

На правах рукописи



РОГОВОЙ Максим Игоревич

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I)  
НА ОСНОВЕ 1,3-N,S- И 1,3-N,P-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ**

1.4.1. Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

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, заместитель директора по научной работе,  
заведующий лабораторией,

Третьяков Евгений Викторович

ФГБУН Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Кузнецова Ольга Васильевна

ФГБУН Институт «Международный томографический центр»

Сибирского отделения Российской академии наук,

г. Новосибирск

**Ведущая организация:**

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный  
исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Защита состоится «14» сентября 2022 г. в 12.00 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 «7» июля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Исследования люминесцентных комплексов металлов подгруппы меди [далее –  $^{11}\text{M}(\text{I})$ ] активно ведутся во всем мире, о чем свидетельствует постоянный рост количества публикаций по данной тематике. Особый интерес к этим соединениям обусловлен их способностью проявлять эффективную фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF), которые являются основой функционирования современных OLED устройств 2- и 3-го поколений – PHOLED и TADF OLED, соответственно. Неугасающий интерес к комплексам  $^{11}\text{M}(\text{I})$  обусловлен не только уникальностью их фотофизических свойств, но и стремлением исследователей синтезировать поражающие своей структурной эстетикой полиядерные архитектуры с металлофильными контактами  $\text{M}(\text{I})\cdots\text{M}(\text{I})$ . Эти невалентные взаимодействия является “визитной карточкой” координационной химии соединений  $^{11}\text{M}(\text{I})$  и, в ряде случаев, обуславливают формирование кластеров различной нуклеарности.

На данный момент среди комплексов  $^{11}\text{M}(\text{I})$  люминесцентные свойства хорошо изучены лишь для соединений  $\text{Cu}(\text{I})$  и  $\text{Au}(\text{I})$ . Комплексы  $\text{Ag}(\text{I})$ , долгое время считавшиеся малоперспективным классом люминофоров, исследованы гораздо хуже. Однако сравнительно недавно было продемонстрировано, что и они могут проявлять практически важные фотофизические свойства. В отличие от  $\text{Cu}(\text{I})$  аналогов, для которых типичны низшие возбужденные состояния типа MLCT (перенос заряда с металла на лиганд), комплексы  $\text{Ag}(\text{I})$  чаще всего проявляют внутрелигандную фосфоресценцию ( $^3\text{IL}$ ) по причине большей стабилизации d-орбиталей металла. Однако при координации к иону  $\text{Ag}^+$  сильных электронодонорных лигандов (например, фосфинов) возможна дестабилизация его d-орбиталей, в результате чего становится возможным образование низших возбужденных состояний MLCT типа, необходимых для проявления TADF или фосфоресценции ( $^3\text{MLCT}$ ). Необходимо отметить, что комплексы  $\text{Ag}(\text{I})$ , в отличие от своих  $\text{Cu}(\text{I})$  аналогов часто проявляют эмиссию в синем диапазоне (440–470 нм), наиболее востребованном для OLED технологий.

Вместе с тем дизайн фотостабильных комплексов  $\text{Ag}(\text{I})$ , проявляющих эффективную фосфоресценцию или TADF при комнатной температуре, является нетривиальной задачей, которая требует особого подхода к выбору лигандного окружения. К настоящему времени известно ограниченное число примеров таких соединений  $\text{Ag}(\text{I})$  только на основе фосфинов и диаминокарбенов, тогда как другие лиганды остаются малоисследованными. Таким образом, для расширения возможностей дизайна эмиссионных материалов серебра(I) необходим поиск новых классов лигандов, что является актуальной задачей координационной химии.

**Степень разработанности темы исследования.** К настоящему времени опубликовано около сотни работ по люминесцентным комплексам  $\text{Ag}(\text{I})$  на основе P-, N- и S-донорных лигандов. К началу данной работы были известны примеры люминесценции соединений серебра(I) с 1,3-N,S-донорными лигандами, например, с гетероарилтиолами [1] и бис(гетарил)сульфидами [2,3], в то время как простейшие алкилтиозамещенные азагетероциклы до сих пор не были исследованы. Примеры

использования 1,3-N,P-лигандов для дизайна люминесцентных комплексов Ag(I) малочисленны и представлены в основном производными пиридина [4,5]; в то же время, соединения серебра(I) с другими 1,3-N,P-донорными гетероарилфосфинами еще менее изучены [6,7].

**Целью диссертационной работы** является разработка новых эффективных люминофоров на основе комплексов серебра(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез координационных соединений Ag(I) на основе 2-(алкилтио)азинов и -азолов HetSR (Het = 2-пиридил, 2-пиримидил-, 2-пиразил-, 2-тиазолил- и др.; R = Me, Et), а также 2-(дифенилфосфино)азинов HetPPh<sub>2</sub> (Het = 2-пиримидил-, пиразил-);
- установление структуры и спектрально-аналитических характеристик полученных комплексов, а также изучение их термической стабильности;
- исследование фотолюминесценции синтезированных соединений.

**Научная новизна работы.** Впервые проведено систематическое исследование координационной химии Ag(I) с 2-(алкилтио)азидами и -азолами – электронейтральными лигандами с 1,3-расположением донорных атомов серы и азота. Новая серия лигандов позволила синтезировать структурно-оригинальные комплексы и координационные полимеры (КП) с металлоциклическим остовом [Ag(<sup>S^N</sup><sub>N^S</sub>)Ag]. Последние содержат короткие расстояния Ag(I)⋯Ag(I) [меньше ван-дер-ваальсовых радиусов Бонди, 3.44 Å], указывающие на наличие металлофильных взаимодействий.

На основе дифенил(2-пиразил)- (PyrPPh<sub>2</sub>) и дифенил(2-пиримидил)фосфинов (PymPPh<sub>2</sub>) – малоисследованных, но перспективных лигандов – синтезированы новые гомо- и гетерометаллические комплексы, а также каркасные металл-органические координационные полимеры (МОКП) Ag(I), построенные на вторичных строительных блоках состава [Ag(<sup>P^N</sup><sub>N^P</sub>)M] (M = Ag<sup>I</sup>, Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>).

На основе дифенил(2-пиразил)фосфина синтезирована серия изоретикулярных МОКП Ag(I), обладающих желто-зеленой фосфоресценцией с квантовым выходом (Φ<sub>PL</sub>) до 22%, что является одним из рекордных значений для фосфоресцентных МОКП Ag(I).

МОКП [Ag<sub>2</sub>(PyrPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0.6CH<sub>3</sub>CN и комплекс [Ag<sub>2</sub>(PyrPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> демонстрируют редкую для соединений Ag(I) вапохромную люминесценцию со смещением полосы эмиссии (Δλ<sub>max</sub> = 45 нм). Такое поведение обусловлено обратимым взаимопревращением соединений и удалением координированного CH<sub>3</sub>CN из каркаса с образованием комплекса [Ag<sub>2</sub>(PyrPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Показано, что МОКП [Ag<sub>2</sub>(PyrPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1.2CH<sub>3</sub>CN проявляет выраженный сольватохромизм люминесценции по отношению к жидким CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CHCl<sub>3</sub>. Люминесцентный отклик характеризуется усилением интенсивности и гипсохромным сдвигом эмиссии (до 35 нм). Данные эффекты обусловлены обратимым распадом МОКП в присутствии CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (или CHCl<sub>3</sub>) и образованием комплекса [Ag<sub>4</sub>(PyrPPh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]. При действии паров CH<sub>3</sub>CN на комплекс [Ag<sub>4</sub>(PyrPPh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] возможна полная регенерация МОКП [Ag<sub>2</sub>(PyrPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1.2CH<sub>3</sub>CN.

Представлен редкий пример вапохромной люминесценции на основе обратной полимеризации цепочечного одномерного (1D) КП  $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]$  в слоистый 2D КП  $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]$ . Превращение 1D  $\rightarrow$  2D сопровождается сдвигом полосы эмиссии с  $\lambda_{\text{max}} = 505$  нм до 470 нм. Прямой (1D  $\rightarrow$  2D) и обратный (2D  $\rightarrow$  1D) процессы происходят при действии паров  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$  на кристаллические образцы КП, соответственно.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Проведенные исследования дополняют координационную химию серебра(I), 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов, а также вносят вклад в развитие дизайна фосфоресцентных материалов.

Координационные полимеры  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.2\text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]$  в присутствии паров  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  способны к обратимому отщеплению  $\text{CH}_3\text{CN}$  с образованием  $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$  и  $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]$ , соответственно. Подобные взаимопревращения, наряду с яркой фосфоресценцией этих соединений, создают перспективу их практического применения в качестве люминесцентных сенсоров к парам  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Установлено, что координационные полимеры на основе трифлата серебра(I) и дифенил(2-пиримидил)фосфина обладают эффективной люминесценцией с  $\lambda_{\text{max}} = 470\text{--}505$  нм и квантовой эффективностью до 65 %, благодаря чему могут рассматриваться как перспективные эмиттеры для OLED технологий.

**Методология и методы исследования.** Данная работа представляет собой исследование в области синтетической координационной химии, основная доля которого приходится на разработку методов синтеза новых соединений, а также эксперименты по выращиванию монокристаллов с целью установления строения комплексов методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Некоторые из используемых лигандов были получены самостоятельно с использованием стандартных методов органического синтеза. Последующая спектральная аттестация и верификация чистоты всех синтезированных соединений проводилась с использованием рентгенофазового анализа (РФА), элементного (С, Н, N, S) и термогравиметрического анализов (ТГА), а также ИК- и ЯМР-спектроскопии. С целью определения фотофизических свойств твердых соединений записаны спектры диффузного отражения, возбуждения и испускания люминесценции, ее времена жизни и квантовые выходы при различных температурах.

**Положения, выносимые на защиту:**

- синтез новых комплексов и КП серебра(I) с использованием указанных 1,3-N,P- и 1,3-N,S-лигандов;
- результаты систематического изучения структурных особенностей полученных соединений;
- результаты исследования фотофизических свойств указанных комплексов в твердом состоянии методами при различных температурах;
- результаты исследования термо-, вапо- или сольватохромизма люминесценции синтезированных соединений.

**Личный вклад автора.** Автором лично проводились синтезы комплексных соединений и исходных гетероарилфосфинов, подбирались условия для выращивания монокристаллов комплексов, а также осуществлялась пробоподготовка для физико-химических, спектральных и других методов анализа. Диссертант самостоятельно проводил анализ и интерпретацию структурных, спектральных и физико-химических данных полученных соединений. В ходе исследования и работы над диссертацией автором был проанализирован большой массив литературных данных по люминесценции комплексов серебра(I). Совместно с научным руководителем проводились планирование и постановка синтетических задач, фотофизических исследований, а также подготовка материалов к публикации в научных журналах.

**Апробация работы.** Полученные в рамках диссертационной работы результаты докладывались автором на 5 конференциях: «Химия и химическая технология в XXI веке» (2019, Томск), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2019, Санкт-Петербург), Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (2019, Новосибирск), X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2020, Москва), XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2021, Москва, лучший доклад).

**Публикации.** По теме диссертации было опубликовано 7 статей в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования “Web of Science”. Также опубликованы тезисы 5 докладов на российских конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность выполненных исследований обеспечена использованием различных физико-химических и спектроскопических методов анализа, результаты которых хорошо воспроизводятся и согласуются между собой.

**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.** Диссертация изложена на 136 страницах, содержит 92 рисунка, 19 схем и 12 таблиц. Работа включает следующие части: введение, литературный обзор (гл. 1), экспериментальную часть (гл. 2), результаты и обсуждение (гл. 3), заключение, выводы и список цитируемой литературы (158 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», базовый проект лаборатории V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых супрамолекулярных и комплексных соединений, в том числе координационных полимеров (№0300-2019-0013). Отдельные части работы выполнялись в рамках проектов РФФ №18-73-10086 и РФФИ №20-33-90253\_Аспиранты (руководитель – А.В. Артемьев), а также регионального проекта РФФИ №20-43-543039 р\_мол\_а (руководитель – М.И. Роговой).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* диссертации представляет собой обзор литературы по синтезу и люминесцентным свойствам комплексных соединений серебра(I).

Литературный обзор разделен на три части, соответственно проявляемым типам люминесценции комплексов серебра(I): флуоресценции, фосфоресценции и термически активированной замедленной флуоресценции. В каждом разделе люминесцентные комплексы классифицированы по типу содержащих их лигандов. Отдельное внимание уделено выявлению природы излучательных переходов и используемым расчетным и экспериментальным данным. Во *второй главе* приведен перечень применяемого в работе оборудования, реактивов и программного обеспечения. Здесь же приведены методики получения и кристаллизации, а также данные ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа описанных в работе комплексов и КП серебра(I).

*Третья глава* посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из двух частей. В первой части описаны синтез и люминесцентные свойства комплексов Ag(I) с 2-(алкилтио)азинами и -азолами и включает описание реакционной способности солей серебра(I) с 1,3-N,S-лигандами и влияния условий синтеза на строение образующихся соединений. Отдельное внимание уделено структурным характеристикам комплексных соединений (КС). Для некоторых КС Ag(I) с 2-(алкилтио)азолами детально изучены люминесцентные характеристики. Вторая часть посвящена гомо- и гетерометаллическим ( $Pt^{II}-Ag^I$ ,  $Pd^{II}-Ag^I$ ) комплексам и КП серебра(I) на основе дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинов. Для большинства комплексов Ag(I) с фосфинами детально изучена люминесценция, в т.ч. продемонстрирован сольвато- и вапохромизм люминесценции, вызванный обратимыми взаимопревращениями КП серебра(I).

## Координационные соединения Ag(I) с 1,3-N,S-лигандами

Взаимодействием  $\text{AgNO}_3$  с 2-(метилтио)тиазолом и -бензотиазолом (2-Mt и 2-Mbt) была получена серия комплексов и 2D КП (Схема 1). Показано, что строение продуктов определяется соотношением реагентов и используемым растворителем. Например, комплекс  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2]$  и 2D КП  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]$  образуются в ацетонитриле при соотношении металл/лиганд = 1:2 и 1:1, соответственно. При проведении реакции в этаноле образуется 2D КП  $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4]$ . Более “объемный” 2-(метилтио)бензотиазол образует молекулярный комплекс  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2]$ , имеющий схожую структуру с  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2]$ . Общим структурным фрагментом в данных соединениях является металлоцикл  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]$ , включающий пару атомов серебра(I), удерживаемых двумя  $\mu_2$ -N,S-мостиковыми 2-(метилтио)тиазолами с симметричной взаимной координацией “голова к хвосту” или – для 2D КП  $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4]$  – “голова к голове”. Координационное окружение атомов металла дополняется би- и тридентатными нитрат-ионами, имеющими терминальную либо мостиковую функцию, а в случае комплексов  $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2]$  – также молекулами ацетонитрила. 2D КП  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]$  и  $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4]$  содержат короткие контакты  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  [2.9894(5) и 3.3047(3) Å, соответственно], указывающие на аргентофильные взаимодействия.

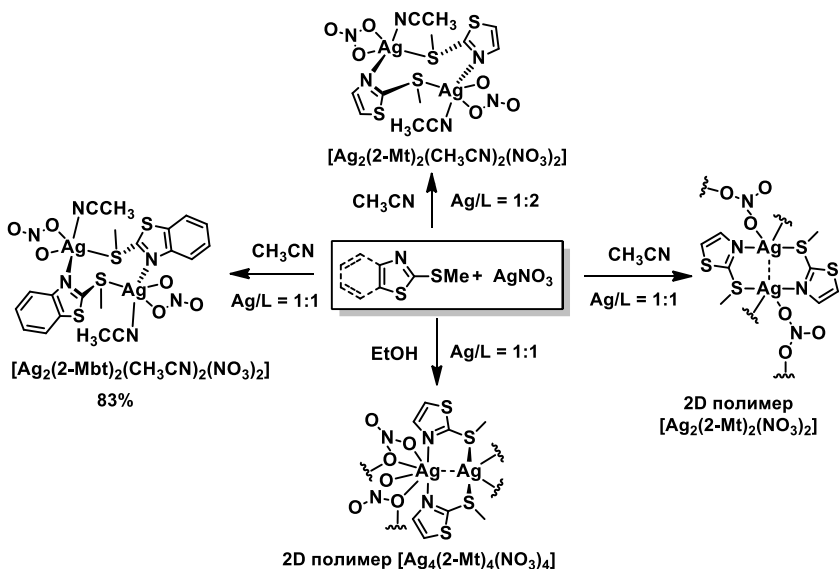


Схема 1. Синтез комплексов и КП Ag(I) на основе 2-(метилтио)тиазолов.

Структурообразующими фрагментами слоистых КП  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]$  и  $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4]$  являются катионы  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2]^{2+}$ , которые связаны в полимерные слои за счет  $\mu_2$ -O,O'-мостиковых линкеров  $\text{NO}_3^-$  ( $d(\text{Ag}-\text{O}) = 2.44\text{--}2.59$  Å). В 2D



КП  $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4]$  фрагменты  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2]^{2+}$  дополнительно связаны между собой слабыми контактами  $\text{Ag}\cdots\text{S}$  (3.0465(7) Å, Рис. 1).

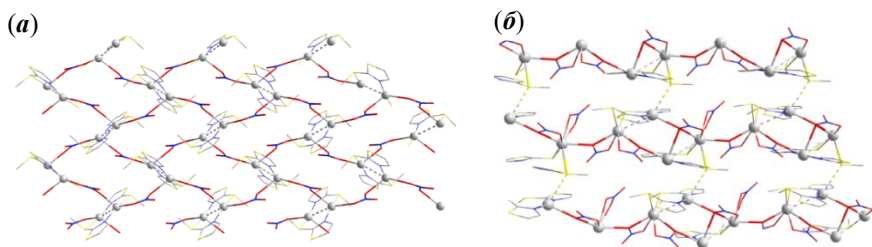


Рис. 1. Строение 2D КП  $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]$  (а) и  $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4]$  (б).

На примере реакции  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{NO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$  и  $\text{OTf}$ ) с 2-(метилтио)пиридином ( $\text{PySMe}$ ) и 6-метил-2-(метилтио)пиридином ( $\text{MePySMe}$ ) изучено влияние противоиона  $\text{X}^-$  и заместителя в пиридиновом остоле на строение образующихся комплексных соединений (КС). Так, при  $\text{X} = \text{NO}_3$  предпочтительно образование 2D КП  $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{NO}_3)_2]$  и 3D КП  $[\text{Ag}_3(\text{MePySMe})_2(\text{NO}_3)_3]$ , в которых анионы  $\text{NO}_3^-$  играют роль линкеров (Схема 2). В случае слабокоординирующих анионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{OTf}^-$  получены комплексы состава  $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2\text{X}]$ . В реакциях с  $\text{AgClO}_4$  структура продукта дополнительно зависит от соотношения реагентов. Все соединения получены прямым взаимодействием  $\text{AgX}$  с лигандами в ацетонитриле (Схема 2) и охарактеризованы структурными и физико-химическими методами. Комплекс  $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2$ , легко теряющий  $\text{CH}_3\text{CN}$  лиганды, охарактеризован лишь методом РСА.

В комплексах  $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4$ ,  $\text{OTf}$ ) атом серебра принимает [2+1] Т-образную координационную геометрию со связями  $\text{Ag}-\text{N}$  и контактом  $\text{Ag}-\text{O}_{\text{ClO}_4}$  [2.7709(186) Å]. В каждом из комплексов имеют место слабые межмолекулярные взаимодействия  $\text{Ag}\cdots\text{S}$  [2.98–3.27 Å], отвечающие за образование одномерных стопочных структур (Рис. 2а). Комплекс  $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2$  имеет строение восьмичленного металлоцикла, подобно молекулярным комплексам на основе 2-Mt/2-Mbt (Схема 1). 2D КП  $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{NO}_3)_2]$  содержит структурообразующие металлоциклы  $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2]^{2+}$  [ $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag}) = 3.0351(1)$  Å], объединенные в слои за счет линкерных нитрат-анионов (Рис. 2б). Формульная единица 3D КП  $[\text{Ag}_3(\text{MePySMe})_2(\text{NO}_3)_3]$  включает три атома серебра, объединенных парой лигандов  $\text{MePySMe}$  и одним ионом  $\text{NO}_3^-$  (Схема 2). Два дополнительных иона  $\text{NO}_3^-$  связывают между собой катионы  $[\text{Ag}_3(\text{MePySMe})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ , образуя трехмерный каркас (Рис. 2в,г).

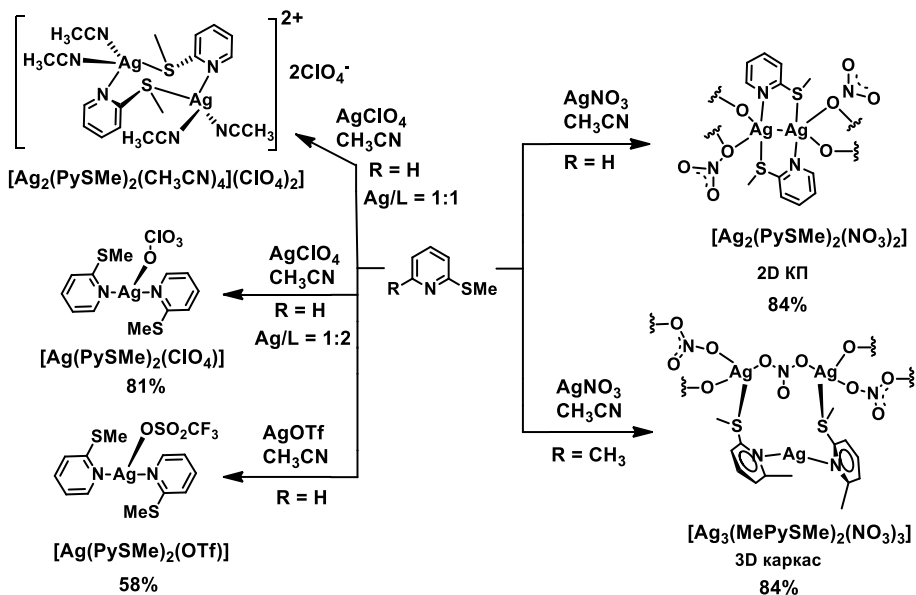


Схема 2. Синтез комплексов Ag(I) с 2-(метилтио)пиридинами.

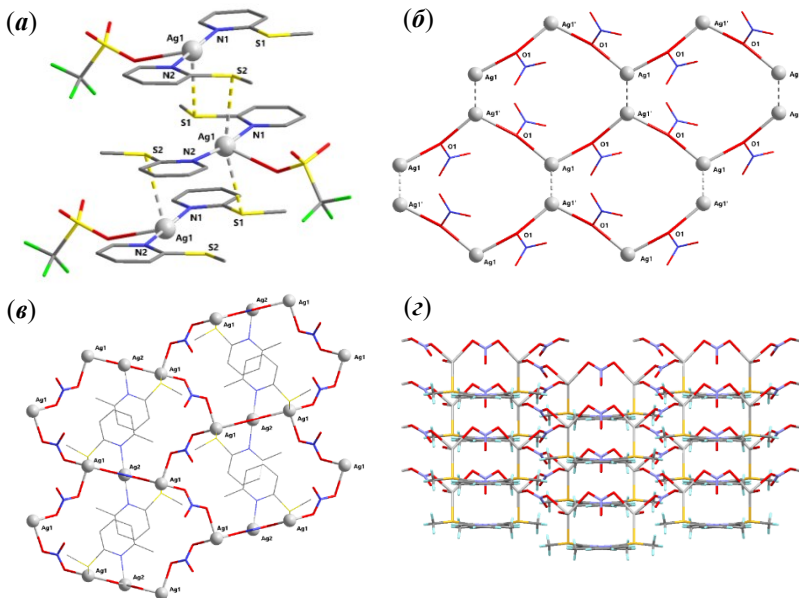


Рис. 2. Структура комплексов  $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{OTf}$ ) (a), 2D КП  $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{NO}_3)_2]$  (б) и 3D КП  $[\text{Ag}_3(\text{MePySMe})_2(\text{NO}_3)_3]$  (в, г).

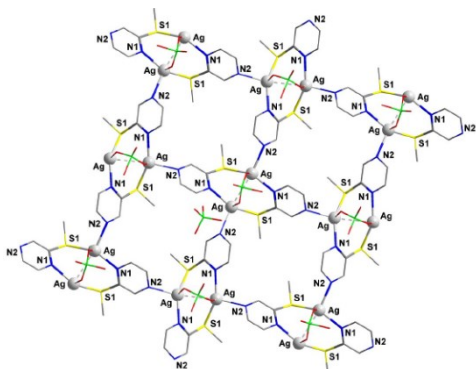


Рис. 3. Фрагмент слоя 2D КП  $[Ag_2(PySMe)_2(ClO_4)]ClO_4$ .

Наличие коротких расстояний  $Ag \cdots Ag$  [2.9776(3) Å] предполагает металлофильное взаимодействие. В кристаллическом состоянии 2D КП  $[Ag_2(PySMe)_2(ClO_4)](ClO_4)$  проявляет голубую люминесценцию. Его спектр возбуждения содержит серию полос в диапазоне 258–400 нм.

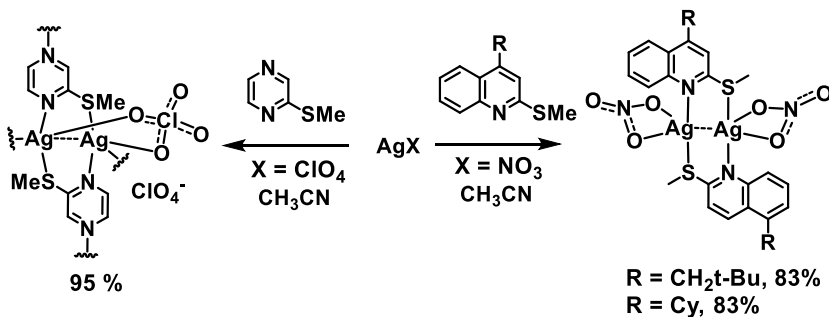


Схема 3. Синтез комплексов Ag(I) на основе 2-(метилтио)хинолинов и 2-(метилтио)пиридина.

При  $\lambda_{ex} = 380$  нм 2D КП  $[Ag_2(PySMe)_2(ClO_4)](ClO_4)$  проявляет эмиссию в голубой области спектра с  $\lambda_{max} = 474$  нм (Рис. 4). Измеренные значения времен жизни люминесценции (3.5 нс и 8 мс) указывают на наличие коротко- и долгоживущего излучательных состояний. Это также подтверждается длинноволновым сдвигом максимума эмиссии на спектре послесвечения относительно обычного спектра ( $\lambda_{max} = 500$  нм, Рис. 4б). Цвет фотолуминесценции для разных режимов съемки (стационарный и с задержкой 5 мс) можно сравнить на диаграмме цветности (Рис. 5а). Схожие профили эмиссии и времена послесвечения свободного 2-(метилтио)пиридина (3.5 нс и 7 мс, Рис. 5б) свидетельствуют о внутрiligандной природе эмиссии в 2D

КП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ . В свою очередь, коротковолновая и длинноволновая полосы, по-видимому, связаны с  ${}^1(\pi\text{-}\pi^*)/{}^1(\text{n-}\pi^*)$  и  ${}^3(\text{n-}\pi^*)/{}^3(\pi\text{-}\pi^*)$  состояниями, соответственно. Стоит отметить, что подобная двухполосная эмиссия также наблюдается для комплекса  $\text{Ag(I)}$  с 2-(метилтио)бензотиазолом [8] и пиридилзамещенными фосфинами [9].

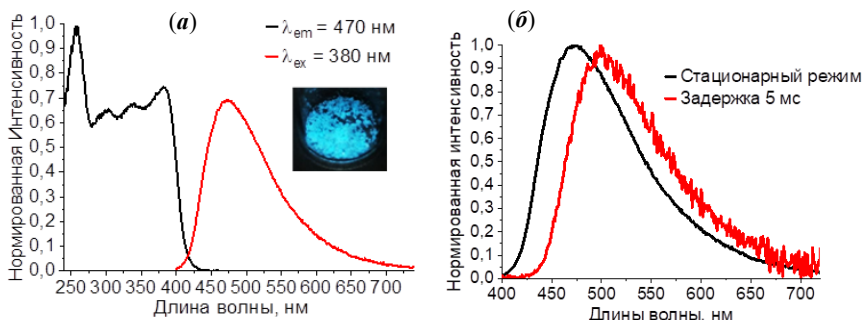


Рис. 4. Нормированные спектры возбуждения и эмиссии твердого  $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$  при 300 К (а); нормированный стационарный и время-разрешенный (задержка 5 мс) спектры эмиссии ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм, 300 К) (б).

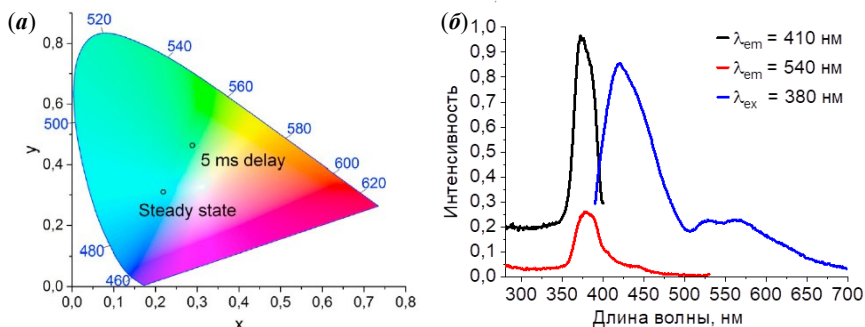


Рис. 5. Диаграмма цветности для 2D КП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 300$  нм). Точки соответствуют цветам в стационарном спектре эмиссии (голубая область) и в спектре послеосвещения (зеленая область) (а); спектры возбуждения и эмиссии твердого 2-(метилтио)пиридина ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм, 300 К) (б).

### Координационные соединения $\text{Ag(I)}$ с 1,3-N,P-донорными лигандами

#### *МОКП $\text{Ag(I)}$ на основе дифенил(2-пиразил)фосфина*

Взаимодействием дифенил(2-пиразил)фосфина с солями  $\text{AgX}$  ( $X = \text{BF}_4, \text{OTf}, \text{ClO}_4$ ) в среде  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 25 °С получена серия изоретикулярных МОКП состава  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$  (Схема 4). Последние представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические порошки, растворимые в воде и ацетонитриле.

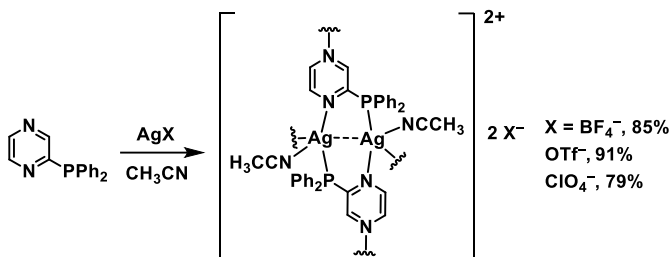


Схема 4. Синтез МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$ .

Кристаллы полученных МОКП характеризуются кубической сингонией [ $a = 49.02\text{--}49.77 \text{ \AA}$ ]. Структурная единица МОКП представляет собой катион  $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ , который имеет строение восьмичленного металлоцикла (Схема 4). Фрагмент содержит короткие аргентофильные взаимодействия  $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag}) = 2.94\text{--}2.97 \text{ \AA}$ . За счет связей  $\text{Ag}\text{--}\text{N}$  эти катионы объединяются в 3D металл-органический каркас (Рис. 6). Вся серия МОКП содержит в своей структуре два типа полостей: основные каналы вдоль главных осей куба и более узкие каналы вдоль диагоналей кубических ячеек. Противоионы  $\text{X}^-$ , таким образом, заполняют основные либо диагональные каналы, а также лежат вне указанных полостей (Рис. 6). При этом все анионы  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$  содержат множественные слабые взаимодействия с катионным каркасом [ $d(\text{O}\cdots\text{H}) = 2.44\text{--}2.66 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{F}\cdots\text{H}) = 2.32\text{--}2.62 \text{ \AA}$ ].

При комнатной температуре МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$  проявляют широкополосную люминесценцию с  $\lambda_{\text{max}} = 545\text{--}555 \text{ нм}$  (Таблица 1). Время жизни возбужденного состояния ( $\tau_{300\text{K}}$ ) составляет 120–198 мкс, что указывает на триплетную природу эмиссии. Сравнивая профиль эмиссии ( $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$ ) и время послесвечения ( $\tau = 70 \text{ мкс}$ ) свободного дифенил(2-пиразил)фосфина с аналогичными данными для  $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$ , можно предположить, что эмиссия исследованных МОКП представляет собой внутримолекулярную фосфоресценцию ( $^3\text{IL}$ ). Ранее подобный тип эмиссии был обнаружен лишь для некоторых комплексов [10] и МОКП [11] на основе серебра(I).

Стоит отметить, что фосфоресценция МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$  имеет выраженный термохромный характер. Так, при охлаждении от 300 до 77 К максимумы эмиссии комплексов с  $\text{X} = \text{BF}_4$  и  $\text{ClO}_4$  претерпевают обратимый батохромный сдвиг, а в случае комплекса с  $\text{X} = \text{OTf}$  – гипсохромный сдвиг ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 15\text{--}25 \text{ нм}$ ).

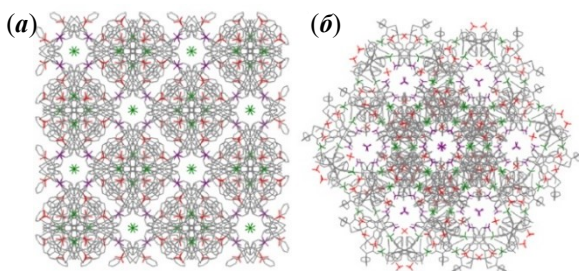
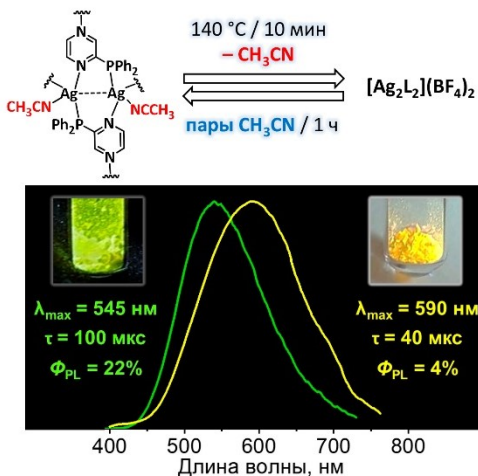


Рис. 6. Кристаллографические ячейки МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$ : вид вдоль оси  $a/b/c$  (а) и вдоль диагональной оси (б).

На примере МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.6\text{CH}_3\text{CN}$  показана возможность обратимого превращения в  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ , сопровождающегося



отщеплением координированных и сольватных молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Удаление ацетонитрила протекает при нагревании ( $\approx 140^\circ\text{C}$ , 10 мин) и приводит к аморфизации МОКП и образованию соединения состава  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ . Последнее при взаимодействии с парами  $\text{CH}_3\text{CN}$  в течение 1 ч приводит к полному восстановлению кристаллической структуры исходного МОКП. Описанные превращения и их обратимость была доказана методами РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа для исходного и восстановленного МОКП, а также для комплекса  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ .

Рис. 7. Нормированные спектры и основные люминесцентные характеристики 3D КП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.6\text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 375$  нм, 300 К). Люминесценция образцов под УФ-лампой показана на вставках.

Поскольку МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.6\text{CH}_3\text{CN}$  и комплекс  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  обладают фосфоресценцией в зеленой и желтой областях, соответственно, их взаимопревращение сопровождается заметным изменением эмиссионных свойств. Так, при удалении ацетонитрила зеленая эмиссия МОКП ( $\lambda_{\text{max}} = 545$  нм) смещается bathochromно, и наблюдается характерная для комплекса  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  желтая люминесценция ( $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм).

Таким образом, способность взаимопревращения указанных КС и их различающаяся эмиссия обуславливает их воспроизводимый люминесцентный отклик на пары  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Рис. 7).

Таблица 1. Люминесцентные характеристики твердых МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2$  при 300 и 77 К ( $\lambda_{\text{ex}} = 375$  нм).

X	$\text{BF}_4^-$	$\text{OTf}^-$	$\text{ClO}_4^-$
$\lambda_{\text{max}}$ (300 К), нм	545	555	555
$\Phi_{\text{PL}}$ (300 К), %	22	11	19
$\tau$ (300 К), мкс	139	198	120
$\lambda_{\text{max}}$ (77 К), нм	565	540	570
$\Phi_{\text{PL}}$ (77 К), %	62	64	55
$\tau$ (77 К), мкс	453	647	310

На примере МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  (3D) была обнаружена обратимая структурная перестройка в комплекс  $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$  (0D). Данное  $3\text{D} \rightarrow 0\text{D}$  превращение протекает количественно при суспензировании указанного МОКП в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CHCl}_3$  (298 К, 6 ч) и сопровождается разгоранием фотолюминесценции со сдвигом в синюю область спектра (Рис. 8).

Предположительная роль растворителя ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CHCl}_3$ ) состоит в удалении молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$  из МОКП с последующей диссоциацией каркаса на фрагменты  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2]^{2+}$ . Последние могут координировать ионы  $\text{ClO}_4^-$ , и, таким образом, приводить к комплексу  $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$ . Обратная сборка исходного МОКП возможна при действии паров  $\text{CH}_3\text{CN}$  на четырехъядерный комплекс в течение  $\approx 1$  ч, о чем свидетельствует появление характерной зеленой люминесценции ( $\lambda_{\text{max}} = 545$  нм) МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.2\text{CH}_3\text{CN}$  (Рис. 8). Обратимость превращения была доказана по данным РФА образцов исходного и восстановленного МОКП.

### Комплексы и координационные полимеры $\text{Ag}(I)$ на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина

Взаимодействие  $\text{AgOTf}$  и  $\text{AgNO}_3$  с дифенил(2-пиримидил)фосфином, в зависимости от используемого противоиона и растворителя, приводит к четырем различным продуктам: комплексу

$[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_3(\text{NO}_3)_2]$ , 1D КП  $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]$ , а также 2D КП  $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]$  (Схема 5). Все соединения содержат общий структурный фрагмент  $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2]^{2+}$ ,

включающий связанную металлофильным контактом пару атомов  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$  [2.97–3.20 Å] и два мостиковых 1,3-N,P лиганда  $\text{PymPPh}_2$ . Анионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{OTf}^-$  также имеют мостиковую координацию, связывая катионы  $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2]^{2+}$  в цепочечные или слоистые КП. Лишь комплекс  $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_3(\text{NO}_3)_2]$  имеет молекулярное строение.

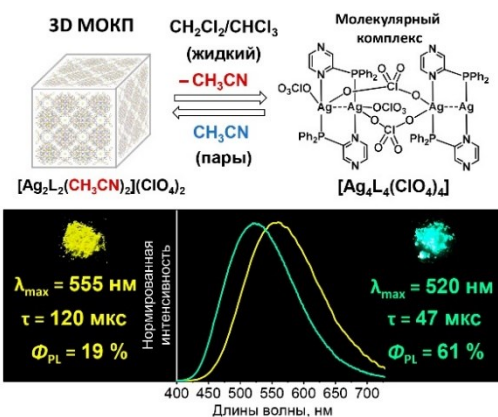


Рис. 8. Обратимое превращение МОКП  $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.2\text{CH}_3\text{CN}$  в комплекс  $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$  (вверху) и связанное с этим процессом изменение люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 375$  нм, 300 К, внизу).



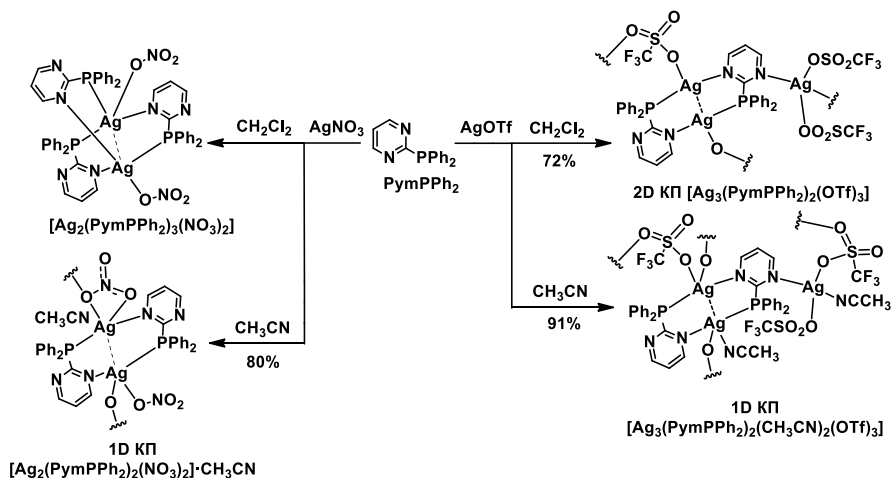


Схема 5. Синтез комплексов и координационных полимеров на основе  $AgNO_3/AgOTf$  и  $PymPPh_2$ .

Полученные КС при комнатной температуре проявляют интенсивную широкополосную эмиссию в зелено-голубой области. Времена послесвечения ( $\tau$ ) составляют  $\sim 10$  мкс при 300 К и увеличиваются до  $\approx 200$  мкс при 77 К, что свидетельствует о фосфоресценции в данных комплексах. Квантовые выходы эмиссии при 300 К варьируются от 3 до 65% для 2D КП  $[Ag_2(PymPPh_2)_2(NO_3)_2] \cdot CH_3CN$  и  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]$ , соответственно (Таблица 2). 2D КП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]$  и 1D КП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]$  демонстрируют выраженный термохромизм люминесценции в диапазоне температур 77–300 К, что видно из батохромных сдвигов полос люминесценции при охлаждении ( $\Delta\lambda_{max} = 20$ –30 нм) (Рис. 9, Таблица 3).

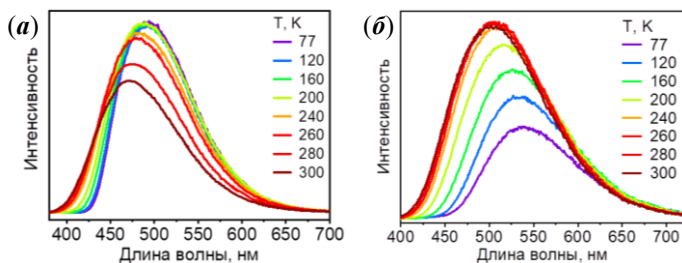


Рис. 9. Спектры эмиссии 2D КП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]$  (а) и 1D КП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]$  (б), записанные при 77–300 К.



Таблица 2. Основные люминесцентные характеристики КП Ag(I) на основе PymPPh<sub>2</sub> и свободного лиганда.

	$\Phi_{PL} (\lambda_{ex} = 300 \text{ нм}), \%$	$\Phi_{PL} (\lambda_{ex} = 350 \text{ нм}), \%$	$\tau (\lambda_{ex} = 300 \text{ нм}), \text{мкс}$	$\lambda_{max}, \text{нм}$
1D КП [Ag <sub>2</sub> (PymPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> CN	3	6	19	490
2D КП [Ag <sub>3</sub> (PymPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OTf) <sub>3</sub> ]	36	48	69	470
1D КП [Ag <sub>3</sub> (PymPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (OTf) <sub>3</sub> ]	46	65	23	505
PymPPh <sub>2</sub>	-	-	0.085	390

Таблица 3. Основные люминесцентные характеристики КП AgOTf на основе PymPPh<sub>2</sub> при 77 и 300 К.

	$\lambda_{300\text{К}} / \lambda_{77\text{К}} (\text{нм})$	$\tau_{300\text{К}} / \tau_{77\text{К}} (\text{мкс})$
2D КП [Ag <sub>3</sub> (PymPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OTf) <sub>3</sub> ]	470/490	69/176
1D КП [Ag <sub>3</sub> (PymPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (OTf) <sub>3</sub> ]	505/535	23/187

Интересно, что 2D КП [Ag<sub>3</sub>(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>] при выдерживании в парах ацетонитрила (298 К, 1 ч) подвергается деполимеризации в 1D КП [Ag<sub>3</sub>(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>]. Обратное превращение (1D → 2D) реализуется при нагревании указанного 1D КП при 130 °С в течение 10 мин либо при его выдерживании в парах CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Обратимость и полнота протекания обнаруженных 1D ↔ 2D взаимопревращений была подтверждена данными РФА, ИК и элементного анализа. Важно отметить, что переходы 1D ↔ 2D сопровождаются изменением фотолюминесценции (Рис. 10). Это позволяет наблюдать динамику процесса по изменению спектра эмиссии образца 1D КП [Ag<sub>3</sub>(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>] в присутствии паров CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Рис. 10б).

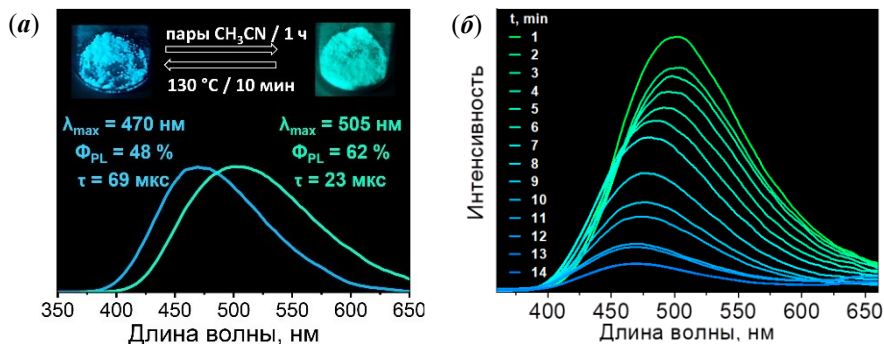


Рис. 10. Обратимое превращение 2D КП [Ag<sub>3</sub>(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>] в 1D КП [Ag<sub>3</sub>(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>] (а) и спектры эмиссии 1D КП [Ag<sub>3</sub>(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>] при его превращении в [Ag<sub>3</sub>(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>] в парах CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; спектры записаны с шагом в 1 мин при 298 К (б).

Гетерометаллические комплексы Pt(II)-Ag(I) и Pd(II)-Ag(I) на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина

На основе дифенил(2-пиримидил)фосфина были получены комплексы с гетерометаллическими контактами Pt(II)-Ag(I) и Pd(II)-Ag(I), поддерживаемыми 1,3-N,P-мостиковыми фосфинами. Оба соединения были синтезированы взаимодействием *cis*-[M(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] с AgNO<sub>3</sub> в ацетонитриле (Схема 6). Для комплекса [AgPd(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], однако, не была доказана фазовая чистота.

В кристаллическом состоянии комплекс [AgPt(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] проявляет слабую широкополосную фотолуминесценцию (Рис. 12), интенсивность которой существенно возрастает при охлаждении до 77 К. Результаты проведенных DFT расчетов (Рис. 12б,в) позволяют предположить, что эмиссия комплекса происходит из состояния с переносом заряда по типу <sup>3</sup>(MM'+X)LCT (X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M, M' = Ag или Pt) (Схема 11).

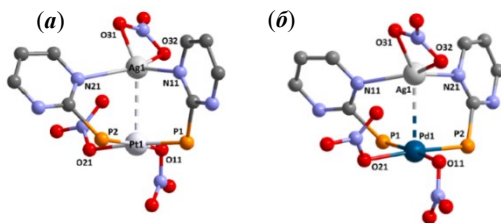


Рис. 11. Структуры комплексов [AgM(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (M = Pd, Pt). Фенильные кольца не показаны.

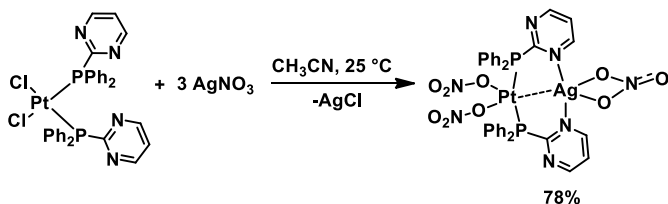


Схема 6. Синтез [AgPt(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

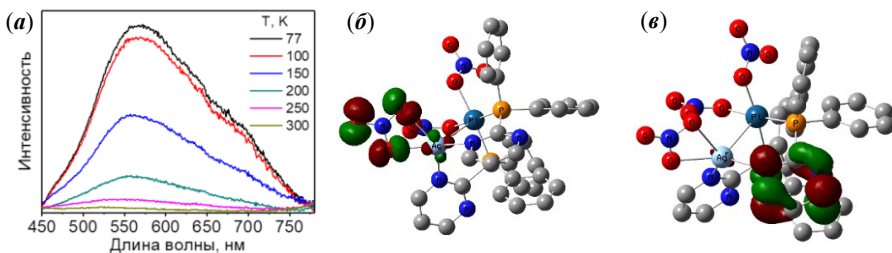


Рис. 12. Спектры эмиссии ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм) кристаллического [AgPt(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] при T = 77–300 К (а); ВЗМО (б) и НВМО (в) для [AgPt(PymPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Систематически исследовано взаимодействие солей Ag(I) с редкими 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами и на этой основе синтезирован широкий ряд молекулярных комплексов и координационных полимеров. Для каждой серии соединений выявлены характерные структурные особенности и исследованы люминесцентные свойства.

2. На примере реакции 2-(алкилтио)азинов и -азолов с различными солями Ag(I) продемонстрировано влияние соотношения реагентов, растворителя и стерического объема лигандов на структуру образующихся комплексов, 1D, 2D и 3D координационных полимеров. Большинство из них содержит 8-членные фрагменты  $[Ag_{(N^{\wedge}S)}^{S^{\wedge}N}]$  с коротким контактом  $Ag \cdots Ag$  (2.97–3.45 Å), образованию которых способствует 1,3-расположение донорных атомов азота и серы в данных лигандах.

3. Показано, что кристаллические образцы синтезированных комплексов Ag(I) с 1,3-N,S лигандами характеризуются слабой многополосной люминесценцией, по-видимому, обусловленной проявлением внутрелигандной флуоресценции и фосфоресценции.

4. На основе дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинов (PyrPPh<sub>2</sub> и PymPPh<sub>2</sub>) получен ряд соединений Ag(I) различной размерности: от гомо- и гетерометаллических кластеров до 3D металл-органических координационных полимеров. В составе большинства из них обнаружен характерный фрагмент  $[Ag_{(N^{\wedge}P)}^{P^{\wedge}N}]M$ , содержащий металлофильные взаимодействия  $Ag \cdots M$  (M = Ag<sup>I</sup>, Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>). Показано, что соли Ag(I) со слабо-координирующими противоионами (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TfO<sup>-</sup>) наиболее предпочтительны для дизайна ярко-люминесцирующих комплексов Ag(I) на основе указанных фосфинов.

5. Дифенил(2-пиразил)фосфин использован для дизайна изоретикулярных Ag(I)-фосфиновых МОКП, проявляющих интенсивную внутрелигандную фосфоресценцию в желто-зеленой области спектра, а также термохромизм люминесценции. На примере МОКП  $[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6CH_3CN$  продемонстрирована обратимая потеря координированного и сольватного ацетонитрила, сопровождающаяся значительным изменением эмиссионных характеристик. Показано также, что МОКП  $[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2CH_3CN$  при удалении координированных и сольватных молекул CH<sub>3</sub>CN обратимо превращается в комплекс  $[Ag_4(PyrPPh_2)_4(ClO_4)_4]$ , что сопровождается усилением фотолюминесценции и гипсохромным сдвигом ее максимума на 35 нм.

6. Для координационных полимеров на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина и AgNO<sub>3</sub>/AgOTf выявлена сине-зеленая фосфоресценция при 298 К, наиболее эффективно проявляющаяся для 2D КП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]$  и 1D КП  $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]$  (Φ<sub>PL</sub> = 65%). Показано также, что последние в мягких условиях (298 К, пары CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub>CN) способны к обратимому взаимопревращению (1D ↔ 2D), сопровождающемуся ярко выраженным изменением наблюдаемой фотолюминесценции.

## Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Rogovoy M. I., Berezin A. S., Samsonenko D. G., Artem'ev A. V. Silver(I)-organic frameworks showing remarkable thermo-, solvato- and vapochromic phosphorescence as well as reversible solvent-driven 3D-to-0D transformations // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – N. 9. – P. 6680–6687.
2. Rogovoy M. I., Davydova M. P., Bagryanskaya I. Y., Artem'ev A. V. Efficient one-pot synthesis of diphenyl(pyrazin-2-yl)phosphine and its Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup> and Pt<sup>II</sup> complexes // *Mendelev Comm.* – 2020. – V. 30. – N. 3. – P. 305–307.
3. Artem'ev A. V., Rogovoy M. I., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I. Heterobimetallic Pt<sup>II</sup>-Ag<sup>I</sup> complex supported by diphenyl(2-pyrimidyl)phosphine: Synthesis and thermochromic photoluminescence // *Inorg. Chem. Commun.* – 2020. – V. 115. – 107862.
4. Rogovoy M. I., Tomilenko A. V., Samsonenko D. G., Nedolya N. A., Rakhmanova M. I., Artem'ev A. V. New silver(I) thiazole-based coordination polymers: structural and photophysical investigation // *Mendelev Comm.* – 2020. – V. 30. – N. 6. – P. 728–730.
5. Rogovoy M. I., Frolova T. S., Samsonenko D. G., Berezin A. S., Bagryanskaya I. Y., Nedolya N. A., Artem'ev A. V. 0D to 3D coordination assemblies engineered on silver(I) salts and 2-(alkylsulfanyl)azine ligands: crystal structures, dual luminescence, and cytotoxic activity // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020. – N. 17. – P. 1635–1644.
6. Rogovoy M. I., Berezin A. S., Kozlova Y. N., Samsonenko D. G., Artem'ev A. V. A layered Ag(I)-based coordination polymer showing sky-blue luminescence and antibacterial activity // *Inorg. Chem. Commun.* – 2019. – V. 108. – 107513.
7. Rogovoy M. I., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I., Artem'ev A. V. Self-assembly of Ag(I)-based complexes and layered coordination polymers bridged by (2-thiazolyl)sulfides // *Inorg. Chim. Acta* – 2019. – V. 489. – P. 19–26.
8. Роговой М. И., Артемьев А. В. Координационные полимеры Ag(I) с 2-пиримидил- и пиразилфосфинами: фосфоресценция и сольватохромизм // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тез. докл. – Москва. – 2020. – С. 55–56.
9. Роговой М. И., Артемьев А. В. Люминесцентные координационные полимеры на основе Ag(I) и P<sup>^</sup>N-лигандов // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тез. докл. – Москва. – 2020. – С. 211–212.
10. Роговой М. И. Люминесцентные комплексы Ag(I) на основе 1,3-N<sup>^</sup>S лигандов // V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы»: Тез. докл. – Новосибирск. – 2019. – С. 68.
11. Роговой М. И., Артемьев А. В. Дизайн люминесцентных комплексов серебра(I) на основе 1,3-N,S лигандов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – Санкт-Петербург. – 2019. – С. 287.
12. Роговой М. И. Молекулярные комплексы и координационные полимеры Ag(I) с (2-тиазолил)сульфидами: синтез и люминесцентные свойства // Конференция «Химия и химическая технология в XXI веке»: Тез. докл. – Томск. – 2019. – С. 198.

## Благодарности

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н. Артемьеву Александру Викторовичу за активную поддержку и помощь в проведении исследований, обсуждении результатов и работе над публикациями. Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров и соавторов за помощь в экспериментальной работе и обсуждении результатов, а также сотрудников центра коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической аттестации образцов.

## Список цитируемой литературы

1. Fackler, J. P., López, C. A., Staples, R. J., Wang, S., Winpenny, R., Lattimer, R. P. Self assembly of isostructural copper(I)-silver(I) butterfly clusters with 2-mercaptothiazoline; syntheses and structures of  $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4$ ,  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cu}_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4]_n$ ,  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4$  and  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4$  // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1992. – N. 2. – P. 146–148.
2. An, Y., Li, X., Chen, H., Liu, W., Ng, S., Zhang, Y., Wang, J. Syntheses, structures and bioactivities of silver(I) complexes with dithioether ligands that contain a di- or triethylene glycol chain and different terminal groups // *Inorg. Chim. Acta* – 2011. – V. 376. – N. 1. – P. 230–237.
3. Liu, H.-M., Zhang, W., Zheng, Y., Zhang, W.-Q. Synthesis and crystal structure of an Ag(I) complex of 2,2'-[1, 4-phenylenebis(methylenedioxy)]bisthiazole with two-dimensional framework // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 698. – N. 1–3. – P. 37–40.
4. Artem'ev, A. V., Shafikov, M. Z., Schinabeck, A., Antonova, O. V., Berezin, A. S., Bagryanskaya, I. Y., Plusnin, P. E., Yersin, H. Sky-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) based on Ag(I) complexes: Strong solvation-induced emission enhancement // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – V. 6. – N. 11. – P. 3168–3176.
5. Yang, J.-S., Zhang, M.-M., Han, Z., Li, H.-Y., Li, L.-K., Dong, X.-Y., Zang, S.-Q., Mak, T. C. A new silver cluster that emits bright-blue phosphorescence // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – N. 16. – P. 2451–2454.
6. Miller, P., Nieuwenhuyzen, M., Charmant, J. P., James, S. L., Miller, P., David, K. B., Nieuwenhuyzen, M., David, K. B., Charmant, J. P., James, S. L. ROP relationships between coordination polymers and discrete complexes: discrete bowl-shaped isomers of a 2-dimensional  $\{\text{M}_4\text{L}_3\}_n$  polymer // *CrystEngComm* – 2004. – V. 6. – N. 68. – P. 408–412.
7. Kuang, S.-M., Wang, Q.-G., Mak, T. C., Zhang, Z.-Z. Self-assembly of coordination polymeric chains: crystal structures of silver(I) complexes with 3,6-bis(diphenylphosphino)pyridazine and 2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine // *Chem. Commun.* – 1998. – V. 5. – P. 581–582.
8. Rogovoy, M. I., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I., Artem'ev A. V. Self-assembly of Ag(I)-based complexes and layered coordination polymers bridged by (2-thiazolyl)sulfides // *Inorg. Chim. Acta* – 2019. – V. 489. – P. 19–26.
9. Baranov, A. Y., Rakhmanova, M. I., Samsonenko, D. G., Malysheva, S. F., Belogorlova, N. A., Bagryanskaya, I. Y., Fedin, V. P., Artem'ev, A. V. Silver(I) and gold(I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphine // *Inorg. Chim. Acta* – 2019. – V. 494. – P. 78–83.
10. Igawa, S., Hashimoto, M., Kawata, I., Hoshino, M., Osawa, M. Photoluminescence properties, molecular structures, and theoretical study of heteroleptic silver(I) complexes containing diphosphine ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 10. – P. 5805–5813.
11. Zhang, R., Zhao, J., Xi, X., Yang, P., Shi, Q. A novel silver(I) complex with 4,5-Diazafluoren-9-one and the interaction study between the complex and DNA // *J. Chem. Crystallogr.* – 2011. – V. 41. – N. 2. – P. 209–213.

РОГОВОЙ Максим Игоревич

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I)  
НА ОСНОВЕ 1,3-N,S- И 1,3-N,P-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ**

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

---

Подписано к печати и в свет 22.06.2022.

---

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

---

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 98

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