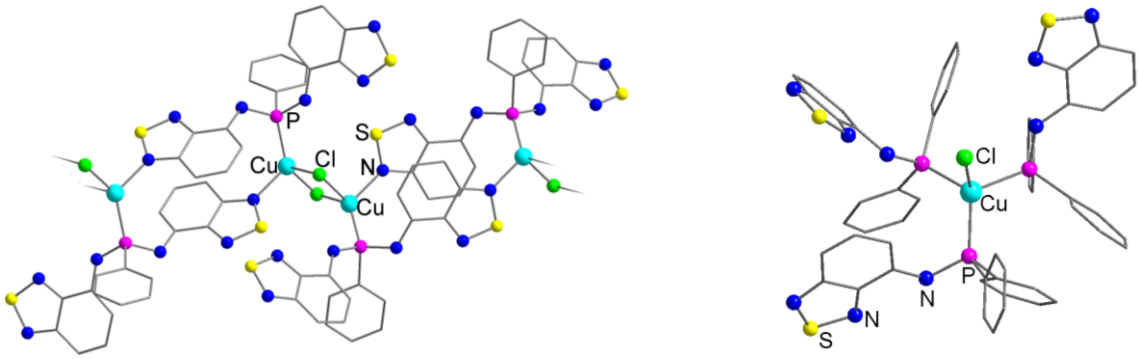


Рисунок 2.18. Строение комплексов [CuCl{**NPN**}]$_n$ (**26**) и [CuCl{**NPN**}$_3$] (**27**), атомы H и сольватные молекулы не показаны

Синтез комплексов Pt(II) с бисаминофосфином

Реакция **NPN** с [Pt(COD)Cl$_2$] в мольном соотношении 2 : 1 в ТГФ приводит к образованию комплекса [PtCl$_2${**NPN**}$_2$] (**28**) с двумя органическими лигандами, координированными монодентатно атомами P (рисунок 2.19). Этот же комплекс образуется при эквимолярном соотношении исходных реагентов; получить хелатный комплекс с **NPN**, аналогичный таковому с лигандом **PN**, координированным атомами P и N, не удалось.

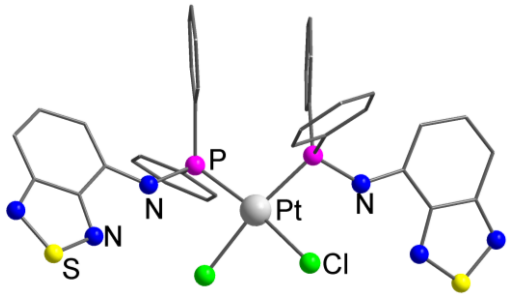


Рисунок 2.19. Строение комплекса [PtCl$_2${**NPN**}$_2$] (**28**), атомы H и сольватные молекулы не показаны

Реакция **NPN** с [Pt(COD)Cl$_2$] и ZnCl$_2$ в ацетонитриле приводит к образованию двойной комплексной соли [PtCl{**NPN**}]$_2$[ZnCl$_4$] (**29**). Он образуется при взаимодействии реагентов как в соотношении 2:2:1, так и при соотношении 2:1:1. Комплекс с двумя координированными лигандами **NPN** в этих условиях не образуется. Пригодные для РСА кристаллы **29** были получены аккуратным наслаиванием диэтилового эфира на ацетонитрильный раствор. Также вещество было получено в виде порошка путем перемешивания реагентов в ацетонитриле.

Соответствие полученного порошкообразного соединения кристаллической структуре установили с помощью РФА – дифрактограмма порошка идентична дифрактограмме, симулированной из данных монокристальной рентгеновской дифракции. Хранение вещества без растворителя в атмосфере аргона довольно быстро приводит к потере сольватных молекул, что видно по изменению дифрактограмм. Крупные монокристаллы также быстро теряют сольватные молекулы и при этом растрескиваются.

В структуре **29** содержатся катионы $[PtCl\{\mathbf{NPN}\}]^+$, в которых лиганд координирован к иону платины тридентатно атомами N3 обоих бензотиадиазольных фрагментов и атомом P (рисунок 2.20). Это единственный на сегодняшний день пример с такой координацией **NPN**. В данном комплексе фрагменты btd располагаются в одной плоскости в отличие от остальных соединений, в которых они значительно развернуты друг относительно друга. В структуре соседние катионы располагаются друг относительно друга таким образом, что один фрагментов btd лежит над атомом металла другого катиона.

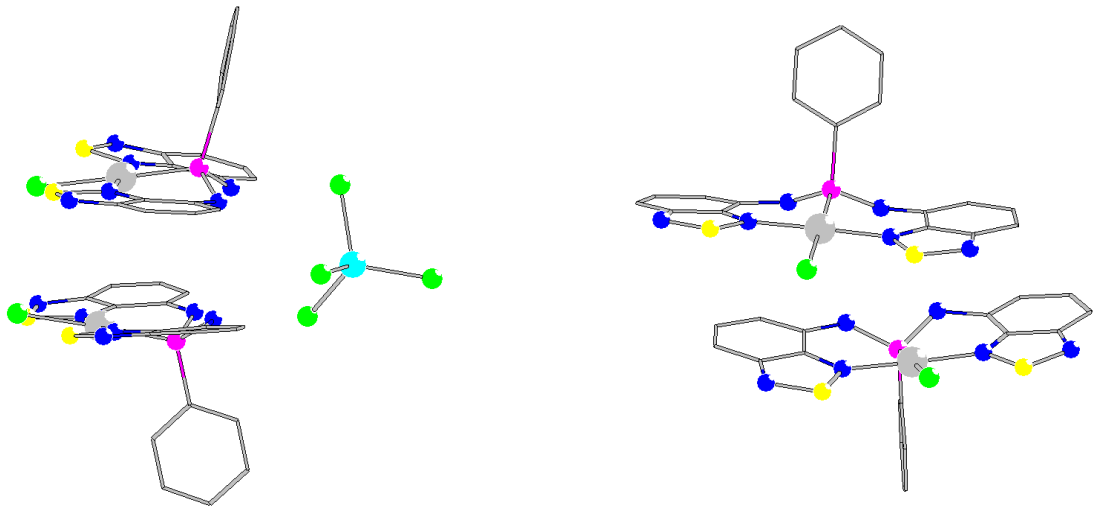


Рисунок 2.20. Строение комплекса $[PtCl\{\mathbf{NPN}\}]_2[ZnCl_4]$ (**29**) в двух проекциях; слева – два катиона и анион, справа – два катиона. Атомы H и сольватные молекулы не показаны

2.2.4. Комплексы с 1,3-аминофосфином

Были получены два координационных соединения меди(I) с лигандами **PCN** и пиридином: моноядерный $[Cu\{\mathbf{PCN}\}\{Py\}_2]$ (**30**) и биядерный $[Cu\{\mathbf{PCN}\}\{Py\}]_2$ (в двух полиморфных модификациях **31a** и **31b**) (схема 2.11) [131]. Для синтеза этих комплексов эквимолярные количества **PCN** и CuCl растворяли в пиридине. Кристаллы моноядерного комплекса **30** получены наслаиванием гексана на пиридиновый раствор. В аналогичном эксперименте, но с использованием диэтилового эфира в качестве осаждающего растворителя, образовался продукт **31a**. В немного других условиях (медленное добавление диэтилового эфира вместо быстрого) было выделено небольшое количество кристаллов другой фазы того же состава **31b** в смеси с

двумя полиморфными модификациями [$Cu(Ph_2POO)_2(Py)_2$], идентифицированными с помощью РСА. Фазы [$Cu(Ph_2POO)_2(Py)_2$] образовались в результате окислительного превращения **PCN** до Ph_2POO^- и Cu(I) до Cu(II) при действии кислорода воздуха, попавшего в реакционную смесь при переливании растворов. По данным ЯМР, в продуктах **30** и **31a** не содержится формы Ph_2POO^-, и в растворе присутствует одна форма **PCN**. Согласно данным РФА, основная часть выделенных продуктов из смесей пиридин-гексан и пиридин-эфир соответствует фазам **30** и **31a**, соответственно (рисунки П.4 и П.5 в приложении).

В соединениях **30**, **31a** и **31b** аминофосфин координирован к атомам меди монодентатно атомом Р (рисунок 2.21). В случае **30** комплекс моноядерный; к центральному атому помимо аминофосфина координированы две молекулы пиридина и хлорид. В структурах **31a** и **31b** содержатся биядерные центросимметричные комплексы, в которых к каждому центральному атому координирован аминофосфин, пиридин и два мостиковых хлорида. Таким образом, во всех структурах присутствует фрагмент {CuCl(**PCN**)(Py)}: в случае **30** он дополнен молекулой пиридина, а в случае **31a** и **31b** два {CuCl(**PCN**)(Py)} объединены за счет мостиковых хлоридов. Наиболее значимое отличие геометрии координационного узла в комплексе **31a** от такового в **31b** состоит в том, что в первом одна связь Cu–Cl длиннее другой (2.46 и 2.40 Å), а во втором обе связи имеют одинаковую длину (2.40 Å). Кроме того, внутримолекулярное расстояние Cu···Cu в **31a** (3.03 Å) короче, чем в **31b** (3.16 Å).

В реакции **PCN** с [(THT)AuCl] в THF были получены две полиморфные модификации комплекса [AuCl{**PCN**}] – **32a** и **32b** [132]. В обеих полиморфных модификациях атом золота имеет линейное координационное окружение атомом Р аминофосфина и хлоридом (рисунок 2.21). Геометрия молекулы **32a** отличается от **32b** значением торсионного угла {Au–P–C–N} (56.2° в **32a** против 165.7° в **32b**). Согласно расчетам DFT, энергия Гиббса для молекул сравнима (разница энергий менее 1 кДж/моль), а рассчитанный энергетический барьер (как в вакууме, так и в среде ТГФ), соответствующий переходу от **32a** к **32b**, составляет 30 кДж/моль. Это означает, что конформеры **32a** и **32b** могут переходить друг в друга в растворе, что подтверждается наличием одного набора сигналов в ЯМР-спектрах. При кристаллизации реализуется либо тот, либо другой конформер, в зависимости от незначительного изменения условий (скорость концентрирования раствора). Фазовый состав полученных комплексов Au(I), выделенных в индивидуальном виде, установлен методом порошковой дифракции: по данным РФА, образцы веществ содержат одну фазу, соответствующую кристаллической структуре **32a** или **32b** (рисунки П.6 и П.7 в приложении). Помимо π-π взаимодействий, характерных для соединений с ароматическими циклами, в структурах не выявлено заметных внутри- и межмолекулярных взаимодействий и аурофильных контактов.

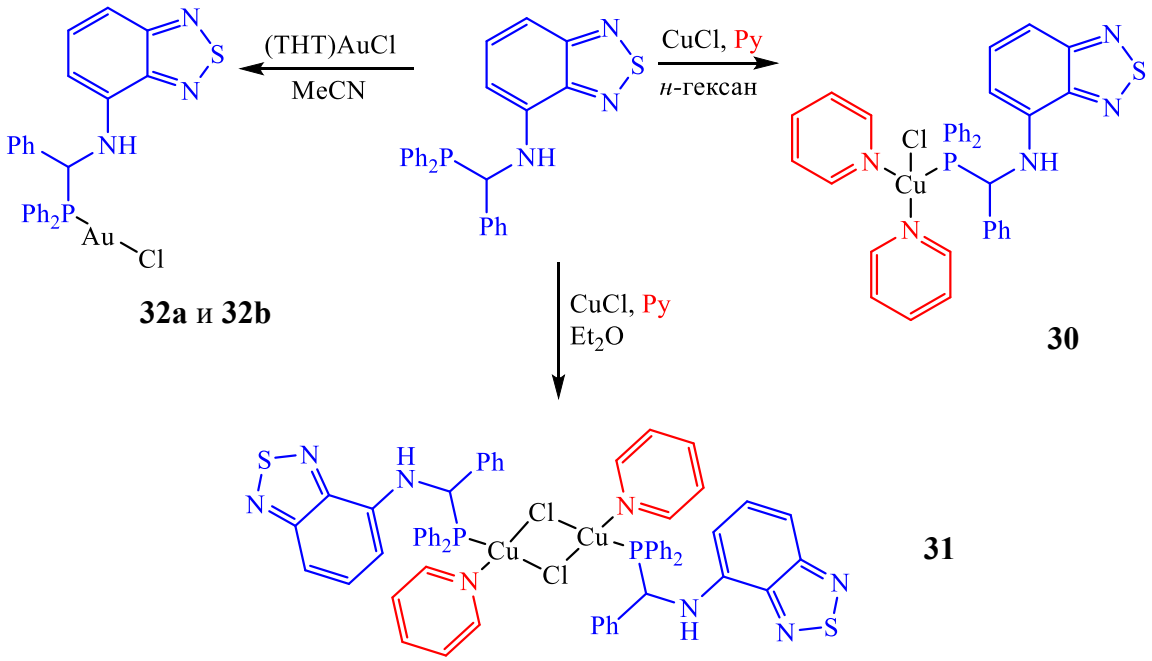


Схема 2.11. Схема синтеза комплексов Cu(I) и Au(I) с **PCN**

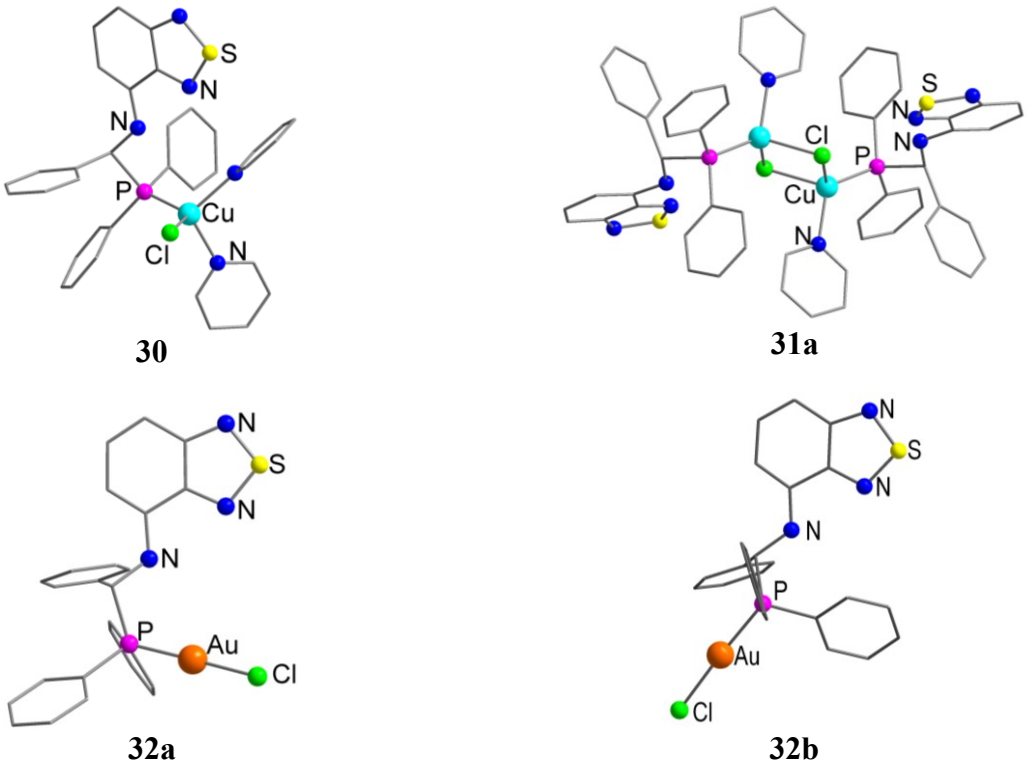


Рисунок 2.21. Строение комплексов с **PCN**, атомы H не показаны

2.3. Изучение фотофизических свойств

Методы квантово-химического описания соединений

Возбужденные состояния производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола часто представляют собой состояния с переносом заряда. Как упоминалось ранее, рассчитанное значение энергии состояний с переносом заряда сильно зависит от величины точной обменной энергии из метода

Хартри-Фока в гибридных функционалах. В большинстве случаев TD-DFT расчеты с функционалом PBE0 (25% HF обменной энергии) дают приемлемые результаты, согласующиеся с экспериментальными данными, поэтому по умолчанию нами использовался функционал PBE0. В ряде случаев, PBE0 не очень хорошо воспроизводит профиль поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния, и оптимизация геометрии возбужденных состояний приводит к геометриям с нереалистично низкими энергиями переходов, или с сильно искаженными торсионными и валентными углами по сравнению с экспериментальными. В этом случае оптимизация геометрии проводилась с использованием функционала BHandHLYP, который включает в себя 50% точной обменной энергии из HF, а затем энергии пересчитывались с использованием PBE0. В ряде случаев для симметричных или квазисимметричных молекул возникали вырожденные или почти вырожденные по энергии возбужденные состояния, например, в случае **NPN**, димера **PN** и комплекса $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$, в целом, результаты TD-DFT в таких случаях оказались приемлемыми для интерпретации экспериментальных данных.

Также сложности вызывают расчеты для полимерных соединений, для их исследования с помощью TD-DFT часто используются модельные системы, полученные путем «вырезания» олигомерной субъединицы и заменой связанных с ней фрагментов небольшими лигандами для компенсации зарядов, но такие расчеты часто дают некорректные результаты [41]. Поэтому в данной работе для ряда полимерных молекул использовались расчеты для фрагментов, содержащихся в кристаллической ячейке, с периодическими граничными условиями (то есть для трехмерных периодических структур). Для расчета спектров поглощения использовался упрощенный метод sTDA-DFT, используемый для экономии вычислительных ресурсов. Как показано в статье [133], этот метод дает значения энергий переходов, сравнимые с результатами расчетов TD-DFT. Таким образом, удалось подобрать такие методы, которые приводят к приемлемому согласию рассчитанных энергий электронных переходов с экспериментальными.

2.3.1. Люминесценция органических соединений

В спектрах диффузного отражения для твердой фазы **1** можно выделить две бесструктурные полосы с максимумами на 245 нм, 305 нм и широкую полосу в диапазоне 370 – 460 нм (рисунок 2.22), спектры поглощения для растворов в *н*-гексане, ацетонитриле, толуоле и ТГФ также содержат три полосы примерно с такими же положениями максимумов. Максимум полосы эмиссии для твердого **1** имеет длину волны 540 нм. Это соединение проявляет интенсивную люминесценцию: для мелкокристаллических образцов **1** квантовый выход фотолюминесценции составляет 57 %, а для крупных кристаллов – 75 %. Изменение эффективности можно объяснить наличием большего количества дефектов в более мелких кристаллах, на которых более вероятно тушение люминесценции.

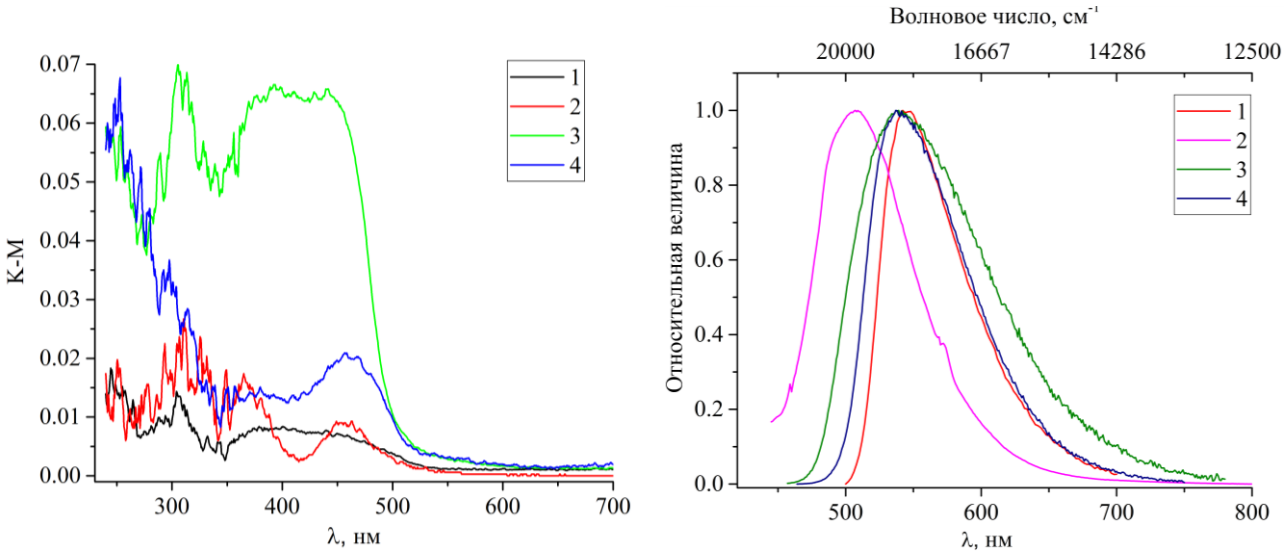


Рисунок 2.22. Спектры поглощения (слева) и фотолюминесценции (справа) для твердых образцов **1** – **4**, спектры поглощения пересчитаны к одинаковой мольной доле btd

Наиболее интенсивная люминесценция **PN** наблюдается в растворах в *н*-гексане, а самая низкоинтенсивная – в ацетонитриле. В ряду *н*-гексан – толуол – ТГФ – MeCN максимум полосы эмиссии смещается в красную область, что согласуется с положительным сольватохромным эффектом растворителей (рисунок 2.23). Интересно отметить, что в растворах **PN** в *н*-гексане при увеличении концентрации с 10^{-5} М до 10^{-2} М увеличивается квантовый выход люминесценции и времена жизни возбужденного состояния, то есть вещество проявляет эффект люминесценции, вызванной агрегацией молекул. В растворе с концентрацией 10^{-3} М достигается 100 % квантовый выход люминесценции. Дальнейшее повышение до 10^{-2} М приводит к уменьшению квантового выхода из-за концентрационных эффектов тушения эмиссии. Интересно, что времена жизни возбужденного состояния для разбавленных растворов находятся в наносекундном диапазоне, а для концентрированных – переходят в микросекундный (таблица 2.2). Это также проявляется в появлении полосы послесвечения в спектрах с задержкой регистрации люминесценции 30 мкс. Таким образом, происходит изменение природы эмиссии с флуоресцентной на фосфоресцентную (то есть долгоживущую) при агрегации молекул в растворе. Кристаллическое соединение также имеет микросекундные времена жизни.

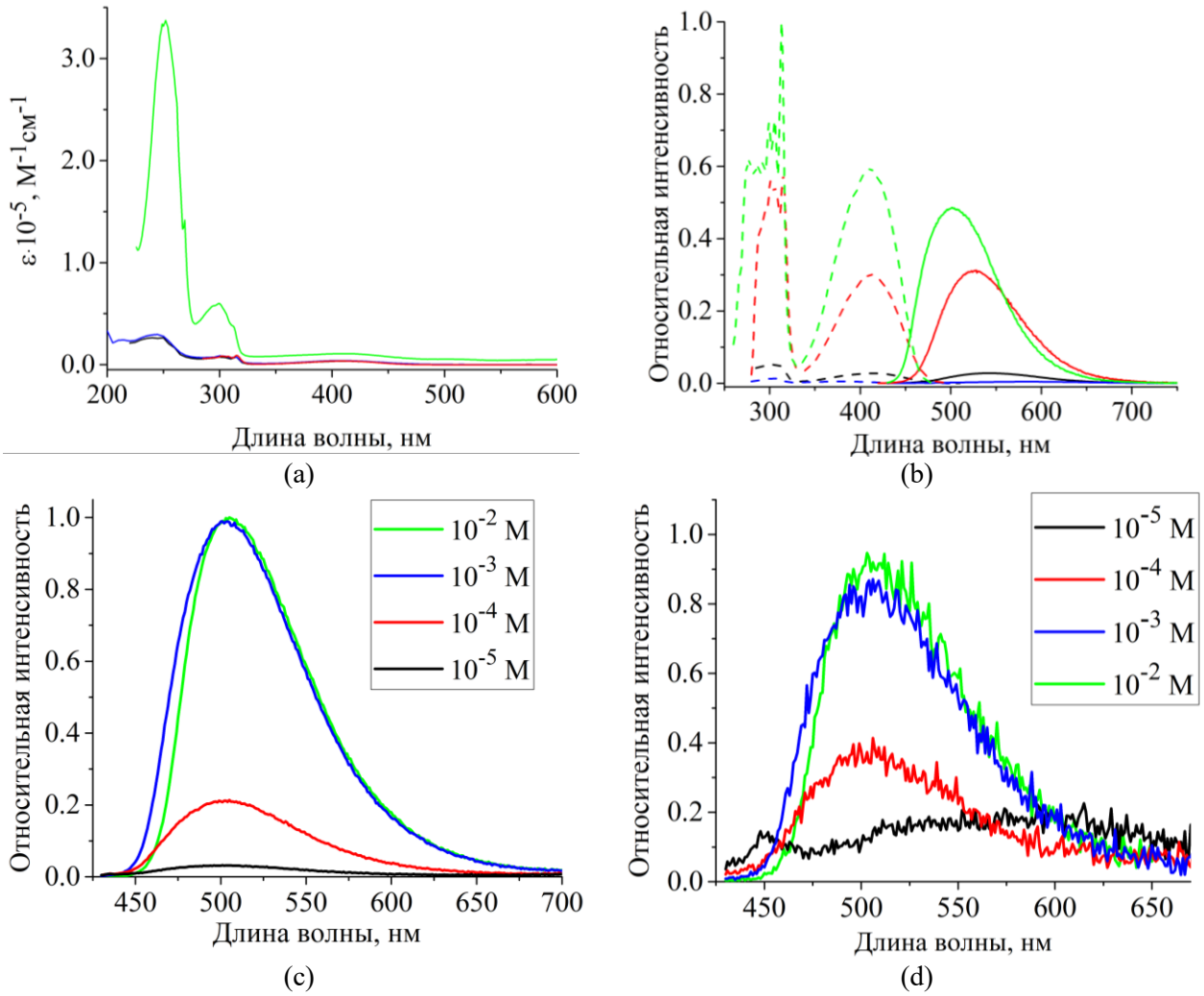


Рисунок 2.23. Спектры поглощения (a), возбуждения (штриховые линии) и люминесценции (сплошные линии, b) для растворов **PN** (10^{-5} M) в разных растворителях (*н*-гексан – зеленая линия, MeCN – синяя линия, толуол – красная линия и ТГФ – черная линия). Спектры эмиссии стационарные (c) и с задержкой 30 мкс (d) для растворов в *н*-гексане с разной концентрацией (черная линия – 10^{-5} M, красная линия – 10^{-4} M, синяя линия – 10^{-3} M и зеленая линия – 10^{-2} M)

Таблица 2.2. Абсолютные квантовые выходы (QY) и микросекундные времена жизни возбужденного состояния (τ) для растворов **PN** в *н*-гексане с разными концентрациями

C, M	τ_1, мкс	τ_2, мкс	QY, %
10^{-5}	–		83
10^{-4}	4.9	169.1	94
10^{-3}	5.8	135.2	100
10^{-2}	5.3	105.7	65

Кристаллические образцы **2** – **4** проявляют эмиссию в зеленой области видимого спектра [124], в их ряду максимум эмиссии наиболее сильно отличается для соединения **2**, проявляясь в более коротковолновой области (рисунок 2.22). Возможно, такое отличие связано с тем, что из ряда **1** – **4** только в молекуле **2** у азота аминогруппы нет протона, что влияет на электронное

строение фрагмента N-btd, а следовательно, на электронные переходы. Наибольшее значение времени жизни наблюдается для соединения **1**, единственного из исследуемых аминофосфинов с наличием послесвечения. Если сравнивать времена жизни в наносекундном диапазоне, то наибольшее значение наблюдается для соединения **2** (253 нс). Для **4** не удалось измерить времена жизни возбужденного состояния из-за недостаточной интенсивности люминесценции. В твердом виде квантовый выход люминесценции для соединения **4** ниже 1 %, в то время как в разбавленном растворе в толуоле вещество обладает квантовым выходом 37 % (измерено относительно раствора NH_2-btd).

Таблица 2.3. Рассчитанные значения длин волн для переходов S_0–S_1, S_1–S_0, T_1–S_0 и T_2–S_0 (нм), экспериментальные длины волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{Em}) (нм), времена жизни эмиссии при комнатной температуре (τ, нс) и квантовые выходы (QY, %) для соединений **1** – **4**.

Соединение	TD-DFT расчеты				Твердые образцы			
	S_0–S_1	S_1–S_0	T_1–S_0	T_2–S_0	λ_{abs}	λ_{Em}	τ, нс	QY, %
PN (**1**)	402.1	515.7	863.3	400.8	245, 305, 370 -460 (шир.)	540 (порошок)	18, $5.5\cdot10^3$, $180\cdot10^3$	57 (порошок)
						540 (кристалл)	18, $17\cdot10^3$, $275\cdot10^3$	75 (кристалл)
PNP (**2**)	393.5	486.6	786.9	450.8	310, 365, 455	507	63, 126, 253	<1
NPN (**3**)	413.1	524.7	825.7	395 (T_3)	305, 390-440	540	4.3	8
PCN (**4**)	423.7	528.2	815.6	412.9	297, 315, 380, 460	538	не определено	<1

Для объяснения отличий в свойствах соединения **1** от остальных аминофосфинов рассчитали для одиночной молекулы энергии вертикальных переходов и оптимизировали геометрию первого синглетного (S_1) и нескольких триплетных (T_1, T_2 и т.д.) возбужденных состояний (особенности расчетов этих состояний будут обсуждены ниже). Переходы S_0–S_1 и S_0–T_1 (прямые и обратные) в соединении **1** представляют собой переходы ВЗМО–НСМО, которые характеризуются переносом заряда с аминогруппы на тиадиазольный фрагмент с большим вкладом π-орбиталей btd, в то время как переход S_0–T_2 представляет собой возбуждение с более низколежащей π-орбиталей btd (ВЗМО-2) (рисунок 2.24). Состояние T_1 для всех четырех аминофосфинов имеет крайне низкую энергию относительно синглетного состояния S_1 (разница энергий около 8000 $см^{-1}$), что должно препятствовать прямому и обратному процессу

интеркомбинационной конверсии между этими состояниями. Рассчитанное состояние T_2 по энергии лежит ближе всего к S_1, хотя разница между ними тоже велика (около 6000 см$^{-1}$). Таким образом, расчеты для изолированной молекулы **1** показывают, что нет пересечений поверхностей потенциальных энергий для этих состояний. В случае фрагмента из двух молекул наблюдается сближение уровней S_1 и T_2 (рисунок 2.25). Можно предположить, что если учесть большее количество молекул в модели, например, те, которые связаны нековалентными взаимодействиями (см. раздел 2.1), а также учесть неадиабатические и спин-орбитальные взаимодействия, то между данными возбужденными состояниями могут возникнуть конические пересечения. Так как послесвечение наблюдается в той же области, что и флюоресценция, а эмиссия с уровня T_2 по механизму анти-Каши маловероятна, можно предположить, что эмиссия происходит по какому-то более сложному механизму, например, с обратной интеркомбинационной конверсией с триплетного уровня на синглетный.

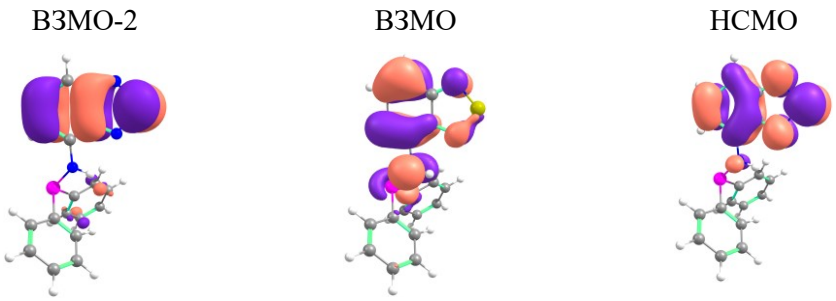


Рисунок 2.24. Граничные орбитали молекулы **1** в основном состоянии (показана изоповерхность 0.03 а.е.)

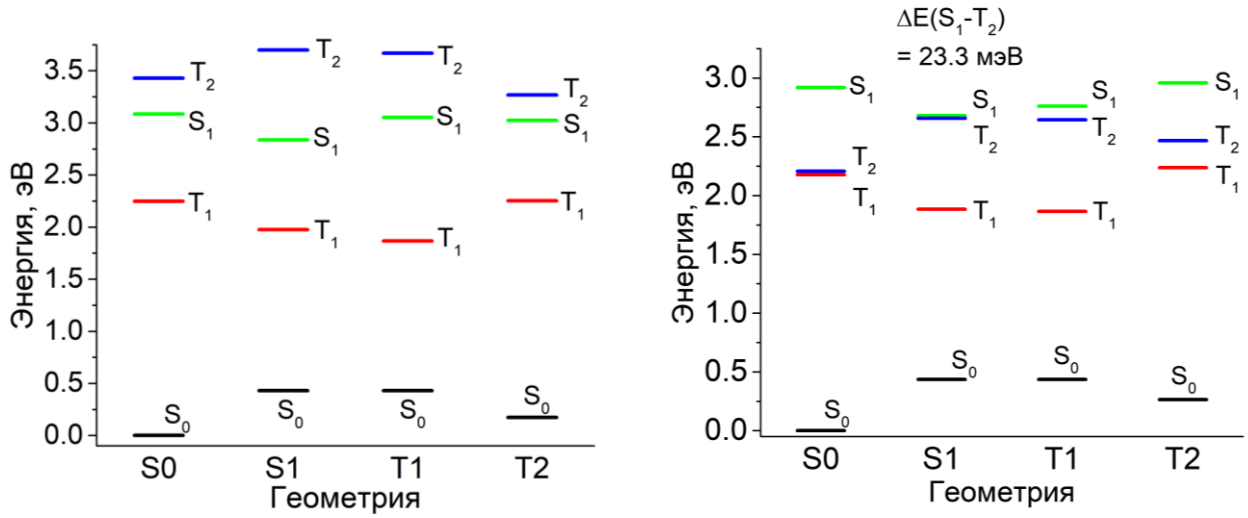


Рисунок 2.25. Уровни энергий основного (S_0) и возбужденных состояний для одиночной молекулы **1** (слева) и для димера (справа) с разной геометрией, оптимизированной для этих состояний

Тем не менее, причина отличия **1** от остальных аминофосфинов достоверно неясна; можно только сказать, что процесс послесвечения в случае **1** связан с агрегацией молекул в возбужденном состоянии в случае концентрированных растворов и кристаллического состояния (см. раздел 2.1). Вопрос, почему в других случаях подобного послесвечения за счет образования надмолекулярных структур не происходит, остается открытым. Особое поведение агрегации в **1**, возможно, обусловлено тонкими особенностями в строении молекул, влияющими на межмолекулярные взаимодействия.

В случае фосфинхалькогенидов **4a–c** в твердом виде и в толуольном растворе максимум полосы эмиссии в видимой области спектра находится при 519–538 нм [126]. Интенсивность люминесценции в толуоле возрастает в ряду **4** – **4a** – **4b**, а затем падает в случае **4c**. Эта тенденция сохраняется и для абсолютных квантовых выходов твердых соединений (таблица 2.4). Пониженная интенсивность для производного **4c**, вероятно, связана с эффектом тяжелого атома Se, который вызывает тушение эмиссии. Помимо основной полосы, в спектрах твердых образцов **4a–c** наблюдается слабая, но заметная полоса в ИК-диапазоне с максимумом при 840 нм (рисунок 2.26). Хотя время жизни для этой полосы не было определено из-за низкой интенсивности излучения в этой области, можно отнести ее к фосфоресценции. Действительно, рассчитанная с помощью TD-DFT методов длина волны для перехода T_1–S_0 хорошо согласуется с экспериментом (таблица 2.4). Активации интеркомбинационной конверсии (ISC) из синглетного в триплетного состояние, вероятно, способствует наличие n-электронных халькогенидных групп у атома P в фосфинхалькогенидах.

Таблица 2.4. Рассчитанные значения длин волн для переходов S_0–S_1, S_1–S_0, и T_1–S_0 (нм), экспериментальные длинны волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{Em}) (нм), времена жизни эмиссии при комнатной температуре (τ, нс) и квантовые выходы (QY, %; возбуждение на 420 нм) для **4** и **4a** – **4c** в твердом виде и в толуольных растворах.

	TD-DFT расчеты			Растворы в толуоле		Твердые образцы			
	S_0–S_1	S_1–S_0	T_1–S_0	λ_{abs}	λ_{Em}	λ_{abs}	λ_{Em}	τ, нс	QY
4	424	528	849	300, 306, 313, 403	534	297, 315, 380, 460	538	-	<1
4a	409	519	821	300, 306, 313, 414	527	300, 313, 445 (шир.)	536, 836	4, 13	34
4b	406	510	821	300, 305, 313, 413	520	292, 310, 450 (шир.)	530, 845	12.5	93
4c	406	508	820	300, 305, 313, 409	519	294, 315, 450 (шир.)	532, 822	9	19

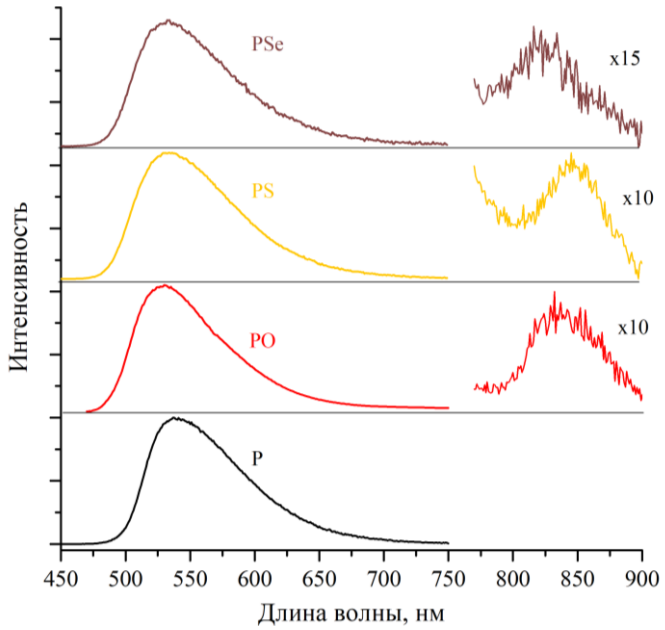


Рисунок 2.26. Спектры фотолюминесценции твердых **4** (P) и фосфинхалькогенидов **4a** (PO), **4b** (PS) и **4c** (PSe) в видимой и инфракрасной (с умножением в 10–15 раз) области спектра.

2.3.2. Люминесценция комплексов с 1,2-аминофосфином

В твердых комплексах Cu(I) с **PN** полоса эмиссии и полосы возбуждения сдвигаются в красную область (батохромно) в ряду **8**–**7**–**6** (рисунок 2.27), также в данном ряду сильно снижается квантовый выход эмиссии, для комплексов **7** и **6** квантовый выход измерить не удалось (таблица 2.5). При этом эмиссия комплекса **8** по сравнению с свободным **PN** немного сдвинута гипсохромно (в синюю область) примерно на 20 нм. Для соединений **6**, **7** и **8** были измерены времена жизни возбужденного состояния. Для соединения **6** кинетика затухания эмиссии двухэкспоненциальная с временами 115.7 мкс и 35.4 мкс. Для соединения **7** время жизни возбужденного состояния составляет 344 мкс. В случае соединения **8** эмиссия в основном осуществляется по механизму флюоресценции с временем жизни 10 нс, но также наблюдается малоинтенсивное послесвечение с временем жизни 20 мкс. Для биядерного комплекса $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$ (**5**) также наблюдается эмиссия по механизму флюоресценции и малоинтенсивное послесвечение, как и в случае комплекса **8**, с временем жизни 10 мкс (таблица 2.5).

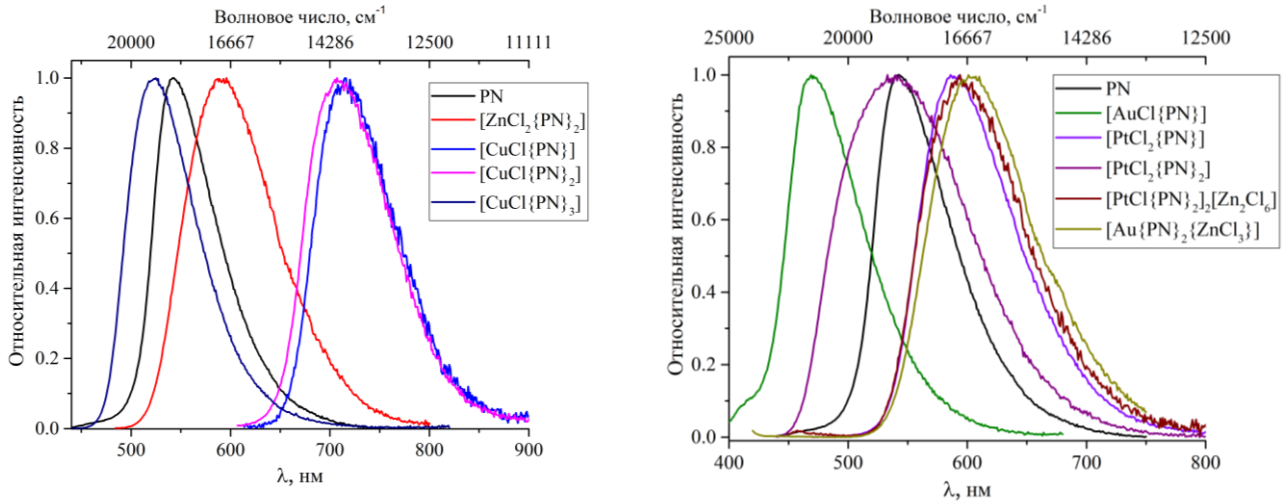


Рисунок 2.27. Спектры эмиссии твердых комплексов с **PN**, слева – спектры комплексов Zn(II) и Cu(I), справа – Au(I) и Pt(II)

Таблица 2.5. Основные фотофизические параметры комплексов с **PN**: экспериментальные длины волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{Em}) (нм), времена жизни эмиссии при комнатной температуре (τ, нс) и квантовые выходы (QY, %; возбуждение при 420 нм)

Соединение	λ_{abs}, нм	λ_{Em}, нм	τ, нс	QY, %
PN (**1**)	245, 305, 370 -460 (шир.)	540	18, $17\cdot10^3$, $275\cdot10^3$	75
$[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$ (**5**)	250 – 265, 307, 440 (шир.)	588	9.9, $20\cdot10^3$	12
$[CuCl\{\mathbf{PN}\}]_n$ (**6**)	305, 485 (шир.)	719	$115\cdot10^3$, $35.4\cdot10^3$	<1
$[CuCl\{\mathbf{PN}\}_2]$ (**7**)	245, 310, 410 (шир.)	717	$344\cdot10^3$	<1
$[CuCl\{\mathbf{PN}\}_3]$ (**8**)	247, 307, 405 – 430 (шир.)	523	7.8, $10\cdot10^3$	32
$[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}]$ (**9**)	243, 314, 465	585	335	-
$[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}_2]$ (**11**)	311, 357-443 (шир.)	540	-	18
$[PtCl\{\mathbf{PN}\}_2]_2[Zn_2Cl_6]$ (**12**)	317, 384, 467	594	$4.5\cdot10^3$	<1
$[AuCl\{\mathbf{PN}\}]$ (**13**)	310, 380	470	100, $10\cdot10^3$	34
$[Au\{\mathbf{PN}\}\{\mathbf{PN}ZnCl_3\}]$ (**14**)	307, 365 – 395, 472	603	-	<1%

Батохромное смещение и наличие фосфоресцентного пути в излучательных переходах в комплексах **5**, **6** и **7** можно объяснить тем, что в них в координации участвуют атомы азота гетероцикла, то есть тиадиазольный фрагмент геометрически расположен близко к иону металла. В таком случае при возбуждении оказывается возможным перенос заряда с металла на лиганд, облегчающий интеркомбинационную конверсию и переход с возбужденного синглетного на триплетный уровень. Данные квантово-химических расчетов согласуются с этим предположением. Характер перехода на S_1 меняется от внутрилигандного возбуждения в случае **8** к состояниям с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT) и с галогена на лиганд (XLCT) в случае комплексов **7** и **6** (рисунок 2.28).

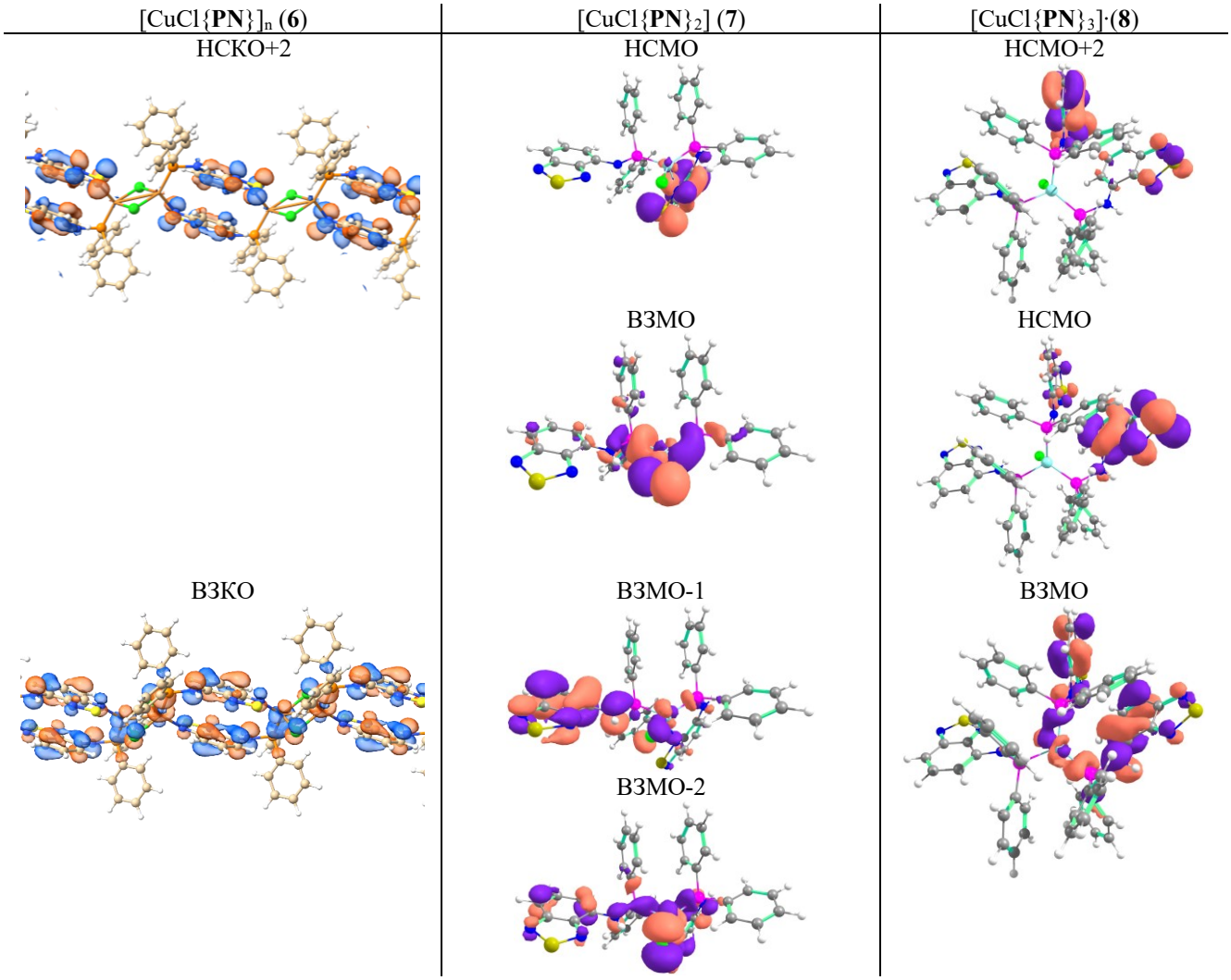


Рисунок 2.28. Граничные орбитали комплексов меди(I) с **PN** в основном состоянии (для кристаллических орбиталей показана изоповерхность 0.015 а.е, для молекулярных комплексов – 0.03 а.е.)

В комплексе **8** первые два вырожденных электронных перехода (с близкой энергией) на S_1 и S_2 уровни представляют собой преимущественно внутрилигандные переходы с незначительным вкладом переноса заряда с галогена и металла на лиганд (ВЗМО→НСМО (82%)) и (ВЗМО→НСМО+2 (41%)). В то же время в комплексах **7** и **6** электронные переходы на S_1 (ВЗМО→НСМО (95%) и ВЗКО→НСКО+2 (84%), соответственно) имеют смешанный характер XLCT и MLCT.

Батохромный сдвиг полос поглощения и полосы эмиссии в случае биядерного комплекса Zn(II) **5** также происходит из-за наличия переходов с переносом заряда в первом электронном переходе S_1 (ВЗМО→НСМО (50%) и ВЗМО-1→НСМО+1 (40%)), только в данном случае перенос с металла и галогена на лиганд **PN** даёт незначительный вклад, а наибольший вклад вносит внутрилигандный перенос заряда (LC) (рисунок 2.29).

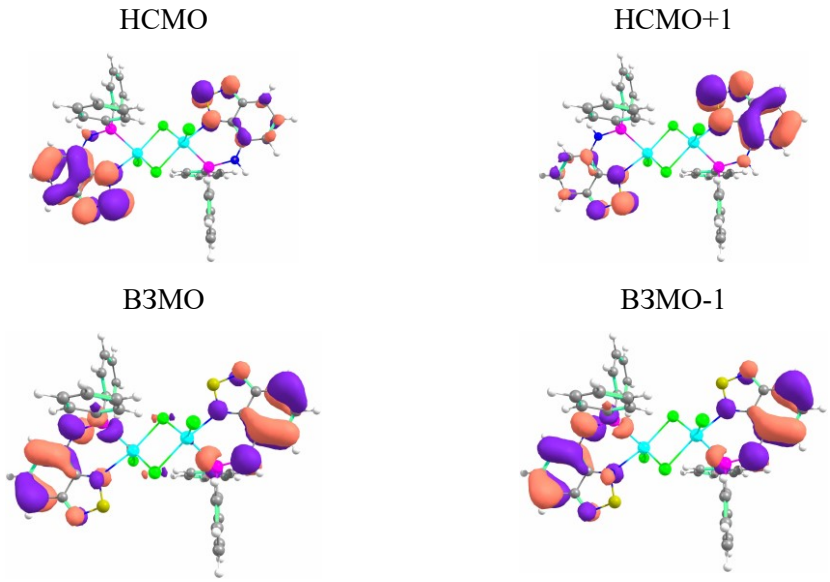


Рисунок 2.29. Граничные орбитали $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$ (**5**) в основном состоянии (показана изоповерхность 0.03 а.е.)

Для координационного соединения [AuCl{**PN**}] (**13**) с координацией лиганда только атомом P происходит гипсохромный сдвиг по сравнению с **PN** (рисунок 2.27). В данном случае вклад переноса заряда по типу MLCT невелик, что подтверждается данными квантово-химических расчетов (переход в основном лиганд-центрированный) [132]. Интересно также, что в [AuCl{**PN**}] не проявляется эффекта тяжелого атома (Au), и комплекс проявляет преимущественно флуоресценцию с временем жизни 100 нс, а не фосфоресценцию, что нехарактерно для комплексов золота. Минорная компонента с длинным временем жизни 10 мкс все же наблюдается. Согласно данным TD-DFT расчетов, триплетный уровень T_1 находится значительно ниже по энергии, чем S_1, так же, как и в случае свободного **PN**. Долгоживущая эмиссия связана с интеркомбинационной конверсией за счет пересечения энергетических уровней возбужденных состояний S_1 и T_2 (см. также обсуждение люминесценции комплекса **32a** ниже). При этом низкую эффективность данного процесса можно объяснить тем, что величина спин-орбитального взаимодействия между триплетными и синглетными состояниями невелика (соответствующие коэффициенты взаимодействия 10 $см^{-1}$ и меньше). Флуоресценция комплексов Au(I) с внутрилигандным характером переходов была ранее описана в случае соединений с аминофосфиновыми лигандами, содержащими нафтильнный, пиренильный и антрахиноновый заместители [83].

Для комплекса $[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}_2]$ (**11**) с координацией лигандов атомами P максимум полосы эмиссии не сдвигается по сравнению с **PN**, но при этом сама полоса шире (рисунок 2.27). При этом в случае другого комплекса платины $[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}]$ (**9**) с хелатной координацией лиганда к металлу атомами P и N наблюдается батохромный сдвиг максимумов полосы поглощения и эмиссии относительно свободного аминофосфина. Это связано с тем, что в переход S_0–S_1 в

комплексе **9** существенный вклад вносит перенос заряда с галогена и металла на лиганд (ВЗМО→НСМО (93%)), а в **11** – в основном внутрилигандное возбуждение (ВЗМО→НСМО (56%) и ВЗМО-1→НСМО+1 (43%)) (рисунок 2.30).

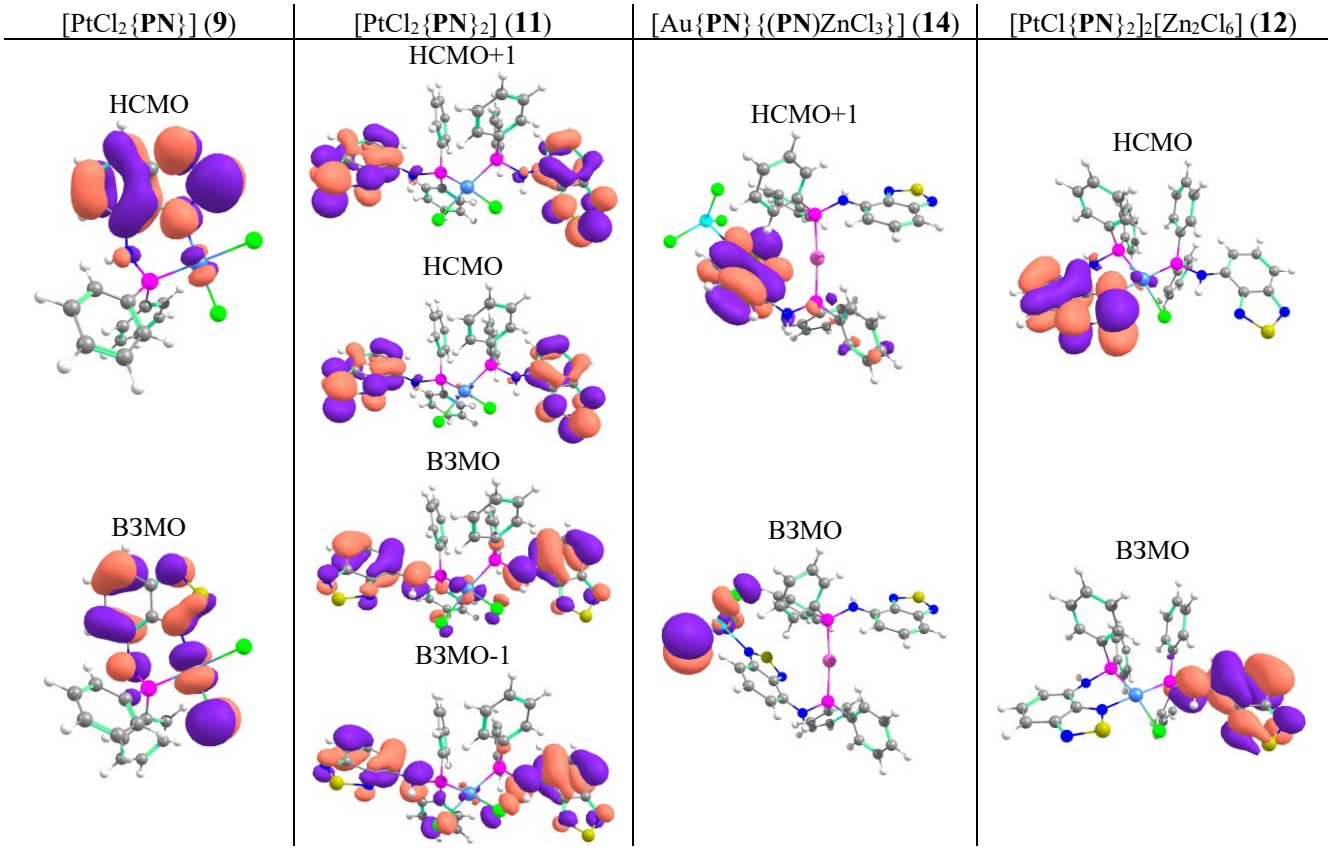


Рисунок 2.30. Граничные орбитали для комплексов **PN** в основном состоянии (показана изоповерхность 0.03 а.е.)

В отличие от комплекса **13** с гипсохромным сдвигом полосы эмиссии относительно **PN**, в гетерометаллическом комплексе [Au{**PN**}{(**PN**)$ZnCl_3$}] (**14**) наблюдается батохромный сдвиг полос поглощения и эмиссии. Эмиссией в красной области также характеризуется и соединение [PtCl{**PN**}$_2$]$_2$[Zn_2Cl_6] (**12**), батохромный сдвиг относительно аминофосфина происходит примерно на такую же величину, как и в случае комплекса **9** с хелатной координацией лиганда. Стоит отметить, что, несмотря на примерно одинаковый сдвиг полосы эмисии в комплексах **9**, **12** и **14**, первые электронные переходы в них несколько отличаются по природе. В **12** первый электронный переход S_1 (ВЗМО→НСМО (100%)) соответствует переносу заряда с лиганда, координированного только одним атом фосфора, на лиганд, координированный хелатно, тогда как в случае **14** переход S_1 (ВЗМО→НСМО+1 (98%)) связан с переносом заряда с хлоридных лигандов фрагмента $ZnCl_3$ на координированный к нему лиганд (рисунок 2.30).

Таким образом, сдвиг полос эмиссии и поглощения в комплексах Cu(I), Zn(II), Pt(II) и Au(II) с **PN** коррелирует с типом координации лиганда (с участием или без участия атомов N гетероцикла). Также наблюдается корреляция типа координации и характера первых

(длинноволновых) электронных переходов: комплексы с **PN**, координированным только атомом P, проявляют лиганд-центрированную природу переходов, а комплексы с участием в координации атома N гетероцикла – характер MLCT/XLCT. Однако есть исключение: комплекс Zn(II) **5** имеет внутрилигандный переход.

Для комплексов Cu(I) **6** и **7** определили времена жизни возбужденного состояния и записали равновесные спектры при разных температурах (77 – 300 K) (рисунок 2.31). Положение полос эмиссии при понижении температуры до 77 K не меняется, только разрешаются колебательные уровни. Времена жизни меняются незначительно (в 2–3 раза), что свидетельствует о фосфоресцентной природе эмиссии, а не замедленной флуоресценции (механизм TADF).

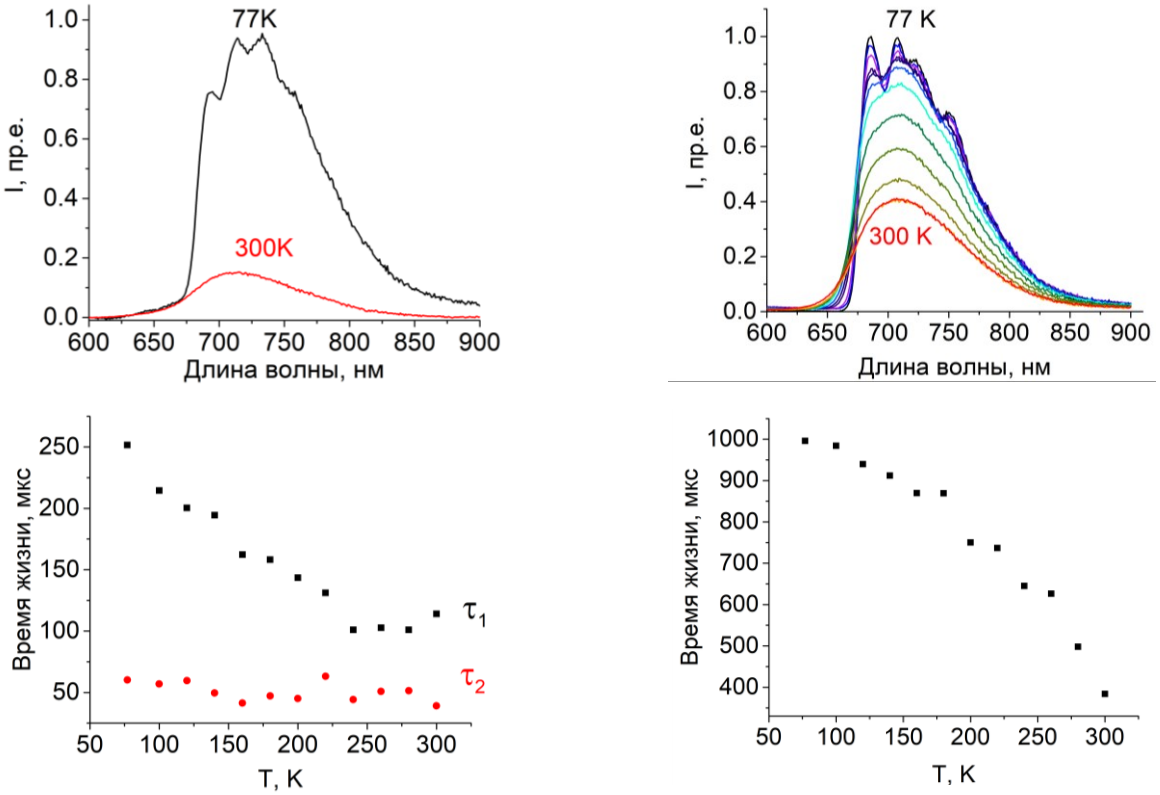


Рисунок 2.31. Сверху – спектры эмиссии при T = 77 и 300 K **6** (слева) и в диапазоне T = 77–300 K для **7** (справа). Снизу – температурная зависимость времен жизни возбужденного состояния

2.3.3. Люминесценция комплексов с аминобисфосфином

Для координационных соединений Cu(I) с **PNP** **15**, **16** и **19** происходит существенный батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению с аминофосфином (рисунок 2.32, таблица 2.6) [123]. Для комплексов меди с трехъядерным катионом $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3]^+$ **17** и **18** максимум полосы эмиссии располагается в той же области, что и для исходного **PNP**. Такое отличие в свойствах соединений Cu(I) можно объяснить тем, что в трехъядерных комплексах с координацией лигандов только атомами P эмиссия преимущественно обусловлена внутрилигандными

переходами, а в полимерных комплексах **15** и **16** – переходами MLCT (см. обсуждение ниже). Интересно, что батохромный сдвиг полосы эмиссии примерно на такую же величину, как и в случае полимерных **15** и **16**, наблюдается в биядерном комплексе **19**, хотя в нем координация аминофосфина осуществляется так же, как и в трехъядерных комплексах Cu(I) – атомами фосфора по мостиковому типу. Такое поведение можно объяснить тем, что в случае биядерного комплекса длинноволновая полоса в спектре поглощения соответствует переходу с переносом заряда: с галогена и металла на лиганд и с лиганда (пиридин) на лиганд (см. ниже). Времена жизни для комплексов с батохромным сдвигом (**15**, **16** и **19**) составляют 40–100 мкс, а для соединений без сильного сдвига (**17** и **18**) – находятся в наносекундном диапазоне.

Для комплекса Zn(II) **23** также наблюдается значительный батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению с **PNP**, но в данном случае это обусловлено тем, что лиганд имеет другое строение – Ph_2PPPh_2N-btd (**PPN**), с другим характером и энергиями граничных орбиталей и электронных переходов.

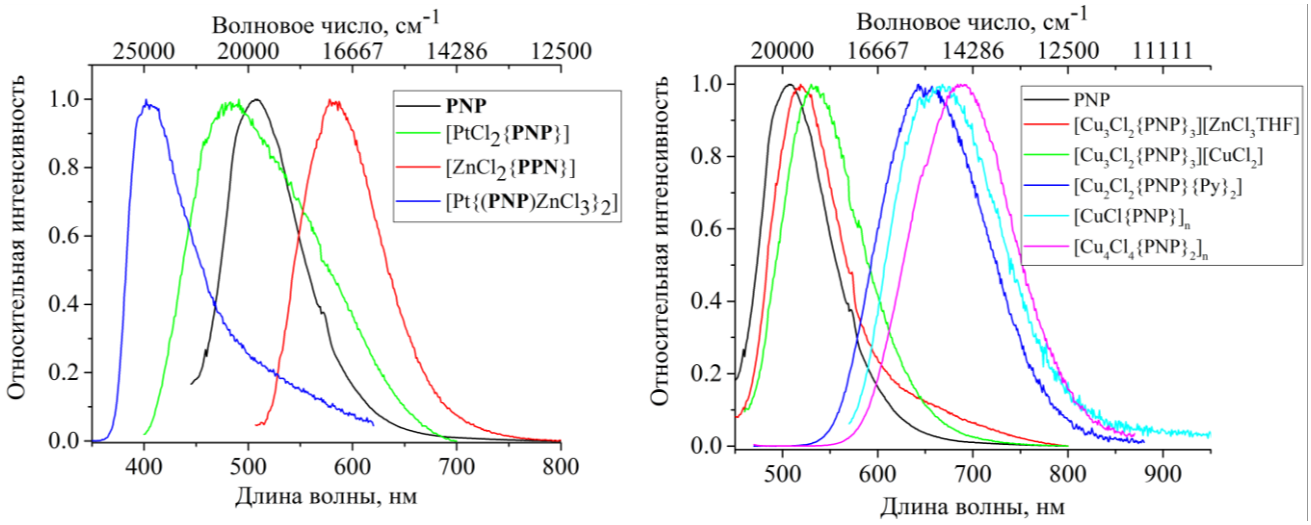


Рисунок 2.32. Спектры эмиссии для твердых образцов комплексов Cu(I) с **PNP**.

Таблица 2.6. Основные фотофизические параметры комплексов с **PNP**: экспериментальные длины волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{Em}) (нм), времена жизни эмиссии при комнатной температуре (τ, нс) и квантовые выходы (QY, %).

Соединение	λ_{abs}, нм	λ_{Em}, нм	τ, нс	QY, %
PNP (**2**)	455	507	63, 126, 253	<1
$[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$ (**23**)	465	583	6	<1
$[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][CuCl_2]$ (**17**)	300–500 (шир.)	535	3.3	<1
$[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3]$ $[ZnCl_3\{THF\}]$ (**18**)	300–500 (шир.)	520	0.2, 1.0, 155	<1
$[CuCl\{\mathbf{PNP}\}]_n$ (**15**)	495	667	$55\cdot10^3$	<1
$[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2]_n$ (**16**)	277, 315, 349, 465	690	$97\cdot10^3$	<1
$[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{Py\}_2]$ (**19**)	243, 310, 365, 455	650	$41\cdot10^3$	<1

Продолжение таблицы 2.6

Соединение	λ_{abs}, нм	λ_{Em}, нм	τ, нс	QY, %
$[PtCl_2\{$**PNP**$\}]$ (**20**)	455	480	24, 80, 161	<1
$[PdCl_2\{$**PNP**$\}]$ (**21**)	465	-	-	-
$[Cu\{$**PNP**$\}\{($**PNP**$)ZnCl_3\}]$ (**24**)	320, 370	535	-	3
$[Pt\{($**PNP**$)ZnCl_3\}_2]$ (**22**)	260-360 (шир.)	402	750 (420 нм), $2\cdot10^3$ (550 нм)	11

Для полимерного цепочечного комплекса **15** время жизни возбужденного состояния составляет 55 мкс. Для него была изучена температурная зависимость спектра эмиссии (рисунок 2.33) [123]. При охлаждении с 298 до 77 K полоса эмиссии становится уже и смещается батохромно. Такое поведение можно объяснить тем, что при комнатной температуре эмиссия происходит по смешанному механизму: коротковолновая компонента соответствует излучательной релаксации с уровня S_1, возбуждение на который происходит с участием триплетного уровня T_1 через прямую и обратную интеркомбинационную конверсию (ISC) между ними. Такой процесс называется термически активированной замедленной флюоресценцией (TADF). Осуществление эмиссии по механизму TADF становится возможным благодаря относительно небольшому энергетическому зазору между уровнями S_1 и T_1, из-за чего возможна обратная интеркомбинационная конверсия. Два конкурирующих процесса – TADF (коротковолновая компонента) и фосфоресценция (длинноволновая компонента), происходят при комнатной температуре, о чем свидетельствует большая ширина полосы по сравнению с таковой при 77 K (рисунок 2.33). Время жизни возбужденного состояния при охлаждении значительно увеличивается с 55 до 1035 мкс, что также свидетельствует о смешанном механизме эмиссии при комнатной температуре (в случае только фосфоресценции изменение менее выражено). При понижении температуры вклад TADF (коротковолновой компоненты) уменьшается вследствие того, что обратная интеркомбинационная конверсия становится менее вероятной из-за «замораживания» колебательных переходов, что приводит к уменьшению ширины полосы. Уменьшение вероятности колебательных переходов также приводит к повышению вероятности излучательной релаксации, что проявляется в общем усилении эмиссии.

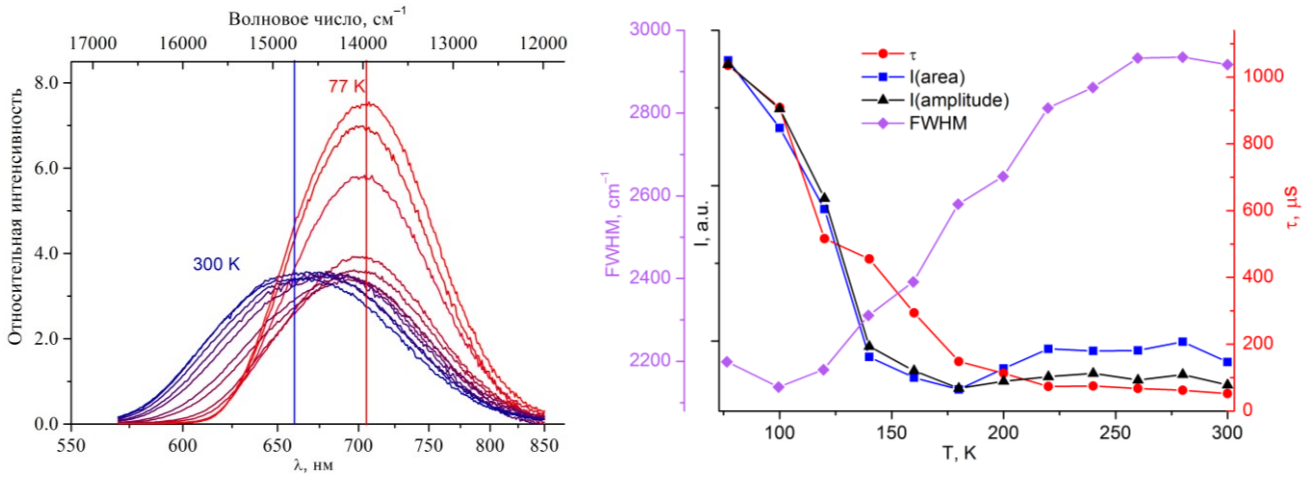


Рисунок 2.33 – Температурная зависимость спектра эмиссии соединения **15** (слева). Температурная зависимость времени жизни (τ), интегральной и линейной интенсивности эмиссии (I_{area} и $I_{amplitude}$) и полуширины полосы (FWHM) (справа).

Как упоминалось ранее, в комплексах Cu(I) **17** и **18** с трехъядерным катионом полоса эмиссии лежит в той же области, что и для **PNP**; это объясняется тем, что в катионе $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3]^+$ первые два вырожденных электронных возбуждения на S_1 и S_2 (ВЗМО→НСМО (97%) и ВЗМО→НСМО+1 (97%)) имеют характер внутрилигандного возбуждения между орбиталями, локализованными на фрагментах btd (рисунок 2.34).

В полимерном цепочечном комплексе **15** и в слоистом полимере **16** длинноволновая полоса поглощения и полоса эмиссии соответствуют переходам (ВЗКО→НСКО (86%) для **15** и ВЗКО→НСКО (79%) для **16**) с переносом заряда MLCT/XLCT, при этом НСКО орбитали локализованы преимущественно на фрагментах btd (рисунок 2.34). В комплексе $[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{Py\}_2]$ (**19**) переход S_1 (ВЗМО→НСМО (99%)) также имеет природу MLCT и XLCT (рисунок 2.35). В комплексе $[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$ (**23**) граничные орбитали (рисунок 2.35), между которыми осуществляется возбуждение на S_1 (ВЗМО→НСМО (98%)), отличаются от таковых в комплексах с **PNP**, что связано с другим строением органического лиганда.

В соединении $[PtCl_2\{\mathbf{PNP}\}]$ (**20**) с хелатной координацией аминобисфосфина атомами P возбуждение на S_1 (ВЗМО→НСМО (99%)) обусловлено переносом заряда с галогена, металла и связывающих орбиталей Pt-P на лиганд (рисунок 2.36). Интересно, что в данном случае гипсохромный сдвиг в случае такого типа координации обусловлен MLCT и XLCT переходами, что отличает его от комплексов меди с **PN** и **PNP** лигандами и от комплексов платины **9** и **11** с **PN** лигандом, в которых, наоборот, значительный вклад MLCT и XLCT переходов коррелирует с батохромным сдвигом полос поглощения и эмиссии.

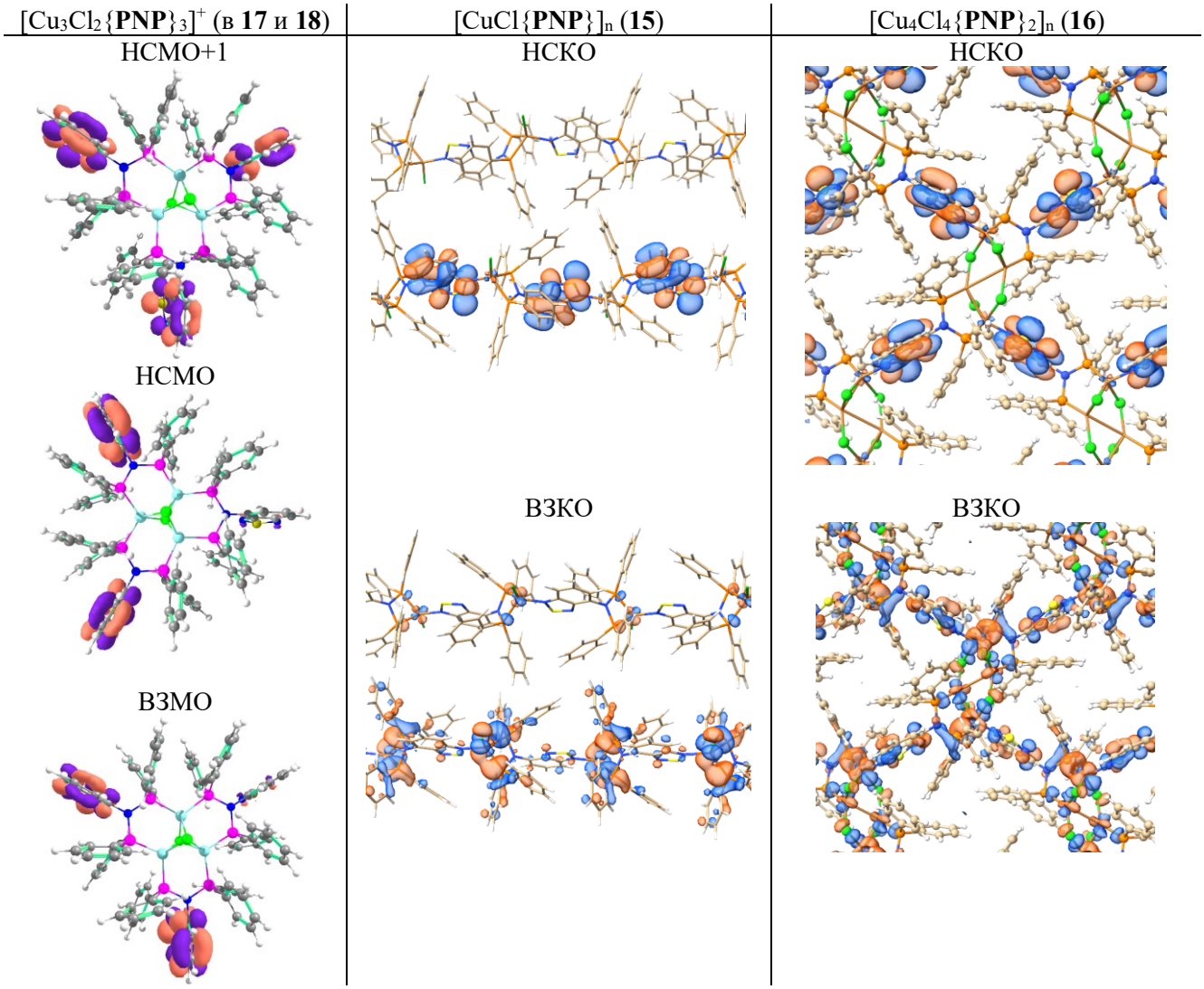


Рисунок 2.34. Граничные орбитали комплексов **PNP**: $[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3]^+$, $[CuCl\{\mathbf{PNP}\}]_n$ и $[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2]_n$ в основном состоянии (Cu_3 iso = 0.03 a.e., Cu_n iso = 0.02 a.e.).

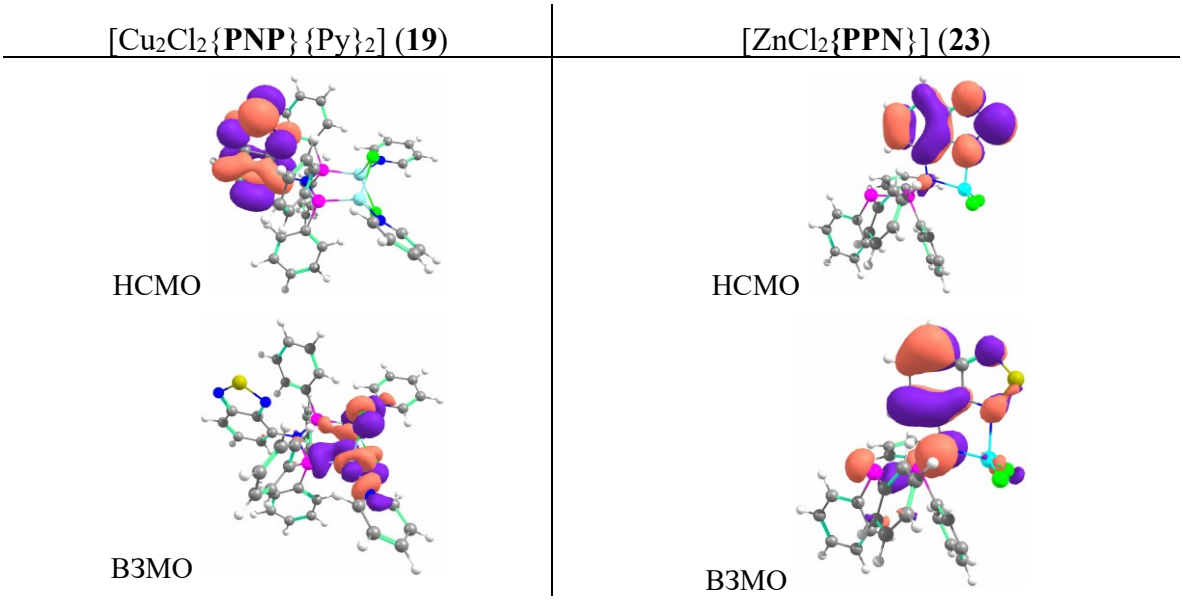


Рисунок 2.35. Граничные орбитали комплексов Zn(II) и Cu(I) в основном состоянии (показана изоповерхность 0.03 a.e.).

В случае [Pt{**PNP**ZnCl$_3$}$_2$] (**22**), для которого наблюдается сильный гипсохромный сдвиг полос поглощения и эмиссии относительно свободного **PNP**, первые два вырожденных электронных возбуждения на S_1 (ВЗМО→НСМО+1 (22%) и ВЗМО→НСМО+2 (48%)) и S_2 (ВЗМО-1→НСМО+1 (35%) и ВЗМО-1→НСМО+2 (37%)) соответствуют переносу заряда с галогенов на лиганды (XLCT) и на Pt. В случае же комплекса [Cu{**PNP**}{**PNP**ZnCl$_3$}] (**24**) с незначительным батохромным сдвигом полосы эмиссии электронные переходы на S_1 (ВЗМО-1→НСМО+1 (23%) и ВЗМО-1→НСМО+2 (65%)) и S_2 (ВЗМО→НСМО+1 (18%) и ВЗМО→НСМО+2 (51%)) представляют собой перенос заряда с галогена и металла на лиганд. Важно отметить, что комплекс [PtCl$_2${**PNP**}] (**20**) имеет времена жизни в наносекундном диапазоне (таблица 2.6), тогда как **22** – в микросекундном, причем последний проявляет послесвечение с задержкой 30 мкс, сигнал которого сдвинут батохромно по сравнению со стационарной эмиссией. Это позволяет отнести природу полосы послесвечения к фосфоресцентной.

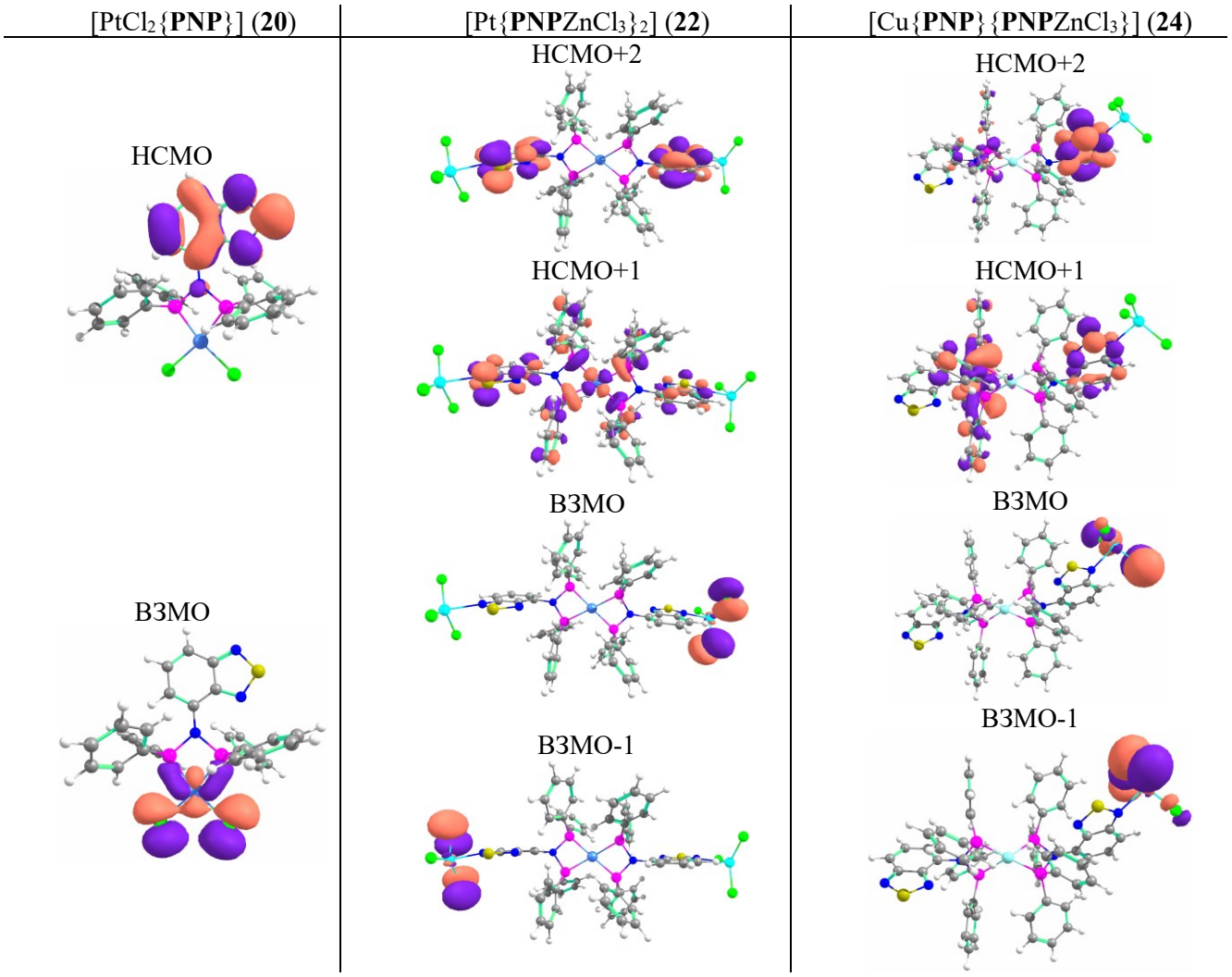


Рисунок 2.36. Граничные орбитали комплексов Pt(II) и Cu(I) в основном состоянии (показана изоповерхность 0.03 а.е.).

Таким образом, по сравнению со свободным **PNP** наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии в случае комплексов меди **15** и **16**, в которых органический лиганд координирован не только атомами фосфора, но и атомами азота гетероцикла. Также батохромный сдвиг наблюдается для комплекса **19** с дополнительными пиридиновыми лигандами. Общим у данных соединений является наличие MLCT и XLCT переходов. В случае комплексов **17**, **18** и **20** с координацией лиганда только атомами фосфора и для комплекса [Cu{**PNP**}{**PNP**$ZnCl_3$}] максимум полосы эмиссии значительно не сдвигается. В случае гетерометаллического [Pt{**PNP**$ZnCl_3$}$_2$] наблюдается гиспохромный сдвиг несмотря на то, что лиганды координированы как атомом P, так и N, и первый электронный переход имеет характер MLCT и XLCT.

2.3.4. Люминесценция комплексов с бисаминофосфином

Для соединений с **NPN** по сравнению с исходным бисаминофосфином наблюдается гипсохромный сдвиг полосы эмиссии в случае комплекса платины(II) [$PtCl_2${**NPN**}$_2$] (**28**) и соединений Cu(I) (**26** и **27**) и батохромный – в комплексах [$ZnCl_2${**NPN**}]$_2$ (фотофизические свойства измерены для смеси изомеров **25a** и **25b**) и [PtCl{**NPN**}]$_2$[$ZnCl_4$] (**29**) (таблица 2.7, рисунок 2.37). Характер сдвига полосы эмиссии в этих координационных соединениях относительно **NPN** согласуется с предположением о корреляции длинны волны эмиссии и способа координации аминофосфина: батохромный сдвиг для соединений, где в координации лиганда участвуют атомы N гетероциклов, и гипсохромный в случае координации только атомами фосфора. Однако есть исключение: соединение [CuCl{**NPN**}]$_n$ (**26**) проявляет гипсохромный сдвиг полос поглощения и эмиссии относительно таковых в **NPN**, несмотря на координацию лиганда атомом N1 одного из гетероциклов [125].

Таблица 2.7. Основные фотофизические параметры комплексов с **NPN**: экспериментальные длины волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{Em}) (нм), времена жизни эмиссии при комнатной температуре (τ, нс) и квантовые выходы (QY, %).

Соединение	λ_{abs}, нм	λ_{Em}, нм	τ, нс	QY, %
NPN (**3**)	305, 390-440	540	4	8
[$ZnCl_2${**NPN**}]$_2$ (смесь **25a** и **25b**)	250, 309, 450-525 (шир.)	635	3	3
[CuCl{**NPN**}]$_n$ (**26**)	304, 385, 550 (плечо)	490 (λ_{Ex} = 380 нм)	$130\cdot10^3$	<1
[CuCl{**NPN**}$_3$] (**27**)	246, 313, 410	528	-	-
[$PtCl_2${**NPN**}$_2$] (**28**)	243, 301, 378	502	-	-
[PtCl{**NPN**}]$_2$[$ZnCl_4$] (**29**)	316, 374, 465	586	539	<1

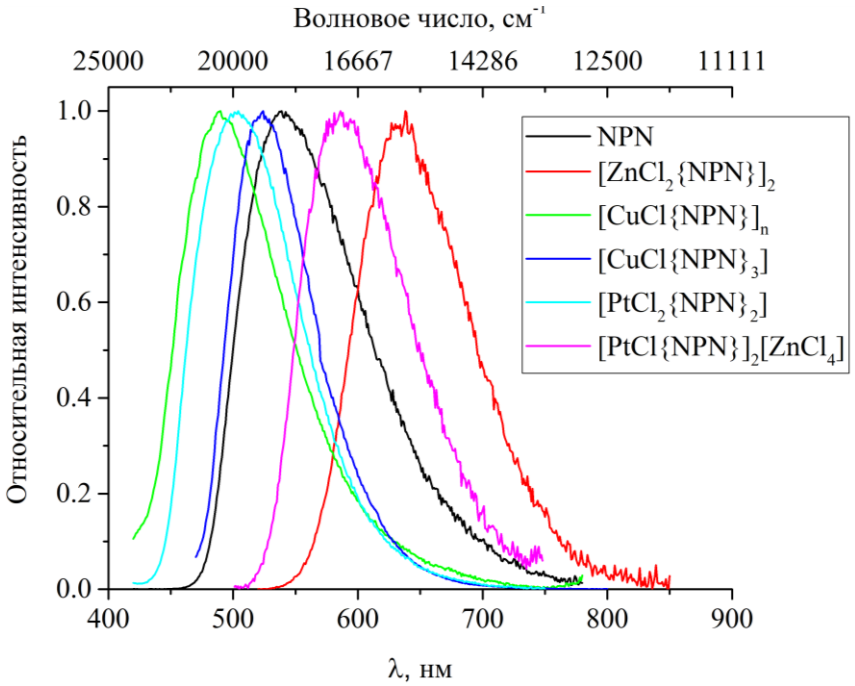


Рисунок 2.37. Спектры эмиссии для комплексов с **NPN** в твердом виде.

Фотолюминесценция в случае **NPN**, $[ZnCl_2\{\mathbf{NPN}\}]_2$ (смеси фаз **25a** и **25b**) и двойной комплексной соли $[PtCl\{\mathbf{NPN}\}]_2[ZnCl_4]$ (**29**) происходит по механизму флюоресценции с наносекундными временами жизни (таблица 2.7). Эмиссия полимерного комплекса $[CuCl\{\mathbf{NPN}\}]_n$ (**26**) осуществляется с длинным временем жизни 130 мкс. Для комплексов $[PtCl_2\{\mathbf{NPN}\}_2]$ (**28**) и $[CuCl\{\mathbf{NPN}\}_3]$ (**27**) определить время жизни фотолюминесценции не удалось из-за низкой интенсивности эмиссии.

Для комплекса $[CuCl\{\mathbf{NPN}\}]_n$ (**26**) первый электронный переход (ВЗКО→НСКО (37%) и ВЗКО→НСКО (26%)) представляет собой переход с переносом заряда с металла и галогена на лиганд (MLCT и XLCT), как и в случае полимерных комплексов меди(I) с **PN** и **PNP** (**6** и **15**). При этом в комплексе $[CuCl\{\mathbf{NPN}\}_3]$ (**27**) первый электронный переход $S1$ (ВЗМО→НСМО (45%) и ВЗМО→НСМО+2 (35%)) представляет собой преимущественно внутрилигандное возбуждение с небольшим вкладом MLCT и XLCT (рисунок 2.38). В случае комплекса платины $[PtCl_2\{\mathbf{NPN}\}_2]$ (**28**), для которого также наблюдается гиспохромный сдвиг полосы эмиссии, электронный переход S_1 (ВЗМО→НСМО (93%)) представляет собой внутрилигандный перенос заряда с одного фрагмента btd на другой с небольшим вкладом MLCT и XLCT (рисунок 2.39). Интересно, что в случае **28** орбитали ВЗМО и НСМО локализованы на разных фрагментах btd одного лиганда.

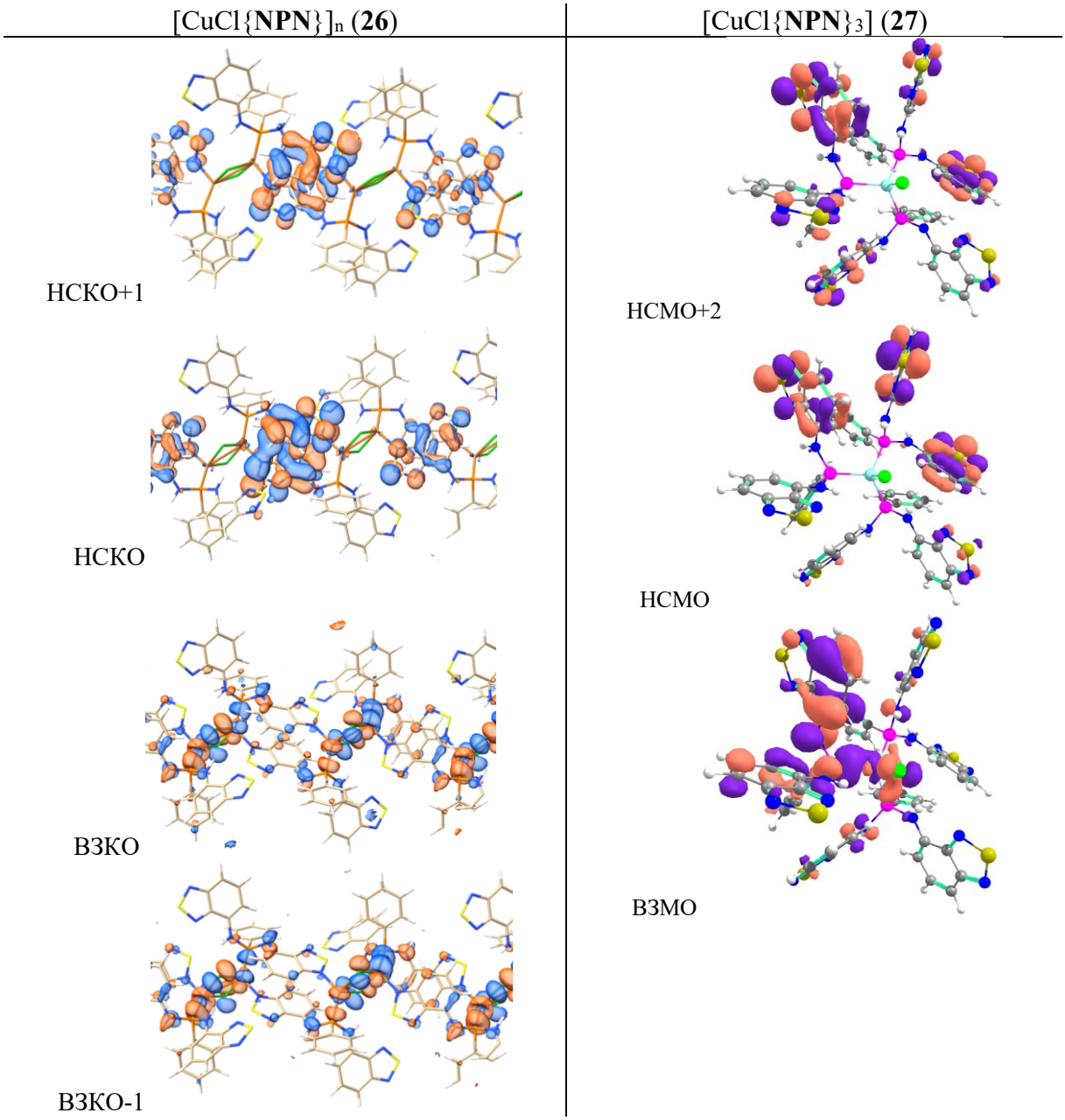


Рисунок 2.38. Граничные орбитали для комплексов [CuCl{**NPN**}]$_n$ и [CuCl{**NPN**}$_3$] в основном состоянии (изображена изоповерхность 0.015 а.е. для полимерного комплекса и 0.03 а.е. для молекулярного).

В случае [$ZnCl_2${**NPN**}]$_2$ для квантово-химических расчетов был выбран один из изомеров (**25a**) исходя из предположения, что **25a** и **25b** имеют одинаковые фотофизические характеристики. Несмотря на батохромный сдвиг полосы эмиссии, первый электронный переход представляет собой внутрилигандное возбуждение (ВЗМО→НСМО (89%)), причем орбитали локализованы в основном на NH-btd и не затрагивают фосфиновый фрагмент (рисунок 2.39). В комплексе [$PtCl\{NPN\}_2]_2[ZnCl_4$] электронный переход на S_1 (ВЗМО→НСМО 90%), представляет собой перенос заряда с металла на лиганд и внутрилигандное возбуждение, причем, в отличие от остальных комплексов с **NPN**, орбитали хлора не вносят вклад в ВЗМО и НСМО.

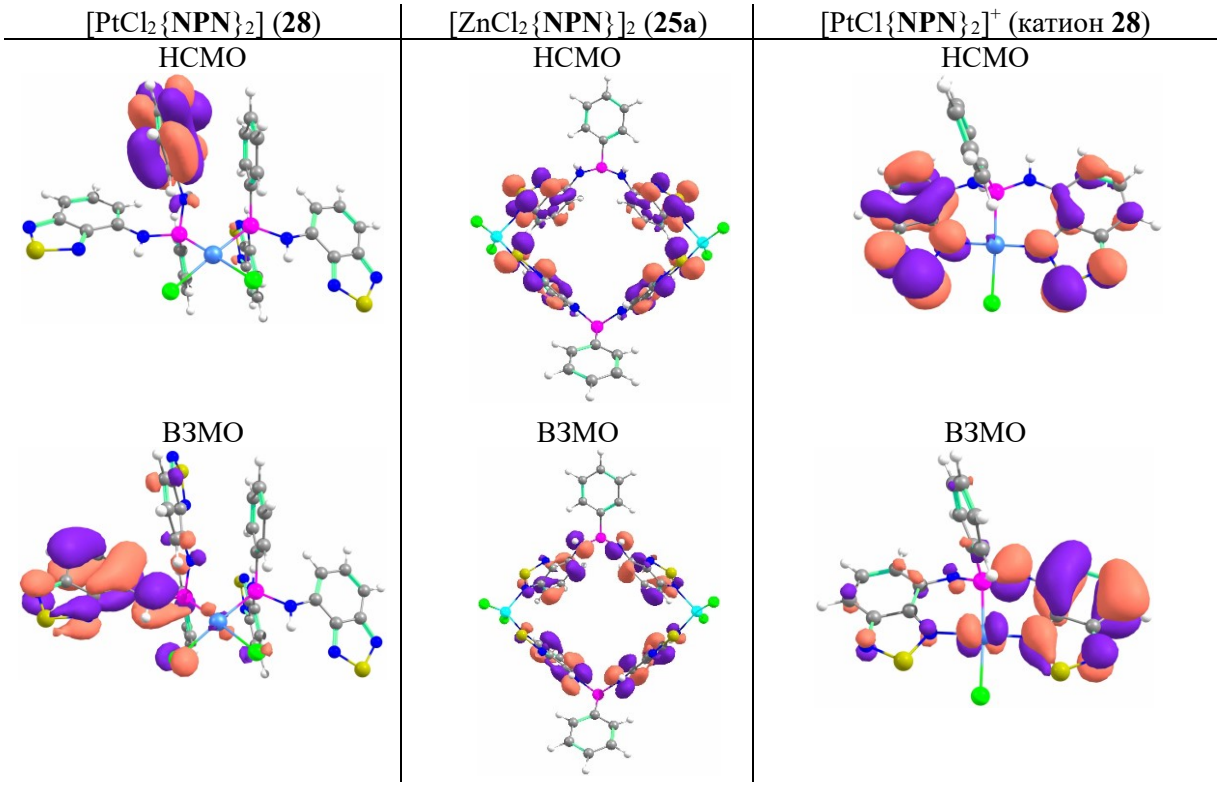


Рисунок 2.39. Граничные орбитали для комплексов с **NPN** в основном состоянии (показана изоповерхность 0.03 а.е.).

Таким образом, гипсохромный сдвиг эмиссии относительно **NPN** происходит в случае комплексов с координацией лиганда только атомом фосфора (в **27** и **28**), хотя есть исключение (**26**). Батохромный же сдвиг полосы эмиссии обнаружен в комплексах **25a**/**25b** и **28** с координацией атомом азота гетероцикла, то есть в этих комплексах также в основном наблюдается корреляция способа координации и положения полосы эмиссии. Так же, как и в случае комплексов с **PN** и **PNP**, наблюдается корреляция способа координации и характера эмиссии: в случаях с координировацией только атомом P, осуществляется лиганд-центрированная люминесценция, в комплексах с участием в координации атома N гетероцикла – с характером MLCT/XLCT.

2.3.5. Люминесценция комплексов с 1,3-аминофосфином

Для поликристаллических образцов **30** – **32a** и **32b** были изучены фотофизические свойства (рисунок 2.40) [132] [131]. Максимумы полосы эмиссии для комплексов меди(I) [Cu{**PCN**}{Py}$_2$] (**30**) и [Cu{**PCN**}{Py}]$_2$ (**31**) сдвинуты батохромно по сравнению с полосой эмиссии для **PCN**, наиболее сильный сдвиг наблюдается для моноядерного **30** (таблица 2.8). Кроме того, в этом комплексе наблюдается послесвечение эмиссии, батохромно сдвинутое по сравнению с основной полосой стационарной эмиссии, которое можно отнести к фосфоресценции. Соединение **31** характеризуется эмиссией с чисто флуоресцентной природой. Такие различия в фотофизических свойствах могут быть связаны с разным характером электронных переходов S_0–S_1 в этих

соединениях. В моноядерном комплексе **30** этот переход обусловлен переносом заряда с галогена и металла на лигад (ВЗМО→НСМО (94%)), тогда как в биядерном комплексе **31** – чисто внутрилигандным возбуждением (S_1 (ВЗМО-1→НСМО+1 (85%)) и S_2 (ВЗМО-2→НСМО (81%)) – вырожденные переходы) (рисунок 2.41).

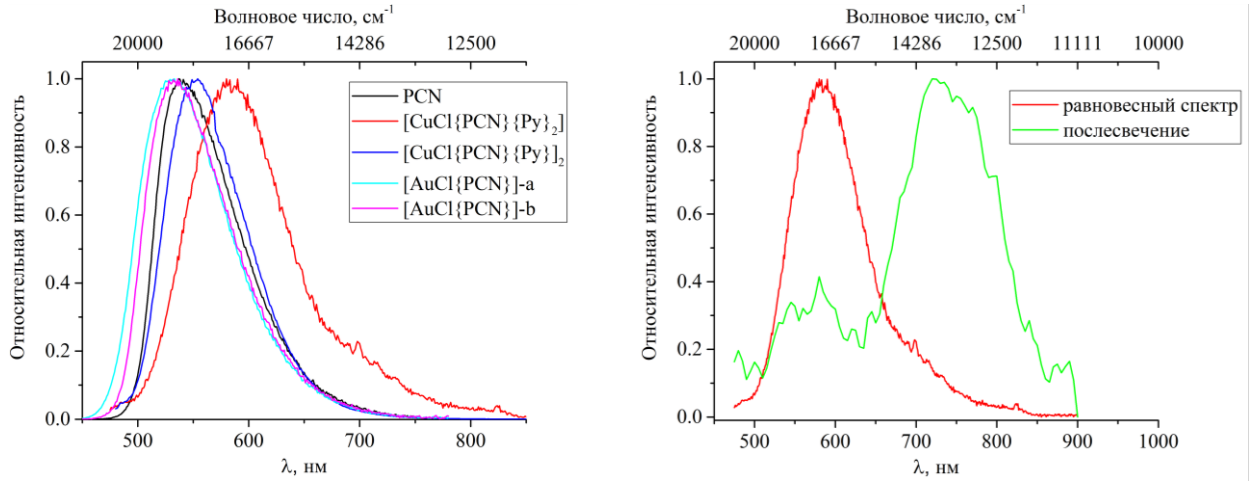


Рисунок 2.40. Спектры фотолюминесценции твердых комплексов с **PCN** (слева) и спектр послесвечения для твердого комплекса **30** (справа).

Таблица 2.8. Основные фотофизические параметры комплексов с **PCN**: экспериментальные длины волн максимумов поглощения (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{Em}) (нм), времена жизни эмиссии при комнатной температуре (τ, нс) и квантовые выходы (QY, %)

Соединение	λ_{abs}, нм	λ_{Em}, нм	τ, нс	QY, %
PCN (**4**)	297, 315, 380, 460	538	-	<1
[CuCl{**PCN**}{Py}$_2$] (**30**)	245, 300, 460	580, 735 (послесвечение)	-	-
[CuCl{**PCN**}{Py}]$_2$ (**31**)	252, 304, 440	552	-	-
[AuCl{**PCN**}] (**32a**)	310, 360-500 (шир.)	525	15	30
[AuCl{**PCN**}] (**32b**)	310, 360-500 (шир.)	535	9, 19	33

Для комплексов Au(I) **32a** и **32b** полосы эмиссии незначительно сдвинуты гипсохромно относительно полосы эмиссии **PCN**, причем для полиморфной модификации **32a** гипсохромный сдвиг наибольший (рисунок 2.40). Небольшой гипсохромный сдвиг полосы эмиссии в комплексах **32a** и **32b** можно объяснить тем, что в них первый электронный переход S_0–S_1 является лиганд-центрированным (ВЗМО→НСМО (99%) для **32a** и ВЗМО→НСМО (93%) для **32b**, (рисунок 2.41). Данные комплексы проявляют только короткоживущую эмиссию с наносекундными временами жизни, что нехарактерно для комплексов Au(I) (за счет большого спин-орбитального взаимодействия, связанного с эффектом тяжелого атома, комплексы золота(I) чаще всего излучают по механизму фосфоресценции [132]). В то же время для соединения [AuCl{**PN**}] (**13**), как было сказано ранее, наряду с основной флуоресценцией была обнаружена

минорная компонента с микросекундным временем жизни. Для объяснения различий в механизмах эмиссии в **32a**/**32b** и **13** были проведены квантово-химические расчеты. Для комплексов оптимизированы геометрии возбужденных состояний S_1, T_1 и T_2, и рассчитаны уровни энергий в этих геометриях (рисунок 2.42). Показано, что в случае комплекса **13** наблюдается коническое пересечение уровней S_1 и T_2, тогда как в случае обоих изомеров **32a** и **32b** разница энергий между этими уровнями больше, что объясняет отсутствие интеркомбинационной конверсии в **32a** и **32b** и, как следствие, отсутствие послесвечения.

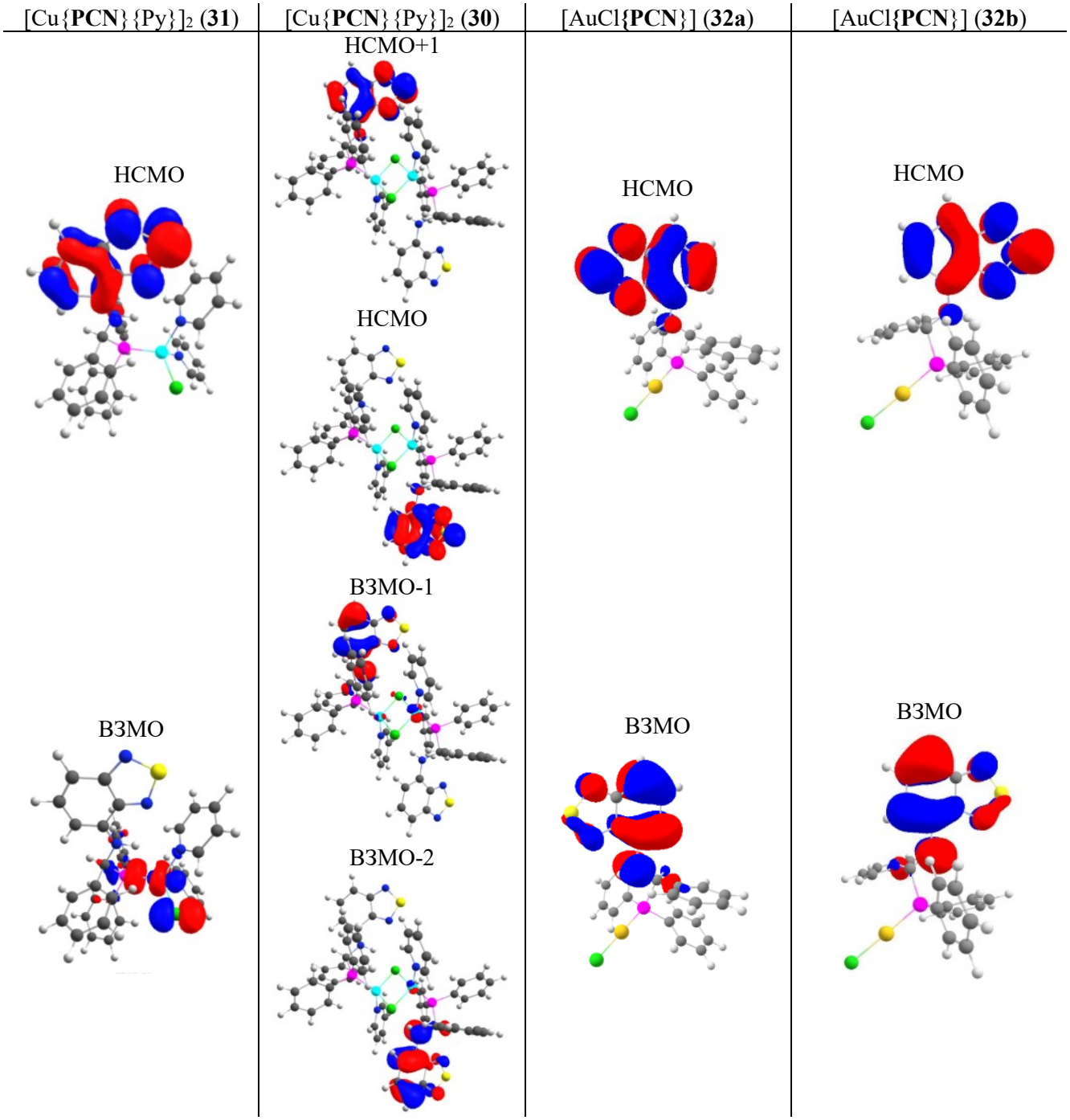


Рисунок 2.41. Граничные орбитали комплексов с **PCN** в основном состоянии (показана изоповерхность 0.03 а.е.).

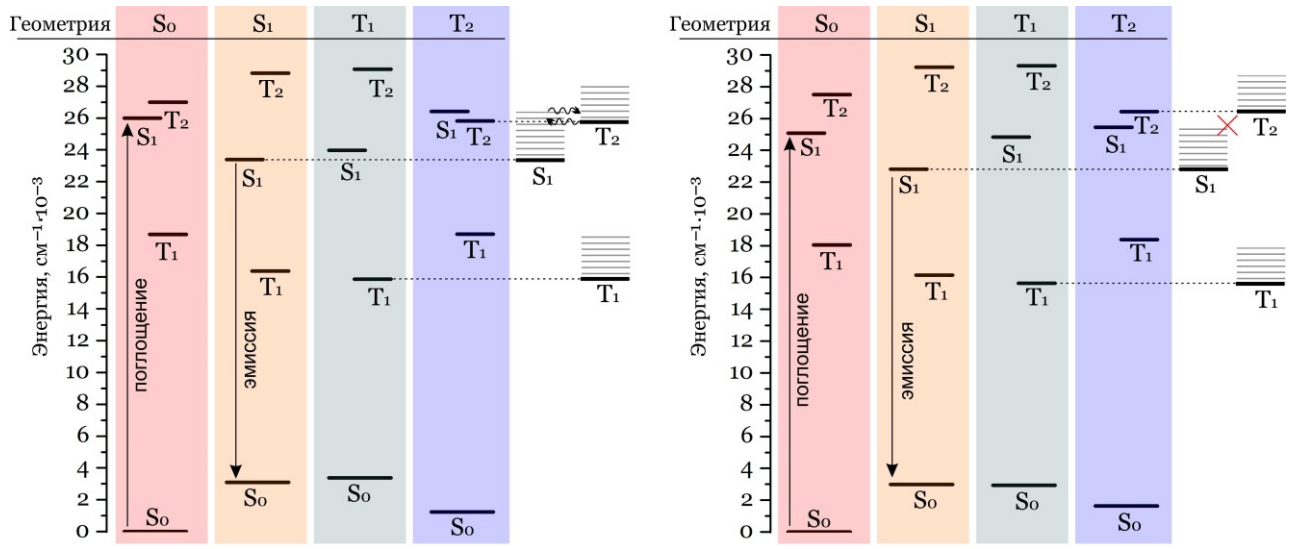


Рисунок 2.42. Схема рассчитанных энергетических уровней для молекул **13** (a) и **32a**/**32b** на примере **32a** (b) в оптимизированной геометрии для разных состояний (S_0, S_1, T_1 и T_2) в диапазоне энергий $0 – 30 \cdot 10^3$ см$^{-1}$.

3. Экспериментальная часть

3.1. Реактивы и методы

По умолчанию операции по синтезу и выделению продуктов выполнялись в атмосфере аргона или атмосфере растворителя в аппаратуре Шленка или запаянных ампулах с использованием аргон-вакуумной линии и перчаточного бокса. Растворители для работы в аппаратуре Шленка подвергались обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [72]. Остальные растворители использовались марки ХЧ или выше без дополнительной очистки. NH_2-btd был синтезирован по известной методике из 2,1,3-бензотиадиазола [73]. Все основные реактивы соответствовали марке ХЧ и использовались без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker Advance 500 (ИНХ СО РАН). При записи спектров ^{1}H ЯМР в качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы растворителя (δ_H = 7.16 м.д. для C_6D_6, δ_H = 2.50 м.д. для ДМСО-d_6 и δ_H = 7.24 м.д. для $CDCl_3$).

Элементный анализ проведен с помощью CHNS-анализатора vario MICRO cube (сотрудниками ЦКП ИНХ СО РАН).

Масс-спектры были записаны на масс-спектрометре высокого разрешения DFS фирмы Thermo Electron (сотрудниками ЦКП НИОХ СО РАН).

Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ выполнен с помощью анализатора Bruker Nano EDS сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 (сотрудниками ЦКП ИНХ СО РАН). Образцы помещали на двусторонний углеродный скотч.

Электронные спектры поглощения растворов были записаны на спектрофотометре Cary 60. Спектры диффузного отражения были записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PL (ИНХ СО РАН). Образцы для записи спектров диффузного отражения готовили следующим образом: тщательно перемешивали навеску исследуемого соединения и $BaSO_4$, который использовался в качестве стандарта. Спектры диффузного отражения были пересчитаны в спектры поглощения с помощью преобразования Кубелки-Мунка.

Спектры люминесценции твердых образцов и растворов записывали на флуоресцентном спектрофотометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3. Спектры твердых веществ записывали для порошкообразных образцов, помещенных между нефлуоресцентным кварцевым стеклом и тефлоновой кюветтой. Абсолютные значения квантового выхода (ФPL) определялись с помощью интегрирующей сферы Fluorolog 3 Quanta-phi. Запись спектров люминесценции и измерение времен жизни при пониженных температураъ проводились с помощью оптических криостатов Optistat DN (Oxford Instruments). Спектры были записаны сотрудниками ЦКП ИНХ СО РАН.

Часть спектров люминесценции твердых образцов записывали на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse.

Рентгенодифракционные данные для монокристаллов были получены при 150 K на дифрактометре Bruker D8 Venture (0.5° ω- и φ-сканирование, трехкружный гониометр с фиксированным χ, КМОП-детектор PHOTON III, Mo-IμS 3.0 микрофокусный источник, фокусировка с помощью зеркал Монтеля, λ = 0.71073 Å MoKα, азотный термостат). Структуры расшифрованы и уточнены с помощью программ ShelXT и ShelXL, соответственно. Данные порошковой рентгеновской дифракции высокого разрешения для образца $[CuCl\{\mathbf{PNP}\}]_n$ (**15**) были получены на станции ID22 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) при комнатной температуре, λ = 0.354216(6) Å. Порошок был загружен в каптоновый капилляр с диаметром 1.5 мм, который вращали для улучшения статистики ориентации кристаллитов. Обработку первичных дифракционных данных проводили в диапазоне углов 2θ 0.5–22.0° с шагом 0.002°, структура была расшифрована с помощью программы Topas Academic V. 6. Молокеевым М.С. (Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск).

Порошковые дифрактограммы для поликристаллических образцов были записаны на дифрактометрах Bruker D8 Venture с КМОП-детектором PHOTON III и микрофокусным источником IμS 3.0 (излучение CuKα или MoKα, фокусирующие зеркала Монтеля), Bruker D8 Advance с энергодискриминирующим детектором Eyger XE T (излучение CuKα) или Shimadzu XRD 7000 (излучение CuKα, Ni фильтр) со сцинтиляционным детектором.

Квантово-химические расчеты

Основную часть квантово-химических расчетов провели с использованием пакетов квантово-химических программ Orca (версии 4.2.1 и 5.0.3) [134] и CP2K версии 9.1 [135]. Для визуализации использовали программы Chemcraft 1.8 и ChimeraX 1.5.

Если не сказано иное, геометрия основных состояний молекул оптимизировалась методом DFT без ограничений по геометрических параметрам и симметрии с использованием функционала PBE0 [136] и базисных наборов def2-TZVP(-f). Дисперсионные взаимодействия учитывались с использованием поправок Гримма (D3BJ) [136]. Геометрия возбужденных состояний оптимизировалась с использованием методов TD-DFT для синглетных и TDA-DFT для триплетных состояний. Для оптимизации возбужденных состояний использовали такие же функционалы и базисные наборы, что и для основного состояния, в случаях, когда оптимизация с PBE0 приводила к неправильным энергиям возбужденных состояний или нереалистичным геометриям, оптимизацию проводили с помощью BHandHLYP [137]. Чтобы убедиться, что структура соответствует минимуму, рассчитывался гессиан и проверялся на отсутствие мнимых

частот. Расчеты ускорялись с использованием алгоритма RIJCOSX с использованием дополнительных базисных наборов [138].

Для расчетов с периодическими граничными условиями кристаллическую структуру вещества, полученную из данных РСА, переводили к группе симметрии *P*1 и использовали для расчетов с параметрами ячейки, полученными в эксперименте РСА. Геометрия оптимизировалась с фиксированными параметрами элементарной ячейки, оптимизировались только координаты атомов. Для оптимизации использовались базисные наборы DZVP-MOLOPT-SR-GTH (TZVP-MOLOPT-SR-GTH для атомов металлов) для валентных электронов и псевдопотенциалы GTH-PBE0 для электронов внутренних уровней. Геометрия оптимизировалась с использованием meta-GGA функционала B97M-V с учетом дисперсионных взаимодействий методом rVV10 [139]. Данный функционал был выбран в результате сравнения с PBE-D3(BJ): геометрия, оптимизированная с использованием B97M-V, лучше согласуется с экспериментальными данными.

Энергии вертикальных переходов рассчитывали с использованием метода sTDA-DFT [133] с использованием гибридного функционала PBE0, с теми же базисными наборами. Расчеты с гибридным функционалом были ускорены с использованием метода ADMM с дополнительными базисными наборами admm-dzp (admm-tzp для атомов металла). Для избежания переучета обменного взаимодействия за счет взаимодействия электрона с его копией в соседних элементарных ячейках использовали усеченный кулоновский оператор с радиусом усечения, равным половине наименьшей стороны элементарной ячейки, округленным в меньшую сторону до десятых Å.

Квантово-химические расчеты проведены с использованием вычислительных мощностей, предоставленных ИСКЦ СО РАН (Иркутск), СКЦ НГУ (Новосибирск) и ССКЦ СО РАН (Новосибирск).

3.2. Синтезы органических соединений

*Синтез **PN (1)***

Навеску NH_2-btd (0.304 г, 2.01 ммоль) поместили в сосуд Шленка, колбу заполнили аргоном, добавили Et_3N (0.558 мл, 4.0 ммоль). Во второй сосуд Шленка, заполненный аргоном, поместили Ph_2PCl (0.325 мл, 1.81 ммоль). Вещества охладили жидкми азотом, и вакуумировали сосуды. Сконденсировали по 10 мл толуола в каждый сосуд. Раствор Ph_2PCl небольшими порциями прилили к охлажденному в ледяной бане раствору аминов. Постепенно образовался осадок, и смесь оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 часов. Затем растворитель упарили вдвое при пониженном давлении и отфильтровали от осадка, который промыли небольшими порциями толуола (2 х 3 мл). Фильтрат упаривали при пониженном

давлении. Полученное маслянистое вещество очистили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в атмосфере аргона (элюент смесь этилацетат/гексан с соотношением 1:10). Выход: 0.499 г (80%). Вычислено для $C_{18}H_{14}N_3PS$ (335.36 г/моль): C 64.5, H 4.2, N 12.5, S 9.6. Найдено (%): C 64.4, H 4.4, N 12.1, S 9.8. ^{1}H ЯМР (500 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 5.97 (д, 1H), 7.02 – 7.06 (м, 7H); 7.18 (дд, 1H); 7.30 (дд, 1H); 7.42 – 7.45 (м, 4H). ^{31}P{^{1}H} ЯМР (202 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 28.43 (с).

ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3281 (с.), 3050 (ср.), 3000 (сл.), 1599 (сл.), 1541 (с.), 1487 (с.), 1433 (с.), 1383 (с.), 1290 (ср.), 1082 (с.), 1044 (ср.), 1024 (сл.), 905 (с.), 850 (ср.), 816 (ср.), 739 (с.), 696 (с.).

Параметры элементарной ячейки для соединения ***1***

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	10.9670(3), 11.6147(3), 13.1058(4)	82.643(1), 77.754(1), 86.883(1)	1617.34(8)

*Окисление **PN** до фосфиноксида (**PON, 1a**)*

Навеску **PN** (200.0 мг, 0.596 ммоль) растворили в MeCN (5 мл) и прилили 100 мкл 30% водного раствора H_2O_2. Раствор перемешивали в течение 30 минут. Растворитель упарили под вакуумом. Маслянистый осадок перекристаллизовали из толуола. Получили кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Выход: 147.0 мг (70%). Вычислено для $C_{18}H_{14}N_3OPS$ (351.36 г/моль): C 61.5, H 4.0, N 12.0, S 9.1. Найдено (%): C 61.8, H 3.9, N 11.8, S 9.3. ^{31}P{^{1}H} ЯМР (C_6D_6, *δ*, м.д.): δ = 18.53 (с). ^{1}H ЯМР (C_6D_6, *δ,* м.д.): δ = 7.94 – 7.98 (4H, м), 7.48 (1H, д), 7.20 (1H, д), 6.95 – 7.01 (6H, м), 6.76 (1H, т), 6.57 (1H, д). ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3450 (с.), 3070 (с.), 1542 (с.), 1492 (с.), 1456 (сл.), 1439 (с.), 1394 (с.), 1285 (ср.), 1205 (с.), 1121 (с.), 1088 (с.), 1046 (сл.), 914 (с.), 871 (сл.), 851 (сл.), 828 (ср.), 806 (ср.), 746 (с.), 727 (с.), 696 (с.), 622 (сл.), 601 (сл.), 567 (сл.).

Параметры элементарной ячейки для **PON**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_12_12_1$	8.9206(5), 9.0942(6), 41.8980(26)	90, 90, 90	3399.01(36)

*Синтез **PNP (2)***

Навеску NH_2-btd (0.500 г, 3.31 ммоль) поместили в колбу Шленка, колбу вакуумировали, заполнили аргоном, добавили пипеткой-дозатором Et_3N (0.930 мл, 6.62 ммоль) и 10 мл диэтилового эфира. В другой колбе приготовили раствор Ph_2PCl (1.19 мл, 6.61 ммоль) в 10 мл эфира. Раствор амина охладили до 0 °C, к нему по каплям через тефлоновую трубку прилили раствор Ph_2PCl при перемешивании. После приливания смесь нагрели до комнатной температуры и оставили перемешиваться в течение 12 ч. Осадок отфильтровали через стеклянный фильтр, промыли 3 порциями диэтилового эфира по 3 мл и высушили под вакуумом. Целевой продукт отделили от $Et_3N{\cdot}HCl$, промыв осадок 4 порциями толуола по 2 мл. Раствор продукта в толуоле упарили под вакуумом, промыли эфиром и высушили. Вещество светло-желтого цвета. Выход: 0.680 г (40 %). ^{1}H ЯМР (500 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 6.68 (дд,.1H, btd-**H**); 7.04 – 7.05 (м, 12H, Ph-**o-H**

и Ph-**p-H**); 7.08 (д, 1H, btd-**H**); 7.47 (д, 1H, btd-**H**); 7.64 – 7.68 (м, 8H, Ph-**m-H**). $^{31}P\{^{1}H\}$ ЯМР (202 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 66.38 (с). Найдено (%): C 69.2; H 4.3; N 8.3; S 6.9. Вычислено для $C_{30}H_{23}N_3P_2S$ (%): C 69.4; H 4.5; N 8.1; S 6.2. Масс-спектр высокого разрешения (EI-MS, 75 эВ), найдено: m/z ($M^{+\cdot}$) = 519.1079. Вычислено: $C_{30}H_{23}N_3P_2{}^{32}S_1$ ($M^{+\cdot}$) 519.1082.

ИК-спектр (KBr, $см^{-1}$): 3042 (ср.), 3014 (сл.), 1965 (сл.), 1899 (сл.), 1825 (сл.), 1771 (сл.), 1597 (сл.), 1530 (ср.), 1481 (ср.), 1433 (с.), 1396 (сл.), 1312 (ср.), 1274 (сл.), 1245 (ср.), 1181 (сл.), 1160 (ср.), 1092 (сл.), 1079 (с.), 1025 (сл.), 998 (сл.), 910 (с.), 863 (с.), 812 (ср.), 792 (ср.), 741 (с.), 697 (с.), 608 (ср.), 550 (сл.), 519 (сл.), 505 (ср.).

Кристаллы фаз **2a** и **2b** были получены перекристаллизацей продукта из толуола и диэтилового эфира, соответственно.

Параметры элементарной ячейки для соединения ***2***

	пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, $Å^3$
2a	$P2_1/c$	9.476(1), 26.0679(18), 10.923(1)	90, 112.306(8), 90	2496.16
2b	$P2_1/c$	13.5112(9), 9.5075(5), 19.6234(13)	90, 93.743(3), 90	2515.40

*Синтез **NPN** (**3**)*

Навеску NH_2-btd (0.400 г, 2.65 ммоль) поместили в колбу Шленка, колбу заполнили аргоном, добавили пипеткой-дозатором Et_3N (0.600 мл, 4.30 ммоль). Во вторую колбу Шленка, заполненную аргоном, поместили $PhPCl_2$ (0.179 мл, 1.32 ммоль). Вещества в колбах заморозили в жидком азоте и вакуумировали. Конденсировали по 10 мл толуола в каждую колбу. Раствор $PhPCl_2$ по частям прилили к охлажденному в ледяной бане раствору аминов. Постепенно в растворе образовался осадок Et_3NHCl. Раствор отфильтровали от осадка. При упаривании растворителя образовались пластинчатые кристаллы желтого цвета. Выход: 0.420 г (77.6 %). Найдено (%): C 52.9; H 3.3; N 20.0; S 14.1. Вычислено для $C_{18}H_{13}N_6PS_2$ (%): C 52.9; H 3.2; N 20.6; S 15.7. ^{1}H ЯМР (500 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 6.37 (с, 2H); 7.08 (м, 2H); 7.15 – 7.21 (м, 3H); 7.23 (с, 1H); 7.26 (дд, 2H); 7.38 (д, 2H); 7.66 – 7.69 (м, 2H). $^{31}P\{^{1}H\}$ ЯМР (202 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 43.48 (с).

ИК-спектр (KBr, $см^{-1}$): 3337 (ср.), 3049 (сл.), 2922 (сл.), 2851 (сл.), 1972 (сл.), 1911 (сл.), 1829 (сл.), 1718 (сл.), 1604 (ср.), 1547 (с.), 1484 (с.), 1437 (с.), 1373 (с.), 1274 (с.), 1189 (сл.), 1161 (сл.), 1082 (с.), 1038 (ср.), 999 (сл.), 905 (с.), 849 (с.), 808 (с.), 740 (с.), 703 (ср.), 653 (сл.), 543 (с.), 508 (с.).

Параметры элементарной ячейки для ***3***

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, $Å^3$
$Pna2_1$	17.800(2), 22.945(2), 4.3271(5)	90, 90, 90	1767.25

*Синтез **PCN (4)***

В колбе Шленка в 10 мл абсолютного ТГФ при перемешивании растворили NH_2-btd (400.0 мг, 2.65 ммоль), PhCHO (0.270 мл, 2.65 ммоль) и Ph_2PH (0.462 мл, 2.65 ммоль). Перемешивали смесь в течение 12 ч. при комнатной температуре. Затем ТГФ упарили при пониженном давлении. К оставшемуся после упаривания маслу красного цвета прилили 5 мл диэтилового эфира. Выпавший желтого цвета осадок отделили фильтрованием и промыли диэтиловым эфиром (2 раза по 2 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, получили кристаллизацией из эфира. Выход: 890.0 мг (79 %). Вычислено для $C_{25}H_{20}N_3PS$ (425.49 г/моль, %): C 70.6; H 4.7; N 9.9; S 7.5. Найдено (%): C 70.8; H 5.1; N 9.5; S 7.6. ^{1}H ЯМР (500 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 7.50 (2H, т), 7.35 (2H, т), 7.16 (1H, д), 7.12 (2H, д), 7.05 - 7.02 (3H, м), 6.99 (2H, д), 6.97 – 6.90 (5H, м), 6.21 (1H, м), 6.16 (1H, д), 5.33 (1H, д). ^{31}P{^{1}H} ЯМР (202 МГц, C_6D_6, м.д.): δ = 60.05 (с).

ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3381 (ср.), 3050 (сл.), 2876 (сл.), 1601 (сл.), 1551 (с.), 1491 (ср.), 1406 (ср.), 1310 (ср.), 1118 (сл.), 741 (ср.), 696 (ср.).

Параметры элементарной ячейки для ***4***

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	9.335(3), 10.765(4), 12.793(5)	65.636(11), 82.580(12), 65.493(12)	1064.2(7)

*Окисление **PCN** до оксида и халькогенидов **4a**–**c***

До оксида **PCN** окислили с помощью водного раствора H_2O_2. Для этого **PCN**, полученный по методике, описанной выше, без очистки растворяли в MeCN (5 мл) и при перемешивании добавляли 1 мл 30% водного раствора H_2O_2. Перемешивали в течение 2 часов, выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом (3 х 2 мл) и высушивали под вакуумом.

Сульфид и селенид получили путем добавления элементарных серы и аморфного селена в реакционную смесь, полученную после реагирования Ph_2PH, PhCHO и NH_2-btd в течение 12 ч. в ТГФ. После перемешивания в течение еще 12 ч. образовавшийся раствор фильтровали и промывали осадок (ТГФ, 3 х 2 мл), который затем высушивали под вакуумом.

Кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем перекристаллизации из ТГФ.

Ph_2P(O)CH(Ph)NH-btd (4a)

Выход оксида: 0.817 г (70%). Вычислено для $C_{25}H_{20}N_3OPS$ (441.48 г/моль): C 68.0, H 4.6, N 9.5, S 7.2. Found C 68.0, H 4.7, N 9.6, S 8.4. ^{31}P{^{1}H} ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 31.60 (с). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.88–7.84 (2H, м), 7.56–7.42 (6H, м), 7.30 (2H, тд), 7.26–7.23 (1H + растворитель, м), 7.21–7.19 (2H, м), 7.16–7.12 (3H, м), 6.47 (1H, т), 6.28 (1H, д), 5.39 (1H, дд). ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3399 (ср.), 3056 (сл.), 2870 (сл.), 1605 (сл.), 1553 (с.), 1493 (ср.), 1404 (сл.), 1304 (сл.), 1184 (с.), 1115 (с.), 903 (сл.), 742 (с.), 696 (с.).

Параметры элементарной ячейки для **4a**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1$	5.8869(5), 19.2234(12), 9.7889(10)	90, 104.521(4), 90	1072.39(16)

$Ph_2P(S)CH(Ph)NH$-btd (4b)

Выход сульфида: 0.569 г (94%). Вычислено для $C_{25}H_{20}N_3PS_2$ (457.55 г/моль): C 65.6, H 4.4, N 9.2, S 14.0. Найдено (%): C 65.7, H 4.7, N 9.0, S 13.9. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 51.72 (с). ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.97–7.92 (2H, м), 7.50–7.37 (6H, м), 7.27–7.21 (4H, м), 7.12–7.10 (3H, м), 7.04 (2H, т), 6.93 (1H, т), 6.28 (1H, д), 5.62 (1H, дд). ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3366 (ср.), 3058–3027 (ср.), 2861 (сл.), 1966–1701 (сл.), 1605 (сл.), 1553 (с.), 1493 (ср.), 1410 (ср.), 1307 (сл.), 1101 (с.), 748–655 (с.).

Параметры элементарной ячейки для **4b**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/n$	9.2084(4), 20.3488(10), 12.6978(5)	90, 109.844(2), 90	2238.03(17)

$Ph_2P(Se)CH(Ph)NH$-btd (**4c**)

Выход селенида: 0.538 г (81%). Вычислено для $C_{25}H_{20}N_3PSSe$ (351.36 г/моль): C 59.5, H 4.0, N 8.3, S 6.4. Найдено (%): C 59.5, H 4.3, N 7.9, S 6.1. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 48.19 (с). ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.92–7.98 (4H, дд), 7.49–7.37 (6H, м), 7.28–7.22 (1H, м), 7.13–7.10 (3H, м), 7.04–6.99 (3H, м), 6.30 (1H, д), 5.66 (1H, дд), 3.73 (1H, т). ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3347 (ср.), 3056–3027 (сл.), 2859 (сл.), 1601 (сл.), 1553 (с.), 1497 (ср.), 1410 (ср.), 1307 (сл.), 1099 (с.), 739 (ср.), 690 (ср.).

Параметры элементарной ячейки для **4c**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/n$	9.1686(8), 20.5591(17), 12.7179(9)	90, 109.002(2), 90	2266.7(3)

3.3. Синтез комплексов

$[ZnCl_2\{PN\}]_2$ (5)

В колбу Шленка в атмосфере аргона поместили смесь **PN** (82.3 мг, 0.158 ммоль) и безводного $ZnCl_2$ (21.6 мг, 0.158 ммоль). Колбу вакуумировали и конденсировали 10 мл ТГФ. Раствор оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч. Большую часть растворителя удалили упариванием в азотную ловушку при пониженном давлении. Выпавший маслянистый осадок кристаллизовали из смеси ТГФ/гексан в соотношении 1:5 периодическим нагреванием смеси до 40 ˚C и охлаждением до комнатной температуры. Вещество получили в виде мелкокристаллического осадка желтого цвета. Часть кристаллов оказалась пригодной для РСА. Осадок диспергировали с помощью ультразвуковой бани, центрифугировали и

высушивали. Выход: 63.1 мг (65%). Найдено (%): C 44.2; H 3.1; N 8.8; S 7.4. Вычислено для $C_{36}H_{28}Cl_4N_6P_2S_2Zn_2$ (%): C 45.8; H 3.0; N 8.9; S 6.8. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, ДМСО-d6, м.д.): δ = 28.22 (с). ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d6, м.д.): δ = 6.17 (с, ушир.), 7.11 – 7.13 (м, 1H), 7.32 (д, 1H, J = 7,4 Гц); 7.40 – 7.46 (м, 6H); 7.53 (д, 1H, J = 7,9 Гц); 7.55 – 7.59 (м, 4H).

Параметры элементарной ячейки для **5**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
C2/c	19.8725(14), 15.1970(11), 14.405(1)	90, 118.159(2), 90	3835.52

[CuCl{PN}]$_n$ (6)

Смесь **PN** (50.0 мг, 0.149 ммоль) и CuCl (14.8 мг, 0.149 ммоль) растворили в ТГФ (5 мл) в сосуде Шленка при перемешивании. Сразу после растворения веществ начал образовываться осадок желтого цвета, который затем приобрел красный цвет. Смесь перемешивали в течение 12 ч. при 70 ºС. Растворитель упарили до примерно 2 мл. Осадок отделили центрифугированием, промыли ТГФ (3 х 2 мл) и высушили под вакуумом. Кристаллы для РСА получили медленной экстракцией вещества ТГФ в двухсекционной ампуле. Выход: 0.0588 г (91%). Вычислено для $C_{18}H_{14}ClCuN_3PS$ (434.36 г/моль, %): C 49.8, H 3.2, N 9.7, S 7.4. Найдено (%): C 50.0, H 3.4, N 9.3, S 7.1. ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3378 (ср.), 3054 (сл.), 1603 (ср.), 1541 (сл.), 1487 с., 1437 (ср.), 1383 (сл.), 1302 (ср.), 1167 (сл.), 1086 с., 912 (с.), 743 (с.), 696 (с.), 654 (сл.).

Параметры элементарной ячейки для соединения **6**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
C2/c	16.2308(8), 15.1096(8), 15.4756(8)	90, 112.274(2), 90	3512.06(30)

[CuCl{PN}$_2$]·THF (7)

К смеси **PN** (50.0 мг, 0.149 ммоль) и CuCl (7.4 мг, 0.075 ммоль) добавили 10 мл ТГФ. Вещества при перемешивании растворились, затем образовался осадок желтого цвета. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч. при 70 ºС. Осадок отделили от раствора центрифугированием, промыли ТГФ (3 х 2 мл) и высушили под вакуумом. Пригодные для РСА кристаллы получили путем медленной экстракции вещества ТГФ в двухсекционной ампуле. Выход: 47.7 мг (83%). Вычислено для $C_{36}H_{28}ClCuN_6P_2S_2$·THF (841.83 г/моль, %): C 57.1, H 4.3, N 10.0. Найдено (%): C 57.2, H 4.4, N 9.8.·ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3212 (ср.), 3046 (сл.), 2965 (сл.), 2864 (сл.), 1595 (сл.), 1541 (с.), 1487 (ср.), 1433 (сл.), 1379 (с.) 1298 (сл.), 1163 (сл.), 1086 (ср.), 912 (ср.), 854 (сл.), 800 (сл.), 747 (ср.), 700 (ср.), 561 (сл.).

Параметры элементарной ячейки для соединения **7**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
*P*2$_1$/*n*	14.9509(6), 13.0742(5), 18.9933(7)	90, 93.026(2), 90	3707.46(25)

[CuCl{PN}$_3$]·THF (8)

Смесь **PN** (100.0 мг, 0.298 ммоль) и CuCl (7.4 мг, 0.074 ммоль) поместили в сосуд Шленка с якорьком. Сосуд вакуумировали и конденсировали 10 мл ТГФ при охлаждении сосуда в парах жидкого азота. При перемешивании полученной смеси вещества сначала растворились, затем постепенно образовался осадок желтого цвета. Реакционную смесь перемешивали при нагревании до 70 ºС в течение ночи. Осадок отделили центрифугированием. Осадок соответствует комплексу **7**. Раствор упарили до 1 мл, при этом образовался осадок **8**, который отделили центрифугированием, промыли ТГФ (2 мл), гексаном (2 мл) и высушили. Кристаллы, пригодные для РСА, получены медленной экстракцией ТГФ в двухсекционной ампуле. Выход: 39.5 мг (48%). Рассчитано для $CuClC_{54}H_{42}N_9P_3S_3$·THF (1177.20 г/моль): C 59.2, H 4.3, N 10.7, S 8.2. Найдено (%): C 59.1, H 4.1, N 11.0, S 8.5. ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3262 (ср.), 3054 (ср.), 2957 (сл.), 2861 (сл.), 1607 (ср.), 1541 (с.), 1487 (с.), 1433 (ср.), 1383 с., 1298 (ср.), 1167 (сл.), 1086 (с.), 909 (ср.), 855 (ср.), 800 (сл.), 743 (с.), 696 (с.), 670 (сл.)

Параметры элементарной ячейки для соединения **8**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
*C*2/*c*	26.1850(7), 19.0303(3), 29.2301(10)	90, 115.364(1), 90	13161.55(60)

[PtCl$_2${PN}] (9)

Смесь **PN** (50.0 мг, 0.149 ммоль) и [Pt(COD)Cl$_2$] (55.8 мг, 0.149 ммоль) поместили в сосуд Шленка. Сосуд вакуумировали и конденсировали 5 мл абсолютного дихлорметана. Полученный раствор оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч. Растворитель медленно упарили примерно до 2 мл, в результате образовались кристаллы красного цвета, пригодные для РСА. Растворитель декантировали, осадок промыли эфиром (2 х 2 мл) и высушили под вакуумом. Выход 50.0 мг (56 %). Рассчитано для $C_{18}H_{14}Cl_2N_3PPtS$ (601.347 г/моль, %): C 36.0, H 2.3, N 7.0, S 5.3. Найдено (%): C 36.5, H 2.7, N 6.7, S 5.2.

Параметры элементарной ячейки для соединения **9**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	8.7119(4), 8.9461(5), 14.0594(8)	104.467(2), 92.456(2), 117.606(2)	924.02(9)

[PdCl$_2${PN}] (10)

Синтез провели по той же методике, что и предыдущий синтез с платиной. В качестве исходных веществ использовали **PN** (50.0 мг, 0.149 ммоль) и [Pd(COD)Cl$_2$] (42.6 мг, 0.149 ммоль). Выход: 55.6 мг (71.8 %). Рассчитано для $C_{18}H_{14}Cl_2N_3PPdS$ (512.69 г/моль, %): C 42.2, H 2.8, N 8.2, S 6.3. Найдено (%): C 42.0, H 2,9, N 8,0, S 6.8.

Параметры элементарной ячейки для соединения **10**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	8.6795(15), 9.0032(16), 14.054(2)	104.300(6), 92.356(5), 117.966(5)	923.99(30)

[$PtCl_2${PN}$_2$] (11)

Смесь **PN** (25.0 мг, 0.074 ммоль) и $Pt(COD)Cl_2$ (13.9 мг, 0.037 ммоль) поместили в виалку и растворили в 2 мл MeCN. Полученный раствор оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч. В виалке образовался осадок желтого цвета, раствор декантировали, осадок промыли эфиром и высушили. Кристаллы, пригодные для РСА, получили при проведении аналогичной реакции без перемешивания. Выход: 26.0 мг (74 %). Рассчитано для $C_{36}H_{28}Cl_2N_6P_2PtS_2$ (936.71 г/моль, %): C 46.2, H 3.0, N 9.0, S 6.8. Найдено (%): C 46.2, H 2.9, N 9.1, S 7.2.

Параметры элементарной ячейки для **11**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
*C*2/*c*	13.9320(4), 13.3775(4), 19.1995(6)	90, 92.55, 90	3574.76

[PtCl{PN}$_2$]$_2$[Zn_2Cl_6] (12)

Смесь **PN** (50.0 мг, 0.149 ммоль), $Pt(COD)Cl_2$ (27.9 мг, 0.0746 ммоль) и $ZnCl_2$ (20.3 мг, 0.149 ммоль) растворили в 5 мл MeCN. Раствор красного цвета перемешивали в течение суток, затем растворитель медленно упарили до образования кристаллов на стенках. Полученный раствор с кристаллами выдерживали при 2 °C в течение суток. Получили крупные кристаллы красного цвета, пригодные для РСА. Затем растворитель упарили до 1 мл, и кристаллы отделили декантированием, промыли эфиром и высушили. Выход: 62.0 мг (87 %). Вычислено для $C_{72}H_{56}Cl_8N_{12}P_4Pt_2S_4Zn_2$: C 40.3, H 2.6, N 7.8, S 6.0. Найдено (%): C 40.6, H 2.9, N 7.9, S 5.4.

Параметры элементарной ячейки для **12**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
*C*2/*c*	15.1392(8), 18.7812(11), 27.1142(15)	90, 97.253(2), 90	7647.76(70)

[AuCl{PN}] (13)

Смесь **PN** (25.0 мг, 0.0745 ммоль) и [(ТНТ)AuCl] (24.0 мг, 0.0745 ммоль) растворили в CH_3CN и перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель упарили под вакуумом, оставшееся после этого масло экстрагировали толуолом при 60 °C. При экстракции вещества образовался кристаллический осадок желтого цвета. Выход: 25 мг (74%). Вычислено для $C_{18}H_{14}AuClN_3PS$ (567.78 г/моль): C 38.1, H 2.5, N 7.4, S 5.6. Найдено (%): C 37.8, H 2.4, N 7.0, S 6.1. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 57.46 (с). ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.88 – 7.83 (м, 4H), 7.67 – 7.63 (м, 2H), 7.60 – 7.57 (м, 5H), 7.45 (дд, 1H), 7.13 (д, 1H), 6.01 (д, 1H). ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$):

3372 (ср.), 3045 (сл.), 2919 (сл.), 2850 (сл.), 2016 (сл.), 1993 (сл.), 1962 (сл.), 1940 (сл.), 1917 (сл.), 1890 (сл.), 1816 (сл.), 1728 (сл.), 1696 (сл.), 1642 (сл.), 1607 (сл.), 1545 (с.), 1489 (ср.), 1436 (ср.), 1379 (с.), 1298 (ср.), 1270 (сл.), 1180 (сл.), 1160 (сл.), 1109 (с.), 1084 (с.), 1043 (сл.), 1001 (сл.), 909 (с.), 872 (ср.), 828 (сл.), 797 (сл.), 763 (сл.), 743 (с.), 717 (сл.), 707 (сл.), 690 (с.), 655 (сл.).

Параметры элементарной ячейки для **13**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_12_12_1$	10.1692(3), 10.9529(3), 16.5364(5)	90, 90, 90	1841.86(9)

[Au{PN}{(PN)ZnCl$_3$}] (14)

Смесь **PN** (25.0 мг, 0.0745 ммоль), [(ТНТ)AuCl] (11.9 мг, 0.0373 ммоль) и $ZnCl_2$ (10.2 мг, 0.0745 ммоль) растворили в MeCN и оставили перемешиваться в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель упарили под вакуумом, при этом образовался мелкокристаллический осадок красного цвета. Кристаллы, пригодные для РСА, получили экстракцией вещества в ампуле ацетонитрилом. Выход: 27 мг (70%). Вычислено для $C_{36}H_{28}AuCl_3N_6P_2S_2Zn$ (1039.44 г/моль): C 41.6, H 2.7, N 8.0, S 6.2. Найдено (%): C 41.9, H 2.9, N 8.1, S 6.5. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (CD_3CN, δ, м.д.): 72.72 (с). ^1H ЯМР (CD_3CN, δ, м.д.): 7.70 (с, 8H), 7.65 (т, 4H), 7.56 (т, 8H), 7.49 (д, 2H), 7.28 (т, 2H), 7.03 (д, 2H), 6.85 (с, 2H).

Параметры элементарной ячейки для **14**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/c$	9.5561(5), 39.8096(20), 10.1448(5)	90, 106.208(2), 90	3705.94(33)

[CuCl{PNP}]$_n$ · C$_7$H$_8$ (15)

В двухсекционную ампулу поместили безводный CuCl (15.9 мг, 0.161 ммоль) и **PNP** (83.4 мг, 0.161 ммоль). Ампулу вакуумировали, конденсировали примерно 5 мл толуола, затем ампулу запаяли. Смесь оставили перемешиваться, осадок постепенно поменял цвет с белого на желтый. Реакционную смесь перемешивали при нагревании на масляной бане до 60 – 80 °C в течение двух суток. Осадок приобрел красный цвет. Толуол декантировали во второе колено и промыли осадок постепенной конденсацией паров толуола в колене с осадком. Промывание прекратили после того, как толуол перестал окрашиваться. Осадок высушили замораживанием растворителя во втором колене в жидком азоте. Масса: 75.3 мг (68.5%). По данным энергодисперсионного рентгеновского анализа соотношение элементов в образце P:Cu:Cl:S= 2.00:1.12:1.06:1. Найдено (%): C 61.6; H 4.18; N 5.85; S 4.8. Вычислено для $CuCl(C_{30}H_{23}N_3P_2S)(C_7H_8)_{0,75}$ (%): C 61.0; H 4.31; N 6.19; S 4.72. ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3055 (ср.), 3023 (ср.), 1970 (сл.), 1914 (сл.), 1826 (сл.), 1596 (ср.), 1527 (ср.), 1484 (с.), 1435 (с.), 1383 (сл.), 1317 (ср.), 1252 (ср.), 1165 (ср.), 1099 (с.), 1044 (сл.), 999 (сл.), 920 (с.), 879 (с.), 819 (сл.), 745 (с.), 697 (с.), 601 (ср.), 560 (сл.), 536 (сл.), 522 (сл.), 504 (ср.).

Параметры элементарной ячейки для **15**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
Pnma	17.575(<1), 21.662(<1), 9.018(<1)	90, 90, 90	3433.7(<1)

[Cu_4Cl_4{PNP}$_2]_n$ (16)

Смесь CuCl (19.0 мг, 0.193 ммоль) и **PNP** (50.0 мг, 0.0962 ммоль) поместили в виалку, добавили ацетонитрил (5 мл) и оставили перемешиваться. Сначала вещества растворились с образованием раствора оранжевого цвета, затем образовался осадок красного цвета. Через 2 часа осадок отделили центрифугированием, промыли ацетонитрилом (2 х 2 мл) и эфиром (2 х 2 мл). Осадок высушили под вакуумом. Выход: 63.7 мг (92.3 %). Вычислено для $C_{60}H_{46}Cl_4Cu_4N_6P_4S_2$ (1435.07 г/моль): C 50.2; H 3.2; N 5.9; S 4.5. Найдено (%): C 50.5; H 3.5; N 6.2; S 4.3

Параметры элементарной ячейки для **16**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/n$	10.0675(12), 17.0346(22), 16.8722(22)	90, 93.998(4), 90	2886.47(63)

[Cu_3Cl_2{PNP}$_3$][$CuCl_2$]·4ТГФ (17)

В двухсекционную ампулу поместили 15.9 мг (0.161 ммоль) безводного CuCl и 62.6 мг (0.120 ммоль) **PNP**. Ампулу вакуумировали, конденсировали примерно 10 мл тетрагидрофурана и запаяли. Смесь оставили перемешиваться при нагревании на масляной бане до 40 – 50 °C в течение двух суток. Постепенно образовался осадок желтого цвета. Растворитель перепарили во второе колено и постепенно перепариванием растворителя экстрагировали комплекс из первого колена. Кристаллический осадок промыли небольшим количеством растворителя от маслянистой примеси. Осадок высушили замораживанием растворителя во втором колене в жидком азоте. Выход: 69.5 мг (77%). Найдено (%): C 56.6, H 4.7, N 5.7. $C_{106}H_{101}Cl_4Cu_4N_9O_4P_6S_3$·4ТГФ. Вычислено: C 56.8, H 4.5, N 5.6. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (ДМСО-d_6, м.д.): δ = 60.35 (с). ^1H ЯМР (ДМСО-d_6, м.д.): δ = 7.64 (д, 1H), 7.20 – 6.97 (м, 16 H), 6.77 – 6.66 (м, 4 H), 5.86 – 5.79 (м, 1H).

Параметры элементарной ячейки для **17**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	16.8992(8), 16.9639(9), 21.2895(12)	106.266(2), 101.248(2), 113.197(2)	5052.42

[Cu_3Cl_2{PNP}$_3$][$ZnCl_3${THF}] (18)

Получено по аналогичной методике, что и соединение **17**, только в данном случае кроме CuCl добавляли еще и $ZnCl_2$. В качестве исходных веществ использовали **PNP** (50.0 мг, 0.096 ммоль), CuCl (9.5 мг, 0.096 ммоль) и $ZnCl_2$ (13.1 мг, 0.096 ммоль). Выход: 29.2 мг (45 %). Вычислено для $C_{94}H_{77}Cl_5Cu_3N_9OP_6S_3Zn$ (2064.01 г/моль): C 54.7, H 3.8, N 6.1. Найдено (%): C 54.6, H 4.1, N 6.2. ИК-спектр (см$^{-1}$): 3054 (ср.), 2957 (сл.), 2921 (сл.), 2854 (сл.), 1970 (сл.), 1910 (сл.), 1813 (сл.), 1633

(ср.) 1525 (ср.) 1317 (ср.) 1156 (ср.) 1098 (с.) 1070 (с.) 999 (сл.), 937 (с.) 914 (сл.), 884 (с.) 854 (сл.), 815 (ср.) 743 (с.) 693 (с.) 611 (с.) 561 (ср.) 518 (с.) 507 (с.).

Параметры элементарной ячейки для **18**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	17.1309(11), 17.5914(10), 21.9394(14)	74.989(2), 81.842(2), 69.268(2)	5963.2(6)

[Cu_2Cl_2{PNP}{Py}$_2$] (19)

Смесь CuCl (19.0 мг, 0.193 ммоль) и **PNP** (50.0 мг, 0.0962 ммоль) поместили в виалку, добавили ацетонитрил (5 мл) и оставили перемешиваться. Сначала вещества растворились с образованием раствора оранжевого цвета, затем выпал осадок красного цвета. Добавили 2 мл пиридина и оставили перемешиваться. Через 2-3 минуты осадок растворился, и образовался гомогенный раствор красного цвета. Раствор медленно упарили при пониженном давлении. При упаривании образовались крупные кристаллы, пригодные для РСА. С образовавшегося кристаллического вещества декантировали раствор, осадок промыли ацетонитрилом (2 мл) и эфиром (2 х 2 мл) и высушили под вакуумом. Выход 70.3 мг (83%). Вычислено для $C_{30}H_{23}Cl_2Cu_2N_3P_2S$ (717.54 г/моль): C 50.2; H 3.2; N 5.9; S 4.5. Найдено (%): C 50.5; H 3.5; N 6.2; S 4.3.

Параметры элементарной ячейки для **19**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	11.6565(6), 12.9894(6), 15.8170(8)	100.323(2), 101.645(2), 115.396(2)	2021.06(18)

[$PtCl_2${PNP}] (20)

В колбу Шленка поместили Pt(COD)Cl_2 (36.6 мг, 0.0978 ммоль), колбу вакуумировали и конденсировали 5 мл CH_2Cl_2. Во вторую колбу Шленка в атмосфере аргона поместили **PNP** (50.8 мг, 0.0978 ммоль). Колбу вакуумировали и конденсировали 5 мл CH_2Cl_2. Раствор **PNP** порциями прилили к раствору Pt(COD)Cl_2. Образовался гомогенный раствор изумрудно-зеленого цвета. Раствор оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч, затем медленно концентрировали, упаривая растворитель в ловушку, охлаждаемую льдом. На стенках колбы образовались кристаллы бледно-желтого цвета в виде призм, пригодные для РСА. Для выделения массы вещества растворитель полностью удалили, к остатку добавили 3 – 4 мл толуола и диспергировали осадок под действием ультразвука. Суспензию центрифугировали, осадок отделили декантированием, промыли небольшими порциями толуола (по 2 мл 3 раза) и высушили под вакуумом. Масса: 57.0 мг (77%). Найдено (%): C 45.6; H 3.3; N 5.1; S 4.1. Вычислено для $C_{30}H_{23}Cl_2N_3P_2PtS$ (785.52 г/моль): C 45.9; H 3.0; N 5.4; S 4.1. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): δ = 24.51 (т, $J_{Pt,P}$=4136 Гц). ^1H ЯМР (ДМСО-d_6, м.д.): δ = 6.72 (д, 1H, J =

8,5 Гц), 7.45 (т, 1H, J = 8,5 Гц), 7.55 (т, 8H, J = 7 Гц), 7.70 (т, 4H, J = 7 Гц), 7.84 (кв, 8H, J = 7.7 Гц, 13.5 Гц), 8.07 (д, 1H, J = 8.5 Гц).

Параметры элементарной ячейки для **20**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/n$	8.8667(2), 19.8000(4), 16.5582(3)	90, 96.5367(9), 90	2888.07

[PdCl$_2${PNP}] (21)

В колбу Шленка поместили Pd(COD)Cl$_2$ (27.7 мг, 0.0962 ммоль), колбу вакуумировали, в атмосфере аргона поместили **PNP** (50.0 мг, 0.0962 ммоль). Колбу вакуумировали и конденсировали 10 мл CH_2Cl_2. Образовался гомогенный раствор, цвет которого изменился с желтого на зеленовато-желтый. Раствор оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч, затем медленно концентрировали, упаривая растворитель в ловушку, охлаждаемую льдом. На стенках колбы образовались кристаллы бледно-желтого цвета в виде призм, пригодныме для РСА. Для выделения массы вещества растворитель полностью удалили, к остатку добавили 3 – 4 мл толуола и диспергировали осадок под действием ультразвука. Суспензию центрифугировали, осадок отделили декантированием, промыли небольшими порциями толуола (по 2 мл 3 раза) и высушили под вакуумом. Масса: 53.9 мг (80%). Найдено (%): C 50.7; H 3.6; N 5.9; S 4.8. $C_{30}H_{23}Cl_2N_3P_2PdS$. Вычислено: C 51.7; H 3.3; N 6.0; S 4.6. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): δ = 39.49 (с). ^{1}H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): δ = 6.76 (д, 1H, J = 8.5 Гц), 7.46 (т, 1H, J = 8.5 Гц), 7.57 (т, 8H, J = 7 Гц), 7.73 (т, 4H, J = 7 Гц), 7.89 (дд, 8H, J = 7.7 Гц, 13.5 Гц), 8.06 (д, 1H, J = 8.5 Гц).

Параметры элементарной ячейки для **21**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/n$	8.8532(5), 19.8067(12), 16.5341(8)	90, 96.628(3), 90	2879.92

[Pt{(PNP)ZnCl$_3$}$_2$] (22)

Смесь **PNP** (50.0 мг, 0.0962 ммоль), Pt(COD)Cl$_2$ (18.0 мг, 0.0481 ммоль) и ZnCl$_2$ (13.1 мг, 0.0962 ммоль) растворили в MeCN (5 мл). Полученный раствор перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Растворитель упарили при пониженном давлении до 1 мл. Образовавшийся осадок центрифугировали, промыли MeCN (2 мл) и эфиром (3 раза по 2 мл). Бесцветный осадок высушили в атмосфере аргона при нормальном давлении. Кристаллы для РСА были получены путем экстракции вещества MeCN.

Выход: 60.0 мг (79 %). Вычислено для $C_{60}H_{46}Cl_6N_6P_4PtS_2Zn_2 \cdot 1.3MeCN$ (1631.02 г/моль): C 46.1; H 3.1; N 6.3; S 3.9. Найдено: C 46.5; H 3.1; N 5.9; S 3.8. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, CD_3CN, м.д.): δ = 50.43 (т, $J_{Pt,P}$= 1090 Гц). ^{1}H ЯМР (500 МГц, CD_3CN, м.д.): δ = 7.95 (д, 2H), 7.68 (т, 8H), 7.54 (с, 16H), 7.39 (т, 16H), 7.29 (т, 2H), 6.77 (д, 2H).

Параметры элементарной ячейки для **22**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	10.4180(3), 13.9852(5), 14.3760(5)	102.068(1), 108.800(1), 97.822(1)	1891.57(11)

[$ZnCl_2${PPN}] (23)

В колбу Шленка поместили **PNP** (82.3 мг, 0.158 ммоль) и безводный $ZnCl_2$ (21.6 мг, 0.158 ммоль). Колбу вакуумировали и конденсировали 10 мл ТГФ. Образовался гомогенный раствор желтого цвета, который сконцентрировали до 5 мл, при этом образовалась мелкокристаллическая твердая фаза. При периодическом нагревании до 40 ˚C и охлаждении до комнатной температуры в сушильном шкафу образовались кристаллы желтого цвета, пригодные для РСА. Для выделения массы продукта раствор упарили досуха, остаток промыли 2 раза по 3 мл толуолом и 3 раза по 3 мл ТГФ и высушили под вакуумом. Выход: 63.1 мг (60%). Найдено (%): C 54.9; H 3.8; N 6.4; S 5.3. Вычислено для $C_{30}H_{23}Cl_2N_3P_2SZn$ (655.83 г/моль): C 54.9; H 3.5; N 6.4; S 4.9. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, ДМСО-d_6, м.д.): δ = -24.79 (д, J = 224 Гц), 34.32 (д, J = 224 Гц).

Параметры элементарной ячейки для **23**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	10.273(1), 10.602(1), 14.6136(15)	76.274(3), 77.599(3), 67.134(3)	1411.24

[Cu{PNP}{PNPZnCl_3}] (24)

Смесь CuCl (4.8 мг, 0.048 ммоль), **PNP** (50.0 мг, 0.0962 ммоль) и $ZnCl_2$ (6.5 мг, 0.048 ммоль) растворили в MeCN (5 мл). Полученный раствор перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре, затем растворитель упарили до 1 мл. Смесь центрифугировали, осадок отделили и промыли ацетонитрилом (2 х 2 мл) и эфиром (2 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, получили путем медленного концентрирования раствора комплекса в MeCN. Выход: 40.0 мг (65.4 %). Вычислено для $C_{60}H_{46}Cl_3CuN_6P_4S_2Zn$ (1274.37 г/моль): C 56.5, H 3.6, N 6.6, S 5.0. Найдено (%): C 56.7, H 3.8, N 6.1, S 4.8.

Параметры элементарной ячейки для **24**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/c$	10.7184(6), 27.8173(14), 20.1842(12)	90, 94.647(3), 90	5998.28(58)

[$ZnCl_2${NPN}]$_2$ · C_7H_8 (25a и 25b)

В колбу Шленка поместили **NPN** (74.9 мг, 0.183 ммоль) и безводного $ZnCl_2$ (25.0 мг, 0.183 ммоль). Колбу вакуумировали и конденсировали примерно 10 мл ТГФ. Раствор поместили в двухсекционную ампулу, растворитель удалили при пониженном давлении и конденсировали примерно 5 мл толуола. Образовалась взвесь. Ампулу запаяли, растворитель из колена с веществом упарили во второе колено и медленным перепариванием растворителя

экстрагировали вещество во второе колено. Постепенно во втором колене образовались пригодные для РСА кристаллы двух фаз, отличающиеся по габитусу: пластинчатые в случае **25a** и призматические для **25b**. Выход: 106.7 мг (95 %). Найдено (%): C 43.7; H 3.1; N 13.2; S 9.3. Вычислено для $C_{36}H_{26}Cl_4N_{12}P_2S_4Zn_2 \cdot C_7H_8$ (%): C 43.7; H 2.9; N 14.2; S 10.9.

Параметры элементарной ячейки для **25a** и **25b**

комплекс	пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
25a	*C*2/*m*	14.333(7), 24.496(10), 10.683(4)	90, 127.598(17), 90	2971.82
25b	$P4_22_12$	15.9225(8), 15.9225(8), 23.1212(14)	90, 90, 90	5861.83

$[CuCl\{NPN\}]_n \cdot THF$ (26)

В атмосфере аргона в виалке растворили **NPN** (20.2 мг, 0.0495 ммоль) в 5 мл ТГФ и добавили раствор к твердому CuCl (4.9 мг, 0.049 ммоль). Смесь оставили без перемешивания, и через неделю образовались кристаллы желтого цвета, пригодные для РСА. Вещество оказалось нерастворимым в ТГФ. Осадок отделили от раствора, промыли ТГФ (3 раза по 2 мл) и высушили под вакуумом. Выход: 17.6 мг (60%). Найдено (%): C 45.4; H 3.7; N 14.4; S 9.9. Вычислено для $C_{22}H_{21}ClCuN_6OPS_2$ (579.55 г/моль, %): C 45.6; H 3.6; N 14.5; S 11.0.

Параметры элементарной ячейки для **26**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
C2/c	23.7977(11), 15.1196(9), 16.4906(9)	90, 123.116(2), 90	4969.71

$[CuCl\{NPN\}_3] \cdot THF$ (27)

Смесь **NPN** (50.0 мг, 0.122 ммоль) и CuCl (4.0 мг, 0.040 ммоль) растворили в ТГФ (2 мл) и оставили без перемешивания. Через некоторое время в виалке образовались сростки игольчатых кристаллов в виде ”ежиков”. Раствор декантировали, кристаллы промыли небольшим количеством ТГФ и высушили. Выход: 41.0 мг (76%). Вычислено для $C_{54}H_{39}ClCuN_{18}P_3S_6 \cdot THF$ (1396.43 г/моль): C 49.9, H 3.4, N 18.0, S 13.8. Найдено (%): C 49.7, H 3.3, N 17.6, S 14.3. $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202 МГц, THF-d8, м.д.): 41.65 (s).

Параметры элементарной ячейки для **27**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_12_12_1$	18.81, 19.07, 21.74	90, 90, 90	7799.65

$[PtCl_2\{NPN\}_2]_n$ 2THF (28)

Смесь **NPN** (50.0 мг, 0.122 ммоль) и $Pt(COD)Cl_2$ (22.9 мг, 0.0612 ммоль) растворили в 5 мл ТГФ и оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч. Образовался осадок, растворитель упарили примерно до 2 мл. Осадок отделили от раствора центрифугированием, промыли ТГФ (2 раза по 2 мл) и гексаном (2 мл) и высушили под вакуумом. Выход: 57.0 мг (86%).

Вычислено для $C_{36}H_{26}Cl_2N_{12}P_2PtS_4(THF)_2$: C 43.1, H 3.4, N 13.7, S 10.5. Найдено (%): C 42.7, H 3.4, N 14.0, S 10.8.

Параметры элементарной ячейки для **28**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/n$	13.5111(14), 24.426(2), 15.3867(17)	115.169(3)	4595.84(80)

[PtCl{NPN}$_2$]$_2$[ZnCl$_4$] (29)

Смесь **PNP** (50.0 мг, 0.149 ммоль), Pt(COD)Cl$_2$ (27.9 мг, 0.0746 ммоль) и ZnCl$_2$ (20.3 мг, 0.149 ммоль) растворили в 5 мл MeCN. Раствор красного цвета перемешивали в течение суток, затем растворитель медленно упарили до образования кристаллов на стенках. Полученный раствор с кристаллами поместили в холодильник и выдерживали при 2 °C в течение суток. Получили крупные кристаллы, пригодные для РСА. Затем растворитель упарили до 1 мл, осадок промыли эфиром. Выход: 40.7 мг (45%). Вычислено для $C_{36}H_{26}Cl_6N_{12}P_2Pt_2S_4Zn$ (1485.15 г/моль): C 29.1, N 11.3, H 1.8, S 8.6. Найдено (%): C 29.5, N 11.1, H 2.0, S 9.0.

Параметры элементарной ячейки для **29**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
P–1	13.58, 13.70, 15.99	78.83, 87.53, 60.69	2540.40

[CuCl{PCN}{Py}$_2$] (30)

Смесь **PCN** (50.0 мг, 0.118 ммоль) и CuCl (11.6 мг, 0.118 ммоль) растворили в 2 мл пиридина. К полученному раствору путем перепаривания добавили *н*-гексан, смесь сконцентрировали и выдержали при 2 °C. Через день образовались желтые кристаллы, пригодные для РСА. Раствор дополнительно сконцентрировали, чтобы выделить дополнительное количество продукта, который промыли эфиром и высушили. Выход: 38.5 мг (50%). Вычислено для $C_{35}H_{30}ClCuN_5PS$ (682.68 г/моль): C 61.6, H 4.4, N 10.2, S 4.7; найдено C 60.6, H 4.5, N 9.5, S 3.8. ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3346 (ср.), 3054 (ср.), 2928 (сл.), 2854 (сл.), 1596 (ср.), 1550 (с.), 1500 (ср.), 1442 (ср.), 1409 (ср.), 1361 (сл.), 1307 (сл.), 1121 (сл.), 1098 (сл.), 1065 (сл.), 1033 (сл.), 998 (сл.), 900 (сл.), 846 (сл.), 828 (сл.), 800 (сл.), 749 (с.), 700 (с.), 609 (сл.). ^{31}P ЯМР (CD_3CN, 202.45 МГц, м.д.): 2.19 (с). ^{1}H ЯМР (CD_3CN, м.д.): 8.62 (2H, д), 7.80 (3H, т), 7.50 (2H, д), 7.42 (4H, м), 7.37 (5H, м), 7.27 – 7.22 (4H, м), 7.12 (3H, д), 6.61 (1H, д), 5.90 (1H, т).

Параметры элементарной ячейки для **30**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
$P2_1/c$	20.4694(11), 8.2626(4), 19.0235(10)	90, 91.109(2), 90	3216.85(30)

[CuCl{PCN}{Py}]$_2$ (31)

Так же, как и в предыдущем синтезе, смесь **PCN** (50.0 мг, 0.118 ммоль) и CuCl (11.6 мг, 0.118 ммоль) растворили в пиридине. К полученному раствору добавили диэтиловый эфир путем наслаивания. После полной диффузии эфира образовался гомогенный раствор желтого цвета. Чтобы вызвать кристаллообразование, раствор охладили жидким азотом, затем нагрели до комнатной температуры. Через примерно 5 минут на стенках сосуда Шленка образовался осадок желтого цвета. Раствор декантировали, осадок промыли эфиром и высушили. Кристаллы **31**, пригодные для РСА, были получены при аккуратном добавлении трехкратного объема диэтилового эфира к пиридиновому раствору комплекса и экспозиции смеси в течение часа при комнатной температуре. Выход: 54.5 мг (68 %). Вычислено для $C_{60}H_{50}Cl_2Cu_2N_8P_2S_2$ (1207.17 г/моль): C 59.7, H 4.2, N 9.3, S 5.3. Найдено (%): C 59.0, H 4.3, N 8.8, S 4.5. ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$): 3248 (сл.), 3056 (сл.), 2921 (сл.), 2851 (сл.), 1598 (сл.), 1549 (с.), 1486 (ср.), 1436 (ср.), 1406 (ср.), 1362 (сл.), 1306 (сл.), 1246 (с.), 1158 (сл.), 1122 (ср.), 1039 (сл.), 898 (сл.), 797 (ср.), 740 (ср.), 695 (ср.). ^{31}P ЯМР (CD_3CN, 202.45 МГц, м.д.): 2.19. ^{1}H ЯМР (CD_3CN, м.д.): 8.62 (2H, д), 7.80 (3H, т), 7.50 (2H, д), 7.42 (4H, м), 7.37 (5H, м), 7.27 – 7.22 (4H, м), 7.12 (3H, д), 6.61 (1H, д), 5.90 (1H, т).

В параллельном эксперименте к пиридиновому реакционному раствору медленно добавили трехкратный объем диэтилового эфира путем наслаивания. В течение недели образовалось небольшое количество кристаллов фазы **31b** того же состава, что и **31a**, в смеси с побочными полиморфными модификациями [$Cu(Ph_2POO)_2(Py)_2$], которые были идентифицированы РСА на монокристаллах.

Параметры элементарной ячейки для **31a и 31b**

комплекс	пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, Å^3
31a	$P2_1/n$	10.4601(6), 16.6687(12), 15.9874(11)	90, 104.351(2), 90	2700.5(3)
31b	$P2_1/c$	9.4896(2), 14.5036(4), 19.5289(5)	90, 95.092(1), 90	2677.22(12)
α-[$Cu(Ph_2POO)_2(Py)_2$]	P–1	11.2276(3), 11.4584(4), 12.9452(4)	80.8290(10), 87.5590(10), 66.3970(10)	1506.16(8)
β-[$Cu(Ph_2POO)_2(Py)_2$]	$P2_1/n$	15.7770(15), 5.8492(7), 16.5570(18)	90, 97.535(8), 90	1514.7(3)

[Au(PCN)Cl] (32a)

Смесь **PCN** (50.0 мг, 0.118 ммоль) и (ТНТ)AuCl (38.0 мг, 0.118 ммоль) растворили в 5 мл ТГФ при перемешивании. Раствор желтого цвета перемешивали при комнатной температуре в течение

12 ч., затем сконцентрировали вдвое при пониженном давлении. Выдерживание раствора при 2 °C в течение суток привело к образованию кристаллов, пригодных для РСА. Раствор декантировали, кристаллы промыли диэтиловым эфиром. Маточный раствор дополнительно сконцентрировали, чтобы выделить еще одну порцию вещества. Выход: 75 мг (97 %). Вычислено для $AuC_{25}H_{20}N_3PSCl$ (657.90 г/моль): C 45.6, H 3.1, N 6.4, S 4.9. Найдено (%): C 46.1, H 3.2, N 6.2, S 5.1. ^{31} P{H} ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 44.4 (с). ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м.д.): 7.76 (дд, 2H), 7.52 (т 1H), 7.46 –7.38 (м, 5H), 7.30 (т, 2H), 7.25 (д, 2H), 7.20 – 7.12 (м, 5H), 6.31 (п, 1H), 6.03 (т, 1H), 5.68 (дд, 1H). ИК-спектр (KBr, $см^{-1}$): 3353 (ср.), 3056 (ср.), 2912 (ср.), 2853 (сл.), 1971 (сл.), 1901 (сл.), 1804 (сл.), 1606 (сл.), 1550 (с.), 1494 (с.), 1434 (с.), 1408 (с.), 1364 (сл.), 1298 (с.), 1183 (ср.), 1124 (сл.), 1105 (с.), 1079 (сл.), 1026 (сл.), 1000 (сл.), 916 (сл.), 900 (ср.), 853 (ср.), 830 (ср.), 796 (ср.), 777 (сл.), 735 (с.), 694 (с.), 632 (сл.)

Параметры элементарной ячейки для **32a**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, $Å^3$
*C*2/*c*	34.9108(9), 9.3689(2), 14.9285(4)	90, 94.973(1), 90	4864.37(21)

[Au(PCN)Cl] (32b)

Смесь **PCN** (50.0 мг, 0.118 ммоль) и (ТНТ)AuCl (38.0 мг, 0.118 ммоль) растворили в 5 мл ТГФ при перемешивании. Раствор перемешивали в течение 12 ч., затем растворитель упарили досуха, при этом образовалось маслообразное вещество. При добавлении небольшого количества ТГФ масло растворилось, и образовались кристаллы. Масса вещества была получена путем добавления полученных кристаллов в пересыщенный раствор. Выход: 53.8 мг (69.6%). Вычислено для $AuC_{25}H_{20}N_3PSCl$ (657.90 г/моль): C 45.6, H 3.1, N 6.4, S 4.9; найдено C 45.9, H 3.1, N 6.3, S 4.8. ИК-спектр ($см^{-1}$): 3396 (ср.), 3067 (сл.), 3023 (сл.), 2903 (сл.), 1606 (сл.), 1552 (с.), 1500 (с.), 1436 (сл.), 1413 (ср.), 1368 (сл.), 1308 (ср.), 1198 (сл.), 1130 (сл.), 1104 (ср.), 1077 (сл.), 1030 (сл.), 1000 (сл.), 901 (ср.), 855 (сл.), 832 (сл.), 797 (сл.), 776 (сл.), 740 (с.), 695 (с.), 557 (ср.).

Параметры элементарной ячейки для **32b**

пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V, $Å^3$
C2/c	22.1095(9), 9.2709(5), 23.4135(9)	90, 103.438(1), 90	4667.79(40)

Заключение

В данной работе разработаны методики синтеза четырех новых фосфорорганических производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола: **PN** (**1**), **PNP** (**2**), **NPN** (**3**) и **PCN** (**4**). Благодаря наличию фосфиновой функциональной группы и вариативности строения эти производные как лиганды проявляют большое разнообразие способов координации к ионам Zn(II), Cu(I), Pd(II), Pt(II) и Au(I), что было установлено с помощью РСА для ряда соответствующих координационных соединений, выделенных в кристаллическом виде. Способ связывания лиганда и металла зависит от природы последнего (цинк склонен координировать атомы N, а остальные металлы – атом P), а также от особенностей строения донорных «сайтов» соответствующих аминофосфинов. В частности, лиганд **PN** имеет тенденцию координироваться хелатно атомами P и N гетероцикла благодаря образованию энергетически выгодного шестичленного металлоцикла. Для лиганда **NPN** с двумя тиадиазольными гетероциклами также обнаружен пример с аналогичным металлоциклом (с участием каждого из тиадиазолов), хотя этот лиганд больше склонен к мостиковой координации. В случае аминобисфосфина **PNP** в координации всегда участвуют два атома P, связанных с ионом металла по хелатному или мостиковому типу, а атом N координируется по остаточному принципу. Примеры комплексов аминофосфина **PCN** ограничены только монодентатной координацией последнего.

Варьированием соотношения реагентов были получены соединения разного состава. Например, в случае реакций **PN** с CuCl были селективно выделены комплексы $[CuCl\{\mathbf{PN}\}]_n$ (**6**), $[CuCl\{\mathbf{PN}\}_2]$ (**7**) и $[CuCl\{\mathbf{PN}\}_3]$ (**8**) с количеством аминофосфина на атом Cu от 1 до 3. Способ координации лиганда **1** меняется от мостикового в случае его недостатка до монодентатного в случае избытка по отношению к Cu.

Обнаружена перегруппировка аминобисфосфина **PNP**: он переходит в форму **PPN** в присутствии $ZnCl_2$ в ТГФ. Интересно, что наличие CuCl или $Pt(COD)Cl_2$ даже при избытке $ZnCl_2$ предотвращает эту перегруппировку благодаря прочной хелатной координации формы **PNP** к ионам меди или платины. При совместном присутствии $ZnCl_2$ и CuCl или $Pt(COD)Cl_2$ в реакционных смесях с аминофосфинами образуются соединения, в которых координационная сфера цинка обогащена хлоридами, а сфера других металлов – обеднена ими по сравнению с гомометаллическими аналогами. Так, в этих соединениях присутствуют фрагменты $\{ZnCl_3\}^-$ или $\{Zn_2Cl_6\}^{2-}$, а аминофосфины в основном вовлечены в координацию к другим металлам.

Благодаря тому, что синтезирован целый ряд комплексных соединений с разным соотношением металл-лиганд и с разной структурой, можно проследить корреляцию положения полосы эмиссии и способа координации лигандов. Была обнаружена следующая закономерность: при координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях, как

правило, наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминофосфинами. Не подчиняется такой закономерности только комплекс $[CuCl\{\mathbf{NPN}\}]_n$, для которого характерен гиспохромный сдвиг. При координации лигандов только атомом(ами) P положение полосы для комплексных соединений в большинстве случаев близко к таковой в соответствующих свободных аминофосфинах. Исключение составляют комплексы $[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{Py\}_2]$ и $[Cu\{\mathbf{PCN}\}\{Py\}_2]$ с дополнительными пиридиновыми лигандами, в которых наблюдается сильный батохромный сдвиг и $[Pt\{\mathbf{PNP}\}\{(\mathbf{PNP})ZnCl_3\}]$, в котором, наоборот, происходит сильный гипсохромный сдвиг по сравнению с аминофосфином. Также наблюдается корреляция способа координации и характера длинноволновых переходов, определяющих излучательную релаксацию возбужденного состояния. В случаях с координацией атомом N гетероцикла переходы в основном имеют характер переноса заряда с металла на лиганд или межлигандного, а в случаях с координацией только атомом P – являются лиганд-центрированными. Исключение составляют комплексы $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$ и $[ZnCl_2\{\mathbf{NPN}\}]_2$ (с координацией атомом азота и лиганд-центрированной природой) а также $[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{Py\}_2]$, $[CuCl\{\mathbf{PCN}\}\{Py\}_2]$ и $[PtCl_2\{\mathbf{PNP}\}]$ (с координацией только атомом P и переходами XLCT/MLCT).

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методики синтеза четырех новых аминофосфинов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (1,2-аминофосфин, аминобисфосфин, бисаминофосфин и 1,3-аминофосфин) и изучены их фотофизические свойства. Установлено, что квантовый выход люминесценции 1,2-аминофосфина достигает 100%; это производное в твердом виде и в концентрированных растворах характеризуется послесвечением, вызванным агрегацией молекул.

2. Синтезированы, выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы 27 хлоридных комплексов Cu(I), Zn(II), Pt(II), Pd(II), Au(I) с полученными аминофосфинами, выявлены закономерности в способах их координации. 1,2-Аминофосфиновый лиганд имеет тенденцию к хелатной координации атомами P и N. Бисаминофосфин с двумя тиадиазольными гетероциклами склонен координироваться по мостиковому типу. В случае аминобисфосфина в координации всегда участвуют два атома P, связанных с ионом металла по хелатному или мостиковому типу. Для 1,3-аминофосфина наблюдается только монодентатная координация.

3. Для аминобисфосфина с фрагментом {PNP} в присутствии $ZnCl_2$ обнаружено миграционное внедрение фосфиновой группы по связи P–N и образование комплекса цинка с перегруппированным лигандом с фрагментом {PPN}. Наличие ионов Cu(I) и Pt(II) даже при избытке $ZnCl_2$ в реакционной смеси предотвращает эту перегруппировку благодаря хелатной координации формы {PNP} к ионам Cu(I) и Pt(II).

4. Изучены фотофизические свойства полученных комплексов, обнаружена корреляция способа координации аминофосфина и положения полосы эмиссии. При координации лигандов как минимум одним из атомов N гетероцикла в соединениях наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со свободными аминофосфинами. При координации лигандов только атомом P существенного сдвига не происходит, или наблюдается гипсохромный сдвиг.

5. Полученные соединения золота с 1,2- и 1,3-аминофосфином являются редкими примерами комплексов Au(I) с исключительно флуоресцентным характером эмиссии. С помощью квантово-химических расчетов было установлено, что такой характер является следствием большого энергетического зазора между первым синглетным и первым триплетным возбужденными состояниями.

6. С помощью квантово-химических расчетов показано, что электронные переходы, определяющие излучательную релаксацию возбужденного состояния, в случаях с координацией атомом N гетероцикла коррелируют с наличием переноса заряда с металла на лиганд или межлигандного, а в случаях с координацией только атомом P – имеют лиганд-центрированный характер.

Список литературы

1. Hinsberg, O. Ueber Piazthiole und Piaselenole. II. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1890. – Vol. 23. – N. 1. – P. 1393–1397.

2. Suzuki, T., Tsuji, T., Okubo, T., Okada, A., Obana, Y., Fukushima, T., Miyashi, T., Yamashita, Y. Preparation, structure, and amphoteric redox properties of p-phenylenediamine-type dyes fused with a chalcogenadiazole unit. // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66. – N. 26. – P. 8954–8960.

3. Pritchina, E. A., Gritsan, N. P., Rakitin, O. A., Zibarev, A. V. 2,1,3-Benzochalcogenadiazoles: Regularities and peculiarities over a whole chalcogen pentad O, S, Se, Te and Po. // Targets Heterocycl. Syst. – 2019. – Vol. 23. – P. 143–154.

4. Konchenko, S. N., Gritsan, N. P., Lonchakov, A. V., Radius, U., Zibarev, A. V. Isolation of the 2,1,3-benzothiadiazolidyl radical anion: X-ray structure and properties of a [K(THF)][$C_6H_4N_2S$] salt. // Mendeleev Commun. – 2009. – Vol. 19. – N. 1. – P. 7–9.

5. Ams, M. R., Trapp, N., Schwab, A., Milić, J. V., Diederich, F. Chalcogen Bonding “2S–2N Squares” versus Competing Interactions: Exploring the Recognition Properties of Sulfur. // Chem. – A Eur. J. – 2019. – Vol. 25. – N. 1. – P. 323–333.

6. Rakitin, O. A., Zibarev, A. V. Synthesis and Applications of 5-Membered Chalcogen-Nitrogen π-Heterocycles with Three Heteroatoms. // Asian J. Org. Chem. – 2018. – Vol. 7. – N. 12. – P. 2397–2416.

7. Konstantinova, L. S., Knyazeva, E. A., Obruchnikova, N. V., Vasilieva, N. V., Irtegova, I. G., Nelyubina, Y. V., Bagryanskaya, I. Y., Shundrin, L. A., Sosnovskaya, Z. Y., Zibarev, A. V., Rakitin, O. A. 1,2,5-Thiadiazole 2-oxides: selective synthesis, structural characterization, and electrochemical properties. // Tetrahedron. – 2014. – Vol. 70. – N. 35. – P. 5558–5568.

8. Broomfield, L. M., Alonso-Moreno, C., Martin, E., Shafir, A., Posadas, I., Ceña, V., Castro-Osma, J. A. Aminophosphine ligands as a privileged platform for development of antitumoral ruthenium(II) arene complexes. // Dalton Trans. – 2017. – Vol. 46. – N. 46. – P. 16113–16125.

9. Сухих, Т. С., Огиенко, Д. С., Баширов, Д. А., Конченко, С. Н. Люминесцентные комплексы производных 2,1,3-бензотиадиазола*. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – Т. 4. – С. 651–661.

10. Domschke, G., Heimbold, I. Benzo[c][1,2,5]thiadiazolo aus primären aromatischen Aminen und 1,3,5-Trichlor-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin. // Zeitschrift für Chemie. – 2010. – Vol. 27. – N. 1. – P. 31–32.

11. Zhivonitko, V. V., Makarov, A. Y., Bagryanskaya, I. Y., Gatilov, Y. V., Shakirov, M. M., Zibarev, A. V. New Polysulfur-Nitrogen Heterocycles by Thermolysis of 1,3$\lambda^4\delta^2$,2,4-Benzodithiadiazines in the Hydrocarbon and Fluorocarbon Series. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 2005. – N. 20. – P. 4099–4108.

12. Pesin, V. G., Sergeev, V. A. Research on 2,1,3-thia- and selenadiazole. // Chem. Heterocycl.

Compd. – 1969. – Vol. 3. – N. 5. – P. 662–666.

13. Эфрос, Л. С., Левит, Р. М. Строение и некоторые свойства пиазтиола. // Журнал общей химии. – 1955. – Т. 25, № 1. – С. 199–209.

14. Pilgram, K., Zupan, M., Skiles, R. Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles. // J. Heterocycl. Chem. – 1970. – Vol. 7. – N. 3. – P. 629–633.

15. Velusamy, M., Thomas, K. R. J., Lin, J. T., Hsu, Y. C., Ho, K. C. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7. – N. 10. – P. 1899–1902.

16. Neto, B. A. D., Carvalho, P. H. P. R., Santos, D. C. B. D., Gatto, C. C., Ramos, L. M., Vasconcelos, N. M. de, Corrêa, J. R., Costa, M. B., de Oliveira, H. C. B., Silva, R. G. Synthesis, properties and highly selective mitochondria staining with novel, stable and superior benzothiadiazole fluorescent probes. // RSC Adv. – 2012. – Vol. 2. – N. 4. – P. 1524–1532.

17. Ritonga, M. T. S., Sakurai, H., Hirao, T. Synthesis and characterization of p-phenylenediamine derivatives bearing a thiadiazole unit. // Tetrahedron Lett. – 2002. – Vol. 43. – N. 50. – P. 9009–9013.

18. Tao, Y.-M., Li, H.-Y., Xu, Q.-L., Zhu, Y.-C., Kang, L.-C., Zheng, Y.-X., Zuo, J.-L., You, X.-Z. Synthesis and characterization of efficient luminescent materials based on 2,1,3-benzothiadiazole with carbazole moieties. // Synth. Met. – 2011. – Vol. 161. – N. 9–10. – P. 718–723.

19. Beaujuge, P. M., Amb, C. M., Reynolds, J. R. Spectral engineering in π-conjugated polymers with intramolecular donor-acceptor interactions. // Acc. Chem. Res. – 2010. – Vol. 43. – N. 11. – P. 1396–1407.

20. Cong, P., Wang, Z., Geng, Y., Meng, Y., Meng, C., Chen, L., Tang, A., Zhou, E. Benzothiadiazole-based polymer donors. // Nano Energy. – 2023. – Vol. 105. – P. 108017.

21. Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K., Heeger, A. J. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. // Nat. Photonics. – 2009. – Vol. 3. – N. 5. – P. 297–303.

22. Duan, W., Huang, J., Kowalski, J. A., Shkrob, I. A., Vijayakumar, M., Walter, E., Pan, B., Yang, Z., Milshtein, J. D., Li, B., Liao, C., Zhang, Z., Wang, W., Liu, J., Moore, J. S., Brushett, F. R., Zhang, L., Wei, X. “Wine-dark sea” in an organic flow battery: Storing negative charge in 2,1,3-benzothiadiazole radicals leads to improved cyclability. // ACS Energy Lett. – 2017. – Vol. 2. – N. 5. – P. 1156–1161.

23. Makarova, M. V., Akkuratov, A. V., Sideltsev, M. E., Stevenson, K. J., Romadina, E. I. Novel Ethylene Glycol Substituted Benzoxadiazole and Benzothiadiazole as Anolytes for Nonaqueous Organic Redox Flow Batteries. // ChemElectroChem. – 2022. – Vol. 9. – N. 15. – P. e202200483.

24. Peng, H., Huang, S., Montes-García, V., Pakulski, D., Guo, H., Richard, F., Zhuang, X., Samorì, P., Ciesielski, A. Supramolecular Engineering of Cathode Materials for Aqueous Zinc-ion Energy

Storage Devices: Novel Benzothiadiazole Functionalized Two-Dimensional Olefin-Linked COFs. // Angew. Chemie. – 2023. – Vol. 135. – N. 10.

25. Neto, B. A. D., Lapis, A. A. M., Da Silva Júnior, E. N., Dupont, J. 2,1,3-benzothiadiazole and derivatives: Synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules. // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – Vol. 2013. – N. 2. – P. 228–255.

26. Neto, B. A. D., Correa, J. R., Spencer, J. Fluorescent Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Dyes: A Decade of New Generation Probes. // Chem. Eur. J. . – 2022. – Vol. 28. – N. 4.

27. Neto, B. A. D., Carvalho, P. H. P. R., Correa, J. R. Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds. // Acc. Chem. Res. – 2015. – Vol. 48. – N. 6. – P. 1560–1569.

28. Gu, H., Liu, W., Li, H., Sun, W., Du, J., Fan, J., Peng, X. 2,1,3-Benzothiadiazole derivative AIEgens for smart phototheranostics. // Coord. Chem. Rev. – 2022. – Vol. 473. – P. 214803.

29. Passos, S. T. A., Souza, G. C., Brandão, D. C., Machado, D. F. S., Grisolia, C. K., Correa, J. R., da Silva, W. A., Neto, B. A. D. Plasma membrane staining with fluorescent hybrid benzothiadiazole and coumarin derivatives: Tuning the cellular selection by molecular design. // Dyes Pigm. – 2021. – Vol. 186. – P. 109005.

30. Han, X., Wang, Z., Cheng, Q., Meng, X., Wei, D., Zheng, Y., Ding, J., Hou, H. Mitochondria-dependent benzothiadiazole-based molecule probe for quantitatively intracellular pH imaging. // Dyes Pigm. – 2017. – Vol. 145. – P. 576–583.

31. Mota, A. A. R., Correîa, J. R., Carvalho, P. H. P. R., De Sousa, N. M. P., De Oliveira, H. C. B., Gatto, C. C., Da Silva Filho, D. A., De Oliveira, A. L., Neto, B. A. D. Synthesis, Structure, Properties, and Bioimaging of a Fluorescent Nitrogen-Linked Bisbenzothiadiazole. // J. Org. Chem. – 2016. – Vol. 81. – N. 7. – P. 2958–2965.

32. Medeiros, G. A., Correa, J. R., de Andrade, L. P., Lopes, T. O., de Oliveira, H. C. B., Diniz, A. B., Menezes, G. B., Rodrigues, M. O., Neto, B. A. D. A benzothiadiazole-quinoline hybrid sensor for specific bioimaging and surgery procedures in mice. // Sens. Actuators B Chem. – 2021. – Vol. 328. – P. 128998.

33. Zhao, Y., Ding, J., Han, X., Geng, T., Zhou, X., Hu, C., Wang, Y., Xiao, G., Zou, B., Hou, H. Tuning the optical properties of N -aryl benzothiadiazole via Cu(II)-catalyzed intramolecular C-H amination: The impact of the molecular structure on aggregation and solid state luminescence. // Org. Chem. Front. – 2020. – Vol. 7. – N. 23. – P. 3853–3861.

34. Page, Z. A., Liu, Y., Puodziukynaite, E., Russell, T. P., Emrick, T. Hydrophilic Conjugated Polymers Prepared by Aqueous Horner-Wadsworth-Emmons Coupling. // Macromolecules. – 2016. – Vol. 49. – N. 7. – P. 2526–2532.

35. Jørgensen, M., Krebs, F. C. Stepwise unidirectional synthesis of oligo phenylene vinylenes with a series of monomers. Use in plastic solar cells. // J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70. – N. 15. – P. 6004–6017.

36. Liu, Y., Rouh, H., Tang, Y., Wu, G., Yuan, Q., Zhang, S., Wang, J. Y., Jin, S., Xu, T., Wang, Y., Pan, J., Unruh, D., Li, G. Enantio-and Diastereoselective Assembly of Multi-Layer Folding Chiral Targets via Asymmetric Catalytic Single C-C Bond Formation. // Synlett. – 2023. – Vol. 34. – N. 2. – P. 153–158.

37. Wu, G., Liu, Y., Rouh, H., Ma, L., Tang, Y., Zhang, S., Zhou, P., Wang, J. Y., Jin, S., Unruh, D., Surowiec, K., Ma, Y., Li, G. Asymmetric Catalytic Approach to Multilayer 3D Chirality. // Chem. Eur. J. . – 2021. – Vol. 27. – N. 30. – P. 8013–8020.

38. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., Ward, S. C. The Cambridge structural database. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. – 2016. – Vol. 72. – N. 2. – P. 171–179.

39. Torre, C. D. La, Toscani, A., Marín-Hernández, C., Robson, J. A., Terencio, M. C., White, A. J. P., Alcaraz, M. J., Wilton-Ely, J. D. E. T., Martínez-Máñez, R., Sancenón, F. Ex Vivo Tracking of Endogenous CO with a Ruthenium(II) Complex. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139. – N. 51. – P. 18484–18487.

40. Sukhikh, T. S., Komarov, V. Y., Konchenko, S. N., Benassi, E. The hows and whys of peculiar coordination of 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole. // Polyhedron. – 2018. – Vol. 139. – P. 33–43.

41. Pylova, E. K., Khisamov, R. M., Bashirov, D. A., Sukhikh, T. S., Konchenko, S. N. The effect of halides and coordination mode of 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole on the luminescence properties of its Zn complexes. // CrystEngComm. – 2022. – Vol. 24. – N. 47. – P. 8256–8265.

42. Sukhikh, T. S., Bashirov, D. A., Ogienko, D. S., Kuratieva, N. V., Sherin, P. S., Rakhmanova, M. I., Chulanova, E. A., Gritsan, N. P., Konchenko, S. N., Zibarev, A. V. Novel luminescent β-ketoimine derivative of 2,1,3-benzothiadiazole: Synthesis, complexation with Zn(II) and photophysical properties in comparison with related compounds. // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – N. 50. – P. 43901–43910.

43. Munakata, M., He, H., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenaga, Y. Dicopper complexes derived from 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole with versatile co-ordination number and geometry. // J. Chem. Soc. - Dalt. Trans. – 1998. – N. 9. – P. 1499–1502.

44. Sukhikh, T. S., Bashirov, D. A., Shuvaev, S., Komarov, V. Y., Kuratieva, N. V., Konchenko, S. N., Benassi, E. Noncovalent interactions and photophysical properties of new Ag(I) complexes with 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole. // Polyhedron. – 2018. – Vol. 141. – P. 77–86.

45. Sukhikh, T. S., Ogienko, D. S., Bashirov, D. A., Kuratieva, N. V., Komarov, V. Y., Rakhmanova, M. I., Konchenko, S. N. New red-luminescent cadmium coordination polymers with 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole. // J. Coord. Chem. – 2016. – Vol. 69. – N. 21. – P. 3284–3293.

46. Hu, C., Zhao, Y., Han, X., Song, J., Ding, J., Hou, H. Facilely controllable synthesis of copper-

benzothiadiazole complexesviasolvothermal reactions: exploring the customized synthetic approach by experiments. // Dalton Trans. – 2021. – Vol. 50. – N. 5. – P. 1816–1823.

47. Plyuta, N., Cauchy, T., Hauser, A., Lloret, F., Julve, M., Avarvari, N. Zinc(II) and copper(II) complexes with benzothiadiazole Schiff-base ligands. // Polyhedron. – 2022. – Vol. 224. – P. 115994.

48. Plyuta, N., Petrusenko, S., Kokozay, V. N., Cauchy, T., Lloret, F., Julve, M., Cano, J., Avarvari, N. Field-induced mononuclear cobalt(II) single-molecule magnet (SMM) based on a benzothiadiazole-ortho-vanillin ligand. // Dalton Trans. – 2022. – Vol. 51. – N. 12. – P. 4760–4771.

49. Sukhikh, T. S., Ogienko, D. S., Bashirov, D. A., Kurat'eva, N. V., Smolentsev, A. I., Konchenko, S. N. Samarium, Europium, and Gadolinium Complexes with 4-(2,1,3-Benzothiadiazol-4-ylamino)pent-3-en-2-onate. // Russ. J. Coord. Chem. Khimiya. – 2019. – Vol. 45. – N. 1. – P. 30–35.

50. Cai, D. G., Qiu, C. Q., Zhu, Z. H., Zheng, T. F., Wei, W. J., Chen, J. L., Liu, S. J., Wen, H. R. Fabrication and DFT Calculation of Amine-Functionalized Metal-Organic Framework as a Turn-On Fluorescence Sensor for Fe^{3+} and Al^{3+} Ions. // Inorg. Chem. – 2022. – Vol. 61. – N. 37. – P. 14770–14777.

51. Zhao, D., Yue, D., Jiang, K., Cui, Y., Zhang, Q., Yang, Y., Qian, G. Ratiometric dual-emitting MOF⊃dye thermometers with a tunable operating range and sensitivity. // J. Mater. Chem. C. – 2017. – Vol. 5. – N. 7. – P. 1607–1613.

52. Gopalakrishnan, J. Aminophosphines: their chemistry and role as ligands and synthons. // Appl. Organomet. Chem. – 2009. – Vol. 23. – N. 8. – P. 291–318.

53. Fliedel, C., Ghisolfi, A., Braunstein, P. Functional Short-Bite Ligands: Synthesis, Coordination Chemistry, and Applications of N-Functionalized Bis(diaryl/dialkylphosphino)amine-type Ligands. // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116. – N. 16. – P. 9237–9304.

54. Hussain, L. A., Elias, A. J., Rao, M. N. S. A convenient and high yield synthesis of tertiary (amino) phosphines by transamination route. // Tetrahedron Lett. – 1988. – Vol. 29. – N. 46. – P. 5983–5986.

55. Fei, Z., Ang, W. H., Zhao, D., Scopelliti, R., Dyson, P. J. Complexation associated rearrangement of iminobiphosphines to diphosphinoamines. // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 359. – N. 9. – P. 2635–2643.

56. Fei, Z., Scopelliti, R., Dyson, P. J. On the reactivity of the iminodiphosphane C_6H_4(o-CN)N=PPh_2-PPh_2: Fragmentation versus isomerisation. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – N. 3. – P. 530–537.

57. Yam, V. W. W., Cheng, E. C. C., Zhu, N. A novel polynuclear gold-sulfur cube with an unusually large stokes shift. // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2001. – Vol. 40. – N. 9. – P. 1763–1765.

58. Kinzel, N. W., Demirbas, D., Bill, E., Weyhermüller, T., Werlé, C., Kaeffer, N., Leitner, W. Systematic Variation of 3d Metal Centers in a Redox-Innocent Ligand Environment: Structures,

Electrochemical Properties, and Carbon Dioxide Activation. // Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 60. – N. 24. – P. 19062–19078.

59. Kathewad, N., Pal, S., Kumawat, R. L., Ehesan Ali, M., Khan, S. Synthetic Diversity and Luminescence Properties of $ArN(PPh_2)_2$-Based Copper(I) Complexes. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 2018. – N. 22. – P. 2518–2523.

60. Gaw, K. G., Smith, M. B., Slawin, A. M. Z. Molybdenum(0), ruthenium(II), palladium(II), platinum(II), copper(I) and gold(I) complexes of a new methoxy functionalised bis(phosphino)amine: Synthesis and structure. // New J. Chem. – 2000. – Vol. 24. – N. 6. – P. 429–435.

61. Ahuja, R., Nethaji, M., Samuelson, A. G. Chelating and bridging bis(diphenylphosphino)aniline complexes of copper(I). // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – Vol. 372. – N. 1. – P. 220–226.

62. Naktode, K., Kottalanka, R. K., Adimulam, H., Panda, T. K. Tetra-nuclear copper complex having P-N-P ligand to P-O-P ligand-synthesis, structural, and mechanistic studies. // J. Coord. Chem. – 2014. – Vol. 67. – N. 18. – P. 3042–3053.

63. Majoumo-Mbe, F., Lönnecke, P., Novikova, E. V., Belov, G. P., Hey-Hawkins, E. Oligodentate P,N ligands: N,N,N′,N′- tetrakis(diphenylphosphanyl)-1,3-diaminobenzene complexes of rhodium, nickel and palladium. // Dalton Trans. – 2005. – N. 20. – P. 3326–3330.

64. Yang, M. J., Liu, Y. J., Gong, J. F., Song, M. P. Unsymmetrical chiral PCN pincer palladium(II) and nickel(II) complexes with aryl-based aminophosphine-imidazoline ligands: Synthesis via aryl C-H activation and asymmetric addition of diarylphosphines to enones. // Organometallics. – 2011. – Vol. 30. – N. 14. – P. 3793–3803.

65. Aucott, S. M., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. Synthesis and late transition metal complexes of the heterofunctional phosphane $o\text{-}Ph_2PNHC_6H_4P(S)Ph_2$. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2002. – N. 9. – P. 2408–2418.

66. Gaw, K. G., Smith, M. B., Wright, J. B., Slawin, A. M. Z., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., Tizzard, G. J. Square-planar metal(II) complexes containing ester functionalised bis(phosphino)amines: Mild P-N methanolysis and C arene-H cyclometallation. // J. Organomet. Chem. – 2012. – Vol. 699. – P. 39–47.

67. Al-Masri, H. T., Moussa, Z. Synthesis and Spectroscopic Properties of Pd^{II} and Pt^{II} Complexes with Monosulfide and Monoselenide Bis(phosphanyl)amine Ligands. // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2016. – Vol. 642. – N. 16. – P. 914–920.

68. Pandey, M. K., Mague, J. T., Balakrishna, M. S. Sterically Demanding Phosphines with 2,6-Dibenzhydryl-4-methylphenyl Core: Synthesis of Ru^{II}, Pd^{II}, and Pt^{II} Complexes, and Structural and Catalytic Studies. // Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57. – N. 12. – P. 7468–7480.

69. Kunchur, H. S., Balakrishna, M. S. Platinum Assisted Tandem P-C Bond Cleavage and P-N Bond Formation in Amide Functionalized Bisphosphine $o\text{-}Ph_2PC_6H_4C(O)N(H)C_6H_4PPh_2$- o: Synthesis,

Mechanistic, and Catalytic Studies. // Inorg. Chem. – 2022. – Vol. 61. – N. 2. – P. 857–868.

70. Al-Masri, H. T. Synthesis, characterization, and structures of palladium(II) and platinum(II) complexes containing N,N-bis(diphenylphosphanyl)naphthylamine. // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2012. – Vol. 638. – N. 6. – P. 1012–1017.

71. Naik, S., Kumar, S., Mague, J. T., Balakrishna, M. S. A hybrid terpyridine-based bis(diphenylphosphino)amine ligand, terpy-$C_6H_4N(PPh_2)_2$: synthesis, coordination chemistry and photoluminescence studies. // Dalton Trans. – 2016. – Vol. 45. – N. 46. – P. 18434–18437.

72. Crawley, M. R., Friedman, A. E., Cook, T. R. Synthesis, Characterization, and Catalytic Studies of Dinuclear d8 Metal-Phosphazane Complexes. // Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57. – N. 9. – P. 5692–5700.

73. Al-Masri, H. T., Almejled, A. A. Hg(II) and Ru(II) complexes of mono- and dichalcogenides of bis(diphenylphosphino)amine chelating ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2021. – Vol. 196. – N. 11. – P. 996–1003.

74. Aucott, S. M., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. Coordination chemistry of o-$Ph_2PNHC_6H_4P(S)Ph_2$ a P,S-donor ligand: Synthesis of new Ru, Rh and Ir complexes. // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – N. 2. – P. 361–368.

75. Aucott, S. M., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. Preparation and organometallic complexes of the new unsymmetrical ligand: $Ph_2PNHC_6H_4PPh_2$. // J. Organomet. Chem. – 1999. – Vol. 582. – N. 1. – P. 83–89.

76. Potwana, F. S. W., Pillay, M. N., Staples, R. J., Adeniyi, A. A., Singh, P., van Zyl, W. E. Silver(I) bis(phosphanylamino)naphthalene complexes: Synthesis, structures and density functional theory (DFT) calculations. // Inorg. Chim. Acta. – 2021. – Vol. 515. – P. 120041.

77. Ghisolfi, A., Fliedel, C., De Frémont, P., Braunstein, P. Mono- and polynuclear Ag(I) complexes of N -functionalized bis(diphenylphosphino)amine DPPA-type ligands: Synthesis, solid-state structures and reactivity. // Dalton Trans. – 2017. – Vol. 46. – N. 17. – P. 5571–5586.

78. Kathewad, N., Kumar, N., Dasgupta, R., Ghosh, M., Pal, S., Khan, S. The syntheses and photophysical properties of PNP-based Au(I) complexes with strong intramolecular Au···Au interactions. // Dalton Trans. – 2019. – Vol. 48. – N. 21. – P. 7274–7280.

79. Sarcher, C., Farsadpour, S., Taghizadeh Ghoochany, L., Sun, Y., Thiel, W. R., Roesky, P. W. Gold(I) complexes with heteroaryl phosphine ligands. // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43. – N. 6. – P. 2397–2405.

80. Wiedemann, D., Gamer, M. T., Roesky, P. W. Substituted bisphosphanylamines as ligands in gold(I) chemistry - Synthesis and structures. // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2009. – Vol. 635. – N. 1. – P. 125–129.

81. Khan, S., Pal, S., Kathewad, N., Purushothaman, I., De, S., Parameswaran, P. Stepwise isolation of an unprecedented silylene supported dinuclear gold(I) cation with aurophilic interaction. // Chem. Commun. – 2016. – Vol. 52. – N. 20. – P. 3880–3882.

82. Pandey, M. K., Kunchur, H. S., Mondal, D., Radhakrishna, L., Kote, B. S., Balakrishna, M. S. Rare Au···H Interactions in Gold(I) Complexes of Bulky Phosphines Derived from 2,6-Dibenzhydryl-4-methylphenyl Core. // Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 59. – N. 6. – P. 3642–3658.

83. Groves, L. M., Ward, B. D., Newman, P. D., Horton, P. N., Coles, S. J., Pope, S. J. A. Synthesis and characterisation of fluorescent aminophosphines and their coordination to gold(I). // Dalton Trans. – 2018. – Vol. 47. – N. 28. – P. 9324–9333.

84. Bella, P. A., Crespo, O., Fernández, E. J., Fischer, A. K., Jones, P. G., Laguna, A., López-de-Luzuriaga, J. M., Monge, M. Gold complexes of 3,4-bis(diphenylphosphinoamino)toluene and 1,2-bis(diphenylphosphinoamino)benzene. A comparative study. // J. Chem. Soc. - Dalt. Trans. – 1999. – N. 22. – P. 4009–4017.

85. Pal, S., Kathewad, N., Pant, R., Khan, S. Synthesis, Characterization, and Luminescence Studies of Gold(I) Complexes with PNP- and PNB-Based Ligand Systems. // Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 54. – N. 21. – P. 10172–10183.

86. Sarcher, C., Lebedkin, S., Kappes, M. M., Fuhr, O., Roesky, P. W. Bi- and tetrametallic complexes of the noble metals with PNP-ligands. // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 751. – P. 343–350.

87. Albahily, K., Fomitcheva, V., Shaikh, Y., Sebastiao, E., Gorelsky, S. I., Gambarotta, S., Korobkov, I., Duchateau, R. New self-activating organochromium catalyst precursor for selective ethylene trimerization. // Organometallics. – 2011. – Vol. 30. – N. 15. – P. 4201–4210.

88. Wu, B., Wilding, M. J. T., Kuppuswamy, S., Bezpalko, M. W., Foxman, B. M., Thomas, C. M. Exploring Trends in Metal-Metal Bonding, Spectroscopic Properties, and Conformational Flexibility in a Series of Heterobimetallic Ti/M and V/M Complexes (M = Fe, Co, Ni, and Cu). // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55. – N. 23. – P. 12137–12148.

89. Jansa, J., Řezníček, T., Dostál, L., Růžičková, Z., Bureš, F., Jambor, R. Amidophosphine-stabilized palladium complexes catalyse Suzuki–Miyaura cross-couplings in aqueous media. // Appl. Organomet. Chem. – 2016. – Vol. 30. – N. 12. – P. 1036–1042.

90. Inés, B., SanMartin, R., Churruca, F., Domíinguez, E., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I. A nonsymmetric pincer-type palladium catalyst in Suzuki, Sonogashira, and Hiyama couplings in neat water. // Organometallics. – 2008. – Vol. 27. – N. 12. – P. 2833–2839.

91. Ghosh, R., Adarsh, N. N., Sarkar, A. A novel, air-stable phosphine ligand for the palladium-catalyzed suzuki-miyaura cross-coupling reaction of chloro arenes. // J. Org. Chem. – 2010. – Vol. 75. – N. 15. – P. 5320–5322.

92. Biricik, N., Kayan, C., Gümgüm, B., Fei, Z., Scopelliti, R., Dyson, P. J., Gürbüz, N., Özdemir, I. Synthesis and characterization of ether-derivatized aminophosphines and their application in C-C coupling reactions. // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – Vol. 363. – N. 5. – P. 1039–1047.

93. Berro, P., Norouziyanlakvan, S., Rao, G. K., Gabidullin, B., Richeson, D. Electrocatalytic reduction of CO_2 to CO and HCO^{2-} with Zn(II) complexes displaying cooperative ligand reduction. // Chem. Commun. – 2021. – Vol. 57. – N. 73. – P. 9292–9295.

94. Pernik, I., Hooper, J. F., Chaplin, A. B., Weller, A. S., Willis, M. C. Exploring small bite-angle ligands for the rhodium-catalyzed intermolecular hydroacylation of β-S-substituted aldehydes with 1-octene and 1-octyne. // ACS Catal. – 2012. – Vol. 2. – N. 12. – P. 2779–2786.

95. Burrows, A. D., Manon, M. F., Varrone, M. Sterically hindered electron-withdrawing ligands: The reactions of N-carbazolyl phosphines with rhodium and palladium centres. // Dalton Trans. – 2004. – N. 20. – P. 3321–3330.

96. Holzhacker, C., Stöger, B., Carvalho, M. D., Ferreira, L. P., Pittenauer, E., Allmaier, G., Veiros, L. F., Realista, S., Gil, A., Calhorda, M. J., Müller, D., Kirchner, K. Synthesis and reactivity of TADDOL-based chiral Fe(II) PNP pincer complexes-solution equilibria between κ^2P,N- and κ^3P,N,P-bound PNP pincer ligands. // Dalton Trans. – 2015. – Vol. 44. – N. 29. – P. 13071–13086.

97. Eady, S. C., Breault, T., Thompson, L., Lehnert, N. Highly functionalizable penta-coordinate iron hydrogen production catalysts with low overpotentials. // Dalton Trans. – 2016. – Vol. 45. – N. 3. – P. 1138–1151.

98. LaPointe, A. M. Parallel synthesis of aminomethylphosphine ligands. // J. Comb. Chem. – 1999. – Vol. 1. – N. 1. – P. 101–104.

99. Artem'Ev, A. V., Kolyvanov, N. A., Oparina, L. A., Gusarova, N. K., Sutyrina, A. O., Bagryanskaya, I. Y., Trofimov, B. A. Four-Component Reaction between Secondary Phosphines, Primary Amines, Aldehydes, and Chalcogens: A Facile Access to Functionalized α-Aminophosphine Chalcogenides. // Synthesis (Stuttg). – 2016. – Vol. 49. – N. 3. – P. 677–684.

100. Clarke, M. L., Slawin, A. M. Z., Wheatley, M. V., Woollins, J. D. Synthesis and structure of novel rhodium complexes of multi-functionalised amine-phosphine ligands. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 2001. – N. 23. – P. 3421–3429.

101. Lach, J., Guo, C. Y., Kindermann, M. K., Jones, P. G., Heinicke, J. α-phosphanyl amino acids: Synthesis, structure and reactivity of N-aryl-α-phosphanylglycines. // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – N. 6. – P. 1176–1186.

102. Andrieu, J., Dietz, J., Poli, R., Richard, P. Reversible P-C bond formation for saturated α-aminophosphine ligands in solution: Stabilization by coordination to Cu(I). // New J. Chem. – 1999. – Vol. 23. – N. 6. – P. 581–583.

103. Camus, J. M., Andrieu, J., Poli, R., Richard, P., Baldoli, C., Maiorana, S. Rh(I) coordination

chemistry of chiral α-aminophosphine(η6-arene)chromium tricarbonyl ligands. // Inorg. Chem. – 2003. – Vol. 42. – N. 7. – P. 2384–2390.

104. Hill, A. F., McQueen, C. M. A. Dihydroperimidine-derived PNP pincer complexes as intermediates en route to N-heterocyclic carbene pincer complexes. // Organometallics. – 2014. – Vol. 33. – N. 8. – P. 1909–1912.

105. Payet, E., Auffrant, A., Le Goff, X. F., Floch, P. Le. Phosphine- and thiophosphorane-amine ligands: Lithiation and coordination to Rh(I). // J. Organomet. Chem. – 2010. – Vol. 695. – N. 10–11. – P. 1499–1506.

106. Bowes, E. G., Dawson Beattie, D., Love, J. A. Role of Phosphine Sterics in Strained Aminophosphine Chelate Formation. // Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 58. – N. 5. – P. 2925–2929.

107. Zhang, J. F., Gan, X., Xu, Q. Q., Chen, J. H., Yuan, M., Fu, W. F. Synthesis, structures and spectroscopic properties of platinum(II), palladium(II) and copper(I) halide complexes with pyrimidine-phosphine ligand. // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2007. – Vol. 633. – N. 10. – P. 1718–1722.

108. Clarke, M. L., Cole-Hamilton, D. J., Foster, D. F., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. Co-ordination chemistry and metal catalysed carbonylation reactions using 8-(diphenylphosphino)methylaminoquinoline: A ligand that displays monodentate, bidentate and tridentate co-ordination modes. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 2002. – N. 8. – P. 1618–1624.

109. Xu, W. Di, Yan, J. J., Feng, M. Y., Li, H. Y., Young, D. J., Ren, Z. G. A photoluminescent thermometer made from a thermoresponsive tetranuclear gold complex and phosphor N630. // Dalton Trans. – 2021. – Vol. 50. – N. 44. – P. 16395–16400.

110. Navrátil, M., Císařová, I., Štěpnička, P. Synthesis, Coordination and Electrochemistry of a Ferrocenyl-Tagged Aminobisphosphane Ligand. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 2021. – N. 36. – P. 3781–3792.

111. Mai, S., González, L. Molecular Photochemistry: Recent Developments in Theory. // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2020. – Vol. 59. – N. 39. – P. 16832–16846.

112. Huang, S., Zhang, Q., Shiota, Y., Nakagawa, T., Kuwabara, K., Yoshizawa, K., Adachi, C. Computational prediction for singlet- and triplet-transition energies of charge-transfer compounds. // J. Chem. Theory Comput. – 2013. – Vol. 9. – N. 9. – P. 3872–3877.

113. Goerigk, L., Grimme, S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13. – N. 14. – P. 6670–6688.

114. Silva-Junior, M. R., Schreiber, M., Sauer, S. P. A., Thiel, W. Benchmarks for electronically excited states: Time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 129. – N. 10. – P. 104103.

115. Bousquet, D., Fukuda, R., Jacquemin, D., Ciofini, I., Adamo, C., Ehara, M. Benchmark study on the triplet excited-state geometries and phosphorescence energies of heterocyclic compounds: Comparison between TD-PBE0 and SAC-CI. // J. Chem. Theory Comput. – 2014. – Vol. 10. – N. 9. – P. 3969–3979.

116. Gong, J., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z. Benchmark and parameter tuning of hybrid functionals for fast calculation of excitation energies of AIEgens. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 22. – N. 32. – P. 18035–18039.

117. Guido, C. A., Knecht, S., Kongsted, J., Mennucci, B. Benchmarking time-dependent density functional theory for excited state geometries of organic molecules in gas-phase and in solution. // J. Chem. Theory Comput. – 2013. – Vol. 9. – N. 5. – P. 2209–2220.

118. Körzdörfer, T., Brédas, J. L. Organic electronic materials: Recent advances in the dft description of the ground and excited states using tuned range-separated hybrid functionals. // Acc. Chem. Res. – 2014. – Vol. 47. – N. 11. – P. 3284–3291.

119. Ku, J., Lansac, Y., Jang, Y. H. Time-dependent density functional theory study on benzothiadiazole-based low-band-gap fused-ring copolymers for organic solar cell applications. // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – N. 43. – P. 21508–21516.

120. Yang, L., Feng, J. K., Ren, A. M. Theoretical study on electronic structure and optical properties of novel donor-acceptor conjugated copolymers derived from benzothiadiazole and benzoselenadiazole. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2007. – Vol. 816. – N. 1–3. – P. 161–170.

121. Pina, J., De Melo, J. S., Breusov, D., Scherf, U. Donor-acceptor-donor thienyl/bithienyl-benzothiadiazole/quinoxaline model oligomers: Experimental and theoretical studies. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – N. 36. – P. 15204–15213.

122. Loos, P. F., Comin, M., Blase, X., Jacquemin, D. Reference Energies for Intramolecular Charge-Transfer Excitations. // J. Chem. Theory Comput. – 2021. – Vol. 17. – N. 6. – P. 3666–3686.

123. Barnsley, J. E., Shillito, G. E., Mapley, J. I., Larsen, C. B., Lucas, N. T., Gordon, K. C. Walking the Emission Tightrope: Spectral and Computational Analysis of Some Dual-Emitting Benzothiadiazole Donor-Acceptor Dyes. // J. Phys. Chem. A. – 2018. – Vol. 122. – N. 40. – P. 7991–8006.

124. Sukhikh, T. S., Khisamov, R. M., Bashirov, D. A., Komarov, V. Y., Molokeev, M. S., Ryadun, A. A., Benassi, E., Konchenko, S. N. Tuning of the coordination and emission properties of 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole by introduction of diphenylphosphine group. // Cryst. Growth Des. – 2020. – Vol. 20. – N. 9. – P. 5796–5807.

125. Khisamov, R., Sukhikh, T., Bashirov, D., Ryadun, A., Konchenko, S. Structural and photophysical properties of 2,1,3-benzothiadiazole based phosph(III)azane and its complexes. // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – N. 10. – 2428.

126. Khisamov, R. M., Ryadun, A. A., Konchenko, S. N., Sukhikh, T. S. Molecular Environment

Effects That Modulate the Photophysical Properties of Novel 1,3-Phosphinoamines Based on 2,1,3-Benzothiadiazole. // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – N. 12. – 3857.

127. Ogawa, T., Kajita, Y., Wasada-Tsutsui, Y., Wasada, H., Masuda, H. Preparation, characterization, and reactivity of dinitrogen molybdenum complexes with bis(diphenylphosphino)amine derivative ligands that form a unique 4-membered P-N-P chelate ring. // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52. – N. 1. – P. 182–195.

128. Burford, N., Cameron, S. T., Conroy, K. D., Ellis, B., Lumsden, M., Macdonald, C. L. B., McDonald, R., Phillips, A. D., Ragogna, P. J., Schurko, R. W., Walsh, D., Wasylishen, R. E. Transformations between monomeric, dimeric, and trimeric phosphazanes: Oligomerizing NP analogues of olefins. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – N. 47. – P. 14012–14013.

129. Fei, Z., Biricik, N., Zhao, D., Scopelliti, R., Dyson, P. J. Transformation between Diphosphinoamines and Iminobiphosphines: A Reversible P-N-P ↔ N=P-P Rearrangement Triggered by Protonation/Deprotonation. // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. – N. 7. – P. 2228–2230.

130. Lifschitz, A. M., Hirscher, N. A., Lee, H. B., Buss, J. A., Agapie, T. Ethylene Tetramerization Catalysis: Effects of Aluminum-Induced Isomerization of PNP to PPN Ligands. // Organometallics. – 2017. – Vol. 36. – N. 8. – P. 1640–1648.

131. Хисамов, Р.М., Конченко, С.Н., Сухих, Т.С. Синтез, структура и полиморфизм люминесцентных комплексов меди(I) с 1,3-аминофосфином на основе бензотиадиазола // Журн. структ. химии. – 2022. – Т. 63, № 12. – 2113.

132. Khisamov, R. M., Ryadun, A. A., Konchenko, S. N., Sukhikh, T. S. Fluorescence vs. Phosphorescence: Which Scenario Is Preferable in Au(I) Complexes with Benzothiadiazoles? // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – N. 23. – 8162.

133. Hehn, A. S., Sertcan, B., Belleflamme, F., Chulkov, S. K., Watkins, M. B., Hutter, J. Excited-State Properties for Extended Systems: Efficient Hybrid Density Functional Methods. // J. Chem. Theory Comput. – 2022. – Vol. 18. – N. 7. – P. 4186–4202.

134. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2018. – Vol. 8. – N. 1. – P. e1327.

135. Kühne, T. D., Iannuzzi, M., Del Ben, M., Rybkin, V. V., Seewald, P., Stein, F., Laino, T., Khaliullin, R. Z., Schütt, O., Schiffmann, F., Golze, D., Wilhelm, J., Chulkov, S., Bani-Hashemian, M. H., Weber, V., Borštnik, U., Taillefumier, M., Jakobovits, A. S., Lazzaro, A., Pabst, H., Müller, T., Schade, R., Guidon, M., Andermatt, S., Holmberg, N., Schenter, G. K., Hehn, A., Bussy, A., Belleflamme, F., Tabacchi, G., Glöß, A., Lass, M., Bethune, I., Mundy, C. J., Plessl, C., Watkins, M., VandeVondele, J., Krack, M., Hutter, J. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. // J. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 152. – N. 19. – P. 194103.

136. Adamo, C., Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110. – N. 13. – P. 6158–6170.

137. Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – N. 2. – P. 1372–1377.

138. Neese, F., Wennmohs, F., Hansen, A., Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A “chain-of-spheres” algorithm for the Hartree-Fock exchange. // Chem. Phys. – 2009. – Vol. 356. – N. 1–3. – P. 98–109.

139. Mardirossian, N., Head-Gordon, M. Mapping the genome of meta-generalized gradient approximation density functionals: The search for B97M-V. // J. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 142. – N. 7.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю, кандидату химических наук Сухих Таисии Сергеевне за всестороннюю поддержку.

Особая благодарность коллективу лаборатории “Полиядерных металл-органических соединений”.

Благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования ИНХ СО РАН:

к.ф.-м.н. Рядуну А.А. за регистрацию спектров фотолюминесценции;

Юшиной И.В. за измерение спектров диффузного отражения;

Компанькову Н.Б. за регистрацию ЯМР-спектров;

к.х.н. Зубаревой А.П. и Комардиной Н.Н. за проведение CHNS анализа;

к.х.н. Королькову И.В. и к.х.н. Комарову В.Ю. за регистрацию порошковых дифрактограмм.

Приложение

Таблица П1. Список полученных в работе новых соединений

Соединение	Номер
Ph_2PNH-btd (**PN)**	**1**
$Ph_2P(O)NH$-btd (**PON**)	**1a**
$(Ph_2P)_2N$-btd (**PNP**)	**2**
$PhP(NH\text{-btd})_2$ (**NPN**)	**3**
$Ph_2PCHPhNH$-btd (**PCN**)	**4**
$Ph_2P(O)CHPhNH$-btd	**4a**
$Ph_2P(S)CHPhNH$-btd	**4b**
$Ph_2P(Se)CHPhNH$-btd	**4c**
$[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$	**5**
$[CuCl\{\mathbf{PN}\}]_n$	**6**
$[CuCl\{\mathbf{PN}\}_2]$	**7**
$[CuCl\{\mathbf{PN}\}_3]$	**8**
$[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}]$	**9**
$[PdCl_2\{\mathbf{PN}\}]$	**10**
$[PtCl_2\{\mathbf{PN}\}_2]$	**11**
$[PtCl\{\mathbf{PN}\}_2]_2[Zn_2Cl_6]$	**12**
$[AuCl\{\mathbf{PN}\}]$	**13**
$[Au\{\mathbf{PN}\}\{\mathbf{PN}ZnCl_3\}]$	**14**
$[CuCl\{\mathbf{PNP}\}]_n$	**15**
$[Cu_4Cl_4\{\mathbf{PNP}\}_2]_n$	**16**
$[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3][CuCl_2]$	**17**
$[Cu_3Cl_2\{\mathbf{PNP}\}_3]\ [ZnCl_3\{THF\}]$	**18**
$[Cu_2Cl_2\{\mathbf{PNP}\}\{Py\}_2]$	**19**
$[PtCl_2\{\mathbf{PNP}\}]$	**20**
$[PdCl_2\{\mathbf{PNP}\}]$	**21**
$[Pt\{(\mathbf{PNP})ZnCl_3\}_2]$	**22**
$[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$	**23**
$[Cu\{\mathbf{PNP}\}\{(\mathbf{PNP})ZnCl_3\}]$	**24**
$[ZnCl_2\{\mathbf{NPN}\}]_2$	**25a** и **25b**
$[CuCl\{\mathbf{NPN}\}]_n$	**26**
$[CuCl\{\mathbf{NPN}\}_3]$	**27**

Продолжение таблицы П1. Список полученных в работе новых соединений

Соединение	Номер
$[PtCl_2\{\mathbf{NPN}\}_2]$	**28**
$[PtCl\{\mathbf{NPN}\}]_2[ZnCl_4]$	**29**
$[CuCl\{\mathbf{PCN}\}\{Py\}_2]$	**30**
$[CuCl\{\mathbf{PCN}\}\{Py\}]_2$	**31**
$[AuCl\{\mathbf{PCN}\}]$	**32a** и **32b**

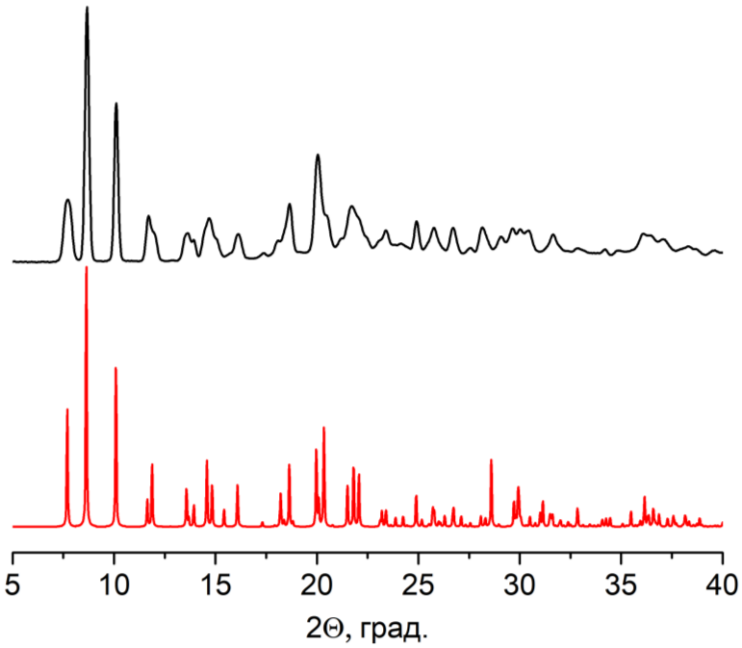


Рисунок П.1. Экспериментальная (черная) порошкограмма для образца соединения $[ZnCl_2\{\mathbf{PN}\}]_2$ (**5**) и теоретическая (красная) для соответствующей структуры (излучение Cu Kα).

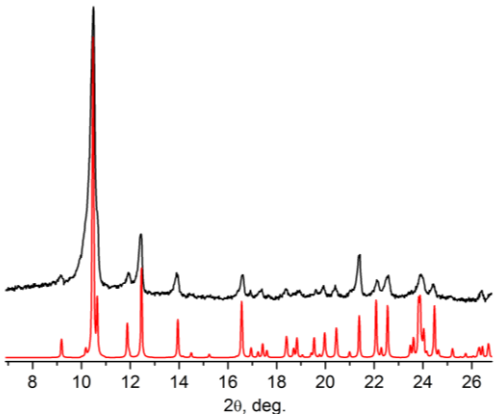


Рисунок П.2. Экспериментальная (черная) порошкограмма для образца соединения $[ZnCl_2\{\mathbf{PPN}\}]$ (**23**) и теоретическая (красная) для соответствующей структуры (излучение Cu Kα).

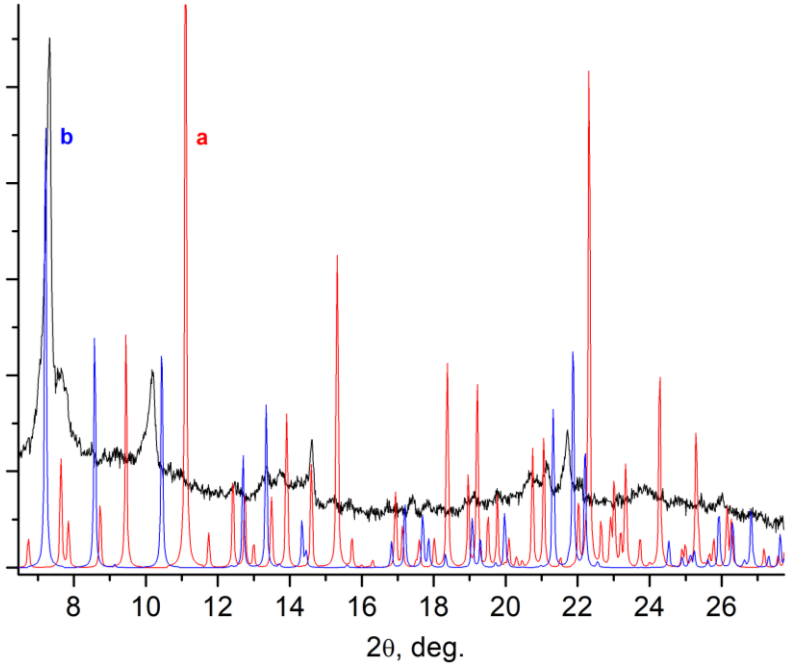


Рисунок П.3. Экспериментальная (черная) порошкограмма для образца соединения $[ZnCl_2\{\mathbf{NPN}\}]_2$ и теоретические (красная для **25a** и синяя для **25b**) (излучение Cu Kα).

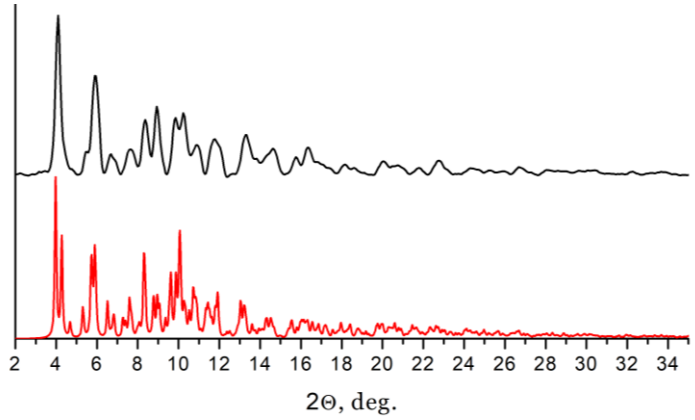


Рисунок П.4. Экспериментальная (черная) порошкограмма для образца соединения $[Cu\{\mathbf{PCN}\}\{Py\}_2]$ (**30**) и теоретическая (красная) для соответствующей структуры (излучение Mo Kα).

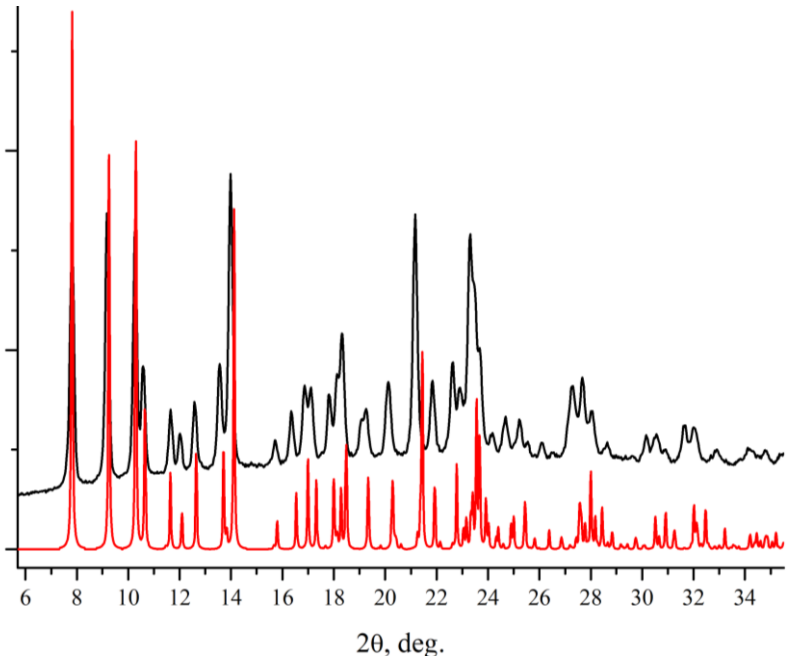


Рисунок П.5. Экспериментальная (черная) порошкограмма для образца соединения [Cu{**PCN**}{Py}]$_2$ (**31a**) и теоретическая (красная) для соответствующей структуры (излучение Cu Kα).

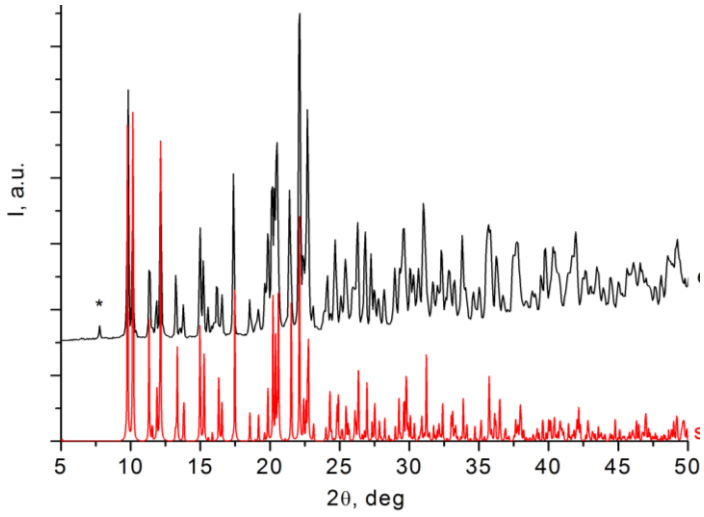


Рисунок П.6. Экспериментальная (черная) порошкограмма для образца соединения [AuCl{**PCN**}] (**32a**) и теоретическая (красная) для соответствующей структуры (излучение Cu Kα). Минорный пик, соответствующий примеси фазы **32b**, отмечен “*”

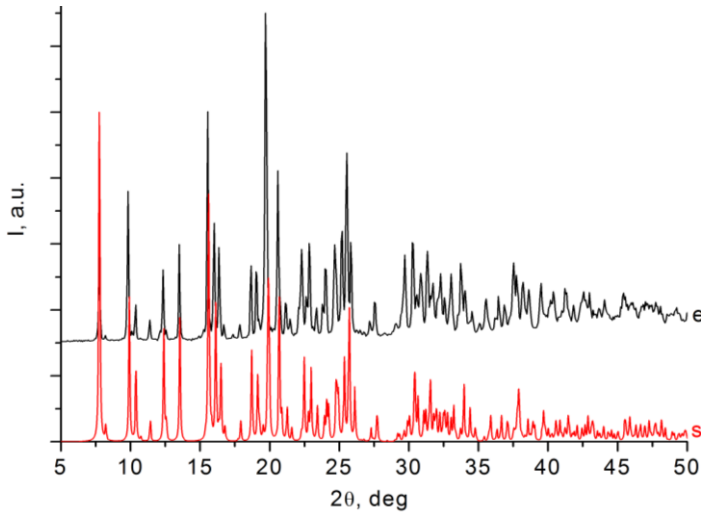


Рисунок П.7. Экспериментальная (черная) порошкограмма для образца соединения [AuCl{**PCN**}] (**32b**) и теоретическая (красная) для соответствующей структуры (излучение Cu Kα).