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

На правах рукописи

ПЕТЮК Максим Юрьевич

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(I) И МЕДИ(I) С N- И Р-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук Артемьев Александр Викторович

Новосибирск – 2023

Посвящается моему отцу – Петюку Юрию Михайловичу

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Комплексы [Re(N^N)(CO) ₃ (L)] ^{0/+1}	13
1.1.1. Первые исследования [Re(N^N)(CO) ₃ (L)] ^{0/+1}	13
1.1.2. Механизм фотолюминесценции [Re(N^N)(L)(CO) ₃] ^{0/+1}	13
1.1.3. Структурные особенности [Re(N^N)(CO) ₃ (L)] ^{0/+1}	19
1.1.4. Влияние дииминовых лигандов на фотофизические свойства	20
1.1.5. Влияние вспомогательного лиганда L на фотофизические свойства	31
1.1.6. Влияние среды на люминесценцию	34
1.2. Комплексы [Cu(N^N)(P^P)] ^{0/+1}	
1.2.1. Первые исследования [Cu(N^N)(P^P)] ^{0/+1}	
1.2.2. Механизм фотолюминесценции [Cu(N^N)(P^P)] ^{0/+1}	44
1.2.3. Структурные особенности [Cu(N^N)(P^P)] ^{0/+1}	46
1.2.4. Влияние дииминовых лигандов на фотофизические свойства	50
1.2.5. Влияние фосфиновых лигандов на фотофизические свойства	66
1.2.6. Влияние среды на люминесценцию	76
1.2.7. Влияние противоионов на люминесценцию	78
1.3. Заключение	80
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	81
2.1. Реактивы	81
2.2. Оборудование и методы исследования	81
2.3. Синтез комплексных соединений	83
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	92
3.1. Трикарбонильные комплексы рения(I) с tpbz и tppy	92
3.2. Трикарбонильные комплексы рения(I) с Ру ₃ Р, Ру ₃ РО и Ру ₃ РS	97
3.3. Трикарбонильные комплексы рения(I) с phen-Cl ₈	107
3.4. Комплексы [Cu(phen-Cl ₈)(P^P)]PF ₆ (P^P – 2 PPh ₃ , DPEphos и Xantphos)	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	133
БЛАГОДАРНОСТИ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ДМФА N,N-диметилформамид
- ДТГА дифференциальный термогравиметрический анализ
- ИК инфракрасная спектроскопия
- КЧ координационное число
- МС масс-спектрометрия
- НЭП неподеленная электронная пара
- ПММА полиметилметакрилат
- РСА рентгеноструктурный анализ
- РФА рентгенофазовый анализ
- ТАЗФ термически активированная замедленная флюоресценция
- ТГА термогравиметрический анализ
- ТГФ тетрагидрофуран
- ФЛ фотолюминесценция
- ЦВА циклическая вольтамперометрия
- ЭСП электронный спектр поглощения
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- biq 2,2'-бихинолин
- bpy 2,2'-бипиридил
- СНN элементный С,Н,N-анализ
- dbuphen 2,9-дибутил-1,10-фенантролин
- DMAP 4-диметиламинопиридин
- dmp 2,9-диметил-1,10-фенантролин
- dpe *цис*-бис(1,2-дифенилфосфино)этилен
- DPEphos (оксиди-1,2-фенилен)бис(дифенилфосфин)
- EPA смесь Et_2O : 2-метилбутан : EtOH = 5 : 5 : 2 (v : v : v)
- Еt₂О диэтиловый эфир
- EtOH этанол
- НОМО (ВЗМО) высшая занятая молекулярная орбиталь
- ILCT внутрилигандный перенос заряда
- ISC интеркомбинационная конверсия

- k_r константа скорости излучательной дезактивации возбужденного состояния
- k_{nr} константа скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния
- LEEC светоизлучающий электрохимический элемент
- LLCТ перенос заряда с лиганда на лиганд
- LUMO (HBMO) низшая вакантная молекулярная орбиталь
- MeCN ацетонитрил
- МеОН метанол
- MLCТ перенос заряда с металла на лиганд
- OLED органический светоизлучающий диод
- phen 1,10-фенантролин
- PPh₃ трифенилфосфин
- PBS фосфатно-солевой буферный раствор
- Ру₃Р трис(2-пиридил)фосфин
- Ру₃РО трис(2-пиридил)фосфиноксид
- Ру₃PS трис(2-пиридил)фосфинсульфид
- phen-Cl₈ 2,3,4,5,6,7,8,9-октахлор-1,10-фенантролин
- R_{isc} ISC в обратном направлении
- SOC спин-орбитальное взаимодействие
- tbuphen 2,9-ди-*трет*-бутил-1,10-фенантролин
- tpbz 1,2,4,5-тетракис(дифенилфосфино)бензол
- tppy 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфино)пиридин
- Xantphos (9,9-диметил-9Н-ксантен-4,5-диин)бис(дифенилфосфин)
- λ_{abs} значение максимума полосы поглощения в ЭСП
- λ_{ет} значение максимума полосы в спектре излучения люминесценции
- λ_{ex} значение максимума полосы в спектре возбуждения люминесценции
- ΔE_{ST} энергия синглет-триплетного расщепления
- т время жизни люминесценции
- ф квантовый выход люминесценции

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Люминесцентные комплексы рения(I) привлекают внимание исследователей своей синтетической доступностью и высокоэффективной фосфоресценцией с микросекундными временами жизни возбужденных состояний. Благодаря этим характеристикам комплексы рения(I) активно исследуются как перспективные фосфоресцентные агенты для биовизуализации и фотодинамической терапии рака, а также как фотокатализаторы, люминесцентные сенсоры и эмиттеры для PhOLED устройств. Особое внимание привлекают трикарбонильные комплексы [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+1} (где N^N – дииминовый лиганд, L – вспомогательный лиганд), отличающиеся высокой кинетической устойчивостью, простотой синтеза и возможностью тонкой настройки фотофизических и физико-химических характеристик за счет модификации лигандного окружения. За счет сильного спин-орбитального эффекта атома рения и низкоэнергетических π^* -орбиталей $[Re(N^N)(CO)_3(L)]^{0/+1}$ комплексы дииминовых лигандов, способны проявлять фосфоресценцию с долгоживущими возбужденными состояниями по типу переноса заряда с металла на лиганд или внутри лиганда. В то же время подобные комплексы рения(I) на основе хелатных фосфиновых лигандов остаются малоизученными, хотя такие соединения являются потенциально перспективными люминофорами.

Еще одним бурно развивающимся направлением современной координационной химии является дизайн высокоэффективных люминесцентных материалов на основе распространенных в земной коре металлов. В частности, гетеролептические дииминдифосфиновые комплексы [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1} рассматриваются сейчас в качестве перспективной замены традиционных люминофоров на основе платиновых металлов. Такие комплексы меди(I) характеризуются сравнительно низкой стоимостью, широким структурным разнообразием и способностью проявлять фосфоресценцию или термическиактивированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ, англ. TADF) при комнатной температуре, что делает их привлекательными эмиттерами для энергоэффективных LEECs и OLED устройств (PhOLEDs и TADF OLEDs). Кроме того, указанные комплексы меди(I) успешно зарекомендовали себя в качестве эффективных фотокатализаторов, активных материалов фотосенсибилизаторов солнечных батарей, оптических сенсоров и т.д.

Таким образом, большое структурное разнообразие и настройка фотофизических характеристик в широком диапазоне указанных рениевых и медных люминофоров, а также широкий набор свойств и перспективных приложений обуславливает взрывной рост количества работ, посвященных люминесцентным комплексам рения(I) и меди(I) на основе N- и Р-донорных лигандов.

Степень разработанности темы исследования

К началу данного исследования дизайн люминесцентных трикарбонильных комплексов рения(I) был, в основном, связан с модификациями дииминовых лигандов. В их остов вводились, как правило, электронодонорные (алкильные, алкокси-, гидрокси-, электроноакцепторные (циано-, аминогруппы и т.п.) и, реже, карбоксильные, трифторметильные группы и т.п.) заместители. Использование хелатных дифосфиновых лигандов (вместо дииминовых) носит ограниченный характер. Количество работ, в которых исследованы фотофизические характеристики трикарбонильных комплексов рения(I) с фосфиновыми лигандами, до начала данной работы было не более 10, большая часть которых ограничивается исследованиями спектров электронного поглощения (ЭСП) растворов. Еще более редки комплексы рения(I) с лигандами N,N',N"-скорпионатного типа. Как и большинство скорпионатов переходных металлов, известные скорпионаты рения(I) были получены на основе трис(пиразолил)боранов или -метанов. В частности, комплексы рения(I) с фосфорорганическими скорпионатными лигандами ограничены лишь несколькими примерами. При этом изучение люминесцентных свойств скорпионатов рения(I) ранее не было представлено в литературе.

В случае медных комплексов [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1} преобразования дииминов аналогичны, с тем отличием, что особенно актуальным является введение стерически значимых заместителей вблизи медного центра. Изменения фосфиновой части также, в первую очередь, направлены на создание стерически затрудненного окружения вокруг атома меди, препятствующего уплощению геометрии комплекса при переходе в возбужденное состояние.

В целом, люминесценция соединений рения(I) и меди(I) мало изучена для поликристаллических образцов. Особенно мало данных по термохромизму люминесценции.

Целью диссертационной работы является создание новых эффективных люминофоров на основе координационных соединений рения(I) и меди(I), содержащих редкие и малоизученные N- и P-донорные лиганды. Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

 синтез трикарбонильных комплексов рения(I) на основе 1,2,4,5тетракис(дифенилфосфино)бензола и 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфино)пиридина (tpbz и tppy, соответственно), трис(2-пиридил)фосфина и его халькогенидов (Py₃PX, где X = НЭП, O, S), а также перхлор-1,10-фенантролина (phen-Cl₈);

- синтез диимин-дифосфиновых комплексов меди(I) на основе перхлор-1,10фенантролина и фосфиновых солигандов (PPh₃, DPEphos, Xantphos);
- структурная и спектральная характеризация полученных соединений методами РСА, РФА, ЯМР, ИК, ТГА;
- исследование фотофизических свойств синтезированных координационных соединений.

Научная новизна

Были синтезированы бис-P,P'-хелатные двухъядерные комплексы [Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂] и [Re₂(tppy)(CO)₆Br₂], обладающие малохарактерной для трикарбонильных комплексов рения(I) желто-зеленой внутрилигандной фосфоресценцией.

Впервые исследованы координационные свойства лигандов типа Py_3PX (X = H \exists H, O, S) в реакциях с [Re(CO)5Br]. Обнаружено, что Ру3Р замещает два СО лиганда в [Re(CO)5Br], образуя нейтральный хелатный комплекс [Re(N,N'-Py₃P)(CO)₃Br], а Py₃PO и Py₃PS в аналогичных условиях замещают две СО группы и Br - в [Re(CO)5Br], давая катионные скорпионаты [Re(N,N',N"-Ру₃РХ)(CO)₃]Br (X = О или S). Последние являются первыми примерами люминесцентных скорпионатов рения(I). Эмиссия перечисленных комплексов проявляется В желто-зеленой области И характеризуется ярко выраженным термохромизмом: охлаждение кристаллических образцов от 300 до 77 К приводит к гипсохромному смещению профиля эмиссии на 35-78 нм.

Впервые в координационной химии Re(I) использован перхлор-1,10-фенантролин – сильно π -акцепторный лиганд – и на этой основе разработана высокоэффективная стратегия значительного смещения профиля люминесценции комплексов [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+} в красную и ближнюю ИК области путем перхлорирования дииминового фрагмента. Показано, что профили поглощения, возбуждения и испуская люминесценции впервые синтезированных комплексов [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br], [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(OTf)] и [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf существенно смещены в длинноволновую область по сравнению таковыми для аналогичных комплексов с 1,10-фенантролином. В частности, при переходе от [Re(phen)(CO)₃Br] к [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br], максимум эмиссии смещается от 527 до 685 нм в твердом состоянии и от 554 до 730 нм в растворе.

На основе перхлор-1,10-фенантролина и фосфиновых солигандов синтезировано семейство комплексов состава [Cu(phen-Cl₈)(P^P)]PF₆ (P^P – 2 PPh₃, DPEphos, Xantphos), проявляющих высокоэффективную ТАЗФ при комнатной температуре. Полученные комплексы в твердом виде характеризуются яркой фотолюминесценцией с квантовой эффективностью до 67%, а также способностью проявлять рентгенолюминесценцию. Поликристаллические образцы этих соединений обладают ярко выраженным

термохромизмом фотолюминесценции: при охлаждении от 300 до 77 К цветность их излучения сдвигается в красную область, а максимумы эмиссии претерпевают батохромный сдвиг на 24–30 нм. Эти комплексы также демонстрирует фотолюминесценцию в растворе дихлорметана и в пленке полиметилметакрилата (ПММА).

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование термохромизма фотолюминесценции соединений [Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂] и [Re₂(tppy)(CO)₆Br₂] вносит вклад в малоизученную фотофизику дифосфиновых комплексов рения(I).

Катионные скорпионаты [Re(N,N',N"-Ру₃РХ)(CO)₃]Br (X = О или S) являются первыми примерами скорпионатов рения(I), проявляющих люминесценцию.

Комплексы [Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂], [Re(Py₃P)(CO)₃Br], [Re(Py₃PO)(CO)₃]Br и [Re(Py₃PS)(CO)₃]Br обладают ярко выраженным термохромизмом люминесценции, что в перспективе позволяет использовать их в люминесцентной термометрии.

Предложенный подход к существенному батохромному смещению профиля эмиссии соединений типа $[\text{Re}(N^N)(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$, основанный на стратегии перхлорирования дииминового лиганда, может быть использован для создания новых фосфоресцентных материалов, профили возбуждения и эмиссии которых лежат в окне прозрачности биологических тканей. Такие люминофоры, содержащие гидрофильные биосовместимые солиганды, очень перспективны для биомедицинских приложений, таких как биовизуализация и фотодинамическая терапия рака.

Комплексы [Cu(phen-Cl₈)(P^P)]PF₆ (P^P – 2 PPh₃, DPEphos, Xantphos) характеризуются наличием рентгенолюминесценции – в целом малоисследованным свойством. Фотолюминесценция [Cu(phen-Cl₈)(P^P)]PF₆ (P^P – 2 PPh₃, DPEphos, Xantphos) при комнатной температуре имеет природу TA3Ф. Соответственно, в совокупности с высокой квантовой эффективностью, данные соединения интересны с точки зрения возможности их применения в качестве эмиттеров для TADF OLED устройств.

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

Методология и методы исследования работы

Данная работа является исследованием в области координационной химии и фотофизики. Экспериментальная часть включает в себя подбор и оптимизацию методик синтеза, выделения и очистки комплексов, а также подбор условий по выращиванию монокристаллов для РСА. Фазовая чистота продуктов подтверждалась методом РФА и элементным анализом. Подтверждение строения осуществлялось методами ИК- и ЯМРспектроскопии. Наличие сольватных и координированных молекул растворителей, а также

9

термическая устойчивость соединений изучались с помощью ТГА. Для некоторых комплексов рения(I) дополнительно проводилась масс-спектрометрия и изучение электрохимических характеристик методом ЦВА. Фотофизические исследования включали в себя регистрацию ЭСП, а также люминесцентных характеристик: возбуждение, излучение, квантовая эффективность, времена жизни возбужденных состояний в твердом виде, в растворах, в пленках ПММА. Электронная структура и спектральные характеристики синтезированных соединений дополнительно изучались с помощью квантово-химических DFT и TD-DFT расчетов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Методы получения новых координационных соединений рения(I) и меди(I);
- 2) Данные о строении полученных комплексов;
- 3) Физико-химические характеристики синтезированных комплексов;
- 4) Результаты исследования фотофизических свойств полученных соединений.

Степень достоверности результатов исследований

Все результаты работы достоверны и воспроизводимы, не имеют противоречий внутри себя и с литературными данными, и подтверждены с помощью современных физикохимических и квантово-химических методов исследования. Все результаты работы опубликованы в рецензируемых международных журналах, большая часть материала доложена на конференциях с международным участием. Таким образом, есть все основания полагать признание достоверности результатов исследований в научном сообществе.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на 3 конференциях в виде тезисов и устных докладов:

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» секция «Химия», 10–27 ноября 2020 г., Москва, Россия.
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», секция «Химия», 12–23 апреля 2021 г., Москва, Россия.
- Международная научно-практическая конференция на тему: «Современные проблемы химии координационных соединений», 23–24 декабря 2022 г., Бухара, Республика Узбекистан.

Публикации

По теме диссертации было опубликовано 5 статей в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Опубликованы тезисы 3 докладов на конференциях с международным участием.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно был осуществлен синтез координационных соединений. Диссертант самостоятельно подбирал условия синтеза, выращивания монокристаллов, а также осуществлял пробоподготовку образцов для физико-химических методов анализа. Автор самостоятельно интерпретировал данные физико-химических и спектральных методов анализа. В ходе работы диссертантом был проанализирован большой массив литературных данных по теме исследования. Совместно с научным руководителем проводились планирование хода работы и подготовка материалов к публикации.

Рентгеноструктурный анализ проводился д.х.н. И.Ю. Багрянской (НИОХ СО РАН). Исследования фотолюминесценции выполнялись к.ф.-м.н. А.С. Березиным (ИНХ СО РАН) и к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой (ИНХ СО РАН). Рентгенолюминесценция изучалась к.ф.-м.н. Д.В. Стасем (ИХКГ СО РАН). Квантово-химические расчеты были проведены к.х.н. Е.П. Дорониной (ИрИХ СО РАН). Исследование электрохимических характеристик выполнено д.х.н. А.Л. Гущиным (ИНХ СО РАН). РФА, ЯМР, ИК, ТГА, элементный анализ, массспектрометрия – выполнены 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», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 82 рисунка, 63 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, благодарностей и списка использованной литературы (209 наименований).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института 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».

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Комплексы [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+1}

1.1.1. Первые исследования [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+1}

Первой публикацией, продемонстрировавшей люминесцентные свойства комплексов [Re(N^N)(CO)₃L], была работа 1974 года Wrighton и Morse [1]. Были изучены фотофизические характеристики линейки комплексов [Re(N^N)(CO)₃Cl] (N^N = phen, 5-Mephen, 4,7-Ph₂phen, 5-Clphen, 5-Brphen, 5-NO₂phen, 5,6-O₂phen, biq). Полосы в ЭСП в районе 400 нм отнесены к переносу заряда с металла на дииминовый лиганд. Профиль возбуждения комплексов не зависит от длины волны возбуждения и схож с ЭСП. Найдено, что энергии поглощения и испускания [Re(5-Rphen)(CO)₃Cl] уменьшаются в ряду Me > Br \approx Cl > NO₂. На примере комплексов [Re(5-Rphen)(CO)₃Cl] показано увеличение времен жизни возбужденного состояния и энергий излучения при переходе от жидких растворов к поликристаллическим образцам, соединениям в матрице полиэстера и далее веществам, диспергированным в ЕРА при 77 К. Обнаружен термохромизм люминесценции – при охлаждении растворов комплексов увеличиваются времена послесвечения, квантовые выходы и энергии эмиссии. В ЕРА при 293 К комплексы являются оранжево-красными эмиттерами ($\tau = 0.3-0.7$ мкс, $\varphi = 2-4$ %), а при 77 К желто-зелеными ($\tau = 3-12$ мкс, φ до 33% для [Re(phen)(CO)₃Cl] и [Re(5-Mephen)(CO)₃Cl]).

Обнаружено, что кислород, антрацен и *транс*-стильбен гасят люминесценцию комплексов [Re(N^N)(CO)₃Cl] при комнатной температуре. В случае *транс*-стильбена гашение эмиссии сопровождалось изомеризацией двойной связи с образованием *цис*стильбена. Возможна, также, обратная фотоиндуцированная реакция изомеризации. Так, для [Re(4,7-Ph₂phen)(CO)₃Cl] равновесное количество *цис*- и *транс*- изомеров составляет 97% и 3% соответственно.

Природа наблюдаемой люминесценции отнесена авторами к, преимущественно, ³MLCT состоянию. Дальнейшие исследования развили представления о механизме генерации эмиссионных состояний комплексов.

1.1.2. Механизм фотолюминесценции $[Re(N^N)(L)(CO)_3]^{0/+1}$

Набор внешних НОМО [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+} представлен тремя $5d\pi$ (Re) орбиталями, смешанными с π^* (CO) орбиталями (Puc. 1.) [2].



Рис. 1. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей [Re(bpy)(CO)₃(py)]+ (слева) и [Re(bpy)(CO)₃Cl] (справа) [2].

Орбиталь $\pi^*(CO)$ является разрыхляющей для молекулы CO, однако для атомов рения и углерода карбонильного лиганда эта орбиталь связывающая. В результате образуется π дативное взаимодействие Re—CO, в котором металлический центр донирует часть электронной плотности. В случае, когда L является донорным лигандом, таким как галогенид, псевдогалогенид, ароматический изонитрил с донорным атомом X, его две р π орбитали смешиваются с двумя d π орбиталями, в результате чего образуются две полностью занятые пары π и π^* разрыхляющих орбиталей Re–X (Puc. 1. справа). Занятая π орбиталь, локализованная на дииминовом фрагменте, также встречается в наборе HOMOп, энергетически близких к d π -орбиталям. LUMO почти всегда является $\pi^*(N^N)$.

Таким образом, основные низколежащие возбужденные состояния могут образовываться в результате переносов заряда: Re \rightarrow N^N (MLCT), внутри N^N (ILCT), L \rightarrow N^N (LLCT) и перенос заряда σ (Re–L) $\rightarrow \pi^*$ (N^N) (SBLCT) (Puc. 2.).

SBLCT возникает, когда L является лигандом, связанным с Re через высоко расположенную σ -орбиталь, как в случае L = алкил, бензил либо лиганд, связанный с центральным атомом через металл, например, SnPh₃, Mn/Re(CO)₅ и т.п. Комплексы, в которых ³SBLCT является низшим возбужденным состоянием, способны к сверхбыстрому гомолитическому разрыву связи Re–L с образованием радикалов под действием УФ-облучения.



Рис. 2. Наиболее распространенные возбужденные состояния $[Re(N^N)(CO)_3(L)]^{0/+}$ [2].

Механизм генерации LLCT состояний состоит из нескольких стадий. В случае $[(\text{Re}(4,4'-\text{R}_2\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{py-ptz})]^+$ (R = OMe, Me, H, C(O)NEt₂, CO₂Et; py-ptz = 10-(4-пиколил)фенотиазин) было показано, что сначала реализуется промежуточное состояние MLCT (Puc. 3.) [3]. LLCT возникает в результате переноса электрона с ру-ptz на окисленный металлический центр.



Рис. 3. Механизм люминесценции $[(4,4'-R_2bpy)Re^{I}(CO)_3(py-ptz)]^+$ из состояния ³LLCT [3].

Возбужденное состояние LLCT распадается до основного состояния за счет переноса электронов из bpy в ptz с постоянной скоростью с константой 1.1×10^7 с⁻¹.

В случае L = N-метил-4,4'-бипиридин (N^N = 4,4'-bpy) фотовозбуждение приводит к двум синглетным состояниям переноса заряда (I) и (II) (Рис. 4.) [4]. Состояние (I), формально являющееся ¹MLCT(L) претерпевает структурную перестройку, вызванную миграцией электрона внутри лиганда L, с образованием триплетного состояния (IV). Состояние (II), отвечающее ¹MLCT, в результате межсистемного перехода трансформируется в ³MLCT (III), которое, далее, за 8–18 пс (в зависимости от растворителя) за счет межлигандного переноса электрона переходит в (IV). Состояние (IV) релаксирует в основное за 1–28 нс.



Рис. 4. Механизм люминесценции LLCT эмиттеров [4].

Важно отметить, что распад состояния LLCT протекает не в обратном направлении через MLCT [5]. Перенос электронов происходит с N^N анион-радикала, а акцептором электронов является катион-радикал L.

В целом комплексы с низшим возбужденным состоянием LLCT малоэффективные эмиттеры. Вспомогательный лиганд L в таких соединениях выступает в роли внутримолекулярного гасителя люминесценции. Доля гашения за счет вспомогательного лиганда L увеличиваются по мере уменьшения полярности растворителя [5].

Смешанное возбужденное состояние MLCT/LLCT (MLLCT) характерно для донорных L, например, L = галогенид. Вклад LLCT увеличивается в ряду Cl < Br < I. Преобладающее состояние LLCT с минимальным вкладом MLCT в эмиссию встречается крайне редко (L = N(4-MePh)₂ или PPh₂) [6].

В большинстве случаев эмиссионным состоянием [Re(N^N)(CO)₃L] является ³MLCT, зачастую с примесью вспомогательного и/или СО лигандов, либо ³ILCT (Рис. 5.).



Рис. 5. Диаграмма Яблонского для ³MLCT (a) и ³ILCT (b) низших возбужденных состояний [2].

В спектрах электронного поглощения максимумы полос ILCT расположены в районе 320 нм и менее и характеризуются большей интенсивностью в сравнении с полосами MLCT, максимумы которых лежат в области меньших энергий ~ 330–470 нм, в зависимости от дииминового лиганда и используемого растворителя.

Если низкоэнергетическое плечо ILCT перехода пересекается с полосой MLCT, то данные синглетные состояния реализуются одновременно при облучении соответствующей энергией. В случае энергетического разрыва состояний смешивание ¹ILCT и ¹MLCT не происходит.

Незначительный флуоресцентный вклад в эмиссию из синглетных возбужденных состояний проявляется в виде широкой полосы за счет сверхбыстрой (порядка фемтосекунды) одновременной заселенности колебательных подуровней. Время распада флуоресцентного состояния составляет десятки-сотни фемтосекунд [2].

Усиленное спин-орбитальное взаимодействие (SOC) за счет атома рения способствует интеркомбинационной конверсии (ISC). Синглетные состояния претерпевают ISC, в результате чего заселяются ближайшие по энергии колебательные уровни состояний ³MLCT и/или ³ILCT на что уходит до пикосекунды. Далее за времена порядка 10 пикосекунд состояния безызлучательно релаксируют до нулевых колебательных уровней ³MLCT и/или ³ILCT соответственно.

Как правило ³MLCT и ³ILCT состояния различны по энергии. Спектры излучения в области около 500 нм с сильным вибронным характером соответствуют внутрилигандным переходам. Профили ³ILCT излучения схожи с профилями эмиссии несвязанного пролиганда. Широкие бесструктурные полосы в районе 600 нм присваиваются переносу заряда ³MLCT \rightarrow S₀. Если оба состояния энергетически близки, возможно одновременное двойное излучение [2].

Самые низкие состояния ³ILCT обычно возникают в комплексах, содержащих дииминовые лиганды с протяженной π-системой, где электрон возбуждается преимущественно с n- или p-орбиталей лиганда. Типичными характеристиками ³ILCT являются более длительное время жизни и меньшая величина Стоксового сдвига по сравнению с ³MLCT [3].

На MLCT характер возбужденного состояния дополнительно может указывать значение энергии излучения, которая уменьшается при увеличении электроноакцепторной способности диимина [5]. Также, свидетельством MLCT является корреляция энергии излучения с потенциалами восстановления основного состояния, которые соотносятся с потенциалами восстановления некоординированных дииминовых пролигандов.

Превалирование того или иного излучательного состояния может зависеть от температуры. Так, например, было обнаружено, что при 77 К в замороженной матрице растворителя состояние ³MLCT в некоторых случаях поднимается выше по энергии состояния ³ILCT, что приводит к эмиссии, центрированной на лиганде [7]. При более высоких температурах молекулы растворителя способны к переориентации диполей, что способствует дополнительной стабилизации состояний переноса заряда. Данный эффект сильно выражен для ³MLCT, где с ростом полярности растворителя понижается энергия ³MLCT и, как следствие, снижается энергия излучения. Для ³ILCT эффект, как правило, менее значим.

Дополнительно стоит отметить, что карбонильные лиганды способны вносить существенный вклад в MLCT. В таком случае, перенос заряда происходит с ядра Re(CO)₃.

В некоторых комплексах $[Re(N^N)(CO)_3(L)]^{+/0}$ можно встретить иные типы возбужденных состояний [2]. Сильноакцепторные аксиальные вспомогательные лиганды (например, 3,5-диформилпиридин) характеризуются переносом заряда на себя (Re \rightarrow L) при возбуждении с образованием состояния MLCT(L). ILCT(L) – внутрилигандные переходы локализованные на L – встречаются в комплексах, где L – производные стирилпиридина или фенилазопиридина.

Исключительно разнообразное фотофизическое поведение комплексов [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{+/0} в значительной степени зависит от природы низших возбужденных состояний. Возбужденные состояния могут быть изменены путем варьирования дииминовых и вспомогательных лигандов.

18

1.1.3. Структурные особенности [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+1}

Координационным полиэдром комплексов состава [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+1} является искаженный октаэдр, образованный тремя углеродами групп CO, двумя азотами дииминового лиганда и донорным атомом вспомогательного лиганда L (Puc. 6.).



Рис. 6. Общий вид геометрии [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+1}.

Комплексы представляют собой, в основном, *гран*-изомеры. В 2007 впервые синтезирован *oc*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] [8]. Механизм образования *oc*-изомера включает в себя диссоциацию СО под действием высокоэнергетического излучения (313 нм), с последующим присоединением карбонильного лиганда к атому рения с неустойчивым промежуточным КЧ = 5 [9].

Ос-изомеры энергетически менее выгодны. В частности, квантохимические расчеты показывают, что *ос*-[Re(5,6-(OH)₂phen)(CO)₃Cl] имеет энергию на 17.5 ккал/моль (в вакууме) и на 21.1 ккал/моль (в растворе MeCN) выше по сравнению с *гран*-[Re(5,6-(OH)₂phen)(CO)₃Cl] [10].

Длины связей и углы в комплексах $[\text{Re}(\text{N}^{N})(\text{CO})_{3}(\text{L})]^{0/+1}$ варьируются в зависимости от лигандного окружения [11–28]. Усредненные длины связей Re–N (N^N) составляют 2.1–2.3 Å, Re–C (CO) 1.8–2.0 Å. В зависимости от донорного атома вспомогательного лиганда, расстояния Re–L составляют: Re–Hal (F ~2.1 Å, Cl 2.4–2.5 Å, Br 2.6–2.7 Å, I ~2.8 Å); Re–P 2.4–2.5 Å; Re–N (амины) 2.2–2.3 Å; Re–N (нитрилы) 2.1–2.2 Å; Re–C (изонитрилы) ~2.0–2.2 Å; Re–C (ацетилены) 2.1–2.2 Å; Re–O 2.1–2.2 Å; Re–S 2.5–2.6 Å.

Вспомогательные лиганды оказывают *транс*-эффект на связи Re–C (карбонил). Например, введение PPh₃ в качестве L приводит к удлинению связи Re–C за счет π – конкуренции за d-орбитали с лигандами CO через связь Re–P. При наличии арильных или алкильных заместителей в L возможно образование коротких внутримолекулярных контактов π – π и CH– π соответственно. Углы N–Re–N лежат в узком диапазоне около 75° за счет жесткости фрагмента $@C_2N_2$ стандартного пятичленного хелатного цикла. Прочие углы между соседними донорными атомами отклоняются от прямых, как правило, не более 5°. Углы между противоположными атомами варьируются от ортогональных до 170°. Примеры 6-членных хелатных циклов редки [29, 30], угол N–Re–N составляет около 80° при сохранении стандартных значений длин связей.

1.1.4. Влияние дииминовых лигандов на фотофизические свойства

На фотофизические характеристики комплексов оказывают влияние электронные и стерические эффекты дииминовых лигандов. В статье [31] изучены люминесцентные свойства молекулярных комплексов [Re(N^N)(CO)₃(NCS)], где N^N – асимметричный пиридилдиазин, либо симметричный бидиазин (Рис. 7.).



Рис. 7. Линейка комплексов с пиридилдиазинами и бидиазинами [31].

В каждом случае эмиссия имеет смешанную природу возбужденного состояния MLCT/LLCT. Максимумы полос в ЭСП комплексов с pypdz, pypm и pypz сдвинуты на 26–28 нм относительно [Re(bpy)(CO)₃(NCS)], в то время как с pypym на 6 нм (Таблица 1.).

Таблица 1. Фотофизические характеристики [Re(N^N)(CO)₃(NCS)] (дегазированный ДМФА, 298 К).

Комплекс	λ _{abs} , нм	λem, HM	φ, %	τ, нс	$k_r [\times 10^3 c^{-1}]$	$k_{nr} [\times 10^6 c^{-1}]$
[Re(bpy)(CO) ₃ (NCS)]	378	622	0.35	26.6	133	38
[Re(pypdz)(CO) ₃ (NCS)]	404	673	0.11	20.8	57	51
[Re(pypm)(CO) ₃ (NCS)]	406	712	0.01	1.2	37	649
[Re(pypz)(CO) ₃ (NCS)]	405	688	0.06	8.5	75	123
[Re(pypym)(CO) ₃ (NCS)]	384	658	0.04	4.9	83	223
[Re(bpdz)(CO) ₃ (NCS)]	430	700	0.12	10.4	128	105
[Re(bpm)(CO) ₃ (NCS)]	439	_	_	—	_	_
[Re(bpz)(CO) ₃ (NCS)]	431	735	0.01	2.7	46	373
[Re(bpym)(CO) ₃ (NCS)]	387	707	_	_	-	_

Линейка симметричных комплексов с бидиазинами демонстрирует аналогичную зависимость – батохромное смещение bpdz, bpm и bpz на 52-61 нм относительно

[Re(bpy)(CO)₃(NCS)]. Комплекс, содержащий две 2-пиримидильные субъединицы, показал сдвиг на 9 нм по сравнению с эталонным [Re(bpy)(CO)₃(NCS)].

Люминесценция при комнатной температуре в дегазированном ДМФА наблюдалась для всех комплексов, за исключением [Re(bpm)(CO)₃(NCS)]. Энергия излучения батохромно сдвинута относительно [Re(bpy)(CO)₃(NCS)] на 36–90 нм для пиридилдиазиновых комплексов и на 78–113 нм бидиазиновых аналогов.

Несмотря на общую структурную схожесть, комплексы, содержащие один или два блока pdz, показывают относительно длинные τ и высокие ϕ (Таблица 1.). В этих случаях дополнительные атомы азота стерически менее доступны для взаимодействия с молекулами растворителя, чем азоты в других лигандах на основе диазина, что приводит к уменьшению k_{nr} , и, как следствие, улучшению люминесцентных характеристик комплексов.

Дополнительные атомы азота снижают σ -донорную, но увеличивает π -акцепторную способность дииминовых лигандов. Таким образом, с увеличением числа атомов азота происходит батохромный сдвиг эмиссии, вызванный стабилизацией LUMO, которая локализована на дииминовом лиганде. НОМО и НОМО-1 комплексов расположены на атоме рения и вспомогательном лиганде, дополнительные N-атомы в диимине оказывают меньшее влияние на энергетический уровень основного состояния. Таким образом, данные комплексы характеризуются батохромным сдвигом излучения и меньшей квантовой эффективностью по сравнению с [Re(bpy)(CO)₃(NCS)].

Влияние заместителей в 4- и 4'-положениях на люминесценцию растворов комплексов $[\text{Re}(4,4'-\text{R}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (R = NEt₂, NH₂, NHCOMe, OMe, Me, H, Ph, Cl, CO₂Et, NO₂) изучено в (Таблица 2.) [32].

Фотофизические характеристики изменяются при варьировании заместителя R. Максимумы поглощений в области MLCT переходов варьируются в широком диапазоне – от 360 нм для R = NH₂ до 475 нм для R = NO₂ в Me-TГФ. В среде ацетонитрила полосы поглощения сдвинуты гипсохромно на величину 8–30 нм. Аналогичным образом комплексы с донорными заместителями R демонстрируют более высокие энергии излучения. В растворе Me-TГФ максимумы излучения находятся в диапазоне 573–780 нм. Охлаждение до 77 К приводит к гипсохромному сдвигу эмиссии до значений 501–670 нм. Профили излучения представлены широкими бесструктурными полосами, за исключением замороженных растворов [Re(4,4'-NH₂bpy)(CO)₃Cl] и [Re(4,4'-NEt ₂bpy)(CO)₃Cl], где к основному MLCT состоянию примешивается LLCT. Квантовая эффективность растворов комплексов не превышает 3.3% при 295 К и определяется, в основном, высокими значениями констант безызлучательного распада возбужденного состояния. Показано, что

одним из путей гашения эмиссии является перенос энергии на колебания карбонильных лигандов. Времена послесвечения не превышают 0.5 мкс при 295 К, при охлаждении до 77 К возрастают, в среднем, на два порядка.

R =	$\lambda_{abs},$	λ _{em} ,	λ _{em} , нм	φ,	τ,	τ, мкс	$k_r [\times 10^4 c^{-1}]$	$k_{nr} [\times 10^6 c^{-1}]$
	HM	HM	(77 K)	%	нс	(77 K)		
NEt ₂	375	575	501	3.3	412	12.5	7.9	2.4
NH ₂	360	573	502	2.0	262	11.0	7.8	3.7
NHCOMe	385	620	535	0.73	65	4.60	11	15
OMe	375	630	525	0.28	26	3.66	10	37
Me	385	626	530	0.57	49	3.45	12	20
Н	400	642	540	0.31	39	3.12	8	26
Ph	410	647	560	0.84	56	4.36	15	18
Cl	410	700	580	0.06	9	1.15	6.7	110
CO ₂ Et	430	715	598	0.14	15	2.93	9.3	67
NO ₂	475	780	670	< 0.01	<6	0.86	1.7	167

Таблица 2. Фотофизические характеристики комплексов [Re(4,4'-R₂bpy)(CO)₃Cl] (дегазированный Ме-ТГФ, 295 К).

Комплексы на основе фенантролина зачастую превосходят бипиридильные аналоги по люминесцентным характеристикам. В работе [33] проведено сравнение $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3 \text{L}]^{0/+}$ и $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3 \text{L}]^{0/+}$, где L = ampy, ру, Cl (ampy – 2-аминометилпиридин) (Таблица 3.).

Таблица 3. Фотофизические характеристики [Re(phen)(CO)₃L]^{0/+} и [Re(bpy)(CO)₃L]^{0/+} (дегазированный MeCN или ПММА 2 масс. %; 300 K).

Комплекс	λabs.	λem.	0 .	τ.	kr	knr	λem, HM	τ. нс
	HM	HM	%	нс	$[\times 10^5]$	[×10 ⁵	ПММА	ПММА
					c^{-1}]	c^{-1}]		
[Re(phen)(CO) ₃ (ampy)]PF ₆	365	560	9.1	560	1.63	16.2	530	3300
[Re(bpy)(CO) ₃ (ampy)]PF ₆	346	568	2.4	100	2.40	97.6	530	853
[Re(phen)(CO) ₃ (py)]PF ₆	384	550	17.9	1300	1.38	6.32	515	4800
$[\text{Re(bpy)(CO)}_3(\text{py})]\text{PF}_6$	366	566	5.5	232	2.38	40.7	511	1350
[Re(phen)(CO) ₃ Cl]	365	600	1.7	138	1.20	71.3	550	1390
[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	370	611	0.2	29	0.69	344	562	332

Электронное поглощение комплексов в области MLCT находится в диапазоне 346–370 нм. ЭСП [Re(phen)(CO)₃(ampy)]PF₆ характеризуется дополнительной полосой с максимумом 325 нм ¹MLCT(L) Re→ampy характера, тогда как в спектрах [Re(bpy)(CO)₃(ampy)]PF₆ данная полоса не проявляется. Замена bpy на phen приводит к гипсохромному сдвигу полосы эмиссии на 8–16 нм, увеличению времен жизни

возбужденных состояний и квантовых выходов. При сопоставимых k_r , k_{nr} уменьшается примерно в 5 раз. Относительно растворов, иммобилизованные в ПММА комплексы, характеризуются большими значениями энергий и времен жизни излучения. Квантовый выход генерации синглетного кислорода ($\Phi\Delta$) [Re(phen)(CO)₃L]^{0/+} 41–59 %, [Re(bpy)(CO)₃L]^{0/+} 28–43 %. Более долгоживущее ³MLCT состояние увеличивает вероятность процесса передачи энергии и, следовательно, наблюдаются более высокие значения квантовых выходов синглетного кислорода.

Модификации дииминовых лигандов фенантролинового типа возможна, как по центральному бензольному, так и по боковым пиридиновым кольцам. В [34] изучена серия катионных комплексов состава [Re(N^N)(CO)₃(dmpic)]PF₆, где dmpic = 2,6диметилфенилизоцианид; N^N = phen, 5-Clphen, 5-NO₂phen, 5-Mephen, 5,6-Me₂phen и pirphen (5H-пирроло[3,4-f][1,10]фенантролин). В спектрах электронного поглощения самые низкие по энергии полосы (364–377 нм) отнесены к (M+L)LCT, за исключением [Re(pirphen)(CO)₃(dmpic)]PF₆. В данном комплексе расширение π -системы лиганда приводит к низкоэнергетической полосе поглощения с максимумом 410 нм ILCT природы (Таблица 4.).

Таблица 4. Фотофизические характеристики [Re(N^N)(CO)₃(L)]PF₆ (EtOH : MeOH = 4 : 1 (v : v); 300 K).

N^N =	λ_{abs} , HM	λ _{em} , нм	λет, нм (77 К)	τ, мкс	τ, мкс (77К)	φ, %
phen	364	508	459; 490; 524; 565	9.6	65	77
5-Clphen	364	524	474; 508; 546; 585	1.5	171	78
5-NO ₂ phen	370	-	490; 526; 562	-	322	-
5-Mephen	372	510	463; 495; 532; 571	20.2	231	83
5,6-Me ₂ phen	377	493; 518	483; 518; 556; 602	30.9	229	56
pirphen	410	541	500; 538; 578; 625	6.2	268	11

Комплекс [Re(5-NO₂phen)(CO)₃(dmpic)]PF₆ неэмиссионный при комнатной температуре. Аналоги [Re(5-NO₂phen)(CO)₃(L)]^{0/+} (L = Cl, имидазол) также не излучают в жидких растворах [2]. Это вызвано наличием возбужденного состояния ³ILCT, которое, преимущественно, локализовано на нитрогруппе и при комнатной температуре является низшим по энергии. Для [Re(5-NO₂phen)(CO)₃Cl] показано, что переход ³MLCT \rightarrow ³ILCT происходит за 10 пс, за которым следует безызлучательная релаксация в основное состояние за 30 пс [35].

Остальные комплексы являются эффективными эмиттерами при комнатной температуре с квантовой эффективностью 11% для [Re(pirphen)(CO)₃(dmpic)]PF₆ с низшим ³ILCT

состоянием и 56–83 % для остальных комплексов с низшим состоянием ³MLCT. Профили излучения данных комплексов представлены широкими бесструктурными полосами, за исключением комплекса [Re(5,6-Me₂phen)(CO)₃(dmpic)]PF₆, который имеет дополнительное плечо. Все комплексы излучают в замороженных растворах. Охлаждение растворов комплексов приводит к гипсохромному сдвигу эмиссии, появлению вклада ILCT в эмиссии с вибронной структурой в профиле излучения и увеличению времен жизни.

Изучение серии комплексов [Re(phen)(CO)₃(Cl)], [Re(5,6-ерохурhen)(CO)₃Cl], [Re(5-CNphen)(CO)₃Cl], [Re(5-CO₂Hphen)(CO)₃Cl], [Re(5-NH₂COphen)(CO)₃Cl] и [Re(5-NH₂COphen)(CO)₃(py)]PF₆ показало, что полоса ILCT [Re(5,6-ероху-phen)(CO)₃Cl] в ацетонитриле имеет максимум в районе 300 нм, тогда как полосы ILCT остальных комплексов расположены в области 266–276 нм [36]. Переходы в области 368–372 нм отнесены к MLCT (Таблица 5.). Эпоксид-производное с наибольшим акцепторным характером, имеет наименьшую энергию поглощения в MLCT области. Катионный комплекс [Re(5-NH₂CO-phen)(CO)₃(py)]PF₆ имеет дополнительные полосы ILCT(L) и MLCT(L) – 258 и 326 нм соответственно.

Таблица 5. Фотофизические характеристики [Re(N^N)(CO)₃(L)]^{0/+} (деаэрированный MeCN; 298 K).

Комплекс	λ _{abs} , нм	λ _{em} , HM	τ, нс	φ, %
[Re(phen)(CO) ₃ Cl]	368	592	204	3.2
[Re(5,6-epoxyphen)(CO) ₃ Cl]	384	606	208	0.8
[Re(5-CNphen)(CO) ₃ Cl]	382	598	162	1.5
[Re(5-CO ₂ Hphen)(CO) ₃ Cl]	376	620	186	0.5
[Re(5-NH ₂ COphen)(CO) ₃ Cl]	372	598	127	1.0
[Re(5-NH ₂ COphen)(CO) ₃ (py)]PF ₆	368	550	488	1.2

Квантовая эффективность люминесценции комплексов составляет 0.5–3.2 %. Молекулярные комплексы излучают в диапазоне 592–620 нм с временами жизни 127–208 нс. При переходе от [Re(5-NH₂CO-phen)(CO)₃Cl] к [Re(5-NH₂CO-phen)(CO)₃(py)]PF₆ максимум эмиссии смещается гипсохромно на 48 нм, времена жизни увеличивается в 4 раза, при сохранении квантового выхода примерно 1%.

Аналогично [Re(5,6-epoxyphen)(CO)₃Cl] для бромпроизводного [Re(5,6epoxyphen)(CO)₃Br] показано, что в кристаллическом виде соединения представлены одним изомером – кислород фенантролинового фрагмента расположен в *транс*-положении относительно атома галогена [37]. Рассчитанная разница энергий *цис*- и *транс*-изомеров [Re(5,6-epoxyphen)(CO)₃Br] составляет 0.34 ккал/моль, что позволяет обеим формам присутствовать в растворе.

Исследование [Re(5,6-epoxyphen)(CO)₃Br] и [Re(4,5-dfo)(CO)₃Br] (4,5-dfo – 4,5диазафлуорен-9-он) показало зависимость фотофизических характеристик от растворителя. Полосы электронного поглощения ILCT характера переходов менее чувствительны к растворителю, в отличие от полос MLCT, которые гипсохромно смещаются при переходе к более полярным средам (Таблица 6.).

Таблица 6. Фотофизические характеристики растворов [Re(5,6-epoxyphen)(CO)₃Br] и [Re(4,5-dfo)(CO)₃Br] (300 K, а – в атмосфере аргона).

	[Re(5,6-epoxyphen)(CO) ₃ Br]				$[\text{Re}(4,5\text{-dfo})(\text{CO})_3\text{Br}]$			
Растворитель	λ_{abs} , HM	λ _{em} , нм	φ ^a , %	φ, %	λ_{abs} , HM	λ _{em} , нм	φ ^a , %	φ, %
Толуол	305	420	-	1.85	323	410	0.17	0.06
CH ₂ Cl ₂	300	405	2.42	1.67	323	400	0.10	0.04
EtOH	300	390	0.71	0.53	323	380	-	-
MeCN	290	390	1.22	0.61	323	380	0.20	0.06

Данный факт объясняется авторами присутствием кислорода в дииминовом лиганде, который выступает акцептором электронной плотности. Взаимодействие с полярными растворителями приводит к более значительному изменению разности энергий HOMO-LUMO. Значения квантового выхода были выше в неполярных растворителях.

Интенсивность излучения комплексов убывает в ряду: CH_2Cl_2 , Толуол, MeCN, EtOH. Полосы эмиссии бесструктурные, с максимумами в районе 630 и 610 нм для [Re(5,6ерохурhen)(CO)₃Br] и [Re(4,5-dfo)(CO)₃Br] соответственно. Положение максимума не зависит от растворителя или длины волны возбуждения. Времена жизни возбужденного состояния [Re(5,6-ерохурhen)(CO)₃Br] в деаэрированном MeCN составляют 183 нс, на воздухе 47.4 нс. [Re(5,6-ерохурhen)(CO)₃Br] и [Re(4,5-dfo)(CO)₃Br] при возбуждении 405 нм сенсибилизируют генерацию синглетного кислорода с выходами 19 и 2 % соответственно.

Влияние на люминесценцию введения пиррола в 5-положение фенантролина изучено в [38]. Квантовая эффективность люминесценции растворов [Re(phen)(CO)₃Br] и [Re(5pyrphen)(CO)₃Br] сопоставимы (1.5% и 1.1%), тогда как дополнительная пиррольная группа приводит к большему Стоксовому сдвигу – батохромному смещению максимума излучения с 553 нм до 588 нм и гипсохромному смещению полосы поглощения MLCT с 411 нм до 402 нм, а также уменьшению времен жизни люминесценции (Таблица 7.).

Таблица 7. Фотофизические характеристики [Re(phen)(CO)₃Br] и [Re(5-pyrphen)(CO)₃Br] (дегазированный CH₂Cl₂; 298 K).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ _{em} , нм	φ, %	τ, нс
[Re(phen)(CO) ₃ Br]	411	554	1.5	8590; 749
[Re(5-pyrphen)(CO) ₃ Br]	402	588	1.1	320; 4.6

В работе [39] исследовалось влияние заместителей в 4- и 7-положениях фенантролинового остова на люминесцентные свойства комплексов. Изучена линейка соединений [Re(4,7-R₂phen)(CO)₃(etisonic)]PF₆, где etisonic – этилизоникотинат, R = H, Me, Cl, Ph и проведено сравнение с [Re(4,7-R₂phen)(CO)₃Cl]PF₆ аналогами.

В спектрах электронного поглощения [Re(4,7-R₂phen)(CO)₃(etisonic)]PF₆ помимо классических высокоэнергетичных полос, относимых к ILCT, и слабовыраженных низкоэнергетических полос MLCT в области 380 нм, имелись полосы в районе 325 нм MLCT(L) переходов. НОМО состоят, в основном, из d-орбиталей атома рения, LUMO имеют вклады дииминового и etisonic лигандов.

Растворы комплексов [Re(4,7-R₂phen)(CO)₃(L)] в ряду R = Cl, Ph, H, Me демонстрируют увеличение времен жизни, квантовых выходов и энергий излучения (Таблица 8.).

Данные соединения показали эффективность в диапазоне от 33 до 50 % в фотогенерации синглетного кислорода.

Комплекс	λ _{em} ,	φ,	τ,	kr	k _{nr}
	HM	%	нс	$[\times 10^4 \text{ c}^{-1}]$	$[\times 10^{6} \text{ c}^{-1}]$
[Re(phen)(CO) ₃ Cl]	602	1.7	147	11.57	6.69
[Re(phen)(CO) ₃ (etisonic)]PF ₆	548	22	1634	13.46	0.48
$[\text{Re}(4,7-\text{Me}_2\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	584	3.2	395	8.10	2.45
[Re(4,7-Me ₂ phen)(CO) ₃ (etisonic)]PF ₆	530	31	3029	10.24	0.23
$[\text{Re}(4,7-\text{Cl}_2\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	641	0.25	29	8.62	34.40
[Re(4,7-Cl ₂ phen)(CO) ₃ (etisonic)]PF ₆	584	5	505	9.90	1.88
$[\text{Re}(4,7\text{-Ph}_2\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	611	1.8	250	7.21	3.94
[Re(4,7-Ph ₂ phen)(CO) ₃ (etisonic)]PF ₆	558	22	4678	4.70	0.17

Таблица 8. Люминесцентные характеристики [Re(4,7-R₂phen)(CO)₃(L)]^{0/+} (MeCN, 298 K).

Исследование линейки комплексов [Re(N^N)(CO)₃(pmpic)]OTf, где pmpic – 4-метилфенилизоцианат; N^N = dmp, phen, bpy, 4,4'-Me₂bpy, 4,4'-(MeO)₂bpy, 4,4'-(CF₃)₂bpy, 4,4'-(t-Bu)₂bpy проведено в PBS [40]. Электронное поглощение комплексов в области MLCT сильно зависит от дииминового лиганда и варьируется в пределах 332–369 нм (Таблица 9.).

Комплекс	λ _{abs} , нм	λ _{em} , нм	φ, %	τ, мкс	τ ^а , мкс
[Re(dmp)(CO) ₃ (pmpic)]OTf	369	505	3.1	1.1	3.5
[Re(phen)(CO) ₃ (pmpic)]OTf	364	512	5.3	1.8	10.9
[Re(bpy)(CO) ₃ (pmpic)]OTf	332	523	6.3	0.7	1.0
[Re(4,4'-Me ₂ bpy)(CO) ₃ (pmpic)]OTf	333	516	6.7	0.8	1.3
[Re(4,4'-(MeO) ₂ bpy)(CO) ₃ (pmpic)]OTf	332	525	3.9	0.4	0.7
[Re(4,4'-(CF ₃) ₂ bpy)(CO) ₃ (pmpic)]OTf	365	584	0.8	0.1	0.1
[Re(4,4'-(t-Bu) ₂ bpy)(CO) ₃ (pmpic)]OTf	334	518	7.7	0.7	1.6

Таблица 9. Фотофизические характеристики комплексов [Re(N^N)(CO)₃(pmpic)]OTf (PBS, 298 K; а – деаэрированный).

Комплексы [Re(4,4'-R₂bpy)(CO)₃(pmpic)]OTf, где R (H, Me, MeO, 'Bu) поглощают в районе 332–334 нм. Комплексы [Re(phen)(CO)₃(pmpic)]OTf и [Re(dmp)(CO)₃(pmpic)]OTf демонстрируют электронное поглощение с максимумами 364 и 369 нм соответственно. Поглощение [Re(4,4'-(CF₃)₂bpy)(CO)₃(pmpic)]OTf батохромно смещено на 32 нм относительно бипиридильных аналогов из-за повышенной акцепторности диимина. Данный комплекс, также выделяется наименьшими: энергией излучения (584 нм), квантовым выходом (0.8%) и временем жизни (0.1 мкс) эмиссии. Максимумы эмиссии остальных комплексов находятся в диапазоне 505–525 нм, значения квантовых выходов 3.1-7.7%, времена жизни возбужденного состояния 0.4-1.8 мкс. Удаление кислорода из раствора приводит к увеличению интенсивности излучения и увеличению времен жизни до 0.7-10.9 мкс.

Положение трифторметильной группы в фенильном кольце заместителя фенантролинового лиганда способно оказывать влияние на люминесценцию комплексов $[\text{Re}(N^N)(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$. Показано, что растворы комплексов $[\text{Re}((2,9-(3-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2)(4,7-\text{Ph}_2)\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ и $[\text{Re}((2,9-(4-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2)(4,7-\text{Ph}_2)\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ в CH_2Cl_2 имея одинаковую полосу поглощения MLCT в районе 425 нм, излучают с максимумами 635 нм и 596 нм соответственно [41].

Отдельного внимания заслуживают люминесцентные комплексы $[\text{Re}(dppz)(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$, где dppz – дипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин и его производные (Рис. 8.). Низколежащие возбужденные состояния помимо ³ILCT, могут иметь природу близких по энергии, но пространственно разделенных двух состояний MLCT – перенос заряда на фенантролиновый (МО локализовано на кольцах A, B и C) фрагмент – ³MLCT(phen), либо перенос заряда на феназиновую (МО локализовано на кольцах B, D и E) часть ³MLCT(phz) [42, 43]. Состояние ³MLCT(phen) является излучающим, в то время как состояние ³MLCT(phz), как правило, безызлучательно. Первоначально низкоэнергетическое поглощение приводит к переносу заряда М—dppz(phen), т.к. отсутствует непосредственное

перекрытие между d-орбиталями металла и MO dppz(phz). Однако MO dppz(phz) могут быть заняты позднее в результате быстрой релаксации. Вариативность излучательного поведения обеспечивает возможность модификации люминесценции данных комплексов за счет введения заместителей в 10–13 положения для настройки phz или в пиридильные кольца для настройки phen, а также за счет изменения среды.



Рис. 8. Дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин (dppz).

Сравнительная характеристика [Re(phen)(CO)₃(py)]PF₆, [Re(dpq)(CO)₃(py)]PF₆ (dpq – дипиридо[3,2-f:2',3'-h]хиноксалин) и [Re(dppz)(CO)₃(py)]PF₆ показывает, что по мере расширения π-системы уменьшается квантовая эффективность эмиссии комплексов в растворе (Таблица 10.) [44].

Таблица 10. Фотофизические характеристики [Re(phen)(CO)₃(py)]PF₆, [Re(dpq)(CO)₃(py)]PF₆ и [Re(dppz)(CO)₃(py)]PF₆ (дегазированный MeCN; 298 K).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ _{em} , нм	φ, %	τ, мкс
$[\text{Re(phen)(CO)}_3(\text{py})]\text{PF}_6$	370	545	2.0	1.6
$[\text{Re}(dpq)(\text{CO})_3(py)]\text{PF}_6$	370	557	1.2	0.45
[Re(dppz)(CO) ₃ (py)]PF ₆	370	554, 600	0.1	108

[Re(dpq)(CO)₃(py)]PF₆, аналогично [Re(phen)(CO)₃(py)]PF₆ представляет собой MLCT(phen) излучатель, но демонстрирует меньшие времена жизни и квантовые выходы эмиссии, будучи более чувствительным к растворителю и имея примесь безызлучательного состояния MLCT с центром на π^* -орбиталях в пиразиновом кольце. В случае [Re(dppz)(CO)₃(py)]PF₆ структурированная полоса излучения имеет ³ILCT происхождение с временем жизни эмиссии 108 мкс и квантовым выходом 0.1% в ацетонитриле.

В [45] было изучено влияние на люминесценцию введения в 11-положение dppz *пара*замещенного триариламина (taa) (Рис. 9.).



Рис. 9. 11-taadppz (R = H), 11-taaCNdppz (R = CN), 11-taaOMedppz (R = OMe).

Эмиссионное состояние вызвано переносом заряда с taa на dppz. Обнаружено, что акцепторные циано- и донорные метокси-группы стабилизируют и дестабилизируют, соответственно, пограничные молекулярные орбитали, причем большее влияние оказывается на НОМО, нежели LUMO. Таким образом энергетический зазор увеличивается в случае цианогрупп и сужается в случае электронодонорных метоксигрупп, и, что приводит к гипсохромному и батохромному сдвигам эмиссии соответственно. В результате цветность ФЛ комплексов [Re(11-taaCNdppz)(CO)₃(Cl)], [Re(11-taaOMedppz)(CO)₃(Cl)] в толуоле, 1,4-диоксане и CHCl₃ охватывает почти весь видимый диапазон, изменяясь от синего до красного.

Позднее коллективом авторов было показано, что на фотофизические свойства подобных комплексов, помимо электронных эффектов, оказывает влияние двугранный угол между taa и dppz [46]. Установлено, что увеличение угла за счет стерических препятствий (введения дополнительных объемных заместителей), приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения и испускания из-за меньшей стабилизации энергии LUMO комплекса, вызванной ослаблением перекрытия пограничных молекулярных орбиталей, участвующих в переходе с наименьшей энергией.

В то же время введение акцепторных заместителей (Br, CF₃) в кольцо Е или при переходе кольца Е от бензольного к пиридильному приводит к гашению люминесценции растворов CH_2Cl_2 соответствующих [Re(N^N)(CO)₃Cl] (Puc. 10.) [47].



Рис. 10. Лиганды dppz, модифицированные по кольцу Е.

В данном случае стабилизация феназинового фрагмента приводит к преобладанию ³MLCT (phz). Замена вспомогательного лиганда с Cl на ру приводит к изменению низшего возбужденного состояния на ³ILCT и гипсохромному сдвигу поглощения и эмиссии.

Настройка излучательного ³ILCT характера люминесценции возможна путем наращивания цепочки донорных групп в кольце Е [48]. По мере увеличения количества тиофеновых единиц (1T, 2T, 3T), НОМО в большей степени локализуется на тиофенах и почти исчезает с phz (Puc. 11.).



Рис. 11. Лиганд dppz-3T.

LUMO в каждом случае сосредоточен на dppz, а его энергия слабо зависит от количества тиофеновых единиц. Таким образом, батохромное смещение полос поглощения и эмиссии происходит преимущественно за счет увеличения энергии НОМО (Таблица 11.).

Таблица 11. Фо	тофизические хара	теристики [Re(dppz	-nT)(CO) ₃ Cl]	(CH ₂ Cl ₂ ; 298 K).
			/\ /-]	

Комплекс	λ _{abs} , нм	λem, HM	φ, %
[Re(dppz-1T)(CO) ₃ Cl]	442	502	0.6
[Re(dppz-2T)(CO) ₃ Cl]	474	656	5
[Re(dppz-3T)(CO) ₃ Cl]	492	697	7

Влияние увеличения феназиновой π-системы путем введения фенильных и фенилэтинильных фрагментов, дополнительно замещенных циано- или *трет*-бутильной группами (11-(4-tbuC₆H₄)dppz, 11-(4-CNC₆H₄)dppz, 11-(C₂4-tbuC₆H₄)dppz, 11-(C₂4-CNC₆H₄)dppz) (Рис. 12.), на люминесцентные свойства изучено в [49].



Рис. 12. Лиганды dppz с расширенной π-системой.

Растворы комплексов на основе данных лигандов в CH₂Cl₂ демонстрируют двойную эмиссию. В диапазоне 458–504 нм полоса эмиссии имеет природу ³ILCT, полосы в районе 621–698 нм ³MLCT характера (Таблица 12.).

Таблица 12. Фотофизические характеристики [Re(11-Rdppz)(CO)₃Cl] (дегазированный CH₂Cl₂; 298 K).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ _{em} , HM	Возбужденное состояние
$[\mathbf{D}_{2}(11)(4, \text{thuc}_{\mathbf{H}_{1}})]$	412	698	MLCT
$[\text{Re}(11-(4-100C_6\text{H}_4)\text{dpp2})(\text{CO})_3\text{CI}]$	396	490	ILCT
$[\mathbf{D}_{2}(11)(4)] \subset \mathbf{N}[\mathbf{C}_{11}] \cup [\mathbf{D}_{2}(11)(\mathbf{C}_{21})]$	401	665	MLCT
$[\text{Re}(11-(4-\text{CNC}_6\text{H}_4)\text{dpp2})(\text{CO})_3\text{CI}]$	384	498	ILCT
$[\mathbf{D}_{2}(11, (C, 4, thuC, \mathbf{U}_{2})]$	424	621	MLCT
$[\text{Re}(11-(\text{C}_24-1\text{BuC}_6\text{H}_4)\text{dpp}_2)(\text{CO})_3\text{C}_1]$	396	504	ILCT
[Re(11-(C ₂ 4-CNC ₆ H ₄)dppz)(CO) ₃ Cl]	411	665	MLCT
	396	458	ILCT

Соединения с ацетиленовым фрагментом характеризуются электронным поглощением при более низкой энергии, поскольку увеличение сопряжения dppz снижает энергию MO phz.

1.1.5. Влияние вспомогательного лиганда L на фотофизические свойства

Изучена зависимость фотофизических свойств от вспомогательного лиганда – галогенида или псевдогалогенида – на линейке комплексов [Re(4,4'-(CO₂H)₂bpy)(CO)₃L], где L = I, Br, Cl, F, SCN и CN (Таблица 13.) [50].

Таблица 13. Фотофизические характеристики [Re(4,4'-(CO₂H)₂bpy)(CO)₃(L)] (дегазированный EtOH : MeOH = 4 : 1 (v : v); а – разложение при приготовлении раствора).

Комплекс	λ _{abs} , HM	λem, HM	λem, HM	τ, нс	φ, %
	(298 K)	(298 K)	(77 K)	(77 K)	(298 K)
$[\text{Re}(4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{I}]$	436	691	633	76	1.6
$[\text{Re}(4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$	418	686	612	75	1.6
[Re(4,4'-(CO ₂ H) ₂ bpy)(CO) ₃ Cl]	412	695	599	102	0.5
$[\text{Re}(4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{F}]$	382	652	а	a	1.5
[Re(4,4'-(CO ₂ H) ₂ bpy)(CO) ₃ (SCN)]	414	657	603	43	0.8
$[\text{Re}(4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CN})]$	388	650	594	48	1.8

Максимумы полос поглощения и излучения сильно зависят от вспомогательного лиганда и лежат в диапазоне 382–436 нм и 650–695 нм соответственно. Квантовые выходы составляют 0.5–1.8 %. Охлаждении растворов до 77 К приводит к гипсохромному смещению эмиссии на 54–96 нм (за исключением [Re(4,4'-(CO₂H)₂bpy)(CO)₃F], который не устойчив в условиях приготовления жидких стекол). Время жизни возбужденных состояний в замороженной матрице растворителя составляет 43–102 нс.

Максимумы эмиссии при обеих температурах соотносятся с рядом напряженности поля лигандов: $I < Br \approx Cl \approx F < SCN << CN$.

Добавление трифторметансульфокислоты к растворам приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения MLCT на 2–10 нм, тогда как добавление триэтиламина приводит к гипсохромному сдвигу на 6–26 нм. Максимумы эмиссии при добавлении триэтиламина гипсохромно сдвигаются на 72–103 нм за счет увеличения энергии LUMO.

В целом, для MLCT эмиттеров характерен гипсохромный сдвиг электронного поглощения при увеличении электроноакцепторности вспомогательного лиганда, поскольку сильнее стабилизируются орбитали dn(Re), а энергия π^* -орбиталей диимина остается почти без изменений.

В линейке $[\text{Re}(5\text{-taaphen})(\text{CO})_3(\text{L})]^{0/+}$, где L = Br, Cl, DMAP, ру наблюдалась иная картина, поскольку низкоэнергетические полосы поглощения в районе 386–410 относятся к ¹ILCT (Рис. 13., Таблица 14.) [51].



Рис. 13. Комплексы [Re(5-taaphen)(CO)₃L]^{0/+}.

Таблица 14. Фотофизические характеристики [Re(5-taaphen)(CO)₃L]^{0/+} (CH₂Cl₂, 293 K).

Комплекс	λ _{abs} , HM	λem, HM	τ, нс	φ, %	k_{r}, c^{-1}	k_{nr}, c^{-1}
[Re(5-taaphen)(CO) ₃ Br]	389	605	6000	1.6	2.7×10^{3}	1.6×10^{5}
[Re(5-taaphen)(CO) ₃ Cl]	386	607	3900	0.5	1.3×10^{3}	2.5×10^{5}
[Re(5-taaphen)(CO) ₃ (DMAP)]OTf	410	678	44	0.2	3.5×10^{4}	2.3×10^{7}
[Re(5-taaphen)(CO) ₃ (py)]OTf	401	689	27	0.1	3.7×10^{4}	3.8×10^{7}

Эмиссия имеет характер ³ILCT (taa \rightarrow phen), где π^* -орбитали акцептора электронной плотности фенантролина ниже по энергии в случае менее донорных DMAP и ру. Соответственно, излучение имеет максимум 605 и 607 нм для галогенидных, 678 и 689 нм

для пиридильных комплексов. Перенос электронной плотности приводит к частичному уплощению фрагмента taa.

Времена жизни для молекулярных и катионных комплексов различаются на 2 порядка, что объясняется авторами *законом энергетической щели* (англ. *energy gap law*). Пиридильные комплексы характеризуются меньшими квантовыми выходами – 0.1 и 0.2 % против 0.5 и 1.6 %, что находит отражение в константах k_r и k_{nr}.

В растворов [Re(phen)(CO)₃Cl], [Re(phen)(CO)₃(OTf)], [26] изучена серия [Re(phen)(CO)₃(MeCN)]OTf, [Re(phen)(CO)₃(PPh₃)]OTf и [Re(phen)(CO)₃(MeIm)]OTf (MeIm = N-метилимидазол). В среде ацетонитрила [Re(phen)(CO)₃(OTf)] трансформируется в катионный [Re(phen)(CO)₃(MeCN)]OTf. Полоса электронного поглощения [Re(phen)(CO)₃(MeCN)]OTf отнесенная к MLCT имеет максимум 360 нм, остальные комплексы поглощают с максимумом в 370 нм (Таблица 15.).

Таблица 15. Фотофизические характеристики [Re(phen)(CO)₃(L)]^{+/0} (MeCN, 298 K).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ _{em} , нм
[Re(phen)(CO) ₃ (Cl)]	370	605
[Re(phen)(CO) ₃ (MeCN)]OTf	360	532
[Re(phen)(CO) ₃ (PPh ₃)]OTf	370	518
[Re(phen)(CO) ₃ (MeIm)]OTf	370	578

Максимумы эмиссии катионных комплексов сдвинуты в область высоких энергий относительно [Re(phen)(CO)₃(Cl)] на 27–87 нм, при этом [Re(phen)(CO)₃(MeCN)]OTf характеризуется наибольшей интенсивностью излучения в данной линейке соединений.

Увеличение энергии излучения при замене брома на ацетонитрил продемонстрировано в [52]. Максимумы эмиссии твердых [Re(debq)(CO)₃Br] и [Re(debq)(CO)₃(MeCN)]OTf составляют 711 и 671 нм соответственно (Рис. 14.).



Рис. 14. Комплексы [Re(debq)(CO)₃Br] и [Re(debq)(CO)₃(MeCN)]OTf.

Влияние насыщенных гетероциклов в качестве вспомогательных лигандов на люминесценцию изучалось в [53]. Исследована линейка [Re(phen)(CO)₃(L)]OTf, где L = py,

пиперидин (pip), морфолин (morph) и тиоморфолин (thiomorph). Идентичность профилей электронного поглощения указывает на незначительность влияния данных L на $S_0 \rightarrow {}^1$ ILCT и $S_0 \rightarrow {}^1$ MLCT переходы. Эмиссия в PBS имеет 3 MLCT происхождение с квантовой эффективностью 1.66–3.09 % (Таблица 16.).

Таблица 16. Фотофизические характеристики [Re(phen)(CO)₃(L)]OTf (PBS; 298 K).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ _{em} , HM	\$, %	τ, мкс	τ, мкс (N ₂)
[Re(phen)(CO) ₃ (pip)]OTf	368	565	1.66	0.31	0.49
[Re(phen)(CO) ₃ (morph)]OTf	368	560	2.14	0.52	0.70
[Re(phen)(CO) ₃ (thiomorph)]OTf	367	560	2.38	0.47	0.97
[Re(phen)(CO) ₃ (py)]OTf	367	545	3.09	0.62	1.00

Максимумы излучения лежат в диапазоне 545–565 нм, времена жизни 0.31–0.62 мкс на воздухе и 0.49–1.00 мкс в деаэрированном PBS. Люминесценция комплексов коррелируют с основностью L – увеличение основности приводит к уменьшению энергии излучения и квантовых выходов.

1.1.6. Влияние среды на люминесценцию

Люминесценция комплексов $[Re(N^N)(CO)_3L]^{0/+}$ зачастую характеризуются сольватохромизмом, ригидохромизмом и термохромизмом. Зависимость электронного поглощения и эмиссии таких комплексов от растворителя изучено на примере $[Re(bpy)(CO)_3Cl], [Re(bpy)(CO)_3(OTf)]$ и $[Re(4,4'-tbu_2bpy)(CO)_3(OTf)]$ (Таблица 17.) [54].

Таблица 17. Фотофизические характеристики ($\lambda_{abs}/\lambda_{em}$, нм) [Re(bpy)(CO)₃Cl], [Re(bpy)(CO)₃(OTf)] и [Re(4,4'-tbu₂bpy)(CO)₃(OTf)] в различных растворителях (298 K; а – недостаточно растворим для анализа).

Растворитель	[Re(bpy)(CO) ₃ Cl]	[Re(bpy)(CO) ₃ OTf]	[Re(4,4'-tbu ₂ bpy)(CO) ₃ OTf]
CH ₂ Cl ₂	385/627	357/582	350/566
CCl ₄	a/562	366/550	364/532
CHCl ₃	391/626	358/586	351/571
MeOH	364/629	350/619	344/600
MeCN	372/635	334/560	328/549
ДМФА	370/633	354/632	336/600
ΤΓΦ	387/635	349/591	341/580
1,4-Диоксан	392/634	354/591	336/581
EtOAc	386/636	356/590	341/586
Циклогексан	a/560	368/538	369/519
ДМСО	367/634	343/638	339/619
Толуол	399/626	360/581	358/573
Бензол	398/622	363/586	356/571

Обнаружено, что максимумы поглощений смещаются в область высоких энергий при увеличении полярности растворителя. Наибольшим сольватохромным эффектом электронного поглощения из серии обладает [Re(4,4'-tbu₂bpy)(CO)₃(OTf)] за счет присутствия донорных групп в bpy и, как следствие, большего дипольного момента в основном состоянии.

Более высокая энергия электронного поглощения в полярных растворителях обусловлена стабилизацией основного состояния диполями растворителя, преобладающей по отношению к стабилизации возбужденного состояния во время перехода.

Максимумы эмиссии, напротив, с ростом полярности растворителя смещаются в область низких энергий. Сольватная оболочка полярных молекул, переориентированная для стабилизации возбужденных состояний, приводит к понижению энергии излучательного ³MLCT состояния и батохромному смещению излучения.

Соединения, содержащие лабильный заместитель OTf, проявляют гораздо более выраженный линейный сольватохромизм эмиссии, в то время как [Re(bpy)(CO)₃Cl] чувствителен лишь к резкому изменению полярности (циклогексан и четыреххлористый углерод). Таким образом, помимо полярности, существенный вклад вносит способность растворителя координироваться к металлическому центру взамен лабильных вспомогательных лигандов.

В случае [Re(bpy)(CO)₃Cl] найдено, что энергия реорганизации растворителя (295 K) при переходе в возбужденное состояние составила 1100 см⁻¹ для EtOH-MeOH (4 : 1 (v : v)) и 650 см⁻¹ для Me-TГФ [32].

Для растворов [Re(bpy)(CO)₃(OTf)] и [Re(4,4'-tbu₂bpy)(CO)₃(OTf)] в ДМФА и МеСN дополнительно исследовалось гашение люминесценции за счет пропускания CO₂. Спектры поглощения не показали заметных изменений, тогда как эмиссия в ДМФА и МеСN уменьшилась на 10 и 50 % соответственно. Гашение объясняется частичной координацией молекулы CO₂ к атому рения.

Комплекс [Re(5-NH₂phen)(CO)₃Cl] демонстрировал обратную зависимость эмиссии – при увеличении полярности растворителя наблюдается гипсохромный сдвиг излучения (Таблица 18.) [55]. Также наблюдается снижение квантового выхода и времени жизни возбужденного состояния более чем на 2 порядка по сравнению с неполярными растворителями, что указывает на повышенную скорость безызлучательного распада из возбужденного состояния. В данном случае предполагается два близких по энергии возбужденных состояния – ³MLCT и ³ILCT. Дезактивация ³MLCT протекает через состояние ³ILCT, которое оказывается более стабильно в полярных средах.

35

Растворитель	Среда	λ _{abs} , нм	λ _{em} , HM	$\Delta v, cm^{-1}$	φ, %	<i>т</i> , нс (вклад, %)
CUCI	a	351	607	12016	2.79	255
CHCI3	b	351	607	12016	3.66	476 (98.9); 10 (1.1)
ТГФ	а	365	595	10591	0.26	279
$\Pi \Psi$	b	362	597	10874	0.45	532
CH.Cl.	а	351	610	12097	1.48	341 (98.0); 68 (2.0)
$C\Pi_2 CI_2$	b	350	608	12124	2.23	785 (98.1); 36 (1.9)
ДМСО	а	375	614	10380	0.49	0.1 (96.3); 3.2 (3.4)
	b	380	621	10213	0.55	0.1 (97.3); 3.1 (2.7)
Me ₂ CO	а	375	585	9573	0.39	0.2 (79.9), 4.3(20.1)
	b	390	596	8863	0.41	0.2 (80.3); 3.8 (19.7)
E+OU	а	371	590	10005	0.17	0.1 (89.9); 4.5 (10.1)
ЕЮП	b	371	590	10005	0.22	0.1 (86.6); 5.3 (13.4)
MaCN	а	390	562	7847	0.32	0.2 (66.2); 3.5 (33.8)
MeCN	b	378	566	8787	0.35	0.1 (88.0); 6.8 (12.0)
МеОН	а	365	595	10591	0.16	0.1 (91.1); 2.9 (8.9)
	b	371	599	10260	0.18	0.1 (97.0); 4.1 (3.0)
EtOH-MeOH ((4:1, 77 K)	366	576, 619	9961, 11167	-	$1.5 \cdot 10^{6}$

Таблица 18. Фотофизические характеристики [Re (5-NH₂phen)(CO)₃Cl] в различных растворителях (298 K, 5 × 10⁻⁵ M, а – на воздухе, b – деаэрированный).

При сохранении природы возбужденного состояния, варьирование соотношения растворителей можно использовать для линейного изменения энергии излучения [56].

В целом, основное и возбужденное состояния характеризуются разной величиной и направленностью вектора дипольного момента молекулы комплекса. В жидких средах переориентация диполей растворителя происходит за сотни фемтосекунд – единицы пикосекунд и происходит после ISC, и является частью релаксации триплетного состояния [2]. Полярные или заряженные молекулы растворителя реагируют на возбуждение изменением своей ориентации, оптимизируя таким образом сольватацию возбужденного состояния. Как следствие, возбужденные состояния, вызванные переносом заряда, смещаются ниже по энергии во время релаксации растворителя. И чем больше разница дипольных моментов основного и возбужденного состояний, тем больше сольватохромный эффект.

Общее для всех триплетных излучателей – кислородное тушение эмиссии. Деаэрирование способствует увеличению квантовой эффективности и времен жизни излучения при малой изменчивости максимума эмиссии. Помимо свойств растворителя и наличия триплетных гасителей на люминесценцию способна оказывать влияние кислотность среды.
В частности, комплексы [Re(N^N)(CO)₃L]^{0/+}, где N^N аналоги dppz, чувствительны к pH. В кислой среде некоординированные азоты феназинового фрагмента протонируются, что приводит к стабилизации безызлучательного ³MLCT(phz) состояния [47].

В жесткой среде (матрица замороженного растворителя, пленка, поликристаллическое вещество), как правило, увеличиваются квантовый выход и времена жизни люминесценции в сравнении с растворами, что связано с подавлением безызлучательной вибрационной дезактивации в основное состояние. Также возрастает энергия эмиссии. Гипсохромный сдвиг максимумов излучения связан с повышением энергии ³CT состояния, при относительно малом изменении энергии S₀, что вызвано ограниченной способностью среды к реорганизации и стабилизации дипольного момента возбужденного состояния [3].

Встречаются исключения. Так, например, фазовое состояние способно оказывать существенное влияние на люминесценцию за счет изменения излучательного состояния. В частности, максимум эмиссии [Re(debq)(CO)₃Br] (Рис. 14.) составляет 711 нм в виде твердой пленки и 413 нм в растворе ацетонитрила [52]. В данном случае молекулы растворителя стабилизируют ³ILCT состояние, излучение из которого характеризуется большей энергией. В результате комплекс [Re(debq)(CO)₃Br] излучает в растворе и твердой пленке в разных концах видимого спектра.

Влияние температуры на люминесцентные свойства изучено на примере линейки [Re(phen)(CO)₃(py)]PF₆, [Re(dpq)(CO)₃(py)]PF₆ и [Re(dppz)(CO)₃(py)]PF₆ [44].

Охлаждение до 77 К дегазированных растворов комплексов (EtCN : PrCN = 5 : 4 или EtOH : MeOH = 4 : 1 (v : v)) приводит к гипсохромному сдвигу излучения из-за меньшей способности к реорганизации сольватной оболочки. Комплекс [Re(dppz)(CO)₃(py)]PF₆ обладает меньшим термохромизмом из серии, поскольку является ³ILCT излучателем с малым изменением дипольного момента при возбуждении. В ПММА гипсохромный сдвиг эмиссии менее выражен.

В целом повышение температуры приводит к росту доли безызлучательного распада возбужденного состояния за счет колебаний. В жестких средах эти низкочастотные колебательные моды подавляются самой матрицей среды, и в результате термохромизм комплексов в твердой фазе менее выражен по сравнению с растворами. Снижение квантовой эффективности и времени жизни эмиссии при нагревании также возможно благодаря термическому заселению вышележащих возбужденных состояний, которые характеризуются большим значением k_{nr}.

1.2. Комплексы [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}

1.2.1. Первые исследования [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}

Изучение люминесцентных свойств комплексов Cu(I) состава [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1} началось с пионерских работ группы ученых во главе с David R. McMillin в 1970-х годах (Рис. 15.).

$$\begin{bmatrix} N & \oplus & P \\ N & Cu & P' \end{bmatrix} \stackrel{\bigcirc}{\mathsf{BF}_4}$$

Рис. 15. Первые примеры люминесцентных гетеролептических диимин-дифосфиновых комплексов Cu(I). N^N – дииминовый лиганд, P^P – дифосфиновый лиганд или два PPh₃, BF₄ – противоион.

В 1978 году появилась первая публикация, где изучались фотофизические характеристики комплексов [Cu(bpy)(PPh₃)₂]BF₄ и [Cu(bpy)(dpe)]BF₄ [57]. Были зарегистрированы ЭСП этанольных растворов комплексов, а также спектры электронного поглощения, возбуждения и эмиссии комплексов в дезоксигенированном спиртовом стекле, измерены времена жизни возбужденного состояния и коэффициенты экстинкции (Таблица 19.)

Таблица 19. Фотофизические характеристики комплексов $[Cu(N^N)(P^P)]BF_4$ (MeOH : EtOH = 1 : 4 (v : v), 77 K).

Комплекс	λ _{abs} , нм (300 К)	€, М ⁻¹ ·см ⁻¹	λет, нм (77 К)	τ, нс (77 К)
[Cu(bpy)(PPh ₃) ₂]BF ₄	356	3640	610	< 1
[Cu(bpy)(dpe)]BF ₄	398	2890	612	< 1
[Cu(dmp) ₂]BF ₄	454	8430	710	

В данной работе делается вывод, что эмиссия преимущественно происходит из состояния, которое имеет природу переноса заряда с металла на дииминовый лиганд – MLCT, поскольку металл-центрированные переходы $3d^94s^1 \rightarrow 3d^{10}$ орбитально запрещены, а ILCT характеризуются меньшими Стоксовыми сдвигами – порядка 1000 см⁻¹, вместо наблюдаемых более 5000 см⁻¹. Зарегистрированные субнаносекундные времена жизни люминесценции комплексов [Cu(bpy)(PPh₃)₂]BF₄ и [Cu(dpe)(bpy)]BF₄ приписаны авторами флуоресценции.

В 1979 году было опубликовано исследование фотофизических характеристик комплекса [Cu(phen)(PPh₃)₂]⁺ в дезоксигенированном спиртовом стекле [58]. Полный

спектр эмиссии был разложен на временные компоненты (8.5 мс, 115 мкс, ≤1 нс) (Таблица 20.).

Таблица 20. Фотофизические характеристики phen [Cu(N^N)(PPh₃)₂]BF₄ (MeOH : EtOH = 1 : 4 (v : v), a – 77 K, b – 90 K).

Комплекс	λет, нм (77 К)	τ	Возбужденное состояние	λ _{abs} , нм (300 К)	
phen	459; 488; 521; 559	1.4 c ^a	³ ILCT	—	
	461; 495; 526	8.5 мс ^а	³ ILCT		
[Cu(phen)(PPh ₃) ₂]BF ₄	608	115 мкс ^ь	³ MLCT	365	
	575	≤ 1 Hc ^b	¹ MLCT		
	450; 485; 519	9.5 мс ^а	³ ILCT		
[Cu(dmp)(PPh ₃) ₂]BF ₄	545	225 мкс ^b	³ MLCT	365	
	593	≤ 1 Hc ^b	¹ MLCT		
[Cu(bpy)(PPh ₃) ₂]BF ₄	620	4 мкс ^b	³ MLCT	356	

Было обнаружено, что форма и положение полос в спектре излучения миллисекундной компоненты почти совпадает со спектром эмиссии свободного 1,10-фенантролина. Данный вклад в общую эмиссию был приписан испусканию из медь-возмущенного ³ILCT состояния. Влияние атома меди сводится к батохромному сдвигу на ~5 нм относительно свободного лиганда и уменьшению времени жизни с 1.4 с до 8.5 мс. Микросекундная компонента отнесена к излучению, вызванному переносом заряда между металлическим центром и фенантролином – ³MLCT.

Природа наносекундного вклада в общую эмиссию не была отнесена к конкретному состоянию. Так, среди возможных вариантов происхождения рассматривалась эмиссия из синглетного состояния ¹MLCT, либо данная полоса соответствует комплексу, где в координационную сферу рения вошла молекула растворителя. Для первого случая оцененная величина ΔE_{ST} составляет ~1000 см⁻¹. Переходы между возбужденными состояниями ³ILCT и ³MLCT требуют активации и для данного случая (матрица в низкотемпературном спирте) не реализуется.

В 1981 году было опубликовано исследование, где изучалась фотолюминесценция спиртовых растворов комплексов [Cu(bpy)(PPh₃)₂]BF₄, [Cu(phen)(PPh₃)₂]BF₄, [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄ [59]. Было обнаружено, что при комнатной температуре комплекс [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄ в метаноле, в отличие от двух других, эффективно излучает ($\lambda_{em} = 530$ нм). Все три комплекса в спектрах электронного поглощения демонстрируют переходы переноса заряда металл-лиганд около 360 нм, но растворы комплекса [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄ имеют дополнительную полосу поглощения в районе 450 нм, которая относится к

комплексу меди, образованному в соответствии с равновесием: $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]^+ =$ $[Cu(dmp)]^+$ + 2PPh₃. Диссоциация PPh₃ может быть подавлена добавлением дополнительного количества PPh₃. Первоначально добавление PPh₃ приводит к увеличению интенсивности излучения, но по мере добавления большего количества PPh₃ интенсивность достигает предельного значения и больше не зависит от концентрации фосфина. Таким образом, светоизлучающей частицей является комплекс [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄, а PPh₃ не является эффективным гасителем для этой системы. В присутствии избытка PPh₃ квантовый выход люминесценции составляет 0.14%. Тот факт, что диссоциация PPh₃, повидимому, значима только в случае комплекса [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄, объяснен авторами лиганд-лигандными отталкивающими эффектами, связанными с метильными заместителями во 2-м и 9-м положениях dmp.

Времена послесвечения комплекса [Cu(dmp)(PPh₃)₂]ВF₄ в зависимости от температуры представлены в таблице (Таблица 21.).

Таблица 21. Времена жизни возбужденного состояния [Cu(dmp)(PPh₃)₂]ВF₄ при разных температурах (MeOH).

Т, К	150	175	200	250	290	
τ, мкс	45.9	18.8	6.51	0.978	0.330	

При понижении температуры раствора возбужденное состояние становится более устойчивым к распаду.

Все три комплекса демонстрируют эмиссию из состояния ³MLCT в спиртовом стекле, а $[Cu(phen)(PPh_3)_2]BF_4$ и $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]BF_4$ также имеют дополнительное излучение из ³ILCT. Слабый наносекундный компонент излучения для $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]BF_4$ был отнесен авторами к ¹MLCT как наиболее вероятному, по аналогии с $[Cu(phen)(PPh_3)_2]BF_4$, а величина ΔE_{ST} оценена в 1000 см⁻¹. В жесткой матрице растворителя $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]BF_4$ демонстрирует батохромный сдвиг с 525 нм при 90 К до 555 нм при 105 К.

Было изучено влияние серии гасителей люминесценции на [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄ (Таблица 22.). Механизмом гашения в случае производных нитробензола является окислительный перенос электронов с образованием соответствующих анионов-радикалов. Установлено, что гашение *мета*-динитробензолом контролируется диффузией, и при переходе к нитробензолу и *пара*-нитроанизолу наблюдается снижение скорости гашения. Антрацен и соединения хрома также являются эффективными гасителями, хотя в этих системах механизм гашения путем переноса энергии также возможен и фактически наиболее вероятен в случае антрацена.

Таблица 22. Данные экспериментов по гашению люминесценции [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄. Tfbzac – 1,1,1-трифторо-4-фенил-2,4-бутандионат; tfac - 1,1,1-трифтор-2,4-пентандионат; acac - 2,4-пентандионат, K_{SV} – константа Штерна-Фольмера, Kq – константа

Гаситель	$K_{SV} \times 10^2$, M ⁻¹	$K_q \times 10^9, M^{-1} \cdot c^{-1}$
Мета-динитробензол	18.7	5.7
Нитробензол	7.26	2.2
<i>Пара-</i> нитроанизол	4.38	1.3
Антрацен	14.0	4.2
Cr(tfbzac) ₃	17.4	5.0
Cr(tfac) ₃	4.41	1.3
Cr(acac) ₃	1.58	0.48

бимолекулярного гашения.

Начало изучения фотолюминесценции комплексов типа $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ в твердой фазе начато с исследований комплекса $[Cu(phen)(PPh_3)_2]BF_4$ в 1980 году [60]. Люминесценция комплекса $[Cu(phen)(PPh_3)_2]BF_4$ исследована в твердом виде в диапазоне температур 4.2– 300 К. Было показано наличие как минимум двух компонент в эмиссии – излучения из синглетного (S₁) и триплетного (T₁) в основное состояние (S₀). Времена жизни соответствующих возбужденных состояний составляют 0.2 мкс и 200 мкс. При этом разница между максимумами эмиссии составляет около 900 см⁻¹. Расчетная ΔE_{ST} составила 1000 см⁻¹.

В 1982 году была опубликована работа, где исследовался термохромизм люминесценции твердых $[Cu(phen)(PPh_3)_2]BF_4$, $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]BF_4$, $[Cu(dmp)_2]BF_4$, $[Cu(biq)(PPh_3)_2]BF_4$, [Cu(biq)(

Спектр эмиссии комплексов представлен широкой бесструктурной полосой. Комплексы характеризуются батохромным сдвигом максимума эмиссии на 15–35 нм при охлаждении от 300 до 4.2 К (Таблица 23.).

Габлица 23.	Люминесцентные	характеристики	комплексов	$[Cu(N^N)(P'$	`P)]BF4 и
		[Cu(dmp) ₂]BF ₄	1.		

Комплекс	λ _{em} , нм (4.2 K)	λет, нм (300 К)	φ, % (300 K)
[Cu(phen)(PPh ₃) ₂]BF ₄	535	515	75
[Cu(dmp)(PPh ₃) ₂]BF ₄	530	515	
[Cu(dmp)(PPh ₂ CH ₃) ₂]BF ₄	560	525	—
[Cu(dmp) ₂]BF ₄	680	650	
[Cu(biq)(PPh ₃) ₂]BF ₄	630	605	17
[Cu(bpy)(PPh ₃) ₂]BF ₄	585	560	

Температурные зависимости времен жизни и интенсивностей люминесценции заметно различаются для различных комплексов. Времена жизни $[Cu(phen)(PPh_3)_2]BF_4$, $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]BF_4$ и $[Cu(dmp)(PPh_2CH_3)_2]BF_4$ составляют ~250 мкс при 4.2 К и уменьшаются до ~30 мкс при комнатной температуре. Времена распада возбужденных состояний $[Cu(biq)(PPh_3)_2]BF_4$ и $[Cu(bpy)(PPh_3)_2]BF_4$, значительно короче: 30 мкс при 4.2 К и около 7 мкс при 300 К. Кроме того, время их распада увеличивается в ~1.5 раза с повышением температуры от 4.2 до 30 К, а затем уменьшается при более высоких температурах. Более короткие времена жизни $[Cu(biq)(PPh_3)_2]BF_4$ и $[Cu(bpy)(PPh_3)_2]BF_4$ по сравнению с тремя другими комплексами обусловлены возникновением безызлучательных потерь, как следует из низкой квантовой эффективности. Отмечено, что чем ниже квантовая эффективность люминесценции комплексов при одной и той же температуре, тем больше длина волны максимума излучения.

Была исследована зависимость интегральной интенсивности люминесценции от температуры (Рис. 16.).



Рис. 16. Зависимость нормированной интегральной эмиссии от температуры: a) [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄; b) [Cu(phen)(PPh₃)₂]BF₄ и [Cu(dmp)(PPh₂CH₃)₂]BF₄; c) [Cu(bpy)(PPh₃)₂]BF₄; d) [Cu(biq)(PPh₃)₂]BF₄ [61].

Для всех комплексов наблюдается уменьшение интенсивности излучения при охлаждении до 150 К. При более низких температурах интенсивность люминесценции [Cu(dmp)(PPh₃)₂]BF₄, [Cu(bpy)(PPh₃)₂]BF₄ начинает возрастать. Это приводит к минимуму интенсивности на температурных кривых для этих комплексов в районе 110 и 150 К соответственно.

Обнаруженный термохромизм люминесценции качественно интерпретирован в рамках трехуровневой схемы (Рис. 17.).



Рис. 17. Диаграмма Яблонского.

Возбужденные уровни S_1 и T_1 находятся в термическом равновесии при заданной температуре, если величина разности энергий уровней не превышает 1500 см⁻¹. Когда температура повышается, вышележащее возбужденное состояние S_1 заселяется термически, и полоса излучения смещается в сторону больших энергий. Поскольку время жизни возбужденного состояния S_1 значительно ниже триплетного T_1 (т.к. переходы между состояния различной мультиплетности запрещены по спину), общее время излучательного распада системы уменьшается с увеличением температуры.

Наблюдение, что интенсивность люминесценции возрастает с увеличением температуры позволило предположить, что для состояния S_1 отношение констант безызлучательного процесса распада (схематично отмечен пунктиром на Рис. 17.) и излучательного перехода в основное состояние S_0 меньше такового для перехода $T_1 \rightarrow S_0$. Величина ΔE_{ST} , рассчитанная из температурной зависимости времен жизни, оценена в 1000 см⁻¹.

Было отмечено, что комплексы в твердом состоянии люминесцируют более эффективно по сравнению с растворами. Полосы излучения комплексов [Cu(phen)(PPh₃)₂]BF₄, [Cu(bpy)(PPh₃)₂]BF₄ и [Cu(dmp)₂]BF₄ в матрице растворителя при 77 К смещены батохромно (605, 610 и 710 нм соответственно) относительно твердых образцов. Данный факт приписан авторами отсутствию в твердом состоянии переноса энергии.

Таким образом, первые исследования, проведенные под руководством David R. McMillin посвящены фотолюминесценции комплексов [Cu(N^N)(P^P)]BF4 в разных фазах: в жидких растворах, в матрице замороженного растворителя, в твердом состоянии. Была показана возможность настройки цветности и максимума эмиссии путем варьирования как фосфинового, так и дииминового лигандов. Обнаружена тенденция к увеличению времени жизни возбужденного состояния комплексов при охлаждении. Найдена способность комплексов к диссоциации лигандов в растворе, которая возрастает с увеличением стерического затруднения в дииминовом лиганде. Показано, что комплексы в твердом теле

по сравнению со спиртовыми стеклами и, особенно, растворами излучают с большей квантовой эффективностью и на меньших длинах волн. Обнаружена зависимость эмиссии от температуры. Комплексы в твердом теле и в жесткой матрице растворителя при нагревании демонстрируют гипсохромный сдвиг максимума излучения в связи с термической заполняемостью вышерасположенного уровня S₁, а также увеличение интегральной интенсивности. Были сделаны первоначальные выводы о механизме происхождения люминесценции. Полученные данные позволили судить о природе эмиссии, которая в основном имеет природу переноса заряда, а преимущественно излучающими состояниями являются ¹MLCT и ³MLCT.

1.2.2. Механизм фотолюминесценции $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$

Усовершенствование приборов вкупе с теоретическими расчетами позволило прийти к более детальному пониманию происхождения эмиссии комплексов $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$. К настоящему моменту механизм генерации люминесценции описан в нескольких статьях и обзорах [62–74]. Ион Cu(I) имеет полностью заполненную внешнюю электронную оболочку с конфигурацией d¹⁰, как следствие, металл-центрированные d-d переходы невозможны. Основными являются возбужденные состояния, вызванные переносом заряда с d-оболочки металла на π^* -орбиталь дииминового лиганда (MLCT) и внутрилигандными π - π^* переходами (ILCT) (Рис. 18.).

Первоначально поглощение энергии света в видимом – ближнем УФ диапазоне приводит к переходу из основного состояния S₀ в синглетное возбужденное состояние S₁, имеющего природу переноса заряда с металла на дииминовый лиганд (¹MLCT). Согласно принципу Франка-Кондона, данный фемтосекундный процесс происходит без изменения геометрии частицы. При этом, в случае возбуждения в более высоко лежащее по энергии состояние S_n, менее чем за 50 фс происходит внутренняя конверсия в состояние S₁ [72]. В связи с переносом заряда с металла на лиганд происходит образование Cu(II) из Cu(I). Окисленный металлический центр с электронной конфигурацией d⁹ стремится к геометрическому искажению лигандного окружения в соответствии с эффектом Яна-Теллера. То есть происходит понижение симметрии координационного полиздра от псевдотетраэдрической геометрии к стабилизированной уплощенной ($D_{2d}\rightarrow D_2$) ¹MLCT_{flatt}. Данный переход характеризуется субпикосекундными временами и является превалирующим по сравнению с флюоресценцией ¹MLCT типа, которая имеет характерные для синглет-синглетных излучательных переходов наносекундные времена. Из уплощенного состояния ¹MLCT_{flatt}

более предпочтительной является интеркомбинационная конверсия (ISC) в триплетное состояние ³MLCT, лежащее ниже по энергии. В свою очередь, возможен и обратный процесс – обратная интеркомбинационная конверсия (R_{ISC}).



Ground state



Возбуждение, продуцирующее π - π^* переход с первоначальным образованием ¹ILCT характеризуется большей энергией (поглощение кванта света в средней и дальней УФобласти). Интеркомбинационная конверсия в состояние ³ILCT является преобладающим процессом, по сравнению с распадом возбужденного состояния ¹ILCT. Формальный заряд атома меди +1 сохраняется при таком типе возбуждения и значительных структурных изменений как в случае MLCT не происходит.

Флуоресценция представлена излучательными переходами в основное состояние из синглетных ¹ILCT, ¹MLCT_{flatt}, ¹MLCT состояний с субнаносекундными временами жизни. Излучательные переходы из триплетных ³ILCT и ³MLCT приводят к фосфоресценции с типичными для $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$ микросекундными временами жизни излучения. Триплетные состояния ³ILCT и ³MLCT могут переходить друг в друга, однако, такие переходы энергетически затратны в связи с необходимостью значительной геометрической перестройки. Переход из ³MLCT в ¹MLCT_{flatt} в этом плане энергетически более выгоден и реализуется для некоторых комплексов. Такая термически вызванная обратная

интеркомбинационная конверсия с последующим излучением из ${}^{1}MLCT_{flatt}$ генерирует ТАЗФ и характерна для комплексов меди с величиной ΔE_{ST} (разницей энергий состояний ${}^{3}MLCT$ и ${}^{1}MLCT_{flatt}$) ≤ 1500 см⁻¹. Времена жизни излучения при этом сопоставимы с фосфоресценцией и лежат в диапазоне 10^{-7} – 10^{-5} с.

Запрещенным по спину переходам между возбужденными состояниями разной мультиплетности способствует атом меди – запрет частично снимается за счет спинорбитального взаимодействия. Уплощенная геометрия ослабляет спин–орбитальное взаимодействие между состояниями ¹MLCT_{flatt} и ³MLCT, что, в свою очередь, замедляет переходы между этими состояниями. Известно, что межсистемный переход в состояние ³MLCT может произойти и из вышележащих по энергии S_n (минуя уплощенное S₁), где отсутствие уплощающего искажения позволяет спин-орбитальное взаимодействие [73].

Таким образом, для комплексов состава [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1} основными вкладами в эмиссию являются: фосфоресценция из состояний ³MLCT и ³ILCT; ТАЗФ и/или быстрая флюоресценция из состояния ¹MLCT_{flatt}.

При этом дезактивация возбужденного состояния в основное может проходить как по излучательным, так и по безызлучательным путям распада. Стоит отметить, что уплощенная геометрия комплекса в возбужденном состоянии способствует увеличению доступности металлического центра к нуклеофильной атаке гасителя люминесценции: молекул кислорода или растворителя, либо противоиона. Это приводит к увеличению безызлучательных потерь, уменьшению времени жизни люминесценции и ее квантовой эффективности. Также важным фактом является то, что чем большая структурная реорганизация происходит при релаксации возбужденного состояния, тем ниже по энергии структура излучающего комплекса, что является следствием больших Стоксовых сдвигов. В целом для комплексов $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$, актуальной является задача ограничения структурных искажений и доступности медного центра для гасителей люминесценции при возбуждении, которая решается путем направленного дизайна лигандов.

1.2.3. Структурные особенности $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$

В основном состоянии S₀ геометрия $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$ представлена искаженным тетраэдром, образованным донорными атомами лигандов, координированных к меди (Рис. 19.). Усредненные длины связей Cu–N для $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$ составляют 2.1–2.0 Å. Для катионных комплексов значения длин связей Cu–N в среднем на ~0.1 Å больше, чем для нейтральных комплексов с моноанионными дииминовыми лигандами, что связано с большей донорной способностью атомов азота отрицательно заряженных дииминовых

лигандов [74]. Расстояния Сu–P в среднем составляют около 2.2–2.3 Å для [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1} [74].



Рис. 19. Общий вид геометрии [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}.

Типичные «углы укуса» N–Cu–N применяемых дииминовых лигандов составляют около 80 ± 3 °. Малый разброс значений обусловлен жесткостью почти плоского фрагмента @C₂N₂. Углы P–Cu–P изменяются в широких пределах (100 ± 25°) в зависимости от структуры исходных фосфиновых лигандов и их «естественных углов укуса» [75, 76]. Значение двугранного угла между плоскостями N–Cu–N и P–Cu–P лежит в диапазоне 83 ± 6° для комплексов в основном состоянии.

Существенное влияние на геометрические параметры оказывает стерические эффекты заместителей в остовах лигандов. Увеличение стерической затрудненности вблизи медного центра приводит к уменьшению двугранного угла между плоскостями N–Cu–N и P–Cu–P, а также к удлинению связей Cu–N и Cu–P и уменьшению «углов укуса».

Одним из наиболее ярких описанных в литературе исключений является комплекс [Cu(tbubpy)(DPEphos)]PF₆, где длина связи Cu–N с азотом пиридина является типичной – 2.0648(18) Å, а с *трет*-бутилпиридиновым кольцом составляет рекордные 2.3949(19) Å, что даже больше суммы ионных радиусов меди (0.74 Å) и азота (1.6 Å) – 2.34 Å (Puc. 20.) [77].



Рис. 20. Лиганд tbubpy.

Такая связь ожидаемо слабее, что сказывается и на угле N–Cu–N, значение которого составляет 75.36(7)°. Повышенная стерическая нагрузка за счет *трет*-бутильной группы приводит к отклонению от типичных значений межплоскостного P–Cu–P и N–Cu–N (74.66°) и торсионного N–C–C–N (-28.8(3)°) углов.

При переходе $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$ в возбужденное состояние с окисленным атомом меди происходит удлинение связей Cu–P, уменьшение двугранного угла между плоскостями N–Cu–N и P–Cu–P. Громоздкие заместители, близкие к медному центру (например, в 6,6'-положениях в bpy и в 2,9-положениях в лигандах на основе фенантролина), увеличивающие стерическую нагрузку вокруг меди, ограничивают степень уплощающего искажения при возбуждении. В то же время, избыточная стерическая затрудненность может приводить к сильному лиганд–лигандному отталкиванию, что способствует диссоциации лиганда в растворе.

Устойчивости гетеролептических комплексов в растворе, в зависимости от стерических эффектов лигандов (Рис. 21.), посвящено исследование [78].



Рис. 21. Лиганды Р^Р и N^N [78].

Обнаружено, что независимо от фосфинового лиганда, стабильные гетеролептические $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ комплексы получают из 2,9-незамещенных 1,10-фенантролиновых лигандов (phen и Bphen). В случае dpp с данными фосфинами, напротив, образовывались только гомолептические комплексы, поскольку стерические эффекты, возникающие в результате присутствия объемных фенильных колец на лиганде dpp, дестабилизируют гетеролептические $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ комплексы. Комплексы, содержащие dmp и dpep, стабильны в твердом состоянии, но в растворе (CD_2Cl_2) по данным ЯМР ¹Н и ³¹Р помимо гетеролептических комплексов наблюдаются гомолептические формы. Соотношение форм зависит от фосфинового лиганда (Таблица 24.). В случае фосфина dppm было обнаружено образование двухъядерных комплексов $[Cu_2(phen)_2(\mu-dppm)_2](BF_4)_2$ и $[Cu_2(Bphen)_2(\mu-dppm)_2](BF_4)_2$. Данный факт авторы связывают с повышенной напряженностью четырехчленного хелатного цикла.

	dppm	dppe	dppp	dppb	dppFc	DPEphos
dmp	30	80	80	65	>99	>99.5
dpep	10	15	10	5	>99	>99.5

Таблица 24. Доля гетеролептического комплекса в растворе CD_2Cl_2 по данным ЯМР ¹Н и ³¹Р, %.

Динамическое равновесие форм в растворе, в основном, зависит от относительной термодинамической стабильности различных соединений. При относительно малых углах P–Cu–P (dppe, dpp и dppb) Cu(I) способен координировать два дифосфиновых лиганда. Дифосфины DPEphos и dppFc с большими «естественными углами укуса» дестабилизируют $[Cu(P^P)_2]^+$ производные. В частности, в комплексе $[Cu(DPEphos)_2]BF_4$ атом меди имеет KЧ 3 [79]. Три атома фосфора связаны с медным центром с расстояниями 2.2686(8), 2.2719(8) и 2.2782(9) Å, тогда как четвертый некоординированный атом удален от металла на 3.958 Å.

Избыточная стерическая нагроможденность одновременно диимина и дифосфина может препятствовать координации второго лиганда. Так, например, в работе [80] вместо ожидаемого [Cu(brbpy)(tbuxantphos)]PF₆ был выделен [Cu(tbuxantphos)]PF₆·H₂O, в котором медь имеет КЧ 3 с координацией по типу P^O^P (Puc. 22.).



Рис. 22. Лиганды brbpy и tbuxantphos

Катионная часть комплекса симметрична относительно оси Cu–O. Расстояния Cu–P составляют 2.208(3) Å, Cu–O 2.253(14) Å, связи меди с анионом или сольватной молекулой воды отсутствуют. Кристаллическая упаковка данного комплекса обуславливает его устойчивость под кислородсодержащим маточным раствором в течение недель при комнатной температуре – метильные группы *трет*-бутильных заместителей фосфина экранируют атом меди следующей молекулы. При этом, стоит отметить, что фрагмент tbuxantphos плоский, хотя для ксантенового блока характерна форма «чаши».

В случае незамещенного бипиридила образовывался [Cu(bpy)(tbuxantphos)]PF₆. Координация лигандов сохранялась при давлениях до 3.3 ГПа. Расстояния Cu–N и Cu–P составили: 2.1366(14), 2.1725(14) и 2.3283(4), 2.3522(5) соответственно. Особого внимания заслуживает аномально короткое расстояние Cu–O 2.6699(11) Å. Взаимодействие медного центра с атомом кислорода трактуется авторами как химическая связь, что позволяет считать КЧ меди этого комплекса равным 5. Типичные значения расстояний коротких контактов Cu–O составляют 3.1 ± 0.1 Å, что дополнительно стабилизирует структуру комплексов. Более того, эфирный кислород способен уменьшать степень гашения люминесценции, индуцированной растворителем, за счет донирования электронной плотности медному центру, тем самым уменьшая заряд на металле. Это обуславливает популярность DPEphos, Xantphos и прочих подобных дифосфинов с эфирной группой в синтезе медных люминофоров. Для твердых комплексов типа [Cu(6-Rbpy)(Xantphos)]⁺ отмечается предпочтительная ориентация заместителя R в 2,2'-бипиридине над «чашей» ксантена, а не удаление от нее [81]. В растворе может наблюдаться равновесие двух форм [82]. Объемные ароматические заместители напротив как в растворе, так и в кристаллическом состоянии предпочитают быть отвернутыми от «чаши» ксантена [83].

В целом применение алкилфосфинов, в отличии от арилфосфинов, носит единичный характер ввиду большей склонности медного центра к окислению.

В поликристаллических образцах дополнительная структурная жесткость возможна за счет π -стекинга – внутримолекулярный благодаря взаимодействию ароматической системы диимина с фенилом фосфинового лиганда, либо межмолекулярный π -стекинг. В последнем случае укладка молекул, в основном, происходит по типу голова к голове.

В связи с тем, что основным излучательным процессом в большинстве комплексов $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+1}$ является переход из геометрически уплощенных возбужденных состояний (³MLCT или ¹MLCT_{flatt}) в основное состояние, актуальной является задача защиты медного центра в формальной степени окисления +2 от гасителей люминесценции. С этой целью исследовалась возможность препятствования геометрическому уплощению при переносе заряда с меди на лиганд за счет направленного дизайна дииминовых и дифосфиновых лигандов.

1.2.4. Влияние дииминовых лигандов на фотофизические свойства

Одним из наиболее распространенных дииминовых лигандов, используемых в синтезе люминесцентных $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ является bpy и его модификации. В таблице 25 приведены фотофизические характеристики некоторых комплексов состава $[Cu(N^N)(DPEphos)]^+$, где N^N – производные bpy (Puc. 23., Таблица 25.) [74].



Рис. 23. Производные 2,2'-бипиридина [74].

Таблица 25. Фотофизические характеристики комплексов [Cu(N^N)(DPEphos)]⁺, где N^N – bpy и его производные.

N⁰	N^N	Среда	λ_{abs} , HM	λ_{em} , HM	φ, %	τ, мкс	$k_r [\times 10^4, c^{-1}]$	$k_{nr} [\times 10^4, c^{-1}]$
1	1	CH_2Cl_2	389	651	0.06			
1	бру	ПММА	—	559	3.3	9	0.37	11
h	mharr	CH ₂ Cl ₂	380	610	0.1			
2 m	тору	Тв.	—	567	9.5	2.6	3.7	35
2	other	CH_2Cl_2	380	611	1.1	0.33	3.3	300
3	etopy	Тв.	—	557	24	7.2	3.3	11
4	abbarr	CH ₂ Cl ₂	387	643	0.7	0.15	4.7	662
4	рпору	Тв.		576	5.2	4	1.3	24
5	dealarr	CH ₂ Cl ₂	372	564				
3	amopy	Тв.		535	43	10.5	4.1	5.4

В ряду комплексов [Cu(bpy)(DPEphos)]⁺, [Cu(mbpy)(DPEphos)]⁺, [Cu(etbpy)(DPEphos)]⁺, $[Cu(dmbpy)(DPEphos)]^+$ в целом, независимо от среды, наблюдается увеличение энергии полос поглощения и излучения. При этом нет заметных различий в положении полос поглощения и испускания для соединений с mbpy и etbpy в CH₂Cl₂. В то же время, квантовая эффективность люминесценции в растворе [Cu(etbpy)(DPEphos)]⁺ выше на порядок, чем у [Cu(mbpy)(DPEphos)]⁺ снижения скорости за счет безызлучательного распада возбужденного состояния. С ростом стерической нагрузки вблизи медного центра увеличивается соотношение констант излучательных и безызлучательных процессов и, как следствие, время жизни возбужденных состояний. По сравнению с алкильными заместителями, введение в *орто*-положение bpy фенильной группы приводит к меньшему гипсохромному сдвигу полос поглощения и эмиссии и не приводит к заметному росту квантовой эффективности люминесценции в твердом виде.

В работе [77] были изучены комплексы $[Cu(N^N)(P^P)]PF_6$, где N^N - 5,5⁻-dmbpy, tbubpy, 4,5,6-Me₃bpy, etphen, а в качестве дифосфина брался DPEphos или Xantphos (Puc. 20 и 24.).



Расстояния Сu–P и углы P–Cu–P лежат в диапазоне типичных значений подобных комплексов – от 2.2396(4) до 2.3004(6) Å и от 108.71(2) до 115.363(17) соответственно. Расстояния Cu–N варьируются в пределах от 2.0421(11) до 2.134(2) Å, за исключением комплекса [Cu(tbubpy)(DPEphos)]PF₆ описанного выше (Puc. 20.), где связь Cu–N с *трет*бутилпиридиновым кольцом составляет рекордные 2.3949(19) Å. Данных PCA для [Cu(tbubpy)(Xantphos)]PF₆ нет, однако расчеты предсказывают аналогичное удлинение соответствующей связи Cu–N. При этом, согласно расчетам, уменьшение межплоскостного угла при переходе из состояния S₀ в T₁ наименьшее для [Cu(tbubpy)(P^P)]PF₆.

Максимумы полос в ЭСП в области MLCT комплексов с алкилзамещенными бипиридинами сдвинуты в синюю область относительно соединений с bpy и etphen (Таблица 26.). Более низкая энергия в случае комплексов с etphen объясняется расширением сопряженной π-системы.

Комплоко	CH				Порог			Ππο	MaT	ГФ
KOMIIJIEKC				Порошок			Пле	$\pi = 11 \Psi,$		
	дегаз	ирован	ныи)	1				нка	//K	
	λ_{abs} ,	λ _{em} ,	φ,	τ, нс	λ _{em} ,	φ,	τ,	φ,	λ _{em} ,	τ,
	HM	HM	%		HM	%	мкс	%	HM	мкс
[Cu(5,5'-dmbpy)]	374	622,	0.5/	57/	585	2.7	2.3	5	591	63
(DPEphos)]PF ₆		643	0.7	108						
[Cu(5,5'-dmbpy)]	367	616,	0.4/	153/	571	6.3	5.1	5	594	44
(Xantphos)]PF ₆		642	0.9	338						
[Cu(tbubpy)	362	614,	0.5/	39/	602	1.1	0.4	<1	588	14
(DPEphos)]PF ₆		648	0.5	45						
[Cu(tbubpy)	366	615,	0.4/	76/	556	9.6	3.3	<1	578	25
(Xantphos)]PF ₆		632	0.5	93						
$[Cu(4,5,6-Me_3bpy)]$	369	598,	1.0/	202/	518	42.7	9.3	16	566	81
(DPEphos)]PF ₆		630	1.5	730						
$[Cu(4,5,6-Me_3bpy)]$	371	582,	0.9/	228/	529	58.8	9.8	19	559	75
(Xantphos)]PF ₆		627	3.3	1595						
[Cu(etphen)	390	597,	0.8/	240/	558	27.5	8.7	26	555	27
(DPEphos)]PF ₆		629	6.0	2401						
[Cu(etphen)	388	583,	0.9/	262/	550	9.8	10.2	10	557	14
(Xantphos)]PF ₆		626	9.6	4987						

Таблица 26. Фотофизические характеристики [Cu(N^N)(P^P)]PF6.

Комплексы в растворе CH₂Cl₂ демонстрируют эмиссию с максимумами длин волн в интервале от 582 до 648 нм. При этом полосы содержат по два максимума излучения. Эмиссия в твердом теле представлена неструктурированными полосами, гипсохромно сдвинутыми относительно растворов, с максимумами в районе 518–602 нм.

Квантовые выходы излучения в растворе не превышают 1%. После удаления кислорода квантовая эффективность возрастает и составляет 0.5–9.6 %. В виде тонкой пленки квантовые выходы [Cu(tbubpy)(P^P)]PF₆ оставались менее 1%, тогда как для остальных комплексов 5–26 %. Времена жизни в матрице замороженного растворителя составляют десятки микросекунд, что указывает на ТАЗФ-природу эмиссии. Квантовая эффективность твердых образцов выше, чем у растворов и достигает максимума в серии – 42.7 и 58.8 % для [Cu(4,5,6-Me₃bpy)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(4,5,6-Me₃bpy)(Xantphos)]PF₆ соответственно. Времена жизни возбужденных состояний находится в диапазоне от 1.3 до 11.4 мкс.

Квантовая эффективность [Cu(tbubpy)(DPEphos)]PF₆ в растворе, пленке и твердом состоянии ниже, чем у [Cu(bpy)(DPEphos)]PF₆, по всей видимости, из-за структурных эффектов, несмотря на объемный заместитель вблизи медного центра. Повышенное значение торсионного угла N–C–C–N может повлиять на перекрывание ароматических систем двух пиридильных колец и, как следствие, на фотофизические свойства. Дополнительным фактором могут выступать безызлучательные потери за счет колебаний связей в *трет*-бутильной группе.

Авторы пришли к выводу, что *трет*-бутильная группа в бипиридине оказывает негативное влияние и приводит к снижению квантовых выходов и сокращению времени жизни комплексов в возбужденном состоянии. Хотя такие алкильные группы, как метил или этил, рядом с координирующимся азотом в хелатирующем дииминовом лиганде благоприятны для эмиссионных свойств комплексов меди. При этом установлено, что одна метильная группа в 6-положнии бипиридина оказывает более значимое воздействие, чем две метильные группы в 5,5`-положениях, что свидетельствует о решающей роли стерического фактора в препятствовании уплощающего искажения при возбуждении, нежели донорного эффекта заместителей. В то же время увеличение числа метильных групп в хелатирующем лиганде N^N приводит к положительному накопительному эффекту, который наблюдался для комплексов [Cu(N^N)(DPEphos/Xantphos)]PF₆ при переходе от bpy к 4,5,6-Me₃bpy.

В работе [81] осуществлен синтез пары гетеролептических комплексов [Cu(5,6'dmbpy)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(5,6'-dmbpy)(Xantphos)]PF₆ с несимметричным диимином. Спектры поглощения растворов [Cu(5,6'-dmbpy)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(5,6'dmbpy)(Xantphos)]PF₆ демонстрируют широкую полосу в области MLCT с максимумами в районе 376 и 374 нм соответственно. Максимумы излучения аэрированных и деаэрированных растворов соединений составляют 626 и 622 нм соответственно при квантовых выходах около 1% и временах жизни ≤1 мкс.

Излучение твердых образцов происходит при больших энергиях – гипсохромный сдвиг при переходе от раствора к твердой фазе составил 73 и 67 нм для [Cu(5,6'dmbpy)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(5,6'-dmbpy)(Xantphos)]PF₆ соответственно (Таблица 27.). Квантовые выходы эмиссии порошков данных комплексов составили 12 и 11 %, а времена жизни 6 и 5 мкс.

Таблица 27. Люминесцентные характеристики твердых [Cu(5,6'-dmbpy)(P^P)]PF₆.

Комплекс	λ _{em} , нм	φ, %	τ, мкс
[Cu(5,6'-dmbpy)(DPEphos)]PF ₆	553	12	6
[Cu(5,6'-dmbpy)(Xantphos)]PF ₆	555	11	5

Люминесцентные характеристики комплексов [Cu(4,4'-dmbpy)(DPEphos)]BF₄ и [Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF₄ изучалась в этаноле и твердой фазе при температурах от 300 до 77 К (Puc. 25., Таблица 28.) [84].



Рис. 25. Лиганды 4,4'-dmbpy и tmbpy.

Комплекс [Cu(4,4'-dmbpy)(DPEphos)]BF₄ в этаноле при 300 К демонстрирует слабую эмиссию с максимумом в районе 655 нм, в то время как введение дополнительных метильных групп в 6,6'-положения приводит к гипсохромному смещению максимума эмиссии до 575, то есть на 80 нм. При этом на два порядка возрастает время жизни возбужденного состояния (с 0.02 до 2.5 мкс), а квантовый выход достигает 6%. При охлаждении до 77 К [Cu(4,4'-dmbpy)(DPEphos)]BF₄ и [Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF₄ демонстрируют гипсохромный сдвиг максимума излучения на 40 и 50 нм соответственно, а времена жизни возрастают до 73 и 16 мкс.

В твердом состоянии эмиссия комплексов напротив смещается батохромно при охлаждении до 77 К – от 575 до 595 нм для [Cu(4,4'-dmbpy)(DPEphos)]BF₄ и от 555 до 575 нм для [Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF₄. Время жизни [Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF₄ увеличивается с 11 до 87 мкс, а квантовый выход уменьшается с 55% до 47%.

Соединение	[Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF ₄	[Cu(4,4'-dmbpy)(DPEphos)]BF ₄
EtOH		
λет (300 К), нм	575	655
τ (300 К), мкс	2.5	0.02
φ (300 K), %	6	<1
k_r (300 K), c^{-1}	2.4×10^{4}	
k _{nr} (300 K), c ⁻¹	3.8×10^{5}	
λет (77 К), нм	535	605
τ (77 К), мкс	73	16
Порошок		
λет (300 К), нм	555 (555)	575
τ (300 К), мкс	11 (13)	
φ (300 K), %	55 (74)	9
k _r (300 K), c ⁻¹	$5.0 \times 10^4 (5.7 \times 10^4)$	
k_{nr} (300 K), c^{-1}	$4.1 \times 10^4 (2.0 \times 10^4)$	
λет (77 К), нм	575	595
τ (77 К), мкс	87	
φ(77 K), %	47	
$k_r (77 \text{ K}), c^{-1}$	5.3×10^{3}	
k_{nr} (77 K), c ⁻¹	6.2×10^3	

Таблица 28. Люминесцентные характеристики твердых [Cu(5,6'-dmbpy)(P^P)]PF₆

(значения, приведенные в скобках, для размолотого образца).

 $[Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF_4$ является ТАЗФ-эмиттером с рассчитанной величиной $\Delta E_{ST} = 720 \text{ см}^{-1}$ и временами возбужденных состояний 160 нс для S₁ и 84 мкс для T₁. Возбужденные состояния, ответственные за люминесценцию генерируются за счет переноса заряда от Cu(I) и DPEphos на дииминовый лиганд.

Различия в люминесцентных свойствах [Cu(4,4'-dmbpy)(DPEphos)]BF₄ и [Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF₄ объяснены разной структурной жесткостью. Изменение межплоскостного угла между N–Cu–N и P–Cu–P пределах ±10° возможно с поглощением одинаковых энергий для данных комплексов. Однако дальнейшее уплощающее искажение для [Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF₄ лимитировано метильными группами вблизи медного центра. Как следствие, ограниченная гибкость приводит к уменьшению безызлучательной дезактивации и, следовательно, к увеличению квантового выхода излучения.

Интересной особенностью [Cu(tmbpy)(DPEphos)]ВF₄ является различие люминесценции твердого образца, полученного в результате реакции и дополнительно измельченного между стеклянными пластинами. Особенно заметным являлось уменьшение константы безызлучательного распада в 2 раза. Квантовый выход увеличивался с 55% до 74%, а положение максимума эмиссии оставалось неизменным. Для [Cu(4,4'-dmbpy)(DPEphos)]ВF₄ подобный эффект не наблюдался.

Введение в 4,4'-положения dmbpy фенильных колец приводит к батохромному сдвигу эмиссии при сохранении схожих времени жизни и квантового выхода. В работе [85] изучались фотофизические свойства комплексов при варьировании галогена в *пара*-положении фенильных колец таких лигандов (Рис. 26.).



Рис. 26. Лиганды 6,6'-диметил-4,4'-(*пара*-X)-дифенил-2,2'-бипиридины (dpdmbpy-X) [85].

Было показано, что введение атомов фтора приводит к сдвигу излучения в высокоэнергетическую область и увеличению квантового выхода по сравнению с фенилзамещенными субстратами, тогда как другие галогены способствуют батохромному смещению эмиссии и уменьшению квантовой эффективности (Таблица 29.).

	CH ₂ Cl ₂	дегазиро	ванный	Порошок			Пленка	
Комплекс	λ _{em} ,	φ,	τ,	λ _{em} ,	φ,	τ,	λ _{em} ,	φ,
	HM	%	мкс	HM	%	мкс	HM	%
[Cu(dpdmbpy)(DPEphos)] ⁺	573	22	3.0	550	44	10.2	576	8
[Cu(dpdmbpy-F)(DPEphos)] ⁺	578	26	4.5	542	74	11.1	573	13
[Cu(dpdmbpy-Cl)(DPEphos)] ⁺	583	21	4.3	567	12	4.0	571	4
[Cu(dpdmbpy-Br)(DPEphos)] ⁺	577	21	4.4	570	11	4.2	574	2
[Cu(dpdmbpy-I)(DPEphos)] ⁺	589	14	4.1	590	1	1.2	580	1
[Cu(dpdmbpy)(Xantphos)] ⁺	570	15	3.7	562	21	5.7	570	10
[Cu(dpdmbpy-F)(Xantphos)] ⁺	576	12	2.5	555	25	5.8	565	16
[Cu(dpdmbpy-Cl)(Xantphos)] ⁺	577	12	2.8	569	18	5.2	572	11
[Cu(dpdmbpy-Br)(Xantphos)] ⁺	571	12	2.7	567	14	6.1	573	10
[Cu(dpdmbpy-I)(Xantphos)] ⁺	579	12	2.6	575	8	3.0	576	6

Таблица 29. Фотофизические характеристики [Cu(dpdmbpy-X)(P^P)]PF₆.

Стоит отметить высокие квантовые выходы комплексов в дегазированном CH₂Cl₂, значения которых для всех соединений, кроме [Cu(dpdmbpy-F)(Xantphos)]⁺, выше таковых, измеренных для тонких пленок. Исключением из общей картины является и большая квантовая эффективность некоторых соединений в растворе по сравнению с твердыми образцами.

Введение хлора и брома непосредственно в ароматическую систему бипиридина (Рис. 27.) было изучено в работах [86, 87].



Рис. 27. Галогенсодержащие бипиридилы.

Согласно DFT-расчетам комплексы $[Cu(bpy)(DPEphos)]^+$ и $[Cu(bpy)(Xantphos)]^+$ при переходе из S₀ \rightarrow T₁ характеризуются изменением угла между плоскостями P–Cu–P и N–Cu–N с 80.4 и 86.9 ° до 59.7 и 57.5 °, то есть на 20.7 и 29.4 ° соответственно. Уменьшение угла составляет 7–9 ° в случае дизамещенных комплексов $[Cu(Cl_2bpy)(P^P)]^+$ и $[Cu(Br_2bpy)(P^P)]^+$ и 11.1 и 19.4 ° для монозамещенных [Cu(brbpy)(DPEphos)]⁺ и [Cu(brbpy)(Xantphos)]⁺ соответственно. Результаты объясняются ростом стерической нагрузки при переходе от bpy к brbpy и далее к R₂bpy, что приводит к меньшему изменению межплоскостных углов при возбуждении. Таким образом, атом галогена является стерически-значимым заместителем, а искажение тетраэдрической структуры при переходе от S₀ к T₁ зависит от числа и размера заместителей возле металлического центра.

Введение электроноакцепторных галогенов влияет на LUMO понижая ее энергию. НОМО, состоящее в основном из d-орбиталей атома меди с примесью орбиталей фосфинового лиганда, почти не меняется. Энергетический зазор уменьшается в ряду [Cu(bpy)(P^P)]⁺, [Cu(brbpy)(P^P)]⁺, [Cu(Cl₂bpy)(P^P)]⁺, [Cu(Br₂bpy)(P^P)]⁺. Тренд сохраняется и для энергии 0-0 переходов (разница между основным и релаксированным излучательным состояниями).

Уменьшение искажения структуры комплексов коррелирует с увеличением квантовой эффективности люминесценции (Таблица 30.). В растворе дегазированного CH_2Cl_2 комплексы являются слабыми излучателями с квантовыми выходами, не превышающими 1.7%. Спектр эмиссии представлен двумя полосами, предположительно, из-за наличия одновременного излучения из ¹MLCT_{flatt} и ³MLCT (ТАЗФ и фосфоресценция соответственно). Максимумы полос излучения растворов галогензамещенных комплексов сдвинуты в область высоких энергий. Для твердых образцов соединений [Cu(N^N)(P^P)]⁺ гипсохромный сдвиг эмиссии относительно [Cu(bpy)(P^P)]⁺ наблюдается для комплексов, содержащих Xantphos, тогда как галогензамещенные [Cu(N^N)(DPEphos)]⁺ демонстрируют батохромный сдвиг.

57

	CH ₂ Cl ₂ де	егазированный І			Порошок			2-МеТГФ (77 К)		
Комплекс	λ _{em} ,	φ,	τ,	λ _{em} ,	φ,	τ,	λ _{em} ,	φ,	τ,	
	HM	%	нс	HM	%	мкс	HM	%	мкс	
[Cu(bpy)(DPEphos)] ⁺	618, 649	0.5	46	580	3	1.5	610	6	16	
[Cu(bpy)(Xantphos)] ⁺	620, 650	0.5	104	587	1.7	1.3	613	3	11	
[Cu(brbpy)(DPEphos)] ⁺	618, 641	0.8	239	582	3.9	2.5	613	3.8	12	
[Cu(brbpy)(Xantphos)] ⁺	617, 640	0.6	217	569	16.3	4.8	593	18	25	
[Cu(Br ₂ bpy)(DPEphos)] ⁺	608, 636	0.8	107	596	6.3	2.6	568	27.5	55	
[Cu(Br ₂ bpy)(Xantphos)] ⁺	601, 632	0.6	38	544	10.9	2.3	569	40	107	
[Cu(Cl ₂ bpy)(DPEphos)] ⁺	611, 636	1.7	372	584	14.8	2.7	573	25.7	82	
[Cu(Cl ₂ bpy)(Xantphos)] ⁺	605, 629	0.9	138	587	17.1	3.3	560	30.6	119	
[Cu(mbpy-Cl)(DPEphos)] ⁺	593	5.5	1300	558	24	4.8	—		—	
[Cu(mbpy-Cl)(Xantphos)] ⁺	582	1.4	420	548	16	4.0				

Таблица 30. Фотофизические характеристики комплексов [Cu(N^N)(P^P)]PF₆, где N^N – галогенсодержащие производные бипиридина, P^P – DPEphos или Xantphos.

Комплексы, содержащие mbpy-Cl, демонстрируют более высокие люминесцентные характеристики, их фотофизические свойства средние между [Cu(dmbpy)(P^P)]PF₆ и [Cu(Cl₂bpy)(P^P)]PF₆.

Влияние положения галогенов в остове дииминового лиганда на люминесценцию было показано на примере $[Cu(N^N)(P^P)]PF_6$, где P^P DPEphos или Xantphos, а N^N – симметричные изомеры дибром-1,10-фенантролина (Рис. 28.) [88].



Рис. 28. Изомерные дибромфенантролины.

Угол Р–Си–Р в соединениях с DPEphos колеблется от $118.00(3)^{\circ}$ до $112.37(2)^{\circ}$, уменьшаясь вдоль ряда Br₂phen, 3,8-Br₂phen, 4,7-Br₂phen. Аналогичная тенденция в меньшей степени наблюдается для комплексов, содержащих Xantphos, где углы Р–Си–Р составляют 117.97(8)– $115.36(6)^{\circ}$ (Таблица 31.). Значения максимумов полос электронного поглощения растворов комплексов в CH₂Cl₂, связанных с MLCT лежат в диапазоне 415–420 нм, возрастая в ряду Br₂phen, 3,8-Br₂phen, 4,7-Br₂phen как для комплексов, содержащих DPEphos, так и Xantphos. При этом эмиссия соединений с Br₂phen оказывается гипсохромно сдвинута относительно остальных на 59–75 нм. Квантовые выходы комплексов в растворах не превышали 1%.

IC	CH ₂ Cl ₂ дега	зированный	Порошок			
Комплекс	λ _{abs} , HM	λem, HM	λem, HM	IIOK M φ, % 24 3 7 45 21 12	τ, мкс	
[Cu(Br ₂ phen)(DPEphos)]PF ₆	415	596	574	24	6.3	
[Cu(3,8-Br ₂ phen)(DPEphos)]PF ₆	418	655	578	3	0.9	
[Cu(4,7-Br ₂ phen)(DPEphos)]PF ₆	418	660	604	7	1.7	
[Cu(Br ₂ phen)(Xantphos)]PF ₆	415	582	554	45	9.9	
[Cu(3,8-Br ₂ phen)(Xantphos)]PF ₆	416	653	598	21	8.4	
[Cu(4,7-Br ₂ phen)(Xantphos)]PF ₆	420	657	580	12	4.2	

Таблица 31. Фотофизические характеристики комплексов при комнатной температуре.

В твердом состоянии квантовая эффективность люминесценции соединений значительно выше и достигала значений 45% для [Cu(Br₂phen)(Xantphos)]PF₆ и 24% для [Cu(Br₂phen)(DPEphos)]PF₆, а максимумы излучения комплексов смещены в синюю область относительно растворов на 22–77 нм. Времена послесвечения твердых комплексов составляли 0.9–9.9 мкс.

Попарно сравнивая [Cu(Br₂bpy)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(Br₂bpy)(Xantphos)]PF₆ с [Cu(Br₂phen)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(Br₂phen)(Xantphos)]PF₆ видно, что эмиссия содержащих phen комплексов в CH₂Cl₂, по сравнению с бипиридильными аналогами сдвинута в синюю область. При этом в твердом теле [Cu(Br₂bpy)(Xantphos)]PF₆ и [Cu(Br₂phen)(Xantphos)]PF₆ демонстрируют максимумы эмиссии 544 и 554 нм соответственно. Квантовые выходы всех четырех соединений в растворе не превышают 1%, тогда как квантовая эффективность и времена жизни возбужденного состояния твердых [Cu(Br₂phen)(P^P)]PF₆ в ~4 раза выше, чем у [Cu(Br₂bpy)(P^P)]PF₆.

Аналогично комплексам с лигандами на основе бипиридина, присутствие алкильных групп в 2,9-положениях фенантролина оказывает более значительный положительный эффект на люминесценцию, нежели галогены.

В работе [89] была изучена серия комплексов [Cu(N^N)(P^P)]BF₄, где N^N – phen, dmp, tbuphen, а P^P – два PPh₃ или DPEphos. По мере увеличения стерической нагрузки вблизи медного центра в ряду [Cu(phen)(DPEphos)]BF₄, [Cu(dmp)(DPEphos)]BF₄, [Cu(tbuphen)(DPEphos)]BF₄, наблюдалось небольшое удлинение связей Cu–N (2.067, 2.094, 2.103 Å) и Cu–P (2.246, 2.271, 2.275 Å). Более заметным являлось уменьшение межплоскостного угла N–Cu–N и P–Cu–P (88.36, 82.33, 78.80 °).

Независимо от используемого фосфина, в линейках комплексов [Cu(phen)(P^P)]BF₄, [Cu(dmp)(P^P)]BF₄, [Cu(tbuphen)(P^P)]BF₄, иммобилизованных в матрице ПММА, происходит смещение полос поглощения и испускания в синюю область и увеличение времен жизни люминесценции (Таблица 32.).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ_{em} , HM	φ, %	τ, мкс	$k_r [\times 10^4 c^{-1}]$	$k_{nr} [\times 10^4 c^{-1}]$
[Cu(phen)(PPh ₃) ₂]BF ₄	368	541	13	8.2	1.58	10.61
[Cu(dmp)(PPh ₃) ₂]BF ₄	365	510	35	18.4	1.90	3.53
[Cu(tbuphen)(PPh ₃) ₂]BF ₄	363	504	56	33.1	1.69	1.33
[Cu(phen)(DPEphos)]BF ₄	395	556	15	4.5	3.33	18.89
[Cu(dmp)(DPEphos)]BF ₄	385	527	50	13.3	3.76	3.76
[Cu(tbuphen)(DPEphos)]BF ₄	381	518	70	20.5	3.41	1.47

Таблица 32. Фотофизические характеристики [Cu(N^N)(P^P)]BF₄ (λ_{abs} в CH₂Cl₂, остальное в ПММА (10 масс. %)).

Также наблюдается повышение квантовых выходов эмиссии (вплоть до 70% для [Cu(dbphen)(DPEphos)]BF₄), в основном, за счет уменьшения доли безызлучательного распада возбужденного состояния (константы излучательной релаксации возбужденного состояния практически неизменны).

Влияние наращивания π-системы дииминового лиганда на люминесцентные свойств изучалось в работе [90]. Были изучены фотофизические характеристики шести комплексов [Cu(N^N)(P^P)]BF₄, где N^N – pyphen, dppz, bdpz (Puc. 29.); P^P – DPEphos или 2 PPh₃.



Рис. 29. Лиганды рурhen, dppz и bdpz.

Обнаружено, что интенсивность люминесценции комплексов в пленках ПММА (20 масс. %) падает при увеличении π-системы дииминового лиганда. Эмиссия [Cu(bdpz)(P^P)]⁺ в матрице ПММА не зафиксирована при комнатной температуре (Таблица 33.).

Таблица 33. Люминесцентные характеристики [Cu(N^N)(P^P)]BF4 (ПММА 20 масс. %).

Комплекс	λ _{em} , нм	τ, мкс
[Cu(pyphen)(PPh ₃) ₂]BF ₄	606 (300 K)	5.4 (300 K)
[Cu(dppz)(PPh ₃) ₂]BF ₄	646 (300 К)	6.2 (300 K)
[Cu(bdpz)(PPh ₃) ₂]BF ₄	603, 655 (77 К)	40.6 (77 K)
[Cu(pyphen)(DPEphos)]BF ₄	617 (300 К)	6.1 (300 K)
[Cu(dppz)(DPEphos)]BF ₄	620 (300 K)	12.9 (300 К)
[Cu(bdpz)(DPEphos)]BF4	615, 657 (77 К)	70.1 (77 K)

Согласно расчетам в линейке комплексов [Cu(N^N)(PPh₃)₂]⁺ основным возбужденным состоянием, ответственным за люминесценцию является ³(Cu + P^P)LCT (Таблица 34.). В LUMO электронная плотность почти полностью сосредоточена на дииминовом лиганде.

Таблица 34. TD-DFT расчеты вклада компонентов в молекулярную орбиталь комплексов.

Varmana	Основной вклад в молекулярную орбиталь						
Комплекс	НОМО	LUMO					
[Cu(pyphen)(PPh ₃) ₂] ⁺	Cu (26.4%); PPh ₃ (68.3%)	pyphen (98.8%)					
$[Cu(dppz)(PPh_3)_2]^+$	Cu (30.2%); PPh ₃ (62.2%)	dppz (95.1%)					
$[Cu(bdpz)(PPh_3)_2]^+$	Cu (26.8%); PPh ₃ (62.6%)	bdpz (97.2%)					

Гашение люминесценции авторы связывают с увеличением доли процесса перехода между триплетными состояниями ³MLCT \rightarrow ³ILCT (Рис. 30.). Нижележащее состояние ³ILCT релаксирует в основное состояние преимущественно безызлучательно. Тем самым доля эмиссионного процесса в эволюции возбужденного состояния уменьшается. Разница энергий между ³MLCT и ³ILCT возрастает в ряду рурhen, dppz, bdpz.



Рис. 30. Переход из ³MLCT в энергетически более выгодное состояние ³ILCT [90].

Негативным влиянием на люминесценцию может оказаться расширение π -системы заместителя дииминового фрагмента вблизи медного центра, что было показано в работе [83] на примере [Cu(6R-bpy)(P^P)]PF₆, P^P – DPEphos или Xantphos, R = 1-нафтил (1-naphbpy), 2-нафтил (2-naphbpy), 1-пиренил (1-ругbpy) (Рис. 31.).



Рис. 31. Лиганды 6R-bpy.

Растворы соединений в CH₂Cl₂ не проявляют эмиссии. В твердом виде комплексы являются слабыми люминофорами. Комплексы, содержащие нафталиновый фрагмент характеризовались максимумами излучения в диапазоне 582-595 нм, квантовыми выходами 3.6-5.6 % и временами жизни 1.7-2.1 мкс. Максимумы эмиссии [Cu(1-pyrbpy)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(1-pyrbpy)(Xantphos)]PF₆ составляют 617 и 576 нм соответственно, а квантовая эффективность 0.3%. Меньшие значения квантовой эффективности авторы связывают с низкорасположенным ILCT состоянием, которое приводит к гашению излучения из MLCT.

Влияние ввода RX-заместителей (R = Me, Et, Ph; X = O, S; Puc. 32.) в 6-положении бипиридина на люминесценцию [Cu(N^N)(DPEphos)]PF₆ и [Cu(N^N)(Xantphos)]PF₆ было изучено в [91].



Рис. 32. Лиганды RXbpy.

Кристаллические структуры соединений, содержащих Xantphos, демонстрируют наличие внутримолекулярного π -стекинга между фенильными кольцами двух единиц PPh₂ с расстояниями около 3.7 Å и углами 4.8–10.0 ° между центроидами плоскостей. Подобных эффективных стабилизирующих взаимодействий в [Cu(N^N)(DPEphos)]PF₆ не наблюдается. Заместитель XR располагается над «чашей» ксантена. Угол P–Cu–P для соединений [Cu(N^N)(Xantphos)]PF₆ варьируется в узком диапазоне 113.29(3)–115.71(2) °. Комплексы [Cu(N^N)(DPEphos)]PF₆ характеризуются большим разбросом значений угла P–Cu–P – от 108.64(3) до 118.99(3) ° в связи с большей гибкостью DPEphos по сравнению с Xantphos.

Согласно расчетам, НОМО данных комплексов, в основном, сосредоточена на атомах меди и фосфора с небольшим вкладом фенильных колец, а LUMO расположена

исключительно на лиганде N^N. Заместители OR/SR стабилизируют LUMO, а величина энергетического зазора находится в диапазоне 3.36–3.43 эВ.

Эмиссия в растворе CH₂Cl₂ представлена широкими полосами с двумя максимумами в диапазонах 605–613 и 630–641 нм, что сдвинуто в область высоких энергий на ~10 нм относительно соответствующих комплексов с незамещенным бипиридином (Таблица 35.).

Времена послесвечения составляют 204–334 нс, квантовые выходы менее 1%. Квантовая эффективность излучения тонких пленок схожа для линейки комплексов и составляет 4– 7 %. Излучение твердых образцов гипсохромно смещено, относительно растворов, а времена жизни люминесценции составляют 1.5–10.2 мкс.

Положения максимумов полос эмиссии комплексов, иммобилизованных при 77 К в матрице Ме-ТГФ, среднее между образцами в растворе и твердой фазе. При этом, квантовая эффективность и времена жизни твердых комплексов меньше таковых для замороженных растворов.

	CH ₂ C	Cl ₂		Порошок				Ме-ТГФ	
Kovillaovo	дегаз	дегазированный							
KOMIIJIERC	$\lambda_{abs},$	λ _{em} ,	τ,	λ _{em} ,	φ,	τ,	λ _{em} ,	φ,	τ,
	HM	HM	нс	HM	%	мкс	HM	%	мкс
[Cu(MeObpy)(DPEphos)]PF ₆	393	613, 640	204	565	17	3.3	599	5	21
[Cu(EtObpy)(DPEphos)]PF ₆	393	613, 641	253	570	9	2.7	596	6	28
[Cu(PhObpy)(DPEphos)]PF ₆	398	610, 641	277	585	5	1.5	613	3	16
[Cu(MeSbpy)(DPEphos)]PF ₆	398	613, 639	334	549	30	10.2	563	10	48
[Cu(EtSbpy)(DPEphos)]PF ₆	393	605, 635	259	564	22	6.5	598	9	31
[Cu(PhSbpy)(DPEphos)]PF ₆	399	606, 630	258	566	20	6.2	600	7	33
[Cu(MeObpy)(Xantphos)]PF ₆	389	609, 637	231	566	19	4.7	593	11	23
[Cu(EtObpy)(Xantphos)]PF ₆	388	610, 633	279	566	22	4.0	594	15	23
[Cu(PhObpy)(Xantphos)]PF ₆	393	608, 635	313	572	12	2.7	610	11	13
[Cu(MeSbpy)(Xantphos)]PF ₆	393	608, 632	315	557	21	6.0	588	20	38
[Cu(EtSbpy)(Xantphos)]PF ₆	391	605, 630	280	552	32	6.5	575	20	38
[Cu(PhSbpy)(Xantphos)]PF ₆	393	603, 629	303	552	38	9.1	576	23	44

Таблица 35. Фотофизические характеристики [Cu(RXbpy)(P^P)]PF₆ (300 K).

Сравнение комплексов, содержащих DPEphos или Xantphos показывает, что последние, в целом, демонстрируют более эффективную люминесценцию во всех средах. Касательно влияния халькогена, стоит отметить, что эмиссионные характеристики серосодержащих комплексов выше. Комплексом с максимальной квантовой эффективностью в серии является [Cu(PhSbpy)(Xantphos)]PF₆, со значениями 38, 44 и 7 % в твердой фазе, замороженном Me-TГФ и пленке соответственно. На примере комплекса [Cu((MeO)₂bpy)(DPEphos)]PF₆ было показано положительное влияние на термо- и фотостабильность метокси заместителей вблизи медного центра (Рис. 33.) [92].



Рис. 33. Лиганд (MeO)₂bpy.

Обнаружено, что выдерживание в течение 6 часов при 70 °C комплекса $[Cu(bpy)(DPEphos)]^+$ в MeCN приводит к частичному образованию $[Cu(bpy)_2]^+$ и $[Cu(bpy)MeCN_2]^+$. В аналогичных условиях $[Cu((MeO)_2bpy)(DPEphos)]^+$ не претерпевает изменений.

Под действием УФ-облучения (302 нм) в среде MeCN при комнатной температуре для соединения [Cu(bpy)(DPEphos)]⁺ уже в первые минуты наблюдается частичная диссоциация и лигандный обмен с образованием форм [Cu(bpy)₂]⁺ и [Cu(bpy)(MeCN)₂]⁺. Комплекс [Cu((MeO)₂bpy)(DPEphos)]⁺ в течение 10 минут стабилен, далее наблюдается частичная деградация с образованием [Cu(MeCN)(MeObpy)(DPEphos)]⁺.

Повышенная термическая и фотостабильность по сравнению с [Cu(bpy)(DPEphos)]⁺ объясняется авторами донорным эффектом метоксигрупп и усилению координации металл–лиганд. Также, метоксигруппы в качестве стерического препятствия, экранируют координационную сферу иона металла Cu(I), усложняя процесс растворитель-индуцированного обмена лигандами.

Квантовая эффективность порошка [Cu((MeO)₂bpy)(DPEphos)]PF₆ составляет 14% при максимуме излучения 571 нм и времени послесвечения 1.22 мкс. В виде тонкой пленки комплекс излучает с квантовым выходом 20% при максимуме 575 нм и времени жизни люминесценции 0.13 мкс.

В статье [93] была изучена линейка нейтральных комплексов [Cu(N^N)(DPEphos)], где N^N – анионный диимин на основе 1-пиразолилборанов (Рис. 34.).



Рис. 34. Анионные лиганды pz₂BH₂⁻, pz₄B⁻, pz₂BPh₂⁻ [93].

Значения длин связей Си–Р данных соединений, в среднем, больше, чем у катионных комплексов, тогда как Си–N, напротив, короче (Таблица 36.).

	[Cu(pz ₂ BH ₂)(DPEphos)]	[Cu(pz ₄ B)(DPEphos)]	[Cu(pz ₂ BPh ₂)(DPEphos)]
	2.2704(4)	2.2925(4)	2.2957(6)
Cu–r, A	2.2348(4)	2.2319(5)	2.2203(6)
	2.0501(12)	2.0444(17)	2.0290(20)
Cu-N, A	2.0355(13)	2.0251(14)	2.0197(18)
P–Cu−P, °	112.15(2)	110.26(2)	109.20(2)
N–Cu–N, °	96.14(5)	95.51(6)	96.45(8)

Таблица 36. Избранные длины связей и углы комплексов [Cu(N^N)(DPEphos)].

Угол N–Cu–N составляет 95.51(6)–96.45(8) ° (шестичленный хелатный цикл). Угол Р– Cu–P составляет 112.15(2)–109.20(2) °, уменьшаясь с возрастанием объемности дииминового лиганда.

В твердом теле соединения проявляют интенсивную сине-белую люминесценцию с максимумами излучения в диапазоне 436–464 нм, временами жизни 13–20 мкс, квантовыми выходами излучения 45% для [Cu(pz₂BH₂)(DPEphos)] и по 90% для [Cu(pz₄B)(DPEphos)] и [Cu(pz₂BPh₂)(DPEphos)] (Таблица 37.).

	Поро	Порошок			ПММА (~1 масс. %)				
Комплекс	λ _{em} ,	τ,	φ,	λ _{em} ,	τ,	φ,	λ _{em} ,	τ,	φ,
Rominieke	HM	мкс	%	HM	мкс	%	HM	мкс	%
[Cu(pz ₂ BH ₂)(DPEphos)]	436	20	45	462	22	35	535	1.3	9
[Cu(pz ₄ B)(DPEphos)]	447	22	90	457	24	30	500	0.5	2
[Cu(pz ₂ BPh ₂)(DPEphos)]	464	13	90	466	23	41	498	1.8	8

Таблица 37. Люминесцентные характеристики [Cu(N^N)(DPEphos)].

При переходе от твердой фазы к матрице ПММА и далее раствору, излучение комплексов батохромно сдвигается, а значения квантовых выходов уменьшаются, демонстрируя классическую зависимость люминесцентных свойств от жесткости среды. При этом времена жизни комплексов в матрице ПММА неожиданно выше таковых для твердых соединений.

При охлаждении твердых комплексов до 1.6 К наблюдается батохромный сдвиг максимумов эмиссии на 6–18 нм. Кривая распада возбужденных состояний при гелиевых температурах перестает быть моноэкспоненциальной. Авторы выделяют по три излучающих подсостояния T₁ для каждого комплекса с временами от сотен до тысяч микросекунд (Таблица 38.).

	[Cu(pz ₂ BH ₂)(DPEphos)]	[Cu(pz ₄ B)(DPEphos)]	[Cu(pz ₂ BPh ₂)(DPEphos)]
$E(T_1), cM^{-1}$	23800	24000	23200
$E(S_1), cm^{-1}$	25100	24700	24000
ΔE_{ST} , cm ⁻¹	1300	1000	800
τ _I , мс	2.8	2.1	2.0
$\tau_{\rm II}$, мкс	~1000	700	600
$\tau_{\rm III}$, MKC	300	160	170
$\tau(T_1)$, мкс	610	450	480
$\tau(S_1)$, HC	30	200	120

Таблица 38. Люминесцентные свойства [Cu(N^N)(DPEphos)].

При температурах ниже 100 К люминесценция возникает из T₁ состояния. При более высоких температурах время жизни возбужденных состояний становится короче за счет появления излучения из состояния S₁. Вклад синглетного состояния эмиссии становится доминирующим начиная с T \approx 250 К. Таким образом, указанные комплексы представляют собой ТАЗФ-эмиттеры с рассчитанными величинами ΔE_{ST} 800, 1000, 1300 см⁻¹.

За люминесценцию данных комплексов отвечает возбужденное состояние, вызванное переносом заряда с металла на π^* -орбитали DPEphos. Полосы в спектрах электронного поглощения в районе 310–370 нм также были отнесены к переходам MLCT(DPEphos). В качестве аргументации приводятся результаты DFT расчетов для [Cu(pz₂BH₂)(DPEphos)], предсказывающих, что HOMO в основном сосредоточена на d-орбиталях металла, тогда как LUMO в основном представлена π^* -орбиталями фосфинового лиганда. Также отмечен тот факт, что замена дииминового лиганда в ряду комплексов оказывает менее сильное влияние на эмиссионные свойства, нежели смена фосфина. В частности, [Cu(pz₂BH₂)(dppb)] (dppb = 1,2-бис(дифенилфосфино)бензолом) демонстрирует $\lambda_{em} = 570$ нм по сравнению со значениями 436–464 нм для вышеуказанных комплексов.

1.2.5. Влияние фосфиновых лигандов на фотофизические свойства

В работе [94] изучалось влияние структурных модификаций в остове Xantphos на люминесцентные свойства $[Cu(N^N)(P^P)]PF_6$. Были получены комплексы $[Cu(bpy)(Xantphos'Bu_2)]PF_6$, $[Cu(mbpy)(Xantphos'Bu_2)]PF_6$, $[Cu(mbpy)(XantphosMes_2)]PF_6$, $[Cu(mbpy)(XantphosMes_2)]PF_6$ и $[Cu(mbpy)(XantphosMes_2)]PF_6$ (Puc. 35.).





Попытки получить [Cu(bpy)(XantphosMes₂)]PF₆, [Cu(mbpy)(XantphosMes₂)]PF₆, [Cu(dmbpy)(XantphosMes₂)]PF₆ и [Cu(dmbpy)(Xantphos^{*t*}Bu₂)]PF₆ оказались безрезультатны, по всей видимости, ввиду стерических затруднений.

Попарно сравнивая структурные характеристики комплексов, можно отметить, что углы P–Cu–P лежат в диапазоне 112.70(7)-115.96(2) °, увеличиваясь при переходе от [Cu(N^N)(Xantphos^tBu₂)]PF₆ к [Cu(N^N)(XantphosMes₂)]PF₆ (Таблица 39.).

Таблица 39. Избранные углы [Cu(N^N)(P^P)]PF₆ (а – Метил находится над «чашей» ксантена; b – метил ориентирован от «чаши» ксантена), °.

Комплекс	P–Cu–P	N-Cu-N	P-Cu-P/N-Cu-N	N-C-C-N
[Cu(bpy)(Xantphos ^t Bu ₂)]PF ₆	113.56(2)	79.90(7)	84.1	-0.4(3)
[Cu(mbpy)(Xantphos ^t Bu ₂)]PF ₆	112.70(7)	80.1(2)	89.3	2.5(8)
[Cu(bpy)(XantphosMes ₂)]PF ₆	115.96(2)	79.08(6)	86.1	15.0(2)
[Cu(mhay)(YantahagMag)]DE	115 25(2)	79.4(1) ^a	89.0 ^a	$-22.5(6)^{a}$
[Cu(mopy)(Xantphostvies ₂)]PF ₆	113.23(3)	78.6(1) ^b	89.3 ^b	$-23.3(6)^{b}$

Это согласуется с большим объемом PPhMes по сравнению с PPh₂. Значения углов N– Cu–N представлены еще меньшим диапазоном – 78.6(1)-80.1(2) ° ввиду структурной жесткости @C₂N₂ фрагментов. Значения межплоскостных P–Cu–P и N–Cu–N углов свидетельствуют о большем вкладе метильной группы в 6-положении бипиридила, по сравнению со сменой фосфина в отклонение плоскостей лигандов от 90°. Однако, замена Xantphos⁴Bu₂ на XantphosMes₂ приводит к значительному отклонению от значений, близких к нулю, торсионного угла N–C–C–N, поскольку одна из метильных групп XantphosMes₂ направлена к бипиридину.

Диимин в [Cu(mbpy)(Xantphos'Bu₂)]PF₆ координирован таким образом, что метильный заместитель бипиридина располагается над «чашей» ксантена, а не удален от нее. В случае [Cu(mbpy)(XantphosMes₂)]PF₆ наблюдаются оба изомера в равном соотношении со схожими длинами связей и углами. Расчеты показывают, что энергии образования конформеров близки и различаются на 0.28 ккал/моль, что допускает переход между формами в растворе. Энергетически более выгодной, согласно расчетам, является структура с удаленной от «чаши» ксантена метильной группой.

67

Введение метильных групп в 6 и 6` -положения приводит к стандартному отклику люминесцентных свойств соединений, описанному в предыдущем разделе. Так, при накоплении метильных заместителей вблизи медного центра происходит увеличение квантовой эффективности и рост времен жизни возбужденного состояния, а также сдвиг в область высоких энергий максимумов полос поглощения и испускания (Таблица 40.).

	СН ₂ С дегаз	CH ₂ Cl ₂ (на воздухе/ дегазированный)		Порошок			Ме-ТГФ, 77 К			Пленка	
Комплекс	λ _{em} , ΗΜ	φ, %	τ, мкс	λ _{em} , ΗΜ	φ, %	τ, мкс	λ _{em} , ΗΜ	φ, %	τ, мкс	λ _{em} , ΗΜ	φ, %
[Cu(bpy)(Xantp hos'Bu ₂)] ⁺	652	0.3/ 0.4		584	3.0	1.95	597	7	27.6		< 1
[Cu(mbpy)(Xan tphos ^t Bu ₂)] ⁺	605, 628	0.4/ 0.9	0.205/ 0.581	552	16	6.32	578	25	56.3	569	6
[Cu(dmbpy)(Xa ntphos ^t Bu ₂)] ⁺	566	0.6/ 2.4	0.222/ 1.05	522	59	13.8	555	46	92.1	550	23
[Cu(bpy)(Xantp hosMes ₂)] ⁺	655	0.2/ 0.2		589	1.9	1.19	594	11	20.0	594	< 1
[Cu(mbpy)(Xan tphosMes ₂)] ⁺	645, 623	0.3/ 0.4	0.115/ 0.213	547	26	6.62	587	19	19.7	584	6
[Cu(bpy)(Xantp hos)] ⁺	620, 650	0.5/ 0.5	0.075/ 0.104	587	1.7	1.3	613	—	11		
[Cu(mbpy)(Xan tphos)] ⁺	635, 605	1.0/ 1.8	0.27/ 0.78	547	34	9.6				574	9.7
[Cu(dmbpy)(Xa ntphos)] ⁺	635, 606	1.6/ 10	0.45/ 3.4	539	37	11				555	21.8

Таблица 40. Фотофизические свойства [Cu(N^N)(P^P)]PF6.

Спектры эмиссии растворов [Cu(N^N)(Xantphos)]PF₆ в CH₂Cl₂ имеют два максимума, излучение [Cu(bpy)(Xantphos'Bu₂)]PF₆, [Cu(dmbpy)(Xantphos'Bu₂)]PF₆ и тогда как [Cu(bpy)(XantphosMes₂)]PF₆ представлено широкой неструктурированной полосой. 605-652 Максимумы излучения лежат В лиапазоне HM. за исключением [Cu(dmbpy)(Xantphos^tBu₂)]PF₆ – 566 нм. Квантовый выход [Cu(dmbpy)(Xantphos)]PF₆ в среде дегазированного CH₂Cl₂ составил 10%, тогда как на воздухе 1.6%. Остальные соединения характеризовались квантовой эффективностью менее 2.5%. Времена жизни составили 0.075-3.4 мкс.

В более жестких средах эмиссия представлена одной полосой. Излучение твердых образцов гипсохромно сдвинуто относительно растворов на 44–68 нм. Квантовая эффективность и времена жизни люминесценции ожидаемо выше с максимальными значениями 59% и 13.8 мкс для [Cu(dmbpy)(Xantphos'Bu₂)]PF₆. Образцы в матрице Me-TГФ при 77 К и в виде тонких пленок демонстрируют эмиссию с близкими энергиями излучения

в диапазоне 550–613 нм в зависимости от соединения. Квантовые выходы замороженных растворов выше, чем у пленок – 7–46 %, тогда как максимальное значение для пленок – 23%.

В целом люминесцентные свойства данной линейки соединений демонстрируют зависимость от наличия метильных заместителей в 6-и 6`-положениях бипиридина, нежели от указанных модификаций исходного Xantphos.

При изучении комплексов Cu(I) с dmp и Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ (n = 2–4) было показано, что при переходе от [Cu(dmp)(dppe)]PF₆ (n = 2) к [Cu(dmp)(dppp)]PF₆ (n = 3) и далее к [Cu₂(dmp)₂(<u>dppb</u>)₂](PF₆)₂ (n = 4) происходит уменьшение константы безызлучательного распада и менее значительное увеличение константы излучательного процесса, что находит отражение в пропорциональном увеличении квантового выхода и времени жизни люминесценции (Таблица 41.) [95].

Таблица 41. Фотофизические характеристики в дегазированном CH₂Cl₂ (293 K).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ_{em} , HM	φ, %	τ, мкс	k_r, c^{-1}	k_{nr}, c^{-1}	PCuP
[Cu(dmp)(dppe)]PF ₆	405	594	1	1.33	7.5×10^{3}	7.4×10^{5}	91.2°
[Cu(dmp)(dppp)]PF ₆	391	600	3.7	5.4	7.6×10^{3}	1.8×10^{5}	105.4°
$[Cu_2(dmp)_2(dppb)_2](PF_6)_2$	382	590	10	10.8	1.1×10^{4}	8.1×10^{4}	126.4°

Результаты объясняются авторами увеличением стерической затрудненности, препятствующей уплощению геометрии при возбуждении, как следствие увеличения угла Р–Си–Р с 91.2° до 105.4° и далее 126.4°. Стоит отметить, что при n = 4 образуется двухъядерный комплекс.

Влияние % V_{bur} – объема, занимаемого дифосфиновым лигандом – на фотофизические свойства гетеролептических диимин-дифосфиновых комплексов меди(I) изучалось в работе [96]. Был исследован ряд соединений с общей формулой [Cu(dmp)(P^P)]BF₄, где (P^P) – DPEphos, Xantphos, homoxantphos, isopropxantphos, nixantphos, thixantphos, benzoxantphos (Puc. 36.).



Рис. 36. Дифосфины на основе Xantphos [96].

LUMO комплексов локализована на dmp с энергией от -2.22 до -2.27 эВ (Таблица 42.).

Комплекс	HOMO	LUMO	ΔΕ	Es1	E _{T1}	ΔE_{ST}
[Cu(dmp)(DPEphos)]BF ₄	-5.86	-2.22	3.64	3.01	2.78	0.23
[Cu(dmp)(Xantphos)]BF ₄	-5.91	-2.25	3.66	3.03	2.76	0.27
[Cu(dmp)(homoxantphos)]BF ₄	-5.81	-2.26	3.56	2.88	2.68	0.21
[Cu(dmp)(isopropxantphos)]BF ₄	-5.93	-2.26	3.67	3.04	2.76	0.28
[Cu(dmp)(nixantphos)]BF ₄	-5.60	-2.23	3.37	2.94	2.79	0.16
[Cu(dmp)(thixantphos)]BF ₄	-5.97	-2.27	3.69	3.04	2.79	0.25
[Cu(dmp)(benzoxantphos)]BF4	-5.73	-2.23	3.51	3.02	2.29	0.73

Таблица 42. Рассчитанные энергии орбиталей [Cu(dmp)(P^P)]BF4, эВ.

НОМО [Cu(dmp)(nixantphos)]BF₄ и [Cu(dmp)(benzoxantphos)]BF₄ самые низкие по энергии и сосредоточены по большей части на дифосфиновом лиганде. НОМО остальных комплексов распределены между атомом меди и дифосфином. Вычисленные энергии ΔE_{ST} позволяют судить о перспективности комплекса [Cu(dmp)(nixantphos)]BF₄ в качестве TA3Ф-эмиттера, в то время как энергетические зазоры между состояниями S₁ и T₁ остальных комплексов больше 1500 см⁻¹. Согласно расчетам, основным переходом, ответственным за люминесценцию указанных комплексов, является перенос заряда с металла и фосфина на dmp ³(M+L)LCT, при этом в [Cu(dmp)(benzoxantphos)]BF₄ основной вклад вносит внутрилигандный ³ILCT переход на фосфине. Состояния S₁ и T₁ линейки комплексов имеют схожую геометрическую форму. Основными структурными изменениями при возбуждении из основного состояния являются: уменьшение угла P–Cu– P на 8–10 ° и уменьшение межплоскостных углов P–Cu–P и N–Cu–N на 10–15 °.

Максимумы полос в ЭСП комплексов[Cu(dmp)(P^P)]ВF₄, относящиеся к переходам переноса заряда, находятся в диапазоне 379–396 нм (Таблица 43.).

Таблица 43.	Фотофизические	характе	ристики [С	u(dmp)	(P^{P})]BF4 ((298 K	(, Ar).
	1	-		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	_		• • •	

V or marche	CH ₂ Cl ₂ дегазированный			Порошок	Пленка
KOMIIJIEKC	λ _{abs} , нм	λem, HM	φ, %	φ, %	φ, %
[Cu(dmp)(DPEphos)]BF ₄	379	550	71	14	14
[Cu(dmp)(Xantphos)]BF4	391	549	40	11	28
[Cu(dmp)(homoxantphos)]BF ₄	396	567	60	35	24
[Cu(dmp)(isopropxantphos)]BF4	386	547	<1	1	<1
[Cu(dmp)(nixantphos)]BF4	385	543	1	18	2
[Cu(dmp)(thixantphos)]BF ₄	391	541	98	17	6
[Cu(dmp)(benzoxantphos)]BF ₄	363	431	<1	<1	<1

Исключением является [Cu(dmp)(benzoxantphos)]ВF₄, λ_{abs} которого гипсохромно сдвинут – 363 нм, что объясняется переходом, центрированным на лиганде benzoxantphos.

В среде CH_2Cl_2 , в порошка тонкой виде И пленки соединения [Cu(dmp)(isopropxantphos)]BF₄ [Cu(dmp)(benzoxantphos)]BF4 являются слабыми И люминофорами с квантовыми превышающими выходами, не 1%. Комплекс [Cu(dmp)(nixantphos)]BF4 показал невысокую квантовую эффективность в растворе и пленке – 1 и 2 %, соответственно, тогда как в твердом теле 18%. Остальные комплексы в растворе демонстрируют эмиссию с квантовыми выходами от 40 до 98 %. При этом пленки и твердые образцы излучают с меньшей квантовой эффективностью.

Авторами было показано, что эффективность твердотельной люминесценции коррелирует не с углом Р–Си–Р, а с объемом, занимаемого дифосфином – % V_{bur} (Рис. 37.).



Рис. 37. Зависимость квантового выхода эмиссии твердых [Cu(dmp)(P^P)]BF₄ (Ф_{роwder}) от объема, занимаемого дифосфином (% V_{bur}) [96].

Комплексы [Cu(dmp)(isopropxantphos)]BF₄ и [Cu(dmp)(benzoxantphos)]BF₄ были исключены из этого анализа из-за их слабой люминесценции. Для эмиссии в растворе корреляция слабее. В целом комплексы с большим % V_{bur}, как правило, имеют более высокие значения φ . Среди пяти указанных комплексов [Cu(dmp)(homoxantphos)]BF₄ имеет самый высокий % V_{bur}, в то время как его квантовый выход люминесценции в поликристаллическом виде также является самым высоким (35%). Тогда как комплекс [Cu(dmp)(Xantphos)]BF₄ имеет наименьший % V_{bur} и наименьший φ (11%).

В работе [80] исследовалась применимость объемного лиганда tbuxantphos для синтеза медных люминофоров. Были получены комплексы [Cu(N^N)(tbuxantphos)]PF₆, где N^N – bpy, mbpy, 4,4'-'Bu₂bpy (Puc. 38.).



Рис. 38. Лиганды 4,4'-'Bu₂bpy и tbuxantphos.

Комплекс с brbpy не образовывался, как предполагается, из-за стерической перегруженности вблизи медного центра вызванной *трет*-бутильными заместителями фосфинового лиганда. Вместо него был выделен [Cu(tbuxantphos)]PF₆, где фосфин координирован тремя донорными атомами. Комплекс [Cu(bpy)(tbuxantphos)]PF₆ содержит атомом меди с $K\Psi = 5$. Структурные особенности этих соединений упоминались в разделе 1.2.3.

Спектры поглощения растворов соединений [Cu(N^N)(tbuxantphos)]PF₆ характеризовались отсутствием полос MLCT. Имелись лишь интенсивные полосы ILCT в высокоэнергетической области менее 300 нм. Эмиссии комплексов в растворе CH₂Cl₂, в том числе, деаэрированного, обнаружено не было.

В твердом состоянии комплексы демонстрируют слабую фотолюминесценцию с квантовыми выходами 0.4–1.1 % (Таблица 44.).

Таблица 44. Люминесцентные характеристики твердых [Cu(N^N)(tbuxantphos)]PF₆ ($a - \lambda_{ex}$ = 365 нм; $b - \lambda_{ex} = 280$ нм).

Комплекс	λem, HM	φ, %	τ, нс
[Cu(bpy)(tbuxantphos)]PF ₆	647	$0.4^{a}, 1.1^{b}$	25
[Cu(mbpy)(tbuxantphos)]PF ₆	622	$0.4^{\rm a}, 0.9^{\rm b}$	22, 140
[Cu(4,4'-'Bu ₂ bpy)(tbuxantphos)]PF ₆	567	$0.4^{\rm a}, 0.7^{\rm b}$	46, 589
[Cu(bpy)(Xantphos)]PF ₆	587	1.7 ^a	1300

Времена жизни возбужденного состояния комплексов составили от 22 до 589 нс, возрастая с увеличением объемности дииминового лиганда. Аналогичным образом возрастает энергия максимумов полос излучения.

Трет-бутильные группы обеспечивают более сильное экранирование медного центра tbuxantphos в сравнении с Xantphos. Также, стоит отметить, что угол P–Cu–P для $[Cu(bpy)(tbuxantphos)]PF_6$ составляет 129.297(17)°, а для $[Cu(bpy)(Xantphos)]PF_6$ 113.816(14)°, что соотносится с расчетными «углами укуса» 140° и 108° для tbuxantphos и Xantphos соответственно. Однако, $[Cu(bpy)(tbuxantphos)]PF_6$ характеризуются более слабой
фотолюминесценцией в сравнении с [Cu(bpy)(Xantphos)]PF₆. Негативное влияние *трет*бутильных групп фосфина на люминесцентные свойства объясняется авторами гашением за счет потери энергии возбуждения на колебание большого количества С–Н связей. При этом, удаленные от металла *трет*-бутильные заместители в 4,4'-'Bu₂bpy не оказывают подобного влияния.

Помимо стерических особенностей, не менее значимыми в изменении фотофизических свойств комплексов $[Cu(N^N)(P^P)]^{0/+}$ могут оказаться электронные эффекты фосфиновых лигандов. В работе [97] исследовались фотофизические характеристики растворов комплексов $[Cu(dmp)(PPh_n(C_6H_4OMe-p)_{3-n})]ClO_4$ (n = 0÷3). Было обнаружено, что в ряду $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]ClO_4$, $[Cu(dmp)(PPh_2(C_6H_4OMe-p))]ClO_4$, $[Cu(dmp)(PPh(C_6H_4OMe-p)_3)]ClO_4$ возрастают значения квантовой эффективности, времен жизни и относительной интенсивности люминесценции (Таблица 45.). Также наблюдается смещение максимумов полос поглощения и излучения в красную область.

Таблица 45. Фотофизические характеристики [Cu(dmp)(PPh_n(C₆H₄OMe-*p*)_{3-n})]ClO₄ (303 K, τ – EtOH : H₂O = 60 : 40 (v : v), остальное – EtOH).

Комплекс	λ_{abs} , HM	λ_{em} , HM	φ, %	τ, мкс	I, y.e.
$[Cu(dmp)(PPh_3)_2]^+$	364	532	0.36	0.70	1.0
$[Cu(dmp)(PPh_2(C_6H_4OMe-p))]^+$	366	538	0.73	1.40	2.1
$[Cu(dmp)(PPh(C_6H_4OMe-p)_2)]^+$	368	543	1.62	2.70	3.7
$[Cu(dmp)(P(C_6H_4OMe-p)_3)]^+$	373	546	3.09	5.5	5.3

В связи с относительно схожей стерической затрудненностью фосфиновых лигандов, авторы рассматривают корреляцию люминесцентных свойств с электронодонорной способностью лигандов, которая также увеличивается в указанном выше данном ряду. Рост донорной способности приводит к уменьшению положительного заряда на атоме меди и, как следствие, большему времени жизни возбужденного состояния за счет меньшего взаимодействия с гасителями люминесценции (для данного случая такие основания Льюиса как вода и этанол).

Более позднее исследование [98] влияния электронных эффектов фосфиновых лигандов на фотофизические свойства было проведено на основе комплексов вида [Cu(dmp)(Xantphos-R)]⁺ с различными заместителями в 4-положении фенилов Xantphos-R (Рис. 39.).



Рис. 39. Замещенные по 4-положению фенильных колец лиганды Xantphos-R [98].

Согласно расчетам, LUMO комплексов расположена, в основном, на dmp, в то время как НОМО состоит из d-орбиталей меди с вкладом фосфинов. Энергия НОМО комплексов составляет от -5.82 до -5.49 эВ и возрастает с увеличением донорной способности заместителей в Xantphos. Энергия LUMO комплексов лежит в диапазоне от -2.78 до -2.69 эВ и возрастает более умеренно, поскольку электронный вклад Xantphos в LUMO значительно меньше, чем в HOMO.

Комплексы с R = H, Me и OMe стабильны в растворе MeCN в течение 4 часов при облучении светом (λ_{em} = 420 нм). В аналогичных условиях комплексы, содержащие электроноакцепторные группы, претерпевали изменения с образованием гомолептического [Cu(dmp)₂]⁺. Разную фотостабильность авторы связывают с прочностью π -обратной связи иона металла с дииминовым лигандом, которой способствует донорный характер фосфинов.

В ЭСП энергия полос переходов MLCT выше для комплексов с акцепторными заместителями (Таблица 46.).

Таблица 46. Фотофизические характеристики комплексов [Cu(dmp)(Xantphos-R)]⁺ (298 K; а – дегазированный CH₂Cl₂; b – противоион BF₄⁻, остальное PF₆⁻; с – дегазированный

MeCN).

[Cu(dmp)(Xantphos-	ΔE_{H-L} ,	$\lambda^{a,b}_{abs.}$	$\lambda^{a}_{em,}$	λ^{c}_{em} ,	τ^{a} ,	τ ^c ,	φ ^a ,	k ^a _r	k ^a nr
$[R)]^{+}, R =$	эВ	HM	HM	HM	мкс	мкс	%	[×10 ⁻⁴ ,	[×10 ⁻⁴ ,
								c^{-1}]	c^{-1}]
CF ₃	3.03	376	520	535	3.09	0.03	8.0	2.60	29.77
F	2.85	385	537	560	3.37	0.10	11.8	3.50	29.67
Н	2.84	393	550	580	3.00	0.17	12.5	4.17	33.33
Me	2.78	392	550	580	6.17	0.56	9.3	1.51	16.21
OMe	2.80	403	558	585	6.83	0.98	14.5	2.12	14.64

Энергии полос π – π * переходов практически неизменны (274–278 нм) поскольку заместители в Xantphos в одинаковой степени влияют как на занятые, так и незанятые орбитали дифосфина, в связи с чем энергия этого перехода в ряду соединений существенно не меняется.

При комнатной температуре в дегазированном CH_2Cl_2 соединения демонстрируют широкие полосы излучения, с максимумами от 520 до 558 нм. Квантовые выходы фотолюминесценции (8.0–14.5 %) и времена жизни возбужденного состояния (3.00–6.83 мкс) комплексов соизмеримы. Времена жизни излучения в ацетонитриле (0.03–0.98 мкс) на 1–2 порядка ниже, чем в CH_2Cl_2 . В целом времена послесвечения комплексов с донорными группами выше. Значения констант скорости как излучательного, так и безызлучательного распада возбужденного состояния (k_r и k_{nr}) меньше для комплексов, содержащих электронодонорные заместители.

Влияние электронных эффектов фосфинов на люминесцентные свойства в твердом состоянии согласуется с эффектами, наблюдаемыми в растворе (Таблица 47.).

Таблица 47. Люминесцентные характеристики конденсированных [Cu(dmp)(Xantphos-R)]BF₄ (а – на воздухе; b – в инертной атмосфере; с – под вакуумом).

R	Фаза	λ _{em} , нм	$\phi^{a}_{em}, \%$	$\phi^{b}_{em}, \%$	т, мкс (вклад, %)	$\Delta E_{ST,}$ эВ
CE	Порошок	498	<1		2.1 (9.3), 20.7 (90.7) ^a	
CF3	Пленка	526	<1	<1	$0.1 (10.6), 0.8 (46.0) 3.2 (43.4)^{c}$	
Б	Порошок	517	8.3		3.8 (22.0), 14.4 (78.0) ^a	
Г	Пленка	539	14.0	14.6	2.0 (13.3), 12.2(86.7) ^c	0.029
п	Порошок	548	37.7	—	15.6 (100) ^a	
п	Пленка	541	33.0	47.0	17.7 (100)°	0.025
Ma	Порошок	558	25.1		3.5 (10.5), 15.1 (89.5) ^a	_
Me	Пленка	550	26.0	36.0	14.2 (100)°	0.006
OMa	Порошок	561			0.1 (9.5), 1.1 (49.3), 4.1 (41.2) ^a	
Ome	Пленка	557	11.8	17.1	9.7 (100) ^c	0.043

Излучение порошков [Cu(dmp)(Xantphos-CF₃)]BF₄ и [Cu(dmp)(Xantphos-F)]BF₄ смещено в область высоких энергий по сравнению с эмиссией пленки, в то время как излучение твердых образцов электронодонорных комплексов смещено батохромно по сравнению с пленкой.

Рассчитанные значения ΔE_{ST} для пленок комплексов лежат в диапазоне 6–43 мэВ (48– 347 см⁻¹). Данные величины ΔE_{ST} считаются достаточными для эффективного процесса R_{ISC} при комнатной температуре и, как следствие, ТАЗФ. Однако, при 298 К излучение из триплетного состояния исчезает не полностью, поскольку время жизни в возбужденном состоянии в присутствии кислорода (гаситель фосфоресценции) короче, чем в бескислородной среде.

1.2.6. Влияние среды на люминесценцию

В связи с прямой корреляцией квантового выхода люминесценции комплексов $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ с доступностью медного центра к взаимодействию с частицей-гасителем, наиболее эффективным является излучение из твердого состояния. Это связано с большей структурной жесткостью, что приводит к меньшим уплощающим искажениям комплекса при возбуждении. Дополнительная устойчивость к структурным изменениям при возбуждении в твердом теле может достигаться за счет π -стекинга [99]. Меньшее искажение, как было отмечено ранее, приводит к увеличению скоростей межсистемной конверсии за счет более эффективного спин-орбитального взаимодействия. Следовательно, и доля ТАЗФ в распаде возбужденных состояний больше для комплексов в твердой фазе.

Однако, для некоторых твердых комплексов было показано различие квантовой эффективности излучения на воздухе и в бескислородной среде. Таким образом, для твердых комплексов сохраняется возможность кислородного гашения люминесценции.

В стерически менее жесткой среде, такой как тонкая пленка или аморфная матрица ПММА, комплексы демонстрируют меньшую квантовую эффективность люминесценции по сравнению с поликристаллическими образцами. Также наблюдается смещение профиля эмиссии в красную область и уменьшение времен жизни возбужденного состояния.

Еще более существенный батохромный сдвиг наблюдается в растворах. Растворенный кислород способен уменьшить квантовую эффективность на порядок в сравнении с дегазированным растворителем [100]. Растворители, особенно имеющие ярко выраженный донорный характер, способны к гашению люминесценции через взаимодействие с окисленным металлическим центром в возбужденном состоянии.

Степень гашения люминесценции в растворителях возрастает в ряду: $CH_2Cl_2 < T\Gamma\Phi < CHCl_3 \approx EtOH < MeOH < MeCN < ДМФА < бензол [101]. Механизм гашения, заключающийся в образовании пента-координированной структуры – эксиплекса – доказан для гомолептических аналогов состава [Cu(N^N)_2]⁺. Так, с помощью пикосекундной рентгеновской абсорбционной спектроскопии, обнаружено образование такой частицы для [Cu(dmp)_2]⁺ в донорном растворителе MeCN, а также в недонорном толуоле. В то же время, [Cu(dpp)_2]⁺, содержащий гораздо более объемный диимин, сохраняет координационное число 4 как в MeCN, так и в толуоле.$

Таким образом, стерическая затрудненность вблизи медного центра препятствует эксиплексному гашению. Однако, остается возможность гашения люминесценции через электростатические взаимодействия между комплексом и первой сольватной оболочкой [102].

В частности, для комплексов [Cu(N^N)₂]⁺, где N^N – dmp, dnpp, dpp, dbp, dbtmp, dptmp – не подтверждается образование эксиплексов (Рис. 40.) [72].



Рис. 40. Лиганды на основе phen.

В то же время сохраняются тенденции увеличения устойчивости возбужденного состояния как при увеличении стерической затрудненности лиганда, так и при уменьшении донорной способности растворителя (Таблица 48.).

Комплекс	MeCN (τ, Hc)	$T\Gamma \Phi (\tau, Hc)$	$CH_2Cl_2(\tau, Hc)$
$[Cu(dmp)_2]^+$	1.6	<10	90
$[Cu(dnpp)_2]^+$	100	140	260
$[Cu(dpp)_2]^+$	120	190	270
$[Cu(dbp)_2]^+$	35	50	150
$\left[\operatorname{Cu}(\operatorname{dbtmp})_2\right]^+$	440	630	920
$[Cu(dptmp)_2]^+$	260	350	480

Таблица 48. Времена жизни возбужденных состояний [Cu(N^N)₂]⁺ в различных растворителях.

В целом, [Cu(N^N)(P^P)]^{0/+} проявляют более высокие квантовые выходы в твердом состоянии, нежели в пленках или в растворах. В жестких средах комплексы демонстрируют максимумы излучения в области более коротких длин волн, и большее время жизни возбужденного состояния.

В рамках твердой фазы возможны перестройки, приводящие к дополнительному увеличению эффективности люминесценции. Вышеупомянутый комплекс [Cu(tmbpy)(DPEphos)]BF₄ (Puc. 25., Таблица 28.) характеризовался увеличением квантового выхода с 55% до 74% при измельчении образца. Данный эффект авторы связывают со структурными перестройками в кристаллах, которые приводят к более жесткому окружению для отдельных молекул.

1.2.7. Влияние противоионов на люминесценцию

В растворах катионных комплексов [Cu(N^N)(P^P)]А противоионы могут выступать в качестве гасителей люминесценции, аналогично молекулам растворителя вступая во взаимодействие с окисленным металлическим центром. Гасящая способность противоионов возрастает в ряду: $BPh_4^- \le PF_6^- < BF_4^- < ClO_4^- < NO_3^-$ [74].

В твердом состоянии исключается тушение люминесценции противоионами за счет координации к медному центру. Тем не менее, варьирование противоиона может приводить к изменению упаковки, и, таким образом, повлиять на фотофизические свойства. Так, например, в работе [103] было обнаружено, что замена анионной части с BF_4^- на $B(C_6F_5)_4^-$ приводит к смещению максимума полосы эмиссии комплекса [Cu(mpypm)(dppp)]A с 597 до 620 нм (Рис. 41.).



Рис. 41. Катион [Cu(mpypm)(dppp)]⁺.

В недавнем исследовании [104] было изучено влияние противоионов на кристаллическую структуру и фотофизические свойства в разных средах для серий комплексов [Cu(mbpy)(DPEphos)]A [Cu(dmbpy)(DPEphos)]A, [Cu(mbpy)(Xantphos)]A и [Cu(dmbpy)(Xantphos)]A, в которых анион $A = PF_6^-$, BF_4^- , BPh_4^- и $BAr^F_4^-$ (Puc. 42.).

Рис. 42. Анионы PF₆⁻, BF₄⁻, BPh₄⁻ и BAr^F₄⁻ [104].

Расстояния Сu–N и Cu–P лежат в типичном диапазоне от 1.983(6) до 2.163(6) Å и от 2.2296(8) до 2.306(2) Å соответственно. Фрагмент N–Cu–N сохраняет жесткость не зависимо от заместителей в бипиридине, фосфиновых солигандов или аниона, отклоняясь в пределах 78.9(2)–81.4(3) °. Углы P–Cu–P варьируются в пределах 111.54(3)–121.53(8) ° с минимумом для [Cu(dmbpy)(Xantphos)]BF₄ и максимальным значением для [Cu(dmbpy)(Xantphos)]PF₆. Углы между плоскостями P–Cu–P и N–Cu–N близки к ортогональным – 86.18–89.49 °. Бипиридильный фрагмент, в целом, плоский, за исключением [Cu(dmbpy)(Xantphos)]BAr^F₄, торсионный угол N–C–C–N которого –17.7(4)°.

В кристаллической упаковке анионы большего размера пространственно разделяют катионные части. Анионы PF_6^- и BF_4^- характеризуются большим количеством C–H…F контактов, и, в то же время, допускают взаимодействия между комплексными катионами.

Поглощение комплексов в дегазированном CH₂Cl₂ слабо зависит от аниона и дифосфина (Таблица 49.). Положение максимума полосы лежит в диапазоне 373-378 нм для [Cu(dmbpy)(P^P)]A и 379-385 нм для [Cu(mbpy)(P^P)]A. Люминесцентные свойства растворов аналогичным образом, в большей степени зависят от лигандного окружения, нежели от аниона – значения φ и τ для [Cu(dmbpy)(P^P)]A на порядок выше, чем у [Cu(mbpy)(P^P)]A с максимальным значением 14% и 4.5 мкс для [Cu(dmbpy)(DPEphos)]BAr^F₄.

Комплоко	CH ₂ Cl ₂	цегазирова	нный		Порошок		
KOMIIJIERC	λ_{abs} , HM	λ_{em} , HM	φ, %	τ, мкс	λ_{em} , HM	φ, %	τ, мкс
[Cu(mbpy)(DPEphos)]PF ₆	385	609, 637	1.1	0.37	565	12	2.9
[Cu(mbpy)(DPEphos)]BF ₄	383	609, 637	1.2	0.37	549	21	8.0
[Cu(mbpy)(DPEphos)]BPh ₄	383	609, 637	0.9	0.39	563	10	4.9
[Cu(mbpy)(DPEphos)]BAr ^F ₄	383	609, 637	1.5	0.42	555	6.6	3.3
[Cu(dmbpy)(DPEphos)]PF ₆	374	566, 620	13	4.5	549	34	8.7
[Cu(dmbpy)(DPEphos)]BF ₄	373	560, 616	12	4.1	553	28	8.7
[Cu(dmbpy)(DPEphos)]BPh ₄	378	566, 620	13	4.2	533	24	10.0
[Cu(dmbpy)(DPEphos)]BAr ^F ₄	373	566, 620	14	4.5	532	24	8.4
[Cu(mbpy)(Xantphos)]PF ₆	379	603, 636	1.3	0.72	550	33	10.5
[Cu(mbpy)(Xantphos)]BF ₄	380	603, 636	1.3	0.82	552	20	7.5
[Cu(mbpy)(Xantphos)]BPh ₄	380	603, 636	1.4	0.77	520	13	12.7
[Cu(mbpy)(Xantphos)]BAr ^F ₄	381	603, 636	1.5	0.83	562	13	5.2
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]PF ₆	374	563, 631	8.3	3.3	535	62	14.7
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]BF4	375	563, 631	9.1	3.1	530	44	8.7
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]BPh ₄	376	563, 631	8.2	3.0	520	35	12.9
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]BAr ^F ₄	374	563, 631	8.3	3.7	536	27	8.5

Таблица 49. Фотофизические характеристики [Cu(N^N)(P^P)]А.

В отличие от люминесценции в растворе, твердотельная эмиссия комплексов характеризуется большими различиями внутри серий с разными анионами. Максимумы эмиссии порошков лежат в диапазоне 520–565 нм, времена послесвечения составляют 2.9–14.7 мкс. Наиболее заметной является корреляция анионной части и квантовых выходов. Так, наибольшая эффективность излучения показана для комплексов с PF_6^- и, в меньшей степени, BF_4^- . Комплексы [Cu(N^N)(P^P)]А с арил-содержащими анионами излучают с меньшей эффективностью в твердой фазе.

Серия [Cu(dmbpy)(Xantphos)]А, как наиболее эффективно люминесцирующая, была дополнительно изучена в фазе тонкой пленки.

Обнаружено, что выявленная зависимость справедлива и для эмиссии комплексов в виде тонкой пленки (Таблица 50.).

Комплекс	$\lambda_{\rm em}$, HM	φ, %
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]PF ₆	563	44
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]BF ₄	563	45
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]BPh4	548	32
[Cu(dmbpy)(Xantphos)]BAr ^F ₄	552	35

Таблица 50. Люминесцентные свойства тонких пленок [Cu(dmbpy)(Xantphos)]А.

Комплексы с арил-содержащими анионами менее эффективные эмиттеры в сравнении с [Cu(dmbpy)(Xantphos)]PF₆ и [Cu(dmbpy)(Xantphos)]BF₄. Значения квантовых выходов эмиссии соразмерны с таковыми для твердых образцов. Излучение происходит с большей энергией, относительно растворов, но с меньшей, относительно твердых образцов.

1.3. Заключение

Таким образом, настройка фотофизических характеристик описанных комплексов рения(I) и меди(I) возможна в широких пределах, в первую очередь, за счет направленного дизайна лигандов. Данное обстоятельство способствует возрастающему интересу к исследованию люминесценции таких комплексов. Актуальность разработки новых эмиттеров на основе рения(I) и меди(I) также подкрепляется наличием большого количества возможных приложений. Однако, несмотря на взрывной рост числа работ по теме исследования, до сих пор остаются неизученные или малоизученные области.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы

В данной работе использовались коммерчески доступные растворители и реактивы без предварительной очистки.

Растворители: CH₂Cl₂ (хч, Экос-1), CHCl₃ (хч, Экос-1), CCl₄ (хч, Экос-1), ДМФА (класс микроэлектроники, Экос-1), Et₂O (хч, Экос-1), MeCN (класс ВЭЖХ, Криохром), толуол (хч, Экос-1).

Реактивы: AgOTf (98%, Alfa Aesar), Br₂ (≥99%, Sigma-Aldrich), [Re₂(CO)₁₀] (≥99%, Sigma-Aldrich), [Cu(MeCN)₄]PF₆ (≥99%, Sigma-Aldrich), PPh₃ (≥99%, Sigma-Aldrich), DPEphos (≥99%, Sigma-Aldrich), Xantphos (≥99%, Sigma-Aldrich).

Прекурсор [Re(CO)₅Br] был получен по методике [105]. Лиганды 1,2,4,5тетракис(дифенилфосфино)бензол (tpbz) и 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфино)пиридин (tppy) были получены по методикам [106, 107]. Лиганд трис(2-пиридил)фосфин (Py₃P) был получен по методике [108]. Лиганды трис(2-пиридил)фосфиноксид (Py₃PO) и трис(2пиридил)фосфинсульфид (Py₃PS) были получены путем окисления Py₃P H₂O₂ или S₈ соответственно по методике [109]. Лиганд 2,3,4,5,6,7,8,9-октахлор-1,10-фенантролин (phen-Cl₈) был получен по методике [110].

2.2. Оборудование и методы исследования

CHN измерения проводили на приборе Vario MICRO cube.

РФА поликристаллических порошков комплексов получены на дифрактометре а Shimadzu XRD-7000 (Cu-K α (λ = 1.5406 Å), шкала 3–35 ° 2 θ , шаг 0.03° 2 θ , 5с на точку). Дифрактограммы сравнивались с симулированными из данных PCA.

ТГА и ДТГА проводился в токе аргона со скоростью нагрева 10 °/мин в тиглях из Al_2O_3 с использованием прибора Netzsch STA 449 F1 Jupiter STA в диапазоне 25–600 °C.

ИК-спектры регистрировались твердых образцов в виде таблеток с KBr на приборе Bruker Vertex 80.

ЭСП регистрировались с использованием СФ-2000 или Shimadzu UV-3101PC.

Фотолюминесцентные характеристики, такие как спектры возбуждения и излучения, а также времена жизни эмиссии регистрировались на приборе Fluorolog 3 spectrometer (Horiba Jobin Yvon) с детектором фотонов PC177CE-010, оснащенным фотоумножителем R2658. Абсолютные значения квантовых выходов люминесценции определяли при 300 К с использованием интегрирующей сферы Fluorolog 3 Quanta- φ . Регистрация

температурозависимых параметров выполнялась на том же приборе с помощью криостата Optistat DN (Oxford Instruments).

Рентгенолюминесценция регистрировалась на созданном в ИХКГ СО РАН спектрометре MARY [111] со спектральным разрешением флуоресценции при 300 К. Возбуждающее рентгеновское излучение генерировалось рентгеновской трубкой БСВ-27-Мо (Светлана-Рентген, Санкт-Петербург, Россия) в стационарном режиме 40 кВ х 20 мА. Используется полный спектр тормозного излучения без фильтрации, коллимированный пучок накрывает весь образец. В канале детектирования используется кварцевая оптическая система, решеточный монохроматор MDR-206 (ЛОМО-Фотоникс, Санкт-Петербург, Россия) с фокусным расстоянием объектива 180 мм, решеткой 1200 линий на мм, обратной линейной дисперсией 4.3 нм на мм, входная/выходная щель 2.2 мм/2.2 мм (спектральное разрешение около 10 нм), и фотодетектирующий модуль на основе ФЭУ Натать и H10493-012 с расширенной в красную область спектральной чувствительностью.

ЦВА регистрировались на приборе 797 VA Computrace system (Metrohm, Switzerland). Измерения проводились с использованием трехэлектродной конфигурации, состоящей из стеклоуглеродного рабочего и платинового вспомогательных электродов и электрода сравнения Ag/AgCl/3 M KCl. В качестве растворителя использовался дезоксигенированный CH₂Cl₂. В качестве вспомогательного электролита использовали тетра-н-бутиламмоний гексафторфосфат (0.1 M раствор). Концентрация комплексов находилась в диапазоне 1–3 мМ. Окислительно-восстановительные потенциалы $E_{1/2}$ определяли как (E_a+E_c)/2, где E_a и E_c – анодный и катодный пиковые потенциалы соответственно.

ЯМР спектры ¹Н и ³¹Р{¹H} были записаны на спектрометре Bruker AV-500 на рабочих частотах 500.13 и 202.46 МГц соответственно. Внешний стандарт – 85% H₃PO₄.

Macc-спектр был зарегистрирован на приборе Agilent Technologies 6130 (Quadrupole LC/MS).

DFT и TD-DFT квантово-химические расчеты выполнялись с использованием программного пакета Gaussian 09 [112].

РСА монокристаллов комплексов получены на монокристальном дифрактометре Bruker Карра Арех II ССD. Данный дифрактометр оснащен двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, λ (МоК α) = 0.71073 Å, ϕ , ω -сканы с шагом 0.5°). Структуры расшифровывались с использованием алгоритма двойного пространства SHELXL97 и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014/7 в анизотропном приближении (кроме атомов водорода) [113]. Коррекция поглощений выполнялась с помощью программ SADABS [114, 115]. Для сильно разупорядоченных фрагментов была применена процедура PLATON/SQUEEZE [116].

2.3. Синтез комплексных соединений

Общая методика синтеза комплексов 1 и 2.

Раствор [Re(CO)₅Br] (50 мг, 0.12 ммоль) и tpbz или tppy (50 мг, 0.06 ммоль) в толуоле (5 мл) перемешивали при 110 °C в течение 3 ч в атмосфере аргона. После остывания реакционной массы, образовавшийся осадок центрифугировали, промывали холодным толуолом (1 мл × 3) и сушили в вакууме.

[**Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂]** (**1**) бежевый порошок. Выход: 86 мг (92%). Элементный анализ, рассчитано для C₆₀H₄₂Br₂O₆P₄Re₂: C, 47.6; H, 2.8. Найдено: C, 47.5; H, 2.8. ¹H ЯМР (500.13 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 7.52–7.78 (м, 2H, C₆H₂), 7.50–7.23 (м, 32H, *opmo-* и *мета*-Ph), 6.92-6.80 (м, 8H, *napa*-Ph). ³¹P{¹H} ЯМР (202.46 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 27.28. ИК (КВг, см⁻¹): 422 (сл), 463 (оч сл), 484 (оч сл), 515 (сл), 538 (ср), 575 (сл), 611 (сл), 629 (ср), 696 (ср), 746 (сл), 999 (оч сл), 1028 (оч сл), 1072 (оч сл), 1094 (сл), 1130 (сл), 1159 (оч сл), 1188 (оч сл), 1304 (оч сл), 1437 (ср), 1483 (сл), 1659 (сл), 1666 (сл), 1678 (оч сл), 1726 (оч сл), 1904 (сильн), 1921 (сильн), 1938 (ср), 1967 (сильн), 2035 (оч сильн), 2855 (оч сл), 2926 (оч сл), 2959 (оч сл), 3057 (оч сл).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем медленного охлаждения горячего раствора комплекса 1 в ДМФА.



[Re₂(tppy)(CO)₆Br₂] (2) белый порошок. Выход: 89 мг (95%). Элементный анализ, рассчитано для C₅₉H₄₁Br₂NO₆P₄Re₂: C, 46.7; H, 2.7; N, 0.9. Найдено: C, 46.8; H, 2.8; N 0.9. ¹H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃): δ 7.75–6.75 (м, 41H, Ph и Py⁴). ³¹P{¹H} ЯМР (202.46 МГц, CDCl₃): δ 29.44 (d, ³*J*_{P-P} = 16 Гц, 2,6-P), 16.19 (d, ³*J*_{P-P} = 16 Гц, 3,5-P). ИК (КВг, см⁻¹): 422 (ср), 463 (ср), 484 (ср), 515 (сильн), 538 (оч сильн), 575 (ср), 610 (сильн), 627 (сильн), 694 (сильн), 745 (ср), 847 (сл), 924 (сл), 999 (ср), 1028 (сл), 1072 (сл), 1096 (ср), 1161 (сл), 1188 (сл), 1279 (сл), 1308 (сл), 1333 (сл), 1358 (ср), 1402 (сл), 1435 (сильн), 1483 (ср), 1531 (сл), 1587 (сл), 1620

(сл), 1921 (оч сильн), 1938 (сильн), 1967 (оч сильн), 2035 (оч сильн), 2419 (оч сл), 2490 (оч сл), 2677 (оч сл), 3057 (сл), 3076 (сл), 3437 (ср).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **2** в CH₂Cl₂.



Общая методика синтеза комплексов 3-5.

Раствор [Re(CO)₅Br] (0.12 ммоль, 50 мг) и лиганда (0.12 ммоль, Py₃P – 33 мг, Py₃PO – 35 мг, Py₃PS – 37 мг) в толуоле (5 мл) перемешивали при 110 °C в течение 3 ч в атмосфере аргона. После остывания реакционной массы, образовавшийся осадок центрифугировали, промывали холодным толуолом (1 мл × 3) и сушили в вакууме.

[Re(Py₃P)(CO)₃Br] (3) желто-зеленый порошок. Выход: 70 мг (92%). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₂BrN₃O₃PRe: C, 35.1; H, 2.0; N, 6.8. Найдено: C, 35.2; H, 2.0; N, 6.7. ¹H ЯМР (500.13 МГц, CDCl₃): δ 9.49 (д, J = 5.7 Гц, 2H), 9.02–8.94 (м, 1H), 8.16 (т, J = 8.1 Гц, 1H), 8.01 (т, J = 7.9 Гц, 1H), 7.60 (дт, J = 15.9, 6.7 Гц, 3H), 7.25 (т, J = 7.0 Гц, 2H), 6.92 (д, J = 8.0 Гц, 2H). ³¹P {¹H} ЯМР (202.46 МГц, CDCl₃): δ 0.21. ИК (КВг, см⁻¹): 432 (оч сл), 478 (ср), 503 (сл), 521 (сл), 534 (сл), 627 (сл), 646 (сл), 737 (сл), 750 (ср), 768 (ср), 883 (оч сл), 905 (оч сл), 988 (сл), 1018 (сл), 1045 (сл), 1065 (сл), 1084 (сл), 1134 (сл), 1167 (сл), 1231 (сл), 1285 (сл), 1423 (ср), 1456 (ср), 1568 (сл), 1589 (ср), 1722 (сл), 1898 (оч сильн), 1921 (оч сильн), 2021 (оч сильн), 2411 (оч сл), 2509 (оч сл), 2855 (оч сл), 2926 (оч сл), 2963 (оч сл), 3049 (оч сл), 3069 (оч сл), 3105 (оч сл), 3451 (сл).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **3** в CH₂Cl₂. Поликристаллический образец представлен смесью полиморфов **3а** и **3b**.



[**Re**(**Py**₃**PO**)(**CO**)₃]**Br**·2H₂O (4·2H₂O) бежевый порошок. Выход: 79 мг (96%). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₆BrN₃O₆PRe: C, 32.4; H, 2.4; N, 6.3. Найдено: C, 32.4; H, 2.2; N, 6.2. ¹H ЯМР (500.13 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 9.48 (д, *J* = 5.5 Гц, 3H), 8.58–8.49 (м, 3H), 8.42 (тдд, *J* = 7.8, 3.1, 1.4 Гц, 3H), 7.88–7.81 (м, 3H). ³¹P{¹H} ЯМР (202.46 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 9.74. ИК (КВг, см⁻¹): 548 (ср), 642 (сл), 735 (сл), 754 (сл), 787 (сл), 1022 (сл), 1061 (сл), 1094 (сл), 1159 (сл), 1238 (ср), 1246 (сл), 1288 (сл), 1383 (сл), 1429 (сл), 1458 (сл), 1560 (сл), 1593 (сл), 1655 (сл), 1720 (сл), 1736 (сл), 1900 (сильн), 1933 (оч сильн), 1946 (сильн), 2033 (оч сильн), 2855 (сл), 2926 (сл), 2959 (сл), 3048 (сл), 3059 (сл), 3399 (ср), 3449 (ср).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **4** в ДМФА.



[**Re**(**Py**₃**PS**)(**CO**)₃]**Br**·2H₂O (**5**·2H₂O) бежевый порошок. Выход: 77 мг (92%). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₆BrN₃O₅PReS: C, 31.6; H, 2.4; N, 6.2. Найдено: C, 31.6; H, 2.3; N, 6.1. ¹H ЯМР (500.13 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 9.53 (д, *J* = 5.5 Гц, 3H), 8.84 (дд, *J* = 10.1, 7.8 Гц, 3H), 8.46 (гт, *J* = 9.3, 7.7, 3.2 Гц, 3H), 7.87 (дт, *J* = 7.7, 4.0 Гц, 3H). ³¹P{¹H} ЯМР (202.46 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 34.07. ИК (КВг, см⁻¹): 523 (сл), 642 (сл), 677 (сл), 729 (оч сл), 748 (сл), 760 (ср), 789 (сл), 1020 (сл), 1063 (сл), 1094 (сл), 1138 (сл), 1287 (сл), 1429 (сл), 1454 (сл), 1508 (сл), 1537 (оч сл), 1560 (сл), 1587 (сл), 1618 (сл), 1736 (сл), 1902 (сильн), 1931 (оч сильн), 2033 (оч сильн), 2855 (сл), 2924 (сл), 2961 (сл), 3032 (сл), 3051 (сл), 3092 (сл), 3393 (ср), 3435 (ср), 3482 (ср).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **5** в ДМФА.

Комплекс [Re(Py₃PS)(CO)₃]ReO₄·H₂O (6·H₂O) (белый порошок) был выделен в малых количествах как побочный продукт в реакции [Re(CO)₅Br] (0.12 ммоль, 50 мг) с Py₃PS (0.12 ммоль, 37 мг), проведенной на воздухе. По причине низкого выхода (около 7 мг), данный продукт был охарактеризован элементным анализом, ИК и ЭСП. Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₄N₃O₈PRe₂S: C, 25.9; H, 1.7; N, 5.0. Найдено: C, 26.0; H, 1.6; N, 4.8. ИК (KBr, см⁻¹): 455 (сл), 476 (сл), 484 (сл), 523 (ср), 640 (ср), 675 (ср), 729 (сл), 748 (ср), 760 (ср), 789 (ср), 907 (сильн), 1022 (сл), 1045 (сл), 1065 (сл), 1092 (сл), 1140 (сл), 1246 (сл), 1288 (сл), 1425 (сл), 1456 (ср), 1587 (сл), 1626 (сл), 1738 (сл), 1904 (сильн), 1931 (оч сильн), 1944 (сильн), 2035 (оч сильн), 2415 (оч сл), 2855 (оч сл), 2924 (оч сл), 2967 (оч сл), 2992 (оч сл), 3032 (оч сл), 3051 (сл), 3073 (оч сл), 3092 (оч сл), 3391 (сл), 3439 (ср), 3480 (сл).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **6** в ДМФА.

[Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br]·CH₂Cl₂ (7·CH₂Cl₂) красный порошок. Раствор [Re(CO)₅Br] (50 мг, 0.12 ммоль) и phen-Cl₈ (56 мг, 0.12 ммоль) в толуоле (5 мл) перемешивали при 110 °C в течение 3 ч в атмосфере аргона. После остывания реакционной массы, образовавшийся осадок центрифугировали, промывали холодным толуолом (1 мл × 3) и сушили в вакууме. Полученный порошок растворяли в CH₂Cl₂ (0.5 мл), затем при перемешивании приливали по каплям Et₂O (1.5 мл). Образовавшийся осадок центрифугировали и сушили в вакууме. Выход: 102 мг (93%). Элементный анализ, рассчитано для C₁₆H₂BrCl₁₀N₂O₃Re: C, 21.6; H, 0.2; N, 3.1. Найдено: C, 21.4; H, 0.3; N, 3.2. ИК (KBr, см⁻¹): 482 (сл), 513 (сл), 528 (сл), 544 (сл), 565 (оч сл), 588 (сл), 621 (сл), 646 (сл), 675 (оч сл), 737 (оч сл), 789 (оч сл), 824 (сл), 908 (сл), 1007 (ср), 1032 (сл), 1076 (оч сл), 1117 (сл), 1138 (ср), 1167 (ср), 1221 (сл), 1267 (сл), 1319 (сильн), 1354 (оч сл), 1385 (оч сл), 1398 (оч сл), 1433 (сл), 1504 (ср), 1551 (ср), 1634 (оч

сл), 1730 (сл), 1911 (оч сильн), 1929 (оч сильн), 2027 (оч сильн), 2504 (оч сл), 2853 (оч сл), 2924 (оч сл), 2963 (оч сл), 3435 (сл)

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса 7 в CH₂Cl₂.



[Re(phen-Cl₈)(CO)₃OTf] (8) оранжевый порошок. К раствору 7·CH₂Cl₂ (70 мг, 0.079 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ присыпали AgOTf (20 мг, 0.079 ммоль) и перемешивали в темноте при комнатной температуре в течение 1 часа. Образовавшийся осадок удалили на бумажном фильтре, фильтрат упарили. Полученный порошок растворяли в CH₂Cl₂ (0.5 мл), затем при перемешивании приливали по каплям Et₂O (1.5 мл). Образовавшийся осадок центрифугировали и сушили в вакууме. Выход: 63 мг (92%). Элементный анализ, рассчитано для C₁₆Cl₈F₃N₂O₆ReS: C, 22.0; H, 0.0; N, 3.2. Найдено: C, 22.0; H, 0.1; N, 3.1. ИК (KBr, см⁻¹): 438 (оч сл), 476 (сл), 492 (сл), 519 (сл), 532 (ср), 546 (сл), 569 (сл), 590 (сл), 631 (ср), 644 (сл), 652 (сл), 679 (оч сл), 745 (оч сл), 762 (оч сл), 795 (оч сл), 827 (оч сл), 888 (оч сл), 910 (сл), 920 (сл), 939 (оч сл), 1011 (сильн), 1038 (ср), 1086 (оч сл), 1140 (ср), 1169 (ср), 1184 (сильн), 1198 (оч сильн), 1231 (сильн), 1251 (ср), 1636 (сл), 1933 (оч сильн), 1954 (оч сильн), 2045 (оч сл), 2428 (оч сл), 2448 (оч сл), 2507 (оч сл), 2552 (оч сл), 2718 (оч сл), 2901 (оч сл), 2928 (оч сл), 2976 (оч сл), 3431(сл).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **8** в CH₂Cl₂.



[Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf·MeCN (9·MeCN) желтый порошок.

К раствору 7·CH₂Cl₂ (70 мг, 0.079 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ присыпали AgOTf (20 мг, 0.079 ммоль) и перемешивали в темноте при комнатной температуре в течение 1 часа. Образовавшийся осадок удалили на бумажном фильтре, фильтрат упарили. Полученный порошок растворяли в MeCN (0.5 мл), затем при перемешивании приливали по каплям Et₂O (1.5 мл). Образовавшийся осадок центрифугировали и сушили в вакууме. Выход: 32 мг (43%). Элементный анализ, рассчитано для $C_{20}H_6Cl_8F_3N_4O_6ReS$: C, 25.1; H, 0.6; N, 5.9. Найдено: C, 25.2; H, 0.5; N, 5.8. ИК (KBr, см⁻¹): 411 (оч сл), 432 (оч сл), 478 (ср), 517 (ср), 530 (ср), 546 (ср), 573 (сл), 588 (сл), 637 (сильн), 650 (сл), 681 (сл), 702 (сл), 735 (ср), 754 (сл), 793 (сл), 826 (ср), 880 (сл), 912 (ср), 1011 (сильн), 1030 (сильн), 1142 (сильн), 1153 (сильн), 1167 (сильн), 1223 (сильн), 1234 (ср), 1269 (оч сильн), 1325 (сильн), 1364 (сл), 1406 (сл), 1443 (ср), 1510 (сильн), 1557 (ср), 1609 (сл), 2723 (оч сл), 2858 (оч сл), 2934 (сл), 2976 (сл), 2988 (оч сл), 3057 (оч сл), 3281 (оч сл), 3437 (сл).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **9** в MeCN.



Общая методика синтеза комплексов 10-12.

Растворы [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0.13 ммоль, 49 мг), phen-Cl₈ (0.132 ммоль, 60 мг) и фосфинового лиганда (PPh₃ (0.26 ммоль 69 мг), DPEphos (0.13 ммоль 71 мг) или Xantphos (0.13 ммоль 76 мг)) в CH₂Cl₂ (1 мл) перемешивались при комнатной температуре в течение 1 часа. К растворам реакционных масс при перемешивании приливали по каплям Et₂O (3 мл). Образовавшийся осадок центрифугировали, промывали Et₂O (1 мл × 3) и сушили в вакууме.

[Cu(phen-Cl₈)(PPh₃)₂]PF₆ (10) желто-оранжевый порошок. Выход: 153 мг (97%). Элементный анализ, рассчитано для C₄₈H₃₀Cl₈CuF₆N₂P₃: C, 48.5; H, 2.5; N, 2.4. Найдено: C, 48.5; H, 2.6; N, 2.3. ИК (KBr, см⁻¹): 420 (сл), 486 (сл), 505 (ср), 521 (ср), 530 (ср), 557 (ср), 662 (сл), 669 (сл), 694 (ср), 745 (ср), 752 (сл), 799 (сл), 816 (сл), 839 (оч сильн), 901 (сл), 978 (сл), 997 (ср), 1024 (сл), 1051 (сл), 1096 (сл), 1126 (сл), 1136 (сл), 1163 (сл), 1192 (оч сл), 1211 (оч сл), 1260 (сл), 1281 (сл), 1329 (ср), 1354 (оч сл), 1373 (оч сл), 1398 (оч сл), 1435 (ср), 1479 (сл), 1522 (сл), 1628 (оч сл), 1742 (оч сл), 2855 (оч сл), 2924 (сл), 2965 (оч сл), 3053 (оч сл), 3075 (оч сл), 3433 (ср).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **10** в CH₂Cl₂.



[Cu(phen-Cl₈)(DPEphos)]PF₆·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O (11·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O) оранжевый порошок. Выход: 155 мг (92%). CHN анализ выполнен для десольватированного комплекса 11, который был получен путем нагревания образца 11·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O в вакууме (80 ° C, 1 час). Элементный анализ, рассчитано для C₄₈H₂₈Cl₈CuF₆N₂OP₃: C, 47.9; H, 2.4; N, 2.3. Найдено: C, 48.0; H, 2.4; N, 2.4. ИК (KBr, см⁻¹): 419 (оч сл), 436 (оч сл), 473 (сл), 486 (сл), 509 (сл), 528 (ср), 544 (сл), 557 (ср), 629 (оч сл), 662 (оч сл), 669 (сл), 696 (ср), 746 (ср), 802 (сл), 816 (сл), 841 (оч сильн), 868 (ср), 901 (сл), 982 (оч сл), 997 (сл), 1026 (сл), 1072 (сл), 1096 (сл), 1138 (сл), 1167 (сл), 1225 (ср), 1260 (ср), 1279 (сл), 1331 (ср), 1398 (оч сл), 1437 (сильн), 1462 (ср), 1481 (сл), 1516 (ср), 1541 (сл), 1566 (сл), 1587 (сл), 1632 (сл), 1717 (оч сл), 1749 (оч сл), 2853 (оч сл), 2926 (оч сл), 2982 (оч сл), 3013 (оч сл), 3055 (сл), 3447 (ср).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **11**·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O в CH₂Cl₂. Кристаллы десольватированного комплекса **11**, пригодные для PCA, получали путем нагревания кристаллов **11**·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O в вакууме (80 °C, 1 час).



[Cu(phen-Cl₈)(Xantphos)]PF₆·2CH₂Cl₂ (12·2CH₂Cl₂) оранжево-красный порошок. Выход: 173 мг (93%). Элементный анализ, рассчитано для C₅₃H₃₆Cl₁₂CuF₆N₂OP₃: C, 45.1; H, 2.6; N, 2.0. Найдено: C, 45.0; H, 2.5; N, 2.0. ИК (КВг, см⁻¹): 419 (сл), 457 (сл), 505 (сл), 515 (ср), 530 (сл), 557 (ср), 669 (сл), 698 (ср), 750 (ср), 779 (оч сл), 795 (сл), 816 (сл), 841 (оч сильн), 868 (сл), 901 (сл), 997 (сл), 1026 (сл), 1049 (сл), 1097 (сл), 1140 (сл), 1175 (сл), 1229 (сл), 1265 (сл), 1283 (сл), 1331 (ср), 1406 (сильн), 1437 (ср), 1481 (сл), 1508 (сл), 1518 (сл), 1541 (сл), 1558 (сл), 1632 (сл), 1647 (сл), 1684 (сл), 1699 (сл), 1717 (сл), 1734 (сл), 2860 (сл), 2926 (сл), 2968 (сл), 3057 (оч сл), 3071 (оч сл), 3441 (ср).

Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем диффузии паров Et₂O в раствор комплекса **12**·2CH₂Cl₂ в CH₂Cl₂.



3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Трикарбонильные комплексы рения(I) с tpbz и tppy

К моменту начала данного исследования, работы, посвященные люминесценции трикарбонильных комплексов рения(I), были, в основном, сосредоточены на соединениях, содержащих дииминовые лиганды. Между тем, люминесцентные трикарбонильные комплексы Re(I) на основе фосфиновых лигандов встречаются редко и менее изучены, хотя они также могут проявлять интересные фотофизические свойства [117]. При этом комплексы рения(I), стабилизированные тетрафосфиновыми лигандами, ранее не были получены. В данной работе для получения трикарбонилрениевых люминофоров нами были использованы tpbz и tppy [118, 119]. Лиганд tpbz paнee показал эффективность при мелных [120] И серебряных [121. 1221 конструировании люминесцентных координационных соединений, тогда как tppy и комплексы на его основе не были получены.

Нами было изучено взаимодействие тетрафосфиновых лигандов tpbz и tppy с $[Re(CO)_5Br]$ [118, 119]. В результате серии экспериментов обнаружено, что независимо от соотношения реагентов, реакция $[Re(CO)_5Br]$ с тетрафосфиновыми лигандами приводит к образованию диядерных $[Re_2(tpbz)(CO)_6Br_2]$ (1) и $[Re_2(tppy)(CO)_6Br_2]$ (2) с выходами 92% и 95% соответственно (Рис. 43.).



Рис. 43. Синтез [Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂] и [Re₂(tppy)(CO)₆Br₂].

Избыток [Re(CO)₅Br] не приводит к получению ожидаемых моноаддуктов [Re(P^P)(CO)₃Br]. На рисунке представлены структуры комплексов **1** и **2** (Рис. 44.).



Рис. 44. Структуры 1 (а) и 2 (b) из данных РСА. Атомы H не указаны.

Молекулярный каркас образован двумя P,P'-хелатированными звеньями Re(CO)₃Br, лежащими по разные стороны от плоскости центрального бензольного или пиридильного кольца тетрафосфиновых лигандов. Скелет комплексов структурно напоминает конформацию «кресло» циклогексана. Координационным полиэдром является искаженный октаэдр, образованный тремя атомами углерода CO-групп, двумя атомами фосфора и атомом брома. Комплексы являются *гран*-изомерами. Атомы Re находятся вне плоскости (@C₂P₂. Значения межатомных расстояний и углов вокруг металлических центров являются идентичными и лежат в области типичных значений для бромокарбонильных комплексов Re(I) с фосфиновыми лигандами (Таблица 51.) [123, 124].

Таблица 51. Усредненные значения межатомных расстояний (Å) и углов (°) комплексов 1

и 2.

	1	2
Re–P	2.449	2.449
Re–Br	2.653	2.652
Re–C	1.936	1.940
С–О	1.130	1.126
P–Pe-P	79.43	80.01

Дифрактограммы комплексов имеют идентичный вид (Рис. 45.), что дополнительно указывает на схожесть кристаллических структур.

93



Рис. 45. РФА комплексов 1 (a) и 2 (b).

3D-супрамолекулярная структура характеризуется слабыми контактами С–Н···π, С– H···O, С–H···Br и С–H···C.

Комплексы представляют собой устойчивые на воздухе белые порошки. Соединение **1** плохо растворимо в стандартных органических растворителях (CH₂Cl₂, CHCl₃, EtOH, MeCN, ДМФА, ДМСО). Комплекс **2** умеренно растворим в CH₂Cl₂ и CHCl₃. Фазовая чистота соединений подтверждена данными РФА и элементного анализа. Согласно ТГА, комплексы **1** и **2** термически устойчивы до температур 250 °C и 270 °C соответственно (Рис. 46.).



Рис. 46. ТГА и ДТГА **3–5**.

В ИК-спектрах присутствуют характерные валентные колебания СО–лигандов в виде интенсивных полос при 2034, 1967, 1921 см⁻¹ для **1** и 2035, 1967, 1921 см⁻¹ для **2**. Полоса с

более высокой энергией относится к колебаниям аксиальных СО-лигандов [125]. Остальные полосы отнесены к группам СО в экваториальном положении.

Спектры ЯМР ¹Н соединений содержит набор мультиплетов в ароматической области 7.75–6.75 м.д. Спектры ³¹Р{¹H} соединений согласуются со структурой из данных РСА. В случае **1** имеется один сигнал с химическим сдвигом 27.28 м.д., тогда как в спектрах ³¹Р{¹H} **2** наблюдаются сигналы от двух типов атомов фосфора – в 2,6- и 3,5-положениях пиридильного кольца (дублеты 29.48, 29.40 и 16.23, 16.15 м.д. соответственно). Для **1** была произведена дополнительная характеризация методом хромато-масс спектрометрии. Обнаруженный молекулярный ион с пиком с m/z = 1475.9 соответствует формуле [Re₂(tpbz)(CO)₆(MeCN)Br]⁺.

Соединение 1 характеризуется ярко выраженным термохромизмом люминесценции. При 300 К спектр излучения представлен широкой полосой с максимумом 530 нм (Рис. 47.b.).



Рис. 47. Температурозависимые спектры возбуждения (a) и излучения (b), а также видимая фотолюминесценция (c) 1 (λ_{ex} = 370 нм, λ_{em} = 500 нм).

При охлаждении до 77 К интенсивность излучения сильно возрастает и претерпевает батохромное смещение максимума до 505 нм (Рис. 47.b.). Эффект заметен невооруженным глазом. Так, под действием УФ-облучения при комнатной температуре комплекс проявляет слабую желто-зеленую люминесценцию. При охлаждении до температуры жидкого азота интенсивность излучения значительно возрастает, а его цветность становится бирюзовой (Рис. 47.с.).

Спектры возбуждения 1 представлены широкими полосами, охватывающими диапазон от ~430 нм до коротковолновой области (Рис. 47.а.). При 300 К люминесценция 1 имеет моноэкспоненциальный спад со временем жизни 16 мкс и квантовым выходом 1%.

Дополнительно были изучены фотофизические характеристики раствора **1** в ацетонитриле. В спектрах электронного поглощения обнаружены интенсивные полосы диапазоне высоких энергий (ниже 300 нм), что приписывается π - π * внутрилигандным переходам (Рис. 48.а.).



Рис. 48. ЭСП 1 (a); спектры возбуждения (черный) и излучения (красный) (b) (MeCN, 296 К, λ_{ex} = 300 нм, λ_{em} = 560 нм).

При этом отсутствуют полосы переноса заряда с металла на лиганд, характерные для трикарбонильных комплексов Re(I). Профиль возбуждения сдвинут относительно электронного поглощения в красную область на ~100 нм (Рис. 48.). Излучение **1** в растворе ацетонитрила представлено широкой полосой с максимумом 568 нм (Рис. 48.b.). Время жизни и квантовая эффективность люминесценции в растворе не были измерены из-за ее слабой интенсивности.

Комплекс **2** видимого глазом излучения в растворе не проявлял, а также не демонстрировал термохромизма эмиссии. Люминесценция твердых tppy и **2** изучена при 300 К. При комнатной температуре под действием УФ-облучения соединения проявляют умеренную желто-зеленую и желтую люминесценцию соответственно (Рис. 49.a-d.).



Рис. 49. Образцы tppy (a, b) и 2 (c, d) под действием дневного света (a, c) и УФ-облучения (365 нм) (b, d) при 300 К. Спектры возбуждения и излучения tppy и 2 при 300 К (е).

Спектры излучения tppy и 2 демонстрируют схожие широкие полосы с максимумами 515 и 535 нм соответственно (Рис. 49.е.). Профили возбуждения также имеют схожий вид, край возбуждения комплекса слегка смещен в сторону больших длин волн относительно свободного лиганда. Времена жизни составляют 49 и 90 мкс, квантовые выходы 26% и 12% для tppy и 2. Более низкая квантовая эффективность комплекса в сравнении с лигандом, связана с более высокой безызлучательной деактивацией из-за вибрации групп СО.

Люминесценция комплексов 1 и 2 представлена Re-возмущенной внутрилигандной фосфоресценцией, на что указывают микросекундные времена жизни. Отсутствие полос в ЭСП 1, а также малое значение Стоксового сдвига и сходство профилей возбуждения и эмиссии tppy и 2 также свидетельствует о ³ILCT природе эмиссии. Замена центрального ядра тетрафосфинового лиганда с бензола на пиридин оказало незначительное влияние на энергию излучения ($\lambda_{em} = 530 \text{ нм} \rightarrow \lambda_{em} = 535 \text{ нм}$), но привело к увеличению квантового выхода (от 1% до 12%) и времени жизни (от 16 до 90 мкс) люминесценции при 300 К. Следовательно, лиганд tppy на основе пиридина может оказаться предпочтительнее в дизайне люминесцентных комплексов, в сравнении с бензольным аналогом. Стоит отметить, что люминесценция 1 и 2 нетипична для трикарбонильных комплексов Re(I), которые обычно излучают в оранжево-красном диапазоне.

Таким образом, были синтезированы бис-P,P'-хелатные двухъядерные комплексы [Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂] и [Re₂(tppy)(CO)₆Br₂] обладающие малотипичной желто-зеленой ³ILCT эмиссией. При комнатной температуре максимумы излучения составляют 530 нм и 535 нм, времена жизни 16 мкс и 90 мкс, квантовые выходы 1% и 12% соответственно. Комплекс **1**, также, демонстрирует термохромизм твердотельной люминесценции и эмиссию в растворе ацетонитрила.

3.2. Трикарбонильные комплексы рения(I) с Ру₃P, Ру₃PO и Ру₃PS

Лиганды скорпионатного типа привлекают повышенное внимание своей способностью стабилизировать широкий круг ионов металлов в низких степенях окисления. Комплексы на основе таких триподальных лигандов характеризуются повышенной термической и кинетической стабильностью [126, 127]. В настоящее время наиболее изученными являются производные трис(пиразолил)бората и трис(пиразолил)метана [128, 129]. Скорпионаты Re(I) вызывают особенный интерес из-за их потенциального применения в качестве катализаторов реакций окисления [130] И полимеризации [131], радиофармацевтических моделей [132], агентов для биовизуализации [133, 134], а также в качестве молекул-доставщиков СО [135, 136]. Подобно большинству скорпионатов, в случае Re(I) лигандами выступают трис(пиразолил)бораты или трис(пиразолил)метаны. Лишь несколько работ посвящены скорпионатам Re (I) на основе фосфинов [135, 137, 138]. Следует отметить, что до начала данного исследования в литературе отсутствовали сообщения об эмиссионных скорпионатах Re(I). Хотя такие соединения, комбинируя устойчивость и способность к люминесценции, могут представлять интерес в качестве перспективных материалов для OLED устройств, фотокатализаторов и агентов биовизуализации [7].

В данной работе изучена координационная способность серии лигандов: трис(2пиридил)фосфина (Ру₃Р) и его халькогенидов (Ру₃РО, Ру₃РЅ) в реакциях с [Re(CO)₅Br] [139]. Эти лиганды были выбраны из-за их известной способности стабилизировать низковалентные переходные металлы посредством множества способов связывания, таких как триподальный N,N',N"- [140–142] и P,N,N- [143], хелатирующий N,N'- или P,N- [144, 145], и другие [146–148].

В результате серии экспериментов было обнаружено, что взаимодействие эквимолярных количеств [Re(CO)₅Br] и Ру₃Р приводит к замещению двух групп CO с получением молекулярного комплекса [Re(Py₃P)(CO)₃Br] (**3**) с выходом 92% (Рис. 50.).



Рис. 50. Синтез комплексов 3-5.

Атом рения хелатирован двумя азотами пиридильных групп лиганда Py_3P , тогда как третий атом азота остается некоординированным. Родственные лиганды Py_3PO и Py_3PS при взаимодействии с [Re(CO)₅Br] в аналогичных условиях замещают две группы CO и атом Br, и реакция идет по пути образования катионных скорпионатов [Re(Py₃PO)(CO)₃]Br (4) и [Re(Py₃PS)(CO)₃]Br (5) с выходами 96% и 92% (Рис. 50.). Следует подчеркнуть, что для проведения вышеуказанных реакций требуется инертная атмосфера, поскольку присутствие воздуха может привести к частичному окислению Re(I) в Re(VII) [149]. В частности, при проведении реакции Py_3PS с [Re(CO)₅Br] в присутствии остаточного воздуха, в качестве побочного продукта наряду с основным [Re(Py₃PS)(CO)₃]Br (5) образовывался комплекс [Re(Py₃PS)(CO)₃]ReO₄ (6).

Как в случае фосфина Ру₃Р, так и в случае фосфинхалькогенидов Ру₃РО и Ру₃РЅ, реакция с [Re(CO)₅Br] идет через образование N,N'-хелатного продукта, который при данных условиях в случае фосфинхалькогенидов оказывается неустойчив и трансформируется в соответствующий скорпионат.

Скорпионаты были выделены в виде гидратов $4.2H_2O$, $5.2H_2O$ и $6.H_2O$, образование которых, вероятно, связано с присутствием следовых количеств влаги в используемых растворителях. Все эти соединения представляют собой устойчивые к воздействию воздуха порошки, хорошо растворимые в ДМФА и ДМСО. Комплексы **3** и **5** также растворимы в MeCN и CH₂Cl₂. Как следует из данных PCA и PФA (Puc. 51., Puc. 52.), полученный комплекс **3** представляет собой смесь двух химически идентичных полиморфов (иглы **3а** и призмы **3b**), в то время как соединения $4.2H_2O$ и $5.2H_2O$ представляют собой фазово-чистые образцы.



Рис. 51. Молекулярная структура **3** (а); структуры катионной части **4**·2H₂O (b), **5**·2H₂O (c) и **6**·H₂O (d) из данных PCA. Атомы H, противоионы и сольватные молекулы не указаны.



Рис. 52. Дифрактограммы смеси полиморфов 3.

Длины связей Re–N, Re–C, Re–Br, C–O и P–X лежат в диапазоне типичных значений для бромокарбонильных комплексов Re(I) (Таблица 52.) [7].

	3 a	3 b	$4 \cdot 2 H_2 O$	$5 \cdot 2H_2O$	6 ⋅H ₂ O
Р–Х			1.462(4)	1.915(1)	1.922(1)
	2.206(3)	2.202(3)	2.195(6)	2.198(3)	2.201(2)
N–Re	2.212(3)	2.218(3)	2.208(3)	2.199(3)	2.205(3)
			2.214(3)	2.207(3)	2.209(3)
	1.913(5)	1.907(4)	1.912(4)	1.920(4)	1.911(4)
C–Re	1.919(4)	1.908(4)	1.912(5)	1.923(4)	1.919(3)
	1.897(4)	1.897(3)	1.924(7)	1.930(4)	1.926(4)
	1.143(7)	1.150(5)	1.135(8)	1.140(6)	1.142(5)
C–O	1.144(5)	1.153(5)	1.139(6)	1.142(5)	1.146(4)
	1.157(5)	1.166(4)	1.145(6)	1.147(5)	1.150(4)

Таблица 52. Избранные длины связей комплексов, Å.

Все комплексы являются *гран*-изомерами. Центральный атом каждого комплекса находится в октаэдрическом окружении, образованном тремя углеродами карбонильных групп и, либо тремя азотами пиридильных колец $Py_3PX - в$ случае скорпионатов, либо двумя азотами пиридильных колец Py_3P и атомом брома – в случае **3**. Полиморфы **3а** и **3b**, несмотря на различную кристаллическую упаковку, структурно почти изоструктурны. N,N'-хелатный цикл принимает конформацию лодки, в котором атомы Re и P находятся вне плоскости @C₂N₂.

В целом, структура **3** напоминает структуру наиболее родственного комплекса [Re(Py₃P)(CO)₃(NO₃)] [145].

Скорпионаты содержат катионную часть $[\text{Re}(\text{Py}_3\text{PX})(\text{CO})_3]^+$ (X = O, S) и бромид или перренат противоионы. Структуры катионов (Рис. 51.) практически накладываются друг на друга, за исключением разной длины связей P–O и P–S. В катионах атом Re координируется лигандом Py₃PX и тремя CO-группами так, что трипод Re(CO)₃ и псевдо C₃-симметричные каркасы Py₃PX повернуты примерно на 60° относительно друг друга. Перренат-анион в **6**·H₂O имеют типичную тетраэдрическую структуру.

Данные анализа ИК и ТГА согласуются с рентгеновскими структурами синтезированных комплексов. Десольватация дигидратов 4·2H₂O и 5·2H₂O происходит при ≈80 °C (Рис. 53.). В отсутствие сольватных молекул комплексы 3–5 устойчивы к нагреву вплоть до 200 °C.



Рис. 53. ТГА и ДТГА **3–5**.

В ИК-спектрах $4.2H_2O$ и $5.2H_2O$ колебания v(O-H) молекул воды проявляются в виде широкой полосы при ≈ 3430 см⁻¹ (Рис. 54.).



Рис. 54. ИК-спектры комплексов.

Колебания СО-групп комплексов проявляются типичным набором интенсивных полос в районе 1896-2037 см⁻¹. Перренат-анион в **6**·H₂O проявляется в виде сильной полосы при 910 см⁻¹, обусловленной колебаниями Re–O [150].

Согласно данным ЯМР ¹H и ³¹Р{¹H} комплексы **3**–**5** в растворах сохраняют структуру, наблюдаемую в твердом состоянии. В частности, в спектре ЯМР ¹H **3** присутствует два набора сигналов пиридиновых колец (координированных и некоординированного), а в случае **4** и **5** по одному набору сигналов. В спектрах ³¹Р{¹H} имеется по одному синглету, со значением химических сдвигов, отличных от значений для свободных лигандов.

Чтобы понять природу и происхождение возбужденных состояний, ответственных за люминесценцию синтезированных комплексов, были выполнены DFT-расчеты катиона [Re(Py₃PO)(CO)₃]⁺ (PBE0/def2/TZVPPD[Re]/6-311G(d)). Оптимизированная структура основного состояния (S₀) этого катиона сопоставима со структурой, полученной из экспериментальных данных монокристального PCA (Puc. 55.a.).



Рис. 55. Наложенные структуры (расчетная геометрия S₀ и экспериментально полученная из данных PCA) катиона [Re(Py₃PO)(CO)₃]⁺ (a), наложенные структуры (расчетная геометрия S₀ и расчетная геометрия T₁) катиона [Re(Py₃PO)(CO)₃]⁺ (b), распределение спиновой плотности в расчетном T₁ состоянии катиона [Re(Py₃PO)(CO)₃]⁺ (c).

НОМО, НОМО–1 и НОМО–2 состояния S_0 в значительной степени обусловлены dорбиталями атома рения и p-орбиталями кислородов, тогда как низколежащие LUMO в основном расположены на π -орбиталях пиридиновых колец (Рис. 56.).



Рис. 56. Три НОМО и три LUMO рассчитанного состояния $S_0 [Re(Py_3PO)(CO)_3]^+$ (iso-value = 0.045).

Смоделированный спектр TD-DFT катиона [Re(Py₃PO)(CO)₃]⁺ хорошо согласуется в MLCT-области с экспериментальными спектрами электронного поглощения как исходного комплекса **4**, так и родственных комплексов **5** и **6** (Рис. 57.).



Рис. 57. ЭСП скорпионатов (MeCN, 300 K) и смоделированный ЭСП [Re(Py₃PO)(CO)₃]⁺. Серые полосы отражают положение и силу осциллятора электронных переходов.

Как следует из расчетов TD-DFT, поглощение в низкоэнергетической области (300–360 нм) в основном связано с переходами переноса заряда от металлического центра и кислородов СО-групп к пиридильному лиганду, то есть ³(M + CO)LCT [Re(CO)₃→Py₃PO].

103

Поглощение в области менее 270 нм относятся к лиганд-центрированным π - π * переходам. Такая картина поглощения характерна для трикарбонильных комплексов Re(I) с иминовыми лигандами [7, 151].

Также было вычислено низшее триплетное возбужденное состояние (T₁), поскольку это состояние предположительно отвечает за наблюдаемую люминесценцию. Оптимизированная структура T₁ схожа с геометрией S₀ (Puc. 55.b.). Карта распределения спинов для структуры T₁ показывает, что избыток α -электронов в основном сосредоточен на фрагменте Re(CO)₃, а β -электроны делокализуются на пиридиновом кольце (Puc. 55.c.). Следовательно, возбужденное состояние, ответственное за люминесценцию скорпионатов, имеет природу ³(M + CO)LCT.

При комнатной температуре комплексы **3–5** не проявляют видимого излучения в растворе. В твердой фазе **3–5** обладают слабой фотолюминесценцией с квантовой эффективностью 0.5% (Рис. 58., Таблица 53.).



Рис. 58. Температурозависимые спектры возбуждения и излучения комплексов 3-6.

Комплекс	λет, нм (300 К)	λет, нм (77 К)	φ, % (300 K)	τ, мкс (300 К)
3 ^a	540	462	0.5	22
$4 \cdot 2H_2O 2^b$	490	450	0.5	42
5·2H ₂ O 3 ^b	490	455	0.5	35
6 ⋅H ₂ O ^c	505	d	12.4	d

Таблица 53. Люминесцентные характеристики твердых комплексов (а – λ_{ex} = 385 нм; b – λ_{ex} = 360 нм; с – λ_{ex} = 410 нм; d – деградация комплекса в процессе измерений).

При 300 К излучение комплексов представлено широкими полосами, с максимумами 540 нм для молекулярного **3** и 490 нм для $4.2H_2O$ и $5.2H_2O$. Стоксовы сдвиги между максимумами возбуждения и излучения данных соединений составляют 5870–6620 см⁻¹, а времена жизни возбужденных состояний лежат в диапазоне 22–42 мкс. В отличие от вышеуказанных комплексов, содержащий перренат-анион аналог, характеризуется гораздо более высокими квантовыми характеристиками. Однако данный скорпионат чувствителен к ультрафиолетовому излучению и разлагается во время фотофизических измерений. Тем не менее, профиль излучению и разлагается во время фотофизических измерений. Тем не менее, профиль излучения $6 \cdot H_2O$, который был зарегистрирован при 300 К, согласуется с профилем родственного $5 \cdot 2H_2O$, что подразумевает аналогичную природу излучения. При понижении температуры с 300 до 77 К интенсивность излучения комплексов сильно возрастает. Максимумы излучения при этом смещаются батохромно на 78 нм для 3 и на 35-40 нм для $4 \cdot 2H_2O$ и $5 \cdot 2H_2O$. Эти спектральные изменения хорошо коррелируют с наблюдаемой невооруженным глазом термохромной люминесценцией (Рис. 59.).



Рис. 59. Фотолюминесценция комплексов **3–6** при 300 К и 77 К под действием УФ-излучения (365 нм).

При переходе от 300 до 77 К цвет излучения **3** меняется от желто-зеленого до синего, а **4**·2H₂O и **5**·2H₂O меняют свое излучение визуально одинаково с бледно-зеленого на ярко-

бирюзовое. Люминесценция 6·H₂O при охлаждении усиливается, цветность эмиссии при этом сохраняется.

Дополнительно были изучены окислительно-восстановительные свойства соединений **3–5**, а также исходных лигандов Ру₃Р, Ру₃РО и Ру₃РS с помощью циклической вольтамперометрии в растворе (Таблица 54.).

Таблица 54. Окислительно-восстановительные потенциалы из данных ЦВА для комплексов 3–5 и пролигандов Ру₃Р, Ру₃РО и Ру₃РS в MeCN (а – E, V относительно Ag/AgCl; b – потенциалы измерены при 100 мBc⁻¹; c – $\Delta E = |E_a - E_c|$).

Комплекс	Окисление ^[b]	Восстановление ^[b]
3	$E_a(1) = 1.52,$ $E_{1/2}(2) = 1.93 (\Delta E^{[c]} = 0.07)$	$E_{c}(1) = -1.80$
4	$E_a(1) = 0.80,$ $E_a(2) = 1.17, E_{1/2}(3) = 1.91 (\Delta E^{[c]} = 0.08)$	$E_{1/2}(1) = -1.27 \ (\Delta E^{[c]} = 0.08), E_{1/2}(2) = -1.56 \ (\Delta E^{[c]} = 0.06), E_{1/2}(3) = -1.91 \ (\Delta E^{[c]} = 0.09)$
5	$E_{a}(1) = 0.79, E_{a}(2) = 1.12, E_{a}(3) = 1.50,$ $E_{1/2}(4) = 1.91 (\Delta E^{[c]} = 0.08)$	$E_{1/2}(1) = -1.23 \ (\Delta E^{[c]} = 0.10), E_{1/2}(2) = -1.53 \ (\Delta E^{[c]} = 0.06), E_{1/2}(3) = -1.90 \ (\Delta E^{[c]} = 0.08)$
Py ₃ P	$E_a(1) = 1.48$	$E_{c}(1) = -2.34$
Py ₃ PO	_	$E_{c}(1) = -2.17$
Py ₃ PS	$E_a(1) = 1.90$	$E_{c}(1) = -2.12$

Исходные пролиганды Ру₃Р, Ру₃РО и Ру₃РЅ восстанавливаются при потенциалах ниже -2 В: -2.34 В, -2.17 В и -2.12 В соответственно, что соотносится с л-акцепторными свойствами. В то же время Py_3P окисляется легче ($E_a = 1.48$ B), чем $Py_3P = S$ ($E_a = 1.90$ B), а соответствующий пик окисления не наблюдается для РузРО. Как процессы окисления, так и восстановления полностью необратимы, пики повторного восстановления и повторного окисления отсутствуют. Для комплексов 4 и 5 была обнаружена серия из трех обратимых процессов восстановления в области до -2 В. Однако эти процессы не являются полностью обратимыми (квази-обратимыми), поскольку соотношение между катодным и анодным пиковыми токами отличается от 1. Это может указывать на плохую стабильность восстановленных частиц. Для комплекса 3 обнаружен только один необратимый процесс восстановления при -1.80 В. Наблюдается несколько процессов окисления до 2 В. Один из них является квазиобратимым и проявляется при напряжении около 1.9 В для всех трех соединений. Этот процесс, по всей видимости, связан с окислением рения, что согласуется с рений-центрированной природой НОМО согласно расчетам DFT. Предыдущие два необратимых процесса окисления в 4 ($E_a = 0.80$ и 1.17 В) и 5 ($E_a = 0.79$ и 1.12 В), вероятно, относятся к окислению бромид-иона внешней сферы. Аналогичные пики отсутствуют для

молекулярного **3**. Пик при 1.52 В для **3** может быть отнесен к окислению лиганда, поскольку окисление свободного лиганда Ру₃Р происходит при 1.48 В.

Таким образом, была синтезирована и изучена серия люминесцентных комплексов Re(I) на основе трис(2-пиридил)фосфина (Py₃P) и его халькогенидов (Py₃PO и Py₃PS). Реакция [Re(CO)₅Br] с Py₃P приводит к получению нейтрального комплекса [Re(N,N'-Py₃P)(CO)₃Br], выделенного в виде смеси двух полиморфов. Лиганды Py₃PX (X = O или S) в аналогичных условиях дают катионные скорпионаты типа [Re(N,N',N"-Py₃PX)(CO)₃]Br.

При 300 К твердые соединения проявляют слабую фосфоресценцию с квантовыми выходами 0.5%, временами жизни 22–42 мкс и максимумами излучения 490–540 нм. Комплексы характеризуются ярко выраженным термохромизмом фотолюминесценции – охлаждение от 300 К до 77 К приводит к увеличению интенсивности излучения и смещению максимума полосы эмиссии в высокоэнергетическую область на 35–78 нм. Согласно расчетам DFT, возбужденное состояние, ответственное за люминесценцию, имеет природу ${}^{3}(M + L')LCT$ (L = Py₃PX, L' = CO). Следует подчеркнуть, что [Re(N,N',N"-Py₃PX)(CO)₃]⁺, по всей видимости, являются первыми представителями фотоэмиссионных скорпионатов на основе Re(I).

3.3. Трикарбонильные комплексы рения(I) с phen- Cl_8

Классические комплексы Re(I) состава $[Re(N^N)(CO)_3L]^{0/+}$, где N^N – дииминовый лиганд, а X – монодентатный вспомогательный лиганд, привлекают все большее внимание благодаря способности к яркой фосфоресценции в сочетании с повышенной устойчивостью, простотой синтеза и биосовместимостью. Эти преимущества делают позволяют рассматривать данные соединения в качестве перспективных агентов для биовизуализации и фотодинамической терапии рака [152–156], люминесцентных датчиков [157–160], фотосенсибилизаторов для солнечных батарей [161–165], и эмиттеров в OLED устройствах [166–170]. Более того, комплексы [Re(N^N)(CO)_3L]^{0/+} были предложены в качестве эффективных фотоактивных материалов для специфичной доставки CO к биологическим мишеням [171–175], а также как фотокатализаторы для селективного восстановления CO₂ в CO [176, 177].

Для биомедицинских применений особый интерес представляют комплексы Re(I), излучающие в окне оптической прозрачности биологических тканей, т.е. в глубоко-красной или ближней ИК-области. Большинство комплексов [Re(N^N)(CO)₃L]^{0/+} возбуждается в синей области спектра, а их MLCT-люминесценция проявляется в оранжевом диапазоне [5, 178, 179]. Один из магистральных путей смещения профилей возбуждения и излучения

комплексов $[\text{Re}(N^N)(\text{CO})_3\text{L}]^{0/+}$ в длинноволновую область состоит в увеличении π акцепторной силы дииминовых лигандов, например, путем введения электроноакцепторных заместителей [31, 32, 34, 36, 52, 180]. Однако, на данный момент, количество комплексов $[\text{Re}(N^N)(\text{CO})_3\text{L}]^{0/+}$ с максимумом излучения выше 700 нм в растворе ограничено [19, 181–187].

В данной части работы предпринята разработка новых комплексов Re(I), поглощение и излучение которых находится в зоне прозрачности биологических тканей [188]. С этой целью был использован перспективный сильно *π*-акцепторный малоизученный лиганд – перхлор-1,10-фенантролин (phen-Cl₈). Вспомогательная настройка фотофизических характеристик производилась путем вариации вспомогательного лиганда L.

Найдено, что независимо от соотношения реагентов взаимодействие исходных [Re(CO)₅Br] и phen-Cl₈ в кипящем толуоле приводит к образованию [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br] (7), выделенного с выходом 93% (Рис. 60.).



Рис. 60. Синтез комплексов 7-9.

Попытки дополнительной замены двух солигандов на еще один дииминовый фрагмент путем обработки избытком phen-Cl₈ не увенчались успехом: реакция не проходила ни в расплаве, ни в присутствии 2 эквивалентов Me₃NO в кипящем толуоле.

На следующем этапе с целью модификации вспомогательного лиганда комплекс 7 был обработан AgOTf. В зависимости от растворителя реакция протекала по пути образования разных продуктов. Так в слабокоординирующемся CH₂Cl₂ образовывался нейтральный комплекс [Re(phen-Cl₈)(CO)₃OTf] (8) с выходом 92%. При проведении реакции в MeCN
молекула растворителя входила в координационную сферу рения с образованием катионного комплекса [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf (9) с выходом 43%. Комплексы были выделены в виде сольватов 7·CH₂Cl₂ и 9·MeCN, молекулярный 8 был выделен без сольватных молекул. Структуры соединений показаны на рисунке (Рис. 61.).



Рис. 61. Структуры комплексов 7–9 из данных РСА. Атомы Н, противоионы и сольватные молекулы не указаны.

Межатомные расстояния и углы вокруг атома Re лежат в области типичных значений для комплексов типа [Re(N^N)(CO)₃X]^{0/+} (Таблица 55.).

	$7 \cdot CH_2Cl_2$	8	9·MeCN
Do N	2.205(2)	2.201(2)	2.208(3)
KC-IN	2.215(2)	2.201(2)	2.218(3)
Re–X*	2.6148(4)	2.2004(18)	2.137(4)
	1.909(3)	1.895(3)	1.917(5)
Re–C	1.928(3)	1.912(3)	1.920(5)
	1.937(4)	1.918(3)	1.914(5)
	1.091(4)	1.149(3)	1.142(6)
C–O	1.146(4)	1.143(3)	1.150(6)
	1.143(4)	1.149(4)	1.138(6)

Таблица 55. Избранные длины связей комплексов 7–9 (* X, соответственно, Br; O; N), Å.

Полученные комплексы представляют собой *гран*-изомеры, в которых металлический центр хелатирован двумя азотами phen-Cl₈, координирует три молекулы CO, а донорный атом (Br, O или N) вспомогательного лиганда (Br, OTf или MeCN) завершает октаэдрическую оболочку вокруг атома Re. Атом Re лежит вне плоскости @C₂N₂ на расстоянии 0.60–0.82 Å. Каркас phen-Cl₈ значительно изогнут: его бензольная часть имеет форму лодки, а пиридильные кольца изогнуты навстречу друг другу с межплоскостным углом 24–30 ° (Рис. 61.). Образованная таким образом линзоподобная структура лиганда

отогнута в сторону от вспомогательных лигандов Br и OTf, и, напротив, вогнута по направлению к лиганду MeCN в соответствующих комплексах. Примечательно, что свободная молекула phen-Cl₈ имеет слегка изогнутую структуру, как и в [Ag(phen-Cl₈)₂]PF₆ [189, 190] и [Cu(phen-Cl₈)₂]BF₄ [112], в то время как [Hg(phen-Cl₈)Cl₂] [189] и [Cu₂X₂(phen-Cl₈)₂] [190] характеризуются заметным изгибом этого лиганда. Следовательно, присутствие лигандов CO и L у атома Re в значительной степени приводит к сильному изгибу скелета phen-Cl₈, а не изначальное отталкивание между неподеленными парами атомов Cl. Также стоит отметить, что геометрия лигандов phen в H-аналогах полученных комплексов ([Re(phen)(CO)₃Cl] [191], [Re(phen)(CO)₃OTf] и [Re(phen)(CO)₃(MeCN)]OTf [26]) близка к плоской. В кристаллической упаковке молекулярные частицы 7–9 связаны вместе в трехмерную супрамолекулярную сеть посредством коротких контактов Cl…C и Cl…Cl типично для комплексов, полученных на основе phen-Cl₈ [112, 189, 190].

Полученные комплексы представляют собой устойчивые к воздействию воздуха порошки, умеренно растворимые в CH₂Cl₂ (7 и 8) и MeCN (9). Их фазовая чистота была подтверждена данными РФА и элементного анализа. Данные ТГА также согласуются с приведенной формулой (Рис. 62.).



Рис. 62. ТГА и ДТГА комплексов 7-9.

Так в случае 7·CH₂Cl₂ потеря сольватной молекулы происходит при 140-150 °C. Потеря координированной и сольватной молекул MeCN в 9·MeCN происходит в две почти неразделенные стадии в диапазоне 120-160 °C. Соединения 7 и 8, в отсутствие сольватных молекул, термически стабильны до 280 °C.

ИК-спектры данных комплексов отображают специфическую картину колебаний лигандов phen-Cl₈, а также по три интенсивные полосы в районе 1925–2045 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям СО (Рис. 63.).



В сравнении с нехлорированными аналогами, полосы v(C=O) сдвинуты в область более высоких волновых чисел на ≈ 20 см⁻¹ [26, 38], что свидетельствует о более низкой электронной плотности на атоме Re(I) в полученных комплексах. ИК-спектры 8 и 9·MeCN имеют дополнительные полосы, принадлежащие группам OTf (1125–1275 см⁻¹), а также полосы от координированных и сольватных молекул MeCN в спектрах 9·MeCN (2441, 2521

 cm^{-1}).

С целью исследования электронной структуры и ответственных за люминесценцию электронных переходов в комплексах, были выполнены DFT и TD-DFT расчеты для 7. Его основное (S₀) и низшее триплетное (T₁) состояния были полностью оптимизированы с использованием функционалов B3LYP, BP86 и PBE0 в сочетании с базисными наборами def2-TZVP, def2-SVP и def2-TZVPPD[Re,Br]//6-311G(d)[C,N,O,Cl]. Расчеты всеми перечисленными методами характеризуются согласованностью оптимизированных геометрий S₀ с экспериментально полученной структурой из данных PCA (Puc. 64.a.).



Рис. 64. Наложенные структуры (расчетная геометрия S₀ и экспериментально полученная из данных PCA) 7 (а), наложенные структуры (расчетная геометрия S₀ и расчетная геометрия T₁) 7 (b), распределение спиновой плотности в расчетном T₁ состоянии 7 (c). PBE0//def2-TZVP.

В S₀ состоянии HOMO-4 – HOMO в основном представлены d-орбиталями Re и неподеленными парами атомов Br и O, в то время как LUMO – LUMO+4 сосредоточены на π^* -орбиталях phen-Cl₈ (Puc. 65.). Геометрия состояния T₁ заметно отличается от геометрии состояния S₀ (Puc. 64.b.), что подразумевает значительный вклад безызлучательного распада при релаксации фотовозбужденного состояния T₁. Среди вычислительных методов PBE0/def2-TZVP обеспечивает наилучшее соответствие между рассчитанной разностью энергий $\Delta E(T_1-S_0)$, равной 732 нм, и экспериментальным значением λ_{em} , равным 730 нм (Таблица 56.).







Рис. 65. Шесть HOMO и шесть LUMO рассчитанного состояния S₀ 7 (iso-value = 0.045, PBE0//def2-TZVP).

Таблица 56. Рассчитанные величины энергий оптимизированных состояний S₀ и T₁ 7 различными методами DFT.

DFT method	ΔE_{ST} , a.u.	ΔE_{ST} , эВ	ΔE_{ST} , cm ⁻¹	ΔE_{ST} , нм
B3LYP//def2-TZVP	0.061	1.671	13475.44	742
BP86//def2-SVP	0.059	1.596	12875.33	777
BP86//def2-TZVP	0.059	1.603	12929.45	773
PBE0//def2-TZVP	0.062	1.693	13653.43	732
PBE0//def2-TZVPPD[Re,Br]//6-11G(d)	0.060	1.633	13170.63	759

113

В состоянии T₁, спиновая плотность в основном локализована на фрагментах $Re(CO)_3Br$ и phen-Cl₈ (Puc. 64.c.), что указывает на (M+X)LCT-характер (X = CO + Br) возбужденного состояния, характерного для [Re(N^N)(CO)_3X]^{0/+} комплексов.

Спектры электронного поглощения 7–9 в растворе CH₂Cl₂ содержат интенсивные полосы поглощения (ILCT) ниже 350 нм наряду с малоинтенсивными полосами (MLCT) около 425 нм (Рис. 66.).



Рис. 66. ЭСП комплексов 7–9 и свободного лиганда phen-Cl₈ (CH₂Cl₂, 300 K).

Полосы электронного поглощения растворов комплексов в области MLCT батохромно сдвинуты относительно нехлорированных аналогов на 60-80 нм из-за повышенной π -акцепторной силы лиганда phen-Cl₈ [26, 36, 38].

Согласно расчетам TD-DFT//PBE0/def2-TZVP полоса поглощения низкой энергии 7 (400-500 нм) в значительной степени связана с переходами (M+X)LCT, в то время как поглощение более высокой энергии обусловлено смешанными (M+X)LCT и ILCT переходами (Рис. 67.).



Рис. 67. Экспериментальный ЭСП 7 (MeCN, 300 K) и смоделированный ЭСП 7 (пунктирная линия). Вертикальные полосы отражают положение и силу осциллятора электронных переходов.

Таким образом, учитывая структурное и спектральное сходство в серии комплексов с phen-Cl₈, данные DFT и TD-DFT предсказывают, что излучающее возбужденное состояние T_1 имеет природу ³(M+X)LCT.

При температуре окружающей среды под действием УФ-облучения твердые образцы 7– 9 демонстрируют красную, оранжево-красную и желтую фотолюминесценцию (Рис. 68.).



Рис. 68. Температурозависимые спектры возбуждения и излучения комплексов 7–9 (λ_{ex} = 425 нм, λ_{em} = 685 нм для 7·CH₂Cl₂; λ_{em} = 590 нм для 8 и 9·MeCN).

Спектры фотолюминесценции комплексов 7–9 при 300 К содержат широкие бесструктурные полосы. Максимумы излучения этих полос находятся на 685, 632, и 585 нм соответственно, что хорошо соотносится с видимой невооруженным глазом цветностью эмиссии. Спектры возбуждения представляют собой широкие полосы от коротковолновой области вплоть до 650 нм, что позволяет возбуждать эти комплексы во всем видимом диапазоне. Следует отметить, что край возбуждения $7 \cdot CH_2Cl_2$ смещен в красную область на ~180 нм в сравнении с [Re(phen)(CO)₃Br] [38]. При 300 К квантовая эффективность полученных комплексов, составляющая 1–2 %, сравнима с таковой для нехлорированных аналогов [7, 38]. Времена жизни фотолюминесценции исследованных соединений при 300 К лежат в пределах 0.7–14.6 мкс, что указывает на триплетный характер наблюдаемого излучения. Нехлорированные аналоги имеют времена жизни излучения того же порядка. При понижении температуры с 300 до 77 К интенсивность полос фотолюминесценции увеличивается, что также заметно невооруженным глазом (Рис. 69.).





При этом максимумы излучения смещаются гипсохромно на 10 нм и 12 нм в случае молекулярных комплексов 7·CH₂Cl₂ и **8**, тогда как 9·MeCN демонстрируют батохромное смещение максимума эмиссии на 3 нм. При переходе от 300 К до 77 К время жизни люминесценции 7·CH₂Cl₂ увеличивается в 2 раза, тогда как времена жизни **8** и 9·MeCN увеличиваются в 14 и 27 раз соответственно (Таблица 57.).

Таблица 57. Фотофизические характеристики твердых комплексов ($\lambda_{ex} = 425$ нм, $a - \phi$ 7·CH₂Cl₂ измерен при $\lambda_{ex} = 500$ нм).

	$7 \cdot CH_2Cl_2$		8		9·MeCN	
	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K
λem, HM	685	675	632	620	585	588
τ, мкс	0.7	1.3	10.5	140	14.6	400
φ, %	1 ^a	_	2	_	2	_

В растворах MeCN комплексы характеризуются менее интенсивной эмиссией. Времена жизни и квантовые выходы люминесценции растворов не удалось зарегистрировать из-за слабой интенсивности излучения. Профили излучения соединений 7–9 также проявляются в виде широких полос, максимумы которых, составляют 730, 663 и 663 нм (Рис. 70.), соответственно, и значительно смещены в длинноволновую область по сравнению с эмиссией в твердом состоянии (Таблица 58.).



Рис. 70. Спектры эмиссии комплексов 7–9 в MeCN ($\lambda_{ex} = 320$ нм, 300 K).

Таблица 58. Сравнение люминесцентных характеристик полученных комплексов с их нехлорированными аналогами (300 K, а – в растворе; b – в твердом виде).

Комплекс	λ _{ет} , нм (твердый)	λет, нм (раствор)	φ, %
$[\text{Re(phen)(CO)}_3\text{Br}]$ [38]	527	554	1.5 ^a
$[\text{Re(phen-Cl_8)(CO)_3Br}] (7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$	685	730	1 ^b
[Re(phen)(CO) ₃ OTf] [26]	_	570	_
$[Re(phen-Cl_8)(CO)_3OTf] (8)$	632	-	2 ^b
[Re(phen)(CO) ₃ (MeCN)]OTf [26]	_	532	_
$[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3(\text{MeCN})]\text{OTf}(9\cdot\text{MeCN})$	585	663	2 ^b

Идентичность профилей излучения [Re(phen-Cl₈)(CO)₃OTf] и [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf·MeCN указывает на то, что молекулярный комплекс полностью преобразуется в катионный в растворе MeCN.

Сопоставление максимумов излучения изучаемых соединений с их нехлорированными аналогами ясно показывает значительный эффект перхлорирования дииминового лиганда. Как в твердом состоянии, так и в растворах эмиссия ощутимо сдвинута в красную область. В частности, переход от [Re(phen)(CO)₃Br] к [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br] (7) приводит к сдвигу максимума излучения на 186 нм в растворе и 158 нм в твердом состоянии, в то время как квантовые выходы данных комплексов почти одинаковы. Столь же впечатляющее красное

смещение излучения на 131 нм в растворе наблюдается и для катионного комплекса. Твердый молекулярный комплекс **8** демонстрирует батохромный сдвиг на 62 нм по отношению к раствору [Re(phen)(CO)₃OTf]. Следовательно, относительно твердого [Re(phen)(CO)₃OTf], батохромный сдвиг, по всей видимости, был бы еще сильнее.

Как было указано выше, сильный батохромный сдвиг также наблюдается и для спектров возбуждения и электронного поглощения.

Следует подчеркнуть, что введение только одного электроноакцепторного заместителя (например, CO₂Et, NO₂, CN, Cl) в phen или 2,2'-bpy приводит к гораздо меньшему красному смещению профиля излучения [32, 34, 36, 41, 52, 192].

Дополнительно были изучены электрохимические свойства синтезированных соединений. Известно, что комплексы типа [Re(N^N)(CO)₃X] (X = Cl, Br) подвергаются двум одноэлектронным восстановлениям в диапазоне $-1.4 \div -1.8$ В относительно SCE [36, 193, 194]. Первое восстановление является обратимым и соответствует восстановлению дииминового лиганда, в то время как второй окислительно-восстановительный процесс необратим и относится к переходу Re(I)/Re(0).

ЦВА раствора CH₂Cl₂ 7 содержит два последовательных процесса восстановления при - 0.55 и -1.15 В по сравнению с Ag/AgCl (Рис. 71.).



Рис. 71. Кривые ЦВА комплексов в растворе CH₂Cl₂ (100 мВс⁻¹) 7 – красный, 8 – зеленый 9 – синий.

Первый процесс является квазиобратимым, второй необратимым. Эти процессы значительно смещены анодно по сравнению с $[\text{Re}(N^N)(\text{CO})_3\text{X}]$, что вызвано более сильным π -акцепторным характером phen-Cl₈ по сравнению с phen и bpy аналогами. В частности, первый процесс восстановления для $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ при -0.91 В относительно SCE [38]. Процесс восстановления 7 сопровождается удалением иона Br⁻, что приводит к появлению пика при 1.26 В на анодной кривой, что характерно для окисления Br⁻. Этот анодный пик отсутствует на кривой ЦВА при сканировании в диапазоне от 0 до 2 В. Примечательно, что комплекс 7 также проявляет квази-обратимое окисление при 1.64 В. Этот процесс, по всей видимости, относится к окислению Re(I), принимая во внимание металлоцентрическую природу HOMO. Окисление Re(I)/Re(II) [Re(phen)(CO)_3Br] расположено в 1.81 В относительно SCE [38].

Комплексы 8 и 9 демонстрируют сходное окислительно-восстановительное поведение, выраженное квазиобратимым восстановлением при -0.46 В и -0.39 В соответственно (по сравнению с Ag/AgCl), а также дальнейшим необратимым восстановлением при -1.05 В по сравнению с Ag/AgCl для обоих комплексов. В анодной области необратимое окисление наблюдается при 1.67 В для 8 и 0.94 и 1.64 В для 9.

Таким образом, в этой части работы была продемонстрирована перспективность перхлорирования как варианта модификации дииминовых лигандов для изменения излучения классических комплексов [Re(N^N)(CO)₃X]^{0/+} вплоть до глубоко-красного и ближнего ИК.

Обнаружено, что профили излучения, возбуждения и поглощения комплексов [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br], [Re(phen-Cl₈)(CO)₃OTf] и [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf сильно смещены в длинноволновую область по сравнению с родственными комплексами на основе phen. В частности, при переходе от [Re(phen)(CO)₃Br] к [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br] максимум излучения смещается от 527 до 685 нм ($\Delta E_{em} = 0.543$ эВ) в твердом состоянии и от 554 до 730 нм ($\Delta E_{em} = 0.539$ эВ) в растворе, в то время как квантовая эффективность излучения данных комплексов сопоставима. Температурозависимые спектральные исследования в сочетании с расчетами DFT позволяют отнести наблюдаемую люминесценцию комплексов [Re(phen-Cl₈)(CO)₃X]^{0/+} к ³(M+X)LCT-типу (X = CO + L').

Следует отметить, что такое выраженное красное смещение вряд ли достижимо при общепринятом введении единственного электроноакцепторного заместителя в остов дииминового лиганда.

3.4. Комплексы [Cu(phen-Cl₈)(P^P)]PF₆ (P^P – 2 PPh₃, DPEphos и Xantphos)

Согласно принятой в 2015 году программе ООН по целям устойчивого развития, актуальной задачей является разработка новых дешевых и энергоэффективных источников света [195]. В этой связи пристальное внимание уделяется развитию передовых технологий в области OLED устройств, сконструированных на основе комплексов распространенных в земной коре металлов [66, 196]. Одним из наиболее перспективных металлов для построения таких люминесцентных комплексов является медь [197]. В последние годы наблюдается взрывной рост числа работ, посвященных люминесценции гетеролептических диимин-дифосфиновых комплексов Cu(I) состава [Cu(N^N)(P^P)]^{+/0}, где N^N и P^P – дииминовый и дифосфиновый лиганды соответственно [74]. Благодаря широким возможностям структурных и электронных модификаций как дииминового [77, 92], так и дифосфинового лигандов [97, 99], представители этого класса соединений характеризуются эмиссией в широком спектральном окне (400–900 нм), а также высокой квантовой эффективностью, кинетической и фотолитической стабильностью. Более того, тонкая настройка фотофизических свойств возможна также и за счет варьирования противоиона [105].

Известно, что повышение температуры пагубно сказывается на квантовой эффективности OLED из-за увеличения доли безызлучательного распада в эволюции возбужденного состояния за счет тепловых колебаний [198–200]. Одним из магистральных энергоэффективности является использование путей повышения в качестве светоизлучающего материала комплексов [Cu(N^N)(P^P)]^{+/0}, проявляющих ТАЗФ при комнатной температуре [69, 201, 202]. Такие вещества могут иметь максимально возможную квантовую эффективность (100%) и, таким образом, являются перспективной основой для OLED устройств третьего поколения (TADF OLED) [203]. Однако, несмотря на то, что первые исследования люминесценции [Cu(N^N)(P^P)]^{+/0} начались в 80-х годах эмиссии таких комплексов и их способность проявлять [57], термохромизм высокоэффективную ТАЗФ при комнатной температуре сравнительно мало изучены.

В данной работе нами была получена серия комплексов состава [Cu(phen-Cl₈)(P^P)]PF₆ (**10–12**), где P^P – 2 PPh₃ (**10**), DPEphos (**11**), Xantphos (**12**) [204]. Синтетическая процедура заключалась в перемешивании эквимолярных количеств исходного [Cu(MeCN)₄]PF₆, совместно с phen-Cl₈ и фосфином в растворе CH₂Cl₂ в течение 1 часа при комнатной температуре (Puc. 72., Таблица 59.).

Обнаружено, что взаимодействие эквимолярных количеств $[Cu(MeCN)_4]PF_6$, phen-Cl₈ и P^P в среде CH₂Cl₂ (23 °C, 1 ч) селективно приводит к образованию целевых соединений (Puc. 72.). Поликристаллические образцы комплексов **10**, **11**·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O, **12**·2CH₂Cl₂

были получены путем добавления по каплям Et₂O к реакционной массе с выходами 92–97 %. Кристаллы **11**, пригодные для PCA, были дополнительно получены путем вакуумирования нагретого до 80 °C **11**·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O в течение 1 часа.



Рис. 72. Синтез комплексов 10-12.

Таблица 5	9. П	лученные комплексы	10-	-12.
-----------	------	--------------------	-----	------

Комплекс	P^P	R ₁	R ₂	φ, %
10	2 PPh ₃	2 H	2 H	97
$11 \cdot 0.5 CH_2 Cl_2 \cdot 0.5 Et_2 O$	DPEphos	0	2 H	92
$12 \cdot 2 CH_2 Cl_2$	Xantphos	0	CMe ₂	93

Полученные комплексы представляют собой устойчивые на воздухе твердые вещества, хорошо растворимые в CH₂Cl₂, умеренно в Me₂CO, CHCl₃, MeCN. Структуры катионной части комплексов **10–12** представлены на рисунке (Рис. 73.).



Рис. 73. Структуры комплексов **10–12**. Атомы Н, противоионы и сольватные молекулы не указаны.

Координационным полиэдром комплексов является искаженный тетраэдр, образованный донорными атомами азота и фосфора лигандов phen-Cl₈ и P^P соответственно. Длины связей Cu–N и Cu–P лежат в пределах типичных значений и почти совпадают с нехлорированными аналогами (Таблица 60.) [205, 206].

Комплекс	10	11.0.50	$CH_2Cl_2 \cdot ($	$0.5Et_2O$	11			$12 \cdot 2CH_2Cl_2$		
Т, К	200	86	150	298	86	150	298	200		
Cu–N	2.128	2.119	2.123	2.138	2.108	2.117	2.126	2.153		
Cu–P	2.273	2.260	2.262	2.270	2.262	2.265	2.269	2.283		
Cu–O	_	3.163	3.159	3.149	3.197	3.193	3.167	3.138		
$Cu-P(PF_6)$	6.403	5.543	5.574	5.661	5.512	5.551	5.646	5.697		
$Cu-(a)C_2N_2$	0.394	0.568	0.574	0.607	0.524	0.520	0.559	0.388		

Таблица 60. Усредненные избранные длины связей 10-12, Å.

Углы N–Cu–N лежат в диапазоне 75–77 °, что малохарактерно для комплексов [Cu(N^N)(P^P)]⁺, углы которых составляют 80° с незначительными вариациями ввиду жесткости фрагмента @C₂N₂ (Таблица 61.) [74, 205, 206].

Таблица 61. Усредненные избранные углы (°) и геометрические факторы 10-12.

Комплекс	10	11.0.50	$CH_2Cl_2 \cdot ($).5Et ₂ O	11			$12 \cdot 2 CH_2 Cl_2$
Т, К	200	86	150	298	86	150	298	200
N-Cu-N	75.4	76.6	76.3	75.8	76.7	76.8	76.3	75.9
P–Cu–P	126.8	111.7	111.9	112.3	111.5	111.7	112.6	119.3
C-N-N-C	-6.8	0.5	0.9	-0.5	-2.1	-3.5	-3.4	-1.7
Py/Py	8.6	13.3	13.4	13.9	13.2	13.5	14.0	17.2
$ au_4$	0.810	0.805	0.807	0.810	0.820	0.822	0.830	0.799
τ'_4	0.843	0.838	0.839	0.842	0.844	0.847	0.855	0.820

Углы Р–Си–Р составляют 112–127 °. В случае соединения **10** угол Р–Си–Р больше, чем у нехлорированного аналога на 11°.

Пролиганд phen-Cl₈ в несвязанном виде представляет собой слегка изогнутую симметричную относительно центральной плоскости бензольного кольца молекулу. При координации к иону меди наблюдается искажение геометрии лиганда. В случае **10**, аналогично [Cu(phen)(PPh₃)₂]NO₃·1.5EtOH, имеет место нарушение симметрии phen-Cl₈ путем скручивания вдоль оси, параллельной прямой N1-N2, что приводит к отклонению торсионного угла от почти нулевого значения до 7°. Пиридильные кольца при этом оказываются под углом 9° относительно друг друга.

В случае 11, 11·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O и 12 координированный лиганд, сохраняя симметрию, принимает форму собирающей линзы, за исключением двух атомов хлора центрального бензольного кольца, отклоняющихся в противоположную сторону. Пиридильные кольца лиганда выгнуты навстречу друг другу с межплоскостными углами 14° для 11 и $11\cdot0.5$ CH₂Cl₂·0.5Et₂O и 17° для 12, что примерно в 2 и 3 раза больше, чем у некоординированного пролиганда. Бензольное кольцо phen-Cl₈ при этом напоминает по форме циклогексан в конформации «лодка».

Подобные деформации лиганда phen-Cl₈ наблюдались paнee в данной paботе – [Re(phen-Cl₈)(CO)₃X]^{0/+} (X = Br⁻, CF₃SO₃⁻, MeCN) [188], а также в комплексах [Hg(phen-Cl₈)Cl₂] [189] и [Cu₂X₂(phen-Cl₈)₂] (X = Br⁻, I⁻) [190]. Стоит повторно отметить, что данный эффект менее выражен в структурах соединений [Ag(phen-Cl₈)₂]PF₆ [189, 190] и [Cu(phen-Cl₈)₂]BF₄ [112].

Структуры 11 и 11·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O дополнительно изучены при разных температурах. При переходе от 86 K к 150 K и далее 298 K соединения демонстрируют схожую динамику изменения длин связей. Обнаружено, что при нагревании связи Cu–N и Cu–P удлиняются, также увеличивается расстояние от медного центра до атома фосфора противоиона и до плоскости @C₂N₂. Расстояние Cu-O, напротив, сокращается. При нагревании углы N–Cu– N уменьшаются, а P–Cu–P, C–N–N–C, Ру/Ру увеличиваются, что приводит к большей искаженности лиганда, но большей степени тетраэдричности.

Фазовая чистота комплексов подтверждена данными РФА, ИК и CHN. Термогравиметрический анализ согласуется с наличием сольватных молекул в 11·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O и 12·2CH₂Cl₂ (Рис. 74.).



Рис. 74. ТГА и ДТГА 10-12.

CH₂Cl₂ и Et₂O одновременно покидают кристаллическую ячейку $11 \cdot 0.5$ CH₂Cl₂·0.5Et₂O, чему соответствует ступень потери соответствующей массы в районе 60–110 °C. В остальном профили $11 \cdot 0.5$ CH₂Cl₂·0.5Et₂O и 11 идентичны. Отрыв двух молекул CH₂Cl₂ в случае $12 \cdot 2$ CH₂Cl₂ происходит в районе 110–190 °C. Соединение 10 устойчиво до 170 °C, 11 до 230 °C.

Чтобы понять природу и происхождение возбужденных состояний, ответственных за люминесценцию синтезированных комплексов, были выполнены DFT-расчеты катиона $[Cu(phen-Cl_8)(Xantphos)]^+$. Его основное (S₀) и низшее триплетное (T₁) состояния были геометрически оптимизированы с использованием функционала B97-D3 в сочетании с базисным набором def2-TZVP. Применяемый метод обеспечивает приемлемое соответствие оптимизированной геометрии в S₀ состоянии со структурой катионной части **12**·2CH₂Cl₂, полученной из данных PCA (Puc. 75а.).



Рис. 75. Наложенные структуры (расчетная геометрия S₀ (B) и экспериментально полученная из данных PCA (A)) катиона [Cu(phen-Cl₈)(Xantphos)]⁺ (a); наложенные структуры (расчетная геометрия S₀ (A) и расчетная геометрия T₁ (B)) катиона [Cu(phen-Cl₈)(Xantphos)]⁺ (b); распределение спиновой плотности в расчетном T₁ состоянии катиона [Cu(phen-Cl₈)(Xantphos)]⁺ (c).

В основном состоянии наибольший вклад в молекулярные орбитали (от HOMO-2 до HOMO) вносят d-орбитали Cu и π -орбитали Xantphos, в то время как низшие свободные молекулярные орбитали (от LUMO до LUMO+2) почти полностью состоят из π^* -орбиталей phen-Cl₈ (Puc. 76.).

Оптимизированная геометрия состояния T_1 [Cu(phen-Cl₈)(Xantphos)]⁺ схожа с геометрией состояния S_0 (Рис. 75.b.), что подразумевает небольшой вклад безызлучательного распада в эволюции возбужденного состояния. Таким образом, данные как DFT, так и TD-DFT четко предсказывают, что излучающие возбужденные состояния 12·2CH₂Cl₂ должны быть (Cu + P^P)LCT типа. Учитывая структурное и спектральное

сходство в серии 10–12, тот же вывод, вероятно, справедлив для $11 \cdot 0.5$ CH₂Cl₂·0.5Et₂O, 11 и 12. Распределение спиновой плотности в T₁ (Рис. 75с) подтверждает указанное отнесение электронной природы возбужденного состояния к (Cu + Xantphos)(phen-Cl₈)CT.



Спектры электронного поглощения **10–12** в растворе CH₂Cl₂ характеризуются интенсивными полосами менее 350 нм наряду с малоинтенсивными полосами переноса

заряда при ≥400 нм (Рис. 77.).



Рис. 77. ЭСП комплексов 10-12 и свободного лиганда phen-Cl₈ (CH₂Cl₂, 300 K)

Высокоэнергетическая часть ЭСП имеет колебательно-разрешенную структуру, которая также наблюдается в ЭСП свободного лиганда (Рис. 77.). Согласно проведенным TD-DFT расчетам, низкоэнергетическая часть спектра поглощения (400-550 нм) обусловлена преимущественно переходами типа (Cu + P^P)(phen-Cl₈)CT, в то время как поглощение в более высокоэнергетической области обусловлено смешанными переходами по типу MLCT, LLCT и ILCT. В результате повышенной π -акцепторной силы лиганда phen-Cl₈ полосы в области переноса заряда **10–12** батохромно смещены на 70-85 нм по сравнению с родственными комплексами на основе phen (Таблица 62.).

Таблица 62. Фотофизические характеристики растворов **10–12** и нехлорированных аналогов в CH₂Cl₂ ($\lambda_{ex} = 450$ нм для [Cu(phen-Cl₈)(P^P)]PF₆).

Комплекс	λ _{abs} , нм	λ _{em} , нм	\$, %	τ, мкс
[Cu(phen)(PPh ₃) ₂]BF ₄ [207]	370	680	0.07	0.22
$[Cu(phen-Cl_8)(PPh_3)_2]PF_6 (10)$	440	682	1.9	0.8
[Cu(phen)(DPEphos)]BF ₄ [207, (208)]	391 (384)	700	0.18	0.19
[Cu(phen-Cl ₈)(DPEphos)]PF ₆ (11)	470	690	1.7	0.08
[Cu(phen)(Xantphos)]BF ₄ [208]	385	-	-	-
[Cu(phen-Cl ₈)(Xantphos)]PF ₆ (12)	470	672	-	-

В растворе CH₂Cl₂ комплексы **10–12** представляют собой излучатели с максимумами в районе 682, 690 и 672 нм соответственно (Рис. 78., Таблица 62.).

126



Рис. 78. Эмиссия комплексов в CH_2Cl_2 при 300 К ($\lambda_{ex} = 450$ nm).

Эмиссионная способность комплексов в растворе CH_2Cl_2 уменьшается в ряду 10, 11, 12. Времена жизни возбужденного состояния комплексов 10 и 11 составляют 0.8 и 0.08 мкс, квантовые выходы 1.9 и 1.7 % соответственно (Таблица 63.). Время жизни и квантовую эффективность люминесценции комплекса 12 не удалось измерить из-за слабой эмиссии.

Таблица 63. Люминесцентные характеристики комплексов **10–12** в поликристаллическом виде и в матрице ПММА.

Образец	Поликрист	аллы (300	Пленка ПММА (300 К)			
	λ _{em} , HM	τ, мкс	φ, %	λ_{em} , HM	τ, мкс	φ, %
10	625/655	6/74	21.6/-	632	1.7	1.8
$11 \cdot 0.5 Et_2 O \cdot 0.5 CH_2 Cl_2$	680/704	1.9/76	16/-	-	-	-
11	671/694	2/70	14.5/-	627	3.3	4.7
$12 \cdot 2CH_2Cl_2$	622/650	2/550	67/-	629	4	3.8

Несмотря на существенную разницу в энергиях поглощения, максимумы полос излучения хлорсодержащих комплексов в CH_2Cl_2 почти совпадают с таковыми для нехлорированных аналогов. Времена жизни возбужденных состояний также соразмерны. При этом квантовая эффективность хлорсодержащих комплексов выше на порядок. Фотолюминесценция образцов **10–12**, иммобилизованных в матрице ПММА ($\lambda_{ex} = 455$ нм, 5 масс. %), была представлена широкими полосами с максимумами излучения в диапазоне 627–632 нм, временами жизни 1.7–3.3 мкс и квантовой эффективностью 1.8–4.7 % (Таблица 63.). Спектры фотолюминесценции поликристаллических комплексов **10–12** при 300 К представлены широкими бесструктурными полосами с максимумами излучения 625, 680, 671 и 622 нм (Рис. 79., Таблица 63.).

127



Рис. 79. Температурозависимые спектры возбуждения (слева) и эмиссии (справа)

комплексов 10-12.

Времена жизни люминесценции составляют 1.9–6 мкс. Квантовая эффективность лежит в диапазоне 14.5–67 %. Стоит отметить, что такая высокая квантовая эффективность, в целом, малохарактерна для комплексов типа $[Cu(N^N)(P^P)]^{+/0}$, особенно проявляющих люминесценцию в оранжевой и красной областях. Спектры возбуждения представляют собой широкие полосы от коротковолновой области до 600 нм в случае комплексов 10, 12, и до 650 нм в случае $11.0.5Et_2O.0.5CH_2Cl_2$ и 11, что позволяет возбуждать эти комплексы почти во всем видимом диапазоне.

При понижении температуры от 300 до 77 К интенсивность полос фотолюминесценции уменьшается (Рис. 79.), что также проиллюстрировано по температурозависимым графикам нормированных интегральных интенсивностей (Рис. 80.).



Рис. 80. Нормированные температурозависимые интегральные интенсивности излучения комплексов **10–12**.

При охлаждении до 77 К цвет образцов при охлаждении смещается в синюю область, тогда как цветность люминесценции сдвигается в низкоэнергетическую область, а длина волны излучения претерпевает батохромное смещение на 23–30 нм, что хорошо соотносится с видимым невооруженным глазом излучением (Рис. 81.).



Рис. 81. Цветность образцов **10–12** при 300 и 77 К под воздействием дневного света и УФизлучения (365 нм)

Наблюдаемый термохромный эффект эмиссии свидетельствует о высокоэффективной ТАЗФ при комнатной температуре [69, 74, 202]. Дополнительно на это указывает увеличение на 1–2 порядка времен жизни возбужденного состояния при охлаждении образцов до 77 К [209]. Понижение температуры приводит к сокращению межсистемной конверсии из T₁ в S₁, что уменьшает долю быстрого излучения из синглетного состояния.

Дополнительно была изучена рентгенолюминесценция. Обнаружено, что под действием рентгеновских лучей, комплексы **10–12** при 300 К излучают на длинах волн 630, 682, 678, 630 нм соответственно (Рис. 82.).



Рис. 82. Рентгенолюминесценция поликристаллических комплексов 10-12 при 300 К.

Относительно фотолюминесценции данные значения батохромно сдвинуты на 2-8 нм.

Таким образом, была получена серия комплексов меди(I) на основе phen- Cl_8 и фосфиновых солигандов [Cu(phen-Cl₈)(PPh₃)₂]PF₆, [Cu(phen- Cl_8)(DPEphos)]PF₆·0.5CH₂Cl₂·0.5Et₂O, [Cu(phen-Cl₈)(DPEphos)]PF₆, [Cu(phen-Cl₈)(Xantphos)]PF₆·2CH₂Cl₂. К структурным особенностям данных соединений относится значение «угла укуса» N-Cu-N в диапазоне 75-77 °, тогда как для [Cu(N^N)(P^P)]^{+/0} распространенным значением является 80° с незначительными вариациями ввиду жесткости фрагмента @C₂N₂. В поликристаллическом виде комплексы проявляют яркую ТАЗФ с квантовой эффективностью в диапазоне 14.5-67 %. Соединения обладают ярко выраженным термохромизмом излучения – при охлаждении с 300 К до 77 К цветность люминесценции сдвигается в низкоэнергетическую область, а длина волны излучения претерпевает батохромное смещение на 23-30 нм. Комплексы также демонстрируют эмиссию в растворе CH₂Cl₂ и в пленках ПММА. Произведенные DFT и TD-DFT расчеты свидетельствуют, что возбужденное состояние, ответственное за ТАЗФ, вызвано переносом заряда от металла и фосфинового лиганда на дииминовый фрагмент – (Cu + P^P)(phen-Cl₈)СТ. Таким образом, в совокупности с высокими квантовыми выходами, данные соединения интересны с точки зрения возможности их применения в качестве светоизлучающего слоя в OLED устройствах III поколения. Дополнительно изучена рентгенолюминесценция твердых образцов. Относительно фотолюминесценции значения максимумов эмиссии под действием рентгеновских лучей батохромно сдвинуты на 2-8 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы были синтезированы и охарактеризованы трикарбонильные комплексы рения(I) на основе редких и малоизученных лигандов – tpbz, tppy, Py₃PX (X – $H \ni \Pi$, O, S), phen-Cl₈, а также гетеролептические диимин-дифосфиновые комплексы меди(I) на основе phen-Cl₈ и фосфиновых солигандов (PPh₃, DPEphos, Xantphos). Данные соединения являются перспективными люминофорами для различных приложений. В частности, полученные комплексы $[Re_2(tpbz)(CO)_6Br_2],$ $[Re(N,N'-Py_3P)(CO)_3Br],$ [Re(N,N',N"-Py₃PO)(CO)₃]Br, [Re(N,N',N"-Py₃PS)(CO)₃]Br демонстрируют термохромизм фотолюминесценции и, таким образом, могут быть интересны как материалы для люминесцентной термометрии. Комплекс [$Re(phen-Cl_8)(CO)_3Br$], способный к возбуждению и испусканию люминесценции в области прозрачности биологических тканей, является перспективной основой для дизайна новых биологических сенсоров, а также препаратов для биовизуализации и фотодинамической терапии рака. Комплексы [Cu(phen-Cl₈)(P^AP)]PF₆ (P^AP – 2 PPh₃, DPEphos, Xantphos), проявляющие ТАЗФ при комнатной температуре, являются потенциальными кандидатами на роль светоизлучающего компонента в OLED устройствах III поколения.

Помимо потенциального прикладного применения, результаты выполненной работы имеют и фундаментальное значение. Так, комплексы [Re(N,N',N"-РузРО)(CO)3]Br, [Re(N,N',N"-Py₃PS)(CO)₃]Br $[Re(N,N',N''-Py_3PS)(CO)_3]ReO_4$ И являются первыми примерами люминесцентных скорпионатов рения(I). Эти соединения, а также [Re₂(tpbz)(CO)₆Br₂], [Re₂(tppy)(CO)₆Br₂] и [Re(N,N'-Py₃P)(CO)₃Br], являются желтозелеными фосфоресцентными эмиттерами. Эти данные вносят вклад в исследования люминесцентных трикарбонильных комплексов рения(I), эмиссия которых, как правило, лежит в оранжевой области. На примере ряда комплексов [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br], [Re(phen-Cl₈)(CO)₃OTf] и [Re(phen-Cl₈)(CO)₃(MeCN)]OTf показана перспективность стратегии перхлорирования дииминового лиганда с целью батохромного смещения профилей поглощения, возбуждения и излучения трикарбонильных комплексов рения(I) вплоть до ближнего ИК-диапазона.

В целом, полученные результаты демонстрируют актуальность и широкие возможности направленного дизайна люминесцентных комплексов рения(I) и меди(I) на основе N- и P- донорных лигандов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Показано, что взаимодействие 1,2,4,5-тетракис(дифенилфосфино)бензола и 2,3,5,6тетракис(дифенилфосфино)пиридина с [Re(CO)₅Br] приводит к образованию двухъядерных бис-P,P'-хелатных комплексов [Re₂(CO)₆Br₂(tpbz)] и [Re₂(CO)₆Br₂(tppy)], проявляющих желто-зеленую фосфоресценцию.
- 2. Обнаружено, что при взаимодействии трис(2-пиридил)фосфина (Py₃P) с [Re(CO)₅Br] $[Re(N,N'-(Py_3P)(CO)_3Br],$ образуется хелатный комплекс тогда как трис(2пиридил)фосфинхалькогениды (РузРО и РузРS) в аналогичных условиях дают катионные комплексы [Re(N,N',N"-Py₃PO)(CO)₃]Br и [Re(N,N',N"-Py₃PS)(CO)₃]Br – первые представители люминесцентных скорпионатов Re(I). Все три соединения термохромизмом фотолюминесценции, обладают выраженным демонстрируя гипсохромный сдвиг максимума эмиссии на 78, 40 и 35 нм, соответственно, при охлаждении от 300 до 77 К.
- На основе перхлор-1,10-фенантролина синтезированы оригинальные N,N'-хелатные комплексы рения(I) и меди(I) состава [Re(phen-Cl₈)(CO)₃L]^{0/+} (L Br, OTf, MeCN) и [Cu(phen-Cl₈)(P^P)]PF₆ (P^P 2 PPh₃, DPEphos, Xantphos).
- 4. На примере перхлор-1,10-фенантролина впервые продемонстрирована перспективность перхлорирования дииминового лиганда как стратегии, обеспечивающей существенный сдвиг профилей поглощения, возбуждения и излучения люминесценции классических дииминовых комплексов рения(I) и меди(I) в красную и ближнюю ИК области. Так, используя эту стратегию, удалось сместить максимум эмиссии комплекса [Re(phen-Cl₈)(CO)₃Br] в красную область на 0.54 эВ по сравнению с его аналогом на основе незамещенного 1,10-фенантролина.
- 5. Установлено, что комплексы [Cu(phen-Cl₈)(P^PP)]PF₆ (P^P 2 PPh₃, DPEphos, Xantphos) в поликристаллическом виде при комнатной температуре проявляют термическиактивированную замедленную флюоресценцию с квантовой эффективностью вплоть до 67%, а также рентгенолюминесценцию. Продемонстрирована способность этих соединений к фотолюминесценции в растворе дихлорметана и в пленке ПММА.

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертант выражает глубокую благодарность научному руководителю – д.х.н. А.В. Артемьеву за поддержку в экспериментальной работе, постановке целей и работе над публикациями. Автор также выражает признательность коллективу лаборатории металлорганических координационных полимеров, сотрудникам ЦКП ИНХ СО РАН и соавторам публикаций. Отдельную благодарность автор выражает: к.х.н. А.Ю. Баранову, к.х.н. Д.А. Баширову, д.х.н. К.А. Брылеву, к.х.н. И.А. Гаркулю, к.х.н. М.П. Давыдовой, к.х.н. П.А. Демакову, Я.В. Демьянову, д.х.н. Д.Н. Дыбцеву, к.х.н. Т.Е. Кокиной, У.А. Кузьминой, д.х.н. Л.В. Политанской, д.х.н. А.С. Потапову, к.х.н. Н.А. Пушкаревскому, к.х.н. М.И. Роговому, к.х.н. Е.Х. Садыкову, к.х.н. А.Н. Усольцеву, чл.-корр., д.х.н. В.П. Федину, С.С. Шило. Диссертант особенно благодарен родным и близким – их помощь и поддержка неоценимы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wrighton, M., David, L. The nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthrolinerhenium(I) and related complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1974. – V. 96. – N. 4. – P. 998–1003.

2. Vlček, A. Ultrafast excited-state processes in Re(I) carbonyl-diimine complexes: from excitation to photochemistry // Top. Organomet. Chem. – 2010. – V. 29. – P. 73–114.

3. Kumar, A., Sun, S. S., Lees, A. J. Photophysics and photochemistry of organometallic rhenium diimine complexes // Top. Organomet. Chem. – 2010. – V. 29. – P. 37–71.

4. Vlček, A., Busby, M. Ultrafast ligand-to-ligand electron and energy transfer in the complexes fac-[Re^I(L)(CO)₃(bpy)]ⁿ⁺ // Coord. Chem. Rev. – 2006. – V. 250. – N. 13–14. – P. 1755–1762.

Schanze, K. S., Brent MacQueen, D., Perkins, T. A., Cabana, L. A. Studies of intramolecular electron and energy transfer using the fac-(diimine)Re^I(CO)₃ chromophore // Coord. Chem. Rev. – 1993. – V. 122. – N. 1–2. – P. 63–89.

Gabrielsson, A., Busby, M., Matousek, P., Towrie, M., Hevia, E., Cuesta, L., Perez, J., Záliš, S., Vlček, A. Electronic structure and excited states of rhenium(I) amido and phosphido carbonyl-bipyridine complexes studied by picosecond time-resolved IR spectroscopy and DFT calculations // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – N. 24. – P. 9789–9797.

7. Kirgan, R. A., Sullivan, B. P., Rillema, D. P. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: rhenium // Top. Curr. Chem. – 2007. – V. 281. – P. 45–100.

 Sato, S., Morimoto, T., Ishitani, O. Photochemical synthesis of mer-[Re(bpy)(CO)₃Cl] // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – N. 22. – P. 9051–9053.

9. Sato, S., Matubara, Y., Koike, K., Falkenström, M., Katayama, T., Ishibashi, Y., Miyasaka, H., Taniguchi, S., Chosrowjan, H., Mataga, N., Fukazawa, N., Koshihara, S., Onda, K., Ishitani, O. Photochemistry of fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] // Chem. – A. Eur. J. – 2012. – V. 18. – N. 49. – P. 15722–15734.

Carreño, A., Solís-Céspedes, E., Páez-Hernández, D., Arratia-Pérez, R. Exploring the geometrical and optical properties of neutral rhenium (I) tricarbonyl complex of 1,10-phenanthroline-5,6-diol using relativistic methods // Chem. Phys. Lett. – 2017. – V. 685. – P. 354–362.

 Cañadas, P., Ziegler, S., Fombona, S., Hevia, E., Miguel, D., Pérez, J., Riera, L. Molybdenum and rhenium carbonyl complexes containing thiolato ligands // J. Organomet. Chem. – 2019. – V. 896. – P. 113–119. 12. Fernández-Moreira, V., Sastre-Martín, H. Photophysical and bioactivity behavior of fac-rhenium(I) derivatives containing ditopic sulfurpyridine ligands // Inorganica. Chim. Acta. – 2017.
– V. 460. – P. 127–133.

13. Liang, Y., Nguyen, M. T., Holliday, B. J., Jones, R. A. Electrocatalytic reduction of CO₂ using rhenium complexes with dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine ligands // Inorg. Chem. Commun. – 2017. – V. 84. – P. 113–117.

14. Amoroso, A. J., Banu, A., Coogan, M. P., Edwards, P. G., Hossain, G., Malik, K. M. A. Functionalisation of terpyridine complexes containing the $Re(CO)_3^+$ moiety // Dalton. Trans. – 2010. – V. 39. – N. 30. – P. 6993–7003.

15. Tsubaki, H., Tohyama, S., Koike, K., Saitoh, H., Ishitani, O. Effect of intramolecular π - π and CH- π interactions between ligands on structure, electrochemical and spectroscopic properties of fac-[Re(bpy)(CO)₃(PR₃)]⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine; PR₃ = trialkyl or triarylphosphines) // Dalton. Trans. – 2005. – N. 2. – P. 385–395.

16. Maroń, A. M., Szlapa-Kula, A., Matussek, M., Kruszynski, R., Siwy, M., Janeczek, H., Grzelak, J., MaćKowski, S., Schab-Balcerzak, E., MacHura, B. Photoluminescence enhancement of Re(I) carbonyl complexes bearing D–A and D– π –A ligands // Dalton. Trans. – 2020. – V. 49. – N. 14. – P. 4441–4453.

17. Larsen, C. B., Van der Salm, H., Clark, C. A., Elliott, A. B. S., Fraser, M. G., Horvath, R., Lucas, N. T., Sun, X. Z., George, M. W., Gordon, K. C. Intraligand charge-transfer excited states in Re(I) complexes with donor-substituted dipyridophenazine ligands // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 3. – P. 1339–1354.

18. Klemens, T., Czerwińska, K., Szlapa-Kula, A., Kula, S., Świtlicka, A., Kotowicz, S., Siwy, M., Bednarczyk, K., Krompiec, S., Smolarek, K., Maćkowski, S., Danikiewicz, W., Schab-Balcerzak, E., Machura, B. Synthesis, spectroscopic, electrochemical and computational studies of rhenium(I) tricarbonyl complexes based on bidentate-coordinated 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives // Dalton. Trans. – 2017. – V. 46. – N. 29. – P. 9605–9620.

19. Choroba, K., Maroń, A., Świtlicka, A., Szłapa-Kula, A., Siwy, M., Grzelak, J., Maćkowski, S., Pedzinski, T., Schab-Balcerzak, E., Machura, B. Carbazole effect on ground- and excited-state properties of rhenium(I) carbonyl complexes with extended terpy-like ligands // Dalton. Trans. – 2021. – V. 50. – N. 11. – P. 3943–3958.

20. Sangilipandi, S., Nagarajaprakash, R., Sutradhar, D., Kaminsky, W., Chandra, A. K., Mohan Rao, K. Synthesis, molecular structural studies and DFT calculations of tricarbonylrhenium(I) metal complexes containing nitrogen based N \cap N donor polypyridyl ligands // Inorganica. Chim. Acta. – 2015. – V. 437. – P. 177–187.

21. Skiba, J., Kowalczyk, A., Stączek, P., Bernas, T., Trzybiński, D., Woźniak, K., Schatzschneider, U., Czerwieniec, R., Kowalski, K. Luminescent fac-[Re(CO)₃(phen)] carboxylato complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs: synthesis and mechanistic insights into the in vitro anticancer activity of fac-[Re(CO)₃(phen)(aspirin)] // New. J. Chem. – 2019. - V. 43. - N. 2. - P. 573-583.

22. Hevia, E., Pérez, J., Riera, V., Miguel, D., Kassel, S., Rheingold, A. New synthetic routes to cationic rhenium tricarbonyl bipyridine complexes with labile ligands // Inorg. Chem. -2002. - V. 41. - N. 18. - P. 4673-4679.

23. Oberholzer, M., Probst, B., Bernasconi, D., Spingler, B., Alberto, R. Photosensitizing properties of alkynylrhenium(I) complexes [$Re(-C=C-R)-(CO)_3(N\cap N)$] ($N\cap N = 2,2'$ -bipy, phen) for H₂ production // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 2014. – N. 19. – P. 3002–3009.

24. Villegas, J. M., Stoyanov, S. R., Moore, C. E., Eichhorn, D. M., Rillema, D. P. Factricarbonyl(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)(2,6-dimethylphenylisocyanide)rhenium(I)

hexafluorophosphate // Acta. Crystallogr. Sect. E. Struct. Reports. Online. – 2005. – V. 61. – N. 3. – P. m533–m534.

25. Lam, S. T., Zhu, N., Yam, V. W. W. Synthesis and characterization of luminescent rhenium(I) tricarbonyl diimine complexes with a triarylboron moiety and the study of their fluoride ion-binding properties // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – N. 20. – P. 9664–9670.

26. Chakraborty, I., Jimenez, J., Sameera, W. M. C., Kato, M., Mascharak, P. K. Luminescent Re(I) carbonyl complexes as trackable photoCORMs for CO delivery to cellular targets // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – N. 5. – P. 2863–2873.

27. Wang, J., Poirot, A., Delavaux-Nicot, B., Wolff, M., Mallet-Ladeira, S., Calupitan, J. P., Allain, C., Benoist, E., Fery-Forgues, S. Optimization of aggregation-induced phosphorescence enhancement in mononuclear tricarbonyl rhenium(I) complexes: the influence of steric hindrance and isomerism // Dalton. Trans. – 2019. – V. 48. – N. 42. – P. 15906–15916.

28. Coe, B. J., Foxon, S. P., Pilkington, R. A., Sánchez, S., Whittaker, D., Clays, K., Van Steerteghem, N., Brunschwig, B. S. Rhenium(I) tricarbonyl complexes with peripheral N-coordination sites: a foundation for heterotrimetallic nonlinear optical chromophores // Organometallics. – 2016. – V. 35. – N. 17. – P. 3014–3024.

29. Abramov, P. A., Brylev, K. A., Vorob'ev, A. Y., Gatilov, Y. V., Borodkin, G. I., Kitamura, N., Sokolov, M. N. Emission tuning in Re(I) complexes: expanding heterocyclic ligands and/or introduction of perfluorinated ligands // Polyhedron. – 2017. – V. 137. – P. 231–237.

30. Wüstefeld, H.-U., Kaska, W. C., Schüth, F., Stucky, G. D., Bu, X., Krebs, B., Schüth, F., H-U Wüstefeld, D.-C., Kaska, W. C., Stucky, G. D., Bu, X., Krebs, B. Transition metal complexes with the proton sponge 4,9-dichloroquino[7,8-h]quinoline: highly twisted aromatic systems and an

extreme "out-of-plane" position of the coordinated transition metal atom // Angew. Chem. Int. Ed. -2001. - V. 40. - P. 17.

31. Mosberger, M., Probst, B., Spingler, B., Alberto, R. Influence of hetero-biaryl ligands on the photo-electrochemical properties of $[Re^{I}NCS(N\cap N)(CO)_{3}]$ -type photosensitizers // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – N. 30. – P. 3518–3525.

32. Worl, L. A., Duesing, R., Chen, P., Ciana, L. Della, Meyer, T. J. Photophysical properties of polypyridyl carbonyl complexes of rhenium(I) // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1991. – V. 0. – N. S. – P. 849–858.

33. Ramos, L. D., Da Cruz, H. M., Morelli Frin, K. P. Photophysical properties of rhenium(I) complexes and photosensitized generation of singlet oxygen // Photochem. Photobiol. Sci. – 2017.
– V. 16. – N. 4. – P. 459–466.

34. Villegas, J. M., Stoyanov, S. R., Huang, W., Rillema, D. P. Photophysical, spectroscopic, and computational studies of a series of Re(I) tricarbonyl complexes containing 2,6-dimethylphenylisocyanide and 5- and 6-derivatized phenanthroline ligands // Inorg. Chem. -2005. -V. 44. -N. 7. -P. 2297–2309.

35. Gabrielsson, A., Matousek, P., Towrie, M., Hartl, F., Záliš, S., Vlček, A. Excited states of nitro-polypyridine metal complexes and their ultrafast decay. Time-resolved IR absorption, spectroelectrochemistry, and TD-DFT calculations of fac-[Re(Cl)(CO)₃(5-Nitro-1,10-phenanthroline)] // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109. – N. 28. – P. 6147–6153.

36. Komreddy, V., Ensz, K., Nguyen, H., Rillema, D. P., Moore, C. E. Design, synthesis, and photophysical properties of Re(I) tricarbonyl 1,10-phenanthroline complexes // J. Mol. Struct. – 2021. – V. 1223. – P. 128739.

37. Carreño, A., Páez-Hernández, D., Zúñiga, C., Ramírez-Osorio, A., Pizarro, N., Vega, A., Solis-Céspedes, E., Rivera-Zaldívar, M. M., Silva, A., Fuentes, J. A. Exploring rhenium(I) complexes as potential fluorophores for walled-cells (yeasts and bacteria): photophysics, biocompatibility, and confocal microscopy // Dye. Pigment. – 2021. – V. 184. – P. 108876.

38. Si, Z., Li, X., Li, X., Zhang, H. Synthesis, photophysical properties, and theoretical studies on pyrrole-containing bromo Re(I) complex // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694. – N. 23. – P. 3742–3748.

39. Ramos, L. D., Cerchiaro, G., Morelli Frin, K. P. Rhenium(I) polypyridine complexes coordinated to an ethyl-isonicotinate ligand: luminescence and in vitro anti-cancer studies // Inorganica. Chim. Acta. – 2020. – V. 501. – P. 119329.

40. Marker, S. C., King, A. P., Granja, S., Vaughn, B., Woods, J. J., Boros, E., Wilson, J. J. Exploring the in vivo and in vitro anticancer activity of rhenium isonitrile complexes // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59. – N. 14. – P. 10285–10303.

41. Redshaw, C., Watkins, S., Humphrey, S. M., Bulman Page, P. C., Ashby, S., Chao, Y., Herbert, C. J., Mueller, A. Rhenium(I) phenanthrolines bearing electron withdrawing CF₃ substituents: synthesis, characterization and biological evaluation // RSC. Adv. – 2013. – V. 3. – N. 46. – P. 23963–23966.

42. Van der Salm, H., Elliott, A. B. S., Gordon, K. C. Substituent effects on the electronic properties of complexes with dipyridophenazine and triazole ligands: electronically connected and disconnected ligands // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 282–283. – P. 33–49.

43. McKinley, A. W., Lincoln, P., Tuite, E. M. Environmental effects on the photophysics of transition metal complexes with dipyrido[2,3-a:3',2'-c]phenazine (dppz) and related ligands // Coord. Chem. Rev. – 2011. – V. 255. – N. 21–22. – P. 2676–2692.

44. Ramos, C. L., Prado, F. S., Carmo, M. E. G., Farias, G., Souza, B., MacHado, A. E. H., Patrocinio, A. O. T. Temperature dependent emission properties of Re^{I} tricarbonyl complexes with dipyrido-quinoxaline and phenazine ligands // J. Braz. Chem. Soc. – 2022. – V. 33. – N. 5. – P. 425–436.

45. Larsen, C. B., Van der Salm, H., Shillito, G. E., Lucas, N. T., Gordon, K. C. Tuning the rainbow: systematic modulation of donor-acceptor systems through donor substituents and solvent // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – N. 17. – P. 8446–8458.

46. Adams, B. S., Shillito, G. E., Van der Salm, H., Horvath, R., Larsen, C. B., Sun, X. Z., Lucas, N. T., George, M. W., Gordon, K. C. Alteration of intraligand donor-acceptor interactions through torsional connectivity in substituted Re-dppz complexes // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – N. 21. – P. 12967–12977.

47. Van der Salm, H., Fraser, M. G., Horvath, R., Cameron, S. A., Barnsley, J. E., Sun, X. Z., George, M. W., Gordon, K. C. Re(I) complexes of substituted dppz: a computational and spectroscopic study // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 6. – P. 3126–3140.

48. McLay, J. R. W., Sutton, J. J., Shillito, G. E., Larsen, C. B., Huff, G. S., Lucas, N. T., Gordon, K. C. Transitioning from intraligand $\pi,\pi*$ to charge-transfer excited states using thiophene-based donor-acceptor systems // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 1. – P. 130–139.

49. Van der Salm, H., Larsen, C. B., McLay, J. R. W., Fraser, M. G., Lucas, N. T., Gordon, K. C. Stretching the phenazine MO in dppz: the effect of phenyl and phenyl–ethynyl groups on the photophysics of Re(I) dppz complexes // Dalton. Trans. – 2014. – V. 43. – N. 47. – P. 17775–17785.

50. Komreddy, V., Ensz, K., Nguyen, H., Paul Rillema, D. Synthesis and characterization of rhenium(I) 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine tricarbonyl complexes for solar energy conversion // Inorganica. Chim. Acta. – 2020. – V. 511. – P. 119815.

51. Shillito, G. E., Hall, T. B. J., Preston, D., Traber, P., Wu, L., Reynolds, K. E. A., Horvath, R., Sun, X. Z., Lucas, N. T., Crowley, J. D., George, M. W., Kupfer, S., Gordon, K. C. Dramatic alteration of ³ILCT lifetimes using ancillary ligands in [Re(L)(CO)₃(phen-TPA)]ⁿ⁺ complexes: an integrated spectroscopic and theoretical study // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – V. 140. – N. 13. – P. 4534–4542.

52. Hallett, A. J., Pope, S. J. A. Towards near-IR emissive rhenium tricarbonyl complexes: synthesis and characterisation of unusual 2,2'-biquinoline complexes // Inorg. Chem. Commun. – 2011. – V. 14. – N. 10. – P. 1606–1608.

53. Murphy, B. L., Marker, S. C., Lambert, V. J., Woods, J. J., MacMillan, S. N., Wilson, J. J. Synthesis, characterization, and biological properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes bearing nitrogen-donor ligands // J. Organomet. Chem. – 2020. – V. 907. – P. 121064.

54. Rodríguez, L., Ferrer, M., Rossell, O., Duarte, F. J. S., Gil Santos, A., Lima, J. C. Solvent effects on the absorption and emission of $[Re(R_2bpy)(CO)_3X]$ complexes and their sensitivity to CO₂ in solution // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. – 2009. – V. 204. – N. 2–3. – P. 174–182.

55. Witlicka-Olszewska, A., Klemens, T., Nawrot, I., MacHura, B., Kruszynski, R. Novel Re(I) tricarbonyl coordination compound of 5-amino-1,10-phenanthroline – synthesis, structural, photophysical and computational studies // J. Lumin. – 2016. – V. 171. – P. 166–175.

56. Kisel, K. S., Eskelinen, T., Zafar, W., Solomatina, A. I., Hirva, P., Grachova, E. V., Tunik, S. P., Koshevoy, I. O. Chromophore-functionalized phenanthro-diimine ligands and their Re(I) complexes // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – N. 11. – P. 6349–6361.

57. Buckner, M. T., McMillin, D. R. Photoluminescence from copper(I) complexes with low-lying metal-to-ligand charge transfer excited states // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1978. – V. 9. – N. 17. – P. 759–761.

58. Buckner, M. T., Matthews, T. G., Lytle, F. E., McMillin, D. R. Simultaneous emissions including intraligand emission and charge-transfer emission from [Cu(PPh₃)₂(phen)] // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101. – N. 19. – P. 5846–5848.

59. Rader, R. A., McMillin, D. R., Buckner, M. T., Matthews, T. G., Casadonte, D. J., Lengel, R. K., Whittaker, S. B., Darmon, L. M., Lytle, F. E. Photostudies of [Cu(bpy)(PPh₃)₂]⁺, [Cu(phen)(PPh₃)₂]⁺, and [Cu(dmp)(PPh₃)₂]⁺ in solution and in rigid, low-temperature glasses. Simultaneous multiple emissions from intraligand and charge-transfer states // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – V. 103. – N. 19. – P. 5906–5912.

60. Blasse, G., McMillin, D. R. On the luminescence of bis(triphenylphosphine) phenanthroline copper(I) // Chem. Phys. Lett. – 1980. – V. 70. – N. 1. – P. 1–3.

Breddels, P. A., Berdowski, P. A. M., Blasse, G., McMillin, D. R. Luminescence of some Cu(I) complexes // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2. Mol. Chem. Phys. – 1982. – V. 78. – N. 3. – P. 595–601.

62. Lv, L. L., Yuan, K., Wang, Y. C. Theoretical studying of basic photophysical processes in a thermally activated delayed fluorescence copper(I) complex: determination of reverse intersystem crossing and radiative rate constants // Org. Electron. – 2017. – V. 51. – P. 207–219.

63. Leitl, M. J., Krylova, V. A., Djurovich, P. I., Thompson, M. E., Yersin, H. Phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence. controlling singlet-triplet splitting in brightly emitting and sublimable Cu(I) compounds // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – N. 45. – P. 16032–16038.

64. Lüdtke, N., Föller, J., Marian, C. M. Understanding the luminescence properties of Cu(I) complexes: a quantum chemical perusal // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – V. 22. – N. 41. – P. 23530–23544.

65. Ponseca, C. S., Chábera, P., Uhlig, J., Persson, P., Sundström, V. Ultrafast electron dynamics in solar energy conversion // Chem. Rev. – 2017. – V. 117. – N. 16. – P. 10940–11024.

66. Förster, S. C., Heinze, K., Pandey, R. K., Ng, D. K. P., Torres, T., Dumoulin, F., Fö, C. Photophysics and photochemistry with Earth-abundant metals – fundamentals and concepts // Chem. Soc. Rev. – 2020. – V. 49. – N. 4. – P. 1057–1070.

67. Mahoro, G. U., Fernandez-Cestau, J., Renaud, J. L., Coto, P. B., Costa, R. D., Gaillard, S. Recent advances in solid-state lighting devices using transition metal complexes exhibiting thermally activated delayed fluorescent emission mechanism // Adv. Opt. Mater. – 2020. – V. 8. – N. 16. – P. 2000260.

68. Liu, Y., Yiu, S. C., Ho, C. L., Wong, W. Y. Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 375. – P. 514–557.

69. Czerwieniec, R., Leitl, M. J., Homeier, H. 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.

70. Bergmann, L., Daniel, M. Z., Bräse, S., Baumann, T., Daniel V. Metal–organic and organic TADF-materials: status, challenges and characterization // Top. Curr. Chem. – 2016. – V. 374. – N. 3. – P. 1–39.

71. Steffen, A., Hupp, B. Design of efficient emissive materials // Compr. Coord. Chem. III. – 2021. – V. 1–9. – P. 466–502.

72. Mara, M. W., Fransted, K. A., Chen, L. X. Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: implications and perspectives // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 282–283. – P. 2–18.

73. 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.

74. Zhang, Y., Schulz, M., Wächtler, M., Karnahl, M., Dietzek, B. Heteroleptic diimine– diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: design strategies, photophysical properties and perspective applications // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 356. – P. 127–146.

75. Leoni, E., Mohanraj, J., Holler, M., Mohankumar, M., Nierengarten, I., Monti, F., Sournia-Saquet, A., Delavaux-Nicot, B., Jean-Francois Nierengarten, Armaroli, N. Heteroleptic copper(I) complexes prepared from phenanthroline and bis-phosphine ligands: rationalization of the photophysical and electrochemical properties // Inorg. Chem. -2018. - V. 57. - N. 24. - P. 15537-15549.

76. Van Leeuwen, P. W. N. M., Kamer, P. C. J., Reek, J. N. H., Dierkes, P. Ligand bite angle effects in metal-catalyzed C-C bond formation // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – N. 8. – P. 2741–2769.

77. Keller, S., Prescimone, A., La Placa, M. G., Junquera-Hernández, J. M., Bolink, H. J., Constable, E. C., Sessolo, M., Ortí, E., Housecroft, C. E. The shiny side of copper: bringing copper(I) light-emitting electrochemical cells closer to application // RSC. Adv. – 2020. – V. 10. – N. 38. – P. 22631–22644.

78. Kaeser, A., Mohankumar, M., Mohanraj, J., Monti, F., Holler, M., Cid, J. J., Moudam, O., Nierengarten, I., Karmazin-Brelot, L., Duhayon, C., Delavaux-Nicot, B., Armaroli, N., Nierengarten, J. F. Heteroleptic copper(I) complexes prepared from phenanthroline and bis-phosphine ligands // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – N. 20. – P. 12140–12151.

79. Venkateswaran, R., Balakrishna, M. S., Mobin, S. M., Tuononen, H. M. Copper(I) complexes of bis(2-(diphenylphosphino)phenyl) ether: synthesis, reactivity, and theoretical calculations // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – N. 16. – P. 6535–6541.

80. Keller, S., Prescimone, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E. Copper(I) and silver(I) complexes of 9,9-dimethyl-4,5-bis(di-tert-butylphosphino)xanthene: photophysical properties and structural rigidity under pressure // Photochem. Photobiol. Sci. – 2018. – V. 17. – N. 4. – P. 375–385.

81. Brunner, F., Prescimone, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E. Positional isomerism in the N^N ligand: how much difference does a methyl group make in $[Cu(P^P)(N^N)]^+$ complexes? // Molecules. – 2020. – V. 25. – N. 12. – P. 2760.

82. Keller, S., Pertegás, A., Longo, G., Martínez, L., Cerdá, J., Junquera-Hernández, J. M., Prescimone, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E., Ortí, E., Bolink, H. J. Shine bright or live long: substituent effects in $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ -based light-emitting electrochemical cells where

N^N is a 6-substituted 2,2'-bipyridine // J. Mater. Chem. C. – 2016. – V. 4. – N. 17. – P. 3857–3871.

83. Brunner, F., Graber, S., Baumgartner, Y., Häussinger, D., Prescimone, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E. The effects of introducing sterically demanding aryl substituents in $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ complexes // Dalton. Trans. – 2017. – V. 46. – N. 19. – P. 6379–6391.

84. Linfoot, C. L., Leitl, M. J., Richardson, P., Rausch, A. F., Chepelin, O., White, F. J., Yersin, H., Robertson, N. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) and enhancing photoluminescence quantum yields of $[Cu^{I}(diimine)(diphosphine)]^{+}$ complexes - photophysical, structural, and computational studies // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 20. – P. 10854–10861. 85. Brunner, F., Martínez-Sarti, L., Keller, S., Pertegás, A., Prescimone, A., Constable, E. C., Bolink, H. J., Housecroft, C. E. Peripheral halo-functionalization in $[Cu(N^N)(P^P)]^{+}$ emitters: influence on the performances of light-emitting electrochemical cells // Dalton. Trans. – 2016. – V. 45. – N. 38. – P. 15180–15192.

86. Meyer, M., Brunner, F., Prescimone, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E. Chimera diimine ligands in emissive $[Cu(P^P)(N^N)][PF_6]$ complexes // Inorganics. – 2020. – V. 8. – N. 5. – P. 33. 87. Keller, S., Prescimone, A., Bolink, H., Sessolo, M., Longo, G., Martínez-Sarti, L., Junquera-Hernández, J. M., Constable, E. C., Ortí, E., Housecroft, C. E. Luminescent copper(I) complexes with bisphosphane and halogen-substituted 2,2'-bipyridine ligands // Dalton. Trans. – 2018. – V. 47. – N. 40. – P. 14263–14276.

88. Nohara, I., Keller, A., Tarassenko, N., Prescimone, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E. Heteroleptic $[Cu(P^P)(N^N)][PF_6]$ compounds with isomeric dibromo-1,10-phenanthroline ligands // Inorganics. – 2020. – V. 8. – N. 1. – P. 4.

89. Zhang, K., Zhang, D. Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu(I) complexes having sterically blocking ligands // Spectrochim. Acta. Part. A. Mol. Biomol. Spectrosc. – 2014.
– V. 124. – P. 341–348.

90. Zhang, L., Yue, S., Li, B., Fan, D. A series of [Cu(N–N)(P–P)]BF₄ complexes: luminescence quenching caused by electron-configuration transformation in excited state // Inorganica. Chim. Acta. – 2012. – V. 384. – P. 225–232.

91. Alkan-Zambada, M., Keller, S., Martínez-Sarti, L., Prescimone, A., Junquera-Hernández, J. M., Constable, E. C., Bolink, H. J., Sessolo, M., Ortí, E., Housecroft, C. E. [Cu(P^P)(N^N)][PF₆] compounds with bis(phosphane) and 6-alkoxy, 6-alkylthio, 6-phenyloxy and 6-phenylthio-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-emitting electrochemical cells // J. Mater. Chem. C. – 2018. – V. 6. – N. 31. – P. 8460–8471.

92. Fresta, E., Volpi, G., Milanesio, M., Garino, C., Barolo, C., Costa, R. D. Novel ligand and device designs for stable light-emitting electrochemical cells based on heteroleptic copper(I) complexes // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – N. 16. – P. 10469–10479.

93. Czerwieniec, R., Yu, J., Yersin, H. Blue-light emission of Cu(I) complexes and singlet harvesting // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – N. 17. – P. 8293–8301.

94. Brunner, F., Babaei, A., Pertegás, A., Junquera-Hernández, J. M., Prescimone, A., Constable,
E. C., Bolink, H. J., Sessolo, M., Ortí, E., Housecroft, C. E. Phosphane tuning in heteroleptic [Cu(N^N)(P^P)]⁺ complexes for light-emitting electrochemical cells // Dalton. Trans. – 2019. – V. 48. – N. 2. – P. 446–460.

95. Saito, K., Arai, T., Takahashi, N., Tsukuda, T., Tsubomura, T. A series of luminescent Cu(I) mixed-ligand complexes containing 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and simple diphosphine ligands // Dalton. Trans. – 2006. – N. 37. – P. 4444–4448.

96. Li, C., MacKenzie, C. F. R., Said, S. A., Pal, A. K., Haghighatbin, M. A., Babaei, A., Sessolo, M., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Kamer, P. C. J., Bolink, H. J., Hogan, C. F., Zysman-Colman, E. Wide-bite-angle diphosphine ligands in thermally activated delayed fluorescent copper(I) complexes: impact on the performance of electroluminescence applications // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 14. – P. 10323–10339.

97. Sakaki, S., Mizutani, H., Kase, Y. I., Inokuchi, K. J., Arai, T., Hamada, T. Photoinduced electron transfer between $[Cu(dmphen)L_2]^+$ [dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, L = $PPh_n(C_6H_4OMe-p)_{3-n}$ (n= 0–3)] and methyl viologen // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1996. – N. 9. – P. 1909–1914.

98. Li, C., Dickson, R., Rockstroh, N., Rabeah, J., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Hünemörder, P., Spannenberg, A., Bühl, M., Mejía, E., Zysman-Colman, E., Kamer, P. C. J. Ligand electronic fine-tuning and its repercussion on the photocatalytic activity and mechanistic pathways of the copper-photocatalysed aza-Henry reaction // Catal. Sci. Technol. – 2020. – V. 10. – N. 22. – P. 7745–7756.

99. Zhang, L., Li, B., Su, Z. Phosphorescence enhancement triggered by π-stacking in solid-state [Cu(N-N)(P-P)]BF₄ complexes // Langmuir. – 2009. – V. 25. – N. 4. – P. 2068–2074.

100. Mazzeo, F., Brunner, F., Prescimone, A., Constable, E. C., Housecroft, C. E. Intra-cation versus inter-cation π -contacts in [Cu(P^P)(N^N)][PF_6] complexes // Cryst. 2020. – V. 10. – N. 1. – P. 1.

101. McCusker, C. E., Castellano, F. N. Design of a long-lifetime, earth-abundant, aqueous compatible Cu(I) photosensitizer using cooperative steric effects // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – N. 14. – P. 8114–8120.
102. Capano, G., Rothlisberger, U., Tavernelli, I., Penfold, T. J. Theoretical rationalization of the emission properties of prototypical Cu(I)-phenanthroline complexes // J. Phys. Chem. A. – 2015.
– V. 119. – N. 27. – P. 7026–7037.

103. Nishikawa, M., Nomoto, K., Kume, S., Nishihara, H. Solvated-ion-pairing-sensitive molecular bistability based on copper(I)-coordinated pyrimidine ring rotation // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – N. 1. – P. 369–380.

104. Meyer, M., Mardegan, L., Tordera, D., Prescimone, A., Sessolo, M., Bolink, H. J., Constable, E. C., Housecroft, C. E. A counterion study of a series of $[Cu(P^P)(N^N)][A]$ compounds with bis(phosphane) and 6-methyl and 6,6'-dimethyl-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-emitting electrochemical cells // Dalton. Trans. – 2021. – V. 50. – N. 48. – P. 17920–17934.

105. Angelici, R. J. Reagents for transition metal complex and organometallic syntheses // Inorg. Synth. John Wiley Sons. – 2009. – V. 28. – P. 161–162.

106. Artyushin, O. I., Vologzhanina, A. V., Brel, V. K. Synthesis of 2,3,5,6-tetrakis(diphenylphosphinyl)pyridine: a novel N,O-donor ligand with unusual complexing properties // Russ. J. Gen. Chem. -2021. - V. 91. - N. 4. - P. 750-752.

107. McFarlane, H. C. E., McFarlane, W. Polyphosphorus ligands—V. The synthesis, phosphorus-³¹NMR spectra and conformations of the polykis(diphenylphosphino) benzens $(Ph_2P)_nC_6H_{6-n}$ (n = 1–4) // Polyhedron. – 1988. – V. 7. – N. 19–20. – P. 1875–1879.

108. Kurtev, K., Ribola, D., Jones, R. A., Cole-Hamilton, D. J., Wilkinson, G. Tris(2-pyridyl)phosphine complexes of ruthenium(II) and rhodium(I). Hydroformylation of hex-1-ene by rhodium complexes // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1980. – V. 0. – N. 1. – P. 55–58.

109. Kharat, A. N., Bakhoda, A., Hajiashrafi, T., Abbasi, A. Synthesis, characterization, and crystal structures of tris(2-pyridyl)phosphine sulfide and selenide // Phosphorus. Sulfur. Silicon. Relat. Elem. – 2010. – V. 185. – N. 11. – P. 2341–2347.

110. Titze, C., Kaim, W. Polychlorinated biaryl heterocycles as potential ligands. Reactions between octachloro-1,10-phenanthroline and -2,2'-bipyridine with copper(I) and other metal ions // Zeitschrift. fur. Naturforsch. - Sect. B. – 1996. – V. 51. – N. 7. – P. 981–988.

111. Kalneus, E. V., Melnikov, A. R., Korolev, V. V., Ivannikov, V. I., Stass, D. V. A low-field magnetically affected reaction yield (MARY) spectrometer with spectral fluorescence resolution // Appl. Magn. Reson. – 2013. – V. 44. – N. 1–2. – P. 81–96.

112. Frisch, M. J., Trucks ,G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, Jr., F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K.,
Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene,
M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.
E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma,
K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D.,
Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01,
Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.

113. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta. Crystallogr. C. Struct. Chem. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.

114. SADABS, v. 2008-1, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2008.

115. SADABS-2016/2 and SAINT, v. 2019.1-0, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2017.

116. 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.

117. Kondrasenko, I., Kisel, K. S., Karttunen, A. J., Jänis, J., Grachova, E. V., Tunik, S. P., Koshevoy, I. O. Rhenium(I) complexes with alkynylphosphane ligands: structural, photophysical, and theoretical studies // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 2015. – N. 5. – P. 864–875.

118. Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Bagryanskaya, I. Y., Artyushin, O. I., Brel, V. K., Artem'ev,
A. V. A dinuclear Re(I) tricarbonyl complex showing thermochromic luminescence // Inorg.
Chem. Commun. – 2020. – V. 119. – P. 108058.

119. Petyuk, M. Y., Bagryanskaya, I. Y., Artyushin, O. I., Brel, V. K., Artem'ev, A. V. Dinuclear Re(I) complex based on 1,2,4,5-tetrakis(diphenylphosphino)-pyridine: synthesis and luminescence properties // Mendeleev. Commun. – 2021. – V. 31. – N. 6. – P. 810–812.

120. Schinabeck, A., Chen, J., Kang, L., Teng, T., Homeier, H. H. H., Suleymanova, A. F., Shafikov, M. Z., Yu, R., Lu, C. Z., Yersin, H. Symmetry-based design strategy for unprecedentedly fast decaying thermally activated delayed fluorescence (TADF). Application to dinuclear Cu(I) compounds // Chem. Mater. – 2019. – V. 31. – N. 12. – P. 4392–4404.

121. Shafikov, M. Z., Suleymanova, A. F., Schinabeck, A., Yersin, H. Dinuclear Ag(I) complex designed for highly efficient thermally activated delayed fluorescence // J. Phys. Chem. Lett. – 2018. – V. 9. – N. 4. – P. 702–709.

122. Chen, J., Teng, T., Kang, L., Chen, X. L., Wu, X. Y., Yu, R., Lu, C. Z. Highly efficient thermally activated delayed fluorescence in dinuclear Ag(I) complexes with a bis-bidentate tetraphosphane bridging ligand // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – N. 19. – P. 9528–9536.

123. Gibson, D. H., He, H., Mashuta, M. S. Synthesis and characterization of chair and boat forms of fac-Re(CO)₃(P₃)(X) [P₃ = η^2 -CH₃C(CH₂PPh₂)₃, X = Br, Cl] // Organometallics. – 2001. – V. 20. – N. 7. – P. 1456–1461.

124. Horn, E., Onai, S. Crystal structure of cis-bis(triphenylphosphine)-fac-(tricarbonyl)-rhenium(I) bromide, Re(CO)₃(C₁₈H₁₅P)₂Br // Zeitschrift. Fur. Krist. – New. Cryst. Struct. – 2001.
– V. 216. – N. 1–4. – P. 476–478.

125. Ortega, J. V., Khin, K., Van der Veer, W. E., Ziller, J., Hong, B. Structural aspects, IR study, and molecular photophysics of the cumulene-bridged complexes with rhenium(I), ruthenium(II), and osmium(II) centers // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – N. 26. – P. 6038–6050.

126. Paulo, A., Correia, J. D. G., Campello, M. P. C., Santos, I. A short ride on scorpionates: from d- to f-elements // Polyhedron. – 2004. – V. 23. – N. 2–3. – P. 331–360.

127. Trofimenko, S. Recent Advances in poly(pyrazolyl)borate (scorpionate) chemistry // Chem.
Rev. - 1993. - V. 93. - N. 3. - P. 943–980.

128. Martins, L. M. D. R. S., Pombeiro, A. J. L. Tris(pyrazol-1-yl)methane metal complexes for catalytic mild oxidative functionalizations of alkanes, alkenes and ketones // Coord. Chem. Rev. – 2014. – V. 265. – N. 1. – P. 74–88.

129. Pellei, M., Gioia Lobbia, G., Papini, G., Santini, C. Synthesis and properties of poly(pyrazolyl)borate and related boron-centered scorpionate ligands. Part B: imidazole-, triazole- and other heterocycle-based systems // Mini. Rev. Org. Chem. – 2010. – V. 7. – N. 3. – P. 173–203.

130. Martins, L. M. D. R. S., Pombeiro, A. J. L. C-scorpionate rhenium complexes and their application as catalysts in Baeyer-Villiger oxidation of ketones // Inorganica. Chim. Acta. – 2017.
– V. 455. – P. 390–397.

131. Hübner, E., Türkoglu, G., Wolf, M., Zenneck, U., Burzlaff, N. Novel N,N,O scorpionate ligands and transition metal complexes thereof suitable for polymerisation // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 2008. – N. 8. – P. 1226–1235.

132. Binkley, S. L., Barone, N. V., Underwood, A. C., Milsted, A., Franklin, B. R., Herrick, R. S., Ziegler, C. J. The synthesis and toxicity of tripodal tricarbonyl rhenium complexes as radiopharmaceutical models // J. Inorg. Biochem. – 2010. – V. 104. – N. 6. – P. 632–638.

133. Maria, L., Cunha, S., Videira, M., Gano, L., Paulo, A., Santos, I., Santos, I. C. Rhenium and technetium tricarbonyl complexes anchored by pyrazole-based tripods: novel lead structures for the design of myocardial imaging agents // Dalton. Trans. – 2007. – N. 28. – P. 3010–3019.

134. Silva, F., Fernandes, C., Campello, M. P. C., Paulo, A. Metal complexes of tridentate tripod ligands in medical imaging and therapy // Polyhedron. – 2017. – V. 125. – P. 186–205.

135. Kunz, P. C., Huber, W., Rojas, A., Schatzschneider, U., Spingler, B. Tricarbonylmanganese(I) and –rhenium(I) complexes of imidazol-based phosphane ligands: influence of the substitution pattern on the CO release properties // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – V. 2009. – N. 35. – P. 5358–5366.

136. Garcia, R., Paulo, A., Santos, I. Rhenium and technetium complexes with anionic or neutral scorpionates: an overview of their relevance in biomedical applications // Inorganica. Chim. Acta. – 2009. – V. 362. – N. 12. – P. 4315–4327.

137. Tazelaar, C. G. J., Slootweg, J. C., Lammertsma, K. Coordination chemistry of tris(azolyl)phosphines // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 356. – P. 115–126.

138. Thakur, A., Mandal, D. Neutral tris(azolyl)phosphanes: an intriguing class of molecules in chemistry // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 329. – P. 16–52.

139. Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Gushchin, A. L., Bagryanskaya, I. Y., Baranov, A. Y., Artem'ev, A. V. Luminescent Re(I) scorpionates supported by tris(2-pyridyl)phosphine and its derivatives // Inorganica. Chim. Acta. – 2021. – V. 516. – P. 120136.

140. Zheng, C., Hu, X., Tao, Q. Synthesis, structures and magnetic properties of two iron(II) tris(pyridyl)phosphine sulfide complexes // Mendeleev. Commun. – 2018. – V. 28. – N. 2. – P. 208–210.

141. Huber, W., Linder, R., Niesel, J., Schatzschneider, U., Spingler, B., Kunz, P. C. A comparative study of tricarbonylmanganese photoactivatable CO releasing molecules (PhotoCORMs) by using the myoglobin assay and time-resolved IR spectroscopy // Eur. J. Inorg. Chem. -2012. -V. 2012. -N. 19. -P. 3140–3146.

142. Kuo, C. Y., Fuh, Y. S., Shiue, J. Y., Yu, S. J., Lee, G. H., Peng, S. M. Syntheses and chemistry of tris(2-pyridyl)phosphine complexes of group VI transition metals. X-ray structural studies of the molybdenum complexes // J. Organomet. Chem. – 1999. – V. 588. – N. 2. – P. 260–267.

143. Schutte, R. P., Rettig, S. J., Joshi, A. M., James, B. R. Synthesis, structure, and reactivity of $[RuCl(PP)L]PF_6$ (PP = (PPh_3)_2, Ph_2P(CH_2)_4PPh_2; L = P(py)_3, PPh(py)_2, py = 2-pyridyl). The "missing" P,N,N'-coordination mode for 2-pyridylphosphines // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – N. 25. – P. 5809–5817.

144. Lee, F. W., Chan, M. C. W., Cheung, K. K., Che, C. M. Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties of cationic carbyne complexes of molybdenum and tungsten supported by tripodal nitrogen, phosphorus and sulphur donor ligands // J. Organomet. Chem. – 1998. – V. 563. – N. 1–2. – P. 191–200.

145. Saucedo Anaya, S. A., Hagenbach, A., Abram, U. Tricarbonylrhenium(I) and -technetium(I) complexes with bis(2-pyridyl)phenylphosphine and tris(2-pyridyl)phosphine // Polyhedron. – 2008. – V. 27. – N. 18. – P. 3587–3592.

146. Xie, Y., Lee, C., Yang, Y., Rettig, S. J., James, B. R. Mono- and dinuclear palladium complexes containing 2-pyridylphosphine ligands, including X-ray characterization of $Pd_2I_2(\mu - PPh_2py)_2$ and a dimethylacetylenedicarboxylate A-frame complex $Pd_2Cl_2(\mu - Ppy_3)_2(\mu - MeO_2C \cdot C = C \cdot CO_2Me)$; py = 2-pyridyl // Can. J. Chem. – 2011. – V. 70. – N. 3. – P. 751–762.

147. Espinet, P., Hernando, R., Iturbe, G., Villafañe, F., Orpen, A. G., Pascual, I. Structure and dynamic behavior of $(\eta^3$ -allyl)bromodicarbonylmolybdenum(II) complexes containing polydentate 2-pyridylphosphanes or their oxides as chelating ligands: occurrence of three fluxional processes // Eur. J. Inorg. Chem. – 2000. – V. 2000. – N. 5. – P. 1031–1038.

148. Bakhoda, A., Safari, N., Amani, V., Khavasi, H. R., Gheidi, M. Dinuclear copper complexes of pyridylphenylphosphine ligands: characterization of a mixed-valence Cu(II)/Cu(I) dimer // Polyhedron. – 2011. – V. 30. – N. 17. – P. 2950–2956.

149. Kia, R., Taghavi, T., Raithby, P. R. Supramolecular assembly through intermolecular $n \rightarrow \pi^*$ interactions through a coordinated perrhenate formed via superoxidation of Re(I) to Re(VII) in the formation of substituted Re(CO)₃ complexes bearing diimine ligands // CrystEngComm. – 2020. – V. 22. – N. 39. – P. 6448–6452.

150. Li, C. P., Zhou, H., Chen, J., Wang, J. J., Du, M., Zhou, W. A highly efficient coordination polymer for selective trapping and sensing of perrhenate/pertechnetate // ACS. Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – V. 12. – N. 13. – P. 15246–15254.

151. Nayeri, S., Jamali, S., Pavlovskiy, V. V., Porsev, V. V., Evarestov, R. A., Kisel, K. S., Koshevoy, I. O., Shakirova, J. R., Tunik, S. P. A rare type of rhenium(I) diimine complexes with unsupported coordinated phosphine oxide ligands: synthesis, structural characterization, photophysical and theoretical study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – N. 39–40. – P. 4350–4357.

152. Leonidova, A., Gasser, G. Underestimated potential of organometallic rhenium complexes as anticancer agents // ACS. Chem. Biol. – 2014. – V. 9. – N. 10. – P. 2180–2193.

153. Bauer, E. B., Haase, A. A., Reich, R. M., Crans, D. C., Kühn, F. E. Organometallic and coordination rhenium compounds and their potential in cancer therapy // Coord. Chem. Rev. – 2019. – V. 393. – P. 79–117.

154. Liew, H. S., Mai, C. W., Zulkefeli, M., Madheswaran, T., Kiew, L. V., Delsuc, N., Lee Low,
M. Recent emergence of rhenium(I) tricarbonyl complexes as photosensitisers for cancer therapy
// Molecules. - 2020. - V. 25. - N. 18. - P. 4176.

155. Lee, L. C. C., Leung, K. K., Lo, K. K. W. Recent development of luminescent rhenium(I) tricarbonyl polypyridine complexes as cellular imaging reagents, anticancer drugs, and antibacterial agents // Dalton. Trans. – 2017. – V. 46. – N. 47. – P. 16357–16380.

156. Konkankit, C. C., Marker, S. C., Knopf, K. M., Wilson, J. J. Anticancer activity of complexes of the third row transition metals, rhenium, osmium, and iridium // Dalton. Trans. – 2018. – V. 47. – N. 30. – P. 9934–9974.

157. Berrones Reyes, J., Kuimova, M. K., Vilar, R. Metal complexes as optical probes for DNA sensing and imaging // Curr. Opin. Chem. Biol. – 2021. – V. 61. – P. 179–190.

158. Otero, C., Carreño, A., Polanco, R., Llancalahuen, F. M., Arratia-Pérez, R., Gacitúa, M., Fuentes, J. A. Rhenium(I) complexes as probes for prokaryotic and fungal cells by fluorescence microscopy: do ligands matter? // Front. Chem. – 2019. – V. 7. – P. 454.

159. Ramdass, A., Sathish, V., Velayudham, M., Thanasekaran, P., Umapathy, S., Rajagopal, S. Luminescent sensor for copper(II) ion based on imine functionalized monometallic rhenium(I) complexes // Sensors. Actuators., B. Chem. – 2017. – V. 240. – P. 1216–1225.

160. Lo, K. K. W., Li, S. P. Y. Utilization of the photophysical and photochemical properties of phosphorescent transition metal complexes in the development of photofunctional cellular sensors, imaging reagents, and cytotoxic agents // RSC. Adv. -2014. - V. 4. - N. 21. - P. 10560–10585.

161. Garcia, C. G., De Lima, J. F., Murakami Iha, N. Y. Energy conversion: from the ligand field photochemistry to solar cells // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 196. – N. 1. – P. 219–247.

162. Glaser, F., Wenger, O. S. Recent progress in the development of transition-metal based photoredox catalysts // Coord. Chem. Rev. – 2020. – V. 405. – P. 213129.

163. Wright, I. A. Phosphorescent molecular metal complexes in heterojunction solar cells // Polyhedron. – 2018. – V. 140. – P. 84–98.

164. Amaral, R. C., Zanoni, K. P. S., Matos, L. S., Murakami Iha, N. Y. Supramolecular approach in energy conversion devices // J. Braz. Chem. Soc. – 2020. – V. 31. – N. 11. – P. 2176–2199.

165. Takeda, H., Koike, K., Morimoto, T., Inumaru, H., Ishitani, O. Photochemistry and photocatalysis of rhenium(I) diimine complexes // Adv. Inorg. Chem. – 2011. – V. 63. – P. 137–186.

166. Liu, C., Li, J., Li, B., Hong, Z., Zhao, F., Liu, S., Li, W. Triphenylamine-functionalized rhenium (I) complex as a highly efficient yellow-green emitter in electrophosphorescent devices // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – N. 24. – P. 243511.

167. Taydakov, I. V., Vashchenko, A. A., Lyssenko, K. A., Konstantinova, L. S., Knyazeva, E. A., Obruchnikova, N. V. Synthesis, crystal structure and electroluminescent properties of facbromotricarbonyl([1,2,5]oxadiazolo[3',4':5,6]pyrazino-[2,3-f][1,10]phenanthroline)rhenium (I) // Arkivoc. – 2017. – V. 2017. – N. 3. – P. 205–216.

168. Zhao, G. W., Zhao, J. H., Hu, Y. X., Zhang, D. Y., Li, X. Recent advances of neutral rhenium(I) tricarbonyl complexes for application in organic light-emitting diodes // Synth. Met. – 2016. – V. 212. – P. 131–141.

169. Lundin, N. J., Blackman, A. G., Gordon, K. C., Officer, D. L. Synthesis and characterization of a multicomponent rhenium(I) complex for application as an OLED dopant // Angew. Chemie.
Int. Ed. – 2006. – V. 45. – N. 16. – P. 2582–2584.

170. Ho, C. L., Li, H., Wong, W. Y. Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications // J. Organomet. Chem. – 2014. – V. 751. – P. 261–285.

171. Pinto, M. N., Mascharak, P. K. Light-assisted and remote delivery of carbon monoxide to malignant cells and tissues: photochemotherapy in the spotlight // J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev. – 2020. – V. 42. – P. 100341.

172. Inaba, H., Fujita, K., Ueno, T. Design of biomaterials for intracellular delivery of carbon monoxide // Biomater. Sci. – 2015. – V. 3. – N. 11. – P. 1423–1438.

173. Hostachy, S., Policar, C., Delsuc, N. Re(I) carbonyl complexes: multimodal platforms for inorganic chemical biology // Coord. Chem. Rev. – 2017. – V. 351. – P. 172–188.

174. Marhenke, J., Trevino, K., Works, C. The chemistry, biology and design of photochemical CO releasing molecules and the efforts to detect CO for biological applications // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 306. – P. 533–543.

175. Schatzschneider, U. Novel lead structures and activation mechanisms for CO-releasing molecules (CORMs) // Br. J. Pharmacol. – 2015. – V. 172. – N. 6. – P. 1638–1650.

176. Faustino, L. A., Souza, B. L., Nunes, B. N., Duong, A. T., Sieland, F., Bahnemann, D. W., Patrocinio, A. O. T. Photocatalytic CO₂ reduction by Re(I) polypyridyl complexes immobilized on niobates nanoscrolls // ACS. Sustain. Chem. Eng. – 2018. – V. 6. – N. 5. – P. 6073–6083.

177. Kuramochi, Y., Ishitani, O., Ishida, H. Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 373. – P. 333–356.
178. Striplin, D. R., Crosby, G. A. Nature of the emitting ³MLCT manifold of rhenium(I)(diimine)(CO)₃Cl complexes // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 221. – N. 5–6. – P. 426–430.

179. Coleman, A., Brennan, C., Vos, J. G., Pryce, M. T. Photophysical properties and applications of Re(I) and Re(I)–Ru(II) carbonyl polypyridyl complexes // Coord. Chem. Rev. – 2008. – V. 252.
– N. 23–24. – P. 2585–2595.

180. Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., Silva-Acuña, C. Multi-phase microstructures drive exciton dissociation in neat semicrystalline polymeric semiconductors // J. Mater. Chem. C. - 2015. - V. 3. - N. 41. - P. 10715–10722.

181. Auvray, T., Del Secco, B., Dubreuil, A., Zaccheroni, N., Hanan, G. S. In-depth study of the electronic properties of NIR-emissive $\kappa^3 N$ terpyridine rhenium(I) dicarbonyl complexes // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60. – N. 1. – P. 70–79.

182. Shakirova, J. R., Nayeri, S., Jamali, S., Porsev, V. V., Gurzhiy, V. V., Levin, O. V., Koshevoy, I. O., Tunik, S. P. Targeted synthesis of NIR luminescent rhenium diimine cis,trans- $[Re(NN)(CO)_2(L)_2]^{n+}$ complexes containing N-donor axial ligands: photophysical, electrochemical, and theoretical studies // Chempluschem. – 2020. – V. 85. – N. 11. – P. 2518–2527.

183. Yu, T., Tsang, D. P. K., Au, V. K. M., Lam, W. H., Chan, M. Y., Yam, V. W. W. Deep red to near-Infrared emitting rhenium(I) complexes: synthesis, characterization, electrochemistry, photophysics, and electroluminescence studies // Chem. – A. Eur. J. – 2013. – V. 19. – N. 40. – P. 13418–13427.

184. Xiang, H., Cheng, J., Ma, X., Zhou, X., Chruma, J. J. Near-infrared phosphorescence: materials and applications // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – N. 14. – P. 6128–6185.

185. Bonfiglio, A., Magra, K., Cebrián, C., Polo, F., Gros, P. C., Mercandelli, P., Mauro, M. Redemitting neutral rhenium(I) complexes bearing a pyridyl pyridoannelated N-heterocyclic carbene // Dalton. Trans. – 2020. – V. 49. – N. 10. – P. 3102–3111.

186. Świtlicka, A., Choroba, K., Szlapa-Kula, A., Machura, B., Erfurt, K. Experimental and theoretical insights into spectroscopy and electrochemistry of Re(I) carbonyl with oxazoline-based ligand // Polyhedron. – 2019. – V. 171. – P. 551–558.

187. Laramée-Milette, B., Zaccheroni, N., Palomba, F., Hanan, G. S. Visible and near-IR emissions from k^2N - and k^3N -terpyridine rhenium(I) assemblies obtained by an $[n\times 1]$ head-to-tail bonding strategy // Chem. – A Eur. J. – 2017. – V. 23. – N. 26. – P. 6370–6379.

188. Artem'ev, A. V., Petyuk, M. Y., Berezin, A. S., Gushchin, A. L., Sokolov, M. N., Bagryanskaya, I. Y. Synthesis and study of Re(I) tricarbonyl complexes based on octachloro-1,10-phenanthroline: towards deep red-to-NIR emitters // Polyhedron. – 2021. – V. 209. – P. 115484.

189. Titze, C., Kaim, W., Zalis, S. Structural flexibility of the hydrogen-free acceptor ligand octachloro-1,10-phenanthroline in Its complexes with d¹⁰ metal Ions // Inorg. Chem. – 1997. – V.
36. – N. 12. – P. 2505–2510.

190. Bondarenko, M. A., Novikov, A. S., Sakhapov, I. F., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Heteroleptic Cu(I) halide complexes with perchlorinated 1,10-phenanthroline // J. Mol. Struct. – 2021. – V. 1234. – P. 130199.

191. Haddad, S. F., Marshall, J. A., Crosby, G. A., Twamley, B. Fac-tricarbonylchloro(1,10-phenanthroline)rhenium(I) // Acta. Crystallogr. Sect. E. Struct. Reports. Online. – 2002. – V. 58. – N. 10. – P. m559–m561.

192. Kalyanasundaram, K. Luminescence and redox reactions of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of tricarbonylchloro-(polypyridyl)rhenium(I) complexes // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2. – 1986. – V. 82. – N. 12. – P. 2401–2415.

193. Bakir, M. Electrochemical properties of the first Re(I)–carbonyl compound of di-2-pyridyl ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)₃(dpk.oxime)Cl, in non-aqueous media // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 466. – N. 1. – P. 60–66.

194. Abramov, P. A., Dmitriev, A. A., Kholin, K. V., Gritsan, N. P., Kadirov, M. K., Gushchin, A. L., Sokolov, M. N. Mechanistic study of the [(dpp-bian)Re(CO)₃Br] electrochemical reduction using in situ EPR spectroscopy and computational chemistry // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 270. – P. 526–534.

195. G. Assembly, Work of the statistical commission pertaining to the 2030 agenda for sustainable development // 2017.

196. Bizzarri, C., Spuling, E., Knoll, D. M., Volz, D., Bräse, S. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs) // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 373. – P. 49–82.

197. 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.

198. Chen, D., Li, W., Gan, L., Wang, Z., Li, M., Su, S. J. Non-noble-metal-based organic emitters for OLED applications // Mater. Sci. Eng. R. Reports. – 2020. – V. 142. – P. 100581.

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

200. Kim, K. H., Yoo, S. J., Kim, J. J. Boosting triplet harvest by reducing nonradiative transition of exciplex toward fluorescent organic light-emitting diodes with 100% internal quantum efficiency // Chem. Mater. – 2016. – V. 28. – N. 6. – P. 1936–1941.

201. Sandoval-Pauker, C., Santander-Nelli, M., Dreyse, P. Thermally activated delayed fluorescence in luminescent cationic copper(I) complexes // RSC. Adv. – 2022. – V. 12. – N. 17. – P. 10653–10674.

202. 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.

203. Li, X., Fu, S., Xie, Y., Li, Z. Thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes // Reports. Prog. Phys. – 2023. – V. 86. – N. 9. – P. 096501.

204. Петюк, М. Ю., Рахманова, М. И., Садыков, Е. Х., Багрянская, И. Ю., Соколов, М. Н., Брылев, К. А., Стась, Д. В., Артемьев, А. В. Высокоэффективная термическиактивированная замедленная флуоресценция комплекса меди(I) на основе октахлор-1,10фенантролина // Журн. структ. химии. – 2023. – Т. 64. – №. 12. – 121372. 205. Yang, L., Feng, J. K., Ren, A. M., Zhang, M., Ma, Y. G., Liu, X. D. Structures, electronic states and electroluminescent properties of a series of Cu(I) complexes // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 2005. – N. 10. – P. 1867–1879.

206. Kirchhoff, J. R., Robinson, W. R., Powell, D. R., Mckenzie, A. T., Chen, S., McMillin, D. R. Steric effects and the behavior of Cu(NN)(PPh₃)₂⁺ systems in fluid solution. Crystal and molecular structures of [Cu(dmp)(PPh₃)₂]N0₃ and [Cu(phen)(PPh₃)₂]N0₃·1.5EtOH // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – N. 23. – P. 3928–3933.

207. Cuttell, D. G., Kuang, S. M., Fanwick, P. E., McMillin, D. R., Walton, R. A. Simple Cu(I) complexes with unprecedented excited-state lifetimes // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – N. 1. – P. 6–7.

208. Minozzi, C., Caron, A., Grenier-Petel, J. C., Santandrea, J., Collins, S. K. Heteroleptic copper(I)-based complexes for photocatalysis: combinatorial assembly, discovery, and optimization // Angew. Chemie. Int. Ed. – 2018. – V. 57. – N. 19. – P. 5477–5481.

209. Wöhler, J., Meyer, M., Prescimone, A., Housecroft, C. E., Constable, E. C. The effects of introducing terminal alkenyl substituents into the 2,2'-bipyridine domain in $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ coordination compounds // Dalton. Trans. – 2022. – V. 51. – N. 34. – P. 13094–13105.