

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

На правах рукописи

ДЕМЬЯНОВ Ян Владиславович

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

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Артемьев Александр Викторович

Новосибирск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Люминесцентные комплексы Cu(I) с фосфиновыми лигандами.....	11
1.2. Люминесцентные комплексы Cu(I) с арсиновыми лигандами.....	57
1.3. Люминесцентные комплексы Cu(I) со стибиновыми лигандами.....	67
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70
2.1. Реактивы	70
2.2. Оборудование	70
2.3. Синтез комплексных соединений.....	71
2.3.1. Комплексы Cu(I) с трис(арил)арсинами	71
2.3.2. Одномерные цепочечные КП Cu(I) с трифениларсином и N [^] N-дитопными со-лигандами	73
2.3.3. Комплексы Cu(I) с бис(2-пиридил)фениларсином.....	74
2.3.4. Комплексы Cu(I) с трис(2-пиридил)арсином	77
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	79
3.1. Молекулярные комплексы и координационные полимеры Cu(I) с трис(арил)арсинами	79
3.1.1. Молекулярные комплексы Cu(I) с трис(арил)арсинами	79
3.1.2. Одномерные цепочечные КП Cu(I) с трифениларсином и N [^] N-дитопными со-лигандами	92
3.2. Комплексы Cu(I) с бис(2-пиридил)фениларсином	97
3.3. Комплексы Cu(I) с трис(2-пиридил)арсином	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- Cbz – карбазол
- ³CC – кластер-центрированный/-ая
- CIE – международная комиссия по освещению
- Cpent – циклопентил
- DFT – теория функционала плотности (англ. density functional theory)
- DOS – плотность состояний (англ. density of states)
- EDBE – 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламмоний)
- EtCN – пропионитрил
- Hnor – 9H-пиридо[3,4-b]индол
- i*-PrCN – изобутиронитрил
- IQu – изохинолин
- ISC – интеркомбинационная конверсия (англ. intersystem crossing)
- m*-An – *мета*-анизил
- m*CP = 1,3-бис(карбазол-9-ил)бензол
- 2-MePyz – 2-метилпиразин
- m*-Tol – *мета*-толил
- ^{1,3}(M+X)LCT – перенос заряда металл/галоген-лиганд (англ. metal-to-ligand charge transfer or halide-to-ligand charge transfer)
- OLED – органическое светоизлучающее устройство (англ. organic light-emitting device)
- o*-An – *орто*-анизил
- o*-Tol – *орто*-толил
- p*-An – *пара*-анизил
- Ph – фенил
- PEA – фенилэтиламин
- PhCN – бензонитрил
- Pn – пниктоген
- p*-Tol – *пара*-толил
- Py – пиридил
- Pym – пиримидин
- Qu – хинолин
- RISC – обратная интеркомбинационная конверсия (англ. reverse intersystem crossing)
- TD-DFT – времязависимая теория функционала плотности (англ. time-dependent density functional theory)

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь (англ. HOMO)

ВЭ – высокоэнергетическая (полоса, область) (англ. HE i.e. high energy)

ИК – инфракрасный

1D КП – одномерный координационный полимер

КЧ – координационное число

2-МеТГФ – 2-метилТГФ

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь (англ. LUMO)

НЭ – низкоэнергетическая (полоса, область) (англ. LE i.e. low energy)

оч. сильн. – очень сильная (полоса)

оч. сл – слабая (полоса)

ПЗС – прибор с зарядовой связью

ПММА – полиметилметакрилат

РЛ – рентгенолюминесценция

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

сильн. – сильная (полоса)

сл – слабая (полоса)

СОВ – спин-орбитальное взаимодействие (или перекрывание), (англ. spin-orbital crossing, SOC)

ср – средняя (полоса)

ТАЗФ – термически активированная замедленная флуоресценция (англ. TADF)

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

УФ – ультрафиолет

ФЛ – фотолюминесценция

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

τ – время жизни эмиссии

Φ_{PL} – квантовый выход фотолюминесценции

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Последние два десятилетия интенсивно ведётся поиск и разработка методов синтеза координационных соединений, обладающих хорошими люминесцентными свойствами. Повышенный интерес к этим соединениям обусловлен широким спектром областей их применения – от создания материалов эмиссионного слоя OLED-устройств [1–3] и сцинтилляторов [4] до детектирования загрязняющих веществ [5–7] и агентов для биоимиджинга [8–10]. Немало работ в этом направлении посвящено координационным соединениям металлов подгруппы меди (далее – $^{11}\text{M}(\text{I})$), которые в последнее время рассматриваются как достойная альтернатива дорогостоящим люминофорам на основе комплексов $\text{Ir}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Ru}(\text{II})$ и $\text{Re}(\text{I})$ [11–13]. Среди комплексов $^{11}\text{M}(\text{I})$, наиболее хорошо и полно изучены люминесцентные свойства у соединений $\text{Cu}(\text{I})$, что связано как с наблюдаемой яркой фосфоресценцией, обусловленной эффективным переносом заряда металл-лиганд [14], так и с возможностью проявления термически-активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ, англ. TADF) – чрезвычайно востребованной для OLED-технологий [2, 15–17]. Кроме того, комплексные соединения $\text{Cu}(\text{I})$ способны к проявлению так называемой «stimuli-responsive» люминесценции, чувствительной к внешним физическим и химическим воздействиям, приводящим к существенному изменению фотофизических характеристик [18–20], что делает их привлекательными кандидатами для создания «умных» материалов. Традиционно, в качестве стабилизирующих лигандов в люминесцентных комплексах $\text{Cu}(\text{I})$ выступают N- и P-донорные лиганды, позволяющие синтезировать разнообразные гомо- и гетеролептические комплексы [21–23]. В то же время, более «тяжёлые» пниктиновые (As- или Sb-) лиганды малоисследованы, несмотря на их потенциальные преимущества, связанные в первую очередь с увеличением излучательных констант скоростей за счёт большего спин-орбитального взаимодействия тяжёлого атома пниктогена. Таким образом, синтез и исследование новых люминесцентных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ на основе пниктиновых лигандов представляются актуальными задачами современной координационной химии и фотофизики.

Степень разработанности темы исследования

Последнее десятилетие ознаменовалось постоянно растущим интересом к люминесцентным комплексам меди(I). На данный момент известны сотни работ, посвящённых как синтезу и изучению люминесцентных свойств комплексов меди(I) с

пниктогеновыми лигандами (большой частью N- и P- донорными лигандами), так и попыткам создания функциональных материалов на их основе.

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

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

Целью диссертационной работы является синтез и изучение люминесцентных свойств новых комплексов меди(I) на основе (2-пиридил)арсинов и трис(арил)арсинов. Для достижения цели были поставлены **следующие задачи**:

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

Научная новизна

На основе иодида меди(I) и трис(арил)арсинов R_3As ($\text{R} = \text{Ph}, p\text{-An}$) синтезировано новое семейство четырёхъядерных кубановых комплексов. Показано, что проведение реакции в нитрилах может приводить к образованию комплексов состава $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{As})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{EtCN}, i\text{-PrCN}, \text{PhCN}$). В случае с трифениларсином, реакция в среде пропионитрила приводит к комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$. Полученные комплексы характеризуются яркой

фотолюминесценцией с квантовой эффективностью до 98%, а также способностью проявлять рентгенолюминесценцию.

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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

мышьяка. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования

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

Положения, выносимые на защиту:

- синтез новых координационных соединений меди(I) с трис(арил)- и (2-пиридил)арсинами;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- результаты исследования фотофизических свойств комплексов в твёрдом состоянии методами люминесцентной спектроскопии.

Степень достоверности результатов исследований

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

Апробация работы

Полученные в рамках диссертационной работы результаты, докладывались автором в виде устных и стендовых докладов на 5 конференциях: XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая

технология в XXI веке» (ТПУ, г. Томск, 2021); XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, г. Москва, 2022); VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, 2022); XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, г. Москва, 2023); Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, 2023).

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 4 статьи в журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, из которых 2 статьи – в международных журналах и 2 – в российском журнале. Опубликованы тезисы 5 докладов на российских конференциях.

Личный вклад автора

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

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

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п. 1. «Фундаментальные

основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы

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

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

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данном обзоре рассматривается синтез люминесцентных комплексов меди(I) на основе пниктиновых лигандов, их фотофизические характеристики, а так же структурные особенности.

На сегодняшний день, люминесцентных комплексов меди(I) с N-содержащими лигандами описано достаточно много [24–30], поэтому в литературном обзоре N-содержащие лиганды будут рассматриваться только в качестве со-лигандов в гетеролептических комплексах с более «тяжёлыми» фосфинами и арсинами. Обзор литературы состоит из трёх частей и посвящён люминесцентным комплексам Cu(I) с фосфиновыми (1.1), арсиновыми (1.2) и стиббиновыми (1.3) лигандами, включая координационные полимеры и вышеупомянутые гетеролептические комплексы.

Несмотря на повторяющийся набор лигандов (основная часть представлена Pn-, Pn,N-донорными лигандами), большое разнообразие структурных типов для галогенидных комплексов меди(I) – а в основном в работах фигурируют именно они, систематизировать их по данным признакам весьма затруднительно. Чтобы избежать (хотя бы частично) путаницы, для подачи материала внутри первых двух частей литературного обзора предлагается разделить люминесцентные комплексы меди(I) на моноядерные, биядерные и т.д.

1.1. Люминесцентные комплексы Cu(I) с фосфиновыми лигандами.

Моноядерные комплексы Cu(I) – описаны как гомо-, так и гетеролептические (или смешано-лигандные) люминесцентные комплексы. В зависимости от лигандного окружения, можно встретить как нейтральные комплексы состава CuL_2X и CuL_3X где L – это N- или P-донорный лиганд, а X - галоген, так и катионные $[Cu(L)(L')]^+$ где L и L' – это N^N или P^P лиганд. Координационные числа (КЧ) атомов меди в таких случаях равны трём (тригонально-планарная геометрия) и четырём (тетраэдрическая геометрия). Лигандами для получения подобных люминофоров выступают арилфосфины (P-) [31, 32], ди- (P,P-) [33] и трифосфины (P,P,P-) [34], а так же P,N,N,P- и P,N,P-донорные лиганды [35, 36].

Так, в работе Hashimoto описывается серия галогенидных комплексов меди(I) на основе dtpb (1,2-бис(о-дитолилфосфино)бензола), $[(dtpb)CuX]$ (X = Cl, Br, I) [33] (Схема 1а). В представленной серии, атом меди бидентатно координирован двумя атомами фосфора от dtpb и атомом галогена, принимая тригонально-планарную геометрию.

При 293 К соединения проявляют зелёную (>500 нм) фосфоресценцию в дегазированном CH_2Cl_2 и плёнках *mCP*, допированных 10% комплекса, и характеризуются квантовыми выходами (Φ_{PL}) до 60% (в растворе) и 71% (в плёнке), а времена жизни фосфоресценции находятся в диапазонах 4.9–6.5 мкс и 3.2–6.1 мкс, соответственно (Таблица 1). Можно заметить, что в полученной серии комплексов максимум эмиссии (λ_{max}) смещается в коротковолновую область, что можно объяснить ростом силы поля лиганда в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Согласно проведённым квантово-химическим расчётам, фосфоресценция обусловлена $(\sigma + X) \rightarrow \pi^*$ переходами, где σ – связь Cu–P, а X – галоген.

Таблица 1. Фотофизические характеристики комплексов $[(\text{dtpb})\text{CuX}]$ (X = Cl, Br, I).

X	Дегазированный CH_2Cl_2			Плёнки <i>mCP</i> (+10% комплекса)		
	λ_{max} , нм	Φ_{PL} , %	τ , мкс	λ_{max} , нм	Φ_{PL} , %	τ , мкс
Cl	534	43	4.9	520	68	6.1
Br	527	47	5.4	514	71	5.5
I	517	60	6.5	504	57	3.2

В исследованиях [31, 32] сообщалось о синтезе галогенидных комплексов состава $[(\text{dprbp})_2\text{CuI}]$ и $[(\text{dprna})_2\text{CuX}]$ (X = Cl, Br), где *dprbp* = 2-(дифенилфосфино)бифенил, а *dprna* = 1-(дифенилфосфино)нафталин, соответственно (Схема 16). Так же как и в предыдущей работе (см. выше), для атомов меди наблюдается тригонально-планарная геометрия. Стоит отметить, что в случае с CuBr и CuCl , при тех же условиях, реакции с *dprbp* приводят к образованию уже биядерных комплексов [31], содержащих фрагмент $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2$ (см. *биядерные комплексы Cu(I)*). В то же время, CuI реагирует с *dprna* с образованием четырёхъядерного комплекса [32], содержащего кубановый фрагмент $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (см. *четырёхъядерные комплексы Cu(I)*), что, по-видимому, объясняется большей устойчивостью кубановых кластеров на основе иодида меди.

При комнатной температуре, моноядерные комплексы проявляют твердотельную фотолюминесценцию (ФЛ) в зелёной (515 нм) и синей (439, 463 нм) области спектра. При охлаждении до 77 К, λ_{max} смещается как в синюю (иодидный комплекс с *dprbp*), так и в красную область (бромидный и хлоридный комплексы с *dprna*), проявляя таким образом заметный термохромизм люминесценции. Для иодидного комплекса с *dprbp*, авторы [31] на основании порядка изменения времён жизни ФЛ и рассчитанного значения $\Delta E(S_1-T_1)$ предполагают ТАЗФ в качестве механизма эмиссии (Таблица 2). В то время как для комплексов с *dprna* [32] времена жизни ФЛ (0.47 и 0.51 нс) указывают на флуоресценцию, а значения $\Delta E(S_1-T_1)$ – на фосфоресценцию, но не на термически-активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ), так как $\Delta E(S_1-T_1) > 0.186$ эВ.

Таблица 2. Фотофизические характеристики мооядерных галогенидных комплексов Cu(I) на основе *dpbp* и *dpna*.

Комплекс	λ_{\max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)$, эВ
	298 К	77 К	298 К	77 К		
$[(\text{dpbp})_2\text{CuI}]$	515	494	13.1	147	1	0.0877
$[(\text{dpna})_2\text{CuBr}]$	439	554	0.00047	9574	<0.01	0.3404
$[(\text{dpna})_2\text{CuCl}]$	463	557	0.00051	6122	<0.01	0.4407

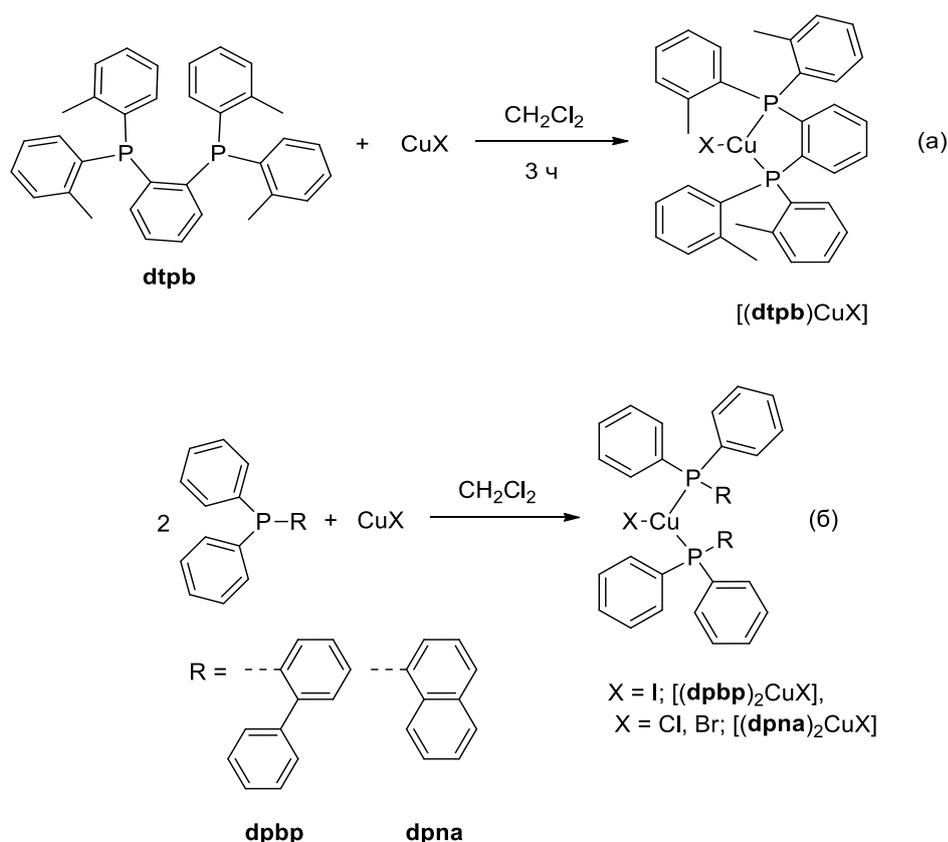


Схема 1. Синтез трёхкоординированных комплексов Cu(I) на основе различных фосфинов.

Четырёхкоординированные галогенидные комплексы Cu(I) на основе ТТРП (2,2'-фенилфосфиндил)бис(2,1-фенилен)бис(дифенилфосфин), $[(\text{ТТРП})\text{CuX}]$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ были получены в работе [34] (Схема 2а). Выбор подобного трифосфина объясняется стремлением стабилизировать излучающее триплетное состояние и тем самым повысить эффективность люминесценции за счёт сокращения потерь, связанных с безызлучательными переходами. В полученных комплексах, каждый атом меди находится в тетраэдрическом окружении, состоящем из трёх атомов фосфора от ТТРП и атома галогена.

Изучение фотолюминесцентных свойств комплексов в плёнках *mCP* показало, что они проявляют двойную эмиссию в зелёной области (521–530 нм), обусловленную одновременной реализацией механизмов ТАЗФ и фосфоресценции [34]. При этом соотношение (вклад) обоих процессов зависит от температуры – при 77 К реализуется режим фосфоресценции, полученной из $^3(M+X)LCT$ состояния, а при 300 К имеет место ТАЗФ из $^1(M+X)LCT$ состояния (малые величины $\Delta E(S_1-T_1)$ и существенное различие времён жизни ФЛ при 300 и 77 К указывают на возможность проявления ТАЗФ) (Таблица 3).

Таблица 3. Эмиссионные свойства комплексов [(ТТРР)CuX] (X = Cl, Br, I).

X	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)$, эВ
	300 К	77 К	300 К	77 К		
Cl	530	531	19	1778	76	0.099
Br	523	531	16	1611	79	0.094
I	521	531	11	294	83	0.045 ^a

^aОценено на основании экспериментальных данных.

В работе [35] изучались моноядерные катионные комплексы меди(I) с интересными представителями P,N,N,P-лигандов – 1,5-ди(арил)-3,7-бистиофенилэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами (арил = Ph и *p*-Tol) (Схема 2б). Катионная часть комплекса представлена атомом меди, бидентатно координированным двумя молекулами лиганда, находясь в тетраэдрическом окружении.

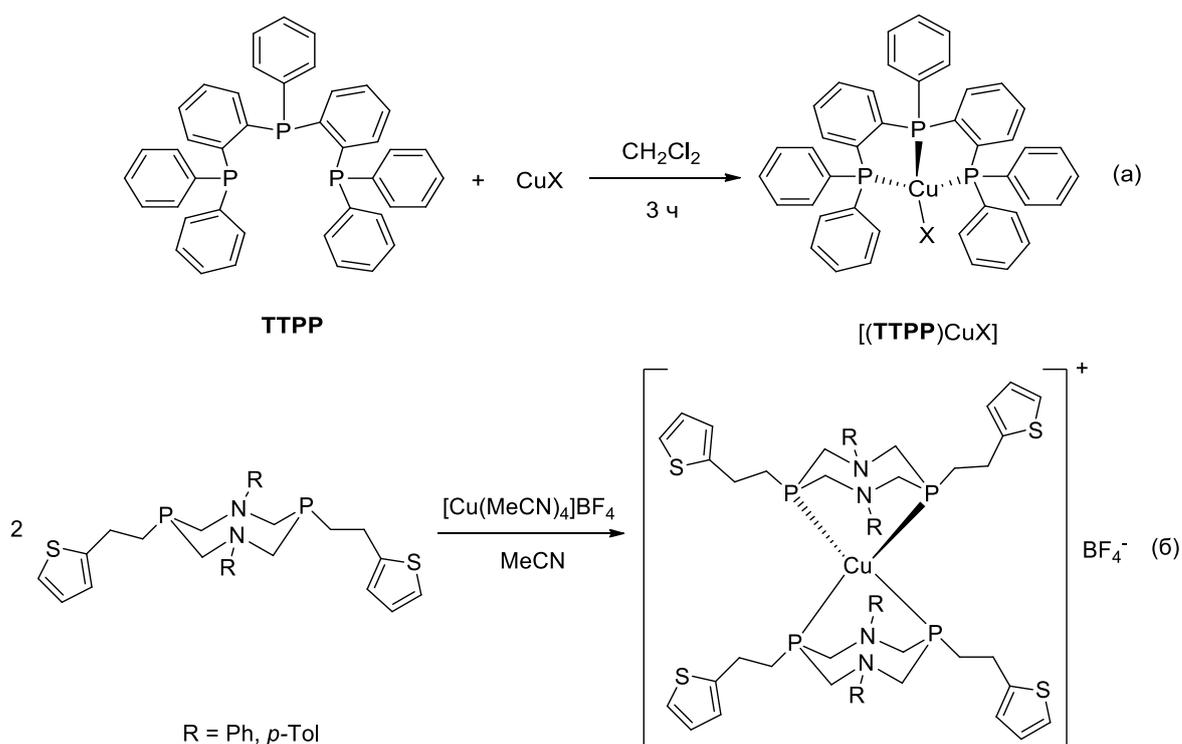
Полученные соединения демонстрируют трёхмодовую эмиссию в синей области спектра. Опираясь на результаты квантово-химических расчётов, авторы объясняют трёхмодовую эмиссию процессами релаксации синглетных возбуждённых состояний с тетраэдрической и планарной геометрией катиона Cu(I) и триплетного возбуждённого состояния. Подобное фотофизическое поведение было замечено для комплексов Cu(I) с замещёнными фенантролинами [26]. Порядок времён жизни ФЛ (около 1.2 нс) говорит о синглетной природе люминесценции (Таблица 4).

Таблица 4. Фотофизические характеристики катионных комплексов Cu(I) с P,N,N,P-лигандами (Схема 2б).

Арил	λ_{max} , нм	τ , нс		Φ_{PL} , %
		298 К	77 К	
Ph	355, 420, 480	1.2	14.3	1.8
<i>p</i> -Tol	355, 435, 489	1	7.3	1.3

Стоит отметить что комплексы, о которых говорилось до этого момента, были получены взаимодействием как эквимольных [33, 34] количеств соответствующего лиганда и соли меди(I), так и при соотношении Cu:L = 1:2 [31, 32, 35] в CH₂Cl₂ или MeCN. На фоне этого обращает на себя внимание [36] способ получения одного из комплексов Cu(I) на основе пинцерного-P,N,P лиганда – 2,6-бис((дифенилфосфино)метил)пиридина, [(PNP^{Ph})CuI] (Схема 2в). Способ заключался в отсутствии стадии выделения лиганда: реакционная смесь по каплям переносилась к раствору CuI в ацетонитриле с последующим перемешиванием в течение 2 часов и выделением целевого комплекса методом флэш-хроматографии. Координационное окружение атома меди представлено двумя атомами фосфора и атомом азота от P,N,P-лиганда, а так же атома иода. Интересно, что атомы фосфора, меди и иода находятся в одной плоскости (сумма валентных углов P – Cu – P и I – Cu – P вокруг атома меди составляет 359.95°), что не позволяет утверждать о тетраэдрическом окружении.

При комнатной температуре [(PNP^{Ph})CuI] проявляет фосфоресценцию с $\lambda_{\max} = 534$ нм (в твёрдом теле) и $\lambda_{\max} = 363$ и 537 нм (в растворе 2-МеТГФ), характеризуется временами жизни люминесценции 8.4 мкс (в твёрдом теле) и 0.4 мкс (в растворе), а также квантовыми выходами 16.2 и 1.3%, соответственно. При 77 К наблюдается сдвиг λ_{\max} в красную область ~11–24 нм и увеличение времён жизни ФЛ до 103.2 мкс в твёрдом теле и 66.9 мкс в растворе. Согласно данным квантово-химических расчётов, эмиссия комплексов происходит из (M+X)LCT состояний [36].



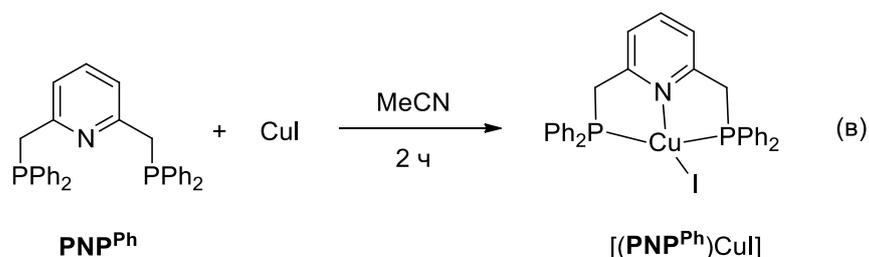


Схема 2. Синтез четырёхкоординированных комплексов Cu(I) на основе различных фосфинов.

Для синтеза гетеролептических комплексов, помимо моно- и дифосфинов [37, 38], в качестве лигандов применяются так же P,O,P- [39–42] и P,N-донорные лиганды [42]. В качестве N-содержащих со-лигандов выступают замещённые пиридины [41, 43–45], изохинолины [46, 47], производные пиразола [40, 48, 49], фенантролина [38, 50] и некоторые другие [39, 42, 51–55].

В работе Lotito изучалась серия трёхкоординированных смешано-лигандных комплексов Cu(I) 1–7 (оригинальная нумерация, представленная в [39]) на основе арилфосфинов, а также DPEphos (бис-[2-(дифенилфосфино)фенил]эфир) и амидных со-лигандов. Комплексы 1–7 (Рисунок 1) были получены взаимодействием CuBr·SMe₂ с трис(арил)фосфином при соотношении Cu:L = 1:2 (в случае с DPEphos – 1:1) в бензоле с последующей обработкой соответствующим амидом лития (для элиминирования бромид-иона). В синтезированной серии, каждый атом меди координирован двумя атомами фосфора и одним – азота, принимая тригонально-планарную геометрию.

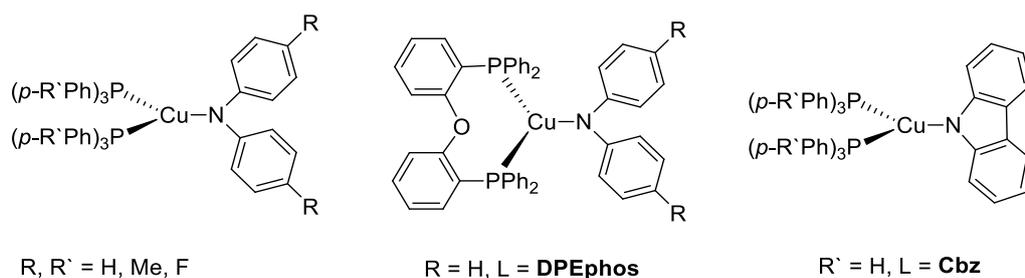


Рисунок 1. Трёхкоординированные гетеролептические комплексы Cu(I) на основе арилфосфинов и амидных со-лигандов.

При комнатной температуре в растворе метилциклогексана (MeCy), комплексы 1–7 проявляют яркую фотолуминесценцию в диапазоне 461–563 нм, с квантовыми выходами 11–24% и временами жизни ФЛ до 11.7 мкс (Таблица 5). Так же упоминается фотолуминесценция в твёрдом состоянии, однако дополнительно она не исследовалась [39].

Таблица 5. Эмиссионные свойства гетеролептических комплексов Cu(I) при комнатной температуре в MeCu.

Комплекс	Лиганды	λ_{max} , нм	Φ_{PL} , %	τ , мкс
1	R = H, R' = H	521	23	3.2
2	R = Me, R' = H	546	22	3.1
3	R = F, R' = H	525	13	2.5
4	R = H, R' = Me	509	13	2.5
5	R = H, R' = F	535	11	2.7
6	DPEPhos	563	18	1.7
7	Cbz	461	24	11.7

Показано, что в случае с арилфосфинами, наличие донорного заместителя в *para*-положении (P(*p*-Tol)₃, 4), приводит к гипсохромному сдвигу максимума эмиссии по сравнению с незамещённым комплексом (PPh₃, 1), а электроно-акцепторного (P(*p*-FPh)₃, 5) – к батохромному (Рисунок 2). Эмиссия комплексов обусловлена переносом заряда лиганд-лиганд (LL'CT).

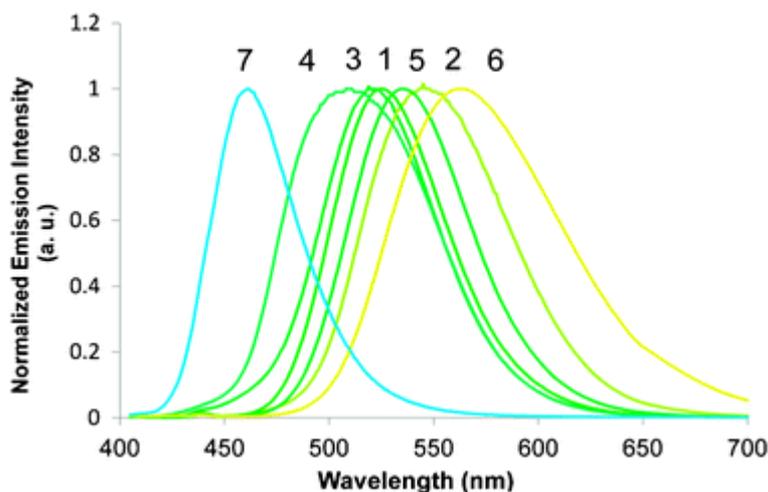


Рисунок 2. Спектры эмиссии комплексов 1–7 в MeCu ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм) [39].

Большое число работ относится к моноядерным комплексам Cu(I) на основе трифенилфосфина и N-содержащих со-лигандов, [CuX(PPh₃)₂(L)] (X = Cl, Br, I) (Схема 3). Часть комплексов была синтезирована взаимодействием галогенида меди(I) и трифенилфосфина при соотношении Cu:PPh₃ = 1:2 с последующим добавлением N-гетероциклического со-лиганда (L = 4-*t*-BuPy, 4-NH₂Py, 4-NMe₂Py, Hnor) в CHCl₃ или MeCN [41, 45, 53]. Комплексы с 4-MePy были получены как способом, описанным выше, так и механосинтезом – перетиранием галогенида меди, трифенилфосфина и собственно со-лиганда (аналогично и для L = Py, IQu, 4-AIQu, 5-AIQu, 5-NIQu, 1,6-Nap) [43, 44, 46, 47, 51]. По реакции лигандного обмена, из хлоридного комплекса Cu(I) с 4-MePy путём

взаимодействия его с парами N-содержащих со-лигандов ($L = \text{Py}$, Pym , 2-MePyz) были получены комплексы с соответствующими со-лигандами [54]. По данным РСА, каждый атом меди имеет тетраэдрическое окружение, состоящее из двух атомов фосфора от фосфиновых лигандов, одного атома азота от N-гетероциклического со-лиганда и атома галогена.

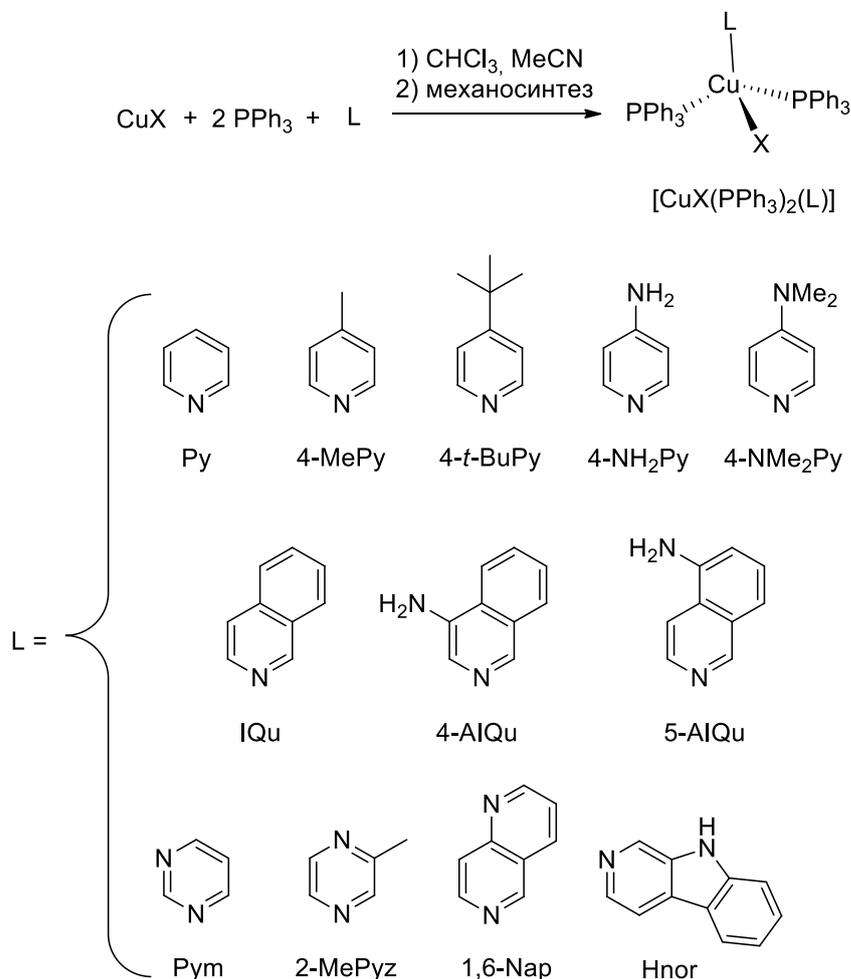


Схема 3. Получение люминесцентных гетеролептических комплексов Cu(I) на основе трифенилфосфина и N-содержащих со-лигандов.

Комплексы демонстрируют ФЛ в твёрдом состоянии и широком диапазоне видимой области спектра (~400–600 нм), характеризуются микросекундными временами жизни и квантовой эффективностью до 100% (Таблица 6). С понижением температуры до 77–100 К, для абсолютного большинства комплексов наблюдается батохромный сдвиг максимума эмиссии, что говорит о термохромизме люминесценции, а так же увеличение времён жизни ФЛ (иногда на несколько порядков). Так, комплексы с 4-MePy, 4-NH₂Py и 4-NMe₂Py проявляют ТАЗФ из ¹(M+X)LCT состояния – на что указывают малые величины $\Delta E(S_1-T_1) < 1500 \text{ см}^{-1}$ (0.186 эВ) и изменение порядка времён жизни при 298 и 77 К, тогда как при 77 К наблюдается фосфоресценция, обусловленная ³(M+X)LCT переходами [41,

44]. Вообще, эмиссия комплексов Cu(I) связана с переносом заряда из (M+X)LCT состояний [45, 51, 54]. В целом, введение электроно-донорных заместителей в *para*-положение пиридина смещает максимум эмиссии в синюю область, а использование конденсированных гетероциклов в качестве со-лигандов позволяет батохромно сдвигать полосу эмиссии, таким образом, настраивая длину волны излучения.

Таблица 6. Эмиссионные свойства комплексов [CuX(PPh₃)₂(L)] (X = Cl, Br, I).

X	L	λ_{\max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	Ссылка
		298 К	77 К	298 К	77 К		
Cl	Py	498	516	12	27	98	[51]
	4-MePy	468	488	9.4	36	99	[43]
	4-NMe ₂ Py	442	449	6.8	363	38	[41]
	IQu	491, 515, 553	476, 488, 511, 522, 549	506	1285	77	[51]
	Pyrim	526	н/д	4.3	н/д	40	[54]
	1,6-Nap	636	674	1.5	14	16	[51]
	2-MePyz	627	н/д	5.5	н/д	9	[54]
	Hnor	541	550 ^a	н/д			[53]
Br	Py	483	496	22	49	95	[51]
	4-MePy	467	477	15	52	95	[43]
	IQu	554	486, 497, 507, 520, 532, 561	132	553	46	[51]
	1,6-Nap	608	634	3.5	38	44	[51]
	Hnor	489	544 ^a	н/д			[53]
I	Py	485	506	19	91	99	[51]
	4-MePy	455	458	9.5	52	66	[43]
	4- <i>t</i> -BuPy	454	470	3.1	9	100	[45]
	4-NH ₂ Py	436	438	12.8	102	37	[41]
I- α	IQu	535	486, 521, 561, 610	65	310	63	[47]
I	4-AIQu	543, 584	539, 553, 583	810	2875	2.4	
	5-AIQu	584, 611	564, 580, 613	758	2651	2.4	
	1,6-Nap	571	585	5	73	73	
	Hnor	486	545 ^a	н/д			[53]

^aЗаписано при 100 К.

В работах Виноградовой и коллег [48], Yang [49] и Sun [50] были получены смешано-лигандные галогенидные комплексы Cu(I) состава $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганд – производные имидазола [48, 49] или фенантролина [50] (Схема 4). Синтез подразумевал как взаимодействие эквимольных количеств галогенида меди(I) и $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганда с последующим добавлением PPh_3 [48] (Схема 4а), так и одновременное смешивание трёх реагентов [49, 50] (Схема 4б). Для всех упомянутых комплексов наблюдается тетраэдрическая $[\text{Cu}@\text{N}_2\text{PX}]$ геометрия.

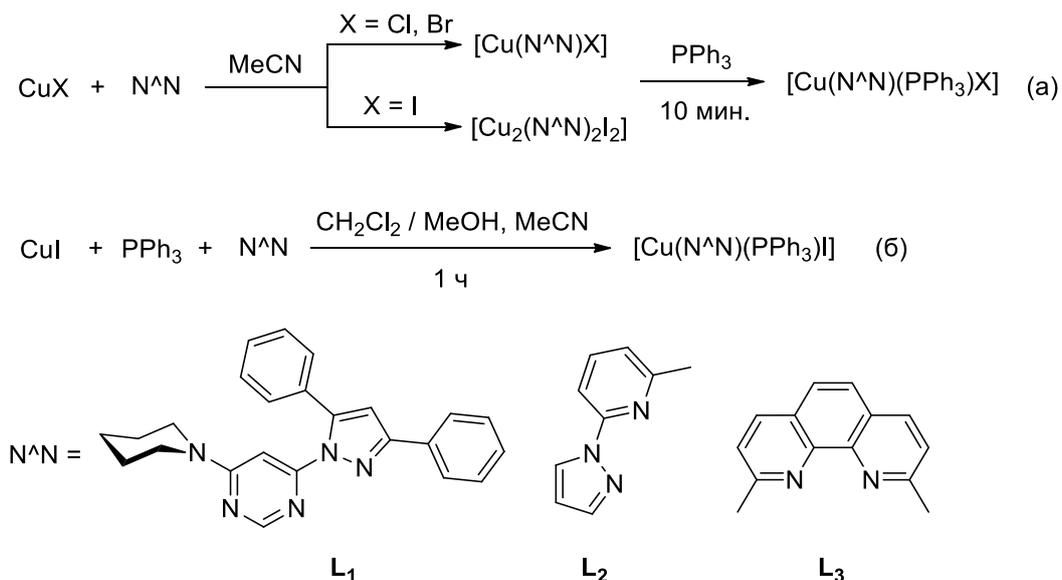


Схема 4. Синтез люминесцентных гетеролептических комплексов Cu(I) на основе трифенилфосфина и $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ со-лигандов.

Комплексы проявляют люминесценцию в твердом виде, в диапазоне 515–620 нм и характеризуются микросекундными временами жизни, что указывает на эмиссию $^3\text{MLCT}$ -типа (Таблица 7). ФЛ некоторых комплексов с производными пиразола (Схема 4, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -лиганд, L_1) была так же изучена и в растворе CH_2Cl_2 , где эмиссия обусловлена как интралигандными (IL), так и $^3\text{MLCT}$ переходами [48]. Здесь же стоит отметить, что в полученной серии комплексов наблюдается гипсохромный сдвиг λ_{max} , что объясняется силой поля лиганда ($\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$). Так же (Схема 4, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -лиганд, L_2), исследовалась люминесценция кристаллических и растёртых образцов комплексов, где наличие в кристалле π – π взаимодействий способствует бóльшей структурной жёсткости комплекса и приводит к увеличению интенсивности свечения и смещению λ_{max} в красную область (Таблица 7) [49].

Таблица 7. Эмиссионные свойства комплексов $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при 298 К в твёрдом состоянии и в растворе CH_2Cl_2 .

X	N [∧] N	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	
		В твёрдом теле	В растворе CH_2Cl_2	В твёрдом теле	В растворе CH_2Cl_2	В твёрдом теле	В растворе CH_2Cl_2
Cl	L ₁	620	377	3.6	0.00192	1.69	31
Br	L ₁	605	377, 691	8.8	0.00186	6.27	30
I	L ₁	559	377, 681	11.2	0.00194	29.4	29.5
	L ₂	515 ^a	н/д	19.8	н/д	52.8	н/д
		524 ^b		24.4		39.4	
L ₃	600	46		81			

^a кристаллический, ^b растёртый продукт.

Серия четырёхкоординированных гетеролептических комплексов Cu(I) на основе P[∧]P лигандов: *dp*ts (2-триметилсилил-3,4-бис(дифенилфосфин)тиофен), *dp*pt (3,4-бис(дифенилфосфин)тиофен) и трифенилфосфина, $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) была получена и исследована в статье Guo [37].

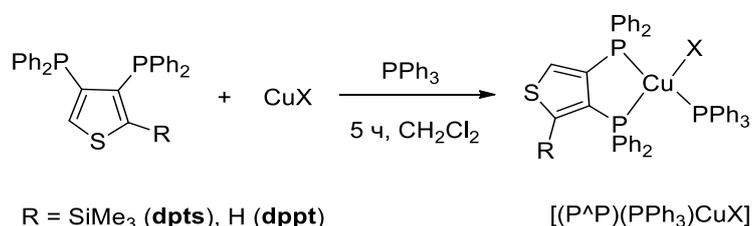


Схема 5. Получение гетеролептических комплексов Cu(I) на основе трифенилфосфина и *dp*ts/*dp*pt.

Полученные комплексы проявляют твердотельную, от сине-зелёного до жёлто-зелёного цвета (485–535 нм) фотолюминесценцию при комнатной температуре и характеризуются квантовой эффективностью до 52%. Можно отметить, что λ_{max} для некоторых комплексов на основе *dp*ts смещён в синюю область ~30 нм относительно незамещённых аналогов, что объясняется структурной асимметрией лиганда. При 77 К, для большинства комплексов наблюдается гипсохромный сдвиг полосы эмиссии ~8–30 нм, что обуславливается подавлением процессов безызлучательной релаксации, вызванной структурными изменениями. Времена жизни ФЛ составляют $\tau_{297\text{K}} = 4.2\text{--}48.9$ мкс и $\tau_{77\text{K}} = 73.9\text{--}772$ мкс – такое существенное увеличение времён жизни ФЛ и значения $\Delta E(\text{S}_1\text{--T}_1) < 0.186$ эВ (Таблица 8) позволили авторам предположить ТАЗФ при 297 К и фосфоресценцию при 77 К в качестве вероятных механизмов эмиссии [37].

Таблица 8. Фотофизические характеристики комплексов Cu(I) с P[^]P лигандами и PPh₃.

X	P [^] P	λ_{\max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)$, эВ ^a
		297 К	77 К	297 К	77 К		
Cl	dppt	516	508	4.2	462	3	0.1052
	dpts	535	536	20.8	772	29	0.1283
Br	dppt	535	502	10	469	7	0.1043
	dpts	506	498	48.9	595	52	0.1278
I	dppt	515	499	9	108	18	0.0575
	dpts	485	473	36.4	73.9	41	0.059

^aОценено на основании экспериментальных данных.

Ряд смешано-лигандных катионных комплексов Cu(I), обладающих эффективной ТАЗФ и фосфоресценцией, был получен на основе трифенилфосфина, P[^]P и P[^]N лигандов, а так же N[^]N со-лигандов [38, 40, 42] (Схема 6). Как и в предыдущих случаях, в синтезированных комплексах для атомов меди наблюдается искажённая тетраэдрическая геометрия.

Так, в работе Chen соединения [Cu(czpzpy)(PPh₃)₂]BF₄ и [Cu(czpzpy)(DPEPhos)]BF₄ (czpzpy = 2-(9Н-карбазолил)-6-(1Н-пиразолил)пиридин) проявляют ФЛ в твёрдом виде и в дегазированном CH₂Cl₂, характеризуются квантовыми выходами 45 и 98% (в твёрдом состоянии), а также временами жизни 134 и 23 мкс (298 К), 671 и 521 мкс (77 К) [40], соответственно.

В исследованиях Грачёвой и коллег [42], комплексы демонстрируют жёлто-оранжевую (>580 нм) фосфоресценцию в твердом состоянии, а так же в плёнках ПММА и замороженном 1,2-дихлорэтане (1,2-DCE) (Таблица 9). При понижении температуры (до 77 К) для твёрдых образцов наблюдается увеличение интенсивности свечения, смещение λ_{\max} в красную область ~25 нм и значительное увеличение (в 10–60 раз) времён жизни ФЛ. Эмиссия комплексов, по мнению авторов, связана с MLCT переходами.

Таблица 9. Фотофизические характеристики комплексов в твёрдом состоянии при 298 К и 77 К.

Комплекс	298 К		77 К		Φ_{PL} , %
	λ_{\max} , нм	τ , мкс	λ_{\max} , нм	τ , мкс	
[Cu(^L P)(Xantphos)]PF ₆	660	173.7	645	1559.9	1.1
[Cu(^L P)(PPh ₃) ₂]PF ₆	624	29.2	635	1737.4	<1

Продолжение таблицы 9.

Комплекс	298 К		77 К		$\Phi_{PL}, \%$
	$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\tau, \text{мкс}$	$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\tau, \text{мкс}$	
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{N}})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$	607	6.5	622	70.5	2.4
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{N}})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	582	12.7	620	87.1	11.5

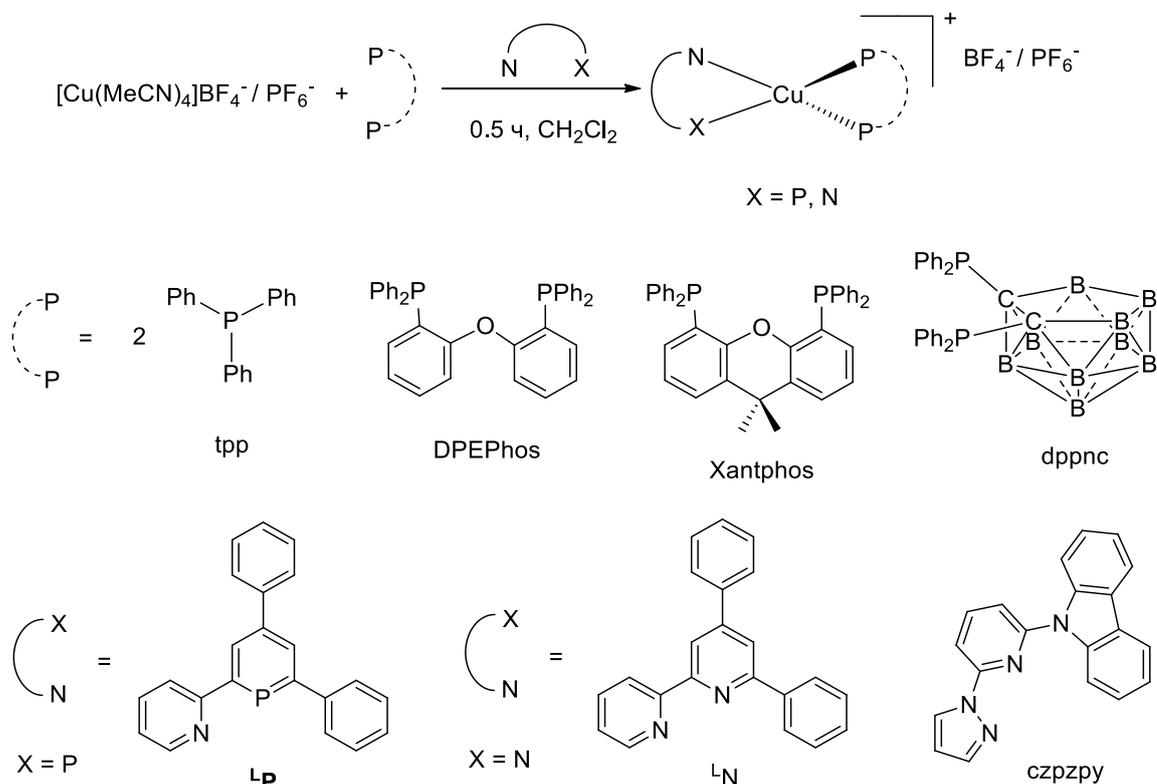


Схема 6. Получение катионных смешано-лигандных комплексов Cu(I) на основе $\text{P}^{\wedge}\text{P}$, $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ лигандов и $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ со-лигандов.

В исследованиях [52, 55] сообщалось о синтезе катионных моноядерных комплексов Cu(I) на основе арилфосфинов и триподального со-лиганда – труп (трис(2-пиридил)метан). Хотя методика синтеза подразумевает одновременное перемешивание эквимольных количеств $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4^- / \text{PF}_6^-$, труп и $\text{P}(\text{RPh})_3$ в MeCN или CH_2Cl_2 , комплекс $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{труп})]\text{BPh}_4$ был получен реакцией труп, CuCl и NaBPh_4 с последующим добавлением PPh_3 (Схема 7). Полученные соединения проявляют синюю (449–446 нм) люминесценцию при 300 К в твёрдом состоянии, в плёнках ПММА и в дегазированном CH_2Cl_2 , характеризуются квантовыми выходами до 86% (в твёрдом теле), 75% (в плёнках) и 76% (в растворе CH_2Cl_2), а также микросекундными (5–14 мкс) временами жизни ФЛ. Согласно DFT расчётам, эмиссия комплексов обусловлена ТАЗФ и фосфоресценцией из $^1,^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояний [52, 55].

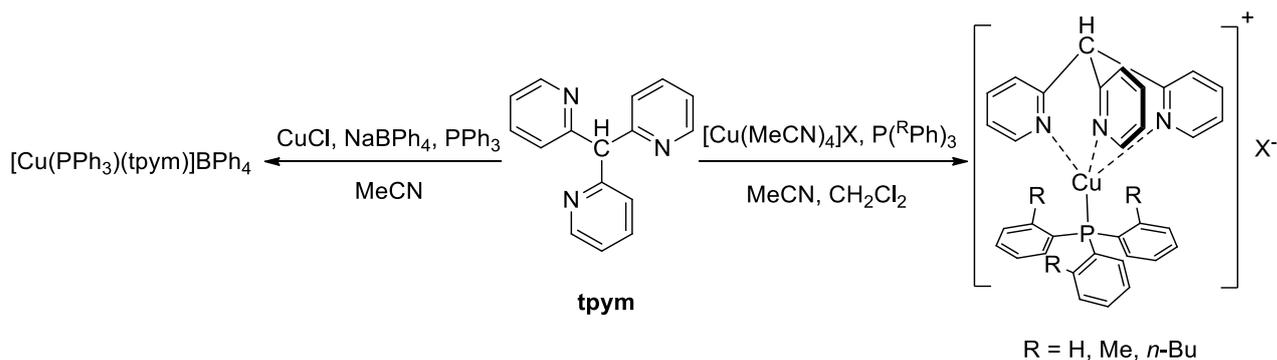


Схема 7. Получение катионных смешано-лигандных комплексов Cu(I) на основе арилфосфинов и *trym*.

Биядерные комплексы Cu(I) – один из наиболее хорошо описанных в литературе структурных типов включает в себя как гомо- и гетеролептические люминесцентные комплексы, так и координационные полимеры (КП). Чаще всего можно встретить комплексы состава $Cu_2(\mu_2-X)_2L_n$, где $n = 2-4$, X – галоген, а L – это N-, P- или P,N-донорные лиганды, в которых основной фрагмент $Cu_2(\mu_2-X)_2$ имеет либо плоскую конформацию, либо конформацию «бабочка» или изогнутый ромб. Координационное окружение атомов меди может быть тригональным (КЧ = 3) или тетраэдрическим (КЧ = 4). В качестве лигандов для получения подобных комплексов выступают моно- [31, 56–60, 69–71] и дифосфины [61–64], а также различные P,N-донорные лиганды [22, 36, 63–71].

Так, в работах [31, 56–60] сообщалось о синтезе биядерных галогенидных комплексов Cu(I) на основе $PR_3 = PCu_3$, $P(o-An)_3$ [56, 57] и $Ph_2PR = dppr$ [31], $dppr$ (N-[2-(дифенилфосфино)-4,5-диметилфенил]-N-фениланилин) [58] и $dpps$ (3,6-ди-*трет*-бутил-9-[2-(дифенилфосфино)фенил]карбазол) [59] (Схема 8). Во всех комплексах присутствует плоский фрагмент $Cu_2(\mu_2-X)_2$, где расстояния $Cu \cdots Cu$ составляют 2.6–3.0 Å, что указывает на металлофильные взаимодействия (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов Cu - 2.80 Å) [72], а каждый атом меди имеет тригональное лигандное окружение, состоящее из двух атомов галогена и одного атома фосфора от фосфиновых лигандов.

Комплексы демонстрируют твердотельную эмиссию в сине-зелёном (483–538 нм) спектральном диапазоне, характеризуются микросекундными временами жизни (6.4–124 мкс) и малыми значениями квантовых выходов (<1%) (Таблица 10). При 77 К, λ_{max} смещается как в синюю (бромидный и хлоридный комплексы на основе $dppr$), так и в красную область (комплексы на основе $dppr$ и $dpps$), при этом меняется цветность люминесценции. Согласно данным квантово-химических расчётов, эмиссия комплексов обусловлена как $(M+X)LCT$, так и IL переходами. Времена жизни ФЛ при 298 и 77 К

различаются в 4–285 раз, а величины $\Delta E(S_1-T_1)$ меньше 0.186 эВ, что позволяет предположить ГАЗФ в качестве механизма эмиссии [31, 58–60].

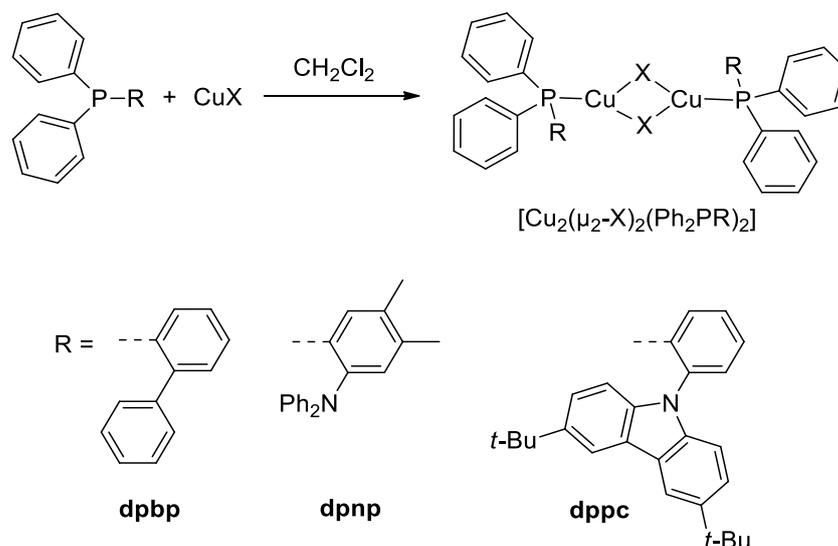


Схема 8. Синтез биядерных трёхкоординированных комплексов Cu(I) на основе арилфосфинов.

Таблица 10. Эмиссионные свойства комплексов $[Cu_2(\mu_2-X)_2(Ph_2PR)_2]$.

X	Ph ₂ PR	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)$, эВ
		298 К	77 К	298 К	77 К		
Cl	dpbp	538	520	11.8	58.5	0.36	0.1451
	dpnp	487	507	38.1	6733	<0.01	0.076
	dppc	435, 492 ^a	507	7.4 ^a	338	<0.01	0.0745
Br	dpbp	532	524	19.1	159	0.06	0.1073
	dpnp	487	507	29	7457	<0.01	0.105
	dppc	495 ^a	514	124 ^a	419	<0.01	0.0926
I	dpnp	483	502	13.9	3954	<0.01	0.097
	dppc	428, 492 ^a	434, 501	6.4 ^a	459	<0.01	0.0453

^aЗаписано при 293 К.

Линейка биядерных иодидных комплексов Cu(I) была получена взаимодействием эквимольных количеств CuI и соответствующих P[^]P бидентатных фосфинов: dpbp (1,2-бис(дифенилфосфино)бензол), dpnp (2,3-бис(дифенилфосфино)пиридин), dpnp (2,3-бис(дифенилфосфино)пиразин), dpnp и dpnp* (2,3-бис(дифенилфосфин)тиофен) в толуоле [61, 62] (Схема 9а). Интересен так же комплекс на основе 8-(дифенилфосфино)хинолина (NP^{Ph}), синтезированный в работе [36] по реакции с иодидом меди(I) в смеси MeCN/CH₂Cl₂ (Схема 9б). По данным РСА, во всех комплексах фрагмент Cu₂(μ₂-I)₂ имеет

конформацию «бабочка», где двугранные углы Cu – I – Cu составляют $\sim 137.7^\circ$, а каждый атом меди принимает тетраэдрическое координационное окружение.

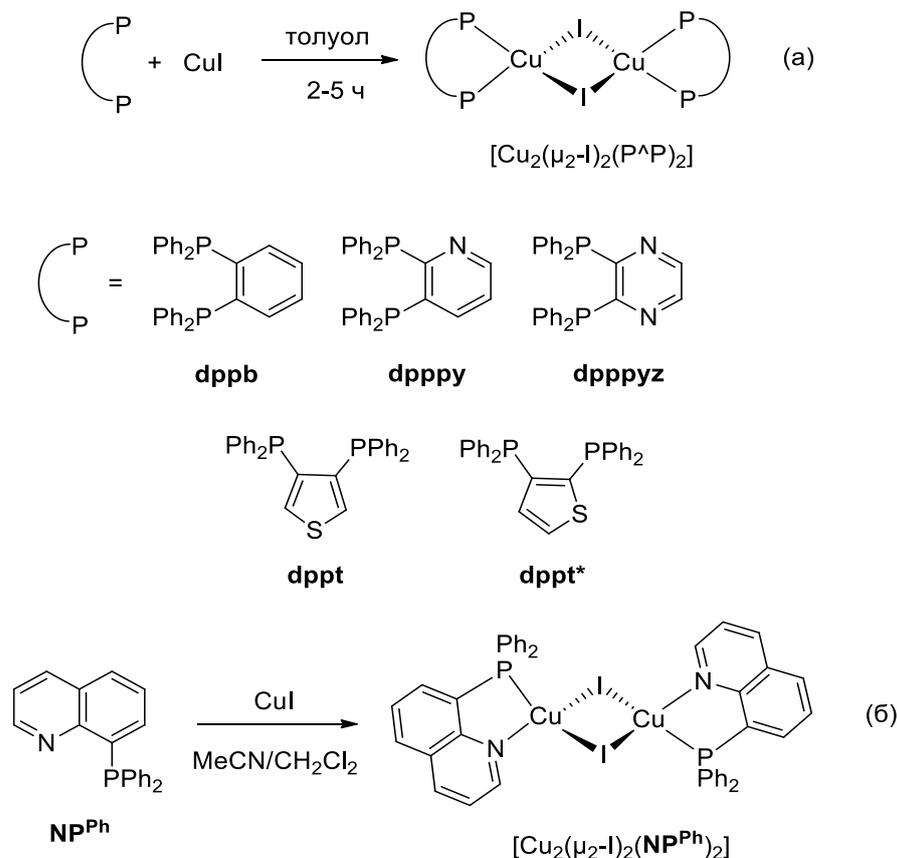


Схема 9. Синтез биядерных комплексов Cu(I) на основе P[^]P и P[^]N лигандов.

Исследуемые комплексы $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{P}^{\text{P}})_2]$ проявляют интенсивную ФЛ в широком диапазоне видимой области спектра: 483 и 487 нм ($\text{P}^{\text{P}} = \text{dppt}$ и dppt^*) [61] и 497–638 нм ($\text{P}^{\text{P}} = \text{dppb}$, dpppy и dpppyz) в твёрдом состоянии и в плёнках ПММА [62]. Квантовые выходы ФЛ комплексов составляют 2–99% (в твёрдом состоянии) и до 58% (в плёнках ПММА). Для всей линейки характерны короткие времена жизни от 0.41 до 9.46 мкс (в твёрдом состоянии) (Таблица 11). При 77 К, для комплексов на основе производных dppb можно наблюдать гипсохромный сдвиг максимума полосы эмиссии ~ 20 нм [62], тогда как в случае комплексов с dppt и dppt^* λ_{max} смещён в сторону больших длин волн ~ 14 нм [61]. Времена жизни при охлаждении варьируются от 50 до 210 мкс, увеличиваясь в несколько десятков раз. Согласно данным квантово-химических расчётов, для комплексов при 77 К преобладает механизм фосфоресценции из $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояния, а при 300 К имеет место ТАЗФ из $^1(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояния (величины $\Delta E(\text{S}_1\text{-T}_1) \sim 0.074$ эВ это вполне подтверждают) [61, 62].

При комнатной температуре комплекс $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{NP}^{\text{Ph}})_2]$ демонстрирует твердотельную эмиссию в красной области ($\lambda_{\text{max}} = 664$ нм), обладает квантовым выходом 1.6% и коротким временем жизни ФЛ 0.5 мкс. При охлаждении полоса эмиссии сдвигается в длинноволновую область ~ 14 нм, а времена жизни увеличиваются до 51.6 мкс. Согласно DFT расчётам, фосфоресценция комплекса обусловлена переносом заряда (M+X)LCT-типа [36].

Таблица 11. Фотофизические характеристики комплексов $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$ при 298 и 77 К.

P [∧] P	λ_{max} , нм				τ , мкс				Φ_{PL} , %	
	В твёрдом теле		В плёнках ПММА		В твёрдом теле		В плёнках ПММА		В твёрдом теле	В плёнках ПММА
	298	77	298	77 К	298	77	298	77 К		
dppb	497	495	514	520	4.04	210	4.61	240	99	58
dpppy	548	534	565	561	3.96	112	3.9	127	48	24
dpppyz	638	618	656	652	0.41	50	0.19	39	2	<1
dppt	487	500	н/д		9.46	59.3	н/д		69	н/д
dppt*	483	494			7.62	116			86	

Широко представлены в литературе биядерные галогенидные комплексы меди(I) на основе P[∧]N-донорных лигандов, $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{P}^{\wedge}\text{N})_3]$ (X = Cl, Br, I) (Схема 10). Соединения были получены по реакции галогенида меди(I) и P[∧]N-лиганда, при соотношении Cu:P[∧]N = 2:3 в CH₂Cl₂ [63, 65–67]. Стоит отметить, что во всех полученных комплексах атомы меди принимают тетраэдрическое лигандное окружение, состоящее из двух атомов галогена, атома фосфора от одного P[∧]N лиганда и атома азота от другого.

Полученные комплексы **1–23** демонстрируют ФЛ в твёрдом состоянии и практически во всём видимом диапазоне длин волн, от синего до красного ($\sim 481\text{--}713$ нм), а квантовые выходы ФЛ варьируются от 3 до 96% [63, 65–67]. Кроме того, соединения характеризуются временами жизни в микросекундном диапазоне, а иодидные комплексы **18**, **20–23** и хлоридный комплекс **11** – при 298 К обладают короткими временами жизни люминесценции (< 2 мкс!) (Таблица 12). Для серии галогенидных комплексов **1** и **11**, максимум полосы эмиссии смещается в синюю область от хлоридного к иодидному комплексу (Cl > Br > I) [67]. При охлаждении до 77 К, для серий комплексов **1**, **11** и **12** наблюдается батохромный сдвиг λ_{max} , а так же увеличение времён жизни эмиссии (с 1.2–8.8 до 17.4–110 мкс). Тогда как для комплексов **18**, **20–23** λ_{max} смещён в синюю область ~ 10 нм, а для соединения **19** наблюдается увеличение интенсивности ФЛ без выраженного

термохромного эффекта [63]. Согласно DFT расчётам, для большинства комплексов наблюдается фосфоресценция, обусловленная $^3(M+X)LCT$ переходами [63, 66, 68]. Однако комплексы **1**, **11** и **12** проявляют одновременно ТАЗФ при комнатной температуре и фосфоресценцию при 77 К [67]. На примере комплексов **1–4**, **16** и **17** можно заметить, что введение электроно-донорных заместителей в *para*-положение пиридина или в 6-положение бензо[*d*]тиазола, смещает максимум эмиссии в синюю область, а увеличение электроотрицательности лиганда в комплексах **11**, **12** и **15** – в красную область.

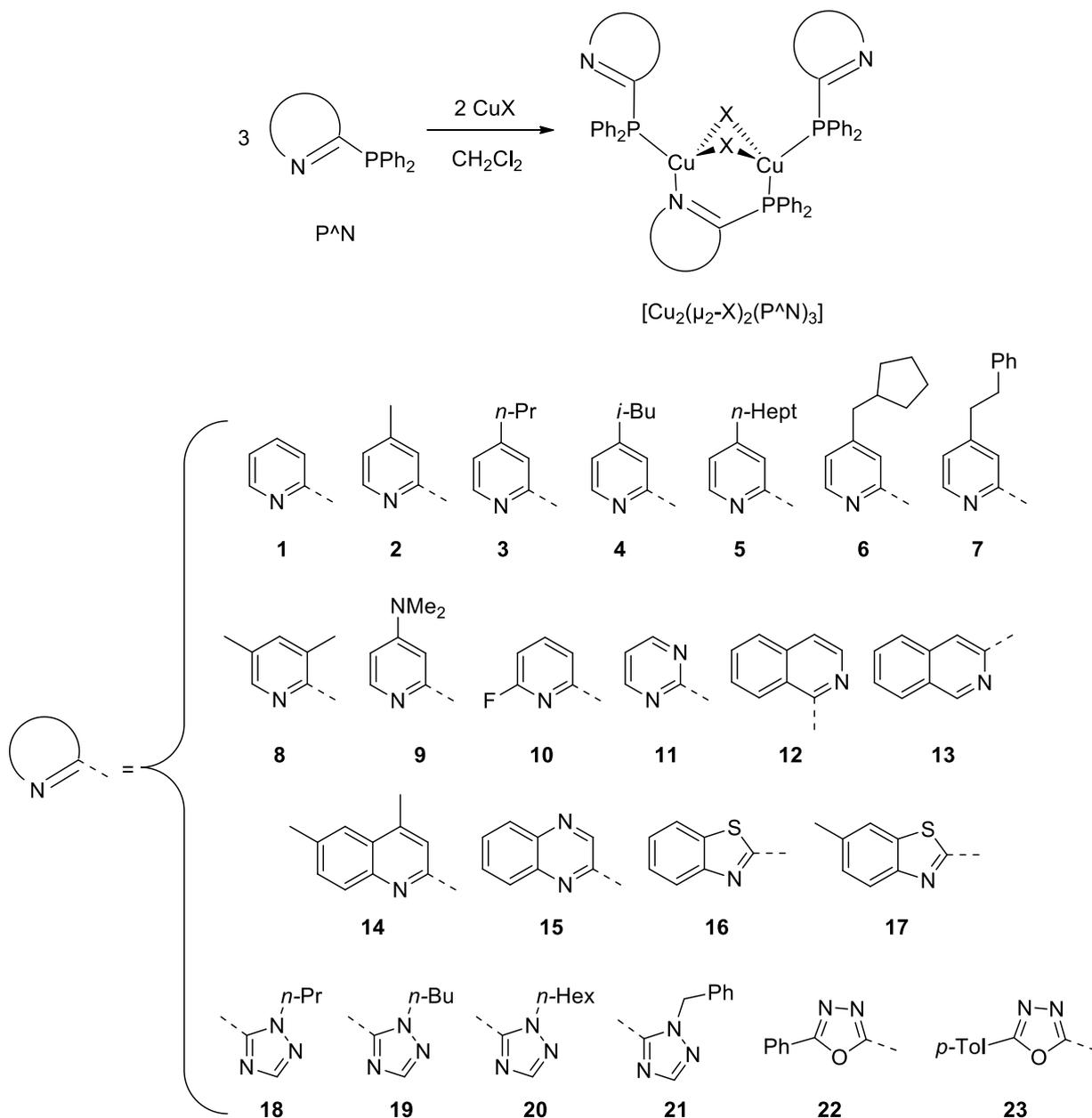


Схема 10. Синтез люминесцентных биядерных комплексов Cu(I) на основе гибридных P,N-донорных лигандов.

Таблица 12. Эмиссионные свойства комплексов $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{P}^{\wedge}\text{N})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

X	P [^] N	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	Ссылка	
		298 К	77 К	298 К	77 К			
Cl	1	577	592	7.9	65	37	[67]	
	11	616	626	1.2	30	9		
Br	1	545	567	8.8	110	53		
	11	583	584	2.5	29	33		
	12	660	668	2	42	11		
I	1	539	552	6.5	32	81		
	2	523	н/д		70	[65]		
	11	565	575	2.7	17.4	13		[67]
	12	636	645	3.3	22	38		
	17	546	н/д		94	[65]		
	18	485	475	1.09	38.7	19	[63]	
	19	485	485	3.69	49.8	95		
	20	458	441	1.61	18.4	10		
	21	496	487	1.77	33.8	26		
	22	544	539	1.81	24.8	70		
23	548	н/д	1.19	н/д	68			

Дальнейшее развитие предыдущих работ заключалось в синтезе гетеролептических аналогов комплексов состава $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{P}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\text{R}}\text{Ph})_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), где в качестве P[^]N-лигандов выступают в целом, те же дифенил(гетероарил)фосфины, а P^R(Ph)₃ – пара-замещённые арилфосфины (Схема 11) [64, 69–71]. Использование арилфосфинов в качестве со-лигандов объяснялось авторами желанием повысить растворимость образующихся комплексов [69, 70], в то время как варьирование заместителей в P[^]N-лиганде позволяло изменять энергии граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) тем самым, оказывая влияние на их фотофизические характеристики (как и в гомолептических аналогах).

При 298 К комплексы **1a-d-18a** проявляют яркую, от тёмно-голубого до жёлтого цвета, эмиссию (451–579 нм) в твёрдом состоянии, в дегазированном CH₂Cl₂ и плёнках ПММА. Времена жизни ФЛ большинства комплексов лежат в промежутке от 1 до 4 мкс, а квантовые выходы достигают 99 % (Таблица 13) [64, 69, 70]. Стоит отметить, что использование трифенилфосфина в качестве со-лигандов в серии галогенидных комплексов **1a** существенно не меняет положение максимума эмиссии, но приводит к

более коротким временам жизни $\tau = 1.93\text{--}2.75$ мкс, тогда как для серии гомолептических комплексов $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{Ph}_2\text{PPh})_3]$, $\tau = 6.5\text{--}8.8$ мкс [67, 69]. Наличие электроноакцепторного заместителя в *para*-положении арилфосфина в комплексах **5a,b** и **6a,b** – приводит к смещению λ_{max} в синюю область, а в комплексах **1a-d** и **2a-c** наоборот – λ_{max} смещается в сторону бóльших длин волн (Таблица 13) [70].

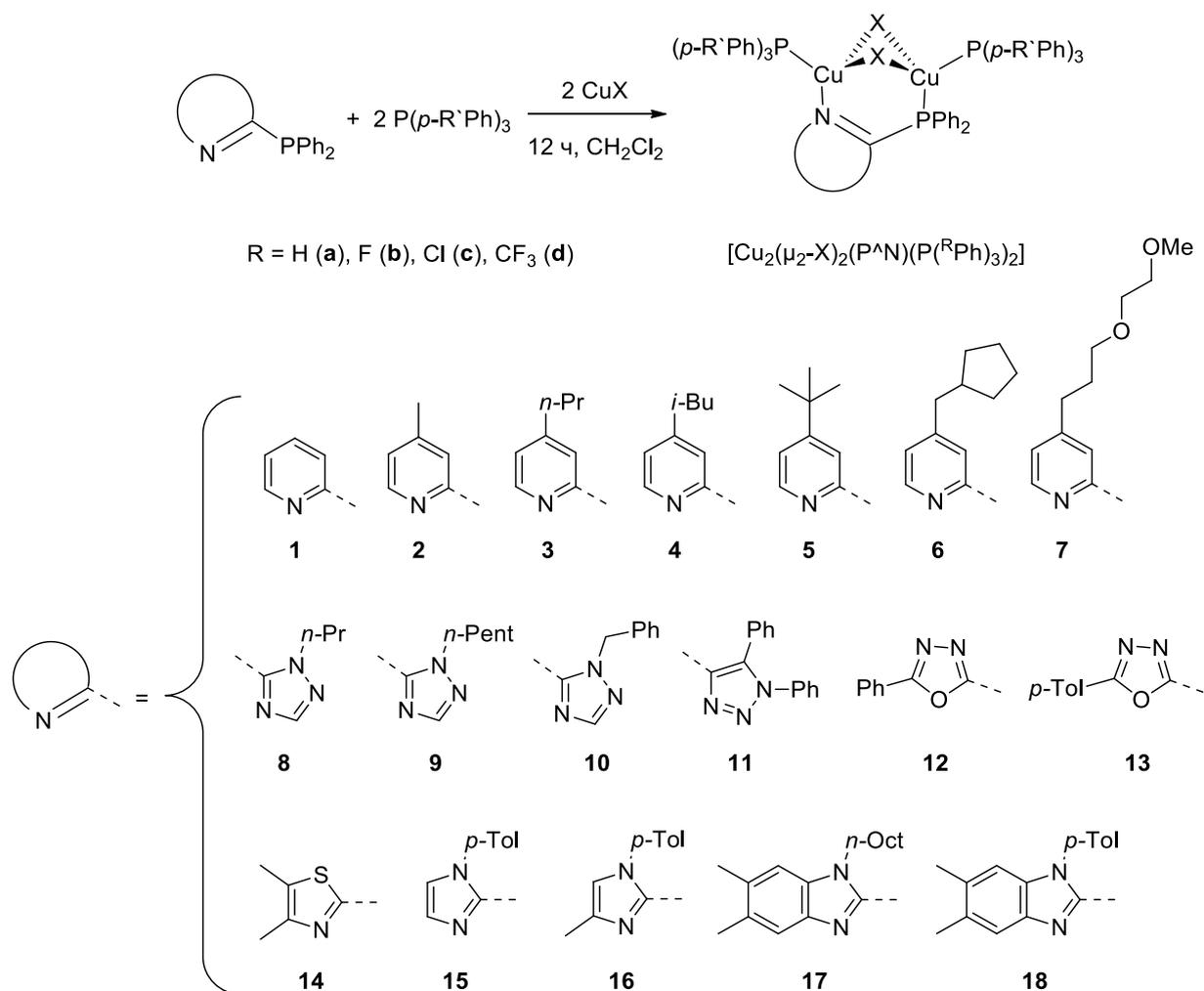


Схема 11. Синтез гетеролептических биядерных комплексов Cu(I) на основе P,N-донорных лигандов и арилфосфинов.

Таблица 13. Фотофизические характеристики комплексов $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{P}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\text{R}}\text{Ph})_3]_2$ (X = Cl, Br, I) при 298 К.

Комплекс	X	P ^R Ph) ₃	P [^] N	λ_{max} , нм	τ , мкс	Φ_{PL} , %	Ссылка
1a	Cl	R = H	1	579	2.32	42	[69]
1a	Br			545	1.93	70	
1a	I			514	2.75	86	
1b	I	R = F	1	524	5.8	93	[70]
1c		R = Cl	1	528	10.2	80	

Продолжение таблицы 13.

Комплекс	X	P(^R Ph) ₃	P [^] N	λ _{max} , нм	τ, мкс	Φ _{PL} , %	Ссылка
1d	I	R = CF ₃	1	541	5.5	70	[70]
2a		R = H	2	515	3.78	88	[69]
2b		R = F	2	519	5.5	89	[70]
2c		R = Cl	2	524	6.8	76	
2d		R = CF ₃	2	524	5.5	90	
3a		R = H	3	522	3.05	99	[69]
4a			4	540	2.67	91	
5a			5	549	5.1	73	[70]
5b		R = F	5	539	7.3	73	
6a		R = H	6	547	5.5	79	
6b		R = F	6	519	6.3	88	
7a		R = H	7	552	2.19	75	[69]
8a			8	498	2.96	99	
9a			9	499	2.11	72	
10a			10	506	2.17	50	
11a			11	506	2.85	99	
12a			12	556	1.62	85	
13a			13	558	3.67	86	
14a	14		545	2.52	93		
15a	15		468	2.82	72		
16a	16		451	1.09	36		
17a	17	478	4.22	87			
18a	18	481	2.49	91			

Большой группой представлены смешано-лигандные биядерные комплексы Cu(I) на основе арилфосфинов (чаще всего трифенилфосфина) и N-содержащих со-лигандов (L) – в основном замещённых пиридинов (Схема 12) [45, 56, 73, 74]. Почти во всех случаях комплексы были синтезированы по реакции галогенида меди(I) и арилфосфина, при соотношении CuX:PR₃ = 1:1 с последующим добавлением избытка N-гетероциклического со-лиганда (L = Py, 3-MePy, 4-MePy, 4-*t*-BuPy, 4-PhPy, PyrPy, 3-BzPy, 4-BzPy) в CHCl₃ [45, 56, 74]. Комплексы с 3-BrPy, 4-MePym и 4,6-dm-Pym получены механосинтезом – перетиранием галогенида меди(I) и трифенилфосфина с избытком со-лиганда (справедливо также для L = Py, 3-MePy, 4-MePy, PyrPy) [73, 74]. Комплекс с 1-MeBimz был получен в сольватермальных условиях – эквимольные количества CuI, PPh₃ и 1-

Таблица 14. Эмиссионные свойства комплексов $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{PR}_3)_2(\text{L})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

X	PR ₃	L	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	Ссылка
			290 К	80 К	290 К	80 К		
Cl	PPh ₃	Py	515	515	16	23	66	[56]
		3-MePy	505	510	14	24	66	
		4-MePy	490	490	16	18	85	
		4-PhPy	580	595	7.8	18	31	
		3-BzPy	620	625	0.21	2.7	<1	
		4-BzPy	670	690	0.11	0.68	<1	
Br	PPh ₃	Py	485	490	17	37	87	
		3-MePy	490	495	13	37	67	
		4-MePy	500	505	10	25	34	
		4-PhPy	530	530	10	50	64	
		3-BzPy	580	595	0.52	7.4	11	
		4-BzPy	650	660	0.21	4.1	1	
I	PPh ₃	Py	500	450	9.6	39	23	
		3-MePy	475	460	16	56	37	
		4-MePy	470	480	5.2	47	33	
		4-PhPy	490	490	22	110	62	
		3-BzPy	535	525	1.5	8.6	41	
		4-BzPy	655	660	0.12	2.8	4	
		3-BrPy	505 ^a	н/д		75 ^a	[73]	
	4- <i>t</i> -BuPy	437 ^a	445 ^b	18.7 ^a	39.1 ^b	92 ^a	[45]	
	PPh ₃	PyrPy	435 ^a	438 ^b	2.25 ^a	101.29 ^b	24 ^a	[74]
	P(<i>m</i> -Tol) ₃	PyrPy	452 ^a	463 ^b	2.55 ^a	99.76 ^b	31 ^a	
	P(<i>p</i> -Tol) ₃	PyrPy	449 ^a	432 ^b	4.26 ^a	80.66 ^b	51 ^a	
	PPh ₃	4-MePym	485 ^a	н/д		91 ^a	[73]	
4,6-dm-Pym		465 ^a	н/д		72 ^a			
1-MeBimz		465 ^a	н/д		73 ^a			

Записано при ^a298 К и ^b77 К.

Координационные полимеры (КП) Cu(I) – если в предыдущих работах [45, 56, 73, 74] использовать бидентатные (или в данном случае «дитопные») N-гетероароматические солиганды (L), то можно получить одномерные (1D) полимерные цепочки состава $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-L})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), где $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ [73, 75–77, 79–81], $\text{P}(p\text{-Tol})_3$ [81], PCu_3 [78] (Рисунок 3). Есть так же примеры 1D КП с P^P лигандами: *dpctm* –

бис(дициклогексилфосфино)метан и *drpm* – бис(дифенилфосфино)метан, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\mu_2\text{-L})]_n$ [78]. Во всех случаях полимеры представляют собой 1D цепочки с повторяющимися фрагментами $[\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{P})_2(\mu\text{-L})]$, соединёнными μ_2 -дитопами N^N со-лигандами.

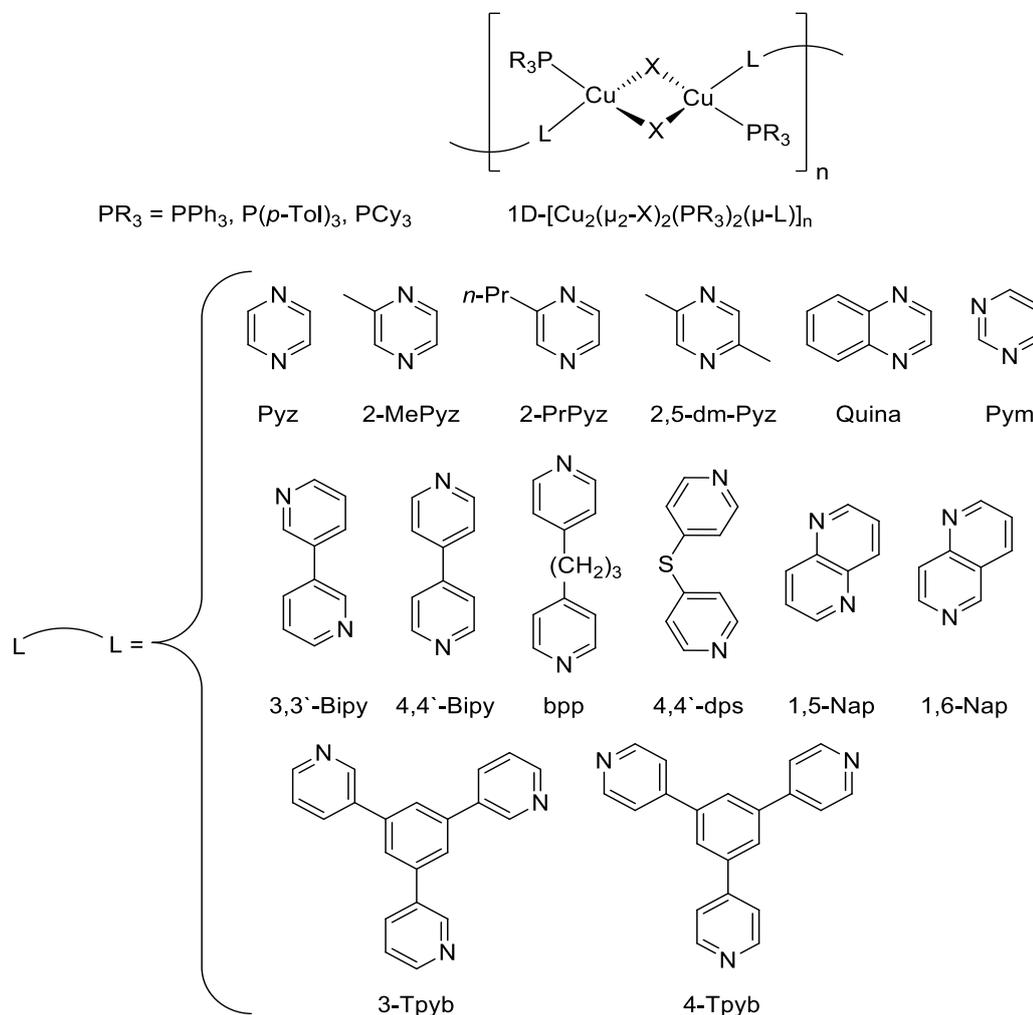


Рисунок 3. Повторяющийся фрагмент 1D КП и N^N-дитопаые со-лиганды, используемые в синтезе люминесцентных КП Cu(I).

Исследование фотолюминесцентных свойств указанных координационных полимеров в твёрдом состоянии показало, что они проявляют эмиссию во всей видимой области спектра (458–707 нм), обладают временами жизни ФЛ в микросекундном диапазоне и квантовыми выходами до 92% (Таблица 15). При 20–77 К, можно наблюдать батохромный сдвиг максимума эмиссии ~25–30 нм и увеличение вре́мен жизни ФЛ. Опираясь на полученные экспериментальные и расчётные данные, для большинства полимеров, авторы предположили фосфоресценцию в качестве механизма эмиссии, обусловленную $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ и ^3CC переходами [73, 75–79]. Однако для КП с $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ и $\mu\text{-L} = 3\text{-Tpyb}$, 4-Tpyb , $3,3'\text{-Bipy}$, а так же $\text{PR}_3 = \text{P}(p\text{-Tol})_3$ и $\mu\text{-L} = 3,3'\text{-Bipy}$, $4,4'\text{-Bipy}$ –

эмиссия обусловлена смешением механизмов ТАЗФ и фосфоресценции из $^{1,3}(M+X)LCT$ состояний [80, 81].

Таблица 15. Фотофизические характеристики 1D КП Cu(I) на основе арил- и P^P-фосфинов с N^N-дитопными со-лигандами.

X	PR ₃	μ-L	λ _{max} , нм		τ, мкс		Φ _{PL} , %	Ссылка
			298 К	77 К	298 К	77 К		
Cl	PPh ₃	Pyz	690	615 ^a	н/д			[75]
Br	PPh ₃	Pyz	707	780 ^b	0.42	3.2 ^b	н/д	[77]
		Quina	644	668 ^b	0.6	10 ^b		
		Pyм	579	599 ^b	2.9	29 ^b		
		4,4'-Bipy	595	614 ^b	3.1	16 ^b	18	
		1,5-Nap	616	642 ^b	5.6	52 ^b	н/д	
		1,6-Nap	633	655 ^b	7.6	23 ^b		
I	PPh ₃	Pyz	648	671	1.7	31 ^b	26	[77]
		Pyм	562	576	2.7	37	н/д	
		3,3'-Bipy	493	505	7.87	114.2	76	[81]
		4,4'-Bipy	542	542	4	67	23	[77]
	P(<i>p</i> -Tol) ₃	3,3'-Bipy	503	513	3.49	110.6	52	[81]
		4,4'-Bipy	632	633	0.97	36.1	15	
	PCy ₃	4,4'-Bipy	565	580	2.2	81.1	20	[78]
	PPh ₃	3-Труб	498	510	12.46	1879	27	[80]
4-Труб		545	570	6.04	115	29		
X	P^P	μ-L	λ _{max} , нм		τ, мкс		Φ _{PL} , %	Ссылка
I	dpcm	4,4'-Bipy	640	н/д	1.3	н/д	29	[78]
	dppm		570		2.6		35	

^aЗаписано при 20 К, ^bпри 80 К.

Менее часто встречаются биядерные комплексы Cu(I) состава Cu₂X₂(μ-L)_nL_m где n = 2, 3, m = 0–2, μ-L – P,N-лиганд, а L – N- или P-донорный лиганд. В этих случаях атомы меди связаны между собой мостиковыми P,N-лигандами, расположенными по типу «голова к голове» или «голова к хвосту», но не мостиковыми атомами галогена как во фрагменте Cu₂(μ₂-X)₂.

Так, в работах [68, 82, 83] взаимодействием галогенида меди(I) с P^N-лигандом, при соотношении CuX:P^N = 1:1 в течении 12 часов в CH₂Cl₂ была синтезирована серия биядерных комплексов меди(I), [Cu₂(μ-P^N)₂X₂] (X = Cl, Br, I), где P^N – дифенил(6-

метил-2-пиридил)фосфин (dpPyMe) и 1-(6-метил-2-пиридил)фосфан (L) (Схема 13). Во всех комплексах атомы меди имеют тригональное лигандное окружение, состоящее из атома фосфора от одного P[^]N-лиганда, атома азота от другого, а так же атома галогена. Расстояния Cu...Cu ~ 2.67 Å, что указывает на металлофильные взаимодействия (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов Cu – 2.80 Å) [72].

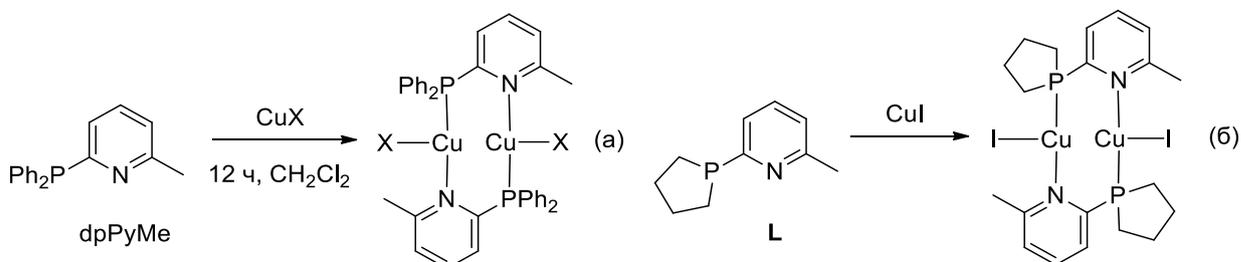


Схема 13. Получение люминесцентных биядерных комплексов Cu(I) на основе P[^]N-донорных лигандов.

При 300 К соединения проявляют яркую сине-зелёную (484–501 нм) ФЛ в твёрдом состоянии и характеризуются квантовыми выходами 52–92%, а времена жизни фотолуминесценции лежат в диапазоне 7.3–12.4 мкс (Таблица 16). При 77 К, максимум эмиссии смещается в длинноволновую область ~25 нм, а времена жизни ФЛ увеличиваются с 7.3–12.4 до 44–84 мкс. Согласно DFT расчётам и температурной зависимости $\tau(T)$, эмиссия комплексов обусловлена смешением механизмов ТАЗФ и фосфоресценции [82, 83]. При этом вклад обоих процессов зависит от температуры – при 77 К реализуется механизм фосфоресценции из $^3(M+X)LCT$ состояний, а при 300 К имеет место ТАЗФ из $^1(M+X)LCT$ состояний (значения $\Delta E(S_1-T_1) < 1500 \text{ см}^{-1}$ не исключают проявление ТАЗФ).

Таблица 16. Фотофизические характеристики комплексов $[Cu_2(dpPyMe)_2X_2]$.

X	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)^a$, см^{-1}
	300 К	77 К	300 К	77 К		
Cl	485	510	8.3	44	92	1000
Br	501	526	12.4	84	52	950
I	484	511	7.3	51	76	1100

^aОценено на основании экспериментальных данных.

В работе А. Kobayashi [84], взаимодействием галогенидов Cu(I) с бис(2-пиридил)фенилфосфином (dpypp) в MeCN и мольном соотношении CuX:dpypp = 1:1, были выделены нейтральные биядерные комплексы **1–3**, $[Cu_2(\mu\text{-dpypp})_2X_2]$ (X = Cl, Br, I), в то время как реакция dpypp с $[Cu(\text{MeCN})_4]BF_4$ в тех же условиях приводит к катионному

комплексу **4**. Интересно отметить, что комплексы **1–3** могут быть синтезированы и механохимически, а комплекс **4** может быть переведён в любой из предыдущих перетирианием с КХ (X = Cl, Br, I) в ступке. Комплекс **5**, синтезированный в работе [85], изоструктурен **4**, отличаясь лишь противоионами PF_6^- . В этой же работе, если использовать соотношение $\text{Cu}:\text{dpypp} = 1:2$, то получается соединение **6**, в составе которого присутствуют четыре дпурр лиганда, два из которых координированы к атомам меди только через атом фосфора (Схема 14).

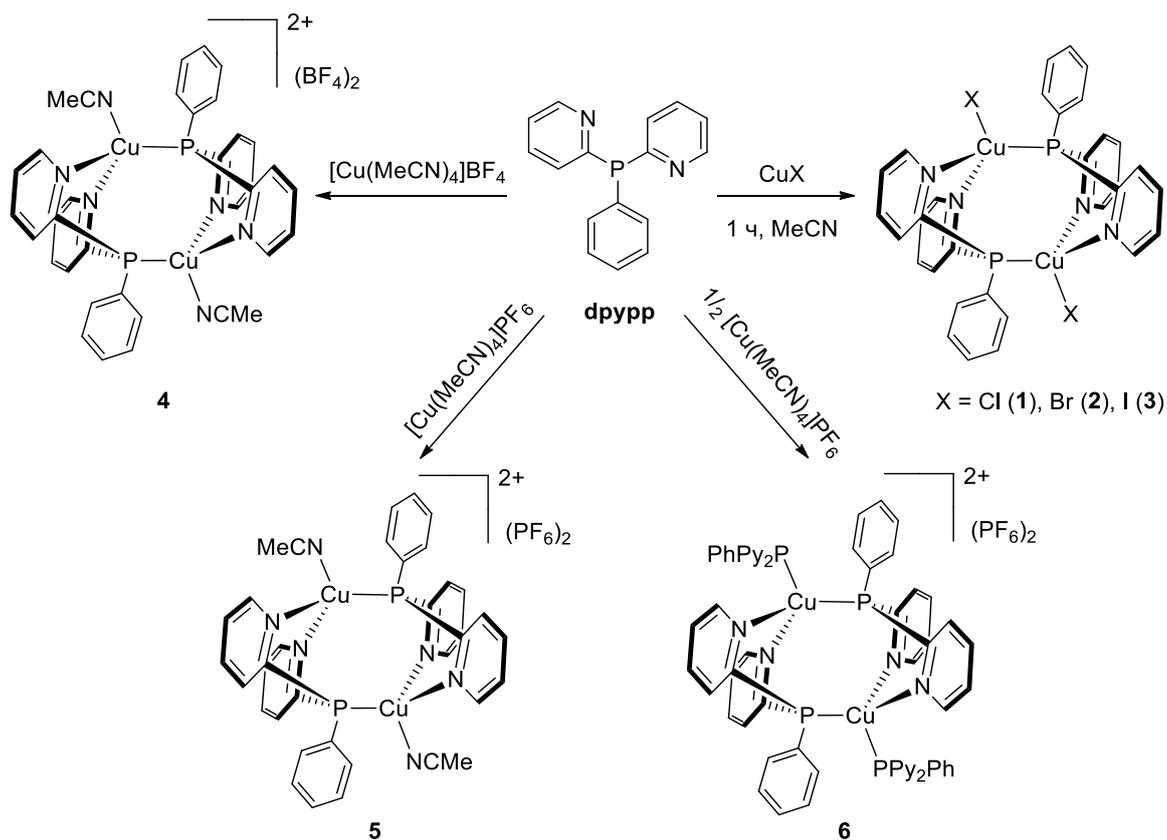


Схема 14. Получение люминесцентных биядерных комплексов Cu(I) на основе дпурр.

Во всей серии основной фрагмент $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dpypp})_2]$ имеет очень похожую геометрию и состоит из двух атомов Cu, соединенных двумя дпурр лигандами, расположенными по типу «голова к хвосту». По данным РСА, в комплексах **1–6** координационное окружение атомов меди состоит из двух атомов азота от одного дпурр лиганда, атома фосфора от другого, а так же атома галогена (в **1–3**), азота (в **4, 5**) или фосфора (в **6**).

В твёрдом состоянии, комплексы **1–6** проявляют интенсивную зелёную (>500 нм) и сине-зелёную (470 нм) ФЛ с микросекундными времена жизни. При 77 К, λ_{max} комплексов **1–4** смещается в красную область, а времена жизни увеличиваются до 4 раз (Таблица 17) [84].

Таблица 17. Фотофизические характеристики комплексов 1–4 при 298 и 77 К.

Комплекс	λ_{\max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %
	298 К	77 К	298 К	77 К	
1	528	537	5.01	31.1	23
2	518	540	11.6	46.1	50
3	530	542	32.9	87	74
4	470	484	н/д		2

Интересно отметить, что максимумы полос эмиссии для комплексов **1–3** полученных механосинтезом и в растворе практически совпадают, а при перетирании комплекса **4** с KI происходит переход его в **1**, сопровождающийся изменением цвета эмиссии (Рисунок 4). Согласно DFT расчётам эмиссия комплексов определяется $^1,^3(M+X)LCT$ состояниями, при 77 К наблюдается чистая фосфоресценция, а при 298 К – ТАЗФ [84].

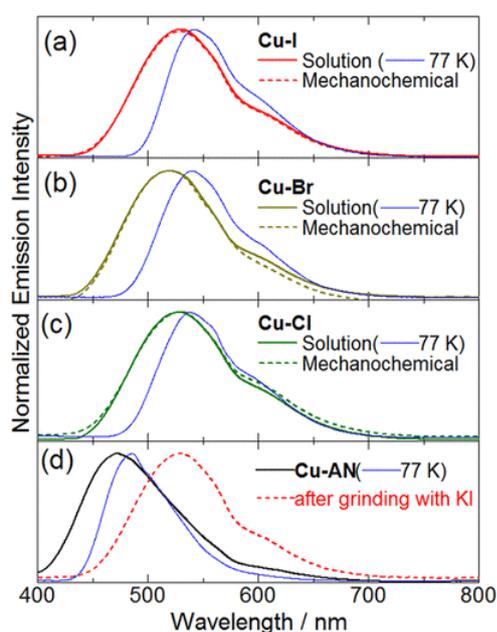


Рисунок 4. Спектры эмиссии комплексов 1–4 при 298 и 77 К ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм). Пунктиром обозначены спектры эмиссии образцов, полученных механосинтезом [84].

Серия галогенидных комплексов Cu(I) на основе P,N,N',N''- донорного лиганда – трис(2-пиридил)фосфина (Py_3P), $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) была синтезирована и изучена в группе А. В. Артемьева и коллег (Схема 15) [86]. Как и в предыдущей работе [84], способ получения, основной фрагмент $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Py}_3\text{P})_2]$, а так же лигандное окружение атомов меди – практически идентичны линейке галогенидных комплексов на основе фрурр.

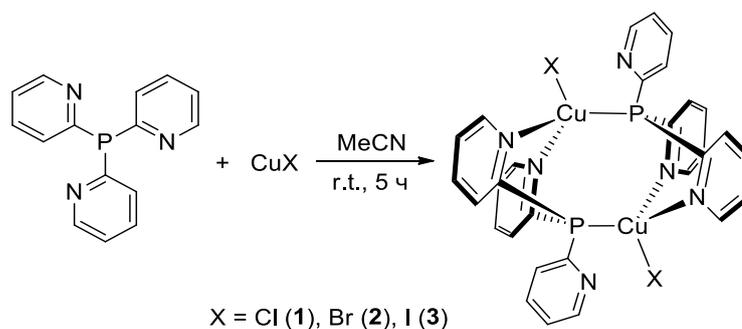


Схема 15. Люминесцентные биядерные комплексы Cu(I) на основе Py_3P .

При 300 К комплексы демонстрируют эмиссию в зелёной области (520–550 нм), имеют времена жизни $\tau_{300\text{K}} = 14.5\text{--}20$ мкс и $\Phi_{\text{PL}} = 51\text{--}55\%$ (Таблица 18). Так же можно видеть, что в полученной серии, максимум полосы эмиссии смещается в красную область от иодидного, через бромидный, к хлоридному комплексам – что обуславливается силой поля лиганда ($\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$). При охлаждении образцов до 77 К, увеличивается интенсивность свечения, наблюдается батохромный сдвиг $\lambda_{\text{max}} \sim 10$ нм, а времена жизни увеличиваются до $\tau_{77\text{K}} = 36\text{--}91$ мкс. Исходя из данных температурных зависимостей времён жизни (τ_{obs}/T) (Рисунок 5), подобное фотофизическое поведение обуславливается смешением механизмов ТАЗФ и фосфоресценции. При этом соотношение ТАЗФ/фосфоресценция зависит от температуры – наблюдаемое при 77–150 К плато, соответствует чистой фосфоресценции из $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояния, однако с ростом температуры до 300 К наряду с фосфоресценцией, начинает вносить вклад ТАЗФ из $^1(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояния (на это указывает тот факт, что кривые температурных зависимостей не выходят на плато (как при индивидуальном процессе ТАЗФ) при 300 К) [86].

Таблица 18. Фотофизические характеристики комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br, I).

X	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(\text{S}_1\text{--T}_1)^a$, cm^{-1}
	300 К	77 К	300 К	77 К		
Cl	550	560	14.5	36	55	1500
Br	530	540	18.3	48	53	1250
I	520	530	20	91	51	1000

^aОценено на основании температурной зависимости времён жизни ФЛ.

Позднее, заинтересовавшись данными работами [84, 86], на основе (2-пиридил)арсинов, нами были синтезированы изоструктурные биядерные комплексы Cu(I) и исследованы их фотолюминесцентные свойства [180, 187] (подробнее см. разделы 3.2 и 3.3).

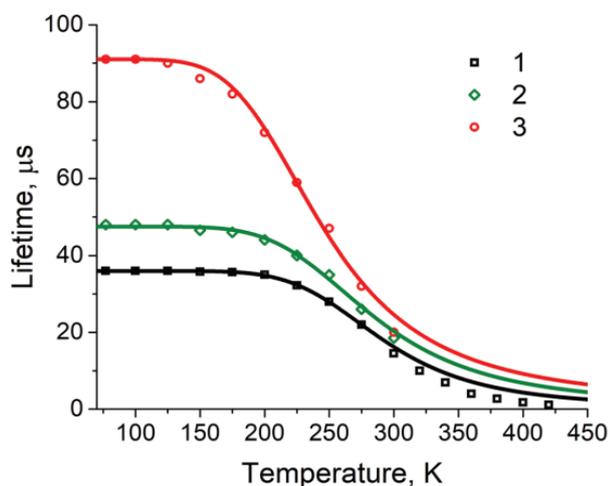


Рисунок 5. Температурные зависимости времён жизни комплексов (на графике: **1**-Cl, **2**-Br, **3**-I) ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ нм) [86].

В работе Li [87], по реакции $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ с дифенил(2-пиридил)фосфином (dppu) в MeCN и мольном соотношении Cu:dppu = 2:3, был получен комплекс **A**, в котором основной фрагмент $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppu})_3]$ представлен двумя атомами меди, соединённых тремя P,N-лигандами, два из которых расположены по типу «голова к хвосту». Позже была обнаружена интересная особенность: при перекристаллизации **A** из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (либо в парах метанола) происходит образование изомера **B**, в котором все P,N-лиганды расположены по типу «голова к голове» (Схема 16). По-видимому, это объясняется диссоциацией одного из лигандов в растворе, при этом принципиально наличие метанола в смеси [87].

Комплексы **A** и **B** проявляют фотолюминесценцию в твёрдом теле с максимумами эмиссии на 489 и 520 нм, соответственно, а времена жизни ФЛ составляют 63.7 и 39.9 мкс. Различия в фотофизическом поведении изомеров **A** и **B**, по мнению авторов, обусловлены как различными значениями $\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 2.72$ Å (для **A**) и 2.79 Å (для **B**), так и π - π взаимодействиями между плоскостями пиридилных и фенильных колец в **A** и **B** [87].

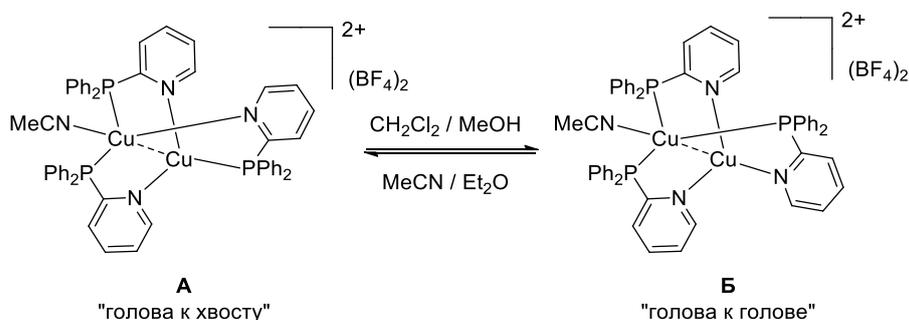


Схема 16. Взаимопревращения изомеров **A** и **B** в зависимости от условий кристаллизации.

Позднее, Cid и сотрудниками была синтезирована серия подобных комплексов Cu(I), но на основе dpPyMe [88, 89]. Здесь же, на примере комплекса **1** продемонстрирована возможность замены молекулы MeCN на другой со-лиганд. Так, по реакции лигандного обмена, были получены комплексы **2–5** (Схема 17) [89]. Во всех соединениях, один из атомов меди принимает искажённое тригональное окружение (сумма валентных углов N – Cu – N составляет 358.1°), состоящее из трёх атомов азота от dpPyMe лигандов, другой – тригонально-пирамидальное, представленное тремя атомами фосфора от P,N-лиганда и атомом азота или фосфора от со-лигандов (L) [88, 89].

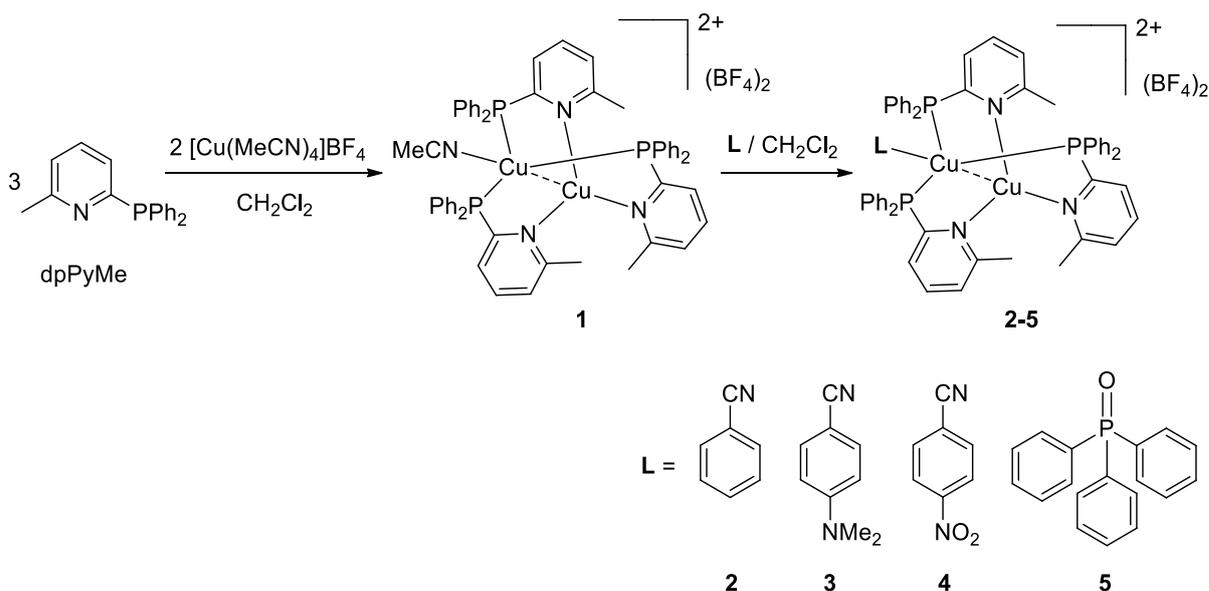


Схема 17. Синтез катионных биядерных комплексов Cu(I) на основе dpPyMe.

При комнатной температуре соединения проявляют интенсивную фосфоресценцию в востребованной синей области спектра (465–492 нм) в твёрдом состоянии и плёнках ПММА, допированных 1% комплекса. Комплексы **1–5** обладают квантовыми выходами до 81% (в твёрдом виде) и 35% (в плёнке ПММА), а времена жизни ФЛ составляют 7.3–19.1 мкс и 3–6.7 мкс, соответственно (Таблица 19). Помимо этого, авторами была изучена ФЛ комплексов в растворе CH₂Cl₂, где они так же обладают эмиссией в синей области (486–490 нм) и характеризуются Φ_{PL} до 3.5%, а времена жизни ФЛ достигают 11.7 мкс (**1**). Эмиссия комплексов, по данным DFT расчётов, связана с переходами MLCT-типа [88, 89].

Таблица 19. Эмиссионные свойства комплексов **1–5** при 298 К.

Комплекс	В твёрдом теле			Плётки ПММА(+1% комплекса)		
	λ _{max} , нм	Φ _{PL} , %	τ, мкс	λ _{max} , нм	Φ _{PL} , %	τ, мкс
1	492	81	19.1	483	35	5.8
2	465	20	7.3	482	27	4.4

Продолжение таблицы 19.

Комплекс	В твёрдом теле			Плётки ПММА(+1% комплекса)		
	λ_{\max} , нм	Φ_{PL} , %	τ , мкс	λ_{\max} , нм	Φ_{PL} , %	τ , мкс
3	н/д	<1	н/д	483	20	6.7
4				488	14	4.3
5	473	29	15	481	31	3

Дальнейшее развитие эти работы получили в группе А. В. Артемьева, где на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина (PymPPh_2) были получены биядерные люминесцентные комплексы Cu(I) **1–6**, структура которых напоминает «гребное колесо», а в основном фрагменте $[\text{Cu}_2(\mu\text{-PymPPh}_2)_3]$ лиганды расположены по типу «голова к хвосту» (Схема 18). При этом получить изомеры «голова к голове» не удаётся, что, по-видимому, связано с высоким активационным барьером [90].

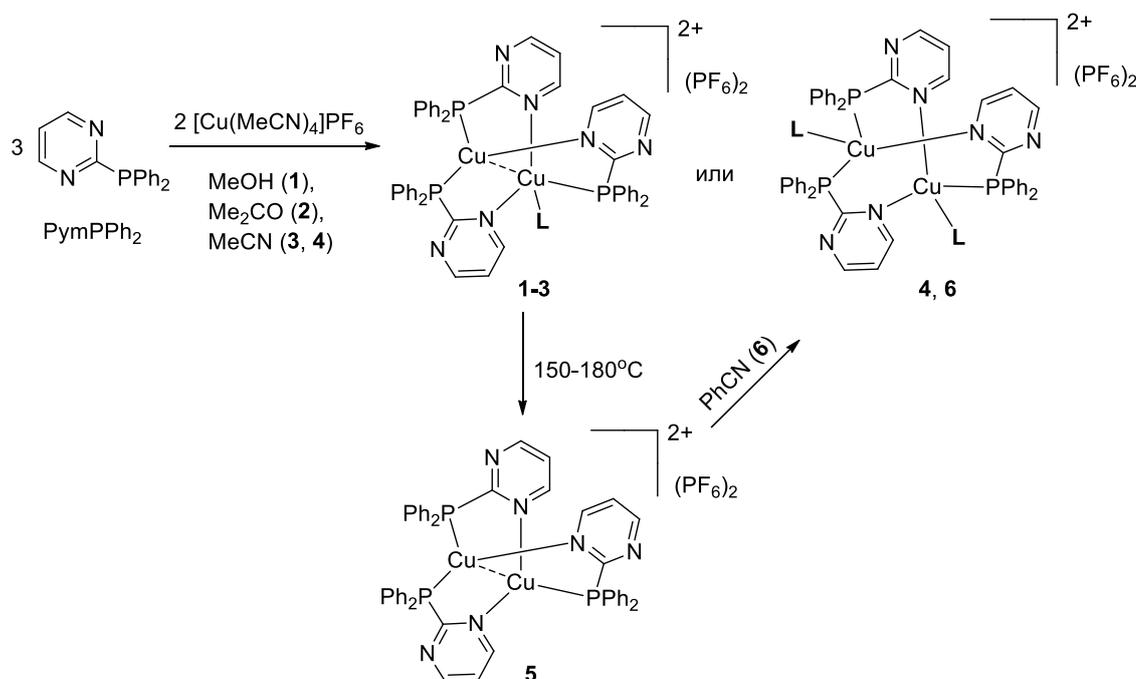


Схема 18. Получение катионных биядерных комплексов Cu(I) на основе PymPPh_2 .

Комплексы **1–6** показывают интенсивную ФЛ в твёрдом состоянии. Максимумы полос эмиссии находятся в диапазоне 500–563 нм, а времена жизни ФЛ составляют 9.6–27 мкс. При 77 К, для всех соединений регистрируется bathochromic shift $\lambda_{\max} \sim 5\text{--}25$ нм и увеличение времён жизни эмиссии $\tau = 60\text{--}136$ мкс. Кроме этого соединения характеризуются квантовыми выходами от 15 до 85% (Таблица 20). Проведённые квантово-химические расчёты, порядок изменения времён жизни ФЛ, а так же значения $\Delta E(S_1-T_1) = 515\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ позволяют сделать предположение, что эмиссия комплексов **1–6** обусловлена ТАЗФ из $^1(\text{M} + \text{L}^*)\text{LCT}$ состояния [90].

Таблица 20. Фотофизические характеристики комплексов **1–6** при 300 и 77 К.

Комплекс	λ_{\max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)^a$, см ⁻¹
	300 К	77 К	300 К	77 К		
1	510	530	21	136	85	810
2	500	525	20	110	85	1100
3	515	540	27	120	47	760
4	563	570	20	95	65	н/д
5	525	530	22	103	15	н/д
6	550	570	9.6	60	65	515

^aОценено на основании температурной зависимости $\tau(T)$ времён жизни ФЛ.

В том же временном промежутке [91], на основе пиридилфосфанов так же были получены подобные комплексы Cu(I), однако здесь авторам удалось, с помощью перекристаллизации из этанола, выделить как изомеры «голова к голове» **1–4Б**, так и «голова к хвосту» **1–4А** (Схема 19).

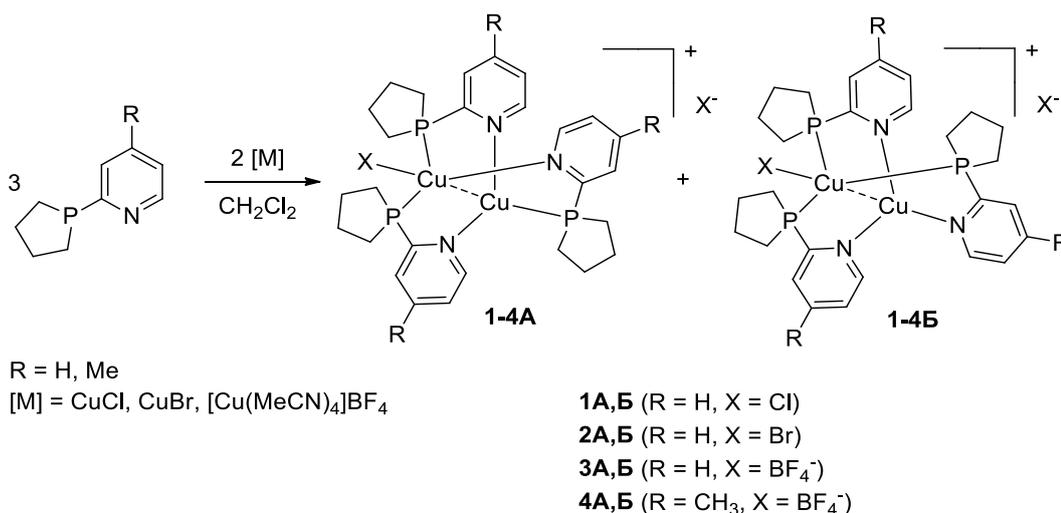


Схема 19. Синтез биядерных комплексов Cu(I) на основе пиридилфосфанов.

Исследование фотолуминесцентных свойств комплексов **1–4Б** показало, что они демонстрируют зелёную (521–552 нм) фосфоресценцию со временами жизни ФЛ от 1.8 до 8.8 мкс и Φ_{PL} до 11%. По данным квантово-химических расчётов, фосфоресценция комплексов **1–4Б** обусловлена ³(M + X)LCT переходами [91].

Четырёхъядерные комплексы Cu(I) – наряду с биядерными комплексами, так же отлично освещены в литературе, а структура одного из первых представителей, [Cu₄I₄(PEt₃)₄] была уточнена в работе 1974 года за авторством Churchill и коллег [92]. Из всех Cu₄X₄ (X = Cl, Br, I) структурных типов, чаще всего можно встретить «классические» или закрытые кубаны, тетрамеры в виде «ступеньки», а так же октаэдроподобные

тетрамеры. Среди них наиболее распространены «классические» кубаны на основе иодида меди по причине их бóльшей устойчивости по сравнению с хлоридными и бромидными аналогами [20, 93, 94]. В качестве лигандов для синтеза подобных люминесцентных комплексов выступают различные PR_3 или Ph_2PR фосфины (R = арил-, алкил-) [18, 19, 27, 32, 57, 94–109, 111–113].

Так, в исследованиях Kitagawa, Perruchas и Kirakci сообщалось о синтезе кубановых Cu_4I_4 комплексов на основе $PR_3 = PPh_3$ [27, 94–96, 98], $P(p-Tol)_3$ [97], $P(p-An)_3$ [97], $P(m-An)_3$ [57], $P(p-CF_3Ph)_3$ [97], $P(cpent)_3$ [94]. Синтез подразумевал взаимодействие эквимольных количеств CuI и PR_3 (либо при небольшом избытке CuI [94]) в толуоле или CH_2Cl_2 (Схема 20). Во всех комплексах, основной фрагмент $[Cu_4(\mu_3-I)_4]$ представляет собой искажённый куб, где верхняя грань $Cu_2(\mu_2-I)_2$ имеет конформацию «бабочка» и «смещена» относительно нижней $\sim 45^\circ$, а атомы меди принимают тетраэдрическое лигандное окружение, состоящее из трёх атомов иода и атома фосфора от PR_3 лиганда. Найдено, что кубановые комплексы на основе трифенилфосфина $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ могут существовать в виде «жёлтого» или «зелёного» полиморфов [95, 97], а также обладают рентгенолюминесценцией [27].

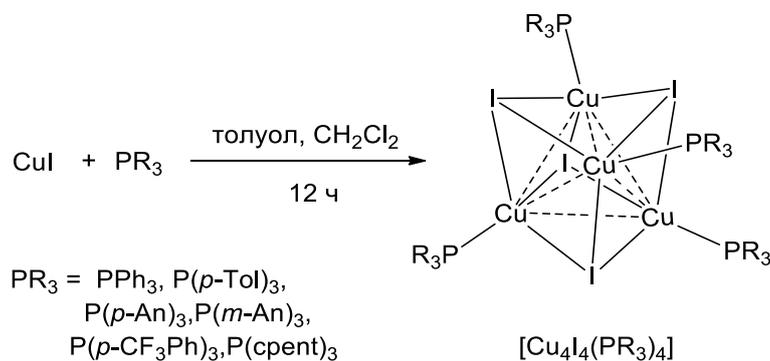


Схема 20. Синтез четырёхъядерных кубановых комплексов $Cu(I)$ на основе PR_3 фосфинов.

Полученные комплексы **1a,b–6** демонстрируют двухмодовую эмиссию: при комнатной температуре наблюдается НЭ полоса (515–590 нм), тогда как при низкой – ВЭ полоса (415–445 нм). Кроме этого, соединения обладают временами жизни в микросекундном диапазоне и квантовыми выходами до 88% (Таблица 21). При последовательном охлаждении образцов до 77–150 К, для большинства комплексов наряду с НЭ полосой эмиссии возникает полоса с высокой энергией (при 77 К для комплексов **3** и **5** НЭ полоса вовсе исчезает [97]), можно также заметить, что в комплексах **1a,b–3** λ_{max} НЭ полосы смещается в красную область на 5–25 нм, что приводит к изменению цвета эмиссии и свидетельствует о проявлении термохромизма люминесценции. Согласно DFT расчётам, в подобных комплексах ВЭ полоса эмиссии

связана с $^3(M + X)LCT$ переходами, а НЭ полоса – соответствует 3CC переходам, и зависит от расстояний $Cu \cdots Cu$ в $[Cu_4I_4]$ ядре [93, 110]. Так, при понижении температуры, происходит «сжатие» $[Cu_4I_4]$ ядра, и закономерное уменьшение расстояний $Cu \cdots Cu$, что и приводит к батохромному сдвигу λ_{max} НЭ полосы у **1a,b-3** (Подходящая иллюстрация – Рисунок 6 [18]).

Таблица 21. Эмиссионные свойства кубановых комплексов $[Cu_4I_4(PR_3)_4]$ в твёрдом состоянии.

Комплекс	PR_3	T, K	λ_{max} , нм	τ , мкс ^a	Φ_{PL} , % ^a	Ссылка
1a «жёлтый» полиморф	PPh ₃	295	545	4.3	64	[97]
		100	425, 580			
		77	415, 590			
1b «зелёный» полиморф	PPh ₃	295	525	3.2	88	
		100	425, 525			
		77	420, 530			
2	P(<i>p</i> -Tol) ₃	295	515	3.5	50	
		200	523			
		77	420, 520			
3	P(<i>p</i> -An) ₃	295	558	4.5	72	
		150	435, 565			
		77	415			
4	P(<i>m</i> -An) ₃	298	545	н/д		[57]
5	P(<i>p</i> -CF ₃ Ph) ₃	295	440, 525	1.8 (ВЭ) 2.1 (НЭ)	18	
		200	445, 525			
		77	450			
6	P(<i>с</i> pent) ₃	290	523	н/д		
		80	515			

^aЗаписано при 298 К.

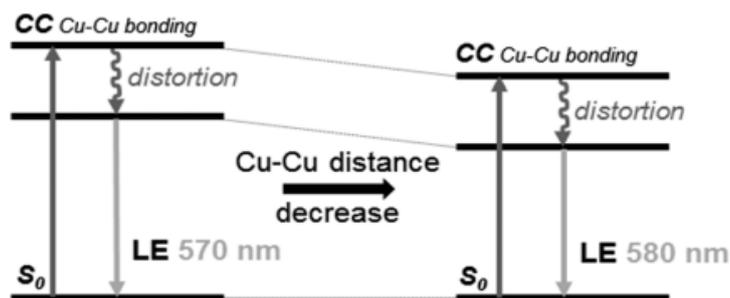


Рисунок 6. Зависимость максимума НЭ полосы эмиссии от расстояний $Cu \cdots Cu$ [18].

Большое количество Cu_4I_4 «классических» кубановых комплексов на основе Ph_2PR фосфинов было получено и исследовано в работах [18, 19, 32, 99–108, 111–113] (Схема 21).

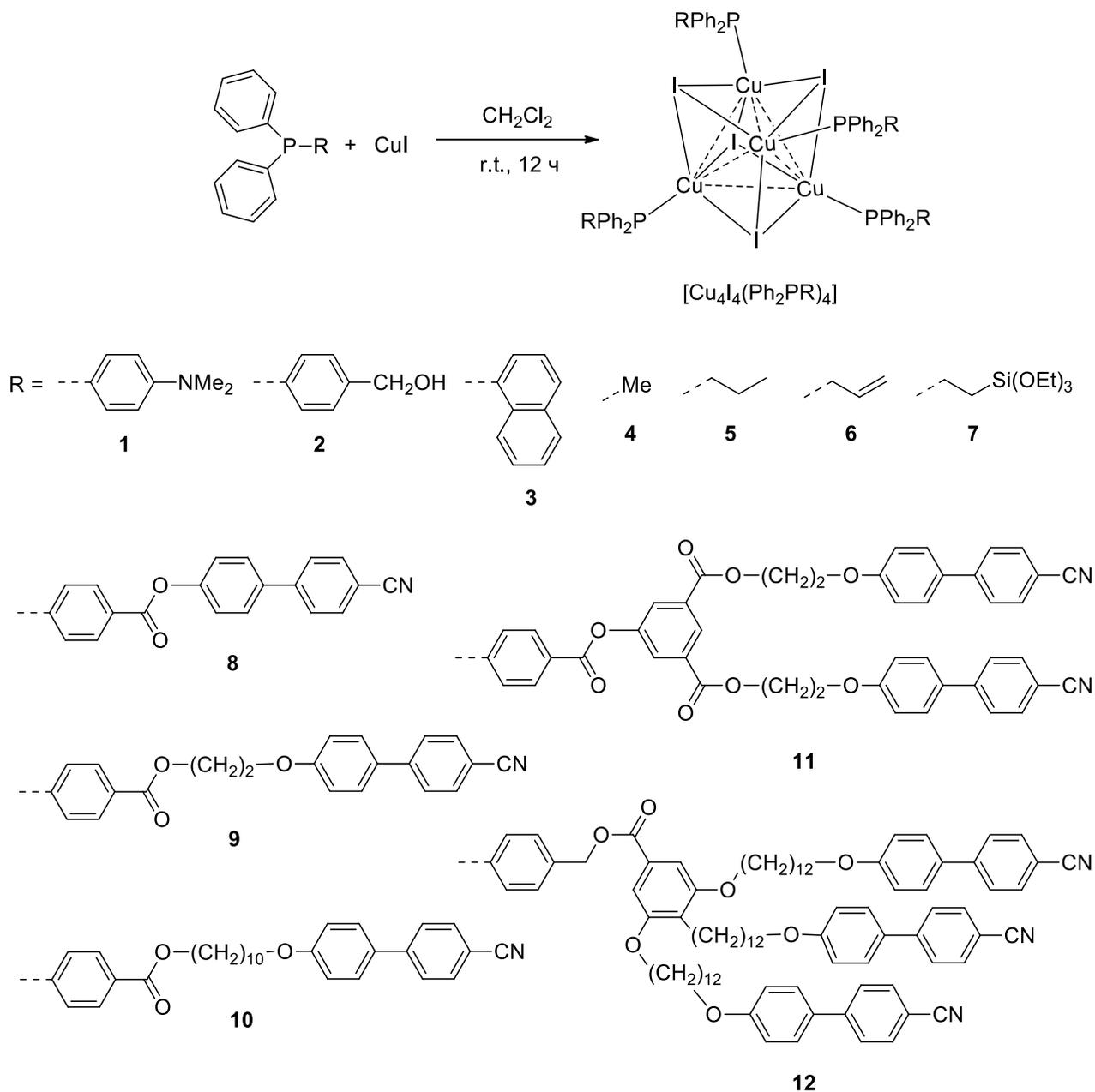


Схема 21. Синтез четырёхъядерных кубановых комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ с Ph_2PR фосфинами.

Среди них, особенно выделяются исследования группы S. Perruchas [99, 102, 105–108, 111–113], где вопрос создания эмиссионных материалов на основе кубановых комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ решается путём введения в фосфиновый лиганд функциональных групп: гидроксильной- или алкокси-силильной-, как в **2** и **7** соответственно, что даёт возможность получать люминесцентные полимерные плёнки с равномерным распределением люминофора. Там же, функционализация фосфинов группами, содержащими цианобифенильные фрагменты (в **8–12**) по-видимому, влияет на

растворимость. Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов **1–12** показало что, в большинстве своём они так же проявляют двойную эмиссию с НЭ полосой при комнатной температуре ($\lambda_{\max} = 500\text{--}585$ нм) и ВЭ полосой (для комплексов **2–5** присутствует так же НЭ полоса) при температурах жидкого азота ($\lambda_{\max} = 421\text{--}474$ нм) (Таблица 22).

Таблица 22. Фотофизические характеристики кубановых комплексов $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_2\text{PR})_4]$ при комнатной температуре.

Комплекс	T, К	λ_{\max} , нм	τ , мкс ^a	Φ_{PL} , % ^a	Ссылка																																																																																				
1·MeCN	300	540	5.27	4.6	[101]																																																																																				
	10	434				1	300	590	4.43	1.01	10	434	2·ТГФ	293	540	3.67	55	100	547	77	474, 535	2·MeCN	293	542	3.91	73	[106]	100	448, 547	77	442, 542	3	293	423, 500, 528	0,00051	<0.01	[32]	77	520, 610	1804	4	298	544	1.9	25.5	[104]	77	421, 558	5	295	570	н/д	64	[99]	87	425, 572	6	275	530	н/д		[100]	8	440	7	295	585	н/д		[99]	8	293	555	0.3 (ВЭ) 1.4 (НЭ)	3.5	[107]	9	360, 540	0.4 (ВЭ) 7.3 (НЭ)	9	10	358, 531	7.2	3	11	360, 550	0.5 (ВЭ) 2.9 (НЭ)	14.5	12
1	300	590	4.43	1.01																																																																																					
	10	434				2·ТГФ	293	540	3.67	55	100	547		77	474, 535			2·MeCN	293	542	3.91		73	[106]				100	448, 547	77	442, 542	3	293	423, 500, 528	0,00051	<0.01	[32]	77	520, 610	1804	4	298	544	1.9	25.5	[104]	77	421, 558	5	295	570	н/д	64	[99]	87	425, 572	6	275	530	н/д		[100]	8	440	7	295	585	н/д		[99]	8		293	555	0.3 (ВЭ) 1.4 (НЭ)		3.5	[107]	9	360, 540	0.4 (ВЭ) 7.3 (НЭ)	9	10	358, 531	7.2	3	11	360, 550	0.5 (ВЭ) 2.9 (НЭ)
2·ТГФ	293	540	3.67	55																																																																																					
	100	547																																																																																							
	77	474, 535																																																																																							
2·MeCN	293	542	3.91	73	[106]																																																																																				
	100	448, 547																																																																																							
	77	442, 542																																																																																							
3	293	423, 500, 528	0,00051	<0.01		[32]																																																																																			
	77	520, 610	1804																																																																																						
4	298	544	1.9	25.5		[104]																																																																																			
	77	421, 558																																																																																							
5	295	570	н/д	64	[99]																																																																																				
	87	425, 572																																																																																							
6	275	530	н/д		[100]																																																																																				
	8	440																																																																																							
7	295	585	н/д		[99]																																																																																				
8	293	555	0.3 (ВЭ) 1.4 (НЭ)	3.5	[107]																																																																																				
9		360, 540	0.4 (ВЭ) 7.3 (НЭ)	9																																																																																					
10		358, 531	7.2	3																																																																																					
11		360, 550	0.5 (ВЭ) 2.9 (НЭ)	14.5																																																																																					
12		404, 519	300	9																																																																																					

^aЗаписано при 275, 290, 293, 295, 298 и 300 К.

Куда более интересным является тот факт, что большинство «классических» кубановых комплексов Cu(I) помимо термохромизма проявляют и другие нетривиальные фотофизические свойства: механохромизм (перетираНИЕ образцов комплексов **1**, **2**, **6** и **12** сопровождается заметным изменением цвета люминесценции и батохромным сдвигом максимума эмиссии [100–103, 106, 107]) или вапохромизм (при удалении молекулы MeCN у **1**·MeCN путём перетирания в ступке или нагревания наблюдается изменение цвета эмиссии (**1**), но при помещении в пары MeCN исходный цвет эмиссии восстанавливается [101]). Также было исследовано влияние гидростатического давления на эмиссионные свойства комплекса **6** [19]. Оказалось, что повышение давления (равно как и перетираНИЕ) приводит к батохромному сдвигу λ_{\max} (Рисунок 7), вызванному, по всей видимости, «сжатием» ядра [Cu₄I₄], и уменьшением расстояний Cu···Cu (см. Рисунок 6).

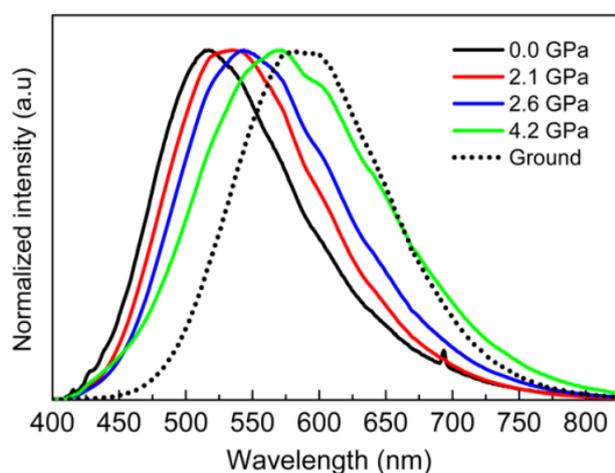


Рисунок 7. Спектры эмиссии **6** при различных давлениях ($\lambda_{\text{ex}} = 377$ нм) [19].

Тетрамеры [Cu₄X₄] в виде «ступеньки» или «кресла» на основе фосфиновых лигандов представлены практически единичными примерами. В работах Venito и Huitorel [114, 115], Yang [49] и Maini [96] сообщалось о синтезе подобных тетрамеров из иодида меди(I) и трифенилфосфина или 4-(дифенилфосфино)бензойной кислоты (Схема 22). В полученных комплексах два атома меди имеют тригональную геометрию, представленную атомом фосфора и двумя атомами иода, а другие два – тетраэдрическую, из атома фосфора и трёх атомов иода. Расстояния Cu···Cu для тетрамеров с трифенилфосфином составляют ~ 3.4 и 2.81×2 Å, а с 4-(дифенилфосфино)бензойной кислотой ~ 3.2 и 2.72×2 Å, соответственно, что указывает на металлофильные взаимодействия [114, 115]. Стоит так же отметить, что тетрамер [Cu₄(μ_2 -I)₂(μ_3 -I)₂(PPh₃)₄] может быть получен выдерживанием «зелёного» полиморфа **1b** [Cu₄I₄(PPh₃)₄] (см. с. 45 и таблицу 21) в MeCN, CH₂Cl₂ или EtOH. При этом обработка образующегося тетрамера парами толуола – превращает его в «классический» кубан **1b** [96].

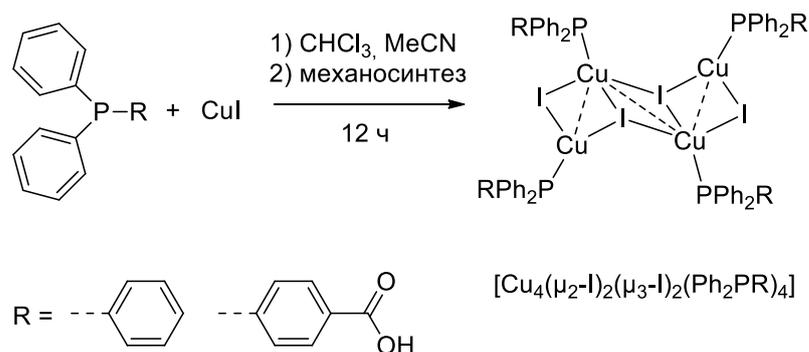


Схема 22. Синтез «ступенчатых» тетрамеров Cu(I) на основе фосфиновых лигандов.

При комнатной температуре соединения проявляют твердотельную ФЛ в жёлто-зелёной области (568 и 550 нм), обладают низкими квантовыми выходами < 1%. При понижении температуры для тетрамера $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{PPh}_3)_4]$ наблюдается гипсохромный сдвиг $\lambda_{\text{max}} \sim 70$ нм. Эмиссия комплексов обусловлена состояниями $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ -типа [114, 115].

Серия люминесцентных 1D КП Cu(I) на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина (L), $[\text{Cu}_4\text{X}_4(\text{L})_2]_n$ (X = Cl, Br, I) была получена в работе [116] (Схема 23). Во всех соединениях, основные фрагменты Cu_4X_4 имеют характерный вид «ступеньки», к которым координированы два $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ лиганда, расположенные по типу «голова к хвосту», при этом эти же лиганды соединяют $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_2]$ фрагменты между собой, формируя одномерную цепочку. По данным РСА, два атома меди принимают тетраэдрическое $[\text{Cu}@\text{I}_3\text{N}]$ окружение, тогда как остальные два – $[\text{Cu}@\text{I}_2\text{NP}]$ окружение. Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляет ~ 2.77 Å, что указывает на металлофильные взаимодействия (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов Cu - 2.80 Å) [72].

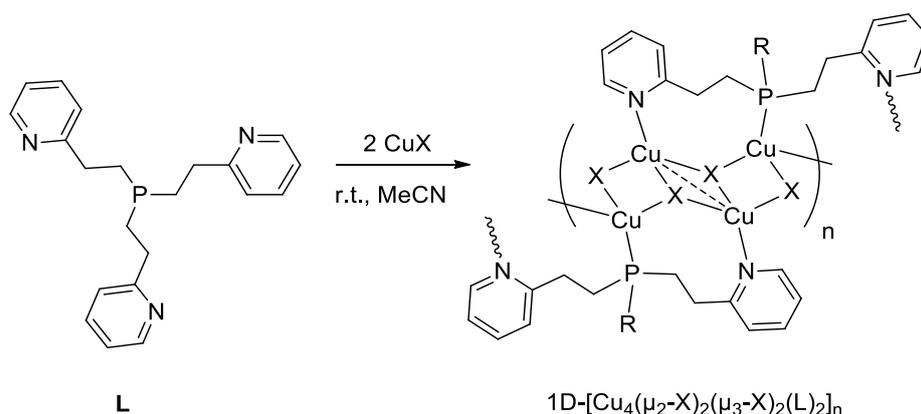


Схема 23. Получение 1D КП Cu(I) содержащих «ступенчатый» фрагмент Cu_4X_4 на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина.

При 300 К координационные полимеры показывают яркую фотолюминесценцию в твёрдом состоянии ($\lambda_{\text{max}} = 448\text{--}520$ нм), имеют времена жизни $\tau_{300\text{K}} = 13\text{--}24$ мкс и $\Phi_{\text{PL}} =$

45–62 % (Таблица 23). В полученной серии, максимум полосы эмиссии смещается в красную область от иодидного к хлоридному полимеру – что предположительно связано с силой поля лиганда ($\Gamma < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$). При охлаждении образцов до 77 К, увеличивается интенсивность свечения, наблюдается незначительный батохромный сдвиг λ_{max} , а времена жизни увеличиваются до $\tau_{77\text{K}} = 33\text{--}47$ мкс. Согласно TD-DFT расчётам, эмиссия полимеров обусловлена фосфоресценцией из $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояний [116].

Таблица 23. Фотофизические характеристики 1D КП $[\text{Cu}_4\text{X}_4(\text{L})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

X	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %
	300 К	77 К	300 К	77 К	
Cl	520	520	24	33	62
Br	490	493	21	47	54
I	448	452	13	42	45

Октаэдроподобные тетрамеры меди(I), проявляющие люминесцентные свойства, $[\text{Cu}_4(\mu_n\text{-X})_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{P}^{\wedge}\text{N})_2]$, где $n = 2\text{--}4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) были синтезированы в работах [68, 104, 117–124] на основе $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -донорных лигандов (Схема 24). Комплексы получали по реакции соответствующего галогенида меди(I) и $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -лиганда, при соотношениях $\text{Cu}:\text{P}^{\wedge}\text{N} = 2:4$ или $2:1$ в CH_2Cl_2 [68, 119, 123] или MeCN [117, 121, 122, 124]. Стоит упомянуть интересные структурные особенности комплексов, в которых основной фрагмент $[\text{Cu}_4(\mu_n\text{-X})_2(\mu_2\text{-X})_2]$ представляет собой искажённый октаэдр, где четыре атома меди образуют параллелограмм (иногда представляют в виде прямоугольника). В вершинах находятся два $\mu_n\text{-X}$ атома галогена, где в зависимости от структуры $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -донорного лиганда или условий кристаллизации, $n = 2\text{--}4$ (Рисунок 8), ещё два $\mu_2\text{-X}$ атома галогена находятся по «коротким» сторонам Cu_4 параллелограмма. Во всех случаях, каждый атом меди связан с двумя атомами галогена, атом фосфора или азота от $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ лигандов. Имеют место быть и короткие контакты $\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 2.51\text{--}3.14$ Å.

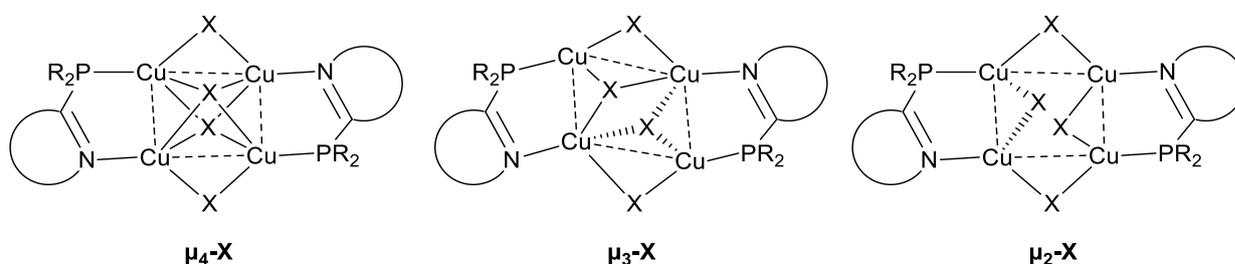


Рисунок 8. Структурные мотивы комплексов состава $[\text{Cu}_4(\mu_n\text{-X})_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{P}^{\wedge}\text{N})_2]$.

Полученные соединения **1a–6e** (нумерация комплексов совпадает с нумерацией лигандов) проявляют ФЛ в твёрдом состоянии, а также в растворах CH_2Cl_2 [104], EtOH

[122] и 2-МеТГФ (при 77 К) [117] во всей видимой области спектра ($\lambda_{\max} = 450\text{--}725$ нм), характеризуются микросекундными временами жизни, а $\Phi_{\text{PL}} = 8\text{--}90\%$ (Таблица 24). Для комплексов **1g**, **2a**, **2d,e**, **3g** при комнатной температуре характерно наличие одновременно ВЭ (450–500 нм) и НЭ (560–615 нм) полос эмиссии [68, 117], тогда как для комплексов **2b,c**, **4f** присутствует только ВЭ (< 490 нм) полоса, а для остальных – полосы с низкой энергией (507–725 нм) [117, 119].

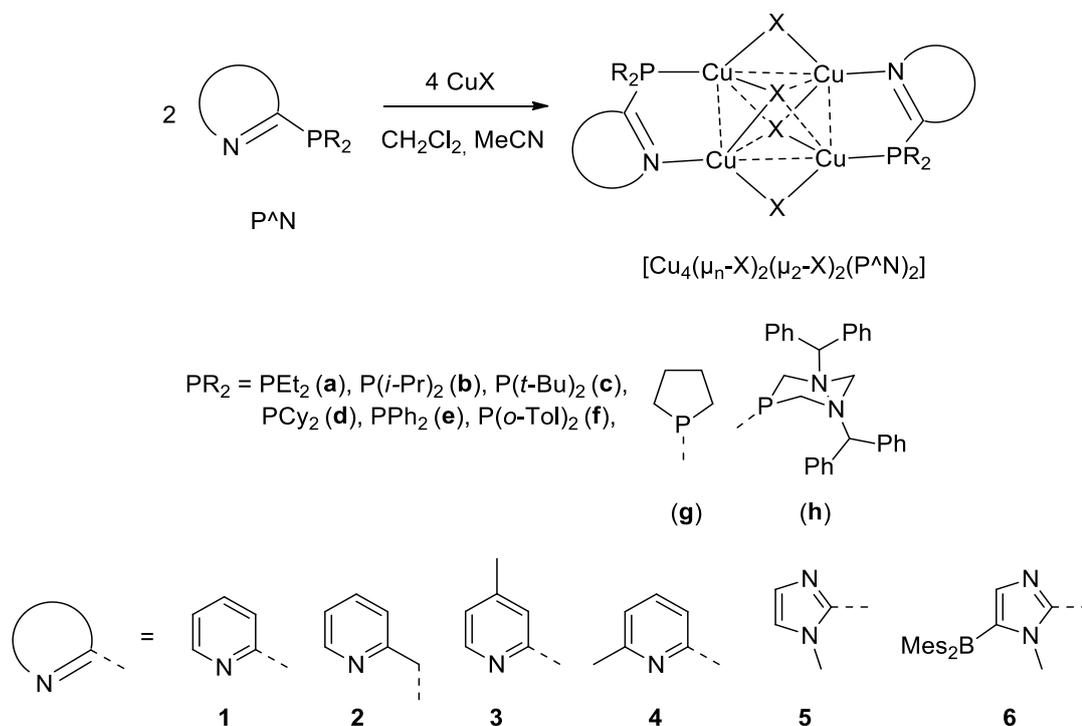


Схема 24. Синтез октаэдроподобных тетрамеров Cu(I) на основе P,N-донорных лигандов.

При охлаждении образцов до температур жидкого азота, для комплексов **2a**, **2d,e** наблюдается исчезновение НЭ полосы эмиссии, и батохромный сдвиг λ_{\max} для ВЭ полосы ~ 10 нм [117], тогда как для комплекса **1h** наоборот характерно появление НЭ полосы [124]. В целом, понижение температуры приводит к батохромному сдвигу λ_{\max} , а так же увеличению времён жизни ФЛ с 1.6–18.5 до 15.9–23.4 мкс. Интересно отметить, что комплекс **1h** обладает вапохромизмом люминесценции – выдерживание последнего в парах MeCN, Et₂O, EtOH, EtOAc или CH₂Cl₂, приводит к гипсохромному сдвигу $\lambda_{\max} \sim 30\text{--}186$ нм, а в бензоле наоборот – наблюдается смещение полосы эмиссии в красную область ~ 57 нм [124]. Согласно DFT расчётам, для большинства комплексов наблюдается фосфоресценция, обусловленная ³(M+X)LCT и ³CC переходами [68, 104, 117, 118, 120–124]. Однако комплекс **4f** проявляет одновременно ТАЗФ при комнатной температуре и фосфоресценцию при 77 К [119].

Таблица 24. Эмиссионные свойства комплексов $[\text{Cu}_4(\mu_n\text{-X})_2(\mu_2\text{-X})_2(\text{P}^{\wedge}\text{N})_2]$ (X = Cl, Br, I).

X	P [^] N	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	Ссылка
		298 К	77 К	298 К	77 К		
Cl	1e	548	~575	н/д			[118]
	4e	507	505 ^б	7.7	н/д	33	[122]
	4f	488 ^а	504	9.9	22	90	[119]
Br	1e	521	~535	н/д			[118]
	4e	600	497 ^б	35.3	н/д	65	[122]
I	1a	725	н/д				[123]
	1e	527	~532	н/д			[118]
	1g	500, 615	н/д			28	[68]
	1h	680	494, 715	7.1	н/д		[124]
	2a	450, 570	460	0.5 (ВЭ) 2.4 (НЭ)	19.1	8	[117]
	2b	460	470	5.5	15.9	13	
	2c	460	470	1.6	20.3	56	
	2d	470, 560	480	1.4 (ВЭ) 5.9 (НЭ)	18.8	12	
	2e	460, 580	470	3.4 (ВЭ) 3.5 (НЭ)	16.4	43	
	3e	529	524 ^б	8.6	23.4 ^б	58	[122]
	3g	490, 600	н/д				[68]
	4e	593	471 ^б	18.5	20.8 ^б	93	[122]
	5e	580	н/д				[121]
6e	518	н/д					

Записано при ^а293 К и ^б10 К.

Трёх-, шести- и семиядерные комплексы Cu(I) – крайне скудно представлены в литературе и по этой причине объединены одним подразделом. В зависимости от строения лиганда, например, количество донорных атомов или длина $-(\text{CH}_2)_n$ - линкера, либо вовсе благодаря богатому разнообразию структурных мотивов на основе галогенидов меди(I) можно встретить комплексы состава $[\text{Cu}_n(\mu\text{-X})_m\text{L}_z]$, где $n = m = 3, 6-7$, $z = 1-4$, а L – это пниктиновый лиганд, X – галоген. В качестве лигандов для синтеза подобных люминесцентных комплексов выступают тетрадентатные пниктиновые лиганды [125, 126], либо P,P- [114], P,N- [36, 60, 127, 128] или P,N,N,P-гибридные донорные лиганды [129, 130].

Интересны примеры трёхъядерных люминесцентных комплексов Cu(I) на основе 2-[2-(дифенилфосфино)этил]пиридина (L) – $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2\text{L}_2]$; dppru и гидридного со-лиганда – $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-dppru})_4(\mu_3\text{-H})](\text{ClO}_4)_2$, а также (2- $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{P}$ (P^4) и фенилацетиленидных со-лигандов – $[\text{Cu}_3(\text{P}^4)(\text{C}_2\text{Ph})_3]$ (Рисунок 9). Соединение $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2\text{L}_2]$ было получено взаимодействием эквимольных количеств CuI и L в смеси MeCN/ CH_2Cl_2 [36], комплекс $[\text{Cu}_3(\text{P}^4)(\text{C}_2\text{Ph})_3]$ синтезирован из P^4 и $(\text{CuC}_2\text{Ph})_n$ взятых в мольном соотношении Cu: P^4 = 3:1 в CH_2Cl_2 [126], а соединение $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-dppru})_4(\mu_3\text{-H})](\text{ClO}_4)_2$ было выделено путём обработки комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dppru})_3(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ боргидридом натрия с последующей перекристаллизацией из смеси MeOH/ Et_2O [128]. В представленных комплексах, атомы меди имеют тетраэдрическое лигандное окружение, состоящее из атомов фосфора и азота от P,N-лигандов, атомов иода или углерода (C_2Ph фрагменты), или водорода ($\mu_3\text{-H}$).

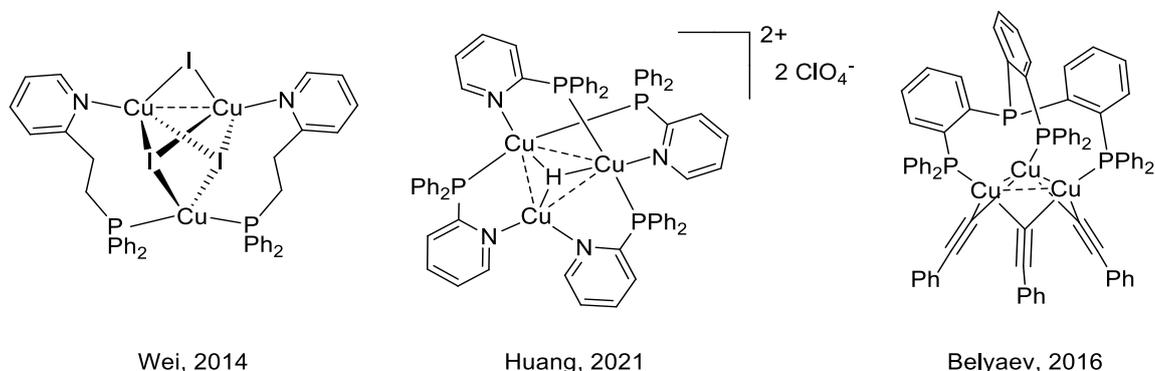


Рисунок 9. Трёхъядерные люминесцентные комплексы Cu(I) с фосфиновыми лигандами.

Все три соединения проявляют фотолюминесценцию в твёрдом состоянии (Таблица 25), а комплексы $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-dppru})_4(\mu_3\text{-H})](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2\text{L}_2]$ также и в растворах CH_2Cl_2 , 1,2-DCE, MeOH, MeCN и 2-МеТГФ, характеризуются микросекундными временами жизни ФЛ и $\Phi_{\text{PL}} = 5\text{--}72\%$ (в твёрдом виде) и $11\text{--}39\%$ (в растворе). При 77 К, для твёрдых образцов $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2\text{L}_2]$ регистрируется смещение λ_{max} в коротковолновую область до 462 нм и значительное увеличение (с 16.1 до 53.2 мкс) времён жизни ФЛ. Эмиссия комплекса обусловлена переходами $^3\text{XLCT}/^3\text{MLCT}$ -типа [36]. В случае $[\text{Cu}_3(\text{P}^4)(\text{C}_2\text{Ph})_3]$ эмиссия обусловлена Cu_3 -центрированными и $d(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CPh})$ переходами [126]. Фосфоресценцию соединения $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-dppru})_4(\mu_3\text{-H})](\text{ClO}_4)_2$ авторы связывают с кластер-центрированными (^3CC) переходами [128].

Таблица 25. Фотофизические характеристики комплексов в твёрдом состоянии при 298 и 77 К.

Комплекс	298 К		77 К		$\Phi_{\text{PL}}, \%$
	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\tau, \text{мкс}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\tau, \text{мкс}$	
$[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})_2\text{L}_2]$	468	16.1	462	53.2	22.2
$[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-dppr})_4(\mu_3\text{-H})](\text{ClO}_4)_2$	553	9	н/д		71.8
$[\text{Cu}_3(\text{P}^4)(\text{C}_2\text{Ph})_3]$	583	1.3	490, 535, 588	н/д	5

В работе [127], взаимодействие галогенидов Cu(I) с трис[2-(2-пиридил)этил]фосфином (L) в MeCN и мольном соотношении CuX:L = 3:1, приводит к нейтральным трёхъядерным комплексам $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-X})_3\text{L}]$ (X = Cl, Br, I) (Схема 25). Во всей серии, основной фрагмент $\text{Cu}_3(\mu_2\text{-X})_3$ напоминает «корону», состоящую из Cu_3 -треугольника (расстояния Cu...Cu ~ 2.528–2.542 Å), по сторонам которого находятся по одному атому галогена, координированных μ_2 -мостиковым способом. Интересно отметить, что атом фосфора в комплексах $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-X})_3\text{L}]$ проявляет ранее неизвестный μ_3 -мостиковый(!) способ координации. Дополнительно, тетраэдрическое $[\text{Cu}@\text{X}_2\text{PN}]$ окружение завершают два атома галогена и один – азота.

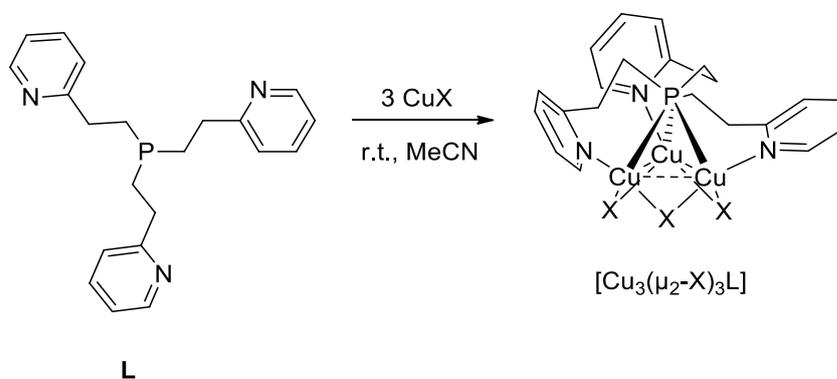


Схема 25. Люминесцентные трёхъядерные комплексы Cu(I) на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина.

При 300 К комплексы демонстрируют яркую синюю люминесценцию с квантовыми выходами 50–100% (Таблица 26). Для хлоридного и бромидного комплексов характерно наличие только ВЭ полосы эмиссии $\lambda_{\text{max}} = 475$ и 453 нм, соответственно, тогда как иодидный комплекс проявляет двухполосную эмиссию: ВЭ ($\lambda_{\text{max}} = 442$ нм) и НЭ ($\lambda_{\text{max}} = 613$ нм). Времена жизни ВЭ полосы эмиссии ($\tau_{\text{ВЭ}}$) уменьшаются при переходе от хлоридного к иодидному комплексам – что объясняется авторами эффектом тяжёлого атома ($\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$): $11 \text{ мкс} < 13.4 \text{ мкс} < 15 \text{ мкс}$. При охлаждении образцов до 77–160 К, λ_{max} ВЭ полос смещаются в красную область на 8–20 нм, что сопровождается изменением

цвета эмиссии и свидетельствует о проявлении термохромизма люминесценции. При 77 К, времена жизни ВЭ и НЭ полос эмиссии возрастают ($\tau_{\text{ВЭ}} = 43.3\text{--}65.8$ мкс и $\tau_{\text{НЭ}} = 10\text{--}20$ мкс), что указывает на фосфоресцентную природу эмиссии [127]. Интересно отметить, что иодидный комплекс проявляет выраженный механохромизм люминесценции – перетираание кристаллического образца приводит к заметному ($\lambda_{\text{max}} = 505$ нм) изменению цвета люминесценции (похожее механохромное поведение упоминается в [101], см. также с. 47 и таблицу 22). Согласно DFT расчётам, ВЭ полоса эмиссии обусловлена фосфоресценцией из $^3(\text{M} + \text{X})\text{LCT}$ состояния, а НЭ полоса соответствует переходам ^3CC -типа [127].

Таблица 26. Фотофизические характеристики комплексов $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-X})_3\text{L}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

X	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %
	300 К	77 К	300 К	77 К	
Cl	475	495, 580 ^a	15	43.3 (ВЭ) 20 (НЭ) ^a	56
Br	453	461, 580 ^a	13.4	65.8 (ВЭ) 13 (НЭ) ^a	100
I	442, 613	462, 622	11 (ВЭ) 5 (НЭ)	48 (ВЭ) 10 (НЭ)	50

^aНаблюдается при $\lambda_{\text{ex}} > 420$ нм.

В исследованиях [129, 130] сообщалось о интересных представителях гексаядерных комплексов меди(I) на основе P,N,N,P-лигандов – 1,5-ди(арил)-3,7-бис(2-пиридилэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами (арил = Ph и *p*-Tol) (Рисунок 10а). Основные фрагменты $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-I})(\mu_2\text{-I})_2$ связаны двумя N,P,P,N-лигандами, при этом четыре атома меди принимают тетраэдрическую $[\text{Cu}@I_3\text{N}]$ геометрию, а другие два – $[\text{Cu}@P_2\text{I}]$ тригонально-планарную (сумма валентных углов P – Cu – P и I – Cu – P вокруг атомов меди составляет 358°). Полученные соединения демонстрируют редкую белую эмиссию, обусловленную присутствием в спектрах эмиссии как ВЭ (465 и 466 нм), так и НЭ (610 и 615 нм) полос. Кроме этого комплексы обладают микросекундными временами жизни ФЛ и квантовыми выходами 15 и 20%, соответственно [129]. Согласно квантово-химическим расчётам, ВЭ полоса эмиссии обусловлена $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояниями, а НЭ полоса – кластер-центрированными (^3CC) переходами [129, 130].

Оригинальный шестиядерный комплекс Cu(I) – $[\text{Cu}_6\text{I}_6(\text{dppr})_3]$, напоминающий «ушастый» кубан (англ. eared cubane), был синтезирован на основе 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана (dppr) и исследован в работе Venito [114] (Рисунок 10б). В данной структуре совмещён как «классический» кубан, так и ступенчатый тетрамер, все атомы меди находятся в тетраэдрическом $[\text{Cu}@I_3\text{P}]$, $[\text{Cu}@I_2\text{P}_2]$ или $[\text{Cu}@I_4]$ окружениях.

Заметим, что в более поздней работе данных авторов [131], использование другого Р^Р-лиганда – 4,4'-бис(дифенилфосфино)бифенилфосфина приводит уже к образованию КП, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PPh}_2)_2]_n$, так же обладающего люминесцентными свойствами. Исследование фотолюминесцентных свойств $[\text{Cu}_6\text{I}_6(\text{dppr})_3]$ выявило поведение, схожее с кубановыми комплексами Cu(I): при комнатной температуре наблюдается только НЭ полоса эмиссии ($\lambda_{\text{max}} = 655$ нм), тогда как при 75 К, наряду с НЭ полосой возникает полоса с высокой энергией ($\lambda_{\text{max}} = 443$ нм), а λ_{max} НЭ полосы смещается в красную область ~10 нм, всё это сопровождается заметным изменением цвета люминесценции. Согласно TD-DFT расчётам, возбуждённые состояния имеют $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ и ^3CC характер [114].

Позднее, в работе El Moll [132] взаимодействием иодида меди(I) и $\text{P}(p\text{-CF}_3\text{Ph})_3$ при мольном соотношении 1:4 в MeCN был получен семиядерный комплекс $[\text{Cu}_7\text{I}_7(\text{P}(p\text{-CF}_3\text{Ph})_3)_6(\text{MeCN})]$ (Рисунок 10в). Отметим, что в иных условиях ($\text{CuI} : \text{P}(p\text{-CF}_3\text{Ph})_3 = 1 : 1$, CH_2Cl_2 [97]) имело место образование кубанового кластера $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}(p\text{-CF}_3\text{Ph})_3)_4]$. Ядро $[\text{Cu}_7\text{I}_7]$ состоит из $[\text{Cu}_3\text{I}_4]$ и $[\text{Cu}_4\text{I}_3]$ фрагментов, соединённых μ_3 -мостиковыми атомами иода, а каждый атом меди принимает $[\text{Cu}@\text{I}_3\text{L}]$ тетраэдрическую геометрию. По мнению авторов, стерическая загруженность не позволяет координироваться восьмому фосфиновому лиганду и его место занимает молекула MeCN [132]. Семиядерный комплекс $[\text{Cu}_7\text{I}_7(\text{P}(p\text{-CF}_3\text{Ph})_3)_6(\text{MeCN})]$ демонстрирует синюю фосфоресценцию ($\lambda_{\text{max}} = 470$ нм), связанную с переносом заряда $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ -типа, с $\tau = 3.5$ мкс и квантовым выходом 37% [132].

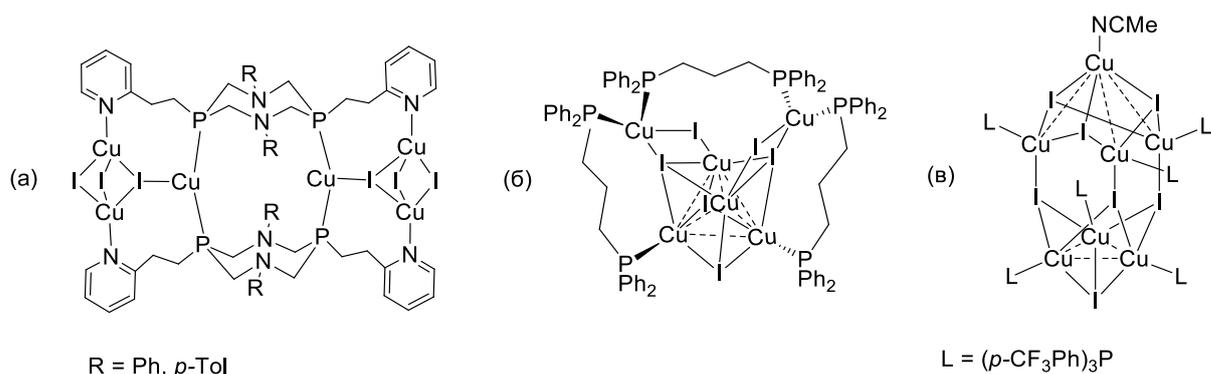


Рисунок 10. Гекса- (а, б) и гептаядерные (в) люминесцентные комплексы Cu(I) с фосфиновыми лигандами.

1.2. Люминесцентные комплексы Cu(I) с арсиновыми лигандами.

На момент написания данной части, люминесцентных комплексов меди(I) с арсиновыми лигандами описано сравнительно немного, что во многом обусловлено ограниченной доступностью соответствующих лигандов. Стоит так же отметить, что люминесцентные свойства арсиновых комплексов Cu(I) систематически изучаются лишь последние 5–7 лет, оставаясь в целом почти неисследованной главой в дизайне эмиссионных материалов. С другой стороны, хорошо заметен возрастающий интерес к комплексам Cu(I) на основе «тяжёлых» пниктиновых лигандов, вероятно, заставляя исследователей задаваться вопросом: «А что если... заменить атом фосфора на более «тяжёлый» мышьяк или сурьму, как это повлияет на фотофизические характеристики образующихся комплексов?» Автор, в своё время, задавал себе точно такие же вопросы...

Биядерные комплексы Cu(I) – как и в случае фосфиновых аналогов, можно встретить как гомо-, так и гетеролептические комплексы состава $Cu_2(\mu_2-X)_2L_n$, где $n = 2-4$, X – Cl, Br, I, а L – это N-, As-содержащие лиганды. Так, в работе Jardine [133] были получены комплексы $[Cu_2(\mu_2-X)_2(AsPh_3)_3]$, в 1976 году, Gill и сотрудниками [134] была установлена структура хлоридного комплекса $[Cu_2(\mu_2-Cl)_2(Me_2AsPh)_4]$. В исследовании [135] упоминался биядерный комплекс состава $[Cu_2(\mu_2-I)_2(AsPh_3)_2(MeCN)_2]$, позднее [136] были синтезированы подобные бромидные и хлоридные комплексы – $[Cu_2(\mu_2-Br)_2(AsPh_3)_2(MeCN)_2]$ и $[Cu_2(\mu_2-Cl)_2(AsPh_3)_3(MeCN)]$. Заметим, что на сегодняшний день эмиссионные свойства всех этих соединений не исследованы, хотя и в полной мере исключать их, по-видимому, не следует. Известны люминесцентные комплексы Cu(I) на основе ариларсинов (по большей части трифениларсина [137]), As,As- и As,N-донорных лигандов [138, 139], а также циклических As,O- и As,N- лигандов [140–143].

В 2020 году, R. Kobayashi и коллеги [137] синтезировали биядерные гетеролептические комплексы Cu(I) на основе трифениларсина и N-гетероциклических со-лигандов ($n = 2$; L = Py, 2-MePy, Qu, $n = 1$; 2,6-dm-Py), $[Cu_2(\mu_2-I)_2(AsPh_3)_2(L)_n]$ (Схема 26). Во всех случаях синтез подразумевал взаимодействие эквимольных количеств CuI и $AsPh_3$ в CH_2Cl_2 с добавлением избытка соответствующего N-содержащего со-лиганда. Заметим, что стерическая загруженность лигандов позволяет получать комплексы, в которых атомы меди имеют разную координационную геометрию. Так, при проведении реакции с 2,6-dm-Py (2,6-лутидином) в качестве со-лиганда, образуется комплекс $[Cu_2(\mu_2-I)_2(AsPh_3)_2(2,6-dm-Py)]$ в котором один атом меди связан с двумя атомами иода и двумя атомами мышьяка от $AsPh_3$, принимая искажённое $[Cu@As_2I_2]$ тетраэдрическое окружение, а другой – тригональное $[Cu@I_2N]$ окружение. Комплексы подобного

строения на основе PPh_3 , $\text{P}(m\text{-Tol})_3$ и $\text{P}(p\text{-Tol})_3$ встречаются в работах [96, 144]. В остальных комплексах наблюдается тетраэдрическое $[\text{Cu}@\text{AsNI}_2]$ окружение атомов меди. Для всей серии полученных соединений, основной фрагмент $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2$ имеет плоскую конформацию (сумма валентных углов $\text{I} - \text{Cu} - \text{I}$ и $\text{Cu} - \text{I} - \text{Cu}$ составляет $359.4\text{--}362.26^\circ$), а расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 2.691\text{--}3.237 \text{ \AA}$.

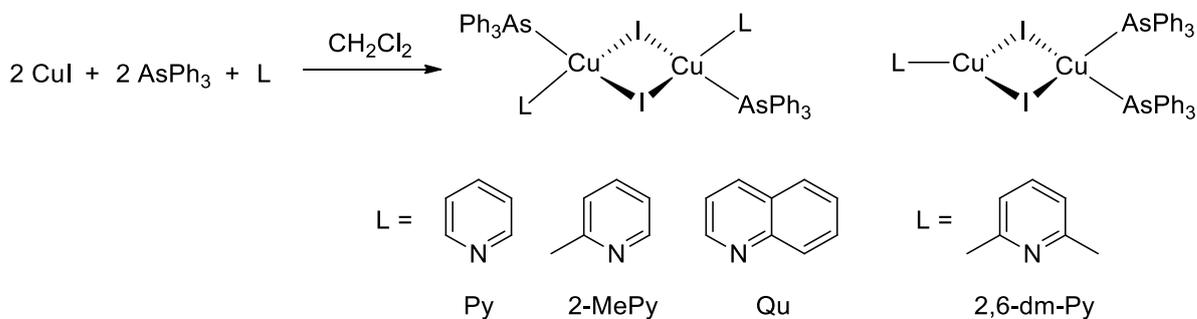


Схема 26. Получение люминесцентных смешано-лигандных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ на основе трифениларсина и N-содержащих со-лигандов.

При 298 К комплексы проявляют фотолюминесценцию в твёрдом состоянии (ФЛ исследовалась как для кристаллических, так и для растёртых образцов) в широком диапазоне максимумов эмиссии ($\lambda_{\text{max}} \sim 438\text{--}608 \text{ нм}$) и характеризуются квантовыми выходами 7–81% (Таблица 27). С понижением температуры до 77 К для большинства комплексов НЭ полоса эмиссии ($>500 \text{ нм}$, обусловлена ^3CC возбуждённым состоянием) сменяется ВЭ полосой ($<500 \text{ нм}$, связана с переходами $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ -типа), за исключением комплексов с пиридиновым со-лигандом (наряду с НЭ полосой присутствует полоса с высокой энергией) и с 2,6-лутидином – при 298 и 77 К присутствует только ВЭ полоса эмиссии. Отсутствие эмиссии у кристаллических образцов комплекса с 2-MePy объясняется авторами отсутствием металлофильных взаимодействий ($\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 3.237 \text{ \AA}$), однако, у растёртых образцов эмиссия есть, что, по-видимому, связано с уменьшением расстояний $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ при механическом воздействии [137].

Интересно сравнить фотофизические характеристики комплекса $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{AsPh}_3)_2(\text{Py})_2]$ с его фосфиновым аналогом $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Py})_2]$. Для растёртых образцов, максимум эмиссии арсинового комплекса смещён в красную область $\sim 12 \text{ нм}$, относительно фосфинового аналога, что, по-видимому, связано с меньшим расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 2.776 \text{ \AA}$ (для фосфинового комплекса 2.970 \AA). В случае кристаллических образцов, при 298 К на спектрах эмиссии арсинового комплекса присутствует только НЭ полоса из ^3CC состояния (охлаждение до 77 К приводит к возникновению ВЭ полосы, обусловленной переходами $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ -типа), тогда как у фосфинового аналога наблюдается только ВЭ полоса, приписываемая $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ возбуждённому состоянию,

авторы связывают подобное поведение с меньшим расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в арсиновом комплексе, что приводит к уменьшению энергетического зазора между ^3CC и $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ возбуждёнными состояниями [137].

Таблица 27. Эмиссионные свойства комплексов $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{AsPh}_3)_2(\text{L})_n]$ ($n = 1, 2$).

L	Образец	λ_{max} , нм		Φ_{PL} , %
		298 К	77 К	
Py	Кристалл	525	452, 533	8
	Порошок	519	454	7
2-MePy	Кристалл	н/д	455	н/д
	Порошок	496	455	7
Qu	Кристалл	601	557	12
	Порошок	608	601	24
2,6-dm-Py	Кристалл	448	443	81
	Порошок	438	444	8

Позднее, под руководством К. Нака были синтезированы гомолептические биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{As}^{\wedge}\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{As}, \text{N}$), где в качестве $\text{As}^{\wedge}\text{As}$ -лигандов выступают бидентатные арсины: $\text{dpruz} = 2,3$ -бис-(дифениларсино)пиразин и $\text{draq} = 2,3$ -бис-(дифениларсино)хиноксалин, а в качестве $\text{As}^{\wedge}\text{N}$ -лиганда – 8-(дифениларсино)хинолин (dprqa) (Схема 27) [138, 139]. По данным РСА, во всех комплексах основной фрагмент $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2$ имеет конформацию «бабочка», где межплоскостные углы $\text{I} - \text{Cu} - \text{I}$ составляют $\sim 16.0\text{--}53.4^\circ$, а расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 2.65\text{--}2.79 \text{ \AA}$, что указывает на металлофильные взаимодействия (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов $\text{Cu} - 2.80 \text{ \AA}$) [72]. Каждый атом меди принимает тетраэдрическую $[\text{Cu}@\text{I}_2\text{AsX}]$ геометрию, представленную двумя атомами иода и одним (либо двумя) атомами мышьяка от $\text{As}^{\wedge}\text{X}$ лигандов.

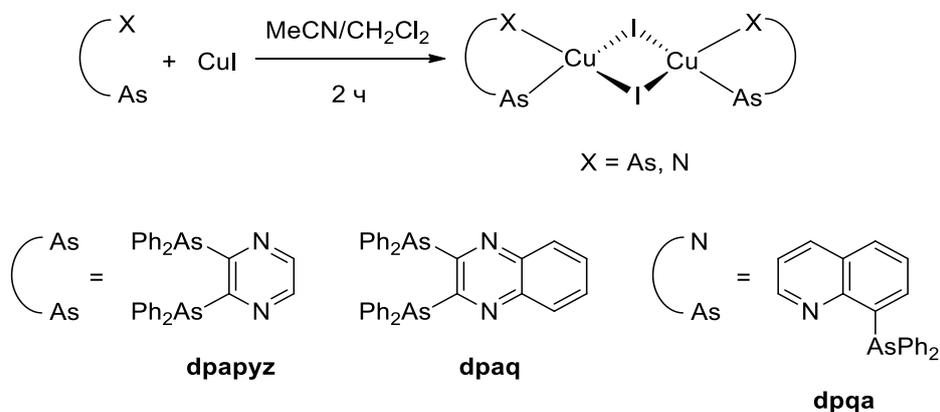


Схема 27. Синтез биядерных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ на основе $\text{As}^{\wedge}\text{As}$ и $\text{As}^{\wedge}\text{N}$ лигандов.

Исследование фотолюминесцентных свойств как кристаллических, так и аморфных образцов при комнатной температуре показало, что они проявляют фосфоресценцию ($\lambda_{\max} = 571\text{--}672$ нм), обладают микросекундными (до 8.2 мкс) временами жизни ФЛ и квантовой эффективностью до 15% (Таблица 28). По данным DFT расчётов, возбужденные состояния имеют $^3(M+X)LCT$ характер [139]. Стоит отметить, что для комплексов $[Cu_2(\mu_2-I)_2(dpraryz)_2]$ и $[Cu_2(\mu_2-I)_2(dprqa)_2]$ известны фосфиновые аналоги (см. с. 27 и таблицу 11) [36, 62]. При комнатной температуре максимумы эмиссии арсиновых комплексов смещены в синюю область относительно фосфиновых на 21–60 нм (см. таблицы 11 и 28 для сравнения). При этом для фосфинового аналога $[Cu_2(\mu_2-I)_2(dpprpyz)_2]$ наряду с фосфоресценцией из $^3(M+X)LCT$ состояния наблюдается проявление ТАЗФ из $^1(M+X)LCT$ состояния [62].

Таблица 28. Фотофизические характеристики комплексов $[Cu_2(\mu_2-I)_2(As^X)_2]$ ($X = As, N$) в твёрдом состоянии.

As ^X	Образец	λ_{\max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %
		298 К	77 К	298 К	77 К	
dpraryz	Кристалл	571	551	8.2	н/д	13
	Порошок	575	561	н/д		4
dpraq	Кристалл	672	666	8.2	н/д	15
	Порошок	664	675	н/д		5
dprqa	Кристалл	643	672	7.6	н/д	8
	Порошок	643	665	н/д		5

В работах группы А. А. Карасика [140–143] описаны гомо- и гетеролептические комплексы Cu(I) на основе циклических As,O- и As,N- лигандов – 10-(арил)феноксарсинов и 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов (L) (Схема 28). Взаимодействие иодида меди с соответствующими лигандами в MeCN и мольном соотношении CuI:L = 1:2 приводит к гомолептическим комплексам $[Cu_2(\mu_2-I)_2(L)_4]$. Интересно, что в тех же условиях, но с 10-(4-этоксифенил)феноксарсином образуется 1D координационный полимер $[Cu_2(\mu_2-I)(L)_2]_n$. Проведение реакции в пиридине, и мольном соотношении CuI:L = 1:1 позволяет получить гетеролептические комплексы $[Cu_2(\mu_2-I)_2(L)_2(Py)_2]$. В гомо- и гетеролептических комплексах фрагмент $Cu_2(\mu_2-I)_2$ может принимать как плоскую конформацию, так и конформацию «бабочка», что вероятно зависит от стерической загруженности арсинового лиганда. Во всех случаях, каждый атом меди принимает тетраэдрическое $[Cu@As_2I_2]$ или $[Cu@AsNI_2]$ лигандное окружение.

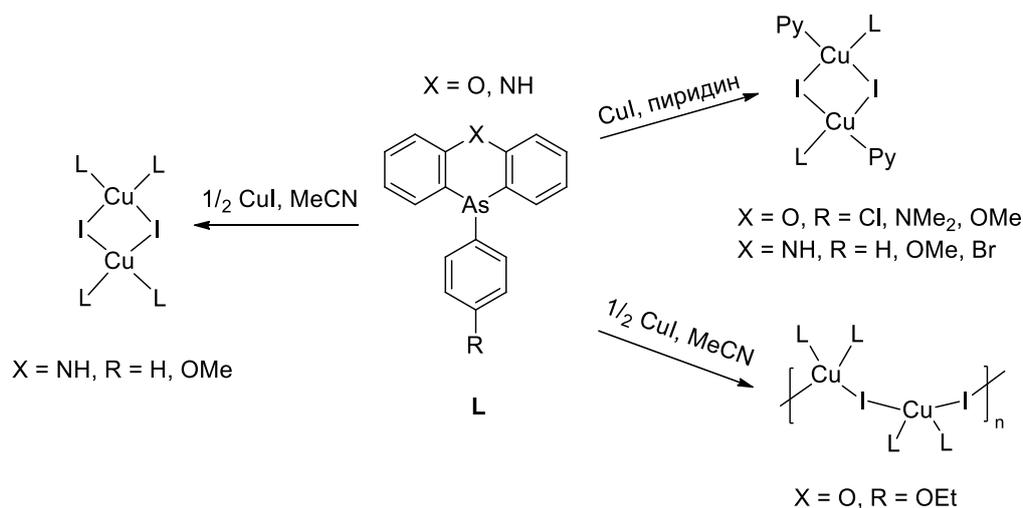


Схема 28. Синтез иодидных комплексов Cu(I) на основе 10-(арил)феноксарсинов и 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов.

Изучение эмиссионных свойств в твёрдом состоянии показало, что гомолептические комплексы на основе 10-(арил)феноксарсинов не проявляют ФЛ, чего нельзя сказать о комплексах с 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазином, которые демонстрируют зелёную эмиссию (>500 нм), обусловленную ИЛ переходами [145]. Введение пиридиновых со-лигандов приводит к тому, что соответствующие смешано-лигандные комплексы демонстрируют заметную ФЛ в диапазоне от 520 до 578 нм и характеризуются квантовыми выходами до 13%, при этом в спектрах эмиссии комплексов на основе 10-(арил)феноксарсинов регистрируется НЭ полоса ($\lambda_{max} = 570\text{--}579$ нм), тогда как в комплексах с 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинами – две полосы: λ_{max} (ВЭ) = 415–425 нм и λ_{max} (НЭ) = 520–578 нм. Согласно данным квантово-химических расчётов, НЭ полоса определяется (M+X)LCT состоянием, а ВЭ полоса – ИЛ ($\pi\text{-}\pi^*$) переходами [145].

Четырёхъядерные комплексы Cu(I) – представлены кубановыми $[Cu_4I_4]$ кластерами но, как и в случае с биядерными комплексами, освещены в литературе достаточно слабо. Впервые структура кубанового комплекса $[Cu_4I_4(AsEt_3)_4]$ была установлена в 1936 году, в работе Wells [146], а позже была уточнена в работе Churchill [92]. Тогда же были получены комплексы $[Cu_4X_4(AsPh_3)_4]$ ($X = Br, I$) [133] и $[Cu_4I_4(AsPh_3)_4] \cdot C_6H_6$ [147]. А в исследованиях Wovtaker и сотрудников [148] приводились данные по ИК спектроскопии этих комплексов, в то время как эмиссионные свойства всех этих соединений систематически не исследовались. Лигандами для синтеза люминесцентных комплексов, выступают ариларсины [149], а также циклические As-, As,O- и As,N- производные [149–151].

По-видимому, дальнейшее развитие работы [137] привело к тому, что в 2021 году [149] были получены четырёхъядерные кубановые комплексы Cu(I) на основе третичных арсиновых лигандов (L): AsPh_3 , $\text{As}(p\text{-Tol})_3$, 9-фенил-9-арсафлуорен, 1-фениларсолан, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{L})_4]$ (Схема 29). Способ получения, основной фрагмент $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$, а так же лигандное окружение атомов меди – в целом, схожи с кубановыми комплексами меди(I) на основе PR_3 фосфинов (см. часть 1.1, *четырёхъядерные комплексы Cu(I)*). Однако расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu} \sim 2.69\text{--}2.97 \text{ \AA}$ существенно короче, чем в известных фосфиновых аналогах, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (3.05 \AA) и $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}(p\text{-Tol})_3)_4]$ (3.13 \AA) [97].

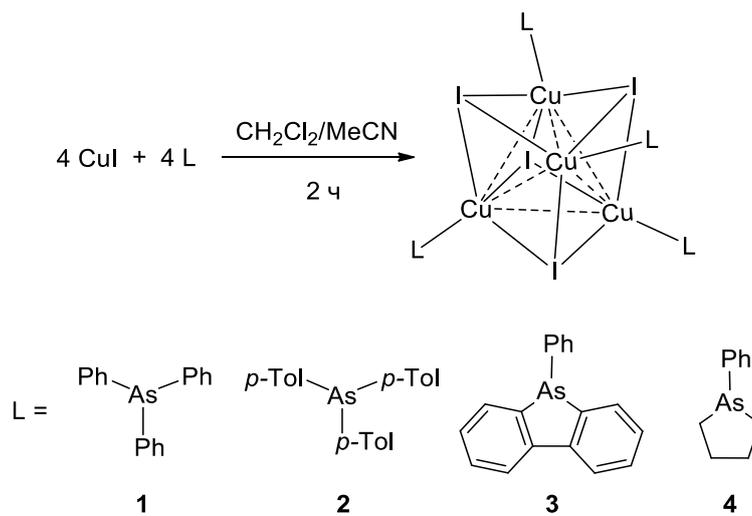


Схема 29. Синтез четырёхъядерных кубановых комплексов Cu(I) с арсиновыми лигандами.

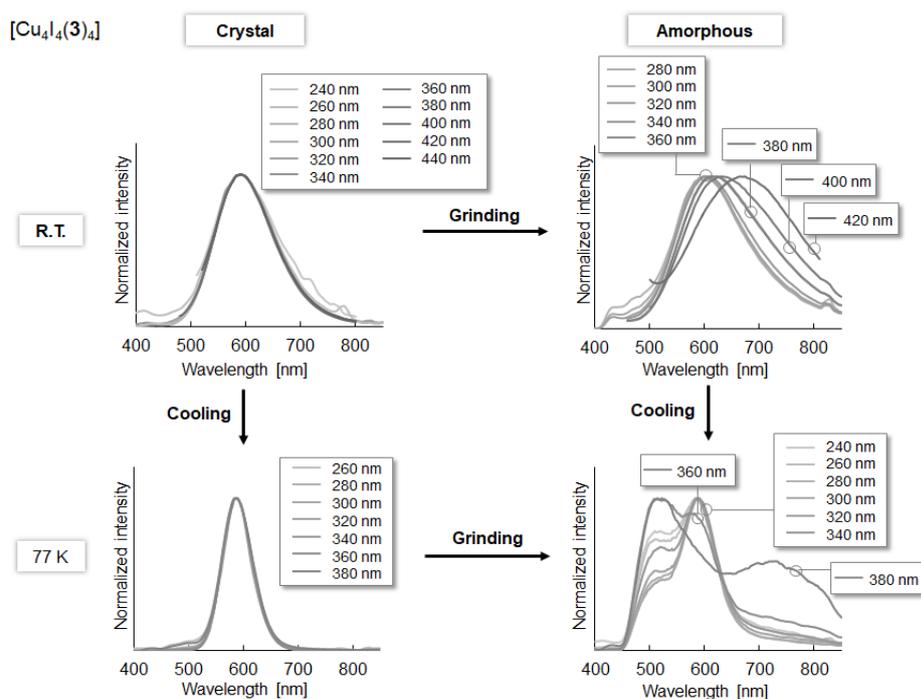


Рисунок 11. Спектры эмиссии комплекса **3** в кристаллическом и аморфном состояниях при $\lambda_{\text{ex}} = 240\text{--}420 \text{ нм}$ [149].

Полученные комплексы **1–4** (нумерация комплексов совпадает с нумерацией лигандов) демонстрируют яркую фосфоресценцию в кристаллическом ($\lambda_{\max} = 535\text{--}593$ нм) и аморфном ($\lambda_{\max} = 564\text{--}610$ нм) состояниях. Кроме того, они характеризуются временами жизни ФЛ в микросекундном диапазоне ($\tau_{298\text{K}} = 7.5\text{--}9.7$ мкс для кристаллических, и $\tau_{298\text{K}} = 7.8\text{--}8.9$ мкс для аморфных образцов) и квантовыми выходами от 6 до 91% (Таблица 29). С понижением температуры до 77 К, в спектрах эмиссии кристаллических образцов **1, 2** и **4** наблюдается батохромный сдвиг $\lambda_{\max} \sim 8\text{--}68$ нм, тогда как для аморфных порошков **1–4** λ_{\max} смещается в синюю область. Времена жизни возбуждённых состояний так же возрастают: $\tau_{77\text{K}} = 8.4\text{--}205$ мкс для кристаллических, и $\tau_{77\text{K}} = 8.4\text{--}1700$ мкс для аморфных образцов. Стоит упомянуть, что эмиссия аморфных образцов **1–4** зависит от длины волны возбуждения (λ_{ex}) (Рисунок 11, на примере комплекса **3**) [149]. Сравнивая эмиссионные свойств комплексов **1** и **2** с фосфиновыми аналогами, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ и $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}(p\text{-Tol})_3)_4]$ (см. таблицу 21 [97]), важно отметить наличие только одной полосы эмиссии для арсиновых комплексов, тогда как для фосфиновых аналогов часто характерна двухполосная эмиссия с ВЭ и НЭ компонентами.

Таблица 29. Эмиссионные свойства кубановых комплексов **1–4** в твёрдом виде.

Комплекс	Образец	T, K	λ_{ex} , нм	λ_{\max} , нм	τ , мкс	Φ_{PL} , % ^a
1	Кристалл	298	356	571	9.7	50
		77	339	639	12.7	
	Порошок	298	345	564	н/д	16
		77	324	543	8.4	
			364	477	205	
2	Кристалл	298	341	535	7.5	64
		77	324	543	8.4	
			364	477	205	
	Порошок	298	315	564	8.1	18
		77	327	594	10.3	
			376	480	133	
3	Кристалл	298	369	593	8.9	36
		77	352	588	н/д	
	Порошок	298	375	610	7.8	6
		77	320	587	124	
			357	515	1700	

Продолжение таблицы 29.

Комплекс	Образец	T, К	λ_{ex} , нм	λ_{max} , нм	τ , мкс	Φ_{PL} , % ^a
4	Кристалл	298	352	565	9.3	91
		77	327	575	н/д	
	Порошок	298	327	581	8.9	56
		77	312	579	8.8	
			350	630	11.4	

^aЗаписано при 298 К.

Исследования группы А. А. Карасика и Э. И. Мусиной, посвящённые было биядерным гомо- и гетеролептическим комплексам Cu(I) с циклическими As,O-лигандами [140–142], нашли своё продолжение в работе [150] где взаимодействие эквимольных количеств иодида меди с 10-(арил)феноксарсинами (L) в MeCN приводит к образованию «классических» кубановых комплексов Cu(I) **1–5** (Схема 30). Во всей серии присутствует закрытый кубановый фрагмент $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$, где к каждому атому меди координировано по одному арсиновому лиганду, завершая, таким образом, тетраэдрическое $[\text{Cu}@\text{I}_3\text{As}]$ окружение, а значения коротких контактов $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ варьируются от 2.62 до 2.83 Å.

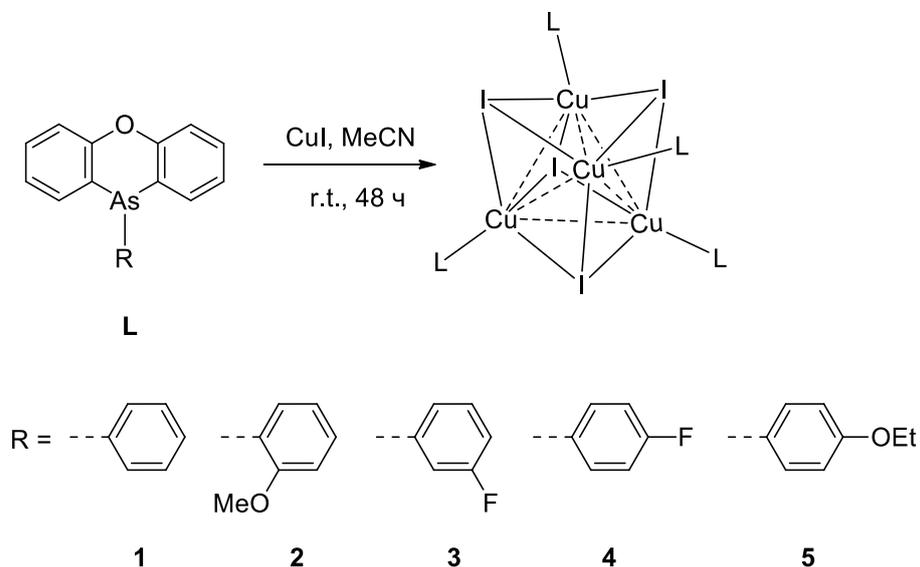


Схема 30. Синтез четырёхъядерных кубановых комплексов Cu(I) на основе 10-(арил)феноксарсинов.

Соединения **1–5** характеризуются яркой зелёной (514–534 нм) фосфоресценцией, обладают короткими временами жизни $\tau = 1.72\text{--}3.27$ мкс и квантовыми выходами $\Phi_{\text{PL}} = 2\text{--}25\%$ (Таблица 30). При 140 К, в спектрах эмиссии регистрируется батохромный сдвиг $\lambda_{\text{max}} \sim 9\text{--}19$ нм, что объясняется авторами «сжатием» фрагмента $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ при понижении

температуры и закономерным уменьшением расстояний Cu...Cu (см. Рисунок 6). Проведённые DFT расчёты, а так же наличие только НЭ полосы эмиссии, позволяют сделать заключение, что фосфоресценция комплексов **1–5** происходит из ^3CC состояния [150].

Таблица 30. Фотофизические характеристики комплексов **1–5** при 294 и 140 К.

Комплекс	λ_{max} , нм		τ , мкс ^a	Φ_{PL} , % ^a
	294 К	140 К		
1	527	545	2.975	25
2	519	529	1.423	3
3	514	523	1.72	2
4	528	547	3.266	15
5	534	н/д	2.672	11

^aЗаписано при 294 К.

Позднее, тем же коллективом авторов, были синтезированы кубановые комплексы Cu(I) на основе *N*-метил-10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов (арил = *p*-ClPh и *p*-BrPh) [151] (Схема 31). Как и в предыдущей работе [150], способ получения, ядро $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$, а так же лигандное окружение атомов меди – в целом, идентичны серии кубановых комплексов с 10-(арил)феноксарсинами.

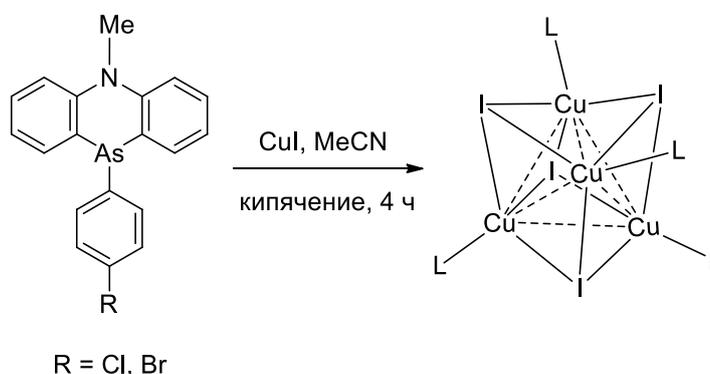


Схема 31. Синтез четырёхъядерных кубановых комплексов Cu(I) с *N*-метил-10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинами.

Фотофизическое поведение комплексов существенно отличается от таковых с 10-(арил)феноксарсинами. Так, комплексы на основе *N*-метил-10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов демонстрируют двойную эмиссию: при 293 К наблюдается как НЭ (550 нм), так и ВЭ (405 нм) полоса, с интенсивностью до 46% от НЭ полосы (Таблица 31). Охлаждение образцов до 77 К приводит к увеличению интенсивностей ВЭ и НЭ полос, а так же к смещению максимумов эмиссии в длинноволновую область на 5–13 нм (Рисунок

12), что сопровождается заметным изменением цвета люминесценции. По данным расчётов DFT, НЭ полоса эмиссии связана с переходами ^3CC -типа, а ВЭ полоса соответствует внутрелигандным ^3IL переходам. Присутствие ВЭ полосы в спектрах эмиссии комплексов с *N*-метил-10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинами авторы объясняют меньшей структурной жёсткостью лиганда по сравнению с 10-(арил)феноксарсинами, что в свою очередь влияет на геометрию ^3IL состояния [151].

Таблица 31. Фотофизические характеристики комплексов Cu(I) с *N*-метил-10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазином в твёрдом теле.

Арил-	Т, К	λ_{max} , нм		τ		Φ_{PL} , %
		ВЭ ^a	НЭ ^a	ВЭ (нс)	НЭ (мкс)	
<i>p</i> -ClPh	293	405 (0.07)	550 (1.00)	45	3.158	4
	77	410 (0.44)	535 (0.95)	н/д		
<i>p</i> -BrPh	293	405 (0.09)	550 (0.99)	49	2.067	2
	77	418 (0.46)	560 (1.00)	н/д		

^aВ скобках указаны относительные интенсивности полос.

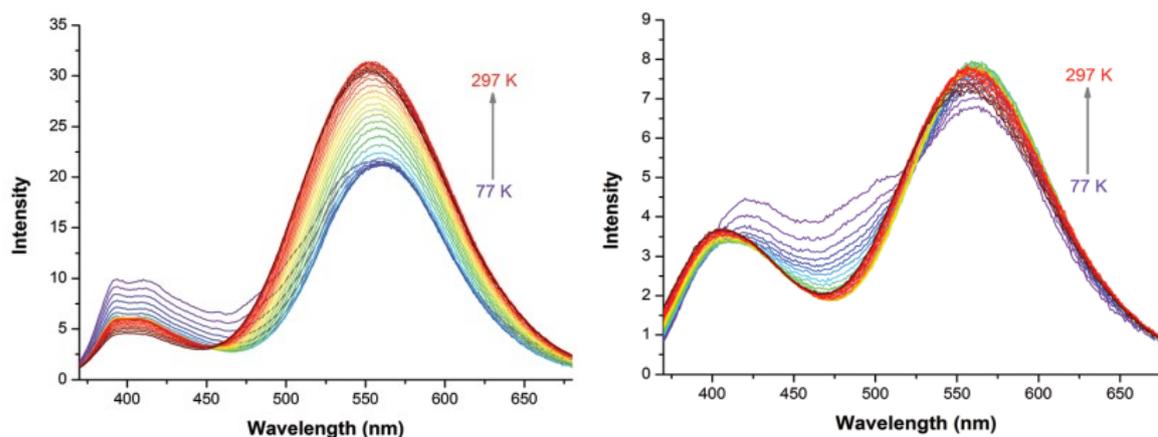


Рисунок 12. Температурно-зависимые спектры эмиссии комплексов (арил = *p*-ClPh (слева) и *p*-BrPh (справа)) [151].

1.3. Люминесцентные комплексы Cu(I) со стибинновыми лигандами.

На сегодняшний день, люминесцентные комплексы меди(I) со стибинновыми лигандами представлены единичными примерами [152, 153] несмотря на то, что параллельно исследовались люминофоры на основе циклических As-, Sb- и Bi-производных: ди(арил-/гетероарил)арсолы, -стиболы или висмолы, так же арса-, стибо- и висмофлуорены, которые сами по себе демонстрировали яркую ФЛ [154]. А с 9-фенил-9-арсафлуореном [149] был получен четырёхъядерный кубановый комплекс Cu(I), обладающий интенсивной жёлтой фосфоресценцией (см. с. 63 и таблицу 29). При этом в литературе присутствует достаточно примеров моно-, би- [133, 155, 156] и трёхъядерных [125] комплексов Cu(I) со стибинновыми и висмутиновыми лигандами (включая 3D КП на основе $(3\text{-Py})_3\text{Pn}$, (Pn = Sb, Bi) и $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4^-/\text{PF}_6^-$ [157]), чьи люминесцентные свойства не исследованы до сих пор, хотя полностью исключать их не стоит. Заметим, что исследования данных комплексов в настоящее время (2021–2023 г.) направлены на возможность их применения в металлокомплексном катализе [158].

В 2016 и 2019 годах, Taylor и сотрудниками были получены как биядерные, так и четырёхъядерные кубановые Cu_4I_4 комплексы на основе SbR_3 лигандов [152, 153]. Способ получения заключался в добавлении CuI к раствору стибиннового лиганда во фторбензоле при -20°C (мольное соотношение $\text{CuI}:\text{SbR}_3 = 1:4$) с последующим перемешиванием течения суток (Схема 32).

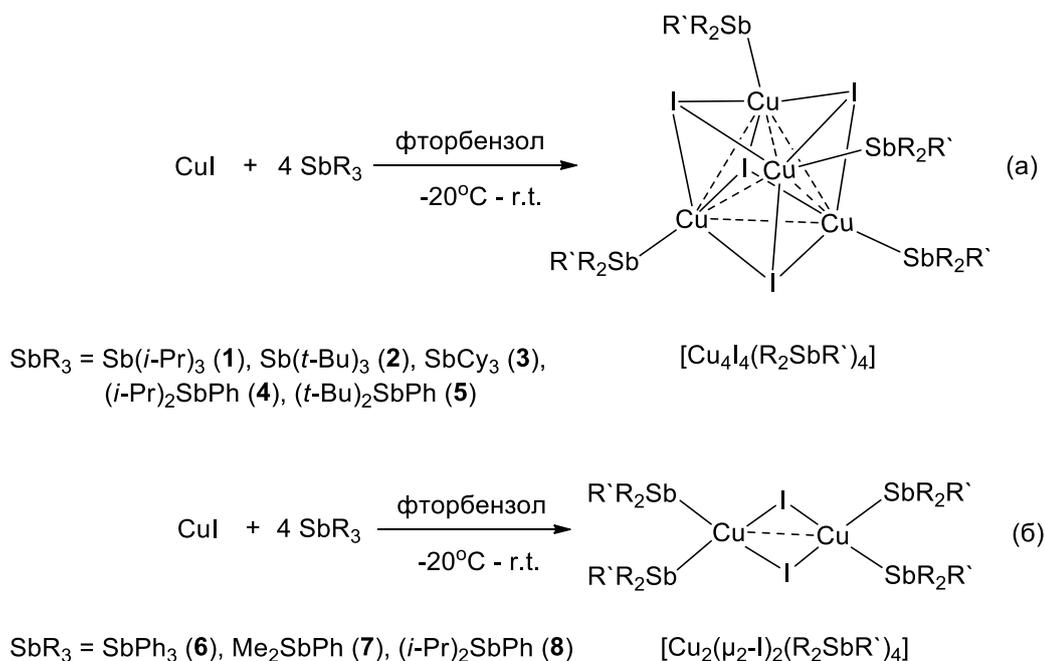


Схема 32. Синтез четырёхъядерных кубановых (а) и биядерных (б) комплексов Cu(I) на основе SbR_3 лигандов.

Стибиновые лиганды с объёмными заместителями, $\text{SbR}_3 = \text{Sb}(i\text{-Pr})_3$, $\text{Sb}(t\text{-Bu})_3$, SbCy_3 , $(t\text{-Bu})_2\text{SbPh}$, способствовали образованию кубановых комплексов **1–3**, **5** (Схема 32а). Тогда как стибины с менее объёмными заместителями, $\text{SbR}_3 = \text{SbPh}_3$, Me_2SbPh , приводили к образованию биядерных комплексов **6** и **7** (Схема 32б). И наконец, если $\text{SbR}_3 = (i\text{-Pr})_2\text{SbPh}$, то могут получаться как кубановый кластер **4**, так и димерный комплекс **8** [153].

Изучение фотолюминесцентных свойств полученных соединений в твёрдом состоянии выявило, что биядерные комплексы **6–8** не обладают люминесценцией, а кубановые кластеры **1–5** проявляют таковую только при 77 К (Таблица 32). На спектрах эмиссии **1–5** видна только одна НЭ полоса ($\lambda_{\text{max}} = 558\text{--}711$ нм), связанная с кластер-центрированными (^3CC) переходами. При комнатной температуре, для комплексов **1–5** наблюдаются короткие времена жизни ФЛ ($\tau_{298\text{K}} = 0.36\text{--}1.2$ мкс) что, по мнению авторов, частично объясняет отсутствие эмиссии [153] однако при охлаждении образцов до температур жидкого азота, времена жизни люминесценции (как и интенсивность свечения) существенно возрастают ($\tau_{77\text{K}} = 5.4\text{--}9.8$ мкс).

Таблица 32. Эмиссионные свойства кубановых комплексов $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_2\text{SbR}')_4]$ в твёрдом состоянии.

Комплекс	Лиганды	λ_{max} , нм ^а	$\tau_{77\text{K}}$, мкс	$\tau_{298\text{K}}$, мкс
1	$\text{R} = \text{R}' = i\text{-Pr}$	711	7.7	1.2
2	$\text{R} = \text{R}' = t\text{-Bu}$	558	5.9	0.39
3	$\text{R} = \text{R}' = \text{Cy}$	666	9.8	0.43
4	$\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{R}' = \text{Ph}$	670	7.7	0.36
5	$\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{R}' = \text{Ph}$	575	5.4	0.42

^аЗаписано при 77 К.

Заключение к литературному обзору

Вероятно, у читателей возникнут вопросы, почему литературный обзор выстроен именно таким образом. Ответом будет – подобное, «неравномерное» по информации, построение сделано умышленно, с целью продемонстрировать насколько хорошо и полно исследована фотолюминесценция комплексов меди(I) на основе различных фосфорсодержащих лигандов (свыше 100 работ) и как «ничтожно» мало информации об эмиссионных свойствах комплексов Cu(I) с более «тяжёлыми» аналогами – арсинами (~ 9 статей) и стибинами (2 статьи!). В основной своей массе, люминесцентные комплексы Cu(I) на основе пниктиновых лигандов представлены моно-, би- и тетраядерными комплексными соединениями, известны также и координационные полимеры, namного

меньше примеров трёх-, гекса- и гептаядерных комплексов, причём бóльшая часть известна опять же только для комплексов Cu(I) с азот- и фосфорсодержащими лигандами. Для них же хорошо исследованы нетривиальные эмиссионные свойства как то: термо-, механо- или сольватохромизм люминесценции. В целом, эмиссия комплексов Cu(I) с пниктиновыми лигандами обусловлена $^{1,3}(M+X)LCT$, реже 3CC , LL^*CT и 3IL переходами.

В то же время, повторяюсь, люминесцентных комплексов Cu(I) на основе арсиновых лигандов известно сравнительно немного – сказывается ограниченный набор доступных арсиновых лигандов. А между тем большое спин-орбитальное взаимодействие (или эффект «тяжёлого атома пниктогена») может способствовать как проявлению ГАЗФ, так и быстрой фосфоресценции [180]. На наш «скромный» взгляд, использование As- и As,N-донорных лигандов – в частности трис(арил)арсинов и особенно пиридиларсинов, для дизайна люминесцентных комплексов меди(I) позволит с одной стороны добиться лучших фотофизических характеристик в сравнении с фосфиновыми аналогами, например более коротких времён ($< 2-3$ мкс) послесвечения, а с другой – восполнить «пробелы» в координационной химии As- и As,N-донорных лигандов и быть может, распространить полученные результаты на более «тяжёлые» стибины и висмутины.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы

Воздухо- и влагочувствительные реакции проводились в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Коммерчески доступные реактивы и растворители: CuI (99%, Sigma), CuCl (99%, Sigma), [Cu(MeCN)₄]BF₄ (99%, Acros), Ph₃As (97%, Alfa Aesar), 4,4'-бипиридин (99 %, Merck), пиразин (99%, Merck), *n*-BuLi (2.5 М в гексане, Aldrich), силикагель 60 (Macherey-Nagel, 230-400 mesh), MeCN (для ВЭЖХ, Крioxром), EtCN (99%, Sigma-Aldrich), *i*-PrCN (99%, Sigma-Aldrich), PhCN (99%, Merck), CH₂Cl₂ (ч., Экохим), EtOAc (ч.д.а., Экос-1), гексан (ч., Реахим), ДМФА (для микроэлектроники, Экос-1) использовались без дополнительной очистки. CuBr получали непосредственно перед синтезом из безводного CuBr₂ и порошка меди в MeCN. Фенилдихлорарсин (PhAsCl₂) был получен по литературной методике [159]. AsBr₃, (*p*-An)₃As, (*p*-Tol)₃As и (*p*-CF₃Ph)₃As получали согласно описанным методикам [160]. Трис(2-пиридил)арсин (Py₃As) синтезировали из 2-бромпиридина (99%, Acros) и AsBr₃, соответственно, по известной в литературе методике [160]. Et₂O (ч.д.а., Кузбассоргхим) и ТГФ (х.ч., Экос-1) перед использованием перегоняли над Na с добавкой бензофенона.

2.2. Оборудование

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплексных соединений **1**, **2**, **4**, **8–12** и **3**, **5–7**, **13** проводились при температурах 296 и 200 К, соответственно, на монокристалльном дифрактометре Bruker Карра Apex II CCD (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, φ - и ω -сканы с шагом 0.5°). Расшифровка и уточнение структур осуществлялись с помощью программ SHELXT [161] и SHELXL [162], соответственно. Для сильно разупорядоченных фрагментов применялась процедура PLATON/SQUEEZE [163]. Интегрирование и определение параметров элементарной ячейки, а также коррекция поглощения проводились с использованием программ APEX3, SADABS и SAINT [164] либо CrysAlisPro [165]. РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ShimadzuXRD-7000 (CuK α излучение, Ni-фильтр, диапазон 3–35° 2 θ , шаг 0.03° 2 θ , накопление 5 с). Индексирование дифрактограмм проводили по симулированным данным монокристалльного эксперимента.

ИК-спектры были записаны на приборе Bruker Vertex 80 в таблетках с KBr в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Элементный CHN анализ проводился в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе Micro Cube Analyzer. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился в закрытом тигле из Al₂O₃ в потоке He со скоростью нагрева

10°C/мин⁻¹ на приборе Netzsch STA 449 F1 Jupiter STA в диапазоне 25–600°C. ЯМР-спектры были записаны на спектрометре Bruker AV-500 на рабочих частотах 500.13 и 125.77 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 регистрировался 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). Спектры рентген-индуцированной люминесценции регистрировались на спектрометре MAYA-2000 (Ocean optics). Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов регистрировались на спектрометре Shimadzu UV-3101PC, с использованием BaSO₄ в качестве стандарта. Полученные данные преобразовывались с помощью функции Кубелки–Мунка.

2.3. Синтез комплексных соединений

2.3.1. Комплексы Cu(I) с трис(арил)арсинами

Общая методика синтеза комплексов 1–3.

К смеси CuI (56 мг, 0.294 ммоль) и Ph₃As (67.5 мг, 0.221 ммоль) или (*p*-An)₃As (87.5 мг, 0.221 ммоль) добавляли EtCN или *i*-PrCN (1 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Выпавший осадок центрифугировали и высушивали в вакууме. Монокристаллы 1–3 были получены диффузией паров Et₂O в насыщенный раствор комплексов в EtCN (для 1 и 2) или *i*-PrCN (для 3).

[Cu₄I₄(Ph₃As)₃] (1).

Белый порошок. Выход: 113 мг (92%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 419 (оч. сл), 471 (сильн.), 525 (оч. сл), 548 (оч. сл), 617 (оч. сл), 671 (сл), 692 (оч. сильн.), 737 (оч. сильн.), 849 (оч. сл), 914 (оч. сл), 999 (сл), 1024 (сл), 1078 (ср), 1157 (сл), 1184 (сл), 1273 (оч. сл), 1308 (сл), 1385 (оч. сл), 1393 (оч. сл), 1435 (сильн.), 1456 (оч. сл), 1481 (ср), 1580 (сл), 1651 (оч. сл), 1883 (оч. сл), 2997 (сл), 3049 (сл), 3069 (сл). Элементный анализ, рассчитано для C₅₄H₄₅As₃Cu₄I₄ (1680.50): C, 38.6; H, 2.7. Найдено: C, 38.5; H, 2.8.

Параметры элементарной ячейки для 1: *P*6₃, *a* = 14.5252(4) Å, *c* = 34.2636(13) Å, *V* = 6260.5(4) Å³.

[Cu₄I₄((*p*-An)₃As)₃(EtCN)] (2).

Белый порошок. Выход: 133 мг (90%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 417 (оч. сл), 482 (сл), 521 (ср), 600 (сл), 633 (сл), 712 (сл), 793 (ср), 824 (ср), 1007 (сл), 1028 (сильн.), 1080 (ср), 1105 (сл), 1177 (сильн.), 1250 (оч. сильн.), 1288 (сильн.), 1306 (ср), 1402 (сл), 1441 (ср), 1462 (ср), 1497 (оч. сильн.), 1570 (ср), 1591 (сильн.), 1892 (сл), 2041 (сл), 2261 (сл), 2425 (оч. сл), 2536 (оч. сл), 2835 (сл), 2940 (сл), 2999 (сл), 3061 (оч. сл). Элементный анализ, рассчитано для C₆₆H₆₈As₃Cu₄I₄NO₉ (2005.81): C, 39.5; H, 3.4; N, 0.7. Найдено: C, 39.3; H, 3.5; N, 0.8.

Параметры элементарной ячейки для **2**: $P2_1/c$, $a = 18.4413(19) \text{ \AA}$, $b = 14.5164(14) \text{ \AA}$, $c = 29.553(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.975(5)^\circ$, $V = 7910.3(14) \text{ \AA}^3$.

[Cu₄I₄((*p*-An)₃As)₃(*i*-PrCN)] (3).

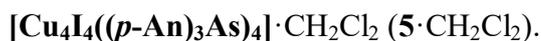
Белый порошок. Выход: 131 мг (88%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 417 (сл), 480 (ср), 521 (сильн.), 600 (ср), 633 (сл), 712 (сл), 793 (сильн.), 824 (оч. сильн.), 937 (сл), 961 (ср), 1007 (ср), 1028 (оч. сильн.), 1078 (сильн.), 1105 (ср), 1123 (ср), 1177 (оч. сильн.), 1254 (оч. сильн.), 1288 (оч. сильн.), 1306 (ср), 1341 (сл), 1400 (ср), 1439 (сильн.), 1462 (сильн.), 1497 (оч. сильн.), 1570 (сильн.), 1593 (оч. сильн.), 1890 (сл), 2041 (сл), 2279 (сл), 2349 (сл), 2382 (сл), 2534 (сл), 2835 (ср), 2903 (ср), 2940 (ср), 2957 (ср), 3001 (сл), 3061 (сл). Элементный анализ, рассчитано для C₆₇H₇₀As₃Cu₄I₄NO₉ (2019.84): C, 39.8; H, 3.5; N, 0.7. Найдено: C, 39.7; H, 3.3; N, 0.6.

Параметры элементарной ячейки для **3**: $P2_12_12_1$, $a = 14.5571(7) \text{ \AA}$, $b = 18.0505(10) \text{ \AA}$, $c = 29.9698(15) \text{ \AA}$, $V = 7875.0(7) \text{ \AA}^3$.

[Cu₄I₄(Ph₃As)₃(PhCN)] (4).

К горячему раствору Ph₃As (67.5 мг, 0.221 ммоль) в PhCN (1 мл) добавили CuI (56 мг, 0.294 ммоль) и перемешивали полученную смесь при 100 °C в течение 60 минут, затем дополнительно перемешивали 30 минут без нагревания. Образовавшийся осадок центрифугировали и сушили в вакууме. Белый порошок. Выход: 88 мг (67%). Монокристаллы **4** были получены диффузией паров Et₂O в насыщенный раствор комплекса в PhCN. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 419 (сл), 469 (сильн.), 484 (ср), 521 (сл), 548 (ср), 617 (сл), 671 (сл), 692 (оч. сильн.), 737 (оч. сильн.), 758 (ср), 824 (оч. сильн.), 928 (оч. сл), 999 (сл), 1024 (ср), 1076 (ср), 1157 (сл), 1184 (сл), 1273 (сл), 1306 (ср), 1335 (сл), 1389 (сл), 1435 (сильн.), 1447 (сл), 1481 (ср), 1582 (сл), 1597 (сл), 1884 (сл), 2247 (сл), 2855 (сл), 2926 (сл), 2997 (сл), 3051 (сл), 3061 (сл). Элементный анализ, рассчитано для C₆₁H₅₀As₃Cu₄I₄N (1783.62): C, 41.1; H, 2.8; N, 0.8. Найдено: C, 41.0; H, 2.9; N, 0.7.

Параметры элементарной ячейки для **4**: Cc , $a = 14.0195(9) \text{ \AA}$, $b = 20.4167(13) \text{ \AA}$, $c = 21.5225(13) \text{ \AA}$, $\beta = 94.194(3)^\circ$, $V = 6143.9(7) \text{ \AA}^3$.



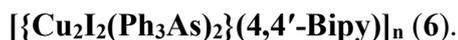
К суспензии CuI (25 мг, 0.131 ммоль) в EtCN (1 мл), добавили $(p\text{-An})_3\text{As}$ (52 мг, 0.131 ммоль) в CH_2Cl_2 (4 мл), полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Образовавшийся осадок центрифугировали и сушили на воздухе. Белый порошок. Выход: 65 мг (82%). Монокристаллы $\mathbf{5} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ были получены диффузией паров гексана в насыщенный раствор комплекса в смеси $\text{EtCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 413 (сл), 480 (ср), 521 (сильн.), 598 (сл), 633 (сл), 712 (сл), 750 (ср), 793 (сильн.), 822 (сильн.), 937 (сл), 961 (сл), 1007 (ср), 1028 (сильн.), 1078 (сильн.), 1105 (ср), 1177 (оч. сильн.), 1250 (оч. сильн.), 1288 (сильн.), 1306 (ср), 1400 (ср), 1439 (ср), 1460 (сильн.), 1497 (оч. сильн.), 1570 (сильн.), 1591 (сильн.), 1888 (сл), 2039 (сл), 2835 (ср), 2940 (ср), 2955 (ср), 2999 (сл), 3059 (сл). Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{85}\text{H}_{86}\text{As}_4\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Cl}_2\text{O}_{12}$ (2431.98): C, 42.0; H, 3.6. Найдено: C, 41.9; H, 3.4.

Параметры элементарной ячейки для $\mathbf{5} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: $P\bar{1}$, $a = 12.9602(8) \text{ \AA}$, $b = 15.4260(9) \text{ \AA}$, $c = 24.2353(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.713(2)^\circ$, $\beta = 81.975(3)^\circ$, $\gamma = 89.061(2)^\circ$, $V = 4789.7(5) \text{ \AA}^3$.

2.3.2. Одномерные цепочечные КП Cu(I) с трифениларсином и $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -дитопными со-лигандами

Общая методика синтеза КП **6** и $\mathbf{7} \cdot \text{MeCN}$.

К перемешиваемой суспензии CuI (22.5 мг, 0.118 ммоль) и Ph_3As (72.5 мг, 0.237 ммоль) в ДМФА (2 мл), добавляли 4,4'-бипиридин (27.7 мг, 0.177 ммоль) или пиазин (14.2 мг, 0.177 ммоль) в нескольких каплях MeCN , затем перемешивали 30 минут при комнатной температуре. Образовавшийся осадок центрифугировали, промывали Et_2O (3×2 мл) и высушивали в вакууме. Монокристаллы **6** и $\mathbf{7} \cdot \text{MeCN}$ были получены наслаиванием сильно разбавленных растворов CuI , AsPh_3 и $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ со-лиганда в U-образной трубке.



Зеленоватый порошок. Выход: 61 мг (90%). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 419 (сл), 465 (сильн.), 471 (сильн.), 569 (сл), 617 (сл), 629 (сильн.), 669 (ср), 694 (оч. сильн.), 733 (оч. сильн.), 743 (оч. сильн.), 810 (сильн.), 854 (сл), 920 (сл), 964 (сл), 1001 (ср), 1024 (ср), 1042 (сл), 1065 (ср), 1076 (ср), 1086 (сл), 1155 (сл), 1186 (ср), 1215 (ср), 1273 (сл), 1308 (сл), 1406 (сильн.), 1433 (сильн.), 1481 (сильн.), 1530 (ср), 1580 (ср), 1599 (сильн.), 1651 (сл), 1771 (сл), 1827 (сл), 1890 (сл), 1964 (сл), 2995 (сл), 3049 (ср), 3069 (сл). Элементный

анализ, рассчитано для $C_{46}H_{38}As_2Cu_2I_2N_2$ (1149.55): C, 48.1; H, 3.3; N, 2.4. Найдено: C, 48.0; H, 3.3; N, 2.4.

Параметры элементарной ячейки для **6**: $P\bar{1}$, $a = 9.2363(4) \text{ \AA}$, $b = 9.4311(5) \text{ \AA}$, $c = 13.3140(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.939(2)^\circ$, $\beta = 107.238(2)^\circ$, $\gamma = 92.735(2)^\circ$, $V = 1048.1(1) \text{ \AA}^3$.

$[Cu_2I_2(Ph_3As)_2(Pyz)]_n \cdot MeCN$ ($7 \cdot MeCN$).

Оранжевый порошок. Выход: 57 мг (88%). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 419 (ср), 436 (ср), 451 (сильн.), 476 (ср), 617 (сл), 669 (сл), 692 (ср), 739 (ср), 748 (сл), 804 (ср), 847 (оч. сл), 912 (оч. сл), 999 (сл), 1024 (сл), 1049 (ср), 1078 (сл), 1121 (ср), 1157 (ср), 1184 (оч. сл), 1221 (оч. сл), 1273 (оч. сл), 1306 (оч. сл), 1416 (оч. сильн.), 1435 (ср), 1477 (ср), 1580 (оч. сл), 1670 (сл), 1769 (оч. сл), 1846 (оч. сл), 1892 (оч. сл), 1965 (оч. сл), 2251 (сл), 2855 (оч. сл), 2924 (сл), 3051 (сл), 3069 (оч. сл). Элементный анализ, рассчитано для $C_{42}H_{37}As_2Cu_2I_2N_3$ (1114.51): C, 45.3; H, 3.3; N, 3.8. Найдено: C, 45.4; H, 3.3; N, 3.9.

Параметры элементарной ячейки для $7 \cdot MeCN$: $P2_1/n$, $a = 8.9744(7) \text{ \AA}$, $b = 18.4717(13) \text{ \AA}$, $c = 13.4552(9) \text{ \AA}$, $\beta = 94.276(3)^\circ$, $V = 2224.3(3) \text{ \AA}^3$.

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

Бис(2-пиридил)фениларсин (Py_2AsPh)

К раствору 2-бромпиридина (2.05 г, 13 ммоль) в 30 мл ТГФ по каплям добавляли 2.5 М раствор $n-BuLi$ в гексане (5.2 мл, 13 ммоль) при $-78^\circ C$, после прикапывания, реакционную смесь перемешивали при $-78^\circ C$ в течение 1 часа. Цвет реакционной смеси менялся от красно-оранжевого до красно-коричневого. Далее, поддерживая температуру $-78^\circ C$, в течение 10 минут, по каплям добавляли $PhAsCl_2$ (1.45 г, 6.5 ммоль) в 10 мл ТГФ, затем смесь перемешивалась без дополнительного охлаждения 1 час. Цвет реакционной смеси сменился с красно-коричневого на кремового-жёлтый, наблюдалось образование осадка. Реакционную массу дополнительно перемешивали в течение 14 часов при комнатной температуре. После этого растворитель отогнали на роторном испарителе, а к остатку добавили 20 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (3×30 мл). Объединённую органическую фазу сушили над Na_2SO_4 , и концентрировали в вакууме. Получившийся остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан– $EtOAc$, $v/v = 1:1$) выделяя чистый продукт (Выход: 0.378 г, 19%), порошок почти белого цвета. 1H ЯМР (500.13 МГц, $CDCl_3$, м.д.), δ : 8.73 (ддд, $J = 4.8, 1.9, 0.9$ Гц, 2H, H^6 в Py), 7.58 (дт, $J = 7.7, 1.9$ Гц, 2H, H^4 в Py), 7.52–7.49 (м, 2H, H^5 в Py), 7.40–7.35 (м, 3H, m -H и p -H в Ph), 7.32 (дт, $J = 7.7, 1.1$ Гц, 2H, o -H в Ph), 7.22 (ддд, $J = 7.6, 4.9, 1.2$ Гц, 2H, H^3 в Py). ^{13}C

ЯМР (125.77 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ : 166.6, 150.4, 139.1, 135.8, 134.4, 133.9, 128.8, 122.5. Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{AsN}_2$ (308.21): С, 62.3; Н, 4.3; N, 9.1. Найдено: С, 62.2; Н, 4.2; N, 9.0.

$[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{Cl}_2]$ (8)

К смеси CuCl (24 мг, 0.241 ммоль) и Py_2AsPh (74 мг, 0.241 ммоль) добавляли CH_2Cl_2 (1 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Выпавший осадок центрифугировали и высушивали в вакууме. Белый порошок. Выход: 88 мг (90%). Монокристаллы **8** были получены диффузией паров Et_2O в насыщенный раствор комплекса в CH_2Cl_2 . ^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , м.д.), δ : 9.10 (д, $J=5.0$ Гц, 4Н, H^b в Py), 8.38 (с, 4Н, H^d в Py), 7.69–7.63 (м, 6Н, m -Н и p -Н в Ph), 7.47 (т, $J=7.7$ Гц, 4Н, H^e в Py), 7.17 (т, $J=6.4$ Гц, 4Н, o -Н в Ph), 7.12 (д, $J=7.9$ Гц, 4Н, H^c в Py). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 415 (ср), 457 (сл), 478 (ср), 492 (ср), 615 (сл), 635 (сл), 671 (сл), 702 (ср), 758 (сильн.), 770 (сильн.), 988 (сл), 1007 (ср), 1024 (сл), 1047 (сл), 1082 (ср), 1123 (сл), 1157 (сл), 1188 (сл), 1233 (оч. сл), 1275 (сл), 1281 (сл), 1420 (сильн.), 1449 (оч. сильн.), 1481 (сл), 1537 (оч. сл), 1558 (ср), 1578 (сильн.), 1639 (сл), 1919 (оч. сл), 2021 (оч. сл), 2959 (сл), 3032 (ср), 3053 (ср), 3073 (сл), 3117 (оч. сл). Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_4$ (814.42): С, 47.2; Н, 3.2; N, 6.9. Найдено: С, 47.1; Н, 3.1; N, 6.8.

Параметры элементарной ячейки для **8**: $P2_1/n$, $a = 9.2247(19)$ Å, $b = 9.2436(18)$ Å, $c = 18.964(4)$ Å, $\beta = 99.668(9)^\circ$, $V = 1594.0(6)$ Å³.

$[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{Br}_2]$ (9)

К смеси CuBr (24 мг, 0.166 ммоль) и Py_2AsPh (51 мг, 0.166 ммоль) добавляли MeCN (1 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Выпавший осадок центрифугировали и высушивали в вакууме. Белый порошок. Выход: 69 мг (92%). Монокристаллы **9** были получены диффузией паров Et_2O в насыщенный раствор комплекса в MeCN . ^1H ЯМР (500.13 МГц, CDCl_3 , м.д.), δ : 9.17 (д, $J=5.2$ Гц, 4Н, H^b в Py), 8.40 (с, 4Н, H^d в Py), 7.69–7.63 (м, 6Н, m -Н и p -Н в Ph), 7.46 (т, $J=7.7$ Гц, 4Н, H^e в Py), 7.16 (т, $J=6.4$ Гц, 4Н, o -Н в Ph), 7.10 (д, $J=7.9$ Гц, 4Н, H^c в Py). ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 415 (ср), 457 (сл), 476 (ср), 490 (сильн.), 617 (сл), 635 (сл), 669 (сл), 700 (ср), 733 (ср), 754 (сильн.), 768 (сильн.), 968 (оч. сл), 988 (сл), 1005 (ср), 1024 (сл), 1047 (сл), 1080 (ср), 1121 (сл), 1155 (сл), 1188 (сл), 1231 (оч. сл), 1275 (сл), 1281 (сл), 1420 (сильн.), 1449 (оч. сильн.), 1479 (сл), 1558 (ср), 1578 (сильн.), 1639 (сл), 1917 (оч. сл), 2016 (оч. сл), 2957 (сл), 3032 (ср), 3051 (сл), 3073 (сл). Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{As}_2\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{N}_4$ (903.32): С, 42.5; Н, 2.9; N, 6.2. Найдено: С, 42.5; Н, 3.0; N, 6.3.

Параметры элементарной ячейки для **9**: $P2_1/n$, $a = 9.220(3) \text{ \AA}$, $b = 11.284(4) \text{ \AA}$, $c = 16.043(5) \text{ \AA}$, $\beta = 96.547(13)^\circ$, $V = 1658.1(9) \text{ \AA}^3$.

[Cu₂(Py₂AsPh)₂I₂] (10)

К смеси CuI (50 мг, 0.262 ммоль) и Py₂AsPh (81 мг, 0.262 ммоль) добавляли MeCN (1 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Выпавший осадок центрифугировали и высушивали в вакууме. Белый порошок. Выход: 105 мг (81%). Монокристаллы **10** были получены диффузией паров Et₂O в насыщенный раствор комплекса в MeCN. ¹H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃, м.д.), δ : 9.24 (д, $J = 5.1$ Гц, 4H, H⁶ в Py), 8.37 (с, 4H, H⁴ в Py), 7.69–7.60 (м, 6H, *m*-H и *p*-H в Ph), 7.45 (дт, $J = 7.8$, 1.8 Гц, 4H, H⁵ в Py), 7.15 (ддд, $J = 7.5$, 5.3, 1.3 Гц, 4H, *o*-H в Ph), 7.08 (дт, $J = 7.9$, 1.1 Гц, 4H, H³ в Py). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 417 (сл), 461 (сл), 476 (ср), 486 (сильн.), 617 (оч. сл), 637 (сл), 669 (оч. сл), 700 (ср), 745 (оч. сильн.), 758 (оч. сильн.), 781 (ср), 964 (оч. сл), 988 (сл), 1007 (ср), 1024 (сл), 1049 (ср), 1078 (ср), 1117 (сл), 1159 (ср), 1186 (сл), 1231 (сл), 1269 (сл), 1315 (сл), 1410 (сильн.), 1420 (сильн.), 1437 (сильн.), 1449 (оч. сильн.), 1483 (сл), 1558 (сильн.), 1578 (сильн.), 1975 (оч. сл), 3015 (сл), 3048 (ср). Элементный анализ, рассчитано для C₃₂H₂₆As₂Cu₂I₂N₄ (997.32): C, 38.5; H, 2.6; N, 5.6. Найдено: C, 38.3; H, 2.6; N, 5.5.

Параметры элементарной ячейки для **10**: $P\bar{1}$, $a = 9.0573(11) \text{ \AA}$, $b = 9.1282(10) \text{ \AA}$, $c = 20.279(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.324(4)^\circ$, $\beta = 87.224(5)^\circ$, $\gamma = 87.348(4)^\circ$, $V = 1669.6(4) \text{ \AA}^3$.

[Cu₂(Py₂AsPh)₂(MeCN)₂](BF₄)₂ (11)

К смеси [Cu(MeCN)₄]BF₄ (50 мг, 0.159 ммоль) и Py₂AsPh (49 мг, 0.159 ммоль) добавляли MeCN (1 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. После чего добавляли диэтиловый эфир (1 мл) для осаждения продукта. Выпавший осадок центрифугировали и высушивали в вакууме. Белый порошок. Выход: 70 мг (89%). Монокристаллы **4** были получены медленным испарением раствора комплекса в MeCN. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 415 (сл), 455 (сл), 476 (сл), 486 (ср), 523 (сл), 637 (оч. сл), 696 (ср), 746 (сильн.), 762 (сильн.), 770 (сильн.), 897 (сл), 972 (сл), 999 (ср), 1011 (сильн.), 1040 (оч. сильн.), 1059 (оч. сильн.), 1157 (ср), 1186 (сл), 1233 (оч. сл), 1288 (сл), 1308 (сл), 1371 (сл), 1423 (сильн.), 1439 (ср), 1454 (сильн.), 1483 (сл), 1560 (ср), 1580 (ср), 1979 (оч. сл), 2272 (сл), 2307 (сл), 2947 (сл), 3055 (сл), 3096 (сл). Элементный анализ, рассчитано для C₃₆H₃₂As₂Cu₂N₆B₂F₈ (999.22): C, 43.3; H, 3.2; N, 8.4. Найдено: C, 43.2; H, 3.2; N, 8.4.

Параметры элементарной ячейки для **11**: $P2_1/n$, $a = 8.9008(12) \text{ \AA}$, $b = 9.7467(16) \text{ \AA}$, $c = 22.795(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.882(5)^\circ$, $V = 1976.5(5) \text{ \AA}^3$.

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

[Cu₂(Py₃As)₂Br₂] (12)

К смеси CuBr (24 мг, 0.167 ммоль) и Py₃As (51 мг, 0.165 ммоль) добавили MeCN (1 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. Выпавший осадок центрифугировали и высушивали в вакууме. Белый порошок. Выход: 69 мг (92%). Монокристаллы **12** были получены диффузией паров Et₂O в насыщенный раствор комплекса в MeCN. ¹H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃, м.д.), δ: 9.07 (д, J = 4.8 Гц, 6H, H^б в Py), 7.92–7.86 (м, 6H, H^д в Py), 7.71 (т, J = 7.9 Гц, 6H, H^с в Py), 7.38–7.32 (м, 6H, H^а в Py). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 405 (ср), 417 (ср), 459 (сл), 474 (ср), 490 (сильн.), 619 (сл), 637 (ср), 671 (сл), 696 (сл), 733 (сл), 743 (сл), 766 (оч. сильн.), 775 (оч. сильн.), 889 (оч. сл), 966 (сл), 989 (ср), 1007 (ср), 1045 (ср), 1082 (сл), 1105 (сл), 1121 (сл), 1153 (ср), 1233 (оч. сл), 1277 (сл), 1414 (сильн.), 1427 (сильн.), 1449 (оч. сильн.), 1558 (ср), 1578 (сильн.), 1638 (оч. сл), 2953 (сл), 2978 (сл), 3032 (ср), 3057 (сл). Элементный анализ, рассчитано для C₃₀H₂₄As₂Cu₂Br₂N₆ (905.29): C, 39.8; H, 2.7; N, 9.3. Найдено: C, 39.7; H, 2.8; N, 9.3.

Параметры элементарной ячейки для **12**: $P2_1/n$, $a = 8.8551(8)$ Å, $b = 11.7729(13)$ Å, $c = 15.7798(15)$ Å, $\beta = 104.157(5)^\circ$, $V = 1595.1(3)$ Å³.

[Cu(Py₃As)I]·CH₂Cl₂ (13·CH₂Cl₂)

К смеси CuI (16.5 мг, 0.087 ммоль) и Py₃As (30 мг, 0.097 ммоль) добавляли CH₂Cl₂ (2 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. После чего добавляли гексан (1 мл) для осаждения продукта. Выпавший осадок центрифугировали и сушили на воздухе. Оранжевый порошок. Выход: 39 мг (89%). Монокристаллы **13**·CH₂Cl₂ были получены медленным испарением раствора комплекса в CH₂Cl₂. ¹H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃, м.д.), δ: 9.09 (ддд, J = 5.0, 1.9, 0.9 Гц, 3H, H^б в Py), 7.90 (дт, J = 7.5, 1.2 Гц, 3H, H^д в Py), 7.71 (дт, J = 7.6, 1.8 Гц, 3H, H^с в Py), 7.35 (ддд, J = 7.7, 5.0, 1.3 Гц, 3H, H^а в Py), 5.31 (с, 2H в CH₂Cl₂). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 409 (ср), 457 (сл), 482 (сильн.), 617 (сл), 638 (сл), 669 (сл), 702 (ср), 733 (сильн.), 758 (оч. сильн.), 773 (ср), 787 (ср), 897 (оч. сл), 1003 (ср), 1045 (ср), 1088 (сл), 1103 (сл), 1152 (ср), 1227 (сл), 1271 (ср), 1422 (сильн.), 1447 (оч. сильн.), 1553 (ср), 1572 (сильн.), 1636 (оч. сл), 2955 (сл), 3028 (сл), 3042 (сл). Элементный анализ, рассчитано для C₁₆H₁₄AsCuICl₂N₃ (584.58): C, 32.9; H, 2.4; N, 7.2. Найдено: C, 33.0; H, 2.5; N, 7.2.

Параметры элементарной ячейки для **13**·CH₂Cl₂: $Pbcm$, $a = 8.0576(10)$ Å, $b = 16.629(2)$ Å, $c = 14.450(2)$ Å, $V = 1936.1(4)$ Å³.

[Cu₂(Pu₃As)₂I₂] (14)

Способ 1: Навеску комплекса **13**·CH₂Cl₂ (15 мг, 0.026 ммоль) помещали в виалу на 10 мл, которую затем ставили в бюкс на 20 мл, содержащий ~0.5 мл MeCN. Выдерживание **13**·CH₂Cl₂ в парах MeCN при комнатной температуре в течение 1 часа приводит к образованию **14** (Выход: 12.5 мг, 98%), порошок почти белого цвета.

Способ 2: К смеси CuI (17 мг, 0.089 ммоль) и Pu₃As (28 мг, 0.091 ммоль) добавляли MeCN (1 мл), затем перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. Выпавший осадок центрифугировали и высушивали в вакууме. Белый порошок. Выход: 40 мг (89%). ¹H ЯМР (500.13 МГц, CD₃CN, м.д.), δ: 8.88 (д, J = 5.0 Гц, 6H, H⁶ в Pu), 8.03 (д, J = 7.6 Гц, 6H, H⁴ в Pu), 7.85 (т, J = 7.7 Гц, 6H, H⁵ в Pu), 7.49–7.43 (м, 6H, H³ в Pu). ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 405 (сл), 419 (ср), 459 (сл), 474 (ср), 484 (сильн.), 617 (сл), 637 (ср), 741 (сл), 756 (оч. сильн.), 779 (ср), 988 (ср), 1007 (ср), 1049 (ср), 1088 (сл), 1103 (сл), 1119 (сл), 1155 (ср), 1227 (сл), 1275 (ср), 1410 (сильн.), 1423 (оч. сильн.), 1447 (оч. сильн.), 1558 (сильн.), 1570 (сильн.), 1578 (сильн.), 1634 (сл), 2974 (ср), 3038 (ср), 3059 (ср). Элементный анализ, рассчитано для C₃₀H₂₄As₂Cu₂I₂N₆ (999.29): C, 36.1; H, 2.4; N, 8.4. Найдено: C, 36.0; H, 2.4; N, 8.3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

К началу данной работы, были известны моно-, би- и четырёхъядерные комплексы Cu(I) с трифениларсином [133, 135, 136, 147, 148, 155], при этом их фотофизические свойства долгое время не изучались. Так, лишь в 2020 году был получен и исследован ряд люминесцентных биядерных комплексов меди(I) на основе трифениларсина и N-гетероароматических со-лигандов [137], а позднее, в 2021 году – четырёхъядерные кубановые комплексы Cu(I) на основе третичных арсиновых лигандов, в частности, AsPh₃ и As(*p*-Tol)₃ [149] (см. Литературный обзор).

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

Получена серия четырёхъядерных кубановых комплексов: [Cu₄I₄(Ph₃As)₃] (**1**), [Cu₄I₄((*p*-An)₃As)₃(R`CN)] (R` = Et, **2**; *i*-Pr, **3**), [Cu₄I₄(Ph₃As)₃(PhCN)] (**4**) и [Cu₄I₄((*p*-An)₃As)₄]·CH₂Cl₂ (**5**·CH₂Cl₂). При комнатной температуре данные комплексы Cu(I) проявляют яркую фосфоресценцию в жёлто-зелёной области ($\lambda_{\text{max}} = 546\text{--}565$ нм) с квантовыми выходами до 98% и короткими временами жизни ФЛ ($\tau = 4.1\text{--}4.9$ мкс) [166]. Для комплексов **1–3** была также исследована способность к рентгенолюминесценции, а комплекс [Cu₄I₄(Ph₃As)₃] (**1**) был использован в качестве люминофора для белых и жёлтых светодиодов с УФ-накачкой, демонстрируя почти идеальный белый цвет с координатами 0.32; 0.33 на диаграмме цветности.

При взаимодействии иодида меди(I) с трифенил- (Ph₃As) или трис(*p*-анизил)арсином – (*p*-An)₃As, взятых в мольном соотношении 4:3, образуются четырёхъядерные кубановые комплексы, состав которых зависит от природы арсинового лиганда и выбранного растворителя (Схема 33). Так, проведение реакции в EtCN с трифениларсином приводит к образованию комплекса [Cu₄I₄(Ph₃As)₃] (**1**) с выходом 92%. В то же время, реакция в среде PhCN, при 100°C, приводит к его координации и образованию комплекса [Cu₄I₄(Ph₃As)₃(PhCN)] (**4**). С трис(*p*-анизил)арсином получают комплексы подобного состава [Cu₄I₄((*p*-An)₃As)₃(R`CN)] (R` = Et, **2**; *i*-Pr, **3**) при проведении реакции в EtCN или *i*-PrCN, соответственно. Стоит отметить, что использование мольных соотношений CuI/R₃As = 2:1 или 1:1 не влияет на состав образующихся комплексов, тогда как использование соотношения CuI/R₃As = 1:2, по-видимому, приводит к образованию биядерных комплексов состава [Cu₂I₂(R₃As)₂(R`CN)₂]. Важно отметить, что с трис(*p*-трифторметилфенил)арсином – (*p*-CF₃Ph)₃As, каких-либо комплексов получить не

удалось, при этом признаков протекания реакции также не наблюдалось, по-видимому, электроно-акцепторный характер CF_3 -групп снижает σ -донорную способность лиганда.

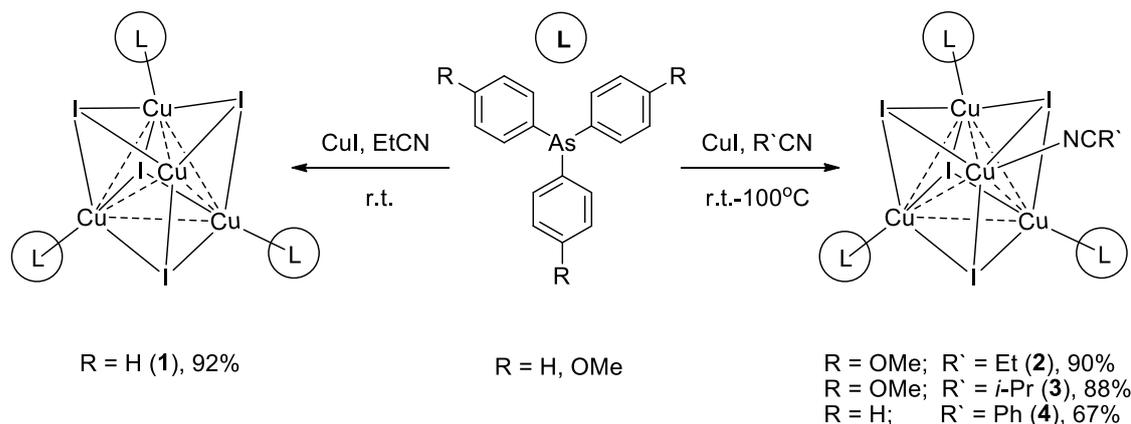


Схема 33. Синтез четырёхъядерных комплексов Cu(I) на основе трис(арил)арсинов (L).

Заметим, что комплексы **1–4** фактически создают новый подкласс в большом семействе кубановых $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ комплексов, поскольку подобные примеры с некоординированным атомом Cu (как в комплексе **1**), либо с разными типами лигандов (как в соединениях **2–4**) крайне редки [167] либо отсутствуют вовсе. Наши попытки синтезировать аналогичные комплексы $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{P})_3]$ и $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{P})_3(\text{R}'\text{CN})]$ с использованием Ph_3P и $(p\text{-An})_3\text{P}$ лигандов не увенчались успехом: во всех случаях образовывались типичные аддукты $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{R}_3\text{P})_4]$ [97]. Эти результаты наглядно демонстрируют различие координационной химии P- и As-лигандов.

Однако, при взаимодействии $(p\text{-An})_3\text{As}$ и CuI в мольном соотношении 1:1, в смеси $\text{EtCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$ образуется комплекс $[\text{Cu}_4\text{I}_4((p\text{-An})_3\text{As})_4]$ (**5**), выделенный в виде сольвата $\mathbf{5} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ с выходом 82% (Схема 34). Интересно отметить, что с трис(*p*-толил)арсином – $(p\text{-Tol})_3\text{As}$ получается комплекс аналогичного состава (был получен нами по реакции эквимольных количеств CuI и $(p\text{-Tol})_3\text{As}$ в EtCN независимо от исследований группы К. Нака [149]).

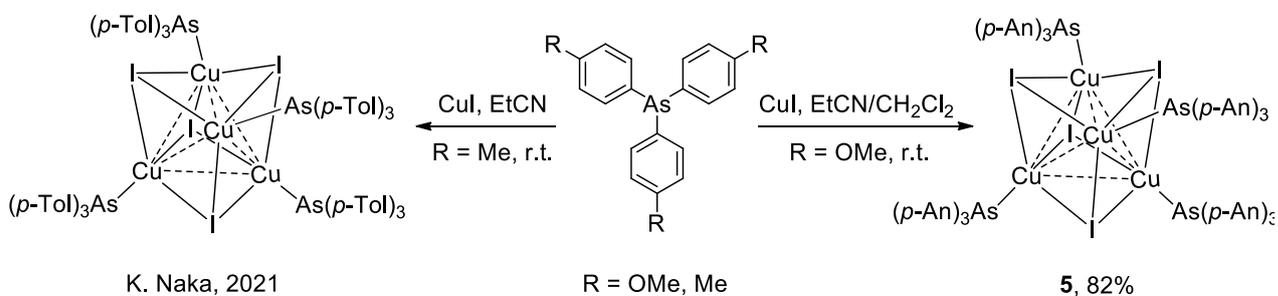


Схема 34. Синтез четырёхъядерных комплексов Cu(I) на основе $(p\text{-An})_3\text{As}$ и $(p\text{-Tol})_3\text{As}$ [149].

Синтезированные комплексы **1–5** представляют собой белые порошки или бесцветные кристаллы, плохо растворимые в EtCN (**1**, **2** и **5**·CH₂Cl₂), *i*-PrCN (**3**) или PhCN (**4**). ИК спектры комплексов **1–5** содержат характерные полосы колебаний координированных ариларсиновых лигандов, тогда как в спектрах комплексов **2–4** присутствуют дополнительные полосы координированных нитрильных со-лигандов ($\nu_{C\equiv N} = 2247\text{--}2279\text{ см}^{-1}$). А в спектре **5**·CH₂Cl₂ присутствует полоса, соответствующая колебаниям связей C–Cl от сольватной молекулы дихлорметана ($\nu_{C-Cl} = 750\text{ см}^{-1}$). По данным термогравиметрии, комплекс **1** термически стабилен до 220°C, в то время как комплексы **2–4** начинают терять нитрильные со-лиганды при 76, 92 и 155°C, соответственно. Соединение **5**·CH₂Cl₂ теряет сольватную молекулу дихлорметана в диапазоне 99–120°C, а начинает разлагаться при температуре выше 210°C.

Молекулярные структуры комплексов **1–5** показаны на Рисунке 13. В основе строения указанных комплексов лежит кубановый [Cu₄(μ_3 -I)₄] фрагмент, в которых атомы меди связаны между собой μ_3 -мостиковыми атомами иода. Также, каждый атом Cu в комплексе **5** координирован (*p*-An)₃As лигандами, а в комплексах **1–4** только три из четырёх атомов Cu координированы Ph₃As (**1** и **4**) или (*p*-An)₃As (**2**, **3**) лигандами, тогда как четвёртый атом металла координирован нитрильным со-лигандом (EtCN в **2**, *i*-PrCN в **3** и PhCN в **4**), либо остаётся некоординированным (как в комплексе **1**). Расстояния Cu–I, Cu–As и Cu–N в полученных соединениях (Таблица 33) сопоставимы с соответствующими значениями для известных кубановых комплексов Cu(I) с асиновыми лигандами [149–151]. Расстояния Cu···Cu в кубановых фрагментах находятся в диапазоне 2.70–2.99 Å, что меньше, либо превышает сумму Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов меди (2.80 Å) [72], указывая на возможные металлофильные взаимодействия, которые в целом характерны для кубановых комплексов Cu(I). Следует отметить, что здесь расстояния Cu···Cu близки к значениям в ранее опубликованных комплексах с третичными асиновыми лигандами (например, 2.70–2.90 Å в [Cu₄I₄(Ph₃As)₄] [149]). Кроме того, данные расстояния у комплекса **5** короче, чем у фосфинового аналога (3.05–3.32 Å в [Cu₄I₄((*p*-An)₃P)₄] [97]). Межмолекулярные взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов **1** и **4** представлены C_{Ph}–H···X (X = I, C_{Ph}), а в комплексах **2** и **3**, C_{Me}–H···X (X = N, O и C_{Ar}) контактами. В кристаллической упаковке **5**·CH₂Cl₂ реализуются межмолекулярные C_{Me}–H···I (3.139 Å), C_{Me}–H···C_{Ar} (2.877 Å) и C–H···π (2.905 Å) контакты. Кроме того, упаковка включает сольватные молекулы CH₂Cl₂, расположенные между молекулами комплекса и связанные с ними слабыми контактами C–H···C_{Ar} (2.872 Å) и C–H···π (2.737 Å).

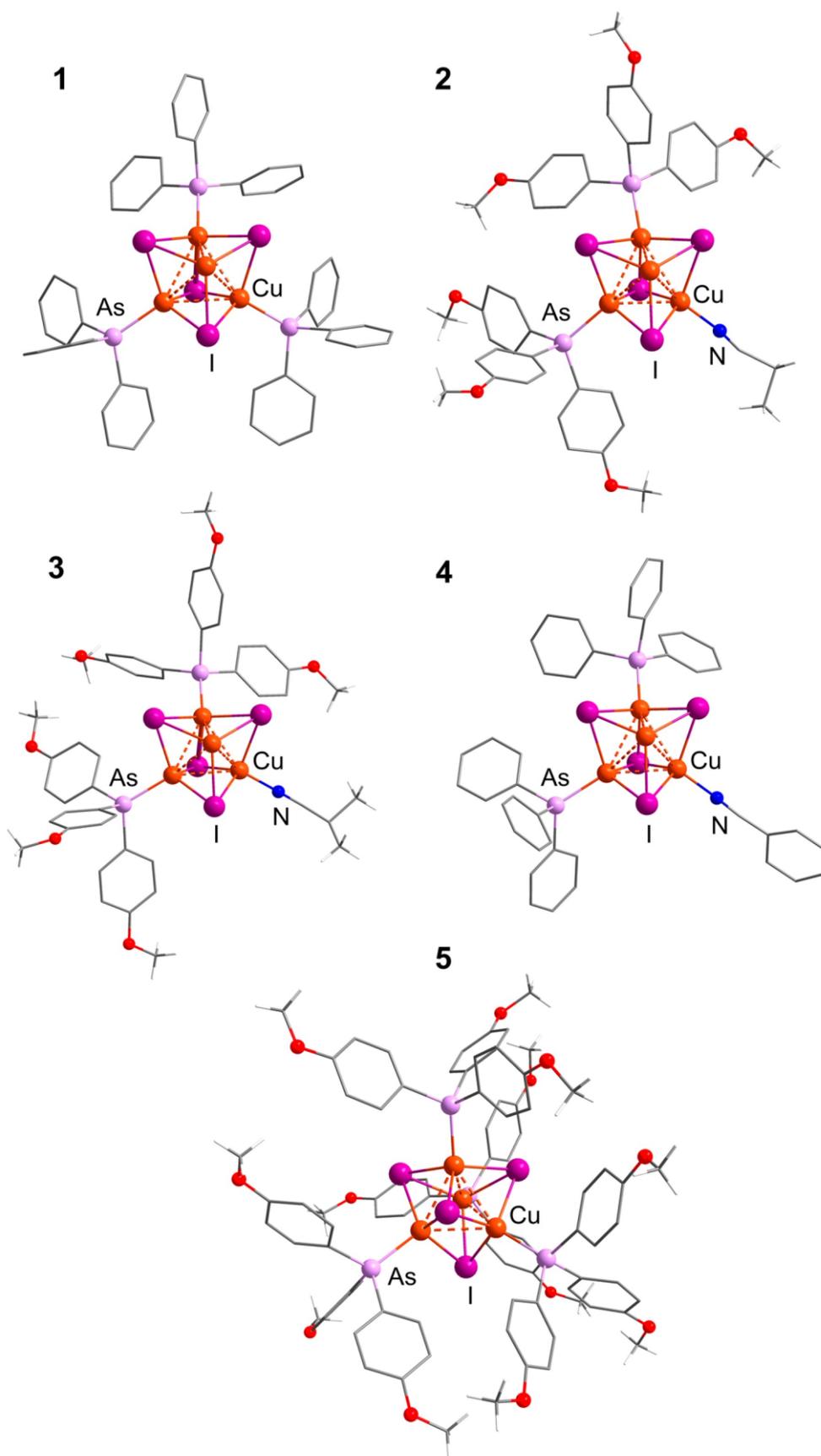


Рисунок 13. Молекулярная структура комплексов 1–5. Атомы H, один арсиновый лиганд в 2–4 и молекулы дихлорметана в 5 не показаны.

Таблица 33. Выбранные межатомные расстояния для соединений **1–5**.

Соединение	Cu...Cu, Å	Cu–I, Å	Cu–As, Å	Cu–N, Å
1	2.745(3)–2.860(2)	2.6311(17)–2.748(2)	2.3669(18)	–
			2.3669(17)	
			2.3807(17)	
2	2.723(2)–2.876(2)	2.6492(18)–2.7349(18)	2.3651(19)	1.988(14)
			2.3675(18)	
			2.3762(18)	
3	2.7010(16)–2.8277(17)	2.6415(13)–2.7516(14)	2.3720(15)	1.991(9)
			2.3743(14)	
			2.3788(15)	
4	2.786(2)–2.949(2)	2.6705(18)–2.7308(17)	2.3781(17)	1.996(10)
			2.3807(19)	
			2.3885(17)	
5 ·CH ₂ Cl ₂	2.7194(18)–2.9899(18)	2.6621(14)–2.7028(14)	2.3670(15)	–
			2.3683(15)	
			2.3730(16)	
			2.3877(15)	

Для оценки ширины оптической энергетической щели (запрещённой зоны), были использованы построения Тауца в энергетическом представлении. Спектры поглощения твёрдых образцов **1–4**, представленные в координатах Тауца, показывают прямые межзонные переходы с шириной запрещённой зоны от 3.05 до 3.11 эВ (Рисунок 14а). Чтобы получить представление об электронном характере запрещённых зон, для соединений **1**, **2** и **4** были проведены DFT расчёты для установления прогнозируемой плотности состояний (DOS) (Рисунок 14б-г). Атомные состояния, которые вносят основной вклад в максимум валентной зоны, принадлежат ядру [Cu₄I₄], в частности 3d-орбиталям атомов Cu и 5p-орбиталям атомов I, тогда как атомные состояния в минимуме зоны проводимости имеют значительный вклад как от лигандов (в бóльшей степени Ph₃As или An₃As, в меньшей – PhCN или EtCN), так и от ядра [Cu₄I₄] (Рисунок 14б-г). В частности, атомные состояния в зоне проводимости комплекса **1** представлены 4s- и 4p-орбиталями атомов Cu, а также 2p-орбиталями атомов C. Рассчитанная ширина запрещенной зоны для **1** составляет 2.188 эВ. Недооценку значения ширины запрещённой зоны (экспериментальное значение – 3.07 эВ) можно объяснить ошибкой делокализации, которая является общей проблемой функционала GGA-PBE. Результаты расчётов DFT

предсказывают, что эмиссия комплексов **1**, **2** и **4** обусловлена $^3(M+X)LCT$ или 3CC переходами. Учитывая схожую структуру **1–5**, а также схожие профили поглощения **1–4** (Рисунок 14а), можно ожидать, что и для комплексов **3** и **5** будет характерна эмиссия $^3(M+X)LCT$ или 3CC -типа.

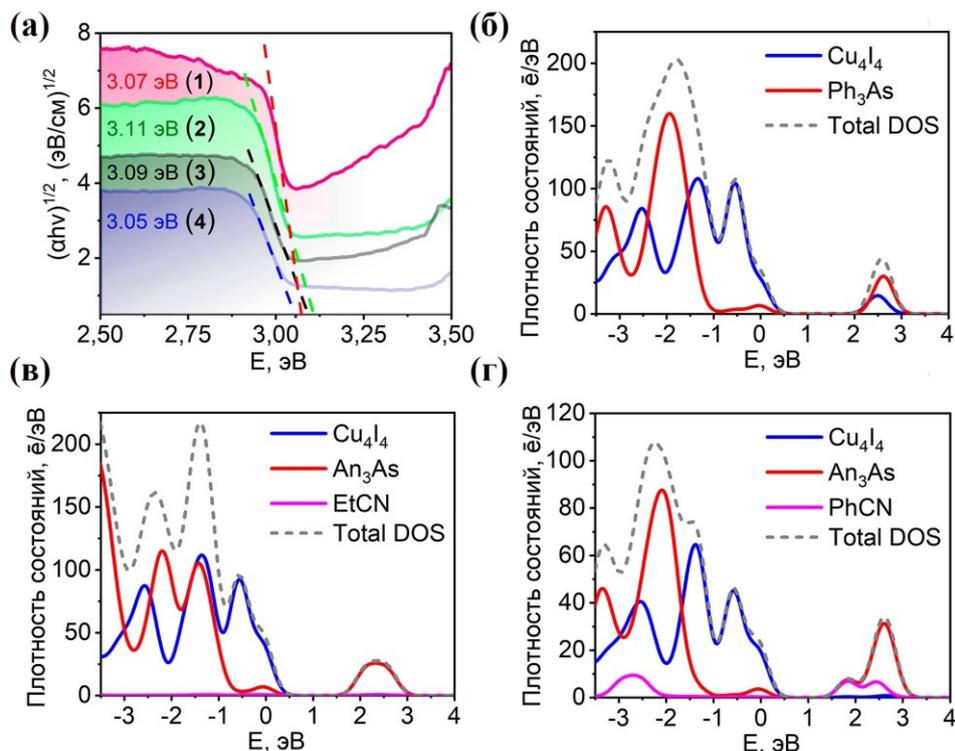


Рисунок 14. (а) Спектры поглощения **1–4** в координатах Тауца и значения ширины запрещённой зоны. Плотности состояний (DOS) для комплексов **1** (б), **2** (в) и **4** (г).

При облучении УФ светом при 298 К поликристаллические образцы комплексов **1–5** проявляют яркую жёлто-зелёную фосфоресценцию. Их основные фотофизические характеристики приведены в Таблице 34, а спектры эмиссии и возбуждения показаны на Рисунке 15. Спектры эмиссии **1–5** демонстрируют широкие полосы с $\lambda_{\max} = 546–565$ нм и полушириной около 125 нм. Спектры возбуждения так же представляют собой широкие полосы в диапазоне 300–425 нм, с максимумами при 340–375 нм. Квантовые выходы фотолюминесценции **1–5** варьируются от 35 до 98%, что является достаточно высокими значениями среди ранее опубликованных кубановых комплексов Cu(I) с арасиновыми лигандами [149–151]. При 298 К соединения **1–5** демонстрируют моноэкспоненциальный спад эмиссии с короткими временами жизни 4,1–4,86 мкс. Соответствующие константы скорости излучательного процесса достигают высоких значений: $k_r(298 \text{ K}) = \Phi_{PL(298K)}/\tau_{298K} = (0,9–2,1) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Таблица 34), что указывает на очень быструю фосфоресценцию при комнатной температуре. Следует отметить, что данные значения сопоставимы с таковыми

для наиболее эффективных эмиттеров, используемых в PhOLED (фосфоресцентные OLED) устройствах.

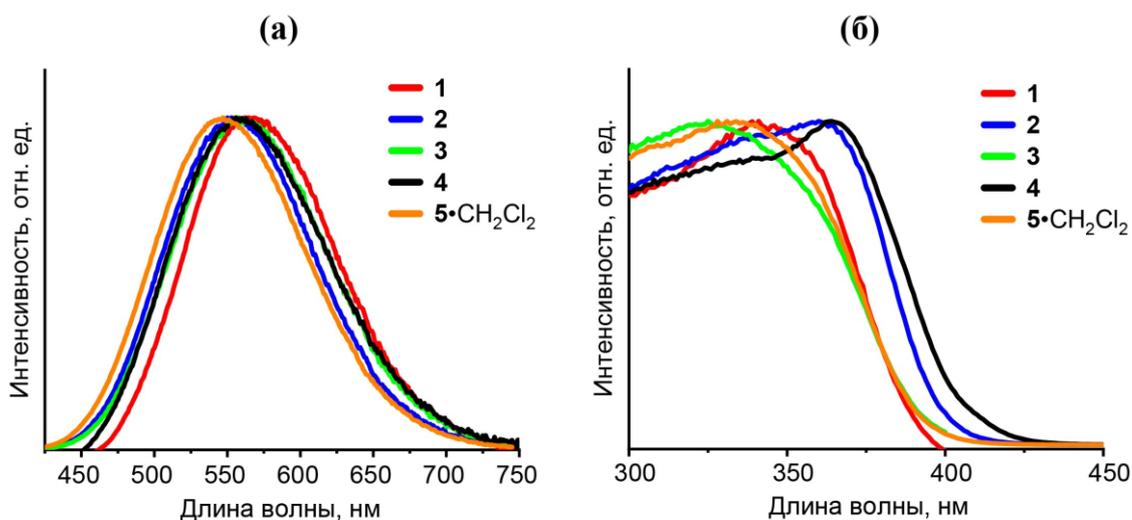


Рисунок 15. Спектры эмиссии (а) и возбуждения (б) комплексов 1–5 при 298 К. Спектры эмиссии записаны при $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм (для 1–4) и 320 нм (для 5).

Таблица 34. Эмиссионные свойства комплексов 1–5 при 298 и 77 К.

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

^a $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм (1–3); ^b $\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм (4); ^c $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм (5); ^dКонстанта скорости излучательного процесса: $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{PL}}/\tau$.

Интересно отметить, что температурно-зависимое поведение комплексов 1–3 и 5·CH₂Cl₂ оказалось отличным от поведения комплекса 4. В температурном диапазоне 77–298 К спектры комплексов 1–3 и 5·CH₂Cl₂ демонстрируют однополосную эмиссию (Рисунок 16) и тем самым отличаются от кубановых Cu₄I₄ комплексов с N- и P-лигандами, которые обычно обладают двухполосной эмиссией [97, 168]. При постепенном охлаждении от 298 до 77 К максимумы эмиссии 1–3 и 5·CH₂Cl₂ смещаются в сторону бóльших длин волн на 13–30 нм (Рисунок 16), что приводит к заметному изменению цвета эмиссии (особенно это заметно для комплекса 1, люминесценция которого меняется с жёлтой на оранжевую, см. Рисунок 16е).

Напротив, при охлаждении с 298 до 150 К полоса эмиссии комплекса **4** батохромно смещается на 26 нм, а при дальнейшем охлаждении до 77 К – расщепляется на высоко- и низкоэнергетические компоненты (далее ВЭ- и НЭ-полосы) с максимумами при 425 и 580 нм, соответственно (Рисунок 16д). В результате цвет эмиссии **4** сначала меняется с жёлтого на оранжевый, а затем становится почти белым (Рисунок 16е). Кроме того, для ВЭ-полосы эмиссии наблюдается вибронная структура (Рисунок 16д), соответствующая колебаниям С=С ароматических колец Ph₃As и PhCN лигандов.

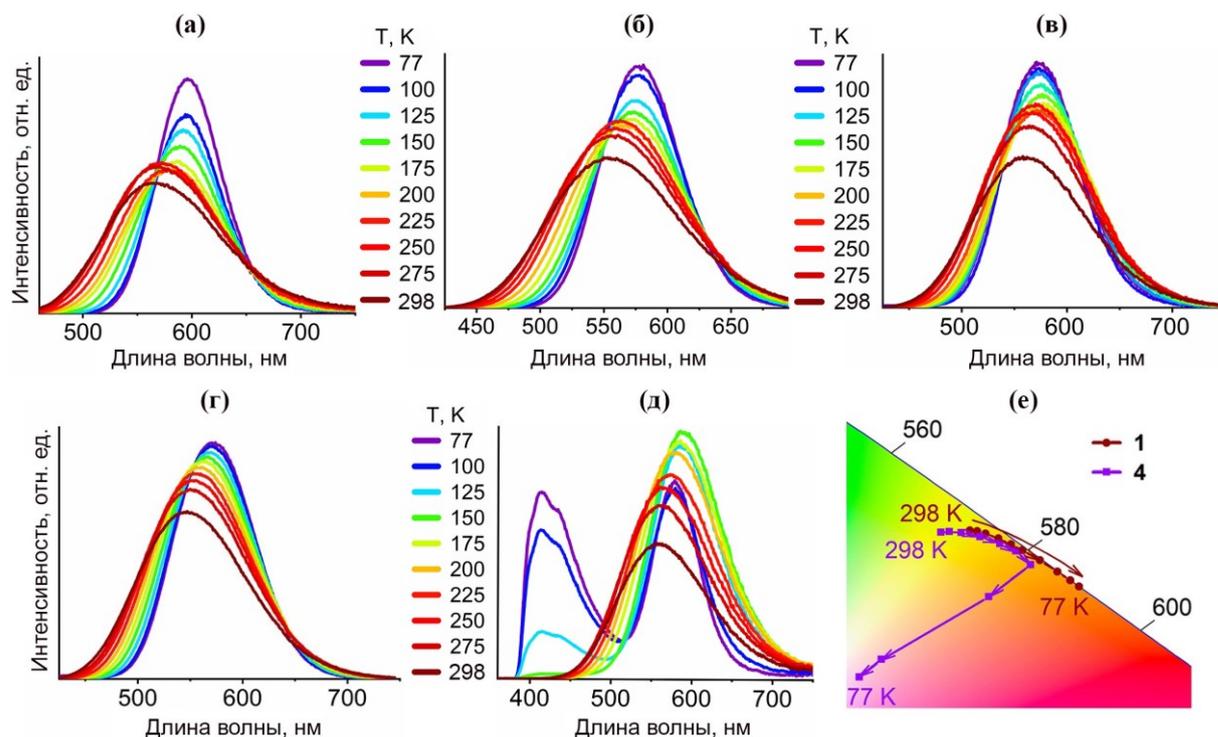


Рисунок 16. Спектры эмиссии, записанные при 77–298 К: **1** (а), **2** (б), **3** (в), **5** (г) ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм) и **4** (д) ($\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм); (е) Динамика изменения цвета эмиссии **1** и **4** при охлаждении с 298 до 77 К на диаграмме цветности.

При переходе от 298 до 77 К времена жизни ФЛ **1–5** возрастают примерно в 1.2–4.1 раза (Таблица 34). Записанные для комплексов **1–4** температурные зависимости времён жизни эмиссии $\tau(T)$ (Рисунок 17) явно исключают термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) [169] в качестве механизма эмиссии и указывают на её фосфоресцентный характер во всём диапазоне температур (77–298 К). Кривая температурной зависимости $\tau(T)$ для НЭ-полосы эмиссии комплекса **4** напоминает таковые для соединений **1–3** (Рисунок 17), в то время как ВЭ-полоса имеет другую зависимость $\tau(T)$ (Рисунок 17б) с более длительным временем жизни 18.5 мкс (для НЭ-полосы $\tau_{77\text{K}} = 9.2$ мкс). Сравнивая эти факты с литературными данными [98, 168, 170] и результатами DFT расчётов, можно заключить, что эмиссия комплексов **1–3** и **5** относится

к фосфоресценции кластер-центрированного (^3CC) типа, тогда как НЭ-полоса комплекса **4** обусловлена фосфоресценцией из ^3CC состояния, а ВЭ-полоса возникает за счёт фосфоресценции из состояния $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$.

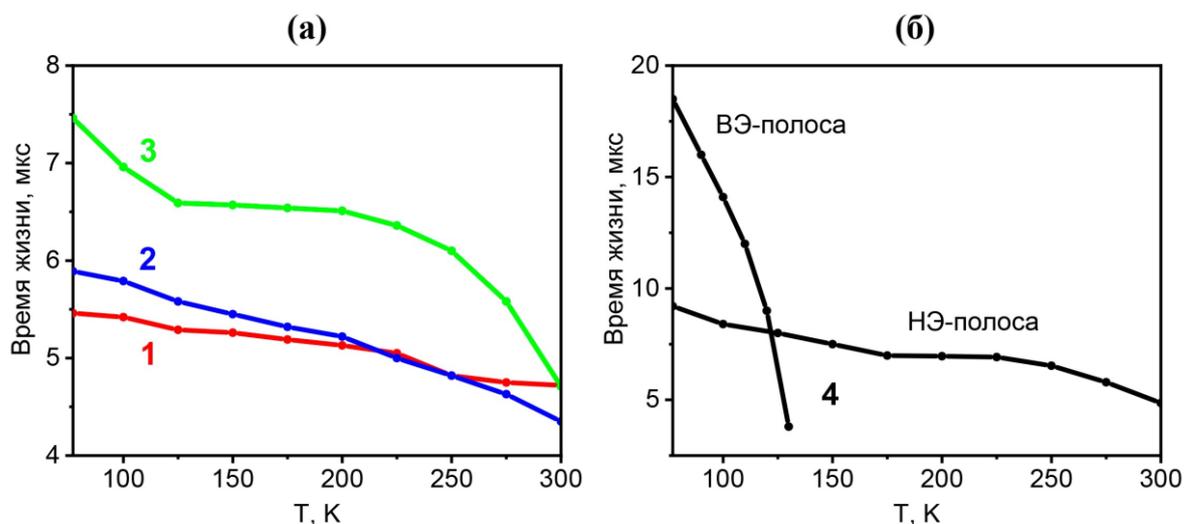


Рисунок 17. Кривые температурной зависимости времён жизни ФЛ для **1–3** (а) и **4** (б) ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ нм}$).

Интересно, что комплекс **1** и его ранее описанный в литературе аналог $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_4]$ [133, 149] демонстрируют совершенно разные эмиссионные свойства, несмотря на схожую структуру (Рисунок 18). Формальное удаление одного Ph_3As лиганда из комплекса $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_4]$ приводит к сокращению времени жизни ФЛ до 4.7 мкс, а также к почти двухкратному увеличению значения квантового выхода (с 50 до 98%). Как следствие, константа скорости процесса фосфоресценции комплекса **1** ($k_r(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0) = 2,1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$) примерно в 4 раза выше, чем в $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_4]$ ($k_r(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0) = 0,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$).

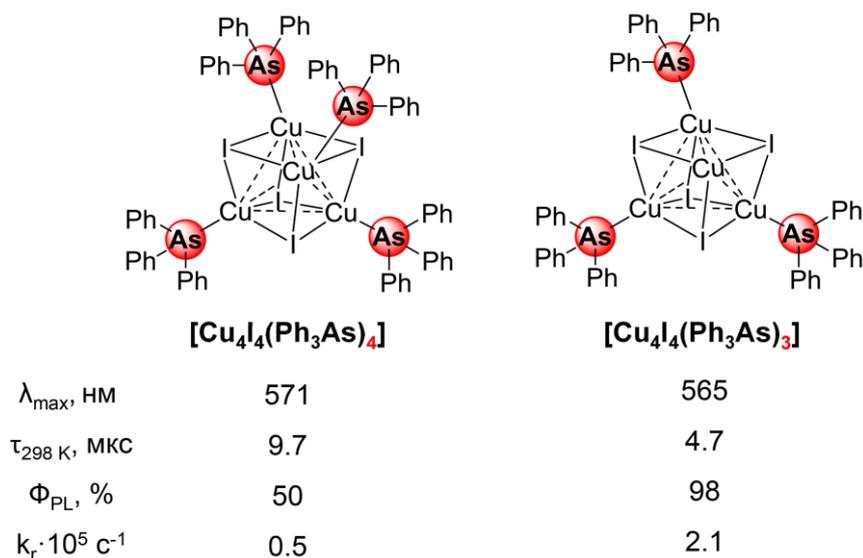


Рисунок 18. Сравнение эмиссионных свойств $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_3]$ (**1**) и недавно опубликованного [149] комплекса $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_4]$.

Для того чтобы продемонстрировать возможность практического применения полученных соединений в оптоэлектронике, нами был выбран комплекс **1** в качестве «жёлтого» люминофора для изготовления на его основе жёлтых и белых светодиодов. Жёлтый светодиод был сконструирован с использованием коммерчески доступных УФ-светодиодов в качестве источника накачки и собственно комплекса **1**. Яркость УФ-светодиода составляет 145.2 кд/м^2 при напряжении 6 В, тогда как яркость жёлтого светодиода при том же напряжении достигла 1955 кд/м^2 , подтверждая отличные эмиссионные характеристики комплекса **1** (Рисунок 19).

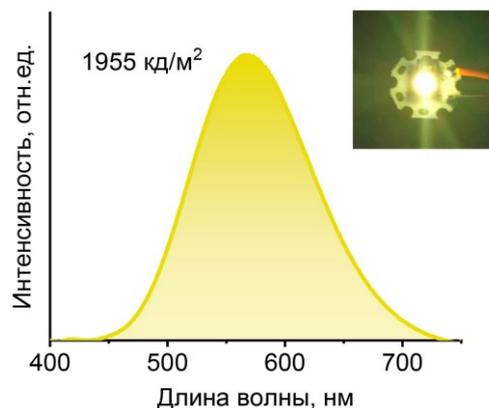


Рисунок 19. Спектр эмиссии жёлтого светодиода на основе комплекса **1**. На вставке показано фото работающего устройства.

Спектр эмиссии, записанный для белого светодиода, охватывает весь видимый диапазон с максимумами на 390 и 565 нм, соответствующими УФ-источнику и люминесценции комплекса **1** (Рисунок 20а). Примечательно, что координаты цветности CIE 1931 результирующего света (0.32; 0.33) соответствует белому цвету с температурой 6100 К. Как показано на Рисунке 20в, при увеличении напряжения, яркость белого светодиода быстро возрастает с 69 до 275 кд/м^2 . Спектральные кривые сохраняют ту же картину, что указывает на то, что показатели цветности CIE остаются в белой области.

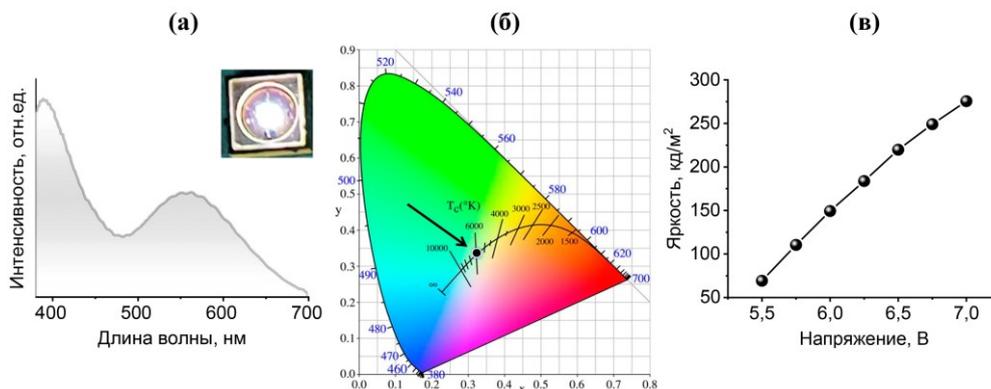


Рисунок 20. (а) Спектр эмиссии белого светодиода на основе комплекса **1**. На вставке показано фото работающего устройства; (б) Диаграмма цветности белого светодиода (белый цвет, 0.32; 0.33); (в) График зависимости яркости светодиода от напряжения.

Помимо отличных люминесцентных характеристик, комплексы **1–3** оказались эффективными сцинтилляторами, работающими в широком диапазоне мощностей поглощённых доз рентгеновского излучения (от 0 до 641.1 мкГр·с⁻¹). Для изучения возможности их практического применения, систематически измерялись: рентгенолюминесценция (РЛ), линейный отклик, предел обнаружения и световыход. При воздействии рентгеновского излучения в диапазоне мощностей доз от 75.1 до 641.1 мкГр·с⁻¹, поликристаллические образцы комплексов **1–3** демонстрируют интенсивное жёлто-зелёное свечение с максимумами от 568 до 577 нм (Рисунок 21). Стоит отметить, что спектры рентгенолюминесценции **1–3** смещены в сторону больших длин волн на 6–15 нм относительно соответствующих спектров ФЛ (Рисунок 21г).

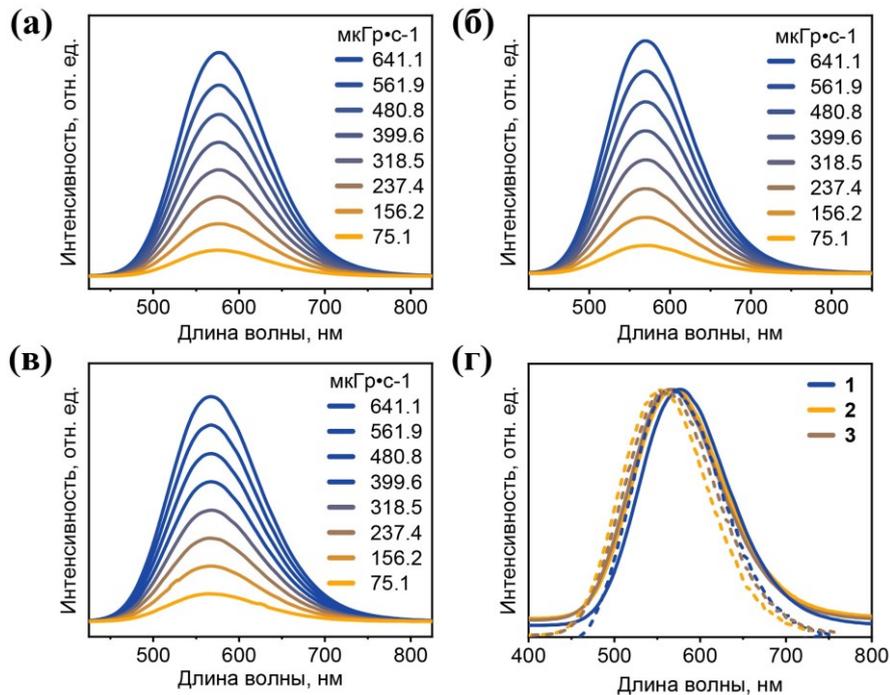


Рисунок 21. Спектры РЛ комплексов **1** (а), **2** (б) и **3** (в) в диапазоне мощностей доз 75.1–641.1 мкГр·с⁻¹; (г) Спектры ФЛ (пунктирные линии) и РЛ (сплошные линии) для **1–3**.

Световыходы для комплексов **1–3** были измерены относительно традиционных коммерчески доступных сцинтилляторов, таких как Се:LUAG и Се:GAGG (Рисунок 22). Для комплекса **1** световыход составляет около 15000 фотонов/МэВ, что превосходит некоторые ранее описанные в литературе органо-неорганические галогениды металлов, например (EDBE)PbCl₄ (9000 фотонов/МэВ) [171], [Rb(18-краун-6)]₂Cu₄I₆ (10600 фотонов/МэВ) [172], (PEA)₂PbBr₄ (7600 фотонов/МэВ) [173]. Световыходы комплексов **2** и **3** при той же мощности дозы рентгеновского излучения (318.5 мкГр·с⁻¹) оказались несколько ниже (8600 и 11600 фотонов/МэВ, соответственно), чем у комплекса **1** (Рисунок 22). Стоит отметить, что для всех соединений наблюдаются практически идеальные

линейные зависимости интенсивности РЛ от мощности дозы рентгеновского излучения (Рисунок 22в).

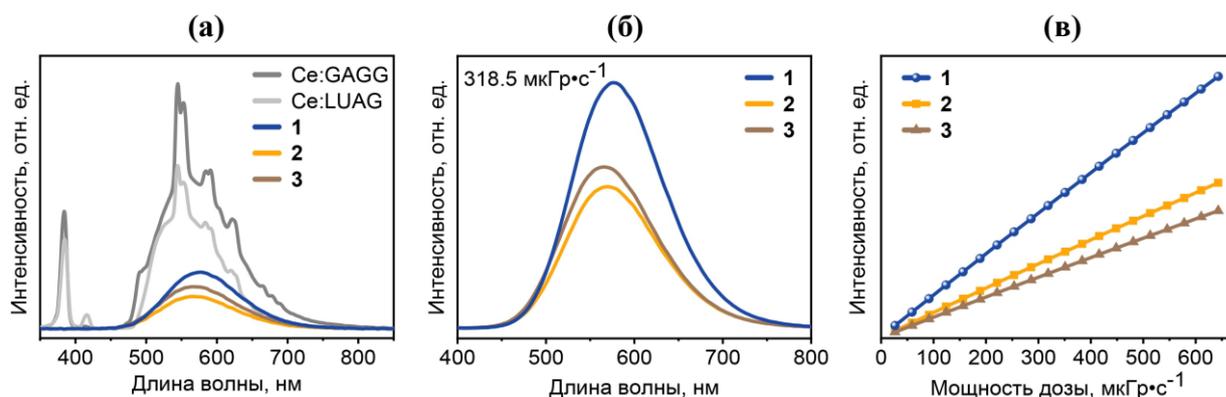


Рисунок 22. (а) Спектры РЛ 1–3 и коммерческих сцинтилляторов для сравнения световых выходов; (б) Спектры РЛ 1–3 при одной мощности дозы ($318.5 \text{ мкГр} \cdot \text{с}^{-1}$); (в) График зависимости интенсивности РЛ от мощности дозы рентгеновского излучения (от 26.4 до $641.1 \text{ мкГр} \cdot \text{с}^{-1}$).

Чтобы лучше понять сцинтилляционную чувствительность комплекса 1 (похожая ситуация наблюдается для комплексов 2 и 3) к различному соотношению доз рентгеновского излучения, был измерен сцинтилляционный отклик в зависимости от времени (Рисунок 23, на примере комплекса 1). Кроме этого, были измерены сцинтилляционные отклики с переменной мощностью дозы в диапазоне от 26.4 до $641.1 \text{ мкГр} \cdot \text{с}^{-1}$. Временной интервал между включением и выключением источника рентгеновского излучения (~ 10 секунд) приводил к ступенчатому увеличению фототока при различных дозах рентгеновского излучения, показывая «эффект переключения», соответствующий линейной зависимости, напоминающей таковую для интенсивности РЛ от мощности дозы рентгеновского излучения (Рисунок 23).

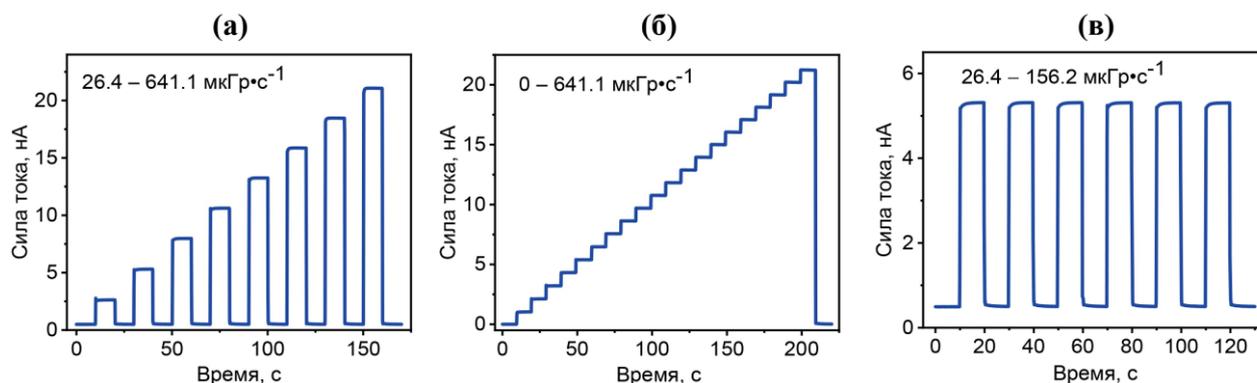


Рисунок 23. Временной отклик, измеренный для комплекса 1 при переменной (а), ступенчатой (б) и постоянной (в) мощности дозы.

Примечательным является факт, что независимо от того, возрастало ли рентгеновское излучение непрерывно или импульсами, фототоки имели стабильный отклик, что подразумевает высокую устойчивость комплексов **1–3** к рентгеновскому излучению, что очень важно для практических приложений. Чтобы убедиться в этом, мы проверили стабильность временного отклика путём циклического переключения интенсивности рентгеновского излучения с низкого значения на высокое (Рисунки 23в и 24а), при этом не наблюдалось какого-либо заметного дрейфа фототока.

Кроме того, предел обнаружения рентгеновского излучения для комплекса **1**, рассчитанный по соотношению сигнал/шум, равному 3, может быть всего $18.1 \text{ нГр}\cdot\text{с}^{-1}$, что почти в 300 раз ниже мощности дозы, требуемой в настоящее время для медицинской рентгенодиагностики ($5.5 \text{ мкГр}\cdot\text{с}^{-1}$). Комплексы **2** и **3** также продемонстрировали отличные показатели, с самыми низкими пределами обнаружения 37.1 и $34.7 \text{ нГр}\cdot\text{с}^{-1}$, соответственно (Рисунок 24).

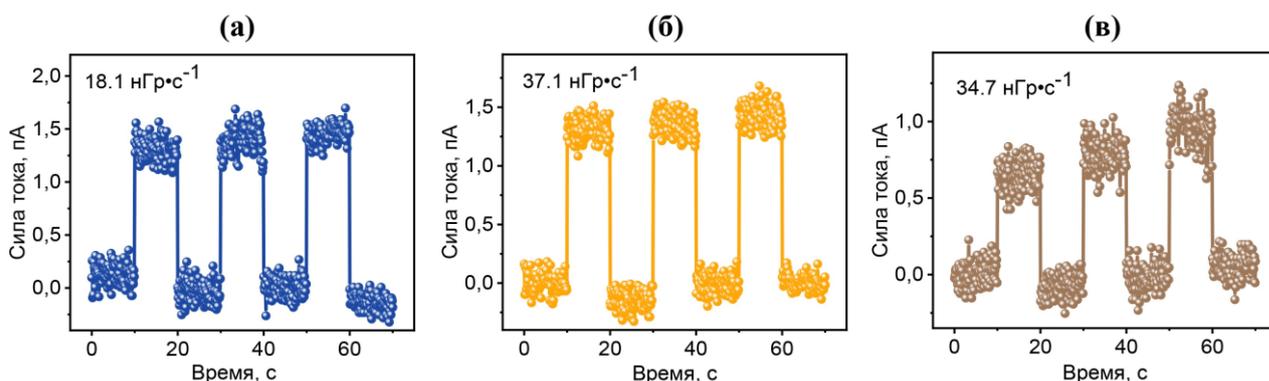


Рисунок 24. Пределы обнаружения рентгеновского излучения комплексов **1** (а), **2** (б) и **3** (в).

И наконец, для того чтобы подчеркнуть возможность практического применения синтезированных соединений, мы использовали комплекс **1** в качестве сцинтилляционного материала для рентгеновской визуализации. После пропускания рентгеновского излучения через образцы комплекса **1** и прохождения через специально изготовленные медные пластины с помощью камеры или ПЗС-матрицы можно получить требуемое изображение. На Рисунке 25 показаны: медные листы в форме латинских букв, составленных в виде слова «PEACE» (т.е. «МИР») и чёткое изображение «МИР» на ПЗС-матрице.



Рисунок 25. Фото медных листов в виде латинских букв (*выше*) и их изображение на ПЗС-матрице (*ниже*), полученное на основе комплекса **1**.

3.1.2. Одномерные цепочечные КП Cu(I) с трифениларсином и N^N-дитопными со-лигандами

Нами были получены 1D координационные полимеры $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2(4,4'\text{-Bipy})]_n$ и $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2(\text{Pyz})]_n \cdot \text{MeCN}$ (4,4'-Bipy – 4,4'-бипиридин, **6**; Pyz – пиазин, **7**·MeCN). При комнатной температуре данные полимеры проявляют короткоживущую ТАЗФ ($\tau = 2.3$ мкс и 3.2 мкс) с квантовыми выходами до 45% [174]. Выбор 4,4'-бипиридина и пиазина в качестве N^N-дитопных со-лигандов объясняется тем, что они давно и успешно используются в синтезе люминесцентных координационных полимеров меди(I) [29, 76, 77, 81].

Наши эксперименты показали, что взаимодействие CuI, Ph₃As и L (4,4'-Bipy или Pyz), взятых в соотношении 1:2:1.5, при комнатной температуре приводит к образованию вышеупомянутых КП **6** и **7**·MeCN с выходами 90 и 88%, соответственно (Схема 35). Следует отметить, что варьирование мольного соотношения CuI/Ph₃As/L может приводить к разным продуктам реакции. Так, использование соотношения CuI/Ph₃As/L = 1 : 1 : 1 неизменно приводило к ранее описанному в литературе [133, 147–149] четырёхъядерному кубановому комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Ph}_3\text{As})_4]$, а при соотношениях 1 : 1 : 2 или 1 : 2 : 2 получался 2D КП $[\text{Cu}_2\text{I}_2(4,4'\text{-Bipy})_2]_n$, полученный ранее в работе [29].

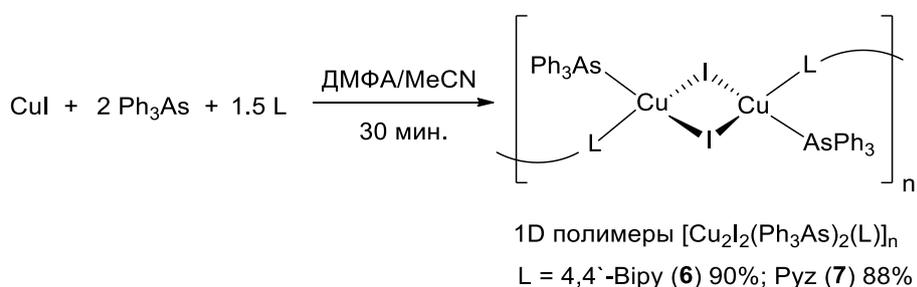


Схема 35. Синтез люминесцентных КП Cu(I) на основе трифениларсина и N^N-дитопных со-лигандов (L).

Соединения **6** и **7·MeCN** представляют собой мелкокристаллические порошки, устойчивые на воздухе, плохо растворимые в ДМФА и ДМСО. Фазовая чистота образцов подтверждена данными РФА, а состав – элементным анализом. В ИК спектрах **6** и **7·MeCN** присутствуют характеристические полосы Ph_3As лигандов и N^-N со-лигандов, а в спектре **7·MeCN** имеется дополнительная полоса, соответствующая колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ групп от сольватных молекул ацетонитрила ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2251 \text{ см}^{-1}$). Согласно данным ТГА, соединение **6** термически стабильно до 240°C , а соединение **7·MeCN** теряет сольватные молекулы MeCN при температуре около 80°C , после чего сохраняет стабильность вплоть до 200°C .

По данным РСА, КП **6** и **7·MeCN** кристаллизуются в пространственных группах $P\bar{1}$ и $P2_1/n$, соответственно. Строение этих КП практически одинаково и представляет собой одномерные цепочки, содержащие плоские ромбоидные $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ фрагменты, которые связаны между собой 4,4'-Виру или Пуз со-лигандами через $\text{Cu}-\text{N}$ связи (Рисунок 26).

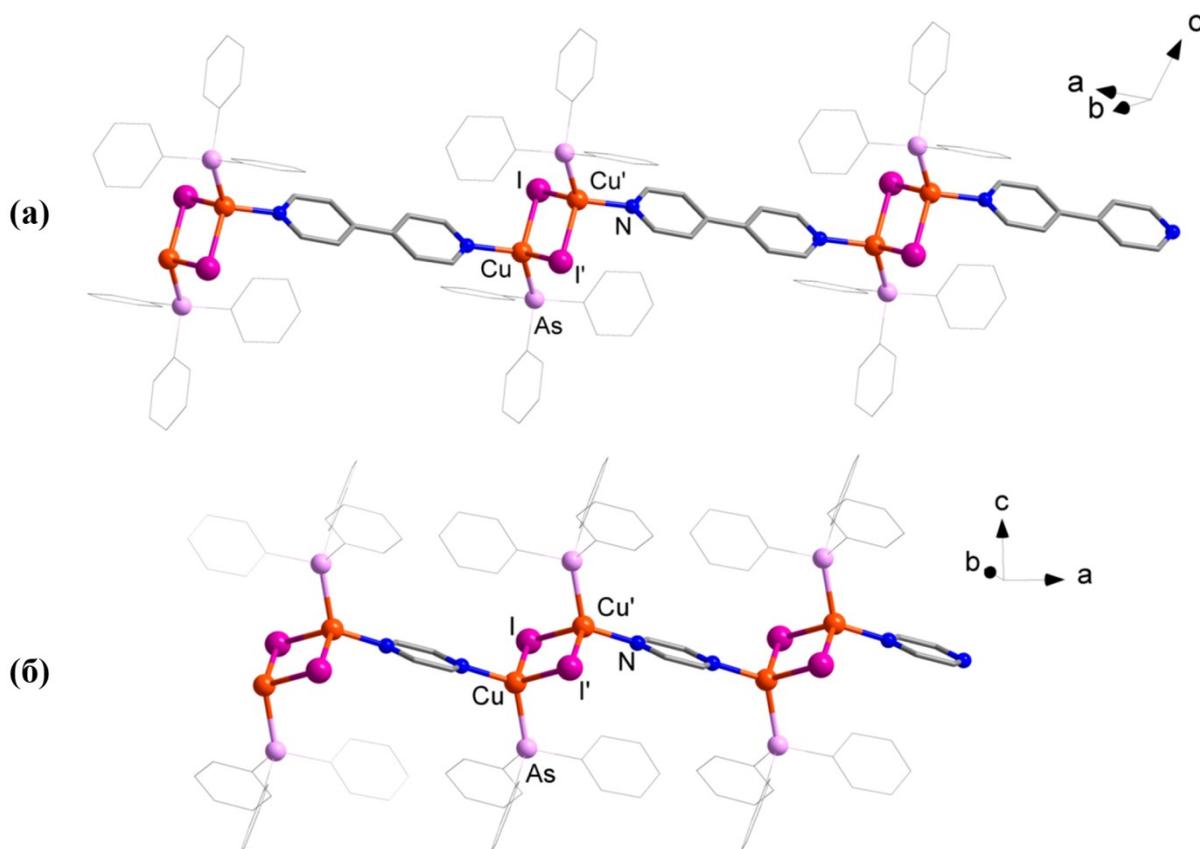


Рисунок 26. Строение фрагмента 1D КП **6** (а) и **7·MeCN** (б) (атомы Н и молекулы MeCN не отображены, фенильные кольца показаны тонкими линиями).

Каждый атом Cu координирован Ph_3As лигандом и двумя атомами иода, принимая, таким образом, искажённое тетраэдрическое окружение $[\text{Cu}@\text{NI}_2\text{As}]$ ($\tau_4 = 0.91$ и 0.92 [175] для КП **6** и **7·MeCN**, соответственно). Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в ромбоидных $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$

фрагментах составляют 2.8912(6) Å в **6** и 3.0397(11) Å в **7·MeCN**, что превышает сумму Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов меди (2.80 Å) [72]. По этой причине металлофильные взаимодействия маловероятны. Стоит заметить, что наблюдаемые расстояния Cu···Cu короче, чем у известных КП с трифенилфосфином (3.148 Å в [Cu₂I₂(Ph₃P)₂(4,4'-Bipy)]_n [76] и 3.233 Å в [Cu₂I₂(Ph₃P)₂(Pyz)]_n [77]), но в целом, соединения **6** и **7·MeCN** изоструктурны своим фосфиновым аналогам. Длины связей Cu–As, Cu–I и Cu–N, а также величины углов (Таблица 35) близки к соответствующим значениям для известных координационных полимеров Cu(I) [7, 76–78, 176]. Кристаллическая упаковка КП **6** характеризуется слабыми π–π-стэкинг взаимодействиями (C_g–C_g ~ 3.966 Å) между находящимися в разных полимерных цепочках фенильными кольцами от Ph₃As лигандов. В кристаллической упаковке **7·MeCN** сольватные молекулы ацетонитрила расположены между цепочками и связаны с ними слабыми контактами C_{Me}–H···C_{Ph} (2.853 и 2.881 Å).

Таблица 35. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) для соединений **6** и **7·MeCN**.

6			
Cu–As	2.3697(4)	N–Cu–As	116.86(6)
Cu–I	2.6353(4)	N–Cu–I	106.94(6)
Cu–I'	2.6986(4)	N–Cu–I'	104.48(6)
Cu–N	2.060(2)	As–Cu–I	111.20(1)
I–Cu–I'	114.37(1)	As–Cu–I'	103.04(1)
Код симметрии: (°) 1–x, 1–y, 2–z.			
7·MeCN			
Cu–As	2.3700(7)	N–Cu–As	119.87(10)
Cu–I	2.6578(7)	N–Cu–I	107.07(12)
Cu–I'	2.6684(7)	N–Cu–I'	109.00(12)
Cu–N	2.056(3)	As–Cu–I	106.51(3)
I–Cu–I'	110.40(2)	As–Cu–I'	103.83(3)
Код симметрии: (°) 1–x, 1–y, 1–z.			

При комнатной температуре под действием УФ, твёрдые образцы КП **6** и **7·MeCN** проявляют интенсивную фотолюминесценцию. Спектры их эмиссии и возбуждения представлены на Рисунке 27, а фотофизические характеристики при 300 и 77 К приведены

в Таблице 36. Как видно из этих данных, спектры ФЛ для **6** и **7·MeCN** представлены широкими полосами с максимумами эмиссии на 530 и 605 нм, соответственно. Широкие профили полос эмиссии и возбуждения указывают на ФЛ, связанную с переносом заряда. Квантовые выходы фотолюминесценции составляют 45% и 21%. Более низкий квантовый выход у КП **7·MeCN**, по-видимому, связан с процессами безызлучательной релаксации ввиду присутствия в структуре сольватных молекул MeCN.

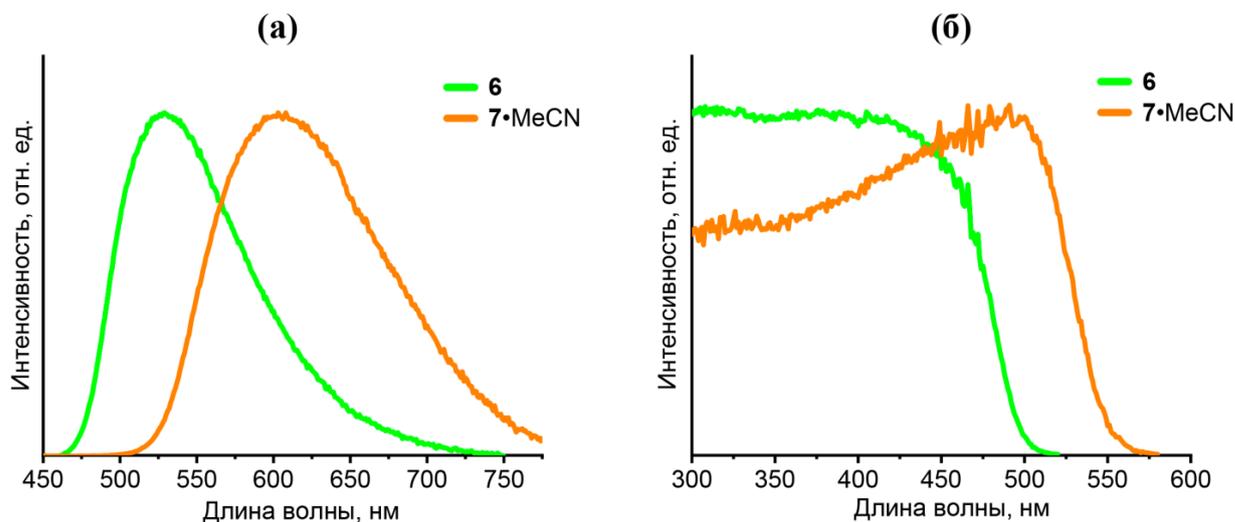


Рисунок 27. Спектры эмиссии (а) ($\lambda_{ex} = 400$ нм) и возбуждения (б) **6** ($\lambda_{em} = 560$ нм) и **7·MeCN** ($\lambda_{em} = 625$ нм) при 300 К.

Таблица 36. Фотофизические характеристики КП **6** и **7·MeCN** при 300 и 77 К.

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

^a $\lambda_{ex} = 400$ нм; ^b $\lambda_{ex} = 500$ нм; ^cОценено путём аппроксимации данных $\tau(T)$ кривых (Рисунок 29) по уравнению 1.

Температурно-зависимые спектры ФЛ показаны на Рисунке 28. При охлаждении образцов до 77 К, максимум полосы эмиссии для соединения **7·MeCN** смещается в длинноволновую область на 20 нм (Рисунок 28б), что сопровождается заметным изменением цвета люминесценции с оранжевого на красный. Вместе с тем, максимум эмиссии КП **6** батохромно смещается всего на 5 нм, таким образом, данное соединение не обладает выраженным термохромизмом люминесценции (Рисунок 28а).

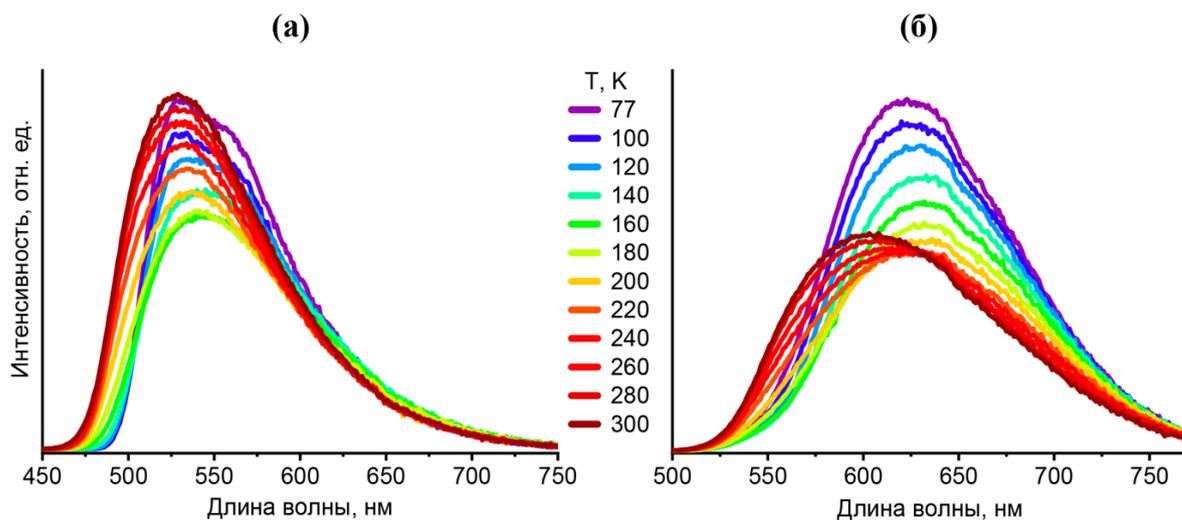


Рисунок 28. Температурно-зависимые спектры эмиссии **6** (а) и **7·MeCN** (б) ($\lambda_{ex} = 400$ нм).

В температурном диапазоне 77–300 К кинетика затухания люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер. При 300 К, времена жизни ФЛ для соединений **6** и **7·MeCN** составляют 2.3 и 3.2 мкс, соответственно. Константы скорости излучательного процесса ($k_r(300\text{ К}) = \Phi_{PL(300\text{ К})}/\tau_{300\text{ К}}$) принимают значения $1,96 \cdot 10^5$ и $0,66 \cdot 10^5\text{ с}^{-1}$ для КП **6** и **7·MeCN**. Стоит отметить, что изоструктурный КП на основе трифенилфосфина, $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2(4,4'\text{-Viру})]_n$ демонстрирует меньшее значение $k_r(300\text{ К}) = 0,58 \cdot 10^5$ [77]. По-видимому, это обусловлено большим СОВ атома мышьяка ($\zeta_1 = 1202\text{ см}^{-1}$) [177] в результате чего ускоряется процесс интеркомбинационной конверсии, которая в значительной степени определяет общее время эмиссии. При переходе от 300 до 77 К, времена жизни ФЛ соединений **6** и **7·MeCN** существенно возрастают до 55 и 38 мкс, соответственно.

Смещение максимума волны эмиссии в длинноволновую область при охлаждении и увеличение на порядок времён жизни ФЛ указывают на то, что эмиссия обусловлена фосфоресценцией, либо ТАЗФ. Для более подробного изучения возможного механизма эмиссии, были записаны температурные зависимости времён жизни эмиссии $\tau(T)$ (Рисунок 29). Данные $\tau(T)$ кривые были аппроксимированы по известному уравнению, описывающему ТАЗФ (Уравнение 1) [178].

$$\tau(T) = \left(3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)\right) / \left(\frac{3}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_S} \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)\right)$$

Уравнение 1.

В данном уравнении τ_S и τ_T обозначают времена жизни синглетного (S_1) и триплетного (T_1) возбуждённых состояний, соответственно. $\Delta E(S_1 - T_1)$ – энергетический

зазор между S_1 и T_1 состояниями, а k_B – константа Больцмана. По этому уравнению, энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$ для соединений **6** и **7**·MeCN составляет 1016 и 807 см^{-1} , соответственно. Такие значения $\Delta E(S_1-T_1)$ находятся в допустимом диапазоне ($< 1500 \text{ см}^{-1}$), достаточном для обратной интеркомбинационной конверсии ($T_1 \rightarrow S_1$) при комнатной температуре и, следовательно, для проявления ТАЗФ [169, 179].

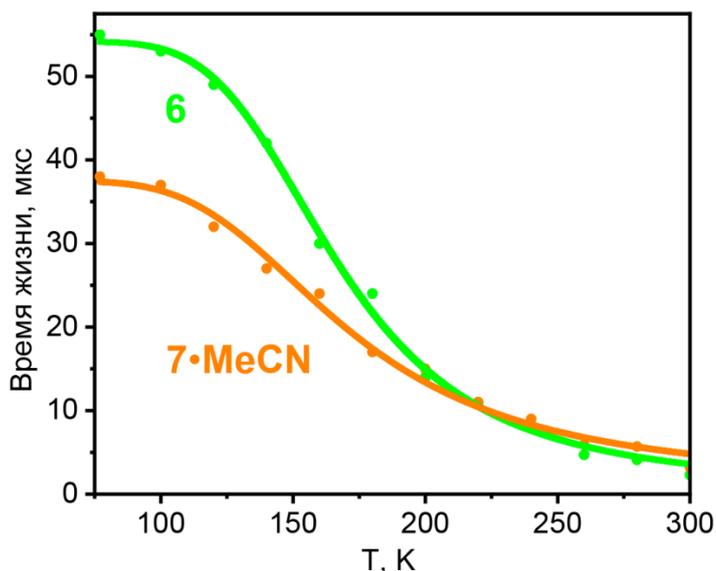


Рисунок 29. Кривые температурной зависимости времён жизни ФЛ **6** и **7**·MeCN ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ нм}$).

Кривые температурных зависимостей времён жизни эмиссии $\tau(T)$ для **6** и **7**·MeCN показывают характерный для ТАЗФ профиль, а именно:

- 1) На участке от 77 до 110 К времена жизни ФЛ меняются незначительно, эмиссия обусловлена только фосфоресценцией.
- 2) При дальнейшем повышении температуры, за счёт обратной интеркомбинационной конверсии ($T_1 \rightarrow S_1$), вклад в общую эмиссию начинает вносить ТАЗФ, что приводит к резкому уменьшению времён жизни ФЛ.
- 3) Кривые $\tau(T)$ выходят на плато уже при 300 К – на этом участке эмиссия обусловлена только ТАЗФ.

Принимая во внимание, что биядерные комплексы Cu(I), содержащие $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ фрагменты, обычно демонстрируют ТАЗФ из $^1(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ состояний, а фосфоресценцию из состояний $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ -типа [22, 169, 179], подобное справедливо и для КП **6** и **7**·MeCN.

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

В данном разделе представлена серия галогенидных биядерных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$, X = Cl (**8**), Br (**9**), I (**10**) и катионный комплекс

$[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**11**), где в качестве As,N-лиганда выступает бис(2-пиридил)фениларсин (Py_2AsPh). Комплексы проявляют ТАЗФ и быструю фосфоресценцию при комнатной температуре ($\lambda_{\text{max}} = 465\text{--}530$ нм) с квантовыми выходами до 50% [180]. Подробные фотофизические и теоретические исследования показали, что представленные комплексы, благодаря большому СОВ атома мышьяка и достаточно малому энергетическому зазору $\Delta E(S_1\text{--}T_1)$, демонстрируют более короткие времена жизни ($\tau = 2\text{--}9$ мкс при 300 К) по сравнению с изоструктурными фосфиновыми (Py_2PPh) аналогами ($\tau = 5\text{--}33$ мкс) [84].

Следует отметить, что до настоящего времени не было информации о координационных соединениях на основе бис(2-пиридил)фениларсина (Py_2AsPh). Синтез последнего был осуществлён по альтернативной методике (см. Экспериментальная часть), не требующей использования 2-пиридилмагнийбромида [181], которая заключалась в литиировании 2-бромпиридина при -78°C , с последующей обработкой образующегося *in situ* 2-литийпиридина, фенилдихлорарсином (Схема 36). К сожалению, выход целевого Py_2AsPh не превышал 19%, несмотря на попытки оптимизировать условия синтеза (проведение реакции в диэтиловом эфире, при температурах ниже -78°C , использование 2-хлорпиридина) и методику выделения продукта. Соединение было охарактеризовано спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , а состав подтверждён элементным анализом. ^1H ЯМР спектр Py_2AsPh в CDCl_3 содержит набор сигналов от протонов пиридиновых колец в области 8.75–7.50 и на 7.22 м.д., и сигналы на 7.40–7.35 и 7.32 м.д. от протонов фенильного кольца.

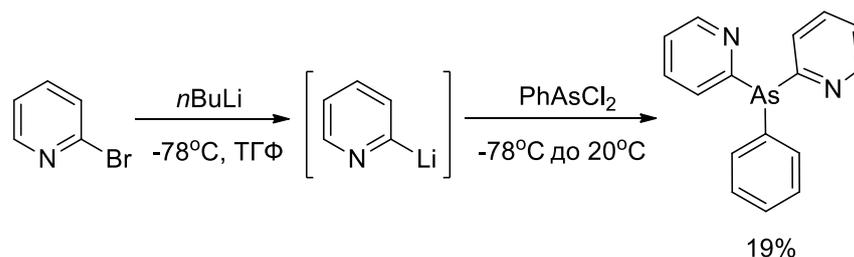


Схема 36. Синтез бис(2-пиридил)фениларсина – Py_2AsPh .

Далее бис(2-пиридил)фениларсин был исследован в реакциях с галогенидами и тетрафторборатом меди(I) при различных мольных соотношениях $\text{Cu}/\text{Py}_2\text{AsPh}$. При взаимодействии галогенидов Cu(I) с Py_2AsPh в мольном соотношении $\text{CuX}/\text{Py}_2\text{AsPh} = 1:1$ в MeCN образуются биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$ (**8–10**), в то время как реакция Py_2AsPh с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ в тех же условиях приводит к образованию катионного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ (**11**) (Схема 37). Изменение

мольного соотношения Cu/Py₂AsPh в данных условиях не влияет на результат реакции – указанные комплексы **8–11** образуются во всех случаях, а их выходы составляют 81–92%.

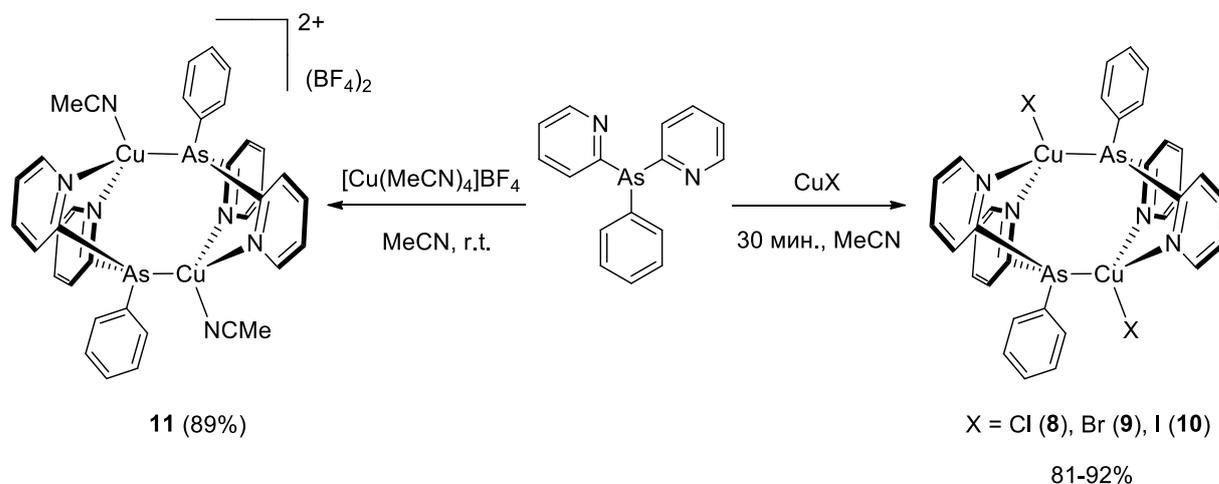


Схема 37. Синтез биядерных комплексов Cu(I) на основе бис(2-пиридил)фениларсина.

Комплексные соединения **8–11** представляют собой белые порошки, умеренно растворимые в MeCN и CH₂Cl₂. Данные РФА и элементного анализа подтверждают чистоту полученных комплексов. В спектрах ЯМР ¹H соединений **8–10** наблюдаются четыре группы сигналов от протонов пиридиновых колец в областях 9.10–9.24, 8.37–8.40, 7.45–7.47 и 7.08–7.12 м.д., а также две группы сигналов на 7.60–7.69 и 7.15–7.17 м.д. от протонов фенильных колец Py₂AsPh. В ИК спектрах комплексов **8–10** присутствуют полосы колебаний координированных Py₂AsPh лигандов, тогда как спектр соединения **11** содержит дополнительные полосы от координированных MeCN со-лигандов ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2272 \text{ см}^{-1}$) и анионов BF₄⁻ ($\nu_{\text{B-F}} = 1060 \text{ см}^{-1}$). Данные термогравиметрии показывают, что комплексы **8–11** термически стабильны до 230°C, в то время как **11** теряет координированные молекулы MeCN в диапазоне 165–190°C.

Строение комплексов **8–11** было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Основной фрагмент [Cu₂(Py₂AsPh)₂] имеет очень похожую геометрию и состоит из двух атомов меди, связанных с двумя Py₂AsPh лигандами по типу «голова к хвосту». Каждый атом меди принимает искажённое тетраэдрическое окружение ($\tau_4 = 0.91\text{--}0.93$), состоящее из атома As от одного Py₂AsPh лиганда, двух атомов N от другого, а так же атома галогена (**8–10**) или азота (в **11**) (Рисунок 30). Двугранный угол между двумя плоскостями пиридиновых колец составляет ~122°. Шестичленные хелатные кольца «Cu(C-N)₂As» имеют конформацию «ванна», при этом атомы Cu и As находятся на её «вершинах».

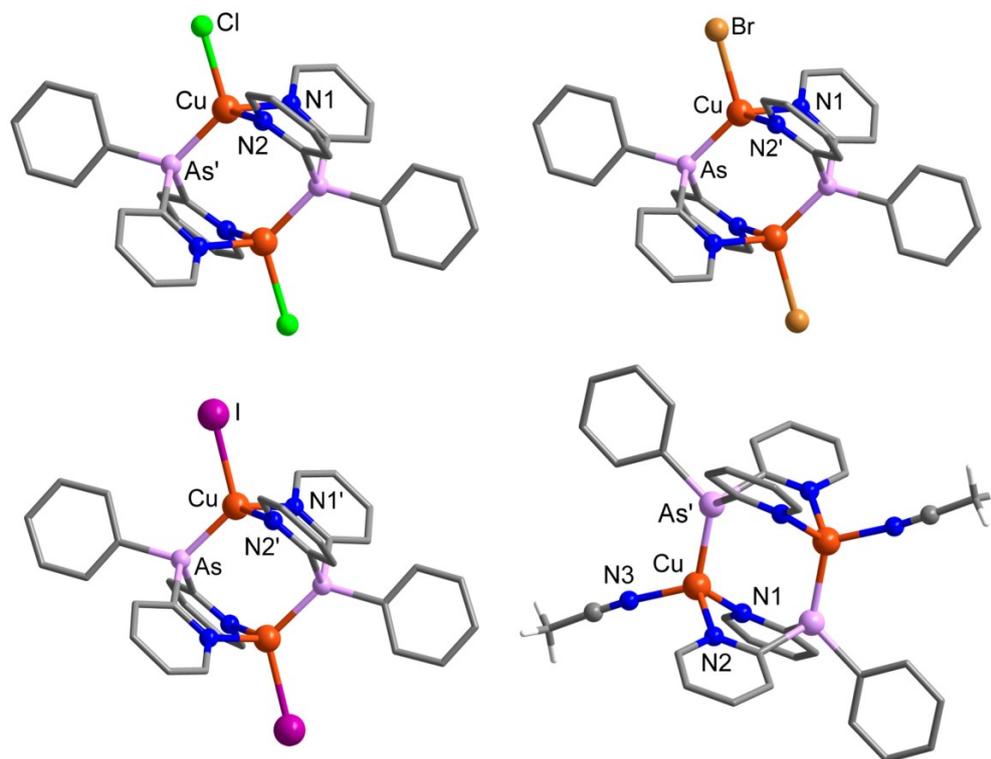


Рисунок 30. Строение комплексов **8–11** (атомы Н и анионы BF_4^- в **11** не показаны).

Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в соединениях **8–11** составляют 3.938–4.045 Å, что не предполагает металлофильных взаимодействий, поскольку сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов меди по Бонди [72] составляет 2.80 Å. Длины связей и величины валентных углов вокруг атомов Cu (Таблица 37) близки к соответствующим значениям для известных комплексов Cu(I) [6, 84, 137–139, 141]. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов **8–10** представлены Ван-дер-Ваальсовыми $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и C_{Ph}), а в **11** $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{B}$ и C_{Ph}) контактами.

Таблица 37. Основные длины связей (Å) и углы ($^\circ$) для соединений **8–11**.

8			
Cu–As'	2.325(2)	N1–Cu–As'	114.9(3)
Cu–Cl	2.306(4)	N2–Cu–As'	114.4(3)
Cu–N1	2.063(11)	Cl–Cu–N1	107.6(3)
Cu–N2	2.094(11)	Cl–Cu–N2	104.0(3)
N2–Cu–N1	96.9(4)	Cl–Cu–As'	116.77(12)

Код симметрии: (') –x, 1–y, 1–z.

Продолжение таблицы 37.

9			
Cu–As	2.3158(7)	N1–Cu–As	115.35(8)
Cu–Br	2.4163(8)	N2'–Cu–As	114.37(8)
Cu–N1	2.046(3)	Br–Cu–N1	105.72(8)
Cu–N2'	2.066(3)	Br–Cu–N2'	106.72(8)
N2'–Cu–N1	97.50(11)	Br–Cu–As	115.33(3)
Код симметрии: (') 1–x, 1–y, 1–z.			
10			
Cu–As	2.3439(17)	N1'–Cu–As	113.1(3)
Cu–I	2.6015(17)	N2'–Cu–As	113.6(3)
Cu–N1'	2.051(10)	I–Cu–N1'	108.6(3)
Cu–N2'	2.067(10)	I–Cu–N2'	107.9(3)
N2'–Cu–N1'	97.3(4)	I–Cu–As	114.85(7)
Код симметрии: (') –x, 1–y, 1–z.			
11			
Cu–As'	2.3214(11)	N1–Cu–As'	112.65(17)
Cu–N3	1.993(7)	N2–Cu–As'	115.56(16)
Cu–N1	2.049(6)	N3–Cu–As'	116.1(2)
Cu–N2	2.060(6)	N3–Cu–N1	108.0(3)
N2–Cu–N1	97.9(2)	N3–Cu–N2	104.7(3)
Код симметрии: (') –x, 1–y, 1–z.			

Для понимания природы основного (S_0) и возбуждённых (S_1 и T_1) состояний комплексов **8–10**, были проведены DFT и TD-DFT расчёты на уровне теории B3LYP/ma-ZORA-TZ2P. В основном (S_0) состоянии комплексов **8–10** наибольший вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) и близлежащие к ней ВЗМО-п вносят d-орбитали атомов Cu и p-орбитали атомов галогена; p-орбитали атомов As также вносят вклад в ВЗМО, хотя и в меньшей степени (до 4%). Основной вклад в низшую свободную

молекулярную орбиталь (НСМО) вносят π^* -орбитали пиридиновых колец (Рисунок 31, на примере комплекса **8**).

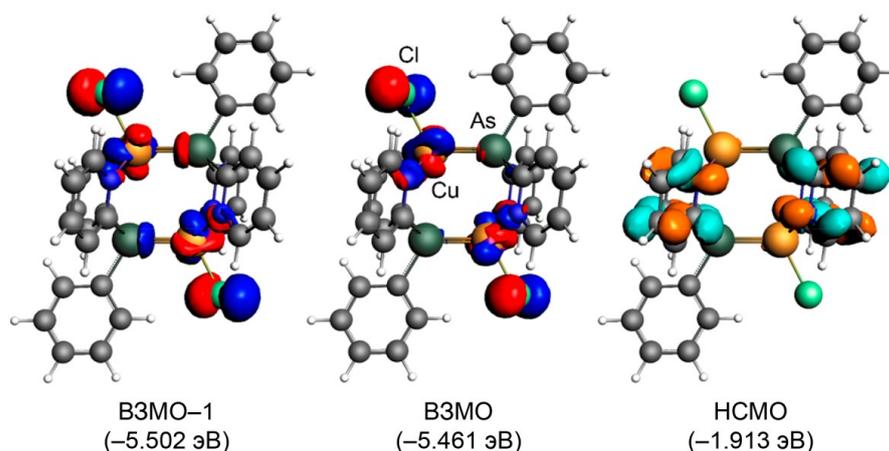


Рисунок 31. Граничные орбитали (показана изоповерхность 0.03 а.е.) основного (S_0) состояния комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{Cl}_2]$ (**8**), полученные на уровне теории B3LYP/ma-ZORA-TZ2P.

В целом, подобное распределение ВЗМО/НСМО является типичным для галогенидных комплексов Cu(I) [17, 22, 55, 61, 66, 82, 169, 179] и указывает на то, что их низшие S_1 и T_1 возбуждённые состояния имеют $^{1,3}(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ характер. Это подтверждается специфическим спиновым распределением (Рисунок 32) в рассчитанных состояниях S_1 и T_1 для комплекса **8** (похожая ситуация наблюдается для комплексов **9** и **10**). TD-DFT расчёты также предсказывают, что низкоэнергетические возбуждённые состояния (> 350 нм) обусловлены исключительно $(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ переходами.

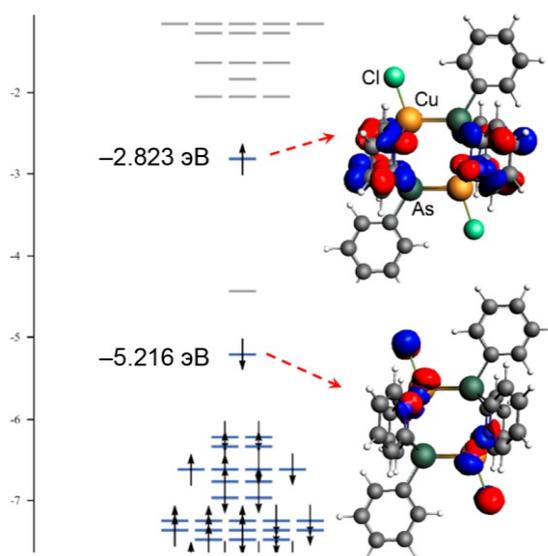


Рисунок 32. Граничные орбитали (изображена изоповерхность 0.03 а.е.) триплетного (T_1) возбуждённого состояния комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{Cl}_2]$ (**8**), полученные на уровне теории B3LYP/ma-ZORA-TZ2P.

Пространственное разделение ВЗМО и НСМО в комплексах **8–10** (Рисунок 31) подразумевает малый энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$ между состояниями S_1 и T_1 . Соответственно, TD-DFT расчёты дают малые значения $\Delta E(S_1-T_1) = 1009, 943$ и 769 см^{-1} для соединений **8**, **9** и **10**, соответственно. Данные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями $\Delta E(S_1-T_1)$: 1345 (**8**) $>$ 1266 (**9**) $>$ 1100 (**10**) см^{-1} (см. Таблицу 38) следовательно, для этих соединений можно ожидать проявление ТАЗФ при 300 К.

Важной особенностью комплексов **8–10** является очень эффективное спин-орбитальное взаимодействие (СОВ), которое заключается в малом разделении по энергии уровней ВЗМО и ВЗМО-1. Известно, что СОВ между $^{1,3}MLCT$ состояниями тем больше, чем меньше энергетический зазор между уровнями близкими к ВЗМО, где основной вклад вносят d-орбитали с различной пространственной ориентацией [182–185]. С энергетической точки зрения, малое разделение ВЗМО/ВЗМО-1 усиливает СОВ состояния S_1 (обусловленное переходом ВЗМО-1 \rightarrow НСМО) с состоянием T_1 (связанное с переходом ВЗМО \rightarrow НСМО), тем самым увеличивая скорость как интеркомбинационной конверсии ($S_1 \rightarrow T_1$), так и обратного процесса ($T_1 \rightarrow S_1$) [182–185]. В данном случае разделение ВЗМО/ВЗМО-1 невелико и составляет: 328 см^{-1} (**8**) $>$ 258 см^{-1} (**9**) $>$ 217 см^{-1} (**10**), отражая, тем самым, увеличение СОВ атома галогена в ряду: $Cl < Br < I$. Таким образом, теоретическое рассмотрение комплексов **8–10** позволяет предположить:

- 1) $^{1,3}(M+X)LCT$ характер для S_1 и T_1 низших возбужденных состояний.
- 2) Проявление ТАЗФ при комнатной температуре благодаря малым энергетическим зазорам $\Delta E(S_1-T_1)$.
- 3) Возрастание скоростей прямой и обратной интеркомбинационной конверсии, за счёт увеличения СОВ атома галогена в ряду: Cl (**8**) $<$ Br (**9**) $<$ I (**10**).

При возбуждении УФ светом, комплексы **8–10** в твердом состоянии демонстрируют яркую зелёную люминесценцию, тогда как комплекс **11** слабо люминесцирует в синей области. Спектры эмиссии **8–11** представлены широкими полосами с $\lambda_{max} = 465–530 \text{ нм}$ (Рисунок 33а). Времена жизни ФЛ при 300 К находятся в диапазоне 2–9 мкс, что является достаточно короткими значениями среди известных люминесцентных комплексов $Cu(I)$ [17, 22, 67, 69, 82, 119, 169, 179]. Квантовые выходы ФЛ варьируются от 2% (**11**) до 50% (**8**) (Таблица 38). При переходе от Cl к I максимумы эмиссии комплексов **8–10** смещаются в синюю область с 530 нм до 500 нм, что обусловлено ослаблением поля лигандов в ряду $Cl-Br-I$. Следует отметить, что наблюдаемый гипсохромный сдвиг максимума эмиссии, вызванный атомом галогена, согласуется с DFT расчетами, которые указывают на

(M+X)LCT характер эмиссии для комплексов **8–10** (см. выше). Спектры возбуждения **8–11** (Рисунок 33б) имеют характерную форму для комплексов Cu(I) с MLCT-типом эмиссии. Стоит также добавить, что спад интенсивности в спектрах возбуждения галогенидных комплексов **8–10** наблюдается при ~ 450 нм, а в комплексе **11** при ~ 400 нм. Таким образом, комплексы **8–10** относятся к люминофорам, возбуждаемым синим светом.

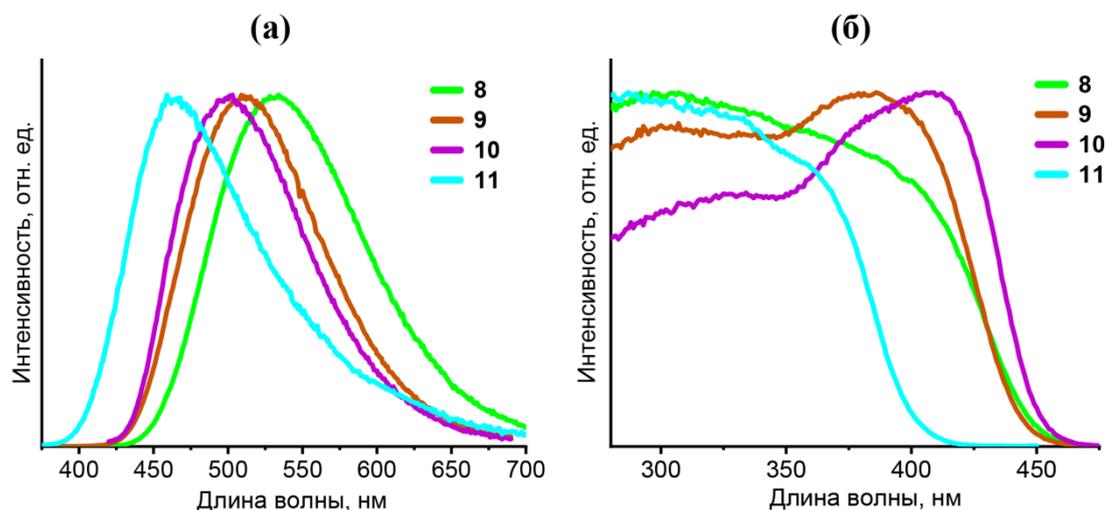


Рисунок 33. Спектры эмиссии (а) и возбуждения (б) комплексов **8–11** при 300 К. Спектры эмиссии записаны при $\lambda_{ex} = 390$ нм (для **8–10**) и 350 нм (для **11**).

Таблица 38. Фотофизические характеристики комплексов **8–11** при 77 и 300 К.

Комплекс	T, К	λ_{max} , нм	$\lambda_{50\%}$, нм	τ , мкс	Φ_{PL} , %	k_r^a , c^{-1}	$\Delta E(S_1-T_1)^b$, cm^{-1}
8	300	530	483	9	50	$5.5 \cdot 10^4$	1345
	77	535	490	32	90	$2.8 \cdot 10^4$	
9	300	510	466	3.5	20	$5.7 \cdot 10^4$	1266
	77	520	475	37	51	$1.4 \cdot 10^4$	
10	300	500	457	2	22	$11.0 \cdot 10^4$	1100
	77	505	463	35	84	$2.4 \cdot 10^4$	
11	300	465	429	4	2	$0.5 \cdot 10^4$	–
	77	470	437	42	–	–	

^aКонстанта скорости излучательного процесса: $k_r = \Phi_{PL}/\tau$; ^bОценено путём аппроксимации данных $\tau(T)$ кривых (Рисунок 35) по уравнению 1 (с. 96).

Чтобы подробно исследовать фотолюминесценцию комплексов **8–10**, были записаны спектры эмиссии в интервале температур от 300 до 77 К (Рисунок 34). Комплекс **11**, имеющий низкий квантовый выход (2%), был исследован только в двух точках (300 и 77

К). При охлаждении образцов **8–10** до 77 К, наблюдается увеличение интенсивности ФЛ, а максимум эмиссии (λ_{\max}) и длина волны на полувысоте ($\lambda_{50\%}$) слабо смещаются в красную область на 5–10 нм (Рисунок 34, Таблица 38). При этом значения времён жизни ФЛ комплексов **8–10** увеличиваются в 3.6, 10.6 и 17.5 раз и составляют 32, 37 и 35 мкс при 77 К. Данные значения являются временами жизни «чистой» фосфоресценции ($T_1 \rightarrow S_0$), и соответствуют достаточно большим константам скорости излучательного процесса $k_r(T_1 \rightarrow S_0) = 1.4 \cdot 10^4 - 2.8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (Таблица 38). Такие высокие значения констант скорости связаны с высокой эффективностью СОВ в комплексах **8–10**, что приводит к ускорению процесса интеркомбинационной конверсии из состояний S_n в излучающее состояние T_1 при 77 К. Стоит подчеркнуть, что комплексы Cu(I), проявляющие быструю фосфоресценцию $^3\text{MLCT}$ -типа, достаточно редко встречаются в литературе [55, 63, 64, 82, 119, 186].

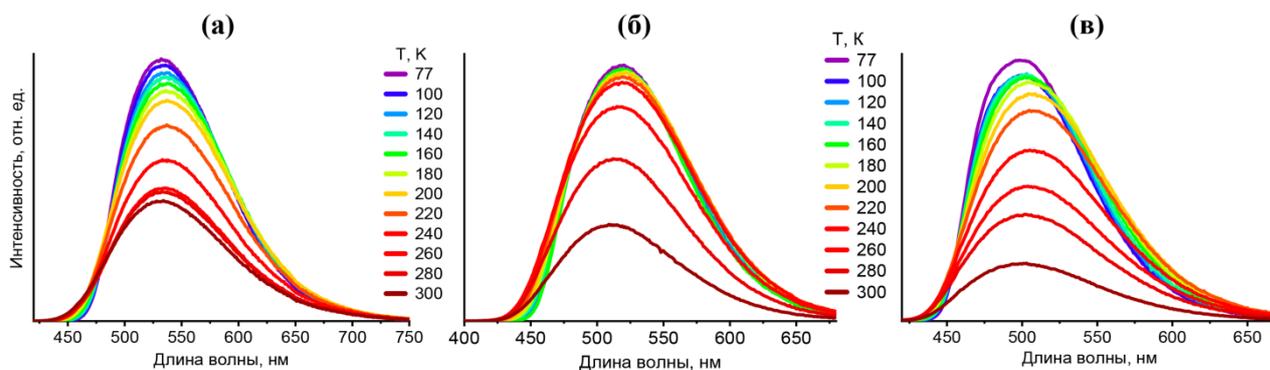


Рисунок 34. Спектры эмиссии, записанные при 77–300 К: **8** (а), **9** (б) и **10** (в) при $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ нм}$.

Наблюдаемое температурно-зависимое поведение комплексов **8–10** можно объяснить «смешением» механизмов ТАЗФ и фосфоресценции при изменении температуры. Это предположение подтверждается зарегистрированными зависимостями времён жизни эмиссии $\tau(T)$, которые принимают форму, характерную для ТАЗФ (Рисунок 35). Аппроксимация набора полученных данных по уравнению, описывающему ТАЗФ (Уравнение 1, см. с. 96) [82, 169, 178], позволило нам оценить энергетический зазор между состояниями S_1 и T_1 в комплексах **8–10** в 1345, 1266 и 1100 см^{-1} , соответственно. Стоит отметить, что полученные значения достаточно велики для типичных ТАЗФ-эмиттеров ($< 1000 \text{ см}^{-1}$), но всё же находятся в диапазоне ($< 1500 \text{ см}^{-1}$), достаточном для обратной интеркомбинационной конверсии ($T_1 \rightarrow S_1$) при 300 К. Такие значения синглет-триплетного расщепления $\Delta E(S_1 - T_1)$ приводят к следующим особенностям фотофизического поведения комплексов **8–10**:

- 1) В температурном диапазоне от 77 до 130–150 К наблюдается низкотемпературное плато – на этом участке времена жизни ФЛ меняются незначительно, эмиссия обусловлена только фосфоресценцией.
- 2) С повышением температуры (от 150 до 300 К), за счёт обратной интеркомбинационной конверсии ($T_1 \rightarrow S_1$) вклад в общую эмиссию начинает вносить ТАЗФ, что приводит к уменьшению времён жизни ФЛ (Рисунок 35).
- 3) Кривые $\tau(T)$ не достигают высокотемпературного плато при 300 К (где эмиссия обусловлена только ТАЗФ), что указывает на то, что фосфоресценция продолжает вносить вклад в общую эмиссию наряду с ТАЗФ.

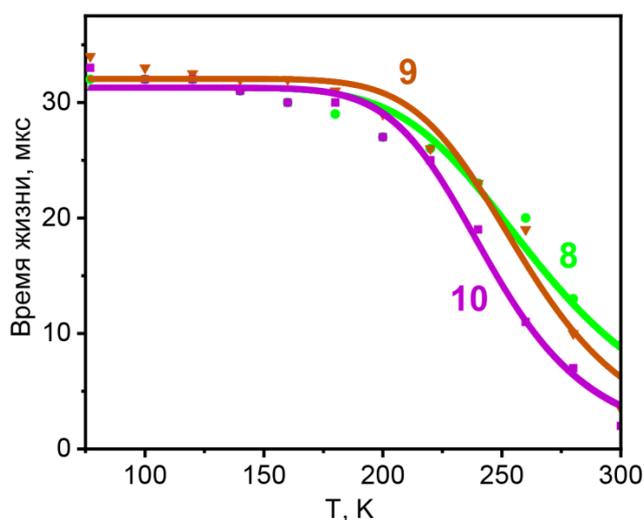


Рисунок 35. Кривые температурной зависимости времён жизни ФЛ комплексов **8–10** ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм).

С увеличением энергетических зазоров $\Delta E(S_1-T_1)$ в ряду Cl (**8**) > Br (**9**) > I (**10**), вклад фосфоресценции в общую эмиссию при 300 К в комплексе **8** больше, чем в комплексах **9** и **10**. Количественное соотношение ТАЗФ/фосфоресценция при 300 К было оценено с использованием подхода, представленного в статьях [55, 66, 82]. Согласно этому подходу, общая константа скорости излучательного процесса складывается из констант скоростей индивидуальных процессов ТАЗФ и фосфоресценции: $k_r(300 \text{ К}) = k_r(\text{ТАЗФ}) + k_r(T_1 \rightarrow S_0) = \Phi_{\text{PL}}/\tau$, где $k_r(T_1 \rightarrow S_0) = \Phi_{\text{PL}(77\text{К})}/\tau_{77\text{К}}$. Значения $k_r(300 \text{ К})$ и $k_r(T_1 \rightarrow S_0)$ приведены в Таблице 38, а вклад ТАЗФ в общую излучательную константу скорости может быть найден как: $k_r(\text{ТАЗФ}) = k_r(300 \text{ К}) - k_r(T_1 \rightarrow S_0) = ((\Phi_{\text{PL}(300\text{К})}/\tau_{300\text{К}}) - (\Phi_{\text{PL}(77\text{К})}/\tau_{77\text{К}}))$. Таким образом, хлоридный комплекс **8** демонстрирует ТАЗФ ($S_1 \rightarrow S_0$) и фосфоресценцию ($T_1 \rightarrow S_0$) примерно в равных пропорциях (1:1), в то время как соотношение ТАЗФ/фосфоресценция для бромидного комплекса **9** составляет 3:1, а для иодидного (**10**) – 3.5:1 (Рисунок 36). Подобное влияние атомов галогена на соотношение ТАЗФ/фосфоресценция отмечалось

для некоторых комплексов Cu(I) с двухмодовой эмиссией [34, 82, 86]. Важно отметить, что наличие одновременно двух излучающих состояний (S_1 и T_1) в комплексах **8–10** приводит к заметному уменьшению общего времени эмиссии по сравнению с индивидуальными процессами фосфоресценции или ТАЗФ (Рисунок 36). Это обстоятельство в сочетании с относительно большими константами скоростей излучательного процесса $k_r(T_1 \rightarrow S_0) = 1.4 \cdot 10^4 - 2.8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ объясняют достаточно короткие ($\tau = 2-9 \text{ мкс}$) времена жизни ФЛ у комплексов **8–10**. Как видно из рисунка 36, вклад фосфоресценции в общую эмиссию особенно выражен для комплекса **8**, время жизни ФЛ которого при 300 К составляет 9 мкс, что на 28% меньше, по сравнению с индивидуальным процессом ТАЗФ (12.5 мкс). Для комплексов **9** и **10** наблюдаемые времена жизни ФЛ уменьшаются на 10% и 5% соответственно, по сравнению с индивидуальным процессом ТАЗФ.

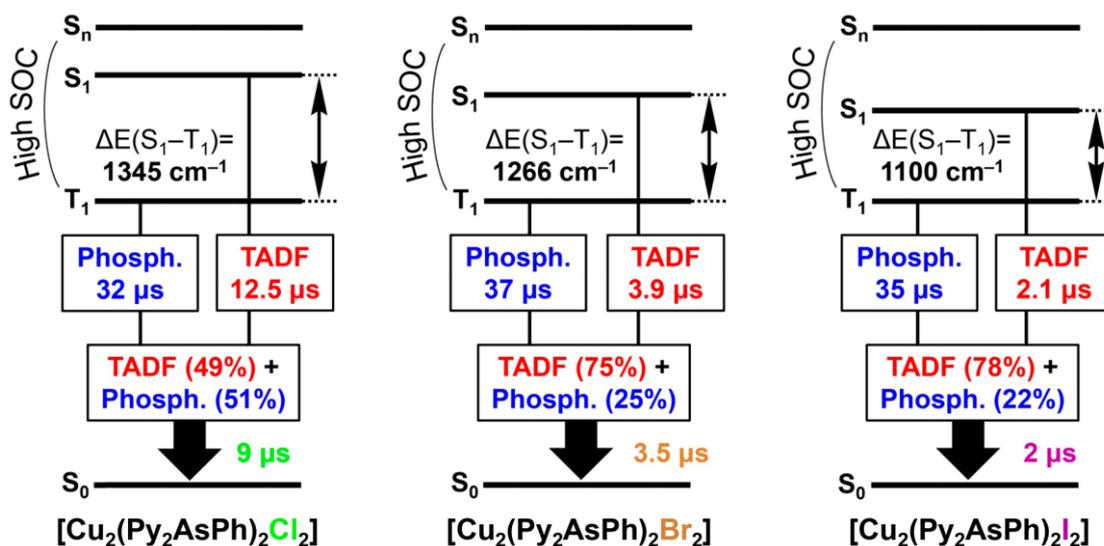


Рисунок 36. Уменьшение наблюдаемого времени жизни ФЛ в результате одновременного проявления ТАЗФ и фосфоресценции при 300 К. Времена жизни ТАЗФ рассчитаны по уравнению: $\tau^{-1}(300 \text{ K}) = \tau(\text{ТАЗФ})^{-1} + \tau(\text{фосфоресценция при } 77 \text{ K})^{-1}$ [180].

Интересно сравнить фотофизические характеристики комплексов **8–10** с их изоструктурными фосфиновыми аналогами, [Cu₂(Py₂PPh)₂X₂] (X = Cl, Br, I), опубликованными в работе [84]. В отличие от соединений **8–10**, комплексы на основе Py₂PPh демонстрируют меньшие значения констант скоростей излучательного процесса $k_r(T_1 \rightarrow S_0) = 0.57 \cdot 10^4 - 2.1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ и более длительные времена жизни фотолуминесценции при 300 К ($\tau = 5-33 \text{ мкс}$) [84]. По-видимому, это обусловлено бóльшим СОВ атома мышьяка ($\zeta_1 = 1202 \text{ см}^{-1}$), в сравнении с таковым для атома фосфора ($\zeta_1 = 230 \text{ см}^{-1}$) [177]. Следствием этого является то, что интеркомбинационная конверсия в комплексах **8–10** протекает быстрее, чем в изоструктурных аналогах на основе Py₂PPh, и времена жизни

ФЛ арсиновых комплексов становятся меньше. Большая эффективность СОВ в соединениях **8–10** следует из малого энергетического зазора между уровнями ВЗМО и ВЗМО-1 (см. с. 103). Как показали расчёты на уровне теории B3LYP/ma-ZORA-TZ2P, энергетический зазор ВЗМО/ВЗМО-1 в $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{PPh})_2\text{Cl}_2]$ составляет 476 см^{-1} , и всего 328 см^{-1} в $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{Cl}_2]$. Эти значения свидетельствуют о большой эффективности СОВ в соединении $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{Cl}_2]$, что приводит к быстрой фосфоресценции $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ -типа; аналогичная ситуация наблюдается для комплексов **9** и **10**. Таким образом, эффект “тяжелого атома пниктогена” в серии $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{AsPh})_2\text{X}_2]$, заметно увеличивает константы скоростей излучательного процесса $k_r(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0)$ от 1.3 ($\text{X} = \text{Cl}$) до 4.2 раза ($\text{X} = \text{I}$) (Рисунок 37).

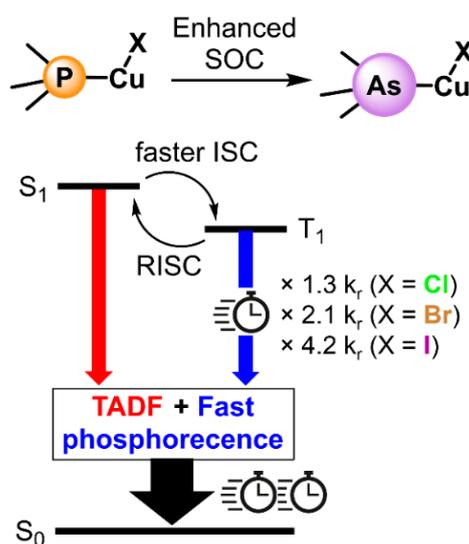


Рисунок 37. Эффект “тяжёлого атома пниктогена” в комплексах $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{PnPh})_2\text{X}_2]$, ($\text{Pn} = \text{P}$ или As) приводит к заметному увеличению скорости фосфоресценции [180].

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

В данном разделе представлены результаты исследования координационного поведения трис(2-пиридил)арсина (Py_3As) в реакциях с CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). На их основе были получены как моноядерный скорпионатный комплекс $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})\text{I}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**13**· CH_2Cl_2), так и биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{Br}_2]$ (**12**) и $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{I}_2]$ (**14**). Показано, что скорпионатный комплекс **13**· CH_2Cl_2 при выдерживании в парах MeCN превращается в биядерный комплекс **14**. При комнатной температуре полученные комплексы Cu(I) проявляют короткоживущую фотолюминесценцию ($\lambda_{\text{max}} = 510\text{--}605 \text{ нм}$) с квантовыми выходами до 14% [187].

Стоит упомянуть, что в литературе комплексные соединения меди(I) с Py_3As были представлены лишь гетеролептическим комплексом $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})(\text{Ph}_3\text{As})]\text{PF}_6$ [188]. Ранее сообщалось, что трис(2-пиридил)фосфин (Py_3P) с галогенидами Cu(I) образует биядерные

комплексы $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [86]. Логично предположить, что подобные комплексы будут получаться и с Py_3As . Наши эксперименты показали однако, что реакция CuI с Py_3As в мольном соотношении 1:1 в CH_2Cl_2 и при комнатной температуре неожиданно приводит к образованию мооядерного скорпионатного комплекса $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{As})\text{I}]$ (**13**), выделенного в виде сольвата $\mathbf{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ с выходом 89%. Тогда как при взаимодействии CuBr с Py_3As в аналогичных условиях образуется биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{Br}_2]$ (**12**), выход которого составил 92% (Схема 38). Наши попытки синтезировать скорпионатный комплекс на основе CuBr путём варьирования условий реакции (изменение мольного соотношения $\text{CuBr}/\text{Py}_3\text{As}$, использование CH_2Cl_2 , MeCN и CHCl_3 в качестве растворителей) не увенчались успехом: во всех случаях получался комплекс **12**. Важно отметить, что CuCl также реагирует с Py_3As , но каких-либо продуктов выделить не удалось. По-видимому, образующийся комплекс легко окисляется на воздухе с образованием неидентифицированных соединений Cu(II) .

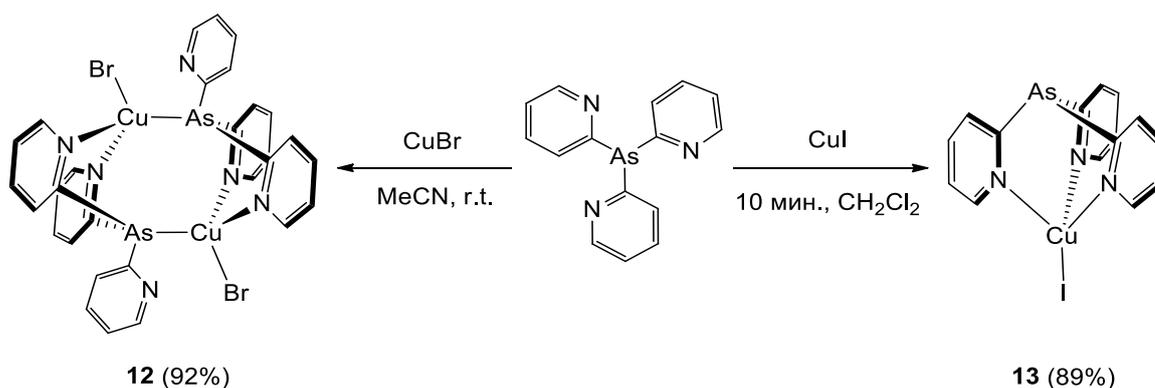


Схема 38. Взаимодействие Py_3As с CuBr и CuI .

Нами было обнаружено, что выдерживание поликристаллического образца комплекса $\mathbf{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в парах MeCN в течение 1 часа при комнатной температуре приводит к его количественному превращению в биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{As})_2\text{I}_2]$ (**14**) (Схема 39). Это превращение сопровождается изменением цвета эмиссии с оранжевого ($\mathbf{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) на зеленый (**14**), характерный для галогенидных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{Pn})_2\text{X}_2]$ ($\text{Pn} = \text{P}$ или As) [86, 187]. Помимо этого, комплекс **14** может быть синтезирован прямой реакцией Py_3As с эквимолярным количеством CuI в MeCN (Схема 39). Интересно, что при перекристаллизации **14** из дихлорметана – образуются кристаллы $\mathbf{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

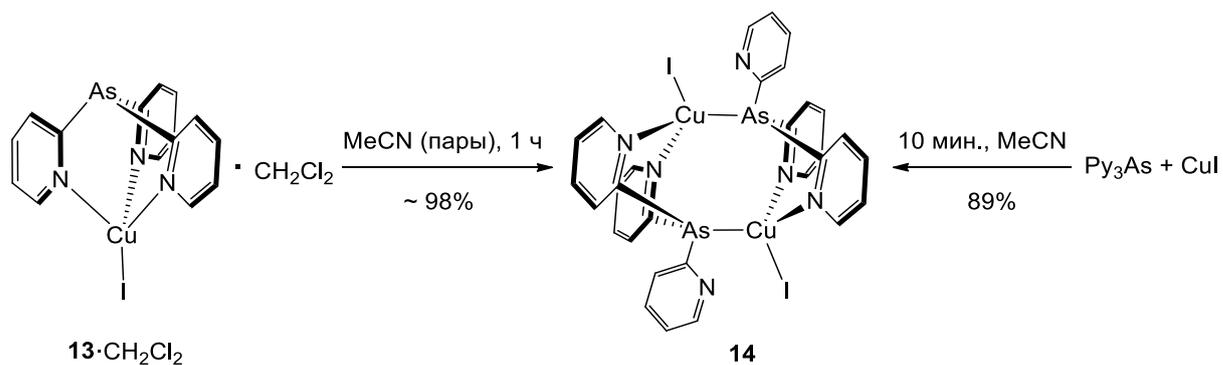


Схема 39. Превращение $\text{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в 14 под действием паров MeCN, и взаимодействие Ru_3As с CuI в MeCN.

Поскольку получить монокристаллы комплекса 14 , пригодные для рентгеноструктурного анализа, не удалось, предположение о его структуре было сделано на основании данных РФА. Экспериментальная дифрактограмма соединения 14 отличается от таковой для комплекса $\text{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, но при этом удовлетворительно согласуется с теоретической дифрактограммой комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Pu}_3\text{P})_2\text{I}_2]$, что указывает на то, что поликристаллические фазы $[\text{Cu}_2(\text{Pu}_3\text{P})_2\text{I}_2]$ и 14 изоструктурны (Рисунок 38). Стоит добавить, что дифрактограммы комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Pu}_3\text{P})_2\text{Br}_2]$ и 12 также совпадают.

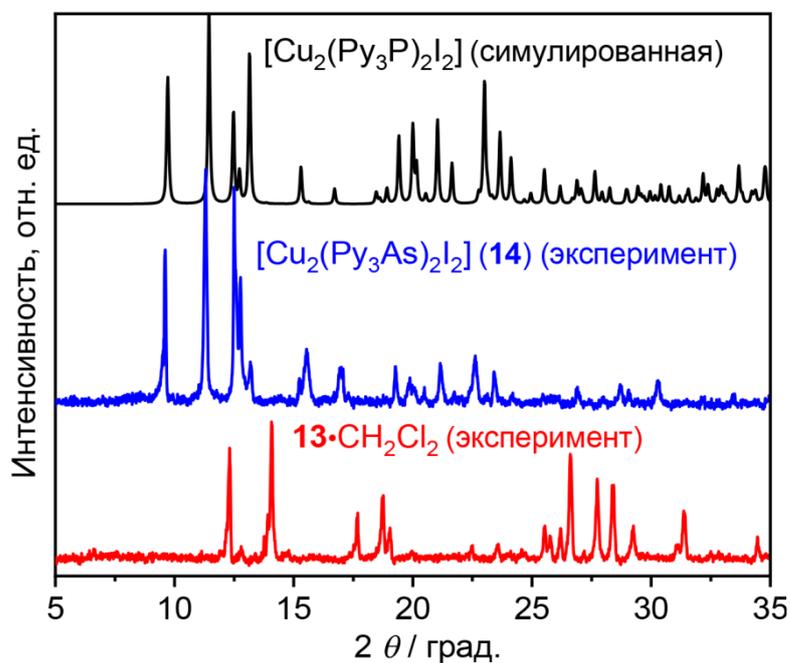


Рисунок 38. Экспериментальные дифрактограммы комплексов $\text{13} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ и 14 , а также симулированная дифрактограмма для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Pu}_3\text{P})_2\text{I}_2]$.

Синтезированные соединения **12–14** устойчивы на воздухе, обладают умеренной растворимостью в MeCN, CH₂Cl₂ и CHCl₃. Спектры ЯМР ¹H соединений **12–14** содержат по четыре группы сигналов в областях 8.88–9.09, 7.86–8.03, 7.71–7.85 и 7.32–7.49 м.д., которые принадлежат протонам пиридиновых колец в Ru₃As, а в спектре **13**·CH₂Cl₂ дополнительно присутствует сигнал на 5.31 м.д. от протонов CH₂Cl₂. В ИК спектрах комплексов **12–14** наблюдаются полосы колебаний координированных Ru₃As лигандов. Была изучена термическая стабильность указанных комплексов с помощью ТГА в атмосфере аргона. Комплекс **13**·CH₂Cl₂ теряет сольватную молекулу дихлорметана в интервале 100–127°C, после чего сохраняет устойчивость до 200°C. Более высокая термическая стабильность наблюдается для комплексов **12** и **14**, которые начинают разлагаться только при температуре выше 240°C.

Молекулярные структуры полученных комплексов представлены на Рисунке 39, а основные длины связей и величины углов приведены в Таблице 39. Основной фрагмент комплекса [Cu₂(Ru₃As)₂Br₂] (**12**) представлен двумя атомами Cu, соединенными двумя Ru₃As лигандами μ²-As,N,N' способом по типу «голова к хвосту». Центр инверсии находится в середине основного фрагмента. Каждый атом Cu находится в искажённом тетраэдрическом окружении (τ₄ = 0.90), состоящем из атома As от одного Ru₃As лиганда, двух атомов N от другого, а так же атома брома. Расстояние Cu...Cu составляет 3.94 Å, будучи значительно длиннее удвоенного Ван-дер-Ваальсового радиуса Cu (2.80 Å) [72], указывает на отсутствие металлофильных взаимодействий. Кристаллическая упаковка **12** характеризуется слабыми контактами C–H...Br (2.888 и 2.943 Å) и C–H...C_{Ru} (2.859 Å). В структуре **13**·CH₂Cl₂ атом Cu координирован одной молекулой трис(2-пиридил)арсина N,N',N''-триподальным способом, а атом иода завершает искаженное тетраэдрическое окружение металла (τ₄ = 0.85). Стоит отметить, что атом иода в **13** отклоняется от оси, проходящей через атомы As и Cu, примерно на 0.8°, тогда как в комплексе аналогичного строения на основе трис(2-пиридил)арсиноксида такое отклонение достигает 9.4° [186]. Это, по-видимому, связано с особенностями упаковки. В комплексе **13** диэдральные углы между плоскостями пиридиновых колец составляют 114.3°, 114.4° и 131.2°. В кристаллической упаковке **13**·CH₂Cl₂ реализуются межмолекулярные π–π-стэкинг взаимодействия (C_g–C_g ~ 3.676 Å) между пиридиновыми кольцами Ru₃As лигандов. Также в упаковке присутствуют сольватные молекулы дихлорметана, встроенные между молекулами комплекса.

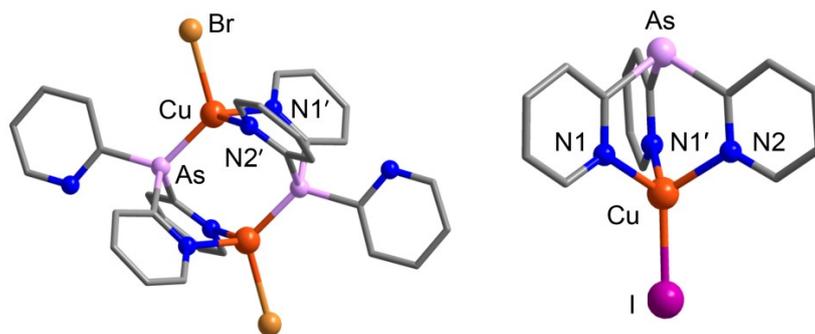


Рисунок 39. Структура комплексов **12** (слева) и **13**·CH₂Cl₂ (справа). Атомы водорода и молекулы дихлорметана не показаны.

Таблица 39. Некоторые длины связей (Å) и углы (°) для соединений **12** и **13**·CH₂Cl₂.

12			
Cu–As	2.3207(5)	N1'–Cu–As	113.97(8)
Cu–Br	2.4242(6)	N2'–Cu–As	117.11(7)
Cu–N1'	2.051(3)	N1'–Cu–Br	106.66(8)
Cu–N2'	2.066(2)	N2'–Cu–Br	105.87(7)
N1'–Cu–N2'	96.34(10)	As–Cu–Br	114.89(2)
Код симметрии: (') 1–x, 1–y, 1–z.			
13 ·CH ₂ Cl ₂			
Cu–N1	2.042(2)	N1–Cu–I	119.49(6)
Cu–N1'	2.042(2)	N1'–Cu–I	119.49(6)
Cu–N2	2.046(3)	N2–Cu–I	120.41(9)
Cu–I	2.5003(6)	N1'–Cu–N1	97.61(12)
N1–Cu–N2	97.35(8)	N1'–Cu–N2	97.35(8)
Код симметрии: (') x, y, 1/2–z.			

Электронная структура комплексов **12** и **13** была исследована на уровне теории PBE0/def2TZVP. Для обоих комплексов ВЗМО и близлежащие ВЗМО-п в основном включают d-орбитали атомов меди и неподеленные пары атомов галогена, также в незначительной степени «примешиваются» p-орбитали атомов мышьяка (в **12**) и азота (в **13**). НСМО и НСМО+n в соединениях **12** и **13** в основном представлены π*-орбиталями пиридиновых колец (Рисунок 40).

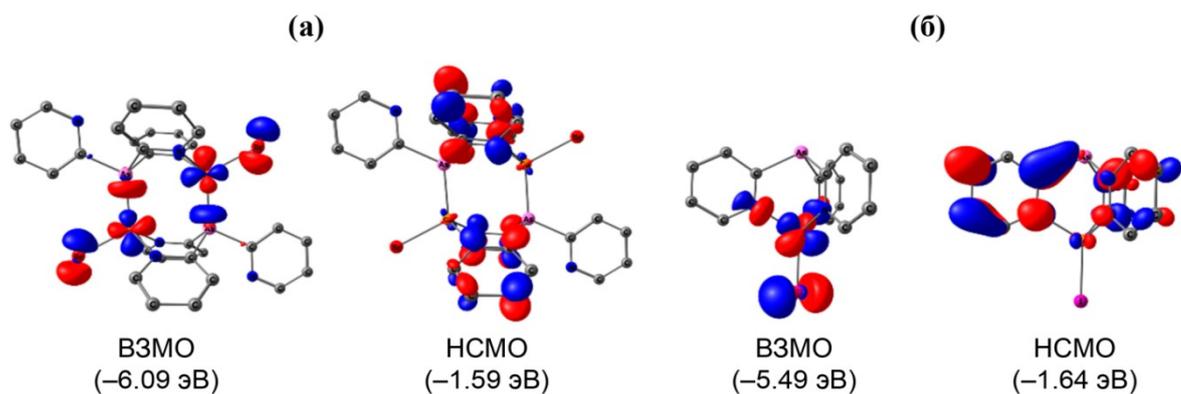


Рисунок 40. Граничные орбитали (показана изоповерхность 0.045 а.е.) основного (S_0) состояния комплексов **12** (а) и **13** (б), рассчитанные на уровне теории PBE0/def2TZVP.

Пространственное разделение граничных МО в комплексах **12** и **13** (Рисунок 40), указывает на то, что низшие S_1 и T_1 возбуждённые состояния имеют характер переноса заряда с металла на лиганд и с галогена на лиганд (т.е. (M+X)LCT). Это также следует из распределения спиновой плотности в оптимизированных S_1 и T_1 состояниях, в которых распределение ВЗМО/НСМО подобно таковым в основном S_0 состоянии (Рисунок 41, на примере комплекса **13**). TD-DFT расчёты для комплексов **12** и **13** также свидетельствуют о том, что низкоэнергетические возбуждённые состояния имеют природу $^{1,3}(M+X)LCT$ ($X = \text{Br}$ или I).

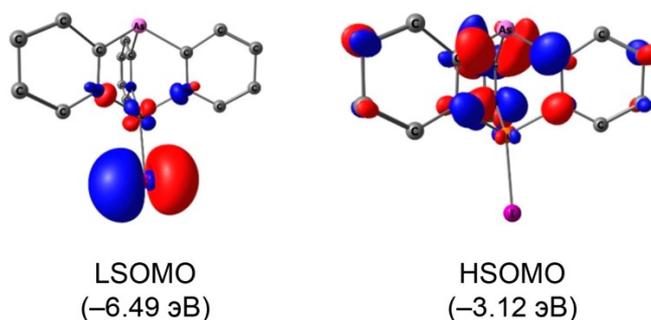


Рисунок 41. Граничные орбитали (изображена изоповерхность 0.04 а.е.) триплетного (T_1) возбуждённого состояния комплекса $[\text{Cu}(\text{AsPy}_3)\text{I}]$ (**13**) рассчитанные на уровне теории PBE0/def2TZVP.

Так же как и в биядерных комплексах $\text{Cu}(\text{I})$ на основе бис(2-пиридил)фениларсина (см. часть 3.2.), в соединениях **12** и **13** наблюдается малое разделение по энергии ВЗМО и ВЗМО-1, благодаря чему усиливается СОВ между состояниями S_1 и T_1 , которые генерируются в результате переходов $\text{ВЗМО-1} \rightarrow \text{НСМО}$ и $\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НСМО}$, соответственно. В частности, для комплекса **12** энергетическое разделение ВЗМО/ВЗМО-1 составляет 140 см^{-1} , а для **13** – 200 см^{-1} . В свою очередь это увеличивает скорости спин-

запрещённых процессов $S_1 \rightarrow T_1$ и $T_1 \rightarrow S_1$ и, следовательно, увеличивает общую скорость эмиссии [182–185].

Поликристаллические образцы комплексов **12–14** проявляют ярко-выраженную фотолюминесценцию при комнатной температуре. Их спектры эмиссии и возбуждения представлены на Рисунке 42, а основные люминесцентные характеристики при 300 и 77 К приведены в Таблице 40. Как следует из этих данных, скорпионатный комплекс **13**·CH₂Cl₂ проявляет оранжевую ФЛ ($\lambda_{\text{max}} = 605$ нм), а биядерные комплексы **12** и **14** демонстрируют эмиссию в зеленой области ($\lambda_{\text{max}} = 510$ и 515 нм). Все соединения характеризуются умеренными квантовыми выходами $\Phi_{\text{PL}} = 10\text{--}14\%$. Тот факт, что спектры эмиссии комплексов представлены широкими и неструктурированными полосами – указывает на ФЛ, связанную с переносом заряда [179]. Спектры возбуждения также содержат широкие полосы, край поглощения которых находится на ~ 450 нм для комплексов **12** и **14**, а для **13**·CH₂Cl₂ – на 590 нм. Интересно отметить, что профили эмиссии и возбуждения бромидного (**12**) и иодидного (**14**) комплексов почти накладываются друг на друга. Ранее подобная картина наблюдалась и для других галогенидных комплексов Cu(I) [84, 86, 180].

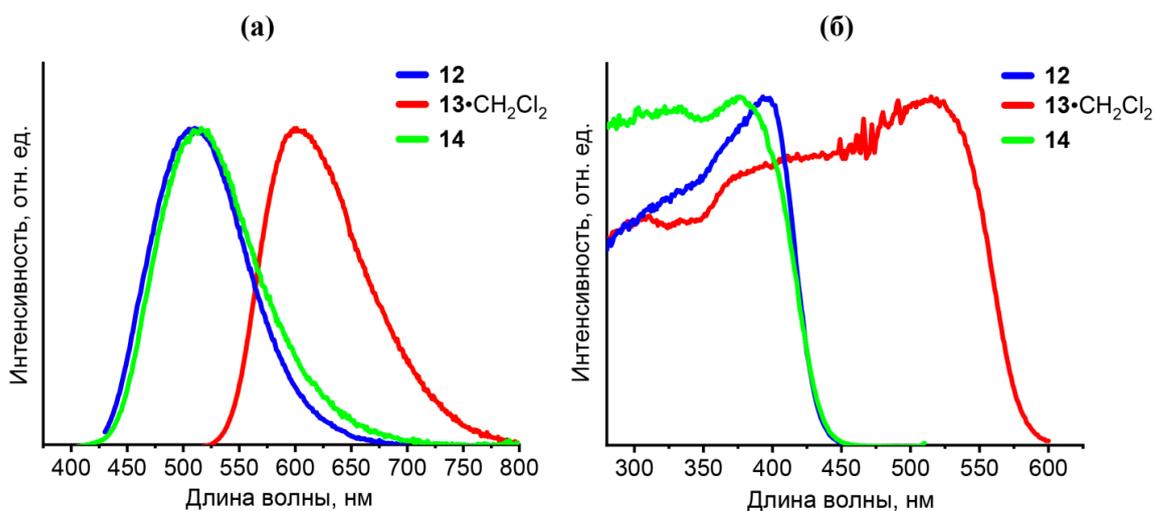


Рисунок 42. Спектры эмиссии (а) и возбуждения (б) для комплексов **12–14** при 300 К. Спектры эмиссии записаны при $\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм (для **12** и **14**) и 500 нм (для **13**·CH₂Cl₂).

При 300 К комплексы **12–14** характеризуются короткими временами жизни ФЛ ($\tau = 0,8\text{--}1,9$ мкс). Соответственно, константы скорости излучательного процесса принимают большие значения: $k_r(300 \text{ К}) = \Phi_{\text{PL}(300\text{К})}/\tau_{300\text{К}} = (0,53\text{--}1,75) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, что указывает на высокую эффективность СОВ атома мышьяка, и согласуется с DFT расчётами (см. выше). Стоит отметить, что константы скорости излучательного процесса $k_r(300 \text{ К})$ изоструктурных комплексов на основе трис(2-пиридил)фосфина, $[\text{Cu}_2(\text{Pu}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ значительно ниже: $2,9 \cdot 10^4$ и $2,6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ для $\text{X} = \text{Br}$ и I , соответственно. Подобный эффект

“тяжёлого атома пниктогена” наблюдался в серии биядерных комплексах Cu(I) на основе Py_2AsPh [180].

Таблица 40. Люминесцентные характеристики комплексов **12**–**14** при 300 и 77 К.

Комплекс	λ_{max} , нм		τ , мкс		Φ_{PL} , %	$\Delta E(S_1-T_1)^c$, см^{-1}
	300 К	77 К	300 К	77 К		
12	510	520	0.9	23	12 ^a	890
13 · CH_2Cl_2	605	625	1.9	25	10 ^b	340
14	515	–	0.8	–	14 ^a	–

^a $\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм; ^b $\lambda_{\text{ex}} = 500$ нм; ^cПолучены на основании TD-DFT расчётов из разности значений переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow T_1$.

Спектры эмиссии комплексов **12** и **13**· CH_2Cl_2 , записанные в интервале температур 77–300 К, показаны на Рисунке 43. При постепенном охлаждении образцов комплексов до 77 К, наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции, а также bathochromный сдвиг максимумов полос эмиссии на 10 и 20 нм, соответственно. Времена жизни ФЛ при 77 К возрастают до 23 и 25 мкс для комплексов **12** и **13**· CH_2Cl_2 (Таблица 40). Наблюдаемое температурно-зависимое поведение с одной стороны указывает на фосфоресценцию при 77 К, а с другой – на термически-активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) при комнатной температуре. Согласно нашим TD-DFT расчётам, энергетический зазор между возбуждёнными S_1 и T_1 состояниями составляет 890 и 340 см^{-1} для соединений **12** и **13**· CH_2Cl_2 , соответственно, что находится в допустимом для ТАЗФ диапазоне ($\Delta E(S_1-T_1) < 1500 \text{ см}^{-1}$) [179, 183, 184].

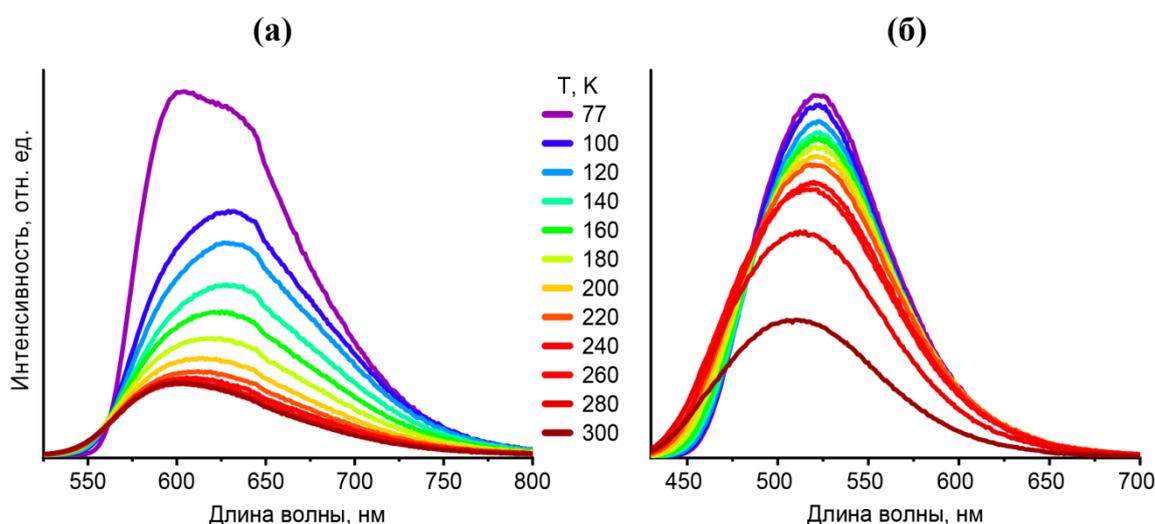


Рисунок 43. Температурно-зависимые спектры эмиссии **13**· CH_2Cl_2 (а) ($\lambda_{\text{ex}} = 500$ нм) и **12** (б) ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены и охарактеризованы новые комплексные соединения меди(I) с As- и As,N-донорными лигандами. Было показано, что все полученные комплексные соединения обладают интенсивной ФЛ, обусловленной как фосфоресценцией, так и одновременным проявлением ТАЗФ и фосфоресценции. На основе ариларсинов (Ph_3As и $(p\text{-An})_3\text{As}$) синтезирована серия Cu_4I_4 -кубановых комплексов, которые проявляют рентгенолюминесценцию, что предполагает их использование в качестве недорогих сцинтилляторов. Впервые были исследованы координационные свойства таких As,N-донорных лигандов как бис(2-пиридил)фенил (Py_2AsPh) и трис(2-пиридил)арсин (Py_3As). Кроме того было установлено, что за счёт большого СОВ атомов мышьяка (т.е. эффекта «тяжёлого атома пниктогена») для комплексов Cu(I) с данными As,N-лигандами наблюдаются более короткие времена жизни ФЛ, по сравнению с их фосфиновыми аналогами. Это открывает широкие возможности для создания OLED-устройств на их основе, так как малые времена жизни эмиссии (< 3 мкс) позволяют повысить срок службы устройства и избежать снижения его эффективности (англ. efficiency roll-off) при высоких яркостях.

Суммируя всё вышесказанное можно заключить, что результаты данной работы позволили не только внести большой вклад в координационную химию Cu(I) с пниктиновыми лигандами, но и продемонстрировать, что люминесцентные комплексы Cu(I) на основе арсиновых лигандов обладают заметными преимуществами перед фосфиновыми аналогами, что делает их перспективными люминофорами. Возможно в дальнейшем, полученные результаты станут фундаментальной основой для расширения ряда доступных арсиновых комплексов Cu(I) и создания на их основе новых эмиссионных материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Au, V. K. Organic Light-Emitting Diodes Based on Luminescent Self-Assembled Materials of Copper (I) // *Energy Fuels* – 2021. – V. 35. – N. 23. – P. 18982–18999.
2. Dumur, F. Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices? // *Org. Electron.* – 2015. – V. 21. – P. 27–39.
3. Ravaro, L.P., Zaroni, K.P.S., de Camargo, A.S.S. Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices // *Energy Reports* – 2020. – V. 6. – S. 4. – P. 37–45.
4. Zhao, W., Wang, Y., Guo, Y., Suh, Y. D., Liu, X. Color-Tunable and Stable Copper Iodide Cluster Scintillators for Efficient X-Ray Imaging // *Adv. Sci.* – 2022. – V. 10. – N. 5. – P. 2205526.
5. Wenger, O. S. Vapochromism in Organometallic and Coordination Complexes: Chemical Sensors for Volatile Organic Compounds // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – N. 5. – P. 3686–3733.
6. Evariste, S., Khalil, A. M., Kerneis, S., Xu, C., Calvez, G., Costuas, K., Lescop, C. Luminescent vapochromic single crystal to single crystal transition in one-dimensional coordination polymer featuring the first Cu(I) dimer bridged by an aqua ligand // *Inorg. Chem. Front.* – 2020. – V. 7. – N. 18. – P. 3402–3411.
7. Liu, C.-Y., Chen, X.-R., Chen, H.-X., Niu, Z., Hirao, H., Braunstein, P., Lang, J.-P. Ultrafast luminescent light-up guest detection based on the lock of the host molecular vibration // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – N. 14. – P. 6690–6697.
8. Zhao, Q., Huang, C., Li, F. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – N. 5. – P. 2508–2524.
9. Gou, Y., Chen, M., Li, S., Deng, J., Li, J., Fang, G., Yang, F., Huang, G. Dithiocarbazate-Copper Complexes for Bioimaging and Treatment of Pancreatic Cancer // *J. Med. Chem.* – 2021. – V. 64. – N. 9. – P. 5485–5499.
10. Wu, C.-J., Zhang, W.-F., Dai, S.-Y., Liu, S., Fan, W., Mao, J., Zhang, Q.-D., Chai, G.-B., Shi, Q.-Z., Liu, Y.-Y., Zhang, S.-S., Xie, J.-P. Copper(I)-Iodide Clusters as Carriers for Regulating and Visualizing Release of Aroma Molecules // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2023. – V. 15. – N. 4. – P. 5954–5962.
11. Zhao, J., Ji, S., Wu, W., Wu, W., Guo, H., Sun, J., Sun, H., Liu, Y., Li, Q., Huang, L. Transition metal complexes with strong absorption of visible light and long-lived triplet excited states: from molecular design to applications // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – N. 5. – P. 1712–1728.
12. Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J. M., Bräse, S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33. – N. 9. – P. 2005630.
13. Holden, L., Burke, C. S., Cullinane, D., Keyes, T.E. Strategies to promote permeation and vectorization, and reduce cytotoxicity of metal complex luminophores for bioimaging and intracellular sensing // *RSC Chem. Biol.* – 2021. – V. 2. – N. 4. – P. 1021–1049.
14. 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.

15. Liu, W., Fang, Y., Li, J. Copper Iodide Based Hybrid Phosphors for Energy-Efficient General Lighting Technologies // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28. – N. 8. – P. 1705593.
16. Mahoro, G. U., Fresta, E., Elie, M., di Nasso, D., Zhang, Q., Lohier, J.-F., Renaud, J.-L., Linares, M., Wannemacher, R., Cabanillas-Gonzalez, J., Costa, R. D., Gaillard, S. Towards rainbow photo/electro-luminescence in copper(I) complexes with the versatile bridged bis-pyridyl ancillary ligand // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – N. 32. – P. 11049–11060.
17. Housecroft, C. E., Constable, E. C. TADF: Enabling luminescent copper(I) coordination compounds for light-emitting electrochemical cells // *J. Mater. Chem. C* – 2022. – V. 10. – N. 12. – P. 4456–4482.
18. Benito, Q., Maurin, I., Cheisson, T., Nocton, G., Fargues, A., Garcia, A., Martineau, C., Gacoïn, T., Boilot, J.-P., Perruchas, S. Mechanochromic Luminescence of Copper Iodide Clusters // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – N. 15. – P. 5892–5897.
19. Benito, Q., Baptiste, B., Polian, A., Delbes, L., Martinelli, L., Gacoïn, T., Boilot, J.-P., Perruchas, S. Pressure Control of Cuprophilic Interactions in a Luminescent Mechanochromic Copper Cluster // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 20. – P. 9821–9825.
20. Cariati, E., Lucenti, E., Botta, C., Giovanella, U., Marinotto, D., Righetto, S. Cu(I) hybrid inorganic–organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 306. – N. 2. – P. 566–614.
21. Peng, R., Li, M., Li, D. Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – N. 1–2. – P. 1–18.
22. Wallesch, M., Volz, D., Zink, D. M., Schepers, U., Nieger, M., Baumann, T., Bräse, S. Bright Coppertunities: Multinuclear Cu^I Complexes with N–P Ligands and Their Applications // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N. 22. – P. 6578–6590.
23. Troyano, J., Zamora, F., Delgado, S. Copper(I)–iodide cluster structures as functional and processable platform materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – V. 50. – N. 7. – P. 4606–4628.
24. Dias, H. V. R., Diyabalanage, H. V. K., Rawashdeh-Omary, M. A., Franzman, M. A., Omary, M. A. Bright Phosphorescence of a Trinuclear Copper(I) Complex: Luminescence Thermochromism, Solvatochromism, and “Concentration Luminochromism” // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – N. 40. – P. 12072–12073.
25. Mazzeo, P. P., Maini, L., Petrolati, A., Fattori, V., Shankland, K., Braga, D. Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu₄I₄ clusters in the solid state // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 25. – P. 9448–9455.
26. 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.
27. Kirakci, K., Fejfarová, K., Martinčík, J., Nikl, M., Lang, K. Tetranuclear Copper(I) Iodide Complexes: A New Class of X-ray Phosphors // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 8. – P. 4609–4614.
28. Yu, Y.-D., Meng, L.-B., Chen, Q.-C., Chen, G.-H., Huang, X.-C. Substituent regulated photoluminescent thermochromism in a rare type of octahedral Cu₄I₄ clusters // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 11. – P. 8426–8437.
29. Kobayashi, A., Fujii, M., Shigeta, Y., Yoshida, M., Kato, M. Quantitative Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Cu(I) Coordination Polymers // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 7. – P. 4456–4464.

30. Kessler, M. D., Duston, T., Parker, M., Pike, R. D. Copper(I) iodide complexes with cyanopyridine and 3-nitropyridine ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2020. – V. 509. – P. 119706.
31. Qi, L., Li, Q., Hong, X., Liu, L., Zhong, X.X., Chen, Q., Li, F.-B., Liu, Q., Qin, H.-M., Wong, W.-Y. Synthesis, characterization and luminescent properties of three-coordinate copper(I) halide complexes containing 2-(diphenylphosphino)biphenyl // *J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 69. – N. 24. – P. 3692–3702.
32. Li, Q., Liu, L., Zhong, X.-X., Li, F.-B., Asiri, A. M., Alamry, K. A., Zhu, N.-Y., Wong, W.-Y., Qin, H.-M. Synthesis, Characterization and Luminescent Properties of Copper(I) Halide Complexes Containing 1-(Diphenylphosphino)naphthalene // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2017. – N. 27. – N. 1. – P. 101–109.
33. Hashimoto, M., Igawa, S., Yashima, M., Kawata, I., Hoshino, M., Osawa, M. Highly Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 27. – P. 10348–10351.
34. Zhang, J., Duan, C., Han, C., Yang, H., Wei, Y., Xu, H. Balanced Dual Emissions from Tridentate Phosphine Coordinate Copper(I) Complexes toward Highly Efficient Yellow OLEDs // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – N. 28. – P. 5975–5979.
35. Strel'nik, I. D., Dayanova, I., Gerasimova, T. P., Katsyuba, S. A., Kolesnikov, I. E., Kalinichev, A., Shmelev, A., Islamov, D. R., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E., Musina, E. I., Karasik, A. A. Deep-Blue Emissive Copper(I) Complexes Based on P-Thiophenylethyl-Substituted Cyclic Bisphosphines Displaying Photoinduced Structural Transformations of the Excited States // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 42. – P. 16596–16606.
36. Wei, F., Liu, X., Liu, Z., Bian, Z., Zhao, Y., Huang, C. Structural and photophysical study of copper iodide complex with P^N or P^NP ligand // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16. – N. 24. – P. 5338–5344.
37. Guo, B.-K., Yang, F., Wang, Y.-Q., Wei, Q., Liu, L., Zhong, X.-X., Wang, L., Gong, J.-K., Li, F.-B., Wong, W.-Y., Alamry, K. A., Zhao, Y. Efficient TADF-OLEDs with ultra-soluble Copper(I) halide complexes containing non-symmetrically substituted bidentate phosphine and PPh₃ ligands // *J. Lumin.* – 2020. – V. 220. – P. 116963.
38. He, T.-F., Ren, A.-M., Chen, Y.-N., Hao, X.-L., Shen, L., Zhang, B.-H., Wu, T.-S., Zhang, H.-X., Zou, L.-Y. Molecular-Level Insight of Cu(I) Complexes with the 7,8-Bis(diphenylphosphino)-7,8-dicarba-nido-undecaborate Ligand as a Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter: Luminescent Mechanism and Design Strategy // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 17. – P. 12039–12053.
39. Lotito, K. J., Peters, J. C. Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper(I) arylamidophosphines // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – N. 21. – P. 3690–3692.
40. Chen, X.-L., Lin, C.-S., Wu, X.-Y., Yu, R., Teng, T., Zhang, Q.-K., Zhang, Q., Yang, W.-B., Lu, C.-Z. Highly efficient cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence and simplified solution process OLEDs using the ligand as host // *J. Mater. Chem. C* – 2015. – V. 3. – N. 6. – P. 1187–1195.
41. Huang, C. H., Wen, M., Wang, C.-Y., Lu, Y.-F., Huang, X.-H., Li, H.-H., Wu, S.-T., Zhuang, N.-F., Hu, X.-L. A series of pure-blue-light emitting Cu(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence: structural, photophysical, and computational studies // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 5. – P. 1413–1419.
42. Paderina, A., Ramazanov, R., Valiev, R., Müller, C., Grachova, E. So Close, Yet so Different: How One Donor Atom Changes Significantly the Photophysical Properties of Mononuclear Cu(I) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 30. – P. 11629–11638.

43. Ohara, H., Kobayashi, A., Kato, M. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 46. – P. 17317–17323.
44. Hasegawa, T., Kobayashi, A., Ohara, H., Yoshida, M., Kato, M. Emission Tuning of Luminescent Copper(I) Complexes by Vapor-Induced Ligand Exchange Reactions // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 9. – P. 4928–4936.
45. Wang, L., Guo, Y., Yu, B., Zhang, W., Li, T., Qu, J. Simple cuprous iodide complex-based crystals with deep blue emission and high photoluminescence quantum yield up to 100% // *Appl. Organomet. Chem.* – 2019. – V. 33. – N. 3. – e4731.
46. Ohara, H., Kobayashi, A., Kato, M. Simple Manual Grinding Synthesis of Highly Luminescent Mononuclear Cu(I)-Iodide Complexes // *Chem. Lett.* – 2014. – V. 43. – N. 8. – P. 1324–1326.
47. Liang, P., Kobayashi, A., Hasegawa, T., Yoshida, M., Kato, M. Thermal and Mechanochemical Syntheses of Luminescent Mononuclear Copper(I) Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – N. 44. – P. 5134–5142.
48. Vinogradova, K. A., Plyusnin, V. F., Kupryakov, A. S., Rakhmanova, M. I., Pervukhina, N. V., Naumov, D. Y., Sheludyakova, L. A., Nikolaenkova, E. B., Krivopalov, V. P., Bushuev, M. B. Halide impact on emission of mononuclear copper(I) complexes with pyrazolylpyrimidine and triphenylphosphine // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 7. – P. 2953–2960.
49. Yang, M., Chen, X.L., Lu, C.Z. Efficiently luminescent copper(I) iodide complexes with crystallization-induced emission enhancement (CIEE) // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 29. – P. 10790–10794.
50. Sun, C., Llanos, L., Arce, P., Oliver, A., Wannemacher, R., Cabanillas-Gonzalez, J., Lemus, L., Aravena, D. Nuclearity Control for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence in a Cu^I Complex and its Halogen-Bridged Dimer // *Chem. Mater.* – 2021. – V. 33. – N. 16. – P. 6383–6393.
51. Ohara, H., Kobayashi, A., Kato, M. Effects of *N*-heteroaromatic ligands on highly luminescent mononuclear copper(I)-halide complexes // *C. R. Chimie.* – 2015. – V. 18. – N. 7. – P. 766–775.
52. Gneuß, T., Leitzl, M. J., Finger, L. H., Yersin, H., Sundermeyer, J. A new class of deep-blue emitting Cu(I) compounds – effects of counter ions on the emission behavior // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – N. 46. – P. 20045–20055.
53. Khan, R. A., Dielmann, F., Liu, X., Hahn, F. E., Al-Farhan, K., Alsalmeh, A., Reedijk, J. Tetrahedrally coordinated luminescent copper(I) compounds containing halide, phosphane and norharmane ligands // *Polyhedron* – 2016. – V. 111. – P. 173–178.
54. Ohara, H., Ogawa, T., Yoshida, M., Kobayashi, A., Kato, M. Reversible luminescent colour changes of mononuclear copper(I) complexes based on ligand exchange reactions by *N*-heteroaromatic vapours // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 11. – P. 3755–3760.
55. Schinabeck, A., Rau, N., Klein, M., Sundermeyer, J., Yersin, H. Deep blue emitting Cu(I) tripod complexes. Design of high quantum yield materials showing TADF-assisted phosphorescence // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – N. 47. – P. 17067–17076.
56. Tsuge, K., Chishina, Y., Hashiguchi, H., Sasaki, Y., Kato, M., Ishizaka, S., Kitamura, N. Luminescent copper(I) complexes with halogenido-bridged dimeric core // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 306. – N. 2. – P. 636–651.

57. Shou, R. E., Chai, W. X., Song, L., Qin, L. S., Shi, H. S., Wang, T. G. Three Luminescent Copper(I) Iodide Clusters with Phosphine Ligands: Synthesis, Structure Characterization, Properties and TD-DFT Calculations // *J. Clust. Sci.* – 2017. – V. 28. – N. 4. – P. 2185–2203.
58. Chen, B.-L., Liu, L., Zhong X.-X., Asiri, A. M., Alamry, K. A., Li, F.-B., Zhu, N.-Y., Wong, W.-Y., Qin, H.-M. Synthesis, characterization and luminescent properties of three-coordinate copper(I) halide complexes containing diphenylamino monodentate phosphine ligand // *J. Coord. Chem.* – 2017. – V. 70. – N. 16. – P. 2916–2928.
59. Li, Q., Wei, Q., Xie, P., Liu, L., Zhong, X.-X., Li, F.-B., Zhu N.-Y., Wong, W.-Y., Chan, W. T.-K., Qin, H.-M., Alharbi N. S. Synthesis, characterization, and luminescent properties of three-coordinate copper (I) halide complexes containing a carbazolyl monodentate phosphine ligand // *J. Coord. Chem.* – 2018. – V. 71. – N. 24. – P. 4072–4085.
60. Zink, D. M., Grab, T., Baumann, T., Nieger, M., Barnes, E. C., Kloppe, W., Bräse, S. Experimental and Theoretical Study of Novel Luminescent Di-, Tri-, and Tetranuclear Copper Triazole Complexes // *Organometallics* – 2011. – V. 30. – N. 12. – P. 3275–3283.
61. Li, X., Zhang, J., Zhao, Z., Yu, X., Li, P., Yao, Y., Liu, Z., Jin, Q., Bian, Z., Lu, Z., Huang, C. Bluish-Green Cu(I) Dimers Chelated with Thiophene Ring Introduced Diphosphine Ligands for Both Singlet and Triplet Harvesting in OLEDs // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11. – N. 3. – P. 3262–3270.
62. Okano, Y., Ohara, H., Kobayashi, A., Yoshida, M., Kato, M. Systematic Introduction of Aromatic Rings to Diphosphine Ligands for Emission Color Tuning of Dinuclear Copper(I) Iodide Complexes // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 11. – P. 5227–5236.
63. Zink, D. M., Baumann, T., Friedrichs, J., Nieger, M., Bräse, S. Copper(I) Complexes Based on Five-Membered P^N Heterocycles: Structural Diversity Linked to Exciting Luminescence Properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 23. – P. 13509–13520.
64. Stoïanov, A., Gourlaouen, C., Vela, S., Daniel, C. Luminescent Dinuclear Copper(I) Complexes as Potential Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters: A Theoretical Study // *J. Phys. Chem. A* – 2018. – V. 122. – N. 5. – P. 1413–1421.
65. Zink, D. M., Bächle, M., Baumann, T., Nieger, M., Kühn, M., Wang, C., Kloppe, W., Monkowius, U., Hofbeck, T., Yersin, H., Bräse, S. Synthesis, Structure, and Characterization of Dinuclear Copper(I) Halide Complexes with P^N Ligands Featuring Exciting Photoluminescence Properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 5. – P. 2292–2305.
66. Schinabeck, A., Leitl, M. J., Yersin, H. Dinuclear Cu(I) Complex with Combined Bright TADF and Phosphorescence. Zero-Field Splitting and Spin–Lattice Relaxation Effects of the Triplet State // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – V. 9. – N. 11. – P. 2848–2856.
67. Hofbeck, T., Niehaus, T. A., Fleck, M., Monkowius, U., Yersin, H. P^N Bridged Cu(I) Dimers Featuring Both TADF and Phosphorescence. From Overview towards Detailed Case Study of the Excited Singlet and Triplet States // *Molecules* – 2021. – V. 26. – N. 11. – P. 3415.
68. Musina, E. I., Shamsieva, A. V., Strel'nik, I. D., Gerasimova, T. P., Krivolapov, D. B., Kolesnikov, I. E., Grachova, E. V., Tunik, S. P., Bannwarth, C., Grimme, S., Katsyuba, S. A., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. Synthesis of novel pyridyl containing phospholanes and their polynuclear luminescent copper(I) complexes // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 5. – P. 2250–2260.
69. Zink, D. M., Volz, D., Baumann, T., Mydlak, M., Flügge, H., Friedrichs, J., Nieger, M., Bräse, S. Heteroleptic, Dinuclear Copper(I) Complexes for Application in Organic Light-Emitting Diodes // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – N. 22. – P. 4471–4486.

70. Busch, J. M., Zink, D. M., Di Martino-Fumo, P., Rehak, F. R., Boden, P., Steiger, S., Fuhr, O., Nieger, M., Kloppe, W., Gerhards, M., Bräse, S. Highly soluble fluorine containing Cu(I) AlkylPyrPhos TADF complexes // Dalton Trans. – 2019. – V. 48. – N. 41. – P. 15687–15698.
71. Busch, J. M., Koshelev, D. S., Vashchenko, A. A., Fuhr, O., Nieger, M., Utochnikova, V. V., Bräse, S. Various Structural Design Modifications: *para*-Substituted Diphenylphosphinopyridine Bridged Cu(I) Complexes in Organic Light-Emitting Diodes // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 4. – P. 2315–2332.
72. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68. – N. 3. – P. 441–451.
73. Liu, W., Zhu, K., Teat, S. J., Deibert, B. J., Yuan, W., Li, J. A mechanochemical route toward the rational, systematic, and cost-effective green synthesis of strongly luminescent copper iodide based hybrid phosphors // J. Mater. Chem. C – 2017. – V. 5. – N. 24. – P. 5962–5969.
74. Liang, P., Kobayashi, A., Sameera, W. M. C., Yoshida, M., Kato, M. Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Dinuclear Cu(I) Complexes with Triarylphosphines // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – N. 10. – P. 5929–5938.
75. Henary, M., Wootton, J. L., Khan, S. I., Zink, J. I. Structure and Assignment of the Luminescence of a New Mixed-Ligand Copper(I) Polymer // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – N. 5. – P. 796–801.
76. Li, R.-Z., Li, D., Huang, X.-C., Qi, Z.-Y., Chen, X.-M. A photoluminescent polymeric chain complex: synthesis and structure of $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-I)_2(\mu-4,4'-bpy)]_n$ // Inorg. Chem. Commun. – 2003. – V. 6. – N. 8. – P. 1017–1019.
77. Araki, H., Tsuge, K., Sasaki, Y., Ishizaka, S., Kitamura, N. Luminescence Ranging from Red to Blue: A Series of Copper(I)–Halide Complexes Having Rhombic $\{Cu_2(\mu-X)_2\}$ (X = Br and I) Units with *N*-Heteroaromatic Ligands // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – N. 26. – P. 9667–9675.
78. Gan, X., Fu, W.-F., Lin, Y.-Y., Yuan, M., Che, C.-M., Chi, S.-M., Li, H.-F. J., Chen, J.-H., Chen, Y., Zhou, Z.-Y. Synthesis, structures and photophysical properties of polynuclear copper(I) iodide complexes containing phosphine and 4,4'-bipyridine ligands // Polyhedron – 2008. – V. 27. – N. 9–10. – P. 2202–2208.
79. Liu, W., Fang, Y., Wei, G. Z., Teat, S. J., Xiong, K., Hu, Z., Lustig, W. P., Li, J. A Family of Highly Efficient CuI-Based Lighting Phosphors Prepared by a Systematic, Bottom-up Synthetic Approach // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – N. 29. – P. 9400–9408.
80. Kobayashi, A., Yoshida, Y., Yoshida, M., Kato, M. Mechanochromic Switching between Delayed Fluorescence and Phosphorescence of Luminescent Coordination Polymers Composed of Dinuclear Copper(I) Iodide Rhombic Cores // Chem. Eur. J. – 2018. – V. 24. – N. 55. – P. 14750–14759.
81. Kobayashi, A., Ehara, T., Yoshida, M., Kato, M. Quantitative Thermal Synthesis of Cu(I) Coordination Polymers That Exhibit Thermally Activated Delayed Fluorescence // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59. – N. 14. – P. 9511–9520.
82. Hofbeck, T., Monkowius, U., Yersin, H. Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – N. 1. – P. 399–404.

83. Cheng, G., Zhou, D., Monkowius, U., Yersin, H. Fabrication of a Solution-Processed White Light Emitting Diode Containing a Single Dimeric Copper(I) Emitter Featuring Combined TADF and Phosphorescence // *Micromachines* – 2021. – V. 12. – N. 12. – P. 1500.
84. Kobayashi, A., Hasegawa, T., Yoshida, M., Kato, M. Environmentally Friendly Mechanochemical Syntheses and Conversions of Highly Luminescent Cu(I) Dinuclear Complexes // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 5. – P. 1978–1985.
85. 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.
86. Baranov, A. Yu., Berezin, A. S., Samsonenko, D. G., Mazur, A. S., Tolstoy, P. M., Plyusnin, V. F., Kolesnikov, I. E., Artem'ev, A. V. New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: the balance tuned by halogens // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 10. – P. 3155–3163.
87. Li, Y.-J., Deng, Z.-Y., Xu, X.-F., Wu, H.-B., Cao, Z.-X., Wang, Q.-M. Methanol triggered ligand flip isomerization in a binuclear copper(I) complex and the luminescence response // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – N. 32. – P. 9179–9181.
88. Cid, J.-J., Mohanraj, J., Mohankumar, M., Holler, M., Accorsi, G., Brelot, L., Nierengarten, I., Moudam, O., Kaeser, A., Delavaux-Nicot, B., Armaroli, N., Nierengarten, J.-F. A stable and strongly luminescent dinuclear Cu(I) helical complex prepared from 2-diphenylphosphino-6-methylpyridine // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 9. – P. 859–861.
89. Cid, J.-J., Mohanraj, J., Mohankumar, M., Holler, M., Monti, F., Accorsi, G., Karmazin-Brelot, L., Nierengarten, I., Malicka, J. M., Cocchi, M., Delavaux-Nicot, B., Armaroli, N., Nierengarten, J.-F. Dinuclear Cu(I) complexes prepared from 2-diphenylphosphino-6-methylpyridine // *Polyhedron* – 2014. – V. 82. – P. 158–172.
90. Artem'ev, A. V., Davydova, M. P., Berezin, A. S., Ryzhikov, M. R., Samsonenko, D. G. Dicopper(I) paddle-wheel complexes with thermally activated delayed fluorescence adjusted by ancillary ligands // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 15. – P. 10699–10706.
91. Shamsieva, A. V., Musina, E. I., Gerasimova, T. P., Strel'nik, I. D., Strel'nik, A. G., Kolesnikov, I. E., Kalinichev, A. A., Islamov, D. R., Samigullina, A. I., Lönnecke, P., Katsyuba, S. A., Hey-Hawkins, E., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. Triple-bridged helical binuclear copper(I) complexes: Head-to-head and head-to-tail isomerism and the solid-state luminescence // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 34. – P. 11997–12008.
92. Churchill, M. R., Kalra, K. L. Molecules with an M_4X_4 Core. III. Comparison of the X-Ray Crystallographically Determined Molecular Structures of Tetrameric Triethylphosphinecopper(I) Iodide and Triethylarsinecopper(I) Iodide // *Inorg. Chem.* – 1974. – V. 13. – N. 8. – P. 1899–1904.
93. Ford, P. C., Cariati, E., Bourassa, J. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – N. 12. – P. 3625–3648.
94. Perruchas, S., Tard, C., Le Goff, X. F., Fargues, A., Garcia, A., Kahlal, S., Saillard, J. Y., Gacoin, T., Boilot, J.-P. Thermochromic Luminescence of Copper Iodide Clusters: The Case of Phosphine Ligands // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 21. – P. 10682–10692.
95. Kitagawa, H., Ozawa, Y., Toriumi, K. Flexibility of cubane-like Cu_4I_4 framework: temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ in two polymorphic crystalline states // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – N. 34. – P. 6302–6304.

96. Maini, L., Braga, D., Mazzeo, P. P., Ventura, B. Polymorph and isomer conversion of complexes based on CuI and PPh₃ easily observed via luminescence // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 2. – P. 531–539.
97. Huitorel, B., El Moll, H., Utrera-Melero, R., Cordier, M., Fargues, A., Garcia, A., Massuyeau, F., Martineau-Corcoc, C., Fayon, F., Rakhmatullin, A., Kahlal, S., Saillard, J.-Y., Gacoin, T., Perruchas, S. Evaluation of Ligands Effect on the Photophysical Properties of Copper Iodide Clusters // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N. 8. – P. 4328–4339.
98. Huitorel, B., Utrera-Melero, R., Massuyeau, F., Mevellec, J.-Y., Baptiste, B., Polian, A., Gacoin, T., Martineau-Corcoc, C., Perruchas, S. Luminescence mechanochromism of copper iodide clusters: a rational investigation // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 22. – P. 7899–7909.
99. Tard, C., Perruchas, S., Maron, S., Le Goff, X. F., Guillen, F., Garcia, A., Vigneron, J., Etcheberry, A., Gacoin, T., Boilot, J.-P. Thermochromic Luminescence of Sol-Gel Films Based on Copper Iodide Clusters // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – N. 22. – P. 7010–7016.
100. Perruchas, S., Le Goff, X. F., Maron, S., Maurin, I., Guillen, F., Garcia, A., Gacoin, T., Boilot, J.-P. Mechanochromic and Thermochromic Luminescence of a Copper Iodide Cluster // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 32. – P. 10967–10969.
101. Shan, X.-C., Jiang, F.-L., Chen, L., Wu, M.-Y., Pan, J., Wan, X.-Y., Hong, M.-C. Using cuprophilicity as a multi-responsive chromophore switching color in response to temperature, mechanical force and solvent vapors // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1. – N. 28. – P. 4339–4349.
102. Huitorel, B., Benito, Q., Fargues, A., Garcia, A., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Perruchas, S., Camerel, F. Mechanochromic Luminescence and Liquid Crystallinity of Molecular Copper Clusters // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – N. 22. – P. 8190–8200.
103. Benito, Q., Maurin, I., Poggi, M., Martineau-Corcoc, C., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Perruchas, S. Impact of crystalline packing on the mechanochromic luminescence properties of copper based compounds: Towards functional coatings // *J. Mater. Chem. C* – 2016. – V. 4. – N. 47. – P. 11231–11237.
104. Neshat, A., Aghakhanpour, R. B., Mastrorilli, P., Todisco, S., Molani, F., Wojtczak, A. Dinuclear and tetranuclear copper(I) iodide complexes with P and P^N donor ligands: Structural and photoluminescence studies // *Polyhedron* – 2018. – V. 154. – P. 217–228.
105. Utrera-Melero, R., Mevellec, J.-Y., Gautier, N., Stephant, N., Massuyeau, F., Perruchas, S. Aggregation-Induced Emission Properties of Copper Iodide Clusters // *Chem. Asian J.* – 2019. – V. 14. – N. 18. – P. 3166–3172.
106. Utrera-melero, R., Huitorel, B., Cordier, M., Mevellec, J.-Y., Massuyeau, F., Latouche, C., Martineau-Corcoc, C., Perruchas, S. Combining Theory and Experiment to Get Insight into the Amorphous Phase of Luminescent Mechanochromic Copper Iodide Clusters // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 18. – P. 13607–13620.
107. Utrera-Melero, R., Massuyeau, F., Latouche, C., Camerel, F., Perruchas, S. Copper Iodide Clusters Coordinated by Emissive Cyanobiphenyl-Based Ligands // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 9. – P. 4080–4091.
108. Stal, S., Huitorel, B., Coustham, T., Stephant, N., Massuyeau, F., Gacoin, T., Bouteiller, L., Perruchas, S. Photoactive CuI-Cross-Linked Polyurethane Materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2022. – V. 14. – N. 42. – P. 47931–47940.

109. Lapprand, A., Dutartre, M., Khiri, N., Levert, E., Fortin, D., Rousselin, Y., Soldera, A., Jugé, S., Harvey, P. D. Luminescent P-Chirogenic Copper Clusters // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 14. – P. 7958–7967.
110. Vega, A., Saillard, J.-Y. Bonding in Tetrahedral $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-X})_4\text{L}_4$ Copper(I) Clusters: A DFT Investigation // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 13. – P. 4012–4018.
111. Perruchas, S., Desboeufs, N., Maron, S., Le Goff, X. F., Fargues, A., Garcia, A., Gacoin, T., Boilot, J.-P. Siloxanol-Functionalized Copper Iodide Cluster as a Thermochromic Luminescent Building Block // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 2. – P. 794–798.
112. Benito, Q., Le Goff, X. F., Maron, S., Fargues, A., Garcia, A., Martineau, C., Taulelle, F., Kahlal, S., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Perruchas, S. Polymorphic Copper Iodide Clusters: Insights into the Mechanochromic Luminescence Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 32. – P. 11311–11320.
113. Utrera-Melero, R., Huitorel, B., Cordier, M., Massuyeau, F., Mevellec, J.-Y., Stephant, N., Deniard, P., Latouche, C., Martineau-Corcoc, C., Perruchas, S. Mechanically responsive luminescent films based on copper iodide clusters // *J. Mater. Chem. C* – 2021. – V. 9. – N. 25. – P. 7991–8001.
114. Benito, Q., Le Goff, X. F., Nocton, G., Fargues, A., Garcia, A., Berhault, A., Kahlal, S., Saillard, J.-Y., Martineau, C., Trébosc, J., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Perruchas, S. Geometry Flexibility of Copper Iodide Clusters: Variability in Luminescence Thermochromism // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 9. – P. 4483–4494.
115. Huitorel, B., El Moll, H., Cordier, M., Fargues, A., Garcia, A., Massuyeau, F., Martineau-Corcoc, C., Gacoin, T., Perruchas, S. Luminescence Mechanochromism Induced by Cluster Isomerization // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 20. – P. 12379–12388.
116. Artem'ev, A. V., Baranov, A. Y., Rakhmanova, M. I., Malysheva, S. F., Samsonenko, D. G. Copper(I) halide polymers derived from tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine: halogen-tunable colorful luminescence spanning from deep blue to green // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 17. – P. 6916–6922.
117. Liu, Z., Djurovich, P. I., Whited, M. T., Thompson, M. E. Cu_4I_4 Clusters Supported by P⁺N-type Ligands: New Structures with Tunable Emission Colors // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 1. – P. 230–236.
118. Chen, K., Shearer, J., Catalano, V. J. Subtle Modulation of $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_2$ Phosphine Cluster Cores Leads to Changes in Luminescence // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 13. – P. 6245–6256.
119. Chen, X.-L., Yu, R., Wu, X.-Y., Liang, D., Jia, J.-H., Lu, C.-Z. A strongly greenish-blue-emitting Cu_4Cl_4 cluster with an efficient spin–orbit coupling (SOC): fast phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – N. 37. – P. 6288–6291.
120. Shamsieva, A. V., Kolesnikov, I. E., Strel'nik, I. D., Gerasimova, T. P., Kalinichev, A. A., Katsyuba, S. A., Musina, E. I., Lähderanta, E., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. Fresh Look on the Nature of Dual-Band Emission of Octahedral Copper-Iodide Clusters – Promising Ratiometric Luminescent Thermometers // *J. Phys. Chem. C* – 2019. – V. 123. – N. 42. – P. 25863–25870.
121. Avinash, I., Parveen, S., Anantharaman, G. Backbone Boron-Functionalized Imidazoles/Imidazolium Salts: Synthesis, Structure, Metalation Studies, and Fluoride Sensing Properties // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 8. – P. 5646–5661.

122. Boden, P., Di Martino-Fumo, P., Busch, J. M., Rehak, F. R., Steiger, S., Fuhr, O., Nieger, M., Volz, D., Klopper, W., Bräse, S., Gerhards, M. Investigation of Luminescent Triplet States in Tetranuclear CuI Complexes: Thermochromism and Structural Characterization // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27. – N. 17. – P. 5439–5452.
123. Enikeeva, K. R., Shamsieva, A. V., Strel'nik, A. G., Fayzullin, R. R., Zakharychev, D. V., Kolesnikov, I. E., Dayanova, I. R., Gerasimova, T. P., Strel'nik, I. D., Musina, E. I., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. Green Emissive Copper(I) Coordination Polymer Supported by the Diethylpyridylphosphine Ligand as a Luminescent Sensor for Overheating Processes // *Molecules* – 2023. – V. 28. – N. 2. – P. 706.
124. Strel'nik, I., Shamsieva, A., Akhmadgaleev, K., Gerasimova, T., Dayanova, I., Kolesnikov, I., Fayzullin, R., Islamov, D., Musina, E., Karasik, A., Sinyashin, O. Emission and Luminescent Vapochromism Control of Octahedral Cu₄I₄ Complexes by Conformationally Restricted P,N Ligands // *Chem. Eur. J.* – 2023. – V. 29. – N. 10. – P. e202202864.
125. Ke, I.-S., Gabbai, F. P. Cu₃(μ₂-Cl)₃ and Ag₃(μ₂-Cl)₃ complexes supported by tetradentate trisphosphino-stibine and -bismuthine ligands: Structural evidence for triply bridging heavy pnictines // *Aust. J. Chem.* – 2013. – V. 66. – N. 10. – P. 1281–1287.
126. Belyaev, A., Dau, T. M., Jänis, J., Grachova, E. V., Tunik, S. P., Koshevoy, I. O. Low-Nuclearity Alkynyl d¹⁰ Clusters Supported by Chelating Multidentate Phosphines // *Organometallics* – 2016. – V. 35. – N. 21. – P. 3763–3774.
127. Baranov, A. Y., Pritchina, E. A., Berezin, A. S., Samsonenko, D. G., Fedin, V. P., Belogorlova, N. A., Gritsan, N. P., Artem'ev, A. V. Beyond classical coordination chemistry: The first case of a triply bridging phosphine ligand // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – N. 22. – P. 12577–12584.
128. Huang, Q.-Q., Hu, M.-Y., Li, Y.-L., Chen, N.-N., Li, Y., Wei, Q.-H., Fu-Fu, F. Novel ultrabright luminescent copper nanoclusters and application in light-emitting devices // *Chem. Commun.* – 2021. – V. 57. – N. 77. – P. 9890–9893.
129. Strel'nik, I. D., Dayanova, I. R., Kolesnikov, I. E., Fayzullin, R. R., Litvinov, I. A., Samigullina, A. I., Gerasimova, T. P., Katsyuba, S. A., Musina, E. I., Karasik, A. A. The Assembly of Unique Hexanuclear Copper(I) Complexes with Effective White Luminescence // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 2. – P. 1048–1057.
130. Elistratova, J., Faizullin, B., Dayanova, I., Strel'nik, I., Strel'nik, A., Gerasimova, T., Fayzullin, R., Babaev, V., Khrizanforov, M., Budnikova, Y., Musina, E., Katsyuba, S., Karasik, A., Mustafina, A., Sinyashin, O. Reversible temperature-responsive emission in solutions within 293–333 K produced by dissociative behavior of multinuclear Cu(I) complexes with aminomethylphosphines // *Inorg. Chim. Acta* – 2019. – V. 498. – P. 119125.
131. Benito, Q., Desboeufs, N., Fargues, A., Garcia, A., Massuyeau, F., Martineau-Corcós, C., Devic, T., Perruchas, S. A photoactive copper iodide phosphine-based coordination polymer // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 45. – P. 19850–19857.
132. El Moll, H., Cordier, M., Nocton, G., Massuyeau, F., Latouche, C., Martineau-Corcós, C., Perruchas, S. A Heptanuclear Copper Iodide Nanocluster // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N. 19. – P. 11961–11969.
133. Jardine, F. H., Young, F. J. The Chemistry of Copper(I) Complexes. Part II. Halogeno-complexes Containing Triphenyl-arsine or -stibine // *J. Chem. Soc. A* – 1971. – P. 2444–2446.
134. Gill, J. T., Mayerle, J. J., Welcker, P. S., Lewis, D. F., Ucko, D. A., Barton, D. J., Stowens, D., Lippard, S. J. Structural Determinations of Four Mono- and Binuclear Tertiary

Phosphine and Arsenic Complexes of Copper(I) Chloride // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15. – N. 5. – P. 1155–1168.

135. Churchill, M. R., Missert, J. R. Molecules with an M_4X_4 core. 12. Disruption of Tetrameric (Triphenylarsine)copper(I) Iodide in Acetonitrile Solution. Crystal Structure of $[(AsPh_3)(MeCN)CuI]_2$ // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20. – N. 2. – P. 619–621.

136. Hart, R. D., Kildea, J. D., Pettinari, C., Skelton, B. W., White, A. H., Some binuclear acetonitrile ‘solvated’ complexes of copper(I) chloride and bromide with triphenylarsine // *Inorg. Chim. Acta* – 2006. – V. 359. – P. 2178–2182.

137. Kobayashi, R., Imoto, H., Naka, K. Stimuli-Responsive Emission of Dinuclear Rhombic Copper(I) Iodide Complexes Having Triphenylarsine and N-Heteroaromatic Co-Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – N. 37. – P. 3548–3553.

138. Kihara, H., Tanaka, S., Imoto, H., Naka, K. Phenylidiquinolinyarsine as a nitrogen-arsenic-nitrogen pincer ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – N. 38. – P. 3662–3665.

139. Kobayashi, R., Kihara, H., Kusukawa, T., Imoto, H., Naka, K. Dinuclear Rhombic Copper(I) Iodide Complexes with Rigid Bidentate Arsenic Ligands // *Chem. Lett.* – 2021. – V. 50. – N. 2. – P. 382–385.

140. Sattarova, L. S., Wittmann, T. I., Galimova, M. F., Musin, R. R., Musina, E. I., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. 10-(Aryl)phenoxarsines as ligands for design of polynuclear Cu(I) complexes // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2016. – V. 191. – N. 11–12. – P. 1587–1588.

141. Musina, E. I., Galimova, M. F., Musin, R. R., Dobrynin, A. B., Gubaidullin, A. T., Litvinov, I. A., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. A Series of Cu_2I_2 Complexes of 10-(Aryl)phenoxarsines: Synthesis and Structural Diversity // *ChemistrySelect* – 2017. – V. 2. – N. 35. – P. 11755–11761.

142. Galimova, M. F., Dobrynin, A. B., Musina, E. I., Musin, R. R., Garieva, F. R., Karasik, A. A. Synthesis of Cu(I) complexes of 10-(m-(R)-phenyl)phenoxarsines // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2019. – V. 194. – N. 4–6. – P. 480–481.

143. Добрынин, А. Б., Галимова, М. Ф., Мусина, Э. И., Мингалеева, С. В., Карасик, А. А. Структурные особенности биядерных комплексов меди(I) с 10-М-(арил)феноксарсинами // *Журнал структурной химии* – 2020. – Т. 61. – № 12. – С. 2039–2044.

144. Dai, Z.-Q., Song, L., Wang, Y.-Y., Wang, J.-T., Jia, Y.-F., Zhang, D.-Q., Yan, S., Chai, W.-X. Two Luminescent Materials of CuI Clusters Based on Mono-phosphine Ligands and Their Fluorescence Sensing Properties // *J. Clust. Sci.* – 2023. – V. 34. – N. 5. – P. 2497–2507.

145. Галимова М. Ф. Люминесцентные комплексы циклических арсиновых лигандов с переходными металлами подгруппы меди: дис. канд. хим. наук 02.00.08 / Галимова М. Ф. – Каз., 2022. – 198 с.

146. Wells, A. F. The Crystal Structures of Alkyl Metallic Complexes // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 1934. – V. 94. – P. 447–460.

147. Churchill, M. R., Youngs W. J. Molecules with an M_4X_4 Core. 11. The Unexpected Isolation of the Cubane-like Isomer of Tetrameric (Triphenylarsine)copper(I) Iodide. Crystal Structure of $[(AsPh_3)CuI]_4 \cdot C_6H_6$ // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – N. 4. – P. 1133–1138.

148. Bowmaker, G. A., Effendy, Hart, R. D., Kildea, J. D., White, A. H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXXIII Synthesis, Spectroscopy and Structural Systematics

of New 1 : 1 'Cubane' Tetramers of Copper(I) and Silver(I) Halides with Triphenylarsine // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50. – N. 6. – P. 653–670.

149. Kobayashi, R., Inaba, R., Imoto, H., Naka, K. Multi-mode switchable luminescence of tetranuclear cubic copper(I) iodide complexes with tertiary arsine ligands // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2021. – V. 94. – N. 4. – P. 1340–1346.

150. Galimova, M. F., Zueva, E. M., Dobrynin, A. B., Samigullina, A. I., Musin, R. R., Musina, E. I., Karasik, A. A. Cu₄I₄-cubane clusters based on 10-(aryl)phenoxarsines and their luminescence // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 2. – P. 482–491.

151. Galimova, M. F., Zueva, E. M., Dobrynin, A. B., Kolesnikov, I. E., Musin, R. R., Musina, E. I., Karasik, A. A. Luminescent Cu₄I₄-cubane clusters based on *N*-methyl-5,10-dihydrophenarsazines // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – N. 38. – P. 13421–13429.

152. Taylor, W. V., Soto, U. H., Lynch, V. M., Rose, M. J. Antimony-Supported Cu₄I₄ Cuboid with Short Cu–Cu Bonds: Structural Premise for Near-Infrared Thermoluminescence // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 7. – P. 3206–3208.

153. Taylor, W. V., Cammack, C. X., Shubert, S. A., Rose, M. J. Thermoluminescent Antimony-Supported Copper-Iodo Cuboids: Approaching NIR Emission via High Crystallographic Symmetry // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 24. – P. 16330–16345.

154. Pandey, M. K., Mondal, D., Kote, B. S., Balakrishna, M. S. Synthesis and Photophysical Properties of Heavier Pnictogen Complexes // *ChemPlusChem* – 2023. – V. 88. – N. 2. – P. e202200460.

155. Bowmaker, G. A., Effendy, Hart, R. D., Kildea, J. D., Skelton, B. W., De Silva, E. N., White, A. H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXIV Syntheses, Spectroscopy and Structures of Some 1 : 4 Adducts of Copper(I) and Silver(I) Perchlorates with Triphenylarsine and Triphenylstibine // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50. – N. 6. – P. 539–552.

156. Hart, R. D., Bowmaker, G. A., White, A. H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXVI Synthesis, Spectroscopy and Structural Systematics of Some 1 : 3 Adducts of Copper(I) Compounds with Triphenylstibine, [(Ph₃Sb)₃CuX], X = Br, I, ONO₂ // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50. – N. 6. – P. 567–576.

157. García-Romero, Á., Martín-Álvarez, J. M., Miguel, D., Wright, D. S., Álvarez, C. M., García-Rodríguez, R. Cation- and Anion-Mediated Supramolecular Assembly of Bismuth and Antimony Tris(3-pyridyl) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – N. 24. – P. 19206–19218.

158. Peel, A. J., Waters, J. E., Plajer, A. J., García-Rodríguez, R., Wright, D. S. Recent advances in the synthesis and application of tris(pyridyl)ligands containing metallic and semimetallic p-block bridgeheads // *Adv. Organomet. Chem.* – 2021. – V. 75. – P. 193–244.

159. Betz, R., Reichvilser, M. M., Schumi, E., Miller, C., Klüfers, P. Tetrachlorophenyl-λ⁵-arsane and Tetramethoxyphenyl-λ⁵-arsane: Crystal Structures, NMR Spectra and Bonding Situation // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – N. 8. – P. 1204–1208.

160. Tanaka, S., Konishi, M., Imoto, H., Nakamura, Y., Ishida, M., Furuta, H., Naka, K. Fundamental Study on Arsenic(III) Halides (AsX₃; X = Br, I) toward the Construction of C₃-Symmetrical Monodentate Arsenic Ligands // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 14. – P. 9587–9593.

161. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. A.* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.

162. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. C* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.
163. 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.
164. Bruker Apex3 software suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT, version 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2017.
165. CrysAlisPro 1.171.38.46, Rigaku Oxford Diffraction: 2015.
166. Demyanov, Y. V., Rakhmanova, M. I., Bagryanskaya, I. Y., Artem'ev, A. V. Cu₄I₄-cubane cluster based on tris(*p*-anisyl)arsine: synthesis, crystal structure and photophysical properties // *Mendeleev Commun.* – 2023. – V. 33. – N. 4. – P. 484–486.
167. Zhan, S.-Z., Li, M., Zheng, J., Wang, Q.-J., Weng Ng, S., Li, D. Luminescent Cu₄I₄-Cu₃(Pyrazolate)₃ Coordination Frameworks: Postsynthetic Ligand Substitution Leads to Network Displacement and Entanglement // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 21. – P. 13446–13455.
168. Vitale, M., Ford, P. C. Luminescent mixed ligand copper(I) clusters (CuI)_n(L)_m (L=pyridine, piperidine): thermodynamic control of molecular and supramolecular species // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 219–221. – P. 3–16.
169. Czerwieńec, R., Leitl, 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.
170. Perruchas, S. Molecular copper iodide clusters: a distinguishing family of mechanochromic luminescent compounds // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – N. 35. – P. 12031–12044.
171. Birowosuto, M. D., Cortecchia, D., Drozdowski, W., Brylew, K., Lachmanski, W., Bruno, A., Soci, C. X-ray Scintillation in Lead Halide Perovskite Crystals // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 37254.
172. Almushaikh, A. M., Wang, H., Gutierrez-Arzaluz, L., Yin, J., Huang, R.-W., Bakr, O. M., Mohammed, O. F. Zero-dimensional Cu(I)-based organometallic halide with green cluster-centred emission for high resolution X-ray imaging screens // *Chem. Commun.* – 2023. – V. 59. – N. 30. – P. 4447–4450.
173. Kishimoto, S., Shibuya, K., Nishikido, F., Koshimizu, M., Haruki, R., Yoda, Y. Subnanosecond time-resolved X-ray measurements using an organic-inorganic perovskite scintillator // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 261901.
174. Demyanov, Y. V., Rakhmanova, M. I., Bagryanskaya, I. Y., Artem'ev, A. V. 1D Cu(I) coordination polymers based on triphenylarsine and N,N'-ditopic co-ligands: synthesis, crystal structure and TADF properties // *Mendeleev Commun.* – 2022. – V. 32. – N. 5. – P. 649–651.
175. Yang, L., Powell, D. R., Houser, R. P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 // *Dalton Trans.* – 2007. – N. 9. – P. 955–964.
176. Kikuchi, K., Imoto, H., Naka, K. Robust and highly emissive copper(I) halide 1D-coordination polymers with triphenylarsine and a series of bridging N-heteroaromatic co-ligands // *Dalton Trans.* – 2023. – V. 52. – N. 32. – P. 11168–11175.

177. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., Gandolfi, M. T. Handbook of Photochemistry, 3rd ed., CRC Press. – 2006. – P. 633.
178. Highly Efficient OLEDs Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence. Ed. Yersin, H. Wiley-VCH, Weinheim. – 2019.
179. 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.
180. Artem'ev, A. V., Demyanov, Y. V., Rakhmanova, M. I., Bagryanskaya, I. Y. Pyridylarsine-based Cu(I) complexes showing TADF mixed with fast phosphorescence: a speeding-up emission rate using arsine ligands // Dalton Trans. – 2022. – V. 51. – N. 3. – P. 1048–1055.
181. Mann, F. G., Watson, J. Conditions of salt formation in polyamines and kin-dred compounds. Salt formation in the tertiary 2-pyridylamines, phosphines and arsines // J. Org. Chem. – 1948. – V. 13. – N. 4. – P. 502–531.
182. Yersin, H., Finkenzeller, W. J. In Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. Ed. Yersin, H. Wiley-VCH, Weinheim. – 2008. – P. 1–97.
183. Yersin, H., Rausch, A. F., Czerwieńiec, 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.
184. Leitl, M. J., Zink, D. M., Schinabeck, A., Baumann, T., Volz, D., Yersin, H. Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties // Top. Curr. Chem. – 2016. – V. 374. – N. 3. – P. 1–34.
185. Li, K., Chen, Y., Wang, J., Yang, C. Diverse emission properties of transition metal complexes beyond exclusive single phosphorescence and their wide applications // Coord. Chem. Rev. – 2021. – V. 433. – P. 213755.
186. Gneuß, T., Leitl, M. J., Finger, L. H., Rau, N., Yersin, H., Sundermeyer, J. A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – N. 18. – P. 8506–8520.
187. Demyanov, Y. V., Sadykov, E. H., Rakhmanova, M. I., Novikov, A. S., Bagryanskaya, I. Y., Artem'ev, A. V. Tris(2-Pyridyl)arsine as a New Platform for Design of Luminescent Cu(I) and Ag(I) Complexes // Molecules – 2022. – V. 27. – N. 18. – P. 6059.
188. Gneuß, T., Sundermeyer, J., Leitl, M., Yersin, H. Metallkomplexverbindungen mit Tripod-Liganden für verbessertes Singulett-Harvesting durch kombinierte Singulett-Triplett-Emission für OLEDs und andere optoelektronische Vorrichtungen. DE102014116314, 2016.