

На правах рукописи



ДЕМБЯНОВ Ян Владиславович

**НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ
АРСИНОВЫХ ЛИГАНДОВ**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Артемьев Александр Викторович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Нелюбина Юлия Владимировна,
ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва,
ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией

кандидат химических наук Николаевский Станислав Александрович,
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «10» апреля 2024 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан «15» февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А. С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Последние два десятилетия интенсивно ведётся поиск и разработка методов синтеза координационных соединений, обладающих хорошими люминесцентными свойствами. Повышенный интерес к этим соединениям обусловлен широким спектром областей их применения – от создания материалов эмиссионного слоя OLED-устройств и сцинтилляторов до детектирования загрязняющих веществ и агентов для биоимиджинга.

Немало работ в этом направлении посвящено координационным соединениям металлов подгруппы меди (далее – $^{11}\text{M}(\text{I})$), которые в последнее время рассматриваются как достойная альтернатива дорогостоящим люминофорам на основе комплексов Ir(III), Pt(II), Ru(II) и Re(I). Среди комплексов $^{11}\text{M}(\text{I})$, наиболее хорошо и полно изучены люминесцентные свойства у соединений Cu(I), что связано как с наблюдаемой яркой фосфоресценцией, обусловленной эффективным переносом заряда металл-лиганд, так и с возможностью проявления термически-активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ, англ. TADF) чрезвычайно востребованной для OLED-технологий. Кроме того, комплексные соединения Cu(I) способны к проявлению так называемой «stimuli-responsive» люминесценции, чувствительной к внешним физическим и химическим воздействиям, приводящим к существенному изменению фотофизических характеристик, что делает их привлекательными кандидатами для создания «умных» материалов.

Традиционно, в качестве стабилизирующих лигандов в люминесцентных комплексах Cu(I) выступают N- и P-донорные лиганды, позволяющие синтезировать разнообразные гомо- и гетеролептические комплексы. В то же время, более «тяжёлые» пниктиновые (As- или Sb-) лиганды малоисследованы, несмотря на их потенциальные преимущества, связанные в первую очередь с увеличением излучательных констант скоростей за счёт большего спин-орбитального взаимодействия (COV) тяжёлого атома пниктогена.

Таким образом, синтез и исследование новых люминесцентных комплексов Cu(I) на основе пниктиновых лигандов представляются актуальными задачами современной координационной химии и фотофизики.

Степень разработанности темы исследования. Последнее десятилетие ознаменовалось постоянно растущим интересом к люминесцентным комплексам меди(I). На данный момент известны сотни работ, посвящённых как синтезу и изучению люминесцентных свойств комплексов меди(I) с пниктиновыми лигандами (большой частью N- и P- донорными лигандами), так и попыткам создания функциональных материалов на их основе.

К началу данной работы значительное внимание исследователей уделялось галогенидным комплексам меди(I) с N-содержащими лигандами. Кроме того, большое число работ было посвящено гомо- и гетеролептическим комплексам меди(I), содержащих различные P- и P,N-гибридные донорные лиганды.

В то же время люминесцентных координационных соединений меди(I) на основе «тяжёлых» пниктиновых лигандов (например, арсинов) очень мало, что отчасти объясняется их ограниченной доступностью. Вместе с тем в последние годы (2020–настоящее время) активно ведутся исследования по синтезу и фотофизическим свойствам комплексов Cu(I) с арсиновыми лигандами. До начала данной работы были известны примеры люминесцентных комплексов меди(I) с трис(арил)арсинами, а также с 10-(арил)феноксарсинами и 10-арил-5,10-дигидрофенарсазинами. При этом стоит отметить, что примеры с представителями As,N-лигандов, в частности с (2-пиридил)арсинами остаются малоисследованными, либо отсутствуют вовсе.

Целью диссертационной работы является синтез и изучение люминесцентных свойств новых комплексов меди(I) на основе (2-пиридил)арсинов и трис(арил)арсинов.

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

- синтез малоисследованных бис(2-пиридил)фениларсина (Py_2AsPh) и трис(2-пиридил)арсина (Py_3As), а также известных трис(арил)арсинов с донорными и акцепторными заместителями;
- синтез комплексов Cu(I) на основе полученных арсиновых лигандов;
- структурная и спектрально-аналитическая аттестация полученных соединений методами (РСА, РФА, ИК, ЯМР, ТГА, элементный анализ);
- исследование фотофизических свойств синтезированных комплексных соединений при различных температурах.

Научная новизна работы. На основе иодида меди(I) и трис(арил)арсинов R_3As ($\text{R} = \text{Ph}$; *p*-An – *p*-анизил) синтезировано новое семейство четырёхъядерных кубановых комплексов. Показано, что проведение реакции в нитрилах может приводить к образованию комплексов состава $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{As})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{EtCN}$, *i*-PrCN, PhCN). В случае с трифениларсином, реакция в среде пропионитрила приводит к комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$. Полученные комплексы характеризуются яркой фотолюминесценцией с квантовой эффективностью до 98%, а также способностью проявлять рентгенолюминесценцию.

Синтезированы одномерные цепочечные координационные полимеры состава $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2(4,4'\text{-Bipy})]_n$ и $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2(\text{Pyz})]_n$ (4,4'-бипиридин; Pyz – пиразин), обладающие ТАЗФ и фосфоресценцией с квантовыми выходами до 45% и микросекундными значениями времён жизни ФЛ.

Впервые исследованы координационные свойства бис(2-пиридил)фениларсина в реакциях с солями меди(I) и на его основе получена серия галогенидных биядерных комплексов состава $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br, I), а также катионный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$. Полученные соединения при комнатной температуре проявляют одновременно ТАЗФ и фосфоресценцию с квантовыми выходами до 50% и характеризуются короткими временами жизни эмиссии (2–9 мкс).

На основе трис(2-пиридил)арсина синтезированы как скорпионоподобный комплекс $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})\text{I}]$, так и биядерные комплексы

$[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Впервые показано, что скорпионо-подобный комплекс при выдерживании в парах ацетонитрила количественно переходит в соответствующий биядерный комплекс. Синтезированные соединения демонстрируют короткие времена жизни эмиссии (до 2 мкс), что, по-видимому, обусловлено большим СОВ атомов мышьяка.

Теоретическая и практическая значимость работы. Синтез и изучение новых комплексных соединений $\text{Cu}(\text{I})$ на основе как малоисследованных (2-пиридил)арсиновых лигандов, так и известных трис(арил)арсинов, вносит существенный вклад в координационную химию As- и As,N-донорных лигандов. Предложенные в работе методы синтеза, а также данные по фотолюминесценции комплексов при различных температурах обеспечивают дальнейший прогресс в дизайне новых высокоэффективных люминофоров. На примере комплекса $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$ продемонстрирована возможность практического применения полученных соединений в качестве сцинтилляционных материалов для детектирования рентгеновского излучения и рентгенографии, а также в качестве люминофоров для создания светодиодов (LED устройств). Важным аспектом проделанной работы является сравнение фотофизических характеристик в ряду изоструктурных соединений с фосфиновыми и арсиновыми лигандами. Так, на примере линейки галогенидных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ с бис(2-пиридил)фениларсином $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) показано, что при замене атома фосфора на мышьяк наблюдается существенное увеличение значений излучательных констант скоростей (k_r), связанное с большим спин-орбитальным эффектом атома мышьяка. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы исследования. Работа выполнена в области координационной химии и фотофизики. Основная её часть посвящена синтезу лигандов и комплексных соединений на их основе. Последние были в большинстве своём структурно-охарактеризованы методами РСА, ИК и ЯМР спектроскопии. Подтверждение фазовой чистоты и состава всех синтезированных соединений проводились с использованием рентгенофазового (РФА) и элементного (С, Н, N) анализа. Термическая устойчивость комплексов была исследована с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Для изучения фотолюминесценции твёрдых образцов полученных соединений были записаны спектры эмиссии и возбуждения (в том числе при различных температурах), квантовые выходы люминесценции, а также времена жизни эмиссии, в некоторых случаях записывались температурные зависимости времён жизни ФЛ. Для исследования электронной структуры синтезированных соединений в основном и возбуждённых состояниях проводились квантово-химические DFT и TD-DFT расчёты на уровнях теории B3LYP/ma-ZORA-TZ2P и PBE0/def2TZVP.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез новых координационных соединений меди(I) с трис(арил)- и (2-

пиридил)арсинами;

- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- результаты исследования фотофизических свойств комплексов в твёрдом состоянии методами люминесцентной спектроскопии.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов исследований обеспечивается комплексом физико-химических методов анализа. Все результаты воспроизводимы и согласуются между собой. Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что говорит о признании их достоверности научным сообществом.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно синтезировал исходные соединения, необходимые для получения лигандов (где возникла необходимость), сами лиганды, а так же комплексные соединения, подбирая условия для выращивания монокристаллов, проводил подготовку образцов для физико-химических методов анализа. Диссертантом самостоятельно проводился анализ и интерпретация структурных и физико-химических данных полученных соединений, а расчётных и спектральных данных – совместно с научным руководителем и соавторами работ. Непосредственно автором был проанализирован большой объём литературных данных по теме диссертации. Совместно с научным руководителем проводились планирование работы и постановка задач, а также подготовка статей и докладов.

Рентгеноструктурный анализ проводился д.х.н. И. Ю. Багрянской (НИОХ СО РАН). Исследования фотолюминесценции выполнялось к.ф.-м.н. М. И. Рахмановой (ИНХ СО РАН). Квантово-химические DFT и TD-DFT расчёты для разных серий соединений проводились к.х.н. Е. Х. Садыковым (ИНХ СО РАН) и к.х.н. Е. П. Дорониной (ИрИХ СО РАН). РФА, ИК, ЯМР, ТГА, элементный анализ – выполнялись сотрудниками ЦКП ИНХ СО РАН.

Апробация работы. Полученные в рамках диссертационной работы результаты, докладывались автором в виде устных и стендовых докладов на 5 конференциях: XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (ТПУ, г. Томск, 2021); XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, г. Москва, 2022); VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, 2022); XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, г. Москва, 2023); Конкурсе научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, 2023).

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 4 статьи в журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для пуб-

ликации результатов диссертационных исследований, из которых 2 статьи – в международных журналах и 2 – в российском журнале. Опубликованы тезисы 5 докладов на российских конференциях.

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» и п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 131 странице, содержит 43 рисунка, 40 таблиц и 39 схем. Работа включает следующие части: введение, литературный обзор (гл. 1), экспериментальная часть (гл. 2), результаты и обсуждение (гл. 3), заключение, выводы и список используемой литературы (188 наименований).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Также часть работы проводилась в рамках проекта РФФ № 21-73-10110. Результаты исследования были отмечены премией им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы исследования, поставлена цель и определены задачи работы, сформулирована научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы, в котором рассматривается синтез комплексов меди(I) на основе пниктиновых лигандов, их фотофизические характеристики, а также структурные особенности. Литературный обзор разделён на три неравные части и посвящён люминесцентным комплексам Cu(I) с фосфиновыми, арсиновыми и стибниновыми лигандами. Опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что люминесцентные свойства комплексов меди(I) с пниктогеновыми лигандами изучены крайне неравномерно. Основное количество примеров приходится

на комплексы меди(I) с различными азот- и фосфорсодержащими лигандами. В то же время комплексы Cu(I) на основе «тяжёлых» пниктиновых лигандов (например, арсинов) остаются малоразработанной областью современной координационной химии и фотофизики.

Во *второй главе* приведен перечень использованных в работе реактивов, оборудования и программного обеспечения. В этой же главе приведены методики получения новых комплексов меди(I) с трис(арил)арсинами R_3As ($R = Ph, p-An$), бис(2-пиридил)фениларсином (Py_2AsPh) и трис(2-пиридил)арсином (Py_3As), а также данные ИК, ЯМР спектроскопии и элементного анализа описанных в работе комплексных соединений.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из трёх подразделов. Первый подраздел, в свою очередь, разделён на две части, в которых описаны, соответственно, синтез, строение и люминесцентные характеристики четырёхъядерных кубановых комплексов Cu(I) на основе трис(арил)арсинов R_3As ($R = Ph, p-An$), а также одномерные координационные полимеры на основе иодида меди(I), трифениларсина и N[^]N-дитопных со-лигандов. Во втором подразделе описывается синтез, особенности строения и фотофизические свойства комплексов меди(I) с бис(2-пиридил)фениларсином. Третий подраздел включает получение, структурные особенности и исследование люминесцентных свойств комплексов меди(I) на основе трис(2-пиридил)арсина.

Молекулярные комплексы и координационные полимеры Cu(I) с трис(арил)арсинами

Молекулярные комплексы Cu(I) с трис(арил)арсинами

При взаимодействии иодида меди(I) с трифенил- (Ph_3As) или трис(*p*-анизил)арсином – (*p*-An)₃As в мольном соотношении 4:3 образуются четырёхъядерные кубановые комплексы $[Cu_4I_4(R_3As)_3L]$, строение которых зависит от природы арсинового лиганда и выбранного растворителя (схема 1). Проведение реакции в EtCN с Ph_3As приводит к образованию комплекса $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3]$ (**1**) с выходом 92%. При проведении этой реакции в среде PhCN при 100°C молекула растворителя координируется к одному из атомов меди с образованием комплекса $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3(PhCN)]$ (**4**). С (*p*-An)₃As получают комплексы подобного состава $[Cu_4I_4((p-An)_3As)_3(R'CN)]$ ($R' = Et, 2; i-Pr, 3$) при проведении реакции в EtCN или *i*-PrCN, соответственно. Однако, при взаимодействии (*p*-An)₃As с CuI в мольном соотношении 1:1 в смеси EtCN/CH₂Cl₂ = 1:1 образуется комплекс $[Cu_4I_4((p-An)_3As)_4]$ (**5**), выделенный в виде сольвата **5**·CH₂Cl₂ с выходом 82%. Интересно отметить, что трис(*p*-трифторметилфенил)арсин – (*p*-CF₃Ph)₃As не взаимодействует с CuI в указанных условиях. Комплексы **1–5** были охарактеризованы с помощью РСА, РФА, ТГА, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Важно отметить, что синтезированные соединения являются первыми представителями кубановых Cu_4I_4 комплексов, содержащих либо один коор-

динационно-ненасыщенный атом меди (как в **1**), либо лиганды различных типов (как в **2–4**). Фосфиновые аналоги таких комплексов до сих пор неизвестны, а наши попытки синтезировать их не привели к желаемому результату.

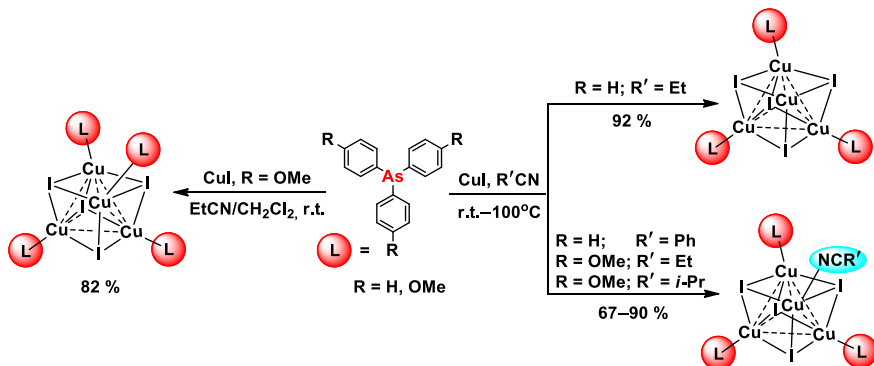


Схема 1. Синтез четырёхъядерных кубановых комплексов Cu(I) на основе трис(арил)арсинов (L).

В основе структуры комплексов **1–5** лежит кубановый $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ фрагмент, в котором атомы металла тетраэдра Cu_4 связаны между собой μ_3 -мостиковыми атомами иода (рис. 1). Каждый атом Cu в **5** координирован (*p*-An)₃As лигандами, тогда как в комплексах **1–4** только три из четырёх атомов Cu координированы арсиновыми лигандами, а четвёртый атом Cu либо координирован нитрильным со-лигандом (EtCN в **2**, *i*-PrCN в **3** и PhCN в **4**), либо остаётся координационно-ненасыщенным (**1**). Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в кубановых фрагментах $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ лежат в диапазоне 2.70–2.99 Å, т.е. сопоставимы с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов меди по Бонди (2.80 Å) [1].

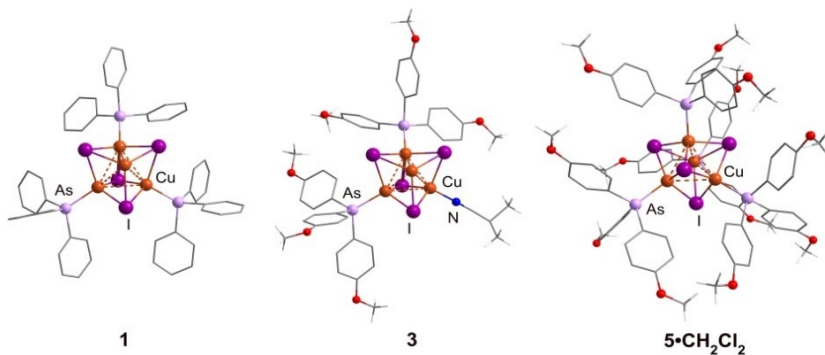


Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **1**, **3** и **5-CH₂Cl₂**. Атомы Н и один арсиновый лиганд в **3**, и молекулы дихлорметана в **5** не показаны.

При 298 К поликристаллические образцы комплексов **1–5** проявляют яркую жёлто-зелёную флуоресценцию. Спектры эмиссии **1–5** демонстрируют широкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 546\text{--}565$ нм (рис. 2). Квантовые выходы ФЛ **1–5** варьируются от 35 до 98%. При 298 К соединения **1–5** демонстрируют моноэкспоненциальное затухание эмиссии с временами жизни в диапазоне от 4,1 до 4,86 мкс. Соответствующие излучательные константы скорости достигают высоких значений: $k_r(298\text{ К}) = \Phi_{\text{PL}(298\text{ К})}/\tau_{298\text{ К}} = (0.9\text{--}2.1) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ (таблица 1), что указывает на высокую скорость флуоресценции при комнатной температуре.

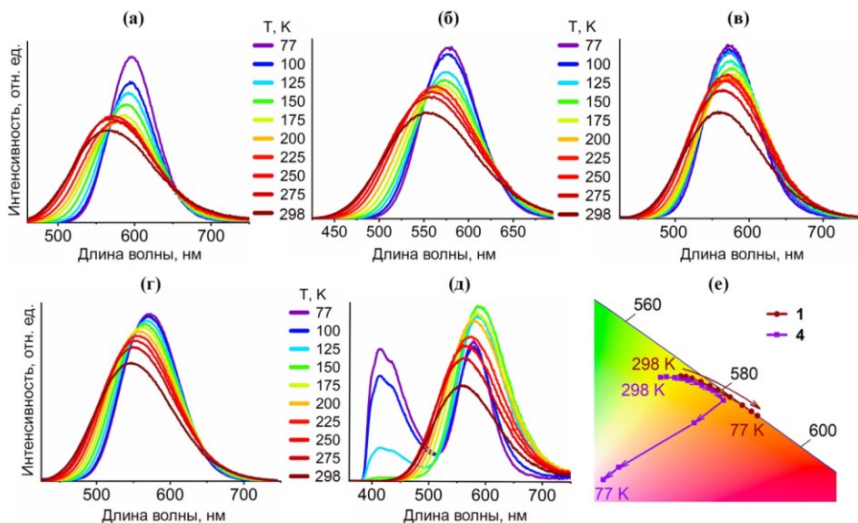


Рисунок 2. Спектры эмиссии, записанные при 77–298 К: **1** (а), **2** (б), **3** (в), **5** (г) ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм) и **4** (д) ($\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм); (е) Динамика изменения цвета эмиссии **1** и **4** при охлаждении с 298 до 77 К на диаграмме цветности.

При постепенном охлаждении от 298 до 77 К максимумы эмиссии **1–3** и **5**·CH₂Cl₂ претерпевают батохромный сдвиг на 13–30 нм (рис. 2), что приводит к заметному изменению цвета эмиссии (особенно это заметно для комплекса **1**, люминесценция которого меняется с жёлтой на оранжевую, см. рис. 2е). Напротив, при охлаждении с 298 до 150 К полоса эмиссии комплекса **4** батохромно смещается на 26 нм, а при дальнейшем охлаждении до 77 К – расщепляется на высоко- и низкоэнергетические компоненты (далее ВЭ- и НЭ-полосы) с максимумами при 425 и 580 нм, соответственно (рис. 2д). В результате цвет эмиссии **4** сначала меняется с жёлтого на оранжевый (298 К → 150 К), а затем (150 К → 77 К) становится почти белым (рис. 2е). При переходе от 298 до 77 К времена жизни ФЛ **1–5** возрастают примерно в 1.2–4.1 раза (таблица 1).

Таблица 1. Люминесцентные характеристики комплексов 1–5.

Комплекс	λ_{max} , нм (298 К)	λ_{max} , нм (77 К)	$\tau_{298\text{K}} / \tau_{77\text{K}}$, мкс	Φ_{PL} , %	k_r , c^{-1} (298 К)
1	565	595	4.72 / 5.46	98	$2.1 \cdot 10^5$
2	555	578	4.35 / 5.89	60	$1.4 \cdot 10^5$
3	562	575	4.71 / 7.46	63	$1.3 \cdot 10^5$
4	560	580 (НЭ) 425 (ВЭ)	НЭ: 4.86 / 9.2 ВЭ: – / 18.5	96	$2.0 \cdot 10^5$
5 ·CH ₂ Cl ₂	546	572	4.1 / 16.7	35	$0.9 \cdot 10^5$

Результаты проведенных DFT расчётов свидетельствуют о том, что эмиссия комплексов 1–3 и 5 при 298 К относится к фосфоресценции кластер-центрированного (³CC) типа. При 77 К, НЭ- и ВЭ-полосы комплекса 4 обусловлены фосфоресценцией из ³CC и ³(M+X)LCT состояний, соответственно.

Для демонстрации потенциального практического применения полученных соединений, нами был выбран комплекс 1 в качестве «жёлтого» люминофора для создания жёлтого и белого светоизлучающих устройств с УФ-накачкой (phosphor-converted LED).

Жёлтый светодиод был сконструирован с использованием коммерчески доступных УФ чипов (390 нм) и комплекса 1. Яркость жёлтого светодиода при напряжении 6 В достигает 1955 кд/м², что подтверждает отличные эмиссионные характеристики комплекса 1 (рис. 3). Спектр эмиссии, записанный для белого светодиода, охватывает весь видимый диапазон с максимумами на 390 и 565 нм, соответствующими УФ источнику и люминесценции комплекса 1.

Примечательно, что координаты цветности (CIE 1931) для белого светодиода (0.32; 0.33) соответствует белому цвету с температурой 6100 К. Яркость белого светодиода при напряжении 6 В составила 275 кд/м².

Кроме того, комплексы 1–3 проявили высокоэффективную рентгенолюминесценцию (РЛ). Обнаружено, что под действием рентгеновского излучения в широком диапазоне доз (0–641.1 мкГр/с), твёрдые образцы комплексов 1–3 демонстрируют интенсивное жёлто-зелёное свечение с максимумами от 568 до 577 нм. Стоит отметить, что спектры РЛ 1–3 смещены в сторону больших длин волн на 6–15 нм относительно соответствующих спектров ФЛ. Световыходы для комплексов 1–3 составили 15000, 8600, 11600 фотонов/МэВ, соответственно. Важно отметить также, что для соединений 1–3 наблюдаются идеально линейные зависимости интенсивности РЛ от мощно-

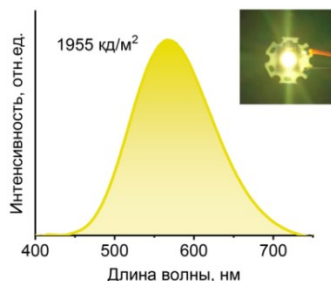


Рисунок 3. Спектр эмиссии жёлтого светодиода на основе комплекса 1. На вставке показано фото работающего устройства.

сти дозы рентгеновского излучения, что подразумевает высокую устойчивость комплексов **1–3** к рентгеновскому излучению, что очень важно для практических приложений (рис. 4).

Кроме того, предел обнаружения рентгеновского излучения (англ. dose limit, DL) для комплекса **1**, рассчитанный по соотношению сигнал/шум, равному 3, оказался всего 18.1 нГр/с, что почти в 300 раз ниже мощности дозы, требуемой в настоящее время для медицинской рентгенодиагностики (5.5 мкГр/с) [2]. Комплексы **2** и **3** также продемонстрировали отличные показатели DL: 37.1 и 34.7 нГр/с, соответственно (рис. 4). И наконец, для того чтобы подчеркнуть возможность практического применения синтезированных соединений в рентгенографии, мы использовали комплекс **1** в качестве сцинтилляционного материала для рентгеновской визуализации.

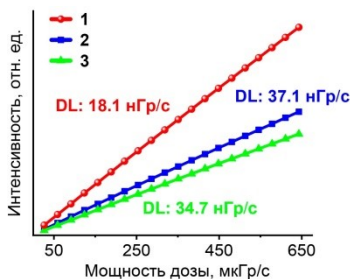


Рисунок 4. График зависимости интенсивности РЛ от мощности дозы рентгеновского излучения (26.4–641.1 мкГр/с).

Таким образом, на примере кубановых Cu_4I_4 комплексов состава $[Cu_4I_4(R_3As)_3L]$, продемонстрирована возможность практического применения их в качестве сцинтилляторов и материалов для рентгенографии, а также люминофоров для создания светодиодов.

1D координационные полимеры Cu(I) с трифениларсином и N^N-дитопными со-лигандами

Найдено, что взаимодействие CuI с $AsPh_3$ и N^N со-лигандами (4,4'-Bipy – 4,4'-бипиридин или Pyz – пиазин) в мольном соотношении 1 : 2 : 1.5 при комнатной температуре приводит к образованию цепочечных координационных полимеров (КП) $[Cu_2I_2(Ph_3As)_2(4,4'-Bipy)]_n$ (**6**) и $[Cu_2I_2(Ph_3As)_2(Pyz)]_n$ (**7**), выделенного в виде сольвата $7 \cdot MeCN$, с выходами 90 и 88%, соответственно. Полученные соединения устойчивы на воздухе; их фазовая чистота подтверждена данными РФА, а состав – элементным анализом.

По данным РСА, КП **6** и $7 \cdot MeCN$ обладают схожим строением цепочек, которые содержат плоские ромбоидные $[Cu_2I_2]$ фрагменты, связанные между собой N^N со-лигандами (4,4'-Bipy или Pyz) через связи Cu–N (рис. 5). Каждый атом Cu также координирован Ph_3As и двумя атомами иода, принимая, таким образом, искажённое тетраэдрическое окружение $\{Cu@AsI_2N\}$. Расстояния $Cu \cdots Cu$ в ромбоидных $[Cu_2I_2]$ фрагментах составляют 2.89 и 3.04 Å в КП **6** и $7 \cdot MeCN$, соответственно.

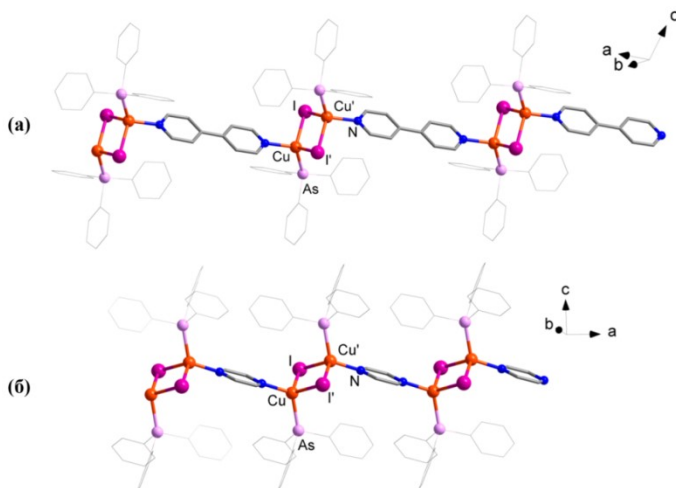


Рисунок 5. Строение фрагмента 1D КП **6** (а) и **7·MeCN** (б). Атомы Н и молекулы MeCN не отображены, фенильные кольца показаны тонкими линиями.

При комнатной температуре КП **6** и **7·MeCN** проявляют интенсивную широкополосную фотолюминесценцию с максимумами эмиссии при 530 и 605 нм, соответственно (рис. 6, таблица 2). Квантовые выходы фотолюминесценции составляют 45% и 21%, соответственно. При 300 К, времена жизни ФЛ для соединений **6** и **7·MeCN** составляют 2.3 и 3.2 мкс, соответственно.

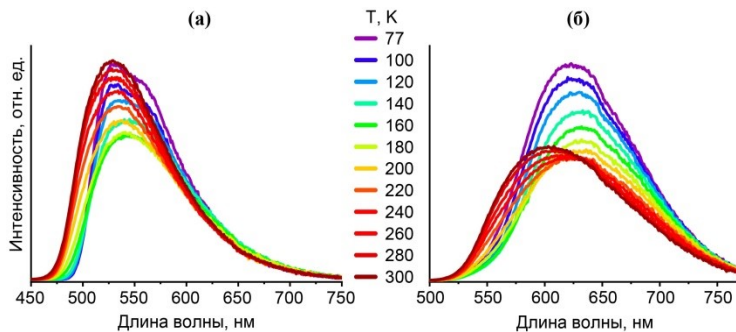


Рисунок 6. Спектры эмиссии **6** (а) и **7·MeCN** (б) ($\lambda_{ex} = 400$ нм), записанные при 77–300 К.

Таблица 2. Фотофизические характеристики КП **6** и **7·MeCN** при 300 и 77 К.

КП	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)$, см ⁻¹
	300 К	77 К	300 К	77 К		
6	530	535	2.3	55	45	1016
7·MeCN	605	625	3.2	38	21	807

При охлаждении от 300 до 77 К, максимум полосы эмиссии для соединения $7 \cdot \text{MeCN}$ смещается в длинноволновую область на 20 нм, что сопровождается заметным изменением цвета люминесценции с оранжевого на красный. Вместе с тем, максимум эмиссии КП **6** bathochromно смещается всего на 5 нм. При переходе от 300 до 77 К, времена жизни ФЛ соединений **6** и $7 \cdot \text{MeCN}$ существенно возрастают (до 55 и 38 мкс, соответственно). Смещение максимума эмиссии в длинноволновую область при охлаждении и увеличение на порядок времён жизни ФЛ указывают на то, что эмиссия обусловлена фосфоресценцией, либо ТАЗФ. Энергетический зазор между нижним триплетным и синглетным состояниями, $\Delta E(S_1-T_1)$, для соединений **6** и $7 \cdot \text{MeCN}$ составляет 1016 и 807 cm^{-1} , соответственно. Такие значения $\Delta E(S_1-T_1)$ находятся в допустимом диапазоне ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$), достаточном для обратной интеркомбинационной конверсии ($T_1 \rightarrow S_1$) при комнатной температуре и, следовательно, проявления ТАЗФ. Принимая во внимание, что биядерные комплексы, содержащие $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ фрагменты, обычно демонстрируют ТАЗФ из состояний $^1(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$, а фосфоресценцию из состояний $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ -типа, подобное можно утверждать и в отношении КП **6** и $7 \cdot \text{MeCN}$.

Комплексы Cu(I) с бис(2-пиридил)фениларсином

Следует отметить, что в литературе не было информации о координационных соединениях на основе бис(2-пиридил)фениларсина (Py_2AsPh). Синтез последнего был осуществлён взаимодействием 2-пиридиллития и PhAsCl_2 . Было установлено, что взаимодействие галогенидов Cu(I) с Py_2AsPh в мольном соотношении 1:1 в MeCN приводит к биядерным комплексам $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$, X = Cl (**8**), Br (**9**), I (**10**). В аналогичных условиях реакция Py_2AsPh с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ приводит к образованию катионного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**11**) (схема 2). Изменение мольного соотношения Cu/ Py_2AsPh не влияет на результат реакции – указанные комплексы **8–11** образуются во всех случаях, а их выходы в оптимальных условиях составляют 81–92%. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью РФА, ТГА, элементного анализа, а также ^1H ЯМР и ИК спектроскопии.

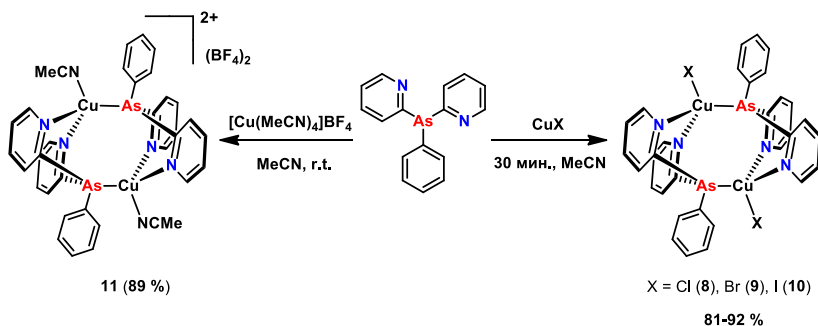


Схема 2. Синтез биядерных комплексов Cu(I) на основе бис(2-пиридил)фениларсина.

По данным РСА, основной фрагмент $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2]$ комплексов **8–11** имеет очень похожую геометрию и состоит из двух атомов меди, связанных с двумя Py_2AsPh лигандами по типу «голова к хвосту». Каждый атом меди имеет искажённое тетраэдрическое окружение ($\tau_4 = 0.91–0.93$), состоящее из атома As от одного Py_2AsPh лиганда, двух атомов N от другого, а так же атома галогена (**8–10**) или азота (**11**) (рис. 7). Двугранный угол между двумя плоскостями пиридиновых колец составляет $\sim 122^\circ$. Шестичленные хелатные кольца «Cu(C-N)₂As» имеют конформацию «ванна», при этом атомы Cu и As находятся на её «вершинах».

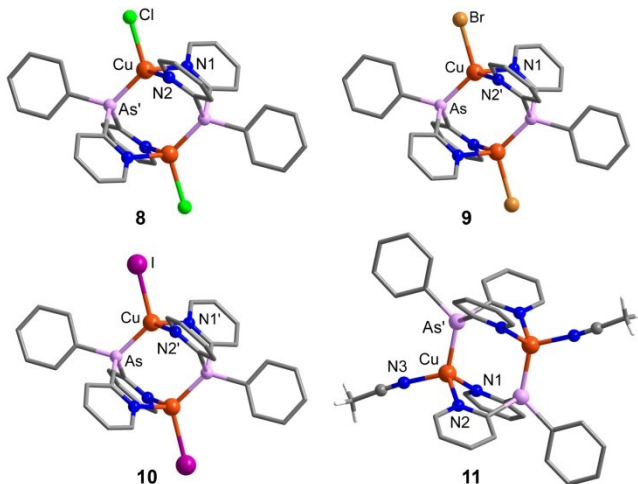


Рисунок 7. Молекулярные структуры комплексов **8–11**. Атомы H, и анионы BF_4^- в **11** не показаны.

Для понимания природы основного (S_0) и возбуждённых (S_1 и T_1) состояний комплексов **8–10**, были проведены DFT и TD-DFT расчёты на уровне теории $\text{B3LYP/ma-ZORA-TZ2P}$. В комплексах **8–10** наибольший вклад в ВЗМО и близлежащие к ней ВЗМО–n вносят d-орбитали атомов Cu и р-орбитали атомов галогена. Основной вклад в НВМО вносят π^* -орбитали пиридиновых колец. Пространственное разделение ВЗМО и НВМО в комплексах **8–10** подразумевает малый энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$. TD-DFT расчёты для **8–10** также предсказывают малые значения $\Delta E(S_1-T_1)$, равные 1009, 943 и 769 cm^{-1} , соответственно. Важной особенностью комплексов **8–10** является высокоэффективное спин-орбитальное взаимодействие (COB), которое отражается в малом разделении по энергии уровней ВЗМО и ВЗМО–1. В данном случае разделение ВЗМО/ВЗМО–1 невелико и убывает в ряду: 328 cm^{-1} (**8**) > 258 cm^{-1} (**9**) > 217 cm^{-1} (**10**).

При фотовозбуждении комплексы **8–10** в твёрдом состоянии демонстрируют ярко-зелёную люминесценцию; при этом, комплекс **11** слабо люминес-

цирует в синей области. Спектры эмиссии **8–11** представлены широкими полосами с $\lambda_{\max} = 465\text{--}530$ нм, а их времена жизни при 300 К находятся в диапазоне 2–9 мкс. Квантовые выходы ФЛ варьируются от 2% (**11**) до 50% (**8**) (таблица 3).

Таблица 3. Фотофизические характеристики комплексов **8–11** при 77 и 300 К.

Комплекс	T, К	λ_{\max} , нм	τ , мкс	Φ_{PL} , %	k_r , c^{-1}	$\Delta E(S_1-T_1)$, cm^{-1}
8	300	530	9	50	$5.5 \cdot 10^4$	1345
	77	535	32	90	$2.8 \cdot 10^4$	
9	300	510	3.5	20	$5.7 \cdot 10^4$	1266
	77	520	37	51	$1.4 \cdot 10^4$	
10	300	500	2	22	$11.0 \cdot 10^4$	1100
	77	505	35	84	$2.4 \cdot 10^4$	
11	300	465	4	2	$0.5 \cdot 10^4$	–
	77	470	42	–	–	

При охлаждении образцов **8–10** от 300 до 77 К, наблюдается увеличение интенсивности ФЛ, а максимумы эмиссии смещаются в красную область на 5–10 нм (рис. 8, таблица 3). При этом значения времён жизни ФЛ комплексов **8–10** увеличиваются в 3.6, 10.6 и 17.5 раз и составляют 32, 37 и 35 мкс при 77 К. Анализ кривых температурных зависимостей времён жизни ФЛ показывает, что при 77 К наблюдается «чистая» фосфоресценция с достаточно большими значениями констант скоростей, $k_r(T_1 \rightarrow S_0) = 1.4 \cdot 10^4\text{--}2.8 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ (таблица 3). Такие высокие значения k_r , очевидно, обусловлены высокоэффективным СОВ в комплексах **8–10**, которое значительно ускоряет интеркомбинационную конверсию из состояний S_n в излучающее состояние T_1 при 77 К.

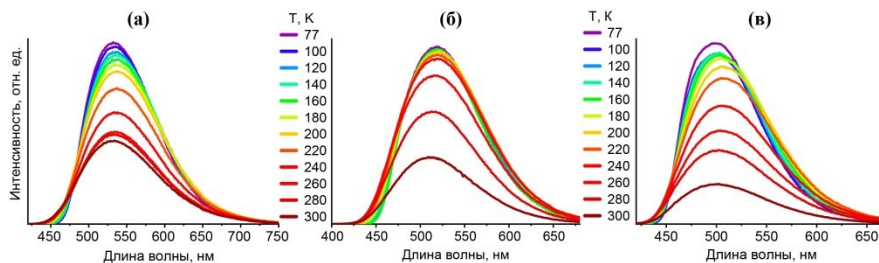


Рисунок 8. Спектры эмиссии, записанные при 77–300 К: **8** (а), **9** (б) и **10** ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм).

Наблюдаемое температурно-зависимое поведение комплексов **8–10** можно объяснить «смещением» механизмов ТАЗФ и фосфоресценции при изменении температуры. Это предположение подтверждается зарегистрированными зависимостями, которые принимают форму, характерную для ТАЗФ (рис. 9).

Используя уравнение зависимости времён жизни ФЛ от температуры – $\tau(T)$ для ТАЗФ [3], были оценены величины энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ между состояниями S_1 и T_1 . Для комплексов **8–10** эти значения составляют 1345, 1266 и 1100 см^{-1} , соответственно. Эти значения удовлетворительно согласуются с расчётными значениями $\Delta E(S_1-T_1)$ (см. выше), следовательно, для этих соединений можно ожидать проявление ТАЗФ при 300 К.

С уменьшением энергетических зазоров $\Delta E(S_1-T_1)$ в ряду Cl (**8**) > Br (**9**) > I (**10**), вклад ТАЗФ в общую эмиссию при 300 К в комплексе **10** больше, чем в комплексах **8** и **9**. Количественное соотношение ТАЗФ/фосфоресценция при 300 К было оценено с использованием подхода, представленного в статьях [3, 4]. Таким образом, при переходе от **8** к **10**, вклад ТАЗФ в общую эмиссию при комнатной температуре возрастает с 49% до 78%, соответственно (рис. 10). Важно отметить, что наличие одновременно двух излучающих состояний (S_1 и T_1) при 300 К приводит к заметному уменьшению общего времени эмиссии по сравнению с индивидуальными процессами фосфоресценции или ТАЗФ (рис. 10). Это обстоятельство в сочетании с относительно большими излучательными константами скоростей фосфоресценции $k_f(T_1 \rightarrow S_0)$ объясняют достаточно короткие ($\tau = 2-9$ мкс) времена жизни ФЛ комплексов **8–10**. Как видно из рис. 10, вклад фосфоресценции в общую эмиссию особенно выражен для комплекса **8**, время жизни ФЛ которого при 300 К составляет 9 мкс, что на 28% меньше, по сравнению с индивидуальным процессом ТАЗФ (12.5 мкс). Для комплексов **9** и **10** наблюдаемые времена жизни ФЛ уменьшаются на 10% и 5% соответственно, по сравнению с индивидуальным процессом ТАЗФ.

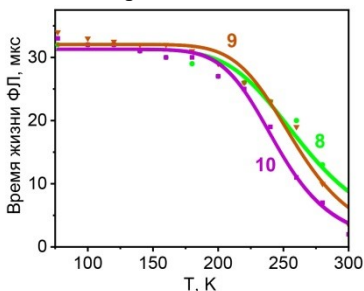


Рисунок 9. Кривые температурной зависимости времён жизни ФЛ **8–10** ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм).

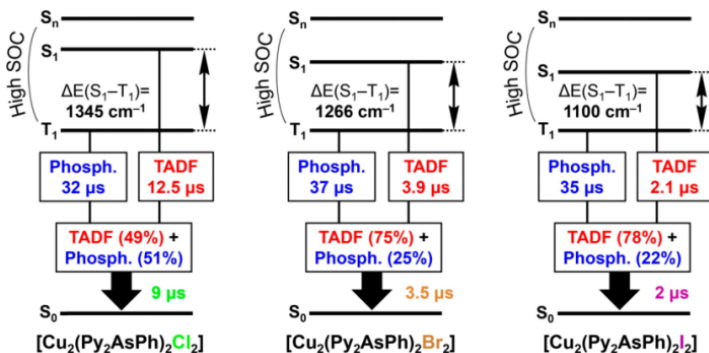


Рисунок 10. Уменьшение наблюдаемого времени жизни ФЛ в результате одновременного проявления ТАЗФ и фосфоресценции при 300 К. Времена жизни ТАЗФ рассчитаны по уравнению: $\tau^{-1}(300 \text{ K}) = \tau(\text{ТАЗФ})^{-1} + \tau(\text{фосфоресценция при } 77 \text{ K})^{-1}$.

Интересно сравнить фотофизические характеристики комплексов **8–10** с их изоструктурными фосфиновыми аналогами, $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{PPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), опубликованными в работе [5]. В отличие от **8–10**, комплексы на основе Py_2PPh демонстрируют меньшие значения констант скоростей фосфоресценции при 77 К, $k_r(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0) = 0.57 \cdot 10^4 - 2.1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, и более длительные времена жизни ФЛ при 300 К ($\tau = 5 - 33 \text{ мкс}$). По-видимому, это обусловлено большим СОВ атома мышьяка ($\zeta_1 = 1202 \text{ см}^{-1}$), в сравнении с таковым для атома фосфора ($\zeta_1 = 230 \text{ см}^{-1}$) [6]. Следствием этого является то, что интеркомбинационная конверсия в комплексах **8–10** протекает быстрее, чем в изоструктурных фосфиновых аналогах и времена жизни ФЛ арсиновых комплексов уменьшаются. Большая эффективность СОВ в соединениях **8–10** следует из малого значения энергетического зазора между уровнями их ВЗМО и ВЗМО–1. Как показали расчёты (B3LYP/ma-ZORA-TZ2P), энергетический зазор ВЗМО/ВЗМО–1 в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{PPh})_2\text{Cl}_2]$ составляет 476 см^{-1} , и всего 328 см^{-1} в **8**. Аналогичная ситуация наблюдается и для комплексов **9** и **10**.

Таким образом, эффект «тяжёлого атома пниктогена» в серии $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$ приводит к заметному увеличению констант скоростей фосфоресценции $k_r(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0)$ от 1.3 ($\text{X} = \text{Cl}$) до 4.2 раза ($\text{X} = \text{I}$), по сравнению с фосфиновыми аналогами, $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{PPh})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Комплексы Cu(I) с трис(2-пиридил)арсином

Ранее сообщалось, что трис(2-пиридил)фосфин (Py_3P) с галогенидами Cu(I) образует биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [7]. Логично было предположить образование подобных комплексов и с трис(2-пиридил)арсином (Py_3As). И действительно, при взаимодействии CuBr с Py_3As в MeCN образуется биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{Br}_2]$ (**12**), выход которого составил 92% (схема 3). В то же время, реакция CuI с Py_3As в мольном соотношении 1:1 в CH_2Cl_2 неожиданно приводит к образованию моноядерного скорпионатного комплекса $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})\text{I}]$ (**13**), выделенного в виде сольвата $\mathbf{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ с выходом 89%. Комплексы **12** и $\mathbf{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ были охарактеризованы с помощью РСА, РФА, ТГА, элементного СНН анализа, ^1H ЯМР и ИК спектроскопии.

Было обнаружено, что выдерживание поликристаллического образца комплекса $\mathbf{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в парах MeCN в течение 1 часа при комнатной температуре приводит к его количественному превращению в биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{I}_2]$ (**14**). Это превращение сопровождается изменением цвета эмиссии с оранжевого на зелёный, характерный для галогенидных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{Pn})_2\text{X}_2]$ ($\text{Pn} = \text{P}$ или As). Помимо этого, комплекс **14** может быть получен прямой реакцией Py_3As с эквимолярным количеством CuI в MeCN (схема 3). Поскольку получить монокристаллы комплекса **14**, пригодные для РСА, не удалось, предположение о его структуре было сделано на основании данных РФА. Экспериментальная дифрактограмма **14** удовлетворительно согласуется с экспериментальной и теоретической дифрактограммами комплек-

са $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{P})_2\text{I}_2]$, что указывает на то, что поликристаллические фазы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{P})_2\text{I}_2]$ и **14** изоструктурны.

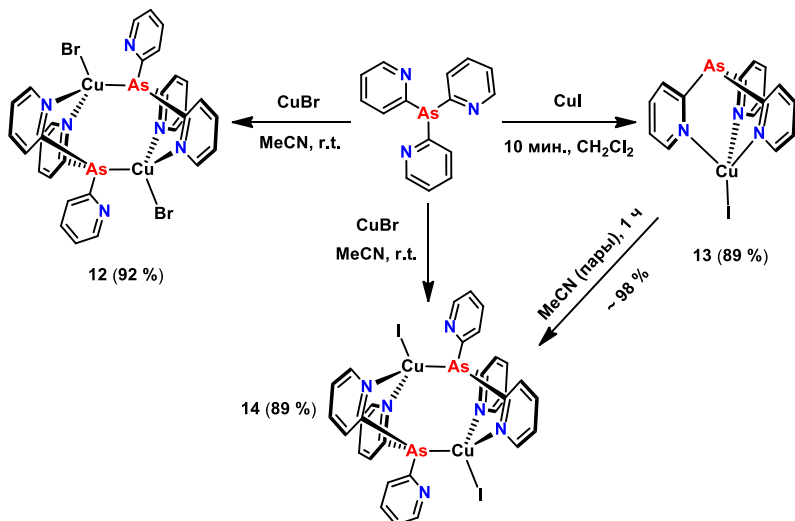


Схема 3. Взаимодействие Ru_3As с CuBr и CuI .

Молекулярные структуры комплексов **12** и $\text{13}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ представлены на рис. 11. Основной фрагмент комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{Br}_2]$ (**12**) образован двумя атомами Cu , связанными двумя Py_3As лигандами ($\mu^2\text{-As,N,N'}$) по типу «голова к хвосту». Центр инверсии находится в середине молекулы. Каждый атом меди находится в тетраэдрическом $\{\text{Cu@AsN}_2\text{Br}\}$ окружении. В структуре $\text{13}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ атом Cu координирован одной молекулой Py_3As N,N',N'' -триподальным способом, а атом иода завершает искаженное тетраэдрическое окружение металла ($\tau_4 = 0.85$). Диэдральные углы между плоскостями пиридиновых колец составляют 114.3° , 114.4° и 131.2° .

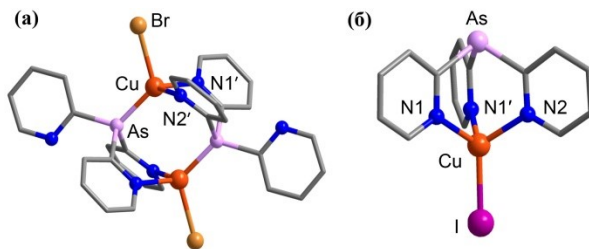


Рисунок 11. Молекулярные структуры комплексов **12** (а) и $\text{13}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (б). Атомы водорода и молекулы дихлорметана в **13** не показаны.

При комнатной температуре поликристаллические образцы **12–14** обладают зелёной (**12** и **14**) и оранжевой (**13**·CH₂Cl₂) фотолюминесценцией. Спектры ФЛ комплексов **12–14** демонстрируют широкие полосы с максимумами при 510, 515 и 605 нм (рис. 12, таблица 4). Интересно отметить, что профили эмиссии бромидного (**12**) и иодидного (**14**) комплексов почти накладываются друг на друга. Все соединения характеризуются умеренными квантовыми выходами $\Phi_{PL} = 10–14\%$. При 300 К комплексы **12–14** характеризуются короткими временами жизни ФЛ ($\tau = 0.8–1.9$ мкс).

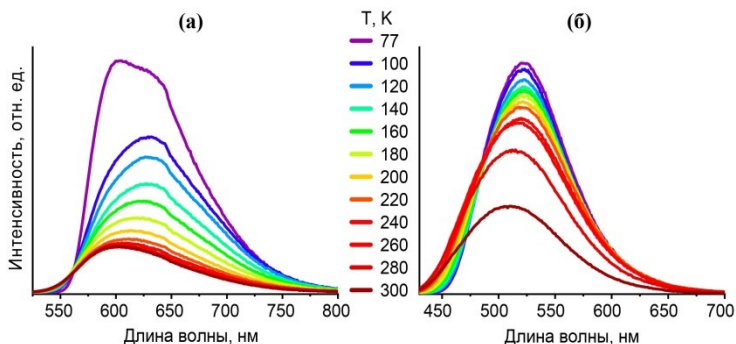


Рисунок 12. Спектры эмиссии комплексов **13**·CH₂Cl₂ (а) ($\lambda_{ex} = 500$ нм) и **12** (б) ($\lambda_{ex} = 380$ нм), записанные при 77–300 К.

При постепенном охлаждении комплексов **12** и **13**·CH₂Cl₂ до 77 К, интенсивность люминесценции значительно возрастает, а максимумы эмиссии смещаются в длинноволновую область на 10 и 20 нм, соответственно. Времена жизни ФЛ **12** и **13**·CH₂Cl₂ при 77 К составляют 23 и 25 мкс (таблица 4). Наблюдаемое температурно-зависимое поведение, с одной стороны, указывает на фосфоресценцию при 77 К, а с другой – на термически-активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) при комнатной температуре.

Таблица 4. Люминесцентные характеристики комплексов **12–14** при 300 и 77 К.

Комплекс	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)$, см ⁻¹
	300 К	77 К	300 К	77 К		
12	510	520	0.9	23	12	890
13 ·CH ₂ Cl ₂	605	625	1.9	25	10	340
14	515	–	0.8	–	14	–

Согласно квантово-химическим расчётам (PBE0/def2TZVP), энергетический зазор между возбуждёнными S₁ и T₁ состояниями соединений **12** и **13**·CH₂Cl₂ составляет 890 и 340 см⁻¹, т.е. находится в допустимом для проявления (при 300 К) ТАЗФ диапазоне (< 1500 см⁻¹). Основной вклад в ВЗМО и близлежащие ВЗМО–п комплексов **12** и **13** вносят d-орбитали атомов меди и

неподеленные пары атомов галогена, а НВМО и НВМО+n представлены π^* -орбиталями пиридиновых колец. Такое пространственное разделение граничных орбиталей указывает на то, что низшие S_1 и T_1 возбужденные состояния имеют природу $^{1,3}(M+X)LCT$ ($X = Br$ или I).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы реакции иодида меди(I) с трис(арил)арсинами R_3As ($R = Ph, p-An, p-CF_3Ph$) в среде различных нитрилов ($L = EtCN, i-PrCN, PhCN$) и на этой основе синтезировано новое семейство Cu_4I_4 -кубановых комплексов состава $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3]$ и $[Cu_4I_4(R_3As)_3L]$. Все они проявляют яркую фотолюминесценцию с квантовыми выходами до 98%, а также обладают рентгенолюминесценцией со световыми выходами до 15000 фотонов/МэВ.
2. На примере комплекса $[Cu_4I_4(Ph_3As)_3]$ продемонстрирована возможность практического применения полученных соединений в качестве люминофоров для создания светоизлучающих устройств (жёлтых и белых светодиодов), а также в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской визуализации с очень низким пределом обнаружения (18.1 нГр/с).
3. Изучены реакции иодида меди(I) с трифениларсином и $N^{\wedge}N$ -дитопными лигандами (4,4'- $Bi\mu$ и Pyz), и таким образом получены и структурно охарактеризованы 1D координационные полимеры. Установлено, что данные полимеры проявляют одновременно ТАЗФ и фосфоресценцию, а также характеризуются короткими временами жизни ФЛ (2.3–3.2 мкс).
4. Синтезирована и детально исследована серия новых галогенидных биядерных комплексов $[Cu_2(Py_2AsPh)_2X_2]$ ($X = Cl, Br, I$), а также катионный комплекс, $[Cu_2(Py_2AsPh)_2(MeCN)_2](BF_4)_2$ на основе бис(2-пиридил)фениларсина. Полученные соединения проявляют одновременно ТАЗФ и быструю фосфоресценцию при комнатной температуре с квантовыми выходами до 50% и временами жизни эмиссии порядка 2–9 мкс.
5. Показано, что замена атома фосфора на мышьяк в ряду изоструктурных комплексов $[Cu_2(Py_2PnPh)_2X_2]$ ($Pn = P$ или As), приводит к существенно большим значениям излучательных констант скоростей, по-видимому, из-за большого СОВ атомов мышьяка.
6. На основе трис(2-пиридил)арсина получены скорпионо-подобный $[Cu(Py_3As)I]$ и биядерные $[Cu_2(Py_3As)_2X_2]$ ($X = Br, I$) комплексы, обладающие при комнатной температуре яркой фотолюминесценцией с короткими временами жизни эмиссии (< 2 мкс). Показано, что комплекс $[Cu(Py_3As)I]$ в парах ацетонитрила переходит в соответствующий биядерный комплекс $[Cu_2(Py_3As)_2I_2]$, что сопровождается заметным изменением цвета эмиссии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Artem'ev A. V., Demyanov Y. V., Rakhmanova M. I., Bagryanskaya I. Y. Pyridylarsine-based Cu(I) complexes showing TADF mixed with fast phosphorescence: a speeding-up emission rate using arsine ligands // Dalton Trans. – 2022. – V. 51. – N. 3. – P. 1048–1055.
2. Demyanov Y. V., Sadykov E. H., Rakhmanova M. I., Novikov A. S., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. Tris(2-Pyridyl)arsine as a New Platform for Design of Luminescent Cu(I) and Ag(I) Complexes // Molecules – 2022. – V. 27. – N. 18. – P. 6059.
3. Demyanov Y. V., Rakhmanova M. I., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. 1D Cu(I) coordination polymers based on triphenylarsine and N,N'-ditopic coligands: synthesis, crystal structure and TADF properties // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32. – N. 5. – P. 649–651.
4. Demyanov Y. V., Rakhmanova M. I., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. Cu₄I₄-cubane cluster based on tris(*p*-anisyl)arsine: synthesis, crystal structure and photophysical properties // Mendeleev Commun. – 2023. – V. 33. – N. 4. – P. 484–486.
5. Демьянов Я. В. Люминесцентные комплексы меди(I) на основе арсиновых лигандов // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2021. – С. 49–50.
6. Демьянов Я. В., Артемьев А. В. Люминесцентные комплексы Cu(I) и Ag(I) на основе трис(2-пиридил)арсина // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва. – 2022. – С. 27.
7. Демьянов Я. В., Артемьев А. В. Люминесцентные координационные полимеры на основе CuI, трифениларсина и N,N'-дитопных лигандов // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – Новосибирск. – 2022. – С. 123.
8. Демьянов Я. В., Артемьев А. В. Биядерные комплексы меди(I) на основе бис(2-пиридил)фениларсина: синтез и фотолюминесцентные свойства // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва. – 2023. – С. 185.
9. Демьянов Я. В., Артемьев А. В. Cu₄I₄-кубановые комплексы на основе трис(арил)арсинов: синтез, люминесцентные свойства и перспективы практического применения // Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.х.н., профессора Станислава Васильевича Борисова. – Новосибирск. – 2023. – С. 15.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность научному руководителю – д.х.н. Артемьеву Александру Викторовичу за помощь в постановке цели и задач, поддержку в экспериментальной работе, обсуждении полученных результатов и работе над публикациями. Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров и сотрудников ЦКП ИНХ СО РАН. Отдельную благодарность автор выражает: д.х.н. Багрянской И. Ю. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Рахмановой М. И. (ИНХ СО РАН) и к.х.н. Садыкову Е. Х. (ИНХ СО РАН). Также автор благодарит своих родных за всестороннюю поддержку на всех этапах выполнения работы.

Список цитируемой литературы

1. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – N. 3. – P. 441–451.
2. Wei, H., Fang, Y., Mulligan, P., Chuirazzi, W., Fang, H.-H., Wang, C., Ecker, B. R., Gao, Y., Loi, M. A., Cao, L., Huang, J. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals // *Nat. Photon.* – 2016. – V. 10. – N. 5. – P. 333–339.
3. Hofbeck, T., Monkowius, U., Yersin, H. Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N. 1. – P. 399–404.
4. Schinabeck, A., Leidl, M. J., Yersin, H. Dinuclear Cu(I) Complex with Combined Bright TADF and Phosphorescence. Zero-Field Splitting and Spin-Lattice Relaxation Effects of the Triplet State // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – V. 9. – N. 11. – P. 2848–2856.
5. Kobayashi, A., Hasegawa, T., Yoshida, M., Kato, M. Environmentally Friendly Mechanochemical Syntheses and Conversions of Highly Luminescent Cu(I) Dinuclear Complexes // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 5. – P. 1978–1985.
6. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed., CRC Press. – 2006. – P. 633.
7. Baranov, A. Yu., Berezin, A. S., Samsonenko, D. G., Mazur, A. S., Tolstoy, P. M., Plyusnin, V. F., Kolesnikov, I. E., Artem'ev, A. V. New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: the balance tuned by halogens // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 10. – P. 3155–3163.

ДЕМЬЯНОВ Ян Владиславович

**НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ
АРСИНОВЫХ ЛИГАНДОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 08.02.2024.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 16

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090