

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

На правах рукописи

РОГОВОЙ Максим Игоревич

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

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Артемьев Александр Викторович

Новосибирск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. Флуоресцентные комплексы Ag(I).....	16
1.1.1. Карбоксилатные комплексы и координационные полимеры Ag(I).....	16
1.1.2. Соединения Ag(I) с N-донорными лигандами.....	18
1.1.3. Комплексы Ag(I) с N-гетероциклическими карбенами.....	23
1.2. Фосфоресцентные соединения Ag(I).....	25
1.2.1. Комплексы Ag(I) на основе N-донорных лигандов.....	25
1.2.2. Полиядерные кластеры Ag(I) с S-донорными тиолатными лигандами...	27
1.2.3. Комплексы Ag(I) на основе фосфиновых лигандов.....	31
1.2.4. Комплексы Ag(I) с N-гетероциклическими карбенами.....	34
1.3. Координационные соединения Ag(I) с термически активированной замедленной флуоресценцией.	35
1.3.1. Термически активированная замедленная флуоресценция: явление и ключевые параметры.	35
1.3.2. Примеры соединений Ag(I) с замедленной флуоресценцией. Комплексы с фосфинами.....	39
1.3.3. Карбен-амидные комплексы Ag(I).....	51
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	58
2.1 Реактивы.....	58
2.2 Оборудование.....	58
2.3 Синтез комплексных соединений.....	59
2.3.1. Комплексы Ag(I) с 2-(метилтио)тиазолом.....	59
2.3.2. Комплексы Ag(I) с 2-(метилтио)пиридинами.....	61
2.3.3. Комплексы Ag(I) с другими 1,3-N,S лигандами.....	62

2.3.4. Металл-органические координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина.....	64
2.3.5. Другие комплексы Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина	65
2.3.6. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина	66
2.3.7. Гетерометаллические комплексы Pt(II)/Pd(II)-Ag(I) на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина	68
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	70
3.1. Координационные соединения Ag(I) с 1,3-N,S-донорными лигандами	70
3.1.1. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) с 2-(метилтио)тиазолами	70
3.1.1.1. Синтез.....	70
3.1.1.2. Строение.....	71
3.1.1.3. Люминесценция	76
3.1.2. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) с 2-(метилтио)пиридинами	78
3.1.2.1. Синтез.....	78
3.1.2.2. Строение.....	79
3.1.2.3. Люминесценция	82
3.1.3. Координационные полимеры Ag(I) с 2-(алкилтио)пиримидинами	83
3.1.3.1. Синтез.....	83
3.1.3.2. Строение.....	84
3.1.4. Комплексы Ag(I) с 2-(метилтио)хинолинами.....	85
3.1.4.1. Синтез.....	85
3.1.4.2. Строение.....	86
3.1.4.3. Люминесценция	87
3.1.5. 2D координационный полимер Ag(I) с 2-(метилтио)пиразином	88
3.1.5.1. Синтез.....	88

3.1.5.2. Строение.....	89
3.1.5.3. Люминесценция.....	89
3.2. Координационные соединения Ag(I) с 1,3-N,P-донорными лигандами	92
3.2.1. Металл-органические координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина.....	92
3.2.1.1. Синтез.....	92
3.2.1.2. Строение и термические свойства	92
3.2.1.3. Термохромизм фосфоресценции.....	95
3.2.1.4. Обратимая десольватация $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2\}_n \cdot 0.6MeCN$	97
3.2.1.5. Обратимое превращение $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ в молекулярный комплекс $[Ag_4(PyPPh_2)_4(ClO_4)_4]$	99
3.2.2. Другие комплексы Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина	101
3.2.2.1. Синтез.....	101
3.2.2.2. Строение.....	102
3.2.2.3. Люминесценция.....	104
3.2.3. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2- пиримидил)фосфина	105
3.2.3.1. Синтез.....	105
3.2.3.2. Строение.....	106
3.2.3.3. Люминесценция.....	109
3.2.3.4. Обратимое превращение 2D координационного полимера $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]_n$ в $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]_n$	111
3.2.4. Гетерометаллические комплексы Pt(II)/Pd(II)–Ag(I) на основе дифенил(2- пиримидил)фосфина	112
3.2.4.1. Синтез.....	113
3.2.4.2. Строение.....	113
3.2.4.3. Люминесценция.....	114

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119
БЛАГОДАРНОСТИ.....	136

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- AIE – эмиссия, индуцируемая агрегацией (англ. aggregation-induced emission)
- CT – перенос заряда (англ. charge transfer)
- Cz – карбазолат (carbazolate)
- DF – замедленная флуоресценция (англ. delayed fluorescence)
- DAFO – 4,5-диазафлуорен-9-он
- DCTP – 2,5-дихлортерефталевая кислота
- ^(1,3)LC – лиганд-центрированная (англ. ligand-centered)
- LL'CT – перенос заряда лиганд-лиганд (англ. ligand-to-ligand charge transfer)
- ^(1,3)MC – металл-центрированный (англ. metal-centered)
- MeCy – метилциклогексан
- MLCT – перенос заряда металл-лиганд (англ. metal-to-ligand charge transfer)
- NHC – N-гетероциклический карбен (англ. N-heterocyclic carbene)
- NTO – натуральная орбиталь (англ. natural transition orbital)
- OLED – органическое светоизлучающее устройство (англ. organic light-emitting device)
- PF – быстрая флуоресценция (англ. prompt fluorescence)
- RISC – обратная интеркомбинационная конверсия (англ. reverse intersystem crossing)
- SCAM – кластерный материал серебра (англ. silver cluster-assembled material)
- TD-DFT – времязависимая теория функционала плотности (англ. time-dependent density functional theory)
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ВЭ – высокоэнергетическая (полоса)
- ДТА – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИК – инфракрасный
- (обратная) ИК – интеркомбинационная конверсия
- КП – координационный полимер
- ЛМОК – люминесцентный металл-органический каркас
- МО – молекулярная орбиталь
- МОКП – металл-органический координационный полимер
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- НЭ – низкоэнергетическая (полоса)
- оч. сил – очень сильная (полоса)
- оч. сл – очень слабая (полоса)
- ПММА – полиметилметакрилат
- ППЗ – полоса переноса заряда

ПС – полистирол

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

сил. – сильная (полоса)

сл. – слабая (полоса)

ср. – средняя

⁽³⁾СС – кластер-центрированный/-ая (эмиссия)

ТАЗФ – термически активированная замедленная флуоресценция

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

УФ – ультрафиолет

ФЛ – фотолюминесценция

ЭСП – электронный спектр поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Последнее десятилетие ознаменовалось бурным ростом исследований, связанных с созданием эффективных люминесцентных материалов на основе координационных соединений металлов подгруппы меди (далее – $^{11}\text{M}(\text{I})$). Такие соединения перспективны для многих современных технологий, например, в качестве материалов эмиссионного слоя OLED-устройств [1, 2], а также оптических сенсоров и датчиков [3-5]. Наибольшее число исследований с комплексами $^{11}\text{M}(\text{I})$ посвящено электролюминесцентным материалам, так как в будущем именно они могут стать более дешевой альтернативой используемым сейчас комплексам платиновых металлов [6].

На данный момент среди комплексов подгруппы меди наиболее хорошо изучены люминесцентные свойства у соединений $\text{Cu}(\text{I})$, что связано с их яркой фотолюминесценцией, обусловленной эффективным переносом заряда металл-лиганд [7]. В то же время количество примеров люминесцентных комплексов серебра(I) сравнительно невелико. Это может быть связано с фоточувствительностью многих комплексов серебра(I), лабильностью иона Ag^+ и высоким потенциалом ионизации Ag^+ , что делает эмиссию комплексов серебра(I) малоэффективной.

Тем не менее, немногочисленные примеры эмиссионных соединений на основе серебра(I) показывают их незаурядные люминесцентные свойства. Так, в отличие от $\text{Cu}(\text{I})$, для комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ часто характерна эмиссия в синей области – ценное свойство для OLED технологий [8-10]. Кроме того, излучение часто происходит по механизму термически активированной замедленной флуоресценции, что в перспективе позволяет создавать электролюминесцентные материалы с максимальной квантовой эффективностью [11]. Другим необычным свойством комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ является чувствительность люминесценции к внешним воздействиям, например, к изменению температуры, к механическому воздействию либо к присутствию паров органических веществ. Таким образом, соединения $\text{Ag}(\text{I})$ с быстрым и выраженным люминесцентным откликом могут быть перспективны для создания люминесцентных сенсоров и датчиков [12-14].

Получение соединений серебра(I) с яркой фотолюминесценцией и функциональными свойствами подразумевает использование сильных электронодонорных лигандов. Такими соединениями могут быть гетероароматические фосфины и сульфиды с геминальным расположением донорных атомов N и X ($X = \text{S}, \text{P}$), что делает возможной мостиковую 1,3-N,X-координацию в комплексах $\text{Ag}(\text{I})$. Это приводит к незаурядным структурным и

эмиссионным характеристикам соединений серебра(I), а также различным свойствам люминесцентных сенсоров.

Таким образом, богатая координационная химия наряду с необычными люминесцентными свойствами соединений серебра(I) поддерживает научный интерес для создания фундаментальных основ дизайна новых эмиссионных материалов, а введение новых классов лигандов в химию люминесцентных комплексов серебра(I) является важной и актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

В последнее десятилетие координационная химия люминесцентных комплексов серебра(I) развивается особенно интенсивно. На данный момент известно несколько десятков работ по комплексам серебра(I) с различными типами лигандов, такими как арилзамещенные фосфины, N-донорные гетероциклы, и арилзамещенные тиолы (см. Литературный обзор).

К началу данной работы были известны комплексы Ag(I) с 1,3-N,S донорными лигандами, например, с гетероарилтиолами (HetSH, Het = тиазол, пиридин и др.), а также с бис(гетероарил)сульфидами (см. 3.1. Координационные соединения Ag(I) с 1,3-N,S-донорными лигандами), в то время как простейшие алкилтиозамещенные гетероциклы вообще не исследовались. Аналогичные 1,3-N,P-донорные фосфины в люминесцентных комплексах серебра(I) наиболее широко представлены производными пиридина [9, 15-17], в то время как примеры с другими гетероциклами остаются малоисследованными [18, 19] либо вообще неизвестны.

Целью диссертационной работы является разработка новых эффективных люминофоров на основе комплексов серебра(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами. Для достижения поставленной цели требуется последовательное выполнение следующих задач:

1. Получение комплексов Ag(I) на основе 2-(алкилтио)азинов и азолов HetSR (Het = Th, Py, Pyr и др.; R = Me, Et) и 2-(дифенилфосфино)азинов HetPPh₂ (Het = Pym, Pyr).
2. Характеризация комплексов структурными (РСА, РФА), спектроскопическими (ЭСР, ИК), и физико-химическими методами (ТГА, элементный анализ).
3. Детальное исследование фотофизических характеристик синтезированных комплексов.

Научная новизна

Впервые нами было проведено систематическое исследование координационной химии Ag(I) с 2-(алкилтио)азинами и -азолами с геминальным расположением донорных атомов серы и азота. Новая серия лигандов приводит к комплексам с металлоциклическим остовом $[\text{Ag}(\overset{\text{SCN}}{\text{NCS}})\text{Ag}]$ и с короткими расстояниями Ag(I)–Ag(I), подразумевающими металлофильные взаимодействия.

Получен ряд комплексов Ag(I) на основе ранее не изученных дифенил(2-пиразил)-(PyrPPh₂) и дифенил(2-пиримидил)фосфинов (PymPPh₂). На основе данных лигандов были синтезированы новые гомо- и гетерометаллические комплексы, а также металл-органические координационные полимеры Ag(I), построенные на структурных фрагментах $[\text{Ag}(\overset{\text{PCN}}{\text{NCP}})\text{M}]$ (M = Ag, Pt, Pd).

В ходе работы была синтезирована серия изоретикулярных фосфоресцирующих МОКП Ag(I) с дифенил(2-пиразил)фосфином, обладающих жёлто-зелёной эмиссией и квантовым выходом до 22%, что является одним из рекордных значений для фосфоресцентных МОКП Ag(I). Кроме того, впервые для фосфиновых комплексов серебра(I) на примере комплекса $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.6\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ наблюдалась обратимая десольватация, сопровождающаяся резким изменением эмиссионных свойств.

Другие обратимые превращения с люминесцентным откликом были показаны на примере $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ и пары координационных полимеров $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n / [\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$. Взаимопревращения происходили при действии растворителей и были связаны с потерей либо присоединением координированных молекул ацетонитрила.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработка синтеза комплексов Ag(I) с новыми 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными лигандами привносит существенный вклад в координационную химию фосфиновых и сульфидных комплексов серебра(I). Полученные в данной работе результаты представляют собой не только новые примеры люминесцентных материалов на основе комплексов металлов 11 подгруппы, но и обеспечивают дальнейшее развитие дизайна эмиссионных материалов.

Металл-органические координационные полимеры на основе Ag(I) и дифенил(2-пиразил)- либо дифенил(2-пиримидил)фосфина характеризуются обратимыми

превращениями в присутствии паров CH_3CN и CH_2Cl_2 , которые сопровождаются визуальными изменениями цвета и интенсивности люминесценции, что при дальнейшем исследовании может быть использовано для детекции летучих органических веществ.

Установлено, что координационные полимеры на основе трифлата серебра(I) с дифенил(2-пиримидил)фосфином обладают эффективной люминесценцией с квантовыми выходами до 48–65% в области 470–505 нм. Подобные соединения могут быть перспективны для повышения энергоэффективности синих люминофоров в электролюминесцентных материалах.

Методология и методы диссертационного исследования

Данная работа представляет собой синтетическую исследовательскую работу в области координационной химии. Основная доля работы приходится на разработку методов синтеза каждого из комплексных соединений, а также эксперименты по выращиванию монокристаллов продуктов для установления строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Некоторые органические лиганды были получены самостоятельно с использованием стандартных методов органического синтеза. Последующая характеристика и подтверждение чистоты всех синтезированных соединений проводились с использованием рентгенофазового анализа (РФА), элементного анализа (С, Н, N), термогравиметрического анализа (ТГА), ИК- и ЯМР-спектроскопии. С целью определения оптических и люминесцентных свойств для твердых соединений записаны спектры диффузного отражения, возбуждения и эмиссии, времена жизни, квантовые выходы люминесценции и их температурные зависимости. В некоторых случаях также были записаны спектры поглощения, возбуждения и эмиссии растворов полученных соединений.

Положения, выносимые на защиту:

- методы синтеза новых комплексов и координационных полимеров серебра(I) 1,3-N,P- и 1,3-N,S гетероароматическими лигандами;
- результаты систематического изучения структурных особенностей полученных соединений;
- результаты детального исследования фотофизических свойств комплексов в твердом состоянии методами оптической и люминесцентной спектроскопии;
- функциональные эмиссионные характеристики синтезированных соединений – термо-, вапо- или сольватохромизм люминесценции.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность исследований подтверждена на основании совокупности физико-химических и/или спектроскопических методов анализа и обеспечивается сходимостью результатов, полученных разными независимыми методами. Большая часть результатов работы опубликована в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что указывает на признание достоверности в научном сообществе.

Апробация работы

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

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 7 статей в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из которых 5 статей – в международных журналах и 2 в российском журнале. Опубликованы тезисы 5 докладов на российских конференциях.

1. Rogovoy, M. I., Berezin, A. S., Samsonenko, D. G., & Artem'ev, A. V. (2021). Silver(I)–organic frameworks showing remarkable thermo-, solvato- and vapochromic phosphorescence as well as reversible solvent-driven 3D-to-0D transformations // *Inorg. Chem.*, 60(9), 6680-6687.
2. Rogovoy, M. I., Davydova, M. P., Bagryanskaya, I. Y., & Artem'ev, A. V. (2020). Efficient one-pot synthesis of diphenyl(pyrazin-2-yl)phosphine and its Ag^I, Au^I and Pt^{II} complexes // *Mend. Commun.*, 30(3), 305-307.
3. Artem'ev, A. V., Rogovoy, M. I., Samsonenko, D. G., & Rakhmanova, M. I. (2020). Heterobimetallic Pt^{II}–Ag^I complex supported by diphenyl(2-pyrimidyl)phosphine: Synthesis and thermochromic photoluminescence // *Inorg. Chem. Commun.*, 115, 107862.

4. Rogovoy, M. I., Tomilenko, A. V., Samsonenko, D. G., Nedolya, N. A., Rakhmanova, M. I., & Artem'ev, A. V. (2020). New silver(I) thiazole-based coordination polymers: structural and photophysical investigation // *Mend. Commun.*, 30(6), 728-730.
5. Rogovoy, M. I., Frolova, T. S., Samsonenko, D. G., Berezin, A. S., Bagryanskaya, I. Y., Nedolya, N. A., & Artem'ev, A. V. (2020). 0D to 3D coordination assemblies engineered on silver(I) salts and 2-(alkylsulfanyl)azine ligands: crystal structures, dual luminescence, and cytotoxic activity // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020(17), 1635-1644.
6. Rogovoy, M. I., Berezin, A. S., Kozlova, Y. N., Samsonenko, D. G., & Artem'ev, A. V. (2019). A layered Ag(I)-based coordination polymer showing sky-blue luminescence and antibacterial activity // *Inorg. Chem. Commun.*, 108, 107513.
7. Rogovoy, M. I., Samsonenko, D. G., Rakhmanova, M. I., & Artem'ev, A. V. (2019). Self-assembly of Ag(I)-based complexes and layered coordination polymers bridged by (2-thiazolyl)sulfides // *Inorg. Chim. Acta*, 489, 19-26.

Личный вклад автора

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

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

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

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 136 страницах, содержит 92 рисунка, 19 схем и 12 таблиц. Работа включает следующие части: введение, литературный обзор (гл. 1), экспериментальную часть (гл. 2), результаты и обсуждение (гл. 3), заключение, выводы и список цитируемой литературы (158 наименований).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», базовый проект лаборатории V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых супрамолекулярных и комплексных соединений, в том числе координационных полимеров (№ 0300-2019-0013). Также работа проводилась в рамках проектов РФФ № 18-73-10086 (руководитель – А.В. Артемьев), РФФИ № 20-33-90253_Аспиранты (руководитель – А.В. Артемьев), РФФИ № 20-43-543039 р_мол_а совместно с Правительством Новосибирской области (руководитель М.И. Роговой).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

К настоящему времени довольно хорошо исследованы и обобщены в ряде обзоров фотофизические свойства комплексов золота(I) и меди(I). Гораздо менее изученными в этом отношении остаются соединения серебра(I), долгое время считавшиеся малоперспективным классом люминофоров. Недавние исследования, однако, продемонстрировали большой потенциал комплексов Ag(I) для дизайна высокоэффективных эмиттеров. В отличие от комплексов меди(I), для которых типичны низшие возбужденные состояния с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT, metal-to-ligand charge transfer), для комплексов серебра(I) более характерны флуоресценция или долгоживущая фосфоресценция, обусловленная электронными переходами внутри органического лиганда ($\pi^*-\pi$ или $\pi^*-\pi$). Это обусловлено большей стабилизацией иона Ag^+ (по сравнению с Cu^+), а следственно и бóльшим потенциалом ионизации. Тем не менее, координация к иону Ag^+ сильных электронодонорных (например, фосфиновых лигандов) и/или сильных π -акцепторных групп (например, хелатных лигандов азинового типа) может приводить к повышению энергии d -орбиталей серебра(I). Последнее обеспечивает эффективный перенос электрона с металла на лиганд, приводя к возбужденным состояниям с переносом энергии MLCT в комплексах Ag(I).

В данном обзоре представлены важнейшие достижения в области дизайна, синтеза и люминесценции молекулярных комплексов серебра(I). Последние систематизированы по типу проявляемой ими эмиссии (флуоресценция, фосфоресценция или термически активированная замедленная флуоресценция). Отдельное внимание уделено типам излучательных переходов (MLCT, внутрелигандная и пр.), эмиссионным характеристикам комплексов, а также функциональным свойствам люминофоров.

1.1. Флуоресцентные комплексы Ag(I)

Флуоресцентные комплексы Ag(I) – один из наиболее часто встречающихся типов эмиттеров. Поскольку большинство лигандов, используемых в координационной химии серебра(I), обладают собственной флуоресценцией, это также распространяется на их производные – комплексы и координационные полимеры Ag(I). Зачастую соединения Ag(I) обладают более интенсивной люминесценцией по сравнению с исходными лигандами, что может быть связано с увеличением жесткости молекулы в присутствии металлоцентра, либо небольшим вкладом орбиталей металла в излучательные состояния. Тем не менее, в каждом из случаев флуоресценция обеспечивается внутрелигандными переходами, в то время как вклад *d*-орбиталей металла отсутствует либо не является значительным.

Исходные лиганды для получения флуорофоров на основе серебра(I) чаще всего представляют собой полисопряженные ароматические соединения, содержащие донорные атомы азота [20-25], кислорода [26, 27], серы [28-30], фосфора [31, 32] и некоторые другие [33]. Наиболее эффективную эмиссию данные соединения проявляют в растворе, в связи с чем они активно исследуются в качестве люминесцентных сенсоров на различные неорганические ионы [34, 35] и летучие органические вещества [36].

1.1.1. Карбоксилатные комплексы и координационные полимеры Ag(I)

Для создания флуоресцентных 3D КП и полиядерных комплексов серебра(I) в качестве флуоресцентного лиганда и строительного блока был использован ряд ароматических карбоновых кислот, например антраценкарбоновые кислоты H₂ADCA и НАСА [37-39], 2,5-дихлортерефталевая (DCTP) [34], салициловая (H₂sal) и оксидиуксусная кислота (H₂oda) [40] (Рисунок 1). При этом в качестве вспомогательных лигандов выступают различные N-донорные гетероциклы и полиамины, например 2,6-диметилпиридин (dmp), 4,4'-бипиридил (bipy) [37, 39], гексаметилентетрамин (hmt) [38] или производные триазола (btz) [34] (Рисунок 2). Геометрия каждого из строительных блоков определяет мерность и топологию образующихся КП. Однако, благодаря различным способам координации карбоксильных лигандов к атому Ag(I) известны также гомолептические КП [40].

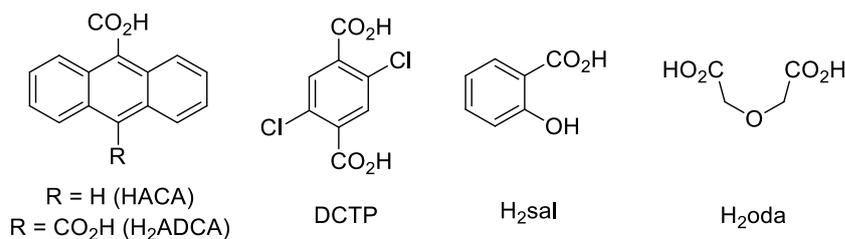


Рисунок 1. Карбоновые кислоты, использованные в синтезе флуоресцентных карбоксилатных КП Ag(I).

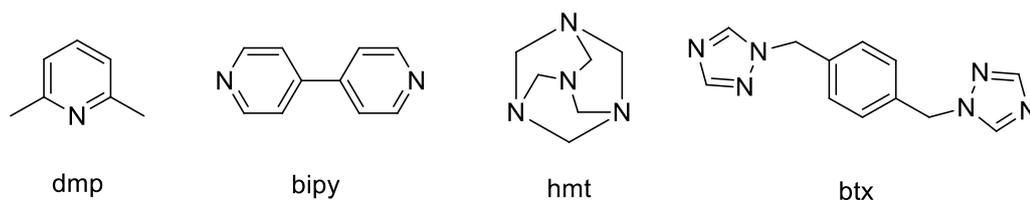


Рисунок 2. N-донорные лиганды, использованные в синтезе флуоресцентных карбоксилатных КП Ag(I).

Для всех координационных полимеров Ag(I) была изучена твердотельная эмиссия в кристаллическом виде. Комплексные соединения проявляют флуоресценцию в ближней УФ, синей и [34, 39, 40] зеленой областях спектра (>500 нм) [37, 38]. Спектры флуоресценции свободных карбоновых кислот как правило демонстрируют схожие с их комплексами формы и положения максимумов полос (Таблица 1). Измеренные времена жизни эмиссии для координационных соединений Ag(I) и свободных производных антрацена составили единицы и доли наносекунд, что указывает на внутрелигандное происхождение люминесценции в координационных полимерах, обусловленное π - π^* переходами в антраценовом остове. Тем не менее, полученный ряд КП серебра(I) проявляет существенно более интенсивную фотолюминесценцию, что прежде всего связано с увеличением жесткости структуры координационных полимеров.

Кроме того, на примере КП серебра(I) на основе DCTP и hmt показана селективная чувствительность к дихромат-аниону. При малых концентрациях аналита была записана отрицательная линейная зависимость интенсивности ФЛ от $Cr_2O_7^{2-}$ [34].

Таблица 1. Фотофизические параметры комплексов Ag(I) с карбоксилатными лигандами.

	λ_{\max} , нм	τ , нс
$\{[\text{Ag}(\text{ADCA})][\text{Ag}(\text{dmp})_2]\}_n$	450	0.382
$\{[\text{Ag}_2(\text{ADCA})(\text{bipy})_2]\}_n$	525	1.44
H_2ADCA	524	-
$\{[\text{Ag}_8(\text{ADCA})_3(\mu_4\text{-hmt})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2\}_n$	440	-
$[\text{Ag}_6(\text{ACA})_6(\text{dmp})_2]$	449	0.465
HACA	510	-

1.1.2. Соединения Ag(I) с N-донорными лигандами

Гораздо большее число работ относится к флуоресцентным комплексам Ag(I) на основе азотистых гетероциклических соединений. Так, в работах Ovejero и гр. рассмотрены преимущественно алкоксизамещенные производные пиразола, часть из которых содержит пиридинильный заместитель в третьем положении гетероцикла [41-43] (Рисунок 3). В данных работах широко представлены катионные и молекулярные комплексы состава $[\text{AgL}_2][\text{A}]$ и $[\text{Ag}(\text{L})(\text{NO}_3)]$, где L – пиразольный лиганд, $[\text{A}] = \text{CH}_3\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (OTs^-), CF_3SO_3^- (OTf), NO_3^- либо BF_4^- . В работе под авторством Zhan и гр. показана возможность образования Ag(I)-пиразолатных КП $[\text{Ag}_2\text{L}_2\text{X}_2]_n$ и $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{NO}_3)_2]_n$, где X = ClO_4 , BF_4 и др. [44, 45].

Различные способы координации азотистых гетероциклов к атому серебра(I) продемонстрированы на примере комплексов с производным 1,2,4-триазола [46], имидазола [36, 47, 48] и полипиридиновых лигандов с диаминовым остовом [49]. Другие гетероциклические остовы представлены только единичными примерами [23, 24].

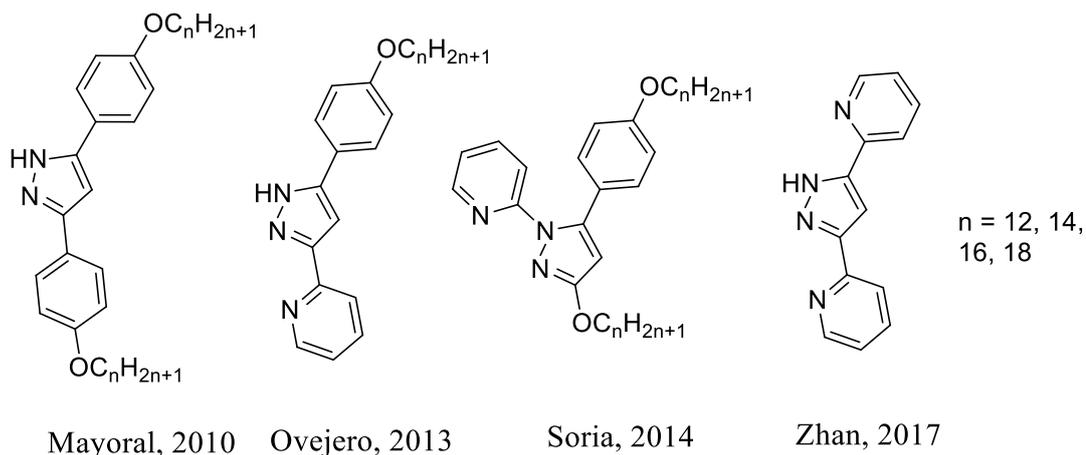


Рисунок 3. Производные пиразола, использованные для синтеза КП Ag(I) [41], [42, 43], [45].

Координационные полимеры серебра(I) с производными пиразола проявляют люминесценцию как в твердом виде, так и в растворе CHCl_3 и CH_2Cl_2 . Спектры ФЛ растворов представляют собой широкие полосы в ближней УФ области (200–300 нм) и приписываются лиганд-центрированным π - π^* переходам. В кристаллических образцах $[\text{AgL}_2][\text{A}]$ наблюдается двухполосная эмиссия с коротковолновой компонентой (400–500 нм), относящейся к флуоресценции пиразолатного лиганда, и с минорной длинноволновой полосой в оранжевой области спектра, приписываемой переносу заряда MLCT [41]. Некоторые из соединений дополнительно изучены жидкокристаллической фазе в диапазоне температур 25–140 °C [42, 43]. Отмечается, что увеличение алкильной цепи в пиразолатном лиганде ведет к повышению квантового выхода, а также позволяет модулировать спектральные характеристики [42].

В работе Liu и др. описан единичный пример флуоресцентного 2D координационного полимера Ag(I) на основе 4-(4-аминофенил)-1,2,4-триазола [46]. Согласно авторам, флуоресценция комплекса связана с переносом заряда металл-лиганд, что видно из разницы спектров лиганда и комплекса, а также широкой полосы в спектре кристаллического комплексного соединения.

Кроме того, ряд комплексов и КП Ag(I) с эффективной флуоресценцией и функциональными свойствами был получен на основе производных бензимидазола (Рисунок 4) [36, 48]. Так, в работе Barwiolek и др. соединения проявляют флуоресценцию в растворах CH_3CN и CH_2Cl_2 с квантовыми выходами до 78% [48]. Для КП состава $[\text{Ag}(\text{HIPA})(\text{L})]_n$ (HIPA = изофталат, L = 1,6-бис(5,6-диметилбензимидазол-1-ил)гексан) наблюдается твердотельная люминесценция в ближнем УФ диапазоне. Авторы также обнаружили выраженное селективное тушение флуоресценции в присутствии

бензальдегида и дихромат-иона, предположительно связанное с перепоглощением эмиссии тушителем [36].

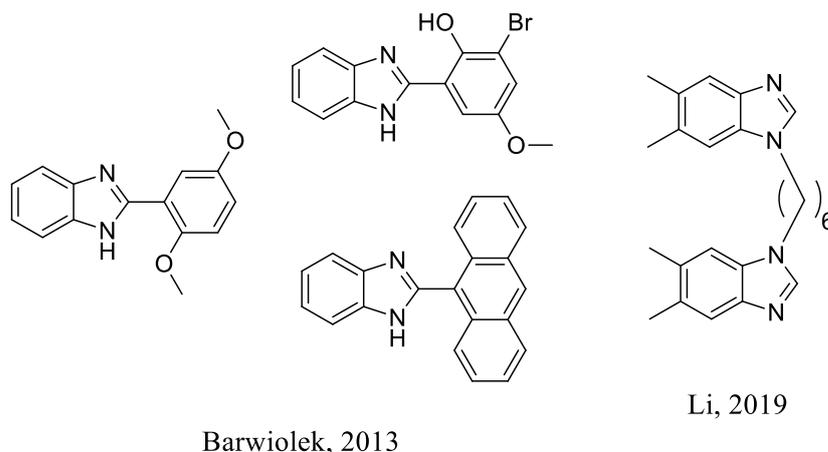


Рисунок 4. Производные бензимидазола, используемые во флуоресцентных комплексах и КП серебра(I).

В 2014 году Crespo и др. получили серию гетеролептических азотсодержащих флуорофоров на основе 4,5-диазафлуорен-9-она (DAFO) с различными моно- и бидентатными фосфинами. Соединения получают прямой реакцией DAFO с фосфиновыми комплексами серебра(I) в CH_2Cl_2 (Схема 1а,б) [50]. Получение комплексов Ag(I) с фосфинами *нидо*-карборанового ряда проходит при кипячении в этаноле и сопровождается деборированием исходных *клого*-карборановых дифосфинов (Схема 1в).

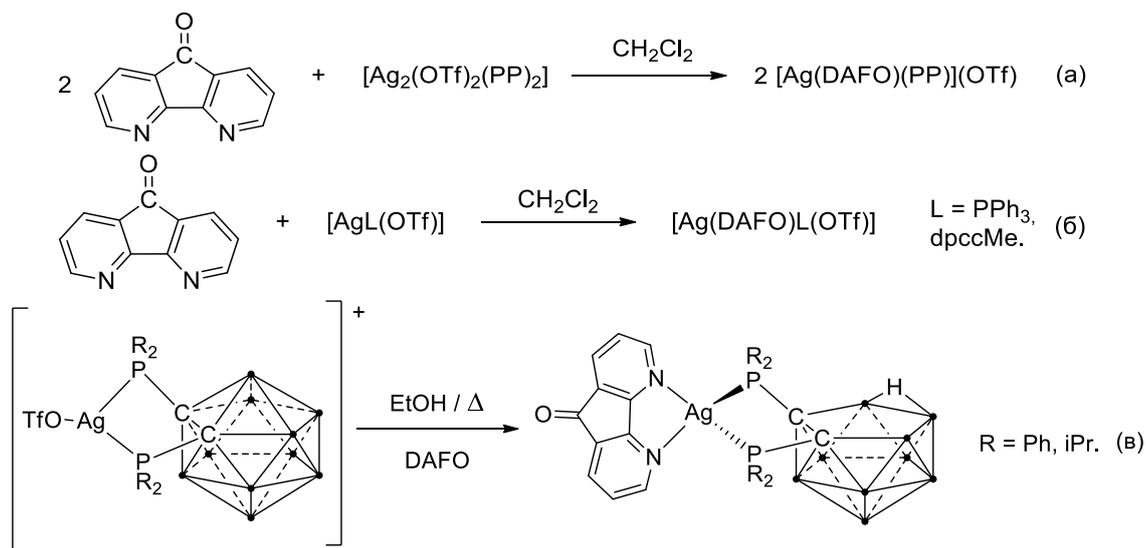


Схема 1. Получение комплексов Ag(I) на основе DAFO и P-/P,P'-фосфинов.

Кристаллические комплексы с DAFO проявляют внутримолекулярную флуоресценцию при 300 и 77 К. Сравнение твердотельных спектров эмиссии и времён жизни возбужденных состояний свободного DAFO (5 нс, 537 нм) с DAFO-фосфиновыми комплексами Ag(I) (5–43 нс, 440–625 нм) указывает на внутримолекулярную флуоресценцию в последних. Интересно,

что гомолептические комплексы с *нидо*-карборановыми фосфинами вообще не проявляют люминесценции. Авторы связывают этот факт с отсутствием переноса энергии металл-DAFO или фосфин-DAFO, вызванное электроноакцепторным *нидо*-карбораном [50]. Стоит отметить, что схожие комплексы на основе AgNO_3 – $[\text{Ag}(\text{DAFO})_2(\text{NO}_3)_2]$ и $[\text{Ag}(\text{DSX})_2(\text{NO}_3)_2]$ также люминесцентны и были применены в качестве сигнальных флуорофоров для связывания с ДНК [51] и проявления антибактериальной активности [52].

Другая серия смешаннолигандных комплексов на основе N-донорных лигандов с фосфинами была получена группой Durini в 2017 году и представляет собой ряд тригональных комплексов $[\text{Ag}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PR}_3)](\text{NO}_3)$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N} = 2$ -(1-(Пиридин-2-ил)имидазо[1,5-а]пиридин-3-ил)фенол, $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{P}(p\text{-Tol})_3, \text{PBu}_3, \text{P}(\text{OPh})_3$ и $\text{P}(\text{OEt})_3$ (Схема 2) [47].

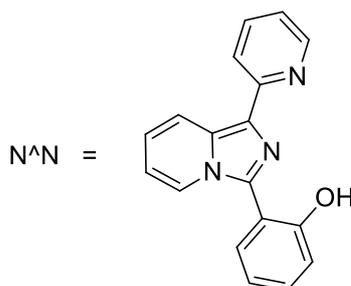
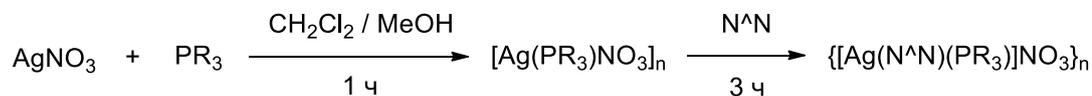


Схема 2. Получение комплексов $[\text{Ag}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PR}_3)](\text{NO}_3)$.

Спектры поглощения и эмиссии комплексов $[\text{Ag}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PR}_3)](\text{NO}_3)$ и лиганда $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ были записаны в CH_2Cl_2 . Все соединения демонстрируют полосы поглощения при 240 нм и в диапазоне 325–360 нм (Рисунок 6а). Полосы низкой энергии (НЭ) обусловлены переносом заряда внутри $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, что подтверждается наличием полос свободного лиганда с $\lambda_{\text{max}} = 330$ нм, а также расчетами TD-DFT (Рисунок 5) [47].

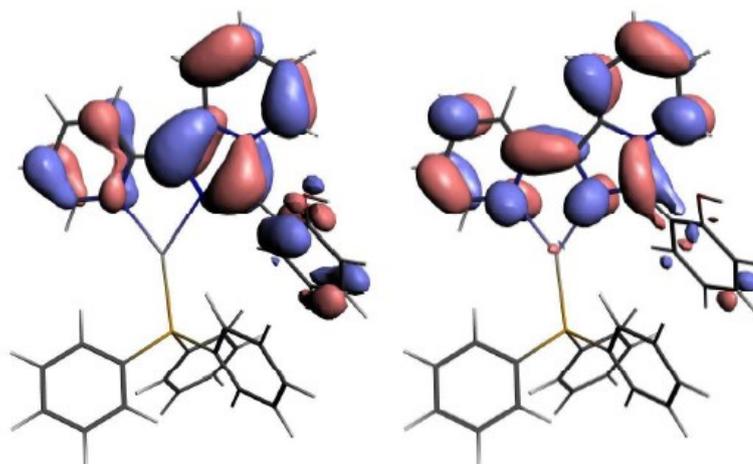


Рисунок 5. NTO орбитали основного S_0 (слева) и возбужденного S_1 (справа) состояний [47].

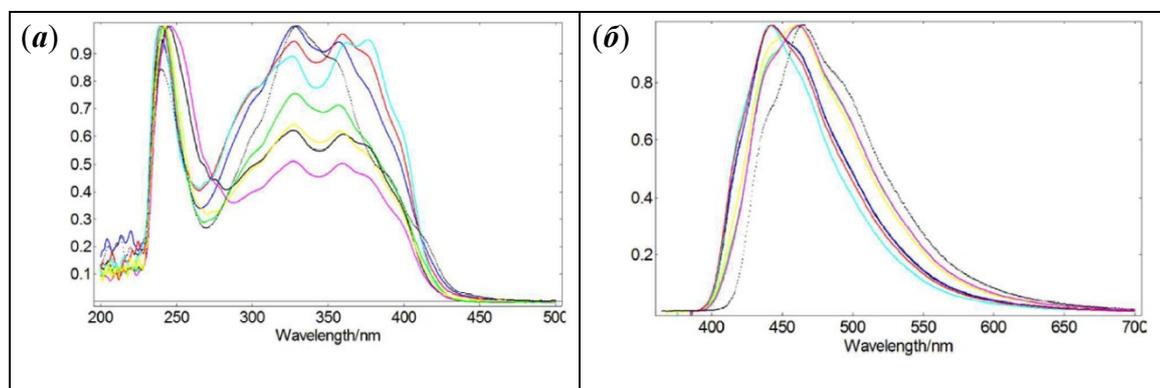


Рисунок 6. Спектры поглощения и эмиссии комплексов $\text{Ag}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PR}_3)](\text{NO}_3)$ в растворе CH_2Cl_2 [47].

Комплексы показали интенсивную флуоресценцию как в растворе, так и в твердом состоянии. Так, в растворе CH_2Cl_2 максимум полосы эмиссии лежит в области 440–460 нм (Рисунок 6б), а характерное время жизни ФЛ для всех комплексов составляет единицы наносекунд. Также комплексы отличаются высокими квантовыми выходами в растворах (0.30–0.52), что близко к значению Φ_{PL} свободного лиганда $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ (0.37).

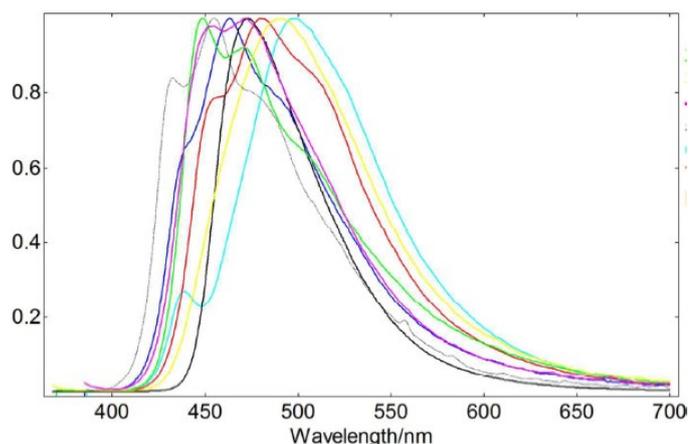


Рисунок 7. Спектры эмиссии кристаллических комплексов $[Ag(N^N)(PR_3)](NO_3)$ [47].

В кристаллических образцах комплексов $[Ag(N^N)(PR_3)](NO_3)$ влияние фосфинового заместителя на люминесценцию становится более значимо. Так, полосы эмиссии сдвинуты в красную область (460–498 нм, Рисунок 7), а измеренные значения τ составляют 0.8–5.2 нс для комплексов и N^N . Эффективность люминесценции падает по сравнению с растворами (0.14–0.20), увеличиваясь только в случае $[Ag(N^N)(PPh_3)](NO_3)$ (0.68). Сильное отличие в значениях Φ_{PL} объясняется бóльшим искажением координационной геометрии серебра в возбужденном состоянии по сравнению с поведением комплексов в растворе.

1.1.3. Комплексы Ag(I) с N-гетероциклическими карбенами

Большое число работ посвящено комплексам серебра(I) с N-гетероциклическими карбенами. Так, наибольший интерес привлекают работы с двух- [35, 53, 54] и трехъядерными карбеновыми комплексами Ag(I) [53, 55], что связано с их структурными особенностями и функциональными эмиссионными свойствами. Так, в работе Liu и гр. биядерный комплекс Ag(I) с бензимидазольным карбеном представляет собой металлоцикл, способный координировать ион Cu^{2+} с изменением флуоресцентного отклика (Рисунок 8) [35].

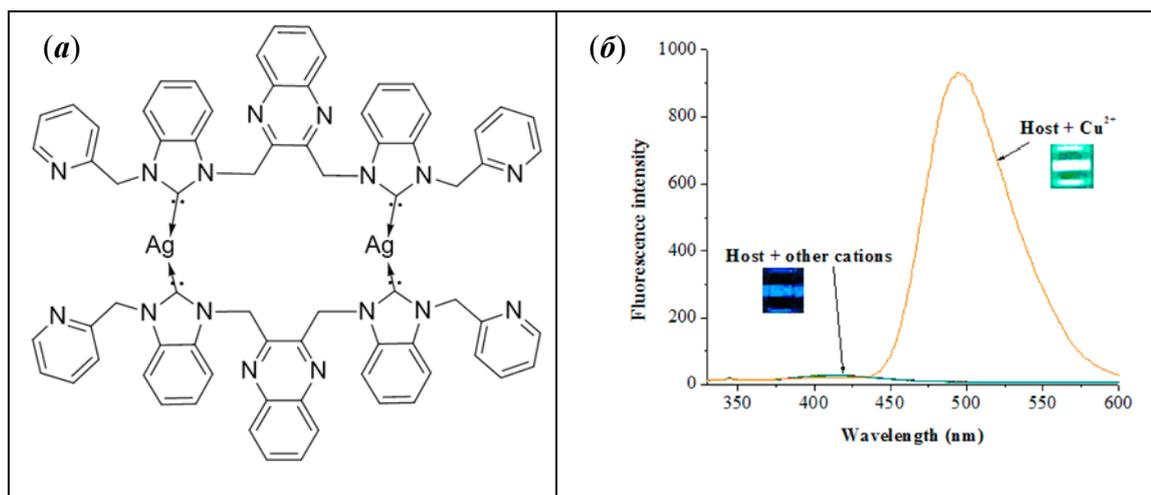


Рисунок 8. Структура карбенового комплекса Ag(I) (а) и его применение в качестве флуоресцентного сенсора к ионам Cu(II) (б) [35].

В 2017 году Sinha и сотр. показали эффект AIE (aggregation induced emission) на примере лиганда с четырьмя карбеновыми фрагментами, имеющего остов тетрафенилэтилена [56]. При образовании соответствующего биядерного комплекса серебра(I) наблюдался резкий рост интенсивности эмиссии (Схема 3). Согласно авторам, атомы серебра исключают свободное вращение имидазольных циклов, объединяя π -системы карбенов и тетрафенилэтилена, что приводило к изменению характера излучения в т. ч. разгоранию люминесценции.

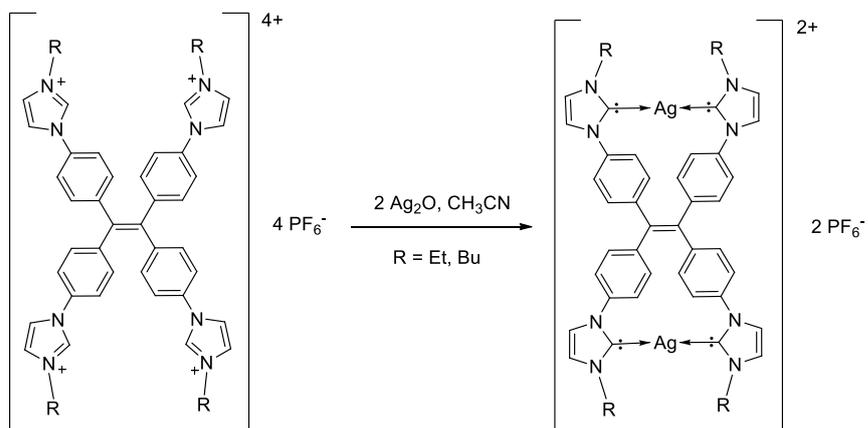


Схема 3. Получение биядерного карбенового комплекса Ag(I) с тетрафенилэтиленовым остовом – пример AIE.

Свободные тетраимидазолиевые соли демонстрируют два типа полос: полоса с центром при 380 нм и более слабая, но широкая полоса около 500 нм. В соответствующих комплексах полосы в синей области отсутствуют, и наблюдаются только длинноволновые полосы при ≈ 500 нм. Авторы приписывают длинноволновую полосу соответствующей конформации лиганда, которая фиксируется благодаря атомам металла. Аналогичная

картина наблюдается в спектрах свободных карбенов в твердом состоянии, а также в замороженных растворах в бутиронитриловой матрице при 77 К (Рисунок 9). При этом измеренные времена жизни для комплексов и лигандов в растворе и твердом состоянии составляют единицы наносекунд, что подтверждает флуоресценцию, индуцируемую агрегацией [56].

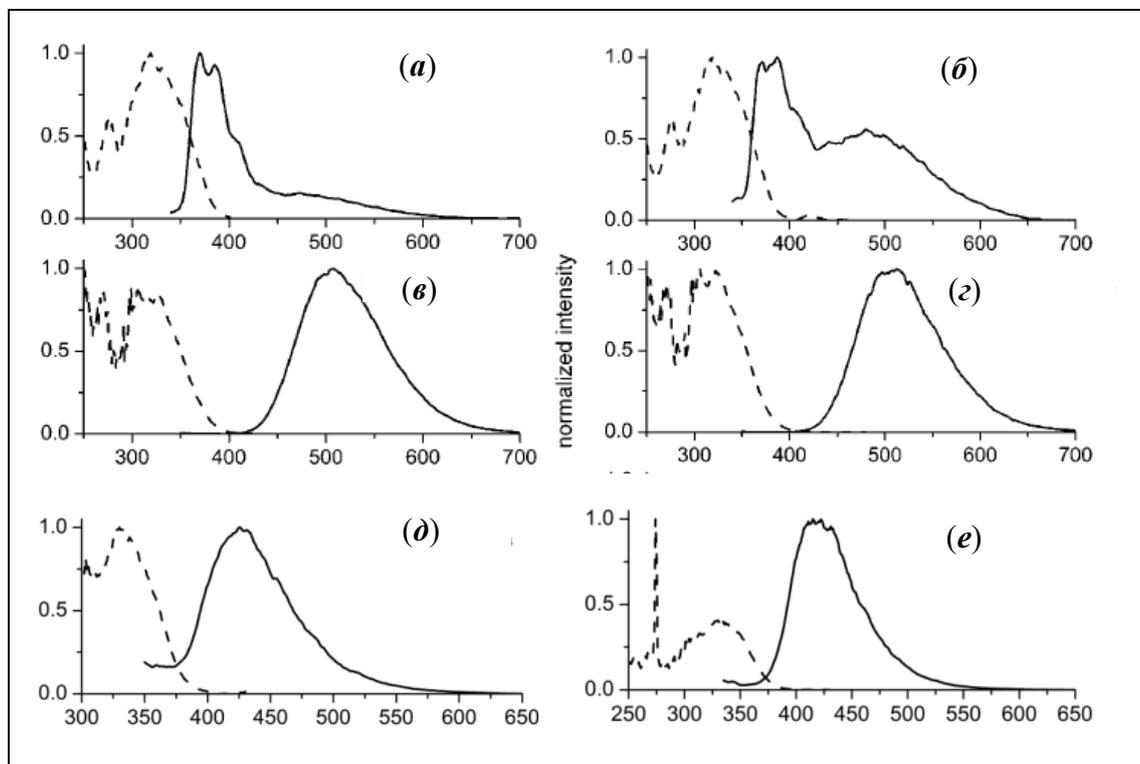


Рисунок 9. Спектры возбуждения (пунктир) и эмиссии (сплошная линия) для свободных карбенов с R = Et (а) и Bu (б) и соответствующих комплексов Ag(I) (в) и (г). Спектры свободных лигандов с R = Et (д) и Bu (е) в замороженном бутиронитриле [56].

1.2. Фосфоресцентные соединения Ag(I)

1.2.1. Комплексы Ag(I) на основе N-донорных лигандов

Азотсодержащие лиганды в фосфоресцентных соединениях Ag(I) представлены в основном гетероциклическими производными, такими как пиразол [3, 57, 58], пиразолин [59], пиррол [60] и пиридин [61]. Так, на основе 3,5-бис(трифторметил)пиразола (3,5-(CF₃)₂Pz) был получен трехъядерный комплекс [3,5-(CF₃)₂PzAg]₃, проявляющий фосфоресценцию в твердом виде в УФ и синей области при криогенных температурах [58]. Кроме того, для комплекса [3,5-(CF₃)₂PzAg]₃ был обнаружен обратимый селективный вапохромизм люминесценции в присутствии паров бензола, толуола и мезитилена, который сопровождался увеличением интенсивности эмиссии [3]. Авторы связывают выраженный вапохромизм с образованием π-комплексов типа [3,5-(CF₃)₂PzAg]₃·C₆H₆. Дальнейшее развитие работа получила в группе Емашовой и сотр., где на основе [3,5-(CF₃)₂PzAg]₃ с 2,2'-

бипиридином/2,2'-бихинолином были получены четырехъядерные гетеролептические комплексы (Рисунок 10) [57].

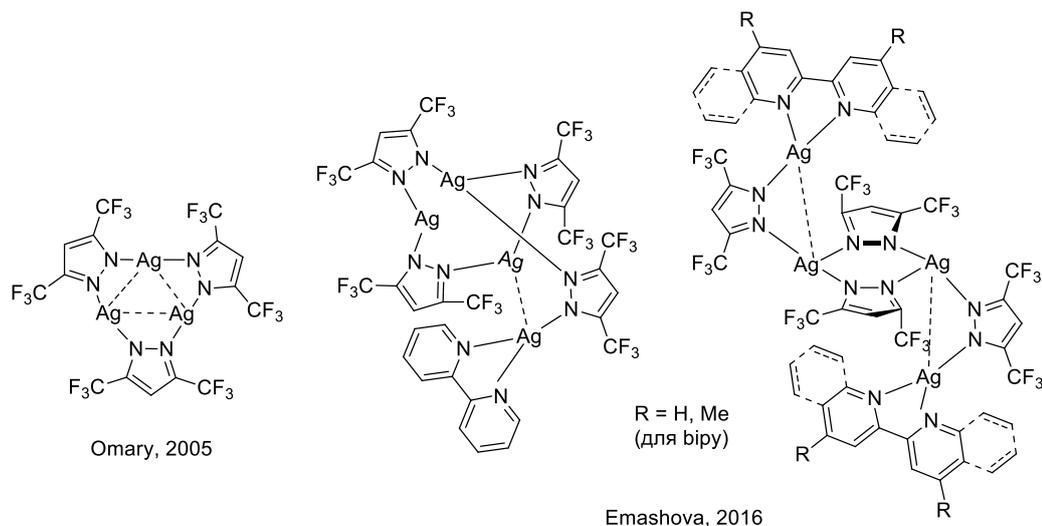


Рисунок 10. Фосфоресцентные комплексы Ag(I) на основе 3,5-бис(трифторметил)пиразола.

Трехъядерный комплекс $[3,5-(CF_3)_2PzAg]_3$ демонстрирует малоинтенсивную фосфоресценцию с $\tau \approx 10^{-5}$, связанную со слабым переносом заряда с металла на лиганд [58]. Тем не менее, исследования вапохромных свойств пленок $[3,5-(CF_3)_2PzAg]_3$ показали яркое разгорание эмиссии образцов комплекса, выдержанных в парах ароматических углеводородов. Кроме того, были измерены люминесцентные характеристики для π -комплексов с теми же ароматическими углеводородами. Более яркая эмиссия и меньшие времена жизни ФЛ (1–10 мкс) π -комплексов по сравнению с пленками объясняются эффективным переносом заряда с $[3,5-(CF_3)_2PzAg]_3$ на углеводород. Фосфоресценция в соответствующих гетеролептических комплексах в основном связана с переносом заряда в 2,2'-бипиридине (2,2'-бихинолине), а вклад металла в эмиссию при этом незначителен (до 10%) [57]. Для всего ряда комплексов с 3,5-(CF₃)₂Pz были проведены измерения времени жизни ФЛ в широком диапазоне температур (4–300 К, Таблица 2).

Таблица 2. Основные параметры люминесценции для комплексов Ag(I) с 3,5-(CF₃)₂Pz.

	τ_{4K} , МКС / λ_{em} , НМ	τ_{77K} , МКС / λ_{em} , НМ	τ_{300K} , МКС / λ_{em} , НМ
[3,5-(CF ₃) ₂ PzAg] ₃	51 / 395	34 / 465	- / -
[3,5-(CF ₃) ₂ PzAg] ₃ ·C ₆ H ₆	5315 / 395 330 / 550	4030 / 395 220 / 550	16 / 525
[3,5-(CF ₃) ₂ PzAg] ₃ ·C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	- / -	4500 / 410	3600 / 410
[3,5-(CF ₃) ₂ PzAg] ₄ (bipy) ₂	- / -	130 / 575 3350 / 575	135 / 580 670 / 580
[3,5-(CF ₃) ₂ PzAg] ₄ (bipy)	- / -	3090 / 575	840 / 580
[3,5-(CF ₃) ₂ PzAg] ₄ (biqui) ₂	- / -	3800 / 570	350 / 575

1.2.2. Полиядерные кластеры Ag(I) с S-донорными тиолатными лигандами

Отдельная группа фосфоресцентных эмиттеров Ag(I) – полиядерные тиолатные кластеры, а также координационные полимеры на их основе (англ. silver cluster-assembled materials, SCAMs). Данный класс соединений относительно давно изучается в группе китайских ученых под руководством Т.С. Мак и в основном включает кластеры высокой ядерности, построенные на мостиковых тиолатах и различных вспомогательных лигандах, например карбоксилатах [4, 62, 63], азотистых гетероциклах [14, 64, 65], фосфинах [66] и других [67].

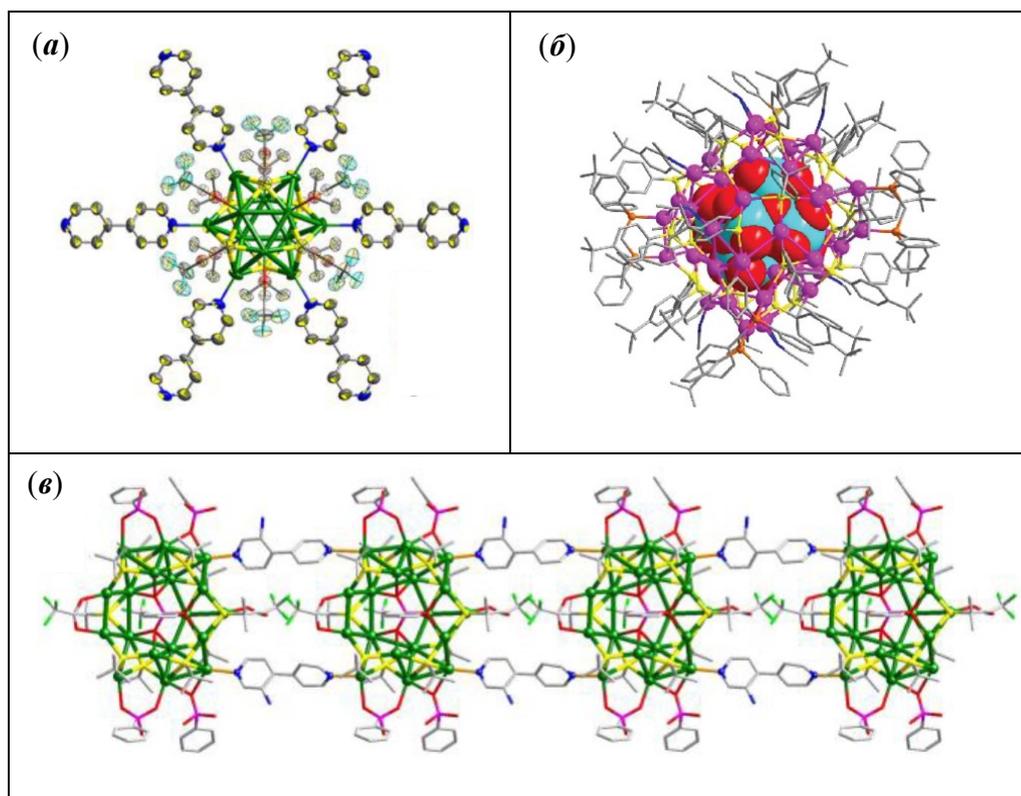


Рисунок 11. Некоторые кластеры и кластерные координационные полимеры на основе Ag(I) и трет-бутилтиолата [64, 66].

Молекулярные кластерные материалы Ag(I), как правило, фотонестабильны, поэтому большая часть исследований посвящена именно КП, где роль структурных блоков несут линкеры, например 4,4'-бипиридин и пр. Так, в работе Huang и сотр. получен кластер $[(Ag_{12}(S^tBu)_6(CF_3COO)_6(CH_3CN)_6)]_n$, на основе которого была построена соответствующая полимерная структура $[(Ag_{12}(S^tBu)_8(CF_3COO)_4(bipy)_4)]_n$ [62]. Данный комплекс показал высокую чувствительность интенсивности эмиссии к кислороду (гашение люминесценции), а также вапохромизм люминесценции для широкого ряда растворителей. Данные явления связаны с обратимой сорбцией малых молекул, что было показано на основании рентгеноструктурных данных. При отсутствии кислорода соединение $[(Ag_{12}(S^tBu)_8(CF_3COO)_4(bipy)_4)]_n$ проявляет короткоживущую фосфоресценцию в зеленой ($\lambda_{max} = 507$ нм) области спектра, с $\tau = 0.20$ мкс и квантовым выходом 12.1%.

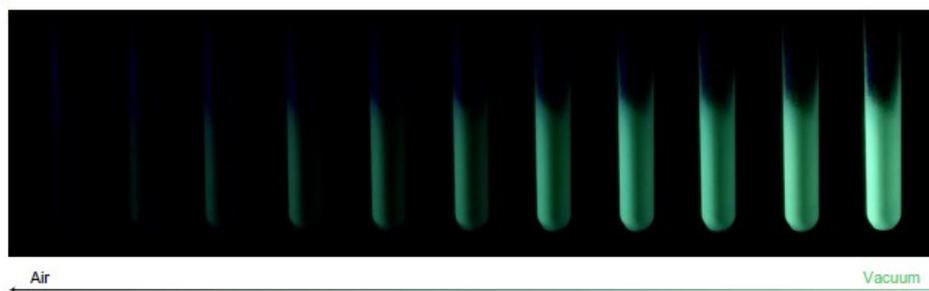


Рисунок 12. Тушение люминесценции $[(Ag_{12}(S^tBu)_8(CF_3COO)_4(bipy)_4)]_n$ кислородом (справа налево) [62].

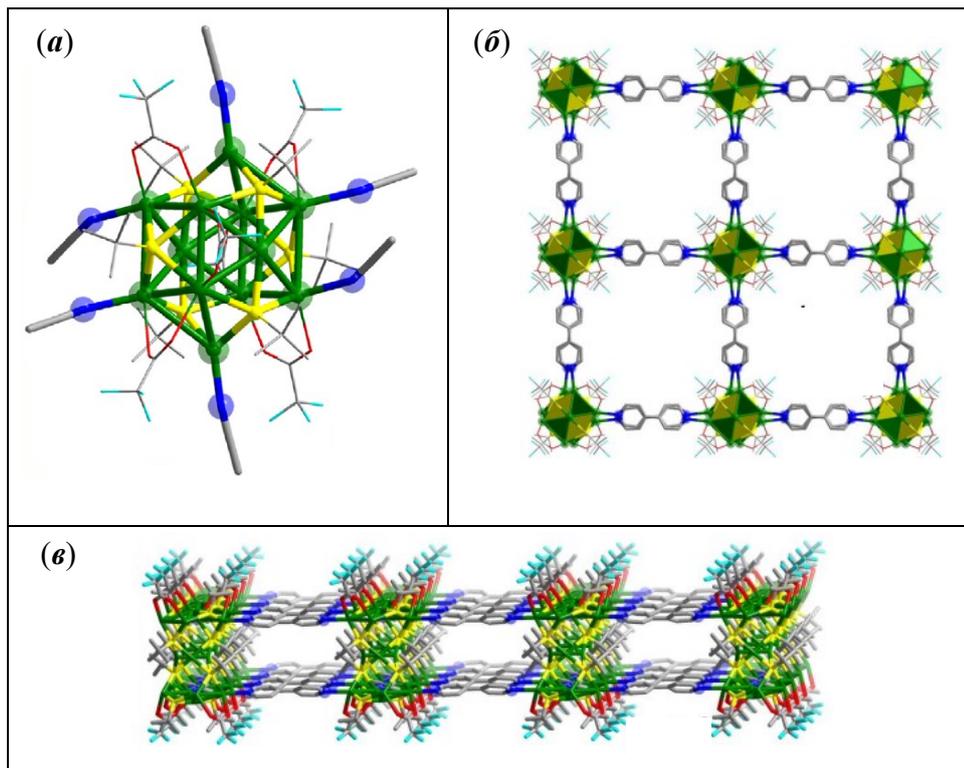


Рисунок 13. Структура $[(Ag_{12}(S^tBu)_8(CF_3COO)_4(bipy)_4)]_n$: фрагмент кластера Ag_{12} (а), двумерная полимерная структура с двух разных ракурсов (б, в) [62].

Позднее в этой же группе был получен кластерный КП с изомерным ядром Ag_{12} , отвечающий составу $[(Ag_{12}(S^tBu)_6(CF_3COO)_6(bipy)_3)]_n$ (Рисунок 14) и обладающий двухполосной эмиссией в синей и красной областях [64]. Соответствующие времена жизни для полос были измерены при 83 К и составили 10.1 мс и 85.5 мкс для коротковолновой и длинноволновой полос соответственно. Авторы приписывают полосы при 450 и 625 нм кластер- и лиганд-центрированным переходам, соответственно.

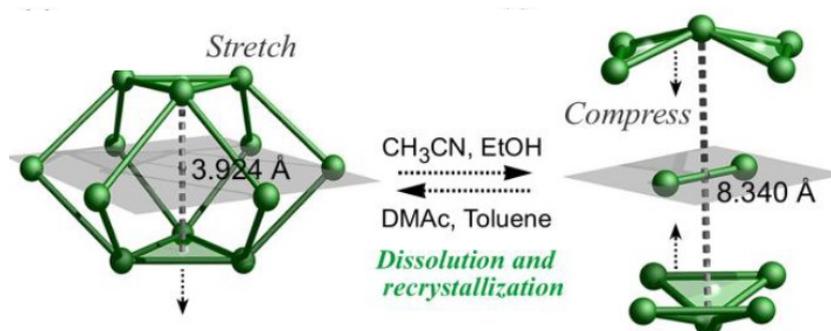


Рисунок 14. Взаимопревращающиеся структуры $[(Ag_{12}(S^tBu)_8(CF_3COO)_4(bipy)_4)]_n$ и $[(Ag_{12}(S^tBu)_6(CF_3COO)_6(bipy)_3)]_n$: условия превращения и строение центрального кластера Ag_{12} [64].

Комплекс схожего строения $\{[Ag_{18}(S^tBu)_{10}(CF_3COO)_2(PhPO_3)(PhPO_3H)_4(bipy-NH_2)_2] \cdot (PhPO_3H_2)\}_n$ проявил выраженный вапо- и механохромизм фосфоресценции [14]. Так, при растирании свежеприготовленного образца кластерного КП его фосфоресценция претерпевает батохромный сдвиг с синей в бирюзовую область спектра (Рисунок 15). При последующей обработке парами ацетон-этанольной смеси комплекс регенерируется, что видно по цвету эмиссии соединения, а также подтверждается дифрактограммами образцов.

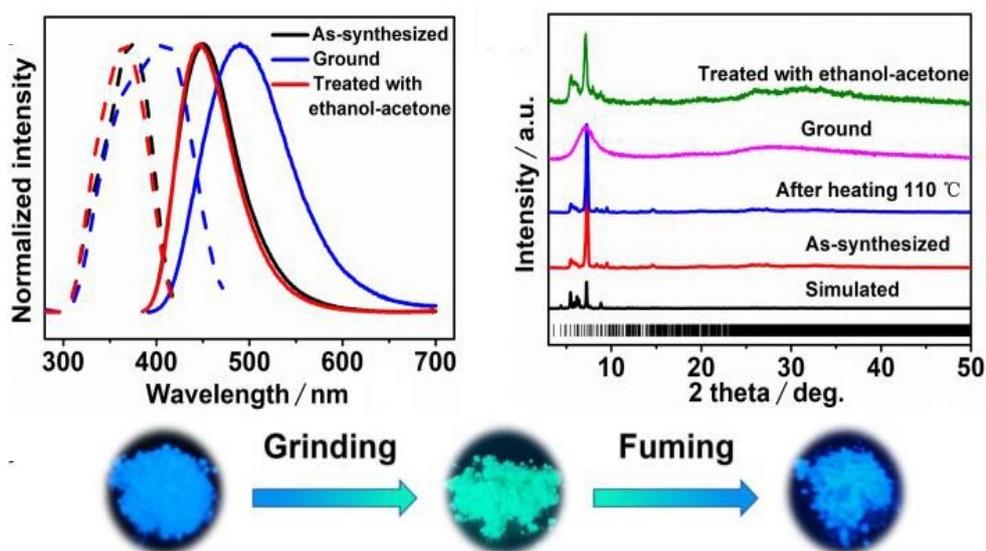


Рисунок 15. Обратимое превращение $[Ag_{18}(S^tBu)_{10}(CF_3COO)_2(PhPO_3)(PhPO_3H)_4(bipy-NH_2)_2] \cdot (PhPO_3H_2)_n$ при растирании и действии паров ацетон-этанольной смеси [14].

Исходный образец проявляет двухполосную люминесценцию, что видно на спектрах, записанных при 83 К (Рисунок 16). Спектр ФЛ имеет две полосы – коротковолновую с $\lambda_{max} = 450$ нм, связанную с внутрилигандными переходами, усиленными присутствием атомов $Ag(I)$ и длинноволновую ($\lambda_{max} = 550$ нм), вызванную переносом заряда с металла на лиганд. Соответствующие значения τ для коротковолновой и длинноволновой области составляют

4 нс и 32 мс. Квантовый выход кристаллического соединения при 303 К составил около 8% [14].

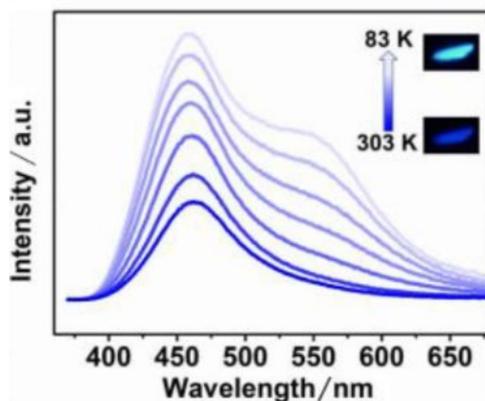


Рисунок 16. Термохромизм люминесценции для твердого образца $\{[Ag_{18}(S^tBu)_{10}(CF_3COO)_2(PhPO_3)(PhPO_3H)_4(bipy-NH_2)_2] \cdot (PhPO_3H_2)}_n$ [14].

1.2.3. Комплексы Ag(I) на основе фосфиновых лигандов

Координационные соединения серебра(I) на основе P- и P,N-донорных фосфинов являются большой группой фосфоресцентных эмиттеров и включают в себя гомо- и гетеролептические комплексы и КП на основе фосфинов с различным количеством атомов фосфора с ароматическим [68-71], карборановым [72-76] и алифатическим остовом [77-79].

Первые работы по фосфоресцентным комплексам Ag(I) с фосфинами, содержащими алициклические заместители, представлены в работах Che и сотр. [77]. В данной работе синтезирован ряд молекулярных комплексов $[Ag(PCy_3)(O_2CCF_3)]_2$, $[Ag_2(\mu_2-dcpm)(\mu_2-O_2CCF_3)_2]$ и $[Ag_2(\mu_2-dcpm)_2]X_2$ ($X = CF_3SO_3, PF_6, dcpm =$ бис(дициклогексилфосфино)метан). Также в группе Lin и сотр. были получены смешаннолигандные комплексы с арилацетиленидными ($p-C_6H_4-C_2$) [78] и цианидными лигандами $[Ag(CN)_2]$ [79], а также PCy_3 и $dcpm$ в качестве вспомогательных лигандов.

В кристаллических образцах все упомянутые комплексы проявляют малоинтенсивную фосфоресценцию в синей и ближней УФ областях с временами жизни ФЛ от 0.1 до 80 мкс [77-79]. Кроме того, для комплексов с цианидными лигандами изучена эмиссия в CH_2Cl_2 , а также время жизни в замороженных растворах при 77 К [79].

Более часто алифатические заместители используются в качестве линкеров между двумя и более PR_2 группами, где $R = Ph, Cy$ и др. Гибкие алифатические линкеры позволяют получать разнообразные катионные комплексы с P,P-хелатными фосфинами типа бис(дифенилфосфино)метана, -этана и -пропана [69, 71], трис-(алкил(2-пиридил))фосфина [80, 81] и других P-полидентатных производных фосфина [68, 82].

Так, в работе Matsumoto исследованы люминесцентные свойства трех гомолептических комплексов $[Ag_2(PP)_2](NO_3)_2$, где PP = dppb, dppe и dppp (Рисунок 17) [71]. Комплексы $[Ag_2(dppb)_2](NO_3)_2$ и $[Ag_2(dppe)_2](NO_3)_2$ проявляют оранжевую фосфоресценцию в дегазированном метаноле с квантовыми выходами 8.3 и 4.2%, в то время как $[Ag_2(dppp)_2](NO_3)_2$ практически не люминесцирует. При 77 К в замороженном растворе серия комплексов демонстрирует яркую синюю эмиссию. Времена жизни фосфоресценции составляют 28 и 12 мкс для $[Ag_2(dppb)_2](NO_3)_2$ и $[Ag_2(dppe)_2](NO_3)_2$, соответственно. Расчеты DFT показывают, что возбужденные состояния имеют смешанный $^3LC/^3MLCT$, а также частичный металл-центрированный (3MC) характер.

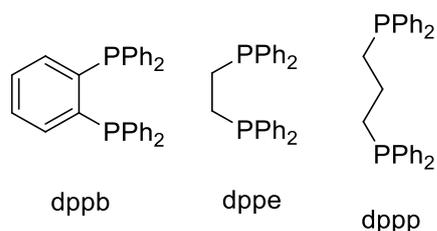


Рисунок 17. P,P-донорные фосфины, используемые в [71].

Схожая серия катионных гетеролептических комплексов $[Ag_2(dppb)(L)](NO_3)_2$ (Рисунок 18) была синтезирована в группе под руководством Igawa [69]. Было показано, что при введении метильного либо этильного заместителя увеличивается интенсивность люминесценции, а также наблюдается сдвиг λ_{max} в синюю область спектра (от оранжевой к зеленой). Авторы связывают изменение люминесценции с введением заместителя, а именно – с геометрическими различиями комплекса с $L = dppb$ в возбужденном состоянии по сравнению с его замещенными аналогами. Значения квантового выхода, измеренные для комплексов с $R_3 = Me, Et$ в растворе 2-метилТГФ, составляют 0.33 и 0.26, что в 6 раз превышает гомолептический комплекс с dppb. При понижении температуры все комплексы демонстрируют схожую эмиссию в синей области спектра ($\lambda_{max} \approx 480$ нм) и времена жизни 2–3 мс, указывающие на фосфоресцентный характер эмиссии [69].

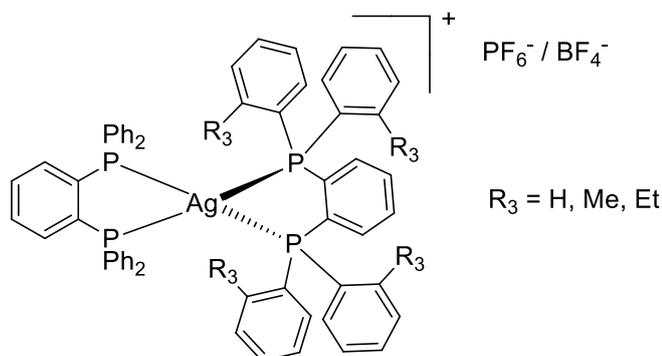


Рисунок 18. Гетеролептические комплексы Ag(I) на основе dppb и его производных.

Использование три- и тетрадентатных фосфинов с алифатическими линкерами приводит к получению малоядерных кластеров Ag(I). Так, в 2014 году прямым взаимодействием AgClO_4 с $\text{P}, \text{P}', \text{P}'', \text{P}''''$ -донорным лигандом P_4 был получен четырехъядерный кластер $[\text{Ag}_4(\text{P}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_4$, содержащий треугольный фрагмент Ag_4 с короткими аргентофильными контактами [82]. В нашей группе кластер с аналогичным строением был получен на основе трис[(пиридин-2-ил)метил]фосфина (2-PyCH_2) $_3\text{P}$ и AgBF_4 в ацетонитриле (Рисунок 19) [81].

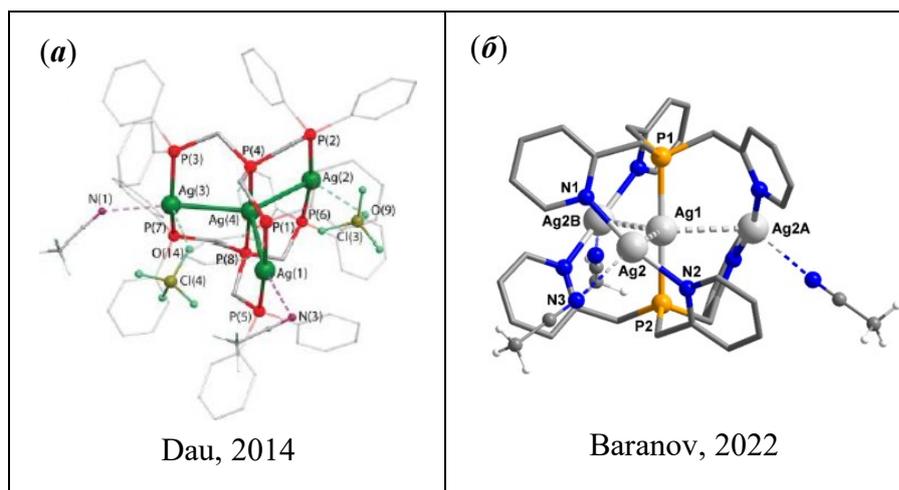


Рисунок 19. Структуры комплексов Ag_4 на основе P_4 (а) и $(2\text{-PyCH}_2)_3\text{P}$ (б). Показаны только комплексные катионы, некоординирующие анионы опущены [80, 82].

Интересно, что $[\text{Ag}_4(\text{P}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_4$ не проявляет заметной эмиссии даже при пониженной температуре, в то время как комплекс $[\text{Ag}_4(2\text{-PyCH}_2)_3\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_4$ имеет двухполосную эмиссию ($\lambda_{\text{max}} = 430$ и 540 нм). Полосы имеют наносекундные (68 и 825 нс) и микросекундные (0.53 и 8.8 мкс) времена жизни, соответственно. В комплексе на основе лиганда P_4 авторы приписывают НЭ полосе ${}^3(\text{M}+\text{L})\text{L}'\text{CT}$ переходы, а ВЭ полосе – кластер-центрированные (${}^3\text{CC}$) переходы.

Помимо бисфосфинов с алифатическими и ароматическими линкерами для получения комплексов с яркой фосфоресценцией используются бисфосфины с карборановым остовом. Одни из первых фосфоресцентных комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ с *нидо*-карборанилфосфинами $[\text{Ag}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}\text{L}]$ ($\text{R} = \text{Ph}, {}^i\text{Pr}$; L – третичный фосфин) описаны в работах Crespo и сотр. [50, 72]. Соединения были получены на основе *клозо*-карборанилдифосфина и комплексов $\text{AgOTf-PPH}_2\text{R}'$ (Схема 4).

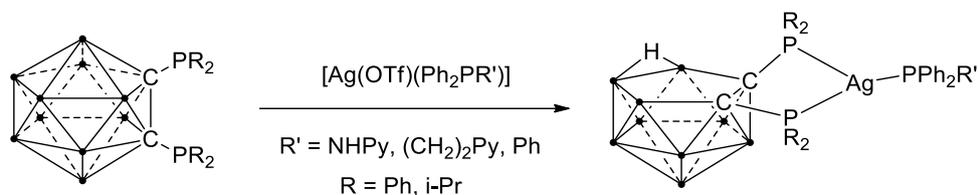


Схема 4. Получение смешаннолигандных комплексов Ag(I) с нидо-карборанилфосфином [50, 72].

Большинство комплексов $[\text{Ag}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}\text{L}]$ характеризуются эмиссией в фиолетовой или синей области с временами жизни около 15 мкс. Комплекс $[\text{Ag}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Py})]$ проявляет эмиссию в зеленой области ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$). Для $[\text{Ag}(7,8\text{-}(\text{PPh}_2)_2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1\text{-PPh}_2\text{-2-Me-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ наблюдается сильный батохромный сдвиг при охлаждении от 300 (397 nm) до 77 K (450 nm) [50]. На основании схожих спектральных данных комплексов и свободного нидо-карборанового лиганда, а также величин значений τ авторы предполагают внутрелигандную фосфоресценцию с небольшим вкладом атома металла.

1.2.4. Комплексы Ag(I) с N-гетероциклическими карбенами

Первые люминесцентные комплексы на основе N-гетероциклических карбенов (NHC) ряда имидазола и триазола были представлены ещё в 2002 году группой Lee [83]. Полученные соединения представляют собой катионные комплексы типа $[\text{Ag}_2(\text{NHC})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3, [\text{AgCl}_2], [\text{AgBr}_2]$) либо молекулярные соединения $[\text{NHC}\text{AgCl}]$. Большая часть комплексов демонстрирует внутрелигандную фосфоресценцию (20–50 мкс) в ближней УФ, фиолетовой (390–420 nm) и зеленой ($\approx 540 \text{ nm}$) областях спектра.

Позже Roethig и сотрудниками была представлена серия нейтральных биядерных комплексов серебра(I) на основе дикарбена с триазиновым остовом (Схема 5). Показано, что комплексы обладают фосфоресценцией в фиолетовой и синей области спектра (420–480 nm) с временами жизни 10–30 мкс и квантовыми выходами 7–26% [84]. Ряд примеров использования дикарбенов с фениленовым либо алифатическим линкером представлены в работах Monticelli и сотр. (Рисунок 20) [85, 86]. В кристаллическом виде соединения демонстрируют эмиссию в синей и фиолетовой областях, а также низкие значения Φ_{PL} (<1%).

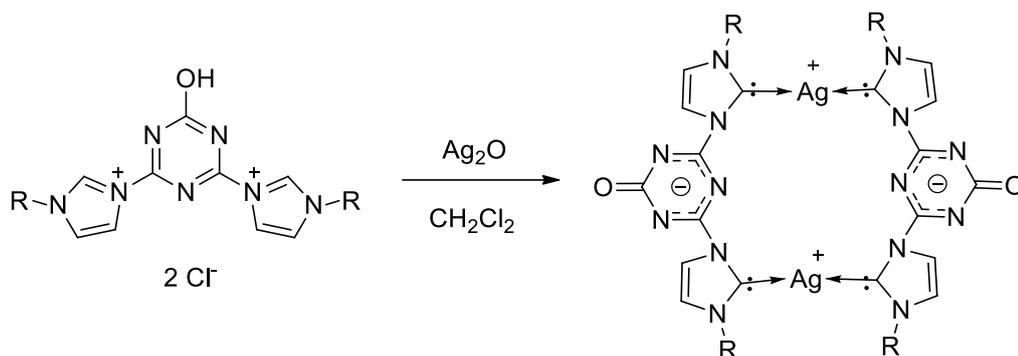


Схема 5. Синтез биядерного комплекса серебра(I) на основе триазинового карбена [84].

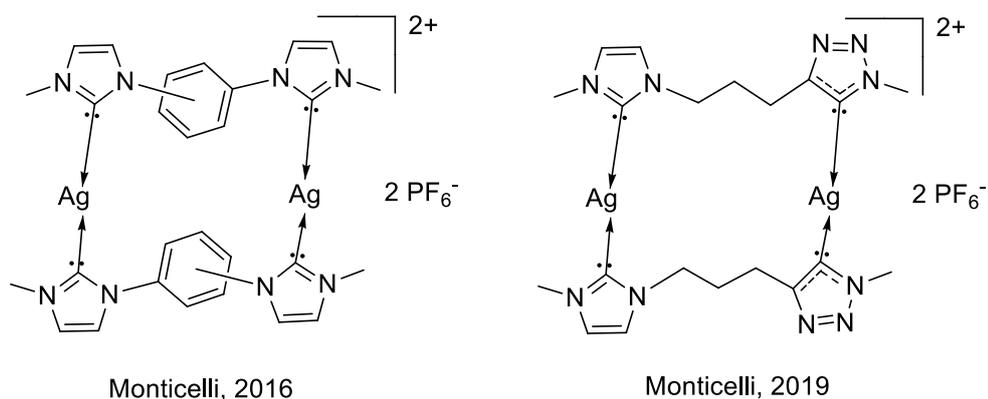


Рисунок 20. Комплексы серебра(I) с дикарбенами из работ Monticelli и сотр [85, 86].

1.3. Координационные соединения Ag(I) с термически активированной замедленной флуоресценцией

1.3.1. Термически активированная замедленная флуоресценция: явление и ключевые параметры

Наряду с флуоресцентными и фосфоресцентными соединениями Ag(I), ТАЗФ-эмиттеры также являются основным из трех эмиссионных материалов. Соединения серебра(I), обладающие замедленной флуоресценцией, наиболее перспективны для использования в органических светоизлучающих диодах (OLED) [1].

Термически активированная замедленная флуоресценция (ТАЗФ или англ. TADF) представляет собой процесс, в ходе которого молекулы, находящиеся в триплетном возбужденном состоянии (T_1), переходят в более высокоэнергетическое синглетное возбужденное состояние (S_1) с последующим переходом в основное состояние, сопровождающееся эмиссией [44].

Для получения молекул в состоянии T_1 , частицы изначально переходят из основного состояния S_0 в первое возбужденное синглетное состояние S_1 (возбуждение). Следующим переходом является $S_1 \rightarrow T_1$, называемый (*прямая*) *интеркомбинационная конверсия* [87-90].

Прямая ИК является очень быстрым процессом, т. к. протекает без изменения внутренней энергии. Также небольшой вклад могут иметь переходы $S_1 \rightarrow S_0$, а именно: *быстрая флуоресценция* и *внутренняя конверсия*. При этом первый процесс сопровождается излучением, а второй – только тепловыми потерями (PF и IC, Рисунок 21).

Следующим ключевым процессом в механизме ТАЗФ является *обратная интеркомбинационная конверсия* (ИК), т. е. переход $T_1 \rightarrow S_1$ (RISC, Рисунок 21). Обратной ИК предшествует термическая активация на вышележащие колебательные подуровни T_1 , так как основной колебательный уровень T_1 находится существенно ниже соответствующего синглетного уровня S_1 (Рисунок 22). Поэтому эффективность обратной ИК определяется температурой, а также разницей в энергии между уровнями S_1 и T_1 [1].

При эффективной обратной ИК заключительным процессом является переход $S_1 \rightarrow S_0$, который сопровождается излучением, представляющим собой последнюю стадию в замедленной флуоресценции (DF, Рисунок 21). Существенным отличием механизма ТАЗФ от классической (быстрой) флуоресценции является заметно большее время жизни эмиссии (0.5–30 мкс, соответственно), что связано с вовлечением долгоживущего триплетного состояния.

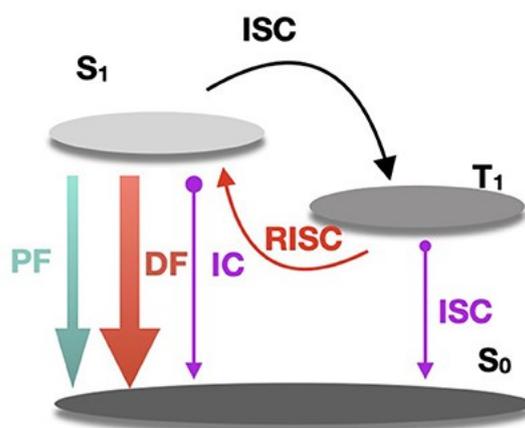


Рисунок 21. Полный механизм термически активированной замедленной флуоресценции, где PF – быстрая флуоресценция, DF – замедленная флуоресценция, IC – внутренняя конверсия (безызлучательный переход), ISC – прямая интеркомбинационная конверсия, RISC – обратная интеркомбинационная конверсия [91].

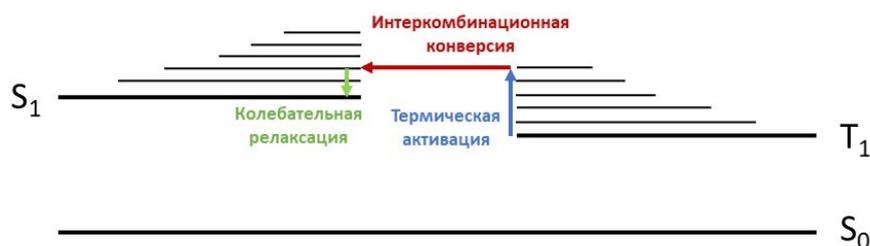


Рисунок 22. Детальный механизм перехода $T_1 \rightarrow S_1$.

Таким образом, определяющими замедленную флуоресценцию процессами являются обратная интеркомбинационная конверсия $T_1 \rightarrow S_1$ и последующий излучательный переход в основное состояние $S_1 \rightarrow S_0$. Как упоминалось выше, ключевым параметром обратной ИК является разность энергий S_1 и T_1 или $\Delta E(S_1-T_1)$. Так, при разнице энергий много больше 1000 см^{-1} , переход на S_1 становится практически невозможным. В этом случае основное излучение происходит за счет перехода $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценция, $\tau \approx 100\text{--}1000 \text{ мкс}$) [1].

При значении $\Delta E(S_1-T_1)$ до 1000 см^{-1} , эффективность обратной ИК и в целом замедленной флуоресценции зависит от температуры. При высоких температурах ($150\text{--}300 \text{ К}$) заселение вышележащего синглетного уровня протекает эффективно и реализуется механизм ТАЗФ. При понижении температуры ($<120\text{--}150 \text{ К}$) интеркомбинационная конверсия $T_1 \rightarrow S_1$ затруднена, и синглетный уровень S_1 остается незаселенным. В этом случае основное излучение происходит за счет перехода $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценция, $\tau \approx 100\text{--}1000 \text{ мкс}$). Кроме того, при низких температурах также может наблюдаться быстрая флуоресценция [92, 93].

Данная зависимость описывается Уравнением 1, следующим из распределения Больцмана, в котором $\Delta E(S_1-T_1)$ выступает в качестве энергии активации [2]. Фитирование этого уравнения на экспериментальную зависимость $\tau(T)$ позволяет вычислить константы скорости $k(T_1)$, $k(S_1)$, а также энергетическую разницу $\Delta E(S_1-T_1)$ (Рисунок 23).

$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)}{3k(T_1) + k(S_1) \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)}$$

Уравнение 1. Зависимость времени жизни ТАЗФ от температуры; $k(T_1)$ – константа скорости $T_1 \rightarrow S_0$, $k(S_1)$ – константа скорости $S_1 \rightarrow S_0$, $\Delta E(S_1-T_1)$ – разница между возбужденными уровнями S_1 и T_1 [2].

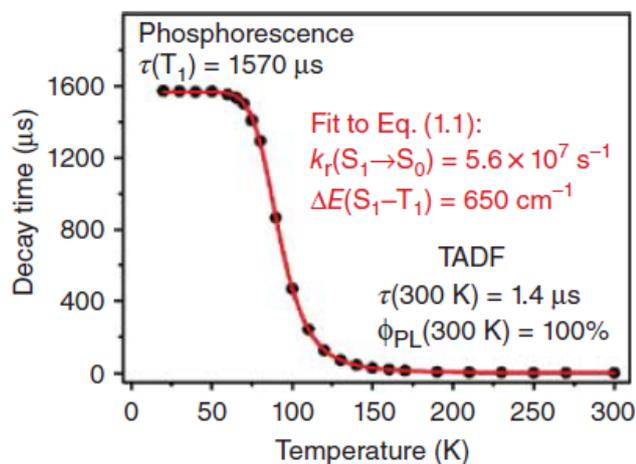


Рисунок 23. Пример кривой времени жизни люминесценции (τ) в зависимости от температуры. Значения $k_r(S_1 \rightarrow S_0) = 5.6 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ (18 нс) и $\Delta E(S_1-T_1) = 650 \text{ cm}^{-1}$ получены в результате фитирования уравнения 1 к экспериментальной кривой $\tau(T)$. Рассчитанное значение $\tau(T_1) = 1570 \text{ мкс}$ определено на участке $T < 60 \text{ K}$ (плато) [93].

Важным требованием к OLED-устройствам на основе ТАЗФ являются высокий квантовый выход и малое время жизни люминесценции. Для этого требуется получить маленький энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$, поскольку данный параметр определяет эффективность перехода $T_1 \rightarrow S_1$. В комплексах серебра(I) это может быть реализовано при малом пространственном перекрытии ВЗМО и НСМО [94-96] (Рисунок 24).

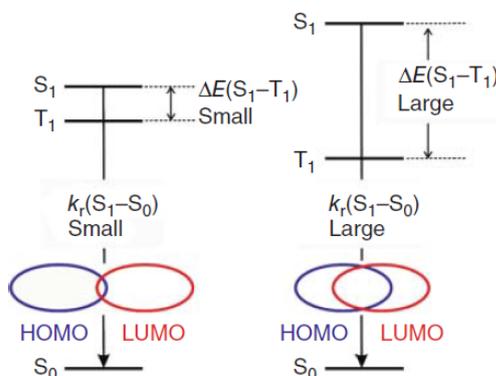


Рисунок 24. Схематическая иллюстрация связи $\Delta E(S_1-T_1)$ и константы скорости $k_r(S_1-S_0)$ с пространственным перекрытием ВЗМО (HOMO) и НСМО (LUMO) [97].

Кроме того, время жизни эмиссии и квантовый выход определяются скоростью перехода $S_1 \rightarrow S_0$, который выражается в соответствующей константе скорости $k_r(S_1 \rightarrow S_0)$. Данный параметр должен принимать как можно более высокое значение. Выполнение этого условия обеспечивается высокой степенью перекрытия ВЗМО и НСМО [1].

Как упоминалось выше, для получения малого энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ требуется как можно меньшее перекрытие ВЗМО и НСМО комплекса. Это противоречит требованию для высокого $k_r(S_1 \rightarrow S_0)$, поэтому при уменьшении $\Delta E(S_1-T_1)$ до 200–300 см^{-1} и ниже параметр $k_r(S_1 \rightarrow S_0)$ начинает уменьшаться, и наблюдается увеличение времени жизни ТАЗФ. Таким образом, важным требованием к ТАЗФ-эмиттерам на основе комплексов Ag(I) с MLCT (далее – MLCT комплексы) является оптимальное соотношение двух параметров [1].

Другим важным требованием, определяющим квантовый выход замедленной флуоресценции, является жесткость молекулярной структуры люминофора. Это требование характерно для люминофоров с переносом энергии с металла на лиганд (MLCT). К ним относится большинство комплексов переходных металлов с тригональной и тетраэдрической координационной геометрией, однако наиболее подробно влияние жесткости на эмиссионные свойства изучено на комплексах Cu(I) [88, 98]. Также есть примеры рассчитанного искажения (уплощения) координационного тетраэдра при возбуждении в триплетное состояние для MLCT комплексов серебра(I) (Рисунок 35) [92]. При переходе в основное состояние большой вклад имеют безызлучательные потери, связанные с обратной структурной реорганизацией, что приводит к частичному либо полному тушению люминесценции. В связи с этим, дизайн MLCT комплексов с жесткой структурой является важной задачей. Это может быть достигнуто введением стерически объемных заместителей либо жестким лигандным окружением [92, 93].

Стоит отметить, что дизайн комплексов с максимально высоким квантовым выходом и короткими временами жизни по сей день остается непростой задачей для химиков-синтетиков. Тем не менее, детальное изучение фотофизических свойств и использование расчетных методов на имеющихся сейчас соединениях помогло разработать фундаментальную базу для решения поставленной задачи.

1.3.2. Примеры соединений Ag(I) с замедленной флуоресценцией. Комплексы с фосфинами

На данный момент число известных ТАЗФ эмиттеров на основе комплексов серебра(I) сравнительно невелико. Это связано в целом с малым числом MLCT комплексов серебра(I), так как, в отличие от Cu(I) , ион Ag(I) имеет более высокую энергию ионизации $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+}$. Поэтому уровни, соответствующие 4d-орбиталям иона Ag^+ в комплексах, располагаются ниже по энергии, чем уровни лигандов. В этом случае эмиссионные свойства определяются лиганд-центрированными (^3LC) состояниями, что приводит к фосфоресценции [69, 99, 100] либо медленной безызлучательной конверсии [101]. Только наиболее сильные

электронодонорные лиганды могут дестабилизировать d-орбитали металла, что делает возможным состояния с переносом заряда металл-лиганд.

Перспективной группой таких лигандов являются ароматические бисфосфины. Так, одним из первых примеров эффективной ТАЗФ среди соединений Ag(I) стал биядерный комплекс $[Ag_2Cl_2(dppb)_2]$ ($dppb = 1,2$ -бис(дифенилфосфино)бензол). Соединение характеризуется яркой замедленной флуоресценцией в синей области с $\Phi_{PL} = 97\%$ и относительно большим временем жизни ТАЗФ ($\tau = 15$ мкс) [102].

Показано, что эмиссионные переходы в $[Ag_2Cl_2(dppb)_2]$ связаны с переносом энергии (металл+галоген)-лиганд (MXLCT). Авторы показали, что при возбуждении из основного состояния в триплетное (T_1) у комплекса наблюдается сильное искажение геометрии. Это приводит к локализации граничных орбиталей на одной половине молекулы (Рисунок 25).

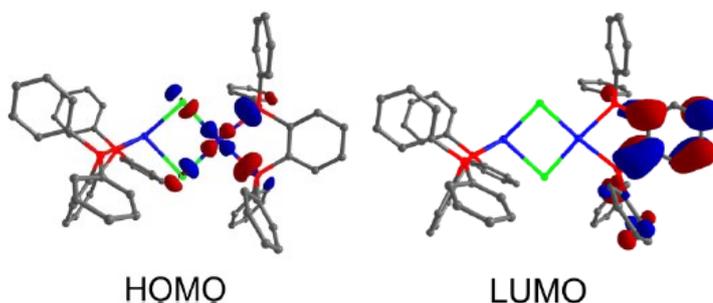


Рисунок 25. Граничные орбитали ВЗМО и НСМО для $[Ag_2Cl_2(dppb)_2]$ в состоянии T_1 . Размеры орбиталей показывают относительные вклады разных атомов в общие МО [102].

В соответствии с наблюдаемым малым пространственным перекрытием ВЗМО и НСМО в триплетном состоянии, рассчитанное значение $\Delta E(S_1-T_1)$ также оказалось достаточно маленьким для проявления ТАЗФ (1060 см^{-1}). При этом соответствующее экспериментальное значение составило 980 см^{-1} .

Комплекс $[Ag_2Cl_2(dppb)_2]$ обладает эмиссией в синей области спектра (480 нм) при 300 К и батохромным сдвигом в 15 нм при 77 К. Кроме того, времена жизни при охлаждении меняются от 15 до 1100 мкс при почти неизменном квантовом выходе (93 и 96%, соответственно). Таким образом, соединение проявляет эффективную замедленную флуоресценцию при температурах, близких к 300 К, тогда как при $T < 100$ К наблюдается чистая фосфоресценция (Рисунок 26). Измеренная при 77 К быстрая флуоресценция составила 45 нс.

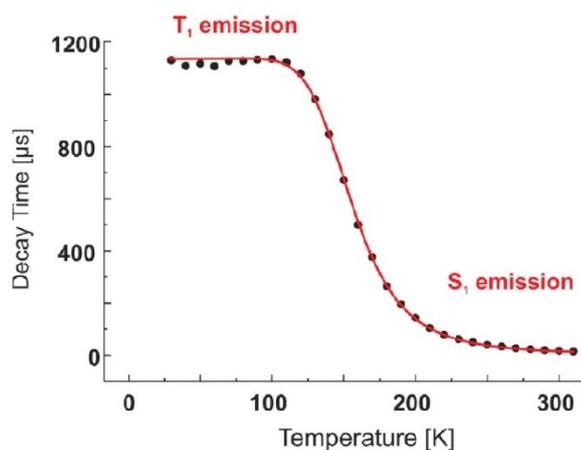


Рисунок 26. Время жизни эмиссии $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{dppb})_2]$ в зависимости от температуры ($\lambda_{\text{ex}} = 378$ нм, $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм). Фитирование уравнения 1 изображено красной линией [102].

В 2013 году Osawa и сотр. получили гетеролептический комплекс $[\text{Ag}(\text{dppb})(\text{PS})]$ (PS = 2-дифенилфосфинофенилтиолат). Соединение обладает заметной люминесценцией в зелено-голубой области спектра с квантовым выходом 0.32 и микросекундными временами жизни [103].

Методом НТО было показано, что оба излучательных перехода – $T_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$ – происходят за счет переноса электронной плотности с атома серы и π -орбитали фениленового фрагмента 2-дифенилфосфинофенилтиолата на π^* -орбиталь, образованную фениленовым и фенильными фрагментами лиганда dppb (Рисунок 27). Тиолатный лиганд является сильным донором электронной плотности и дает гораздо больший вклад в ВЗМО, чем атом Ag. Это позволяет говорить об интерлигандном переносе заряда LL'CT, где L = dppb, L' = PS.

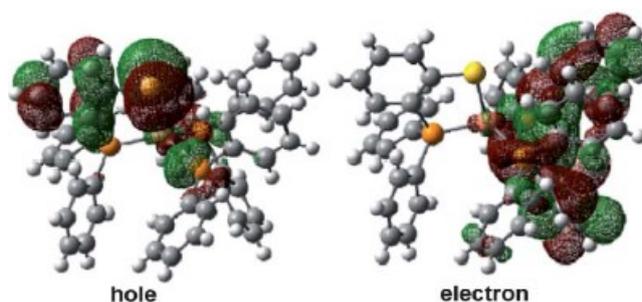


Рисунок 27. Пара НТО для T_1 состояния комплекса $[\text{Ag}(\text{dppb})(\text{PS})]$, где hole – это S_0 , а electron – T_1 [103].

Кроме того, используя метод DFT, авторы рассчитали значение $\Delta E(S_1-T_1)$ для комплекса $[\text{Ag}(\text{dppb})(\text{PS})]$, которое составило всего лишь 199 см^{-1} . Полученное с помощью расчетов МО значения энергии перехода $T_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$ соответствовало $\lambda_{\text{max}} = 504$ и 499 нм, что близко к экспериментальному спектру эмиссии при 77 К (530 нм) [103].

Комплекс проявляет умеренную зелено-голубую люминесценцию ($\lambda_{\max} = 505$ нм и $\Phi = 0.32$) в кристаллическом состоянии с временами жизни 0.56 и 2.22 мкс (293 К). При охлаждении наблюдается батохромный сдвиг эмиссии ($\lambda_{\max} = 530$ нм). На основании полученных данных авторы предполагают замедленную флуоресценцию в комплексе [Ag(dppb)(PS)].

В продолжение исследования ТАЗФ-эмиттеров Ag(I) на основе [Ag₂Cl₂(dppb)₂], появилась работа по комплексам галогенидов Ag(I) с 1,2,4,5-тетракис(дифенилфосфино)бензолом (tpbz) [104]. Серия смешаннолигандных биядерных комплексов [Ag(tpbz)(PPh₃)₂X₂] (X = Cl, Br, I) с сине-зеленой люминесценцией продемонстрировала высокие выходы (<98%) и короткие времена ТАЗФ (<3 мкс).

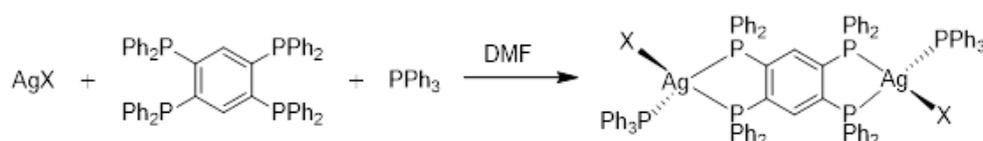


Схема 6. Синтез комплексов [Ag(tpbz)(PPh₃)₂X₂] на основе галогенидов Ag(I).

Спектры поглощения каждого из комплексов содержат интенсивные полосы, связанные с внутрелигандными переходами ($\lambda_{\max} = 270$ нм) и более слабые полосы переноса заряда (ППЗ, $\lambda_{\max} = 360$ –400 нм). Соответственно, свободный лиганд tpbz содержит только полосы внутрелигандных переходов (Рисунок 28).

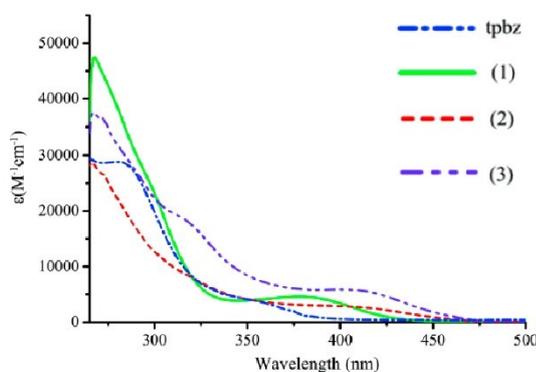


Рисунок 28. Спектры поглощения комплексов [Ag(tpbz)(PPh₃)₂X₂] и свободного лиганда tpbz, записанные в растворе CH₂Cl₂, $C \approx 2 \cdot 10^{-5}$ М; X = Cl (1), Br (2), I (3) [104].

Характерные для комплексов ППЗ соответствуют переносу энергии металл-лиганд. Это также подтверждается видом граничных орбиталей, где наибольший вклад в ВЗМО имеют орбитали атома Ag, фосфора трифенилфосфина и атома галогена, а в НСМО – π^* -несвязывающие орбитали центрального ароматического кольца лиганда tpbz (Рисунок 29). Таким образом, эмиссия в комплексах происходит за счет переноса энергии ${}^1,3(M+X+L)L'ST$, где $L = PPh_3$, $L' = tpbz$.

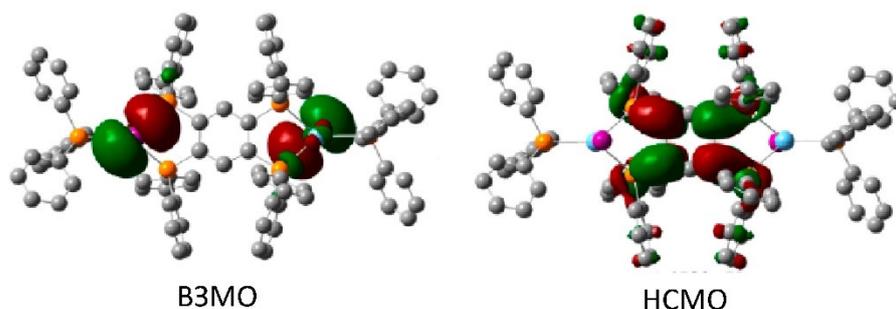


Рисунок 29. Вид граничных орбиталей $[\text{Ag}(\text{tpbz})(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$.

Таблица 3. Основные параметры поглощения и эмиссии кристаллических комплексов $[\text{Ag}(\text{tpbz})(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$; X = Cl (1), Br (2), I (3).

X	Раствор, $\lambda_{\text{abs}}/\text{HM}$ (ϵ)	λ_{max} , нм ^a	τ , мкс ^a	Φ_{PL} ^a	λ_{max} , нм ^a	τ , мкс ^a	Φ_{PL} ^a
Cl	268(47300), 379(4600)	475	3.0	0.98	531	5.3	0.34
Br	267, 384	471	2.9	0.91	519	4.5	0.40
I	272, 400	495	2.5	0.74	517	4.0	0.16

Исследуемые комплексы проявляют интенсивную люминесценцию в сине-зеленой области ($\lambda_{\text{max}} = 471\text{--}495$ нм). Квантовый выход ФЛ комплексов составляет 74–98%, что намного превышает их моноядерные аналоги (5.5–28 %, [105]). Для всей серии соединений характерны короткие времена жизни от 2.5 до 3.0 мкс.

При переходе от кристаллических образцов к допированным пленкам ПММА наблюдается батохромный сдвиг спектров эмиссии, а также уменьшение квантового выхода ФЛ. Авторы объясняют сдвиг максимума эмиссии уменьшением энергии возбужденных состояний, вызванным уплотнением координационного тетраэдра Ag(I) при переходе из основного состояния в возбужденное. В свою очередь, уменьшение Φ_{PL} объясняется увеличением безызлучательных потерь, вызванных колебательными процессами.

Данные температурной зависимости времен жизни эмиссии указывают на эффективную замедленную флуоресценцию для $[\text{Ag}(\text{tpbz})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (Рисунок 30). Рассчитанное значение $\Delta E(S_1-T_1)$ составляет 0.065 эВ (524 см^{-1}), а $\tau_{77\text{K}}$ – 638 мкс, что указывает на чистую фосфоресценцию. Время жизни быстрой флуоресценции при 77 К составило 180 нс.

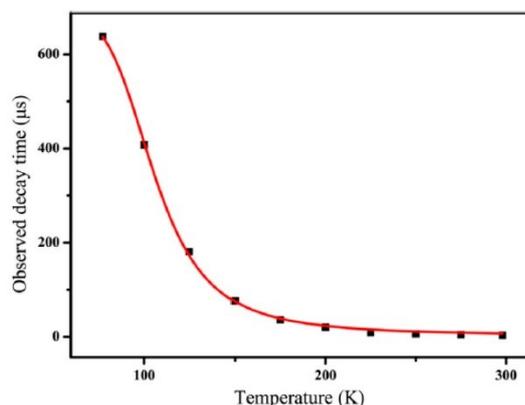


Рисунок 30. Зависимость времени жизни люминесценции от температуры для $[\text{Ag}(\text{tpbz})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Ещё один систематически исследованный для получения ТАЗФ-эмиттеров серебра(I) лиганд – *нидо*-карборан-бисдифенилфосфин, обладающий наиболее выраженными электронодонорными свойствами среди фосфиновых лигандов благодаря наличию негативно заряженного *нидо*-карборанового фрагмента. Серия соответствующих смешаннолигандных комплексов состава $[\text{Ag}(\text{L})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ была получена на основе различных алкил-замещенных производных фенантролина (L) и *орто*-карборан-бисдифенилфосфина ($\text{P}_2\text{-oCB}$) (Рисунок 32). В ходе синтеза происходит деборирование $\text{P}_2\text{-oCB}$ с образованием *нидо*-карборана, что достигается кипячением реакционной смеси в этаноле в течение 1 ч [92, 93].

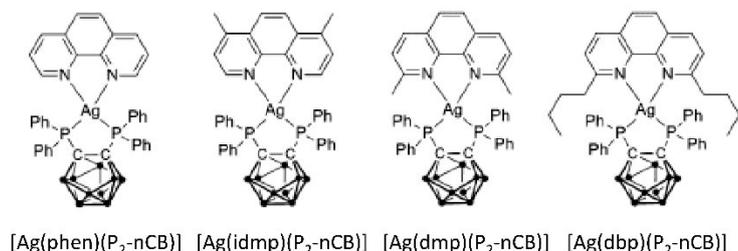


Рисунок 31. Структурные формулы комплексов $[\text{Ag}(\text{L})(\text{P}_2\text{-nCB})]$.

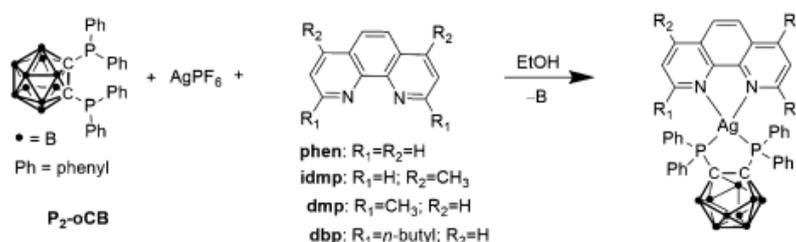


Рисунок 32. Синтез комплексов $[\text{Ag}(\text{L})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ [92].

Фотофизические свойства комплексов в целом схожи и могут быть детально рассмотрены на примере комплекса $[\text{Ag}(\text{phen})(\text{P}_2\text{-nCB})]$. Спектр поглощения включает полосы, связанные с переходами по типу $^1\text{MLL}'\text{CT}$ (400 нм) и с высокоэнергетическими

лиганд-центрированными переходами (Рисунок 33). Спектры эмиссии представляют собой широкие бесструктурные линии, характерные для комплексов с переносом заряда. При понижении температуры от 300 до 40 К, наблюдается bathochromic shift максимума эмиссии с 575 до 600 нм. Исходя из сдвига максимума эмиссии, авторы приблизительно оценили величину энергетического зазора ($\Delta E(S_1-T_1) = 725 \text{ см}^{-1}$).

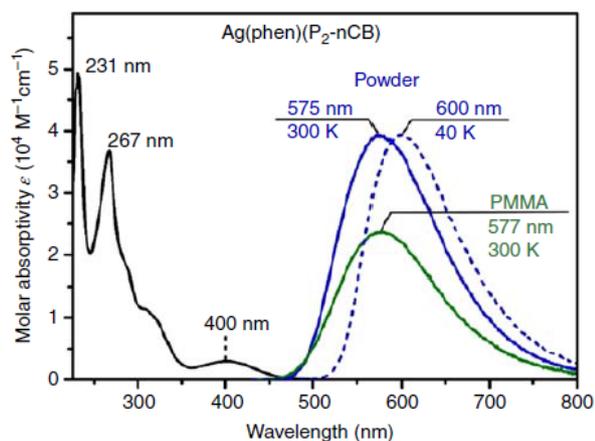


Рисунок 33. Спектры эмиссии и поглощения образца $[\text{Ag}(\text{phen})(\text{P}_2\text{-nCB})]$, снятые для твердого образца и пленки ПММА, содержащей 1% комплекса. Спектр поглощения записан в растворе дихлорметана ($C \approx 10^{-5} \text{ M}$) при 300 К (черная линия). Спектры эмиссии показаны синими и зелеными линиями ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ нм}$) [106].

Сравнение фотофизических характеристик кристаллического $[\text{Ag}(\text{phen})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ с образцами в пленках полиметилметакрилата (ПММА) показывает небольшой bathochromic shift максимума эмиссии, а также уменьшение квантового выхода (Рисунок 33). Согласно авторам, такой эффект обусловлен увеличением вклада безызлучательных процессов при переходе от более жесткой кристаллической среды к полимерным пленкам ПММА.

Измеренные времена жизни эмиссии для твердых образцов $[\text{Ag}(\text{L})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ при 300 и 77 К показывают, что значение τ увеличивается от 1–2 мкс при 300 К до 270–1300 мкс при 77 К (Таблица 4). Наибольшее значение квантового выхода ФЛ наблюдается у $[\text{Ag}(\text{dmp})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ и $[\text{Ag}(\text{dbp})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ (78 и 100%). Для указанных соединений экспериментальные значения $\Delta E(S_1-T_1)$ составили 650 см^{-1} . Согласно авторам, для комплексов $[\text{Ag}(\text{phen})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ и $[\text{Ag}(\text{idmp})(\text{P}_2\text{-nCB})]$ корректное значение разницы S_1-T_1 вычислить невозможно, так как их квантовые выходы сильно варьируются в диапазоне измерений (20–300 К).

Таблица 4. Фотофизические данные комплексов $[Ag(L)(P_2-nCB)]$ в различных средах при различных температурах [92].

	Ag(phen)(P₂-nCB) 1		Ag(idmp)(P₂-nCB) 2		Ag(dmp)(P₂-nCB) 3		Ag(dbp)(P₂-nCB) 4	
	powder	PMMA	powder	PMMA	powder	PMMA	powder	PMMA
λ_{max} (300 K)	575 nm	577 nm	562 nm	565 nm	537 nm	540 nm	526 nm	535 nm
Φ_{PL} (300 K)	36 %	26 %	45 %	38 %	78 %	75 %	100 %	85 %
τ (300 K)	2.0 μ s		1.7 μ s		2.8 μ s		1.4 μ s	
k' (300 K)	$1.8 \cdot 10^5$ s ⁻¹		$2.6 \cdot 10^5$ s ⁻¹		$2.8 \cdot 10^5$ s ⁻¹		$7.1 \cdot 10^5$ s ⁻¹	
k'' (300 K)	$3.2 \cdot 10^5$ s ⁻¹		$3.2 \cdot 10^5$ s ⁻¹		$7.9 \cdot 10^4$ s ⁻¹		$< 2.1 \cdot 10^4$ s ^{-1 c}	
Φ_{PL} (77 K)	15 %		20 %		68 %		87 %	
τ (77 K)	270 μ s		310 μ s		804 μ s		1300 μ s	
k' (77 K)	$5.6 \cdot 10^2$ s ⁻¹		$6.5 \cdot 10^2$ s ⁻¹		$8.5 \cdot 10^2$ s ⁻¹		$6.7 \cdot 10^2$ s ⁻¹	
k'' (77 K)	$3.1 \cdot 10^3$ s ⁻¹		$2.6 \cdot 10^3$ s ⁻¹		$3.9 \cdot 10^2$ s ⁻¹		$1 \cdot 10^2$ s ⁻¹	
$\tau(T_1, 40 K)$			475 μ s		885 μ s		1570 μ s	
$k'(S_1 \rightarrow S_0)^a$					$2.8 \cdot 10^7$ s ⁻¹		$5.6 \cdot 10^7$ s ⁻¹	
$\Delta E(S_1-T_1)^a$					650 cm ⁻¹		650 cm ⁻¹	
$f(S_1 \rightarrow S_0)^b$		0.0258		0.0270		0.0423		0.0536

^aЗначения, рассчитанные фитированием уравнения 1 на экспериментальную зависимость $\tau(T)$ для кристаллических комплексов; ^bДанные, рассчитанные методом TD-DFT (M062X/def2-SVP) на основе структур, оптимизированных в состоянии T_1 в газовой фазе (M06/def2-SVP).

Анализ граничных орбиталей комплексов методами TD-DFT показал, что ВЗМО комплекса $[Ag(phen)(P_2-nCB)]$ в основном состоит из орбиталей фосфина и атома серебра, а НСМО почти полностью локализована на фенантролине. Таким образом, эмиссия происходит с переносом заряда с $(Ag+P_2-nCB)$ на фенантролин или $^{1,3}(M+L)L'$ СТ. Кроме того, расчеты показывают малое перекрытие ВЗМО и НСМО, что говорит о слабом обмене между состояниями и, соответственно, о малом значении $\Delta E(S_1-T_1)$. Так, расчетное значение $\Delta E(S_1-T_1) = 1070$ см⁻¹ для $[Ag(phen)(P_2-nCB)]$, что, однако, значительно больше значения, найденного из батохромного сдвига (725 см⁻¹).

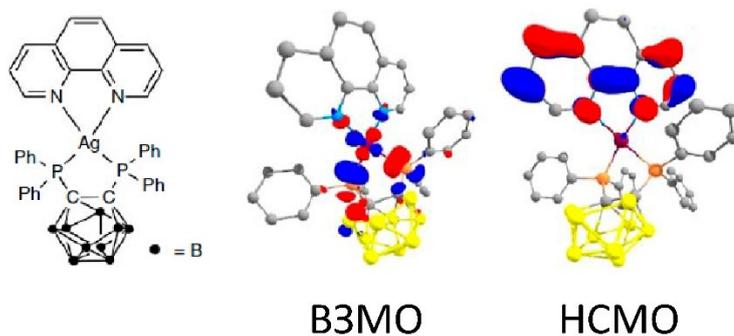


Рисунок 34. Структурная формула и рассчитанные граничные орбитали ВЗМО и НСМО комплекса $[Ag(phen)(P_2-nCB)]$. Расчеты были проведены методом M06/def2-SVP для геометрии состояния T_1 , оптимизированной в газовой фазе [92].

На серии комплексов $[Ag(L)(P_2-nCB)]$ показано, что введение объемных заместителей в положения 2 и 9 фенантролинового лиганда снижает безызлучательные потери энергии за счет объема лигандов и следовательно – уменьшает структурные искажения при возбуждении. Все это снижает вклад безызлучательных процессов твердотельной фотолуминесценции. С целью показать эффект объемного заместителя на структуру, авторы рассчитали изменение значения угла между плоскостями $\{N-Ag-N\}$ и $\{P-Ag-P\}$ при переходе из основного состояния S_0 в T_1 ($\Delta\phi$, Рисунок 35).

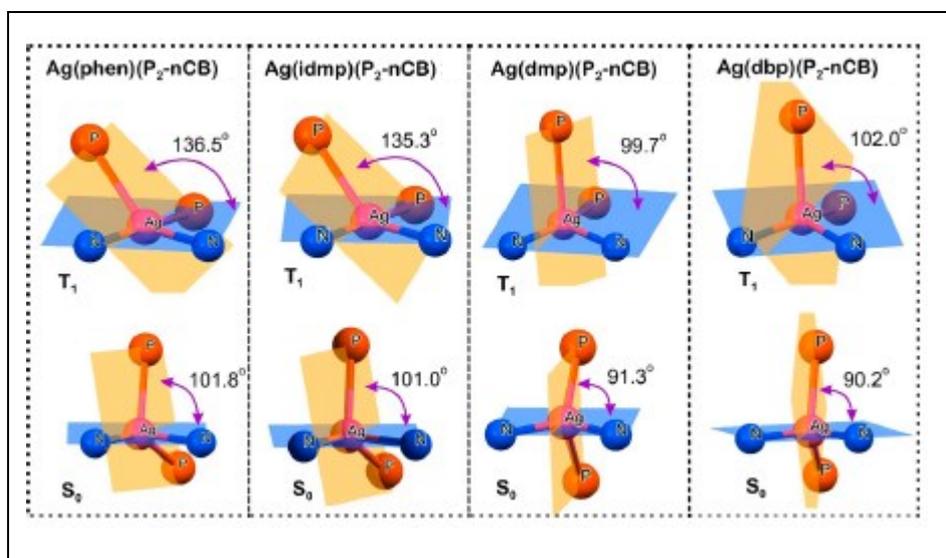


Рисунок 35. Геометрия координационного ядра комплексов $[Ag(L)(P_2-nCB)]$, рассчитанная из структур, оптимизированных методом M06/def2-SVP в основном (S_0) и первом возбужденном (T_1) состояниях. Межплоскостные углы P–Ag–P и N–Ag–N обозначены оранжевым и синим цветами, соответственно [92].

Кроме того, на основе нидо-карборанового фосфина P_2-nCB был получен биядерный комплекс состава $[Ag_2(tpbz)(P_2-nCB)_2]$ (Рисунок 36). Соединение показало высокоэффективную замедленную флуоресценцию с малым значением энергетического

зазора $\Delta E(S_1-T_1) = 480 \text{ см}^{-1}$ и константой быстрой флуоресценции $k(S_1 \rightarrow S_0) = 2.2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, а также малым временем жизни ТАЗФ 1.9 мкс и квантовым выходом 70% [106].

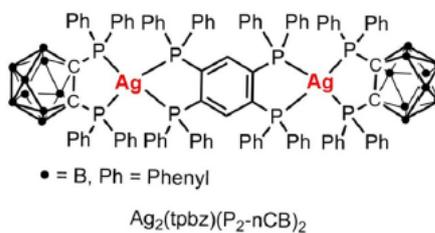


Рисунок 36. Структура биядерного комплекса $[\text{Ag}_2(\text{tpbz})(\text{P}_2\text{-nCB})_2]$.

Согласно авторам, tpbz был выбран как сильный электронодонорный лиганд, обеспечивающий дестабилизацию d-орбиталей ионов Ag^+ . Это приводит к эффективному переносу заряда с металла на лиганд для состояний S_1 и T_1 . Исследование методом DFT/TD-DFT показывает, что ВЗМО распределена между фенильными группами $\text{P}_2\text{-nCB}$ и металлоцентром, в то время как НСМО локализуется на центральном бензольном кольце лиганда tpbz. Таким образом, эмиссия реализуется за счет переноса энергии $(M+L)L'/ST$, где L и L' – $\text{P}_2\text{-nCB}$ и tpbz лиганд, соответственно.

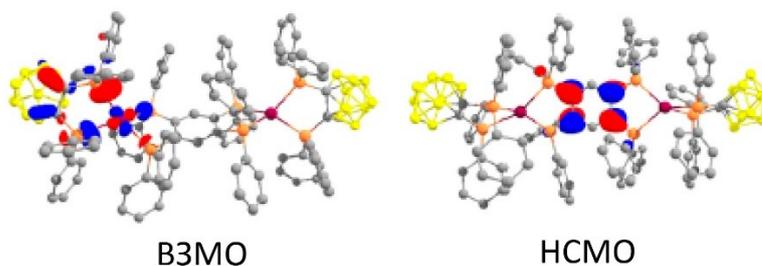


Рисунок 37. Граничные орбитали $[\text{Ag}_2(\text{tpbz})(\text{P}_2\text{-nCB})_2]$ [106].

Спектр поглощения $[\text{Ag}_2(\text{tpbz})(\text{P}_2\text{-nCB})_2]$ содержит перекрывающиеся полосы в области 225–350 нм и малоинтенсивную полосу меньшего поглощения с максимумом ≈ 380 нм (Рисунок 38). Основываясь на предыдущих результатах [107], последняя полоса может быть отнесена к $(M+L)L'/ST$ переходу. Высокоэнергетические полосы приписываются внутрелигандным $\pi\text{-}\pi^*$ переходам в лигандах tpbz [104].

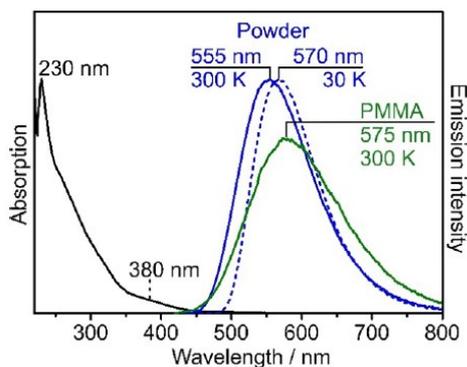


Рисунок 38. Спектр поглощения $[\text{Ag}_2(\text{tpbz})(\text{P}_2\text{-nCB})_2]$, записанный в растворе CH_2Cl_2 (черная линия) и эмиссионные спектры (цветные линии) порошкового образца и допированного образца в пленке ПММА с концентрацией допанта $<1\%$, соответственно [106].

Спектр эмиссии кристаллического $[\text{Ag}_2(\text{tpbz})(\text{P}_2\text{-nCB})_2]$ представляет собой типичную для MLCT комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ широкую неразрешенную полосу с $\lambda_{\text{max}} = 555$ нм. Аналогичный спектр излучения в пленке ПММА смещен в красноволновую область ($\lambda_{\text{max}} = 575$ нм). Квантовый выход ФЛ падает с 70% для твердого образца до 35% для допированной комплексом пленки ПММА. Подобное изменение люминесцентных свойств при переходе в менее жесткую среду также наблюдалось на других комплексах $\text{Ag}(\text{I})$ [92, 93, 104]. При криогенных температурах (30 К) эмиссия кристаллического $[\text{Ag}_2(\text{tpbz})(\text{P}_2\text{-nCB})_2]$ проявляет батохромный сдвиг люминесценции на 15 нм (Рисунок 38).

Авторы исследовали зависимость времени жизни эмиссии от температуры в диапазоне от 15 до 300 К (Рисунок 39). Так, в промежутке температур $15 \leq T \leq 50$ К, эмиссия происходит за счет переходов $T_1 \rightarrow S_0$, а время жизни составляет 1845 мкс. В диапазоне $50 \leq T \leq 150$ К время излучения сильно падает, и при дальнейшем увеличении температуры от 150 до 300 К значение τ выходит на плато замедленной флуоресценции со значением $\tau_{300\text{K}} = 1.9$ мкс. Кроме того, фитированием зависимости уравнения 1 на зависимость $\tau(T)$ авторами найдены параметры $k_r(S_1 \rightarrow S_0) = 2.2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ ($\tau = 45$ нс) и $\Delta E(S_1 - T_1) = 480 \text{ cm}^{-1}$ [106].

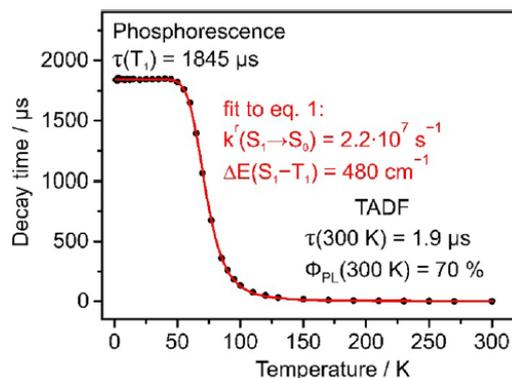


Рисунок 39. Зависимость времени жизни люминесценции от температуры и ключевые параметры ТАЗФ для комплекса $[\text{Ag}_2(\text{tpbz})(\text{P}_2\text{-nCB})_2]$ [106].

Необычный пример ТАЗФ-эмиттера на основе серебра(I) – четырехъядерный кластер $[\text{Ag}_4(\mu_4\text{-P}_4)_2(\mu_2\text{-CN})_2](\text{OTf})_2$ на основе трис(2-дифенилфосфинофенил)фосфина (P_4) (Схема 7). Соединение проявляет яркую эмиссию в синей области с временем жизни 5.4 мкс при комнатной температуре [108].

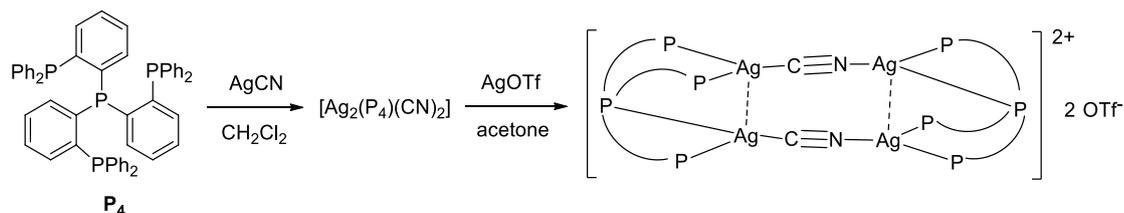


Схема 7. Постадийный синтез кластера $[\text{Ag}_4(\mu_4\text{-P}_4)_2(\mu_2\text{-CN})_2](\text{OTf})_2$.

Для основного и первого возбужденного триплетного состояния методом TD-DFT было показано, что в возбуждении задействованы две верхних занятых и две низших свободных МО. При этом обе ВЗМО включают металлоцентр и центральный атом фосфора P_4 , а пара НСМО – π -орбитали P_4 . Подобно другим комплексам серебра(I) с фосфинами, данное соединение $[\text{Ag}_4(\mu_4\text{-P}_4)_2(\mu_2\text{-CN})_2](\text{OTf})_2$ относится к MLCT комплексам.

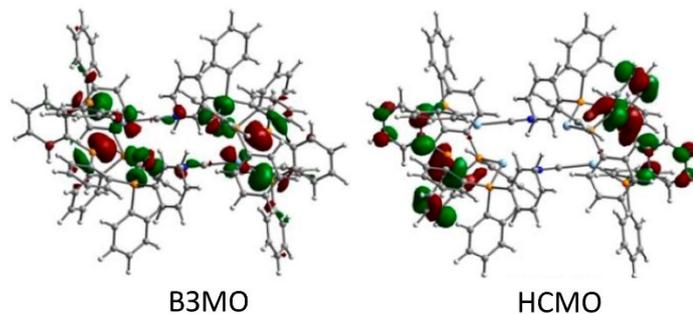


Рисунок 40. Вид граничных орбиталей $[\text{Ag}_4(\mu_4\text{-P}_4)_2(\mu_2\text{-CN})_2]^{2+}$ в основном состоянии S_0 [108].

Соединение характеризуется в твердом состоянии яркой эмиссией с $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ и квантовым выходом 52%. Время жизни эмиссии меняется от 5.4 до 300 мкс при 300 и 77 К.

Из зависимости времени жизни эмиссии от температуры также найдены значения разницы энергий $\Delta E(S_1-T_1) = 703 \text{ см}^{-1}$ и быстрой флуоресценции $\tau(S_1 \rightarrow S_0) = 45 \text{ нс}$. На основании полученных экспериментальных данных, авторы предполагают наличие у кластера $[\text{Ag}_4(\mu_4\text{-P}_4)_2(\mu_2\text{-CN})_2](\text{OTf})_2$ замедленной флуоресценции.

1.3.3. Карбен-амидные комплексы Ag(I)

Отдельная группа ТАЗФ-эмиттеров – карбен-амидные комплексы серебра(I) или карбен-металл-амидные комплексы (КМА). Соединения представляют собой линейные молекулярные комплексы ($\text{КЧ} = 2$) с общей формулой $[\text{Ag}(\text{L})(\text{Cz})]$, где L – N-гетероциклический карбен, а Cz – анион карбазола. Пространственное разделение донорной и акцепторной частей (карбен и амид, соответственно) атомом серебра, а также копланарное расположение орбиталей двух лигандов обеспечивает эффективный перенос энергии между лигандами (LL'CT перенос). Это сильно отличает их от MLCT комплексов Ag(I) с фосфинами и делает более похожими на чисто органические материалы [109-111].

Синтез включает получение карбенового комплекса с AgCl и далее – его взаимодействие с карбазолом в присутствии трет-бутилата натрия с получением карбен-амидного комплекса (Схема 8). Исходные карбены содержат объемные заместители и спиросочлененные алициклические фрагменты в соседних к карбеновому атому положениях (Рисунок 41).

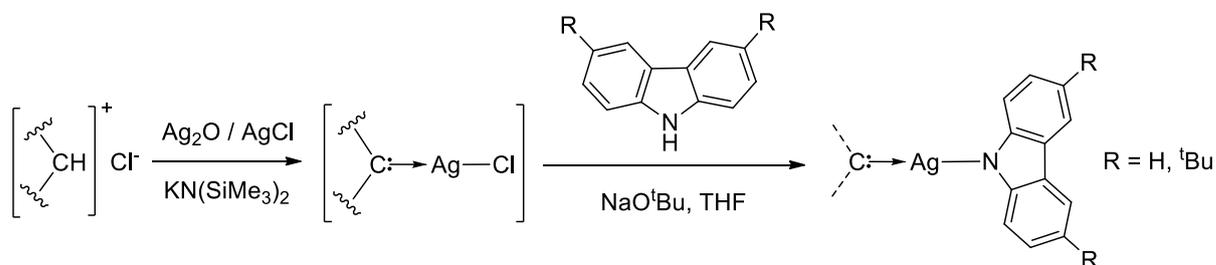


Схема 8. Синтез карбен-амидных комплексов серебра(I).

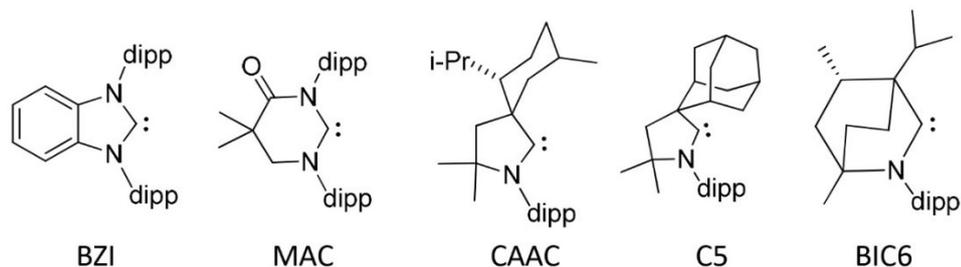


Рисунок 41. Структурные формулы карбенов, используемых для дизайна ТАЗФ-эмиттеров Ag(I).

Расчеты методом TD-DFT показали, что возбуждение в комплексах $[\text{Ag}(\text{L})(\text{Cz})]$ происходит за счет переноса заряда от карбазола к карбеновому лиганду. Хотя вклад атома

Ag(I) в возбужденные состояния составляет не более 10%, именно он обеспечивает эффективный интерлигандный перенос заряда ($\epsilon \approx 1000\text{--}10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Для всех комплексов авторы выделяют возбужденные состояния с межлигандным ($^1,^3\text{CT}$) и внутрелигандным переносом заряда (^3LE , карбазолат) [112-115]. Так, электронная структура комплекса $[\text{Ag}(\text{BZI})(\text{Cz})]$ содержит три низших возбужденных уровня ^1CT , ^3CT и ^3Cz . При этом ^3Cz является самым низкоэнергетическим состоянием и лежит на 0.06 эВ (290 cm^{-1}) ниже состояния ^3CT . Сила осциллятора в $[\text{Ag}(\text{BZI})(\text{Cz})]$ $f(S_0 \rightarrow S_1) = 0.078$ сравнима с комплексами $[\text{Ag}(\text{C5})(\text{Cz})]$ и $[\text{Ag}(\text{C5})(t\text{-BuCz})]$, для которых $f(S_0 \rightarrow S_1) = 0.0783$ и 0.0938 , соответственно [115]. Значения $f(S_0 \rightarrow S_1)$ согласуются с низким коэффициентом экстинкции в спектрах поглощения серебра ($\epsilon = 0.3\text{--}1.16 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [114].

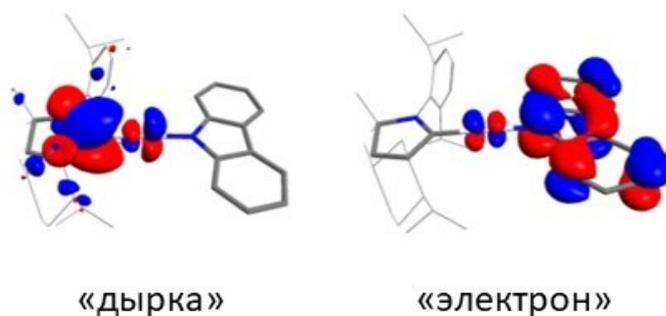


Рисунок 42. Типичный вид граничных орбиталей комплексов КМА на примере $[\text{Ag}(\text{CAAC})(\text{Cz})]$. Рассчитанные методом НТО, орбитали соответствуют ВЗМО («дырка») и НСМО («электрон»). Относительные размеры атомных орбиталей качественно отражают их вклады в НТО [112].

Спектры поглощения КМА комплексов включают НЭ полосы, которые обусловлены переносом заряда $L(\text{M})L'\text{CT}$ либо внутрелигандными переходами карбазолатного лиганда. При увеличении полярности растворителя наблюдается сильный гипсохромный сдвиг полосы $L(\text{M})\text{LCT}$ ($\approx 60 \text{ nm}$ для $[\text{Ag}(\text{VIC6})(\text{Cz})]$, Рисунок 43а). В случае малополярных растворителей (метилциклогексан) также можно видеть полосы ^3LC (300–375 нм, Рисунок 43б, синяя полоса).

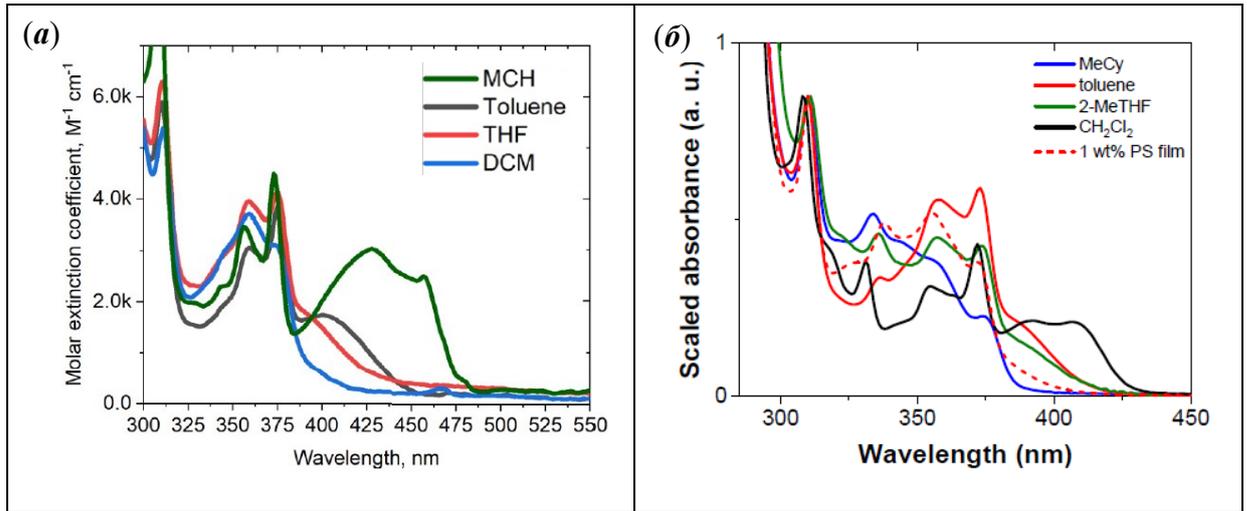


Рисунок 43. Спектры поглощения $[\text{Ag}(\text{BIC6})(\text{Cz})]$ (а), $[\text{Ag}(\text{BZI})(\text{Cz})]$ (б), в различных растворителях. МСН/MeCy – метилциклогексан, DCM – CH_2Cl_2 [113, 114].

Спектры эмиссии КМА комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ в растворах представляют собой широкие бесструктурные полосы с $\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}550$ нм. Авторы приписывают их состояниям с переносом заряда $^1,^3\text{CT}$. Кроме того, спектры замороженного раствора $[\text{Ag}(\text{BIC6})(\text{Cz})]$ в 2-метилТГФ при 77 К показывают резкое изменение структуры полос и гипсохромный сдвиг по сравнению с раствором комплекса при 300 К. Это связано с изменением природы эмиссии с $^1,^3\text{CT}$ на ^3Cz – внутрилигандный перенос заряда карбазолатного лиганда (Рисунок 44а).

На примере спектров ФЛ $[\text{Ag}(\text{C5})(\text{Cz})]$ и $[\text{Ag}(\text{C5})(\text{t-BuCz})]$ было показано, что λ_{max} для кристаллического производного t-BuCz отличаются от такового для раствора почти на 100 нм, тогда как полосы измельченного образца и пленки $[\text{Ag}(\text{C5})(\text{t-BuCz})]$ имеют схожие профили эмиссии (Рисунок 44б).

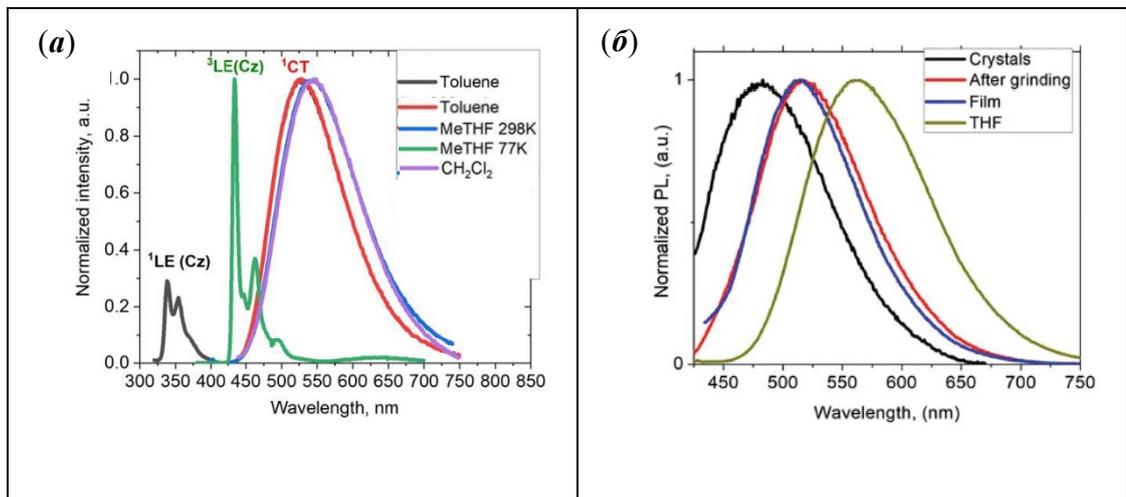


Рисунок 44. Спектры эмиссии $[\text{Ag}(\text{BIC6})(\text{Cz})]$ (а) и $[\text{Ag}(\text{C5})(\text{t-BuCz})]$ в различных агрегатных состояниях (б) [113, 115].

Основные люминесцентные характеристики и кинетические параметры $[\text{Ag}(\text{L})(\text{Cz})]$ приведены ниже для растворов 2-метилТГФ и допированных пленок ПС (Таблица 5, Таблица 6). Так, в растворе 2-метилТГФ большинство соединений показывают высокие квантовые выходы ФЛ и короткое время жизни при комнатной температуре ($\tau = 0.3\text{--}3$ мкс, Таблица 5). На примере $[\text{Ag}(\text{MAC})(\text{Cz})]$ и $[\text{Ag}(\text{CAAC})(\text{Cz})]$ авторы показали, что эффективность ФЛ определяется стерической затрудненностью карбена, а также расстояние карбен-карбазолат $\text{C}(\text{C}:)\text{--}\text{N}(\text{Cz})$; значения $\Phi_{\text{PL}} = 0.06$ и 0.71 , соответственно [112].

В допированных пленках ПС КМА комплексы, как правило, проявляют выраженный риджидохромизм. Например, при охлаждении образцов в пленках ПС, наблюдается увеличение времени жизни ФЛ при 77 К на порядок (Таблица 6). Тем не менее, это незначительное изменение по сравнению с данными для замороженных растворов. Согласно авторам, за счет малой разницы энергий между ^3Cz и $^1,^3\text{CT}$ при 300 К в растворе можно наблюдать вклад обоих типов уровней в комплексах $[\text{Ag}(\text{BZI})(\text{Cz})]$, $[\text{Ag}(\text{MAC})(\text{Cz})]$ и $[\text{Ag}(\text{CAAC})(\text{Cz})]$. Однако в замороженных растворах наблюдается только эмиссия из состояния ^3Cz [112, 114].

Кроме того, на примере $[\text{Ag}(\text{BZI})(\text{Cz})]$ показано, что τ эмиссии может определяться конформационной изомерией. Согласно авторам, в жестких средах возможно одновременное существование копланарной и закрученной конформаций, что обуславливает биэкспоненциальный характер затухания ФЛ в допированных пленках (Таблица 6, Рисунок 45). В то же время в растворных спектрах наблюдается только время жизни для закрученной формы (Таблица 5).

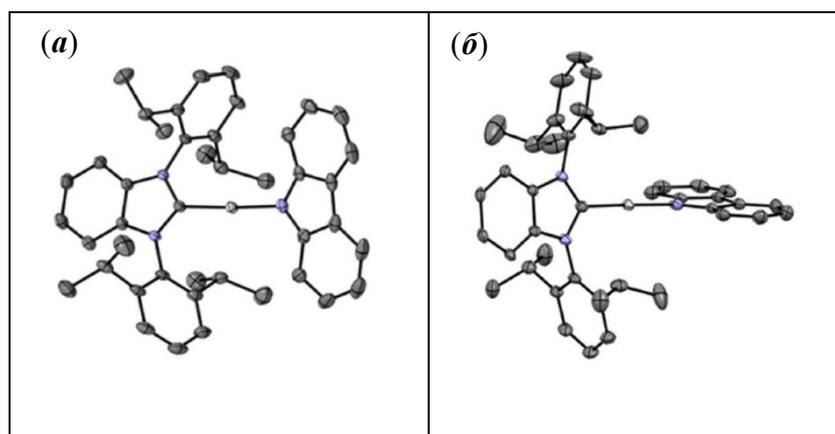


Рисунок 45. Копланарная (а) и закрученная (б) конформации $[\text{Ag}(\text{BZI})(\text{Cz})]$.

Таблица 5. Эмиссионные свойства комплексов в растворах 2-метилТГФ.

	$\lambda_{300\text{K}}$, нм	$\tau_{300\text{K}}$, мкс	Φ_{PL}	$k_r, 10^5$ с^{-1}	$k_{\text{nr}}, 10^5$ с^{-1}	$\lambda_{77\text{K}}$, нм	$\tau_{77\text{K}}$, мкс	k_{ISC} ($S_1 \rightarrow T_1$), 10^{10}с^{-1}
[Ag(MAC)(Cz)]	568	0.04	0.06	15	270	434	9900	0.63
[Ag(CAAC)(Cz)]	512	0.37	0.71	19	7.8	432	21000	0.71
[Ag(BIC6)(Cz)] ^a	526	0.5	0.82	16.4	3.6	-	-	-
[Ag(BZI)(Cz)]	476	5.66	0.19	0.34	1.4	432	20000	-
[Ag(C5)(Cz)] ^a	521	0.46	0.74	16	6	-	-	-
[Ag(C5)(t-BuCz)] ^a	546	0.305	0.55	18	15	-	-	-

^a – раствор толуола

Таблица 6. Эмиссионные свойства комплексов в допированных пленках.

	$\lambda_{300\text{K}}$, нм	$\tau_{300\text{K}}$, мкс	Φ_{PL}	$k_r, 10^5$ с^{-1}	$k_{\text{nr}}, 10^5$ с^{-1}	$\lambda_{77\text{K}}$, нм	$\tau_{77\text{K}}$, мкс
[Ag(MAC)(Cz)] ^a	512	0.33	0.79	24	6.3	500	7.7
[Ag(CAAC)(Cz)] ^a	472	0.50	1.0	20	<0.20	472	11
[Ag(BIC6)(Cz)] ^b	496	0.9	0.84	9.3	1.7	435, 467, 494	23.5 (90% ³ CT), 274 (10% ³ LE)
[Ag(BZI)(Cz)] ^a	438	0.69 (26%); 5.1 (74%)	0.85	2.2	0.38	434	6600
[Ag(C5)(Cz)] ^b	500	0.358	0.74	10	18	-	-
[Ag(C5)(t-BuCz)] ^b	509	0.368	0.44	12	15	-	-

^a – данные получены в пленке ПС (1%); ^b – данные получены в пленке Zeonex (1%); ^b – данные получены в пленке поли(9-винилкарбазола) (ПВК).

Из зависимостей времен жизни возбужденных состояний от температуры были вычислены значения $\Delta E(S_1-T_1)$, τ фосфоресценции и быстрой флуоресценции (Таблица 7). Наибольший вклад в наблюдаемое время жизни эмиссии вносит $\Delta E(S_1-T_1)$, которое определяется связью между металлом и лигандами, так как уменьшается и разница энергии между уровнями S_1 (¹CT) и T_1 (³CT/³Cz) [112]. В работе Romanov и сотр. также показано влияние межплоскостного угла карбазолат–карбен на $\Delta E(S_1-T_1)$ [115]. Интересно также, что

малая разница энергий $\Delta(^3\text{Cz}-^1,^3\text{CT})$ позволяет в разных случаях наблюдать обратную интеркомбинационную конверсию $^3\text{Cz} \rightarrow ^1\text{CT}$ либо $^3\text{CT} \rightarrow ^1\text{CT}$ [114].

Таблица 7. Значения $\Delta E(S_1-T_1)$ и времена жизни флуоресценции и быстрой флуоресценции для комплексов в пленках ПС.

	$\Delta E(S_1-T_1)$, см^{-1*}	τ_{ph} , МКС	τ_{fl} , нс	τ_{TADF} , МКС
[Ag(MAC)(Cz)]	110	48 ^a	200 ^a	0.33
[Ag(CAAC)(Cz)]	180	36 ^a	95 ^a	0.50
[Ag(BIC6)(Cz)]	-242 ^b	32.9 (64% ³ CT), 5961 (36% ³ LE) ^c	-	0.68
[Ag(BZI)(Cz)]	161 ^c	6600	-	0.69 (26%); 5.1 (74%)
[Ag(C5)(Cz)]	-645 ^d /645 ^e	10.8 ^e	-	0.380 ^{жс}
[Ag(C5)(t-BuCz)]	-484 ^d /645 ^e	20.3 ^e	4 ^{жс}	0.420 ^{жс}

* - в зависимости от комплекса – либо $\Delta E(^3\text{Cz}-^1\text{CT})$, либо $\Delta E(^3\text{CT}-^1\text{CT})$; ^a – рассчитанные значения для 5–300 К; ^b – в пленке Zeonex (1%), рассчитано на основании спектральных данных; ^c – при 77 К; ^e – пленка чистого вещества; ^d – в пленке ПВК; ^e – при 50 К; ^{жс} – рассчитано методом TD-DFT.

1.4. Заключение к литературному обзору

Таким образом, из данных литературного обзора видно огромное разнообразие комплексных соединений серебра(I). Классификация комплексов по типу проявляемой ими люминесценции показывает, что для серебра возможны все известные типы люминесценции, от короткоживущей флуоресценции до фосфоресценции с миллисекундными временами жизни. Люминесценция большинства соединений Ag(I) связана с лигандным окружением, которое может приводить к возникновению новых излучательных переходов, либо – под воздействием структурных факторов в комплексах – изменять собственную (внутрилигандную) эмиссию. Также многие из люминофоров на основе Ag(I) проявляют необычные эмиссионные характеристики, например термо-, механохромизм люминесценции и др.

Тем не менее, несмотря на большое разнообразие имеющихся лигандов для получения люминесцентных комплексов серебра(I), большая часть из них характеризуется малоинтенсивной эмиссией и отличается низкими квантовыми выходами. Кроме того, сложная многокомпонентная эмиссия соединений Ag(I) затрудняет исследование природы

излучательных переходов. Это ограничивает изучение люминесценции качественными наблюдениями, а также часто мешает выявлению функциональных свойств комплексов.

С целью избежать указанных недостатков, мы прибегнули к использованию новых лигандных систем, таких как 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорных лигандов – гетероароматических фосфинов и сульфидов. На наш взгляд, подобное лигандное окружение может привести к получению более эффективной люминесценции и необычным эмиссионным свойствам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы

Использованные в работе коммерчески доступные реактивы и растворители: AgClO_4 (97%, Alfa Aesar), AgBF_4 (98%, Alfa Aesar), AgOTf (98%, Alfa Aesar) AgNO_3 (99.9%, Реактив), 2-(methylthio)pyrazine (99%, Alfa Aesar), -pyridine (98%, TCI), -thiazole (98%, Alfa Aesar), -benzothiazole (>98%, TCI), PPh_3 (>95%, TCI), Li (металлический, Acros), CH_3I ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (98%, Acros Organics), PPh_2H (98%, Sigma-Aldrich), n-BuLi (2.5 М в гексане, Aldrich), MeCN (0 сорт, Криохром), CH_2Cl_2 (ч, Экохим), CHCl_3 (хч, Химреактив), EtOH (96%, ООО «Кемеровская фармацевтическая компания»), ТГФ (ч, Реахим). 2-(Метилтио)- и 2-(этилтио)пиримидин были получены реакцией коммерчески доступного 2-тиопиримидина (>97%, TCI) с метил- или этилйодидом по ранее известной методике [116]. 6-Метил-2-(метилтио)пиримидин, 4-циклогексил- и 4-(трет-бутилметил)-2-(метилтио)хиолин и все прочие 1,3-N,S лиганды были получены по разработанным методикам [117, 118] и предоставлены нам коллегами из ИРИХ СО РАН. $\text{Ag}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ был получен реакцией AgNO_3 и $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$. Дифенил(2-пиразил)- и -(2-пиримидил)фосфины были получены из 2-хлорпиримидина (95%, Sigma-Aldrich) и хлорпиразина ($\geq 95\%$, TCI), соответственно, по известным в литературе методикам [119, 120]. Работа с солями Ag(I) проводилась в защищенном от света месте. Воздухо- и влагочувствительные реакции проводились в атмосфере аргона с предварительно дегазированными растворителями.

2.2 Оборудование

Рентгеноструктурные исследования (РСА) проводились на монокристаллических дифрактометрах Bruker Каппа Apex II CCD, Agilent Xcalibur и Bruker D8 Venture. Дифрактометр Agilent Xcalibur оснащен двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканы с шагом 0.5°). Автоматизированный дифрактометр Bruker D8 Venture оснащен детектором CMOS PHOTON III и источником $\text{I}\mu\text{S 3.0}$ ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, φ - и ω -сканы). Сбор данных, интегрирование и определение параметров элементарной ячейки, а также коррекция поглощения по интенсивностям эквивалентных отражений проводились с использованием программ APEX2, APEX3 и SAINT [121] либо CrysAlisPro [122]. Структуры были решены алгоритмом двойного пространства (SHELXT [123]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL [124]) в анизотропном приближении (кроме атомов водорода). Для сильно разупорядоченных фрагментов была применена процедура PLATON/SQUEEZE [125].

ИК спектры записаны на приборе Bruker Scimitar FTS 2000 в KBr в диапазоне 4000–400 см⁻¹. РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α излучение, Ni фильтр, диапазон $3 - 35^\circ 2\theta$, шаг $0.03^\circ 2\theta$, накопление 5 с.). Индицирование дифрактограмм проводили по симулированным данным монокристалльного эксперимента. Элементный CHN анализ проводился в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе Macro Cube Analyzer. Термогравиметрический анализ (ТГА, ДТА) проводился в закрытом тигле из Al₂O₃ в потоке He со скоростью нагрева 10 °C/мин⁻¹ на приборе Netzsch STA 449 F1 Jupiter STA. ЯМР спектры были записаны на спектрометре NMR Bruker AV-500 на рабочих частотах 500.13 и 202.46 МГц.

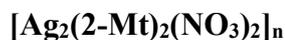
Спектры возбуждения и эмиссии регистрировались на спектрометре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждающим модулем обнаружения фотонов PC177CE-010, оснащенный фотоумножителем R2658. Спад эмиссии регистрировались на том же приборе. Абсолютные значения квантового выхода (Φ_{PL}) определялись с помощью интегрирующей сферы Fluorolog 3 Quanta-phi. Квантовые выходы люминесценции (QY) при 77 К измерялись относительно квантового выхода того же образца при 300 К. Относительные квантовые выходы калибровались с помощью абсолютных значений QY, измеренных при 77 К. Температурные зависимости люминесценции проводились с помощью оптических криостатов Optistat DN (Oxford Instruments).

2.3 Синтез комплексных соединений

2.3.1. Комплексы Ag(I) с 2-(метилтио)тиазолом



К раствору 2-(метилтио)тиазола (39 мг, 0.30 ммоль) в MeCN (1.5 мл) добавили AgNO₃ (25 мг, 0.15 ммоль) и перемешивали в течение 10 мин. Диэтиловый эфир (6 мл) наслаивали на полученный раствор до выпадения осадка. Кристаллизацию проводили охлаждением маточного раствора при 0 °C в течение 1 дня. Бесцветный порошок. Выход: 39 мг (77%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 964 (сл), 978 (сл), 1032 (сл), 1092 (ср), 1152 (сл), 1298 (ср), 1377 (оч. сил), 1437 (сл), 1499 (сл), 1645 (оч. сл), 1740 (оч. сл), 1763 (оч. сл), 2270 (оч. сл), 2398 (оч. сл), 2743 (оч. сл), 2922 (оч. сл), 3001 (оч. сл), 3096 (сл), 3476 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для C₈H₁₀Ag₂N₄O₆S₄ (599.76) C, 16.0; H, 1.7; N, 9.3; S, 21.3. Найдено: C, 16.3; H, 1.7; N, 9.3; S, 21.0.



К раствору 2-(метилтио)тиазола (39 мг, 0.30 ммоль) в MeCN (0.5 мл), добавили AgNO₃ (50 мг, 0.29 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. К полученному

раствору добавили диэтиловый эфир (5 мл), образовавшийся осадок центрифугировали и сушили на воздухе. Монокристаллы были выращены методом паровой диффузии диэтилового эфира в раствор MeCN при 23 °C в течение 3 дней. Бесцветный порошок. Выход: 80 мг (90%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 494 (оч. сл), 600 (сл), 712 (сл), 826 (сл), 866 (оч. сл), 964 (сл), 976 (оч. сл), 1028 (сл), 1055 (сл), 1092 (оч. сл), 1153 (оч. сл), 1302 (сл), 1385 (оч. сил), 1477 (сл), 1495 (сл), 1638 (оч. сл), 1763 (оч. сл), 2396 (оч. сл), 2926 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4$ (599.76) C, 16.0; H, 1.7; N, 9.3; S, 21.3. Найдено: C, 16.1; H, 1.8; N, 9.4; S, 21.3.



К раствору 2-(метилтио)тиазола (47 мг, 0.36 ммоль) в EtOH (3 мл) добавили AgNO_3 (60 мг, 0.35 ммоль), и смесь перемешивали при 50 °C в течение 10 мин. Реакционную смесь отфильтровали, и добавили к фильтрату Et_2O (8 мл). Суспензию центрифугировали, осадок сушили на воздухе. Бесцветный порошок. Выход: 95 мг (91%). Монокристаллы были выращены методом паровой диффузии диэтилового эфира в растворе этанола при 23 °C в течение примерно 3 ч. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 496 (оч. сл), 600 (сл), 710 (сл), 746 (сл), 826 (сл), 866 (оч. сл), 964 (сл), 1028 (сл), 1055 (сл), 1094 (сл), 1153 (сл), 1302 (сл), 1379 (оч. сил), 1477 (сл), 1495 (сл), 1763 (сл), 2396 (оч. сл), 2926 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ag}_4\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_8$ (1235.54) C, 15.5; H, 1.9; N, 9.0; S, 20.7. Найдено: C, 15.4; H, 1.7; N, 9.1; S, 20.5.



К раствору 2-Mbt (56 мг, 0.31 ммоль) в MeCN (0.5 мл) добавили AgNO_3 (52 мг, 0.31 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Образовавшийся осадок центрифугировали и сушили на воздухе. Монокристаллы были выращены путем выдерживания маточного раствора при 0 °C в течение 1 дня. Бесцветные кристаллы. Выход: 101 мг (83%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 430 (сл), 723 (сл), 758 (сил), 824 (сл), 964 (сл), 1007 (сл), 1080 (сл), 1124 (оч. сл), 1238 (сл), 1310 (сл), 1383 (оч. сил), 1429 (сл), 1460 (сл), 2928 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_4$ (781.84) C, 30.6; H, 2.6; N, 10.7; S, 16.3. Найдено: C, 30.6; H, 2.7; N, 10.7; S, 16.1.



AgNO_3 (44 мг, 0.26 ммоль) и MeSCbm (67 мг, 0.27 ммоль) растворяли в MeCN (1 мл). После 1 мин перемешивания был получен бледно-желтый раствор и бесцветный осадок. После удаления осадка продукт был получен в виде желтых кристаллов осаждением из

маточного раствора Et₂O (10 мл). Монокристаллы были выращены наслоением эфира на раствор продукта в CH₃CN.

[Ag₂(PhCbm)₂(NO₃)₂]_n

AgNO₃ (39 мг, 0.23 ммоль) и PhCbm (64.7 мг, 0.23 ммоль) растворяли в MeCN (1 мл), и смесь перемешивали в течение 1 мин. Образовался бирюзовый раствор и бесцветный осадок. Смесь отфильтровали, и продукт осадили Et₂O (8–10 мл) для получения твердого продукта. После этого маточный раствор удаляли, продукт сушили на воздухе. Оранжевый порошок. Выход: 75 мг (73%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 503 (ср), 650 (ср), 692 (сил), 754 (сил), 826 (ср), 907 (сил), 947 (сил), 970 (сил), 1036 (сил), 1072 (сил), 1099 (сил), 1161 (сил), 1182 (сил), 1240 (оч. сил), 1290 (оч. сил), 1385 (ср), 1423 (сил), 1447 (оч. сил), 1497 (сил), 1528 (оч. сил), 1553 (сил), 1603 (ср), 1668 (сил), 1734 (сл), 3119 (сл). Элем. анализ, рассчитано для C₁₂H₁₃AgN₄O₄S₂ (447.94) С, 32.1; Н, 2.9; N, 12.5; S, 14.3. Найдено: С, 32.3; Н, 3.1; N, 12.6; S, 14.3.

2.3.2. Комплексы Ag(I) с 2-(метилтио)пиридинами

[Ag(PySMe)₂(ClO₄)]

К раствору PySMe (77 мг, 0.62 ммоль) в CH₃CN (1 мл) добавили AgClO₄ (64 мг, 0.31 ммоль), и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 мин. Продукт получили осаждением раствора диэтиловым эфиром Et₂O (3 мл), центрифугировали и сушили на воздухе. Выход: 115 мг (81%). Бесцветный порошок. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 401 (сл), 482 (сл), 627 (сил), 712 (сл), 733 (сл), 758 (ср), 941 (сл), 964 (сл), 986 (сл), 1088 (оч. сил), 1109 (оч. сил), 1126 (оч. сил), 1144 (сил), 1279 (сл), 1414 (ср), 1435 (сл), 1454 (ср), 1557 (ср), 1582 (ср), 2926 (сл), 2995 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для C₁₂H₁₄AgClN₂O₄S₂ (455,91): С, 31.5; Н, 3.1; N, 6.1; S, 14.0; найдено С, 31.7; Н, 3.2; N, 6.2; S, 13.8.

[Ag₂(PySMe)₂(MeCN)₄(ClO₄)₂]

К раствору PySMe (39 мг, 0.31 ммоль) в CH₃CN (1 мл) добавили AgClO₄ (64 мг, 0.31 ммоль), и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 мин. Бесцветные кристаллы продукта получили путем диффузии паров Et₂O в полученный раствор CH₃CN при 6 °С в течение ночи. Выход: 60 мг (46%). Бесцветные кристаллы, легко десольватируются. Элем. анализ, рассчитано для десольватированного образца: C₁₂H₁₄Ag₂Cl₂N₂O₈S₂ (661.77): С, 21.7; Н, 2.1; N, 4.2; S, 9.6; найдено С, 21.6; Н, 2.0; N, 4.4; S, 9.8.

[Ag(PySMe)₂(OTf)]

К раствору PySMe (60 мг, 0.48 ммоль) в CH₃CN (0.5 мл) добавили AgOTf (65 мг, 0.25 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 мин и к полученному раствору добавляли Et₂O (3 мл). Полученную суспензию центрифугировали и высушивали на воздухе. Выход: 74 мг (58%). Бесцветный порошок. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 482 (оч. сл), 521 (ср), 579 (сл), 654 (сил), 762 (сл), 1036 (сил), 1128 (сл), 1173 (сил), 1250 (оч. сил), 1275 (сил), 1416 (сл), 1454 (сл), 1558 (сл), 1582 (сл), 1626 (сл), 2926 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для C₁₃H₁₄AgF₃N₂O₃S₃ (505,92): C, 30.8; H, 2.8; N, 5.5; S, 19.0; найдено C, 31.0; H, 2.7; N, 5.6; S, 18.9.

[Ag₂(PySMe)₂(NO₃)₂]_n

К раствору PySMe (110 мг, 0.88 ммоль) в CH₃CN (1 мл) добавили AgNO₃ (150 мг, 0.89 ммоль), и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Образовавшийся продукт был осажден Et₂O (5 мл), полученную суспензию центрифугировали, центрифугат отделяли, а осадок сушили на воздухе. Выход: 220 мг (84%). Бесцветный порошок. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 403 (ср), 484 (ср), 633 (сл), 762 (сил), 818 (ср), 881 (сл), 961 (ср), 984 (ср), 1005 (ср), 1036 (ср), 1051 (сл), 1094 (оч. сл), 1126 (сл), 1157 (сл), 1281 (сил), 1304 (21s), 1352 (оч. сил), 1377 (оч. сил), 1425 (сил), 1458 (сил), 1558 (ср), 1582 (сил), 1742 (сл), 1751 (сл), 2930 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для C₁₂H₁₄Ag₂N₄O₆S₂ (293.92): C, 24.4; H, 2.4; N, 9.5; S, 10.9; найдено: C, 24.5; H, 2.5; N, 9.3; S, 10.9.

[Ag₃(MePySMe)₂(NO₃)₃]_n

К смеси AgNO₃ (310 мг, 1.84 ммоль) и MePySMe (130 мг, 0.93 ммоль) добавили CH₃CN (1 мл) и перемешивали суспензию до растворения реагентов. Затем к раствору добавляли Et₂O (4 мл), суспензию центрифугировали, а осадок отделяли от центрифугата и высушивали на воздухе. Выход: 402 мг (84%). Бесцветный порошок. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 430 (оч. сл), 675 (оч. сл), 727 (оч. сл), 777 (сл), 826 (ср), 868 (оч. сл), 968 (оч. сл), 1161 (сл), 1385 (оч. сил), 1433 (сил), 1568 (сл), 1580 (сл), 1763 (сл), 2396 (оч. сл), 2426 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для C₁₄H₁₈Ag₃N₅O₉S₂ (784.77): C, 21.3; H, 2.3; N, 8.9; S, 8.1; Найдено C, 21.5; H, 2.3; N, 8.7; S, 8.2.

2.3.3. Комплексы Ag(I) с другими 1,3-N,S лигандами

[Ag₄(PymSMe)₄(NO₃)₄]_n

К раствору PymSMe (27 мг, 0.21 ммоль) в CH₃CN (0.5 мл) при перемешивании добавили AgNO₃ (36 мг, 0.21 ммоль) при комнатной температуре. После выпадения

твёрдого бесцветного вещества раствор удаляли, а осадок сушили на воздухе. Выход: 48 мг (77%). Бесцветный порошок. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 445 (сл), 476 (сл), 638 (сл), 708 (сл), 750 (ср), 768 (ср), 800 (сл), 816 (сл), 825 (сл), 833 (сл), 962 (сл), 972 (сл), 1038 (сл), 1097 (оч. сл), 1161 (сл), 1172 (сл), 1184 (сл), 1205 (сл), 1267 (сл), 1296 (ср), 1379 (оч. сил), 1435 (сил), 1549 (ср), 1568 (сил), 1753 (оч. сл), 1763 (сл), 2027 (оч. сл), 2362 (сл), 2395 (сл), 2929 (оч. сл), 3037 (оч. сл), 3068 (сл). Элем. анализ, рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Ag}_4\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (1194.70): С, 21.0; Н, 2.3; N, 14.0; S, 10.7; Найдено С, 20.8; Н, 2.2; N, 14.4; S, 10.9.

$[\text{Ag}_2(\text{PymSEt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$

Синтез аналогичен получению $[\text{Ag}_4(\text{PymSMe})_4(\text{NO}_3)_4]_n$, но с использованием PymSEt (29 мг, 0.21 ммоль) и AgNO_3 (36 мг, 0.21 ммоль). Выход: 53 мг (82%). Бесцветный порошок. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 446 (оч. сл), 476 (сл), 629 (ср), 660 (оч. сл), 746 (ср), 773 (ср), 800 (сл), 826 (ср), 968 (сл), 1055 (оч. сл), 1092 (оч. сл), 1192 (ср), 1206 (ср), 1256 (сл), 1279 (сл), 1381 (оч. сил), 1547 (сил), 1566 (сил), 1763 (сл), 2365 (оч. сл), 2396 (оч. сл), 2423 (оч. сл), 2930 (сл), 2970 (сл), 3034 (оч. сл), 3115 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (617.87): С, 23.2; Н, 2.6; N, 13.6; S, 10.3; Найдено: С, 23.2; Н, 2.4; N, 13.5; S, 10.5.

$[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{t-Bu}})_2(\text{NO}_3)_2]$

К смеси 2-MeSQn^{t-Bu} (110 мг, 0.45 ммоль) и AgNO_3 (76 мг, 0.45 ммоль) добавили CH_3CN (1 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Образовавшийся раствор осадили Et_2O (8 мл), суспензию центрифугировали, центрифугат отделяли, а полученный осадок сушили на воздухе. Выход: 154 мг (83%). Бесцветный порошок. Монокристаллы были получены наслоением Et_2O на раствор комплекса в CH_3CN . ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 602 (сл), 735 (сл), 764 (сил), 789 (сл), 826 (сл), 864 (сл), 899 (сл), 924 (сл), 932 (оч. сл), 937 (сл), 966 (оч. сл), 1024 (оч. сл), 1032 (оч. сл), 1053 (оч. сл), 1099 (ср), 1150 (ср), 1165 (сл), 1231 (сл), 1298 (ср), 1385 (оч. сил), 1549 (ср), 1589 (сил), 1612 (сл), 1763 (оч. сл), 2426 (оч. сл), 2866 (сл), 2951 (ср). Элем. анализ, рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (828.03): С, 43.4; Н, 4.6; N, 6.8; S, 7.7; Найдено: С, 43.3; Н, 4.5; N, 7.0; S, 7.5.

$[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}})_2(\text{NO}_3)_2]$

Комплекс был получен аналогично $[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{t-Bu}})_2(\text{NO}_3)_2]$ с использованием лиганда 2-MeSQn^{t-Bu} (115 мг, 0.45 ммоль) и AgNO_3 (76 мг, 0.45 ммоль). Выход: 160 мг (83%). Бесцветный порошок. Монокристаллы были получены наслоением Et_2O на раствор комплекса в CH_3CN . ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 455 (сл), 555 (сл), 615 (сл), 648 (сл), 754 (сил),

860 (сл), 868 (ср), 928 (сл), 991 (сл), 1032 (ср), 1121 (сл), 1167 (сл), 1294 (сил), 1325 (ср), 1385 (оч. сил), 1551 (сил), 1582 (сил), 1616 (сл), 1732 (оч. сл), 1753 (оч. сл), 2313 (оч. сл), 2426 (оч. сл), 2847 (ср), 2916 (ср), 2928 (ср), 2976 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для $C_{32}H_{38}Ag_2N_4O_6S_2$ (852.03): С, 45.0; Н, 4.5; N, 6.6; S, 7.5; Найдено: С, 45.1; Н, 4.5; N, 6.4; S, 7.7.

$[Ag_2(PyrSMe)_2(ClO_4)]_n(ClO_4)_n$

К раствору $AgClO_4$ (137 мг, 0.67 ммоль) в MeCN (1 мл) добавили 2-(метилтио)пиразин (84 мг, 0.67 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин. Полученный раствор фильтровали, затем наслаивали на фильтрат Et_2O (6 мл). Выход: 210 мг (95%). Бесцветные кристаллы. Для получения монокристаллов раствор оставляли на ночь при 5 °С. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 413 (сл), 432 (оч. сл), 494 (оч. сл), 625 (сил), 696 (оч. сл), 741 (сл), 762 (сл), 843 (ср), 974 (ср), 1084 (оч. сил), 1144 (сил), 1292 (сл), 1393 (сл), 1441 (сл), 1466 (сл), 1508 (сл). Элем. анализ, рассчитано для $C_{10}H_{12}Ag_2Cl_2N_4O_8S_2$ (663.76): С, 18.0; Н, 1.8; N, 8.4; S, 9.6 Найдено: С, 18.2; Н, 1.9; N, 8.5; S, 9.8.

2.3.4. Металл-органические координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина

$\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$

К $AgBF_4$ (100 мг, 0.52 ммоль) и дифенил(2-пиразил)фосфину (136 мг, 0.52 ммоль) добавили ацетонитрил (5 мл) и перемешивали реакционную смесь в течение 1 мин до получения чистого раствора. Затем продукт осаждали путем добавления диэтилового эфира (20 мл) к раствору CH_3CN . Растворитель над осадком декантировали, продукт сушили на воздухе. Бесцветный порошок. Выход: 223 мг (85%). Монокристаллы были получены диффузией паров Et_2O в раствор продукта в CH_3CN . ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 397 (сл), 442 (ср), 507 (ср), 521 (ср), 694 (сил), 746 (сил), 853 (сл), 997 (сил), 1036 (оч. сил), 1061 (оч. сил), 1096 (оч. сил), 1142 (ср), 1165 (ср), 1287 (сл), 1396 (ср), 1437 (сил), 1452 (сл), 1481 (ср), 1632 (сл), 2270 (сл), 2938 (сл), 3059 (сл). Элем. анализ, рассчитано для $C_{18}H_{16}AgBF_4N_3P$ (499.99); С, 43.2; Н, 3.2; N, 8.4. Найдено: С, 43.4; Н, 3.1; N, 8.4.

$\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](OTf)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$ и монокристаллы комплекса были приготовлены аналогичным образом с использованием $AgOTf$ (103 мг, 0,40 ммоль) и дифенил(2-пиразил)фосфина (106 мг, 0,40 ммоль). Бесцветный порошок. Выход: 174 мг (91%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 442 (ср), 505 (сил), 517 (сил), 573 (ср), 637 (оч. сил), 692 (сил), 745 (сил), 851 (сл), 932 (сл), 997 (ср), 1028 (оч. сил), 1057 (ср), 1097 (ср), 1157 (сил), 1225 (оч. сил), 1242 (оч. сил), 1277 (оч. сил), 1396 (ср), 1437 (сил), 1481 (ср), 1574 (сл), 1585 (оч.

сл), 1634 (сл), 1902 (оч. сл), 1977 (оч. сл), 2274 (сл), 2303 (сл), 2938 (сл), 3059 (ср). Элем. анализ, рассчитано для $C_{19}H_{16}AgF_3N_3O_3PS$ (560.97); С, 40.6; Н, 2.9; N, 7.5; S, 5.7. Найдено: С, 40.4; Н, 3.0; N, 7.4; S, 5.9.

$\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ и монокристаллы комплекса были приготовлены аналогичным образом с использованием $AgClO_4$ (147 мг, 0.66 ммоль) и дифенил(2-пиразил)фосфина (173 мг, 0.66 ммоль). Бесцветный порошок. Выход: 265 мг (79%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 442 (сл), 507 (ср), 519 (ср), 623 (сил), 692 (сил), 746 (сил), 854 (оч. сл), 928 (сл), 997 (ср), 1096 (оч. сил), 1163 (ср), 1287 (оч. сл), 1314 (оч. сл), 1331 (оч. сл), 1396 (ср), 1437 (ср), 1458 (сл), 1479 (сл), 1578 (оч. сл), 1630 (оч. сл), 1653 (оч. сл), 3057 (сл). Элем. анализ, рассчитано для $C_{18}H_{16}AgClN_3O_4P$ (512.63); С, 42.2; Н, 3.2; N, 8.2. Найдено: С, 42.3; Н, 3.1; N, 8.3.

$[Ag_2(PyrPPh_2)_2](BF_4)_2$ был синтезирован нагреванием $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$ (29 мг) при 170 °С в вакууме в течение 10 мин. Затем образец охлаждали до комнатной температуры при атмосферном давлении. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 446 (ср), 494 (ср), 505 (ср), 521 (ср), 692 (сил), 745 (сил), 851 (сл), 997 (сил), 1034 (оч. сил), 1057 (оч. сил), 1097 (оч. сил), 1142 (ср), 1167 (ср), 1287 (сл), 1396 (ср), 1437 (сил), 1454 (сл), 1481 (сл), 1628 (сл), 3057 (сл). Элем. анализ, рассчитано для $C_{16}H_{13}AgBF_4N_2P$ (458.93); С, 41.9; Н, 2.9; N, 6.1. Найдено: С, 41.7; Н, 3.0; N, 6.2.

Комплекс $[Ag_4(PyrPPh_2)_4](ClO_4)_4$ был синтезирован при суспензировании $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ (100 мг, 0.17 ммоль) в $CHCl_3$ или CH_2Cl_2 (1-2 мл) в течение 6 ч. Ход реакции контролировался по изменению цвета люминесценции твердого продукта. По окончании реакции растворитель декантировали, а твердый продукт сушили на воздухе. Выход: 89 мг (96%). Монокристаллы продукта были получены выдерживанием монокристаллов $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ в CH_2Cl_2 . ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 442 (сл), 505 (ср), 523 (ср), 623 (ср), 692 (ср), 746 (ср), 853 (сл), 926 (оч. сл), 999 (сл), 1013 (сл), 1097 (оч. сил), 1290 (оч. сл), 1314 (оч. сл), 1331 (оч. сл), 1393 (сл), 1437 (ср), 1456 (сл), 1481 (сл), 1630 (сл), 1973 (оч. сл), 3057 (сл). Элем. анализ, рассчитано для $C_{64}H_{52}Ag_4Cl_4N_8O_{16}P_4$ (1886.29); С, 40.8; Н, 2.8; N, 5.9. Найдено: С, 40.9; Н, 2.9; N, 6.1.

2.3.5. Другие комплексы Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина

$[Ag_4Cl_4(PyrPPh_2)_4]$

Хлорид серебра(I) (56 мг, 0.39 ммоль) прибавляли к раствору $PyrPPh_2$ (100 мг, 0.38 ммоль) в CH_2Cl_2 (1 мл). Затем суспензию разбавляли ДМФА (2 мл) и перемешивали в

течение 10 мин. Непрореагировавший AgCl отфильтровали, продукт из маточного раствора осадили Et₂O (8 мл) и высушили в вакууме. Бесцветный порошок. Выход: 85 мг (54%). Монокристаллы были получены из насыщенного раствора продукта в ДМФА при 5 °С в течение 24 ч. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 386 (сл), 399 (оч. сл), 420 (сп), 503 (сил), 521 (сил), 619 (сл), 692 (оч. сил), 745 (сил), 847 (сл), 997 (сп), 1011 (сил), 1028 (сл), 1043 (сп), 1070 (сл), 1096 (сп), 1153 (сп), 1180 (сл), 1285 (сп), 1312 (сл), 1329 (сл), 1385 (сил), 1435 (сил), 1479 (сп), 1670 (сл), 1890 (сл), 1960 (сл), 2853 (сл), 2924 (сл), 3053 (сл). Элем. анализ, рассчитано для C₆₄H₅₂Ag₄Cl₄N₈P₄ (1630.35); С, 47.2; Н, 3.2; N, 6.9. Найдено: С, 47.4; Н, 3.3; N, 6.7.

[Ag(PyrPPh₂)NO₃]_n

AgNO₃ (33 мг, 0.20 ммоль) и PyrPPh₂ (51 мг, 0.19 ммоль) растворили в CH₃CN (2 мл) при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 мин до выпадения осадка продукта. Затем смесь фильтровали, а твердое вещество сушили на воздухе. Выход: 65 мг (75%). Бесцветный порошок. Монокристаллы получены диффузией паров Et₂O в насыщенный раствор комплекса в CH₃CN. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 392 (сп), 432 (сп), 503 (сил), 517 (сп), 633 (сл), 696 (сил), 710 (сп), 746 (сил), 756 (сп), 768 (сл), 818 (сл), 847 (сп), 982 (оч. сл), 997 (сл), 1013 (сп), 1053 (сп), 1096 (сил), 1134 (оч. сл), 1163 (сп), 1182 (сл), 1271 (сп), 1290 (сил), 1333 (оч. сил), 1348 (оч. сил), 1393 (сил), 1437 (сил), 1481 (сп), 1518 (оч. сл), 1757 (сл), 3024 (сл), 3059 (сл), 3075 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для: C₁₆H₁₃AgN₃O₃P (432.97); С, 44.3; Н, 3.0; N, 9.7. Найдено: С, 44.4; Н, 2.8; N, 9.7.

[Ag₂(PyrPPh₂)₂(dmf)₂B₁₂H₁₂]_n

Ag₂B₁₂H₁₂ (77 мг, 0.22 ммоль) и PyrPPh₂ (105 мг, 0.40 ммоль) растворили в ДМФА (3 мл) при перемешивании и слабом нагревании в течение 3 мин. Затем продукт осаждали Et₂O (10 мл) и сушили на воздухе. Выход: 167 мг (81%). Розоватый порошок. Монокристаллы получены диффузией паров Et₂O в насыщенный раствор комплекса в ДМФА. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 390 (сл), 430 (сп), 500 (сил), 527 (сп), 633 (сл), 662 (сп), 694 (сил), 750 (сил), 847 (сл), 997 (сл), 1011 (сп), 1026 (сл), 1051 (сп), 1097 (сил), 1130 (сп), 1157 (сл), 1186 (сл), 1254 (сл), 1285 (сл), 1314 (оч. сл), 1333 (оч. сл), 1377 (сп), 1389 (сп), 1408 (сп), 1437 (сил), 1454 (сл), 1481 (сп), 1506 (сл), 1653 (оч. сил), 2345 (сл), 2359 (сл), 2490 (сил), 2860 (сл), 2924 (оч. сл), 3051 (сл), 3075 (оч. сл). Элем. анализ, рассчитано для: C₁₉H₂₆AgB₆N₃OP (516.14) С, 44.2; Н, 5.1; N, 8.1; Найдено: С, 44.4; Н, 5.0; N, 8.0.

2.3.6. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина

[Ag₂(PymPPh₂)₃(NO₃)₂]

Смесь AgNO_3 (10 мг, 0.059 ммоль) и PymPPh_2 (23.3 мг, 0.088 ммоль) растворили в CH_2Cl_2 (2 мл) при перемешивании в течение 1 мин. После полного растворения продукт осаждали Et_2O (7 мл), осадок сушили на воздухе. Монокристаллы получены диффузией паров Et_2O в насыщенный раствор комплекса в CH_2Cl_2 .



AgNO_3 (19 мг, 0.11 ммоль) и PymPPh_2 (30 мг, 0.11 ммоль) растворяли в CH_3CN (9 мл) при перемешивании в течение 5 мин. Последующее осаждение Et_2O (20 мл) дало бесцветный кристаллический порошок. Твердое вещество отфильтровали и высушили на воздухе. Выход: 40 мг (80%). Бесцветный порошок. Монокристаллы получены диффузией паров Et_2O в насыщенный раствор комплекса в CH_3CN . ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 490 (ср), 505 (сил), 521 (сил), 538 (ср), 552 (ср), 642 (ср), 692 (сил), 741 (сил), 750 (ср), 816 (сл), 922 (сл), 999 (ср), 1030 (ср), 1070 (сл), 1097 (ср), 1119 (сл), 1161 (ср), 1177 (ср), 1219 (ср), 1254 (ср), 1298 (сил), 1366 (сил), 1387 (оч. сил), 1435 (сил), 1481 (ср), 1557 (сил), 1564 (сил), 1636 (оч. сл), 2245 (оч. сл), 2928 (оч. сл), 3059 (сл), 3073 (сл). Элем. анализ, рассчитано для: $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Ag}_2\text{N}_7\text{O}_6\text{P}_2$ (909.32): C, 44.9; H, 3.2; N, 10.8; Найдено: C, 44.9; H, 3.1; N, 10.9.



AgOTf (35 мг, 0.14 ммоль) и PymPPh_2 (24 мг, 0.09 ммоль) добавляли в CH_2Cl_2 (5 мл) и перемешивали в течение 10 мин. Полученный чистый раствор осаждали Et_2O (10 мл). Выпало белое твердое вещество, которое отфильтровали и высушили на воздухе. Выход: 42 мг (72%). Бесцветный порошок. Монокристаллы получены диффузией паров Et_2O в насыщенный раствор комплекса в CH_2Cl_2 . ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 492 (сил), 507 (сил), 517 (сил), 575 (ср), 635 (оч. сил), 691 (сил), 743 (ср), 824 (сл), 997 (ср), 1022 (оч. сил), 1092 (ср), 1155 (сил), 1177 (сил), 1231 (оч. сил), 1261 (оч. сил), 1271 (оч. сил), 1287 (оч. сил), 1396 (сил), 1435 (ср), 1481 (сл), 1560 (ср), 1572 (сил), 3026 (сл), 3051 (сл), 3082 (ср), 3138 (сл), 3148 (сл). Элем. анализ, рассчитано для: $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Ag}_{1.5}\text{F}_{4.5}\text{N}_2\text{O}_{4.5}\text{PS}_{1.5}$ (653.87); C, 32.4; H, 2.0; N, 4.3; S, 7.4 Найдено: C, 32.5; H, 2.1; N, 4.2; S, 7.5.



AgOTf (59 мг, 0.14 ммоль) и PymPPh_2 (41 мг, 0.09 ммоль) растворили в CH_3CN (3 мл) при перемешивании в течение 3 мин. Растворитель удаляли в потоке воздуха, а оставляли в течение 2 ч, после чего бесцветное масло затирали с получением белого кристаллического продукта. Выход: 58.4 мг (91%). Бесцветный порошок. Монокристаллы получены диффузией паров Et_2O в насыщенный раствор комплекса в CH_3CN . ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 432 (сл), 492 (ср), 505 (ср), 517 (сил), 575 (ср), 635 (оч. сил), 691 (ср), 741 (ср), 750 (ср), 773

(сл), 820 (сл), 856 (сл), 1024 (оч. сил), 1094 (ср), 1155 (сил), 1231 (оч. сил), 1273 (сил), 1288 (сил), 1395 (сил), 1439 (ср), 1481 (сл), 1553 (ср), 1570 (сил), 2259 (сл), 2278 (оч. сл), 2307 (оч. сл), 2934 (оч. сл), 3080 (сл.). Элем. анализ, рассчитано для: $C_{39}H_{26}Ag_3F_9N_6O_9P_2S_3$ (1375.39); С, 33.9; Н, 2.3; N, 6.1; S, 7.0 Найдено: С, 34.1; Н, 2.1; N, 6.0; S, 7.0.

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

цис-[Pt(PymPPh₂)₂Cl₂]

Смесь PymPPh₂ (171 мг, 0.65 ммоль) и [Pt(COD)Cl₂] (120 мг, 0.32 ммоль) растворили в CH₂Cl₂ (1 мл). После 1 мин перемешивания выпал бесцветный продукт. Затем продукт фильтровали, промывали Et₂O (1×5 мл) и сушили в вакууме. Выход: 200 мг (78%). Монокристаллы получены наслоением Et₂O в насыщенный раствор комплекса в CH₂Cl₂ в течение суток при 5 °С. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ 8.48 (д, J = 4.9 Гц, 4H), 7.82 (м, 8H), 7.48 (т, J = 7.4 Гц, 4H), 7.37 (т, J = 6.8 Гц, 8H), 7.30 (м, 2H). ³¹P{¹H} ЯМР (202 МГц, ДМСО-d₆) δ 15.79 (с, ¹J(Pt-P) = 3860 Гц). ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 426 (сл), 444 (сл), 463 (сл), 496 (сил), 513 (сил), 525 (сил), 532 (оч. сил), 555 (сил), 617 (сл), 631 (ср), 691 (сил), 739 (сил), 748 (ср), 783 (сл), 822 (сл), 988 (сл), 999 (сл), 1028 (сл), 1072 (сл), 1094 (ср), 1105 (сил), 1161 (сл), 1186 (сл), 1267 (сл), 1315 (сл), 1383 (оч. сил), 1437 (сил), 1481 (ср), 1553 (оч. сил), 1587 (сл), 3051 (сл). Элем. анализ, рассчитано для: $C_{32}H_{26}Cl_2N_4P_2Pt$ (793.07): С, 48.4; Н, 3.3; N, 7.1. Найдено: С, 48.5; Н, 3.3; N, 7.0.

[AgPt(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN

Комплекс [Pt(PymPPh₂)₂Cl₂] (102 мг, 0.13 ммоль) и AgNO₃ (69 мг, 0.41 ммоль) растворяли в MeCN (2 мл) при перемешивании в течение 2 мин. Образовавшийся AgCl отфильтровали, и продукт осаждали путем добавления Et₂O (8 мл) к фильтрату с последующей сушкой в вакууме. Выход: 120 мг (92%). Монокристаллы получены диффузией паров Et₂O в насыщенный раствор комплекса в CH₃CN. ИК-спектр (КВг, см⁻¹): 500 (сил), 517 (сил), 530 (сил), 559 (сил), 691 (сил), 743 (ср), 752 (ср), 795 (сл), 818 (сл), 982 (сил), 999 (ср), 1026 (ср), 1096 (сил), 1161 (ср), 1188 (ср), 1263 (оч. сил), 1391 (сил), 1435 (сил), 1481 (сил), 1499 (оч. сил), 1551 (ср), 1560 (сил), 2253 (сл), 2754 (сл), 3061 (сл). Элем. анализ, рассчитано для: $C_{34}H_{29}AgN_8O_9P_2Pt$ (1057.02): С, 38.6; Н, 2.8; N, 10.6; Найдено: С, 38.5; Н, 2.6; N, 10.6.

цис-[Pd(PymPPh₂)₂Cl₂] получен по известной методике из PdCl₂ и PymPPh₂ в ацетонитриле [126].

[AgPd(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN

Цис-[Pd(PymPPh₂)₂Cl₂] (84.5 мг, 0.12 ммоль) и AgNO₃ (61.4 мг, 0.36 ммоль) растворили в ацетонитриле при перемешивании. Образующийся осадок AgCl фильтровали, продукт осаждали добавлением Et₂O к фильтрату. Осадок фильтровали и сушили на воздухе. Монокристаллы были выращены из насыщенного раствора продукта в ацетонитриле.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Координационные соединения Ag(I) с 1,3-N,S-донорными лигандами

К началу данной работы исследования по координационной химии серебра(I) с 1,3-N,S-лигандами были посвящены в основном гетероциклам – азинам и азолам с тиольной группой при атоме углерода в α -положении [127-135], а также бис-гетероарилсульфидам [136-140]. Данные классы соединений является мощным инструментом сборки различных полиядерных комплексов [131, 133], а также координационных полимеров разной мерности [130, 132]. Кроме того, геминальное расположение донорных атомов серы и азота обеспечивают короткие расстояния $Ag \cdots Ag$, что позволяет получать поддерживаемые лигандами аргентофильные взаимодействия. Так, на основе бензимидазол-2-тиола были получены полиядерные кластеры с люминесценцией в ближней ИК [135] и красной областях [127]. На основе 1,3-бис(2-(пиримидил)тиометил)бензола был получен ряд полиядерных структур с различными люминесцентными свойствами [130]. Для 2-тиопиридина известны только смешаннолигандные соединения Ag(I) [141].

3.1.1. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) с 2-(метилтио)тиазолами

Нами были получены комплексы $[Ag_2(2-Mt)_2(MeCN)_2(NO_3)_2]$ и $[Ag_2(2-Mbt)_2(MeCN)_2(NO_3)_2]$, а также слоистые 2D координационные полимеры $[Ag_2(2-Mt)_2(NO_3)_2]_n$ и $[Ag_4(2-Mt)_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]_n$ (2-Mt – 2-(метилтио)тиазол, 2-Mbt – 2-(метилтио)бензотиазол). Все структуры соединений содержат фрагмент $[Ag_2(2-Mt)_2]$, включающий пару атомов серебра, координированных двумя μ_2 -N,S-мостиковыми 2-(метилтио)тиазолами. Комплекс на основе 2-Mbt демонстрирует двухполосную эмиссию, зависимость от длины волны возбуждения.

3.1.1.1. Синтез

Реакция образования комплексов на основе 2-(метилтио)тиазола и $AgNO_3$ быстро протекает при комнатных условиях (≈ 10 мин) и зависит от соотношения реагентов и используемого растворителя. Так, биядерный комплекс $[Ag_2(2-Mt)_2(MeCN)_2(NO_3)_2]$ образуется при соотношении металл/лиганд = 1:2 в ацетонитриле, тогда как 2D КП $[Ag_2(2-Mt)_2(NO_3)_2]_n$ требует эквимолярного соотношения реагентов. При проведении реакции во влажном этаноле, независимо от соотношения металл/лиганд, наблюдается только образование 2D КП $[Ag_4(2-Mt)_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]_n$. При замене 2-Mt на его бензаннелированный аналог – 2-Mbt – мы наблюдаем образование молекулярного комплекса $[Ag_2(2-Mbt)_2(MeCN)_2(NO_3)_2]$, который аналогичен по строению своему тиазольному предшественнику (Схема 9). В данном случае варьирование соотношения $AgNO_3/2-Mbt$ не меняет исхода реакции.

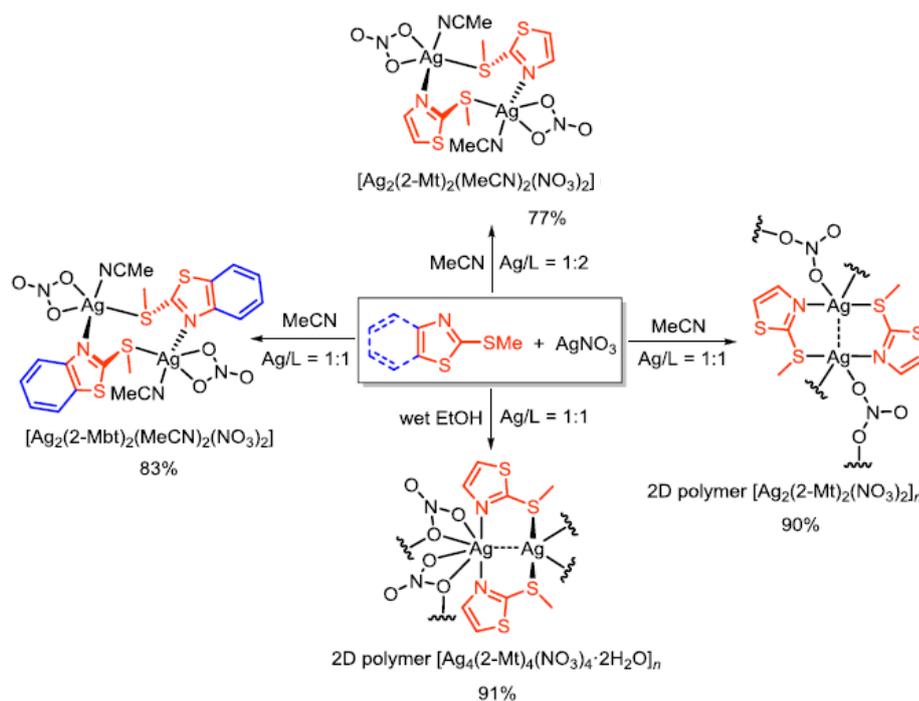


Схема 9. Синтез комплексов и КП Ag(I) на основе 2-(метилтио)тиазолов.

Также на основе $AgNO_3$ были получены два 1D координационных полимера с использованием 5-замещенных 2-(метилтио)тиазолов, содержащих N-фенил, N'-метилкарбамидный (PhCbm) и метил(N,N'-диметил)карбамидотиоатный заместители (MeSCbm). КП на основе Ag(I) были получены прямым взаимодействием лигандов с нитратом серебра(I) в ацетонитриле при комнатной температуре (Схема 10). В отличие от незамещенного 2-(метилтио)тиазола, изменение соотношения реагентов не влияет на ход реакции. Комплекс $[Ag_2(PhCbm)_2(NO_3)_2]_n$ был охарактеризован только методом РСА, при этом получить фазово чистый продукт не удалось (выход реакции не указан).

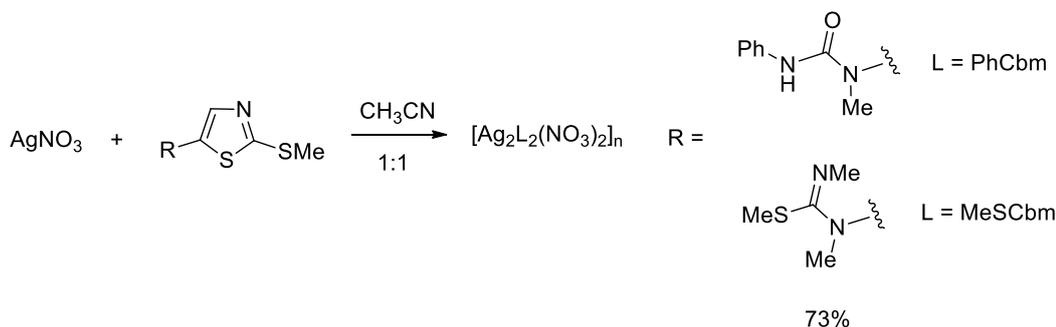


Схема 10. Синтез КП $[Ag_2(PhCbm)_2(NO_3)_2]_n$ и $[Ag_2(MeSCbm)_2(NO_3)_2]_n$.

3.1.1.2. Структура

В основе строения всех комплексов лежит фрагмент $[Ag_2(2-Mt)_2]$, в котором атомы серебра соединены двумя мостиковыми N,S-лигандами по принципу "голова к хвосту", т.е. к каждому атому серебра координировано по одному атому серы и азота каждой молекулы

2-(метилтио)тиазола. Исключением является только комплекс $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где реализуется взаимная ориентация "голова к голове". У координационных полимеров $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ и $[\text{Ag}_4(2\text{-Mt})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ также наблюдаются короткие расстояния $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$, указывающие на возможные аргентофильные взаимодействия (2.9894(5) и 3.3047(3) Å).

Структурообразующим фрагментом комплекса $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ является восьмичленный металлоцикл $\{\text{Ag}(\text{SCN})(\text{NCS})\text{Ag}\}$, обладающий креслоподобной геометрией (Рисунок 46а). Фрагмент не содержит аргентофильных взаимодействий, т. к. расстояние $d(\text{Ag} \cdots \text{Ag})$ составляет 3.8365(4) Å, что намного превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (3.44 Å). Каждый атом серебра имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию $\{\text{AgO}_2\text{N}_2\text{S}\}$ и координирован O, O' -бидентатным NO_3^- и молекулой CH_3CN .

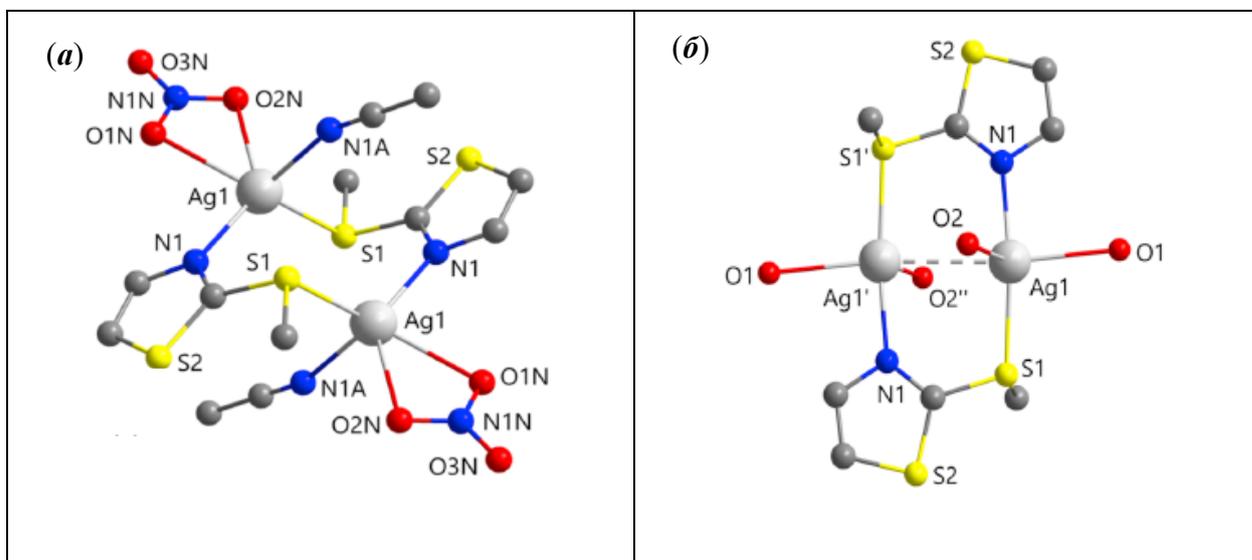


Рисунок 46. Структура комплекса $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ (а) и фрагмент 2D КП $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]$.

Двумерный слоистый КП $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ также содержит металлоцикл $\{\text{Ag}(\text{SCN})(\text{NCS})\text{Ag}\}$, однако в отличие от аналогичного молекулярного комплекса, имеет почти планарную структуру с короткими расстояниями между атомами металла ($d = 2.9894(5)$ Å) (Рисунок 46б). Каждый атом серебра в $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ имеет КЧ = 4 $\{\text{AgO}_2\text{SN}\}$ и координационное окружение типа бисфеноид («качели»). Мостиковые нитрат-ионы обеспечивают соединение фрагментов $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2]$ в 2D полимерную сеть (Рисунок 47).

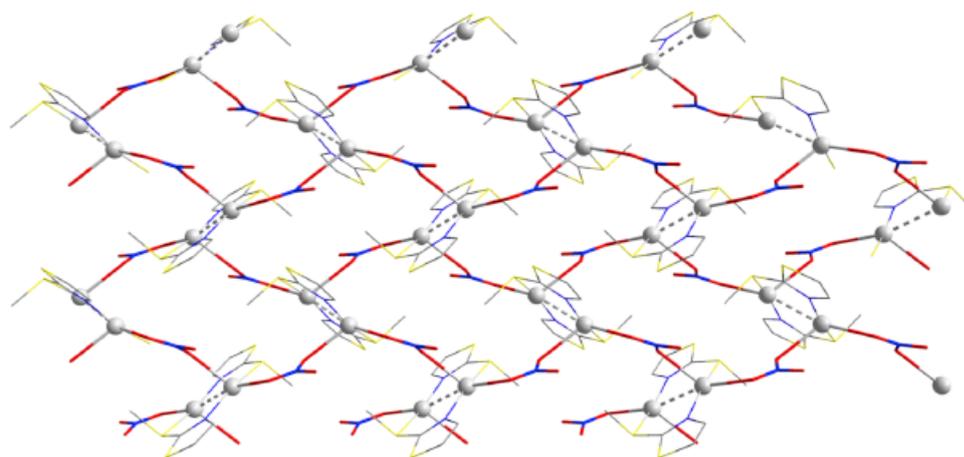


Рисунок 47. Полимерная структура $[Ag_2(2-Mt)_2(NO_3)_2]_n$.

2D полимер $[Ag_4(2-Mt)_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]_n$ обладает похожей топологией по сравнению с $[Ag_2(2-Mt)_2(NO_3)_2]_n$. Взаимная ориентация мостиковых 2-(метилтио)тиазолов – "голова к голове" – отличает данную структуру от остальных (Рисунок 48а). Нитрат-анионы демонстрируют моно-, би- и тридентатную координацию. Асимметрический фрагмент содержит четыре типа атомов Ag, с тремя различными координационными геометриями. Так, атомы Ag1 и Ag3 характеризуются КЧ = 6, а Ag2 и Ag4 – 4 и 5, соответственно. Значения длин контактов Ag1...Ag2 и Ag3...Ag4 [3.3047(3) и 3.4457(4) Å] близки к максимально возможным, что предполагает слабое аргентофильное взаимодействие. Фрагменты $[Ag_4(2-Mt)_4(NO_3)_4]$ образуют сотовый координационный полимер через связи Ag–S (3.0465(7) Å) и Ag–O (2.44–2.59 Å, Рисунок 49). Кроме того, в упаковке $[Ag_4(2-Mt)_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]_n$ присутствуют сильные водородные связи O–H...O–N, O–H...O–H (1.872 и 1.933 Å, соответственно).

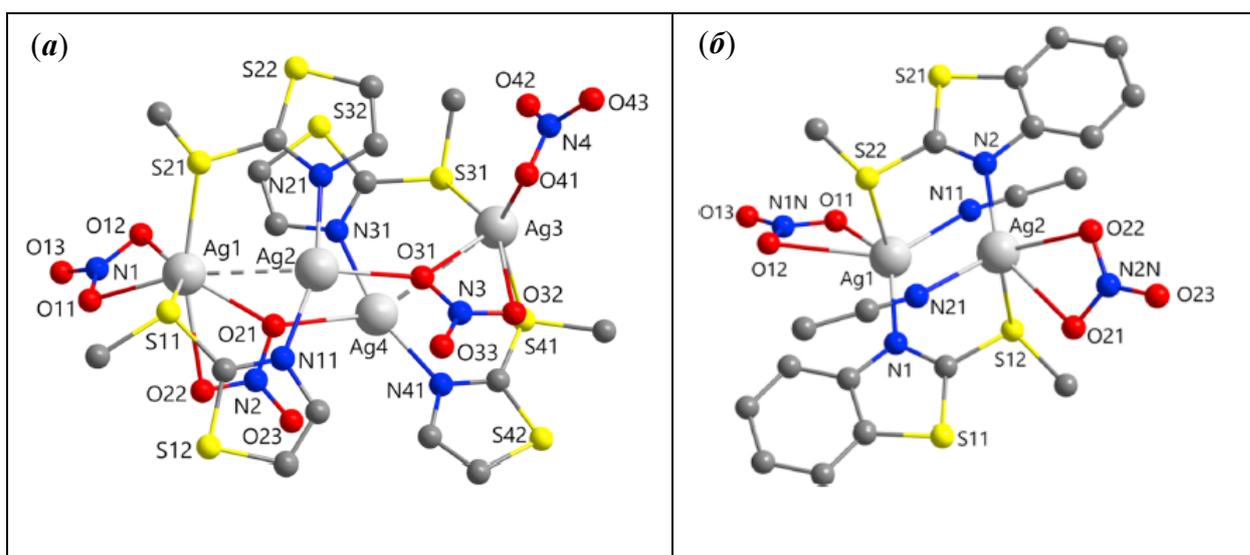


Рисунок 48. Структурный фрагмент КП $[Ag_4(2-Mt)_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]_n$ (а) и комплекса $[Ag_2(2-Mbt)_2(MeCN)_2(NO_3)_2]$ (б).

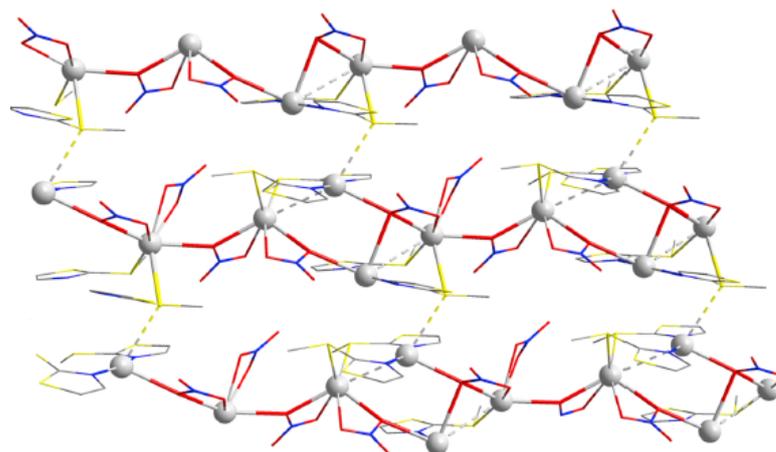


Рисунок 49. Полимерная структура $[Ag_4(2-Mt)_4(NO_3)_4 \cdot 2H_2O]_n$.

Комплекс $[Ag_2(2-Mbt)_2(MeCN)_2(NO_3)_2]$ полностью аналогичен по строению $[Ag_2(2-Mt)_2(MeCN)_2(NO_3)_2]$ (Рисунок 48б). Координационное окружение атомов серебра также описывается тригонально-бипирамидальной геометрией. Расстояние $Ag \cdots Ag$ в бензотиазольном комплексе ($4.0389(4) \text{ \AA}$) значительно длиннее, чем в структуре тиазольного аналога ($3.8365(4) \text{ \AA}$), что может быть связано со стерическим эффектом более объемного лиганда 2-Mbt.

Координационный полимер на основе MeSCbm состоит из фрагментов, включающих два атома Ag(I), соединенных парой μ_2 -N,N-донорных лигандов (Рисунок 50а). Нитрат-ионы завершают координационное окружение атомов серебра. Таким образом, атомы металла принимают искаженную тетраэдрическую геометрию $[Ag@N_2O_2]$ с КЧ = 4. Образующиеся NO_3^- ионы связывают фрагменты в одноцепочечный координационный полимер (Рисунок 50б). Хотя лиганд MeSCbm формально является N,N',S,S'-тетрадентатным, и оба донорных атома серы тиометильных групп остаются некоординированными, можно предполагать наличие очень слабых контактов по расстоянию $Ag \cdots S$ ($3.5272(5) \text{ \AA}$).

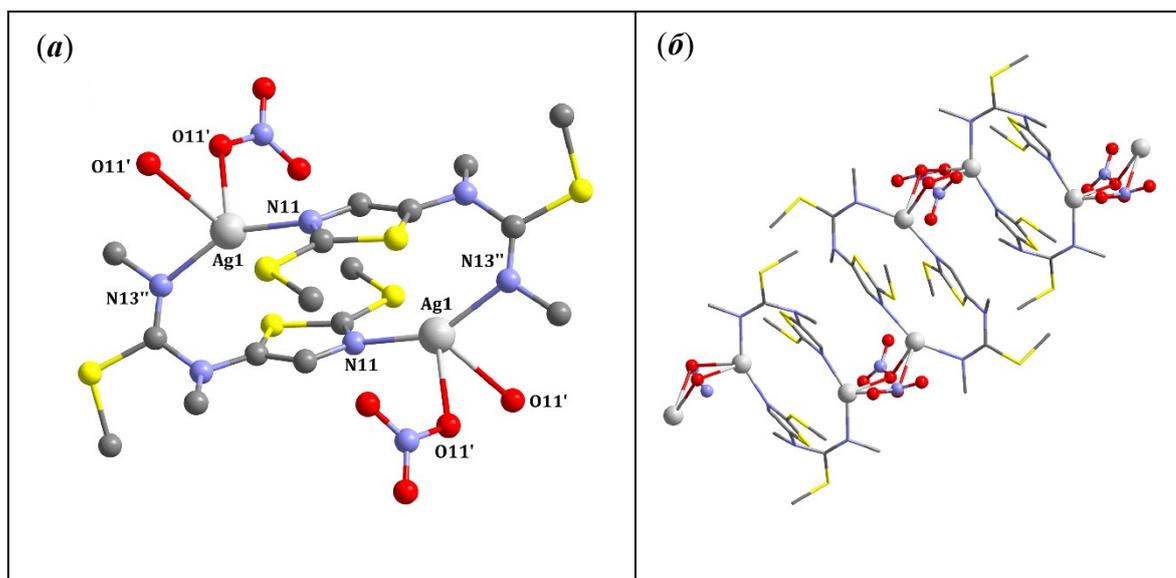


Рисунок 50. $[Ag_2(MeSCbm)_2(NO_3)_2]$ – фрагмент (а) и полимерная структура (б).

Фрагмент 1D КП $[Ag_2(PhCbm)_2(NO_3)_2]_n$ имеет структуру, аналогичную $[Ag_2(2-Mt)_2(NO_3)_2]$ (Рисунок 46б). Пара атомов металла и лиганды в соотношении 2:2 образуют металлоцикл $\{Ag(SCN)(NCS)Ag\}$, в котором атомы серебра имеют тетраэдрическую координацию, дополненную коротким аргентофильным контактом длиной 3.0086(5) Å (Рисунок 51а). Фрагменты $[Ag_2(PhCbm)_2]$ образуют стопочные 1D полимеры за счет μ_2 -(O,O')-NO₃ групп (Рисунок 51б).

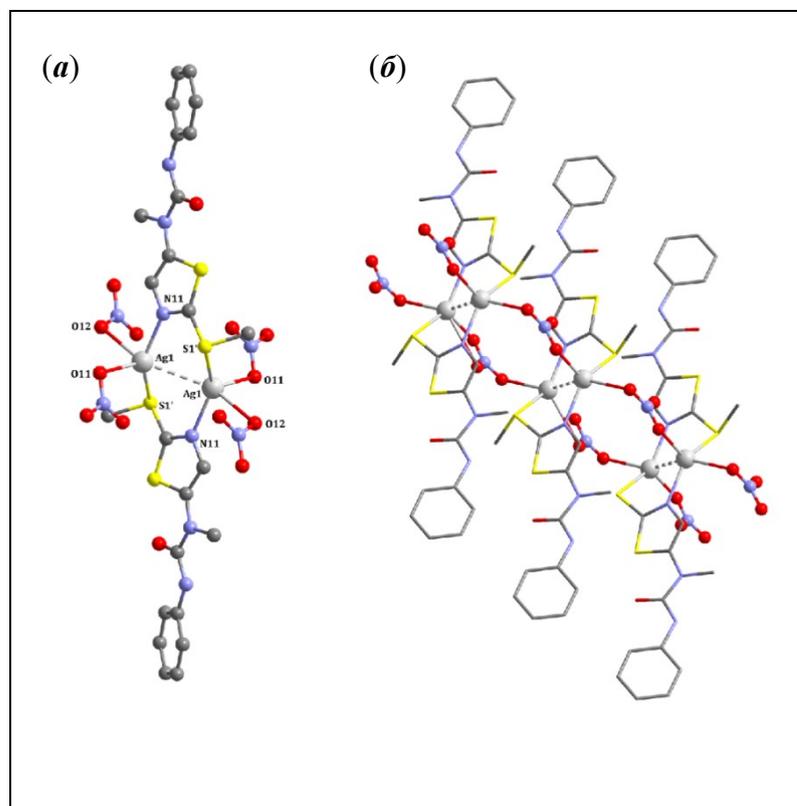


Рисунок 51. $[Ag_2(PhCbm)_2(NO_3)_2]_n$ – фрагмент (а) и полимерная структура КП (б).

3.1.1.3. Люминесценция

Комплексы AgNO_3 на основе лиганда 2-Mt не проявляют значительной фотолюминесценции даже при криогенных температурах. Только $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ проявляет заметную фотолюминесценцию в твердом состоянии при комнатной температуре, которая при этом зависит от длины волны возбуждения (λ_{ex}). Спектр возбуждения фотолюминесценции $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ содержит две широкие перекрывающиеся полосы с центрами при 330 и 346 нм, приписываемые $\pi\text{-}\pi^*$ и $n\text{-}\pi^*$ внутрилигандным переходам (IL). Спектр возбуждения комплекса имеет схожую коротковолновую компоненту со свободным 2-Mbt, которая, по-видимому, связана внутрилигандным переносом заряда (Рисунок 52).

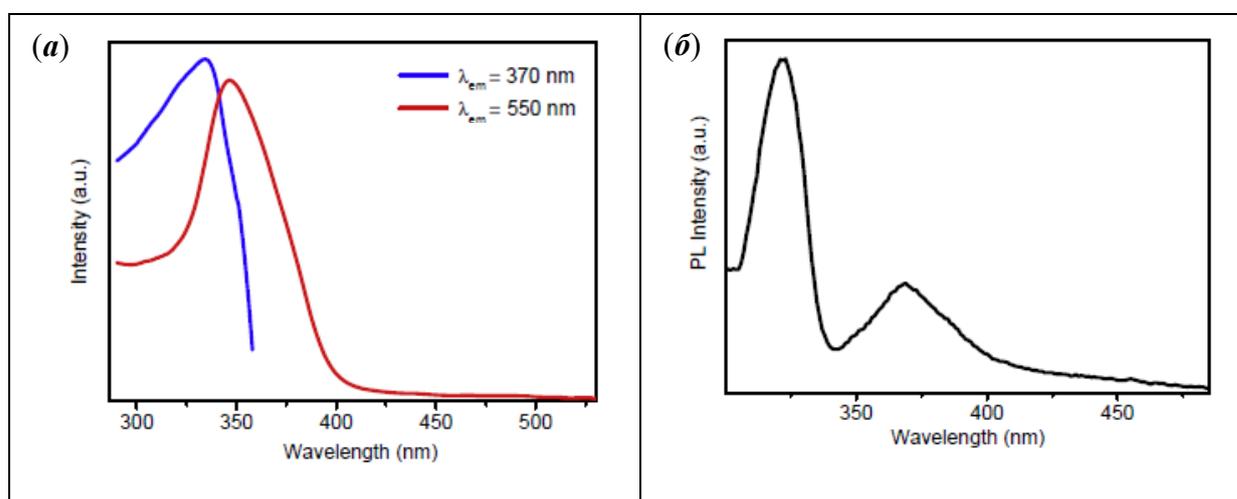


Рисунок 52. Спектр возбуждения для комплекса $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$, записанный при $\lambda_{\text{em}} = 370$ и 550 нм (а) и 2-(метилтио)бензотиазола (2-Mbt) $\lambda_{\text{em}} = 530$ нм (б).

Комплекс $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ демонстрирует двухполосную эмиссию с высокоэнергетической (ВЭ) и низкоэнергетической (НЭ) полосами, интенсивность и вклады которых изменяются со значением λ_{ex} (Рисунок 53а). Так, облучение с $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{--}330$ нм приводит к появлению узкой ВЭ полосы ($\lambda_{\text{max}} = 376$ нм) и широкой НЭ полосы ($\lambda_{\text{max}} = 550$ нм), которые меняют свою форму и положение максимума эмиссии в зависимости от длины волны возбуждающего света. Наблюдаемая эмиссия изменяется от светло-розового цвета к голубому в зависимости от λ_{ex} , как показано на диаграмме цветности (Рисунок 53б).

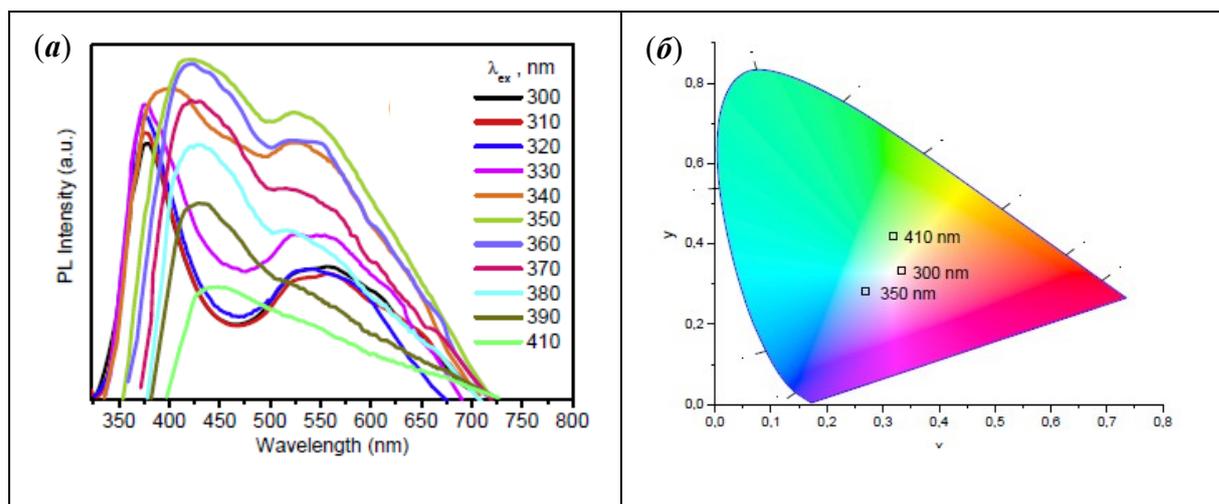


Рисунок 53. Спектры эмиссии $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$, записанные при $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{--}400$ нм (а); Диаграмма цветности, показывающая зависимость цвета от λ_{ex} (б).

Свободный лиганд 2-Mbt также демонстрирует аналогичное λ_{ex} -зависимое поведение люминесценции (Рисунок 54) и отличается только положением максимумов полос ВЭ и НЭ эмиссии (Таблица 8). На основании измеренных времен жизни эмиссии τ для каждой из полос при 300 К, можно сказать, что у комплекса и исходного лиганда полосы высокой энергии относятся к флуоресценции ($10^{-9}\text{--}10^{-7}$ с), а НЭ полоса – к фосфоресценции (10^{-4} с, Таблица 8). Интересно, что только в свободном лиганде для ВЭ полосы эмиссии наблюдается вибронная структура с расщеплением около 1400 см^{-1} , что соответствует колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца 2-Mbt (Рисунок 54).

Таблица 8. Основные фотофизические параметры для $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ и свободного 2-Mbt.

Соединение	λ_{ex} , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a}}$, нм	τ ($\text{A}^{\text{б}}$)
$[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$	300	380	246 нс (71%), 18 нс (29%) ^б
	350	430	3.2 нс (97%), 0.6 нс (3%)
	350	530	178 мкс
2-Mbt	350	390	1.5 нс
	350	430	2 нс (98%), 0.4 нс (2 %)
	320	530	178 мкс

^a – Длина волны измерения τ ; ^б – вклад времен жизни в случае двухкомпонентного излучения

Таким образом, сходство в основных фотофизических параметрах (спектры и времена жизни люминесценции) комплекса и лиганда 2-Mbt указывают на то, что эмиссия в $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$

$\text{Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]$ происходит за счет внутрилигандного переноса энергии, возмущенного присутствием атома серебра(I).

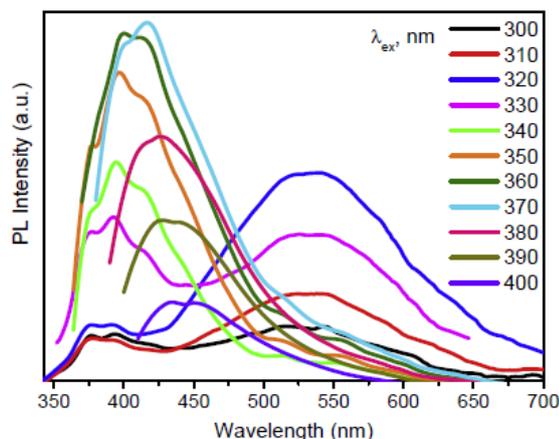


Рисунок 54. Спектры эмиссии 2-Mbt, записанные при $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{--}400$ нм.

3.1.2. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) с 2-(метилтио)пиридинами

Нами была получена серия комплексов AgNO_3 , AgClO_4 и AgOTf с 2-(метилтио)пиридином и 6-метил, 2-(метилтио)пиридином. Строение соединений зависит от используемого противоиона, а также соотношения реагентов. Изучение строения кристаллических соединений показало, что большинство комплексов имеют полимерную структуру, образованную за счет связей металла с противоионами (NO_3^-) либо самими 1,3-N,S лигандами. Соединения характеризуются слабыми взаимодействиями, напр. $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$, $\text{Ag}\cdots\text{O}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$. Координационные полимеры серебра(I) с 2-(метилтио)пиридином отличаются двухполосной люминесценцией, с внутрилигандной флуоресцентной и фосфоресцентной компонентами.

3.1.2.1. Синтез

Реакция образования комплексов на основе 2-метилтиопиридина и 2-метил-6-(метилтио)пиридина с солями Ag(I) быстро протекает при комнатных условиях. Ход реакции зависит от используемого противоиона соли серебра(I), а также соотношения реагентов и растворителя. Так, реакция 2-(метилтио)пиридина с эквимолярным количеством AgClO_4 приводит к двухъядерному нестабильному комплексу $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)_2$, который легко теряет координированные молекулы MeCN с образованием аморфного продукта. При этом реакция AgClO_4 и AgOTf с тем же лигандом в соотношении 1:2 приводит к стабильным мооядерным комплексам $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2(\text{ClO}_4)]$ и $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2(\text{OTf})]$. Нитрат серебра(I), независимо от стехиометрии реакции, образует с 2-(метилтио)пиридином слоистый КП $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{NO}_3)_2]_n$. Аналогичная реакция с 6-

метил,2-(метилтио)пиридином (MePySMe) при любом соотношении реагентов приводит к получению трехмерного КП состава $[Ag_3(MePySMe)_2(NO_3)_3]_n$ (Схема 11).

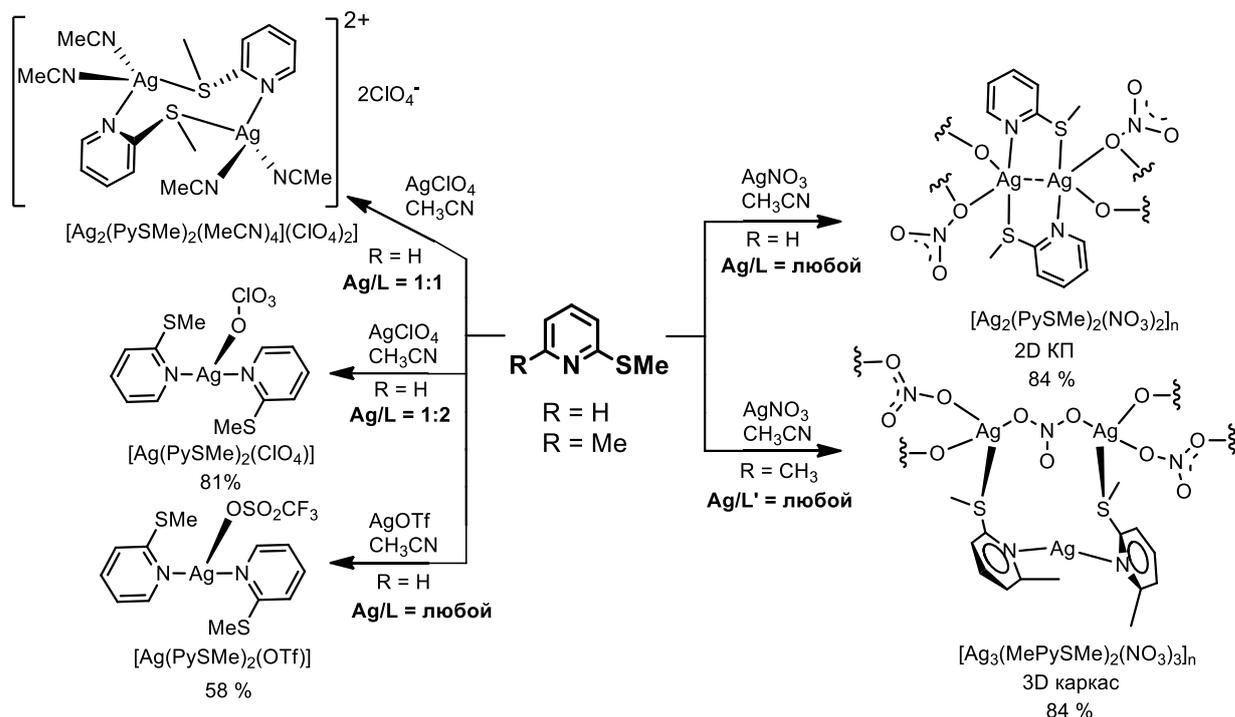


Схема 11. Синтез комплексов Ag(I) с 2-(метилтио)пиридинами.

3.1.2.2. Структура

Комплексы $[Ag(PySMe)_2(ClO_4)]$ и $[Ag(PySMe)_2(OTf)]$ содержат атом серебра, координированный двумя молекулами 2-метилтиопиридина через атомы азота (Рисунок 55а,в). Анион ClO_4^- связан с атомом Ag1 через контакт $Ag \cdots O$ (2.7709(186) Å), так что металл принимает [2+1] Т-образную координационную геометрию со связями Ag–N. В обоих комплексах имеют место слабые взаимодействия между атомом серы и серебра. Молекулы $[Ag(PySMe)_2(ClO_4)]$ и $[Ag(PySMe)_2(OTf)]$ связаны межмолекулярными контактами $Ag \cdots S$, и образуют одномерные стопочные ансамбли (Рисунок 55б,г).

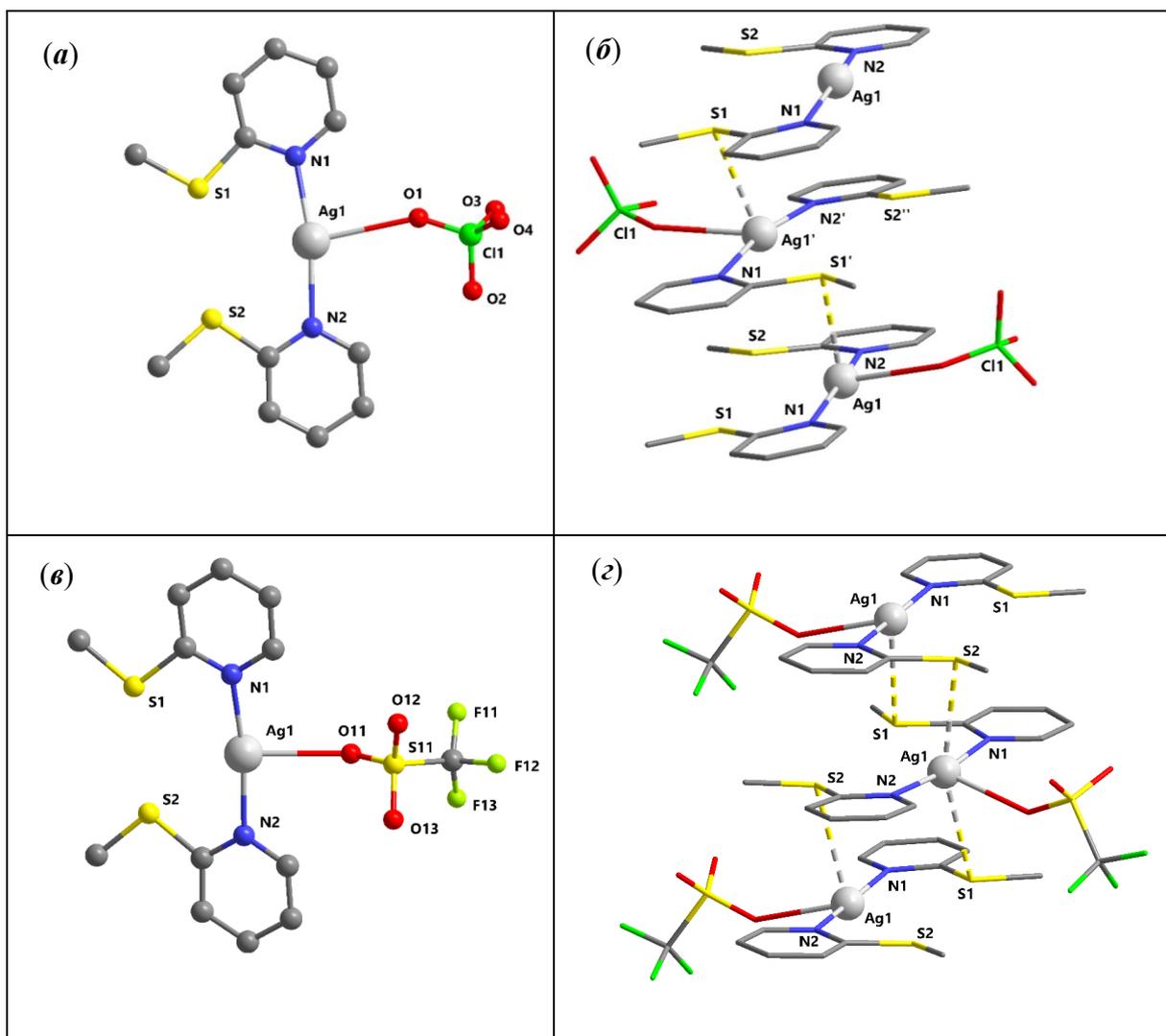


Рисунок 55. Структуры комплексов $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2(\text{ClO}_4)]$ (а) и $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2(\text{OTf})]$ (в); Молекулы $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2(\text{ClO}_4)]$ (б) и $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2(\text{OTf})]$ (г), связанные через короткие контакты $\text{Ag}1 \cdots \text{S}1$ 3.1508(6), $\text{Ag}1 \cdots \text{S}2$ 3.2734(6), $\text{Ag}1 \cdots \text{S}1'$ 2.9804(6) Å (б) и $\text{Ag}1 \cdots \text{S}1$ 3.0942(7) и $\text{Ag}1 \cdots \text{S}2$ 3.2605(8) Å (г).

Комплекс $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)_2$ с 2-(метилтио)пиридином включает два атома серебра, соединенных 1,3-N,S-лигандами, а также четыре молекулы CH_3CN (Рисунок 56). Атомы серебра координируются мостиковыми тиопиридиновыми лигандами и образуют металлоцикл $[\text{Ag}(\text{SCN})(\text{NCS})\text{Ag}]$, аналогично комплексам на основе 2-(метилтио)тиазолов (Рисунок 46а). Перхлорат-анионы при этом остаются некоординированными. Каждый атом серебра имеет искаженную тетраэдрическую геометрию $\{\text{Ag}@\text{N}_3\text{S}\}$.

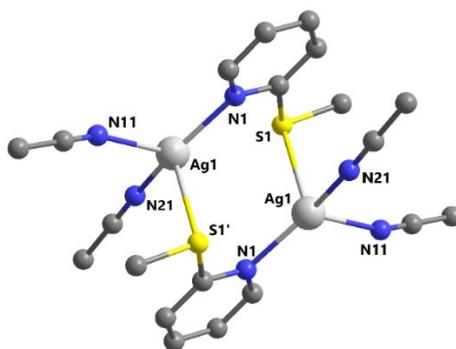


Рисунок 56. Структура $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)_2$.

Координационный полимер $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ построен на фрагментах $[\text{Ag}(\text{SCN})(\text{NCS})\text{Ag}]$, по структуре аналогичных металлоциклу в $[\text{Ag}_2(2\text{-Mt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (Рисунок 46б). Металлоцентр имеет геометрию координационного окружения «качели», дополненную коротким контактом $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (3.0351(1) Å). Нитрат-анионы обеспечивают связь между структурными фрагментами $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2]$, в результате чего образуется слоистый 2D полимер (Рисунок 57б).

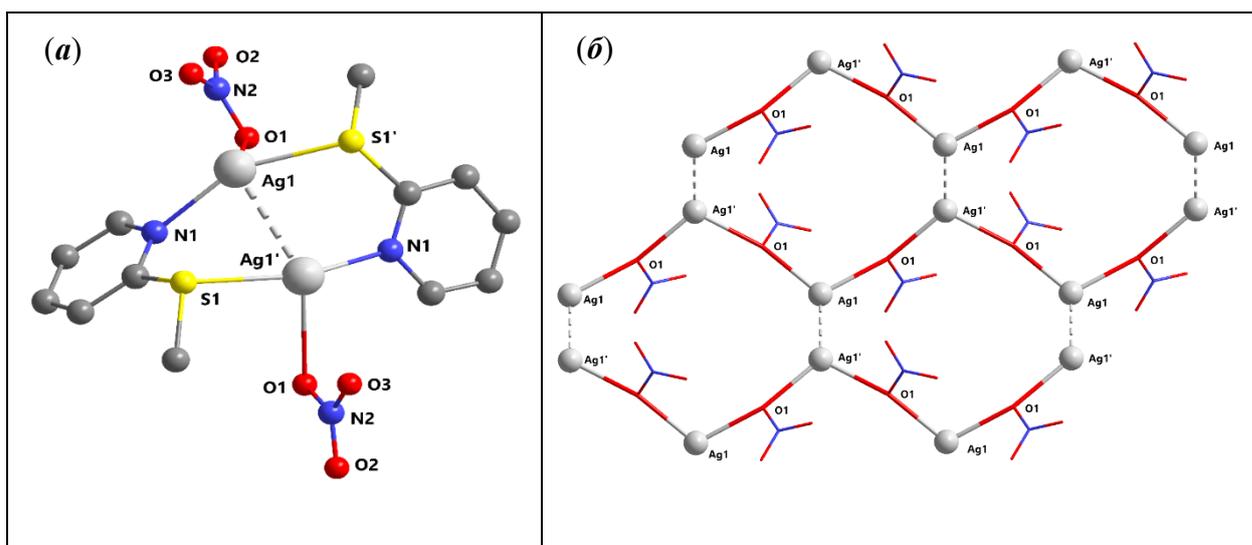


Рисунок 57. Структура фрагмента КП $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (а) 2D слой КП; лиганды опущены для наглядности (б).

Кристаллическая структура $[\text{Ag}_3(\text{MePySMe})_2(\text{NO}_3)_3]_n$ представляет собой трехмерный каркас, состоящий из двух молекул 6-метил,2-(метилтио)пиридина, координированных к атомам $\text{Ag}1$ и $\text{Ag}2$ атомами серы и азота, соответственно (Рисунок 58а). Анион NO_3^- соединяет два атома $\text{Ag}1$. Первый тип атомов – $\text{Ag}1$ имеет искаженное тетраэдрическое окружение, а атом $\text{Ag}2$ – линейную геометрию. Дополнительные нитрат-ионы соединяют фрагмент $[\text{Ag}_3(\text{MePySMe})_2(\text{NO}_3)_3]$ с тремя другими, образуя трехмерный КП (Рисунок 58б,в).

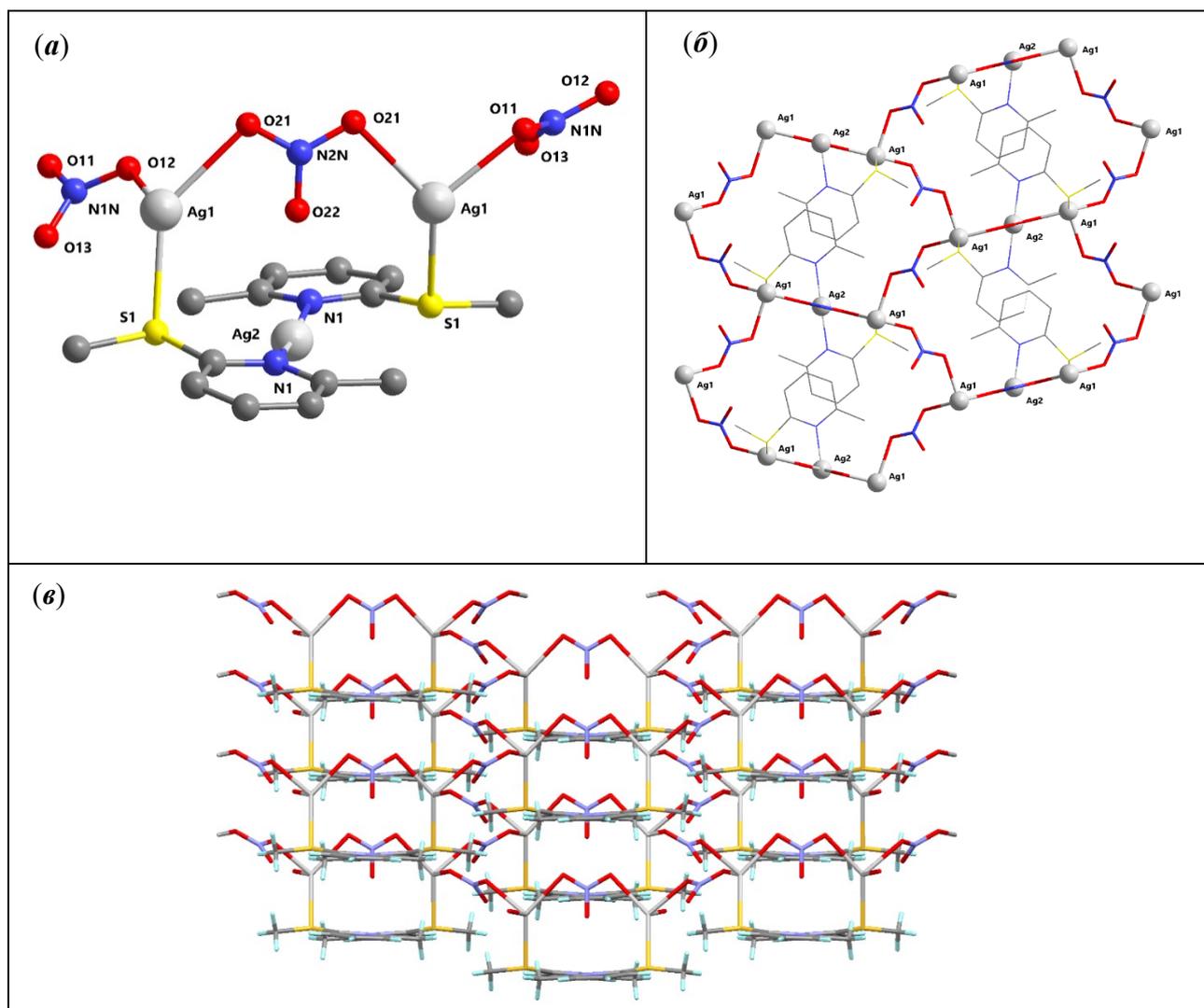


Рисунок 58. Структура фрагмента КП $[Ag_3(MePySMe)_2(NO_3)_3]_n$ (a); слой 3D КП; лиганды изображены тонкими линиями (б); Трехмерный каркас $[Ag_3(MePySMe)_2(NO_3)_3]_n$.

3.1.2.3. Люминесценция

Комплекс $[Ag(PySMe)_2(OTf)]$ и КП $[Ag_2(PySMe)_2(NO_3)_2]_n$ демонстрируют двухполосную эмиссию с максимумами при 400 и 500 нм, соответственно (Рисунок 59). При этом время жизни высокоэнергетических полос составляет 16 и 7.5 нс, что указывает на их флуоресцентное происхождение. Полосы низкой энергии демонстрируют микросекундные времена жизни (400 и 50 мкс), что может относиться к фосфоресценции. Примечательно, что вибронная структура проявляется только для фосфоресцентной полосы $[Ag_2(PySMe)_2(NO_3)_2]_n$ ($\Delta k = 1550 \text{ см}^{-1}$), тогда как в спектре эмиссии $[Ag(PySMe)_2(OTf)]$ обе полосы бесструктурны. Тем не менее, в каждом из комплексов обе полосы эмиссии наиболее вероятно связаны с переносом заряда 1IL и 3IL . Основываясь на литературных данных, можно сказать, что двухполосная эмиссия внутрилигандной природы характерна для комплексов Ag(I) с N-гетероциклическими лигандами (см. 3.1.1.3. Люминесценция,

3.1.5.3. Люминесценция), как и фосфоресценция [69, 142], флуоресценция [143, 144] или ТАЗФ [1].

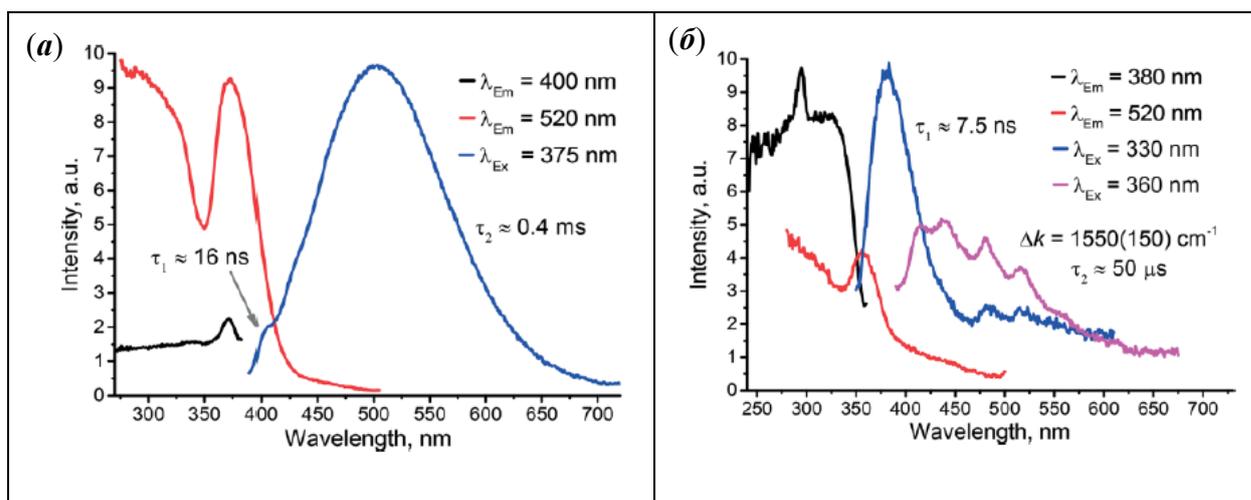


Рисунок 59. Спектры возбуждения (красная и черная линии) и эмиссии для $[\text{Ag}(\text{PySMe})_2(\text{OTf})]$ (а); спектры возбуждения (черная и красная линии) и эмиссии (остальные) для $[\text{Ag}_2(\text{PySMe})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (б).

3.1.3. Координационные полимеры Ag(I) с 2-(алкилтио)пиримидинами

Нами были получены два комплекса AgNO_3 на основе 2-(метилтио)- и 2-(этилтио)пиримидинов. Соединения представляют собой 2D КП, построенные на схожих структурных фрагментах состава $[\text{Ag}_2(\text{PymSR})_2]_n$ ($n = 1, 2$), однако отличающихся по топологии.

3.1.3.1. Синтез

Взаимодействие AgNO_3 с пиримидиновыми лигандами – 2-(алкилтио)пиримидинами в ацетонитриле при комнатной температуре позволяет получить слоистые 2D КП $[\text{Ag}_4(\text{PymSMe})_4(\text{NO}_3)_4]_n$ и $[\text{Ag}_2(\text{PymSEt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ с необычными структурными мотивами (Схема 12). Вариация алкильной группы у атома серы тиопиримидинового лиганда (Me или Et) приводит к образованию комплексов с различными полимерными структурами. Примечательно, что вторые атомы азота пиримидинового фрагмента не участвуют в координации, что делает их похожими на пиридиновые лиганды.

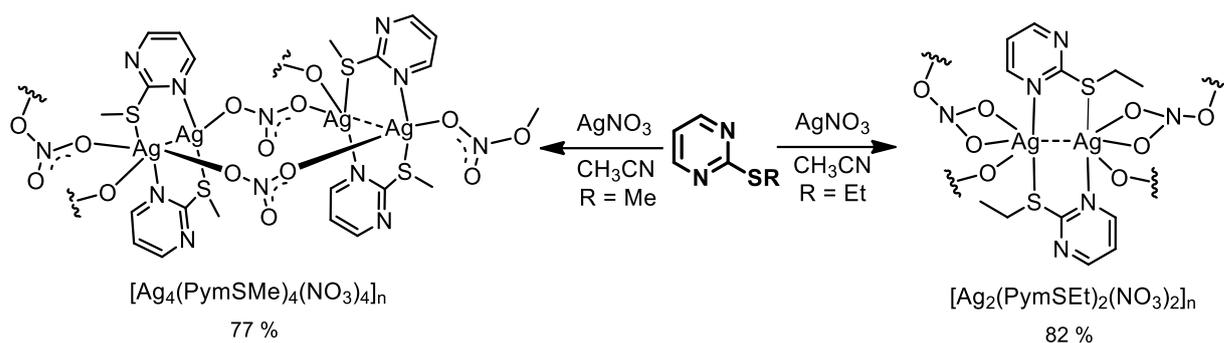


Схема 12. Синтез КП Ag(I) с 2-(метилтио)пиримидинами.

3.1.3.2. Структура

Координационные полимеры $[Ag_4(PymSMe)_4(NO_3)_4]_n$ и $[Ag_2(PymSEt)_2(NO_3)_2]_n$ построены из $[Ag(SCN)(NCS)Ag]$ металлоциклов, схожих с таковыми в комплексе $[Ag_2(PySMe)_2(NO_3)_2]_n$ (Рисунок 57а). Металлоциклы $[Ag_2(PymSR)_2]$ содержат слабый аргентофильный контакт (3.38 и 3.19 Å для R = Me и Et, соответственно). Атомы серебра характеризуются тетраэдрическим (КЧ = 4) и квадратно-пирамидальным (КЧ = 5) окружением. В $[Ag_4(PymSMe)_4(NO_3)_4]_n$, пара металлоциклов связана мостиковыми (μ_2 -O,O)-нитрат-анионами (Рисунок 60а) и представляет собой удвоенный фрагмент $[Ag_2(PymSEt)_2(NO_3)_2]_n$. Соответствующие фрагменты соединены между собой бидентатными μ_2 -(O,O)-NO₃-анионами, за счет чего образуют 2D слои (Рисунок 60в,г).

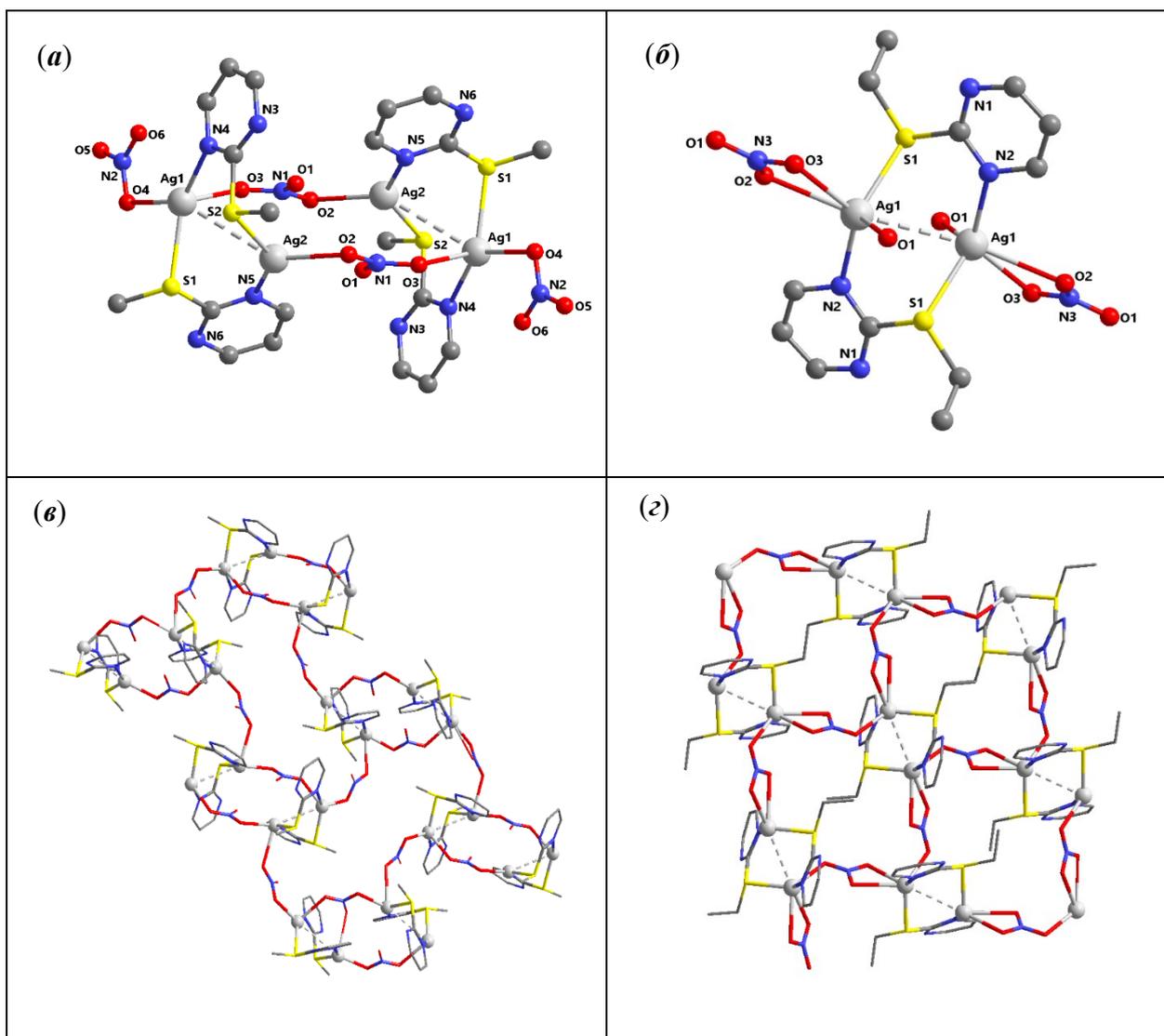


Рисунок 60. Структурные фрагменты КП $[Ag_4(\text{PymSMe})_4(\text{NO}_3)_4]_n$ (а) и $[Ag_2(\text{PymSEt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (б); 2D полимерные структуры $[Ag_4(\text{PymSMe})_4(\text{NO}_3)_4]_n$ (в) и $[Ag_2(\text{PymSEt})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (г).

3.1.4. Комплексы Ag(I) с 2-(метилтио)хинолинами

Молекулярные комплексы на основе $AgNO_3$ и 2-(метилтио)хинолинов имеют идентичное строение и стехиометрию $[Ag_2(2\text{-MeSQn})_2(\text{NO}_3)_2]$. Комплекс на основе 2-MeSQn^{Cy} проявляет флуоресценцию в зеленой области с временами жизни 0.33 мс и 11 мс при 300 и 77 К.

3.1.4.1. Синтез

2-(Метилтио)хинолиновые лиганды взаимодействуют с $AgNO_3$ с образованием двухъядерных комплексов $[Ag_2(2\text{-MeSQn})_2(\text{NO}_3)_2]$ независимо от изначальной стехиометрии (Схема 13). По-видимому, объемный хинолиновый остов лиганда

препятствует образованию полимерных структур Ag(I), вследствие чего образуются молекулярные комплексы.

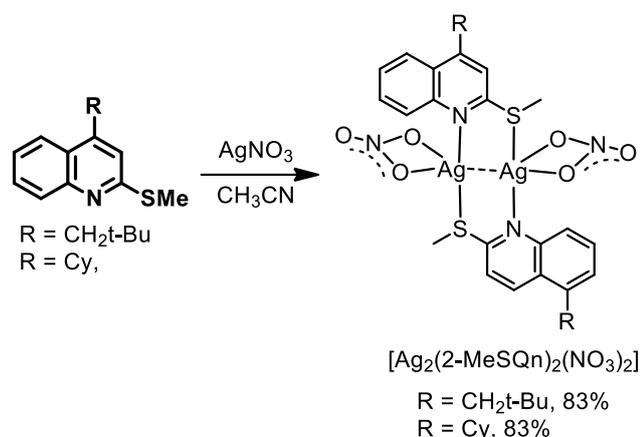


Схема 13. Синтез комплексов с 2-(метилтио)хинолинами.

3.1.4.2. Строение

Структуры комплексов на основе 2-(метилтио)хинолинов $[Ag_2(2-MeSQn)_2(NO_3)_2]$ аналогичны структуре $[Ag_2(PySMe)_2(NO_3)_2]_n$ (Рисунок 57а). Пара атомов Ag связаны мостиковыми 1,3-N,S донорными лигандами, что обеспечивает короткие расстояния $Ag \cdots Ag$ 2.9953(5) и 2.9393(5) Å для лигандов с $R = CH_2tBu$ и Cy , соответственно. Координационная геометрия атомов серебра представлена значительно искаженным тетраэдром, включающим бидентатные нитрат-ионы (Рисунок 61).

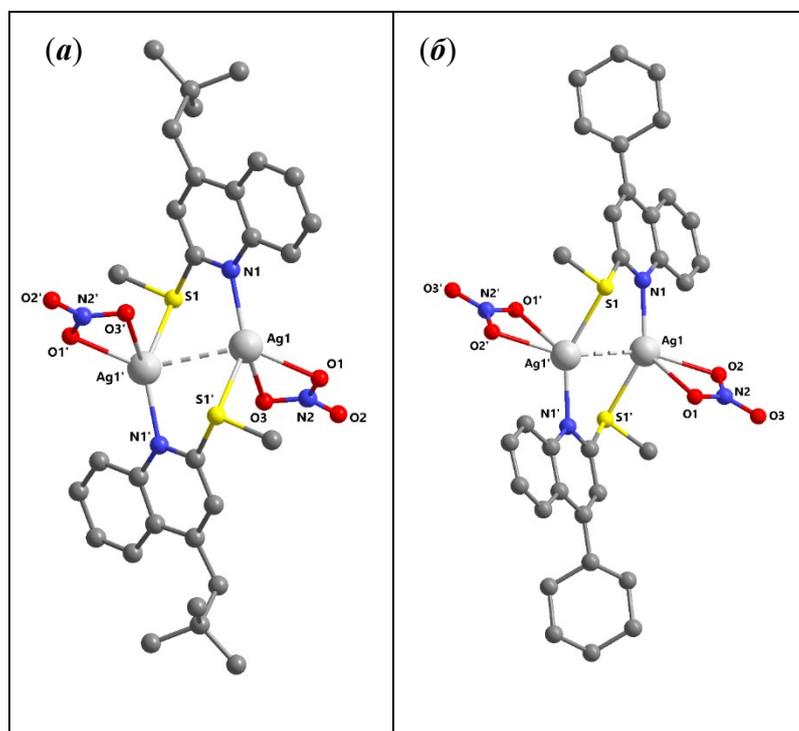


Рисунок 61. Молекулярные структуры $[Ag_2(2-MeSQn)_2(NO_3)_2]$ на основе 2-(метилтио)хинолинов с $R = CH_2tBu$ (а) и Cy (б).

3.1.4.3. Люминесценция

При облучении кристаллического комплекса $[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}})_2(\text{NO}_3)_2]$ светом с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 350\text{--}380$ нм наблюдается полоса эмиссии с широкой вибронной структурой при 560 нм и вибронным расщеплением около 1400 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям хинолинового кольца (Рисунок 62а). Измеренное время жизни люминесценции составило 0.33 мс, что говорит о триплетной природе эмиссии. Свободный лиганд $2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}}$ характеризуется двухполосной эмиссией и включает фосфоресцентную и флуоресцентную полосы с максимумами при 380 и 535 нм (Рисунок 62б). Вибронное расщепление для свободного $2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}}$ гораздо менее выражено, что может быть связано с меньшей жесткостью свободного лиганда по сравнению с $[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}})_2(\text{NO}_3)_2]$. Примечательно, что в паре $[\text{Ag}_2(2\text{-Mbt})_2(\text{MeCN})_2(\text{NO}_3)_2]/2\text{-Mbt}$ наблюдается обратное явление (Рисунок 53, Рисунок 54).

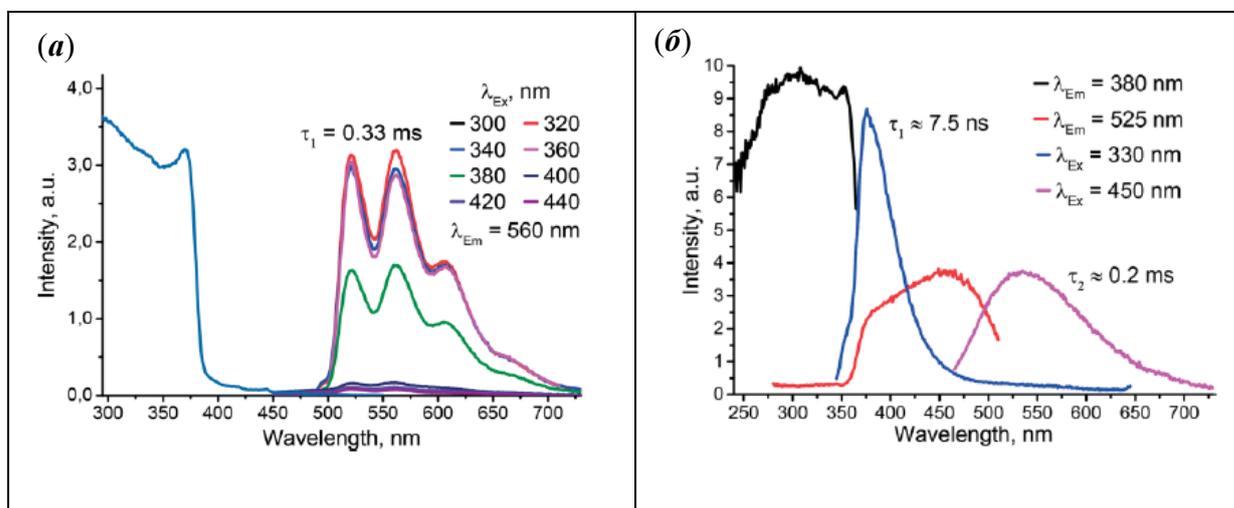


Рисунок 62. Спектры возбуждения (синяя линия) и эмиссии (остальные) для $[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}})_2(\text{NO}_3)_2]$ (а); спектры возбуждения (черная и красная линии) и эмиссии (остальные) для $2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}}$ (б).

При понижении температуры эмиссия $[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}})_2(\text{NO}_3)_2]$ значительно увеличивается в интенсивности без явного сдвига максимума (Рисунок 63а). При этом время жизни (τ) увеличивается от 0.33 мс (300 К) до 11.0 мс (77 К) в результате подавления безызлучательных потерь. Тушение люминесценции было описано уравнением термического тушения $I(T) = A/(C + e^{-\Delta E_A/T})$, фитирование которого позволяет найти энергию активации тушения $\Delta E_A = 830\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 63б).

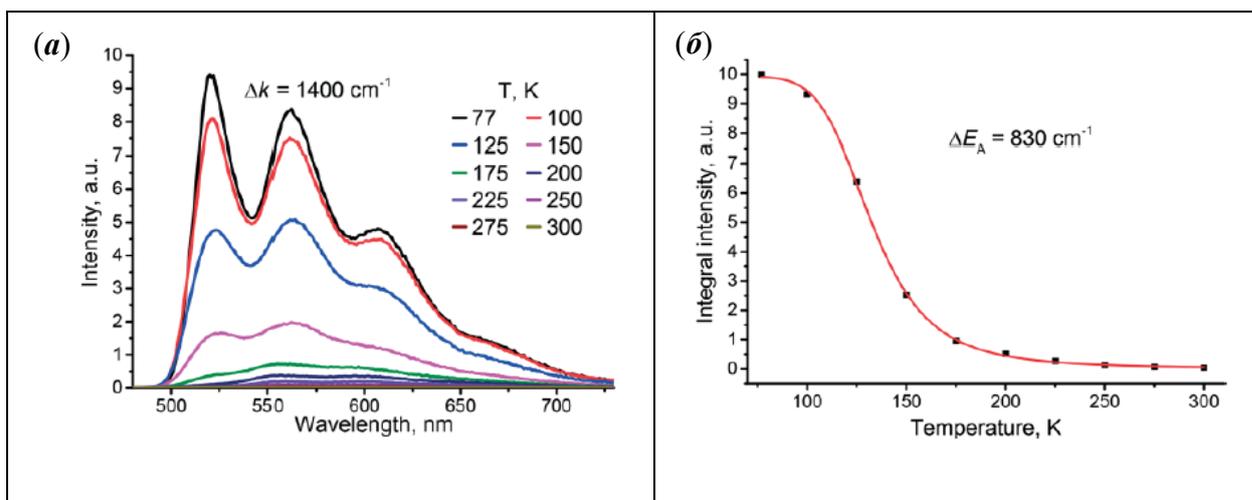


Рисунок 63. Спектры эмиссии при $T = 77\text{--}300\text{ K}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 370\text{ nm}$) (а) и температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 560\text{ nm}$ и $\lambda_{\text{ex}} = 370\text{ nm}$) (б) для $[\text{Ag}_2(2\text{-MeSQn}^{\text{Cy}})_2(\text{NO}_3)_2]$.

3.1.5. 2D координационный полимер Ag(I) с 2-(метилтио)пиразином

Комплекс $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ был получен на основе AgClO_4 и 2-(метилтио)пиразина. Соединение имеет полимерное строение с топологией квадратной решетки и множественными аргентофильными контактами, что отличает его от аналогичных комплексов AgPF_6 , AgNO_3 и AgOTf с PyrSMe [145]. 2D КП также характеризуется внутримолекулярной люминесценцией в голубой области спектра со смешанной природой эмиссии и $\tau = 3.5\text{ ns}$ и 7 ms .

3.1.5.1. Синтез

2-(Метилтио)пиразин взаимодействует с AgClO_4 , образуя КП $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ с практически количественным выходом. Реакция протекает быстро и селективно при температуре окружающей среды в растворе ацетонитрила (Схема 14). Последующее образование КП происходит при кристаллизации методом диффузии паров диэтилового эфира в ацетонитрильный раствор продукта.

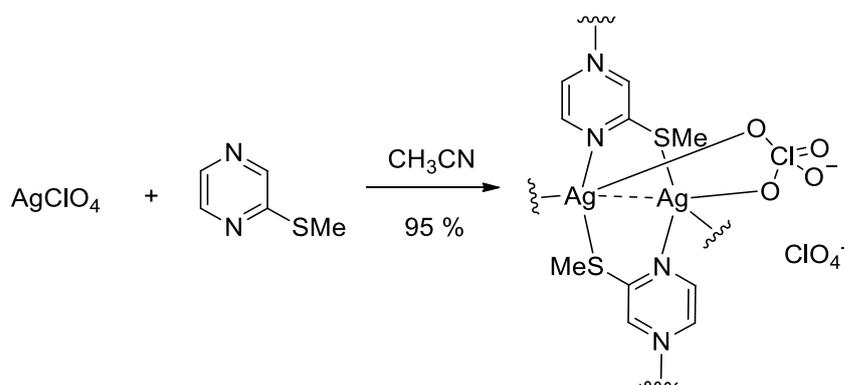


Схема 14. Синтез 2D КП $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$

3.1.5.2. Строение

Структурные фрагменты $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ включают пару атомов Ag(I), соединенных двумя молекулами μ_2 -N,S-мостикового 2-(метилтио)пиразина и одним мостиковым μ_2 -O,O' перхлорат-анионом (Рисунок 46б). Атомы Ag(I) характеризуются искаженной тетраэдрической геометрией $\{\text{AgN}_2\text{SO}\}$. Фрагменты $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]$ соединены между собой за счет связей Ag–N, образуя двумерные КП с решетчатой топологией (Рисунок 64б). Пара атомов Ag(I) образуют сильные металлофильные контакты, что видно из межатомных расстояний $\text{Ag1}\cdots\text{Ag1}'$ 2.9776(3) Å.

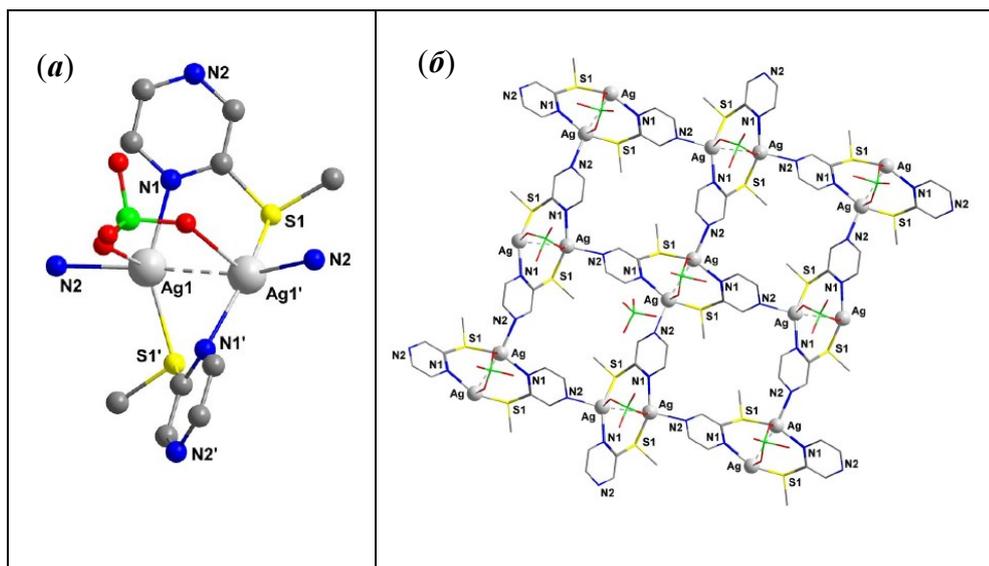


Рисунок 64. Кристаллическая структура КП $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$: строительная единица $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]$ (атомы H опущены) (а); полимерная структура с квадратной решеткой (б).

3.1.5.3. Люминесценция

КП $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ проявляет голубую люминесценцию в кристаллическом состоянии при комнатной температуре. Спектр эмиссии 2-(метилтио)пиразина включает сильную высокоэнергетическую полосу ($\lambda_{\text{em}} = 425$ нм) и две малоинтенсивные низкоэнергетические полосы при 525 и 560 нм (Рисунок 65а). Времена жизни излучения 3.5 нс и 7 мс для ВЭ и НЭ полос, соответственно, предполагают наличие как флуоресценции, так и фосфоресценции.

Спектры послесвечения свободного лиганда демонстрируют наличие только долгоживущих полос фосфоресценции (Рисунок 65б). Принимая во внимание эти результаты, ВЭ полоса может быть приписана $^1(\pi-\pi^*)$ или $^1(n-\pi^*)$ переходам, в то время как НЭ полоса – $^3(n-\pi^*)$ и/или $^3(\pi-\pi^*)$ состояниям. Стоит отметить, что смешанное излучение наблюдалось ранее для твердого (2-метилтио)бензотиазола (Рисунок 52б, Рисунок 54).

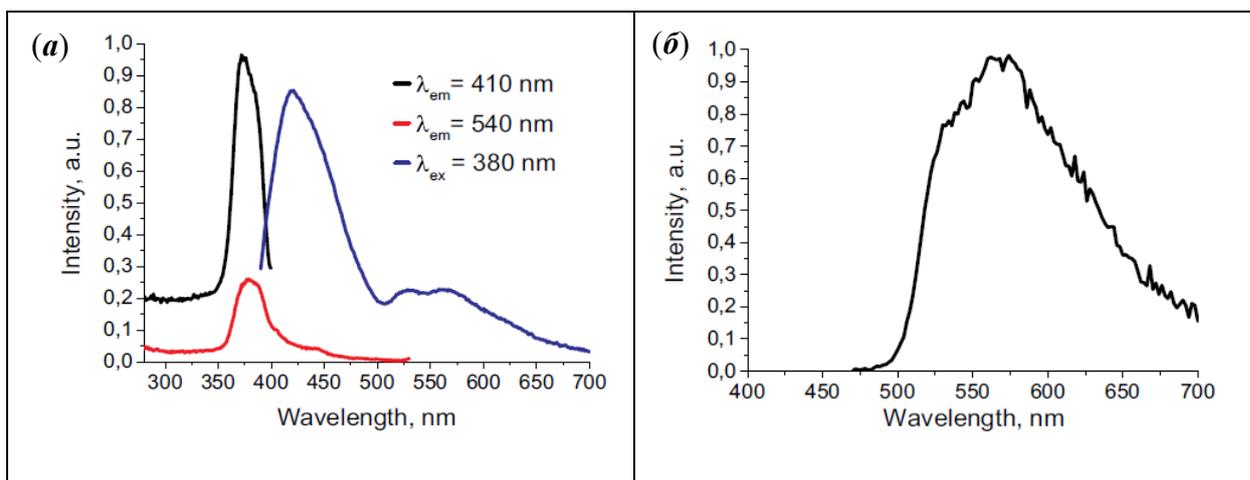


Рисунок 65. Спектры возбуждения и эмиссии твердого 2-метилтиопиридина (300 К) (а); спектр эмиссии твердого 2-метилтиопиридина, записанный во времяразрешенном режиме с задержкой 1 мс (б); $\lambda_{ex} = 380$ нм, 300 К.

Спектр возбуждения КП $[Ag_2(PySMe)_2(ClO_4)]_n(ClO_4)_n$ содержит серию широких полос в диапазоне 258–400 нм. Соответствующий спектр эмиссии имеет максимум при 474 нм (Рисунок 66а). При этом максимум полосы в спектре послесвечения смещен в красную область ($\lambda_{max} = 500$ нм, Рисунок 66б). Изменение цвета эмиссии комплекса при переходе от стационарного режима съемки к времяразрешенному также проиллюстрировано на диаграмме цветности (Рисунок 67). Времена жизни ФЛ показали значения, близкие к измеренным для свободного лиганда. Учитывая эти данные, люминесценция КП $[Ag_2(PySMe)_2(ClO_4)]_n(ClO_4)_n$ может быть приписана внутрелигандной флуоресценции и фосфоресценции, возмущенной присутствием атома Ag(I). Стоит отметить, что подобная двухполосная эмиссия также наблюдается для комплексов Ag(I) с 2-(метилтио)тиазолом (3.1.1.3. Люминесценция) и пиридилфосфиновыми лигандами [80].

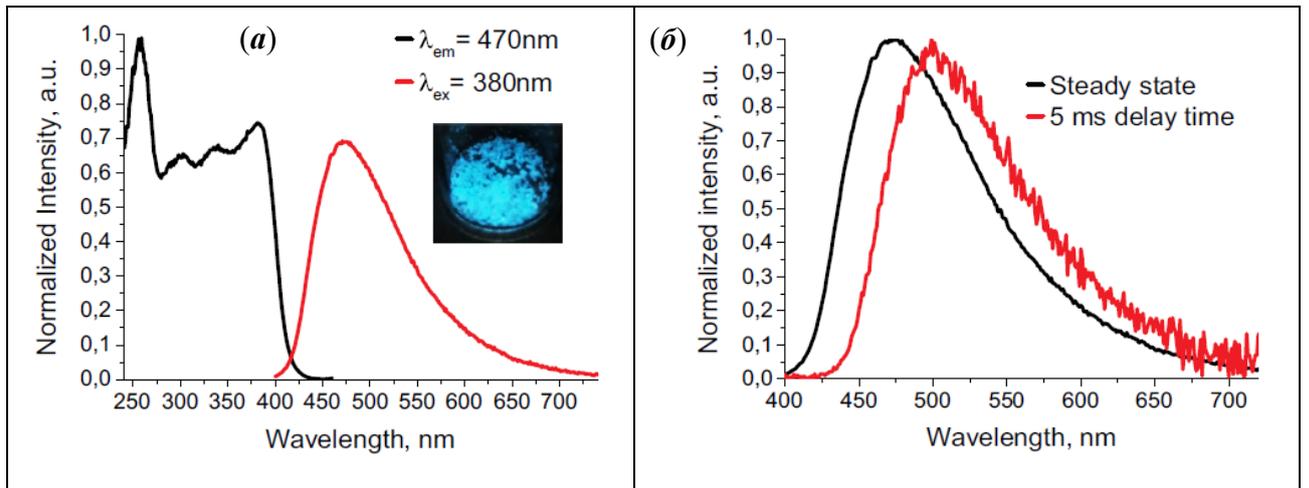


Рисунок 66. Нормированные спектры возбуждения и эмиссии твердого $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ (300 К) (а); Нормированные спектры эмиссии, записанные при 300 К в стационарном и разрешенном по времени (задержка 5 мс) режимах ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм).

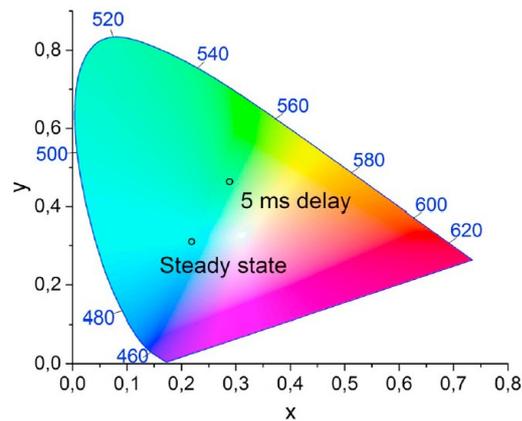


Рисунок 67. Диаграмма цветности для $[\text{Ag}_2(\text{PyrSMe})_2(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм). Точки соответствуют цветам в обычном спектре эмиссии (голубая область, 0.2189; 0.3117) и спектру послесвечения (зеленая область, 0.2886; 0.4636).

3.2. Координационные соединения Ag(I) с 1,3-N,P-донорными лигандами

3.2.1. Металл-органические координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина

Получена серия изоретикулярных люминесцентных металл-органических каркасов (ЛМОК) состава $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2]X_2\}_n$ ($X = BF_4, OTf$ и ClO_4). Дифенил(2-пиразил)фосфин использовался в качестве P,N,N'-тридентатного лиганда. Все ЛМОК проявляют яркую долгоживущую фосфоресценцию при комнатной температуре ($\lambda_{em} = 545\text{--}555$ нм) с квантовым выходом до 22%. На примере $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$ показана обратимая десольватация продукта, сопровождающаяся люминесцентным откликом. Комплекс $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ под действием CH_2Cl_2 обратимо превращается в $[Ag_4(PyPPh_2)_4(ClO_4)_4]$, сильно отличающийся по люминесцентным свойствам.

3.2.1.1. Синтез

Серия ЛМОК $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2]X_2\}_n$ была синтезирована напрямую из дифенил(2-пиразил)фосфина ($PyPPh_2$) с эквимольным количеством $AgBF_4$, $AgOTf$ или $AgClO_4$ в мягких условиях ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $MeCN$, затем Et_2O , Схема 15). Изменение молярного соотношения $AgX/PyPPh_2$ от 2:1 до 1:2 не меняет хода реакции. Полученные соединения также образуются в CH_2Cl_2 в присутствии CH_3CN . Синтезированные ЛМОК представляют собой устойчивые на воздухе и свету белые кристаллические порошки, хорошо растворимые в воде и ацетонитриле.

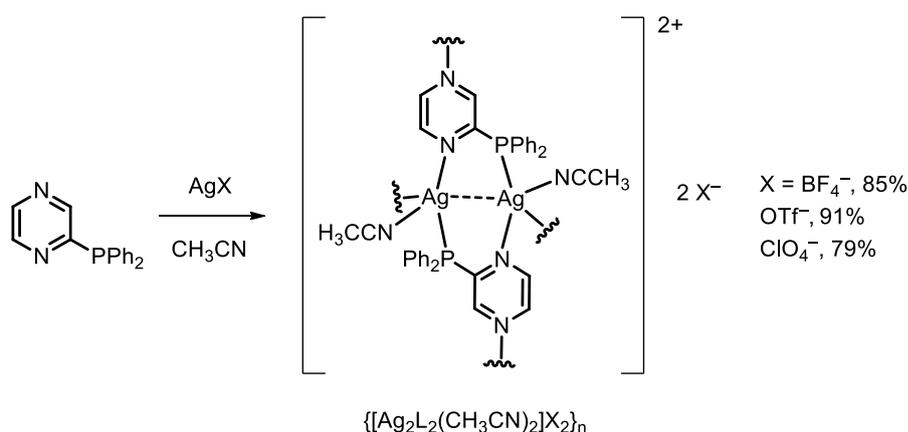


Схема 15. Синтез 3D КП $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2]X_2\}_n$.

3.2.1.2. Структура и термические свойства

Все 3D КП являются изоретикулярными и имеют одинаковую кубическую пространственную группу $Fd\bar{3}c$ со стороной ячейки ≈ 49 Å. Структурная единица КП имеет

состав $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{MeCN})_2]$ и включает два атома Ag, соединенных парой P,N-мостиковых лигандов PyrPPh_2 , образуя восьмичленный $[\text{Ag}(\text{PCN})(\text{NCP})\text{Ag}]$ металлоцикл (Рисунок 68а). Атомы Ag в цикле координированы молекулами MeCN , а также связаны между собой короткими аргентофильными контактами $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag}) = 2.94\text{--}2.97 \text{ \AA}$. Каждый металлоцентр принимает тригонально-пирамидальную геометрию.

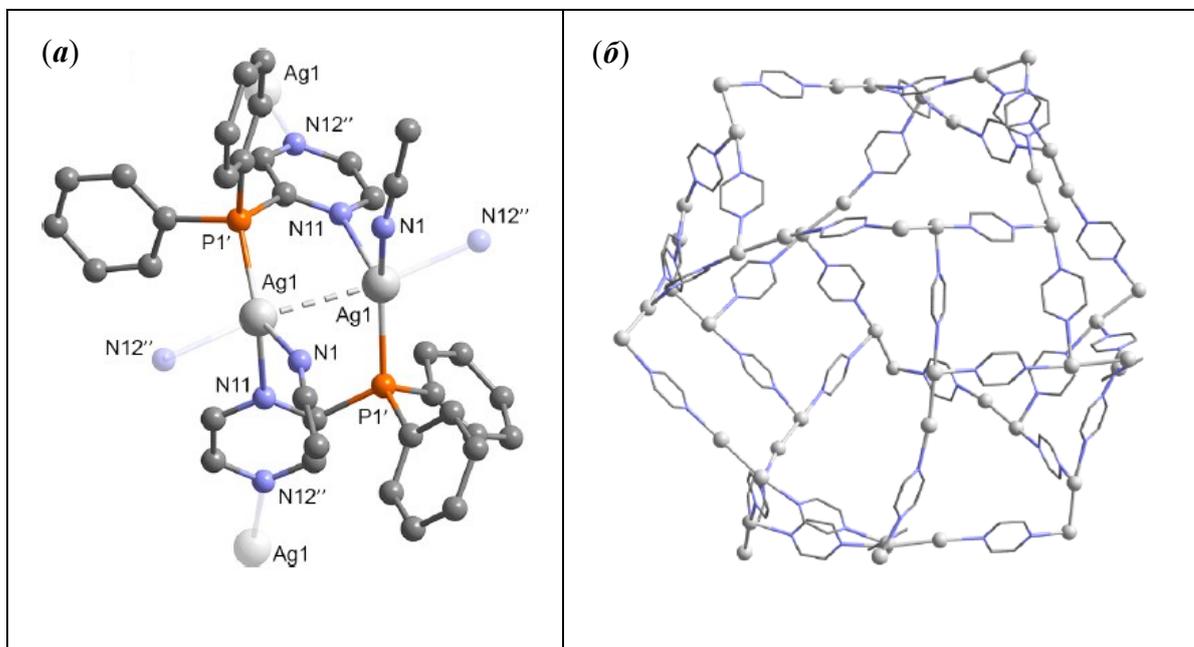


Рисунок 68. Структурная единица ЛМОК $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2\}$ (а) и полиэдр, образованный структурными фрагментами $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (PPh₂-группы не показаны) (б).

Фрагменты $[\text{Ag}(\text{P}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{P})\text{Ag}]$ связаны с четырьмя аналогичными металлоциклами за счет связи $\text{Ag1}\text{--}\text{N12}''$, образуя трехмерный каркас (Рисунок 68а). В ЛМОК $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2\}_n$ имеются следующие два типа полостей: 1) основные каналы ($d \approx 6 \text{ \AA}$), распространяющиеся вдоль осей a, b, c и 2) более узкие каналы ($d \approx 4.3 \text{ \AA}$) вдоль диагоналей кубических ячеек. Каркасы содержат три типа некоординированных $\text{BF}_4^-/\text{ClO}_4^-$ анионов. Первые два типа располагаются в основных и диагональных полостях, соответственно, а третий тип анионов координирован слабыми контактами к атомам серебра (Рисунок 69а,б).

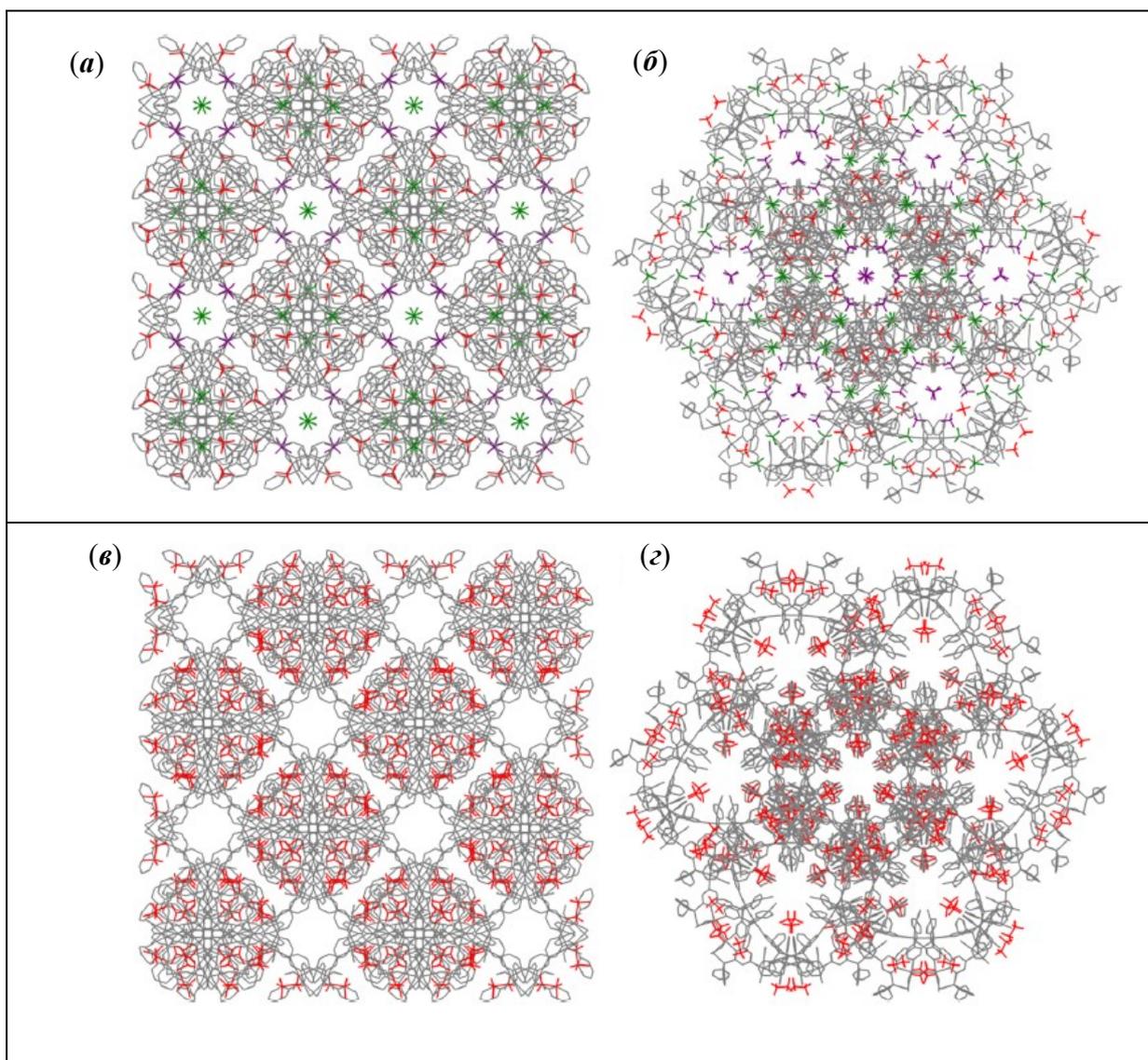


Рисунок 69. Кристаллографические ячейки ЛМОК $\{[Ag_2(PyrrPPh_2)_2(CH_3CN)_2]X_2\}$ ($X = ClO_4^-, BF_4^-$), вид вдоль оси $a/b/c$ (а) и вдоль диагональной оси (б). Кристаллографические ячейки ЛМОК $\{[Ag_2(PyrrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](OTf)_2 \cdot 0.6MeCN\}$, то же. Разупорядоченные трифлат-анионы и молекулы ацетонитрила в каналах были удалены с помощью процедуры PLATON/SQUEEZE56.

Помимо противоионов, полости в $\{[Ag_2(PyrrPPh_2)_2(CH_3CN)_2]X_2\}_n$ содержат разупорядоченные гостевые молекулы MeCN. Рассчитанные свободные объемы составляют 36.9%, 37.7% и 37.5%, для ЛМОК с $AgBF_4$, $AgOTf$ и $AgClO_4$ соответственно. По данным термогравиметрического анализа (ТГА) потеря координированных и гостевых молекул MeCN каркаса происходит в диапазоне 80–130 °С, а рассчитанные потери веса соответствуют следующим составам: $\{[Ag_2(PyrrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$, $\{[Ag_2(PyrrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](OTf)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$, $\{[Ag_2(PyrrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ (Рисунок 70).

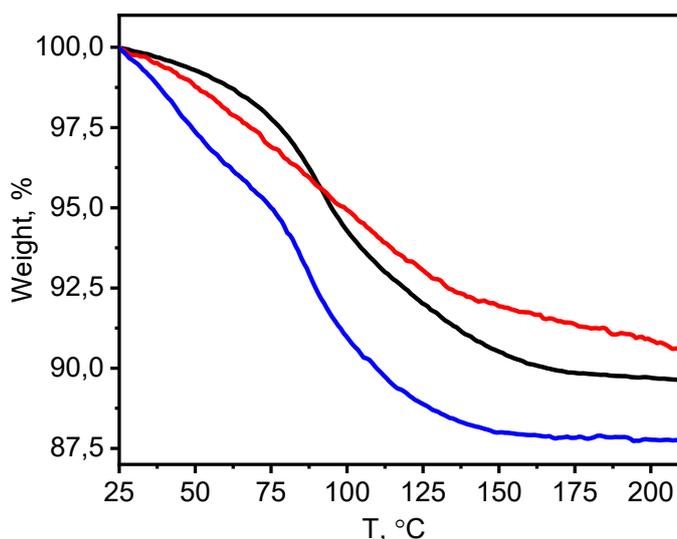


Рисунок 70. Кривые термогравиметрического анализа для ЛМОК: $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2]X_2 \cdot nMeCN\}_n$, где $X = BF_4$, $n = 0.6$ (черная линия), $X = OTf$, $n = 0.6$ (красная линия), $X = ClO_4$, $n = 1.2$ (синяя линия).

3.2.1.3. Термохромизм фосфоресценции

Твердые образцы $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2]X_2\}_n$ проявляют яркую зеленую люминесценцию. При 300 К спектры эмиссии координационных полимеров демонстрируют широкие бесструктурные полосы с $\lambda_{max} = 545\text{--}555$ нм (Рисунок 71). Время жизни ФЛ (τ) при 300 К находится в пределах 120–198 мкс, что указывает на триплетное происхождение люминесценции. Квантовые выходы (Φ_{PL}) варьируются от 11% (OTf^-) до 22% (BF_4^- , Таблица 9). Стоит отметить, что свободный $PyrPPh_2$ имеет схожий профиль эмиссии ($\lambda_{max} = 530$ нм) и время жизни 70 мкс, что говорит о внутрелигандной фосфоресценции ЛМОК, возмущенной присутствием атома серебра. Ранее подобный тип эмиссии был обнаружен для некоторых комплексов [69, 100, 146, 147] и ЛМОК на основе $Ag(I)$ [51, 148-150].

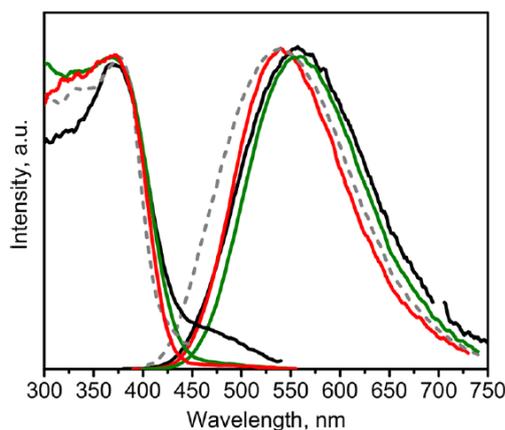


Рисунок 71. Спектры возбуждения и эмиссии твердых ЛМОК и свободного лиганда PyrPPh_2 , записанные при 300 К ($\lambda_{\text{ex}} = 375$ нм). Комплекс с AgBF_4 – красная линия, AgOTf – черная линия, AgClO_4 – зеленая линия, PyrPPh_2 – серая пунктирная линия.

Таблица 9. Люминесцентные характеристики твердых ЛМОК $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2\}_n$ при 300 и 77 К ($\lambda_{\text{ex}} = 375$ нм)

Анион	BF_4^-	OTf^-	ClO_4^-
λ_{max} (300 К), нм	545	555	555
Φ_{PL} (300 К), %	22	11	19
τ (300 К), мкс	139	198	120
λ_{max} (77 К), нм	565	540	570
Φ_{PL} (77 К), %	62	64	55
τ (77 К), мкс	453	647	310

Фосфоресценция КП $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{X}_2\}_n$ имеет выраженный термохромный характер, что визуально наблюдается при охлаждении твердых образцов соединений в жидком азоте при 77 К (Рисунок 72, вставки). Так, при охлаждении цвет эмиссии комплексов с $\text{X} = \text{BF}_4$ и ClO_4 претерпевает обратимый батохромный сдвиг, а комплекс с $\text{X} = \text{OTf}$ – гипсохромный. Также во всех случаях происходит усиление интенсивности люминесценции. Термохромизм люминесценции выражается в изменении положения максимумов полос эмиссии на 15–25 нм соответственно, а также сужении и возрастании интенсивности полос при охлаждении (Рисунок 72). При этом время жизни ФЛ увеличивается в 2.5–3 раза и составляет 300–600 мкс при 77 К (Таблица 9). Подобные изменения τ при 77–300 К дополнительно указывают на фосфоресцентную природу люминесценции.

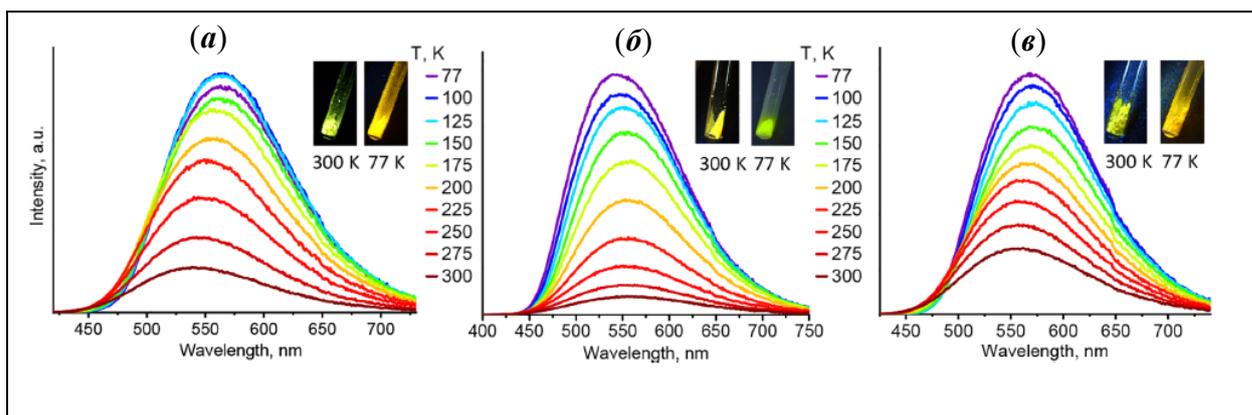


Рисунок 72. Температурно-зависимые спектры эмиссии ЛМОК с $X = \text{BF}_4$ (а), OTf (б), ClO_4 (в) ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$). На вставках показана фотолюминесценция образцов при 300 и 77 К.

Интересным отличием комплекса на основе AgOTf является гипсохромный сдвиг максимума эмиссии при охлаждении. Это может объясняться отличающейся геометрией металлоцикла $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2]$. Геометрические параметры комплексов с $X = \text{BF}_4$ и ClO_4 близки, но несколько отличаются от такового для $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{OTf})_2 \cdot 0.6\text{MeCN}\}_n$. Это может приводить к дестабилизации возбужденного состояния ^3IL , что меняет взаимное расположение ВЗМО-НСМО, и излучение смещается в область более низких длин волн.

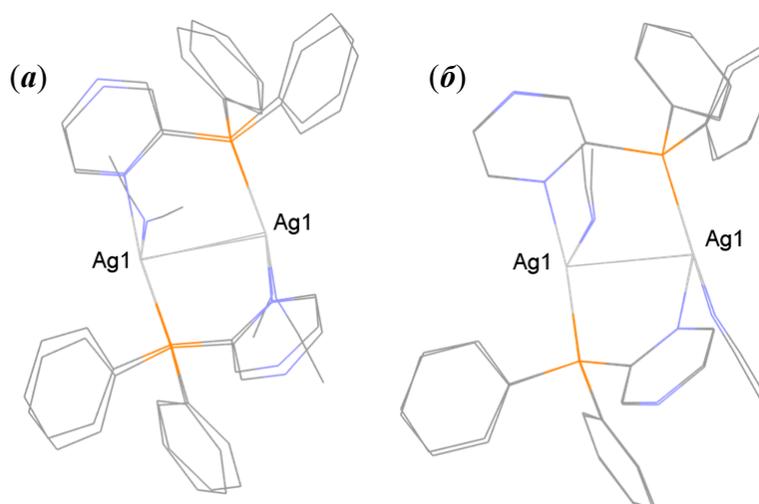


Рисунок 73. Наложенные структуры фрагментов $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ для ЛМОК с $X = \text{BF}_4$ и OTf (а) и $X = \text{BF}_4$ и ClO_4 (б).

3.2.1.4. Обратимая десольватация $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2\}_n \cdot 0.6\text{MeCN}$

Было замечено, что все ЛМОК в серии способны обратимо изменять цвет люминесценции при удалении координированных молекул MeCN . Более детальное исследование на примере $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.6\text{MeCN}\}_n$ показало, что нагревание образца при $\approx 140 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме позволяет полностью удалить

координированные и гостевые молекулы MeCN. При этом происходит образование бледно-желтого твердого вещества, которое демонстрирует слабую желтую эмиссию. При действии паров MeCN продукт восстанавливает исходную зеленую люминесценцию $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$ в течение 1 часа. Обратимость десольватации была подтверждена методом РФА (Рисунок 74). Продукт десольватации представляет собой аморфное вещество, но при дальнейшей обработке парами MeCN кристалличность восстанавливается и снова образуется исходный ЛМОК (ср. синюю и красную линии, Рисунок 74). Согласно данным элементного анализа, продукт соответствует составу $[Ag_2(PyrPPh_2)_2](BF_4)_2$ (Таблица 10).

Таблица 10. Элементный анализ $[Ag_2(PyrPPh_2)_2](BF_4)_2$.

	Найдено	Вычислено
C, %	41.3	41.9
H, %	3.4	2.9
N, %	6.5	6.1

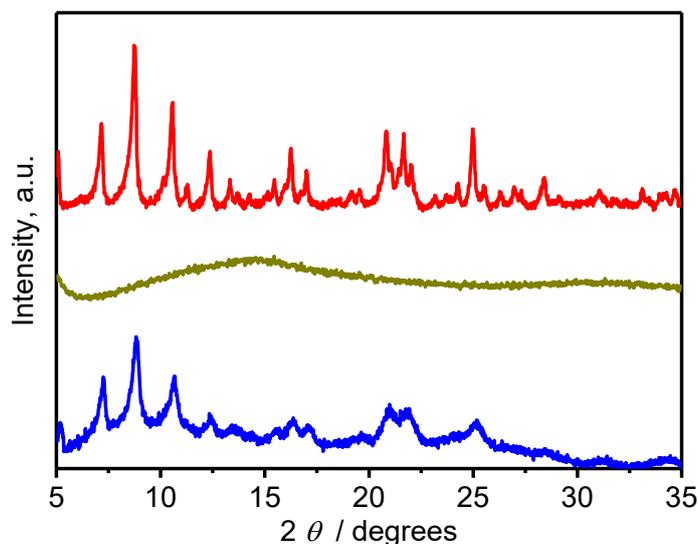


Рисунок 74. Дифрактограммы образцов исходного $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$ (красная линия), продукта его десольватации $[Ag_2(PyrPPh_2)_2](BF_4)_2$ (зеленая линия), а также $[Ag_2(PyrPPh_2)_2](BF_4)_2$, восстановленного в парах ацетонитрила (синяя линия).

Десольватированный продукт показывает широкую полосу эмиссии с $\lambda_{max} = 590$ нм (желтая область). Время жизни эмиссии равно 40 мкс и указывает на ее фосфоресцентный характер. Квантовый выход фосфоресценции намного слабее (4%), чем у $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$ (22%). Низкое значение квантового выхода

может быть связано как с аморфностью продукта, так и с менее жесткой упаковкой по сравнению с исходным кристаллическим КП (Рисунок 75).

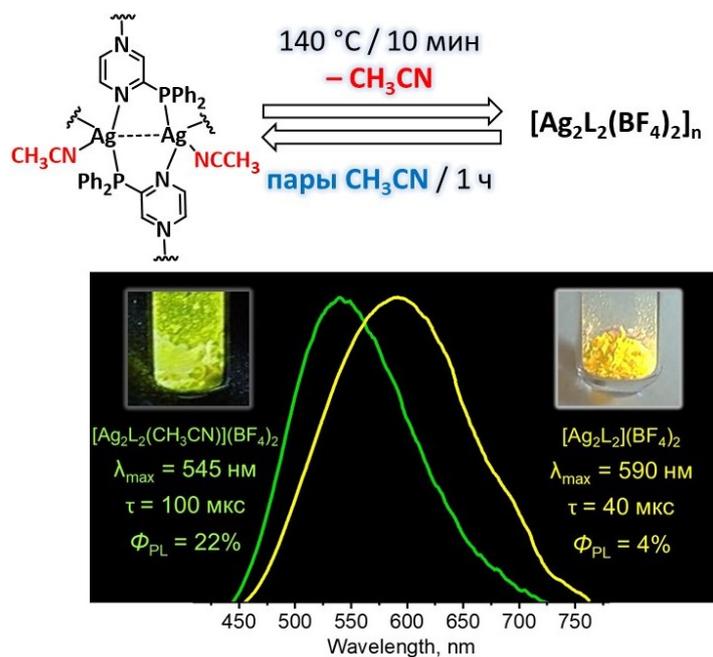


Рисунок 75. Нормированные спектры эмиссии и основные параметры люминесценции ЛМОК $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6MeCN\}_n$ и продукта его десольватации $[Ag_2(PyPPh_2)_2](BF_4)_2$ (300 К, $\lambda_{ex} = 375$ нм). На вставках показана фотолюминесценция образцов под УФ-излучением.

3.2.1.5. Обратимое превращение $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ в молекулярный комплекс $[Ag_4(PyPPh_2)_4(ClO_4)_4]$

В поисках возможностей обмена гостевых молекул растворителя в серии ЛМОК, было открыто обратимое превращение КП на основе $AgClO_4$ в молекулярный комплекс состава $[Ag_4(PyPPh_2)_4(ClO_4)_4]$. Так, при суспензировании $\{[Ag_2(PyPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2MeCN\}_n$ в CH_2Cl_2 или $CHCl_3$ происходит почти количественное образование комплекса $[Ag_4(PyPPh_2)_4(ClO_4)_4]$ (Рисунок 76).

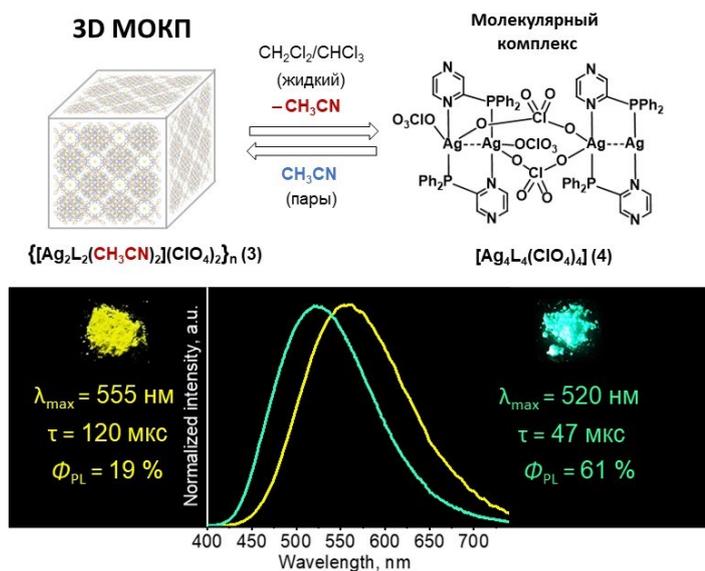


Рисунок 76. Обратимое превращение 3D КП в молекулярный комплекс $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$ под действием растворителя (вверху). Нормированные спектры эмиссии для КП и комплекса (300 К, $\lambda_{\text{ex}} = 375$ нм, внизу). На вставках показана фотолюминесценция твердых образцов при УФ-излучении.

Комплекс представляет собой два фрагмента $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{ClO}_4)_2]$, связанные парой мостиковых анионов $\mu_2\text{-O, O'-ClO}_4$. Как и в серии ЛМОК, в комплексе присутствуют короткие расстояния $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (≈ 3.05 Å, Рисунок 77).

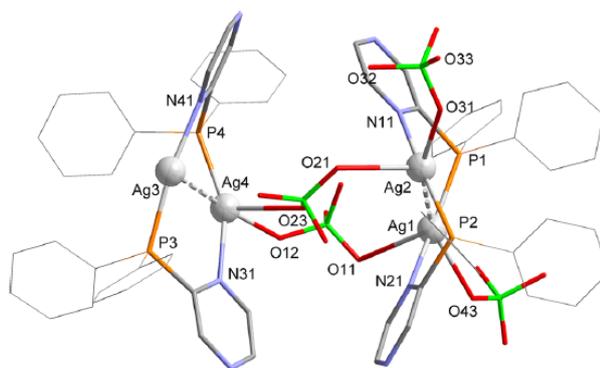


Рисунок 77. Молекулярная структура комплекса $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$; фенильные кольца PPh_2 показаны тонкими линиями.

По-видимому, роль растворителя (CH_2Cl_2 или CHCl_3) в данном превращении состоит в отщеплении и вымывании молекул MeCN из каркаса ЛМОК с последующей диссоциацией каркаса на фрагменты $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2]^{2+}$. Последние координируются перхлорат-ионами, образуя $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$. Как и в случае десольватации (см. 3.2.1.4), это превращение является обратимым. Так, при воздействии паров MeCN в течение ≈ 1 ч комплекс $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$ снова образует соответствующий ЛМОК.

Обратимость превращения была доказана по данным РФА образцов исходного и восстановленного образцов ЛМОК с AgClO_4 , а также подверженного воздействию паров CH_2Cl_2 (Рисунок 78).

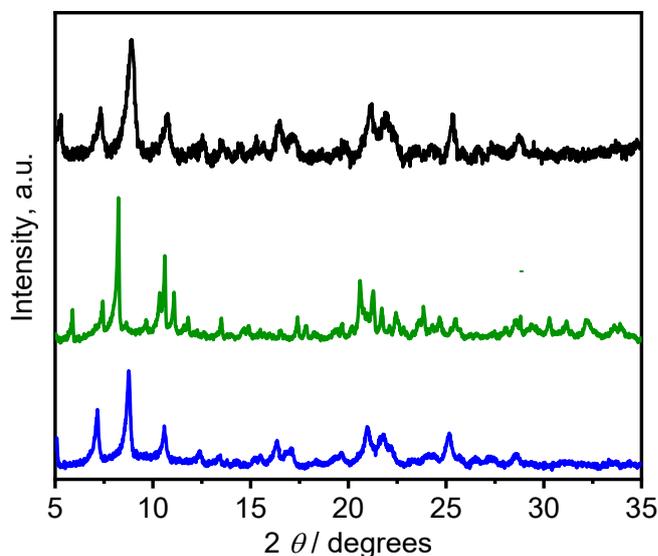


Рисунок 78. Дифрактограммы исходного ЛМОК $\{[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.2\text{MeCN}\}_n$ (черная линия), полученного на его основе $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$ (зеленая линия) и восстановленного в парах ацетонитрила ЛМОК (синяя линия).

Комплекс $[\text{Ag}_4(\text{PyrPPh}_2)_4(\text{ClO}_4)_4]$ излучает яркую бирюзовую люминесценцию ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм, $\Phi_{\text{PL}} = 60\%$) при комнатной температуре. Порядок значения времени жизни ФЛ указывает на фосфоресценцию в комплексе. Поскольку люминесценция ЛМОК и комплекса заметно различаются, превращение под действием растворителя можно наблюдать визуально по изменению цвета и интенсивности люминесценции образца (Рисунок 76, вставки).

3.2.2. Другие комплексы Ag(I) на основе дифенил(2-пиразил)фосфина

Реакции PyrPPh_2 с другими солями Ag(I) привели к ряду структур с моноядерным фрагментом в случае $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и AgNO_3 и тетраядерным кластером $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{PyrPPh}_2)_4]$ – в случае AgCl . Комплексы на основе $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и AgNO_3 имеют строение цепочечных и трехмерных КП, соответственно. В кристаллическом состоянии соединения характеризуются слабой внутримолекулярной эмиссией в зеленой и синей областях для $[\text{Ag}(\text{PyrPPh}_2)\text{NO}_3]_n$ и $[\text{Ag}_2(\text{PyrPPh}_2)_2(\text{dmf})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, соответственно.

3.2.2.1. Синтез

При взаимодействии AgCl и PyrPPh_2 в молярном соотношении 1:1 в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ДМФА} = 1:2$ образуется тетраядерный комплекс $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{PyrPPh}_2)_4]$ (Схема 16).

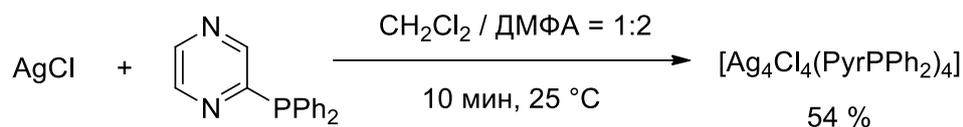


Схема 16. Получение $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{PyPPh}_2)_4]$.

При взаимодействии с AgNO_3 и $\text{Ag}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с PyPPh_2 образуются КП $[\text{Ag}(\text{PyPPh}_2)\text{NO}_3]_n$ и $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{dmf})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_n$, соответственно (Схема 17). Обе реакции протекают при комнатной температуре с высокими выходами в молярном соотношении 1:1 в ацетонитриле (NO_3^-) либо ДМФА ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$). Изменение соотношения реагентов $\text{Ag(I)}/\text{PyPPh}_2$ не влияет на результат реакции.

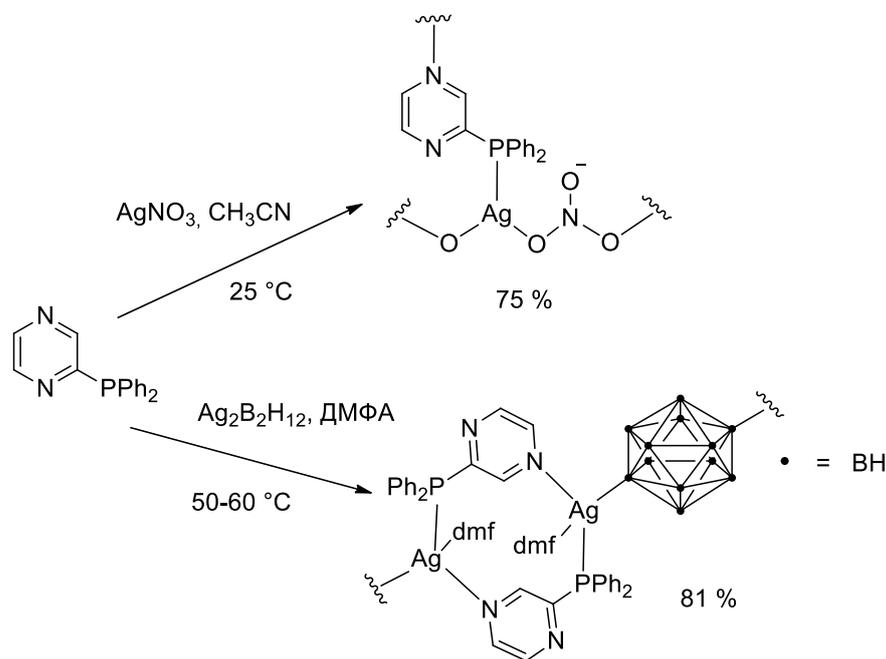


Схема 17. Получение 1D КП $[\text{Ag}(\text{PyPPh}_2)\text{NO}_3]_n$ и $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{dmf})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_n$.

3.2.2.2. Строение

Структура комплекса $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{PyPPh}_2)_4]$ представляет собой куб $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4]$, координированный Р-монодентатно лигандами PyPPh_2 (Рисунок 79). В отличие от фрагментов ЛМОК $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2]$, в кубе отсутствуют короткие аргентофильные контакты, т.к. минимальное значение $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})$ составляет 3.607 Å. Стоит отметить, что подобные кубические молекулярные комплексы характерны для галогенидных комплексов серебра(I) [151, 152].

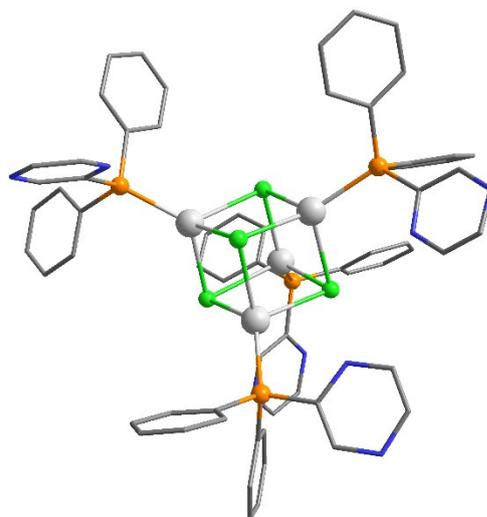


Рисунок 79. Структура $[Ag_4Cl_4(PyPPh_2)_4]$.

Структура $[Ag(PyPPh_2)NO_3]_n$ состоит из фрагментов соответствующего состава, включающих атом Ag, NO_3^- и лиганд PyPPh₂ (Рисунок 80а). Каждый атом Ag имеет тетраэдрическое окружение $\{AgO_2NP\}$ и связан с двумя фрагментами NO_3^- и одним PyPPh₂. В отличие от серии ЛМОК, полимерные связи в $[Ag(PyPPh_2)NO_3]_n$ образуются на основе как лиганда, так и нитрат-аниона. Так, PyPPh₂ демонстрирует 1,4-P,N-координацию и соединяет два атома Ag(I) разных фрагментов, а μ_2 -бидентатный NO_3^- анион связывает фрагменты $[Ag(PyPPh_2)NO_3]$ друг с другом через связи Ag–O (Рисунок 80б).

Фрагмент КП $[Ag_2(PyPPh_2)_2(dmf)_2B_{12}H_{12}]_n$ включает два атома Ag, связанных парой 1,4-P,N-донорных лигандов PyPPh₂, противоионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и двумя молекулами ДМФА (Рисунок 81а). Каждый металл находится в искаженной тетраэдрической геометрии $\{AgBPNO\}$. Анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ связывает фрагмент $[Ag_2(PyPPh_2)_2(dmf)_2B_{12}H_{12}]$ с двумя другими, за счет чего возникает цепочечная структура (Рисунок 81б).

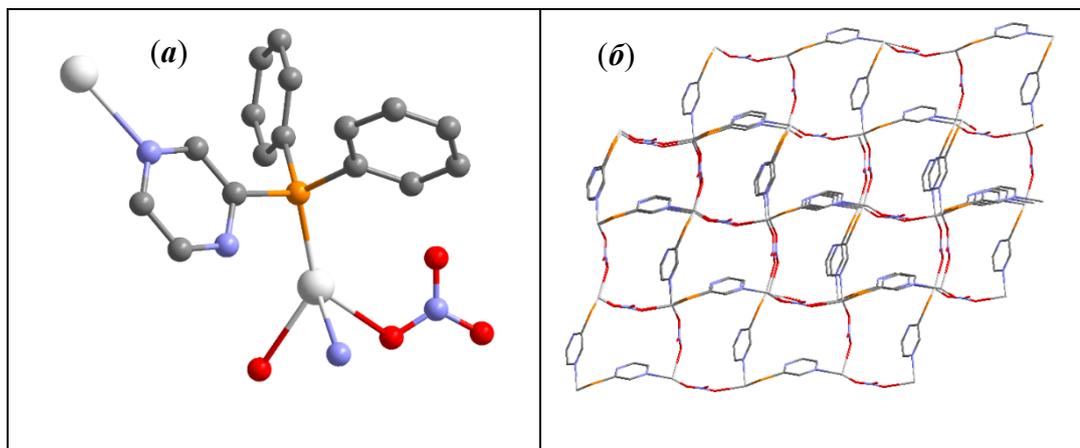


Рисунок 80. Фрагмент КП $[Ag(PyPPh_2)NO_3]_n$ (а) и его полимерная структура (фенильные кольца PPh₂ не показаны) (б).

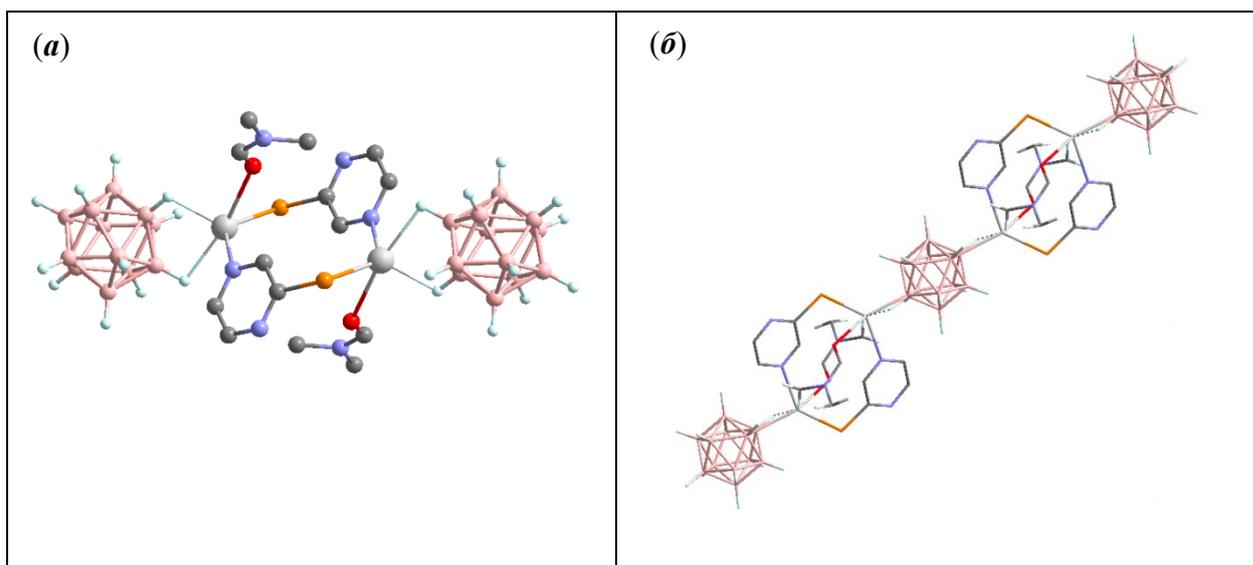


Рисунок 81. Фрагмент КП $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{dmf})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_n$ (а) и его полимерная структура (б); фенильные кольца PPh_2 групп не показаны.

3.2.2.3. Люминесценция

Координационные полимеры $[\text{Ag}(\text{PyPPh}_2)\text{NO}_3]_n$ и $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{dmf})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_n$ проявляют слабое излучение при комнатной температуре ($\Phi_{\text{PL}} < 1\%$). Спектр эмиссии $[\text{Ag}(\text{PyPPh}_2)\text{NO}_3]_n$ представляет собой широкую бесструктурную полосу ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм). Измеренное значение τ составило 0.12 мс, что сравнимо со значением для исходного лиганда и таким образом указывает на внутрилигандную эмиссию в комплексе $[\text{Ag}(\text{PyPPh}_2)\text{NO}_3]_n$. Координационный полимер $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{dmf})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_n$ проявляет эмиссию в синей области, что может быть обусловлено переходами в анионе $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 460$ нм, Рисунок 82).

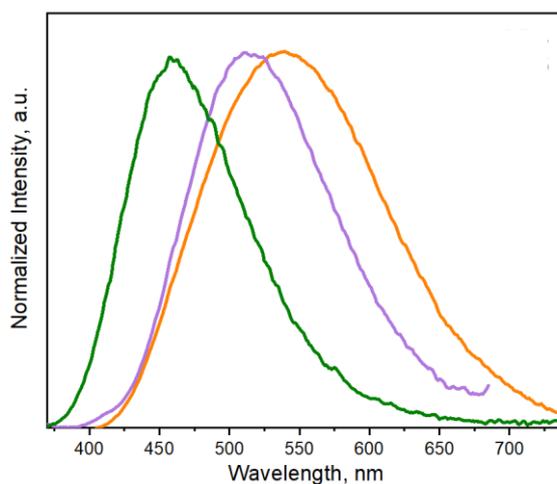


Рисунок 82. Спектры эмиссии $[\text{Ag}(\text{PyPPh}_2)\text{NO}_3]_n$ (сиреневая линия), $[\text{Ag}_2(\text{PyPPh}_2)_2(\text{dmf})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_n$ (зеленая линия) и лиганда PyPPh_2 (оранжевая линия).

3.2.3. Комплексы и координационные полимеры Ag(I) на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина

На основе дифенил(2-пиримидил)фосфина (PymPPh₂) и AgOTf/AgNO₃ в CH₂Cl₂, CH₃CN были получены четыре комплекса с общим структурным фрагментом [Ag₂(PymPPh₂)₂], образованным атомами Ag(I) и парой 1,3-P,N мостиковых фосфинов. Противоионы NO₃⁻ и OTf⁻ играют роль мостиковых лигандов, обеспечивая полимерное строение трех комплексов. Все соединения проявляют флуоресценцию в сине-зеленой области с временами жизни порядка 10–100 мкс. Для координационных полимеров на основе AgOTf было продемонстрировано обратимое превращение КП [Ag₃(PymPPh₂)₂(OTf)₃]_n в [Ag₃(PymPPh₂)₂(CH₃CN)₂(OTf)₃]_n при выдерживании в парах CH₃CN, сопровождающееся визуально наблюдаемым изменением люминесценции.

3.2.3.1. Синтез

Серия комплексов и координационных полимеров Ag(I) на основе PymPPh₂ были получены прямым взаимодействием AgNO₃/AgOTf и лиганда в CH₂Cl₂ либо CH₃CN при комнатной температуре. При этом ход реакции в основном зависит от выбранного растворителя, а состав образующегося продукта может отличаться от исходного соотношения реагентов (Схема 18). Синтезированные КП Ag(I) представляют собой бесцветные кристаллические порошки, устойчивые к свету и влаге воздуха.

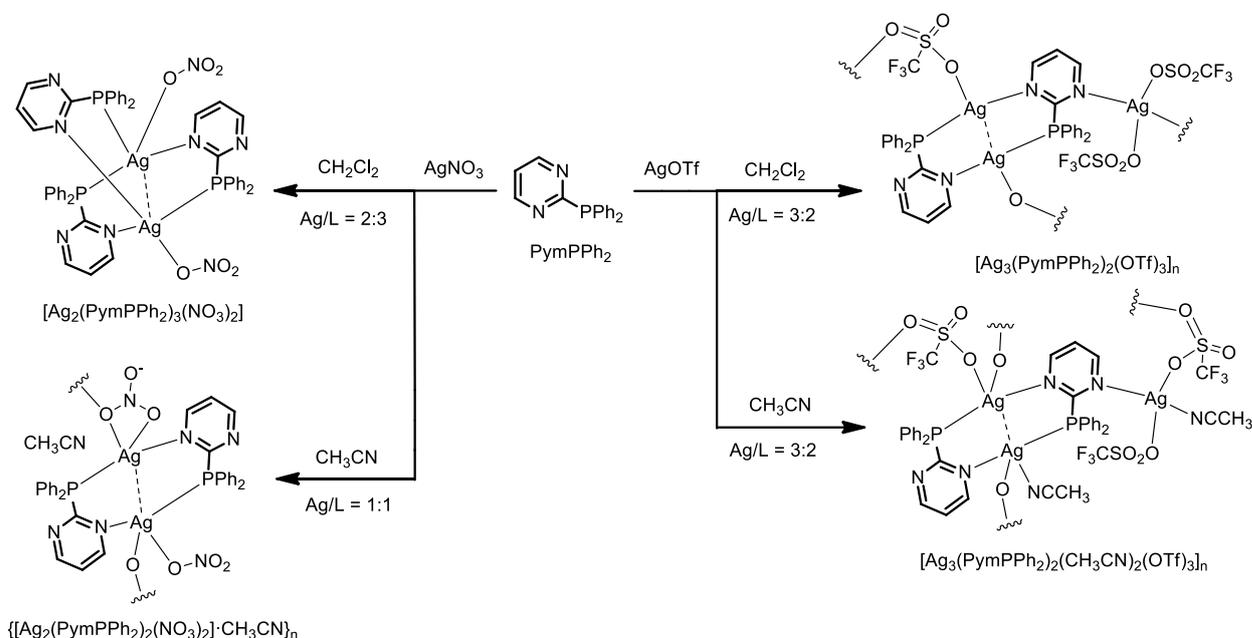


Схема 18. Синтез комплексов и координационных полимеров на основе AgNO₃/AgOTf и PymPPh₂.

3.2.3.2. Строение

Комплекс $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_3(\text{NO}_3)_2]$ содержит пару атомов серебра, связанных тремя 1,3-Р,N-донорными молекулами PymPPh_2 , так что каждый атом $\text{Ag}(\text{I})$ имеет тетраэдрическую геометрию $\{\text{AgNP}_2\text{O}\}/\{\text{AgN}_2\text{PO}\}$ (Рисунок 83а). Атомы серебра расположены на расстоянии 2.968 Å, что предполагает аргентофильное взаимодействие.

Одномерный координационный полимер $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_2]_n \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_n$ состоит из фрагментов аналогичного состава, включающих пару атомов серебра, координированных атомами фосфора и азота двух PymPPh_2 с образованием фрагмента $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2]$ (Рисунок 83б). Расстояние $\text{Ag}1 \cdots \text{Ag}2$ составляет 3.1089(5) Å, что предполагает наличие аргентофильного взаимодействия. Каждый атом металла находится в искаженном тетраэдрическом окружении $\{\text{AgPNO}_2\}$ и дополнительно связан с NO_3^- анионами. Последние также образуют связи $\text{Ag}-\text{O}$ с другими фрагментами, формируя цепочечный КП (Рисунок 83в). Также кристаллическая структура $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_2]_n \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_n$ содержит молекулы ацетонитрила, встроенные между цепями и связанные слабыми контактами $\text{Ag} \cdots \text{N}$ (3.064 Å).

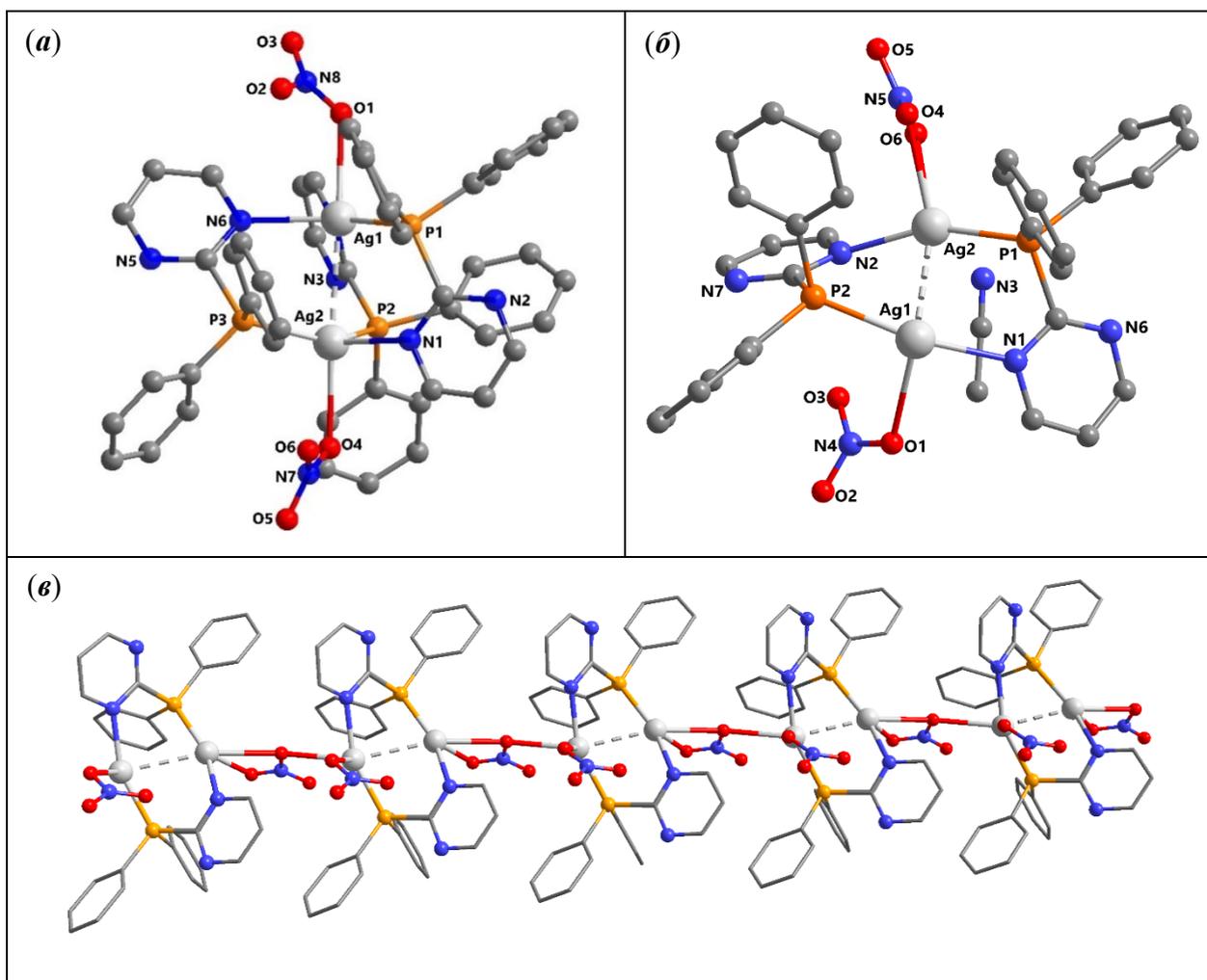


Рисунок 83. Комплекс $[Ag_2(PymPPh_2)_3(NO_3)_2]$ (а), фрагмент КП $[Ag_2(PymPPh_2)_2(NO_3)_2]_n \cdot (CH_3CN)_n$ (б) и его полимерная структура (в).

Фрагменты 2D КП $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]_n$ и 1D КП $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]_n$ включают два типа атомов серебра. Пара атомов Ag1 связаны двумя P,N-бидентатными лигандами PymPPh₂, образуя структуру как в $[Ag_2(PymPPh_2)_2(NO_3)_2]_n \cdot (CH_3CN)_n$, в то время как атом Ag2 связан только за счет атомов азота пиримидинового цикла (Рисунок 84а). В случае 1D КП атомы серебра Ag2 и Ag3 также координированы молекулами ацетонитрила (Рисунок 84в). В обеих структурах атомы Ag1 имеют искаженную треугольную геометрию $\{AgPNO\}$, дополненную коротким контактом $Ag \cdots Ag$ (3.1954(7) и 2.9876(9) Å для 2D и 1D КП, соответственно). Атом Ag2 в 2D КП имеет плоскочватратное окружение $\{AgN_2O_2\}$, соединяясь с двумя OTf-анионами и двумя атомами N1. В 1D КП атом Ag3 принимает тетраэдрическую геометрию $\{AgNO_3\}$. Структурные единицы $[Ag_3(PymPPh_2)_2(OTf)_3]$ объединены между собой в двумерную полимерную структуру, при чем связи Ag1–OTf отвечают за образование цепочечной структуры, а связи Ag2–N1 – соединяют цепочки между собой, образуя двумерную сетку (Рисунок 84б). В 1D полимере $[Ag_3(PymPPh_2)_2(CH_3CN)_2(OTf)_3]_n$ все полимерные связи образованы связями Ag–N

пиримидинового цикла и Ag–O трифлат-ионов. При этом OTf^- , связанные через Ag1/Ag2, дают 1D полимер как в $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$, а трифлат-ионы, связанные с Ag3 обеспечивают двуцепочечную структуру.

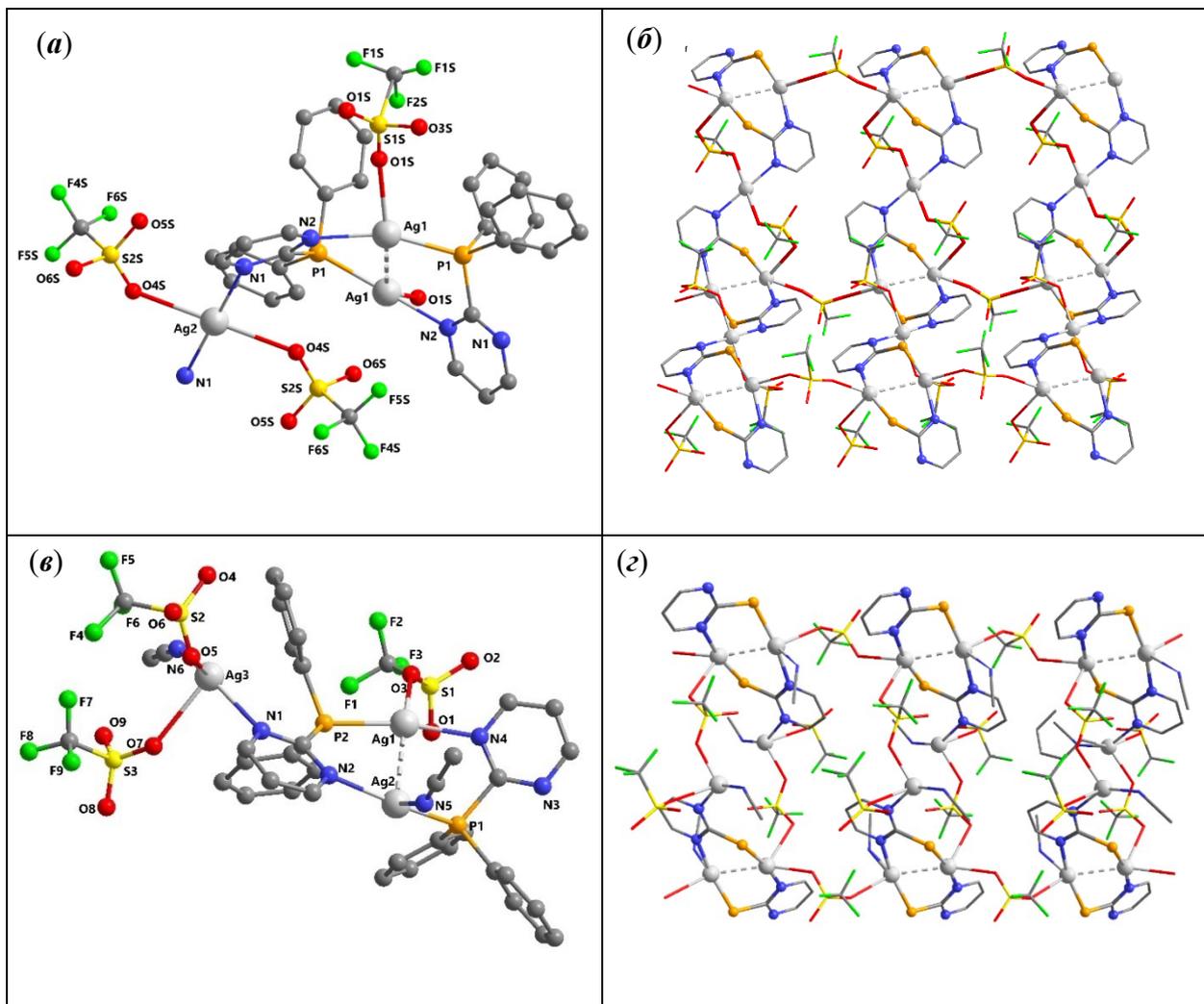


Рисунок 84. Структура $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$: фрагмент КП (а) и полимерная структура (б); Структура $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$: фрагмент КП (в) и полимерная структура (г); фенильные кольца PPh_2 в полимерных структурах не показаны.

3.2.3.3. Люминесценция

Кристаллические образцы КП Ag(I) на основе PymPPh₂ проявляют яркую люминесценцию в зелено-голубой области. Так, спектры эмиссии координационных полимеров при 300 К показывают широкие бесструктурные полосы (Рисунок 85). Времена жизни ФЛ ($\tau_{300\text{K}}$) составляют $\sim 10^{-5}$ с, что указывает на фосфоресценцию для всей серии соединений (Таблица 11). Большие значения $\tau_{77\text{K}}$ для КП на основе AgOTf (170–180 мкс) исключают ТАЗФ и указывают на чистую фосфоресценцию (Таблица 12). Квантовые выходы (Φ_{PL}) варьируются от 3% до 65% для $\{[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$ и $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$, соответственно.

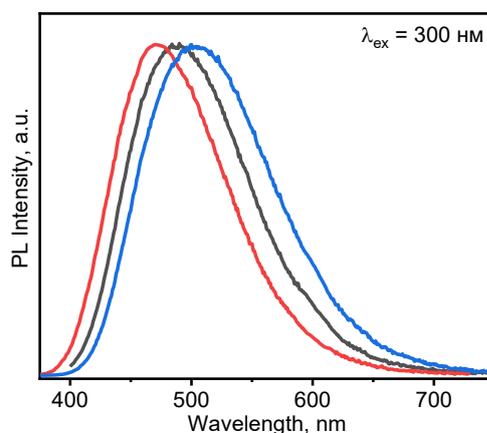


Рисунок 85. Нормированные спектры эмиссии $[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_2]_n \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_n$ (черная линия), $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$ (красная линия) и $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$ (синяя линия), записанные при 300 К.

Таблица 11. Основные люминесцентные характеристики КП Ag(I) с PymPPh₂ и свободного лиганда.

	$\Phi_{\text{PL}} (\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ нм})$	$\Phi_{\text{PL}} (\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ нм})$	$\tau (\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ нм}),$ мкс	$\lambda_{\text{max}},$ нм
$\{[\text{Ag}_2(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$	0.03	0.06	19	490
$[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$	0.36	0.48	69	470
$[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$	0.46	0.65	23	505
PymPPh ₂	-	-	8.5 нс; 67, 6.7 нс ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ нм}, \lambda_{\text{em}} = 500 \text{ нм}$)	390

Спектры эмиссии и $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$, записанные в широком диапазоне температур (77–300 К), показывают большие значения батохромных сдвигов эмиссии при охлаждении (20–30 нм) (Рисунок 86). Помимо изменения λ_{max} , интенсивность

2D КП $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$ уменьшается при увеличении температуры, что противоположно эффекту для $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$, где интенсивность ФЛ возрастает. Последнее может быть объяснено структурными различиями координационных полимеров, а именно – более жестким окружением атома Ag^2 в 2D КП по сравнению с Ag^3 в 1D КП.

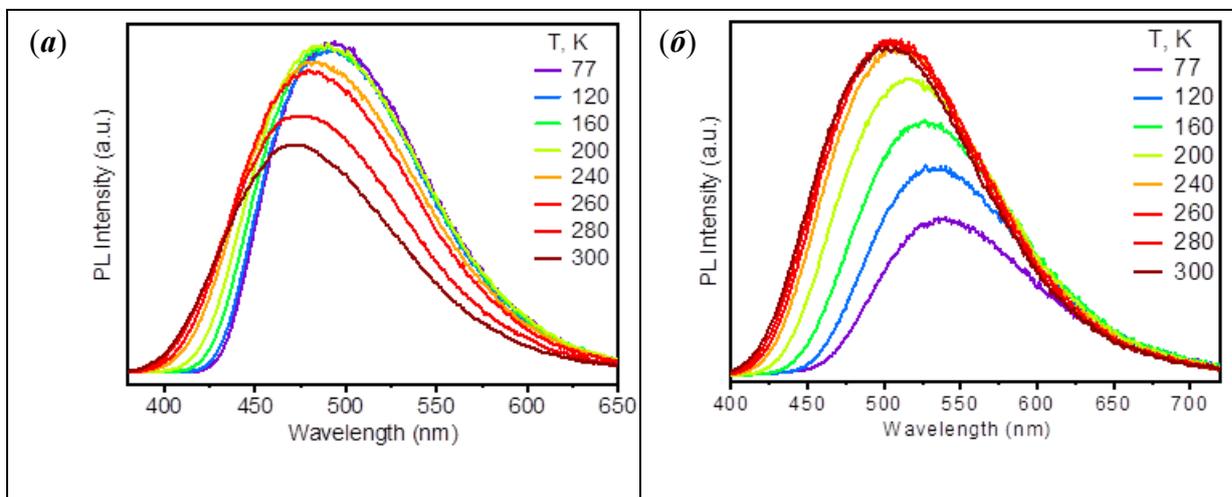


Рисунок 86. Спектры эмиссии $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$ (а) и $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$ (б), записанные при 77–300 К.

Таблица 12. Люминесценция КП с AgOTf при 77 и 300 К.

	$\lambda_{300\text{K}} / \lambda_{77\text{K}}$ (нм)	$\tau_{300\text{K}} / \tau_{77\text{K}}$ (мкс)
$[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$	470/490	69/176
$[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$	505/535	23/187

Свободный PymPPh_2 характеризуется двухполосной люминесценцией, в котором обе полосы имеют флуоресцентную природу эмиссии. При увеличении λ_{ex} вклад в интенсивность ВЭ полосы падает, а полоса НЭ увеличивается, что также сопровождается bathochromным сдвигом λ_{max} для последней полосы (Рисунок 87б). Таким образом, $\lambda_{\text{max}} = 500\text{--}580$ нм в зависимости от длины волны возбуждения. Такое поведение коррелирует со спектром возбуждения, где при переходе к λ_{em} наблюдается резкое увеличение интенсивности полосы при 350 нм (Рисунок 87а). Измеренные времена жизни для ВЭ и НЭ полос составили 67 и 6.7 нс, соответственно ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм) говорят о синглетном происхождении эмиссии. Учитывая эти данные, можно предполагать, что основной вклад в фосфоресценцию для комплексов AgOTf с PymPPh_2 вносят состояния с переносом энергии с металла на лиганд ($^3\text{MLCT}$), тогда как доля внутрелигандной эмиссии незначительна.

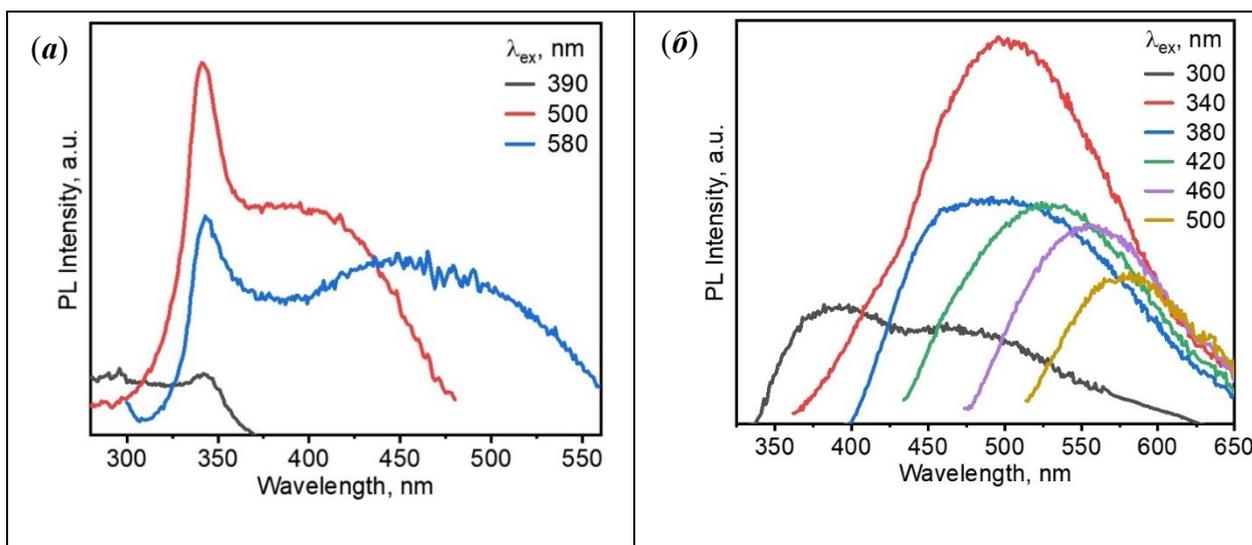


Рисунок 87. Спектры возбуждения (а) и эмиссии (б) свободного PymPPh₂.

3.2.3.4. Обратимое превращение 2D координационного полимера [Ag₃(PymPPh₂)₂(OTf)₃]_n в [Ag₃(PymPPh₂)₂(CH₃CN)₂(OTf)₃]_n

Было найдено, что 2D КП [Ag₃(PymPPh₂)₂(OTf)₃]_n при выдерживании в парах ацетонитрила в течение 1 ч способен реагировать с образованием 1D КП [Ag₃(PymPPh₂)₂(CH₃CN)₂(OTf)₃]_n. В то же время, десольватация (1D→2D) возможна при нагревании 1D КП в течение 10 мин при 130 °С либо выдерживанием в парах хлористого метилена. При этом координированные молекулы CH₃CN отщепляются, приводя к образованию [Ag₃(PymPPh₂)₂(OTf)₃]_n. Процесс сопровождается визуальным изменением фотолюминесценции твердого образца (Рисунок 89а). Кроме того, мониторинг десольватации (1D→2D) проводили, записывая спектр эмиссии образца с интервалом в 1 мин (Рисунок 89б). Стоит отметить, что кристаллический образец [Ag₃(PymPPh₂)₂(CH₃CN)₂(OTf)₃]_n, как полученный в парах метилена, так и синтезированный напрямую, постепенно десольватируется при хранении. Обратимость взаимопревращения комплексов с AgOTf была доказана по данным РФА (Рисунок 88).

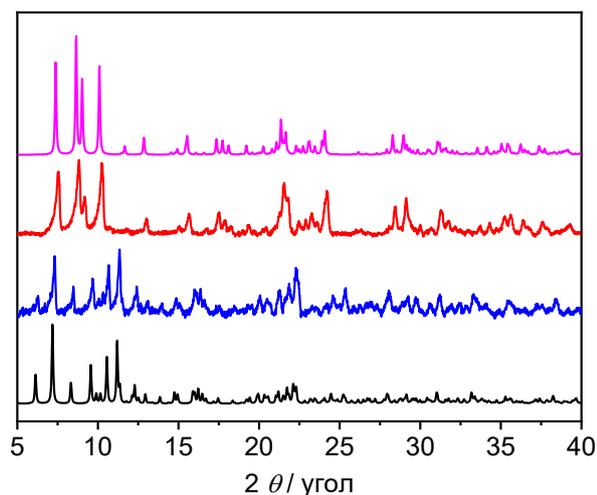


Рисунок 88. Дифрактограммы: симулированная для $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$ (малиновая линия); продукт, полученный нагреванием $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$ (красная линия); выдержанный $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$ в парах ацетонитрила (синяя линия); симулированная для $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$ (черная линия).

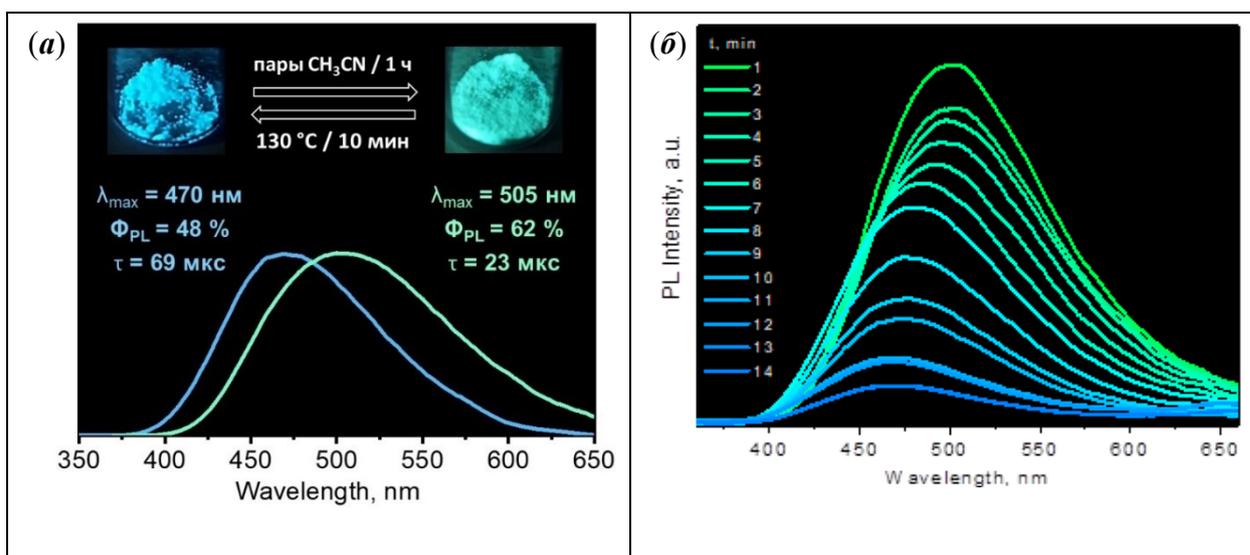


Рисунок 89. Обратимое превращение 2D КП $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$ в 1D КП $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$ (а); изменение спектра эмиссии при выдерживании $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$ в парах CH_2Cl_2 ; спектры записаны с разницей в 1 мин (б).

3.2.4. Гетерометаллические комплексы Pt(II)/Pd(II)–Ag(I) на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина

Взаимодействие $[\text{Pt}(\text{PymPPh}_2)_2\text{Cl}_2]$ с AgNO_3 в соотношении 1 к 3 приводит к сборке гетеробиметаллического комплекса $[\text{AgPt}(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_3]$ с дативной связью $\text{Pt} \rightarrow \text{Ag}$ (2.9088(2) Å). Комплекс обладает термохромизмом люминесценции с батохромным сдвигом ~40 нм при охлаждении от 300 до 77 К. Также был структурно охарактеризован аналогичный комплекс $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ $[\text{AgPd}(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_3]$ с дативной связью $\text{Pd} \rightarrow \text{Ag}$ (2.9098(5) Å).

3.2.4.1. Синтез

Получение комплекса Pt(II)–Ag(I) включает две стадии, первая из которых – замещение COD в Pt(COD)Cl₂ на два лиганда PymPPh₂. Реакция протекает в растворе CH₂Cl₂ в течение 1 мин с образованием осадка *цис*-[Pt(PymPPh₂)₂Cl₂]. Последующая обработка комплекса тремя эквивалентами AgNO₃ в мягких условиях (CH₃CN, 25 °C) приводит к образованию кристаллического продукта, соответствующего составу [AgPt(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN, а также осадка AgCl (Схема 19). Аналогичный комплекс состава [AgPd(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN был синтезирован в результате реакции между комплексом *цис*-[Pd(PymPPh₂)₂Cl₂] и AgNO₃.

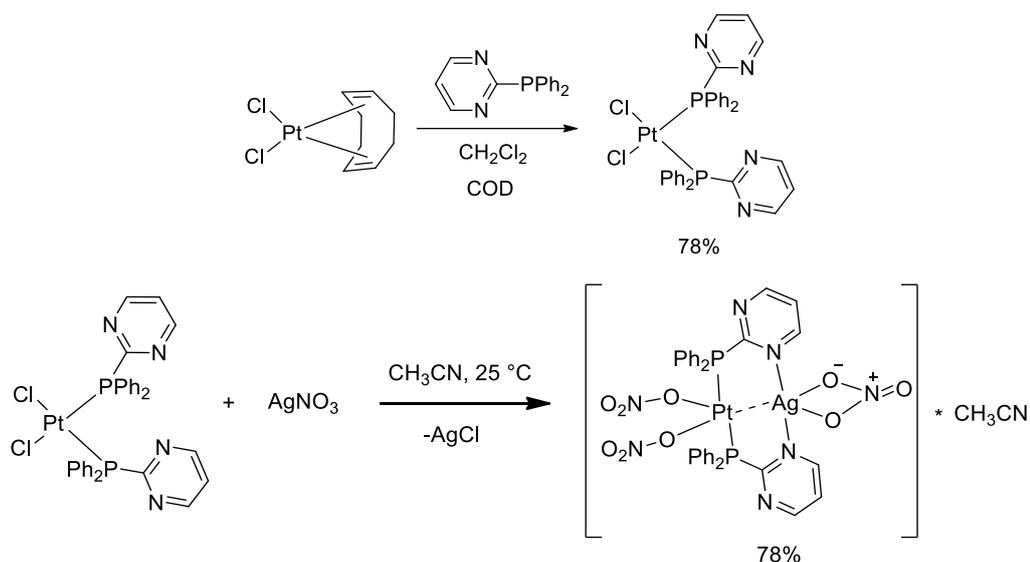


Схема 19. Схема получения [AgPt(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN.

3.2.4.2. Структура

Структура [AgPt(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN представляет собой биядерный Pt-Ag кластер, включающий пару P,N-мостиковых лигандов PymPPh₂ и координированные NO₃⁻ ионы (Рисунок 90а). Фрагмент [AgPt(PymPPh₂)₂] имеет строение металлоцикла [Ag(NCP)(NCP)Pt] и содержит металлофильный контакт Pt1⋯Ag1 длиной 2.9088(2) Å. Тем не менее, согласно литературным данным, взаимодействие имеет донорно-акцепторный характер и может рассматриваться как связь [153-155]. Нитрат-ионы присоединены O-монодентатно к атому платины и O,O'-бидентатно – к атому серебра. Таким образом, атомы Pt1 и Ag1 принимают квадратно-пирамидальную геометрию, *цис*-[Pt@P₂O₂] и [Ag@N₂O₂]. Кроме того, кристаллическая упаковка включает слабокоординированные молекулы CH₃CN, d(Ag1–N_{CH₃CN}) = 3.054(3) Å.

Комплекс состава [AgPd(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN близок по структуре платиновому аналогу. Для него также наблюдается короткое внутримолекулярное расстояние Pd1⋯Ag1

длиной 2.9098(5) Å, которое указывает на наличие дативной связи Pd → Ag. Интересно, что комплексы Pd(II)/Ag(I) с дативной связью гораздо менее изучены по сравнению с их аналогами на основе Pt(II)/Ag(I) [156-158]. К сожалению, фазово чистый продукт [AgPd(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN (Рисунок 90б) выделить не удалось.

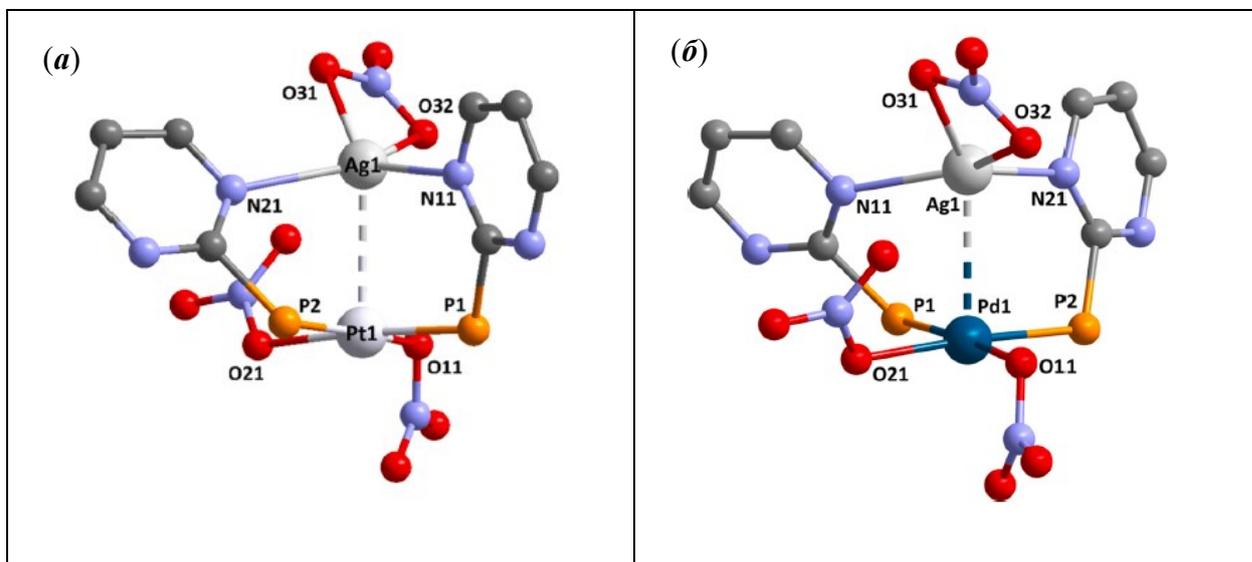


Рисунок 90. Структурные фрагменты комплексов [AgPt(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN и [AgPd(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN; молекулы ацетонитрила и фенильные кольца PPh₂ групп не показаны.

3.2.4.3. Люминесценция

Кристаллический комплекс [AgPt(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN проявляет слабую фотолюминесценцию при комнатной температуре, которая проявляется в виде широкой эмиссионной полосы, в диапазоне 450–800 нм с максимумом при ≈ 530 нм (Рисунок 91б). При 77 К наблюдается увеличение интенсивности эмиссии и батохромный сдвиг максимума эмиссии от 530 нм до 570 нм. Такой же выраженный термохромный характер присущ некоторым комплексам со связью Pt(II)→Ag(I) [154, 155]. Спектр возбуждения при 77 К ($\lambda_{em} = 570$ нм) имеет широкий профиль с выраженными максимумами при 330 и 420 нм (Рисунок 91а). Повышение температуры уменьшает интенсивность полос возбуждения и дает небольшой батохромный сдвиг. Измеренные времена ФЛ для [AgPt(PymPPh₂)₂(NO₃)₃]·MeCN при 77 К ($\lambda_{max} \approx 570$ нм), составляют 2.2 и 0.164 мс, что соответствует двум независимым эмиссионным процессам. Времена ФЛ при 300 К не были измерены из-за слабой эмиссии.

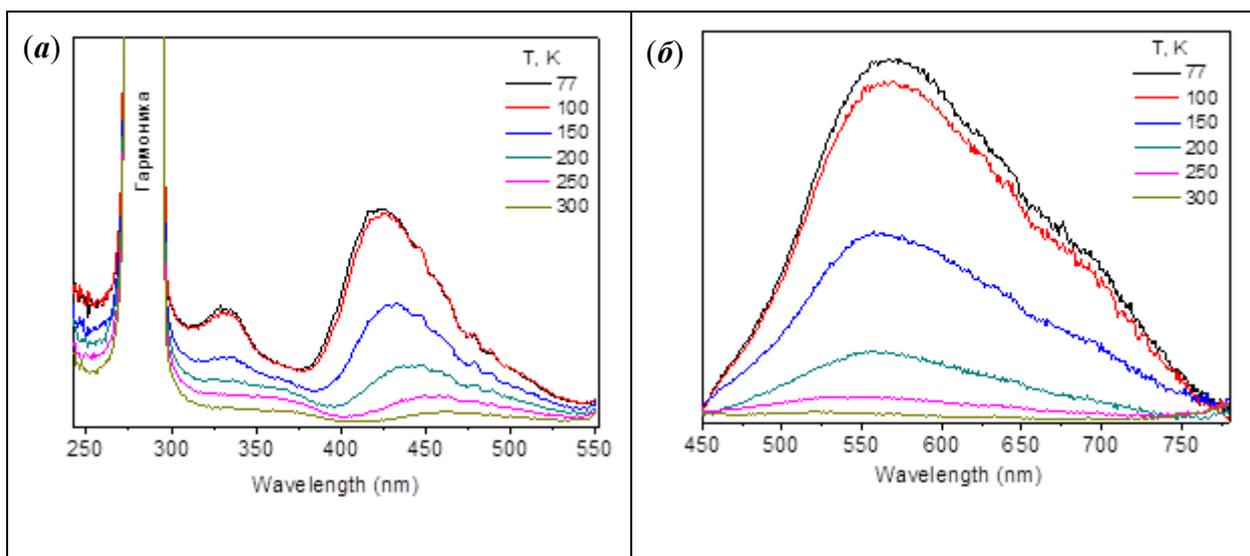


Рисунок 91. Спектры возбуждения ($\lambda_{em} = 570$ нм, а) и эмиссии ($\lambda_{ex} = 420$ нм, б) кристаллического $[\text{AgPt}(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{MeCN}$ при $T = 77\text{--}300$ К.

Согласно DFT расчетам, наибольший вклад в ВЗМО дают р-орбитали на атомах кислорода NO_3 -анионов с небольшим вкладом d-орбиталей атомов Ag и Pt, в то время как НСМО в основном локализованы на пиримидиновых кольцах фосфинового лиганда (Рисунок 92). Учитывая расчетные данные и миллисекундный порядок времен жизни, эмиссию в комплексе Pt(II)/Ag(I) можно предварительно приписать фосфоресценции, обусловленной переносом энергии $^3(\text{MM}' + \text{X})\text{LCT}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, $\text{M}, \text{M}' = \text{Ag}$ или Pt). Батохромный сдвиг полосы эмиссии при понижении температуры можно объяснить укорочением донорно-акцепторной связи Pt(II)→Ag(I), что приводит к стабилизации излучающего состояния.

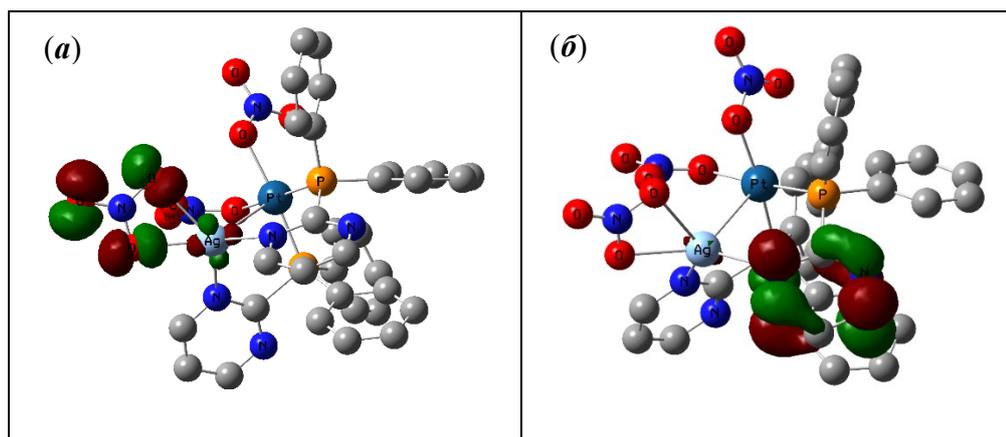


Рисунок 92. Граничные орбитали ВЗМО (а) и НСМО (б) для $[\text{AgPt}(\text{PymPPh}_2)_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{MeCN}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы синтезированы и охарактеризованы комплексные соединения серебра(I) с 1,3-N,S- и 1,3-N,P-донорными гетероароматическими лигандами. Оба класса лигандов являются удобными исходными соединениями для создания биядерных фрагментов $\{Ag_2L_2\}$, а также ряда других структурных блоков, в которых 2-(алкилтио)- либо 2-(дифенилфосфино)азолы и -азины имеют моно- либо бидентатную мостиковую координацию. Детальная структурная характеристика показала, что, в зависимости от противоиона в соли Ag(I), соотношения реагентов и растворителя возможно получение богатого структурного разнообразия комплексов и координационных полимеров. Исследование показало, что люминесценция комплексов определяется не только выбором лиганда и соли серебра(I), но и структурными особенностями образующихся соединений. Наибольшее количество ярких люминофоров было получено в серии комплексов Ag(I) с 1,3-N,P лигандами. Кроме того, для фосфиновых комплексов серебра(I) был продемонстрирован ряд обратимых структурных перестроек, вызванных парами либо жидкими растворителями и сопровождающихся изменением люминесцентных характеристик. Подобные функциональные эмиссионные свойства указывают на возможное применение соединений в качестве вапохромных/сольватохромных сенсоров.

Таким образом, результаты данной работы вносят большой вклад в координационную химию Ag(I) с фосфиновыми и серосодержащими гетероароматическими лигандами. Данные исследования являются отправной точкой для систематического анализа связи структурных и люминесцентных характеристик подобных комплексов. Полученные результаты также создают фундаментальную основу для направленного дизайна эмиссионных материалов с использованием соединений серебра(I).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

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

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

4. На основе дифенил(2-пиразил)- и дифенил(2-пиримидил)фосфинов (PyrPPh₂ и PymPPh₂) получен ряд комплексов Ag(I) различной мерности: от гомо- и гетерометаллических кластеров до 3D металл-органических координационных полимеров. В составе большинства из них обнаружен характерный фрагмент $[Ag(\overset{P}{N} \overset{N}{P})M]$, содержащий металлофильные взаимодействия $Ag \cdots M$ (M = Ag, Pt, Pd). Показано, что соли Ag(I) со слабо-координирующими противоионами (ClO₄⁻, BF₄⁻, TfO⁻) наиболее предпочтительны для дизайна ярко-люминесцирующих комплексов Ag(I) на основе указанных фосфинов.

5. Впервые на примере реакции Ag(I) и дифенил(2-пиразил)фосфина показана возможность дизайна серии изоретикулярных фосфоресцентных Ag(I)-фосфиновых МОКП, проявляющих интенсивную внутрелигандную эмиссию в жёлто-зелёной области спектра, а также выраженный термохромизм люминесценции. На примере МОКП $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.6CH_3CN\}_n$ продемонстрирована обратимая десольватация, сопровождающаяся значительным изменением эмиссионных свойств. Показано также, что МОКП $\{[Ag_2(PyrPPh_2)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 1.2CH_3CN\}_n$ при удалении координированных и сольватных молекул MeCN обратимо превращается в комплекс $[Ag_4(PyrPPh_2)_4(ClO_4)_4]$, что сопровождается разгоранием фотолюминесценции и гипсохромным сдвигом ее максимума на 35 нм.

6. Для координационных полимеров на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина и $\text{AgNO}_3/\text{AgOTf}$ выявлена сине-зеленая фосфоресценция при 298 К, наиболее эффективно проявляющаяся для 2D КП $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{OTf})_3]_n$ и 1D КП $[\text{Ag}_3(\text{PymPPh}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_3]_n$ ($\Phi_{\text{PL}} < 65\%$). Показано также, что последние в мягких условиях (298 К, пары CH_2Cl_2 или MeCN) способны к обратимому взаимопревращению $1\text{D} \leftrightarrow 2\text{D}$, сопровождающемуся ярко выраженным изменением наблюдаемой фотолюминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yersin, H., Czerwieńiec, R., Shafikov, M. Z., Suleymanova, A. F. TADF material design: Photophysical background and case studies focusing on Cu^I and Ag^I complexes // *ChemPhysChem* – 2017. – V. 18. – N. 24. – P. 3508–3535.
2. Leitzl, 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. Cham, Switzerland: Springer Nature, 2017, 141–174.
3. Rawashdeh-Omary, M. A., Rashdan, M. D., Dharanipathi, S., Elbjeirami, O., Ramesh, P., Dias, H. R. On/off luminescence vapochromic selective sensing of benzene and its methylated derivatives by a trinuclear silver(I) pyrazolate sensor // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – N. 4. – P. 1160–1162.
4. Li, B., Huang, R. W., Qin, J. H., Zang, S. Q., Gao, G. G., Hou, H. W., Mak, T. C. Thermochromic Luminescent Nest-Like Silver Thiolate Cluster // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N. 39. – P. 12416–12420.
5. Kobayashi, A., Kato, M. Stimuli-responsive luminescent copper(I) complexes for intelligent emissive devices // *Chem. Lett.* – 2017. – V. 46. – N. 2. – P. 154–162.
6. Buckley, A. Organic light-emitting diodes (OLEDs): materials, devices and applications. Philadelphia, USA: Woodhead Publishing, 2013.
7. Förster, C., Heinze, K. Photophysics and photochemistry with Earth-abundant metals – fundamentals and concepts // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – V. 49. – N. 4. – P. 1057–1070.
8. Osawa, M., Hashimoto, M., Kawata, I., Hoshino, M. Photoluminescence properties of TADF-emitting three-coordinate silver(I) halide complexes with diphosphine ligands: a comparison study with copper(I) complexes // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 37. – P. 12446–12455.
9. 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.
10. Calvo, M., Crespo, O., Gimeno, M. C., Laguna, A., Oliván, M. T., Polo, V., Rodríguez, D., Sáez-Rocher, J.-M. Tunable from Blue to Red Emissive Composites and Solids of Silver

Diphosphane Systems with Higher Quantum Yields than the Diphosphane Ligands // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 19. – P. 14447–14456.

11. Yersin, H., Rausch, A. F., Czerwieniec, R., Hofbeck, T., Fischer, T. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – N. 21–22. – P. 2622–2652.

12. Wu, H., Zhang, S., Zhao, L. Multiresponsive Luminescent Behaviors of Assembled Spirocyclic Nonanuclear Silver(I) Clusters // *CCS Chemistry* – 2022. – V. – P. 1–14.

13. Tang, C., Feng, H., Huang, Y., Qian, Z. Reversible luminescent nanoswitches based on aggregation-induced emission enhancement of silver nanoclusters for luminescence turn-on assay of inorganic pyrophosphatase activity // *Anal. Chem.* – 2017. – V. 89. – N. 9. – P. 49945002.

14. Ma, X. H., Wang, J. Y., Guo, J. J., Wang, Z. Y., Zang, S. Q. Reversible Wide-Range Tuneable Luminescence of a Dual-Stimuli-Responsive Silver Cluster-Assembled Material // *Chin. J. Chem.* – 2019. – V. 37. – N. 11. – P. 1120–1124.

15. Yang, J.-S., Zhang, M.-M., Han, Z., Li, H.-Y., Li, L.-K., Dong, X.-Y., Zang, S.-Q., Mak, T. C. A new silver cluster that emits bright-blue phosphorescence // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – N. 16. – P. 2451–2454.

16. Zhang, T., Ji, C., Wang, K., Fortin, D., Harvey, P. D. First halogen anion-bridged (MMX) n-type one-dimensional coordination polymer built upon d^{10} - d^{10} dimers // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 23. – P. 11069–11076.

17. Wang, Y., Shi, Y., Zou, X., He, Y., Wang, X. Pyridylphosphine supported Ag(I) and Cu(I) complexes for detection of alcohols and nitriles via structural transformations from 1D to 0D // *CrystEngComm* – 2019. – V. 21. – N. 37. – P. 5595–5601.

18. Miller, P., Nieuwenhuyzen, M., Charmant, J. P., James, S. L., Miller, P., David, K. B., Nieuwenhuyzen, M., David, K. B., Charmant, J. P., James, S. L. ROP relationships between coordination polymers and discrete complexes: discrete bowl-shaped isomers of a 2-dimensional $\{M_4L_3\}_n$ polymer // *CrystEngComm* – 2004. – V. 6. – N. 68. – P. 408–412.

19. Kuang, S.-M., Wang, Q.-G., Mak, T. C., Zhang, Z.-Z. Self-assembly of coordination polymeric chains: crystal structures of silver(I) complexes with 3,6-bis(diphenylphosphino)pyridazine and 2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine // *Chem. Commun.* – 1998. – V. 5. – P. 581–582.

20. Castiñeiras, A., Fernández-Hermida, N., García-Santos, I., Pérez-Lustres, J. L., Rodríguez-González, I. Luminescent complexes of silver(I) with pyridylbis(3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazone): effect of the counterion on the nuclearity // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 13. – P. 3787–3796.
21. Deng, Z.-P., Zhu, L.-N., Gao, S., Huo, L.-H., Ng, S. W. Self-assembly of discrete metallocycle versus coordination polymer based on silver(I) and di-2-and di-3-pyridines with flexible spacer // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. – N. 9. – P. 3277–3284.
22. Fulong, C. R. P., Kim, S., Friedman, A. E., Cook, T. R. Coordination-Driven Self-Assembly of Silver(I) and Gold(I) Rings: Synthesis, Characterization, and Photophysical Studies // *Front. Chem.* – 2019. – V. – P. 567.
23. Jonckheere, D., Coutino-Gonzalez, E., Baekelant, W., Bueken, B., Reinsch, H., Stassen, I., Fenwick, O., Richard, F., Samori, P., Ameloot, R. Silver-induced reconstruction of an adeninate-based metal-organic framework for encapsulation of luminescent adenine-stabilized silver clusters // *J. Mater. Chem. C* – 2016. – V. 4. – N. 19. – P. 4259–4268.
24. Kokunov, Y. V., Kovalev, V., Gorbunova, Y. E., Kozyukhin, S., Sakharov, S. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of silver complexes with 2-methylquinoline // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 61. – N. 12. – P. 1538–1544.
25. Perreault, D., Drouin, M., Michel, A., Harvey, P. D. Luminescent unidimensional organometallic materials. Structural and emission properties of the $\{[Ag(dmb)_2](Y)\}_n$ polymers (dmb=1, 8-diisocyno-p-menthane; Y= PF₆, BF₄, NO₃) // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – N. 18. – P. 3688–3689.
26. Deng, Z.-P., Huo, L.-H., Li, M.-S., Zhang, L.-W., Zhu, Z.-B., Zhao, H., Gao, S. Syntheses, structures, and luminescent properties of silver(I) complexes constructed from ortho-hydroxyl arenesulfonic acids // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 7. – P. 3090–3100.
27. Lee, T., Tsai, M. H., Lee, H. L. Riboflavin Chelated Luminescent Metal-Organic Framework: Identified by Liquid-Assisted Grinding for Large-Molecule Sensing via Chromaticity Coordinates // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – N. 6. – P. 3181–3190.
28. Wang, J., Li, Y.-L., Wang, Z.-Y., Zang, S.-Q. A robust wave-like silver–thiolate chain based metal-organic network: synthesis, structure and luminescence // *CrystEngComm* – 2019. – V. 21. – N. 14. – P. 2264–2267.
29. Grandjean, D., Coutiño-Gonzalez, E., Cuong, N. T., Fron, E., Baekelant, W., Aghakhani, S., Schlexer, P., D'Acapito, F., Banerjee, D., Roeffaers, M. B. Origin of the bright

- photoluminescence of few-atom silver clusters confined in LTA zeolites // *Science* – 2018. – V. 361. – N. 6403. – P. 686–690.
30. Kumar, V., Singh, V., Gupta, A. N., Manar, K. K., Prasad, L. B., Drew, M. G., Singh, N. Influence of ligand environment on the structure and properties of silver(I) dithiocarbamate cluster-based coordination polymers and dimers // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – N. 9. – P. 4478–4485.
31. Li, L., Ren, Z.-G., Li, N.-Y., Zhang, Y., Lang, J.-P. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of two silver complexes of N, N, N', N'-tetra(diphenylphosphanylmethyl)ethylene diamine // *Inorg. Chim. Acta* – 2009. – V. 362. – N. 11. – P. 3910–3914.
32. Nemati Kharat, A., Bakhoda, A., Foroutannejad, S., Foroutannejad, C. Molecular structure and antimicrobial activity of a luminescent dinuclear silver(I) complex of phenyl-bis(2-pyridyl) phosphine // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – V. 637. – N. 14–15. – P. 2260–2264.
33. Liu, Q.-X., Xu, F.-B., Li, Q.-S., Zeng, X.-S., Leng, X.-B., Chou, Y. L., Zhang, Z.-Z. A luminescent silver(I) carbene stair polymer // *Organometallics* – 2003. – V. 22. – N. 2. – P. 309–314.
34. Chang, H.-N., Liu, L.-W., Hao, Z. C., Cui, G.-H. A 3D Ag(I) metal-organic framework for sensing luminescence and photocatalytic activities // *J. Mol. Struct.* – 2018. – V. 1155. – P. 496–502.
35. Liu, Q.-X., Yao, Z.-Q., Zhao, X.-J., Zhao, Z.-X., Wang, X.-G. NHC metal (silver, mercury, and nickel) complexes based on quinoxaline–dibenzimidazolium salts: synthesis, structural studies, and fluorescent chemosensors for Cu²⁺ by charge transfer // *Organometallics* – 2013. – V. 32. – N. 12. – P. 3493–3501.
36. Li, A. L., Hao, Z. C., Han, C., Cui, G. H. Cobalt(II) and silver(I) coordination polymers containing flexible bis (benzimidazol-1-yl)hexane ligands: synthesis, crystal structures, sensing and photocatalytic properties // *Appl. Organomet. Chem.* – 2020. – V. 34. – N. 3. – P. e5313.
37. Liu, C. S., Wang, J. J., Chang, Z., Yan, L. F., Hu, T. L. Silver(I) Complexes with a Bulky Anthracene-Based Dicarboxylic Ligand: Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – N. 3. – P. 523–529.
38. Liu, C.-S., Chang, Z., Wang, J.-J., Yan, L.-F., Bu, X.-H., Batten, S. R. A photoluminescent 3D silver(I) coordination polymer with mixed ligands anthracene-9,10-

dicarboxylate and hexamethylenetetramine, showing binodal 4-connected $(4^3 \cdot 6^3)_2(4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2)_3$ topology // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – N. 8. – P. 889–892.

39. Liu, C.-S., Chen, P.-Q., Chang, Z., Wang, J.-J., Yan, L.-F., Sun, H.-W., Bu, X.-H., Lin, Z., Li, Z.-M., Batten, S. R. A photoluminescent hexanuclear silver(I) complex exhibiting C–H···Ag close interactions // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – N. 2. – P. 159–163.

40. Li, J. X., Du, Z. X., An, H. Q., Dong, J. X., Hu, X. J., Huang, W. P. Two Ag^I-Carboxylate Polymers Involving Ag–Ag Interactions: Syntheses, Structures and Fluorescent Properties // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636. – N. 8. – P. 1635–1640.

41. Mayoral, M. J., Ovejero, P., Campo, J. A., Heras, J. V., Torres, M. R., Lodeiro, C., Cano, M. Silver pyrazole complexes with tunable liquid crystals and luminescent properties // *New J. Chem.* – 2010. – V. 34. – N. 12. – P. 2766–2776.

42. Ovejero, P., Asensio, E., Heras, J. V., Campo, J. A., Cano, M., Torres, M. R., Núñez, C., Lodeiro, C. Silver-pyrazole complexes as hybrid multifunctional materials with metallomesogenic and photoluminescent behaviour // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 6. – P. 2107–2120.

43. Soria, L., Ovejero, P., Cano, M., Campo, J. A., Torres, M. R., Núñez, C., Lodeiro, C. Selecting pyrazole-based silver complexes for efficient liquid crystal and luminescent materials // *Dyes Pigm.* – 2014. – V. 110. – P. 159–168.

44. Эмануэль, Н., Кузьмин, М. Экспериментальные методы химической кинетики. Москва: МГУ, 1985.

45. Zhan, S. Z., Song, H. Q., Guo, L. J., Sun, R. W. Y., Li, D. Structure- and Temperature-Dependent Luminescence Properties of Threefold Interpenetrated Networks: Coordination Polymers Based on Dinuclear Gridlike Silver(I) Units // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017. – N. 44. – P. 5127–5133.

46. Liu, Y. Y., Xu, Y. Y., Wang, Y. Y., Huo, J. Z., Ding, B., Wang, Y., Wang, X. G. Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Novel 2D Luminescent Silver(I) Microporous Framework with 4-(4-Aminobenzene)-1,2,4-triazole using Tetranuclear Silver(I) Clusters as Secondary Building Blocks // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2014. – V. 640. – N. 12–13. – P. 2463–2467.

47. Durini, S., Ardizzoia, G. A., Therrien, B., Brenna, S. Tuning the fluorescence emission in mononuclear heteroleptic trigonal silver(I) complexes // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – N. 8. – P. 3006–3014.

48. Barwiolek, M., Wojtczak, A., Kozakiewicz, A., Szczesny, R., Babinska, M., Skowronski, L., Szlyk, E. New highly fluorescent silver complexes and their thin films obtained by spin coating method // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 23. – P. 18559–18568.
49. Shin, J. W., Min, K. S. Self-Assembly and Characterization of Three-Dimensional Silver(I) Coordination Polymers Containing N,N,N',N'-Tetrakis(pyridin-4-yl)methanediamine // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2016. – V. 37. – N. 1. – P. 19–26.
50. Crespo, O., Gimeno, M. C., Laguna, A., Marriott, R., Saez-Rocher, J. M., Villacampa, M. D. A comparative study of structural patterns and luminescent properties of silver-DAFO complexes with carborane- versus “classical”-diphosphanes // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 32. – P. 12214–12220.
51. Zhang, R., Zhao, J., Xi, X., Yang, P., Shi, Q. A novel silver(I) complex with 4,5-Diazafluoren-9-one and the interaction study between the complex and DNA // *J. Chem. Crystallogr.* – 2011. – V. 41. – N. 2. – P. 209–213.
52. Pinto, M. N., Martinez-Gonzalez, J., Chakraborty, I., Mascharak, P. K. Incorporation of a Theranostic “Two-Tone” Luminescent Silver complex into Biocompatible Agar hydrogel composite for the eradication of ESKAPE pathogens in a Skin and Soft Tissue infection model // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N. 11. – P. 6692–6701.
53. Zhang, X., Gu, S., Xia, Q., Chen, W. New structural motifs of silver and gold complexes of pyridine-functionalized benzimidazolylidene ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – N. 15. – P. 2359–2367.
54. Adhikary, S. D., Seth, S. K., Senapati, M. R., Dinda, J. Binuclear luminescent silver(I)–N-heterocyclic carbene complex derived from 1-picoyl-3-pyrimidylbenzimidazolium hexafluorophosphate // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1042. – P. 123–128.
55. Cui, F., Yang, P., Huang, X., Yang, X.-J., Wu, B. Homometallic silver(I) complexes of a heterotopic NHC-bridged bis-bipyridine ligand // *Organometallics* – 2012. – V. 31. – N. 9. – P. 3512–3518.
56. Sinha, N., Stegemann, L., Tan, T. T., Doltsinis, N. L., Strassert, C. A., Hahn, F. E. Turn-On Fluorescence in Tetra-NHC Ligands by Rigidification through Metal Complexation: An Alternative to Aggregation-Induced Emission // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – N. 10. – P. 2785–2789.

57. Emashova, S. K., Titov, A. A., Filippov, O. A., Smol'yakov, A. F., Titova, E. M., Epstein, L. M., Shubina, E. S. Luminescent Ag^I Complexes with 2,2'-Bipyridine Derivatives Featuring [Ag-(CF₃)₂Pyrazolate]₄ Units // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019. – N. 45. – P. 4855–4861.
58. Omary, M. A., Rawashdeh-Omary, M. A., Gonser, M. A., Elbjeirami, O., Grimes, T., Cundari, T. R., Diyabalanage, H. V., Gamage, C. S. P., Dias, H. R. Metal effect on the supramolecular structure, photophysics, and acid-base character of trinuclear pyrazolato coinage metal complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 23. – P. 8200–8210.
59. Favarin, L. R., Oliveira, L., Silva, H., Micheletti, A., Pizzuti, L., Machulek-Júnior, A., Caires, A. R., Back, D. F., Lima, S., Andrade, L. Sonochemical synthesis of highly luminescent silver complexes: Photophysical properties and preliminary in vitro antitumor and antibacterial assays // *Inorg. Chim. Acta* – 2019. – V. 492. – P. 235–242.
60. Teets, T. S., Partyka, D. V., Esswein, A. J., Updegraff, J. B., Zeller, M., Hunter, A. D., Gray, T. G. Luminescent, three-coordinate azadipyrromethene complexes of d¹⁰ copper, silver, and gold // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 16. – P. 6218–6220.
61. Seward, C., Jia, W. L., Wang, R. Y., Enright, G. D., Wang, S. Luminescent 2D macrocyclic networks based on starburst molecules: [$\{Ag(CF_3SO_3)\}_{1.5}(tdapb)$] and [$\{Ag(NO_3)\}_3(tdapb)$] // *Angew. Chem.* – 2004. – V. 116. – N. 22. – P. 2993–2996.
62. Huang, R.-W., Wei, Y.-S., Dong, X.-Y., Wu, X.-H., Du, C.-X., Zang, S.-Q., Mak, T. C. Hypersensitive dual-function luminescence switching of a silver-chalcogenolate cluster-based metal–organic framework // *Nat. Chem.* – 2017. – V. 9. – N. 7. – P. 689–697.
63. Su, Y. M., Liu, W., Wang, Z., Wang, S. A., Li, Y. A., Yu, F., Zhao, Q. Q., Wang, X. P., Tung, C. H., Sun, D. Benzoate-Induced High-Nuclearity Silver Thiolate Clusters // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – N. 19. – P. 4967–4972.
64. Huang, R. W., Dong, X. Y., Yan, B. J., Du, X. S., Wei, D. H., Zang, S. Q., Mak, T. C. Tandem silver cluster isomerism and mixed linkers to modulate the photoluminescence of cluster-assembled materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – N. 28. – P. 8560–8566.
65. Li, Y.-H., Huang, R.-W., Luo, P., Cao, M., Xu, H., Zang, S.-Q., Mak, T. C. 1D silver cluster-assembled materials act as a platform for selectively erasable photoluminescent switch of acetonitrile // *Sci. China Chem.* – 2019. – V. 62. – N. 3. – P. 331–335.
66. Li, X.-Y., Wang, Z., Su, H.-F., Feng, S., Kurmoo, M., Tung, C.-H., Sun, D., Zheng, L.-S. Anion-templated nanosized silver clusters protected by mixed thiolate and diphosphine // *Nanoscale* – 2017. – V. 9. – N. 10. – P. 3601–3608.

67. Chen, J. X., Xu, Q. F., Xu, Y., Zhang, Y., Chen, Z. N., Lang, J. P. Solid-State Reactions of AgAc with TabHPF₆ at Room Temperature – Isolation and Structural Characterisation of an Unusual Octadecanuclear Silver Thiolate Cluster [Ag₉(Tab)₈(MeCN)₈]₂(PF₆)₁₈·4MeCN [Tab = 4-(trimethylammonio)benzenethiolate] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 2004. – N. 21. – P. 4247–4252.
68. Paderina, A. V., Koshevoy, I. O., Grachova, E. V. Keep it tight: a crucial role of bridging phosphine ligands in the design and optical properties of multinuclear coinage metal complexes // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – N. 18. – P. 6003–6033.
69. Igawa, S., Hashimoto, M., Kawata, I., Hoshino, M., Osawa, M. Photoluminescence properties, molecular structures, and theoretical study of heteroleptic silver(I) complexes containing diphosphine ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 10. – P. 5805–5813.
70. Crespo, O., Gimeno, M. C., Laguna, A., Larraz, C. Luminescent silver(I) and copper(I) systems containing pyridyl phosphine bridges // *Z. Naturforsch. B* – 2009. – V. 64. – N. 11–12. – P. 1525–1534.
71. Matsumoto, K., Shindo, T., Mukasa, N., Tsukuda, T., Tsubomura, T. Luminescent mononuclear Ag(I)–bis(diphosphine) complexes: correlation between the photophysics and the structures of mononuclear Ag(I)–bis(diphosphine) complexes // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 3. – P. 805–814.
72. Crespo, O., Díez-Gil, C., Gimeno, M. C., Jones, P. G., Laguna, A., Ospino, I., Tapias, J., Villacampa, M. D., Visbal, R. Influence of the group 11 metal on the emissive properties of complexes [M{(PR)₂C₂B₉H₁₀}L] // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 23. – P. 8298–8306.
73. Crespo, O., Díaz, C., O'Dwyer, C., Gimeno, M. C., Laguna, A., Ospino, I., Valenzuela, M. L. Luminescent gold and silver complexes with the monophosphane 1-(PPh₂)-2-Me-C₂B₁₀H₁₀ and their conversion to gold micro- and superstructured materials // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 14. – P. 7260–7269.
74. Hailmann, M., Wolf, N., Renner, R., Schäfer, T. C., Hupp, B., Steffen, A., Finze, M. Unprecedented Efficient Structure Controlled Phosphorescence of Silver(I) Clusters Stabilized by Carba-closo-dodecaboranylethynyl ligands // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – N. 35. – P. 10507–10511.
75. Hailmann, M., Wolf, N., Renner, R., Hupp, B., Steffen, A., Finze, M. Silver(I) Clusters with Carba-closo-dodecaboranylethynyl Ligands: Synthesis, Structure, and Phosphorescence // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N. 48. – P. 11684–11693.

76. Hailmann, M., Hupp, B., Himmelspach, A., Keppner, F., Hennig, P. T., Bertermann, R., Steffen, A., Finze, M. Carba-closo-dodecaboranylethynyl ligands facilitating luminescent reversed charge-transfer excited states in gold/silver complexes // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – N. 63. – P. 9351–9354.
77. Che, C.-M., Tse, M.-C., Chan, M. C., Cheung, K.-K., Phillips, D. L., Leung, K.-H. Spectroscopic evidence for argentophilicity in structurally characterized luminescent binuclear silver(I) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – N. 11. – P. 2464–2468.
78. Lin, Y.-Y., Lai, S.-W., Che, C.-M., Cheung, K.-K., Zhou, Z.-Y. Luminescent tetranuclear silver(I) arylacetylide complexes bearing tricyclohexylphosphine ligands: Synthesis, molecular structures, and spectroscopic comparison with gold(I) and copper(I) arylacetylides // *Organometallics* – 2002. – V. 21. – N. 11. – P. 2275–2282.
79. Lin, Y.-Y., Lai, S.-W., Che, C.-M., Fu, W.-F., Zhou, Z.-Y., Zhu, N. Structural variations and spectroscopic properties of luminescent mono- and multinuclear silver(I) and copper(I) complexes bearing phosphine and cyanide ligands // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 5. – P. 1511–1524.
80. Baranov, A. Y., Rakhmanova, M. I., Samsonenko, D. G., Malysheva, S. F., Belogorlova, N. A., Bagryanskaya, I. Y., Fedin, V. P., Artem'ev, A. V. Silver(I) and gold(I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl] phosphine // *Inorg. Chim. Acta* – 2019. – V. 494. – P. 78–83.
81. Artem'ev, A. V., Baranov, A. Y., Bagryanskaya, I. Y. Trigonal planar clusters $\text{Ag}@\text{Ag}_3$ supported by $(2\text{-PyCH}_2)_3\text{P}$ ligands // *Inorg. Chem. Commun.* – 2022. – V. 140. – P. 109478.
82. 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.
83. Lee, K. M., Wang, H. M., Lin, I. J. Structural diversity of N-heterocyclic carbene complexes of silver(I) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – V. 14. – P. 2852–2856.
84. Poethig, A., Strassner, T. Neutral Dinuclear Silver(I)–NHC Complexes: Synthesis and Photophysics // *Organometallics* – 2011. – V. 30. – N. 24. – P. 6674–6684.
85. Monticelli, M., Tubaro, C., Baron, M., Basato, M., Sgarbossa, P., Graiff, C., Accorsi, G., Pell, T. P., Wilson, D. J., Barnard, P. J. Metal complexes with di(N-heterocyclic carbene) ligands bearing a rigid ortho-, meta or para- phenylene bridge // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 23. – P. 9540–9552.

86. Monticelli, M., Baron, M., Tubaro, C., Bellemin-Lapponnaz, S., Graiff, C., Bottaro, G., Armelao, L., Orian, L. Structural and luminescent properties of homoleptic silver(I), gold(I), and palladium(II) complexes with nNHC-tzNHC heteroditopic carbene ligands // *ACS Omega* – 2019. – V. 4. – N. 2. – P. 4192–4205.
87. Iwamura, M., Watanabe, H., Ishii, K., Takeuchi, S., Tahara, T. Coherent nuclear dynamics in ultrafast photoinduced structural change of bis(diimine)copper(I) complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 20. – P. 7728–7736.
88. Iwamura, M., Takeuchi, S., Tahara, T. Ultrafast excited-state dynamics of copper(I) complexes // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – V. 48. – N. 3. – P. 782–791.
89. Garakyaraghi, S., Danilov, E. O., McCusker, C. E., Castellano, F. N. Transient absorption dynamics of sterically congested Cu(I) MLCT excited states // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – V. 119. – N. 13. – P. 3181–3193.
90. Bergmann, L., Hedley, G. J., Baumann, T., Bräse, S., Samuel, I. D. Direct observation of intersystem crossing in a thermally activated delayed fluorescence copper complex in the solid state // *Sci. Adv.* – 2016. – V. 2. – N. 1. – P. e1500889.
91. Yin, X., He, Y., Wang, X., Wu, Z., Pang, E., Xu, J., Wang, J.-a. Recent Advances in Thermally Activated Delayed Fluorescent Polymer-Molecular Designing Strategies // *Front. Chem.* – 2020. – V. 8. – P. 725.
92. Shafikov, M. Z., Suleymanova, A. F., Czerwieńiec, R., Yersin, H. Thermally activated delayed fluorescence from Ag(I) complexes: a route to 100% quantum yield at unprecedentedly short decay time // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 21. – P. 13274–13285.
93. Shafikov, M. Z., Suleymanova, A. F., Czerwieńiec, R., Yersin, H. Design strategy for Ag(I)-based thermally activated delayed fluorescence reaching an efficiency breakthrough // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – N. 4. – P. 1708–1715.
94. Böhm, M., Atkins, P. *Quanta, A Handbook of Concepts*. Oxford University Press, Oxford, New York, Tokio: Wiley Online Library, 1992.
95. Barltrop, J. A., Coyle, J. D. *Excited states in organic chemistry*. London, NY: Wiley, 1975.
96. Szabo, A., Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. NY: Courier Corporation, 2012.

97. Czerwieniec, R., Leitzl, M. J., Homeier, H. H., Yersin, H. Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 325. – P. 2–28.
98. Armaroli, N., Accorsi, G., Cardinali, F., Listorti, A. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Copper. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, 69–115.
99. Hsu, C.-W., Lin, C.-C., Chung, M.-W., Chi, Y., Lee, G.-H., Chou, P.-T., Chang, C.-H., Chen, P.-Y. Systematic investigation of the metal-structure-photophysics relationship of emissive d^{10} -complexes of group 11 elements: the prospect of application in organic light emitting devices // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 31. – P. 12085–12099.
100. Kunkely, H., Vogler, A. Optical properties of Ag(tripod)X with tripod = 1,1,1-tris(diphenyl-phosphinomethyl)ethane and $X^- = Cl^-$ and I^- : Intraligand and ligand-to-ligand charge transfer // *Inorg. Chim. Acta* – 2006. – V. 359. – N. 1. – P. 388–390.
101. Hsu, C.-C., Lin, C.-C., Chou, P.-T., Lai, C.-H., Hsu, C.-W., Lin, C.-H., Chi, Y. Harvesting highly electronically excited energy to triplet manifolds: state-dependent intersystem crossing rate in Os(II) and Ag(I) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 18. – P. 7715–7724.
102. Yersin, H., Leitzl, M. J., Czerwieniec, R. In TADF for singlet harvesting: Next generation OLED materials based on brightly green and blue emitting Cu(I) and Ag(I) compounds, *Organic Light Emitting Materials and Devices XVIII*, 2014, International Society for Optics and Photonics, 2014, 91830N.
103. Osawa, M., Kawata, I., Ishii, R., Igawa, S., Hashimoto, M., Hoshino, M. Application of neutral d^{10} coinage metal complexes with an anionic bidentate ligand in delayed fluorescence-type organic light-emitting diodes // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1. – N. 28. – P. 4375–4383.
104. Chen, J., Teng, T., Kang, L., Chen, X.-L., Wu, X.-Y., Yu, R., Lu, C.-Z. Highly efficient thermally activated delayed fluorescence in dinuclear Ag(I) complexes with a bis-bidentate tetraphosphane bridging ligand // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 19. – P. 9528–9536.
105. Kobayashi, N., Higashimura, H., Suenobu, K. Luminescent silver complex. US20110309304A1, 2011.
106. Shafikov, M. Z., Suleymanova, A. F., Schinabeck, A., Yersin, H. Dinuclear Ag(I) complex designed for highly efficient thermally activated delayed fluorescence // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – V. 9. – N. 4. – P. 702–709.

107. Osawa, M., Hoshino, M. Photochemistry and photophysics of the tetrahedral silver(I) complex with diphosphine ligands: $[\text{Ag}(\text{dppb})_2]\text{PF}_6$ (dppb = 1,2-bis[diphenylphosphino]benzene) // *Chem. Commun.* – 2008. – V. 47. – P. 6384–6386.
108. Belyaev, A., Dau, T. M., Janis, J., Grachova, E. V., Tunik, S. P., Koshevoy, I. O. Low-nuclearity alkynyl d^{10} clusters supported by chelating multidentate phosphines // *Organometallics* – 2016. – V. 35. – N. 21. – P. 3763–3774.
109. Tanaka, H., Shizu, K., Miyazaki, H., Adachi, C. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – N. 93. – P. 11392–11394.
110. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., Adachi, C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence // *Nat. Photonics* – 2014. – V. 8. – N. 4. – P. 326–332.
111. Li, P., Chan, H., Lai, S. L., Ng, M., Chan, M. Y., Yam, V. W. W. Four-Coordinate Boron Emitters with Tridentate Chelating Ligand for Efficient and Stable Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Devices // *Angew. Chem.* – 2019. – V. 131. – N. 27. – P. 9186–9192.
112. Hamze, R., Shi, S., Kapper, S. C., Muthiah Ravinson, D. S., Estergreen, L., Jung, M.-C., Tadle, A. C., Haiges, R., Djurovich, P. I., Peltier, J. L. “Quick-silver” from a systematic study of highly luminescent, two-coordinate, d^{10} coinage metal complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – N. 21. – P. 8616–8626.
113. Chotard, F., Sivchik, V., Linnolahti, M., Bochmann, M., Romanov, A. S. Mono-versus Bicyclic Carbene Metal Amide Photoemitters: Which Design Leads to the Best Performance? // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32. – N. 14. – P. 6114–6122.
114. Hamze, R., Idris, M., Muthiah Ravinson, D. S., Jung, M. C., Haiges, R., Djurovich, P. I., Thompson, M. E. Highly Efficient Deep Blue Luminescence of 2-Coordinate Coinage Metal Complexes Bearing Bulky NHC Benzimidazolyl Carbene // *Front. Chem.* – 2020. – V. 8. – P. 401.
115. Romanov, A. S., Jones, S. T., Yang, L., Conaghan, P. J., Di, D., Linnolahti, M., Credginton, D., Bochmann, M. Mononuclear Silver Complexes for Efficient Solution and Vacuum-Processed OLEDs // *Adv. Opt. Mater.* – 2018. – V. 6. – N. 24. – P. 1801347.

116. Dawood, K. M., Higashiya, S., Hou, Y., Fuchigami, T. Electrolytic Partial Fluorination of Organic Compounds. 35.1 Anodic Fluorination of 2-Pyrimidyl, 2-Pyridyl, and 2-Quinazolinonyl Sulfides // *J. Org. Chem* – 1999. – V. 64. – N. 21. – P. 7935–7939.
117. Tarasova, O., Nedolya, N., Albanov, A., Trofimov, B. First example of 2,3-dihydropyridines aromatization through hemiacetal elimination // *Russ. J. Org. Chem.* – 2015. – V. 51. – N. 5. – P. 740–743.
118. Brandsma, L., Nedolya, N. A. Allenic compounds and isothiocyanates as key building units in the synthesis of heterocycles // *Synthesis* – 2004. – V. 2004. – N. 05. – P. 735–745.
119. Rogovoy, M. I., Davydova, M. P., Bagryanskaya, I. Y., Artem'ev, A. V. Efficient one-pot synthesis of diphenyl(pyrazin-2-yl)phosphine and its Ag^I, Au^I and Pt^{II} complexes // *Mendeleev Commun.* – 2020. – V. 30. – N. 3. – P. 305–307.
120. Reetz, M. T., Demuth, R., Goddard, R. 2-Pyrimidylphosphines: A new class of ligands for transition metal catalysis // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – N. 39. – P. 7089-7092.
121. APEX2, APEX3, SAINT, SADABS. Bruker Advanced X-ray Solutions; Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2017.
122. CrysAlisPro ver. 1.171.38.46, Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
123. Sheldrick, G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. A* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.
124. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. C* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.
125. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. C* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 9–18.
126. Li, S.-L., Wu, B.-M., Mak, T. C. 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] (Ph₂Ppym = 2-(diphenylphosphino)pyrimidine) // *Inorg. Chim. Acta* – 1997. – V. 255. – N. 2. – P. 239–248.
127. Chen, S.-C., Yu, R.-M., Zhao, Z.-G., Chen, S.-M., Zhang, Q.-S., Wu, X.-Y., Wang, F., Lu, C.-Z. A series of polynuclear complexes of d¹⁰ metals with interesting luminescent properties // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10. – N. 3. – P. 1155–1160.

128. Fackler, J. P., López, C. A., Staples, R. J., Wang, S., Winpenny, R., Lattimer, R. P. Self assembly of isostructural copper(I)-silver(I) butterfly clusters with 2-mercaptothiazoline; syntheses and structures of $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4$, $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cu}_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4]_n$, $(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4$ and $(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}_2)_4$ // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1992. – V. – N. 2. – P. 146–148.
129. Lin, S., Cui, Y.-Z., Qiu, Q.-M., Han, H.-L., Li, Z.-F., Liu, M., Xin, X.-L., Jin, Q.-H. Synthesis, characterization, luminescent properties of silver(I) complexes based on organic P-donor ligands and mercaptan ligands // *Polyhedron* – 2017. – V. 134. – P. 319–329.
130. Su, W., Cao, R., Hong, M., Wong, W.-T., Lu, J. A novel polymeric silver(I) complex with a one-dimensional chain structure // *Inorg. Chem. Commun.* – 1999. – V. 2. – N. 6. – P. 241–243.
131. Wan, C.-Q., Yan, H.-J., Wang, Z.-J., Yang, J. A series of Ag(I) complexes constructed by the unsymmetrical bent-shaped ligand 2-(pyridine-4-ylthio)pyrazine: Syntheses, structures and effects of anions // *Polyhedron* – 2014. – V. 83. – P. 116–121.
132. Wan, C.-Q., Zhang, Y., Sun, X.-Z., Yan, H.-J. A series of 2-D and 3-D silver(I) coordination polymers constructed from a new angular-shaped di-2-pyrazinylsulfide: role of anions in molecular construction // *CrystEngComm* – 2014. – V. 16. – N. 14. – P. 2959–2968.
133. Wang, H., Wan, C.-Q., Mak, T. C. High-nuclearity silver(I) cluster-based coordination polymers assembled with multidentate oligo- α -heteroarylsulfanyl ligands // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 19. – P. 7254–7262.
134. Wei, Y.-Z., Cheng, Z., Li, W., Zhu, H.-B. Syntheses, crystal structures and photophysical properties of d^{10} transition-metal (Ag^+ , Cu^+ , Cd^{2+} and Zn^{2+}) coordination complexes based on a thiophene-containing heterocyclic thioamide // *J. Coord. Chem.* – 2017. – V. 70. – N. 16. – P. 2900–2915.
135. Yue, C., Yan, C., Feng, R., Wu, M., Chen, L., Jiang, F., Hong, M. A polynuclear d^{10} - d^{10} metal complex with unusual near-infrared luminescence and high thermal stability // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 7. – P. 2873–2879.
136. An, Y., Li, X., Chen, H., Liu, W., Ng, S., Zhang, Y., Wang, J. Syntheses, structures and bioactivities of silver(I) complexes with dithioether ligands that contain a di- or triethylene glycol chain and different terminal groups // *Inorg. Chim. Acta* – 2011. – V. 376. – N. 1. – P. 230–237.

137. Liu, H.-M., Zhang, W., Zheng, Y., Zhang, W.-Q. Synthesis and crystal structure of an Ag(I) complex of 2,2'-[1, 4-phenylenebis(methylenethio)]bisthiazole with two-dimensional framework // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 698. – N. 1–3. – P. 37–40.
138. Fitchett, C. M., Steel, P. J. Synthesis and X-ray crystal structures of dinuclear silver(I) complexes of heteroaryl thioethers // *Inorg. Chim. Acta* – 2000. – V. 310. – N. 2. – P. 127–132.
139. Zou, R.-Q., Li, J.-R., Xie, Y.-B., Zhang, R.-H., Bu, X.-H. Tuning the framework formation of silver(I) complexes with flexible bis(benzothiazol-2-ylsulfanyl)alkanes by varying the ligand spacers and counteranions // *Cryst. Growth Des.* – 2004. – V. 4. – N. 1. – P. 79–84.
140. Han, L., Wu, B., Xu, Y., Wu, M., Gong, Y., Lou, B., Chen, B., Hong, M. Assembly of luminescent Ag(I) coordination architectures adjusted by modification of pyrimidine-based thioether ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2005. – V. 358. – N. 6. – P.
141. Christofidis, G., Cox, P. J., Aslanidis, P. Luminescent silver nitrate complexes of bis[2-(diphenylphosphano)phenyl]ether (DPEphos): Crystal structure of [Ag(DPEphos)(py₂SH)₂]₂NO₃ // *Polyhedron* – 2012. – V. 31. – N. 1. – P. 502–505.
142. Hsu, C.-W., Lin, C.-C., Chung, M.-W., Chi, Y., Lee, G.-H., Chou, P.-T., Chang, C.-H., Chen, P.-Y. Systematic investigation of the metal–structure–photophysics relationship of emissive d¹⁰-complexes of group 11 elements: the prospect of application in organic light emitting devices // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 31. – P. 12085–12099.
143. Wang, D. H., Zhang, Y., Wang, Y. T., Feng, H. Y., Chen, Y., Zhao, D. Z. Silver(I) Complexes of Diphenylpyridines: Crystal Structures, Luminescence Studies, Theoretical Insights, and Biological Activities // *ChemPlusChem* – 2017. – V. 82. – N. 2. – P. 323–332.
144. Wei, Z., Wu, X. H., Luo, P., Wang, J. Y., Li, K., Zang, S. Q. Matrix Coordination Induced Emission in a Three-Dimensional Silver Cluster-Assembled Material // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25. – N. 11. – P. 2750–2756.
145. Singh, S., Raghuvanshi, A., Mathur, P., Singh, A. K. Coordination behaviour of 2-(methylthio)pyrazine with Ag(I) in the presence of different counter anions and emission properties // *Polyhedron* – 2019. – V. 169. – P. 8–13.
146. Shamsieva, A. V., Musina, E. I., Gerasimova, T. P., Fayzullin, R. R., Kolesnikov, I. E., Samigullina, A. I., Katsyuba, S. A., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. Intriguing near-infrared solid-state luminescence of binuclear silver(I) complexes based on pyridylphospholane scaffolds // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 12. – P. 7698–7704.

147. Shafikov, M. Z., Czerwieniec, R., Yersin, H. Ag(I) complex design affording intense phosphorescence with a landmark lifetime of over 100 milliseconds // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 8. – P. 2802–2806.
148. Wang, J.-Y., Li, W.-H., Wei, Z., Zhang, C., Li, Y.-H., Dong, X.-Y., Xu, G., Zang, S.-Q. A hydrophobic semiconducting metal–organic framework assembled from silver chalcogenide wires // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – N. 14. – P. 2091–2094.
149. Kirillov, A. M., Wieczorek, S. W., da Silva, M. F. C. G., Sokolnicki, J., Smoleński, P., Pombeiro, A. J. Crystal engineering with 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA): first PTA-driven 3D metal-organic frameworks // *CrystEngComm* – 2011. – V. 13. – N. 21. – P. 6329–6333.
150. Li, B., Zhang, T. A luminescent 3D organometallic network based on silver clusters and star-like tris(4-ethynylphenyl)amine // *Organometallics* – 2015. – V. 34. – N. 20. – P. 4796–4797.
151. Bowen, R., Camp, D., Effend, Y., Healy, P., Skelton, B., White, A. Structural and Solid-State ^{31}P N.M.R. Studies of Tetrameric 1:1 Butyldiphenylphosphine Complexes of Silver(I) Halides // *Aust. J. Chem* – 1994. – V. 47. – P. 693–701.
152. Škoch, K., Uhlík, F., Císařová, I., Štěpnička, P. Silver(I) complexes with 1'-(diphenylphosphino)-1-cyanoferrrocene: the art of improvisation in coordination // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 26. – P. 10655–10671.
153. Gericke, R., Bennett, M. A., Privér, S. H., Bhargava, S. K. Formation of Heterobimetallic Complexes by Addition of d^{10} -Metal Ions to *cis*-[(dppe)M($\kappa\text{C-2-C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$) $_2$] (M = Ni, Pd, and Pt) // *Organometallics* – 2017. – V. 36. – N. 17. – P. 3178–3188.
154. Forniés, J., Sicilia, V., Casas, J. M., Martín, A., López, J. A., Larráz, C., Borja, P., Ovejero, C. Pt-Ag clusters and their neutral mononuclear Pt(II) starting complexes: structural and luminescence studies // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – N. 12. – P. 2898–2912.
155. Baya, M., Belío, Ú., Forniés, J., Martín, A., Perálvarez, M., Sicilia, V. Neutral benzoquinolate cyclometalated platinum(II) complexes as precursors in the preparation of luminescent Pt-Ag complexes // *Inorg. Chim. Acta* – 2015. – V. 424. – P. 136–149.
156. Churakov, A. V., Efimenko, I. A., Erofeeva, O. S., Kuzmina, L. G., Ivanova, N. A. Unprecedented polymeric trifluoroacetate palladium–silver complexes: π -complex with η^2 - and η^4 -coordinated toluene, as well as a unique seventeen nuclear palladium–silver trifluoroacetate // *Mendeleev Commun.* – 2016. – V. 26. – N. 4. – P. 295–297.

157. Agarwal, P., Thomas, J. M., Sivasankar, C., Nethaji, M., Thirupathi, N. Six-membered cyclopalladated N,N',N''-triarylguanidines, [$\{\kappa^2(\text{C,N})\text{Pd}\}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-Pz})$], [$\kappa^2(\text{C,N})\text{Pd}(\mu\text{-Pz})$]₂ and a novel [$\text{AgNO}_3 \subset \{\{\kappa^2(\text{C,N})\text{Pd}\}_2(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-Pz})\}$]: syntheses, reactivity studies, structural aspects, and solution behavior // *Polyhedron* – 2016. – V. 117. – P. 679–694.
158. Barnett, B. R., Moore, C. E., Chandrasekaran, P., Sproules, S., Rheingold, A. L., DeBeer, S., Figueroa, J. S. Metal-only Lewis pairs between group 10 metals and Tl(I) or Ag(I): insights into the electronic consequences of Z-type ligand binding // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6. – N. 12. – P. 7169–7178.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров и всем соавторам за помощь в экспериментальной работе и обсуждении результатов, центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Артемьеву Александру Викторовичу за активную поддержку в экспериментальной работе, а также в постановке целей и задач, обсуждении результатов и работе над публикациями.