

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

На правах рукописи

БАРАНОВ Андрей Юрьевич

**КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ С
ТРИС(ГЕТЕРОАРИЛ)ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И
ФОТОФИЗИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Новосибирск – 2022

Оглавление

Список сокращений и обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1. Трис(пиридил)фосфиновые лиганды	14
1.1.1. Трис(2-пиридил)фосфин и его замещенные производные	14
1.1.1.1. Комплексы Cu с трис(2-пиридил)фосфинами	15
1.1.1.2. Комплексы Ag(I) с трис(2-пиридил)фосфинами	20
1.1.1.3. Комплексы Au(I) с трис(2-пиридил)фосфинами	21
1.1.2. Трис(3-пиридил)фосфин - (3-Ry) ₃ P и трис(4-пиридил)фосфин - (4-Ry) ₃ P	24
1.1.2.1. Комплексы с (3-Ry) ₃ P и (4-Ry) ₃ P	25
1.1.3. Трис(пиридил)фосфины с алифатическим линкером между атомами фосфора и пиридиновым ядром.....	27
1.1.3.1. Трис(2-пиколил)фосфин и комплексы Cu(I) на его основе.....	27
1.1.3.2. Трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин и комплексы на его основе...	29
1.2. Трис(пиримидил)фосфиновые лиганды	29
1.3. Трис(азолил)фосфиновые лиганды	30
1.3.1. Трис(имидазолил)фосфины и их замещенные производные.....	30
1.3.1.1. Комплексы Cu трис(имидазолил)фосфинами.....	32
1.3.1.2. Комплексы Au(I) с трис(имидазолил)фосфинами.....	35
1.3.2. Трис(триазолил)фосфины.....	38
1.3.3. Трис(пиразолил)фосфины	39
1.3.3.1. Комплексы Cu с трис(пиразолил)фосфинами	40
1.3.4. Трис(тиазолил)- и трис(бензотиазолил)фосфины.....	41
1.3.4.1. Комплексы Au(I) с трис(тиазолил)фосфинами.....	42
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	44

2.1. Реактивы и оборудование.....	44
2.2. Синтез лигандов и комплексных соединений.....	45
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	60
3.1. Комплексы металлов 11 группы на основе трис(2-пиридил)фосфина – (2- Рy) ₃ P.	60
3.1.1. Комплексы галогенидов меди(I).....	60
3.1.2. Гетерометаллические кластеры Au@M ₄	67
3.2. Комплексы металлов 11 группы на основе трис[(2- пиридил)метил]фосфина – Pис ₃ P.	74
3.2.1. Комплексы Au(I) и кластеры M@Ag ₃ (M = Ag, Au).....	74
3.3. Комплексы металлов 11 группы на основе трис[2-(2- пиридил)этил]фосфина – (2-РyСН ₂ СН ₂) ₃ P.....	83
3.3.1. 1D-КП галогенидов меди(I).....	83
3.3.2. Дискретные комплексы галогенидов меди(I).....	88
3.3.3. 1D-КП Ag(I) и комплекс Au(I) на основе (2-РyСН ₂ СН ₂) ₃ P.....	99
3.4. Комплексы металлов 11 группы на основе трис(5-пиримидил)фосфина – (5-Рm) ₃ P.....	103
3.4.1. Синтез (5-Рm) ₃ P и его характеристика.....	103
3.4.2. КП галогенидов меди(I).....	104
3.4.3. КП серебра(I)	107
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	111
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	121

Список сокращений и обозначений

Py – пиридил

Ph – фенил

Me – метил

Pr – пропил

Bu – бутил

Vin – винил

Bz – бензил

Im – имидазолил

Pz – пиразолил

Tz – тиазолил

Btz – бензотиазолил

Pm – пиримидил

OTf – трифторметансульфонат

hfacac – гексафторацетилацетонат

Pic₃P – трис(2-пиридилметил)фосфин

Lut₃P – трис[2-(6-метилпиридил)метил]фосфин

Col₃P – трис[2-(4,6-диметилпиридил)метил]фосфин

AIBN – азобисизобутиронитрил

TMEDA – *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин

NBD – норборнадиен

COD – циклооктадиен

TFB – (tetrafluorobenzobarrelene) 5.6.7.8-тетрафтор-1.4-дигидро-1.4-этенонафталин

EGDMA – этиленгликольдиметакрилат

ДМСО – диметилсульфоксид

Hal – атом галогена

tht - тетрагидротиофен

ТГФ – тетрагидрофуран

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГ-ДТА – термогравиметрия дифференциальный термический анализ

hfacac – гексафторацетилацетонат

КП – координационный полимер

МОКП – металл-органический координационный полимер

ФЛ – фотолюминесценция

DFT – теория функционала плотности (англ. density functional theory)

TD-DFT – времязависимая теория функционала плотности (англ. time-dependent density functional theory)

НОМО/ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь (англ. highest occupied molecular orbital)

LUMO/НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь (англ. lowest unoccupied molecular orbital)

MLCT – перенос заряда с металла на лиганд (англ. metal to ligand charge transfer)

ТАЗФ – термически активированная замедленная флуоресценция

ОСИД – органический светоизлучающий диод

КБСД – Кембриджская база структурных данных

NBO – анализ натуральных орбиталей (англ. natural bond orbital)

NEDA – естественный анализ энергии разложения (англ. natural energy decomposition analysis)

ЖМКО – принцип жестких и мягких кислот и оснований

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК – инфракрасная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Интенсивное исследование координационных соединений с *P,N*-гибридными фосфиновыми лигандами обусловлено интересом как с фундаментальной, так и с практической стороны. Благодаря возможности варьирования пространственного расположения *P*- и *N*-донорных атомов в этих лигандах, координационные соединения на их основе способны проявлять большое количество структурных мотивов. Наличие «мягких» (атом *P*) и более «жестких» (атом/атомы *N*) донорных центров в структуре этих фосфинов позволяет использовать их для синтеза разнообразных гетерометаллических комплексов [1–3]. По этой причине *P,N*-лиганды активно используются сейчас для дизайна координационных соединений, обладающих различными функциональными свойствами. На сегодняшний день значительная часть работ в этой области посвящена изучению люминесцентных металлокомплексов [4–6], что вызвано необходимостью в создании недорогих эмиссионных материалов, которые могут быть использованы как более эффективная замена существующим люминофорам на основе редких и благородных металлов [7]. Кроме того, *P,N*-лиганды, благодаря своей хемилабильной природе, демонстрируют отличные результаты в металлокомплексном катализе [8–11].

Одним из перспективных классов *P,N*-гибридных лигандов являются C_3 -симметричные пиридилфосфины типа $[2-Py(CH_2)_n]_3P$ ($n = 0-3$). Литературные данные показывают, что применение лигандов такого типа в координационной химии $Cu(I)$, $Ag(I)$ и $Au(I)$ позволит создать новые семейства гомо- и гетерометаллических комплексов, проявляющих замедленную флуоресценцию E-типа (TADF) и высокоэффективную фосфоресценцию (в том числе, короткоживущую, < 2 мкс) при комнатной температуре. Более того, на основе указанных лигандов возможно синтезировать комплексы и координационные полимеры, наделенные такими востребованными свойствами как термо-, механо-, вапо- и/или сольватохромизм фотолюминесценции.

Степень разработанности темы исследования

Основные результаты, полученные относительно комплексов металлов 11 группы с трис(пиридил)фосфинами относятся к трис(2-пиридил)фосфину, $(2-Py)_3P$. Ранее было показано, что $(2-Py)_3P$ может образовывать с AgX пятиядерные кластеры

$[Ag@Ag_4\{(2-Py)_3P\}_4]X_5$ ($X = OTf^-, BF_4^-, PF_6^-$), а также двухъядерные комплексы $[Ag_2\{(2-Py)_3P\}_2Cl_2]$ и $[Ag_2\{(2-Py)_3P\}_3SCN_2]$ [12, 13]. Комплексы Ag(I) с другими трис(пиридил)фосфинами, использованными в настоящей работе, описаны не были. Взаимодействием $(2-Py)_3P$ с $CuCl_2$ ранее был получен двухъядерный комплекс $[Cu_2\{(2-Py)_3P\}_2Cl_2]$ [14]. Также сообщалось о координационном полимере на основе $CuSCN$ (структурно не охарактеризован). Сообщалось о трехмерном МОКП $[Cu_4I_4\{(2-Py)_3P\}_2]_n$, интересной особенностью которого является наличие люминесцентного отклика на пары галогенсодержащих органических растворителей [15]. Комплексы Cu(I) с другими трис(пиридил)фосфинами, использованными в данной работе, описаны не были. Для Au(I) ранее были структурно охарактеризованы несколько полиморфных модификаций линейного комплекса $[Au\{(2-Py)_3P\}Cl]$. Касательно других трис(пиридил)фосфинов, использованных в работе, комплексов Au(I) в литературе обнаружено не было. Работ, посвященных комплексам металлов 11 группы с трис(пиримидил)фосфинами, в литературе не имеется. Методик синтеза трис(5-пиримидил)фосфина в литературе также не было описано. Таким образом, комплексы металлов 11 группы с исследуемыми в работе *P,N,N',N''*-донорными лигандами остаются малоисследованными: имеются лишь отдельные работы, не отражающие в достаточной мере координационное поведение этих фосфинов. Между тем, как было показано в предыдущих работах, от этих комплексов можно с большой вероятностью ожидать проявления ими люминесцентных свойств с заслуживающими внимания фотофизическими характеристиками. Таким образом, систематическое исследование координационного поведения третичных пиридил- и пиримидилфосфиновых лигандов является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является исследование координационных свойств и потенциала использования трис(гетарил)фосфинов типа $[2-Py(CH_2)_n]_3P$ ($n = 0, 1, 2$) и трис(5-пиримидил)фосфина для дизайна люминесцентных соединений металлов(I) 11 группы.

В соответствии с указанной целью нами были поставлены **следующие задачи**:

- изучение взаимодействия указанных лигандов с солями металлов(I) 11 группы и синтез на этой основе гомо- и гетерометаллических координационных соединений (КС);
- синтез ранее неизвестного трис(5-пиримидил)фосфина, $(5\text{-Pm})_3\text{P}$, и КС на его основе;
- исследование структурных и фотофизических свойств полученных КС и выявление корреляционных зависимостей типа "структура–свойство";

Научная новизна

В рамках настоящей работы были получены и охарактеризованы 33 ранее неизвестных координационных соединения. Систематически изучено взаимодействие $[2\text{-Py}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$ ($n = 0, 1, 2$) с галогенидами Cu(I) , солями Ag(I) и $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$. Для трис(2-пиридил)фосфина и трис(2-пиколил)фосфина получены новые гомо- и гетерометаллические кластеры с металлами 11 группы. Отработана методика синтеза ранее неизвестного трис(5-пиримидил)фосфина, исследовано его взаимодействие с галогенидами Cu(I) и AgNO_3 .

В серии трехъядерных комплексов $[\text{Cu}_3\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{Hal}_3]$ наблюдается μ_3 -мостиковая координация атома фосфора. Эти комплексы являются первым опубликованным примером такого способа координации атома фосфора в третичных фосфинах.

Некоторые представители полученных комплексных соединений обладают заслуживающими особого внимания фотофизическими характеристиками. Так, серия гетерометаллических кластеров Au@Ag_3 на основе Pic_3P обладает ФЛ (фотолюминесценция) в сине-фиолетовой области и высоким квантовым выходом ФЛ. Трехъядерный комплекс $[\text{Cu}_3\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{I}_3]$ в кристаллическом состоянии обладает ярко выраженным механохромизмом ФЛ. Квантовый выход трехъядерного комплекса $[\text{Cu}_3\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{Br}_3]$ составляет 100%, а максимум его эмиссии лежит в востребованной для ОСИД (органический светоизлучающий диод) темно-синей области.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование координационного поведения $[2\text{-Py}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$ ($n = 0, 1, 2$) по отношению к металлам(I) 11 группы является важным вкладом в координационную химию *P,N*-гибридных лигандов. Впервые синтезированный $(5\text{-Pm})_3\text{P}$, является

первым примером трис(пиримидил)фосфинов, координационная химия для которого была исследована. Полученные в результате работы теоретические и практические данные могут служить в качестве опорной точки для дизайна и синтеза комплексов с родственными лигандами. Большая часть кристаллических структур, представленных в работе, депонирована в КБСД и является общедоступной. В ходе работы были получены важные теоретические результаты, а именно показано, что атом фосфора в фосфинах способен к μ_3 -мостиковой координации. Серия комплексов галогенидов меди(I) на основе $(2\text{-Py})_3\text{P}$ обладает ФЛ одновременно обусловленной фосфоресценцией и ТАЗФ (термически-активированная замедленная флуоресценция). Было показано, что соотношение ТАЗФ и фосфоресценции плавно варьируется в зависимости от природы атома галогена.

Методология работы

Работа выполнена в области синтетической координационной химии. Экспериментальная часть включает разработку методов синтеза координационных соединений и получение их монокристаллических образцов. Последние были структурно-охарактеризованы и паспортизованы методами ЯМР, РСА и ИК спектроскопии. Для подтверждения фазовой чистоты использовался метод порошковой дифракции и элементный анализ (СНН). Наличие сольватных и координированных молекул растворителей подтверждалось методом ТГ-ДТА. Для изучения ФЛ свойств использовались методы люминесцентной спектроскопии. Электронная структура синтезированных соединений изучалась современными методами квантовой химии.

На защиту выносятся:

- результаты исследования координационного поведения металлов(I) 11 группы с трис(пиримидил)фосфинами и трис(5-пиримидил)фосфином;
- структурные данные полученных координационных соединений;
- данные о фотофизических свойствах отдельных представителей полученных координационных соединений.

Степень достоверности результатов исследований

Результаты исследования получены с использованием современных физико-химических методов. Все результаты воспроизводимы, согласуются между собой и

не противоречат общехимической логике. Большая часть работы была опубликована в международных рецензируемых журналах и признана научным сообществом.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на 5 конференциях в виде тезисов и докладов: XX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XI веке» (г. Томск, 2019); «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2019)» (г. Новосибирск, 2019) – 2 доклада; Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2021); X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2020).

Личный вклад автора

Автором самостоятельно были синтезированы исходные лиганды, разработаны методики синтеза комплексов на их основе, подобраны условия выращивания монокристаллических образцов для РСА. Диссертант самостоятельно проводил подготовку образцов для спектральных методов анализа, а также интерпретацию полученных результатов, принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, постановке задач и обсуждении полученных результатов. Подготовка статей и тезисов для публикации осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ. Рентгеноструктурный анализ проводился к.х.н. Д.Г. Самсоненко, д.х.н. И.Ю. Багрянской и к.х.н. Т.С. Сухих, фотофизические измерения выполнялись к.ф.-м.н. А.С. Березиным и к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой, теоретические расчеты для разных серий соединений были проведены д.х.н. Н.П. Грицан и к.х.н. Е.П. Дорониной.

Публикации

Результаты работы были представлены в 8 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из них 8 статей в международных журналах. Опубликованы тезисы докладов на 5 российских конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки):

«Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы

Диссертация представлена на 125 страницах, содержит 40 рисунков, 45 схем, 8 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, результатов и выводов, заключения, списка использованной литературы и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Также работа выполнялась в рамках проектов РНФ (гранты №18-73-10086 и №21-73-10110) и РФФИ (№20-33-90141 аспиранты). Исследование было поддержано стипендией Правительства Российской Федерации (2021 г.).

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Под гетероарилфосфиновыми P,N,N',N'' -донорными лигандами в данной работе подразумеваются третичные фосфины, в которых атом фосфора связан с тремя одинаковыми гетероарильными заместителями (непосредственно либо через $-(CH_2)_n$ - линкер) имеющими N -донорные атомы (рис. 1).

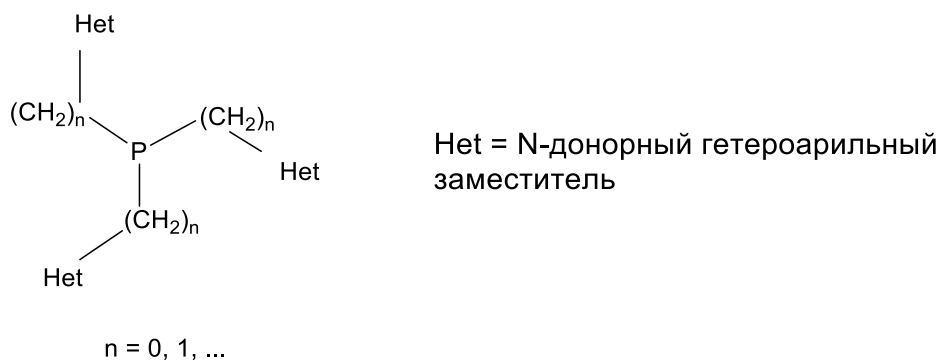


Рис. 1. Схематическое изображение гетероарилфосфиновых P,N,N',N'' -донорных лигандов.

С одной стороны такие фосфины могут выступать как P,N -донорные лиганды, а с другой как N,N',N'' -триподальные скорпионатные лиганды. Оба этих класса лигандов получили широкое распространение в координационной и металлоорганической химии [16–18]. Интерес к комплексам на их основе вызван, прежде всего, возможностью их применения в качестве катализаторов [19–21] и люминесцентных материалов [22, 23].

Одновременное присутствие в структуре таких лигандов атома $P(III)$ в головной части молекулы и трех донорных атомов азота, приводит к разнообразию структурных мотивов образуемых ими координационных соединений с металлами различной природы. В настоящем обзоре литературы представлены комплексы металлов 11 группы с P,N,N',N'' -донорными гетероарилфосфинами. Обзор литературы состоит из трех основных частей. Каждая часть посвящена определенной группе гетероарилфосфинов, классификация которых основана на природе гетероциклического заместителя несущего N -донорный атом. В свою очередь, основные части поделены на разделы в зависимости от структурных особенностей фосфинов и, в некоторых случаях, на подразделы по конкретным металлам. В начале каждого раздела приведен краткий обзор общих методов синтеза рассматриваемых лигандов, после чего представлены известные комплексные

соединения, их синтез, структурные особенности и функциональные свойства в случае наличия.

1.1. Трис(пиридил)фосфиновые лиганды

1.1.1. Трис(2-пиридил)фосфин и его замещенные производные

Первым, и наиболее значимым представителем данной группы лигандов является трис(2-пиридил)фосфин – $(2\text{-Py})_3\text{P}$. Расположение Р-донорного атома в α -положении пиридинового ядра позволяет 2-пиридилфосфиновым лигандам проявлять широкое структурное разнообразие образуемых ими комплексов. В частности для $(2\text{-Py})_3\text{P}$ в литературе описаны *N*- и *P*-моодентатные [24–26], *P,N*-мостиковые [27], *N,N'*-хелатные [28] *N,P,N'*-пинцерные [29], *N,N'/P*-мостиковые [14], *N,N',N''*-триподальные [30], а также *N,N',N''/P*-способы координации [31].

В настоящее время существует несколько основных подходов к синтезу $(2\text{-Py})_3\text{P}$. Исторически первым методом (В. Дэвис и Ф. Манн), является действие PCl_3 на 2-пиридилмагнийбромид [32], однако выход $(2\text{-Py})_3\text{P}$ в этом случае составляет порядка 10%. Вместо магнийорганических соединений, сейчас предпочитают использовать 2-пиридиллитий, генерируемый *in situ* действием *n*BuLi на 2-бромпиридин в эфирном растворе. Согласно литературным источникам выход $(2\text{-Py})_3\text{P}$ в этом случае может достигать 60% [33].

Еще одним удобным способом, не требующим использования металлоорганических соединений, является взаимодействие 2-бромпиридина с красным фосфором в присутствии гидроксида калия (схема 1). В качестве растворителя используется ДМСО с небольшой добавкой воды. Выход $(2\text{-Py})_3\text{P}$, согласно первоисточнику, составляет 62% [26].

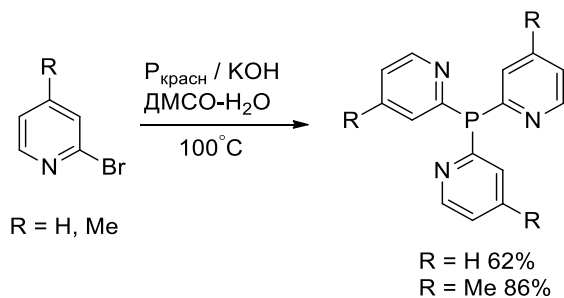


Схема 1. Синтез трис(2-пиридил)фосфинов в суперосновной среде ДМСО/КОН.

Стоит отметить, что данный подход помимо (2-Рy)₃P был успешно реализован лишь для (4-Ме-2-Рy)₃P [34].

1.1.1.1. Комплексы Си с трис(2-пиридил)фосфинами

В одной из первых работ, посвященных комплексам меди с (2-Рy)₃P, был описан комплекс бромида меди(II) «сэндвичевой» структуры, в котором координация (2-Рy)₃P осуществляется только за счет атомов азота [35] *N,N',N''*-триподальным способом. Интересно, что для его синтеза был применен метод ионообменной хроматографии, а не прямое взаимодействие (2-Рy)₃P с CuBr₂. Этот метод заключался в предварительном получении нитратного комплекса [Cu{(2-Рy)₃P}₂](NO₃)₂, взаимодействием (2-Рy)₃P с Cu(NO₃)₂·6H₂O в ацетоне, и его последующей хроматографии на анионите QAE Sephadex A25. Кристаллы соединения были выращены из водного раствора.

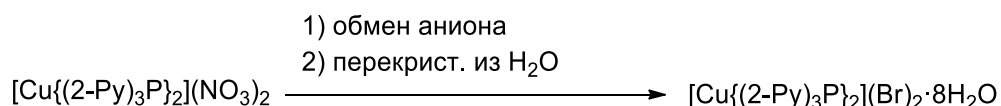


Схема 2. Синтез комплекса бромида меди(II) методом ионообменной хроматографии.

Атом меди в [Cu{(2-Рy)₃P}₂](Br)₂ имеет искаженное октаэдрическое окружение. Данные РСА показывают, что два расстояния Си–N значительно короче (~2.00Å) оставшихся четырех (~2.19Å). Таким образом, в комплексе наблюдается тетрагональное Ян-Теллеровское искажение, обусловленное в данном случае сжатием вдоль оси Z, что является достаточно редким явлением.

В статье [14] было показано, что прямое взаимодействие (2-Рy)₃P с CuCl₂·2H₂O в среде метанола и хлористого метилена, приводит к двухъядерному комплексу Си(I) (схема 3). Таким образом, в ходе этого взаимодействия происходит окислительно-восстановительная реакция в результате которой Си(II) восстанавливается до Си(I). В образующемся двухъядерном комплексе имеется кристаллографический центр инверсии. Этот комплекс, его бромидный и иодидный аналоги были синтезированы и детально исследованы и в нашей работе (раздел 3.1.1).

В то же время с CuSCN происходит образование одномерного координационного полимера (КП) (схема 3). Ввиду нерастворимости этого КП и

невозможности получения монокристаллического образца, его строение приводится на основании косвенных данных – ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Предполагается, что к атомам меди координированы две молекулы $(2\text{-Py})_3\text{P}$, одна из которых двумя атомами азота пиридинового ядра, вторая атомом фосфора. Завершает заполнение координационного окружения тиоцианатная группа, координирующаяся атомом азота (схема 3) [36].

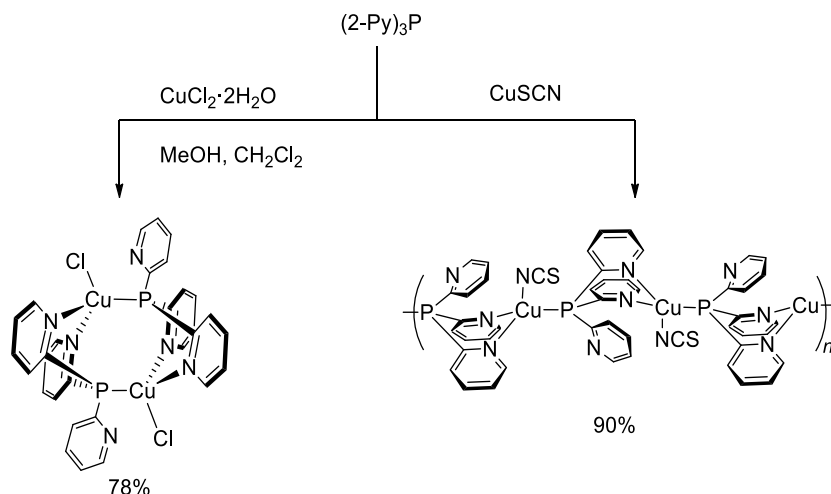


Схема 3. Синтез двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_2\text{Cl}_2]$ и КП с CuSCN .

В одной из недавних работ было показано, что взаимодействие $(2\text{-Py})_3\text{P}$ с CuI , в условиях сольвотермального синтеза, приводит к трехмерному МОКП [15]. Симметрически независимая часть этого МОКП содержит половину фрагмента Cu_4I_4 и одну молекулу $(2\text{-Py})_3\text{P}$ (схема 4).

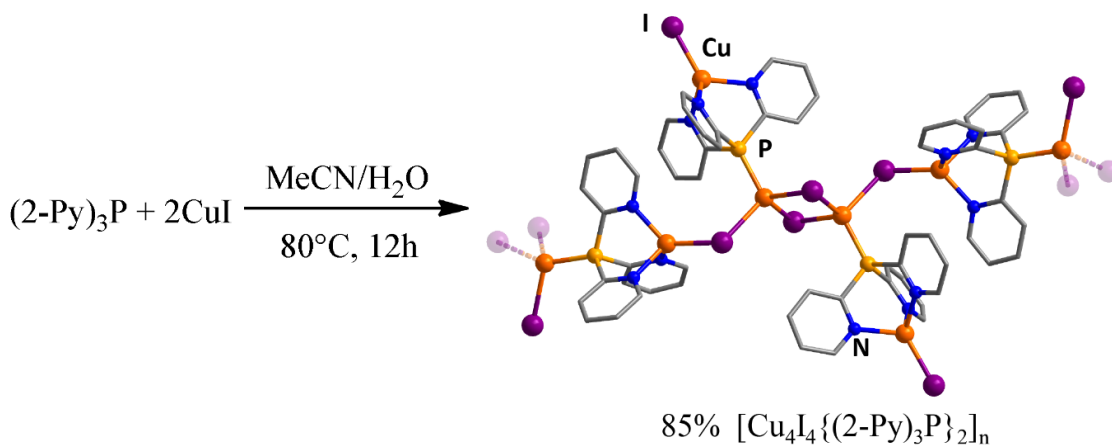


Схема 4. Синтез и повторяющийся структурный фрагмент МОКП на основе CuI .

Весьма интересные исследования были проведены относительно сенсорных свойств этого МОКП. Максимум эмиссии ФЛ соединения приходится на 580 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 470$ нм), при этом интенсивность эмиссии очень низкая. Понижение температуры

до 80 К приводит к небольшому батохромному сдвигу максимума до 590 нм и сильному повышению интенсивности ФЛ. Такое поведение авторы объяснили уменьшением вклада безызлучательных переходов связанных с колебательной релаксацией и изменением расстояний $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Впоследствии было установлено, что включение молекул некоторых хлорсодержащих растворителей (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), в пустоты этого МОКП, также приводит к сильному увеличению интенсивности ФЛ. Методом РСА удалось установить кристаллические структуры МОКП с включенными гостевыми молекулами. Благодаря этому были определены сайты связывания гостевых молекул, реализующиеся за счет слабых $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{H}\cdots\text{I}$ взаимодействий [15].

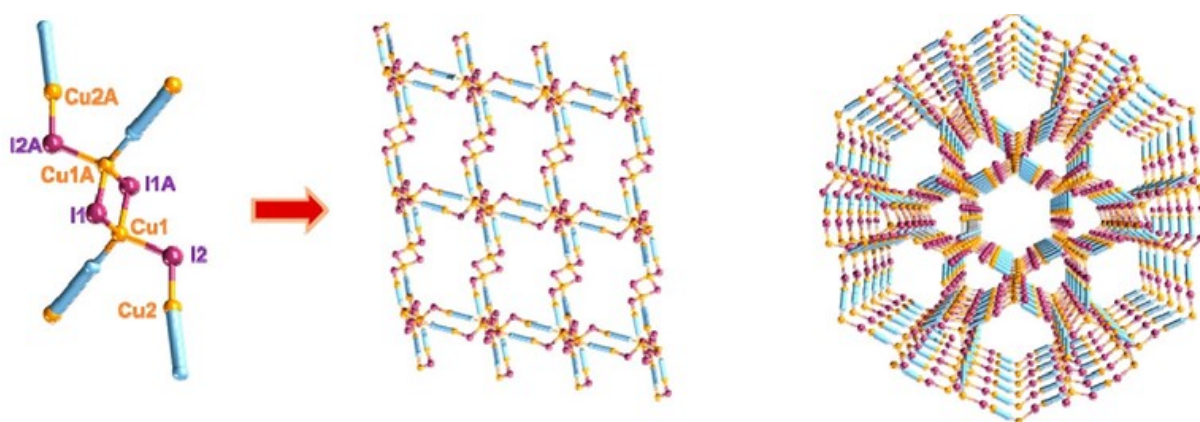


Рис. 2. Схематичное изображение повторяющегося структурного фрагмента и виды МОКП вдоль кристаллографических осей a и c [15].

В работе [31] были исследованы комплексы Fe(II) и Cu(I) на основе трис(6-метил-2-пиридил)фосфина – $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$. Целью этого исследования было изучение стерического влияния заместителей в шестом положении трис(2-пиридил)фосфинов. В работе продемонстрировано различие в поведении незамещенного $(2\text{-Py})_3\text{P}$ и замещенного $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$, а именно предпочтительное образование в первом случае «сэндвичевых», а во втором «полусэндвичевых» комплексов (рис. 3) на примере FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ и CuPF_6 . Было показано, что $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ при взаимодействии с $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$ образует двухъядерный комплекс (схема 5). К одному из его атомов меди координирована молекула $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$ триподальным N,N',N'' -способом, четвертое координационное место занято молекулой MeCN. Поскольку катион Cu(I) является более «мягким» по сравнению с

Fe(II), наблюдается дополнительная координация атома фосфора к фрагменту $[\text{Cu}(\text{MeCN})_3]^+$, таким образом $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$ выступает как P,N,N',N'' -донор.

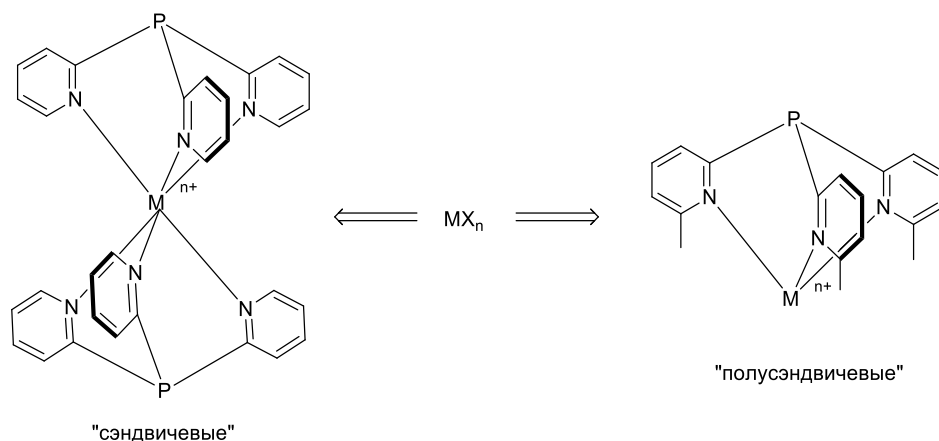


Рис. 3. Различия в координации $(2\text{-Py})_3\text{P}$ и $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$.

Помимо $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$, в работе [31] был синтезирован $(6\text{-Br-2-Py})_3\text{P}$, однако, комплексы на его основе получены не были. Авторы объясняют такой результат большей электронодефицитностью пиридиновых ядер в $(6\text{-Br-2-Py})_3\text{P}$ и плохой растворимостью этого фосфина [31]. Отметим, что в литературе описан единственный пример комплекса на основе $(6\text{-Br-2-Py})_3\text{P}$ – *цис*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{P}(6\text{-Br-2-Py})_3\text{-}\kappa^1\text{P}\}_2]$ [37].

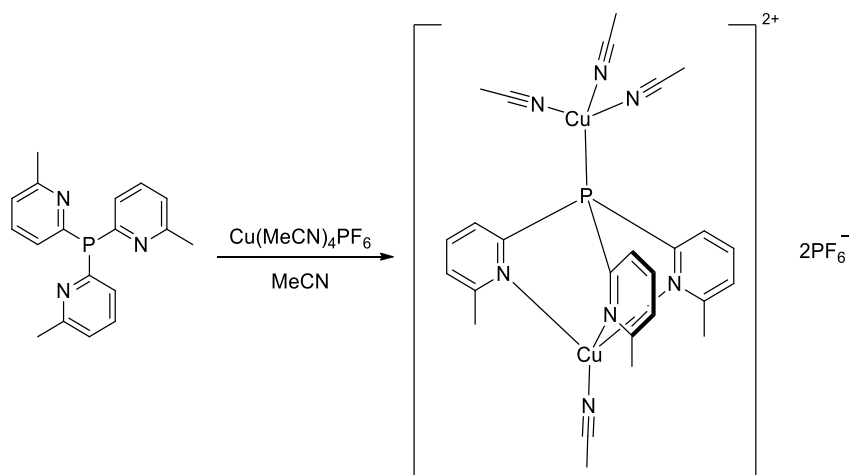


Схема 5. Образование комплекса гексафторфосфата меди(I) с $(6\text{-Me-2-Py})_3\text{P}$.

В более поздней работе [38] были исследованы комплексы Cu(II), а также Co(II) и Ni(II) на основе $(2\text{-Py})_3\text{P}$. Авторами продемонстрирована возможность образования как «сэндвичевых», так и «полусэндвичевых» структур с лигандами типа $(2\text{-Py})_3\text{PX}$, где X – неподеленная электронная пара или атом кислорода. На примере реакции $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2(\text{OH}_2)_2]$ с $(2\text{-Py})_3\text{P}$ было показано, что в зависимости от

соотношения реагентов, образуются либо «сэндвичевые», либо «полусэндвичевые» комплексы [39] (схема 6).

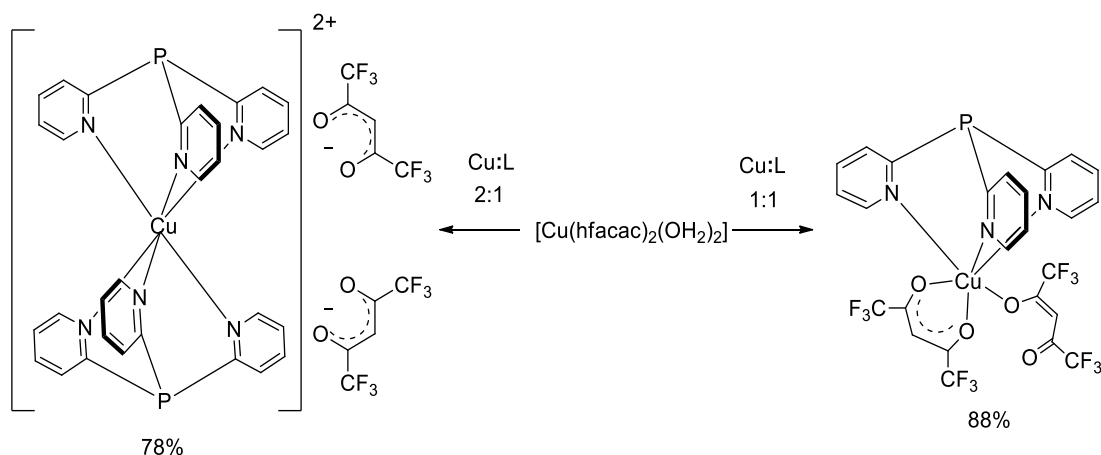


Схема 6. Образование «сэндвичевых» и «полусэндвичевых» комплексов Cu(II) в зависимости от соотношения Cu:L.

Недавно было сообщено о цвиттер-ионном комплексе на основе бромида меди(I) и (2-Рy)₃P [40]. Соединение было получено несколькими способами: 1) взаимодействие CuBr и (2-Рy)₃P в 10% НВr; 2) взаимодействие Cu₂O и (2-Рy)₃P в 10% НВr; 3) обработка двухъядерного комплекса [Cu₂{(2-Рy)₃P}Br] (см. раздел 3.1.1) 10% НВr.

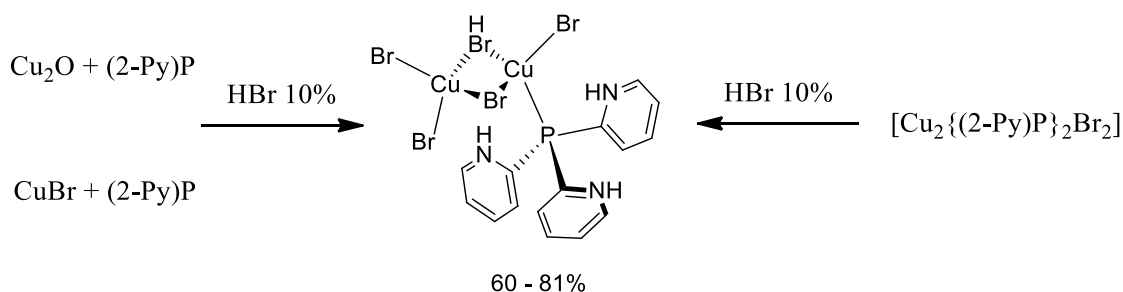


Схема 7. Способы синтеза цвиттер-ионного комплекса CuBr с протонированным (2-Рy)₃P.

В твердом состоянии при 77 К этот комплекс имеет широкую полосу эмиссии ФЛ с $\lambda_{\max} = 680$ нм. В спектре возбуждения ФЛ также присутствует одна широкая полоса ($\lambda_{\max} = 465$ нм). Повышение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности ФЛ без изменения положения максимумов эмиссии. Предполагается, что уменьшение интенсивности ФЛ связано с безызлучательными потерями за счет колебаний NH-групп. Затухание ФЛ при 77 К является моноэкспоненциальным с временем жизни 250 мкс. Согласно DFT расчетам, ВЗМО расположены на орбиталях

атомов меди и брома, а НСМО на протонированных пиридиновых кольцах. Таким образом было предложено, что ФЛ имеет характер переноса заряда по типу ${}^3(M + Hal)LCT$.

1.1.1.2. Комплексы Ag(I) с трис(2-пиридил)фосфинами

В работе [12] было показано, что взаимодействие $(2-Py)_3P$ с AgX ($X = OTf, BF_4, PF_6$) приводит к образованию уникальных пятиядерных комплексов (рис. 4а) с общей формулой $[Ag@Ag_4\{(2-Py)_3P\}_4(X)_n(L_{an})_m]X_{5-n}$ где $X = OTf, BF_4, PF_6$, а L_{an} – вспомогательный лиганд. В случае $AgCl$ происходит образование двухъядерного комплекса (рис. 4б), молекулярное строение которого подобно известному комплексу $[Cu_2\{(2-Py)_3P\}_2Cl]$ [14]. В статье приведен один пример пятиядерного $Ag@Ag_4$ комплекса с разными анионами ($4BF_4^-$ и PF_6^-). В основе структуры этого ряда соединений лежит тетраэдрический кластер из четырех атомов серебра, в центр которого вписан пятый атом серебра (рис. 4а).

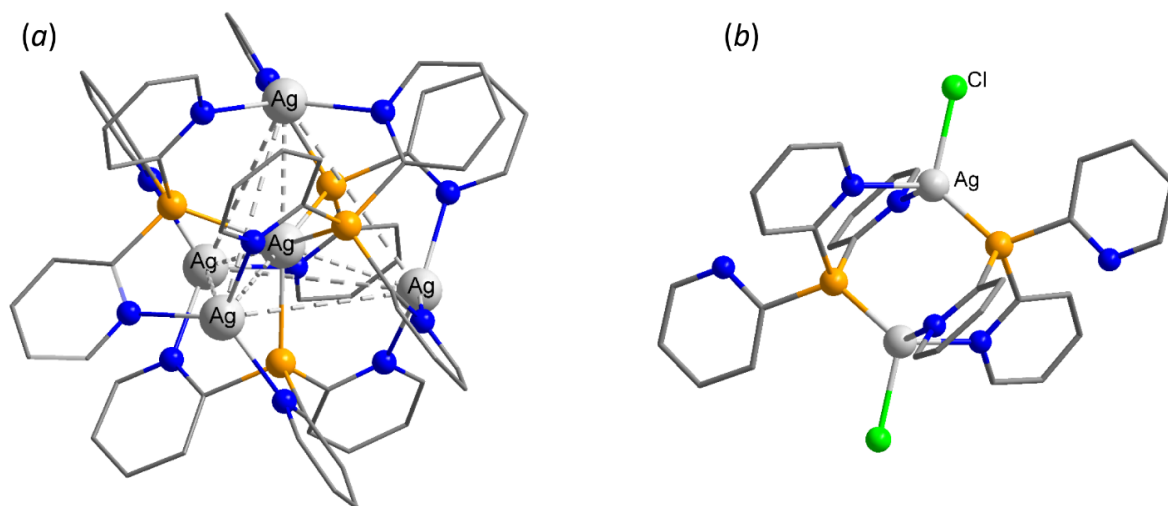


Рис. 4. Строение катионных кластеров $[Ag@Ag_4\{(2-Py)_3P\}_4]^{5+}$ (a) и двухъядерного комплекса $[Ag_2\{(2-Py)_3P\}_2Cl_2]$ (b).

К центральному атому серебра координируются четыре молекулы $(2-Py)_3P$ через атом фосфора, а пиридиновые кольца от лигандов координированы к периферийным атомам серебра, расположенным в вершинах тетраэдра. Атомы азота от пиридиновых колец, таким образом, лежат в вершинах икосаэдра.

В твердом состоянии серия $Ag@Ag_4$ комплексов обладает умеренной ФЛ, максимум эмиссии которой находится в диапазоне 470–510 нм, а квантовые выходы

составляют от 2 до 24%. Предположительно ФЛ обусловлена переносом заряда с металла на лиганд (MLCT).

Более поздняя работа [13] посвящена комплексам AgSCN на основе (2-Рy)₃P. Было показано, что взаимодействие (2-Рy)₃P с AgSCN в среде CH₂Cl₂ или CHCl₃, при молярном соотношении 3:2, приводит к двухъядерному комплексу [Ag₂{(2-Рy)₃P}₃(SCN)₂] с выходом около 90% (схема 8).

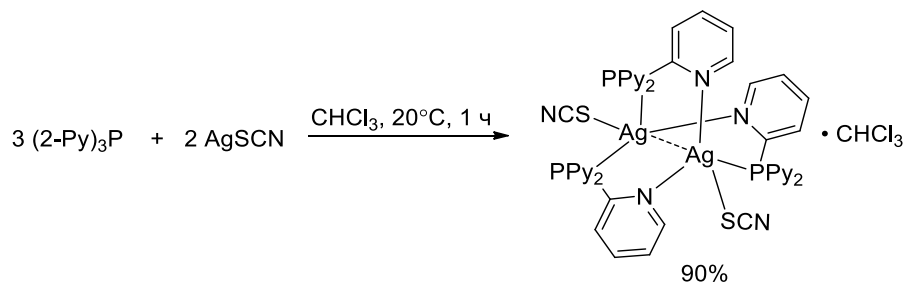


Схема 8. Образование комплекса AgSCN с (2-Рy)₃P.

В этом комплексе два атома серебра связаны *P,N*-мостиковым способом посредством трех молекул (2-Рy)₃P по типу «голова к хвосту», при этом образование изомера «голова к голове» не наблюдается. В ацетонитриле же, вне зависимости от соотношения реагентов, кристаллизуется только одноядерный комплекс [Ag{(2-Рy)₃P}₃SCN]. Таким образом, природа растворителя и условия кристаллизации определяют строение продукта реакции. Наиболее интересным в этом случае является двухъядерный комплекс, поскольку в сольватированном состоянии обладает выраженной ФЛ с максимумом эмиссии на 478 нм. Его десольватация, протекающая при температуре от 100°C до 125°C, приводит к резкому ослаблению интенсивности ФЛ, а максимум эмиссии при этом сдвигается до 469 нм. Если же десольватированный образец комплекса поместить в камеру с парами хлороформа или хлористого метилена, то спустя 5 минут эмиссия восстанавливается и соединение снова переходит в сольватную форму.

1.1.1.3. Комплексы Au(I) с трис(2-пиридил)фосфинами

Первое комплексное соединение Au(I), полученное на основе (2-Рy)₃P было описано в 1987 году [25]. Оно относится к хорошо известному и распространенному классу линейных фосфиновых комплексов типа [Au(L)Cl], где L это фосфиновый лиганд, координированный *P*-монодентатным способом. Авторами работы были структурно охарактеризованы две кристаллические фазы [Au{(2-Рy)₃P}Cl].

В работе 1997 года [41] описан синтез металлоорганических линейных комплексов $[\text{Au}(\text{L})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ на основе $(2\text{-Py})_3\text{P}$ и $(2\text{-Py})_2\text{PhP}$ (L). Соединения были получены действием соответствующего фосфина на $[\text{Au}(\text{tht})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ и охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Используя линейные комплексы $[\text{Au}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ и $[\text{Au}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}\text{Cl}]$ в качестве металлолигандов в реакции с $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ или $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NBD})]$, был осуществлен синтез гетерометаллических карбонильных комплексов Mo(0). Координация молибдена происходит по трем атомам азота пиридиновых колец $(2\text{-Py})_3\text{P}$ (схема 9а).

В статье [42] сообщается о гетерометаллических комплексах Au(I)-Rh(I). Как и в описанном выше случае металлолигандами для их синтеза выступали $[\text{Au}(\text{L})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (L = $(2\text{-Py})_3\text{P}$ и $(2\text{-Py})_2\text{PhP}$), а в качестве источника Rh(I) были использованы диолефиновые комплексы $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$ и $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TFB})_2]$. Целевые соединения были синтезированы последовательным действием TIBF₄ и $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{L})]$ на соответствующие диолефиновые комплексы (схема 9b).

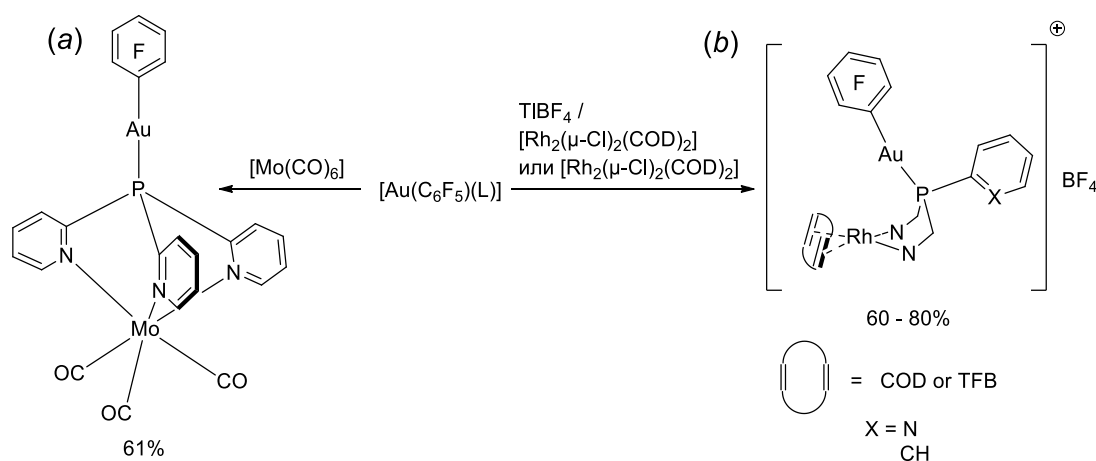


Схема 9. Гетерометаллические комплексы Au(I)-Mo(0) (a) и Au(I)-Rh(I) (b) на основе $(2\text{-Py})_3\text{P}$.

Роль TIBF₄ в этом случае состоит в отрыве ионов Cl⁻ от диолефинового комплекса с образованием более лабильной промежуточной формы $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{solv})_2]^+$ или $[\text{Rh}(\text{TFB})(\text{solv})_2]^+$, где solv – молекулы растворителя. Далее происходит обмен двух координированных молекул растворителя на $[\text{Au}(\text{L})(\text{C}_6\text{F}_5)]$. Координация к родию осуществляется за счет свободных атомов азота пиридиновых ядер металлолиганда $[\text{Au}(\text{L})(\text{C}_6\text{F}_5)]$.

Методом РСА был охарактеризован комплекс с $L = (2\text{-Py})_2\text{PhP}$, принадлежность остальных соединений к аналогичному конфигурационному ряду была подтверждена спектральными методами. Авторами было показано, что в случае $L = (2\text{-Py})_3\text{P}$ и диолефина = TFB соответствующий гетерометаллический комплекс $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Au}\{\mu\text{-P}(2\text{-Py})_3\}\text{Rh}(\text{TFB})]^+$ в растворе существует в двух формах (схема 10). В первой форме координация атома Rh осуществляется двумя атомами азота пиридиновых ядер ($\kappa^2\text{-N}$ -способ), а во второй – всеми тремя ($\kappa^3\text{-N}$ -способ). Подобное поведение – существование в растворе двух изомеров не наблюдается в случае COD-производного.

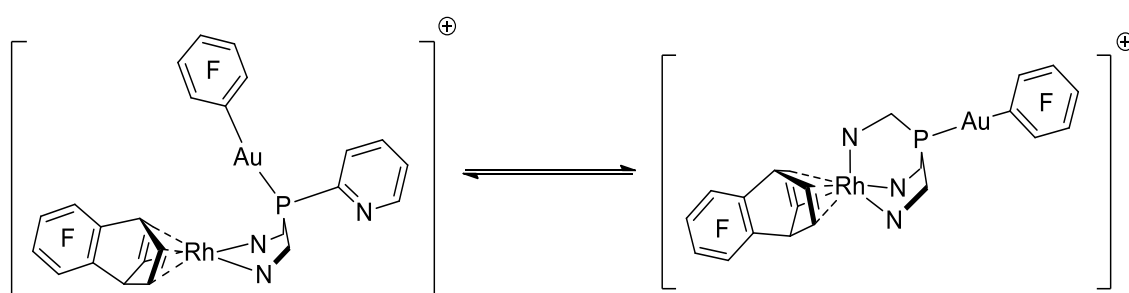


Схема 10. Равновесные формы $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Au}(\mu\text{-L})\text{Rh}(\text{COD})](\text{BF}_4)$ в растворе CDCl_3 .

В недавней работе сообщалось о смешанолигандных комплексах ацетиленидов $\text{Au}(\text{I})$ с $(2\text{-Py})_3\text{P}$ (схема 11) [43]. Кристаллические структуры соединений $[(2\text{-Py})_3\text{PAu}\text{C}\equiv\text{CR}]$ с $\text{R} = \text{Ph}$ и CPh_2OH были установлены методом РСА. Атомы золота в этих соединениях имеют линейное координационное окружение, что является типичным для фосфиновых комплексов ацетиленидов $\text{Au}(\text{I})$. Наличие свободных N -донорных атомов от пиридиновых колец, а также тройных $\text{C}\equiv\text{C}$ связей от ацетиленовых фрагментов позволило использовать их в качестве металлолигандов для сборки гетерометаллических КП. Так, при взаимодействии $[(2\text{-Py})_3\text{PAu}\text{C}\equiv\text{CR}]$ с гексафторфосфатом либо тетрафторборатом меди(I), в ацетонитриле, происходит координация трех атомов азота от пиридиновых ядер одного металлолиганда и $\text{C}\equiv\text{C}$ фрагмента от второго металлолиганда к атому меди. В результате этого из раствора кристаллизуются одномерные КП, в структуре которых присутствуют повторяющиеся $(\text{Au-P}(\text{Py})_3)\text{-Cu-}(\eta^2\text{-CuC}\equiv\text{C})$ фрагменты. Окружение атома золота в гетерометаллическом полимере уже не является линейным, искажение обусловлено η^2 -координацией $\text{C}\equiv\text{C}$ фрагмента к атому меди.

В растворе все полученные ацетиленидные комплексы Au(I) не проявляют ФЛ, а в твердом состоянии обладают очень слабой синей эмиссией. Производное 1,3,5-триэтилбензола имеет зеленую ($\lambda_{\max} \sim 510$ нм), а КП на основе [(2-Py)₃PAuC≡CR] с R = Ph и Ph₂(OH)C относительно слабую желтую ФЛ с максимумами эмиссии на 554 и 548 нм соответственно. Спектры возбуждения ФЛ этих КП имеют идентичные неразрешенные полосы в диапазоне 300–500 нм с максимумами на 330 нм. Охлаждение образцов этих КП приводит к сильному увеличению интенсивности ФЛ, с сохранением времени жизни послесвечения, что исключает ТАЗФ как возможный механизм ФЛ.

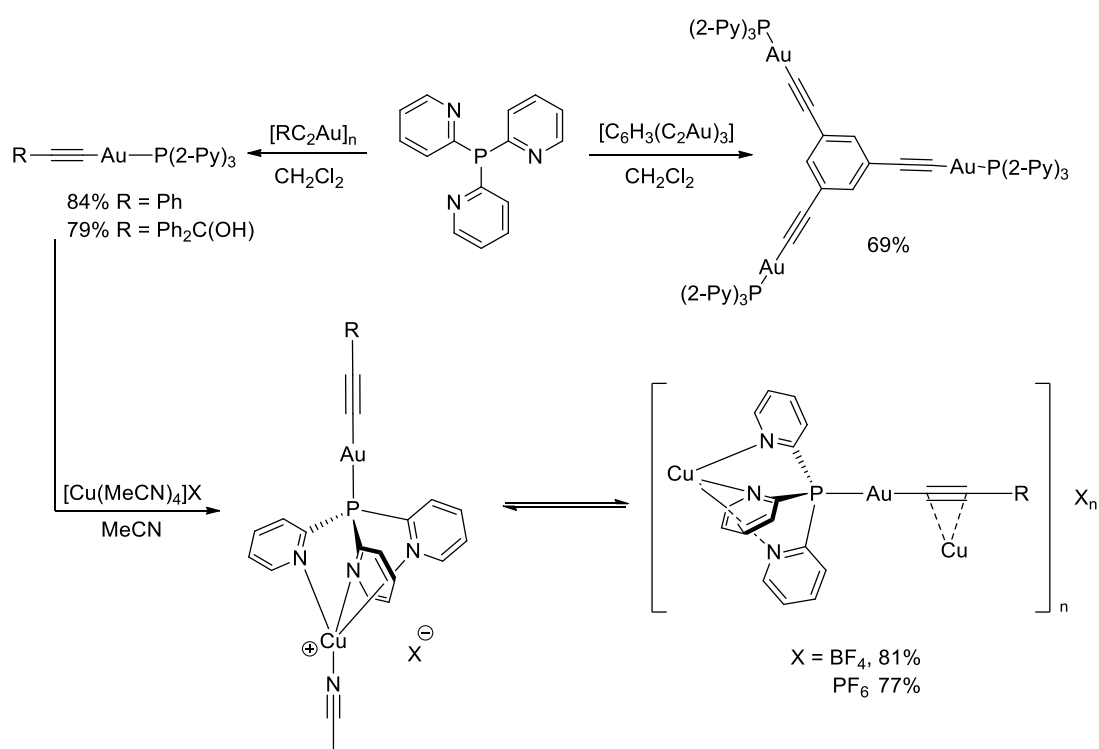


Схема 11. Синтез гомо- и гетерометаллических ацетиленидных комплексов на основе (2-Ру)₃Р.

1.1.2. Трис(3-пиридил)фосфин - (3-Ру)₃Р и трис(4-пиридил)фосфин - (4-Ру)₃Р

Препаративный метод получения (3-Ру)₃Р и (4-Ру)₃Р был описан в работе [44]. Более ранние попытки синтеза этих фосфинов по реакции соответствующего магнийорганического реагента с PCl₃ (способ Дэвиса и Манна) приводили к неудовлетворительным выходам (около 7% для (3-Ру)₃Р) [45]. Разработка надежного метода синтеза (3-Ру)₃Р и (4-Ру)₃Р была вызвана интересом в поиске водорастворимых лигандов и комплексов на их основе, которые могли бы стать

перспективными гомогенными катализаторами и противоопухолевыми препаратами. В работе Р. Боуина и соавторов [44] были определены оптимальные условия синтеза этих фосфинов, использование добавки ТМЭДА и проведение реакции при температуре -115°C . В этих условиях удалось выделить $(3\text{-Py})_3\text{P}$ и $(4\text{-Py})_3\text{P}$ с выходом 47 и 49% соответственно. В литературе имеется и более поздняя работа, в которой $(4\text{-Py})_3\text{P}$ был приготовлен из 4-иодпиридина с помощью реагента «турбо» Гриньяра ($i\text{-PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$) с выходом 45% [46].

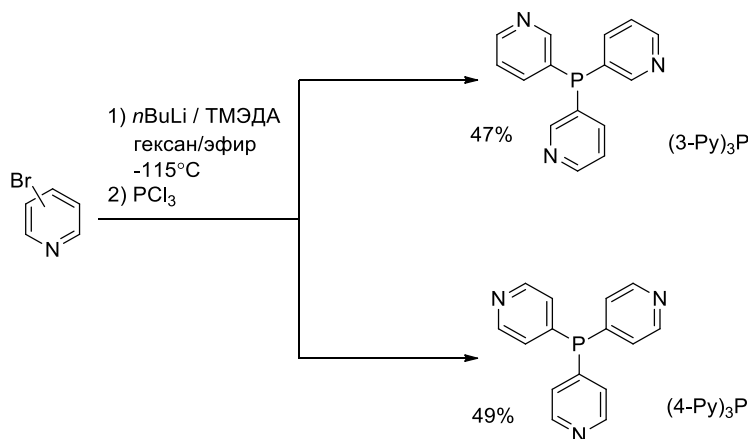


Схема 12. Синтез $(3\text{-Py})_3\text{P}$ и $(4\text{-Py})_3\text{P}$.

1.1.2.1. Комплексы с $(3\text{-Py})_3\text{P}$ и $(4\text{-Py})_3\text{P}$

КБСД насчитывает 11 структур с $(3\text{-Py})_3\text{P}$, основная часть из которых представлена комплексами типа $[2\text{Fe}_2\text{S}]$ -гидрогеназ [47, 48]. Весьма интересные работы были проведены в области каталитического гидроформилирования с использованием $(3\text{-Py})_3\text{P}$ [49, 50]. Роль $(3\text{-Py})_3\text{P}$ заключалась в координации к стерически объемным порфиринам цинка(II) атомами азота пиридиновых колец и дальнейшему связыванию этой стерически-нагруженной системы с каталитически активным центром на основе родия(I) через связь Rh-P .

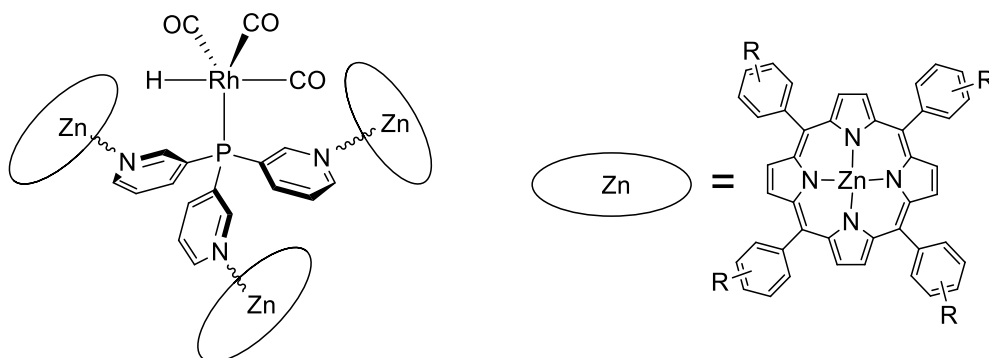


Рис. 5. Схематичное изображение каталитически активного комплекса родия(I).

Использование катализаторов такого типа позволило повысить региоселективность процесса гидроформилирования, а в случае хиральных заместителей в порфиринате – и стереоселективность [50].

Согласно КБСД, известно всего две структуры комплексов металлов 11 группы с $(3\text{-Py})_3\text{P}$. Первая из них представляет собой линейный комплекс хлорида золота(I) (рис. 6a). В основе второй структуры также лежит линейный комплекс $[\text{Au}\{(3\text{-Py})_3\text{P}\}\text{Cl}]$, два атома азота пиридиновых ядер которого координированы к молекулам комплекса цинка(II) с основанием Шиффа на основе салицилового альдегида (рис. 6b).

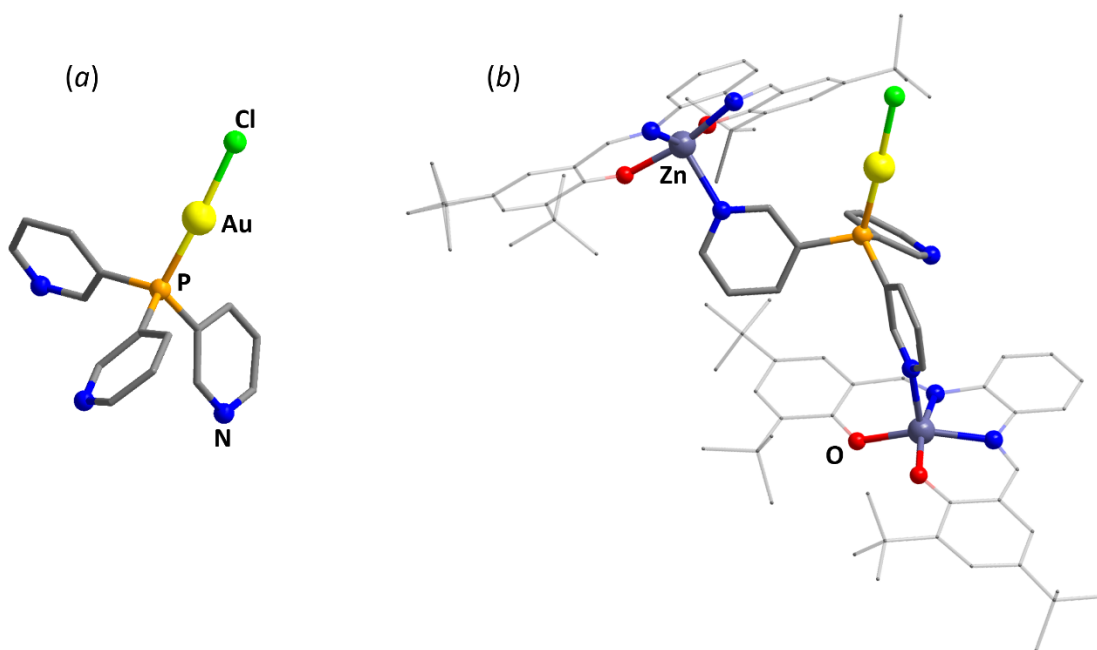


Рис. 6. Линейный комплекс $[\text{Au}\{(3\text{-Py})_3\text{P}\}\text{Cl}]$ (a) и гетерометаллический комплекс на его основе (b).

Таким образом, основное число работ по комплексам с $(3\text{-Py})_3\text{P}$ посвящено его использованию как лиганда-темплата в супрамолекулярном катализе, либо как лиганда в комплексах типа $[2\text{Fe}2\text{S}]$ -гидрогеназ. Это, прежде всего, связано с особым относительным расположением донорных атомов и достаточной жесткостью данного фосфина.

Из всех трис(пиридил)фосфиновых лигандов, $(4\text{-Py})_3\text{P}$ имеет наименьшее число структурно охарактеризованных комплексов. Как и в случае $(3\text{-Py})_3\text{P}$, этот фосфин использовали в качестве лиганда-темплата для сборки супрамолекулярных систем из замещенных цинковых порфиринов и комплексов с основаниями Шиффа [51,

52], связанных с $(4\text{-Py})_3\text{P}$ посредством Zn-N координации. Полученные системы были исследованы как катализаторы гидроформилирования октена-1.

В настоящее время известен лишь один структурно охарактеризованный комплекс $(4\text{-Py})_3\text{P}$ с металлами 11 группы – $[\text{Au}\{(4\text{-Py})_3\text{P}\}\text{Cl}]$, выделенный в виде сольвата с толуолом [53]. Работа, в результате которой он был получен, также относится к области супрамолекулярного катализа. В частности этот комплекс золота был получен для изучения его энергии связывания при внедрении в тетраэдрический каркас на основе замещенного порфирина цинка(II) и железа(II).

1.1.3. Трис(пиридил)фосфины с алифатическим линкером между атомами фосфора и пиридиновым ядром

1.1.3.1. Трис(2-пиколил)фосфин и комплексы Cu(I) на его основе

Трис(2-пиколил)фосфин был впервые синтезирован в 1967 году взаимодействием 2-пиколиллития ($2\text{-PyCH}_2\text{Li}$) с PCl_3 в эфирном растворе при -40°C (схема 13). Выход фосфина составил не более 5% и он был охарактеризован лишь элементным анализом [54]. В 2013 году вышла работа, в которой сообщалось о первом успешном синтезе Pic_3P с выходом 76%. Авторами был использован подход, в котором первоначально получали триметилсилильное производное 2-пиколина ($2\text{-PyCH}_2\text{SiMe}_3$), в дальнейшем $2\text{-PyCH}_2\text{SiMe}_3$ вводили во взаимодействие с PCl_3 (схема 13). В этой же работе были получены и комплексы железа(II), хрома(III) и рутения(II) с Pic_3P [55]. Известно, что некоторые метилзамещенные в пиридиновом кольце пиколилфосфины могут быть синтезированы аналогичным образом [56].

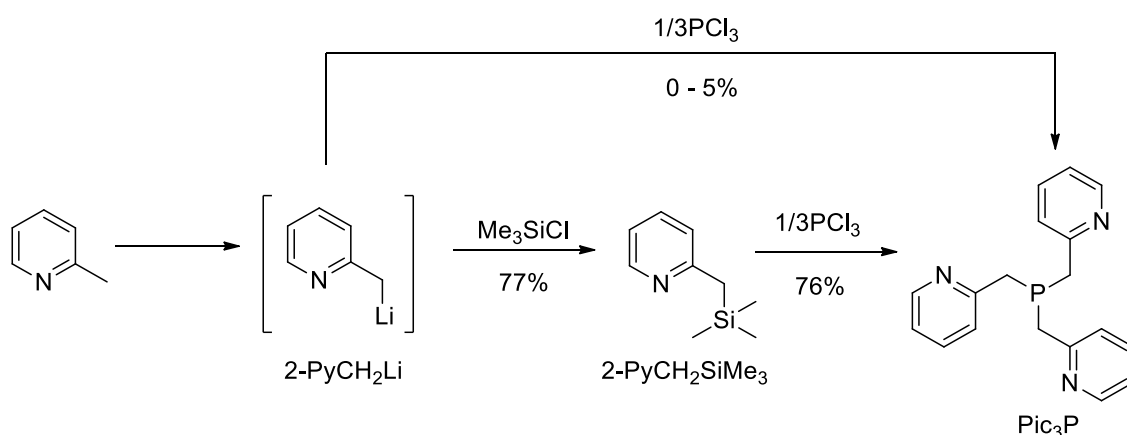


Схема 13. Методы синтеза Pic_3P .

КБСД не содержит сведений о комплексах металлов подгруппы меди с трис(пиколилил)фосфинами, однако имеются работы по комплексам с Ph_2PPic и его замещенными [57–59]. Некоторые результаты по комплексообразованию замещенных трис(пиколилил)фосфинов были представлены в недавней PhD диссертации С. Линерт, появившейся в открытом доступе в 2021 году [60]. В этой работе были получены комплексы галогенидов меди(I) с замещенными трис(пиколил)фосфинами на основе лутидина (Lut_3P) и симметричного коллидина (Col_3P). Для исследования взаимодействия этих лигандов с CuCl первоначально было взято соотношение реагентов 1:1, однако после получения кристаллов рентгеновского качества и установления структуры было показано, что соотношение металл-лиганд в образующемся комплексе составляет 3:1 (схема 14).

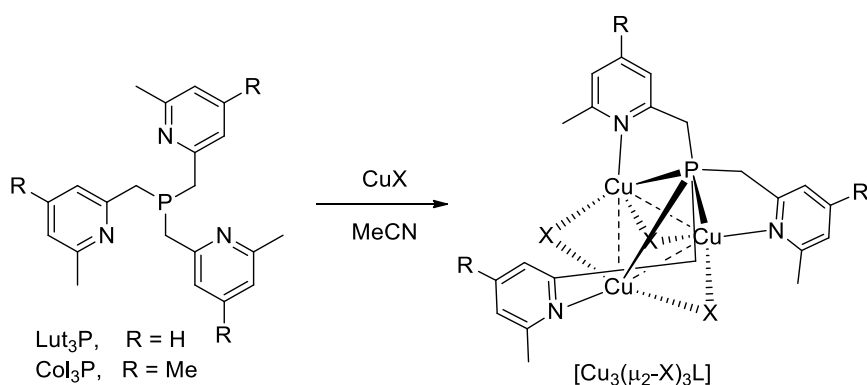


Схема 14. Образование трехъядерных комплексов CuHal с метилзамещенными трис(2-пиколил)фосфинами.

Таким образом, используя в дальнейшем нужное соотношение реагентов, были синтезированы остальные соединения этого ряда с CuI и CuBr . Полученные комплексы нерастворимы в неполярных органических растворителях, но имеют небольшую растворимость в MeCN , которая повышается при нагревании.

В основе своей структуры данный ряд соединений имеет трехъядерный $\text{Cu}_3(\mu_2\text{-X})_3$ фрагмент, к которому координирована молекула соответствующего лиганда, расстояния между атомами меди в этом фрагменте лежат в интервале от 2.5 до 2.7 Å. Атом фосфора располагается над плоскостью из атомов меди, и имеет в зависимости от природы галогена различные расстояния Cu-P . Например, в комплексе $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Col}_3\text{P}]$ одно из расстояний Cu-P значительно короче двух остальных (около 2.24 Å, против 2.8 и 2.9 Å), в то же время в $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Lut}_3\text{P}]$ эти расстояния лежат в диапазоне 2.42-2.59 Å. Таким образом, в первом случае атом

фосфора связан только с одним из атомов меди, а во втором случае расстояния Cu–P попадают в диапазон типичный для мостиковых фосфинов, что указывает на одновременное связывание всех трех атомов меди с атомом фосфора.

В твердом состоянии $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Lu}_3\text{P}]$, а также комплексы CuBr и CuI на основе CoI_3P обладают слабоинтенсивной ФЛ. Так, $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Lu}_3\text{P}]$ в УФ свете имеет слабое свечение с максимумом эмиссии на 481 нм.

Структурно-родственные комплексы с ядром $\text{Cu}_3(\mu_2\text{-X})_3$, в которых реализуется μ_3 -мостиковая координация атома P, были получены нами в 2019 г и опубликованы в 2021 г [61] (подробнее см. раздел 3.3.2).

Комплексов с изомерными трис(3-пиколил)фосфинами и трис(4-пиколил)фосфинами, как и самих фосфинов, в литературе и КБСД не обнаружено.

1.1.3.2. Трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин и комплексы на его основе

Первое сообщение о $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ появилось в работе 1997 года [62], где он был синтезирован присоединением 2-(2-пиридил)этилфосфина к 2-винилпиридину в присутствии *t*BuOK как основного катализатора. В этой же работе были получены его комплексы с PdCl_2 , структура которых, однако, не установлена. Другим методом синтеза $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ является прямое взаимодействие PH_3 с 2-винилпиридином в суперосновной среде [63]. Используя аналогичный подход, могут быть получены трис[2-(6-метил-4-пиридил)этил]фосфин и трис[2-(4-пиридил)этил]фосфин [64].

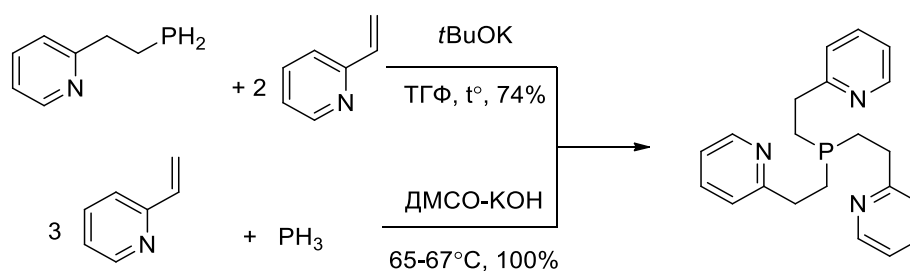


Схема 15. Синтез трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина – $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$.

До выполнения данной работы в литературе не имелось примеров комплексов металлов 11 группы с $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$, но были получены гомо- и гетерометаллические комплексы с дифенил[2-(2-пиридил)этил]фосфином [65–67].

1.2. Трис(пиримидил)фосфиновые лиганды

Еще одним потенциально перспективным классом *P,N,N',N''*-донорных лигандов являются трис(пиримидил)фосфины. Несмотря на то что в литературе

имеется достаточно большое число работ, посвященных комплексным соединениям с (2-пиримидил)дифенилфосфином [68–71], практически отсутствуют примеры комплексных соединений на основе трис(пиримидил)фосфинов. Такой пробел, вероятно, связан с применением достаточно дорогого и пирофорного реагента как $P(SiMe_3)_3$ в синтезе трис(2-пиримидил)фосфина, поскольку использование стандартной схемы через литийорганическое производное в этом случае не приводит к желаемому результату. Единственный упоминающийся в литературе метод получения этого фосфина заключается во взаимодействии $P(SiMe_3)_3$ с 2-хлорпиримидином в присутствии фторида калия и 18-краун-6-эфира. Авторами этой же работы были исследованы каталитические свойства комплексов $Pd(II)$ с $(2-Pm)_3P$ в реакции Хека [72].

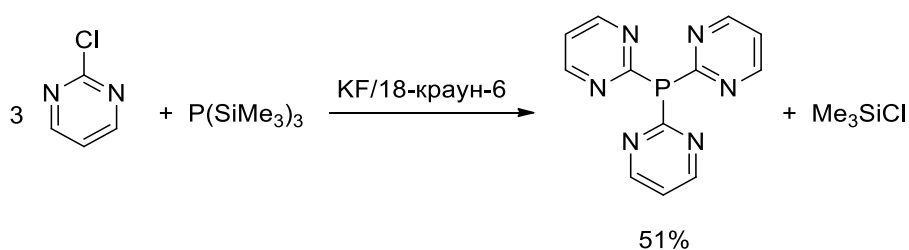


Схема 16. Синтез $(2-Pm)_3P$.

1.3. Трис(азолил)фосфиновые лиганды

1.3.1. Трис(имидазолил)фосфины и их замещенные производные

Наибольшее распространение среди трис(имидазолил)фосфиновых лигандов получили производные $(2-Im)_3P$ [73–75]. Прежде всего, это связано с тем, что ряд важных природных веществ и металлоферментов в качестве активного центра имеют в своей структуре фрагменты, в которых к атомам металлов координированы имидазольные кольца от гистидина. Как следствие, этот факт подталкивает к поиску синтетических аналогов с похожими структурными мотивами и функциональными свойствами [76, 77].

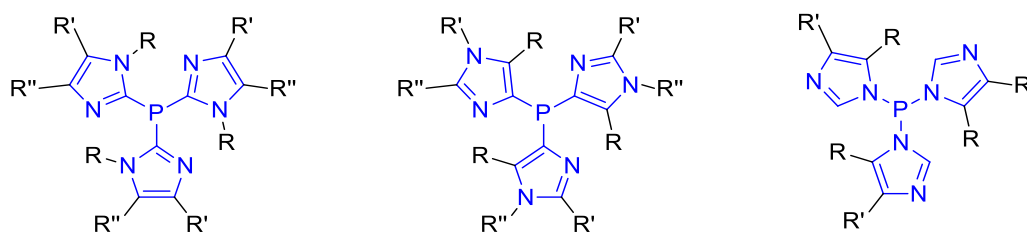


Рис. 7. Производные $(2-Im)_3P$, $(4-Im)_3P$ и $(4-Im)_3P$.

Еще одним фактором, способствовавшим развитию координационной химии трис(имидазолил)фосфиновых лигандов, является сравнительно легкая «настройка» их гидрофильно-гидрофобных свойств, достигаемая за счет варьирования заместителей в имидазольных кольцах.

Три основных подхода к синтезу $(1-R-2-Im)_3P$ представлены на схеме 17. В работе [78] было продемонстрировано, что взаимодействие соответствующего триметилсилильного производного имидазола с PCl_3 приводит к $(1-Me-2-Im)_3P$ с выходом 66% (схема 17). Стоит отметить, что прямая реакция PCl_3 с 2-имидазолиллитиевым производным была тоже успешно использована для синтеза подобных фосфинов [79]. Использование защитных групп в первом положении имидазольного цикла позволяет получить незамещенный $(2-Im)_3P$ и другие имидазолилфосфины со свободным NH-фрагментом [80]. Другой метод синтеза (2-имидазолил)фосфинов, предложенный в работе А. Толмачева и соавторов [81], предполагает непосредственное взаимодействие 1-алкилимидазолов с PCl_3 в присутствии Et_3N в среде пиридина.

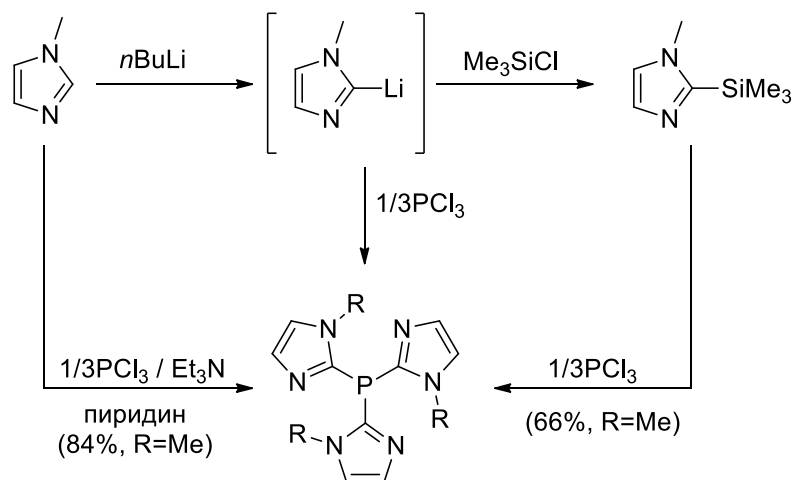


Схема 17. Методы синтеза трис(2-имидазолил)фосфинов.

Различные замещенные трис(4(5)-имидазолил)фосфины нашли достаточно широкое распространение в координационной химии [82–84]. Основным методом их синтеза является взаимодействие соответствующих литийорганических производных с PCl_3 . Для синтеза фосфинов, не содержащих заместителей в первом положении имидазольного кольца, используют защитные группы [85]. В качестве примера на схеме 18 показан синтез трис(2-изопропил-4(5)-имидазолил)фосфина [74].

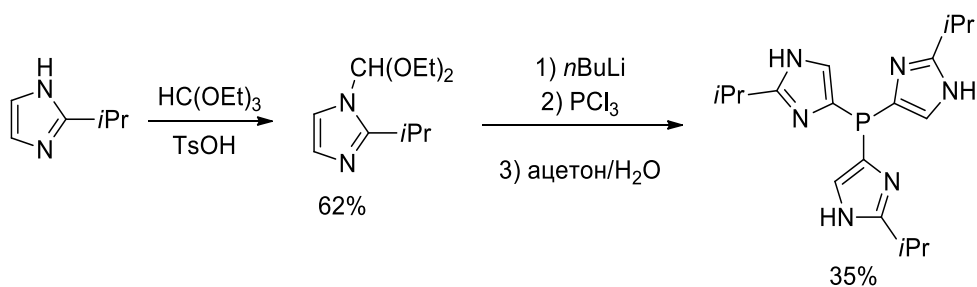


Схема 18. Синтез (2-*i*Pr-4(5)-Im)₃P с использованием защитной группы.

1.3.1.1. Комплексы *Cu* трис(имидазолил)фосфинами

В одной из работ [79] для создания модельных соединений, имеющих Cu-гемоцианиновый фрагмент, были исследованы комплексы меди с имидазолилфосфиновыми лигандами. В частности, на основе (1-Et-4-*i*Pr-2-Im)₃P был получен и структурно охарактеризован комплекс с гексафторфосфатом меди(I) (схема 19), а также комплекс хлорида меди(I).

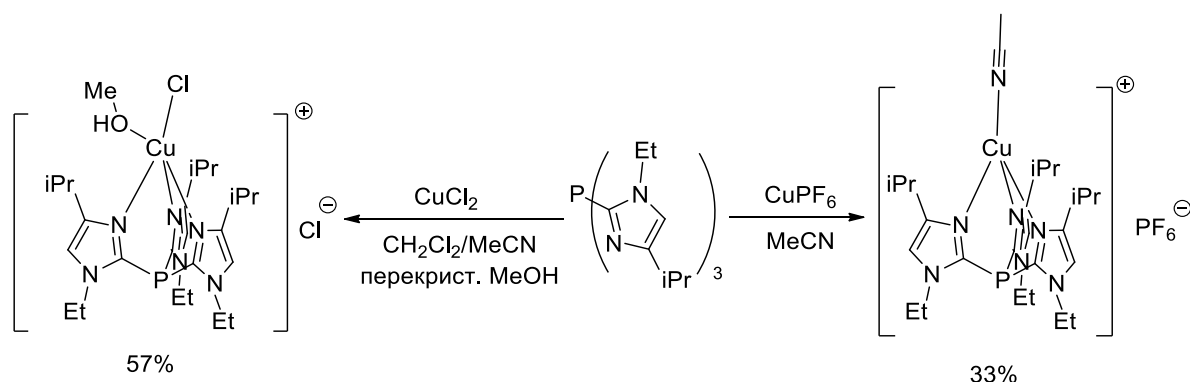


Схема 19. Комплексы меди с (1-Et-4-*i*Pr-2-Im)₃P.

В этой же работе были синтезированы и другие подобные комплексы с разными анионами и заместителями в 1- и 4-положениях имидазольного цикла. Несмотря на то что не все соединения были структурно охарактеризованы, по всем спектральным характеристикам и элементному анализу они относятся к одному конфигурационному ряду и соответствуют составу [Cu(1-R-4-R'-2-Im)₃PMeCN]X, либо [Cu(1-R-4-R'-2-Im)₃P]Cl. Кроме того, в литературе был описан комплекс хлорида меди(II) с (1-Et-4-*i*Pr-2-Im)₃P, в котором атом меди имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение (схема 19) [86].

Ряд комплексов типа [Cu(1-R-4-R'-2-Im)₃P(MeCN)]BF₄ описан в работе [87]. Интерес к таким соединениям вызван их способностью связывать молекулярный кислород, подобно тому как это реализуется с гемоцианином и ферментами типа

тирозиназ. Это свойство может быть использовано для окисления некоторых органических соединений, по аналогии с тем как это делают ферменты тирозиназы. При пропускании кислорода в раствор указанных комплексов в хлористом метиле или метаноле при -78°C происходит связывание молекулы O_2 , цвет раствора при этом изменяется с бесцветного на фиолетовый. В результате этой реакции образуется пероксидный комплекс меди(II) (схема 20), который разлагается при нагревании раствора.

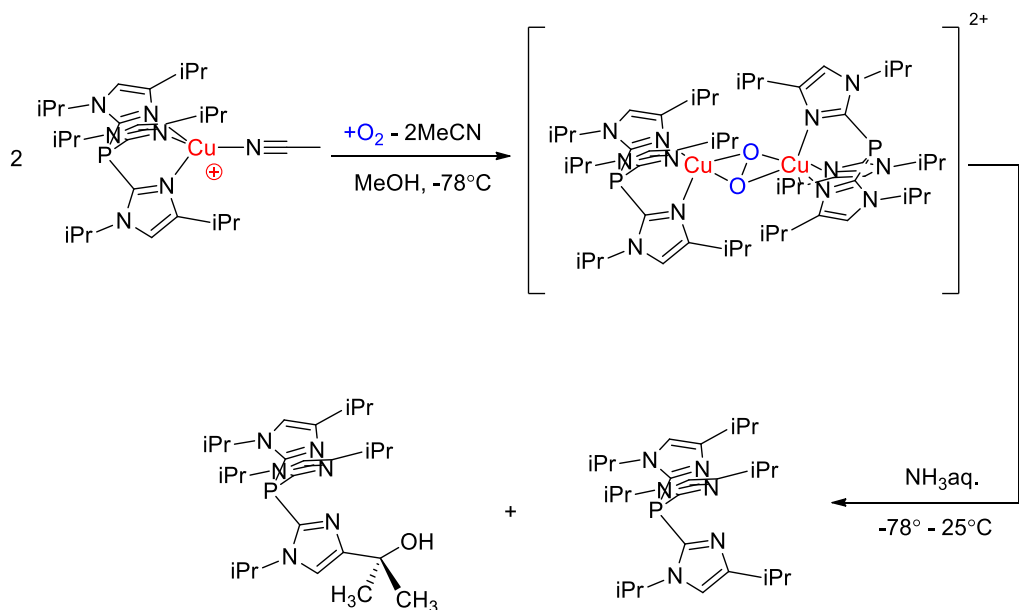


Схема 20. Связывание молекулярного кислорода комплексом $[\text{Cu}(1,4\text{-iPr}_2\text{-2-Im})_3\text{P}(\text{MeCN})]\text{X}$ и последующее окислительное разложение пероксидного димера.

Авторами показано, что стабильность таких пероксидных комплексов зависит от природы заместителей в имидазольном кольце. Наличие объемного заместителя в 4-положении также необходимо для предотвращения образования «сэндвичевых» комплексов $[\text{Cu}\{(1\text{-R-4-R}'\text{-2-Im})_3\text{P}\}_2]\text{X}$ [87]. Интересно отметить, что C–H фрагмент изопропильного заместителя в 4-м положении может подвергаться гидроксированию под действием водного раствора аммиака на соответствующий пероксидный димер (схема 20) [88]. Интерес к этой группе соединений имеется и по сей день. Так в недавней работе [89] была исследована кинетика связывания молекулярного кислорода комплексами $\{\text{Cu}[(1\text{-R-4-R}'\text{-2-Im})_3\text{P}]\}_2\text{X}$.

Описан пример смешанолигандного комплекса перхлората меди(II) с $(1\text{-Et-4-Me-2-Im})_3\text{P}$ и 3-гидроксифлавоном (схема 21).

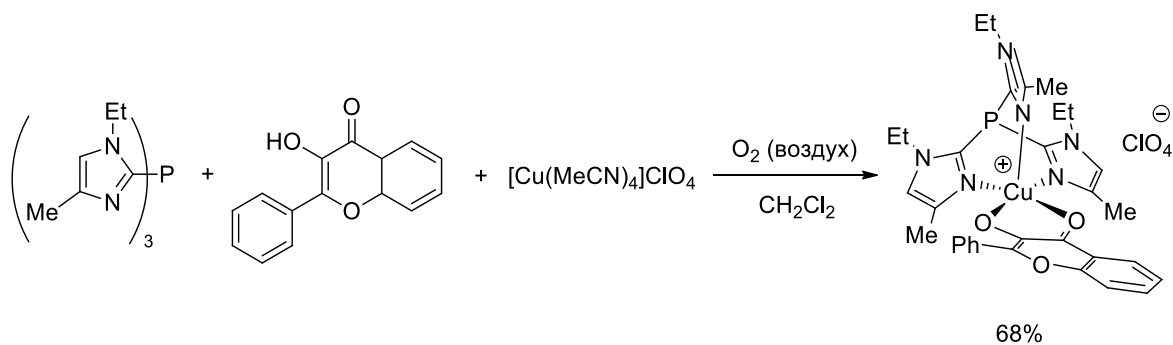


Схема 21. Синтез смешанолигандного комплекса Cu(II) на основе (1-Et-4-Me-2-Im)₃P.

Атом меди в этом комплексе имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение. Комплекс обладает ФЛ в растворе и в твердом состоянии. Природа люминесценции предположительно обусловлена внутрилигандными переходами в 3-гидроксифлавоновом фрагменте. В твердом состоянии в спектре эмиссии имеется три полосы в красной области $\lambda_{\text{max}} = 644, 690, 715$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 430$ нм). Квантовый выход люминесценции для соединения не указан [90].

В работе [91] был синтезирован и охарактеризован ряд перхлоратных комплексов «сэндвичевого» типа с двухвалентными металлами на основе (1-Me-2-Im)₃P, среди которых представлен и комплекс меди(II) – [((1-Me-2-Im)₃P)₂Cu](ClO₄)₂ [91].

Одна из необычных работ посвящена гомо- и гетерополимерам трис(1-винил-2-имидазолил)фосфина (1-Vin-2-Im)₃P, *N,N',N''*-донорные сайты которых были координированы к CuCl₂ [92]. Синтез полимеров был осуществлен тремя разными путями: 1) гомополимеризация (1-Vin-2-Im)₃P и последующая его обработка CuCl₂ (схема 22); 2) сополимеризация (1-Vin-2-Im)₃P и диметакрилата этиленгликоля с последующей обработкой полученного гетерополимера раствором CuCl₂ (схема 22); 3) синтез предполимеризационного металлоорганического Mo-комплекса с (1-Vin-2-Im)₃P, его сополимеризация с диметакрилатом этиленгликоля, удаление молибдена с *N,N',N''*-сайтов и последующая обработка CuCl₂ (схема 23). Было продемонстрировано, что полученные полимеры способствуют эффективному гидролизу фосфоэфиров, а их относительная активность зависит от структуры полимера и субстрата. Выбор именно данного мономера был обусловлен, во-первых, наличием в нем донорных атомов азота имидазолильного типа (как и в некоторых природных металлоферментах), а во-вторых, легкостью его синтеза в одну стадию

из коммерчески доступного 1-винилимидазола по методу А. Толмачева [81]. В этой же работе были исследованы и комплексообразующие свойства исходного мономерного $(1\text{-Vin-2-Im})_3\text{P}$ с перхлоратом меди и цинка(II). Было показано, что в обоих случаях образуются комплексы «сэндвичевого» типа, в которых $(1\text{-Vin-2-Im})_3\text{P}$ выступает как триподальный N,N',N'' -донор.

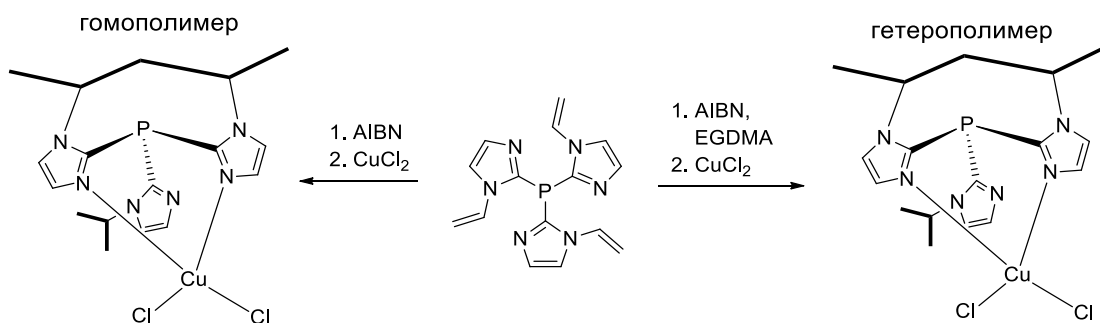


Схема 22. Синтез гомо- и гетерополимеров на основе $(1\text{-Vin-2-Im})_3\text{P}$.

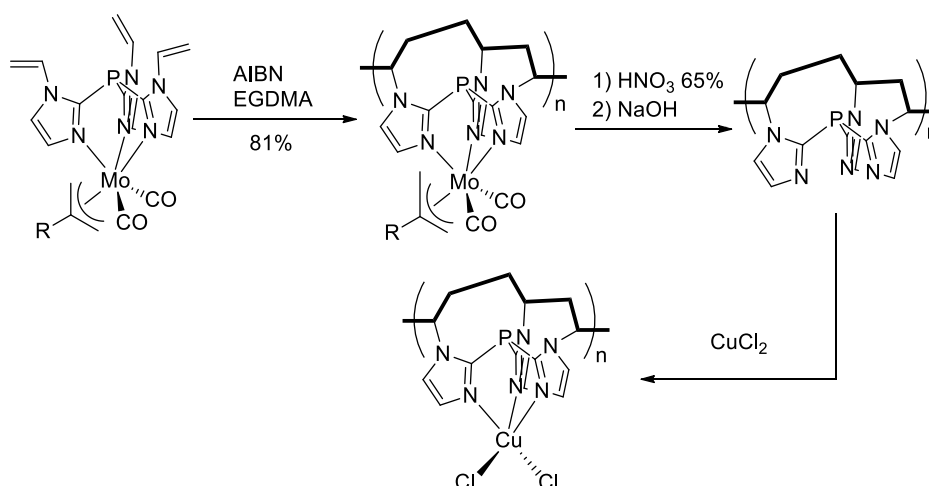


Схема 23. Синтез гетерополимера на основе $(1\text{-Vin-2-Im})_3\text{P}$ с использованием предполимеризационного Мо-комплекса.

1.3.1.2. Комплексы Au(I) с трис(имидазолил)фосфинами

В работе [93] было показано, что взаимодействие $(1\text{-Me-2-Im})_3\text{P}$ с $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ приводит к мооядерному комплексу $[(1\text{-Me-2-Im})_3\text{PAuCl}]$, в то время как с $[\text{Au}(\text{tht})\text{C}_6\text{F}_5]$ образуется двухъядерный комплекс с соотношением металл-лиганд равным 2:1 (схема 24). В последнем содержится два фрагмента AuC_6F_5 , один из которых координирован к атому фосфора, а второй – к атому азота имидазольного кольца. Между атомами золота имеется сильное ауофильное взаимодействие, за счет которого расстояние Au-P немного больше, чем в $[\text{Au}\{(1\text{-Me-2-Im})_3\text{P}\}\text{Cl}]$.

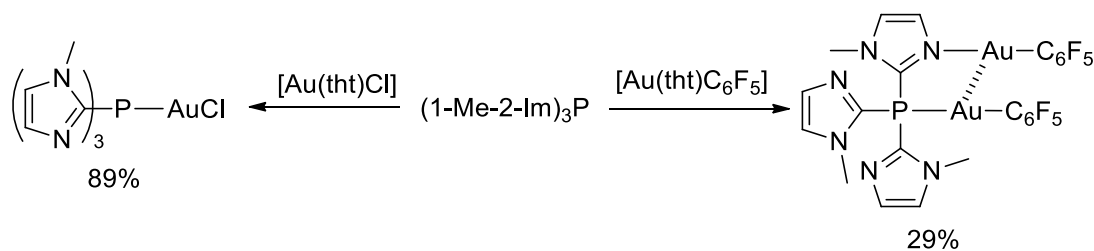


Схема 24. Комплексы Au(I) с (1-Me-2-Im)₃P.

В более поздней работе [94] сообщалось о комплексах Au(I) с трис(1-бензил-2-имидазолил)фосфином ((1-Bz-2-Im)₃P). В качестве источника Au(I) для получения линейного комплекса [Au{(1-BzIm)₃P}Cl] был использован [Au(Ph₃As)Cl]. Последующее действие Na[AuCl₄] на [Au{(1-BzIm)₃P}Cl] в CH₂Cl₂ приводит к образованию четырехъядерного катионного кластера с противоионами [AuCl₄]⁻ и [AuCl₂]⁻ (схема 25). Строение катионной части этого комплекса приведено на рисунке 8b.

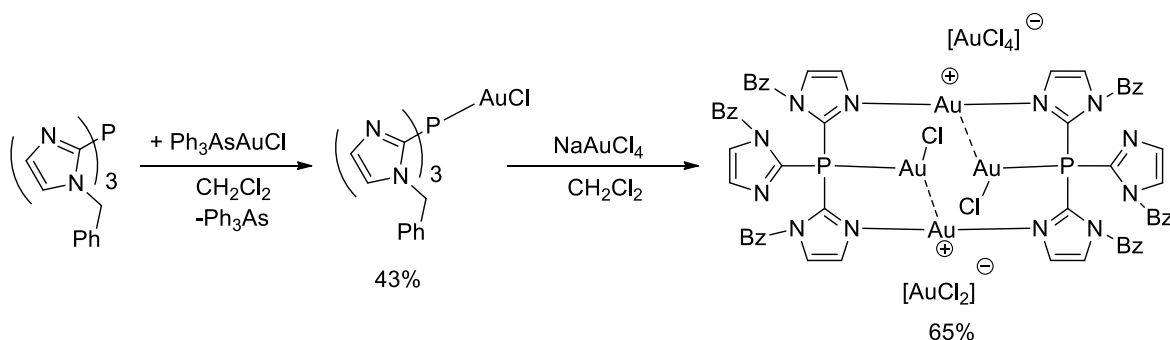


Схема 25. Синтез комплексов золота с (1-Bz-2-Im)₃P.

Координационное поведение 4(5)-имидазолилфосфинов по отношению к Au(I) исследовано в работе [95]. Авторы показали, что взаимодействие (2-*i*Pr-4(5)-Im)₃P с [Au(tht)Cl] в метаноле приводит к образованию двухъядерного катионного комплекса [Au₂(L)₂]Cl₂, тогда как (2-*i*Pr-4(5)-Im)Ph₂P и (1-Me-2-Im)₃P при проведении реакции в CH₂Cl₂ и CHCl₃ образуют линейные комплексы [Au(L)Cl]. При обработке двухъядерного комплекса [Au₂(L)₂]Cl₂ двумя эквивалентами ZnCl₂ удалось получить гетеробиметаллический Au(I)-Zn(I) комплекс (схема 26).

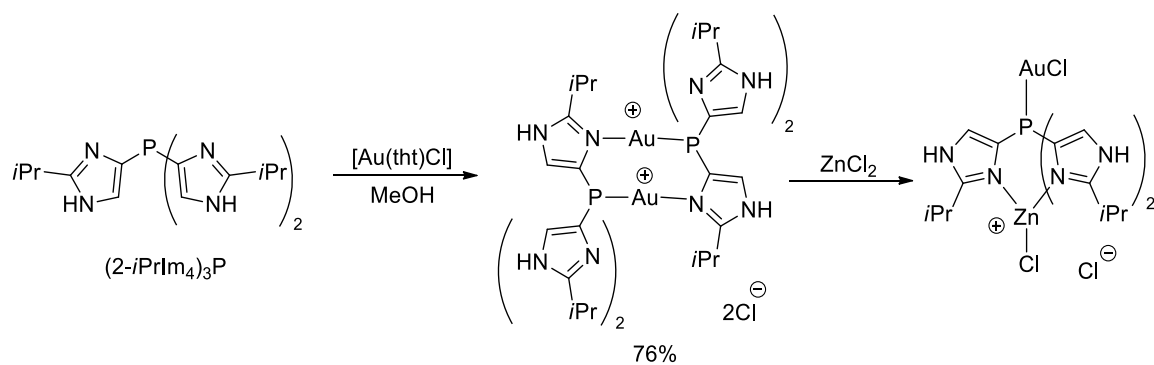


Схема 26. Синтез гомо- и гетерометаллического комплексов Au(I) и Au(I)-Zn(II) с $(2-iPr-4(5)-Im)_3P$.

В этом комплексе фрагмент Au–Cl монодентатно координирован атомом фосфора, а Zn–Cl координирован тремя атомами азота имидазольных ядер, что находится в соответствии с теорией ЖМКО. Для полученных соединений исследована противораковая активность по отношению к девяти линиям раковых клеток человека.

Ранее было сказано, что взаимодействие $[Au(tht)Cl]$ с $(2-iPr-4(5)-Im)_3P$ в метаноле приводит к двухъядерному комплексу (схема 26). Совсем иные результаты были получены другими авторами [85] при проведении этой реакции в среде CH_2Cl_2 . Смена растворителя привела к четырехъядерному катионному комплексу с ядром $[\{Au_2Cl_2\}Au_2]^{2+}$ (рис. 8а). Ранее упоминалось, что на основе $(1-Bz-2-Im)_3P$ был синтезирован катионный кластер с ядром $[\{Au_2Cl_2\}Au_2]^{2+}$ [94]. Однако, несмотря на одинаковый формульный состав металл-галогенового остова, геометрическое строение этих двух кластеров сильно отличается (рис. 8). Так, в случае комплекса с $(2-iPr-4(5)-Im)_3P$, строение металлического ядра близко к квадратному, а между соседними атомами золота имеются аурофильные взаимодействия. В то же время в кластере на основе $(1-Bz-2-Im)_3P$ геометрия ядра далека от квадратной (рис. 8b), а одно из расстояний $Au \cdots Au$ значительно превышает сумму ван дер Ваальсовых радиусов атомов золота, что говорит об отсутствии аурофильного взаимодействия.

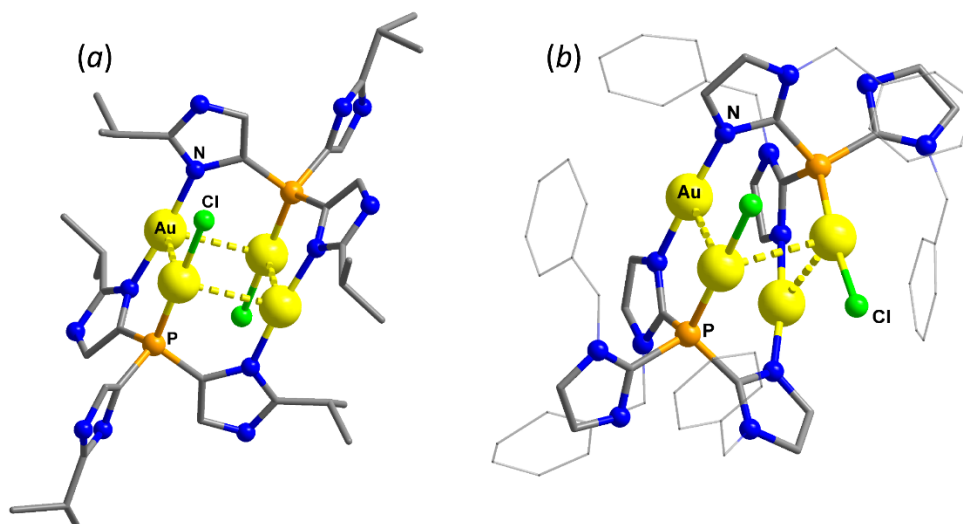


Рис. 8. Катионные кластеры $[\{Au_2Cl_2\}Au_2]^{2+}$ на основе $(2-iPr-4(5)-Im)_3P$ (a) и $(1-Bz-2-Im)_3P$ (b).

Комплексы Au(I) с 4(5)-имидазоллилфосфинами, полученные в работе [85], изучались в качестве катализаторов реакций гидратации октина-1 и конденсации бензальдегида с пиперидином и фенилацетиленом. В этой же работе было показано, что линейные комплексы Au(I) с 2-имидазоллилфосфиновыми лигандами в протонодорных растворителях (например, MeOH) способны подвергаться деградации с образованием линейного карбенового комплекса Au(I) и триметилфосфита (схема 27).

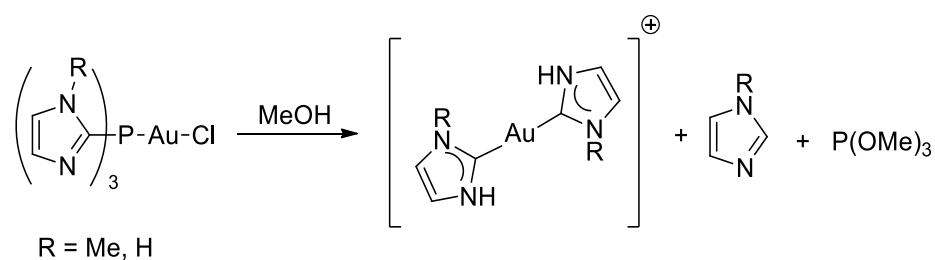


Схема 27. Разложение линейных комплексов $[Au\{(1-R-2-Im)P\}Cl]$ в метаноле.

1.3.2. Трис(триазолил)фосфины

На сегодняшний день в литературе описан единственный пример комплекса Au(I) на основе трис(1-фенил-1H-1,2,3-триазол-5-ил)фосфина (L). Исходный фосфин был получен литиированием соответствующего триазола с последующей обработкой литиевого производного PCl_3 [96] (схема 28). Дальнейшее взаимодействие полученного фосфина с $Au(Me_2S)Cl$ приводит к линейному комплексу состава $[Au(L)Cl]$. Аналогичным путем были получены и другие

линейные комплексы $[\text{Au}(\text{L})\text{Cl}]$ с фенил- и циклогексилфосфинами, имеющими различное количество триазольных заместителей у атома фосфора [96]. Авторами этой работы были проведены вычисления объема занимаемого лигандами, по методу предложенному С. Ноланом [97], а также исследованы каталитические свойства данной серии комплексов в реакции гидратации алкинов.

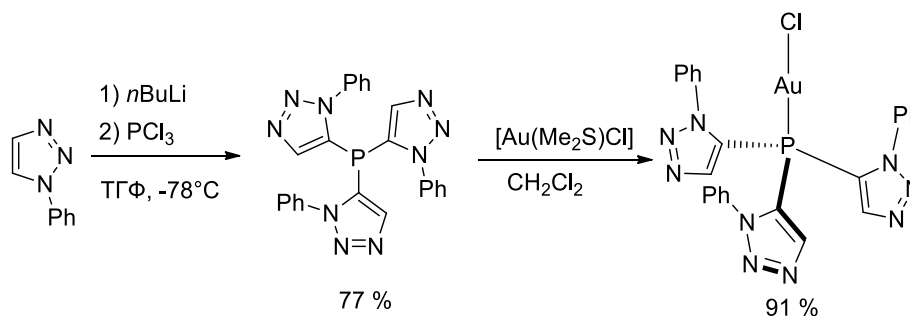


Схема 28. Синтез трис(1-фенил-1H-1,2,3-триазол-5-ил)фосфина и линейного комплекса $[\text{Au}(\text{L})\text{Cl}]$ на его основе.

1.3.3. Трис(пиразолил)фосфины

Наибольшее распространение получили лиганды на основе трис(1-пиразолил)фосфина – $(1\text{-Pz})_3\text{P}$. В настоящий момент для синтеза $(1\text{-Pz})_3\text{P}$ и его производных существует несколько подходов, которые представлены на схеме 29 (на примере $(1\text{-Pz})_3\text{P}$). В 1974 году С. Фишер с соавторами [98] показали, что $(1\text{-Pz})_3\text{P}$ и $(3\text{-Me-5-Me-1-Pz})_3\text{P}$ могут быть получены с выходом близким к количественному при взаимодействии PCl_3 и соответствующего триметилсилильного производного пиразола в отсутствие растворителя. Этот метод часто используется для препаративного получения большого ряда замещенных производных $(1\text{-Pz})_3\text{P}$ [99]. Другой способ синтеза $(1\text{-Pz})_3\text{P}$, также описанный С. Фишером, заключается в обработке пиразолилкалия (PzK) треххлористым фосфором в эфирном растворе. Выход $(1\text{-Pz})_3\text{P}$ в этом случае составляет 85%. Использование 3,5-диметилпиразолилкалия в аналогичных условиях приводит к смеси продуктов с разной степенью замещения [100].

Удобным методом синтеза трис(пиразолил)фосфинов является непосредственное взаимодействие соответствующего замещенного пиразола и PCl_3 в присутствии триэтиламина в ТГФ при 0°C [101]. Этот подход был также описан в

работах С. Фишера [98] с использованием эфира как растворителя, однако выходы продуктов были низкими.

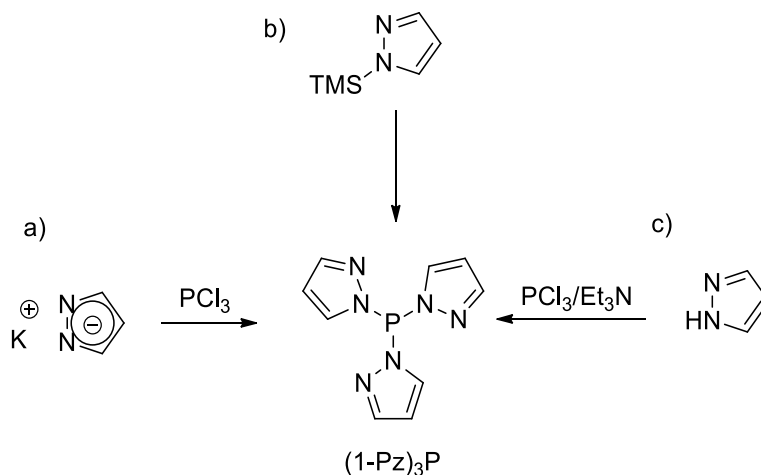


Схема 29. Способы синтеза (1-Pz)₃P.

1.3.3.1. Комплексы Си с трис(пиразолил)фосфинами

Молекулярные комплексы и КП меди(I) на основе ряда производных трис(1-пиразолил)фосфина – (1-Pz)₃P были синтезированы в работе [101]. Авторами была оценена относительная σ-донорная способность этих фосфинов путем сравнения константы спин-спинового взаимодействия ¹J_{P-Se} соответствующих фосфинселенидов (известно, что увеличение донорных свойств фосфина приводит к уменьшению этой константы [102]). На примере (1-Pz)₃P и его диметилзамещенного производного было показано разное поведение этих лигандов при взаимодействии с гексафторфосфатом меди(I) (схема 30).

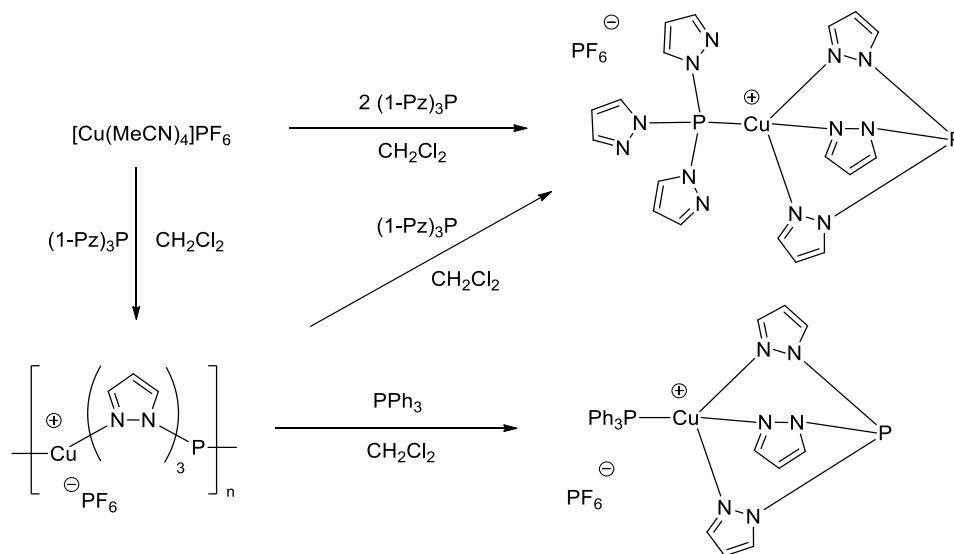


Схема 30. Взаимодействие гексафторфосфата меди(I) с (1-Pz)₃P.

При взаимодействии незамещенного $(1\text{-Pz})_3\text{P}$ с 1 эквивалентом $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ был выделен одномерный КП, структура которого представляет собой катионную цепь из атомов меди, связанных между собой молекулами $(1\text{-Pz})_3\text{P}$ по типу «голова к хвосту». Обработка этого КП вторым эквивалентом $(1\text{-Pz})_3\text{P}$ или Ph_3P приводит к его деполимеризации и образованию соответствующих молекулярных комплексов с соотношением металл-лиганд равным 2:1.

Иным образом ведет себя диметилзамещенное производное $(3,5\text{-Me}_2\text{-1-Pz})_3\text{P}$. Обработка одного или двух эквивалентов $(3,5\text{-Me}_2\text{-1-Pz})_3\text{P}$ одним эквивалентом $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ приводит к комплексу состава $[\text{Cu}\{(3,5\text{-Me}_2\text{-1-Pz})_3\text{P}\}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$, в котором реализуется N,N',N'' -триподальная координация лиганда к атому меди, а его четвертое координационное место занимает молекула ацетонитрила. Взаимодействие $(3,5\text{-Me}_2\text{-1-Pz})_3\text{P}$ и Ph_3P с одним эквивалентом $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ приводит к смешанолигандному молекулярному комплексу (схема 31). Таким образом было показано, что трис(1-пиразолил)фосфины, в зависимости от заместителей в ядре, могут выступать в качестве как N,N',N'' -триподальных, так и P -монодентатных доноров.

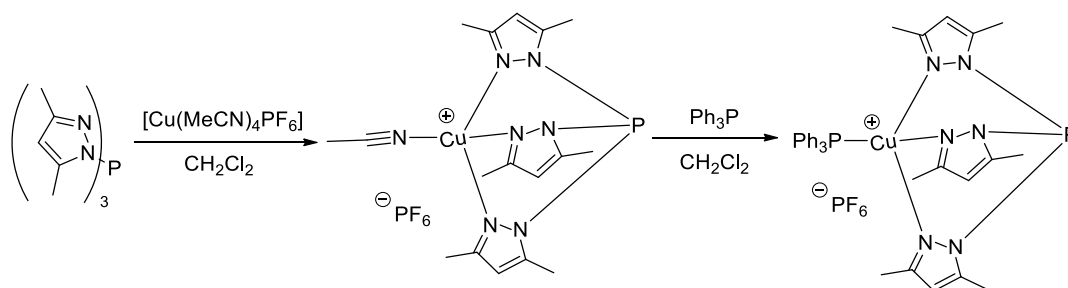


Схема 31. Комплексы гексафторфосфата меди(I) с $(3,5\text{-Me}_2\text{-1-Pz})_3\text{P}$.

1.3.4. Трис(тиазолил)- и трис(бензотиазолил)фосфины

В упоминавшейся выше работе [78] был синтезирован трис(2-тиазолил)фосфин $(2\text{-Tz})_3\text{P}$ и его бензоаннелированное производное – трис(2-бензотиазолил)фосфин $(2\text{-Btz})_3\text{P}$. $(2\text{-Tz})_3\text{P}$ получали взаимодействием 2-тиоимидазолиллития с PCl_3 в эфире (схема 32), а $(2\text{-Btz})_3\text{P}$ был синтезирован обработкой 2-(триметилсилил)бензотиазола хлоридом P(III). Получить данный фосфин прямым взаимодействием BtzLi с PCl_3 не удалось.

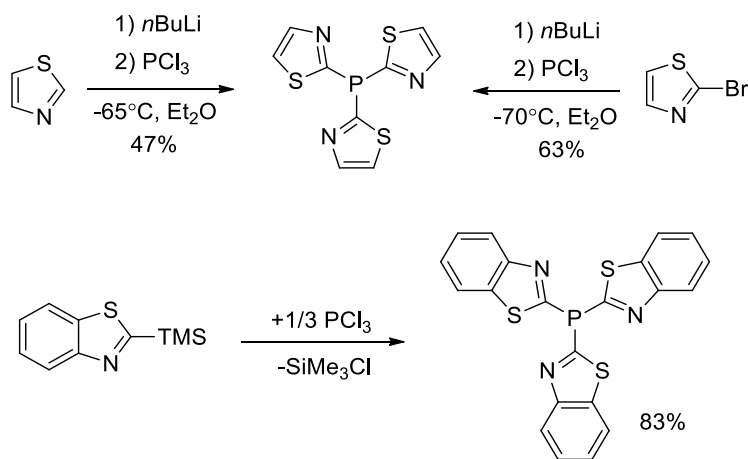


Схема 32. Методы синтеза $(2\text{-Tz})_3\text{P}$ и $(2\text{-Btz})_3\text{P}$.

1.3.4.1. Комплексы Au(I) с трис(тиазолил)фосфинами

Ряд линейных комплексов Au(I) на основе $(2\text{-Tz})_3\text{P}$ и его диметилзамещенных производных был описан в упоминавшейся работе [93]. Взаимодействием $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ с этими фосфинами были синтезированы три линейных комплекса $[\text{Au}(\text{L})\text{Cl}]$ (схема 33) и исследованы кристаллические структуры их полиморфов и сольватов. В зависимости от полиморфной модификации или сольватной формы, в кристаллических структурах могут реализовываться как аурофильные взаимодействия, так и межмолекулярные $\text{Au} \cdots \text{Cl}$ взаимодействия (в случае $(4\text{-Me-}2\text{-Tz})_3\text{P}$). На примере $[\text{Au}\{(4\text{-Me-}2\text{-Tz})_3\text{P}\}\text{Cl}]$ удалось успешно осуществить замещение атома хлора на тиоционат- и тиобензоат-анионы (схема 33).

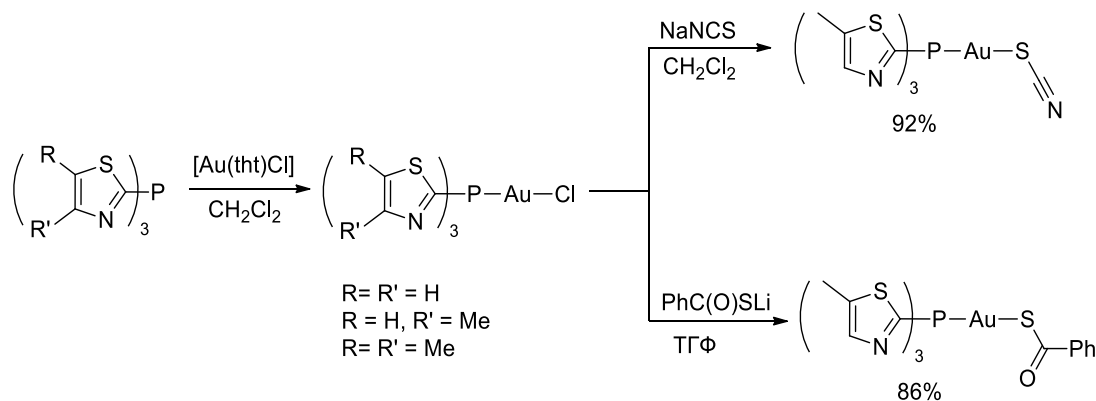


Схема 33. Линейные комплексы Au(I) с трис(тиазолил)фосфинами.

Подводя итог, можно сказать, что P,N,N',N'' -донорные гетероарилфосфины являются перспективным классом лигандов для синтеза координационных соединений, имеющих потенциал для применения в различных областях, например, как катализаторов и люминесцентных материалов. Важно отметить, что

люминесцентные свойства комплексов металлов подгруппы меди с P,N,N',N'' -донорными лигандами исследованы достаточно слабо, особенно это относится к трис(азолил)фосфиновым лигандам. Вместе с тем краткий анализ литературы по комплексам металлов 11 группы с P,N -донорными фосфиновыми лигандами показывает, что на сегодняшний день существует большое количество соединений, проявляющих весьма привлекательные фотофизические характеристики. Многие такие комплексы обладают термо-, механо- и сольватохромизмом [103, 104] люминесценции, некоторые были применены в изготовлении тестовых ОСИД [105]. Трис(гетероарил)фосфины, имея P,N,N',N'' -донорные сайты для координации, могут частично или полностью задействовать их в комплексообразовании, это проявляется в большом разнообразии образуемых ими координационных соединений: от дискретных комплексов различной нуклеарности до КП [15] и кластеров [12]. Кроме того, симметрия этих лигандов может выступать «индуктором» к симметрии образуемых ими комплексов [12]. Таким образом, исследование комплексов металлов 11 группы с C_3 -симметричными гетероарилфосфинами представляет большой интерес как с точки зрения фундаментальной химии, так и для создания новых эффективных и недорогих люминесцентных материалов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и оборудование

Реакции с чувствительными к воздуху и влаге реагентами проводились в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. CuCl (99%, Sigma), CuI (99%, Sigma), AgClO₄ (97%, Alfa Aesar), AgBF₄ (98%, Alfa Aesar), AgNO₃ (99.9%, Реактив) использовались без дополнительной очистки. CuBr получали непосредственно перед синтезом при взаимодействии безводного CuBr₂ и порошка меди в MeCN. [Ag(MeCN)₄]PF₆, [Cu(MeCN)₄]PF₆ [106] и [Au(tht)Cl] [107] были приготовлены согласно описанным методикам. Трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин был предоставлен коллегами из ИрИХ СО РАН (получен описанным методом [63]). Трис(2-пиридил)фосфин синтезировали согласно известной методике [26]. Трис[(2-пиридил)метил]фосфин синтезировали по модифицированной описанной методике [55]. 2-(Триметилсилилметил)пиридин был получен согласно описанному методу [108]. 2-Метилпиридин (98% Aldrich), перед использованием дополнительно выдерживали над молекулярными ситами (3 Å). Триметилхлорсилан (98% Acros Organics), *n*BuLi (2.5M в гексане, Aldrich), 5-бромпиридин (98% Aldrich), PCl₃ (99% Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир (Ч.Д.А., Кузбассоргхим) и ТГФ (Х.Ч., ЭКОС-1) перед использованием перегоняли с Na-бензофенон-кетиллом.

Исследования методом РСА проводились с использованием монокристалльного дифрактометра Agilent Xcalibur оснащенного детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$), и дифрактометра Bruker Карра Apex II CCD (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$). Расшифровка структур и их уточнение проведено с использованием программ SHELXT [109] и SHELXL [110] соответственно. Интегрирование, учет поглощения и определение параметров ячейки было определено с использованием пакета программ CrysAlisPro (Rigaku, 2015). РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ShimadzuXRD-7000 (CuK α излучение, Ni фильтр, диапазон 3–35° 2 θ , шаг 0.03° 2 θ , накопление 5 с).

ИК-спектры записаны на приборе Scimitar FTS 2000, в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Элементный анализ выполнен в аналитической лаборатории ИИХ СО РАН (Euro

EA 3000). ЯМР-спектры были записаны на спектрометре NMR Bruker AV-500 на рабочих частотах 500.13 и 202.46 МГц, ^{31}P -ЯМР спектры регистрировались в режиме подавления расщепления на протонах – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР. Термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА) проводился в закрытом тигле из Al_2O_3 в потоке гелия со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$ на приборе Netzsch STA 449 F1 Jupiter STA. Спектры твердотельной ФЛ записаны на приборе Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оснащенном 450 Вт Хе-лампой и интегрирующей сферой quanta-φ.

2.2. Синтез лигандов и комплексных соединений

Общая методика синтеза комплексов 1–3 в растворе

К смеси $(2\text{-Pu})_3\text{P}$ (62 мг, 0.23 ммоль) и CuCl или CuBr (0.23 ммоль) добавляли MeCN (4 мл), полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 часов. Выпавший осадок центрифугировали, промывали MeCN (2 мл) и сушили на воздухе. Выход комплексов после высушивания составлял 90–95%. Комплекс **3** синтезировали аналогичным способом, используя 20% избыток CuI . Монокристаллические образцы **1–3** были получены диффузией паров Et_2O в раствор соединений в CH_2Cl_2 .

Механохимический синтез комплексов 1–3

$(2\text{-Pu})_3\text{P}$ (106 мг, 0.400 ммоль), CuI (0.400 ммоль) и несколько капель MeCN (~0.2 мл) помещали в агатовую ступку. Смесь перетирали пестиком в течении 1–2 мин до однородного зеленого свечения в УФ свете. Полученный порошок промывали небольшим количеством MeCN , после высушивания получали соответствующий комплекс с выходом близким к количественному.

$[\text{Cu}_2\{(2\text{-Pu})_3\text{P}\}_2\text{Cl}_2]$ (**1**). Порошок почти белого цвета. Элементный анализ, рассчитано на $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{P}_2$ (728.50): С, 49.5; Н, 3.3; N, 11.5%. Найдено: С, 49.6; Н, 3.3; N, 11.4%. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 432 (ср), 482 (оч с), 534 (оч с), 637 (сл), 725 (ср), 746 (ср), 768 (сильн), 783 (сильн), 797 (ср), 984 (ср), 1009 (ср), 1047 (ср), 1086 (ср), 1157 (ср), 1236 (сл), 1277 (сл), 1292 (сл), 1418 (сильн), 1423 (сильн), 1431 (сильн), 1452 (оч сильн), 1560 (сильн), 1580 (оч сильн), 2957 (сл), 2980 (ср), 3036 (ср).

[Cu₂{(2-Py)₃P₂Br₂] (2). Порошок почти белого цвета. Элементный анализ, рассчитано на C₃₀H₂₄Br₂Cu₂N₆P₂ (728.50): С, 44.1; Н, 3.0; N, 10.3. Найдено: С, 42.2; Н, 2.9; N, 10.1%. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 432 (ср), 480 (оч сильн), 532 (оч сильн), 637 (сл), 746 (ср), 768 (сильн), 779 (оч сильн), 988 (ср), 1009 (ср), 1049 (ср), 1086 (ср), 1155 (ср), 1420 (силь), 1429 (сильн), 1452 (оч сильн), 1560 (сильн), 1578 (оч сильн), 3034 (ср), 3061 (ср).

[Cu₂{(2-Py)₃P₂I₂] (3). Порошок почти белого цвета. Элементный анализ, рассчитано на C₃₀H₂₄I₂Cu₂N₆P₂ (728.50): С, 39.5; Н, 2.6; N, 9.2. Найдено: С, 39.6; Н, 2.5; N, 9.3%. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 426 (сл), 480 (сильн), 509 (ср), 530 (сильн), 745 (ср), 760 (сильн), 772 (сильн), 785 (ср), 988 (ср), 1007 (ср), 1051 (сл), 1153 (ср), 1288 (сл), 1412 (ср), 1422 (сильн), 1452 (оч сильн), 1560 (сильн), 1580 (сильн), 3038 (ср).

[Ag@Ag₄{(2-Py)₃P₄(H₂O)₄](ClO₄)₅·3H₂O (4·3H₂O). К раствору AgClO₄ (215 мг, 1.04 ммоль) в смеси бензол/CH₂Cl₂ (5 мл, 1:1), добавили (2-Py)₃P (220 мг, 0.830 ммоль), полученный раствор перемешивали 1 час. Образовавшийся осадок центрифугировали, промыли Et₂O (1×3 мл) и высушили на воздухе. Выход: 432 мг (93%). Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₀H₆₂Ag₅Cl₅N₁₂O₂₇P₄ (2223.70): С, 32.4; Н, 2.8; N, 7.6. Найдено: С, 32.6; Н, 2.7; N, 7.7. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 8.23 (д, $J = 5.0$ Гц, 12H, H-6), 7.87 (т, $J = 7.7$ Гц, 12H, H-4), 7.39 (т, $J = 6.3$ Гц, 12H, H-5), 6.61 (д, $J = 7.8$ Гц, 12H, H-3). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 16.24 (д, $J_{\text{Ag-P}} = 222.4$ Гц, ¹⁰⁷Ag/¹⁰⁹Ag средняя). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 563 (сл), 621 (сильн), 691 (сл), 737 (ср), 764 (сильн), 907 (сл), 930 (сл), 1007 (сильн), 1049(сильн), 1080 (оч сильн), 1169 (сл), 1292 (сл), 1431 (ср), 1454 (ср), 1578 (ср), 1636 (сл), 3005 (сл), 3094 (сл).

[Ag@Ag₄{(2-Py)₃P₄(H₂O)₄](NO₃)₅ (5). К перемешиваемому раствору AgNO₃ (102 мг, 0.600 ммоль) в MeCN (2 мл), добавили (2-Py)₃P (128 мг, 0.480 ммоль) в CH₂Cl₂ (8 мл). Происходит образование белого осадка. Полученную суспензию перемешивали 1 час при комнатной температуре. Белый осадок центрифугировали, промыли MeCN (1×2 мл) и высушили на воздухе. Выход: 213 мг (89%). Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₀H₅₆Ag₅N₁₇O₁₉P₄ (1982.43): С, 36.4; Н, 2.8; N, 12.0. Найдено: С, 36.5; Н, 2.9; N, 12.1. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.),

δ : 8.17 (д, $J = 5.0$ Гц, 12Н, Н-6), 7.91 (т, $J = 7.8$ Гц, 12Н, Н-4), 7.43 (т, $J = 6.3$ Гц, 12Н, Н-5), 6.80 (д, $J = 7.9$ Гц, 12Н, Н-3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР (202.46 МГц, CD_3CN , м.д.), δ : 14.75 (д, $J_{\text{Ag-P}} = 220.6$ Гц, $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ средняя). ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 556 (сильн), 573 (сильн), 583 (сильн), 588 (сильн), 598 (сильн), 605 (сильн), 619 (сильн), 631 (сильн), 726 (сильн), 740 (сильн), 759 (оч сильн), 977 (ср), 1006 (сильн), 1043 (ср), 1052 (ср), 1091 (ср), 1127 (ср), 1159 (ср), 1244 (ср), 1286 (сильн), 1321 (оч сильн), 1372 (сильн), 1427 (ср), 1455 (сильн), 1563 (ср), 1578 (ср), 1625 (сл), 1748 (сл), 1869 (сл), 2247 (сл), 2353 (сл), 2414 (сл), 2480 (сл), 2735 (сл), 2936 (сл), 3003 (сл), 3075 (сл), 3374 (сл).

Синтез комплексов Au@Ag₄ 6–10

Метод 1: Синтез 6 и 7 методом Ag/Au замещения. К перемешиваемому раствору **1**·3H₂O или **2** (0.050 ммоль) в MeCN (8 мл), добавляли раствор [Au(tht)Cl] (16 мг, 0.050 ммоль) в CH₂Cl₂ (2 мл), полученную смесь перемешивали в темноте 30 минут. Выпавший осадок AgCl удаляли центрифугированием, раствор дополнительно фильтровали через бумажный фильтр. Прозрачный раствор упаривали при пониженном давлении, остаток промывали Et₂O (1×3 мл) и высушивали на воздухе, получая соответствующий Au@Ag₄ комплекс.

Метод 2: «one-pot» синтез 6–10. К перемешиваемому раствору AgClO₄, AgNO₃, AgOTf, AgBF₄ или AgSbF₆ (0.471 ммоль) в MeCN (2 мл), добавили раствор (2-Py)₃P (100 мг, 0.377 ммоль) в MeCN (2 мл). После перемешивания в течение 5 минут добавляли раствор Au(tht)Cl (0.094 ммоль) в CH₂Cl₂ (1.5 мл), при этом происходит выделение осадка AgCl, реакцию перемешивали 15 минут в темноте. Осадок удаляли центрифугированием и последующим фильтрованием через бумажный фильтр. Прозрачный раствор упаривали при пониженном давлении, остаток промывали Et₂O (1×3 мл) и высушивали на воздухе, получая соответствующий Au@Ag₄ комплекс.

[Au@Ag₄{(2-Py)₃P}₄(H₂O)₄](ClO₄)₅ (**6**). Комплекс был получен методом замещения Ag/Au. Выход 85%. Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₀H₅₆Ag₄AuCl₅N₁₂O₂₄P₄ (2258.75): С, 31.9; Н, 2.5; N, 7.4%. Найдено: С, 32.0; Н, 2.7; N, 7.6%. ^1H -ЯМР (500.13 МГц, CD_3CN , м.д.), δ : 8.43–8.39 (м, 12Н, Н-6), 7.94 (т, $J = 7.9$ Гц, 3Н, Н-4), 7.53 (т, $J = 6.3$ Гц, 12Н, Н-5), 6.52 (д, $J = 7.9$ Гц, 12Н, Н-3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 24.12 (с). ИК-спектр (KBr), ν/cm⁻¹: 399 (ср), 420 (ср), 449 (сл), 501 (сильн), 509 (сильн), 546 (сл), 623 (сильн), 723 (ср), 739 (ср), 762 (сильн), 907 (ср), 930 (ср), 1007 (сильн), 1049 (оч сильн), 1090 (оч сильн), 1167 (ср), 1248 (сл), 1290 (ср), 1429 (сильн), 1456 (сильн), 1566 (сильн), 1578 (сильн), 1630 (ср), 2008 (сл), 3078 (сл), 3543 (ср), 3570 (ср).

[Au@Ag₄{(2-Py)₃P₄(H₂O)₄](NO₃)₅ (7). Был получен методом замещения Ag/Au. Выход 86%. Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₀H₅₆Ag₄AuN₁₇O₁₉P₄ (2071.52): С, 34.8; Н, 2.7; N, 11.5%. Найдено: С, 34.9; Н, 2.9; N, 11.5%. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, D₂O, м.д.), δ: 8.31–8.27 (м, 12Н, Н-6), 7.91 (т, J = 8.0 Гц, 12Н, Н-4), 7.51 (т, J = 6.4 Гц, 12Н, Н-5), 6.66 (д, J = 8.0 Гц, 12Н, Н-3). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.46 МГц, D₂O, м.д.), δ: 23.07 (с). ИК-спектр (KBr), ν/cm⁻¹: 399 (сл), 420 (ср), 500 (сильн), 509 (сильн), 631 (сл), 725 (ср), 739 (ср), 762 (сильн), 827 (ср), 1007 (сильн), 1043 (сл), 1051 (сл), 1092 (сл), 1128 (ср), 1159 (ср), 1248 (ср), 1287 (сильн), 1331 (оч сильн), 1352 (оч сильн), 1379 (оч сильн), 1429 (сильн), 1456 (сильн), 1564 (ср), 1578 (сильн), 1636 (сл), 1647 (сл), 2247 (оч сл), 3073 (сл), 3090 (сл), 3399 (сл).

[Ag@Ag₄{(2-Py)₃P₄(MeCN)₂OTf][Ag@Ag₄{(2-Py)₃P₄(MeCN)₂(H₂O)OTf](OTf)₈·MeCN (8·MeCN). Был получен одностадийным «one-pot» методом. Выход 85%. Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₇₅H₆₅Ag₄AuF₁₅N₁₇O₁₆P₄S₅ (2658.06): С, 33.9; Н, 2.5; N, 8.9%. Найдено: С, 34.0; Н, 2.5; N, 9.0%. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.43–8.39 (м, 12Н, Н-6), 7.93 (т, J = 7.9 Гц, 12Н, Н-4), 7.52 (т, J = 6.3 Гц, 12Н, Н-5), 6.52 (д, J = 7.9 Гц, 12Н, Н-3). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 24.07 (с). ИК-спектр (KBr), ν/cm⁻¹: 399 (сл), 420 (сл), 500 (сильн), 511 (сильн), 573 (ср), 638 (оч сильн), 723 (сл), 739 (ср), 764 (сильн), 1007 (сильн), 1030 (оч сильн), 1096 (ср), 1155 (сильн), 1223 (сильн), 1254 (оч сильн), 1279 (оч сильн), 1429 (сильн), 1458 (сильн), 1566 (ср), 1578 (сильн), 1638 (сл), 3076 (сл), 3487 (ср), 3505 (ср).

[Au@Ag₄{(2-Py)₃P₄(H₂O)₄](BF₄)₅ (9). Был получен одностадийным «one-pot» методом. Выход 87%. Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₀H₅₆Ag₄AuB₅F₂₀N₁₂O₄P₄ (2195.52): С, 32.8; Н, 2.6; N, 7.6%. Найдено: С, 32.9; Н, 2.7; N, 7.8%. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.41–8.36 (м, 12Н, Н-6), 7.93 (т, J = 7.9 Гц, 12Н, Н-4), 7.52 (т, J = 6.3 Гц, 12Н, Н-5), 6.51 (д, J = 7.9 Гц, 12Н, Н-3). ³¹P{¹H}-

ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 24.12 (с). ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 420 (сл), 501 (сильн), 511 (сильн), 633 (сл), 723 (сл), 739 (ср), 764 (сильн), 908 (ср), 1005 (оч сильн), 1034 (оч сильн), 1051 (оч сильн), 1063 (оч сильн), 1171 (ср), 1250 (сл), 1290 (ср), 1429 (сильн), 1456 (сильн), 1566 (ср), 1578 (сильн), 1636(ср), 3084(сл), 3096 (сл), 3572 (ср), 3586 (ср).

[Au@Ag₄{(2-Py)₃P₄(Me₂CO)SbF₆](SbF₆)₄·2Me₂CO (10·2Me₂CO). Был получен одностадийным «one-pot» методом, используя ацетон в качестве растворителя. Выход 85%. Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₉H₆₆Ag₄AuF₃₀N₁₂O₃P₄Sb₅ (3042.43): С, 27.2; Н, 2.2; N, 5.5%. Найдено: С, 27.2; Н, 2.3; N, 5.7%. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, ацетон-d₆, м.д.) δ 8.57–8.52 (м, 12H, H-6), 8.05 (т, J = 7.9 Гц, 12H, H-4), 7.62 (т, J = 6.3 Гц, 12H, H-5), 6.88 (д, J = 7.9 Гц, 12H, H-3). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.46 МГц, ацетон-d₆, м.д.), δ: 23.51 (с). ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 2362 (сильн), 2343 (оч сильн), 1636 (ср), 1617 (ср), 1577 (сильн), 1577 (сильн), 1577 (сильн), 1457 (сильн), 1424 (сильн), 1007 (сильн), 764 (сильн), 739 (сильн), 658 (оч сл), 500 (ср), 417 (ср), 399 (ср).

[Au{(2-Py)₃P₄}]PF₆ (11). Смесь (2-Py)₃P (265 мг, 1.00 ммоль), [Au(tht)Cl] (80 мг, 0.25 ммоль) и KPF₆ (46 мг, 0.25 ммоль) в MeCN (8 мл) перемешивали 5 часов в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок (KCl) центрифугировали, центрифугат дополнительно профильтровали через слой целита. Полученный прозрачный раствор упарили, остаток затерли Et₂O (1×3 мл) и высушили на воздухе. Выход 306 мг (87%). Белый мелкокристаллический порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₀H₄₈AuN₁₂P₅F₆ (1402.93): С, 51.4; Н, 3.4; N, 12.0%. Найдено: С, 51.5; Н, 3.4; N, 11.9%. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.41 (ддд, J = 4.7, 0.8, 0.8 Гц, 12H, H-6), 7.63–7.58 (м, 12H, H-4), 7.58–7.54 (м, 12H, H-5), 7.28–7.24 (м, 12H, H-3). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 32.33 (с, 4P, Py₃P), -143.19 (септ, J_{P-F} = 705.6 Гц, 1P, PF₆). ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 413 (сл), 503 (сильн), 517 (сильн), 557 (сильн), 619 (сл), 741 (ср), 764 (сильн), 847 (оч сильн), 880 (сл), 988 (сильн), 1045 (ср), 1086 (сл), 1155 (ср), 1279 (сл), 1422 (сильн), 1450 (сильн), 1572 (сильн), 1620 (сл), 1630 (сл), 1661 (сл), 2990 (сл), 3040 (ср).

[Au{(2-Py)₃P₄}]₄BF₄ (12). К перемешиваемому раствору (2-Py)₃P (108 мг, 0.407 ммоль) в MeCN (4 мл) добавили [Au(tht)Cl] (33 мг, 0.10 ммоль), реакцию массу перемешивали 5 минут. После этого добавляли по каплям раствор AgBF₄ (20 мг, 0.10 ммоль) в MeCN (3 мл) и перемешивали после прибавления еще 1 час. Образовавшийся осадок AgCl центрифугировали, центрифугат дополнительно профильтровали через слой целита и разбавили Et₂O (10 мл). Выпавший осадок центрифугировали и промыли Et₂O (5 мл), продукт высушивали в вакууме. Выход 102 мг (74%). Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₆₀H₄₈AuN₁₂P₄BF₄ (1344.77): С, 53.6; Н, 3.6; N, 12.5%. Найдено: С, 53.4; Н, 3.5; N, 12.3%. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.40 (д, *J* = 4.5 Гц, 12H, H-6), 7.64–7.59 (м, 12H, H-4), 7.58–7.53 (м, 12H, H-5), 7.27 (т, *J* = 5.7 Гц, 12H, H-3). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 36.00 (с). ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 419 (сл), 507 (сильн), 519 (сильн), 743 (ср), 766 (сильн), 988 (сильн), 1057 (оч сильн), 1086 (сильн), 1157 (ср), 1283 (сл), 1423 (оч сильн), 1450 (оч сильн), 1562 (сильн), 1572 (оч сильн), 1636 (сл), 2986 (сл), 3042 (сл).

[Au@Cu₄{(2-Py)₃P₄}](BF₄)₅·6MeCN (13·6MeCN). К перемешиваемому раствору [Au(Py₃P)₄]BF₄ (65 мг, 0.048 ммоль) в MeCN (2 мл), добавили [Cu(MeCN)₄]BF₄ (61 мг, 0.193 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 1 ч, затем профильтровали через целит и поместили раствор в пары Et₂O. Маточный раствор декантировали, кристаллы промыли Et₂O (4 мл) и высушили током аргона. Выход 83 мг (79%). Элементный анализ, рассчитано на C₇₂H₆₆Cu₄AuN₁₈P₄B₅F₂₀ (2192.48): С, 39.4; Н, 3.0; N, 11.5%. Найдено: С, 39.6; Н, 2.9; N, 11.3%. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.57 (ддд, *J* = 5.2, 0.7, 1.4 Гц, 12H, H-6), 7.84 (ддд, *J* = 7.9, 7.9, 1.4 Гц, 12H, H-4), 7.47 (ддд, *J* = 7.9, 5.2, 0.7 Гц, 12H, H-5), 6.91 (д, *J* = 7.9 Гц, 12H, H-3). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 17.31 (с). ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 424 (сл), 503 (сильн), 561 (оч сл), 725 (сл), 739 (сл), 764 (сильн), 910 (сл), 1015 (сильн), 1051 (оч сильн), 1063 (оч сильн), 1290 (ср), 1431 (сильн), 1458 (сильн), 1582 (сильн), 1636 (сл), 3003 (оч сл), 3092 (сл).

Pic₃P. В 100 мл одnogорлую колбу Шленка, продутую аргоном, залили деаэрированный сухой ТГФ (22 мл). Колбу закрыли септой и добавили шприцем PicTMS (4.00 г, 24.2 ммоль). Раствор охладили до –30°С при перемешивании. После

добавляли шприцем по каплям PCl_3 (1.11 г, 8.07 ммоль), поддерживая температуру -30°C . Затем перемешивали дополнительно 1 час при -30°C . Далее охлаждающую баню убрали и оставили перемешиваться на 15 часов при температуре окружающей среды. После этого растворитель отогнали в вакууме, остаток сушили в вакууме 10^{-1} – 10^{-2} мм. рт. ст. при температуре 70°C в течение 3 часов. К полученному сухому остатку добавили через септу перегнанный Et_2O (около 150 мл) и экстрагировали продукт в эфир, перемешивая на мешалке в течение 3 часов. Эфирный раствор профильтровали через канюлю с ватой от нерастворившегося осадка. После отгонки эфира в вакууме, получали продукт в виде белого либо чуть желтоватого порошка. Выход 1.86 г (75%). ^1H -ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , м.д.), δ : 8.52 (ддд, $J = 4.9, 1.7, 0.8$, 3H, H-6), 7.57 (ддд, $J = 7.7, 7.7, 1.7$, 3H, H-4), 7.27 (д, $J = 7.7$, 3H, H-3), 7.09 (ддд, $J = 7.7, 4.9, 0.9$, 3H, H-5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР (202.46 МГц, CDCl_3 , м.д.), δ : -12.25 .

$[\text{Ag}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_4$ (14). К перемешиваемому раствору Pic_3P (114 мг, 0.371 ммоль) в MeCN (2 мл), добавили раствор AgBF_4 (144 мг, 0.740 ммоль) в MeCN (1 мл). Реакционную смесь перемешивали в темноте 30 мин. После этого раствор профильтровали и разбавили Et_2O (7 мл) для осаждения продукта. Выпавший осадок промыли Et_2O (5 мл) и сушили на воздухе. Слегка бежевый порошок. Выход: 181 мг (64%). Элементный анализ, рассчитано на $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{Ag}_4\text{N}_9\text{P}_2\text{B}_4\text{F}_{16}$: С, 33.3; Н, 3.0; N, 8.3. Найдено: С, 33.5; Н, 3.1; N, 8.1%. ^1H -ЯМР (500.13 МГц, CD_3CN , м.д.), δ : 8.11 (д, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц, 6H, H-6), 7.81 (ддд, $J_{\text{HH}} = 7.8, 7.8, 1.2$ Гц, 6H, H-4), 7.45 (д, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, 6H, H-3), 7.26 (дд, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц, 6H, H-5), 3.64 (д, $J_{\text{HP}} = 5.5$ Гц, 12H, CH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202.47 МГц, CD_3CN , м.д.), δ : 2.54. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 417 (сл), 494 (ср), 521 (ср), 532 (сл), 756 (ср), 787 (ср), 820 (сл), 853 (ср), 868 (сл), 1061 (оч сильн), 1082 (оч сильн), 1165 (ср), 1202 (сл), 1254 (сл), 1312 (сл), 1377 (оч сл), 1416 (сл), 1441 (ср), 1481 (ср), 1570 (ср), 1601 (сильн), 2255 (сл), 2924 (сл), 2941 (сл), 2976 (сл), 3003 (сл), 3055 (сл), 3094 (сл).

$[\text{Ag}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{NO}_3)_4]$ (15). К перемешиваемому раствору Pic_3P (106 мг, 0.345 ммоль) в MeCN (2 мл) добавили раствор AgNO_3 (117 мг, 0.690 ммоль) в MeCN (1 мл), и перемешивали реакционную смесь в темноте в течении 30 мин. Выпавший белый осадок центрифугировали, промыли MeCN (2 мл) и сушили в вакууме. Почти белый порошок. Выход: 170 мг (76%). Элементный анализ, рассчитано на

$C_{36}H_{36}Ag_4N_{10}O_{12}P_2$: С, 33.4; Н, 2.8; N, 10.8. Найдено: С, 33.5; Н, 2.7; N, 10.7%. 1H ЯМР (500.13 МГц, CD_3CN , м.д.), δ : 8.17 (д, $J_{HH} = 4.7$ Гц, 6H, H-6), 7.71 (ддд, $J_{HH} = 7.7, 7.7, 1.7$ Гц, 6H, H-4), 7.35 (д, $J_{HH} = 7.7$ Гц, 6H, H-3), 7.18 (м 6H, H-5), 3.60 (уширенный с, 12H, CH_2). ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 407 (сл), 486 (сп), 602 (оч сл), 635 (сл), 718 (сл), 752 (сильн), 787 (сп), 826 (сп), 833 (сп), 854 (сп), 874 (сп), 995 (сп), 1007 (сп), 1051 (сп), 1086 (сп), 1155 (сп), 1254 (сп), 1310 (сильн), 1362 (оч сильн), 1435 (оч сильн), 1474 (сильн), 1568 (сильн), 1595 (сильн), 2901 (сл), 2940 (сл), 2968 (сл), 3009 (сл), 3051 (сл).

[Au₂(Pic₃P)₂](BF₄)₂ (16). Раствор [Au(tht)Cl] (91 мг, 0.28 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) добавили к Pic₃P (87 мг, 0.28 ммоль). После полного растворения Pic₃P добавили при перемешивании раствор AgBF₄ (55 мг, 0.28 ммоль) в EtOH (2 мл). Перемешивали в темноте 2 ч. Образовавшийся осадок центрифугировали, центрифугат дополнительно профильтровали через фильтр «зеленая лента». Растворитель удалили отгонкой в вакууме. Полученное масло затерли с Et₂O и высушили в вакууме. Желтоватый порошок. Выход: 153 мг (91%). Монокристалл **1a**· CH_2Cl_2 для PCA был получен диффузией паров Et₂O в раствор **1a** в CH_2Cl_2 . Элементный анализ, рассчитано на $C_{36}H_{36}Au_2B_2F_8N_6P_2$: С, 36.6; Н, 3.1; N, 7.1. Найдено: С, 36.8; Н, 3.2; N, 7.0. 1H ЯМР (500.13 МГц, CD_3CN , м.д.), δ : 8.39 (уширенный с, 6H, H-6), 7.81 (т, $J = 7.5$ Гц, 3H, H-4), 7.48 (уширенный д, $J = 7.5$ Гц, 3H, H-3), 7.36 (м, 3H, H-5), 3.77 (д, $J_{H-P} = 11.9$ Гц, 12H, CH_2P). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (202.46 МГц, CD_3CN , м.д.), δ : 27.80 (с). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 405 (сп), 486 (сп), 521 (сп), 754 (сильн), 785 (сп), 829 (сп), 856 (сп), 874 (сп), 995 (сильн), 1036 (оч сильн), 1057 (оч сильн), 157 (сп), 1254 (сл), 1312 (сп), 1408 (сп), 1437 (сильн), 1472 (сильн), 1568 (сильн), 1589 (сильн), 1607 (сильн), 2922 (сл), 2968 (сл), 3007 (сл), 3053 (сл), 3076 (сл).

[Au(Pic₃P)₂](BF₄) (17). Раствор **16** (73 мг, 0.062 ммоль) в смеси CH_2Cl_2 -EtOH (2 мл, 1:1 v./v.) добавили к Pic₃P (38 мг, 0.12 ммоль), и перемешивали реакцию смесь 1 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок собрали центрифугированием, промыли эфиром и высушили в вакууме. Белый порошок. Выход: 93 мг (83%). Монокристалл **17** для PCA был получен кристаллизацией из насыщенного раствора в MeCN. Элементный анализ, рассчитано на $C_{36}H_{36}AuN_6P_2BF_4$: С, 48.1; Н, 4.0; N, 9.3. Найдено: С, 47.9; Н, 4.1; N, 9.1. 1H ЯМР

(500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 8.35 (уширенный д, $J = 4.1$ Гц, 6H, H-6), 7.58 (дд, $J = 7.7$, $J = 6.6$, Гц, 6H, H-4), 7.18 (дд, $J = 4.1$, 6.6 Гц, 6H, H-5), 7.13 (д, $J = 7.7$ Гц, 6H, H-3), 3.55 (с, 12H, CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 41.55 (с). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 405 (сильн), 480 (ср), 494 (сильн), 758 (сильн), 789 (сильн), 799 (оч сильн), 860 (оч сильн), 993 (сильн), 1005 (ср), 1053 (оч сильн), 1096 (сильн), 1121 (ср), 1150 (оч сильн), 1196 (ср), 1252 (сильн), 1304 (ср), 1410 (сильн), 1433 (сильн), 1470 (сильн), 1566 (сильн), 1584 (сильн), 2922 (сл), 2965 (сл), 3053 (сл), 3078 (сл). Металлолиганды [Au(Pic₃P)₂](ClO₄) и [Au(Pic₃P)₂](NO₃) были получены аналогично **17**.

[Au@Ag₃(Pic₃P)₂](BF₄)₄ (18). Раствор AgBF₄ (60 мг, 0.31 ммоль) в EtOH (2 мл) добавили к суспензии [Au(Pic₃P)₂](BF₄) (**17**) (92 мг, 0.10 ммоль) в EtOH (2 мл) при перемешивании. Образующийся прозрачный раствор перемешивали 1 ч. После этого добавляли порциями диэтиловый эфир (2 мл) для осаждения продукта. Выпавший осадок центрифугировали, промыли эфиром, и высушили в вакууме. Белый мелкокристаллический порошок. Выход: 124 мг (81%). Кристалл для РСА был получен медленным испарением насыщенного водного раствора. Элементный анализ, рассчитано на C₃₆H₃₆Ag₃AuV₄F₁₆N₆P₂: C, 29.2; H, 2.4; N, 5.7. Найдено: C 29.4; H, 2.5; N, 5.7. ¹H ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 8.24 (т, $J = 7.7$ Гц, 6H, H-4), 7.96 (д, $J = 5.0$ Гц, 6H, H-6), 7.90 (д, $J = 7.8$ Гц, 6H, H-3), 7.70 (дд, $J = 7.7$, 5.1 Гц, 6H, H-5), 4.48 и 3.64 (уширенный с, 12H, CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (202.46 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 38.96 (с). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 420 (сл), 492 (ср), 521 (сл), 762 (ср), 785 (ср), 797 (ср), 827 (сл), 851 (ср), 866 (сл), 1013 (сильн), 1026 (оч сильн), 1055 (оч сильн), 1092 (оч сильн), 1165 (ср), 1173 (ср), 1285 (сл), 1321 (сл), 1410 (ср), 1445 (ср), 1483 (ср), 1570 (ср), 1603 (сильн), 2910 (сл), 2965 (сл).

[Au@Ag₃(Pic₃P)₂](ClO₄)₄ (19). Синтезировали аналогично **18**, используя AgClO₄ и [Au(Pic₃P)₂](ClO₄). В качестве растворителя использовали MeCN. Белый порошок. Выход: 87%. Монокристалл **19** был выращен медленным испарением раствора **19** из смеси растворителей толуол-ацетонитрил (1:5, v/v). Элементный анализ, рассчитано на C₄₂H₄₅Ag₃AuCl₄O₁₆N₉P₂: C, 30.5; H, 2.6; N, 7.6. Найдено: C, 30.5; H, 2.7; N, 7.4%. ¹H ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 8.04 (д, $J_{\text{HH}} = 5.3$ Гц, 6H, H-6), 8.00 (ддд, $J_{\text{HH}} = 7.7$, 7.7, 1.4 Гц, 6H, H-4), 7.66 (д, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, 6H, H-3), 7.50 (дд,

$J = 7.7, 5.3$ Гц, 6H, H-5), 3.87 (с, 12H, CH₂). ³¹P{¹H} ЯМР (202.47 МГц, CD₃CN, м.д.), δ : 37.90 (с). ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 417 (ср), 494 (ср), 623 (оч сильн), 760 (ср), 787 (сильн), 854 (ср), 872 (ср), 1018 (сильн), 1057 (оч сильн), 1086 (оч сильн), 1096 (оч сильн), 1165 (ср), 1202 (сл), 1260 (сл), 1321 (сл), 1412 (ср), 1445 (сильн), 1479 (сильн), 1570 (ср), 1601 (сильн), 2255 (ср), 2914 (ср), 2940 (сл), 2959 (ср), 3001 (сл), 3032 (сл), 3088 (сл).

[Au@Ag₃(Pic₃P)₂](NO₃)₄ (20). Раствор AgNO₃ (21 мг, 0.12 ммоль) в MeCN (2 мл) добавляли к перемешиваемому раствору [Au(Pic₃P)₂](NO₃) (36 мг, 0.041 ммоль) в смеси MeCN-EtOH (4 мл, 1:1, v/v). Спустя 3 часа перемешивания реакционный раствор был разбавлен Et₂O (2 мл). Образовавшийся осадок центрифугировали, промыли Et₂O и высушили в вакууме. Белый порошок. Выход: 52 мг (91%). Монокристаллический образец для РСА получен медленным испарением раствора **20** из смеси MeCN-MeOH. Элементный анализ, рассчитано на C₃₆H₃₆Ag₃AuN₁₀O₁₂P₂: С, 31.3; Н, 2.6; N, 10.1. Найдено: С, 31.4; Н, 2.7; N, 10.3%. ¹H ЯМР (500.13 МГц, D₂O, м.д.), δ : 8.26 (дд, $J_{\text{HH}} = 7.7, 7.7$ Гц, 6H, H-4), 7.97 (д, $J_{\text{HH}} = 5.3$ Гц, 6H, H-6), 7.92 (д, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, 6H, H-3), 7.71 (дд, $J_{\text{HH}} = 7.7, 5.3$ Гц, 6H, H-3), 4.50 и 3.65 (уширенный с, 12H, CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (202.47 МГц, D₂O, м.д.), δ : 38.89 (с). ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 422 (сл), 494 (ср), 604 (сл), 644 (сл), 760 (ср), 789 (ср), 797 (ср), 824 (ср), 853 (ср), 1020 (ср), 1036 (сл), 1055 (сл), 1088 (ср), 1159 (ср), 1261 (ср), 1308 (оч сильн), 1323 (сильн), 1383 (оч сильн), 1406 (сильн), 1418 (сильн), 1435 (ср), 1479 (ср), 1568 (ср), 1599 (сильн), 2899 (ср), 2938 (сл), 3024 (сл), 3082 (сл).

Общая методика синтеза КП 21–23. К интенсивно перемешиваемому раствору (2-PyCH₂CH₂)₃P (77 мг, 0.22 ммоль) в MeCN (3 мл) добавляли соответствующий CuHal (0.44 ммоль) в токе аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре около 2 часов. Выпавший белый осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход продуктов составлял 75–85%.

[Cu₄{(2-PyCH₂CH₂)₃P}₂Cl₂]_n (21). Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₄₂H₄₈Cl₄Cu₄N₆P₂ (1094.82): С, 46.1; Н, 4.4; N, 7.7%. Найдено: С, 45.8; Н, 4.4; N, 7.6%. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 419 (сл), 503 (сл), 691 (сл), 762 (сильн), 781 (оч сильн), 939 (сл), 961 (ср), 995 (сл), 1015 (сл), 1061 (ср), 1159 (ср), 1233 (сл), 1273

(сл), 1321 (сл), 1433 (сильн), 1443 (сильн), 1479 (оч сильн), 1566 (сильн), 1599 (оч сильн), 2884 (ср), 2926 (сл), 2951 (сл), 3005 (сл), 3021 (сл), 3055 (сл).

[Cu₄{(2-PyCH₂CH₂)₃P}₂Br₂]_n (22). Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₄₂H₄₈Br₄Cu₄N₆P₂ (1272.62): С, 39.6; Н, 3.8; N, 6.6%. Найдено: С, 39.8; Н, 3.9; N, 6.8%. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 419 (сл), 503 (сл), 689 (сл), 716 (сл), 762 (оч сильн), 779 (оч сильн), 937 (сл), 959 (ср), 995 (сл), 1013 (сл), 1061 (ср), 1159 (ср), 1231 (сл), 1273 (сл), 1317 (сл), 1433 (сильн), 1441 (сильн), 1477 (оч сильн), 1566 (сильн), 1599 (оч сильн), 2882 (ср), 2924 (сл), 2951 (сл), 3005 (сл), 3021 (сл), 3053 (сл).

[Cu₄{(2-PyCH₂CH₂)₃P}₂Br₂]_n (23). Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₄₂H₄₈I₂Cu₄N₆P₂ (1460.62): С, 34.5; Н, 3.3; N, 5.7%. Найдено: С, 34.6; Н, 3.3; N, 5.8%. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 418 (сл), 501 (сл), 685 (сл), 715 (сл), 760 (оч сильн), 775 (сильн), 935 (сл), 953 (ср), 1011 (сл), 1059 (ср), 1153 (ср), 1228 (сл), 1269 (сл), 1313 (сл), 1435 (сильн), 1475 (сильн), 1564 (сильн), 1597 (сильн), 2881 (сл), 2922 (сл), 2945 (сл), 3001 (сл), 3018 (сл), 3053 (сл).

Общая методика синтеза комплексов 24–26.

К (2-PyCH₂CH₂)₃P (0.2 ммоль) вливали шприцем через септу раствор соответствующего CuHal (0.6 ммоль) в MeCN (4 мл). Реакционную смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре. Выпавший белый осадок фильтровали, промывали MeCN и высушивали в вакууме. Для фотофизических измерений соединения перекристаллизовывали из MeCN.

[Cu₃{(2-PyCH₂CH₂)₃P}(μ₂-Cl)₃] (24). Выход: 57%. Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на C₂₁H₂₄Cu₃Cl₃N₃P: С, 39.0; Н, 3.7; N, 6.5. Найдено: С, 39.1; Н, 3.5; N, 6.5%. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 417(ср), 517 (сл), 561 (сл), 648 (сл), 743 (ср), 756 (ср), 766 (сильн), 779 (оч сильн), 872 (ср), 1020 (сл), 1055 (сл), 1144 (сл), 1152 (ср), 1157 (ср), 1265 (сл), 1317 (сл), 1398 (сл), 1437 (сильн), 1447 (сильн), 1477 (оч сильн), 1564 (ср), 1601 (сильн), 2886 (сл), 2941 (сл), 3071 (сл). ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.61 (д, J = 5.1 Гц, 3H, H-6 в Py), 7.80 (т, J = 7.4 Гц, 3H, H-4 в Py), 7.38–7.28 (м, 6H, H-3,5 в Py), 2.98 (д.т., J = 21.0, 6.0 Гц, 6H, CH₂Py). ³¹P {¹H}-ЯМР (202.47 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: – 42.70.

[Cu₃{(2-PyCH₂CH₂)₃P}{μ₂-Br}₃] (25). Выход: 61%. Элементный анализ, рассчитано на C₂₁H₂₄Cu₃Br₃N₃P: С, 32.3; Н, 3.1; N, 5.4; Найдено: С, 32.2; Н, 3.2; N, 5.4%. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 417 (ср), 515(сл), 563 (оч сл), 644 (сл), 770 (оч сильн), 872 (сл), 1018 (сл), 1057 (сл), 1155 (сл), 1269(сл), 1319 (сл), 1400 (сл), 1441 (сильн), 1477 (оч сильн), 1564 (ср), 1601 (оч сильн), 2984 (оч сл), 3022 (сл). ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.73 (д, *J* = 5.1 Гц, 3H, H-6 в Py), 7.82 (т, *J* = 7.6 Гц, 3H, H-4 в Py), 7.39–7.32 (м, 6H, H-3,5 в Py), 3.03 (дт, *J* = 22.0, 5.8 Гц, 6H, CH₂Py), 1.80–1.72 (м, 6H, CH₂P). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.47 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: –51.73.

[Cu₃{(2-PyCH₂CH₂)₃P}{μ₂-I}₃] (26). Выход: 87%. Элементный анализ, рассчитано на C₂₁H₂₄Cu₃I₃N₃P: С, 27.4; Н, 2.6; N, 4.6. Найдено: С, 27.5; Н, 2.7; N, 4.6%. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 419 (ср), 515 (сл), 569 (сл), 575 (сл), 648 (сл), 741 (ср), 764 (оч сильн), 772 (сильн), 872 (сл), 926 (сл), 1018 (сл), 1055 (ср), 1150 (ср), 1269 (ср), 1283 (сл), 1314 (ср), 1398 (ср), 1441 (сильн), 1476 (сильн), 1564 (ср), 1601 (сильн), 2909 (сл), 2934 (оч сл), 3055 (оч сл). ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.83 (д, *J* = 5.1 Гц, 3H, H-6 в Py), 7.84 (т, *J* = 7.8 Гц, 3H, H-4 в Py), 7.39–7.34 (м, 6H, H-3,5 в Py), 3.12 (дт, *J* = 22.2, 6.2 Гц, 6H, CH₂Py), 1.81–1.73 (м, 6H, CH₂P). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.47 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: –65.74.

[Ag{(2-PyCH₂CH₂)₃P}ClO₄]_n (27). К перемешиваемому раствору (2-PyCH₂CH₂)₃P (38 мг, 0.11 ммоль) в MeCN (2 мл) присыпали AgClO₄ (23 мг, 0.11 ммоль). Перемешивали реакционный раствор 1 час в темноте, профильтровали и поместили в пары Et₂O. Спустя 2 суток выпали бесцветные кристаллы. Маточный раствор декантировали, кристаллы высушили на воздухе. Выход 34 мг (55%). Элементный анализ, рассчитано на AgC₂₁H₂₄N₃PClO₄: С, 45.3; Н, 4.3; N, 7.5. Найдено: С, 45.1; Н, 4.2; N, 7.5%. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 405 (сл), 621 (сильн), 758 (ср), 770 (ср), 779 (ср), 995 (сл), 1020 (сл), 1088 (оч сильн), 1152 (сл), 1238 (сл), 1437 (ср), 1477 (ср), 1568 (ср), 1593 (ср), 2911 (оч сл), 3082 (оч сл).

[Ag{(2-PyCH₂CH₂)₃P}NO₃]_n (28). К раствору (2-PyCH₂CH₂)₃P (60 мг, 0.17 ммоль) в MeCN (2 мл) добавили AgNO₃ (29 мг, 0.17 ммоль), перемешивали в темноте 1 час. Выпавший осадок собрали центрифугированием и высушили в вакууме. Выход: 60 мг (67%). Белый порошок. Элементный анализ, рассчитано на

$\text{AgC}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{PO}_3$: С, 48.6; Н, 4.7; N, 10.8. Найдено: С, 48.5; Н, 4.8; N, 10.9%. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 413 (ср), 490 (сл), 725 (ср), 760 (сильн), 779 (сильн), 1001 (ср), 1036 (сл), 1161 (ср), 1229 (ср), 1296 (сильн), 1310 (оч сильн), 1383 (оч сильн), 1427 (сильн), 1435 (сильн), 1441 (сильн), 1476 (сильн), 1568 (сильн), 1591 (сильн), 2880 (ср).

$[\text{Ag}\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{OTf}]_n$ (29). Соединение получено аналогично 1. Выход: 59 мг (56%). Элементный анализ, рассчитано на $\text{AgC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{PSO}_3\text{F}_3$: С, 43.6; Н, 4.0; N, 6.9. Найдено: С, 43.5; Н, 4.1; N, 7.0%. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 411 (ср), 517 (ср), 573 (ср), 637 (оч сильн), 756 (сильн), 775 (сильн), 995 (ср), 1005 (ср), 1030 (оч сильн), 1157 (оч сильн), 1225 (сильн), 1252 (оч сильн), 1283 (оч сильн), 1423 (ср), 1439 (сильн), 1479 (сильн), 1570 (сильн), 1599 (сильн), 2880 (ср).

$[\text{Ag}_4\text{Cl}_4\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}_2]_n$ (30). К перемешиваемой суспензии AgCl (40 мг, 0.28 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл), добавили $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ (49 мг, 0.14 ммоль) и перемешивали смесь в атмосфере аргона 5 часов. Образовавшийся осадок центрифугировали и высушили в вакууме. Выход: 77 мг (87%). Элементный анализ, рассчитано на $\text{Ag}_2\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}\text{Cl}_2$: С, 39.6; Н, 3.8; N, 6.6. Найдено: С, 39.7; Н, 3.7; N, 6.7%. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 399 (ср), 407 (ср), 511 (ср), 625 (ср), 745 (сильн), 752 (сильн), 766 (оч сильн), 773 (оч сильн), 783 (сильн), 891 (ср), 955 (сл), 995 (ср), 1005 (ср), 1152 (ср), 1269 (сл), 1406 (ср), 1420 (ср), 1437 (оч сильн), 1476 (оч сильн), 1564 (ср), 1570 (ср), 1591 (сильн), 2853 (ср), 2897 (ср), 2922 (сильн), 3007 (сл).

$[\text{Au}\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{Cl}]$ (31). К перемешиваемому раствору $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ (73 мг, 0.21 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) добавили $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ (67 мг, 0.21 ммоль), перемешивали раствор 1 час при комнатной температуре. После этого добавили Et_2O , до появления легкой опалесценции раствора и оставили на ночь при 5°C . Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровали, промыли эфиром и высушили на воздухе. Выход: 81 мг (58%). Элементный анализ, рассчитано на $\text{AuC}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}\text{Cl}$: С, 43.3; Н, 4.2; N, 7.2. Найдено: С, 43.4; Н, 4.1; N, 7.2%. ^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3): 8.52 (с, 3H, H-6 в Py), 7.62 (м, 3H, H-4 в Py), 7.18 (м, 6H, H-3,5 в Py), 3.11 (м, 6H, CH_2Py), 2.41 (м, 6H, CH_2P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (202.47 МГц, CDCl_3): 23.5. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 403 (ср), 629 (ср), 731 (сильн), 768 (оч сильн), 916 (ср), 995 (ср), 1051 (ср), 1150 (ср), 1225

(сл), 1435 (оч сильн), 1435 (оч сильн), 1474 (оч сильн), 1568 (сильн), 1591 (оч сильн), 2913 (ср), 3007 (ср).

Трис(5-пиримидил)фосфин – (5-Pm)₃P. В 250 мл колбу Шленка, снабженную магнитным якорем, поместили 5-бромпиримидин (5.00 г, 31.4 ммоль). Колбу продули аргоном и залили ТГФ (120 мл). При интенсивном перемешивании охладили раствор до -105°C. Шприцем добавляли по каплям *n*BuLi (12.6 мл, 2.5 М в гексане), поддерживая температуру -105°C. После этого добавили по каплям PCl₃ (1.44 г, 10.5 ммоль), поддерживая температуру не выше -100°C. После прикапывания перемешивали при -100°C 1 час, а затем температуру постепенно повышали до -50°C (не доливая азот в охлаждающую баню), затем охлаждающую баню убрали. Реакционную массу дополнительно перемешивали при комнатной температуре 15 часов. Основную часть растворителя отогнали в вакууме. Остаток разбавили 40 мл воды и 40 мл насыщенного раствора NaCl, экстрагировали CHCl₃ (4×30 мл). Объединенную органическую фазу промыли 10 мл воды и высушили над Na₂SO₄. Масса продукта после упаривания 1.43 г (51%). Монокристалл для PCA получен перекристаллизацией из метанола. ¹H-ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃, м.д.), δ: 9.31 (д, *J* = 1.8 Гц, 3H, H-2), 8.73 (д, *J* = 3.8 Гц, 6H, H-4,5). ³¹P{¹H}-ЯМР (202.47 МГц, CDCl₃, м.д.), δ: -41.47.

2D КП [Cu{(5-Pm)₃P}I]_n (32). К горячему раствору (5-Pm)₃P (20 мг, 0.075 ммоль) в MeCN (7 мл) добавляли порциями раствор CuI (14 мг, 0,075 ммоль) в MeCN (4 мл) в атмосфере аргона. После прибавления реакцию смесь перемешивали дополнительно при слабом кипении в течение 1 часа. Образовавшийся осадок центрифугировали, промывали MeCN (5 мл) и высушивали в вакууме. Желтоватый порошок. Выход: 33 мг (96%). Монокристаллический образец **32** был получен наслаиванием сильно разбавленных растворов CuI и (5-Pm)₃P в U-образной трубке. Элементный анализ, рассчитано на C₁₂H₉N₆PCuI: C, 31.4; H, 2.0; N, 18.3. Найдено: C, 31.5; H, 2.2; N, 18.5%. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 486 (сл), 503 (сл), 519 (ср), 633 (ср), 644 (ср), 716 (сильн), 750 (сл), 1032 (сл), 1076 (ср), 1186 (сл), 1346 (ср), 1410 (оч сильн), 1543 (сильн), 1562 (ср), 3030 (сл).

1D КП $[\text{Cu}\{(\text{5-Pm})_3\text{P}\}]_n$ (33). Был получен только в монокристаллическом виде, совместно с монокристаллами 2D КП 32, наслаиванием сильно разбавленных растворов CuI и $(\text{5-Pm})_3\text{P}$ в U-образной трубке (в MeCN).

2D КП $[\text{Ag}\{(\text{5-Pm})_3\text{P}\}]_n(\text{NO}_3)_n$ (34). К $(\text{5-Pm})_3\text{P}$ (28 мг, 0.10 ммоль) прибавили раствор AgNO_3 (18 мг 0.10 ммоль) в воде (2 мл) при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали 1 час. Образовавшийся белый осадок центрифугировали, промыли водой (2 мл), этанолом (4 мл) и высушили в вакууме. Белый порошок. Выход: 37 мг (80%). Монокристаллический образец получен медленным испарением водного раствора. Элементный анализ, рассчитано на $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_7\text{P}_3\text{AgO}_3$: С, 32.9; Н, 2.1; N, 22.4. Найдено: С, 32.7; Н, 2.2; N, 22.2%. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 503 (ср), 642 (сильн), 714 (оч сильн), 762 (ср), 829 (сл), 1043 (ср), 1080 (ср), 1169 (ср), 1202 (сл), 1366 (сильн), 1385 (оч сильн), 1416 (оч сильн), 1553 (сильн), 1638 (сл), 1651 (сл), 3040 (сл).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Комплексы металлов 11 группы на основе трис(2-пиридил)фосфина – (2-Py)₃P.

3.1.1. Комплексы галогенидов меди(I).

В обзоре литературы упоминалось о работе [14], в которой был получен двухъядерный комплекс на основе хлорида меди(I) и (2-Py)₃P. Синтез этого соединения был осуществлен исходя из CuCl₂·2H₂O. Исследуя взаимодействие CuCl с (2-Py)₃P, данный комплекс был нами получен с выходом близким к количественному. Было обнаружено, что в случае с CuBr и CuI происходит также образование двухъядерных комплексов [Cu₂{(2-Py)₃P}₂Hal₂] аналогичного молекулярного строения. Выходы всех трех соединений составляют 90–95%. Установлено, что ацетонитрил является наиболее подходящим растворителем среди всех опробованных (CHCl₃, ТГФ, CH₂Cl₂, ацетон) для синтеза этих комплексов.

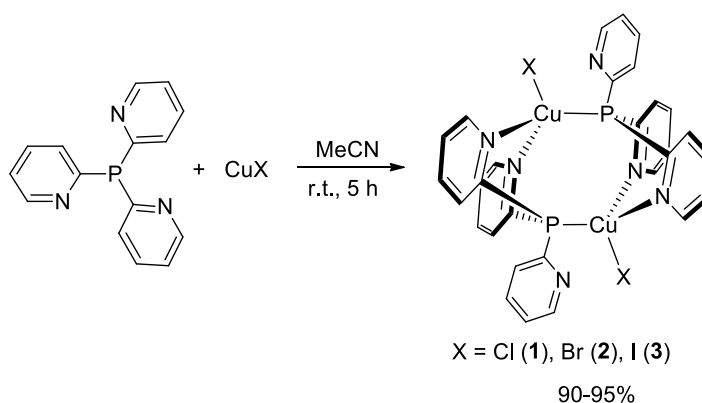


Схема 34. Взаимодействие (2-Py)₃P с CuHal

Изменение соотношения реагентов не привело к новым соединениям в данных условиях. Однако, как было показано в обзоре литературы, в условиях сольвотермального синтеза с иодидом меди может образовываться трехмерный МОКП. Вероятно с этим связан тот факт, что для получения фазово чистого комплекса **3** необходимо использование небольшого избытка CuI (1.2 экв.). В ином случае комплекс может быть недостаточно чистотым.

Нами были предприняты попытки получить аналогичный двухъядерный комплекс на основе фторида меди(I) – [Cu₂{(2-Py)₃P}₂F₂]. Для этого мы

использовали следующие подходы: 1) восстановление CuF_2 в присутствии $(2\text{-Py})_3\text{P}$ с помощью NaBH_4 ; 2) взаимодействие смеси $\text{Cu}_2\text{O}/(2\text{-Py})_3\text{P}$ с HF ; 3) взаимодействие CuF_2 с избытком $(2\text{-Py})_3\text{P}$. Обнадёживающие результаты были получены в первых двух случаях, однако образующийся комплекс $[\text{Cu}_2\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_2\text{F}_2]$ по всей видимости является весьма реакционноспособным и при контакте с хлорсодержащими органическими растворителями переходит в $[\text{Cu}_2\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_2\text{Cl}_2]$.

Серия комплексов **1–3** была синтезирована и механохимическим способом, заключавшемся в простом перетирании реагентов в ступке, в присутствии нескольких капель вспомогательного растворителя (MeCN). Среди преимуществ такого способа можно выделить простоту выделения продукта, его количественный выход и использование незначительных объемов ацетонитрила. Ход реакции в этом случае удобно контролировать по люминесценции, используя УФ лампу.

Соединения **1–3** являются белыми порошками с очень слабым бежевым оттенком, весьма устойчивы к влаге, воздуху и малорастворимы в органических растворителях. Особенно необычным является устойчивость к окислению в случае бромидного и хлоридного комплексов, поскольку известно, что большинство комплексов с CuBr и в особенности с CuCl весьма легко окисляются на воздухе [111]. Небольшая растворимость соединений, позволяющая получить их в виде монокристаллических образцов, пригодных для РСА, наблюдается лишь в CH_2Cl_2 (порядка 1 мг на 10 мл). Фазовая чистота **1–3** была надежно подтверждена методом РФА (см. приложение), элементным анализом и ИК-спектроскопией. Данные ТГА показывают, что **1–3** имеют высокую термическую стабильность и начинают разлагаться с потерей массы при температурах $\sim 310\text{--}250$ К (см. приложение).

Согласно данным РСА комплексы имеют двухъядерную структуру с центром инверсии в середине молекулы (рис. 9). Два атома меди связаны двумя молекулами $(2\text{-Py})_3\text{P}$ таким образом, что каждый атом меди координирован атомом фосфора от одного лиганда и двумя пиридиновыми атомами азота от другого. Атом галогена заполняет координационную сферу меди до искаженного тетраэдрического окружения ($\tau_4 \approx 0.87$). Одно из пиридиновых колец от каждой молекулы лиганда остается в некоординированном виде. Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ внутри молекул составляют 3.6941(3), 3.6810(7) и 3.7949(5) Å для **1–3** соответственно, что исключает металлофильные взаимодействия, поскольку намного превышает значения

удвоенного ван дер Ваальсова радиуса Cu (2.80 Å) [112]. В кристаллах молекулы $[\text{Cu}_2\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_2\text{Hal}_2]$ образуют супрамолекулярные сети посредством слабых $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{X}$, $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ и $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ контактов.

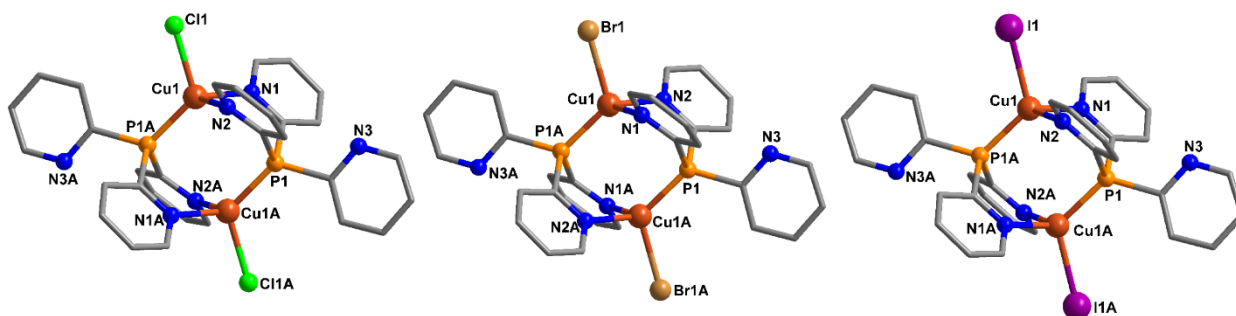


Рис. 9. Молекулярные структуры **1–3** полученные из данных РСА. Код симметрии: А (1-x, 1-y, 1-z). Атомы Н не представлены для наглядности.

Для того чтобы выявить возможные структурные изменения, которые могли бы быть ответственны за термохромное поведение люминесценции соединения **1**, его кристаллическая структура была определена и при комнатной температуре. Однако геометрия и упаковка соединения **1** остается приблизительно одинаковой как при 130, так и при 296 К.

Т а б л и ц а 1

Некоторые длины связей (Å) и углы (°) для соединений 1–3.

Комплекс 1			
Cu1–P1A	2.1749(6)	N2–Cu1–P1A	116.052(44)
Cu1–N1	2.0698(14)	N2–Cu1–N1	93.048(59)
Cu1–N2	2.0567(16)	N1–Cu1–P1A	119.779(44)
Cu1–Cl1	2.3164(4)	Cl1–Cu1–P1A	118.464(19)
Cl1–Cu1–N2	103.686(43)	Cl1–Cu1–N1	101.761(42)
Комплекс 2			
Cu1–P1A	2.1850(11)	N2–Cu1–P1A	120.24(9)
Cu1–N1	2.0660(37)	N1–Cu1–P1A	116.239(99)
Cu1–N2	2.0824(30)	Br1–Cu1–P1A	118.451(33)
Cu1–Br1	2.4399(6)	Br1–Cu1–N2	101.093(100)
N2–Cu1–N1	93.50(13)	Br1–Cu1–N1	103.205(102)
Комплекс 3			
Cu1–P1A	2.1927(7)	N2–Cu1–P1A	113.39(6)
Cu1–N1	2.0620(21)	N2–Cu1–N1	95.703(78)

Cu1–N2	2.0573(19)	N1–Cu1–P1A	115.798(60)
Cu1–I1	2.6207(4)	I1–Cu1–N2	105.629(59)
I1–Cu1–P1A	119.788(23)	I1–Cu1–N1	103.354(60)

Чтобы понять природу электронных переходов в **1–3**, были проведены TD-DFT расчеты (уровень теории BP86/TZP). Геометрия оптимизированного основного состояния S_0 хорошо согласуется со структурными данными полученными из РСА. Поскольку картина локализации ВЗМО и НСМО для **1–3** имеет схожий характер, дальнейшее рассмотрение будет представлено на примере комплекса **3**. Основной вклад в ВЗМО комплекса **3** вносят d-орбитали атомов меди и p-орбитали атомов иода (рис. 10). НСМО целиком локализируются на π^* -орбиталях пиридиновых колец.

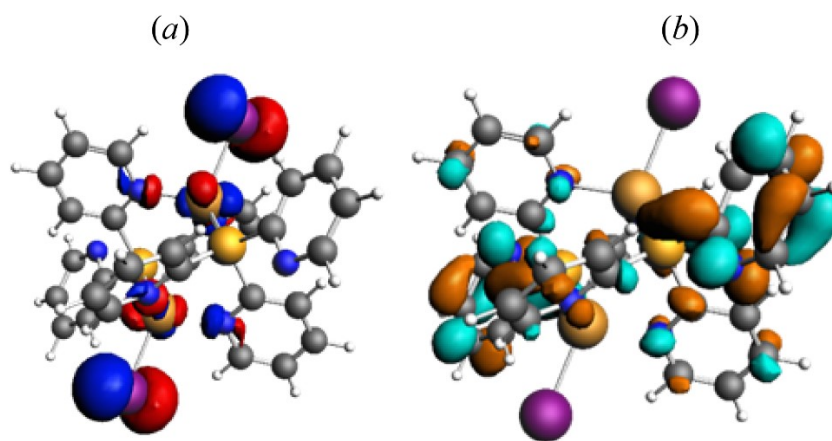


Рис. 10. Граничные МО комплекса **3**, (a) ВЗМО, (b) НСМО.

Такое пространственное разделение граничных МО указывает на то, что низшие возбужденные состояния S_1 и T_1 должны иметь характер переноса заряда, что является распространенным для комплексов Cu(I). Чтобы достоверно подтвердить это предположение и оценить структурные изменения **3** при возбуждении, были рассчитаны его S_1 и T_1 состояния. Оказалось, что распределение ВЗМО/НСМО для возбужденного состояния подобно распределению для S_0 . Геометрии возбужденных состояний S_1 и T_1 близки и не сильно отличаются от геометрии состояния S_0 , что говорит о небольших структурных изменениях при $S_0 \rightarrow S_1$ возбуждении и интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$. Такое поведение может быть связано с относительной жесткостью молекулы, значительно ограничивающей искажения структуры во время фотовозбуждения. Спиновая

плотность для состояния T_1 локализована в основном на пиридиновых кольцах, атомах меди и иода. Это указывает на то, что низшее триплетное состояние имеет характер переноса заряда по типу с металла на лиганд и с галогена на лиганд ${}^3(M+X)LCT$.

Спектр поглощения комплекса **3**, рассчитанный методом TD-DFT, хорошо совпадает с экспериментальными спектрами поглощения и возбуждения. Согласно расчетам, в низкоэнергетической области (>350 нм) преобладают переходы по типу ${}^1,3(M+X)LCT$. В более высокоэнергетическом диапазоне (~ 230 – 350 нм) эти переходы перекрываются с внутрелигандными переходами. Похожая картина наблюдается для комплексов **1** и **2**.

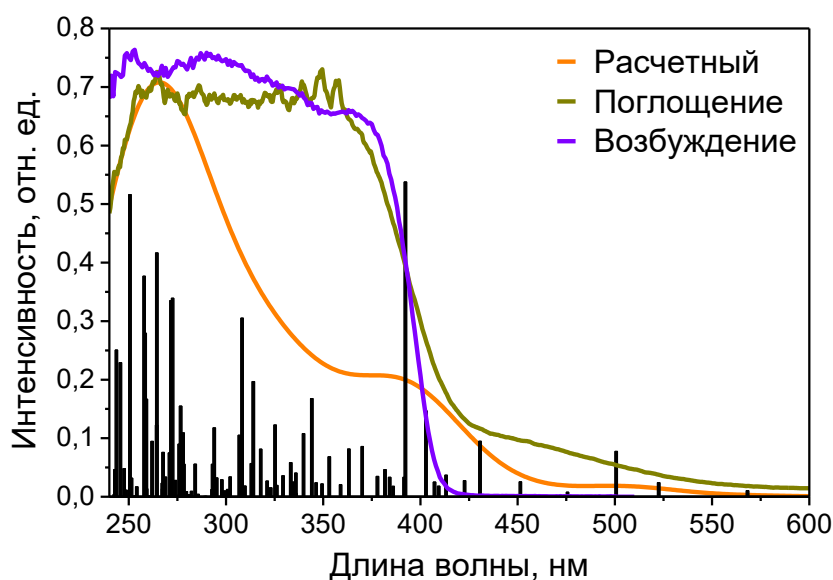


Рис. 11. Рассчитанный и экспериментальные спектры поглощения и возбуждения комплекса **3**.

Грубая оценка ΔE_{ST} из разности расчетных значений переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow T_1$ для **1**, **2**, **3** дает значения 2651, 2510 и 1680 cm^{-1} соответственно. ΔE_{ST} для **1**, **2**, **3** из экспериментальных данных, полученные путем аппроксимации температурной зависимости времен жизни с помощью уравнения **1** (см. ниже), составляют 1500, 1250 и 1000 cm^{-1} соответственно. Несмотря на то что расчетные значения завышены относительно экспериментальных, в обоих случаях наблюдается общая тенденция к уменьшению ΔE_{ST} в ряду **1**, **2**, **3**. Принимая во внимание все эти данные, можно полагать, что **1**, **2**, **3** способны к проявлению ТАЗФ, поскольку выполняются все ключевые требования для этого механизма, основным из которых является малое

значение ΔE_{ST} для возможности осуществления обратной интеркомбинационной конверсии – перехода $T_1 \rightarrow S_1$.

При комнатной температуре соединения **1–3** в твердом состоянии обладают яркой ФЛ с широкой полосой эмиссии. Максимум эмиссии при переходе от соединения **1** к **3** немного сдвигается в синюю область с 550 нм до 520 нм, что является результатом ослабления поля лигандов в ряду Cl–Br–I. Фотофизические характеристики соединений **1–3** при 77 К и 300 К приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Фотофизические характеристики 1–3^a.

[Cu ₂ {(2-Py) ₃ P} ₂ X ₂]	1(X= Cl)	2(X= Br)	3(X= I)
$\lambda_{max}(300K)$, нм	550	530	520
$\Phi_{PL}(300K)$, %	55	53	51
$\tau(300K)$, мкс	14.5	18.3	20.0
$k_r(300K)$, с ⁻¹ ^b	$3.8 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^4$
$k_{nr}(300K)$, с ⁻¹ ^c	$3.1 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4$
$\lambda_{max}(77K)$, нм	560	540	530
$\Phi_{PL}(77K)$, %	100	92	90
$\tau(77K)$, мкс	36	48	91
$k_r(77K)$, с ⁻¹ ^b	$2.8 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^4$
$k_{nr}(77K)$, с ⁻¹ ^c	$1.0 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^3$
$\Delta E(S_1-T_1)$, см ⁻¹ ^d	1500	1250	1000
ТАЗФ/Фосфоресценция (300К), % ^e	27/73	35/65	61/39

^a $\lambda_{ex} = 360$ нм; ^bИзлучательная константа скорости: $k_r = \Phi_{PL}/\tau$; ^cБезызлучательная константа скорости: $k_{nr} = \tau^{-1} - k_r$; ^dУстановлен из температурной зависимости времен жизни; ^eУстановлены из k_r .

Как видно из данных, квантовые выходы фотолюминесценции при 300 К составляют около 53% и близки к 100% при 77 К. Времена жизни при комнатной температуре составляют 14.5, 18.3 и 20.0 мкс, при охлаждении до 77 К они возрастают до 36, 48 и 91 мкс соответственно, сохраняя при этом моноэкспоненциальный характер.

Спектры эмиссии и возбуждения соединений **1–3** имеют схожую динамику при изменении температуры. С понижением температуры от 300 до 77 К, спектр эмиссии **3** демонстрирует постепенное увеличение интенсивности эмиссии (рис. 12) с

одновременным уменьшением ширины полосы и небольшим сдвигом максимума в красную область (с 520 до 530 нм).

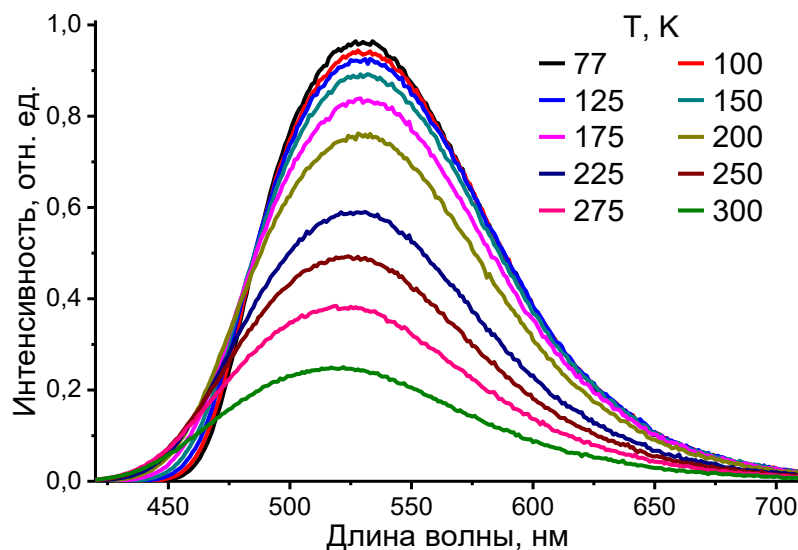


Рис. 12. Температурная зависимость эмиссии **3**.

Наличие батохромного сдвига эмиссии при охлаждении и уменьшение излучательной константы скорости почти в 3 раза говорит о вероятном проявлении ТАЗФ. Для подтверждения этого предположения была изучена температурная зависимость времен жизни, которая была аппроксимирована уравнением **1**. Уравнение **1** выражает зависимость времени затухания эмиссии от температуры для ТАЗФ.

$$\tau(T) = (3 + \exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T})) / (\frac{3}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_S} \exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}))$$

Уравнение 1.

В этом уравнении τ_T и τ_S обозначают времена жизни возбужденного состояния T_1 (фосфоресценция) и S_1 (флуоресценция). ΔE_{ST} – энергетический зазор между этими состояниями, а k_b – константа Больцмана. Согласно уравнению **1**, ΔE_{ST} для комплекса **3** составляет 1000 см^{-1} , а $\tau_{S1} = 92 \text{ нс}$. Для **1** и **2** значения ΔE_{ST} составляют 1500 и 1250 см^{-1} соответственно. Такие значения величины ΔE_{ST} являются характерными для комплексов Cu(I) проявляющих ТАЗФ.

При низких температурах времена жизни эмиссии **1–3** выходят на плато и не изменяются, поскольку эмиссия обусловлена только фосфоресценцией (рис. 13). Постепенное повышение температуры приводит к тому, что становится возможным

интеркомбинационная конверсия ($T_1 \rightarrow S_1$ переход), и помимо фосфоресценции в общую эмиссию начинает вносить свой вклад ТАЗФ. Это приводит к уменьшению наблюдаемого времени жизни эмиссии и его выходу на плато при определенной температуре. На этом высокотемпературном участке вся эмиссия обусловлена ТАЗФ. Из полученных аппроксимированных кривых зависимости времен жизни эмиссии от температуры для комплексов 1–3 было определено соотношение ТАЗФ/фосфоресценция при комнатной температуре (рис. 13). В рассматриваемом ряду комплексов 1–3 происходит увеличение вклада ТАЗФ в общую эмиссию. Так, для 1 вклад ТАЗФ – 27%, для 2 – 35% и наибольший вклад ТАЗФ наблюдается в случае комплекса 3 – 61%. Переход от фосфоресценции к ТАЗФ при повышении температуры объясняет и изменение максимума эмиссии, поскольку в случае ТАЗФ эмиссия обусловлена более высокоэнергетическим переходом $S_1 \rightarrow S_0$.

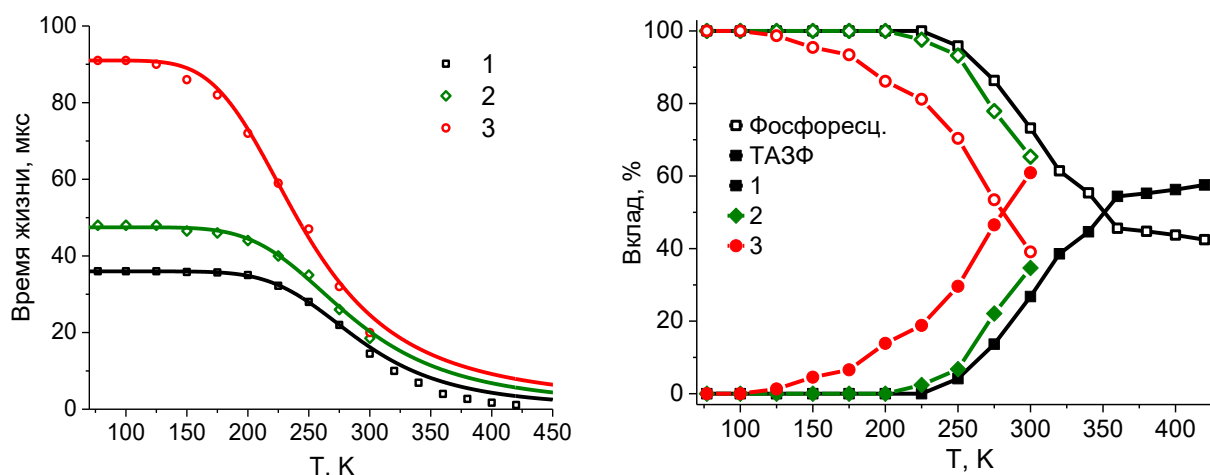


Рис. 13. Зависимость времен жизни и соотношение ТАЗФ/фосфоресценция комплексов 1–3 от температуры.

Таким образом, в серии комплексов 1–3, имеющих одинаковое молекулярное строение, варьирование атома галогена от Cl к I приводит к уменьшению величины ΔE_{ST} , и как следствие увеличению вклада ТАЗФ в люминесценцию [113].

3.1.2. Гетерометаллические кластеры $Au@M_4$

Ранее было показано, что $(2-Py)_3P$ образует с солями $Ag(I)$ пятиядерные кластеры $[Ag@Ag_4\{(2-Py)_3P\}_4]X_5$ ($X = BF_4, PF_6, OTf$), которые состоят из тетраэдрического ядра $Ag@Ag_4$, окруженного четырьмя молекулами $(2-Py)_3P$. В настоящей работе нами была предпринята попытка заместить часть атомов серебра

на атомы золота, путем взаимодействия с $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$. Для этого нами были получены два новых комплекса серебра $[\text{Ag}@\text{Ag}_4\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4](\text{ClO}_4)_5$ (**4**) и $[\text{Ag}@\text{Ag}_4\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4](\text{NO}_3)_5$ (**5**), по реакции AgClO_4 либо AgNO_3 с $(2\text{-Py})_3\text{P}$ (схема 35). Полученные соединения вводились во взаимодействие с $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ в смеси растворителей $\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$. В результате было обнаружено, что обработка этих кластеров $\text{Ag}@\text{Ag}_4$ 1 эквивалентом $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ приводит к образованию гетерометаллических кластеров с металлическим ядром $\text{Au}@\text{Ag}_4$ [114]. В качестве побочного продукта образуется AgCl , который выпадает в виде тонкодисперсного осадка. Использование более чем одного эквивалента $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ не позволило получить комплексы с большей степенью замещения. В дальнейшем было решено попробовать получить данные гетерометаллические кластеры прямым путем, без выделения промежуточных кластеров $\text{Ag}@\text{Ag}_4$. Для этого раствор смеси AgX и $(2\text{-Py})_3\text{P}$ в ацетонитриле обрабатывали раствором $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ в CH_2Cl_2 . Используя такой подход, были синтезированы кластеры с анионами OTf^- , BF_4^- , и SbF_6^- .

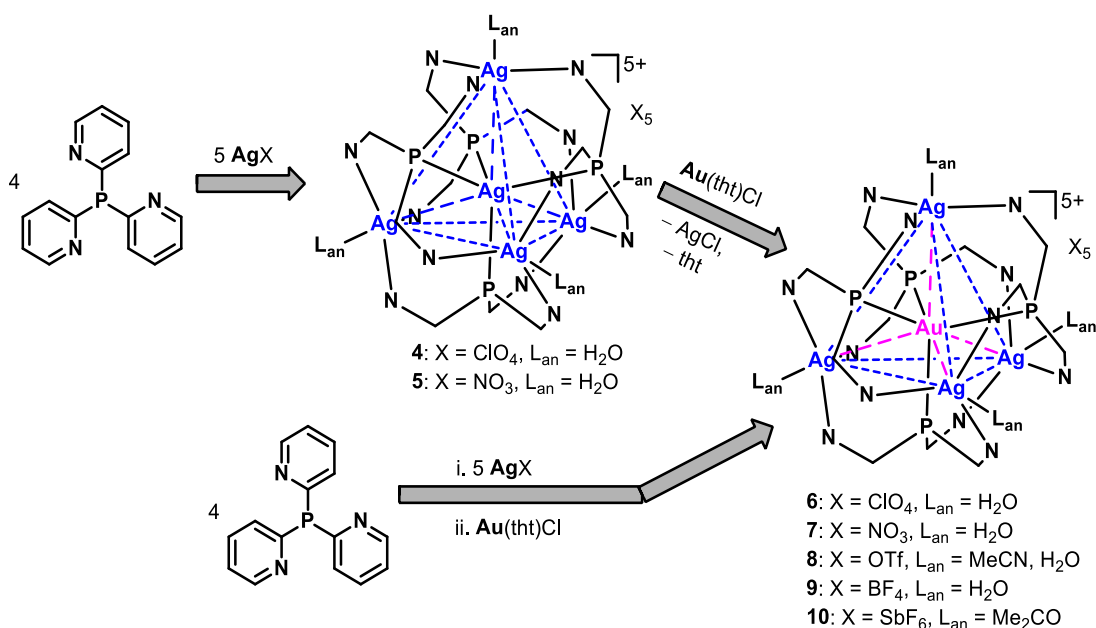


Схема 35. Синтез гомо- и гетерометаллических кластеров $\text{M}@\text{Ag}_4$.

Согласно данным РСА катионная часть соединений имеет одинаковое базовое ядро $[\text{Ag}@\text{Ag}_4\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]$ или $[\text{Au}@\text{Ag}_4\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]$ с близкой геометрией, различающееся только природой дополнительных терминальных лигандов (L_{an}), слабо координированных к внешним атомам серебра (рис. 14). Атом золота в соединениях **6–10** принимает тетраэдрическое координационное окружение AuP_4 с

длинами связей Au–P порядка 2.49 Å. Расстояния Au⋯Ag лежат в диапазоне от 3.066 Å до 3.233 Å (для **9**), что меньше суммы ван дер Ваальсовых радиусов (3.38 Å) [112]. Каждый атом серебра в **6–10** имеет три нормальных связи Ag–N_{Py}, а также в некоторых случаях дополнительно наблюдаются контакты Ag–O Ag–N_{MeCN}, или Ag–F со слабо ассоциированными терминальными лигандами (H₂O, MeCN, ацетон, OTf⁻, SbF₆⁻). Так, комплексы **6**, **7** и **8** содержат одинаковый катион [Ag@Ag₄{(2-Py)₃P}₄(H₂O)₄]⁵⁺ с четырьмя слабокоординированными молекулами H₂O у атомов серебра. В **5** присутствует два независимых катиона [Ag@Ag₄{(2-Py)₃P}₄(MeCN)₂OTf]⁴⁺ и [Ag@Ag₄{(2-Py)₃P}₄(MeCN)₂(H₂O)OTf]⁴⁺, в которых терминальные лиганды TfO⁻, MeCN и H₂O слабо связаны с атомами Ag (d_{Ag–O} ≈ 2.61 Å, d_{Ag–N} ≈ 2.54 Å). В катионной части [Ag@Ag₄{(2-Py)₃P}₄(Me₂CO)SbF₆]⁴⁺ комплекса **10**, молекула ацетона и анион SbF₆⁻ слабо связаны с атомами серебра, посредством взаимодействий Ag–F и Ag–O (2.622 и 2.623 Å соответственно).

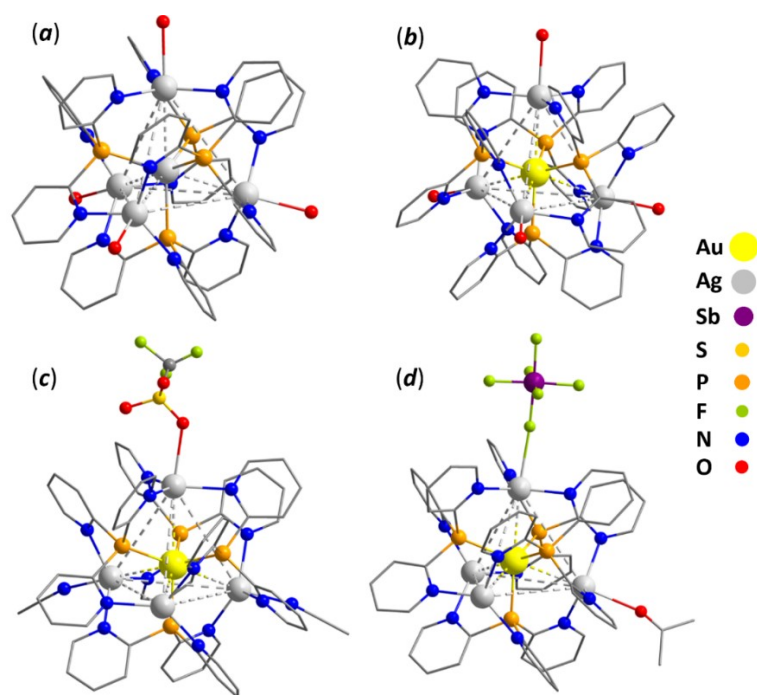


Рис. 14. Структура катионной части комплексов: **4** и **5** (a); **6**, **7**, **8** (b); **9**·MeCN (c); **10**·Me₂CO (d).

Попытки заместить атомы серебра на атомы меди, при взаимодействии Ag@Ag₄ кластеров с галогенидами меди(I), не привели нас к положительному результату. Вместо этого наблюдалось образование двухъядерных комплексов [Cu₂{(2-Py)₃P}₂Hal₂] **1–3**. Параллельно этому, работая с соединениями золота(I), нам

удалось синтезировать и структурно охарактеризовать моноядерный комплекс $[\text{Au}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]\text{PF}_6$ **11**. Впоследствии был синтезирован $[\text{Au}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]\text{BF}_4$ **12**, который не был структурно охарактеризован, однако по всем спектральным характеристикам он также принадлежит к одному конфигурационному ряду с соединением **11** (схема 36). Данные комплексы образуются при взаимодействии четырех эквивалентов $(2\text{-Py})_3\text{P}$ с 1 эквивалентом $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ и KPF_6 , либо AgBF_4 . В качестве побочного продукта реакции образуется KCl либо AgCl , выпадающий в осадок. Нами было решено использовать комплексы **11** и **12** в качестве металлолигандов, которые могли бы служить исходными соединениями для сборки кластеров $\text{Au}@M_4$. В результате взаимодействия **12** с четырьмя эквивалентами $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ в MeCN , был синтезирован гетерометаллический комплекс **13**, содержащий ядро $\text{Au}@Cu_4$. Оказалось, что этот подход применим и для синтеза кластеров $\text{Au}@Ag_4$.

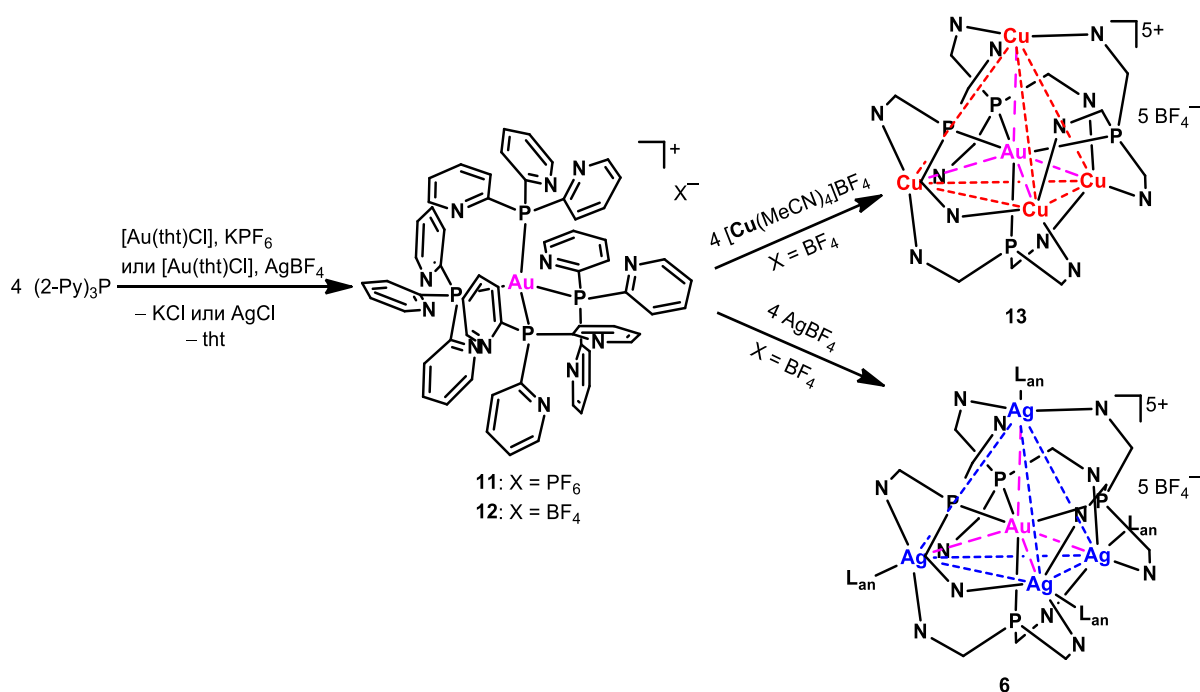


Схема 36. Синтез гетерометаллических кластеров $\text{Au}@M_4$ и исходных металлолигандов $[\text{Au}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]^+$.

Таким образом, использование моноядерных комплексов $[\text{Au}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]\text{X}$ в качестве металлолигандов является более универсальным способом синтеза гетерометаллических комплексов с ядром $\text{Au}@M_4$ ($M = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$), а в случае меди, пожалуй, и единственно возможным.

Структура катионной части соединений **11** и **13** представлена на рисунке 15. Согласно данным РСА атом золота в **11** имеет тетраэдрическое координационное окружение с четырьмя связями Au–P, средняя длина которых составляет 2.43 Å. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр соединения **11** содержит синглет на 32.33 м.д. и септет от аниона PF_6^- с химическим сдвигом –143.19 м.д. Катионное ядро $[\text{Au}@_{\text{Cu}_4}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]^{5+}$ комплекса **13** имеет структуру очень похожую на кластеры $\text{Au}@_{\text{Ag}_4}$, однако координация дополнительных терминальных лигандов к атомам меди в этом случае не наблюдается. Расстояния $\text{Au}\cdots\text{Cu}$ в $[\text{Au}@_{\text{Cu}_4}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]^{5+}$ составляют 2.8946(12)–2.9450(1) Å, что короче суммы ван дер Ваальсовых радиусов этих атомов (3.06 Å). Комплекс кристаллизуется из ацетонитрила в виде сольвата **13**·6MeCN. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр этого комплекса содержит единственный синглетный сигнал на 17.31 м.д.

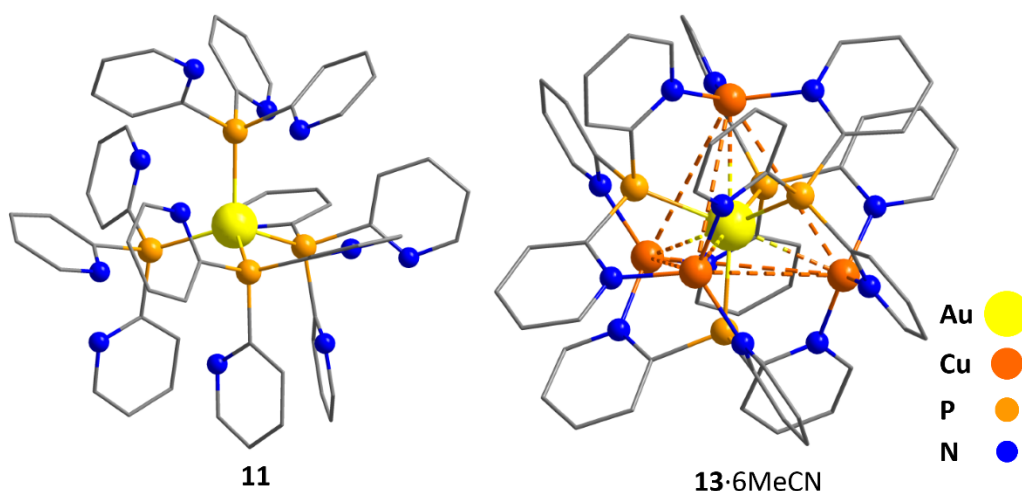


Рис. 15. Строение катионной части комплекса **11** и кластера **13**.

Термогравиметрический анализ и данные ИК-спектроскопии находятся в полном соответствии со структурными данными для **4–13**. Так, в ИК-спектрах соединений присутствуют полосы колебаний координированных молекул $(2\text{-Py})_3\text{P}$, терминальных лигандов и противоионов.

В твердом виде образцы комплексов **4–10** и **13** при возбуждении УФ светом проявляют слабую ФЛ в желто-зеленом диапазоне, интенсивность эмиссии значительно возрастает при 77 К. В противоположность этому, гомометаллические серебряные кластеры **4** и **5** не проявляют заметной эмиссии даже при 77 К. Комплекс

11 имеет слабую ФЛ в бирюзовой области. Спектры эмиссии и возбуждения для **6–11** и **13** представлены на рисунке 16.

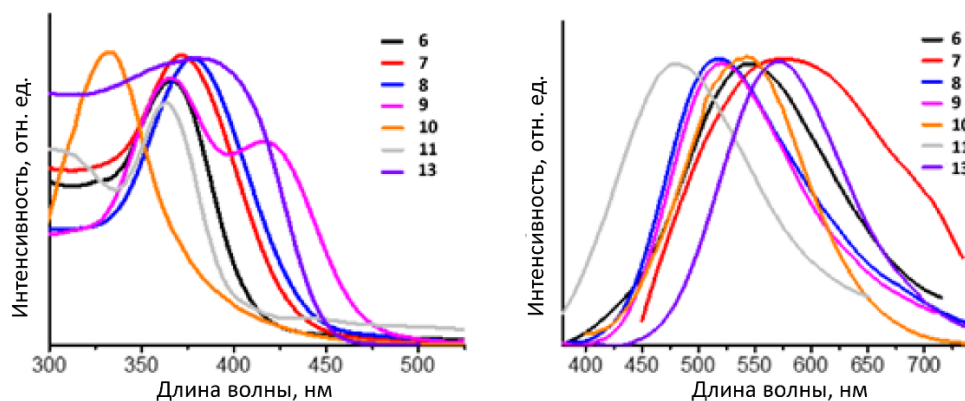


Рис. 16. Спектры эмиссии и возбуждения комплексов **6–11** и **13**.

Максимумы кривых в спектрах возбуждения ФЛ лежат в диапазоне 330–380 нм, а при 400–470 нм интенсивность падает к нулевым значениям. Спектры эмиссии имеют широкие полосы, что является характерным для соединений у которых люминесценция обусловлена переносом заряда. Максимумы эмиссии (λ_{max}) Au@Ag₄ кластеров варьируются от 515 (для OTf), до 580 нм (для NO₃), для комплекса **10** максимум эмиссии приходится на 570 нм. Таким образом, не наблюдается явной корреляции между структурой соединений и их максимумами эмиссии, что может быть связано как с наличием дополнительных терминальных лигандов разной природы, так и с различной супрамолекулярной организацией этих соединений в кристаллическом состоянии.

При 300 К времена жизни эмиссии попадают в достаточно широкий диапазон, их микросекундные значения указывают на триплетную природу люминесценции. Квантовые выходы ФЛ низкие (до 6 %), что может быть обусловлено значительным вкладом безызлучательной колебательной релаксации ввиду наличия в структуре ассоциированных молекул/лигандов (H₂O, ацетон, MeCN). В таблице 3 приведены основные фотофизические характеристики для соединений **6–11** и **13**.

Изучение температурных зависимостей ФЛ кластеров **6–10** показало, что все они демонстрируют одинаковую динамику спектров эмиссии. Температурная зависимость спектров эмиссии кластеров **9** и **13** представлена на рисунке 17.

Фотофизические характеристики соединений 6–11 и 13.

	λ_{em} , нм		Время жизни, нс		Квантовый выход, %
	300 К	77 К	300 К	77 К	
6	545 ^a	532 ^a	28, 330	63, 1160	5
7	580	–	8.7	–	1
8	515	515			6
9	521	506	110, 970	300, 1360	4
10	542	518	0.91, 5.57	–	1
11^b	480	440	540	4500	1
13	570	560	10	53	3

^a $\lambda_{ex} = 365$ нм; ^b $\lambda_{ex} = 330$ нм.

При охлаждении до 77 К образцов этих кластеров, происходит постепенное увеличение интенсивности эмиссии ФЛ и сдвиг максимума эмиссии в коротковолновую область на 10–15 нм.

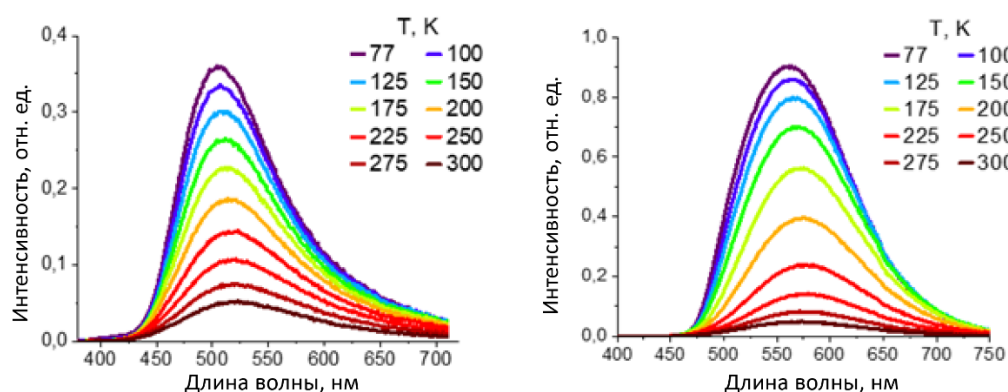


Рис. 17. Температурная зависимость спектров эмиссии соединений **9** и **13**.

Времена жизни эмиссии при этом возрастают в 1.4–2.3 раза. Таким образом, можно с уверенностью говорить, что кластеры **6–10** и **13** проявляют фосфоресценцию, во всем температурном диапазоне ТАЗФ не реализуется. DFT расчеты (расчеты проводились в группе д.х.н. Е.В. Грачевой) показывают, что энергетический зазор между S_1 и T_1 возбужденными состояниями составляет порядка 9586 и 6547 см^{-1} , для **9** и **13** соответственно, что значительно превышает таковой, допустимый для проявления ТАЗФ ($<1500 \text{ см}^{-1}$).

3.2. Комплексы металлов 11 группы на основе трис[(2-пиридил)метил]фосфина – Pic₃P.

3.2.1. Комплексы Au(I) и кластеры M@Ag₃ (M = Ag, Au).

Изучая взаимодействие Pic₃P с солями Ag(I) в MeCN было обнаружено, что вне зависимости от соотношения реагентов происходит образование четырехъядерных комплексов, содержащих в своей основе катионное ядро [Ag@Ag₃(Pic₃P)₂]⁴⁺. Соответствующие комплексы были получены и структурно охарактеризованы, используя AgBF₄ и AgNO₃ в качестве источников Ag(I). При использовании AgCl не удалось выделить каких-либо продуктов, при этом признаков протекания взаимодействия также не наблюдалось. Монокристаллические образцы комплексов **14** и **15** были получены выдерживанием их растворов в парах диэтилового эфира.

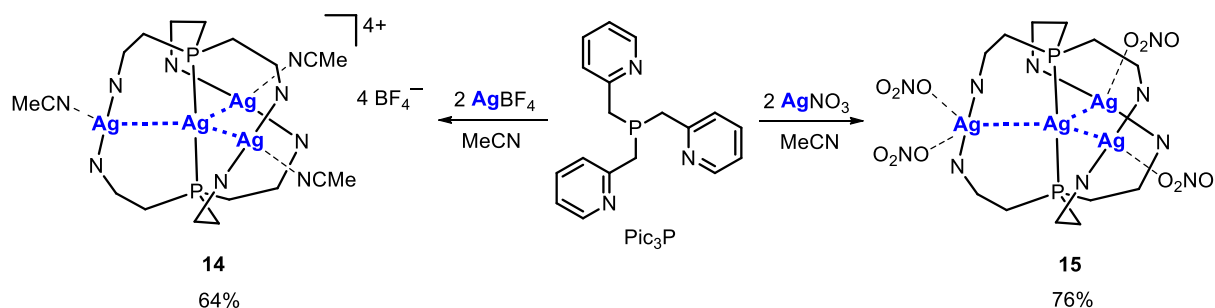


Схема 37. Взаимодействие солей Ag(I) с Pic₃P.

По данным РСА ядро кластеров **14** и **15** представляет собой треугольник, близкий к правильному, в вершинах которого располагаются три атома серебра (рис. 18). В центре этого треугольника расположен четвертый атом серебра. К центральному атому серебра координированы две молекулы Pic₃P атомами фосфора, угол P–Ag–P близок к 180° (180° для **14** и 177.7° для **15** соответственно). Оставшиеся три терминальных атома серебра координированы атомами азота от пиридиновых колец. В случае **14** наблюдается дополнительная координация молекул MeCN, анионы BF₄⁻ находятся в некоординированном виде. В комплексе **15** происходит слабая координация NO₃⁻ анионов, два из которых имеют монодентатные контакты к одному атому серебра ($d_{\text{Ag-O}} \approx 2.53 \text{ \AA}$), а оставшиеся – бидентатные контакты с двумя асимметрически зависимыми атомами серебра ($d_{\text{Ag-O}} \approx 2.67$ и 2.75 \AA). Между центральным и периферическими атомами серебра имеются короткие контакты,

значения которых лежат в диапазоне от 2.947 до 2.993 Å, что значительно короче суммы ван дер Ваальсовых радиусов для серебра (3.34 Å) и указывает на присутствие аргентофильных взаимодействий. Такое планарное расположение атомов серебра является довольно редким и было описано ранее только для комплекса $[\text{Ag}@\text{Ag}_3(\text{triphos})_2](\text{ClO}_4)_4$ [115], в котором, однако, расстояния $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ значительно больше (3.130–3.255 Å) в сравнении с **14** и **15**.

Комплексы **14** и **15** обладают заметной фоточувствительностью и при хранении на свету постепенно приобретают серую окраску. Несмотря на это, соединения были успешно охарактеризованы методом РФА, их экспериментальные порошкограммы находятся в полном соответствии с смоделированными, полученными из результатов монокристалльного эксперимента (см. приложение). Данные ИК-спектроскопии также находятся в полном согласии с их структурой. Так, в ИК спектрах **14** и **15** имеются характеристические частоты колебаний от Pc_3P , анионов BF_4^- ($\nu_{\text{B-F}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$), и NO_3^- ($\nu_{\text{N-O}} = 1370 \text{ cm}^{-1}$). В ИК спектре **14** видна полоса валентных колебаний от нитрильной группы ацетонитрила ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2255 \text{ cm}^{-1}$).

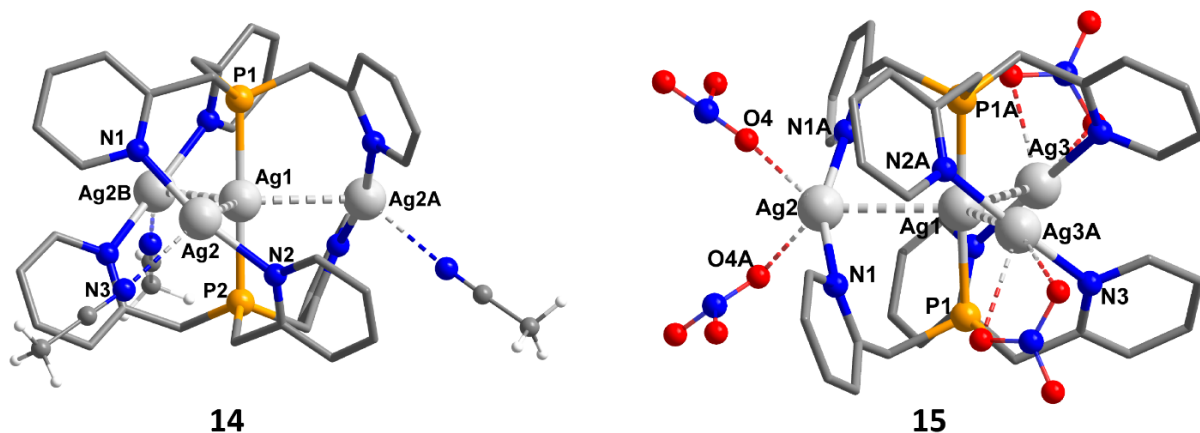


Рис. 18. Структура комплексов **14** и **15**.

Электронная структура соединений была исследована на примере **14**, расчеты проводились для катионной части на уровне теории PBE0/LANL2DZ. Граничные орбитали катиона $[\text{Ag}@\text{Ag}_3(\text{Pc}_3\text{P})_2(\text{MeCN})_3]^{4+}$ представлены на рисунке 19. Как видно из этого рисунка, в ВЗМО кластера вносят вклад d-орбитали атомов серебра с примесью p-орбиталей на атомах фосфора и азота. НСМО представлена в большей степени π^* -орбиталями пиридиновых циклов. Исходя из этого, излучающее

возбужденное состояние катиона $[Ag@Ag_3(Pic_3P)_2(MeCN)_3]^{4+}$ должно осуществляться за счет переноса заряда по типу (M+L)L'CT.

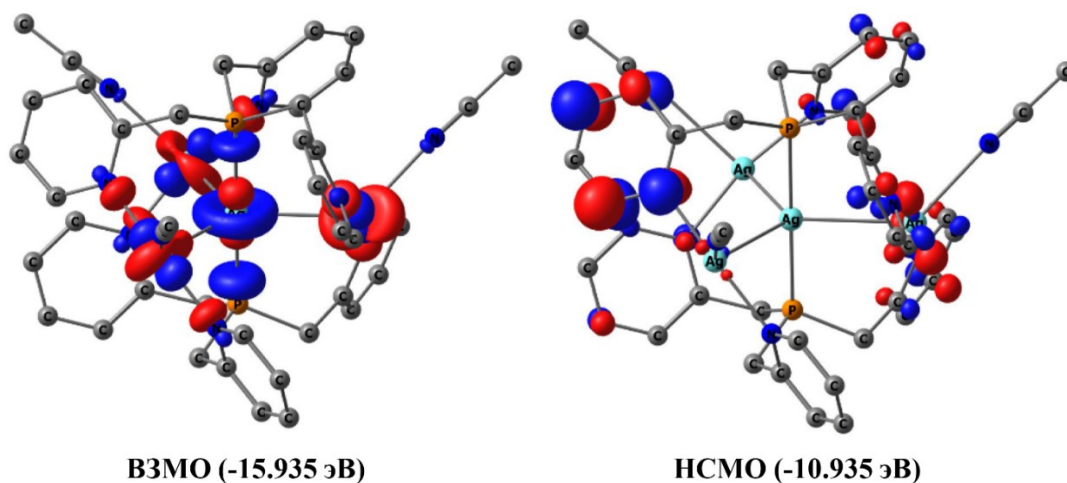


Рис. 19. Граничные МО кластерного катиона $[Ag@Ag_3(Pic_3P)_2(MeCN)_3]^{4+}$.

При комнатной температуре в твердом состоянии соединение **15** имеет весьма слабую эмиссию, в то время как **14** проявляет заметную ФЛ в видимом спектральном диапазоне, зависящую от длины волны возбуждения. Спектр его эмиссии содержит две перекрывающиеся полосы с максимумом около 540 и 430 нм (рис. 20). Учитывая перекрывание профилей возбуждения этих полос, имеет место ФЛ, зависящая от длины волны возбуждения. Таким образом, возбуждение более высокоэнергетическим светом, с длиной волны менее 400 нм, приводит к появлению в спектрах эмиссии второй высокоэнергетической полосы. При возбуждении светом с длиной волны от 400 нм и более происходит уменьшение вклада высокоэнергетической полосы эмиссии и при возбуждении 460 нм светом в спектре эмиссии присутствует уже только одна полоса. Квантовый выход ФЛ соединения **14** составляет 7% ($\lambda_{ex} = 380$ нм).

При 298 К спады эмиссии обеих полос описываются двухэкспоненциальными зависимостями с временами жизни 68 нс и 825 нс для высокоэнергетической полосы, в то время как для низкоэнергетической полосы 0.53 и 8.8 мкс. Принимая во внимание литературные данные для комплексов Ag(I) с похожим поведением эмиссии [116–119] можно предполагать, что низкоэнергетическая компонента эмиссии обусловлена $^3(M+L)L'CT$ фосфоресценцией, а высокоэнергетическая лиганд-центрированной флуоресценцией [120].

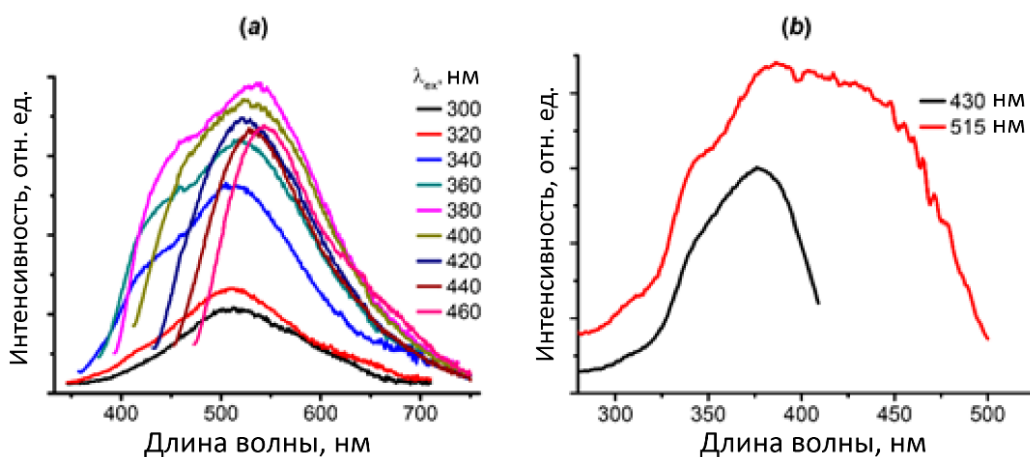


Рис. 20. Спектры эмиссии (a) и возбуждения (b) ФЛ для **14**.

Поскольку Pc_3P при взаимодействии с Ag(I) образует четырехъядерные кластеры, следующим этапом ставилась задача в получении гетерометаллических кластеров. Как и в случае с вышеописанными кластерами Au@Ag_4 на основе $(2\text{-Ru})_3\text{P}$, наиболее простым способом решения этой задачи было прямое замещение одного или нескольких атомов серебра на атомы золота. Используя такой подход, удалось получить монокристаллический образец для гетерометаллического комплекса с ядром Au@Ag_3 . Однако, такой способ не может служить препаративным методом синтеза, поскольку выходы целевых соединений весьма низкие, и наблюдается выпадение нескольких фаз из реакционного раствора. Поэтому вопрос о поиске надежного метода синтеза кластеров Au@Ag_3 оставался открытым.

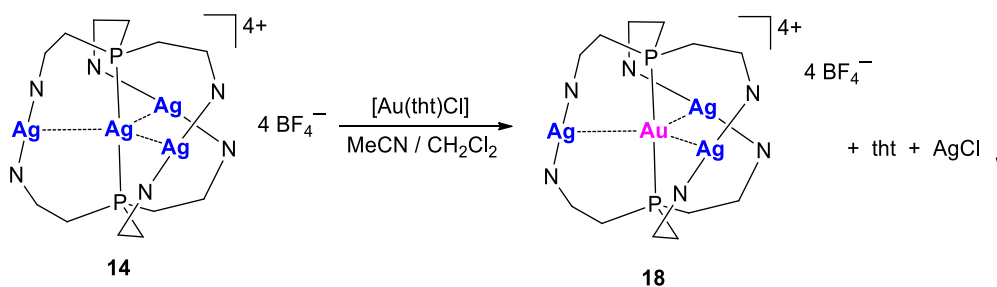


Схема 38. Замещение центрального атома серебра в Ag@Ag_3 кластерах.

Наиболее подходящим способом решения этой задачи нам показался синтез соединений Au(I) , которые могли бы выступать в качестве металлолигандов для сборки Au@Ag_3 кластеров. Идея заключалась в попытке получения комплексов типа $[\text{Au}(\text{Pc}_3\text{P})_2]\text{X}$, в которых атом золота имеет линейное координационное окружение.

Последующая обработка таких комплексов тремя эквивалентами Ag(I) должна приводить к Au@Ag₃ кластерам. Для синтеза [Au(Pic₃P)₂]X первоначально был использован одностадийный «one pot» подход (X = BF₄) (схема 39).

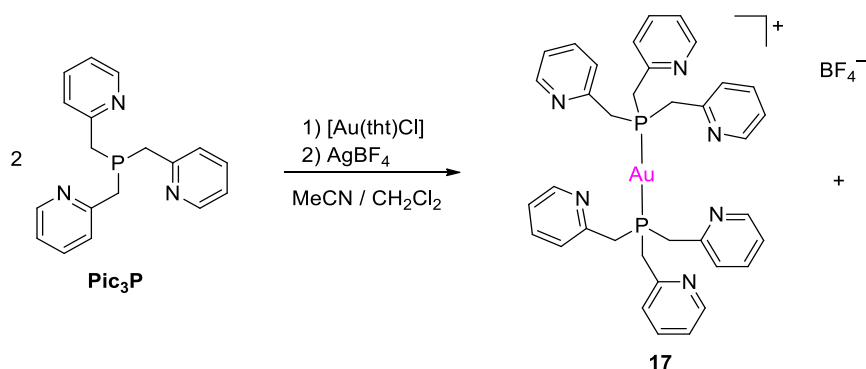


Схема 39. Одностадийный синтез линейных комплексов [Au(Pic₃P)₂]X.

Основным недостатком в этом случае оказалось то, что большинство соответствующих комплексов [Au(Pic₃P)₂]X имеют малую растворимость как в MeCN, так и в смеси MeCN/CH₂Cl₂. Следствием этого является сложность в разделении основного продукта реакции и побочного AgCl. В последующем было решено разделить процедуру на две стадии. Первая стадия заключалась во взаимодействии [Au(tht)Cl], Pic₃P и AgX в соотношении 1:1:1. В результате такого взаимодействия получали промежуточный двухъядерный катионный комплекс [Au₂(Pic₃P)₂](BF₄)₂ (схема 40, соединение **16**), а в качестве побочного продукта AgCl. Поскольку двухъядерные катионные комплексы такого типа являются хорошо растворимыми в MeCN и CH₂Cl₂, то каких-либо проблем их выделения не возникало.

Согласно РСА комплекс **16** состоит из двух атомов золота, связанных *P,N*-мостиковым способом двумя молекулами Pic₃P по типу «голова к хвосту». Комплекс **16** может быть представлен как димер координационно ненасыщенного катиона [AuPic₃P]⁺, координационная ненасыщенность которого компенсируется за счет димеризации двух таких частиц. Методом РСА было установлено, что расстояние Au...Au в **16** составляет 3.02 Å, что значительно короче двойного ван дер Ваальсового радиуса для атома золота (3.32 Å) [112] и указывает на ауофильное взаимодействие.

Обработка комплекса **16** двумя эквивалентами Pic₃P приводит к металлолиганду **17**. Соединения **16** и **17** были охарактеризованы всем необходимым

набором физико-химических методов. В дальнейшем, используя такой же подход, были синтезированы аналогичные соединения этих рядов с другими анионами. Линейные мооядерные комплексы $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) представляют собой белые порошки или бесцветные кристаллы, обладающие умеренной растворимостью в ацетонитриле. Полная структурная и физико-химическая характеристика проводилась только для $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{BF}_4$ (**17**).

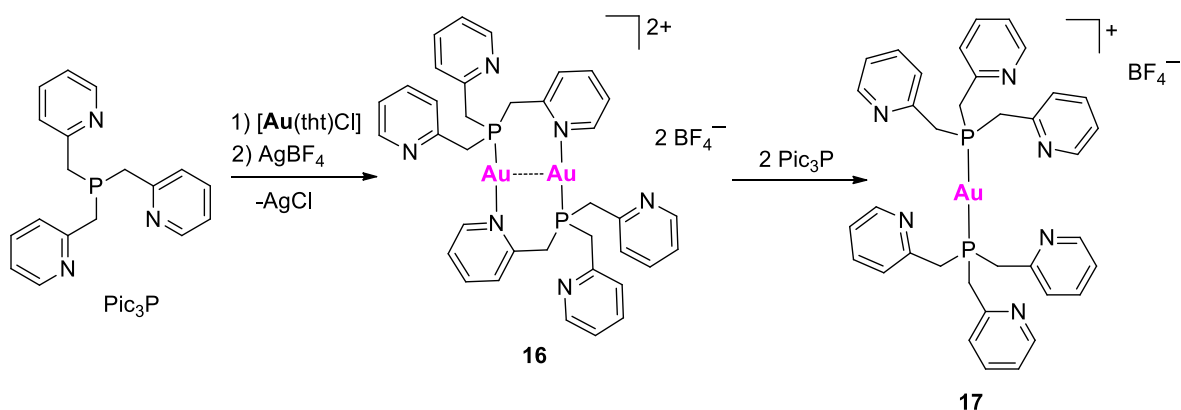


Схема 40. Синтез линейных комплексов $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{X}$ в 2 стадии.

Как и предполагалось, мооядерные комплексы $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{X}$ взаимодействуют с тремя эквивалентами AgX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$), образуя с высоким выходом четырехъядерные гетерометаллические кластеры $\text{Au}@\text{Ag}_3$ **18–20** (схема 41) [121].

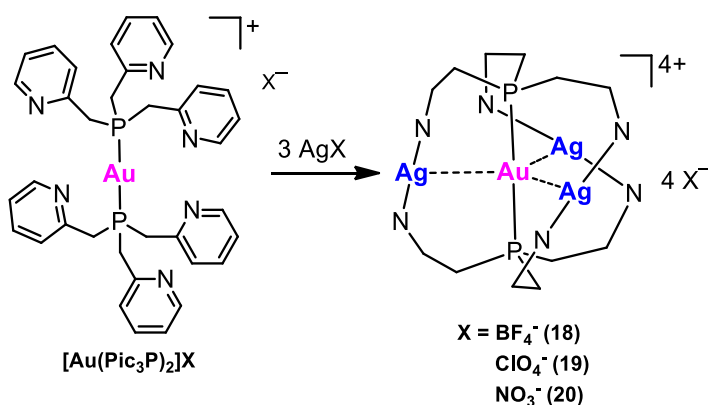


Схема 41. Синтез гетерометаллических кластеров $\text{Au}@\text{Ag}_3$ с использованием металлолиганда.

Гетерометаллические комплексы **18–20** представляют собой бесцветные мелкокристаллические порошки, обладающие умеренной растворимостью в ацетонитриле и воде, комплекс **20** в MeCN растворим гораздо хуже остальных. В сравнении с серебряными кластерами $\text{Ag}@\text{Ag}_3$, гетерометаллические кластеры

Au@Ag_3 обладают заметно повышенной фотостабильностью. Фазовая чистота соединений **18–20** была подтверждена методом РФА (см. приложение) и элементным анализом. Присутствие координированных молекул ацетонитрила в **19** подтверждается методами ТГА (см. приложение) и ИК-спектроскопии ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2255 \text{ см}^{-1}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры этих кластеров содержат единственный синглетный сигнал с химическим сдвигом $\delta_{\text{P}} = 38.3 \pm 0.7$ м.д. В ^1H ЯМР спектрах **18–20**, при комнатной температуре наблюдается один набор сигналов, соответствующих пиридиновым и метиленовым протонам от Pic_3P .

Согласно данным РСА расстояние $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ для всей серии соединений находится в диапазоне 2.8902(8)–3.0139(3) Å, что говорит о металлофильном взаимодействии, поскольку оно значительно короче суммы ван дер Ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3.38 Å). В зависимости от аниона и растворителя кристаллизации, терминальные атомы серебра могут слабо ассоциироваться с молекулами MeCN , анионами (рис. 21) или оставаться двухкоординированными как в случае **18**. Комплексы с ядром Au@Ag_3 являются довольно редкими. Пример родственного комплекса – $[\text{Au@Ag}_3(\text{PPPP})_2](\text{ClO}_4)_4$ был описан ранее только в одной работе [115], однако, расстояния $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ в этом случае значительно больше (3.106–3.147 Å).

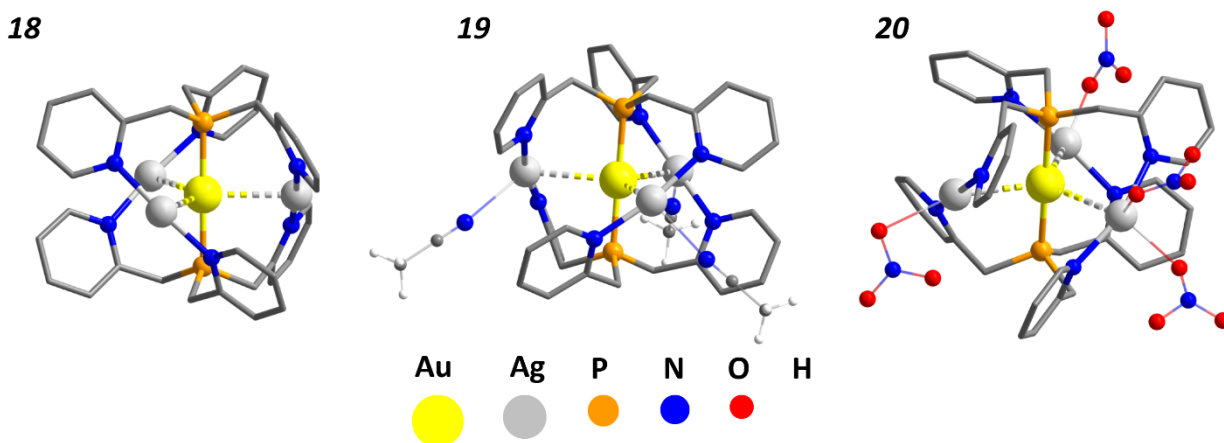


Рис. 21. Строение катионной части соединений **18–20**.

В твердом состоянии металлолиганды $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{X}$ не проявляют какой-либо видимой ФЛ, в то время как гетерометаллические кластеры **18–20** при комнатной температуре обладают яркой ФЛ с эмиссией в диапазоне от фиолетового до глубокого-синего цвета (418–439 нм).

Фотофизические характеристики кластеров 18–20.

	18		19		20	
	298 К	77 К	298 К	77 К	298 К	77 К
λ_{\max} , нм	418	435	426	423	439	450
τ , мкс	0.97	2.63	1.10	2.50	0.36	2.60
Φ_{PL} , %	68	–	96	–	20	–
k_r , 10^6 c^{-1}	0.70	–	0.87	–	0.55	–
k_{nr} , 10^5 c^{-1}	3.3	–	0.4	–	22.2	–

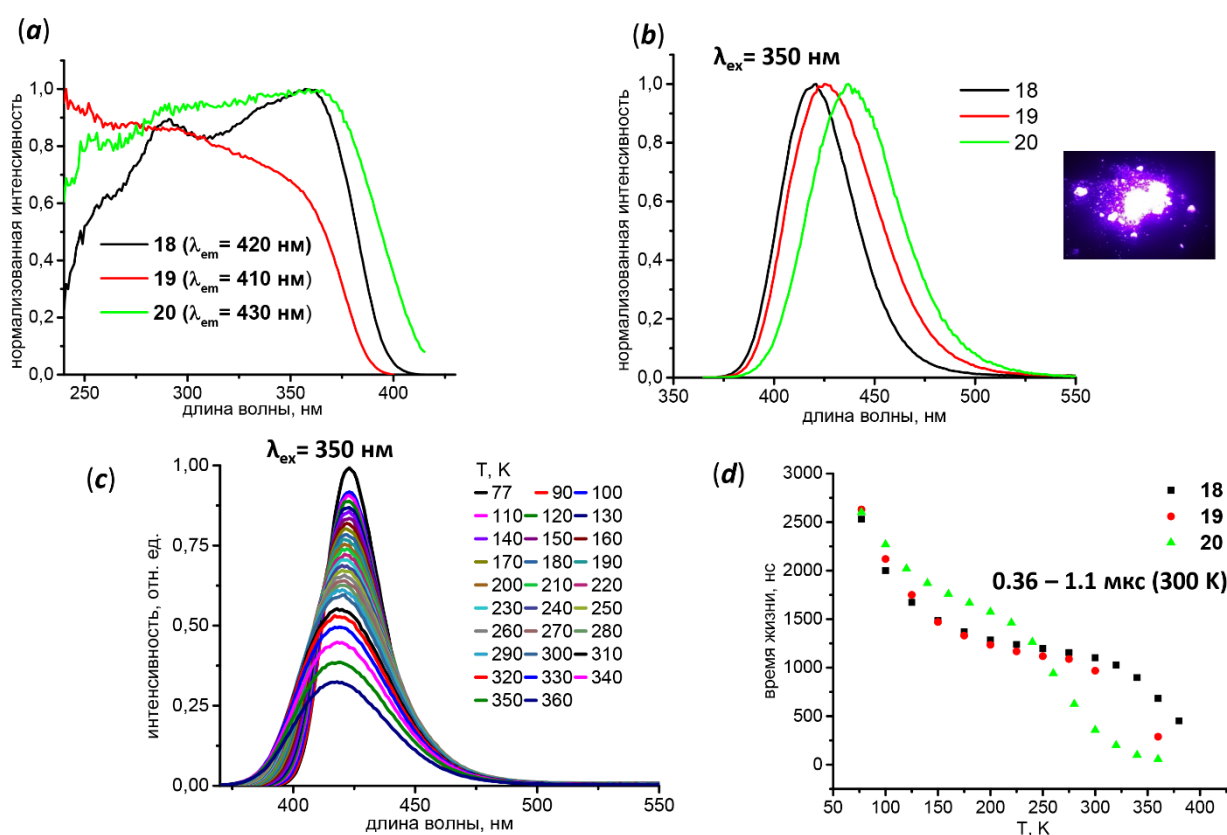


Рис. 22. Спектры возбуждения 18–20 (а), спектры эмиссии 18–20 (б), температурная зависимость эмиссии 18 (с), температурная зависимость времен жизни (д).

Наибольший квантовый выход наблюдается для соединения **21** (96%), а наименьший для **22** (20%) (табл. 4). Второй особенностью ФЛ этих кластеров является чрезвычайно короткое время жизни эмиссии – от 0.36 до 1.1 мкс (табл. 4). Таким образом, порядок излучательных констант скорости эмиссии (k_r) составляет

10^6 с^{-1} . Перекрытие полос спектров эмиссии и возбуждения говорит о близком энергетическом расположении синглетного состояния S_1 и ответственного за эмиссию триплетного состояния T_1 , т. е. малое значение $\Delta E_{(S_1-T_1)}$.

Понижение температуры от 360 К до 77К приводит к постепенному сужению полос эмиссии и увеличению их интенсивности. Для соединений наблюдается небольшой батохромный сдвиг максимумов эмиссии (6–26 нм). Характер температурной зависимости времен жизни эмиссии подтверждает триплетную природу ФЛ, поскольку их значения изменяются незначительно в диапазоне 77–360 К.

Для объяснения чрезвычайно быстрой фосфоресценции комплексов **18–20**, были проведены DFT расчеты их общего базового катиона $[\text{Au}@\text{Ag}_3(\text{Pc}_3\text{P})_2]^{4+}$, с использованием уровня теории PBE0/def2TZVP (расчеты были проведены Дорониной Е.П.). Согласно расчетам, наибольший вклад в ВЗМО основного состояния S_0 вносят s- и d-орбитали атомов металлов ($sd\sigma^*$). НСМО представлены $p\sigma$ орбиталями из ионов металлов и атомов фосфора от Pc_3P . Большой энергетический зазор между НСМО и ВЗМО (4.93 эВ) объясняет факт смещения края полосы поглощения в УФ спектре в коротковолновую область (около 340 нм). Теоретические спектры поглощения $[\text{Au}@\text{Ag}_3(\text{Pc}_3\text{P})_2]^{4+}$, рассчитанные методом TD-DFT, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными оптическими спектрами соединений, предсказывая ВЗМО–НСМО и ВЗМО-1–НСМО характер низших возбужденных состояний S_1 и S_2 соответственно. Высшая и низшая однозаселенные орбитали оптимизированного состояния T_1 очень похожи на ВЗМО и НСМО их основного состояния. Принимая во внимание эти факты можно полагать, что фосфоресценция **18–20** обусловлена кластер-центрированными ^3CC переходами $^3(sd\sigma^* \rightarrow p\sigma)$ совместно с $^3\text{MMLCT}$, что является довольно частым для Au(I)-Ag(I) кластеров [122]. Рассчитанные матричные элементы спин-орбитального взаимодействия переходов $S_1 \rightarrow T_2$ и $S_2 \rightarrow T_1$ для кластеров $[\text{AuAg}_3(\text{Pc}_3\text{P})_2]^{4+}$ имеют большую величину ($\approx 983 \text{ см}^{-1}$), что говорит о спин-орбитальном смешении этих состояний. Следствием этого является усиление интеркомбинационной конверсии и уменьшение времени жизни фосфоресценции.

3.3. Комплексы металлов 11 группы на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина – (2-РyСН₂СН₂)₃Р.

3.3.1. 1D-КП галогенидов меди(I).

Первым этапом исследования координационного поведения (2-РyСН₂СН₂)₃Р стало изучение его взаимодействия с галогенидами меди(I). Было обнаружено, что взаимодействие двух эквивалентов CuHal (Hal = Cl, Br, I) с одним эквивалентом (2-РyСН₂СН₂)₃Р в ацетонитриле приводит к образованию цепочечных полимеров с общей формулой [Cu₄Hal₄(L)₂]_n. Соотношение реагентов в этом случае оказывает ключевую роль на ход реакции, поскольку при использовании трех эквивалентов CuHal образуются дискретные трехъядерные комплексы [Cu₃Hal₃(L)] (схема 42), более подробно о которых будет рассказано ниже. Полимеры **21–23** были получены с выходом 75–85%, в виде белых порошков, растворимых в ацетонитриле. КП **22** и **23** в сухом состоянии относительно устойчивы на воздухе, в то время как КП **21** достаточно быстро окисляется, особенно во влажном состоянии, приобретая при этом зеленую окраску. Таким образом, в ряду **21–23** наблюдается повышение устойчивости к окислению на воздухе.

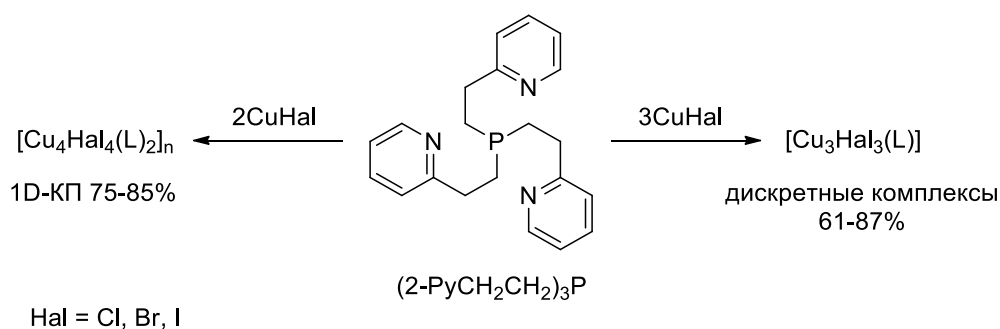


Схема 42. Взаимодействие (2-РyСН₂СН₂)₃Р с CuHal.

В случае **23** (Hal = I) удалось получить монокристаллический образец соединения рентгеновского качества. Кристаллы КП **21** и **22** получались слишком маленького размера для РСА. Несмотря на это, методом РФА было показано, что их поликристаллические фазы изоструктурны с фазой КП **23** и все они совпадают с профилем его симулированной порошкограммы (рис. 23). Таким образом, весь ряд соединений является изоструктурным.

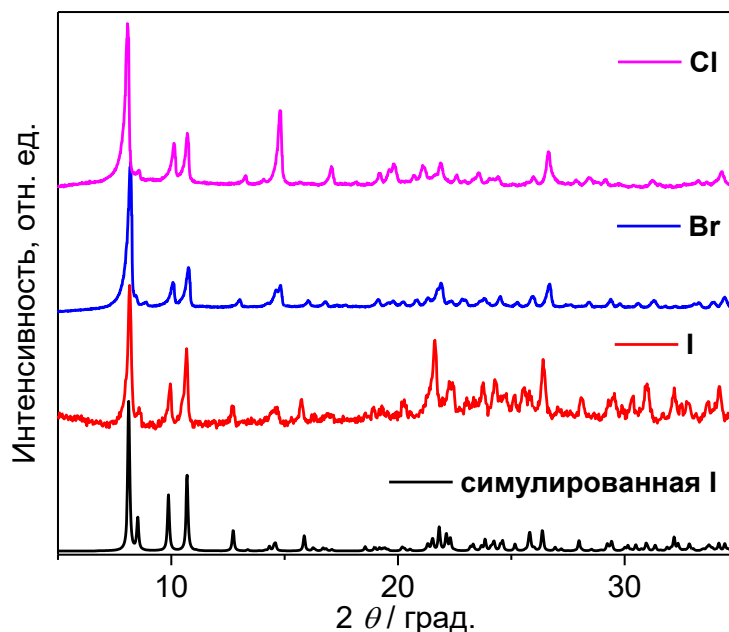


Рис. 23. Экспериментальные порошковые диаграммы **21–23** и симулированная порошковая диаграмма **23**.

Согласно данным РСА полимер **23** кристаллизуется в виде сольвата $23 \cdot 0.5\text{MeCN}$. Его цепи построены из повторяющихся фрагментов $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$, которые связаны между собой посредством линкеров $2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ по типу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\overset{\text{P}}{\text{N}})\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (рис. 24).

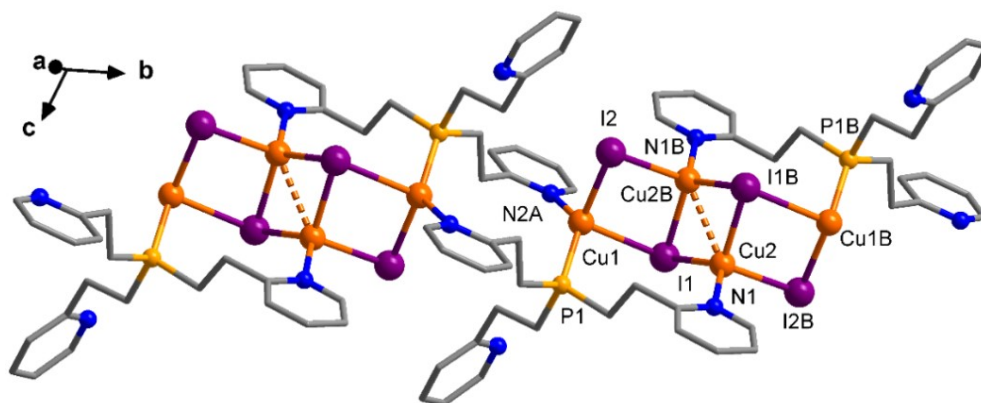


Рис. 24. Строение 1D-КП **23** согласно РСА.

Таким образом, один из $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$ заместителей связан с соседним фрагментом $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ посредством атома N. Второй $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$ заместитель координирован к тому же фрагменту $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ что и атом фосфора. Третий $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$ заместитель остается в некоординированном виде. Фрагменты $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ имеют лестничную структуру с близкими геометрическими параметрами для похожих комплексов. Два центральных атома Cu2 и Cu2B имеют искаженное тетраэдрическое окружение

[Cu@I₃N], в то время как крайние Cu1 и Cu1В искаженное тетраэдрическое окружение [Cu@PI₂N]. Расстояние между центральными атомами меди Cu2 и Cu2В составляет 2.773 Å, что короче удвоенного ван дер Ваальсова радиуса меди (2.80 Å). В кристалле цепочки полимера вытянуты вдоль оси b, молекулы сольватного ацетонитрила располагаются в свободных полостях и связаны с КП посредством слабых C–H···π контактов. Одинаковое строение КП подтверждают и данные ИК-спектроскопии, поскольку в диапазоне 400–4000 см⁻¹ их спектры имеют одинаковые частоты колебаний. Согласно данным ТГ анализа, вся серия КП демонстрирует достаточно высокую термическую стабильность, вплоть до 280°C, после чего следует одноступенчатое разложение.

Для КП **23** были проведены расчеты методом теории функционала плотности с использованием координат полученных, из РСА (уровень теории V3LYP/LANL2DZ/6-31+G(d,p)). Расчеты проводились для модели фрагмента {Cu₄I₄L₂} в его основном состоянии (S₀). В результате было установлено, что ВЗМО данной модели состоят в основном из 5p орбиталей атомов иода и 3d орбиталей атомов меди. Основной вклад в НСМО вносят π-орбитали пиридиновых колец (рис. 25).

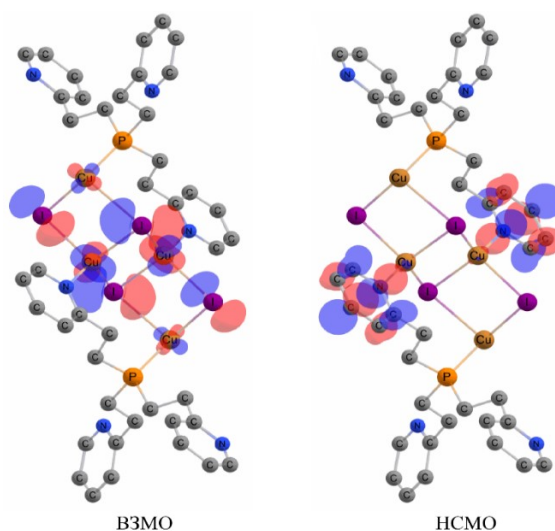


Рис. 25. Граничные орбитали для повторяющегося фрагмента {Cu₄I₄L₂} КП **23**.

Небольшой вклад 4s орбиталей атомов меди наблюдается лишь для высоколежащих состояний НСМО+6 и НСМО+7, что делает маловероятным кластерцентрированное ³СС возбужденное состояние. Таким образом, возбужденное состояние **23** должно в основном иметь характер переноса заряда по типу ³(M+Hal)LCT.

Соединения **21–23** проявляют яркую ФЛ при комнатной температуре. КП **21** (Hal = Cl) имеет зеленую эмиссию ($\lambda_{\max} = 520$ нм), в то время как **22** и **23** обладают бирюзовой ($\lambda_{\max} = 490$ нм) и темно-синей ($\lambda_{\max} = 448$ нм) люминесценцией соответственно. Широкий характер полос эмиссии указывает на то, что ФЛ этих КП связана с переносом заряда. Позиции максимумов эмиссии практически не зависят от длины возбуждающего света. В диапазоне температур 77–300 К соединения имеют моноэкспоненциальный спад эмиссии с временами жизни 13–24 мкс, что указывает на триплетную природу эмиссии. На рисунке 26 представлены спектры эмиссии и основные фотофизические данные для данной серии соединений. Из приведенных данных видно, что внутри рассматриваемой серии полимеров наблюдаются следующие закономерности: 1) при переходе от Cl к I максимумы эмиссии значительно сдвигаются в синюю область, различия в энергии составляют $\Delta\lambda_{(Cl-Br)}$ и $\Delta\lambda_{(Br-I)}$ 30 нм (0.146 эВ) и 42 нм (0.237 эВ); 2) в ряду Cl–Br–I при 300 К наблюдается уменьшение времен жизни эмиссии; 3) квантовые выходы ФЛ при 300 К в ряду Cl–Br–I заметно падают.

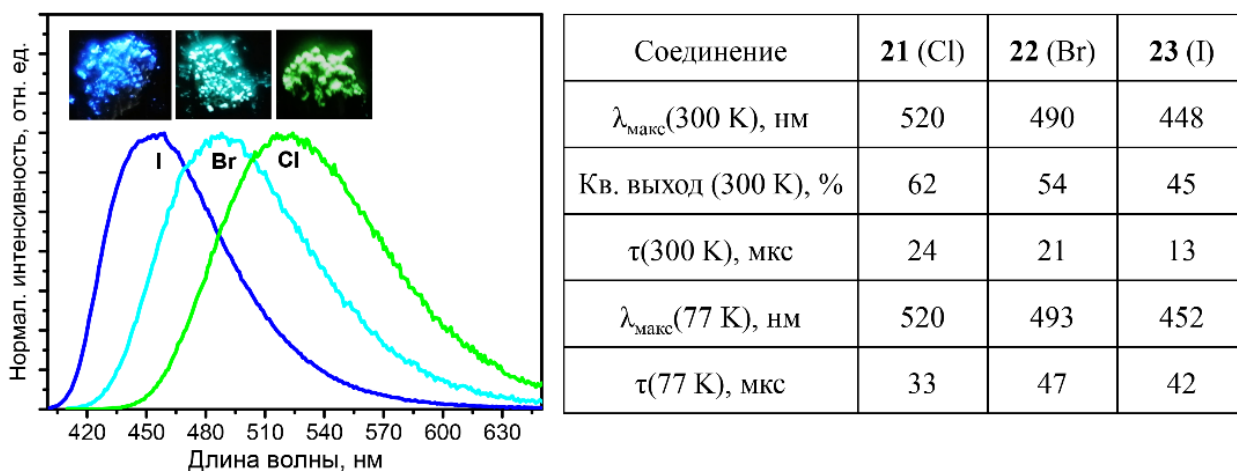


Рис. 26. Спектры эмиссии и фотофизические характеристики $[\text{Cu}_4\text{Hal}_4(\text{L})_2]_n$ (**21–23**) при $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

Сдвиг максимумов эмиссии в ряду Cl–Br–I находится в согласии с тем предположением, что возбужденное состояние обусловлено переходами $(\text{M}+\text{Hal})\text{LCT}$. Это обусловлено тем, что в ряду Cl–Br–I происходит уменьшение силы поля лиганда, в связи с чем энергия ВЗМО уменьшается. Это приводит к увеличению зазора ВЗМО–НСМО и уменьшению длины волны излучаемого света.

Чтобы лучше понять природу ФЛ **21–23**, были записаны спектры эмиссии и возбуждения в температурном диапазоне 300–77 К, а также времена жизни эмиссии. Спектр эмиссии КП **23** не имеет видимых изменений максимума, для **22** и **23** наблюдается совсем небольшой сдвиг в красную область при охлаждении (3–4 нм). Значительного изменения в спектрах возбуждения также не наблюдается. Между тем интегральные интенсивности полос эмиссии ведут себя по-разному в зависимости от атома галогена. Для хлоридного и бромидного полимеров понижение температуры с 300 до 77 К приводит к монотонному падению интенсивности эмиссии, тогда как для иодидного полимера понижение температуры приводит к падению только в интервале с 300 до 240 К. Однако, при дальнейшем охлаждении **23** до 77 К интенсивность эмиссии возрастает.

Для установления возможности проявления полимерами **21–23** ТАЗФ, была исследована температурная зависимость их времен жизни эмиссии. Из рисунка 27 видно, что времена жизни имеют зависимость не характерную для ТАЗФ, кроме того, их значения при низких температурах и при 300К отличаются незначительно.

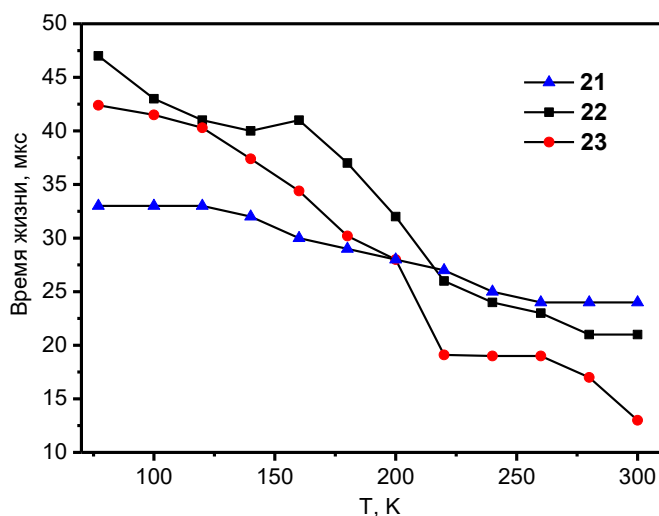


Рис. 27. Зависимость времен жизни эмиссии КП **21–23** от температуры.

Принимая все это во внимание, а также тот факт, что при охлаждении не наблюдается сдвига максимумов эмиссии в красную область, можно исключить проявление ТАЗФ данными полимерами.

Учитывая экспериментальные и теоретические данные можно предполагать, что люминесценция КП **21–23** обусловлена фосфоресценцией из $^3(M+Hal)LCT$ состояний. Тот факт, что интенсивность эмиссии полимеров **21** и **22** монотонно

уменьшается при охлаждении, а полимера **25** увеличивается, вероятно связан с более высоким энергетическим барьером между состояниями $^1(\text{M}+\text{Hal})\text{LCT}$ и $^3(\text{M}+\text{Hal})\text{LCT}$ при интеркомбинационной конверсии.

3.3.2. Дискретные комплексы галогенидов меди(I).

Как уже было сказано, в зависимости от соотношения реагентов взаимодействие $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ с галогенидами меди(I) может приводить к дискретным трехъядерным комплексам. Эти комплексы выпадают в виде белых порошков при взаимодействии $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ и CuHal в ацетонитриле, при соотношении реагентов 1:3 соответственно. Соединения нерастворимы в неполярных органических растворителях и обладают умеренной растворимостью в MeCN , которая повышается с ростом температуры. Как и в случае полимеров **21–23**, в ряду I-Br-Cl устойчивость к окислению на воздухе для **24–26** падает. Фазовая чистота **24–26** была подтверждена методами РФА, ИК-спектроскопии и СНН-анализа. По данным ТГА соединения обладают высокой термической стабильностью и начинают разлагаться с потерей массы при температуре около 270 К.

Согласно РСА молекулы комплексов имеют псевдо- C_3 -симметричную структуру (рис. 28), в основе которой лежит имеющий форму короны $\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Hal})_3$ кластер. К атомам меди координированы атомы азота пиридиновых колец ($d_{\text{Cu-N}} \approx 2.00 \text{ \AA}$), при этом атом фосфора располагается над плоскостью, образуемой атомами меди, и связан одновременно со всеми тремя атомами меди. Расстояния Cu-P в этой серии комплексов значительно различаются в зависимости от природы атома галогена. В случае **24** ($\text{Hal} = \text{Cl}$) и **26** ($\text{Hal} = \text{I}$) два расстояния Cu-P примерно одинаковы (около 2.45 \AA и 2.52 \AA), в то время как третье расстояние Cu-P значительно больше (около 2.89 \AA). В комплексе **25** ($\text{Hal} = \text{Br}$) все три расстояния Cu-P примерно одинаковы 2.561 \AA , 2.523 \AA и 2.632 \AA . Таким образом, внутри всей серии **24–26** имеет место μ_3 -координация атома фосфора, поскольку все расстояния Cu-P значительно короче суммы ван дер Ваальсовых радиусов для Cu и P (3.2 \AA [123]). Треугольное Cu_3 -ядро комплексов **24–26** имеет близкие значения расстояний $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$, около 2.48 \AA , 2.56 \AA и 2.57 \AA . Такие короткие расстояния указывают на

довольно сильное металлофильное взаимодействие внутри фрагмента Cu_3 , что было подтверждено и расчетными методами.

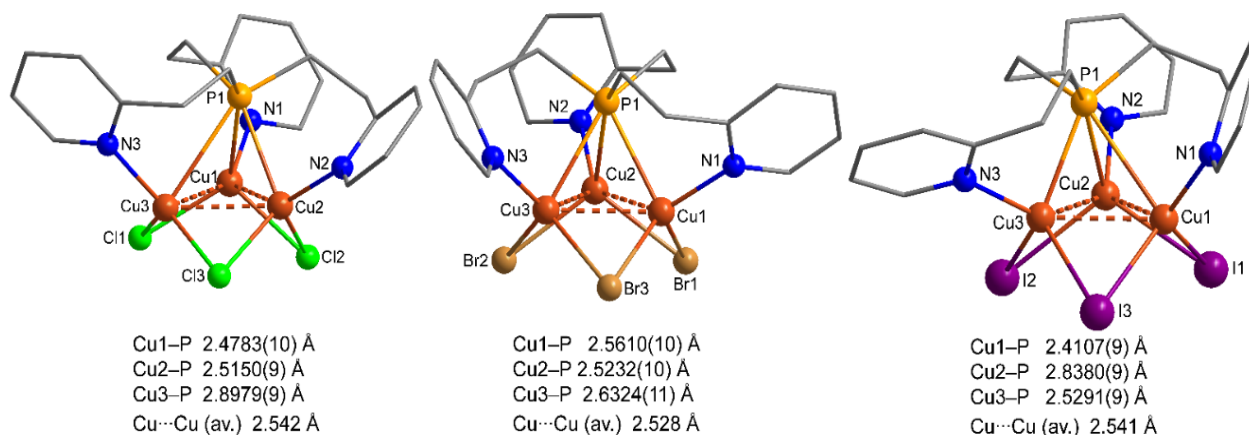


Рис. 28. Структура комплексов **24**, **25** и **26**.

РСА, проведенный в диапазоне температур **130–250** К для комплекса **26**, показал, что три расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ и $\text{P}-\text{Cu}$ изменяются нелинейно при понижении температуры от 250 до 130 К. В диапазоне температур от 250 до 165 К расстояния $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ и $\text{Cu3}\cdots\text{Cu3}$ остаются практически неизменными, а при дальнейшем охлаждении до 130 Å они укорачиваются примерно на 0.007 Å.

Ранее ядро $\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_3$ было найдено только в двух комплексах на основе стибиновых и висмутиновых лигандов [124]. Интересно, что в родственном комплексе фенилацетиленда меди(I) на основе тетрафосфинового лиганда [*o*-(Ph_2P) C_6H_4] $_3\text{P}$ (рис. 29) не наблюдается μ_3 -координации атома фосфора ($\text{Cu}-\text{P}$ 2.889, 2.889 и 2.723 Å, среднее $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 2.52 Å), что вероятно обусловлено стерическими причинами [123].

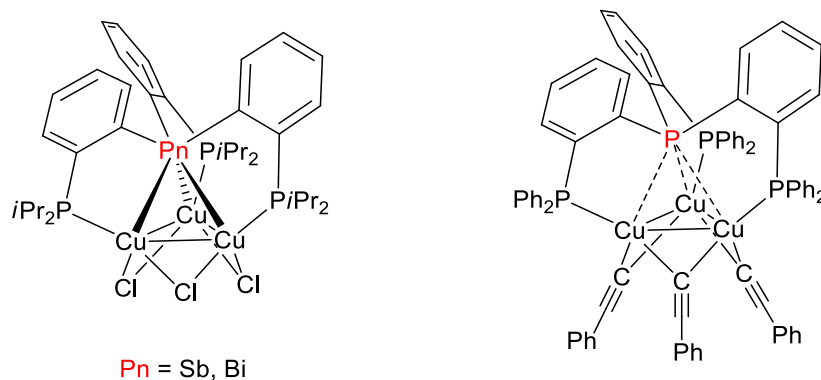


Рис. 29. Структура полученных ранее комплексов с Cu_3 -ядром.

Электронная структура и связывающие взаимодействия в комплексе **26** были проанализированы для геометрии полученной из РСА, используя методы: QТАИМ, NBO и NEDA (расчеты выполнены и анализированы Н.П. Грицан). В таблице 5 показано, что координационные связи Cu–I, Cu–N, и Cu–P характеризуются низкой электронной плотностью 0.03–0.09 в критических точках. Лапласиан электронной плотности для всех критических точек положительный.

Т а б л и ц а 5

Экспериментальные и расчетные характеристики некоторых связей комплекса 26

Связь	r_b		$\sum r_{cov}$	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	P	$E_{CT} = \sum E^{(2)}$
	XRD	B97-D3						
Cu–I	2.59 – 2.68	2.68	2.71	0.053 – 0.045	0.116 – 0.045	1.13 – 1.11	0.59 – 0.47	60.9 – 51.8
Cu–P	2.41, 2.53, 2.84	2.58	2.39	0.059 – 0.030	0.12 – 0.06	1.32 – 1.17	0.41, 0.30, 0.13	34.6, 23.8, 10.7
Cu–N	2.01 – 2.05	2.05	2.03	0.085 – 0.083	0.38 – 0.36	~1.20	0.53 – 0.49	39.2, 36.4, 30.6
Cu···Cu	2.47 – 2.59	2.55	2.64	0.040 – 0.033	0.099 – 0.069	1.19 – 1.21	0.17 – 0.13	2.6 – 2.9
P–C	1.85 – 1.87	1.88	1.83	0.162 – 0.158	-0.28 – 0.25	2.91 – 2.70	0.98 – 0.88	

Несмотря на то что все расстояния Cu–P имеют разную величину, было показано, что между каждым атомом меди и атомом фосфора имеются критические точки в распределении электронной плотности. Этот факт свидетельствует о наличии координационной связи между соответствующими атомами, несмотря на то что порядок (P) связи Cu–P по Майеру для одного из атомов меди составляет 0.13. Суммарный порядок трех связей Cu–P близок к единице и равен 0.84. Низкий порядок связи ~ 0.15 имеют и Cu···Cu взаимодействия. Остальные координационные связи Cu–N и Cu–I имеют более высокие значения P ~ 0.5–0.6.

Согласно анализу NEDA, энергия взаимодействия между катионами Cu(I), галогенид анионами и (2-РyСН₂СН₂)₃Р составляет 647 ккал/моль для Hal = I (663 и 682 ккал/моль для Cl и Br соответственно). Основной вклад в эту энергию – 624.2 ккал/моль (96% от общего связывающего взаимодействия) вносит перенос заряда

(или орбитальный вклад). Похожая картина наблюдается и в случае комплексов **24** и **25**. Для установления энергии всех координационных связей был проведен NBO анализ, в котором каждый комплекс рассматривался как семь независимых единиц (три атома меди, три атома галогена и одна молекула лиганда). Вклады переноса заряда (E_{CT}) в энергии связи были рассчитаны с помощью теории возмущения второго порядка (табл. 5). Из таблицы видно, что наибольшим значением энергии обладает Cu–Hal связь. Было показано, что природа галогена имеет малое влияние, а изменение значений в диапазоне 50–61 ккал/моль связано с вариацией расстояния между Cu и Hal. Следом за Cu–Hal по значению энергии идут связи Cu–N, их значения лежат в диапазоне от 46.3 до 30.6 ккал/моль. Как уже говорилось выше, значения расстояний между атомами меди и фосфора в серии комплексов сильно варьируется от 2.41 до 2.90 Å (рис. 28), что приводит к большому диапазону энергий связи (34.6–7.3 ккал/моль). Наименьший орбитальный вклад в энергию связи наблюдается у металлофильных Cu \cdots Cu взаимодействий (3.7–2.6 ккал/моль).

На рисунке 30 представлены взаимодействующие орбитали, вносящие основной вклад в энергию координационных связей в комплексе **26**. Неподделенная электронная пара атома фосфора (LP), взаимодействует с валентными 4s орбиталями трех ионов меди. Таким образом, эти взаимодействия могут рассматриваться как двухэлектронное четырехцентровое взаимодействие, приводящее к донированию неподделенной электронной пары атома фосфора на свободные 4s орбитали от трех ионов меди. Стоит отметить, что весомый вклад в Cu–P связывание вносит взаимодействие LP фосфора с Ридберговскими орбиталями меди (~10%). Помимо этого ядро Cu $_3$ P дополнительно стабилизируется взаимодействиями 3d орбиталей ионов меди (доноры) с орбиталями акцепторами σ^* (P–C) (~12%).

Для того чтобы понять какие электронные переходы ответственны за спектры поглощения и люминесценции соединений, были проведены расчеты основного и возбужденного состояния (расчеты выполнены Н.П. Грицан). Расчеты методом DFT показывают, что девять верхних занятых МО (ВЗМО–ВЗМО–8) для комплекса **26** построены в основном из 5p орбиталей атомов иода с небольшим вкладом 3d орбиталей атомов меди. Нижние свободные МО (НСМО–НСМО+5) локализуются на пиридиновых ядрах (π^* -МО Py). Расчеты (уровень теории TD-CAM B3LYP)

электронных спектров поглощения предсказывают, что серия электронных переходов в диапазоне 250–360 нм является переносами заряда по типу (M+Hal)LCT.

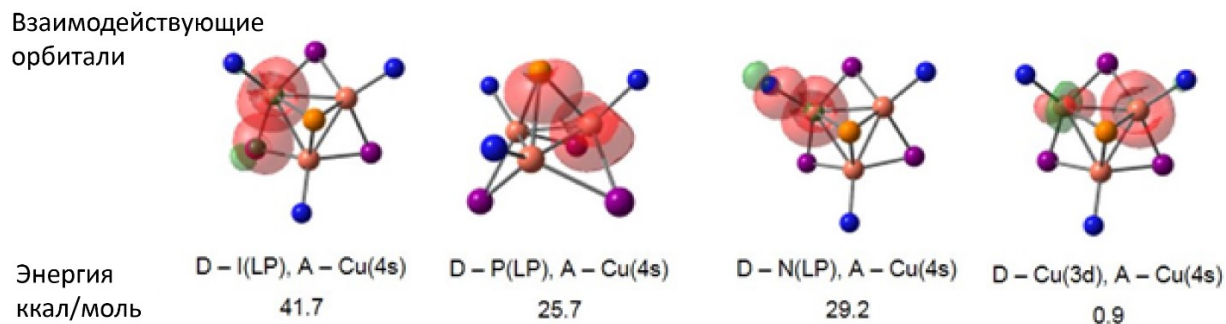


Рис. 30. Орбитали, участвующие в образовании координационных связей комплекса **26**.

Для объяснения люминесцентных свойств комплексов **24–26**, была проведена оптимизация геометрии в триплетном состоянии. Используя уровень B97-D3, удалось оптимизировать геометрию **24–26** только для триплетного состояния $^3(\text{M+Hal})\text{LCT}$ (T_1). Триплет-синглетный зазор рассчитанный с использованием теории уровня CAM-B3LYP соответствует максимумам флуоресценции на 431–443 нм, что хорошо согласуется с экспериментом (табл. 7).

Используя функционал B3LYP, удалось оптимизировать геометрию двух триплетных состояний для каждого комплекса. Первое состояние (T_1) соответствует переносу заряда по типу $^3(\text{M+Hal})\text{LCT}$. Второе состояние (T_2) соответствует электронному возбуждению из ВЗМО, состоящих из p-орбиталей атомов галогенов и d-орбиталей меди, на МО, построенные в основном из 4s/4p-АО атомов меди и фосфора. Таким образом состояние T_2 образуется в результате кластер-центрированных переходов ^3CC . Максимумы полос флуоресценции, установленные расчетным методом для состояний T_2 и T_1 , находятся в удовлетворительном сходстве с экспериментальными результатами. Согласно расчетам, состояние T_1 ниже чем T_2 для всей серии комплексов **24–26**, однако разница энергий между ними значительно уменьшается при переходе от **24** к **26** (примерно на 870 см^{-1}) (табл. 6). Такая тенденция объясняет различие в термохромных свойствах ФЛ.

Относительные энергии двух типов триплетных состояний, рассчитанных с применением CAM-B3LYP/def2-TZVP и полученных из эксперимента

комплекс	26 (Cu ₃ Cl ₃ L)		27 (Cu ₃ Br ₃ L)		28 (Cu ₃ I ₃ L)	
	³ (M+X)LCT	³ CC	³ (M+X)LCT	³ CC	³ (M+X)LCT	³ CC
E _{rel} ^{calc} , эВ	0	0.190	0	0.117	0	0.083
E _{rel} ^{calc} , см ⁻¹	0	1533	0	944	0	667
E _{rel} ^{exp} , см ⁻¹	–	–	–	–	840	0
E _{rel} ^{calc} (corrected)	0	26	563	0	840	0

При облучении УФ светом при 300 К кристаллические образцы **24–26** проявляют яркую синюю люминесценцию различных оттенков, что является редким для комплексов галогенидов меди(I). Квантовый выход ФЛ комплекса **25** ($\lambda_{\max} = 453$ нм) составляет 100%, а время жизни эмиссии 13.4 мкс. Комплексы **24** и **26** также обладают высокими квантовыми выходами в 56 и 50% соответственно. Спектры эмиссии соединений, записанные при температурах 77–300 К, приведены на рисунке 31. Комплексы **24** и **25** имеют широкую полосу эмиссии с максимумом на 475 и 453 нм соответственно (при T = 300 К, $\lambda_{\text{ex}} = 360$ нм). При охлаждении до 77 К максимум их эмиссии постепенно сдвигается на 8–20 нм. Иодидный комплекс **26** проявляет двойную эмиссию, которая выражается наличием в спектре двух полос – высоко- и низкоэнергетической (HE и LE). При этом относительная интенсивность этих полос чувствительна к температуре. При температуре 300 К наибольший вклад в общую эмиссию вносит HE полоса ($\lambda_{\max} = 442$ нм), с небольшой примесью LE полосы ($\lambda_{\max} = 613$ нм). Понижение температуры до 160 К приводит к увеличению вклада LE полосы с одновременным уменьшением вклада HE компоненты. При дальнейшем охлаждении **26** вклад HE полосы снова начинает возрастать. Таким образом, отношение интегральных интенсивностей LE полосы и HE полосы ($I_{\text{LE}}/I_{\text{HE}}$) от 300 до 160 К резко возрастает до максимума, а при дальнейшем охлаждении снова убывает (рис. 31).

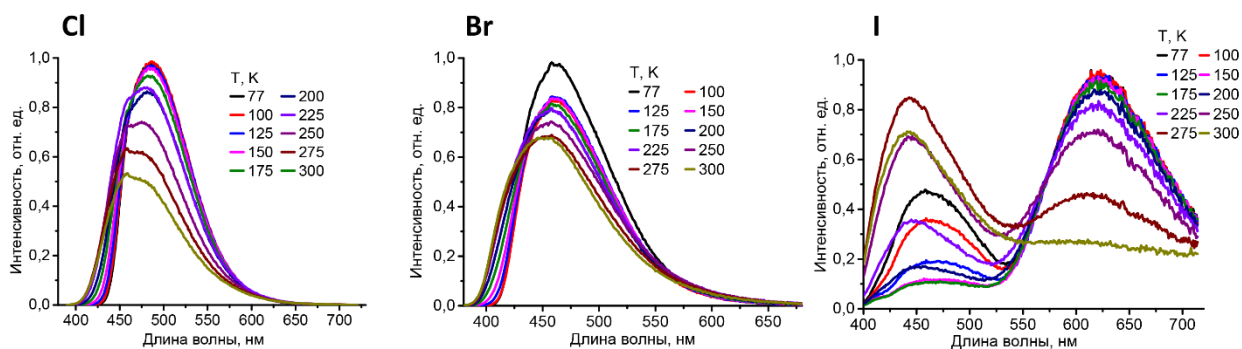


Рис 31. Температурная зависимость спектров эмиссии **24–26**.

Результатом такого поведения эмиссии является проявление комплексом **26** термохромизма люминесценции, цвет которой при охлаждении с 300 до 77 К изменяется с бело-синего до оранжевого (300–160 К) и снова до бело-синего (160–77 К). Такое поведение является полностью обратимым, каких-либо структурных изменений с веществом при этом не происходит (согласно данным РСА при разных температурах).

Наряду с зависимостью эмиссии ФЛ от температуры, комплекс **26** демонстрирует зависимость эмиссии от длины волны возбуждающего света, что также проявляется в изменении вклада HE и LE полос в общую эмиссию. Таким образом, цвет эмиссии **26** может настраиваться путем подбора длины волны возбуждающего света и температуры образца.

Двойная эмиссия **26** говорит о наличии двух разных возбужденных состояний, каждое из которых ответственно за HE и LE полосы. Похожее поведение справедливо и для комплексов **24** и **25**, однако их LE полоса (580 и 622 нм соответственно) появляется при низких энергиях возбуждающего света (более 410 нм) и является значительно менее выраженной.

Спад интенсивности люминесценции для HE и LE полос имеет моноэкспоненциальный характер. При 300 К времена жизни HE полосы (τ_{HE}) уменьшаются в ряду **24** (15.0 мкс) > **25** (13.4 мкс) > **26** (11.0 мкс), что коррелирует с эффектом тяжелого атома. При охлаждении до температуры 77 К τ_{HE} возрастает до 43.3–50 мкс. Изучение зависимости τ_{HE} от температуры исключает ГАЗФ в качестве механизма эмиссии HE состояния и указывает на ее фосфоресцентный характер. Времена жизни эмиссии LE полосы для **24–26** составляют 5–20 мкс, что тоже говорит о ее фосфоресцентной природе.

Основные фотофизические характеристики комплексов **24-26**

Комплекс	λ_{em} , нм		Время жизни, мкс		PLQY, % [300 К]	λ_{ph}^{calc} , нм ^[d]
	300 К	77 К	300 К	77 К		
[Cu ₃ (μ_2 -Cl) ₃ L] (24) ^[a] (кристаллический)	475	495 (HE) 580 (LE) ^[c]	15.0	43.3 (HE) 20 (LE)	56	443
[Cu ₃ (μ_2 -Br) ₃ L] (25) ^[a] (кристаллический)	453	461 (HE) 580 (LE) ^[c]	13.4	65.8 (HE) 13 (LE) ^[c]	100	431
[Cu ₃ (μ_2 -I) ₃ L] (26) ^[b] (кристаллический)	442 (HE) 613 (LE)	462 (HE) 622 (LE)	11.0 (HE) 5 (LE)	48.0 (HE) 10 (LE)	50	435
Растертый 26 ^[b]	505	450 (HE) 505 (HE1) 610 (LE)	16.5	50 (HE) 128 (HE1) 11 (LE)	22	–
Расплавленный 26 (аморфный)	505 (HE1) 614 (LE)	505 (HE)	19.8 (HE1) 5.5 (LE)	170 (HE1)	30	–

^a $\lambda_{ex} = 370$ нм, ^b $\lambda_{ex} = 360$ нм, ^c Наблюдается только для $\lambda_{ex} > 420$ нм, ^d рассчитано на уровне теории U)CAM-UB3LYP/def2-TZVP.

Интересной особенностью комплекса **26** является проявление им выраженного механохромизма люминесценции, в то время как **24** и **25** таким свойством не обладают. Было обнаружено, что легкое растирание кристаллического образца комплекса **26**, в ступке под УФ светом, приводит к зеленой эмиссии следов, оставляемых пестиком. При растирании таким образом всего образца цвет его ФЛ изменяется с бело-синего на зеленый (рис. 32). Такое поведение является обратимым и при добавлении нескольких капель MeCN к растертому образцу цвет его ФЛ снова возвращается к исходному бело-синему. Как показано на рисунке 32, восстановленный таким способом образец после высушивания снова реагирует на механическое воздействие.

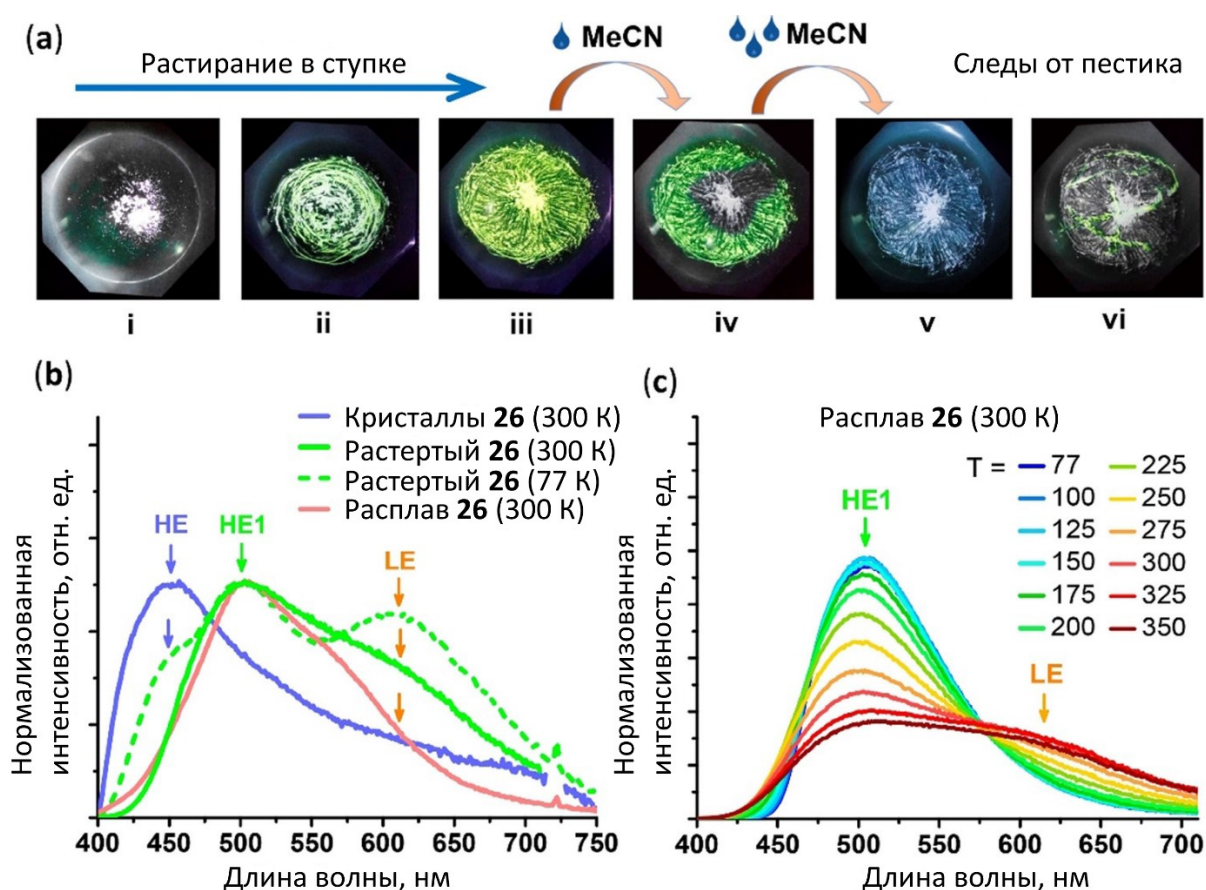


Рис. 32. Изменение эмиссии кристаллического образца **26** при его растирании и обратное восстановление цвета ФЛ: растирание под УФ в ступке (а), спектры эмиссии ФЛ для разных фаз (b), температурная зависимость эмиссии расплавленного аморфного **26** (c).

Сравнение порошкограмм для растертого и мелкокристаллического образца **26** говорит о том, что в ходе такого перетирания не происходит каких-либо химических превращений. В ИК спектрах различий также не наблюдается. В спектре эмиссии ФЛ после растирания кристаллического образца **26** появляется полоса с максимумом на 505 нм (HE1). При 300 К в растертом образце **26** интенсивность HE полосы очень мала, ввиду чего она почти незаметна. Однако, охлаждение до 77 К приводит к увеличению относительной интенсивности HE и LE полос. Таким образом, в спектре эмиссии растертого образца комплекса **26** при 77 К отчетливо наблюдаются три полосы эмиссии с максимумами на 442 (HE), 505 (HE1) и 613 нм (LE). Кривые спектров возбуждения имеют схожую форму для обоих образцов. Наличие в спектре эмиссии HE полосы говорит о том, что после растирания образца часть его остается в неизменном кристаллическом виде.

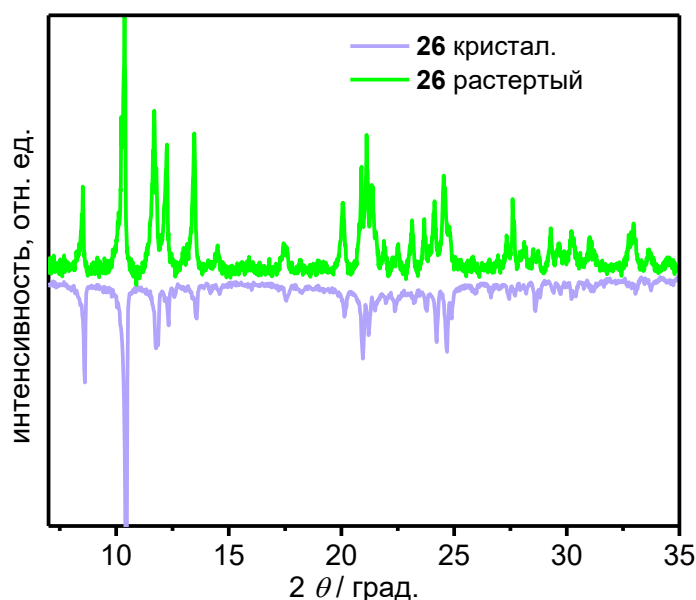


Рис. 33. Порошковые дифрактограммы кристаллического образца **26** до и после растирания.

У растертой фазы образца происходит сдвиг НЕ полосы с 442 до 505 нм (НЕ1). Нами было установлено, что более тщательное перетирание образца не приводит к полному исчезновению НЕ полосы. Было предположено, что появление НЕ1 полосы обусловлено частичной аморфизацией образца. Поскольку **26** способен плавиться без разложения при 181 °С (см. приложение) и при остывании образует аморфную фазу, было решено изучить спектры эмиссии расплавленного **26**. Из рисунка 32с видно, что в спектре эмиссии расплавленного **26** НЕ полоса полностью отсутствует, при этом наблюдаются только полосы НЕ1 (505 нм) и LE (613 нм) с временами жизни 19.8 и 5.5 мкс соответственно. Увеличение температуры до 350 К выравнивает интенсивности этих полос, в то время как охлаждение до 77 К полностью подавляет LE полосу.

Сравнивая фотофизические данные с результатами DFT расчетов и литературной информацией о полиядерных кластерах иодида меди(I), можно сделать вывод, что НЕ полоса комплексов **24–26** обусловлена фосфоресценцией из $^3(M+NaI)LCT$ состояния, а LE полоса возникает за счет фосфоресценции из состояния 3CC . Кроме того, времена жизни 3CC состояний обычно намного короче, чем время жизни $^3(M+NaI)LCT$, а характер зависимости $\tau_{НЕ}(T)$ исключает проявление ТАЗФ.

Для объяснения двойной эмиссии комплекса **26** были предложены упрощенные энергетические диаграммы, представленные на рисунке 34.

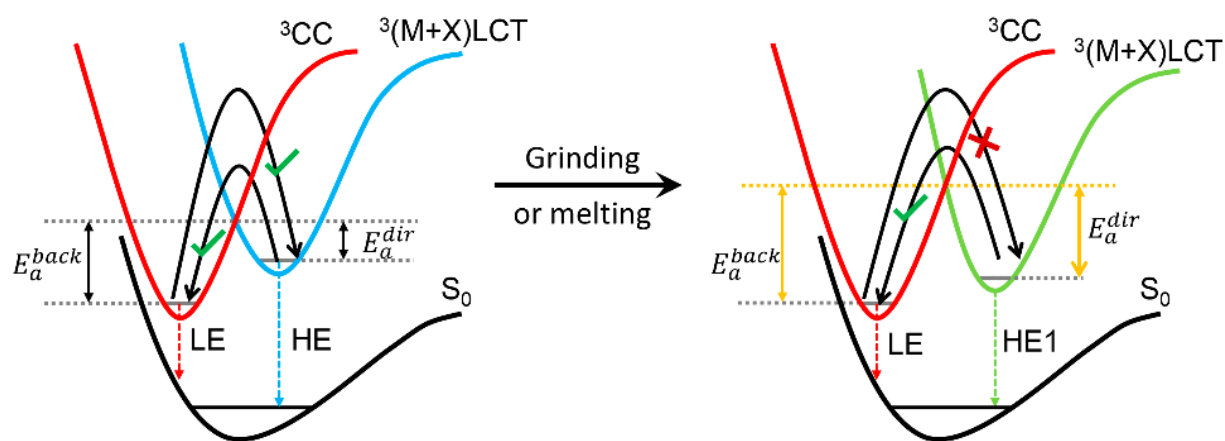


Рис. 34. Энергетические диаграммы, демонстрирующие механохромное поведение ФЛ **26** (справа – кристаллический образец, слева – полностью аморфный).

Поскольку УФ спектры обусловлены переходами в состояния $^1(\text{M+Hal})\text{LCT}$, то кластерцентрированные состояния ^3CC должны заселяться с $^3(\text{M+Hal})\text{LCT}$ путем термической активации. Энергетический барьер этого процесса (E_a^{dir}), установленный из уравнения Аррениуса для соотношения $I_{\text{HE}}/I_{\text{LE}}$, составляет около 220 см^{-1} . Ввиду маленького энергетического барьера (E_a^{dir}), ^3CC состояние заселяется из уровня $^3(\text{M+Hal})\text{LCT}$ уже при 77 K , что приводит к наблюдению как HE, так и LE полос в спектре эмиссии. С ростом температуры от 77 до 160 K увеличивается заселение ^3CC уровня, что приводит к увеличению $I_{\text{LE}}/I_{\text{HE}}$. Дальнейшее нагревание, по всей видимости, приводит к обратимости этого процесса (переход с ^3CC на $^3(\text{M+Hal})\text{LCT}$), следствием этого является то, что в температурном диапазоне 160 – 300 K отношение $I_{\text{LE}}/I_{\text{HE}}$ снова падает.

Растирание (**26 крист**→**26 растертый**) или плавление (**26 крист**→**26 расплав**) приводит к сдвигу HE полосы эмиссии, поэтому минимум потенциала $^3(\text{M+X})\text{LCT}$ смещается ближе к S_0 (рис. 34), что приводит к увеличению энергетического барьера E_a^{dir} с 220 до 570 см^{-1} . Следствием этого является затруднение термического заселения ^3CC состояния из $^3(\text{M+X})\text{LCT}$ состояния при низкой температуре, которое становится возможным только при температуре около 180 K . Вызванный аморфизацией сдвиг профиля энергии $^3(\text{M+X})\text{LCT}$ увеличивает и энергетический барьер E_a^{back} , что делает невозможным обратный $^3\text{CC} \rightarrow ^3(\text{M+X})\text{LCT}$ переход даже при 350 K . Отнесение полосы HE1 **26** растертого образца и **26** расплава к $^3(\text{M+X})\text{LCT}$

состоянию подтверждается сходством ее спектров возбуждения и времен жизни со спектрами полосы НЕ исходного **26**.

Результаты работы по дискретным комплексам и координационным полимерам галогенидов меди(I) с $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ опубликованы в виде статей [61, 125].

3.3.3. 1D-КП Ag(I) и комплекс Au(I) на основе $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$

Мы обнаружили, что взаимодействие $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ с соединениями Ag(I) приводит к цепочечным КП **27–29**, типа $[\text{Ag}(\text{L})\text{X}]_n$, где $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{OTf}$, с выходами 55–67%.

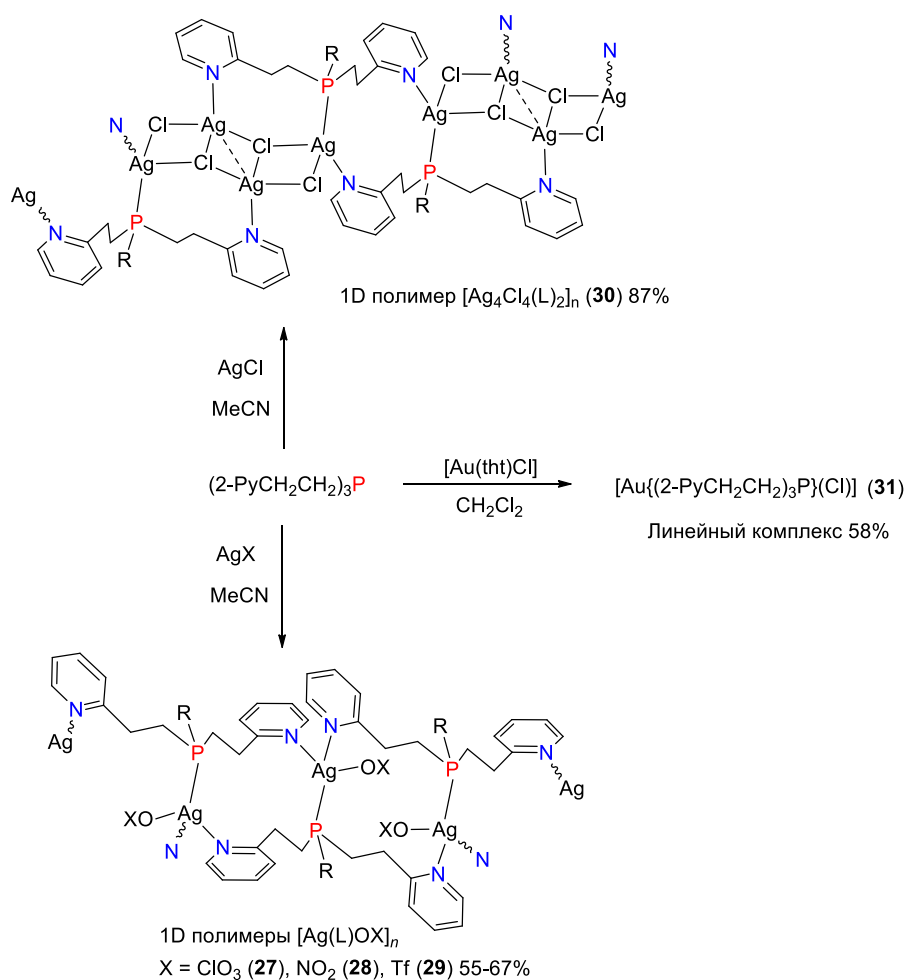


Схема 43. Взаимодействие $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ с солями Ag(I) и $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$.

Образование таких полимеров происходит в мягких условиях при комнатной температуре, при этом варьирование соотношения реагентов не приводит к каким-либо другим продуктам в этих условиях. Природа аниона X ($\text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{OTf}$) в данном случае не влияет на принципиальное строение образующихся полимеров.

Однако, в случае AgCl взаимодействие с $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ (схема 43) приводит к цепочечному КП $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{L})_2]_n$ (**30**) совсем иного строения. Его структура подобна полимерам на основе CuHal описанным выше. Из CH_2Cl_2 соединение кристаллизуется в виде сольвата $\mathbf{30} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Повторяющиеся звенья этого полимера представляют собой Ag_4Cl_4 фрагменты лестничной формы (рис 35b). Каждая пара таких звеньев связана между собой посредством двух молекул $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ по типу $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\overset{\text{N}}{\underset{\text{P}}{\wedge}})\text{Ag}_4\text{Cl}_4]$. Расстояние $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ (2.97 Å) между центральными атомами звена значительно меньше суммы ван дер Ваальсовых радиусов (3.44 Å), что указывает на наличие аргентофильного взаимодействия.

КП **27–29** ($\mathbf{27} \cdot \text{MeCN}$) кристаллизуются в триклинной $P-1$ пространственной группе. Их полимерные цепи, не принимая во внимание природу аниона, имеют одинаковое строение (рис. 35a на примере $\text{X} = \text{ClO}_4$).

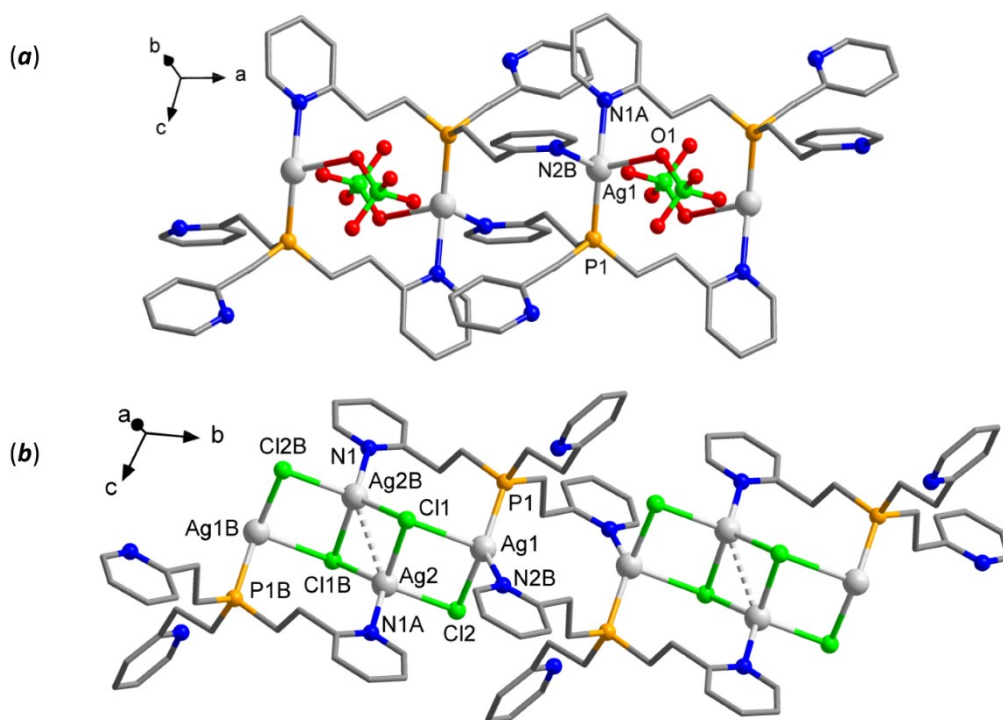


Рис. 35. Строение КП Ag(I).

Цепочки этих полимеров построены из повторяющихся сочлененных 12-членных $[\text{Ag}(\overset{\text{NCCCP}}{\underset{\text{PCCCN}}{\wedge}})\text{Ag}]$ циклов, состоящих из двух атомов серебра, связанных между собой двумя фрагментами $\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ по типу «голова к хвосту». Каждый атом серебра имеет искаженное тетраэдрическое окружение $[\text{Ag}@\text{ONN}'\text{P}]$ ($\tau_4 \sim 0.70$). Фазовая чистота КП **28** и **29** была подтверждена с помощью РФА. Соединение **27** не

удалось охарактеризовать с помощью РФА, поскольку его кристаллическая структура была получена с сольватными молекулами ацетонитрила $27 \cdot \text{MeCN}$.

Взаимодействие $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ с $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ в хлористом метиле приводит к типичному для фосфинов линейному комплексу $[\text{Au}\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}(\text{Cl})]$ **31**. Соединение представляет собой белый порошок, растворимый в хлористом метиле и ацетонитриле. Комплекс кристаллизуется в $P2_1$ пространственной группе, его асимметрически независимая часть содержит восемь молекул $[\text{Au}\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}(\text{Cl})]$, ассоциированных между собой попарно посредством ауروفильных взаимодействий. На рисунке 36 приведена одна из таких пар. Среднее расстояние $\text{Au} \cdots \text{Au}$ в этих парах составляет 3.21 \AA , атом золота имеет искаженное линейное координационное окружение ($\text{P} - \text{Au} - \text{Cl} \sim 195^\circ$).

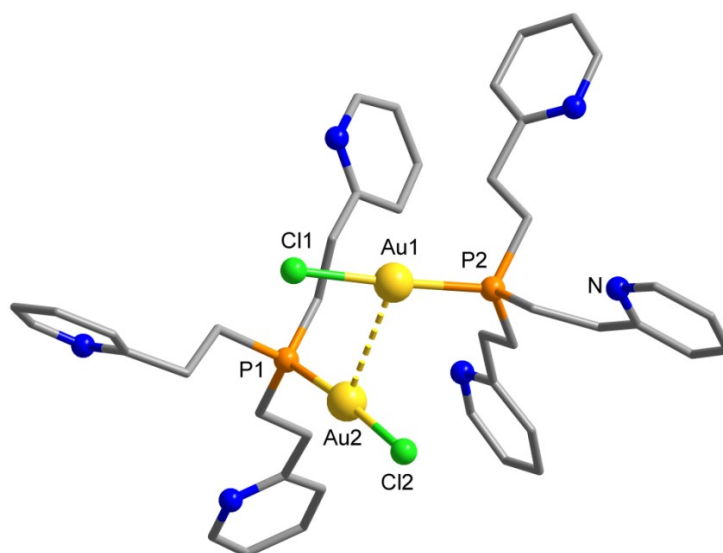


Рис. 36. Строение линейного комплекса $[\text{Au}\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}(\text{Cl})]$ (**31**).

При возбуждении УФ светом КП **27** и **30** обладают заметной люминесценцией, в то время как полимеры **28** и **29** никакой видимой эмиссии не проявляют. Основные фотофизические характеристики соединений **27** и **30** приведены в таблице 8. Квантовый выход ФЛ для полимера **27** составляет 12%, в то время как для **30** квантовый выход на порядок меньше (1%). В спектрах эмиссии обоих КП имеется две полосы, при этом одна из полос каждого КП имеет максимум эмиссии на 390 нм .

Фотофизические характеристики КП 27 и 30

Соединение	Кв. выход, %	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	$\tau (A_n)$
27	12	350	390	0.3 нс (59%), 3.4 нс (41%)
		390	490	12.7 нс (72%) 3.8 нс (28%)
30	1	350	390	9.1 нс (57%), 2.2 нс (43%)
		390	460	37.0 нс (90%), 5.2 нс (10%)

В целом спектры возбуждения и эмиссии обоих КП очень похожи. В спектре возбуждения КП 27, для $\lambda_{em}=450$ нм, присутствует две полосы, с максимумами на 325 и 403 нм, а для $\lambda_{em}=390$ нм одна полоса с максимумом на 337 нм. В зависимости от длины волны возбуждения спектр эмиссии КП 27 может содержать одну или две полосы, проявляя, таким образом, эмиссию, зависящую от энергии возбуждения. Так, возбуждение светом 300–340 нм приводит к появлению в спектре эмиссии двух полос HE (высокоэнергетическая $\lambda_{max}=390$) и LE (низкоэнергетическая $\lambda_{max}=490$), при этом результирующий цвет эмиссии соответствует синему (рис. 37).

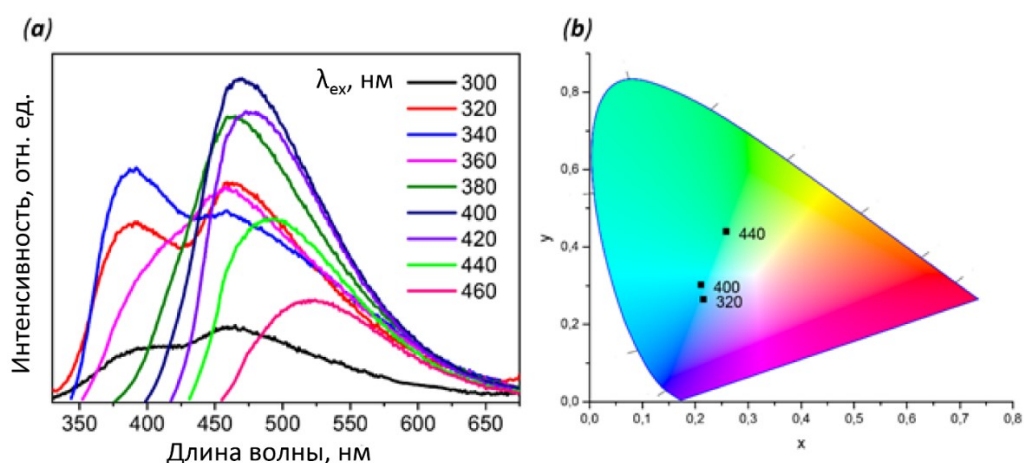


Рис 37. Зависимость спектров эмиссии от λ_{ex} (a) и результирующий цвет эмиссии при разном возбуждении (b) для 27.

Увеличение длины волны возбуждающего света до 360 нм приводит к сильному падению интенсивности HE полосы. Дальнейшее увеличение λ_{ex} до 460 нм приводит к полному исчезновению HE полосы, при этом максимум LE полосы постепенно сдвигается в красную область до 520 нм. Результирующий цвет эмиссии

для выборочных λ_{ex} представлен на диаграмме цветности (рис. 37b). Результаты проделанной работы были опубликованы в виде статьи [126].

3.4. Комплексы металлов 11 группы на основе трис(5-пиримидил)фосфина – (5-Pm)₃P

3.4.1. Синтез (5-Pm)₃P и его характеристика

Координационная химия пиримидилфосфиновых лигандов остается намного менее изученной, в сравнении с пиридилфосфинами. В обзоре литературы упоминалось о синтезе трис(2-пиримидил)фосфина, и его исследовании в металлокомплексном катализе. Однако каких-либо структурно охарактеризованных координационных соединений на основе трис(пиримидил)фосфинов в литературе и базах данных на сегодняшний момент нет. Ввиду этого, задача исследования координационных свойств этого класса фосфинов нам показалась весьма перспективной.

В качестве первого представителя этих фосфинов нами был выбран трис(5-пиримидил)фосфин. Ранее никакой информации относительно (5-Pm)₃P в литературе не имелось. Для его синтеза нами был выбран подход с использованием 5-пиримидиллития, получение которого было описано в литературе. Генерация 5-пиримидиллития происходит при низкой температуре (-105°C) ввиду его нестабильности при более высоких температурах. Впоследствии нами было установлено, что 5-пиримидиллитий действительно способен реагировать с PCl₃ с образованием (5-Pm)₃P (схема 44). После оптимизации методики синтеза выход (5-Pm)₃P составил порядка 51%. Стоит отметить, что аналогичный подход был применен нами и для синтеза дифенил(5-пиримидил)фосфина по реакции 5-пиримидиллития с Ph₂PCl [127].

В ³¹P{¹H}-ЯМР спектре (5-Pm)₃P имеется единственный сигнал $\delta = -41.5$ м.д., а в ¹H-ЯМР спектре присутствует два дублета ($\delta = 9.31$ м.д. $J = 1.8$ Гц и 8.73 м.д. $J = 3.81$ Гц) с соотношением интенсивностей 1:2. Дополнительно соединение было охарактеризовано ИК-спектроскопией и РСА. Интересной особенностью этого фосфина является его значительная растворимость в воде, что может быть в некоторых случаях очень полезным для лиганда свойством, например в межфазном катализе.

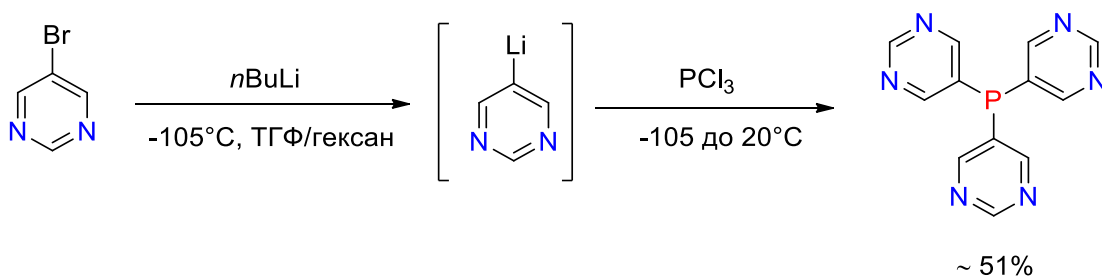


Схема 44. Синтез трис(5-пиримидил)фосфина – (5-Pm)₃P.

3.4.2. КП галогенидов меди(I)

Первые эксперименты по изучению взаимодействия (5-Pm)₃P с CuI показали, что в результате реакции образуются аморфные осадки, которые практически не растворимы в ацетонитриле и других органических растворителях. В связи с этим была проведена серия экспериментов в U-образной трубке с целью получить монокристаллические образцы целевых координационных соединений. Таким образом, используя очень низкие концентрации растворов CuI и (5-Pm)₃P, путем их наслаивания друг на друга в U-образной трубке были получены монокристаллы рентгеновского качества для двух КП.

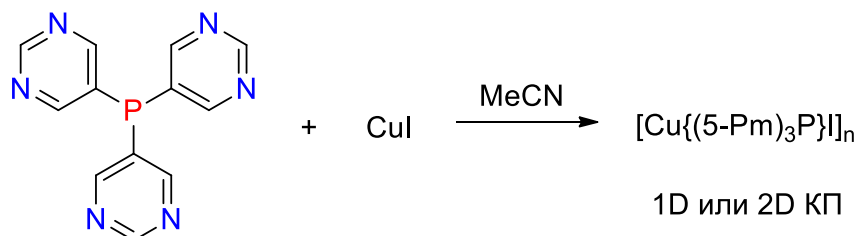


Схема 45. Взаимодействие Pm₃P с CuI.

Оказалось, что один из КП является слоистым, а второй – цепочечным и кристаллизуется в виде сольвата с ацетонитрилом. Задача по получению этих соединений в фазовочистом виде оказалась весьма непростой, поскольку оба полимера имеют одинаковую брутто-формулу, не принимая во внимание сольватные молекулы растворителя. Вторым обстоятельством, осложнявшим их выделение в фазовочистом виде, являлась весьма низкая растворимость обоих соединений.

В дальнейшем, пытаясь селективно получить эти полимеры, было обнаружено, что слоистый полимер образуется при нагревании реакционной смеси. При этом, в

ходе такого нагрева происходит переход первично выпадающего аморфного осадка в поликристаллическую порошковую фазу. Порошковая диаграмма полученного таким способом 2D полимера находится в хорошем совпадении с его смоделированной порошковой диаграммой из монокристаллического эксперимента (см. приложение).

Согласно данным РСА слои полимера **32** образованы 24-членными циклами, сочлененными между собой по типу «кирпичной кладки» (рис. 38).

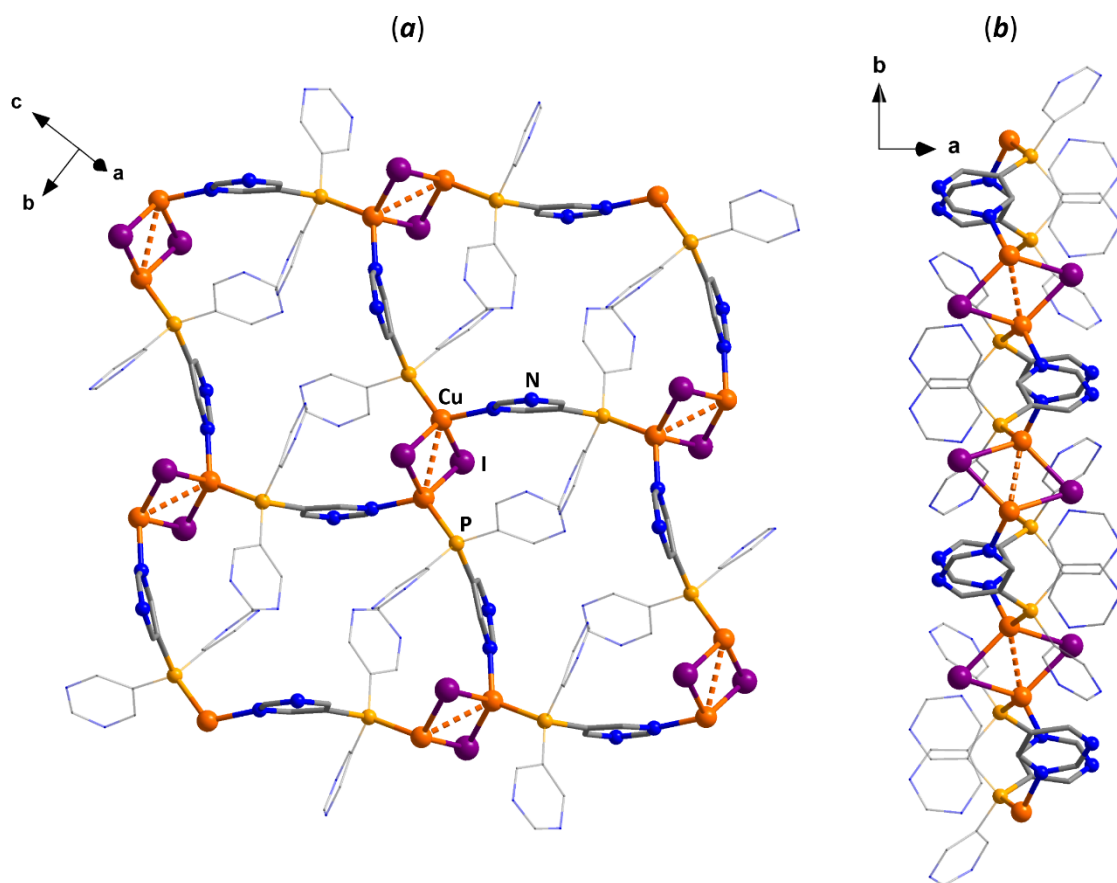


Рис. 38. Структура слоистого полимера **32** на основе CuI и (5-Pm)₃P.

Каждый такой цикл состоит из четырех молекул (5-Pm)₃P, координированных *P,N*-мостиковым способом к ромбовидным Cu₂I₂ фрагментам. Среднее расстояние Cu...Cu в этих ромбовидных фрагментах составляет 2.859 Å, что превышает сумму ван дер Ваальсовых радиусов двух атомов меди (2.80 Å) [112]. Таким образом, в данном случае в координации принимает участие только один из шести атомов азота пиридиновых колец, два пиридиновых заместителя остаются незадействованными. Стоит отметить, что полимеры подобного строения были получены нами ранее, на основе дифенил(5-пиридил)фосфина, отсюда можно

полагать, что бис(5-пиримидил)фенилфосфин также с большой вероятностью будет образовывать подобные полимеры.

Вторым продуктом взаимодействия $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ с CuI является цепочечный КП **33** (рис. 39). Первоначально выпадающий при взаимодействии $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ и CuI аморфный осадок, по всей видимости, представляет собой смесь полимеров **32** и **33**. Вероятно, что цепочечный полимер имеет более высокую растворимость, чем слоистый. В результате этого при нагревании в ацетонитриле происходит частичное растворение **33** и его последующий переход в слоистый КП **32**. Таким образом, нагревание суспензии приводит к смещению равновесия в сторону практически нерастворимого КП **32**. На настоящий момент нам не удалось подобрать условия реакции, в которых бы селективно образовывался КП **33**. Ввиду этого, характеристика соединения **33** была получена с монокристаллических образцов.

Согласно данным РСА КП **33** кристаллизуется в $P\bar{1}$ пространственной группе. Его цепи построены из повторяющихся ромбоидных Cu_2I_2 фрагментов, связанных между собой посредством двух молекул лиганда P,N -мостиковым способом по типу «голова к хвосту» (рис. 39). Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в ромбоидных фрагментах превышает двойной ван дер Ваальсов радиус меди (2.80 \AA) [112] и составляет 2.952 \AA .

Согласно данным ТГА КП **33** начинает активное разложение при температуре порядка 250°C , при более низких температурах не наблюдается ступени, соответствующей потере сольватных молекул ацетонитрила. В ИК спектре колебания, соответствующие $\text{C}\equiv\text{N}$ группам также отсутствуют, что говорит о потере сольватных молекул при хранении образца.

При взаимодействии $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ с хлоридом меди(I) также наблюдается выпадение аморфных осадков. В этом случае удалось получить только две модели структур 2D-КП, имеющих одинаковое соотношение $\text{CuCl}:(5\text{-Pm})_3\text{P}$ и похожие по молекулярному строению на КП **32**. Выделение фазовочистых продуктов в этом случае сильно осложнялось образованием нескольких полимеров, их весьма низкой растворимостью и легкостью окисления на воздухе в растворе.

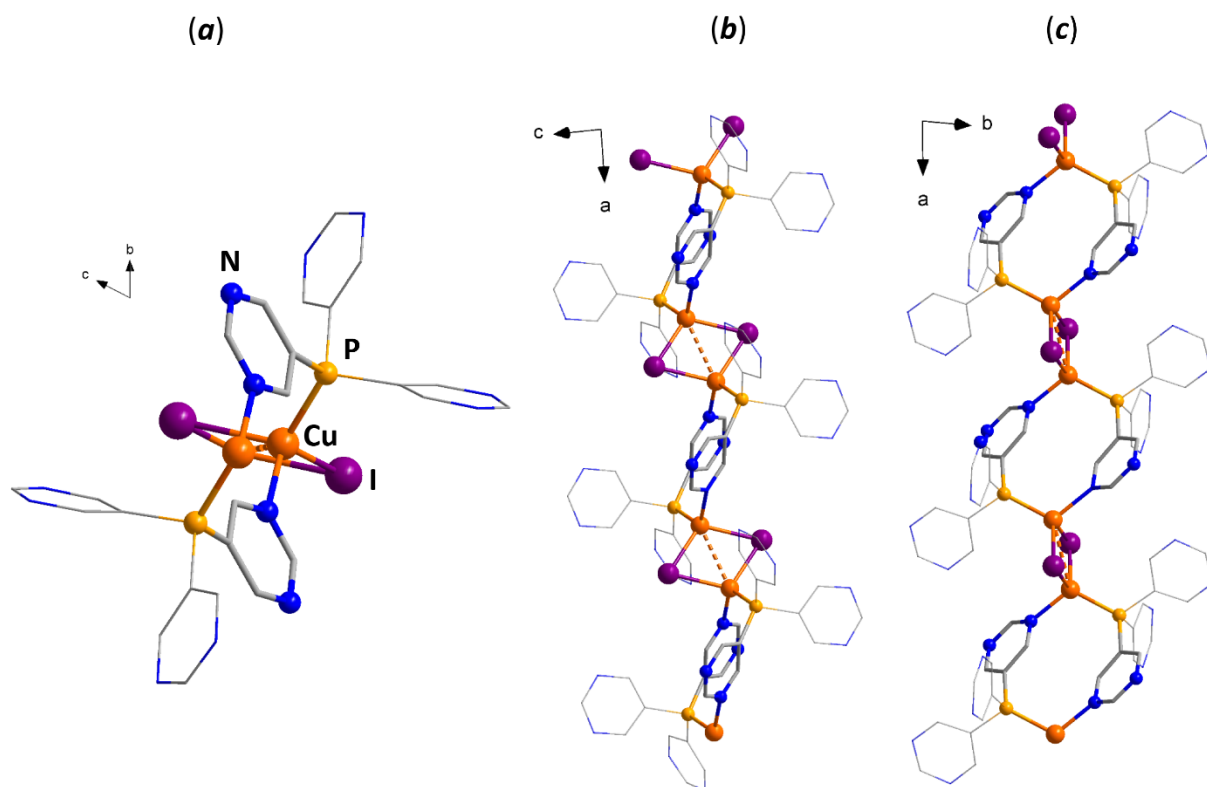


Рис. 39. Вид цепочечного КП **33** вдоль кристаллографических осей *a*, *b* и *c*.

3.4.3. КП серебра(I)

Взаимодействие $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ с Ag(I) было исследовано на примере AgNO_3 . Установлено, что действие водного раствора AgNO_3 на $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ приводит к образованию двумерного КП **34** (рис. 40). Образование каких-либо других продуктов в данном случае обнаружено не было. Полимер **34** представляет собой белый порошок, нерастворимый в большинстве органических растворителей, обладающий умеренной растворимостью в воде и ДМФА. Кристаллы **34**, рентгеновского качества, были получены медленным испарением насыщенного водного раствора.

По результатам РСА КП $\text{34}\cdot\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в $R\bar{3}$ пространственной группе. 2D-структура этого КП является двухслойной, слои связаны между собой посредством Ag-P координационных связей (рис. 40). Каждый слой состоит из 24-членных циклов, сочлененных между собой по типу сот. В состав каждого цикла входит три атома серебра, расположенных в вершинах правильного треугольника. Эти атомы серебра связаны между собой в цикл тремя молекулами лиганда N,N' -мостиковым способом. Таким образом, молекулы $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ выступают в роли

тетраденатных P,N,N',N'' -лигандов, донорные сайты которых координируются к четырем разным атомам Ag. Нитрат анионы остаются в некоординированном виде и располагаются в пустотах циклов.

Фазовая чистота **34** надежно подтверждена с помощью РФА (см. приложение). Соединение охарактеризовано методами ИК-спектроскопии, ТГА и элементного анализа. В ИК-спектре соединения присутствует широкая полоса колебаний от нитрат аниона ($\nu_{N=O} = 1380 \text{ см}^{-1}$). Потеря сольватных молекул воды, согласно данным ТГА, начинает происходить при температуре около 85°C (см. приложение).

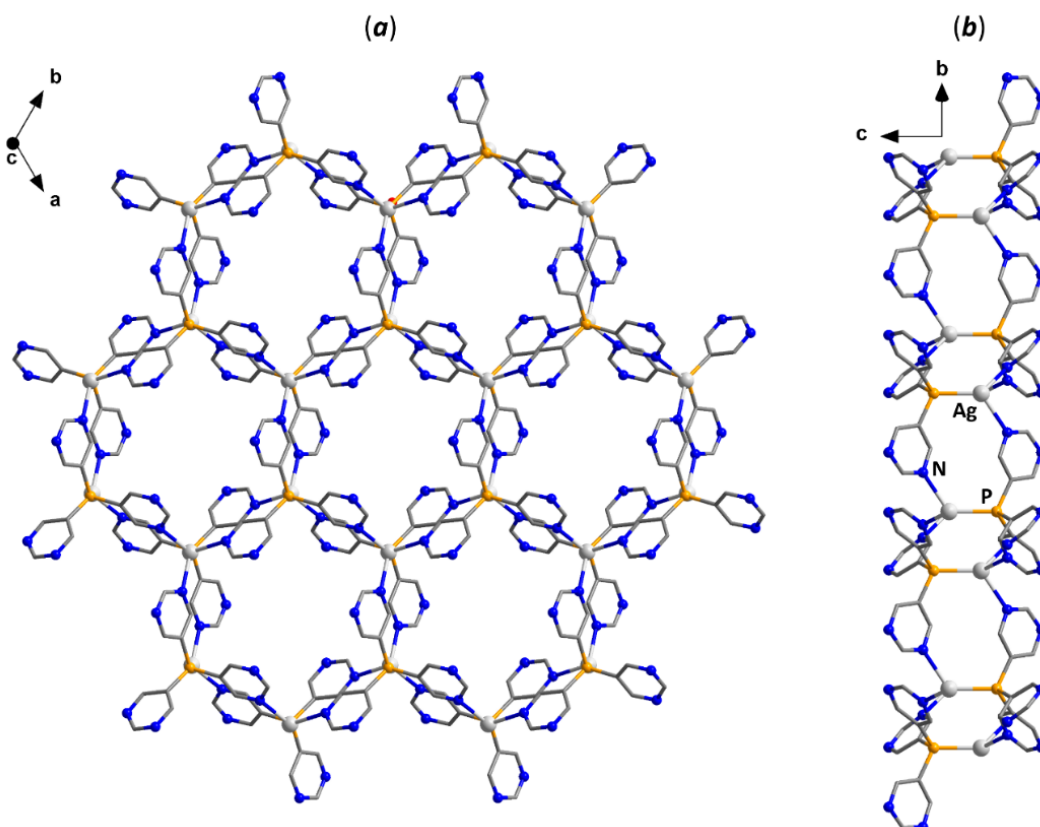


Рис. 40. Слоистый полимер **34**, вид вдоль кристаллографических осей **c** и **a**.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие фосфинов типа $[2\text{-Pu}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$ ($n = 0, 1, 2$) с солями Cu(I) , Ag(I) , Au(I) и на этой основе синтезированы комплексы, обладающие оригинальной структурой и выдающимися люминесцентными свойствами. Обнаружено, что при увеличении длины спейсера $(\text{CH}_2)_n$ в этих лигандах повышается их склонность к образованию координационных полимеров в исследуемых реакциях.

2. Показано, что природа галогена в полученных комплексах Cu(I) оказывает значительное влияние на их фотофизические характеристики, а в ряде случаев замена галогенид-иона приводит к кардинальному изменению механизма эмиссии.

3. На основе селективного замещения $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Au(I)}$ в катионах $[\text{Ag}@\text{Ag}_4(\text{Pu}_3\text{P})_4]^{5+}$ синтезированы изоструктурные кластеры с ранее неизвестным тетраэдрическим ядром $\text{Au}@\text{Ag}_4$. Продемонстрировано, что эти кластеры, а также их ранее неизвестные аналоги $\text{Au}@\text{Cu}_4$, альтернативно могут быть получены по реакции металлолиганда $[\text{Au}(\text{Pu}_3\text{P})_4]^+$ с солями Ag(I) и Cu(I) .

4. На основе трис(2-пиколил)фосфина синтезирован ряд комплексов $[\text{M}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$), содержащих редкие тригональные кластеры $\text{Ag}@\text{Ag}_3$ и $\text{Au}@\text{Ag}_3$. При комнатной температуре комплексы $[\text{Au}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2]^{4+}$ проявляют высокоэффективную фосфоресценцию, характеризующуюся сразу двумя редкими и востребованными для ОСИД особенностями: проявлением эмиссии в сине-фиолетовой области и чрезвычайно быстрой скоростью излучения ($k_r \sim 10^6 \text{ c}^{-1}$).

5. Впервые обнаружена μ_3 -мостиковая координация атома фосфора фосфинового лиганда. Этот тип координации наблюдается в комплексах $[\text{Cu}_3\text{Hal}_3\text{L}]$, содержащих лиганд $(2\text{-PuCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ (L). Эти соединения, кроме того, обладают уникальным термо- и механохромизмом люминесценции, а также темно-синей фосфоресценцией со 100% квантовой эффективностью.

6. Показано, что трис(5-пиримидил)фосфин при обработке AgNO_3 образует исключительно слоистый полимер $[\text{Ag}\{(5\text{-Pm})_3\text{P}\}]_n(\text{NO}_3)_n$, тогда как реакция с CuI протекает неселективно, приводя к цепочечному, либо слоистому полимерам с общей формулой $[\text{Cu}\{(5\text{-Pm})_3\text{P}\}]_n$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, можно сказать, что трис(гетероарил)фосфины являются перспективным классом лигандов, способными к образованию комплексных соединений с большим разнообразием структурных мотивов. Многие комплексы металлов 11 группы на основе исследованных пирилилфосфинов проявляют выраженную ФЛ, обусловленную в большинстве случаев флуоресценцией или ТАЗФ. Подобные соединения могут быть интересны для создания ОСИД, поскольку зачастую обладают высокими квантовыми выходами ФЛ. Таким образом, развитие этого направления исследований имеет большие перспективы. Однако, для возможности создания ОСИД, соединения должны обладать рядом физико-химических характеристик, позволяющих создать тонкие пленки. Основным подходом к настраиванию таких характеристик может служить введение липофильных заместителей в пиридиновые кольца, что с большой вероятностью позволит получать соединения аналогичного конфигурационного ряда и, как следствие, одной природой эмиссии. Вторым перспективным направлением являются соединения, имеющие люминесцентный отклик на различные типы воздействий, что было продемонстрировано и в настоящей работе на примере $[\text{Cu}_3\text{I}_3\{(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}]$, обладающего ярко выраженным изменением цвета эмиссии при механическом воздействии. Подобные эмиттеры могут использоваться в изготовлении чувствительных сенсоров, имеющих видимый отклик при определенном воздействии.

Таким образом, в результате выполнения настоящей работы был заполнен значительный пробел в координационной химии трис(пиридил)фосфиновых лигандов. Впервые проведено исследование координационных свойств трис(5-пиримидил)фосфина. Кроме того, было показано, что комплексные соединения металлов(I) 11 группы на основе данного класса фосфинов имеют потенциал применения в качестве высокоэффективных люминофоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dayanova, I.R., Shamsieva, A. V, Strelnik, I.D., Gerasimova, T.P., Kolesnikov, I.E., Fayzullin, R.R., Islamov, D.R., Saifina, A.F., Musina, E.I., Hey-Hawkins, E., Karasik, A.A. Assembly of heterometallic AuICu₂I₂ cores on the scaffold of NPPN-bridging cyclic bisphosphine // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – N. 7. – P. 5402–5411.
2. McNair, R.J., Nilsson, P. V., Pignolet, L.H. Synthesis and X-ray structural characterization of a bimetallic Rh-Au complex with bridging 2-[bis(diphenylphosphino)methyl]pyridine (PNP) ligands // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24. – N. 12. – P. 1935–1939.
3. Chen, K., Catalano, V.J. Luminescent thermochromism in a gold(I)–copper(I) phosphine – pyridine complex // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015. – N. 31. – P. 5254–5261.
4. Zink, D.M., Bächle, M., Baumann, T., Nieger, M., Kühn, M., Wang, C., Klopffer, W., Monkowius, U., Hofbeck, T., Yersin, H., Bräse, S. Synthesis, structure, and characterization of dinuclear copper(I) halide complexes with P^N ligands featuring exciting photoluminescence properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 5. – P. 2292–2305.
5. Liu, Z., Djurovich, P.I., Whited, M.T., Thompson, M.E. Cu₄I₄ clusters supported by P^N-type ligands: new structures with tunable emission colors. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 1. – P. 230–236.
6. Shamsieva, A.V, Musina, E.I., Gerasimova, T.P., Strelnik, I.D., Strelnik, A.G., Kolesnikov, I.E., Kalinichev, A.A., Islamov, D.R., Samigullina, A.I., Lönnecke, P., Katsyuba, S.A., Hey-hawkins, E., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G. Triple-bridged helical binuclear copper(I) complexes: Head-to-head and head-to-tail isomerism and the solid-state luminescence // *Dalt. Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 34. – P. 11997–12008.
7. Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J.M., Bräse, S. A brief history of OLEDs—emitter development and Industry milestones // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33. – N. 9. – P. 2005630.
8. Ahmad, S., Bühl, M. Design of a highly active Pd catalyst with P,N hemilabile ligands for alkoxy carbonylation of alkynes and allenes: A density functional theory study // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25. – N. 50. – P. 11625–11629.
9. Michelet, B., Lebœuf, D., Bour, C., Škoch, K., Horký, F., Štěpnička, P., Gandon, V. Catalytic activity of gold(I) complexes with hemilabile P,N ligands // *Chempluschem.* – 2017. – V. 82. – N. 3. – P. 442–448.
10. Rodriguez, J., Zeineddine, A., Sosa Carrizo, E.D., Miqueu, K., Saffon-Mercero, N., Amgoune, A., Bourissou, D. Catalytic Au(I)/Au(III) arylation with the hemilabile MeDalphos ligand: unusual selectivity for electron-rich iodoarenes and efficient application to indoles // *Chem. Sci.* – 2019. – V. 10. – N. 30. – P. 7183–7192.
11. Peel, A.J., Waters, J.E., Plajer, A.J., García-Rodríguez, R., Wright, D.S. Recent advances in the synthesis and application of tris(pyridyl) ligands containing metallic and semimetallic p-block bridgeheads // *Adv. Organomet. Chem.* – 2021. – V. 75. – P. 193–244.
12. Artem'ev, A.V, Bagryanskaya, I.Y., Doronina, E.P., Tolstoy, P.M., Gushchin, A.L., Rakhmanova, M.I., Ivanov, A.Y., Suturina, A.O. A new family of clusters containing a silver-centered tetracapped [Ag@Ag₄(μ₃-P)₄] tetrahedron, inscribed within a N₁₂

- icosahedron // *Dalt. Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 37. – P. 12425–12429.
13. 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.
 14. Bakhoda, A., Safari, N., Amani, V., Khavasi, H.R., Gheidi, M. Dinuclear copper complexes of pyridylphenylphosphine ligands: Characterization of a mixed-valence Cu^{II}/Cu^I dimer // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30. – N. 17. – P. 2950–2956.
 15. Liu, C.-Y., Chen, X.-R., Chen, H.-X., Niu, Z., Hirao, H., Braunstein, P., Lang, J.-P. Ultrafast luminescent light-up guest detection based on the lock of the host molecular vibration // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – N. 14. – P. 6690–6697.
 16. Peel, A.J., Waters, J.E., Plajer, A.J., García-Rodríguez, R., Wright, D.S. Recent advances in the synthesis and application of tris(pyridyl) ligands containing metallic and semimetallic p-block bridgeheads // *Adv. Organomet. Chem.* – 2021. – V. 75. – P. 193–244.
 17. Casares, J.A., Espinet, P., Martín-Alvarez, J.M., Santos, V. Anionic platinum complexes with 2-pyridylphosphines as ligands for rhodium: synthesis of zwitterionic Pt-Rh organometallic compounds // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 1. – P. 189–197.
 18. Kuzu, I., Krummenacher, I., Meyer, J., Armbruster, F., Breher, F. Multidentate ligand systems featuring dual functionality // *Dalt. Trans.* – 2008. – N. 43. – P. 5836–5865.
 19. Holt, A., Karlström, G., Lindh, R. The charge capacity of the chemical bond // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 436. – N. 1–3. – P. 297–301.
 20. Kumar, P., Singh, A.K., Sharma, S., Pandey, D.S. Structures, preparation and catalytic activity of ruthenium cyclopentadienyl complexes based on pyridylphosphine ligand // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – N. 22. – P. 3643–3652.
 21. Espinet, P., Soulantica, K. Phosphine-pyridyl and related ligands in synthesis and catalysis. // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 195. – P. 499–556.
 22. Karasik, A.A., Musina, E.I., Strel'nik, I.D., Dayanova, I.R., Elistratova, J.G., Mustafina, A.R., Sinyashin, O.G. Luminescent complexes on a scaffold of P₂N₂-ligands: design of materials for analytical and biomedical applications // *Pure Appl. Chem.* – 2019. – V. 91. – N. 5. – P. 839–849.
 23. Musina, E.I., Shamsieva, A. V., Strel'nik, I.D., Gerasimova, T.P., Krivolapov, D.B., Kolesnikov, I.E., Grachova, E. V., Tunik, S.P., Bannwarth, C., Grimme, S., Katsyuba, S.A., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G. Synthesis of novel pyridyl containing phospholanes and their polynuclear luminescent copper(I) complexes // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 5. – P. 2250–2260.
 24. Steiner, A., Stalke, D. Bis(2-pyridyl)phosphides and -arsenides of group 13 metals: substituent-separated contact ion pairs // *Organometallics.* – 1995. – V. 14. – N. 5. – P. 2422–2429.
 25. Lock, C.J.L., Turner, M.A. Two crystalline phases of chlorotris(2-pyridyl)phosphinegold(I) // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 1987. – V. 43. – N. 11. – P. 2096–2099.
 26. Trofimov, B.A., Artem'ev, A.V., Malysheva, S.F., Gusarova, N.K., Belogorlova, N.A., Korocheva, A.O., Gatilov, Y.V., Mamatyuk, V.I. Expedient one-pot organometallics-free synthesis of tris(2-pyridyl) phosphine from 2-bromopyridine and elemental phosphorus // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – N. 19. – P. 2424–

- 2427.
27. Zhang, G., Zhao, J., Raudaschl-Sieber, G., Herdtweck, E., Kühn, F.E. Syntheses and characterization of dimolybdenum and dirhodium complexes containing 2-pyridylphosphine ligands // *Polyhedron*. – 2002. – V. 21. – N. 17. – P. 1737–1746.
 28. Saucedo Anaya, S.A., Hagenbach, A., Abram, U. Tricarbonylrhenium(I) and -technetium(I) complexes with bis(2-pyridyl)phenylphosphine and tris(2-pyridyl)phosphine // *Polyhedron*. – 2008. – V. 27. – N. 18. – P. 3587–3592.
 29. Schutte, R.P., Rettig, S.J., Joshi, A.M., James, B.R. Synthesis, structure, and reactivity of [RuCl(PP)L]PF₆ (PP = (PPh₃)₂, Ph₂P(CH₂)₄PPh₂; L = P(py)₃, PPh(py)₂, py = 2-pyridyl). The “missing” P,N,N'-coordination mode for 2-pyridylphosphines // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – N. 25. – P. 5809–5817.
 30. Astley, T., Hitchman, M.A., Richard Keene, F., Tiekink, E.R.T. Structural, spectroscopic and angular-overlap studies of tripodal pyridine ligands with nickel(II) and zinc(II) // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1996. – N. 9. – P. 1845–1851.
 31. Hanf, S., García-Rodríguez, R., Bond, A.D., Hey-Hawkins, E., Wright, D.S. Sterically-constrained tripodal phosphorus-bridged tris-pyridyl ligands // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 1. – P. 276–283.
 32. Davies, W.C., Mann, F.G. The stereochemistry of organic derivatives of phosphorus. Part I. The synthesis of acidic and basic dissymmetric tertiary phosphines. The optical resolution of phenyl-p-(carboxymethoxy)phenyl-n-butylphosphine sulphide. // *J. Chem. Soc.* – 1944. – P. 276–283.
 33. Parks, J.E., Wagner, B.E., Holm, R.H. Syntheses employing pyridyllithium reagents: new routes to 2,6-disubstituted pyridines and 6,6'-disubstituted 2,2'-bipyridyls // *J. Organomet. Chem.* – 1973. – V. 56. – P. 53–66.
 34. Hu, X., Sun, T., Zheng, C. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of two iron(II) tris(pyridyl)phosphine selenides complexes // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2018. – V. 193. – N. 5. – P. 300–305.
 35. Astley, T., Headlam, H., Hitchman, M.A., Keene, F.R., Pilbrow, J., Stratemeier, H., Tiekink, E.R.T., Zhong, Y.C. Crystal structures and electron paramagnetic resonance spectra of [Cu{P(C₅H₄N)₃}₂]Br₂·8H₂O and Cu²⁺-doped [Zn{P(C₅H₄N)₃}₂]Br₂·8H₂O, examples of a dynamic Jahn-Teller effect in two dimensions // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1995. – N. 23. – P. 3809–3818.
 36. Artem'ev, A.V., Doronina, E.P., Rakhmanova, M.I., Sutyryna, A.O., Bagryanskaya, I.Y., Tolstoy, P.M., Gushchin, A.L., Mazur, A.S., Gusarova, N.K., Trofimov, B.A. Luminescent Cu^I thiocyanate complexes based on tris(2-pyridyl)phosphine and its oxide: from mono-, di- and trinuclear species to coordination polymers // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – N. 12. – P. 10028–10040.
 37. Hanf, S., Colebatch, A.L., Stehr, P., García-rodríguez, R., Hey-hawkins, E., Wright, D.S. An experimental and theoretical study of the coordination and donor properties of tris-2-pyridyl-phosphine ligands // *Dalt. Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 16. – P. 5312–5322.
 38. Artem'ev, A.V., Gusarova, N.K., Shagun, V.A., Malysheva, S.F., Smirnov, V.I., Borodina, T.N., Trofimov, B.A. Complexation of tris(2-pyridyl)phosphine chalcogenides with copper(I) halides: The selective formation of scorpionate complexes, [Cu(N,N',N''-2-Py₃PX)Hal] (X = O, S and Se) // *Polyhedron*. – 2015. – V. 90. – P. 1–6.
 39. Artem'ev, A.V., Kashevskii, A.V., Bogomyakov, A.S., Safronov, A.Y., Sutyryna, A.O., Telezhkin, A.A., Sterkhova, I. V. Variable coordination of tris(2-

- pyridyl)phosphine and its oxide toward $M(\text{hfac})_2$: A metal-specifiable switching between the formation of mono- and bis-scorpionate complexes // *Dalt. Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 18. – P. 5965–5975.
40. Berezin, A.S., Artem'ev, A.V., Komarov, V.Y., Baranov, A.Y. A copper(I) bromide organic-inorganic zwitterionic coordination compound with a new type of core: Structure, luminescence properties, and DFT calculations // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 23. – P. 9858–9862.
 41. Casares, J.A., Espinet, P., Hernando, R., Iturbe, G., Villafañe, F., Ellis, D.D., Guy Orpen, A. Poly(2-pyridyl)phosphines, $\text{PPy}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 2, 3$), and their P-substituted derivatives as tripodal ligands in molybdenum(0) carbonyl complexes // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – N. 1. – P. 44–49.
 42. Casares, J.A., Espinet, P., Martín-Álvarez, J.M., Santos, V. Neutral and cationic complexes with P-bonded 2-pyridylphosphines as N-donor ligands toward rhodium. Electrical charge vs steric hindrance on the conformational control // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – N. 17. – P. 6628–6636.
 43. Petrovskii, S.K., Paderina, A. V., Sizova, A.A., Baranov, A.Y., Artem'ev, A.V., Sizov, V.V., Grachova, E.V. Luminescence behaviour of Au(I)-Cu(I) heterobimetallic coordination polymers based on alkynyl-tris(2-pyridyl)phosphine Au(I) complexes // *Dalt. Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 38. – P. 13430–13439.
 44. Bowen, R.J., Garner, A.C., Berners-Price, S.J., Jenkins, I.D., Sue, R.E. Convenient synthetic routes to bidentate and monodentate 2-, 3- and 4-pyridyl phosphines: Potentially useful ligands for water-soluble complex catalysts // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 554. – N. 2. – P. 181–184.
 45. Newkome, G.R. Pyridylphosphines // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – N. 6. – P. 2067–2089.
 46. Dubován, L., Pöllnitz, A., Silvestru, C. Tri(3-pyridyl)- and tri(4-pyridyl)phosphine chalcogenides and their complexes with ZnTPP (TPP = tetraphenylporphyrinate) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016. – N. 10. – P. 1521–1527.
 47. Kluwer, A.M., Kapre, R., Hartl, F., Lutz, M., Spek, A.L., Brouwer, A.M., Van Leeuwen, P.W.N.M., Reek, J.N.H. Self-assembled biomimetic [2Fe2S]-hydrogenase-based photocatalyst for molecular hydrogen evolution // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2009. – V. 106. – N. 26. – P. 10460–10465.
 48. Zaffaroni, R., Dzik, W.I., Detz, R.J., van der Vlugt, J.I., Reek, J.N.H. Proton relay effects in pyridyl-appended hydrogenase mimics for proton reduction catalysis // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019. – N. 20. – P. 2498–2509.
 49. Bocokić, V., Kalkan, A., Lutz, M., Spek, A.L., Gryko, D.T., Reek, J.N.H. Capsule-controlled selectivity of a rhodium hydroformylation catalyst // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – N. 2670. – P. 1–9.
 50. Jongkind, L.J., Reek, J.N.H. Asymmetric hydroformylation using a rhodium catalyst encapsulated in a chiral capsule // *Chem. Asian J.* – 2020. – V. 15. – N. 6. – P. 867–875.
 51. Kleij, A.W., Kuil, M., Tooke, D.M., Spek, A.L., Reek, J.N.H. Template-assisted ligand encapsulation; the impact of an unusual coordination geometry on a supramolecular pyridylphosphine-Zn(II)porphyrin assembly // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 22. – P. 7696–7698.
 52. Kleij, A.W., Lutz, M., Spek, A.L., Van Leeuwen, P.W.N.M., Reek, J.N.H. Encapsulated transition metal catalysts comprising peripheral Zn(II) salen building blocks: template-controlled reactivity and selectivity in hydroformylation catalysis

- // Chem. Commun. – 2005. – N. 29. – P. 3661–3663.
53. Nurttala, S.S., Brenner, W., Mosquera, J., van Vliet, K.M., Nitschke, J.R., Reek, J.N.H. Size-selective hydroformylation by a rhodium catalyst confined in a supramolecular cage // Chem. Eur. J. – 2019. – V. 25. – N. 2. – P. 609–620.
 54. Chiswell, B. A new quadridentate ligand // Aust. J. Chem. – 1967. – V. 20. – N. 11. – P. 2533–2534.
 55. Whiteoak, C.J., Nobbs, J.D., Kiryushchenkov, E., Pagano, S., White, A.J.P., Britovsek, G.J.P. Tri(pyridylmethyl)phosphine: The elusive congener of TPA shows surprisingly different coordination behavior // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – N. 12. – P. 7000–7009.
 56. Groutchik, K., Jaiswal, K., Dobrovetsky, R. An air-stable, Zn²⁺-based catalyst for hydrosilylation of alkenes and alkynes // Org. Biomol. Chem. – 2021. – V. 19. – N. 25. – P. 5544–5550.
 57. Liu, Z., Djurovich, P.I., Whited, M.T., Thompson, M.E. Cu₄I₄ clusters supported by P[^]N-type ligands: new structures with tunable emission colors // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – N. 1. – P. 230–236.
 58. Hung-Low, F., Klausmeyer, K.K. Silver coordination complexes of 2-(diphenylphosphinomethyl)pyridine and their bipyridine derivatives // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – V. 361. – N. 5. – P. 1298–1310.
 59. Chen, H.-P., Wang, C.-Y., Liu, Y.-H., Peng, S.-M., Liu, S.-T. Preparation and catalysis of a tri-coordinated copper(I) complex with bulky P~N ligand // J. Chinese Chem. Soc. – 2005. – V. 52. – N. 4. – P. 687–691.
 60. Linert, S.M.E. Functionalised phosphines - fascinating multidentate ligands for luminescent Zn(II) and Cu(I) complexes // PhD Diss. – 2020. – P. 87–88.
 61. Baranov, A.Y., Pritchina, E.A., Berezin, A.S., Samsonenko, D.G., Fedin, V.P., Belogorlova, N.A., Gritsan, N.P., Artem'ev, A.V. Beyond classical coordination chemistry: The first case of a triply bridging phosphine ligand // Angew. Chem. Int. Ed. – 2021. – V. 60. – N. 22. – P. 12577–12584.
 62. Casares, J.A., Espinet, P., Soulantica, K., Pascual, I., Orpen, A.G. P(CH₂CH₂Py)_nPh_{3-n} (Py = 2-Pyridyl; n = 1, 2, 3) as chelating and as binucleating ligands for palladium. // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – N. 23. – P. 5251–5256.
 63. Gusarova, N.K., Ivanova, N.I., Volkov, P.A., Larina, L.I. Chemoselective synthesis of new functionalized tri(pyridinium) triflates and tosylates bearing chalcogenophosphoryl moieties // Synthesis (Stuttg). – 2008. – N. 21. – P. 3525–3529.
 64. Semenzin, D., Etemad-Moghadam, G., Albouy, D., Koenig, M. Alkylation of phosphine PH₃ generated from red phosphorus // Tetrahedron Lett. – 1994. – V. 35. – N. 20. – P. 3297–3300.
 65. Calhorada, M.J., Ceamanos, C., Crespo, O., Gimeno, C.M., Laguna, A., Larraz, C., Vaz, P.D., Villacampa, M.D. Heteropolynuclear gold complexes with metallophilic interactions: modulation of the luminescent properties // Inorg. Chem. – 2022. – V. 61. – N. 18. – P. 8255–8269.
 66. Del Zotto, A., Rigo, P., Nardin, G. Synthesis, NMR characterisation and crystal structure of the silver(I) annular complex [Ag₂(μ-ppye)₂][PF₆]₂·2(CH₃)₂CO (ppye=1-(diphenylphosphino)-2-(2-pyridyl)ethane) // Inorg. Chim. Acta. – 1996. – V. 247. – N. 2. – P. 183–188.
 67. Crespo, O., Gimeno, M.C., Laguna, A., Larraz, C., Villacampa, M.D. Highly luminescent gold(I)-silver(I) and gold(I)-copper(I) chalcogenide clusters // Chem.

- Eur. J. – 2007. – V. 13. – N. 1. – P. 235–246.
68. Li, S., Zhang, Z.-Z., Wu, B.-M., Mak, T.C.W. Reactivity of trans-(CO)₃Fe(Ph₂Ppym)₂ toward metal reagents: synthesis and crystal structures of [HgCl(Ph₂Ppym)(μ-Cl)]₂, trans-[(Ph₂Ppym)₂Rh(CO)Cl]•0.5CH₂Cl₂, [PdCl(μ-Ph₂Ppym)]₂•CH₂Cl₂, cis-[(Ph₂Ppym)₂PdCl₂]•0.5CH₂Cl₂ and cis-[Fe(NCS)₂{Ph₂P(O)pym}₂] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – V. 255. – P. 239–248.
 69. Davydova, M.P., Berezin, A.S., Samsonenko, D.G., Artem'ev, A.V. Cu(I) complexes designed on 2-pyrimidylphosphine and 1,4-dicyanobenzene: Synthesis and thermally activated delayed fluorescence // *Inorg. Chim. Acta.* – 2021. – V. 521. – P. 120347.
 70. Artem'ev, A.V, Davydova, M.P., Berezin, A.S., Ryzhikov, M.R., Samsonenko, D.G. Dicopper(I) paddle-wheel complexes with thermally activated delayed fluorescence adjusted by ancillary ligands // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 15. – P. 10699–10706.
 71. Artem'ev, A.V., Rogovoy, M.I., Samsonenko, D.G., Rakhmanova, M.I. Heterobimetallic Pt(II)–Ag(I) complex supported by diphenyl(2-pyrimidyl)phosphine: Synthesis and thermochromic photoluminescence // *Inorg. Chem. Commun.* – 2020. – V. 115. – P. 107862.
 72. Reetz, M.T., Demuth, R., Goddard, R. 2-Pyrimidylphosphines: A new class of ligands for transition metal catalysis // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 7089–7092.
 73. Tazelaar, C.G.J., Slootweg, J.C., Lammertsma, K. Coordination chemistry of tris(azolyl)phosphines // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 356. – P. 115–126.
 74. Kunz, P.C., Reiß, G.J., Frank, W., Kläui, W. A novel water-soluble tripodal imidazolyl ligand as a model for the tris(histidine) motif of zinc enzymes: nickel, cobalt and zinc complexes and a comparison with metal binding in carbonic anhydrase // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – N. 21. – P. 3945–3951.
 75. Thakur, A., Mandal, D. Neutral tris(azolyl)phosphanes: An intriguing class of molecules in chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 329. – P. 16–52.
 76. Kodera, M., Kajita, Y., Tachi, Y., Katayama, K., Kano, K., Hirota, S., Fujinami, S., Suzuki, M. Synthesis, structure, and greatly improved reversible O₂ binding in a structurally modulated μ-η²:η²-peroxodicopper(II) complex with room-temperature stability // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N. 3. – P. 334–337.
 77. Zhang, S., Fallah, H., Gardner, E.J., Kundu, S., Bertke, J.A., Cundari, T.R., Warren, T.H. A Dinitrogen dicopper(I) complex via a mixed-valence dicopper hydride // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – N. 34. – P. 9927–9931.
 78. Moore, S.S., Whitesides, G.M. Synthesis and coordinating properties of heterocyclic-substituted tertiary phosphines // *J. Org. Chem.* – 1982. – V. 47. – N. 8. – P. 1489–1493.
 79. Lynch, W.E., Kurtz, D.M., Wang, S., Scott, R.A. Structural and functional models for the dicopper site in hemocyanin. Dioxygen binding by copper complexes of tris(1-R-4-R'-imidazolyl-κN)phosphines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 24. – P. 11030–11038.
 80. Curtis, N.J., Brown, R.S. An easily introduced and removed protecting group for imidazole nitrogen: A convenient route to 2-substituted imidazoles // *J. Org. Chem.* – 1980. – V. 45. – N. 20. – P. 4038–4040.
 81. Tolmachev, A.A., Yurchenko, A.A., Merkulov, A.S., Semenova, M.G., Zarudnitskii, E. V., Ivanov, V. V., Pinchuk, A.M. Phosphorylation of 1-alkylimidazoles and 1-

- alkylbenzimidazoles with phosphorus(III) halides in the presence of bases // *Heteroat. Chem.* – 2005. – V. 10. – N. 7. – P. 585–597.
82. Kunz, P.C., Huber, W., Rojas, A., Schatzschneider, U., Spingler, B. Tricarbonylmanganese(I) and -rhenium(I) complexes of imidazol-based phosphane ligands: influence of the substitution pattern on the CO release properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – N. 35. – P. 5358–5366.
 83. Reiss, G.J., Börgardts, M., Kunz, P.C. (Picolinato- $\kappa^2\text{N,O}$)[tris(2-isopropyl-1H-imidazol-4-yl- κN^3)phosphane]cobalt(II) nitrate // *Acta Cryst.* – 2012. – V. E68. – N. 3. – P. m265–m266.
 84. Park, H., Baus, J.S., Lindeman, S.V., Fiedler, A.T. Synthesis and characterization of Fe(II) β -diketonato complexes with relevance to acetylacetonone dioxygenase: Insights into the electronic properties of the 3-histidine facial triad // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 23. – P. 11978–11989.
 85. Wetzel, C., Kunz, P.C., Thiel, I., Spingler, B. Gold(I) catalysts with bifunctional P,N ligands // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 16. – P. 7863–7870.
 86. Li, J., Morrison, C.N., Molenda, M.A., Suvarna, T., Tymińska, N., Brennessel, W.W., Sevilla, M.D., Chavez, F.A. Synthesis, structure and properties of tris(1-ethyl-4-isopropyl-imidazolyl- κN)phosphine copper(II) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – V. 434. – P. 79–84.
 87. Sorrell, T.N., Allen, W.E., White, P.S. Sterically hindered [tris(imidazolyl)phosphine]copper complexes: Formation and reactivity of a peroxo-dicopper(II) adduct and structure of a dinuclear carbonate-bridged complex // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – N. 4. – P. 952–960.
 88. Allen, W.E., Sorrell, T.N. Hydroxylation of an aliphatic C–H Bond in an imidazole-ligated (μ - η^2 : η^2 -peroxo)dicopper(II) complex // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – N. 8. – P. 1732–1734.
 89. Lerch, M., Weitzer, M., Stumpf, T.D.J., Laurini, L., Hoffmann, A., Becker, J., Miska, A., Göttlich, R., Herres-Pawlis, S., Schindler, S. Kinetic investigation of the reaction of dioxygen with the copper(I) complex [Cu(Pim^{iPr2})(CH₃CN)]CF₃SO₃(Pim^{iPr2}=tris[2-(1,4-diisopropylimidazolyl)]phosphine) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020. – N. 33. – P. 3143–3150.
 90. Lynch, W.E., Nivens, D., Quillian, B., Padgett, C.W., Petrillo, A., Peek, N., Stone, J. A Copper(II) tris-imidazolylphosphine complex as a functional model of flavonol 2,4-dioxygenase // *J. Mol. Struct.* – 2019. – V. 1185. – P. 99–106.
 91. Dougherty, W.G., Kassel, W.S. Synthesis of a series of first-row tris-imidazolylphosphine sandwich complexes and their potential for formation of polymetallic species // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 364. – N. 1. – P. 120–124.
 92. Schiller, A., Scopelliti, R., Benmelouka, M., Severin, K. Highly cross-linked polymers containing N,N',N''-chelate ligands for the Cu(II)-mediated hydrolysis of phosphoesters // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 18. – P. 6482–6492.
 93. Strasser, C.E., Gabrielli, W.F., Esterhuysen, C., Schuster, O.B., Nogai, S.D., Cronje, S., Raubenheimer, H.G. Preparation of tris(azolyl)phosphine gold(I) complexes: digold(I) coordination and variation in solid state intermolecular interactions // *New J. Chem.* – 2008. – V. 32. – N. 1. – P. 138–150.
 94. Burini, A., Galassi, R., Ricci, S., Bachechi, F., Mohamed, A.A., Fackler, J.P. Mono and tetranuclear gold(I) complexes of tris(1-benzylimidazole-2-yl)-phosphine // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 2. – P. 513–518.

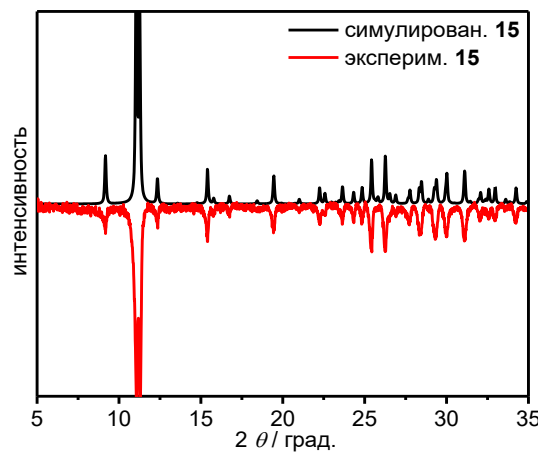
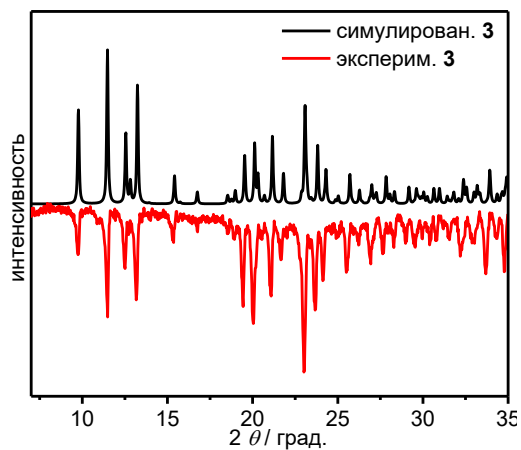
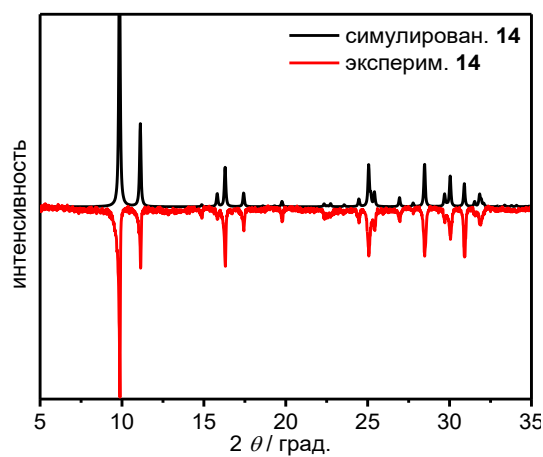
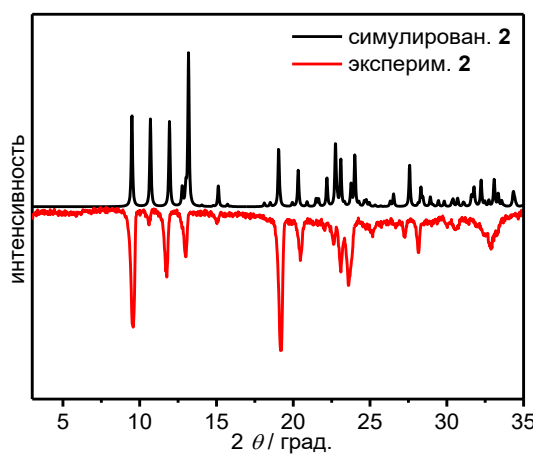
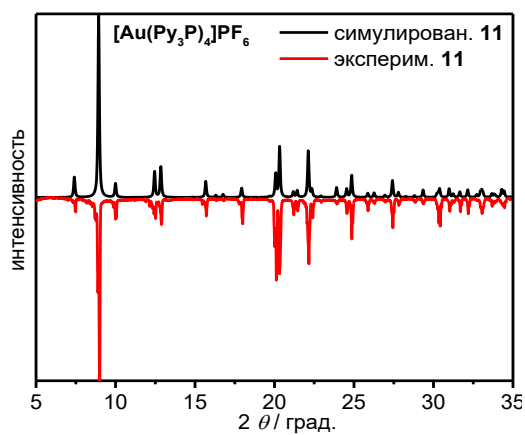
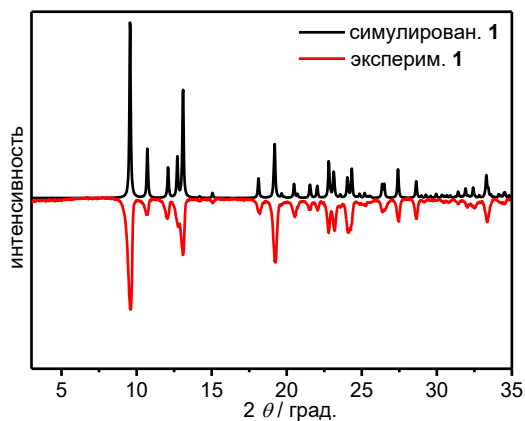
95. Kunz, P.C., Kassack, M.U., Hamacher, A., Spingler, B. Imidazole-based phosphane gold(I) complexes as potential agents for cancer treatment: Synthesis, structural studies and antitumour activity // *Dalt. Trans.* – 2009. – N. 37. – P. 7741–7747.
96. Zhao, Y., Wakeling, M.G., Meloni, F., Sum, T.J., van Nguyen, H., Buckley, B.R., Davies, P.W., Fossey, J.S. Balancing bulkiness in gold(I) phosphino-triazole catalysis // *European J. Org. Chem.* – 2019. – V. 2019. – N. 31–32. – P. 5540–5548.
97. Clavier, H., Nolan, S.P. Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – N. 6. – P. 841–861.
98. Fischer, S., Peterson, L.K., Nixon, J.F. Syntheses of some phosphino- and phosphinatoazoles // *Can. J. Chem.* – 1974. – V. 52. – N. 23. – P. 3981–3985.
99. Panzer, R., Guhrenz, C., Haubold, D., Hübner, R., Gaponik, N., Eychmüller, A., Weigand, J.J. Versatile tri(pyrazolyl)phosphanes application as phosphorus precursors for the synthesis of highly emitting InP/ZnS quantum dots // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – N. 46. – P. 14737–14742.
100. Fischer, S., Hoyano, J., Peterson, L.K. Syntheses and properties of phosphino- and phosphinatopyrazoles // *Can. J. Chem.* – 1976. – V. 54. – N. 17. – P. 2710–2714.
101. Tazelaar, C.G.J., Nicolas, E., Van Dijk, T., Broere, D.L.J., Cardol, M., Lutz, M., Gudat, D., Slootweg, J.C., Lammertsma, K. Tris(pyrazolyl)phosphines with copper(I): from monomers to polymers // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 5. – P. 2237–2249.
102. Allen, D.W., Teylor, B.F. The chemistry of heteroarylphosphorus compounds. Part 15. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of the donor properties of heteroarylphosphines towards selenium and platinum(II) // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1982. – N. 1. – P. 51–54.
103. Mo, L., Jia, J., Sun, L., Wang, Q. Solvent-induced intercluster rearrangements and the reversible luminescence responses in sulfide bridged gold (I)–silver(I) clusters. // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – N. 69. – P. 8691–8693.
104. Kalinichev, A.A., Shamsieva, A.V., Strel'nik, I.D., Musina, E.I., Lähderanta, E., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G., Kolesnikov, I.E. Binuclear charged copper(I) complex as a multimode luminescence thermal sensor // *Sens. Actuators A: Phys.* – 2021. – V. 325. – P. 112722.
105. Leitl, M.J., Zink, D.M., Schinabeck, A., Baumann, T., Volz, D., Yersin, H. Copper(I) complexes for thermally activated delayed fluorescence: from photophysical to device properties // *Top. Curr. Chem.* – 2016. – V. 374. – N. 3. – P. 1–34.
106. Kubas, G.J., Monzyk, B., Crumblis, A.L. Tetrakis(acetonitrile)copper(I) hexafluorophosphate // *Inorg. Synth.* – 1979. – V. 19. – P. 90–92.
107. Uson, R., Laguna, A., Laguna, M., Briggs, D.A., Murray, H.H., Fackler, J.P., Jr. (Tetrahydrothiophene)gold(I) or gold(III) complexes // *Inorg. Synth.* – 1989. – V. 26. – N. 1. – P. 85–91.
108. Ganss, S., Pedroni, J., Leonhardt-Lutterbeck, G., Meißner, A., Alexandre, Wei, S., Drexler, H.-J., Heller, D., Breit, B. Rhodium-catalyzed addition of carboxylic acids to terminal alkynes towards Z-enol esters // *Org. Synth.* – 2016. – V. 93. – P. 367–384.
109. Sheldrick, G.M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. A.* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.
110. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – N. Md. – P. 3–8.

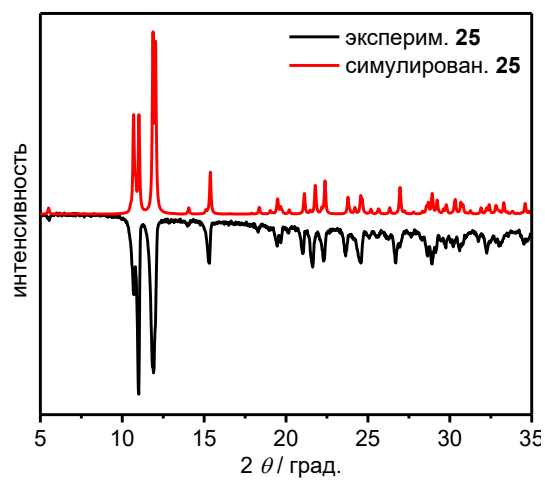
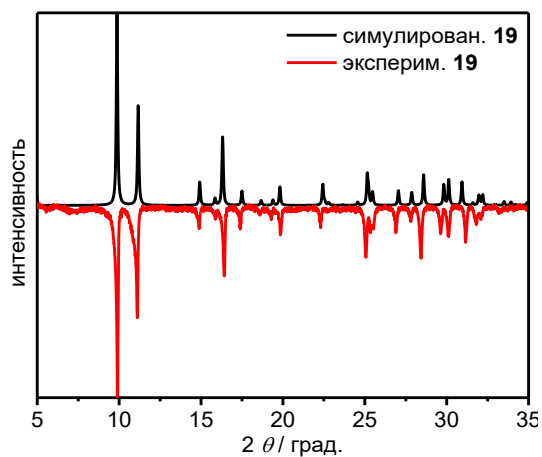
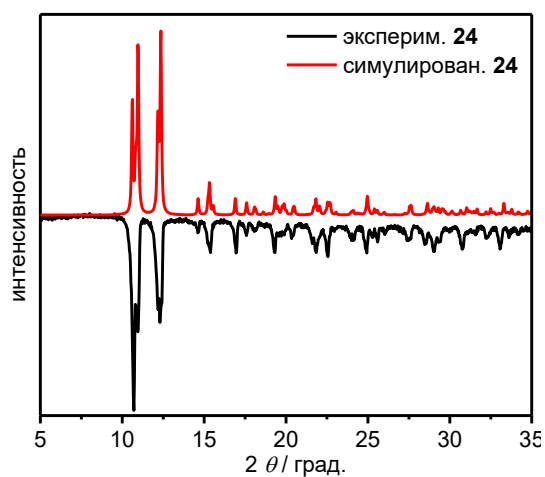
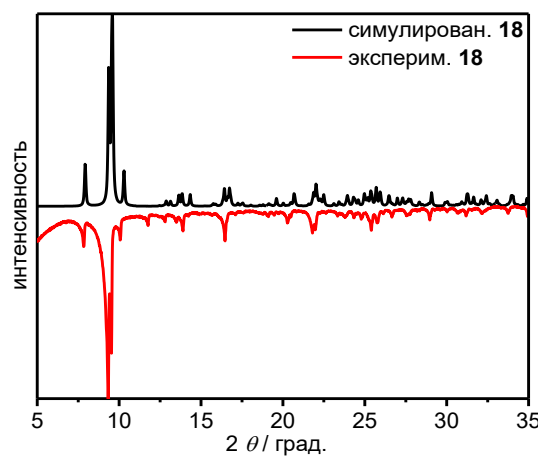
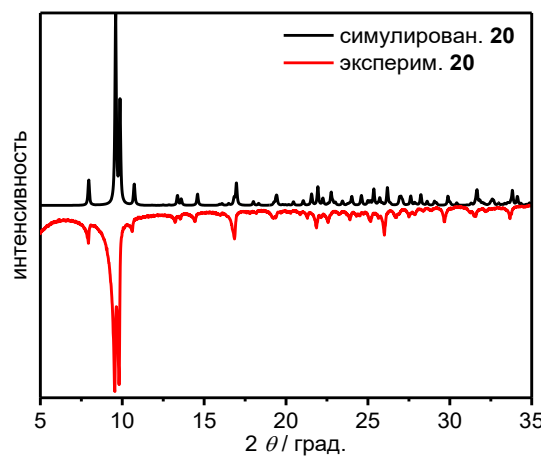
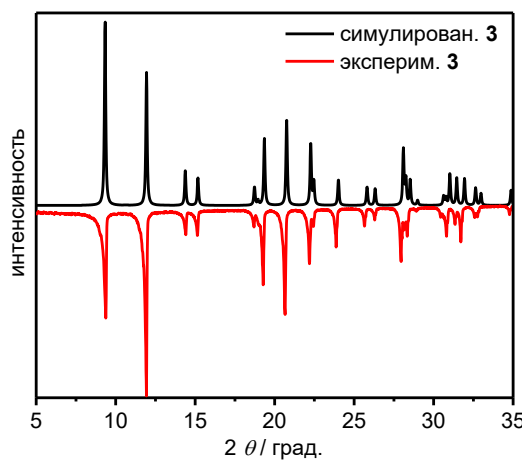
111. Peng, R., Li, M., Li, D. Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – N. 1–2. – P. 1–18.
112. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – N. 3. – P. 441–451.
113. Baranov, A.Y., 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 // *Dalt. Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 10. – P. 3155–3163.
114. Baranov, A.Y., Slavova, S.O., Berezin, A.S., Petrovskii, S.K., Samsonenko, D.G., Bagryanskaya, I.Y., Fedin, V.P., Grachova, E. V, Artem'ev, A.V. Controllable Synthesis and Luminescence Behavior of Tetrahedral Au@Cu₄ and Au@Ag₄ Clusters Supported by tris(2-Pyridyl)phosphine. // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – P. 10925–10933.
115. Dau, M.T., Shakirova, J.R., Karttunen, A.J., Grachova, E.V, Tunik, S.P., Melnikov, A.S., Pakkanen, T.A., Koshevoy, I.O. Coinage metal complexes supported by the tri- and tetraphosphine ligands // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 9. – P. 4705–4715.
116. Shekhovtsov, N.A., Vinogradova, K.A., Berezin, A.S., Sukhikh, T.S., Krivopalov, V.P., Nikolaenkova, E.B., Bushuev, M.B. Excitation wavelength dependent emission of silver(I) complexes with a pyrimidine ligand // *Inorg. Chem. Front.* – 2020. – V. 7. – P. 2212–2223.
117. Nayeri, S., Jamali, S., Jamjah, A., Shakirova, J.R., Tunik, S.P., Gurzhiy, V., Samouei, H., Shahsavari, H.R. Five- and six-coordinated silver(I) complexes formed by a metallomacrocyclic ligand with a “Au₂N₂” donor group: observation of pendulum and linear motions and dual phosphorescence. // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 8. – P. 5702–5712.
118. Zheng, J., Yu, Y.-D., Liu, F.-F., Liu, B.-Y., Wei, G., Huang, X.-C. Modulation of argentophilic interactions by bridging amine ligands: photoluminescence tuneable by excitation energy or temperature. // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – N. 64. – P. 9000–9002.
119. Zhan, S.-Z., Ding, F., Liu, X.-W., Zhang, G.-H., Zheng, J., Li, D. White light from blue fluorescence and sensitized yellow long-afterglow phosphorescence of o-terphenyl in its π -acid···base adduct with Ag₃Pz₃. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 19. – P. 12516–12520.
120. Artem'ev, A.V., Baranov, A.Y., Bagryanskaya, I.Y. Trigonal planar clusters Ag@Ag₃ supported by (2-PyCH₂)₃P ligands // *Inorg. Chem. Commun.* – 2022. – V. 140. – N. April. – P. 109478.
121. Artem'ev, A.V, Baranov, A.Y., Berezin, A.S., Lapteva, U.A., Samsonenko, D.G., Bagryanskaya, I.Y. Trigonal planar Au@Ag₃ clusters showing exceptionally fast and efficient phosphorescence in violet to deep-blue region // *Chem. Eur. J.* – 2022. – V. 28. – P. e202201563.
122. Tong, G.S.M., Kui, S.C.F., Chao, H.-Y., Zhu, N., Che, C.-M. The ³[nd $\sigma^*(n+1)$ p σ] emissions of linear silver(I) and gold(I) chains with bridging phosphine ligands // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – N. 41. – P. 10777–10789.
123. Belyaev, A., Dau, T.M., Jänis, J., Grachova, E. V., Tunik, S.P., Koshevoy, I.O. Low-nuclearity alkynyl d¹⁰ clusters supported by chelating multidentate phosphines // *Organometallics.* – 2016. – V. 35. – N. 21. – P. 3763–3774.

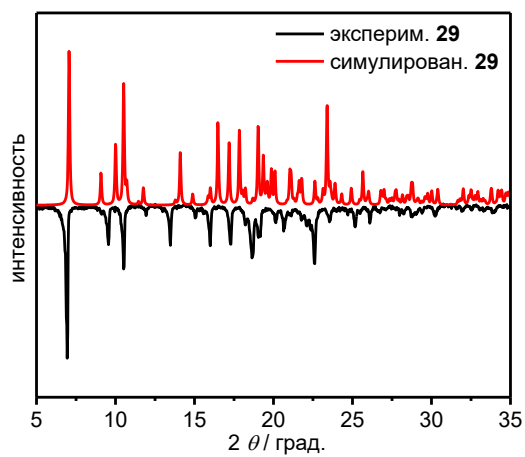
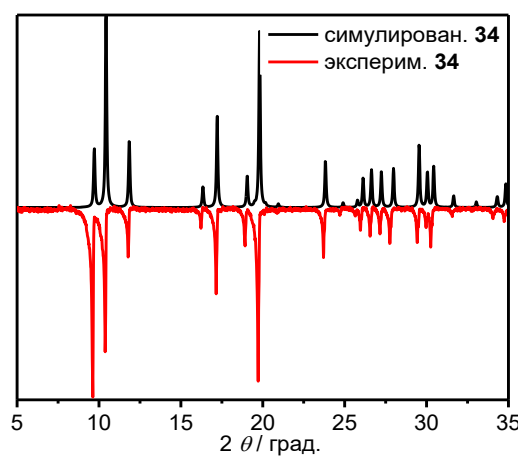
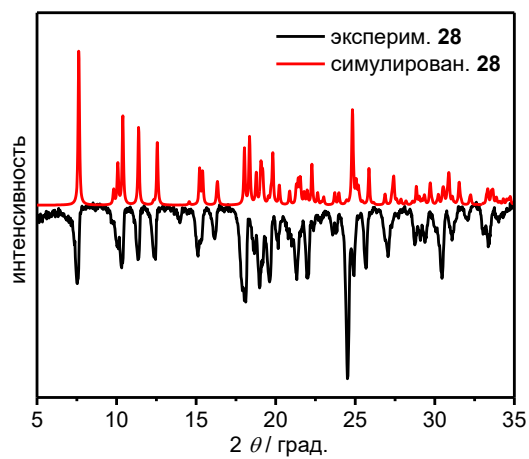
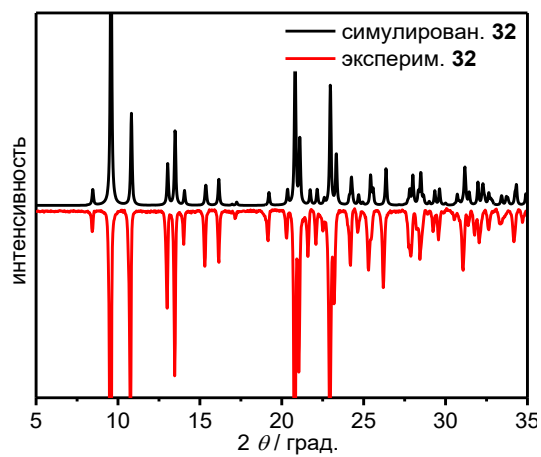
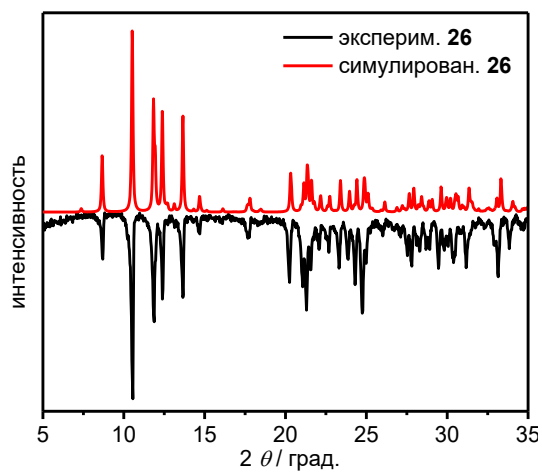
124. Ke, I.-S., Gabbai, F.P. $\text{Cu}_3(2\text{-Cl})_3$ and $\text{Ag}_3(2\text{-Cl})_3$ complexes supported by tetradentate trisphosphino-stibine and -bismuthine ligands: Structural evidence for triply bridging heavy pnictines // *Aust. J. Chem.* – 2013. – V. 66. – N. 10. – P. 1281–1287.
125. Artem'ev, A.V., Baranov, A.Y., Rakhmanova, M.I., Malysheva, S.F., Samsonenko, D.G. Copper(I) halide polymers derived from tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine: halogen-tunable colorful luminescence spanning from deep blue to green // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 17. – P. 6916–6922.
126. 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. – N. May. – P. 78–83.
127. Baranov, A.Y., Ryadun, A.A., Sukhikh, T.S., Artem'ev, A.V. Luminescent Cu(I) and Au(I) complexes based on diphenyl(5-pyrimidyl)phosphine // *Polyhedron.* – 2022. – V. 211. – P. 115549.

ПРИЛОЖЕНИЕ

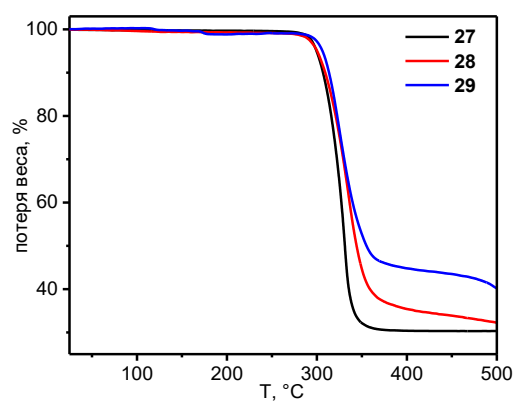
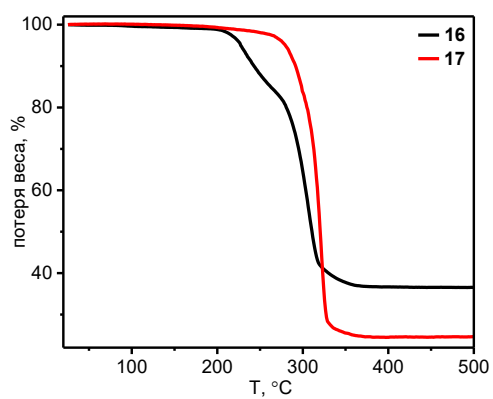
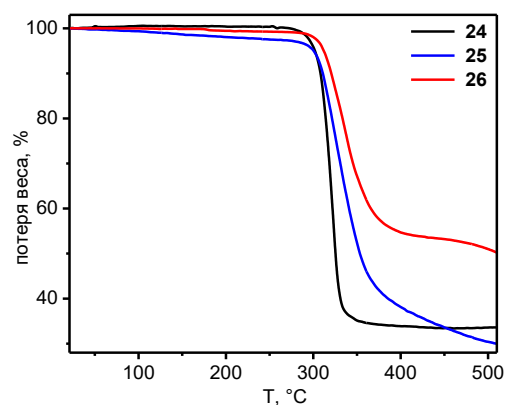
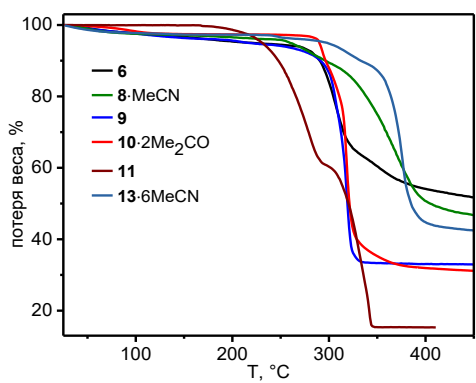
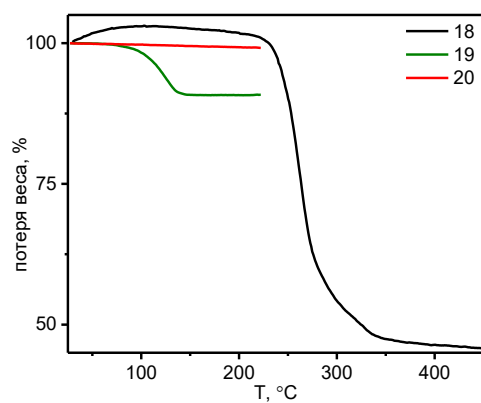
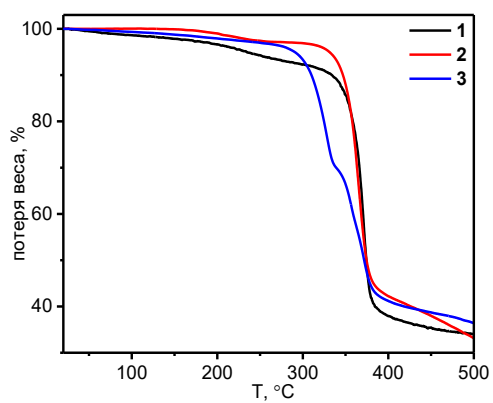
Порошкограммы







ТГА



БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров, центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение необходимых методов анализа, д.х.н. проф. Нине Павловне Грицан и к.х.н. Евгении Павловне Дорониной за проделанную работу по теоретическим расчетам. Особую благодарность автор выражает научному руководителю – д.х.н. Александру Викторовичу Артемьеву за поддержку в экспериментальной работе, постановке целей работы, задач и работе над публикациями.