

БАРАНОВ Андрей Юрьевич

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Артемьев Александр Викторович

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией,
Казанцев Максим Сергеевич

ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова»
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией,
Шубина Елена Соломоновна
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова» Российской академии наук
(ИНЭОС РАН), г. Москва

Ведущая организация:

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН)

Защита состоится «7» декабря 2022 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан «28» октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А. С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивное исследование координационных соединений с *P,N*-гибридными фосфиновыми лигандами обусловлено интересом как с фундаментальной, так и с практической стороны. Благодаря возможности варьирования пространственного расположения *P*- и *N*-донорных атомов в этих лигандах, координационные соединения на их основе способны проявлять большое количество структурных мотивов. Наличие «мягких» (атом *P*) и более «жестких» (атом/атомы *N*) донорных центров в структуре этих фосфинов позволяет использовать их для синтеза разнообразных гетерометаллических комплексов [1–3]. По этой причине *P,N*-лиганды активно используются для дизайна координационных соединений, обладающих различными функциональными свойствами. На сегодняшний день значительная часть работ в этой области посвящена изучению люминесцентных металлокомплексов [4–6], что вызвано необходимостью создания недорогих эмиссионных материалов, которые могут быть использованы как более эффективная замена существующим люминофорам на основе редких и благородных металлов [7]. Другим популярным направлением в исследовании металлокомплексов с *P,N*-донорными лигандами является катализ, что обусловлено хемилабильными свойствами этого класса лигандов.

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

Степень разработанности темы исследования. Основные результаты, полученные относительно комплексов металлов 11 группы с трис(пиридил)фосфинами, относятся к трис(2-пиридил)фосфину, $(2-Py)_3P$. Ранее было показано, что $(2-Py)_3P$ может образовывать с AgX пятиядерные кластеры ($X = OTf^-$, BF_4^- , PF_6^-), либо двухъядерные комплексы ($X = Cl^-$, SCN^-) [8, 9].

Взаимодействием $(2-Py)_3P$ с $CuCl_2$ ранее был получен двухъядерный комплекс $[Cu_2\{(2-Py)_3P\}_2Cl_2]$ [10]. Также сообщалось о координационном полимере на основе $CuSCN$ (структурно не охарактеризован). Сообщалось о трехмерном МОКП $[Cu_4I_4\{(2-Py)_3P\}_2]_n$, интересной особенностью которого является наличие люминесцентного отклика на пары галогенсодержащих органических растворителей.

Для $Au(I)$ были структурно охарактеризованы несколько полиморфных модификаций линейного комплекса – $[Au\{(2-Py)_3P\}Cl]$. Комплексов $Au(I)$ с другими трис(пиридил)фосфинами, использованными в работе, в литературе обнаружено не было.

Трис(пиримидил)фосфины являются полностью неисследованным классом лигандов. К настоящему моменту в литературе не имеется работ, посвященных каким-либо комплексам на основе данных фосфинов.

Таким образом, комплексы металлов 11 группы с исследуемыми в работе *P,N,N',N''*-донорными лигандами остаются малоизученными: имеются лишь отдельные работы, не отражающие в полной мере координационное поведение этих фосфинов. Между тем, как было показано в предыдущих работах, от таких комплексов можно с большой вероятностью ожидать проявления люминесцентных свойств с заслуживающими внимания фотофизическими характеристиками.

Целью диссертационной работы является исследование координационных свойств и потенциала использования трис(гетарил)фосфинов типа $[2\text{-Pu}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$ ($n = 0, 1, 2$) и трис(5-пиримидил)фосфина для дизайна люминесцентных соединений металлов(I) 11 группы.

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

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

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

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

Некоторые представители полученных комплексных соединений обладают заслуживающими особого внимания фотофизическими характеристиками. Так, серия гетерометаллических кластеров Au@Ag_3 на основе Pc_3P обладает ФЛ (фотолюминесценция) в сине-фиолетовой области и высоким квантовым выходом ФЛ. Трехъядерный комплекс $[\text{Cu}_3\{(2\text{-PuCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{I}_3]$ в кристаллическом состоянии обладает выраженным механохромизмом ФЛ. Квантовый выход трехъядерного комплекса $[\text{Cu}_3\{(2\text{-PuCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}\}\text{Br}_3]$ составляет 100%, а максимум его эмиссии лежит в востребованной для ОСИД (органический светоизлучающий диод) темно-синей области.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследование координационного поведения $[2\text{-Pu}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$ ($n = 0, 1, 2$) по отношению к металлам(I) 11 группы является важным вкладом в координационную химию *P,N*-гибридных лигандов. Впервые синтезированный $(5\text{-Pm})_3\text{P}$, является первым представителем трис(пиримидил)фосфинов, координационная химия для которого была исследована. Полученные в результате работы теоретические и практические данные могут служить в качестве опорной точки для дизайна и синтеза комплексов с родственными лигандами. Большая часть кристаллических структур, представленных в работе, задепонирована в Кембриджской базе структурных данных и является общедоступной. В ходе работы были получены важные теоретические результаты, а именно показано, что атом фосфора в третичных фосфинах способен к μ_3 -мостиковой координации. Серия комплексов галогенидов меди(I) на основе $(2\text{-Pu})_3\text{P}$ обладает ФЛ одновременно обусловленной фосфоресценцией и термически активированной замедленной флюоресценцией (ТАЗФ). Было показано, что соотношение ТАЗФ и фосфоресценции плавно варьируется в зависимости от природы атома галогена.

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Степень достоверности результатов исследований. Результаты исследования получены с использованием современных физико-химических методов. Все результаты воспроизводимы, согласуются между собой и не противоречат общехимической логике. Большая часть работы была опубликована в международных рецензируемых журналах и признана научным сообществом.

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава диссертации – обзор литературы – обобщает известные данные о комплексах металлов 11 группы на основе трис(гетероарил)фосфиновых лигандов. Литературный обзор разделен на три основные части, в которых рассмотрены

трис(пиридил)фосфины, трис(пиримидил)фосфины и трис(азолил)фосфины. Значительное внимание уделено синтезу самих трис(гетероарил)фосфинов, а также функциональным свойствам их металлокомплексных производных.

Во *второй главе* приведен перечень применяемого в работе оборудования, реактивов и программного обеспечения. Здесь же приведены методики получения и кристаллизации, а также данные ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа описанных в работе комплексов.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. Для удобства данный раздел разделен на четыре части, в которых обсуждается химия определенного лиганда. В свою очередь данные части состоят из разделов, каждый из которых посвящен синтезу и особенностям строения определенного ряда структурно-родственных координационных соединений с учетом природы металла. Кроме того, в этих разделах описаны люминесцентные характеристики соединений и представлены результаты теоретических расчетов, если таковые проводились.

Комплексы галогенидов меди(I) на основе (2-Рy)₃P

Взаимодействие галогенидов меди(I) с (2-Рy)₃P в ацетонитриле, при соотношении реагентов 1:1, в течение 5 часов, приводит к серии двухъядерных комплексов [Cu₂{(2-Рy)₃P}Hal₂] (Hal = Cl, Br, I, Схема 1). Комплексы **1–3** имеют схожую молекулярную структуру, а выходы всех соединений достигают 90–95%. Варьирование соотношения реагентов не привело к каким-либо другим продуктам. Соединения **1–3** обладают низкой растворимостью в органических растворителях и имеют высокую термическую стабильность.

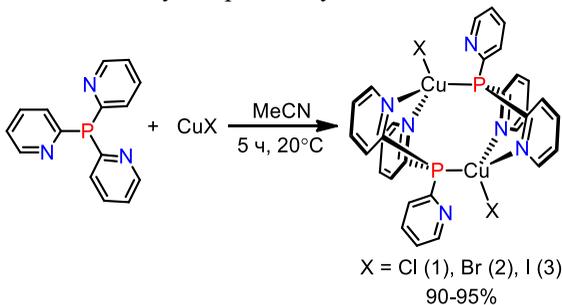


Схема 1. Взаимодействие (2-Рy)₃P с CuHal.

По данным РСА, атомы меди в комплексах **1–3** имеют искаженное тетраэдрическое окружение {Cu@PN₂Hal} ($\tau_4 \approx 0.87$). В середине молекул [Cu₂{(2-Рy)₃P}Hal₂] имеется центр инверсии. Порошкограммы поликристаллических образцов хорошо совпадают с симулированными из данных монокристаллического эксперимента. Помимо этого, фазовая чистота подтверждается спектральными методами и элементным CHN анализом.

При комнатной температуре соединения **1–3** в твердом состоянии обладают яркой широкополосной ФЛ. Максимум эмиссии при переходе от **1** к **3** немного сдвигается в синюю область с 550 нм до 520 нм (таблица 1).

Таблица 1. Фотофизические характеристики комплексов **1–3** (300 К).

Hal	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Кв. выход, %	τ , мкс	ΔE_{S-T} , см^{-1}	Вклад ТАЗФ, %
Cl	550	55	14.5	1500	27
Br	530	53	18.3	1250	35
I	520	51	20.0	1000	61

Характер зависимости времен затухания ФЛ от температуры указывает на люминесценцию со сравнимым относительным вкладом фосфоресценции и ТАЗФ. Используя уравнение зависимости времени затухания ФЛ от температуры для ТАЗФ, были оценены величины энергетического зазора (ΔE_{S-T}) между излучающими состояниями S_1 и T_1 . Для всей серии комплексов эти значения находятся в диапазоне от 1000 до 1500 см^{-1} . Такие малые значения ΔE_{S-T} характерны для ТАЗФ эмиттеров, поскольку обеспечивают возможность обратной интеркомбинационной конверсии (переход $T_1 \rightarrow S_1$). При переходе от **1** к **3** вклад ТАЗФ в общую эмиссию при комнатной температуре возрастает с 27% до 61% соответственно. Таким образом, переход от хлоридного комплекса (**1**) к иодидному комплексу (**3**) позволяет изменять относительный вклад двух механизмов, делая преобладающим ТАЗФ. Такое изменение вклада ТАЗФ при переходе от комплекса **1** к **3** напрямую связано с уменьшением энергетического зазора между излучающими состояниями S_1 и T_1 и, как следствие, облегчением процесса обратной конверсии (переход $T_1 \rightarrow S_1$).

Согласно квантовохимическим расчетам (DFT BP86/TZP) в ВЗМО комплексов **1–3** вносят вклад d-орбитали атомов Cu и p-орбитали атомов Hal, а НСМО локализируются на π^* -орбиталях пиридиновых колец. Такое пространственное разделение граничных орбиталей говорит о том, что S_1 и T_1 имеют характер состояний с переносом заряда, типичный для комплексов Cu(I).

Гетерометаллические кластеры Au@M₄ на основе (2-Py)₃P

В 2017 году вышла работа, в которой сообщалось об уникальных тетраэдрических комплексах с ядром Ag@Ag₄. Данные комплексы образуются при взаимодействии (2-Py)₃P с солями Ag(I) [8].

В настоящей работе нами было разработано несколько способов получения гетерометаллических аналогов данных кластеров. Первый подход заключался во взаимодействии гомометаллических серебряных кластеров Ag@Ag₄ с [Au(tht)Cl], в результате чего происходит селективное замещение центрального атома серебра на атом золота (Схема 2). В качестве побочного продукта такого взаимодействия образуется нерастворимый хлорид серебра.

Второй подход состоит в непосредственном взаимодействии сразу всех трех реагентов (Схема 2). С использованием обоих подходов нами была синтезирована серия комплексов с ядром Au@Ag₄. На рисунке 1 представлено строение катионной части синтезированных комплексов, откуда видно, что основное различие этих соединений заключается в дополнительно координированных вспомогательных лигандах – молекулах растворителя или соответствующих анионах.

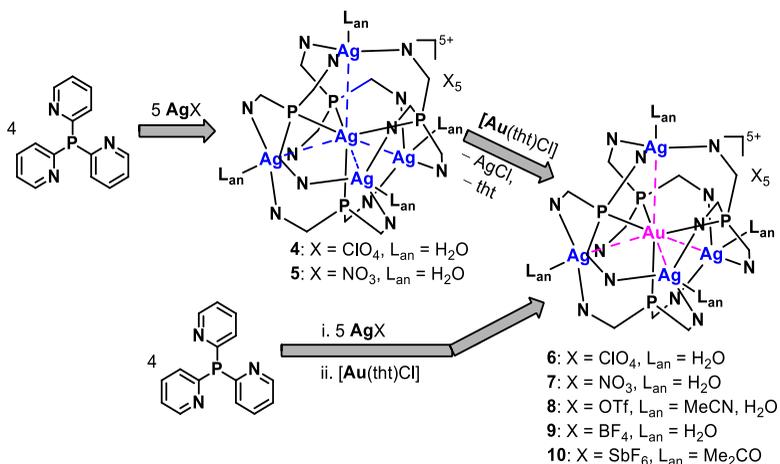


Схема 2. Синтез гетерометаллических кластеров с ядром Au@Ag₄.

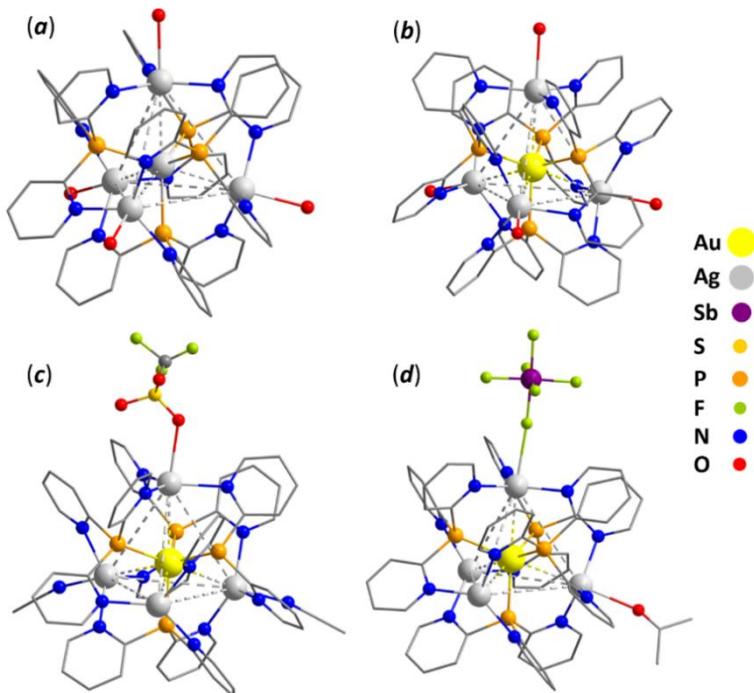


Рис. 1. Структура катионной части комплексов: 4 и 5 (a); 6, 7, 8 (b); 9·MeCN (c); 10·Me₂CO (d).

Третий подход, который может быть использован для синтеза гетерометаллических кластеров такого типа, заключается в предварительном синтезе мономерных комплексов [Au{(2-Py)₃P}₄]X (11, 12) с тетраэдрическим окружением атома золота (схема 3). Нами было показано, что комплексы [Au{(2-Py)₃P}₄]X

могут быть использованы как металлолиганды. Так, при взаимодействии $[\text{Au}\{(2\text{-Py})_3\text{P}\}_4]\text{BF}_4$ с четырьмя эквивалентами $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ образуется гетерометаллический комплекс **13** с ядром $\text{Au}@\text{Cu}_4$. Этот подход применим и для синтеза кластеров $\text{Au}@\text{Ag}_4$. Таким образом, данный способ является более универсальным, поскольку позволяет синтезировать из одного металлолиганда сразу два гетерометаллических кластера – $\text{Au}@\text{Ag}_4$ и $\text{Au}@\text{Cu}_4$.

Согласно данным РСА, комплекс **13** кристаллизуется из ацетонитрила в виде сольвата – $\text{13} \cdot 6\text{MeCN}$, при этом терминальные атомы меди не координируют дополнительно какие-либо вспомогательные лиганды. В остальном строение кластера $\text{Au}@\text{Cu}_4$ подобно его серебряным аналогам.

В твердом состоянии гетерометаллические комплексы обладают слабоинтенсивной ФЛ в желто-зеленом диапазоне. Квантовые выходы ФЛ составляют 1–6%.

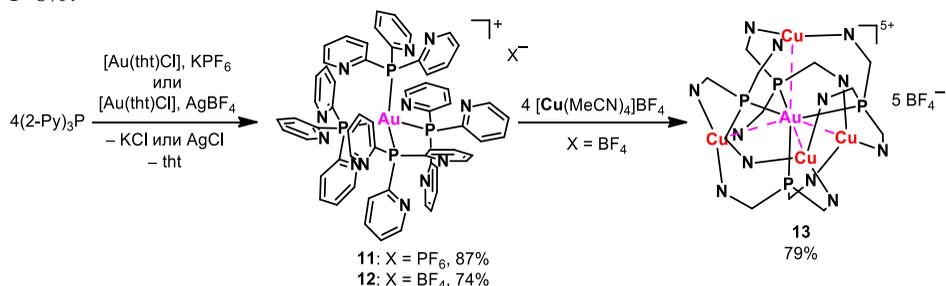


Схема 3. Синтез гетерометаллического кластера $\text{Au}@\text{Cu}_4$.

Комплексы Au(I) и кластеры $\text{M}@\text{Ag}_3$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$)

Изучая взаимодействие Pic_3P с солями $\text{Ag}(\text{I})$ в MeCN было обнаружено, что независимо от соотношения реагентов, происходит образование четырехъядерных комплексов, содержащих в своей основе катионное ядро $[\text{Ag}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2]^{4+}$. В качестве источника $\text{Ag}(\text{I})$ были использованы AgNO_3 и AgBF_4 (схема 4). Полученные комплексы обладают заметной фоточувствительностью, растворимы в полярных органических растворителях и воде.

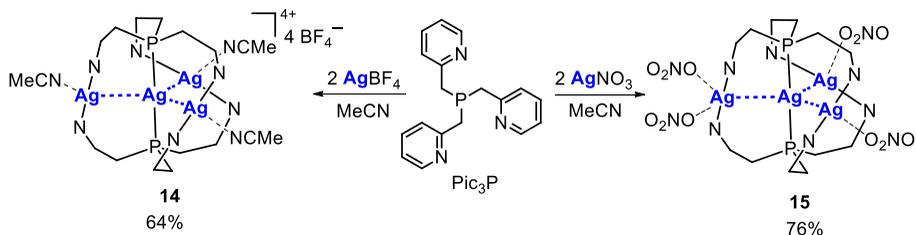


Схема 4. Взаимодействие Pic_3P с AgNO_3 и AgBF_4 .

Согласно РСА, в основе этих соединений лежит планарное ядро $\text{Ag}@\text{Ag}_3$ (рис. 2). Три атома серебра в этом ядре располагаются в вершинах правильного треугольника, а четвертый – в центре этого треугольника. Центральный атом серебра имеет линейное координационное окружение из двух атомов фосфора. К

каждому периферическому атому серебра координированы два атома азота от пиридиновых колец. Дополнительно к периферическим атомам серебра могут координироваться вспомогательные лиганды – молекулы ацетонитрила, либо нитрат-анионы.

В растворе данные комплексы не проявляют какой-либо видимой люминесценции. В твердом состоянии соединение **15** имеет весьма слабую эмиссию, в то время как **14** проявляет заметную ФЛ в видимом спектральном диапазоне, зависящую от длины волны возбуждения. Спектр эмиссии **14** содержит две перекрывающиеся полосы с максимумами 540 и 430 нм. Квантовый выход ФЛ соединения **14** составляет 7% ($\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$).

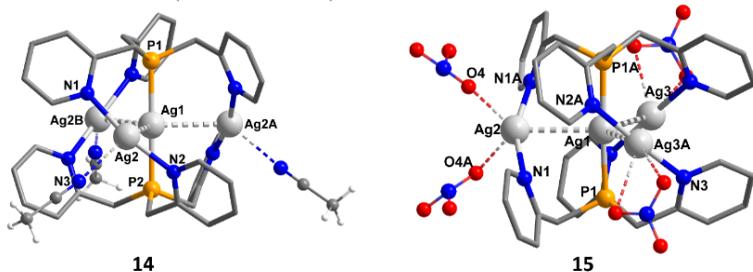


Рис. 2. Структура комплексов Ag(I) на основе Pic₃P.

Для катионной части $[\text{Ag}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2(\text{MeCN})_3]^{4+}$ соединения **14** была исследована электронная структура (DFT PBE0/LANL2DZ). Было установлено, что основной вклад в ВЗМО комплекса вносят d-орбитали атомов серебра с примесью p-орбиталей на атомах фосфора и азота, НСМО представлена, в основном, π^* -орбиталями пиридиновых циклов. Исходя из этого, излучение для **14** должно осуществляться за счет переноса заряда по типу $^3(\text{M}+\text{L})\text{L}'\text{CT}$.

Взаимодействуя с эквимольными количествами $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ и AgBF_4 , Pic₃P образует с выходом 91% двухъядерный катионный комплекс $[\text{Au}_2(\text{Pic}_3\text{P})_2](\text{BF}_4)_2$ (**16**) (схема 5). Мы обнаружили, что действие двух эквивалентов Pic₃P на **16** приводит к линейному моноядерному комплексу $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{BF}_4$ (**17**). Соединения **16** и **17** были полностью охарактеризованы.

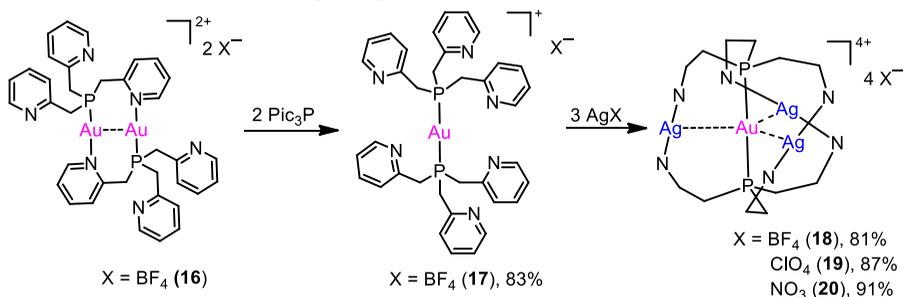


Схема 5. Синтез кластеров Au@Ag₃ с использованием металлолигандов $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{X}$.

В дальнейшем серия моноядерных линейных комплексов $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{X}$ бы-

ла расширена комплексами с $X = \text{NO}_3^-$ и ClO_4^- , принадлежность которых к одному конфигурационному ряду с **17** подтверждается спектральными методами. Линейные комплексы $[\text{Au}(\text{Pic}_3\text{P})_2]\text{X}$ были использованы нами в качестве металлолигандов для сборки гетерометаллических кластеров $\text{Au}@Ag_3$ при реакции с соответствующими солями $\text{Ag}(\text{I})$ (Схема 5). Полученные гетерометаллические кластеры $\text{Au}@Ag_3$ обладают значительно более высокой фотостабильностью в сравнении с гомометаллическими $\text{Ag}@Ag_3$ аналогами.

Кристаллическая структура комплексов **18–20** была определена методом РСА (рис. 3). Как и в случае гомометаллических кластеров $\text{Ag}@Ag_3$, терминальные атомы серебра могут дополнительно координировать вспомогательные лиганды – молекулы растворителя или соответствующие анионы. Расстояния между центральным атомом золота и периферическими атомами серебра лежат в диапазоне 2.8902(8)–3.0139(3) Å, что значительно короче суммы их ван дер Ваальсовых радиусов (3.38 Å) [11].

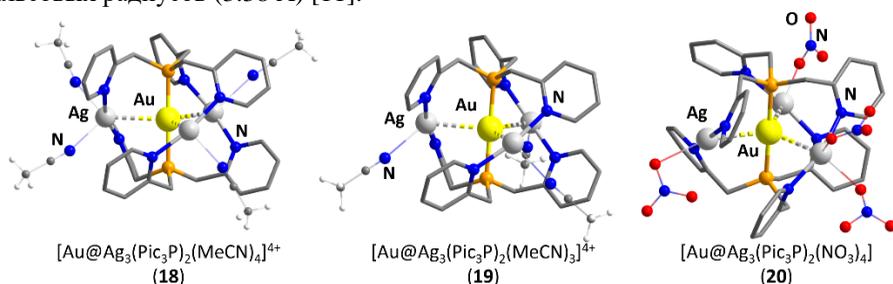


Рис. 3. Строение комплексов **18–20**.

В отличие от своих гомометаллических аналогов (**14, 15**), гетерометаллические комплексы **18–20** в твердом состоянии обладают яркой ФЛ, характеризующейся двумя редкими и востребованными особенностями: 1. максимумы эмиссии ФЛ лежат в сине-фиолетовой области; 2. времена послесвечения эмиссии имеют чрезвычайно короткие микросекундные значения (см. табл. 2).

Таблица 2. Фотофизические характеристики комплексов **1–3**

	18		19		20	
Температура, К	298	77	298	77	298	77
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	418	435	426	423	439	450
τ , мкс	0.97	2.63	1.10	2.50	0.36	2.60
Кв. выход, %	68	–	96	–	20	–

Согласно DFT расчетам (уровень теории PBE0/def2TZVP), наибольший вклад в ВЗМО основного состояния S_0 вносят s- и d-орбитали атомов металлов ($sd\sigma^*$). НСМО представлены р σ -орбиталями ионов металлов и атомов фосфора от Pic_3P . Таким образом, можно полагать, что фосфоресценция **18–20** обусловлена кластер-центрированными ${}^3\text{CC}$ переходами ${}^3(sd\sigma^* \rightarrow p\sigma)$ совместно с ${}^3\text{MMLCT}$.

1D координационные полимеры и дискретные комплексы галогенидов меди(I) на основе (2-РyСН₂СН₂)₃Р

Взаимодействие (2-РyСН₂СН₂)₃Р с галогенидами меди(I) в зависимости от соотношения реагентов может приводить либо к 1D координационным полимерам (КП), либо к дискретным трехъядерным комплексам (схема 6).

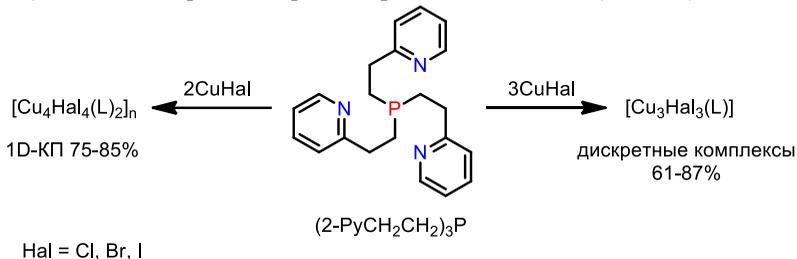


Схема 6. Взаимодействие (2-РyСН₂СН₂)₃Р с CuHal.

При реакции (2-РyСН₂СН₂)₃Р с двумя эквивалентами иодида меди(I) в ацетонитриле образуется одномерный КП **23**, структура которого была установлена методом РСА (рис. 4). Полимеры на основе CuCl (**21**) и CuBr (**22**) являются изоструктурными **23**, что было установлено сравнением дифрактограмм поликристаллических образцов. Полимеры **21** и **22** достаточно легко окисляются на воздухе, особенно во влажном состоянии, тогда как полимер **23** является устойчивым к окислению.

Цепи полимера **23** построены из повторяющихся лестничных фрагментов [Cu₄L₄], которые связаны между собой посредством линкеров 2-РyСН₂СН₂Р по типу [Cu₄L₄(^{P,N}N)Cu₄L₄]. Расстояние между центральными атомами меди Cu2 и Cu2B в лестничном фрагменте составляет 2.77 Å, что короче удвоенного ван дер Ваальсова радиуса меди (2.80 Å) [11].

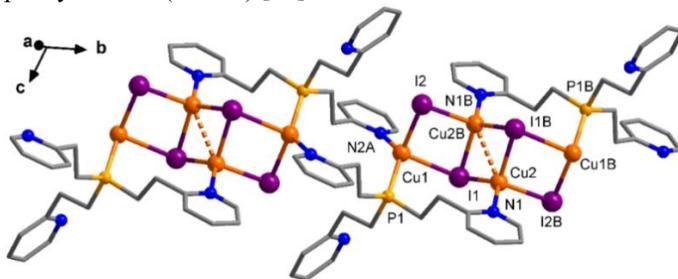


Рис. 4. Строение 1D КП **23**.

При комнатной температуре в твердом состоянии серия полимеров **21–23** проявляет яркую ФЛ, цвет эмиссии которой варьируется от зеленого до синего при переходе от [Cu₄Cl₄(L)₂]_n (**21**) к [Cu₄I₄(L)₂]_n (**23**). Спектры эмиссии и основные фотофизические характеристики полимеров представлены на рисунке 5. Из данных рисунка 5 видно, что положение максимумов эмиссии практически не зависит от температуры, а времена жизни имеют микросекундные значения и

слабо изменяются с температурой. Принимая во внимание данные факты, можно полагать, что эмиссия полимеров **21–23** имеет триплетную природу.

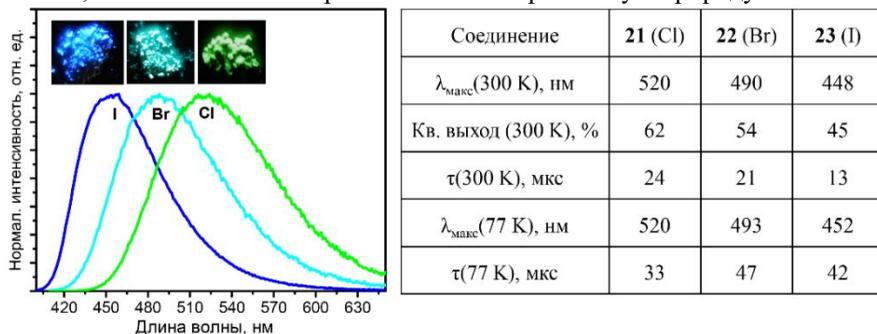


Рис. 5. Спектры эмиссии ФЛ и основные фотофизические характеристики **21–23**.

Наиболее интересными с точки зрения структуры и свойств являются дискретные трехъядерные комплексы **24–26**, образующиеся при действии одного эквивалента $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ на три эквивалента CuHal . Соединения **24–26** выпадают из реакционного раствора в виде белых поликристаллических порошков. Хлоридный (**24**) и бромидный (**25**) комплексы на воздухе заметно окисляются, в то время как иодидный (**26**) к окислению на воздухе устойчив. Строение **24–26** было установлено методом РСА. Идентичность поликристаллических порошковых фаз и монокристаллических образцов подтверждается совпадением профилей их порошкограмм, а также спектральными методами.

В основе структуры **24–26** лежит коронобразный фрагмент $\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Hal})_3$ (рис. 6), расстояния между атомами меди в котором находятся в диапазоне 2.47–2.59 Å, что сильно меньше удвоенного ван дер Ваальсового радиуса атома меди. К каждому атому меди координированы два атома галогена и пиридиновый атом азота, при этом атом фосфора одновременно связан сразу с каждым из трех атомов меди, проявляя таким образом ранее неизвестный μ_3 -мостиковый способ координации атома фосфора в фосфиновых лигандах.

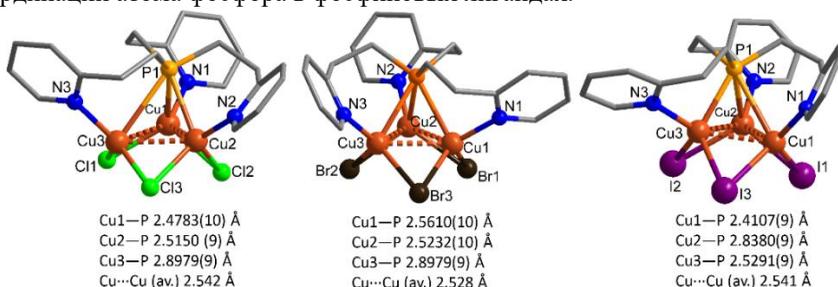


Рис. 6. Строение комплексов $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Hal})_3\text{L}]$ **24–26**.

Электронная структура и связывающие взаимодействия в комплексе **26** были проанализированы для геометрии, полученной из данных РСА, используя методы: QTAIM, NBO и NEDA (расчеты выполнены Н.П. Грицан). Было показано,

что для всех координационных связей Cu–I, Cu–N, и Cu–P существуют критические точки, значение электронной плотности для которых лежит в диапазоне 0.03–0.09. Таким образом, анализ связывающих взаимодействий подтверждает наличие трехкоординированного атома фосфора, неподеленная электронная пара которого (донор) одновременно взаимодействует с 4s-орбиталями (акцепторы) трех ионов меди.

В УФ свете при 300 К кристаллические образцы **24–26** обладают люминесценцией в синей области. Комплексы **24** и **25** имеют широкую полосу эмиссии с максимумом на 475 и 453 нм, соответственно ($T = 300$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм). При охлаждении до 77 К максимум их эмиссии постепенно сдвигается на 8–20 нм в длинноволновую область. Иодидный комплекс **26** проявляет двойную эмиссию, которая выражается наличием в спектре двух полос – высоко- и низкоэнергетической (HE и LE). При этом относительная интенсивность этих полос чувствительна к температуре. При комнатной температуре основной вклад в эмиссию вносит HE полоса ($\lambda_{\text{макс}} = 442$ нм), а LE полоса ($\lambda_{\text{макс}} = 613$ нм) имеет значительно меньший вклад. Понижение температуры до 160 К приводит к преобладанию вклада LE полосы. Дальнейшее понижение температуры с 160 до 77 К приводит к небольшому росту вклада в общую эмиссию HE полосы. Результатом такого поведения эмиссии является наличие термохромизма ФЛ. Наблюдаемый цвет люминесценции **26** при 300 К соответствует бело-синему, при 160 К – оранжевому, а при 77 К снова становится близким к бело-синему.

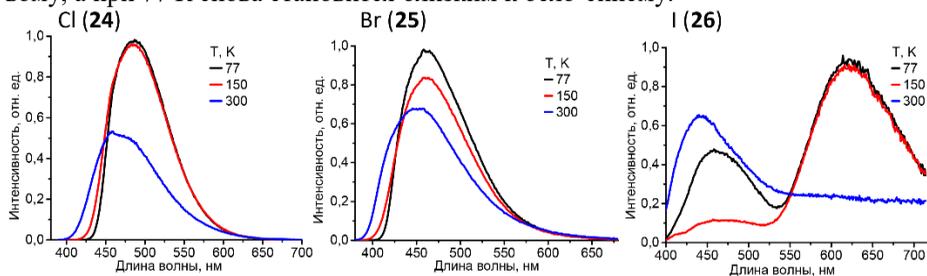


Рис. 7. Температурная зависимость спектров эмиссии **24–26**.

Вклад полос HE и LE в общую эмиссию **26** зависит и от длины волны возбуждающего света. Таким образом видимый цвет ФЛ образца зависит как от температуры, так и от энергии возбуждения.

Помимо этого, комплекс **26** обладает выраженным механохромизмом люминесценции. Так, при легком растирании кристаллического **26** в ступке под УФ светом, люминесценция образца становится зеленой. Важно, что такое изменение цвета эмиссии является обратимым, смачивание поверхности растертого образца ацетонитрилом приводит к восстановлению исходного – бело-синего цвета эмиссии. Восстановленный таким способом образец сохраняет свою способность к изменению цвета люминесценции при механическом воздействии. Химическая идентичность образцов до и после растирания была подтверждена

сравнением их порошкограмм, элементным анализом и спектроскопическими методами.

Исследование спектров эмиссии исходного и растертого образца показывает, что при тщательном перетирании всего образца происходит сдвиг высокоэнергетической полосы (HE, $\lambda_{\text{макс}} = 442$ нм) в длинноволновую область (HE1, $\lambda_{\text{макс}} = 505$ нм). Положение максимума низкоэнергетической полосы (LE) при этом не изменяется. Однако, из рисунка 8а видно, что при охлаждении растертого образца **26** до 77 К в спектре эмиссии появляется плечо, которое соответствует исходной высокоэнергетической полосе (HE). Данный факт свидетельствует о том, что даже при тщательном перетирании всего образца, часть его остается в исходном виде.

Такое механохромное поведение ФЛ мы связываем с частичной аморфизацией **26** при растирании. Подтверждение этого состоит в том, что плавление кристаллического образца и последующее его застывание приводит к аморфной фазе, в спектре ФЛ которой присутствуют только полосы HE1 и LE. Понижение температуры при этом не приводит к появлению полосы HE (рис. 8б).

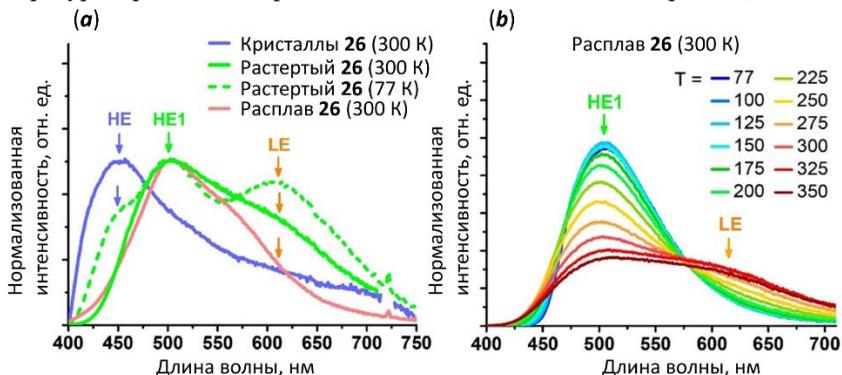


Рис.8. Спектры эмиссии ФЛ для разных фаз (а), температурная зависимость эмиссии застывшего расплава **26** (б).

1D координационные полимеры Ag(I) на основе (2-РyСН₂СН₂)₃Р

Взаимодействие (2-РyСН₂СН₂)₃Р с солями Ag(I) приводит к образованию цепочечных координационных полимеров. Полимеры с перхлоратом, нитратом и трифлатом серебра(I) (**27–29** соответственно) являются соединениями одного конфигурационного ряда и различаются лишь природой координированного аниона (рис. 9). Образование этих полимеров происходит при комнатной температуре, при этом варьирование соотношения реагентов не приводит к другим продуктам. Структура **27–29** представлена сочлененными 12-членными циклами. В состав циклов входит два атома серебра в тетраэдрическом окружении, которые связаны двумя фрагментами РyСН₂СН₂Р по типу «голова к хвосту».

Иным образом происходит взаимодействие $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ с AgCl . В этом случае также образуется цепочечный полимер, однако, его цепи построены из лестничных фрагментов $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4]$, связанных между собой посредством линкеров $2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ по типу $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{P}^{\text{N}}\text{N})\text{Ag}_4\text{Cl}_4]$. Расстояние $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (2.97 Å) между центральными атомами звена значительно меньше суммы ван дер Ваальсовых радиусов (3.44 Å) [11].

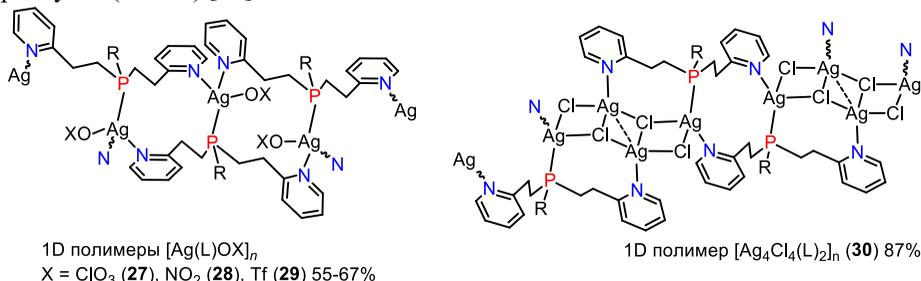


Рис.9. Координационные полимеры $\text{Ag}(\text{I})$ на основе $(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$.

Заметной ФЛ обладают только полимеры **27** и **30**, в то время как **28** и **29** не проявляют видимой ФЛ. В спектрах эмиссии **27** и **30** присутствует две полосы, одна из полос каждого полимера имеет максимум на 390 нм (см. табл. 3). Кривые затухания эмиссии описываются биэкспоненциальной зависимостью и имеют наносекундные значения, что говорит о внутрилигандной флуоресценции.

Таблица 3. Фотофизические характеристики полимеров **27** и **30**.

Соединение	Кв. вы-ход, %	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	τ (A_n), нс
27	12	350	390	0.3 (59%), 3.4 (41%)
		390	490	12.7 (72%), 3.8 (28%)
30	1	350	390	9.1 (57%), 2.2 (43%)
		390	460	37.0 (90%), 5.2 (10%)

КП $\text{Ag}(\text{I})$ и галогенидов $\text{Cu}(\text{I})$ на основе трис(5-пиримидил)фосфина – $(5\text{-Pm})_3\text{P}$

Четвертый представитель исследованных фосфинов был синтезирован взаимодействием 5-пиримидиллития и PCl_3 . Стоит отметить, что в литературе данный фосфин ранее не встречался. Исследование его взаимодействия с CuI и AgNO_3 , а также солями других металлов, показывает, что для $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ характерно образование координационных полимеров.

Было установлено, что взаимодействие CuI и $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ при комнатной тем-

пературе в ацетонитриле приводит к смеси координационных полимеров (схема 7), один из которых является цепочечным (**32**), а другой – слоистым (**31**). Монокристаллические образцы этих полимеров удается получить только при проведении реакции с очень разбавленными растворами, в ином случае происходит выпадение рентгеноаморфного осадка, состоящего, по всей видимости, из смеси этих полимеров. Дополнительным фактором, осложняющим выделение полимеров **31** и **32** в индивидуальном виде, является их низкая растворимость и одинаковое соотношение меди и $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ в их структуре.

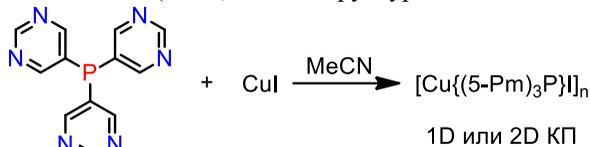


Схема 7. Взаимодействие $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ с CuI .

Впоследствии было установлено, что селективное образование поликристаллической порошковой фазы слоистого полимера **31** происходит при медленном добавлении раствора CuI к кипящему раствору $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ в ацетонитриле.

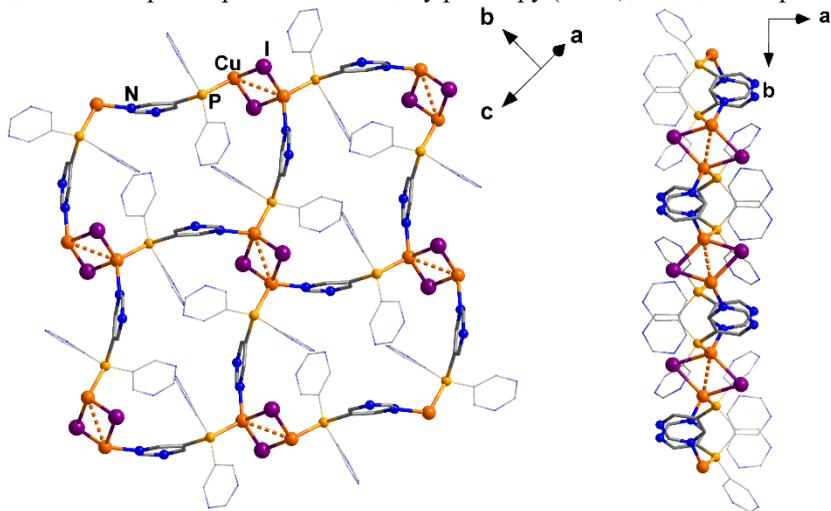


Рис. 10. Строение 2D полимера **31**, вид вдоль разных направлений.

Согласно данным РСА, слои полимера **31** образованы 24-членными циклами, сочлененными между собой по типу «кирпичной кладки» (рис. 10). Молекулы $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ при этом выступают как мостиковые P,N -доноры. В узлах таких циклов располагаются ромбовидные фрагменты Cu_2I_2 , расстояние между атомами меди в которых составляет порядка 2.86 \AA .

В структуре 1D полимера **32** также присутствуют ромбовидные фрагменты Cu_2I_2 , связанные между собой посредством двух молекул лиганда P,N -мостиковым способом по типу «голова к хвосту» (рис. 11). Полимер подобного

строения образуется и при реакции с CuI родственного лиганда – дифенил(5-пиримидил)фосфина [12].

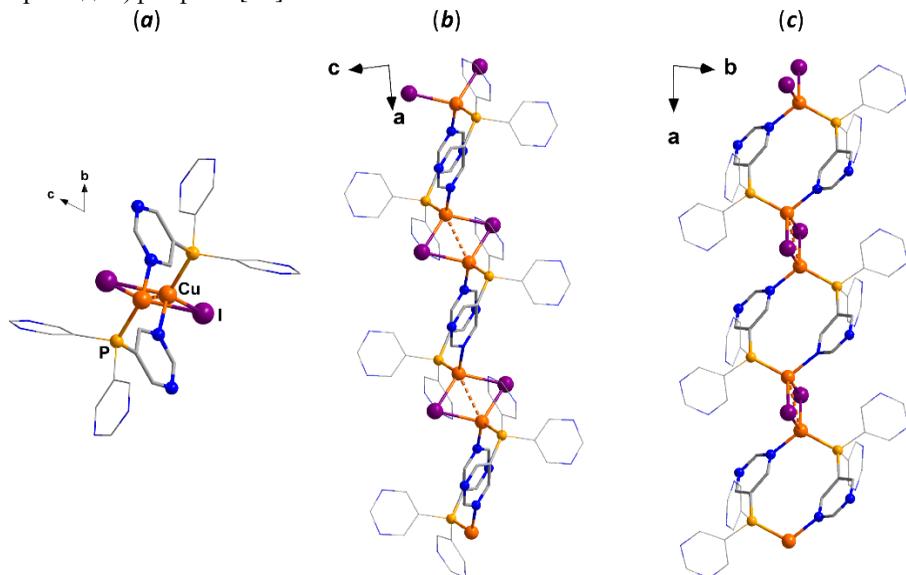


Рис. 11. Строение 1D полимера **32**, вид вдоль направлений *a*, *b*, *c*.

В твердом состоянии при комнатной температуре **31** и **32** обладают слабой ФЛ в желто-зеленой области. Квантовый выход ФЛ для 2D полимера **31** составляет 1%, а максимум эмиссии соответствует 570 нм. Фотофизические характеристики цепочечного полимера **32** не исследовались, поскольку соединение удалось получить только в небольшом количестве в монокристаллическом виде в смеси с полимером **31**.

Взаимодействие AgNO_3 с $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ в воде приводит к селективному образованию 2D полимера **33**. Структура этого КП является двухслойной, слои связаны между собой посредством Ag–P координационных связей (рис. 12). Каждый слой состоит из 24-членных циклов, образующих КП типа сот. В состав каждого цикла входит три атома серебра, расположенных в вершинах правильного треугольника. Эти атомы серебра связаны между собой в цикл тремя молекулами лиганда *N,N'*-мостиковым способом. Таким образом, молекулы $(5\text{-Pm})_3\text{P}$ выступают в роли тетрадентатных *P,N,N',N''*-лигандов, донорные сайты которых координируются к четырем разным атомам серебра. Нитрат-анионы располагаются в полостях циклов в свободном виде.

Полимер **33** нерастворим в большинстве органических растворителей, небольшая растворимость наблюдается лишь в ДМФА и воде. В твердом состоянии в УФ свете видимой люминесценции не проявляет.

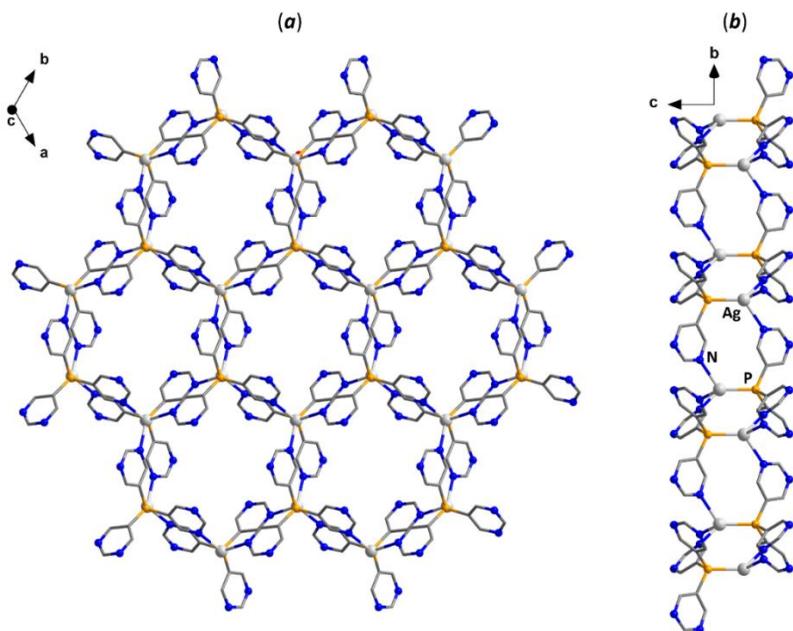


Рис. 12. Структура 1D полимера **33**, вид вдоль направлений *c* и *a*.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

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

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

4. На основе трис(2-пиколил)фосфина синтезирован ряд комплексов $[\text{M}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$), содержащих редкие тригональные кластеры $\text{Ag}@\text{Ag}_3$ и $\text{Au}@\text{Ag}_3$. При комнатной температуре комплексы $[\text{Au}@\text{Ag}_3(\text{Pic}_3\text{P})_2]^{4+}$ проявляют высокоэффективную фосфоресценцию, характеризующуюся сразу двумя редкими и востребованными для ОСИД особенностями: проявлением

эмиссии в сине-фиолетовой области и чрезвычайно быстрой скоростью излучения ($k_r \sim 10^6 \text{ c}^{-1}$).

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

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

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.
2. Artem'ev, A.V., Baranov, A.Y., Berezin, A.S., Lapteva, U.A., Samsonenko, D.G., Bagryanskaya, I.Y. Trigonal planar Au@Ag_3 clusters showing exceptionally fast and efficient phosphorescence in violet to deep-blue region // *Chem. Eur. J.* – 2022. – V. 28. – P. e202201563.
3. Baranov A.Y., Slavova S.O., Berezin A.S., Petrovskii S.K., Samsonenko D.G., Bagryanskaya I.Y., Fedin V.P., Grachova E.V., Artem'ev A.V. Controllable synthesis and luminescence behavior of tetrahedral Au@Cu_4 and Au@Ag_4 clusters supported by tris(2-pyridyl)phosphine // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 28. – P. 10925–10933.
4. Baranov A.Y., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Mazur A.S., Tolstoy P.M., Plyusnin V.F., Kolesnikov I.E., Artem'ev A.V. New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: the balance tuned by halogens // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 10. – P. 3155–3163.
5. Artem'ev A.V., Baranov A.Yu., 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.
6. Baranov A.Y., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Bagryanskaya I.Y., Fedin V.P., Artem'ev A.V. Silver(I) and gold(I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphine // *Inorg. Chim. Acta.* – 2019. – V. 494. – P. 78–83.
7. Artem'ev A.V., Baranov A.Y., Bagryanskaya I.Y. Trigonal planar clusters Ag@Ag_3 supported by $(2\text{-PyCH}_2)_3\text{P}$ ligands // *Inorg. Chem. Commun.* – 2022. – V. 140. – P. 109478.
8. Baranov A.Y., Ryadun A.A., Sukhikh T.S., Artem'ev A.V. Luminescent Cu(I) and Au(I) complexes based on diphenyl(5-pyrimidyl)phosphine // *Polyhedron.* – 2022. – V. 211. – P. 115549.

Список цитируемой литературы

1. Dayanova, I.R., Shamsieva, A.V., Strelnik, I.D., Gerasimova, T.P., Kolesnikov, I.E., Fayzullin, R.R., Islamov, D.R., Saifina, A.F., Musina, E.I., Hey-Hawkins, E., Karasik, A.A. Assembly of Heterometallic Au(Cu₂)₂ Cores on the Scaffold of NPPN-Bridging Cyclic Bisphosphine // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – N. 7. – P. 5402–5411.
2. McNair, R.J., Nilsson, P. V., Pignolet, L.H. Synthesis and X-ray structural characterization of a bimetallic Rh-Au complex with bridging 2-[bis(diphenylphosphino)methyl]pyridine (PNP) ligands // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24. – N. 12. – P. 1935–1939.
3. Chen, K., Catalano, V.J. Luminescent thermochromism in a gold(I)–copper(I) phosphine – pyridine complex // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015. – N. 31. – P. 5254–5261.
4. Zink, D.M., Bächle, M., Baumann, T., Nieger, M., Kühn, M., Wang, C., Klopfer, W., Monkowius, U., Hofbeck, T., Yersin, H., Bräse, S. Synthesis, structure, and characterization of dinuclear copper(I) halide complexes with P[^]N ligands featuring exciting photoluminescence properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 5. – P. 2292–2305.
5. Liu, Z., Djurovich, P.I., Whited, M.T., Thompson, M.E. Cu₄I₄ clusters supported by P[^]N-type ligands: new structures with tunable emission colors. – 2012. – V. 51. – P. 230–236.
6. Shamsieva, A. V., Musina, E.I., Gerasimova, T.P., Strelnik, I.D., Strelnik, A.G., Kolesnikov, I.E., Kalinichev, A.A., Islamov, D.R., Samigullina, A.I., Lönnecke, P., Katsyuba, S.A., Hey-Hawkins, E., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G. Triple-bridged helical binuclear copper(I) complexes: Head-to-head and head-to-tail isomerism and the solid-state luminescence // *Dalt. Trans.* – 2020. – V. 49. – N. 34. – P. 11997–12008.
7. Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J.M., Bräse, S. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33. – N. 9. – P. 2005630.
8. Artem'ev, A.V., Bagryanskaya, I.Y., Doronina, E.P., Tolstoy, P.M., Gushchin, A.L., Rakhmanova, M.I., Ivanov, A.Y., Suturina, A.O. A new family of clusters containing a silver-centered tetracapped [Ag@Ag₄(μ₃-P)₄] tetrahedron, inscribed within a N₁₂ icosahedron // *Dalt. Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 37. – P. 12425–12429.
9. Artem'ev, A.V., Shafikov, M.Z., Schinabeck, A., Antonova, O. V., Berezin, A.S., Bagryanskaya, I.Y., Plushin, P.E., Yersin, H. Sky-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) based on Ag(I) complexes: Strong solvation-induced emission enhancement // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – V. 6. – N. 11. – P. 3168–3176.
10. Bakhoda, A., Safari, N., Amani, V., Khavasi, H.R., Gheidi, M. Dinuclear copper complexes of pyridylphenylphosphine ligands: Characterization of a mixed-valence CuII/CuI dimer // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30. – N. 17. – P. 2950–2956.
11. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – N. 3. – P. 441–451.
12. Baranov, A.Y., Ryadun, A.A., Sukhikh, T.S., Artem'ev, A. V. Luminescent Cu(I) and Au(I) complexes based on diphenyl(5-pyrimidyl) phosphine // *Polyhedron.* – 2022. – V. 211. – P. 115549.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – д.х.н. Александру Викторовичу Артемьеву за поддержку в экспериментальной работе, постановке целей и работе над публикациями. Автор также выражает признательность коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров и центру коллективного пользования ИХХ СО РАН за проведение необходимых методов анализа, а также проф. Грицан Н.П. и к.х.н. Дорониной Е.П. за проделанную работу по теоретическим расчетам. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Самсоненко Д.С., д.х.н. Багрянской И.Ю., к.х.н. Сухих Т.С. за проведение рентгеноструктурного анализа. Также автор благодарен к.ф.-м.н. Березину А.С. и к.ф.-м.н. Рахмановой М.И. за проведение фотофизических исследований.

БАРАНОВ Андрей Юрьевич

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

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

Подписано к печати и в свет 30.09.2022 г.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120 экз. Заказ № 148

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

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090