

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

На правах рукописи



ТИТОВ

Алексей Александрович

**КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I) НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛОВ -
СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И
ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ	15
Глава 1. Супрамолекулярные структуры на основе циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) (ЦПК), полученные за счет межмолекулярных нековалентных взаимодействий.....	15
Литературный обзор к главе 1.....	15
1.1 Изучение взаимодействия ЦПК с сэндвичевыми комплексами Ru(II).....	26
1.2 Формирование супрамолекулярных агрегатов с производными 1,1'-бифенила.	30
1.3 Взаимодействие ЦПК с терминальными алкинами.	36
1.4 Межмолекулярные комплексы $[AgPz^1]_3$ с производными изокумарина.	51
1.5 Межмолекулярные комплексы $[AgPz^1]_3$ с пиридин-содержащими халконами.	63
Глава 2. Функциональные координационные комплексы и супрамолекулярные структуры на основе трехчленных пиразолатов Cu(I), Ag(I) и N-, P-содержащих лигандов.....	73
Литературный обзор к главе 2	73
2.1 Изучение комплексообразования $[CuPz^1]_3$ с пентафоссаферроценом $[(Cp^*Fe)(\eta^5-P_5)]$.81	
2.2 Смешаннолигандные трехъядерные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с производными бис(фосфино)метана. Динамическое поведение в растворе и фотофизические свойства.	90
2.3 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы серебра(I) и меди(I) с 1,1'-бис(дифенилфосфин)ферроценом.....	103
2.4 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с монодентатными фосфинами.	107
2.5 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина.....	113
2.6 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с 1,1'-диметил-2,2'-бисбензимидазолом	122

Глава 3. Пиразолы с функциональными заместителями и пиразолатные комплексы на их основе.....	128
Литературный обзор к главе 3.....	128
3.1 Пиразолы с заместителями-люминофорами и ЦПК на их основе.....	134
3.2 Ферроценсодержащие пиразолатные комплексы меди(I) и серебра(I).....	145
Глава 4. Пиразол в NH форме как лиганд пиридинового типа в комплексах меди(I) и серебра(I).	147
Литературный обзор к главе 4.....	147
4.1 Комплексы меди(I) с 3,5-диметил пиразол в и хелатирующими бисфосфинами.	154
4.2 Циклические биядерные комплексы серебра(I) с производными бис(фосфино)метана и 3,5-диметил пиразолом.	158
4.3 Производные <i>1H</i> -пиразолилпиридинов в смешаннолигандных (N ^N)(P ^P) комплексах меди(I). Влияние стерических факторов на фотолюминесценцию.	167
 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	 175
 ВЫВОДЫ	 200
 СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	 202
 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	 206

Список использованных сокращений и условных обозначений

ЦПК – Циклический пиразолатный комплекс

LED – Светоиспускающее устройство (светодиод)

OLED – Органический светодиод

LEEC – Светоиспускающая электрохимическая ячейка

MOF – Металл-органический каркас

TADF (ТАЗФ) – Термически активированная замедленная флуоресценция

ЯМР – Ядерный магнитный резонанс

DOSY – Диффузионно-упорядоченная спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ИК – Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

УФ-вид – Электронная спектроскопия поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне

УФ – Ультрафиолетовый

РСА – Рентгеноструктурный анализ

DFT – Теория функционала плотности

TD-DFT – Время-зависимая теория функционала плотности

T_n – Возбужденное триплетное состояние

S_n – Возбужденное синглетное состояние

S_0 – Основное синглетное состояние

ВЗМО – Высшая занятая молекулярная орбиталь

НВМО – Низшая вакантная молекулярная орбиталь

SOC – Спин-орбитальное взаимодействие

SOCME – Значение элементов матрицы спин-орбитального взаимодействия

NTO – англ. Natural transition orbital

КВ – Квантовый выход фотолюминесценции

$\lambda_{\text{возб}}$ – Длина волны возбуждения

$\lambda_{\text{эм}}$ – Длина волны максимума полосы эмиссии

МЛПЗ – Перенос заряда металл-лиганд

(М+Л)ЛПЗ – Перенос заряда (металл+лиганд 1)-лиганд 2

ЛЛПЗ – Перенос заряда лиганд-лиганд

ЛЦ – Лиганд-центрированный

МЦ – Металл-центрированный

Флуор. – Флуоресценция

Фосф. – Фосфоресценция

СОТ – Циклооктатетраен

bipy – 2,2'-бипиридин

N[^]N – Хелатирующий диазотный ароматический лиганд

drpm – Бис(дифенилфосфино)метан

dsrpm – Бис(дициклогексилфосфино)метан

DREPhos – Бис(2-(дифенилфосфанил)фенил)эфир

VINAP – 2,20-Бис(дифенилфосфино)-1,10-биснафтил

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Координационная химия металлов 11 группы в последние два десятилетия развивается бурными темпами. Значительный интерес направлен на дизайн люминесцентных комплексов на основе одновалентных меди и серебра (металлы d^{10}), что связано с широким потенциалом их практического применения. Комплексы металлов 11 группы и материалы на их основе могут быть использованы для создания эмиссионного слоя светоиспускающих устройств (англ. LED) или светоиспускающих электрохимических ячеек (англ. LEC), в качестве сенсоров на малые молекулы и источники загрязнения, а также в биоимиджинге и фотокаталитических реакциях. Основными преимуществами комплексов на основе меди(I) и серебра(I) по сравнению с широко используемыми комплексами благородных металлов (Ir(III), Pt(II) и Ru(II)) является низкая стоимость и безопасность для окружающей среды. В рамках проблем устойчивого развития и зеленой экономики разработка альтернативных подходов к эффективным светоиспускающим молекулярным системам и материалам является актуальной задачей.

Производные пиразола в депротонированной форме при координации с металлами 11 группы выполняют роль мостикового лиганда и противоиона, что открывает широкие возможности для получения нейтральных циклических или полимерных комплексов, а также металлоорганических каркасов (MOFs). Металлы 11 группы с пиразолат-анионом образуют циклические соединения состава $[MPz]_n$ ($n = 2-6$), где размер цикла зависит от типа заместителей и атома металла. Наиболее интересными оказались циклические пиразолатные комплексы состава $[MPz]_3$ (ЦПК), которые демонстрируют плоское строение. В твердом состоянии ЦПК образуют бесконечные колонны за счет межмолекулярных металлофильных взаимодействий, что обуславливает их

фотолюминесценцию за счет образования эксиплексов. Показано, что положение максимума эмиссии меняется в зависимости от заместителей в пиразолатном лиганде, атома металла, температуры, растворителя и концентрации. Влияние растворителя и концентрации предполагает зависимость эмиссионного поведения от наличия межмолекулярных взаимодействий, но к моменту начала диссертационной работы систематических исследований взаимодействия ЦПК по типу хозяин-гость или взаимодействия с вспомогательными N,P-лигандами практически не проводилось. Системный подход, охватывающий изучение комплексообразования в растворе и твердом состоянии позволяет установить взаимосвязь «состав-структура-свойство». Получение новых комплексов, анализ их строения требуется для определения факторов, оказывающих основное влияние на полезные свойства, что в дальнейшем открывает путь к созданию материалов с контролируемым поведением. Отсюда следует важность и актуальность направления исследований – а именно изучения комплексообразования циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) по типу “хозяин-гость”.

Пиразол в NH форме координируется к металлу за счет неподеленной пары иминового азота, а комплекс дополнительно стабилизируется водородными связями с анионом. Введение дополнительных координирующих заместителей, например, пиридина открывает возможности получения аналогов лигандов 2,2'-бипиридинового типа. Примеры комплексов меди(I) и серебра(I) с производными пиридин-1*H*-пиразолов ограничиваются несколькими десятками примеров. Эффективность фотолюминесценции подобных комплексов может достигать практически 100%, поэтому их перспективность не вызывает сомнений.

Цель работы

Определить принципы формирования молекулярных систем и супрамолекулярных агрегатов комплексов меди(I), серебра(I) на основе пиразола с основаниями различной природы. Установить взаимосвязь строения полученных соединений с их физико-

химическими, фотофизическими и каталитическими свойствами для выявления закономерности «структура-свойство»

Необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить условия комплексообразования, составы комплексов и термодинамические характеристики межмолекулярных комплексов на основе циклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) с донорами электронной плотности различной природы (π -электронная плотность, карбонильная группа, производные пиридина).

2. Синтезировать новые смешаннолигандные комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолат-ионов и пиразолов с вспомогательными азот- и фосфорсодержащими лигандами.

3. Установить структуры комплексов в твердом состоянии и определить факторы, влияющие на супрамолекулярную организацию. Провести изучение фотофизических свойств в твердом состоянии и растворах. Выявить связь строения полученных соединений и их свойств.

4. Выявить наиболее перспективные соединения в качестве кандидатов для создания светоиспускающих материалов. Предложить подходы для дизайна и управления функциональными свойствами полученных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту

- Дизайн нековалентных межмолекулярных комплексов и супрамолекулярных систем по принципу гость-хозяин на основе ЦПК серебра(I) и меди(I) с основаниями различной природы. Определение влияния комплексообразования на фотофизическое поведение молекулы гостя.

- Синтез концептуально новых смешаннолигандных пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) с N- и P-содержащими соединениями, установление строения, изучение их

фотолюминесценции с привлечением квантовохимических расчетов для описания наблюдаемых явлений.

- Синтез новых пиразолов с функциональными заместителями. Получение светоиспускающих комплексов на основе пиразолатных лигандов с люминофорными группами и установление основных факторов, оказывающих влияние на эмиссионное поведение.

- Пиразол в NH форме как важный лиганд в химии металлов 11 группы. *1H*-пиразолилпиридины в качестве хелатирующих лигандов – аналогов 2,2'-бипиридина. Определение факторов, оказывающих влияние на эмиссионное поведение полученных комплексов.

Научная новизна работы.

Диссертационное исследование является первым примером систематического изучения взаимодействия циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) меди(I) и серебра(I) с основаниями различной природы, такими как π -электронные системы, кето-группы, производные пиридина. Определены условия образования, составы комплексов, термодинамические характеристики, структуры и сформулированы основные принципы формирования нековалентных комплексов ЦПК с донорами электронной плотности в растворах и кристаллах. Полученные данные позволили внести вклад в развитие направления по созданию комплексов с контролируемыми фотофизическими свойствами на основе ЦПК. Установлено, что при комплексообразовании ЦПК с органическими соединениями (производные 1,1'-бифенила, ароматические халконы), которые в свободном состоянии демонстрируют слабую флуоресценцию, возможна активация триплетной эмиссии. В этом случае ЦПК играет роль стабилизирующей матрицы, что позволяет снижать колебательно-вращательную релаксацию и повышать эффективность испускания. На примере взаимодействия с фосфорсодержащими соединениями определены геометрические параметры и донорные свойства лигандов, влияющие на

строение получаемых комплексов и их фотофизическое поведение. Впервые для ЦПК металлов 11 группы установлен эффект термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) на примере ряда пиразолатных комплексов меди(I) с производными бис(фосфино)метана. Установлено, что наличие стерических отталкиваний заместителей в *o*-положении к атому азота производных 2,2'-бипиридина и 1,10-фенатролина оказывает влияние на внутримолекулярные аргентофильные взаимодействия четырехъядерных пиразолатных комплексов на их основе. В случае укороченных контактов Ag-Ag ($< 3 \text{ \AA}$) атомы серебра участвуют в переносе заряда, а значит, вносят непосредственный вклад в перенос энергии при возбуждении и испускании.

Впервые было показано, что ЦПК Ag(I) и Cu(I) вступают во взаимодействие с терминальными алкинами в отсутствие основания, при этом направление реакции кардинально зависит от атома металла в ЦПК. Пиразолатные комплексы меди(I) демонстрируют π -координацию металла к тройной связи, а образующийся комплекс является активной каталитической частицей реакции азид-алкильного циклоприсоединения. Установлено, что пиразолатный лиганд выступает в роли основания, что делает комплекс меди бифункциональным катализатором. При взаимодействии фенилацетилена с серебросодержащим ЦПК впервые получен смешаннолигандный пиразолат-этинидный комплекс за счет обратимой реакции обмена мостиковым анионным лигандом ($\text{Pz}^- \rightarrow \text{PhC}\equiv\text{C}^-$). В отличие от известных ЦПК серебра(I), которые не испускают свет в твердом состоянии при 298 К, полученный комплекс проявляет фосфоресценцию в синей области спектра при комнатной температуре. Полученный комплекс является супрамолекулярным синтоном, который открывает путь к новым низкокластерным этинидным комплексам серебра(I).

На примере комплексообразования с пиридин-содержащими халконами впервые показано применение ЦПК Ag(I) для разделения рацемических смесей E-Z изомеров за

счет более прочного связывания с одной из форм. Впервые установлена координация ЦПК к C=C двойной связи в растворе.

Показана возможность управления светоиспусканием тетраэдрических комплексов меди(I) и серебра(I) с *1H*-пиразолил-пиридинами и фосфорсодержащими лигандами за счет изменения пространственного окружения координационной сферы металла. Увеличение стерической нагруженности не только за счет модификации N^N лиганда, но и за счет хелатирующего бисфосфина позволяет значительно повышать эффективность светоиспускания.

Теоретическая и практическая значимость работы

Представленное исследование востребовано с фундаментальной точки зрения, поскольку систематическое изучение межмолекулярных комплексов на основе трехъядерных пиразолатов металлов 11 группы позволило установить критерии и принципы их супрамолекулярной организации. Данные суммированы в виде критического обзора и используются для получения и описания новых координационных комплексов на основе [MPz]₃ и подходов к изучению их строения и свойств. Продемонстрирована возможность управления природой светоиспускания как за счет межмолекулярных взаимодействий, так и при координации вспомогательных лигандов. С прикладной точки зрения впервые была выявлена каталитическая активность медьсодержащего ЦПК в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения в мягких условиях, что послужило толчком для изучения данного класса соединений в других важных процессах. Фотолюминесценция полученных соединений и ее возможная настройка за счет комплексообразования могут быть использованы в области материаловедения, фотоники и дизайна оптоэлектронных систем. Впервые продемонстрирована термически активированная замедленная флуоресценция, что раскрывает потенциал применения пиразолатных комплексов меди(I) в LED-технологии.

Методология и методы исследования.

В ходе работы использован подход «от простого к сложному». На основании спектральных и теоретических данных, полученных при изучении комплексообразования трехчленных пиразолатных комплексов Cu(I), Ag(I) с основаниями, содержащими π -электронную систему, кето-группу, пиридин-содержащие производные в растворе, определены условия образования и составы комплексов, центры координации. Установлена структура комплексов в твердом состоянии, а также их фотофизические свойства. На основании полученных данных были предложены пути управления фотофизическими свойствами за счет модификации как пиразольного лиганда, так и дополнительных лигандов (N,P-лигандов), входящих в координационную сферу металла. В работе использовался комплексный подход, который включает широкий набор физико-химических методов исследования межмолекулярных комплексов в растворе (ИК-, УФ-вид и ЯМР спектроскопия, фотолюминесценция) и твердом состоянии (порошковая и монокристаллическая рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, фотолюминесценция) в сочетании с квантовохимическими расчётами. В случае светоиспускающих комплексов проведено изучение фотолюминесценции в растворе и твердом состоянии, измерены спектры эмиссии и возбуждения, времена жизни возбужденного состояния, квантовые выходы фотолюминесценции. Описание наблюдаемого фотофизического поведения и эффектов комплексообразования проводилось с привлечением теории функционала плотности (DFT), в том числе время-зависимой (TD-DFT). Для отображения и описания электронной природы возбужденных состояний использованы два подхода: метод NTO (англ. natural transition orbitals), в котором происходит отрисовка занятой (основное состояние) и вакантной (возбужденное состояние) орбиталей (в тексте будут использованы сокращения ВЗМО и НВМО), или полные карты переноса электронной плотности между состояниями.

Степень достоверности полученных результатов.

Достоверность результатов, полученных в результате диссертационного исследования, основана на следующих факторах: а) согласованности данных, полученных с использованием разнообразных физико-химических методов анализа, рентгеновской дифракции и квантово-химических расчетов; б) отсутствии противоречий между выводами, сделанными в ходе исследования, и известными литературными данными; в) положительной экспертной оценке редакционных коллегий высоко цитируемых журналов, в которых были опубликованы результаты диссертационного исследования; г) множественных апробациях полученных результатов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора.

Автор лично участвовал в выборе направления исследования, выборе объектов, постановки задач исследования и разработки подходов к их решению, интерпретации, обобщении полученных результатов и формулировки выводов. Все синтетические и методологические работы выполнены либо лично автором, либо в сотрудничестве с коллегами и дипломниками Лаборатории гидридов металлов. Исследования полученных комплексов, спектральные исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором и в сотрудничестве с коллегами – сотрудниками ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИФХЭ РАН и СПбГУ, ФИАН.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы были представлены автором лично на следующих международных и всероссийских конференциях: Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN» (Москва, 2015), «International Conference on Coordination Chemistry» (Брест, Франция, 2016), «European Conference on Organometallic Chemistry» (Амстердам, Нидерланды, 2017) «International Scientific Conference Dedicated to

the 85th Anniversary of the Academician R.A. Alieva «Chemistry of Coordination Compounds: Actual Problems of Analytical Chemistry» (Баку, Азербайджан, 2017), Chemistry Conference for Young Scientists «ChemCYS 2018» (Бланкенберге, Бельгия, 2018), Вторые Стручковские чтения (Москва, 2018), «International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry» (Лечче, Италия, 2019), «EuChems Inorganic Chemistry Conference» (Москва, 2019), International Conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019» (Москва, 2019), XXVIII Международная Чугаевская конференции по координационной химии (Туапсе, 2021), «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022), «Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engineering» (Москва, 2022; Новосибирск, 2024), «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022), «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2023), «New Emerging Trends in Chemistry» (Ереван, Армения, 2023), «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2024), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сириус, 2024), Кластер конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего» (Казань, 2024), Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров - 2024» (Москва, 2024).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Супрамолекулярные структуры на основе циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) (ЦПК), полученные за счет межмолекулярных нековалентных взаимодействий.

Литературный обзор к главе 1

Открытие циклических полидентатных оснований Льюиса, таких как краун-эфиры Чарльзом Педерсеном (Pedersen) [1, 2], криптанды, Жан-Мари Леном (Lehn) [3, 4], кавитанды и сферанды Дональдом Крамом (Cram) [5-7], стало одним из ключевых событий в химии XX века, положившее начало нового научного направления – супрамолекулярной химии. Основной особенностью данного класса соединений является способность селективно связывать ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также органических кислот Льюиса. Именно тогда впервые было показано значение нековалентных взаимодействий при формировании агрегатов из химических соединений. За этот значительный прорыв Чарльз Педерсен, Жан-Мари Лен и Дональд Крам в 1987 году были удостоены Нобелевской премии. Список циклических оснований Льюиса достаточно быстро был расширен азакраун-[8], тиакраун- [9] и лариатными эфирами [10], сферандами [11] и каликсаренами [12], карцерандами [13] и бор-содержащими макроциклами [14].

Своеобразными антиподами циклических оснований Льюиса являются металлсодержащие циклические соединения, известные как "металлоциклы" или "металлсодержащие макроциклы". Главным свойством подобных соединений является способность селективно связывать анионы и нейтральные основания. Одними из первых представителей данного класса являются ртутьсодержащие циклические соединения, такие как перфтор-о-фениленртуть $[(o-C_6F_4)-Hg]_3$ [15], ртутькарбораны $[(o-C_2B_{10}H_{10})-Hg]_4$ и $[(o-C_2B_{10}H_{10})-Hg]_3$ и их производные [16-18], а также $[(CF_3)_2C-Hg]_5$ [19, 20] (Схема 1).

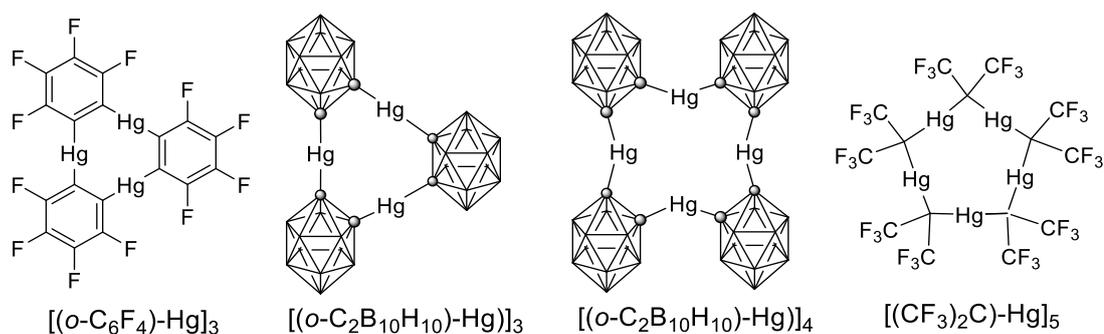


Схема 1. Структурные схемы наиболее популярных ртути содержащих макроциклов.

Основные исследования комплексов по типу хозяин-гость проводились на примере перфтор-*o*-фениленртути $[(o-C_6F_4)-Hg]_3$ под руководством В.Б. Шура в ИНЭОС РАН и Ф.П. Габбая (Gabbai). Данный комплекс проявляет высокое сродство к широкому кругу анионов: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , BH_4^- , $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ и др., (для примера Рисунок 1А). [21-25]. Описаны комплексы $[(o-C_6F_4)-Hg]_3$ и с нейтральными основаниями, такими как нитрилы [26], карбонильные соединения [27, 28], ароматические углеводороды (бензол, толуол [29, 30], бифенил, трифенилен [31] и пирен [29]), галогенпроизводные углеводородов (галогенбензолы, [32] бромтолуол [33], дихлорэтан [33]), азокраун-эфиры, [34] диметилсульфоксид и гексаметилфосфортриамид [27], а так же ферроцен [35, 36] (Рисунок 1Б) и гесакарбонил вольфрама [37].

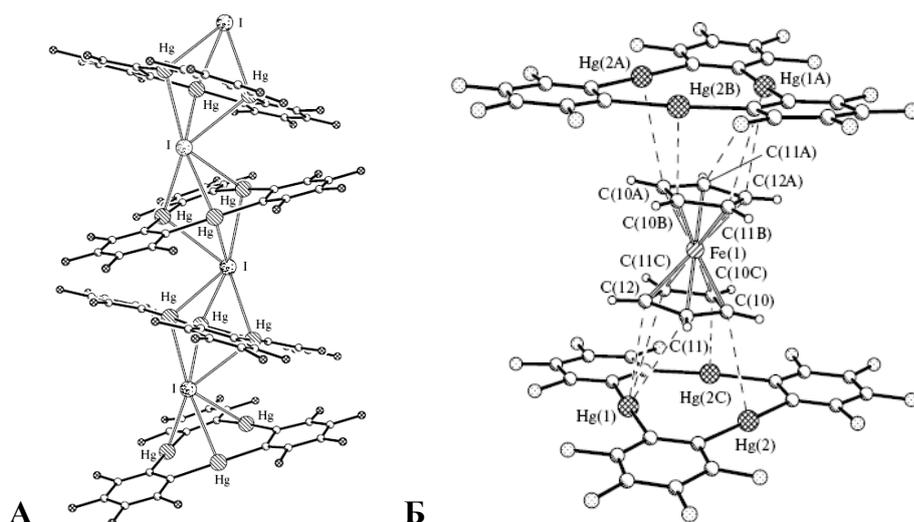


Рисунок 1. Фрагмент бесконечной цепи в кристалле комплексов $[(o-C_6F_4)-Hg]_3I^{n-}$ (А) и $\{([(o-C_6F_4)-Hg]_3)(Cp_2Fe)\}$ (Б).

Помимо этого, получены межмолекулярные комплексы перфтор-*o*-фениленртути $[(o-C_6F_4)-Hg]_3$ с металлокомплексами, являющимися основаниями Льюиса. В качестве оснований Льюиса были предложены циклические комплексы золота $[Au(\mu-C(2),N(3)-bzim)]_3$ (bzim = 1-бензилимидазолят) и $[AuC(R)=N(Ar)]_3$ (R = EtO; Ar = *p*-MeC₆H₄) [38, 39] и моноядерные комплексы платины $[Pt(ppy)(acac)]$ (ppyH = 2-фенилпиридин, acacH = ацетилацетон), $[Pt(ppy)(hd)]$ (hdH = гептандион-3,5), $[Pt(ppy)(tmhd)]$ (tmhdH = 2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5), $[Pt(dfppy)(acac)]$ (dfppyH = 2-(2',4'-дифторфенил)пиридин) и $[Pt(dfppy)(tmhd)]$ [40].

Циклические трехъядерные комплексы металлов 11-й группы (Au(I), Ag(I), Cu(I)), схожие по строению с $[(o-C_6F_4)-Hg]_3$, также проявляют свойства полидентатных кислот Льюиса. Эти соединения характеризуются практически плоским строением, а центральное ядро представляет собой девятичленный цикл, состоящий из чередующихся катионов металлов, которые линейно координируются с атомами азота и/или углерода в мостиковых анионных лигандах, таких как пирозолат ($[MPz]_3$), имидазолат ($[MImd]_3$), 1,2,4-триазолат ($[MTgz]_3$), пиридинат ($[MPy]_3$), и карбениат ($[MCb]_3$) (Схема 2). С момента открытия первого циклического комплекса Au(I) с пиридином ($[AuPy]_3$) [41] исследования были направлены на изучение взаимодействий по типу "хозяин/гость" и металлофильных взаимодействий, обеспечивающих образование эксиплексов.

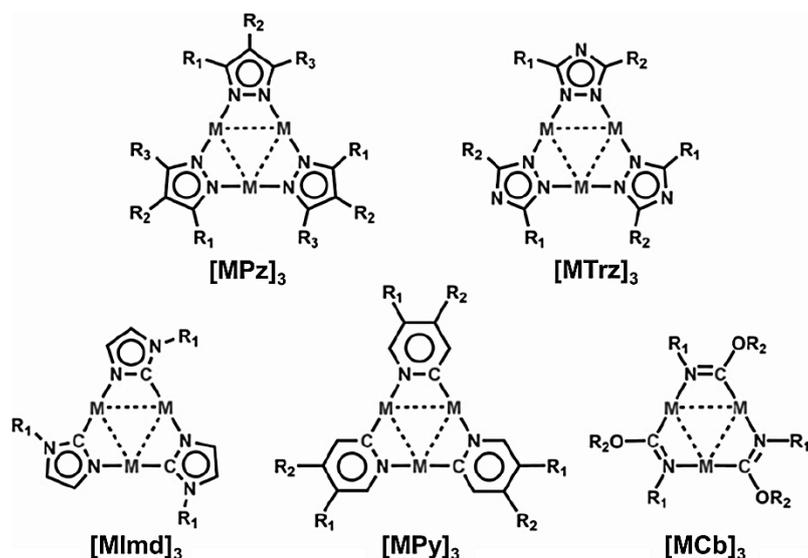


Схема 2. Схематическое изображение основных типов трехъядерных циклических комплексов $Au(I)/Ag(I)/Cu(I)$.

Предложенные выше соединения в основном ограничиваются комплексами золота(I) из-за низкой устойчивости связи M-C в случаях меди(I) и серебра(I), что затрудняет их выделение. Поэтому основной интерес исследователей сосредоточен на пиразолатных комплексах общей формулы $[MPz]_n$, которые обладают достаточной стабильностью [42-45] и находят применение во многих областях, таких как катализ, [46-48] сорбция газов, [49, 50] молекулярный магнетизм [51-55] и люминесценция [56-59]. Основные исследования сфокусированы на трехъядерных циклические пиразолате меди(I) и серебра(I) (ЦПК), что связано с их плоским строением, обеспечивающим широкие возможности для образования межмолекулярных комплексов. В кристаллах свободных ЦПК наблюдаются межмолекулярные металлофильные взаимодействия (Рисунок 2), обуславливающие эксиплексную природу их фотолюминесценции.

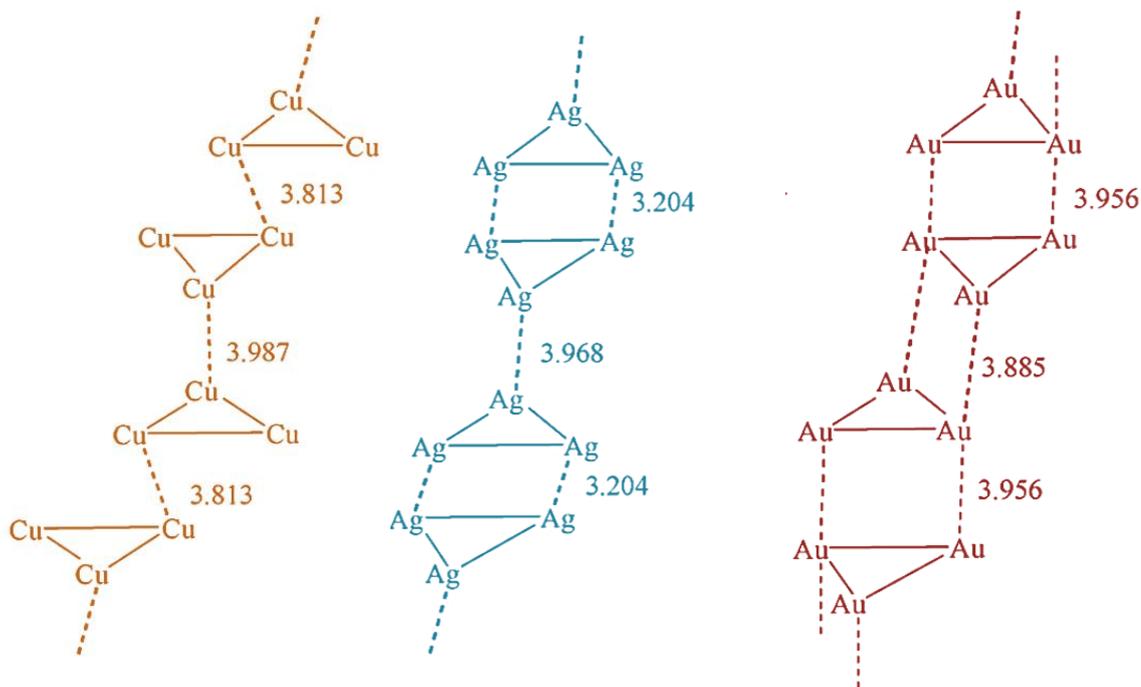


Рисунок 2. Упаковка комплексов в кристалле $[MPz^I]_3$ ($Pz^I = (3,5-(CF_3)_2Pz$, $M = Cu(I), Ag(I), Au(I)$ слева направо). Центральное МЗН6 ядро изображено в виде треугольников с ионами металла в вершинах.

Эмиссия циклических пиразолатных комплексов зависит от различных факторов: иона металла, температуры, растворителя, концентрации, механического воздействия и заместителей в пиразолатном лиганде (Рисунок 3).[56, 57, 60-68]

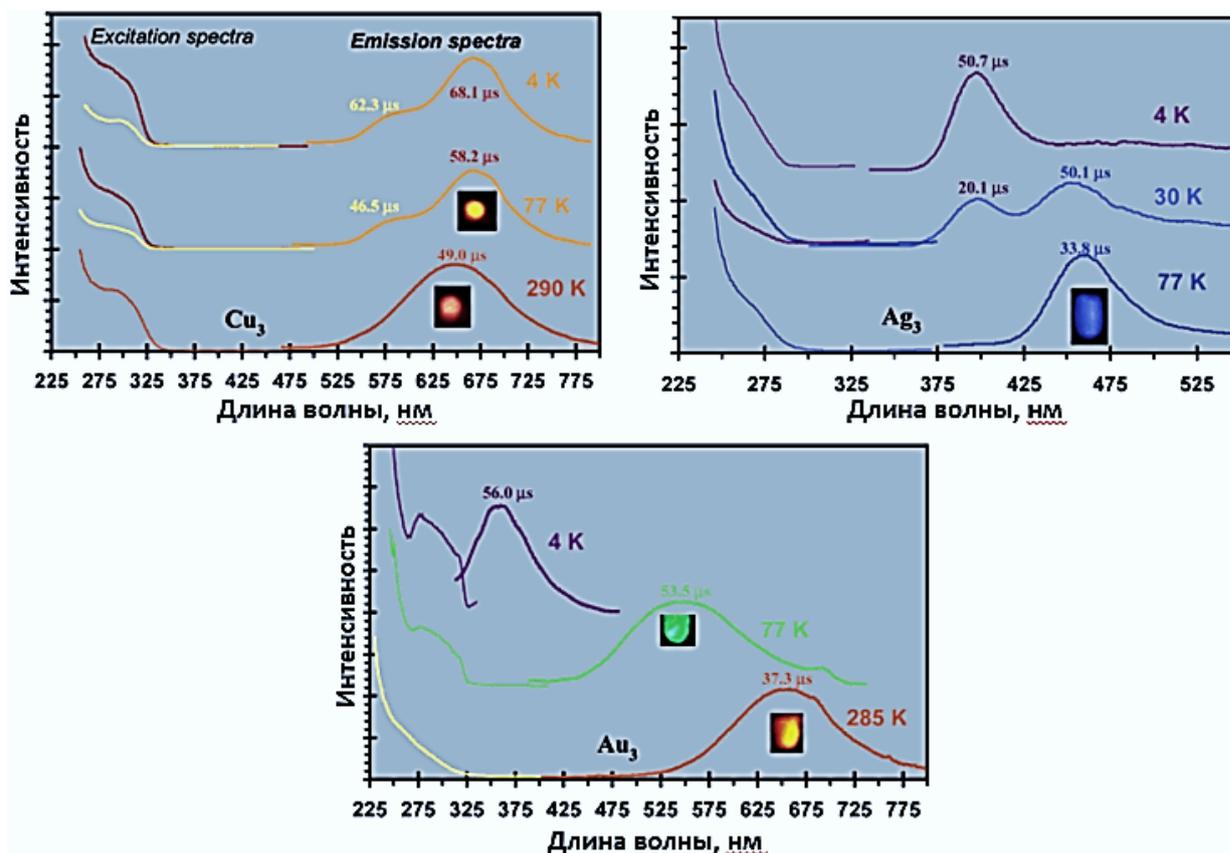


Рисунок 3. Спектры испускания комплексов $[MPz^1]$ ($Pz_1 = (3,5-(CF_3)_2Pz$, $M = Cu(I) - Cu_3$, $Ag(I) - Ag_3$, $Au(I) - Au_3$) в зависимости от температуры.[57]

Например, ЦПК меди(I) с 3,5-бис(трифторметил)пиразолом (HPz^1 , $[CuPz^1]_3$) в твердом состоянии проявляет яркую красно-оранжевую люминесценцию при комнатной температуре, максимум которой подвергается батохромному сдвигу при 77 К.[60]. В зависимости от растворителя наблюдается эмиссия во всем видимом спектре, а увеличение концентрации приводит к батохромному сдвигу.[60] Положение максимума эмиссии зависит от заместителей в пиразолатном лиганде. Комплексы с электроноакцепторными заместителями демонстрируют люминесценцию в области высоких энергий (желтый и зеленый диапазон), а ЦПК с донорными заместителями в пиразолатном лиганде испускают свет в красной области спектра (Рисунок 4).[56]

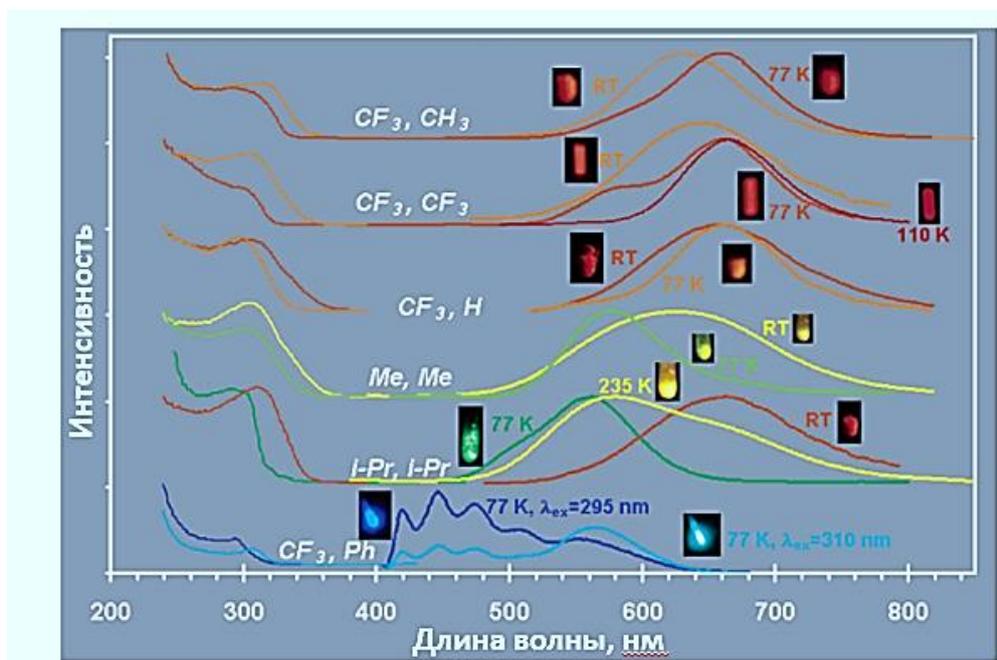


Рисунок 4. Спектры возбуждения и эмиссии ЦПК Cu(I) в зависимости от заместителей в пиразолатном лиганде $[Cu(3-R^1-5-R^2-Pz)_3]$. [56]

Описанные ЦПК металлов 11 группы являются полидентатными кислотами Льюиса, поэтому образуют комплексы с основаниями. В литературном обзоре, сделанном в рамках данного диссертационного исследования, [69] а также в работах Д. Ли (Li), был проведен анализ разных типов комплексов.[70, 71]. Сильные межмолекулярные взаимодействия Au-Au в соответствующих циклических комплексах приводят к низкой растворимости, поэтому комплексы макроциклов золота(I) с гостевыми молекулами ограничены несколькими примерами.[57, 72]. Для разрыва прочных металлофильных взаимодействий необходимы сильные акцепторы, например, катионы металлов.[73, 74] Основные межмолекулярные комплексы получены на основе ЦПК Cu(I), Ag(I) ($[MPz^1]_3$, $Pz^1 = (3,5-(CF_3)_2Pz)$ с π -плотность ароматических соединений. В работе Х.В. Р. Диаса (Dias) с сотрудниками было отмечено, что при синтезе $[AgPz^1]_3$ ароматический растворитель (бензол, толуол) трудно удалить из продукта.[75] Из раствора в бензоле получены кристаллы $(C_6H_6)([AgPz^1]_3)(C_6H_6)$, представляющие собой сэндвичевое соединение ВАВ типа (Рисунок 5А). Кристаллы, полученные из смеси

бензол/дихлорметан, образуют димерные комплексы типа ВААВ за счет металлофильных взаимодействий (Рисунок 5Б). Из раствора мезитилена были выделены сокристаллы аддукта, которые образуют стопочные структуры типа $(\text{ВAB})_\infty$ (Рисунок 5В), а при разбавлении мезитилена дихлорметаном образуются стопки типа $(\text{ВА})_\infty$ (Рисунок 5Г).

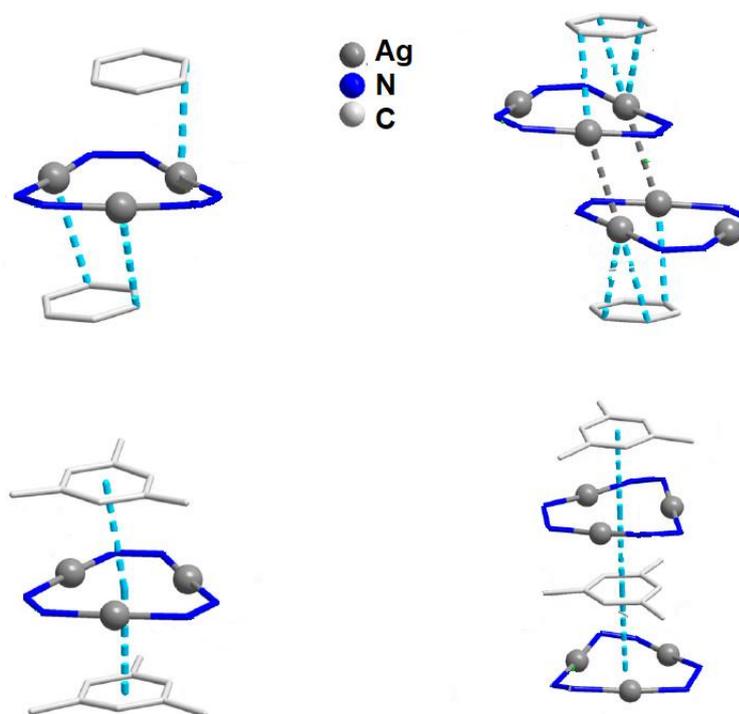


Рисунок 5. Схематическое изображение кристаллической упаковки комплексов ЦПК с аренами.

Было показано, что выдерживание паров ароматических углеводородов над тонкой пленкой $[\text{AgPz}^1]_3$ приводит к разгоранию эмиссии во времени (эффект вапохромизма), что позволяет использовать ЦПК в качестве сенсоров на пары аренов.[76]. Позже был получен набор комплексов медьсодержащего ЦПК с ароматическими УВ.[77]

ЦПК серебра(I) и меди(I) образуют аналогичные комплексы с производными тиофена. При медленном упаривании растворителя из раствора смеси $[\text{AgPz}^1]_3$ и соответствующего производного тиофена были получены аддукты состава 1:1, стабилизированные межмолекулярными контактами $\text{Ag}\dots\text{C}$ и $\text{Ag}\dots\text{S}$ и упакованные в

бесконечные стопки типа АВА и ВАВ. [78] Данный подход позволяет очищать от серосодержащих ароматических соединений производные нефти (Рисунок 6).[79-81]

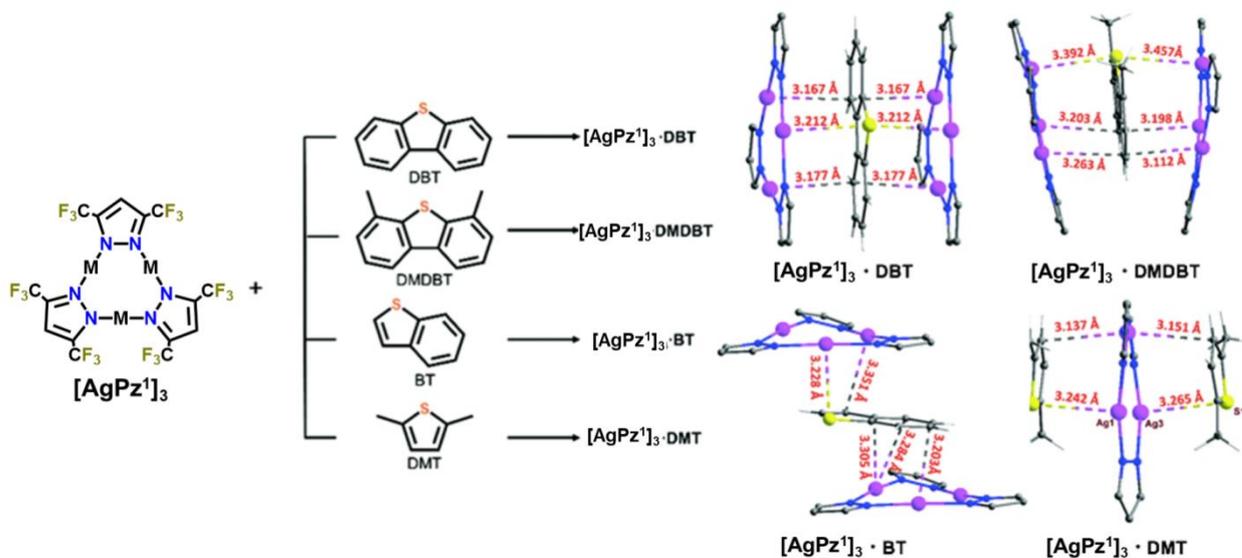


Рисунок 6. Комплексы $[AgPz^1]_3$ с тиафенами и фрагменты кристаллической упаковки образующихся межмолекулярных комплексов по данным из [79-81].

Интересным открытием в исследовании комплексов по типу гость-хозяин на основе ЦПК металлов 11 группы стало выделение их аддуктов с фуллереном. В кристалле установлено образование многомерной сетки $[C_{60}([MPz^1]_3)]_4$ с тетраэдрической симметрией (Рисунок 7). Кристаллическая упаковка реализуется за счет металлофильных взаимодействий между молекулами ЦПК в соседних комплексах.[82]

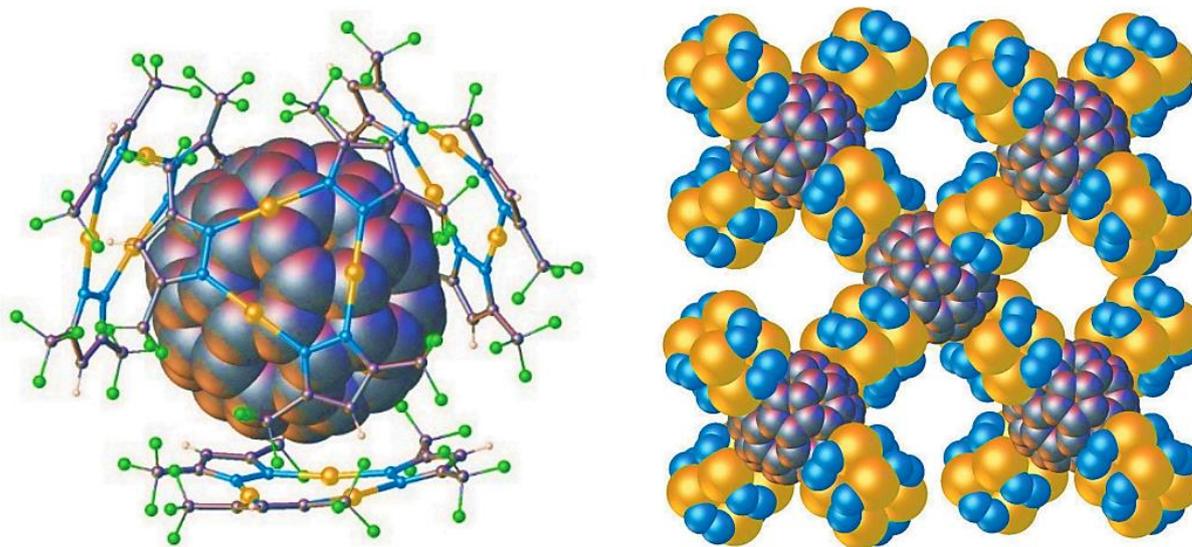


Рисунок 7. Кристаллическая структура $[C_{60}[AuPz^1]_3]$ и его супрамолекулярная упаковка по данным из [82].

В рамках наших исследований межмолекулярных комплексов ЦПК меди и серебра ранее была установлена возможность координации с карбонильной группой [83, 84], π -плотностью циклооктатетранового лиганда в комплексе $(COT)Fe(CO)_3$ или ферроцена, а также гидридами бора [85, 86].

Циклические пиразолатные комплексы (ЦПК) меди(I) и серебра(I) являются кислотами Льюиса и вступают во взаимодействие с основаниями различной природы. Данный класс соединений проявляет значительное сродство к ароматическим системам, а их синтез происходит за счет темплатной сборки на молекулах ароматического растворителя, например бензола или толуола. Однако все исследования относятся к твердому состоянию, а в растворах до диссертационного исследования спектральными методами не было установлено координации оснований к ЦПК.

Далее в главе будут представлены результаты исследования образования межмолекулярных комплексов ЦПК серебра(I) и меди(I) $[MPz^1]_3$ ($Pz^1 = 3,5$ -бис(трифторметил)пиразолат) $M = Ag$ (**1a**); $M = Cu$, (**1b**) с основаниями, содержащими π -электронные системы, карбонильные лиганды, пиридиновые фрагменты. Литературные

ссылки на работы других научных групп, проведенные во время данного диссертационного исследования, будут добавляться в процессе обсуждения.

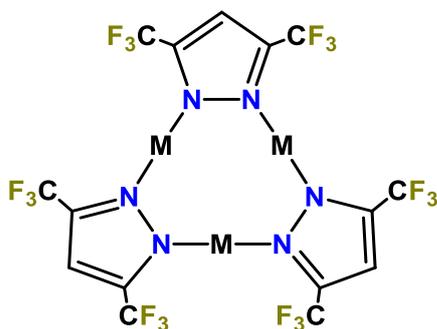


Схема 3. Структурная формула $[MPz^1]_3$.

1.1 Изучение взаимодействия ЦПК с сэндвичевыми комплексами Ru(II).

Нами было проведено исследование взаимодействия $[\text{AgPz}^1]_3$ и $\text{CuPz}^1]_3$ с сэндвичевыми комплексами рутения(II) ($[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$ (**2**), $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$ (**3**), and $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ (**4**)) (Схема 4).

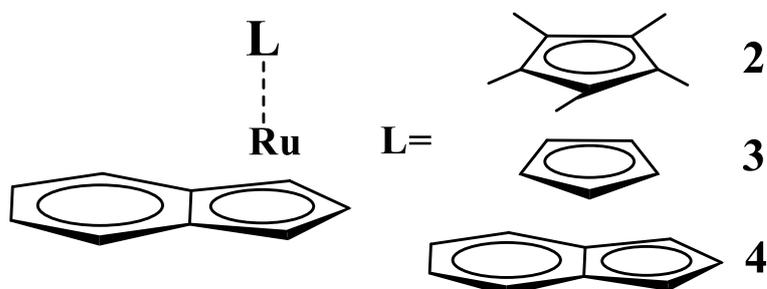


Схема 4 Структурные формулы исследуемых комплексов Ru(II)

Комплексообразование в растворе было изучено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . При добавлении $[\text{AgPz}^1]_3$ в раствор **2** в CD_2Cl_2 в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сильнополянные ($\Delta\delta(\text{C}_{5,6}) = -0.13$ и $\Delta\delta(\text{C}_{8,9}) = -0.22$ м.д.) и слабополянные ($\Delta\delta(\text{C}_{4,7}) = 0.18$, $\Delta\delta(\text{C}_2) = 0.31$, $\Delta\delta(\text{C}_{\text{Cp}^*)} = 0.17$ м.д.) смещения сигналов (Рисунок 8, Рисунок 9, Таблица 1). При увеличении концентрации $[\text{AgL}]_3$ и понижении температуры абсолютные величины сдвигов возрастают ($\Delta\delta(\text{C}_{5,6}) = -0.26$, $\Delta\delta(\text{C}_{8,9}) = -0.66$, $\Delta\delta(\text{C}_{4,7}) = 0.6$, $\Delta\delta(\text{C}_2) = 1.15$, $\Delta\delta(\text{C}_{\text{Cp}^*)} = 0.4$ м.д.), что говорит о смещении равновесия в сторону образования комплекса. При образовании π -комплексов металлов с аренами в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сильнополянные сдвиги сигналов углеродов, участвующих во взаимодействии. [87, 88] На основании полученных данных можно предположить, что во взаимодействии с макроциклом участвует C_6 фрагмент инденильного лиганда. При увеличении концентрации $[\text{AgL}]_3$ (Рисунок 8) и понижении температуры (Рисунок 9) абсолютные величины сдвигов возрастают ($\Delta\delta(\text{C}_{5,6}) = -0.26$, $\Delta\delta(\text{C}_{8,9}) = -0.66$, $\Delta\delta(\text{C}_{4,7}) = 0.6$, $\Delta\delta(\text{C}_2) = 1.15$, $\Delta\delta(\text{C}_{\text{Cp}^*)} = 0.4$ м.д.), что говорит о смещении равновесия в сторону образования комплекса.

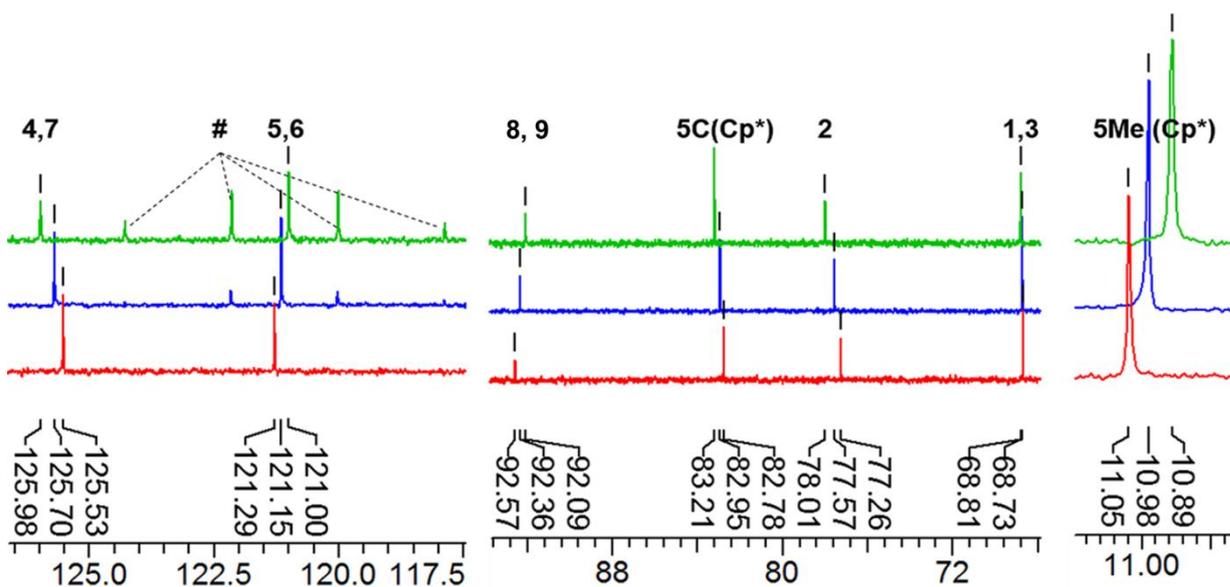


Рисунок 8. Спектр ЯМР ^{13}C **2** (красный) и **2** в присутствии 0.5 (синий) и 2-х (зеленый) эквивалентов $[\text{AgPz}^1]_3$, $T=293\text{K}$, CD_2Cl_2 . # - сигнал углеродов CF_3 в $[\text{AgPz}^1]_3$. Нумерация атомов представлена в Таблице 1.

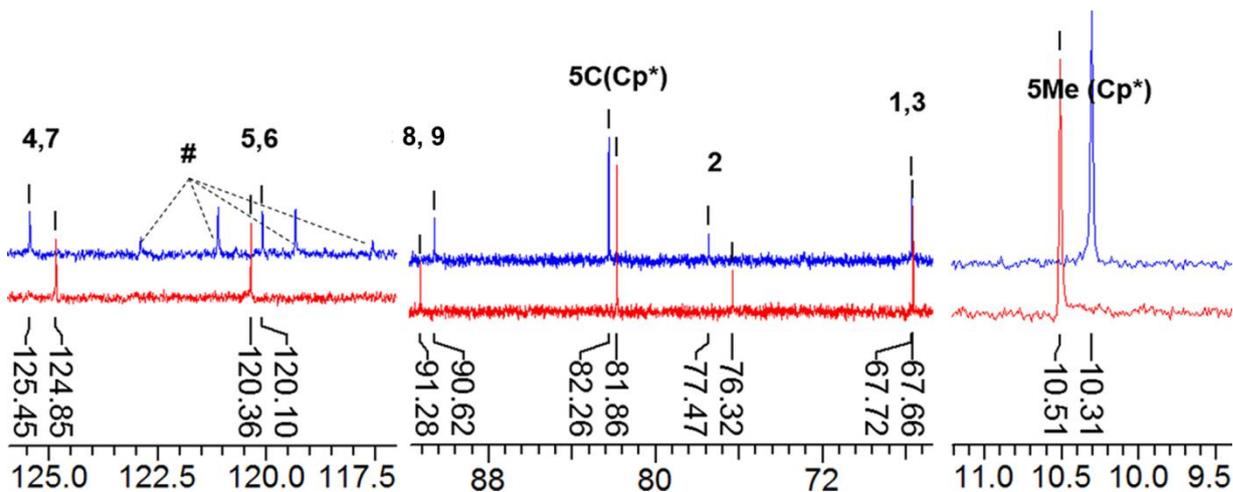
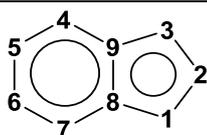


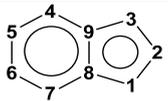
Рисунок 9. Спектр ЯМР ^{13}C **2** (красный) и **2** в присутствии 1 эквивалента $[\text{AgPz}^1]_3$ (синий), $T=200\text{K}$, CD_2Cl_2 . # - сигнал углеродов CF_3 в $[\text{AgPz}^1]_3$. Нумерация атомов представлена в Таблице 1.

Таблица 1. Данные ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) **2** и **2** в присутствии $[\text{AgPz}^1]_3$; CD_2Cl_2 , 293 и 200 К.

		293 К				200 К	
	2 , δ	+ 0.5 экв. $[\text{AgPz}^1]_3$		+ 2 экв. $[\text{AgPz}^1]_3$		+ 1 экв. $[\text{AgPz}^1]_3$	
		δ	$\Delta\delta$	δ , м.д.	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$
4,7	125.53	125.7	0.17	125.98	0.45	125.45	0.6
5,6	121.29	121.2	-0.14	121	-0.29	120.1	-0.26
8,9	92.57	92.36	-0.21	92.09	-0.48	90.62	-0.66
5C(Cp*)	82.78	82.95	0.17	83.21	0.43	82.26	0.4
2	77.26	77.57	0.31	78.01	0.75	77.47	1.15
1,3	68.7	68.73	0.03	68.81	0.11	67.72	0.06
5Me(Cp*)	11.05	10.98	-0.07	10.89	-0.16	10.31	-0.2

В спектре ЯМР ^{13}C **2** при добавлении $[\text{CuPz}^1]_3$ наблюдаются аналогичные изменения ($\Delta\delta$ ($\text{C}_{5,6}$) = -0.04 и $\Delta\delta$ ($\text{C}_{8,9}$) = -0.15 м.д; $\Delta\delta$ ($\text{C}_{4,7}$) = 0.07, $\Delta\delta$ (C_2) = 0.2, $\Delta\delta$ (C_{Cp^*}) = 0.14 м.д., Таблица 2). Однако в данном случае комплексообразование в растворе удалось установить только при температурах ниже 230 К, что свидетельствует о более слабом взаимодействии.

Таблица 2. Данные ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) **2** и **2** в присутствии $[\text{CuPz}^1]_3$; CD_2Cl_2 , 200 К.

	2	+ 1 экв. $[\text{CuPz}^1]_3$
	δ , м.д.	
4,7	124.85	124.92
5,6	120.36	120.32
8,9	91.28	91.13
5c(Cp*)	81.86	82
2	76.32	76.52
1,3	67.66	67.89
5Me(Cp*)	10.51	10.39

В растворе смеси комплекса рутения **3** и $[\text{AgPz}^1]$ в спектре ЯМР ^{13}C при комнатной температуре практически не наблюдается изменений. Однако понижение температуры до 273 К позволяет зафиксировать взаимодействие: спектральные изменения аналогичны тем, которые наблюдаются при взаимодействии ЦПК с **2**. В процессе наблюдается выпадение осадка, что связано с возникновением координации по

циклопентадиенильному лиганду с образованием нерастворимых агрегатов. Добавление ЦПК в раствор **4** сопровождается образованием осадка, что подтверждает немедленное образование аддуктов в виде олигомеров из нескольких молекул с координацией по обоим ароматическим фрагментам сэндвичевого комплекса **4**.

В кристалле $[\text{AgPz}^1]$ с **2** образуется комплекс состава 1:2. В координации с макроциклом участвуют только инденильные лиганды, что связано со стерическим отталкиванием метильных заместителей в Cr^* лиганде (Рисунок 10А). Получен схожий тип комплекса $\{[\text{AgPz}^1][(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\}$ (**2a'**) с двумя молекулами основания, координированных с обеих сторон ЦПК за счет π -плотности циклооктатетраенового лиганда карбонильного комплекса железа (Рисунок 10Б).

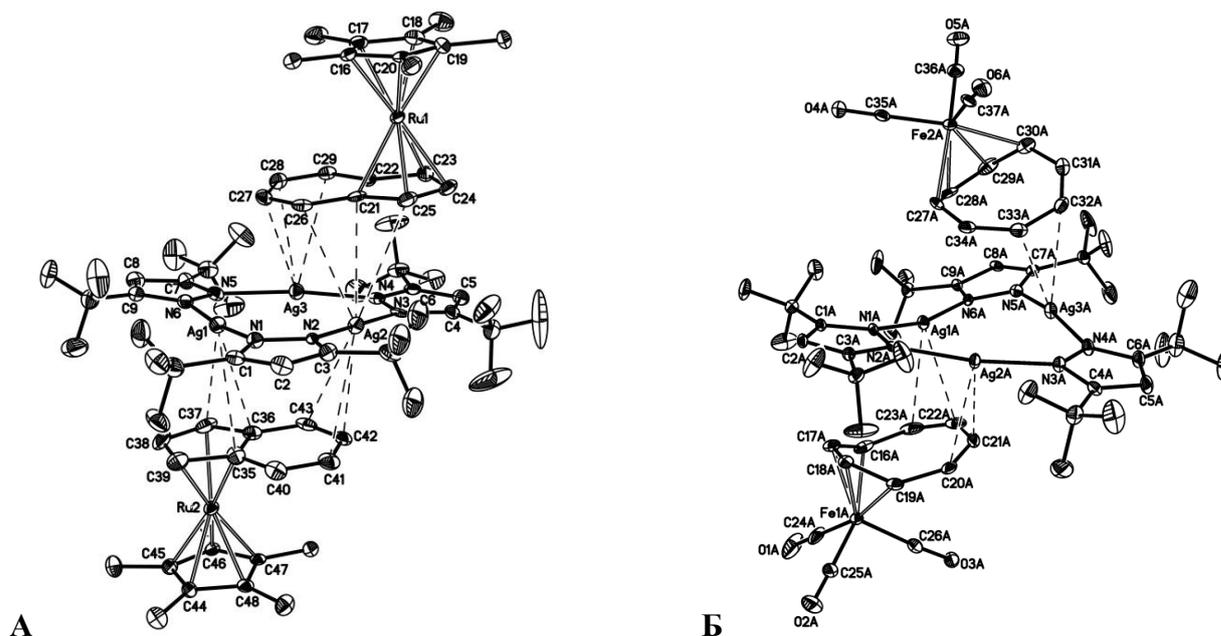


Рисунок 10. Кристаллические структуры комплексов **2a** (А) и **2a'** (Б).

Изоструктурные комплексы $[\text{CuPz}^1]_3$ и $[\text{AgPz}_1]_3$ с **3** в кристалле образуют стопки из чередующихся молекул ЦПК и рутениевого сэндвича за счет координации по обоим ароматическим фрагментам (Рисунок 11). Аналогичная супрамолекулярная упаковка наблюдается при образовании комплексов ЦПК с ферроценом (Cp_2Fe).

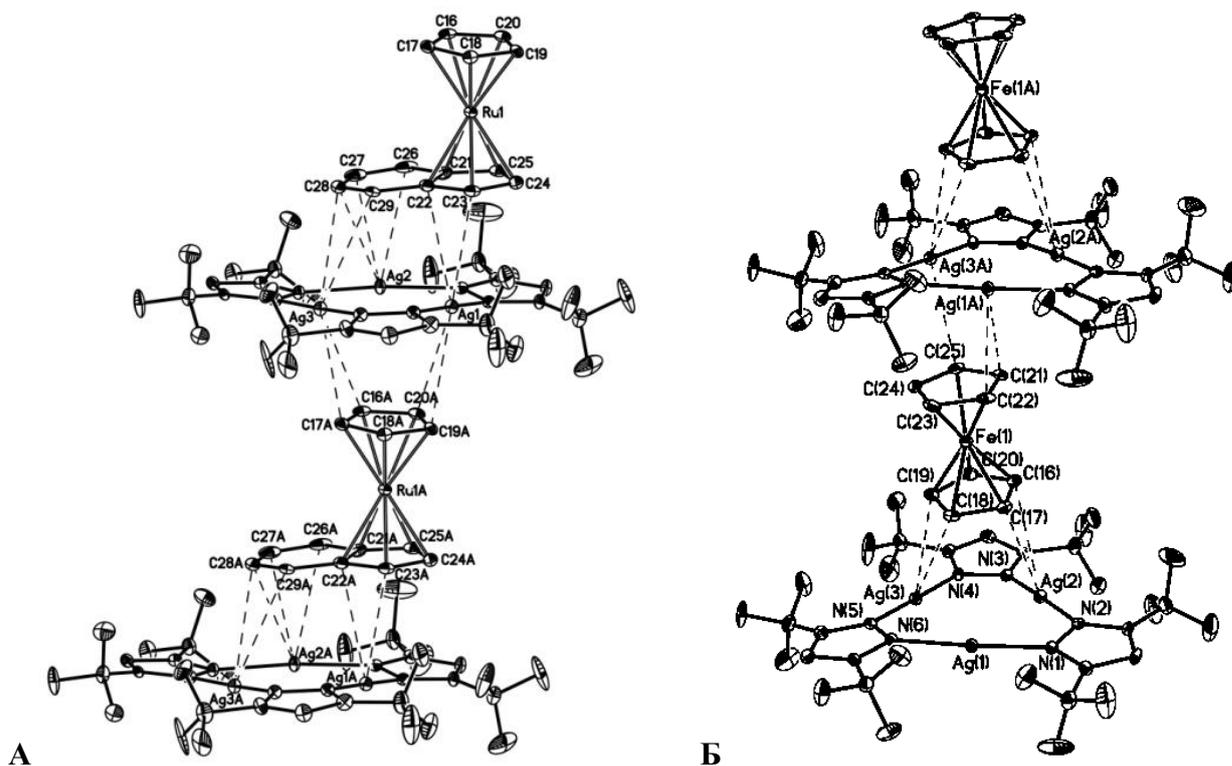


Рисунок 11. Фрагменты кристаллической упаковки $\{[AgPz^1]_3(3)\}_\infty$ (А) и $\{[AgPz^1]_3[Cr_2Fe]\}_\infty$ (Б).

Таким образом, показано, что при взаимодействии ЦПК меди(I) и серебра(I) с сэндвичевыми комплексами рутения(II) и железа(II) основные центры координации в растворе и твердом состоянии совпадают. Наличие метильных заместителей в Cr^* лиганде препятствует координации макроциклов. В случае стерически доступных лигандов (циклопентадиенил, инденил) происходит координация по обоим фрагментам, что приводит к образованию бесконечных колонн в виде 1D координационного полимера. Показана взаимосвязь спектральных характеристик и структуры в твердом состоянии, что позволяет предсказывать строение других комплексов ЦПК с π -ароматической плотностью различных ароматических и металлоорганических соединений.

1.2 Формирование супрамолекулярных агрегатов с производными 1,1'-бифенила.

Высокое сродство трехчленных пиразолатов меди(I) и серебра(I) к ароматическим системам позволяет использовать их в качестве платформы для формирования

супрамолекулярных аддуктов с производными 1,1'-бифенила. При взаимодействии $[AgPz^1]_3$ с производными 1,1'-бифенила (**5-8**) было установлено влияние агрегационных эффектов на фотофизическое поведение (Схема 5). Галоген-производные **6-8** обладают двумя потенциальными центрами координации к макроциклу: π -электронная система или атом галогена.

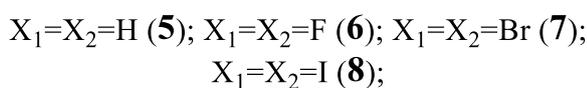
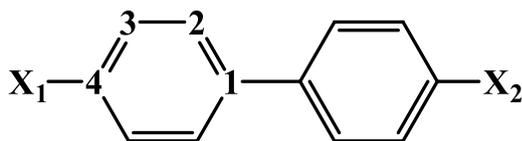


Схема 5. Структурные формулы исследуемых производных 1,1'-бифенила.

Исследование комплексообразования в растворе проводилось с помощью ЯМР спектроскопии. Важно отметить, что были подобраны условия для смещения равновесия в сторону продуктов. Комплексообразование предпочтительно в среде неполярных или слабополярных не координирующих растворителей. Было установлено, что смесь CCl_4 - CD_2Cl_2 в объемном соотношении 9:1 является максимально допустимым соотношением, необходимым для растворимости. При добавлении одного эквивалента макроцикла к раствору 4,4'-дибромбифенила **7** наблюдаются как слабополярные, так и сильнополярные сдвиги $\delta^{13}C$, что указывает на различное вовлечение атомов углерода в координацию с ЦПК (Рисунок 12). Сильнополярный сдвиг $\delta^{13}C$ в спектре ЯМР характерен для участвующих во взаимодействии с металлом атомов углерода 1 и 2 центральной части молекулы. В протонном спектре наблюдается смещение δ^1H всех протонов **7** в сильное поле ($\Delta\delta = -0.1$ м.д.) в присутствии $[AgPz^1]_3$.

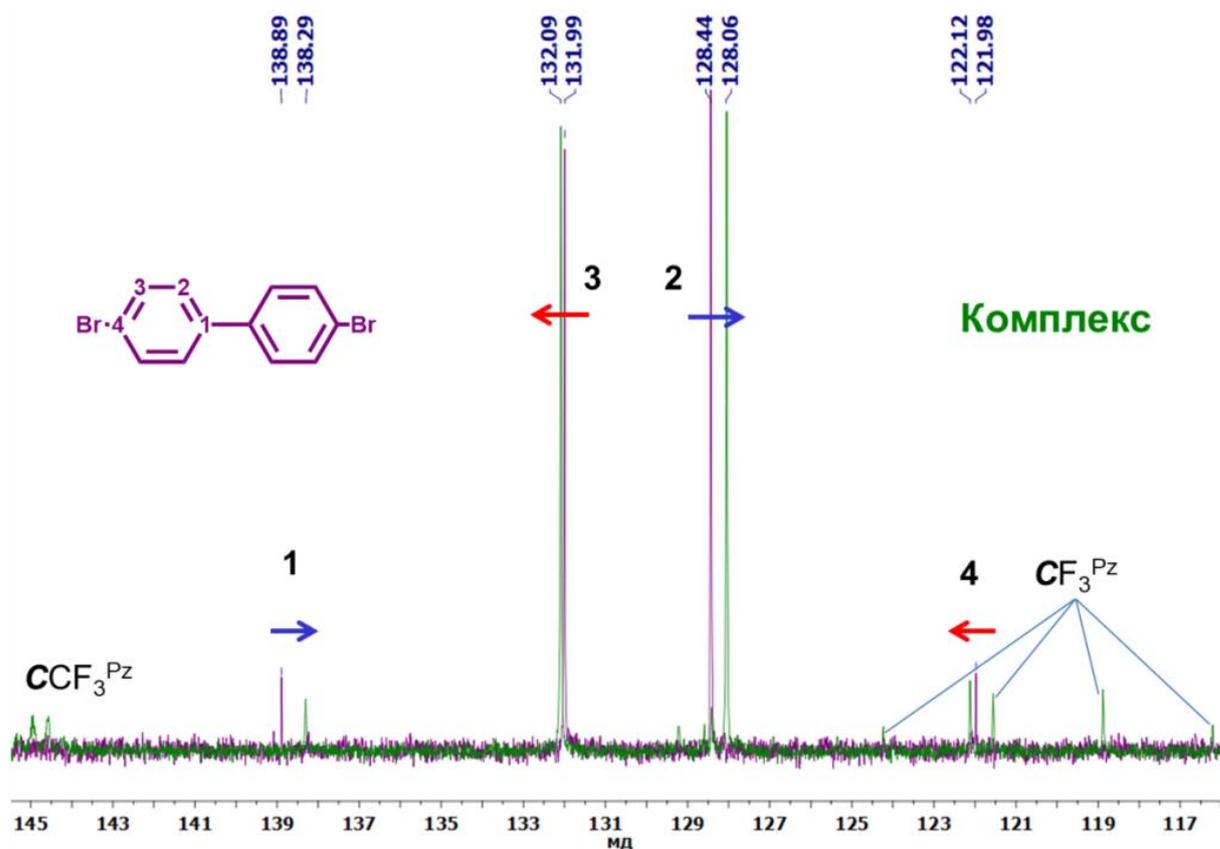


Рисунок 12. Спектр ЯМР ^{13}C 4,4'-дибромбифенила в смеси $\text{CCl}_4/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (9/1), фиолетовый) и в присутствии одного эквивалента $[\text{AgPz}^1]_3$ (зеленый). Синяя стрелка указывает на сдвиги в сильное поле, красная – в слабое.

В кристалле **5-7** с ЦПК образуют колонны за счет чередования молекул ЦПК и производных бифенила. Наблюдается значительное уплощение ареновых фрагментов (двугранный угол $0.18\text{-}15.4^\circ$) (Рисунок 13). В координации с серебром участвует только π -плотность ароматических заместителей, а значимых контактов с галогеном не наблюдается. Величина контактов $\text{Ag}\dots\text{C}$ лежит в диапазоне $3.164\text{-}3.414 \text{ \AA}$, что говорит о достаточно прочном связывании. Напротив, богатый электронами йод координируется одновременно к трем металлам в ЦПК ($\text{I}\dots\text{M}_3$) с образованием комплекса, содержащего две молекулы ЦПК $\{([\text{AgPz}^1]_3)_2\cdot\mathbf{8}\}$ (**8a**).

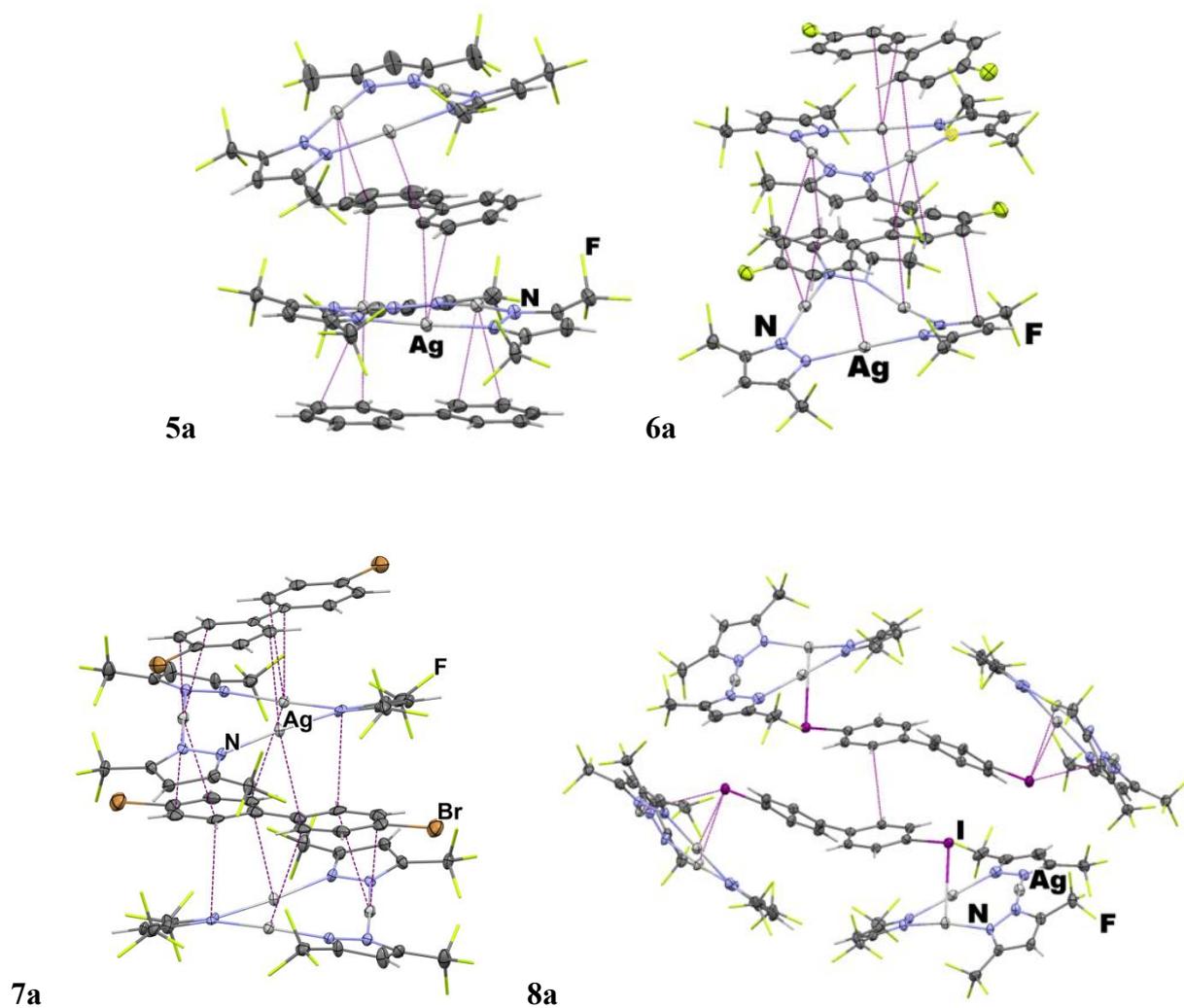


Рисунок 13. *Фрагменты кристаллической упаковки комплексов 5a, 6a, 7a и 8a.*

Упаковка **7a** в кристалле реализуется за счет укороченных контактов Br...F (3.254(7) Å), что приводит к связыванию соседних стопок с образованием 2D-слоев (Рисунок 14).

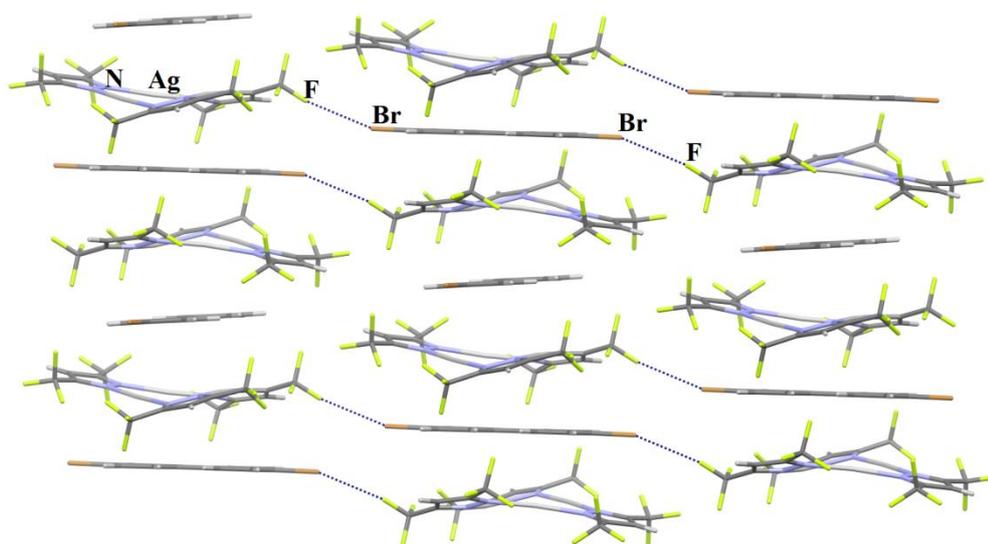


Рисунок 14. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **7a**, демонстрирующий образование 2D-слоев.

В твердом состоянии комплекс **7a** проявляет яркую зеленую эмиссию. В спектре люминесценции свободного 4,4'-дибромбифенила наблюдается структурированная полоса флуоресценции с максимумом при 415 нм, типичная для π - π^* переходов (¹ЛЦ, Рисунок 15). Образование комплекса приводит к значительному смещению полосы эмиссии в область низких энергий (максимум при 505 нм, Рисунок 15). Происходит уширение полосы и сохранение ее структуры, что говорит о той же природе эмиссии. Спектры возбуждения комплекса **6a** ($\lambda_{\text{возб}}^{\text{макс}} = 310$ нм при $\lambda_{\text{эм}} = 500$ нм) и свободного **6** ($\lambda_{\text{возб}}^{\text{макс}} = 375$ нм при $\lambda_{\text{эм}} = 400$ нм) имеют значительные отличия. Положение полосы испускания указывает на то, что при образовании комплекса мы наблюдаем фосфоресценцию, о чем свидетельствует записанный спектр фосфоресценции с задержкой 3 мс. Активация триплетной эмиссии может быть связана в основном с эффектом тяжелого атома серебра, что приводит к возрастанию спин-орбитальных взаимодействий, а рост интенсивности с уплощением геометрии 4,4'-дибромбифенила в комплексе **7a** и снижением колебательной релаксации за счет координации двух молекул ЦПК с каждой стороны.

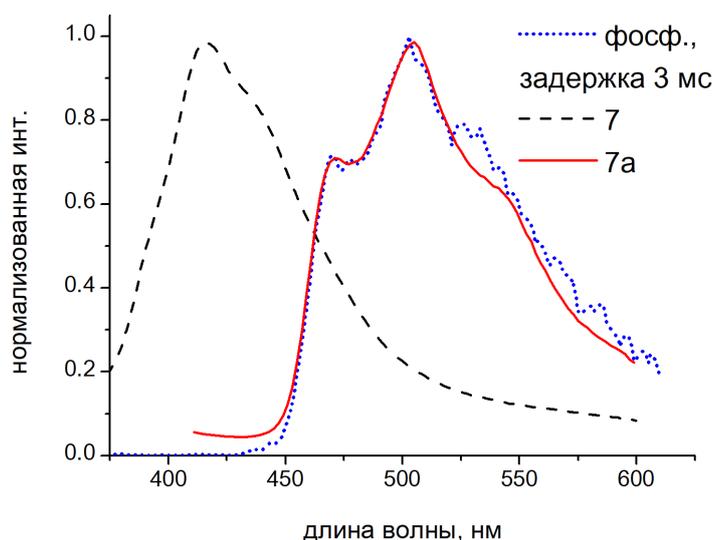


Рисунок 15. Нормализованные спектры эмиссии **7** (прерывистая линия) и комплекса **7a** (сплошная), а так же спектр фосфоресценции **7a** (черный) в твердом состоянии при 298 К.

Таблица 3. Времена жизни комплексов **5a**, **6a** и **7a** (мкс).

	298 К	77 К
5a	0.41	35.8
6a	2.45	26.8
7a	3.6	11.7

Таким образом, впервые на примере взаимодействия ЦПК серебра(I) с производными 1,1'-бифенила методом спектроскопии ЯМР ^{13}C установлено образование комплексов с органическими соединениями. Более того, определены центры координации. Показано, что в растворе и твердом состоянии основной центр координации бифенилов **5-7** к ЦПК – это π -плотность ароматических фрагментов, что приводит к уплощению их геометрии. В случае производного **8**, содержащего богатый электронами йод, атом галогена является основным центром координации. Стабилизация плоской структуры бифенила и активация спин-орбитальных взаимодействий за счет эффекта тяжелого атома серебра приводит к проявлению фосфоресценции в твердом состоянии уже при комнатной температуре.

1.3 Взаимодействие ЦПК с терминальными алкинами.

Терминальные алкины играют важную роль в химии металлов 11 группы. В литературе описано значительное количество смешаннолигандных кластерных комплексов, проведено изучение их фотофизических свойств.[89-95] Однако пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) с алкинами до наших работ не было описано. Для получения более полной картины по комплексообразованию ЦПК с π -электронными системами в качестве объектов исследования были выбраны терминальные ароматический фенилацетилен (**9**) и алифатический 1-октин (**10**). Исследование проводилось в растворе методами ИК-, ЯМР спектроскопии. При титровании растворов 1-октина и фенилацетилена медным ЦПК в CH_2Cl_2 в ИК-спектрах наблюдается падение интенсивности полосы $\nu(\text{CH})^{\text{исх}}$ свободных ацетиленов (3307 и 3294 cm^{-1} для **9**; 3304 cm^{-1} для **10**), и появляются новые низкочастотные полосы $\nu(\text{CH})^{\text{в компл}}$ (3217 cm^{-1} для **9**, 3222 cm^{-1} для **10**) (Рисунок 16, Рисунок 17А). Наличие двух полос в ИК спектре **9** связано с образованием самоассоциатов фенилацетилена за счет образования водородных $\text{CH}\dots\pi$ связей. В области валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ связи наблюдаются аналогичные изменения: интенсивность исходных полос при 2110 cm^{-1} и 2115 cm^{-1} уменьшается, и появляются новые низкочастотные полосы при 1910 cm^{-1} и 1945 cm^{-1} для **9** и **10** (Рисунок 17Б), соответственно.

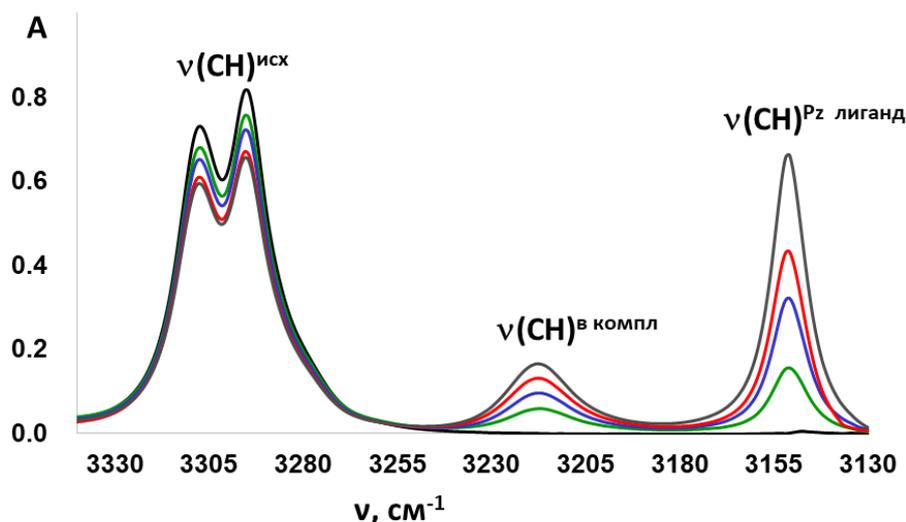


Рисунок 16. ИК спектры **9** ($c = 0,05$ M, черный) и **9** в присутствии возрастающего количества **A**) $[\text{CuPz}^1]_3$ в CH_2Cl_2 .

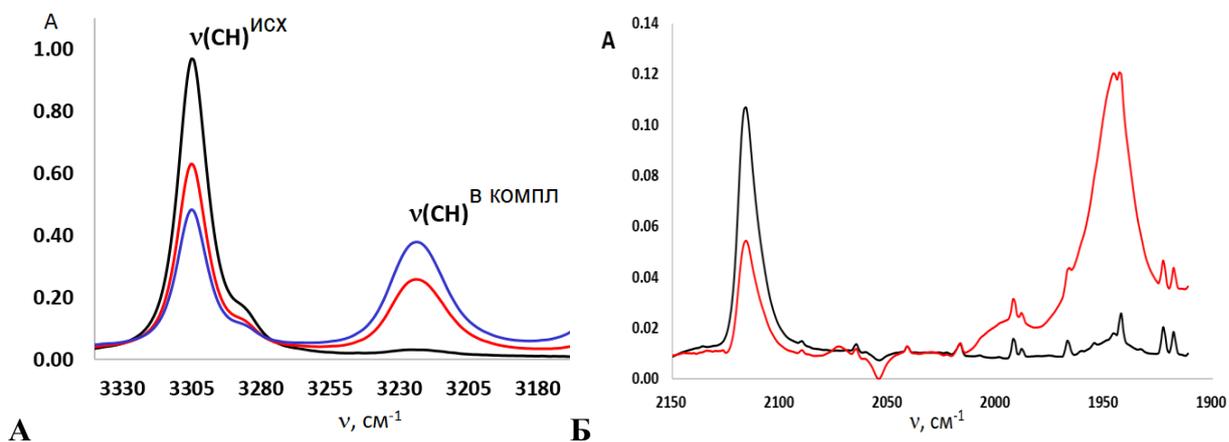


Рисунок 17. ИК спектры **10** ($c = 0,05$ M, черный) и **10** в присутствии возрастающего количества $[\text{CuPz}^1]_3$ в области $\nu(\text{CH})$ (**A**) и $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (**Б**) в CH_2Cl_2 .

Известно, что координация металла к тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи терминальных алкинов приводит к появлению новых низкочастотных полос в области $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. Следовательно, такое спектральное поведение указывает на координацию атомов меди пиразолатного комплекса с π -электронной системой тройной связи, при этом ацетилидный комплекс меди(I) за счет отщепления протона не образуется. Отсутствие высокочастотных полос при образовании комплекса фенилацетилена с $[\text{CuPz}^1]_3$ указывает на отсутствие координации атомов меди с ароматическим фрагментом. Состав комплексов с

ацетиленами **9** и **10** установлен с помощью метода изомолярных серий. Например, в графике зависимости изомолярной серии $[\text{CuPz}^1]_3$ с 1-октином (суммарная концентрация равна 0,05 М) наблюдается максимум при мольной доле 1-октина равной 0.66, что говорит об образовании комплекса, в котором находятся две молекулы ацетилена и одна молекула макроцикла.

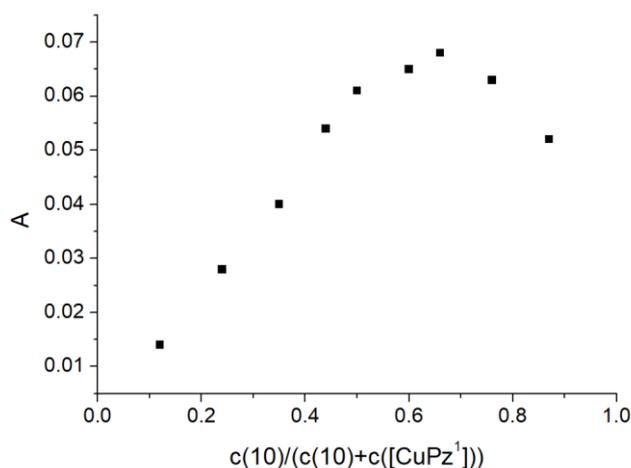


Рисунок 18. Зависимость интенсивности полосы поглощения полосы при 1945 см^{-1} смеси **10**+ $[\text{CuPz}^1]$ от состава растворов изомолярной серии.

При добавлении $[\text{CuPz}^1]_3$ к растворам 1-октина или фенилацетилена в CD_2Cl_2 в спектре ЯМР ^1H наблюдается существенный сдвиг $\delta\ ^1\text{H}$ ацетиленовой группы в слабое поле, в то время как другие $\delta\ ^1\text{H}$ (за исключением $\delta\ ^1\text{H}$ CH_2 -группы, близкой к тройной связи в 1-октине) подвергаются сильнопольному сдвигу. Таким образом, добавление одного эквивалента ЦПК меди(I) к фенилацетилену приводит к незначительному сильнопольному сдвигу $\delta\ ^1\text{H}$ ароматических протонов ($\Delta\delta =$ от $-0,06$ до $-0,12$ ppm) и существенному слабопольному сдвигу $\delta\ ^1\text{H}$ ацетиленового протона ($\Delta\delta = +0,54$ ppm). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов фенильных и ацетиленовых протонов не изменяется при добавлении макроцикла, что указывает на отсутствие отрыва протона и образования ацетилида меди(I). $\delta\ ^{13}\text{C}$ при тройной связи в спектре ЯМР ^{13}C уширяются и значительно смещаются в слабое поле в присутствии эквимольного

количества макроцикла ($\Delta\delta = +0,85$ и $+3,31$ м.д. ($\Delta\delta = +0,85$ и $+3,31$ м.д., Рисунок 19). $\delta^{13}\text{C}$ четвертичных (C3) и *o*-атомов углерода (C4) смещаются в сильное поле ($\Delta\delta = -\text{от } 0,18$ до $-0,27$ м.д.), в то время как $\delta^{13}\text{C}$ *m*- и *n*-атомов углерода претерпевают сопоставимые смещения в слабое поле ($\Delta\delta = \text{от } +0,14$ до $+0,34$ м.д.; Рисунок 19).

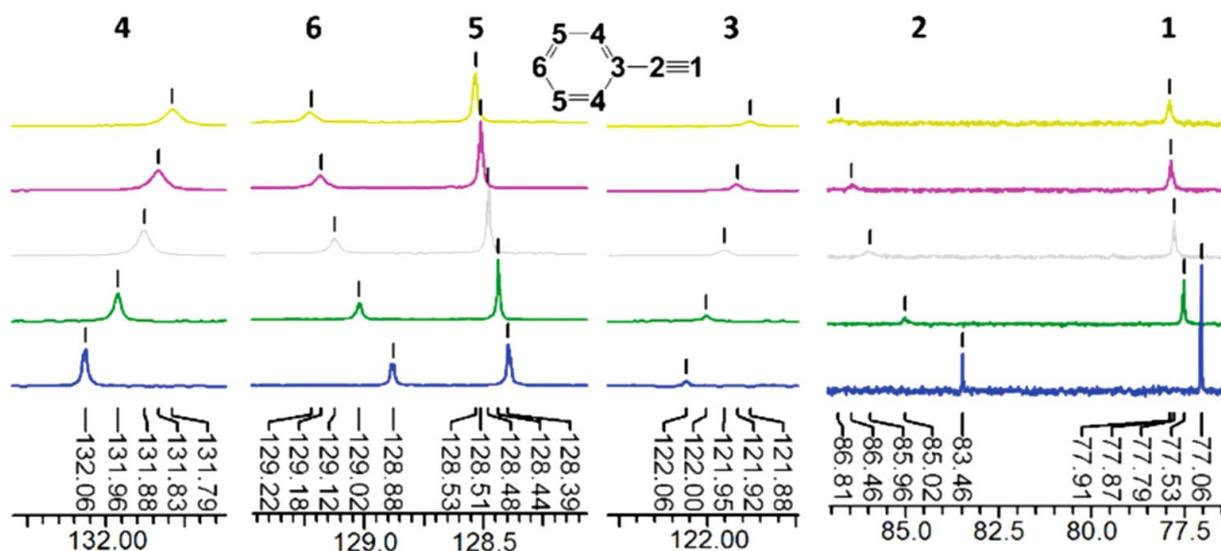


Рисунок 19. Спектр ЯМР ^{13}C фенилацетилена **9** ($c = 0.05$ М, синий) и **9** в присутствии различных количеств $[\text{CuPz}^1]_3$ (0.25 экв.: зеленый, 0.5 экв.: серый, 0.75 экв.: пурпурный, 1 экв.: оливковый) в CD_2Cl_2 , $T = 298$ К.

В твердом состоянии установлено происходит значительная перестройка ЦПК с формированием комплекса смешанной валентности $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pz}^1)_4](\text{RC}\equiv\text{CH})_2$ (**96**-R=Ph, **106**-R= C_6H_{13}), содержащего две меди в степени окисления +1 и одну медь +2. Внешние атомы меди(I) координированы с ацетиленовыми фрагментами за счет М... π -взаимодействия (расстояние Cu и центроид связи $\text{C}\equiv\text{C}$ равно 1.890 Å). Стоит отметить, что фактически сразу после нашей работы в инертной атмосфере были получены комплексы ЦПК меди с терминальными алкинами, в которых наблюдается аналогичная η -2 координация без окисления ионов меди. [96]

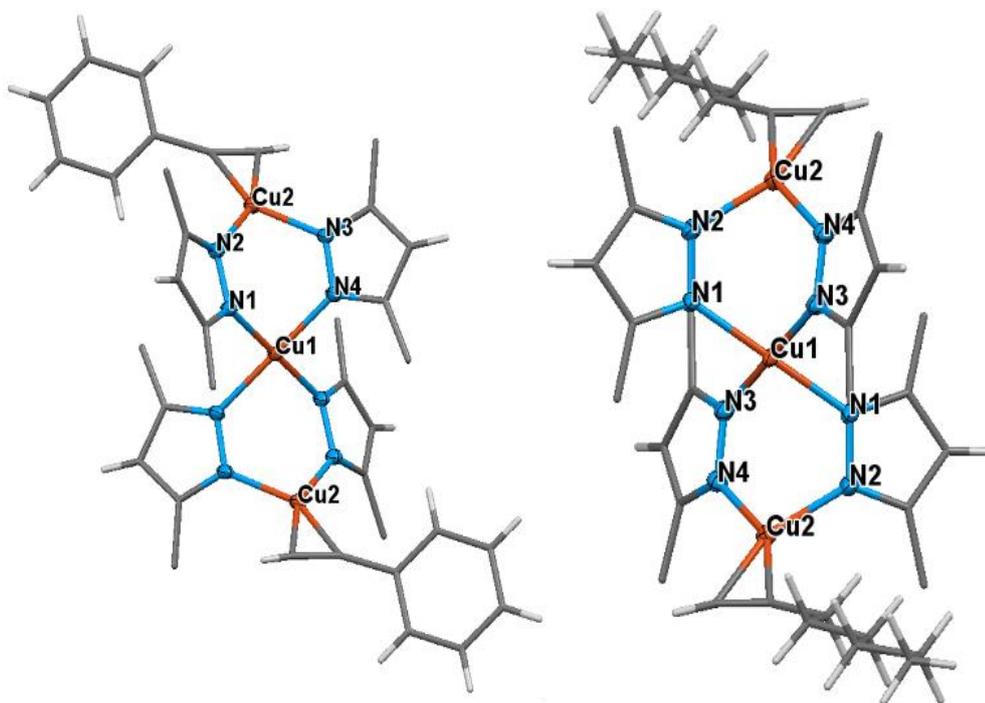


Рисунок 20. Кристаллические структуры комплексов **9a** и **10a**.

Установлено, что трехчленный пиразолатный комплекс меди (I) ($[\text{CuPz}^1]_3$) является прекатализатором азид-алкинового циклоприсоединения и проявляет высокую активность. По данным спектроскопии ЯМР при добавлении одного эквивалента *o*-фторбензилазида к эквимольярной смеси $[\text{CuPz}^1]_3$ и **9** в CD_2Cl_2 при комнатной температуре на воздухе наблюдается количественное образование 1,4-замещенного 1,2,3-триазола в течение 20 минут (Схема 6). Клик-реакция между 1-октином или фенилацетиленом и азидом протекает в присутствии 1 мол% $[\text{CuPz}^1]_3$ с количественными выходами триазолов. Важно отметить особо мягкие условия, при которых протекает реакция: нет необходимости проводить работу в инертной атмосфере, использовать основание и нагрев.

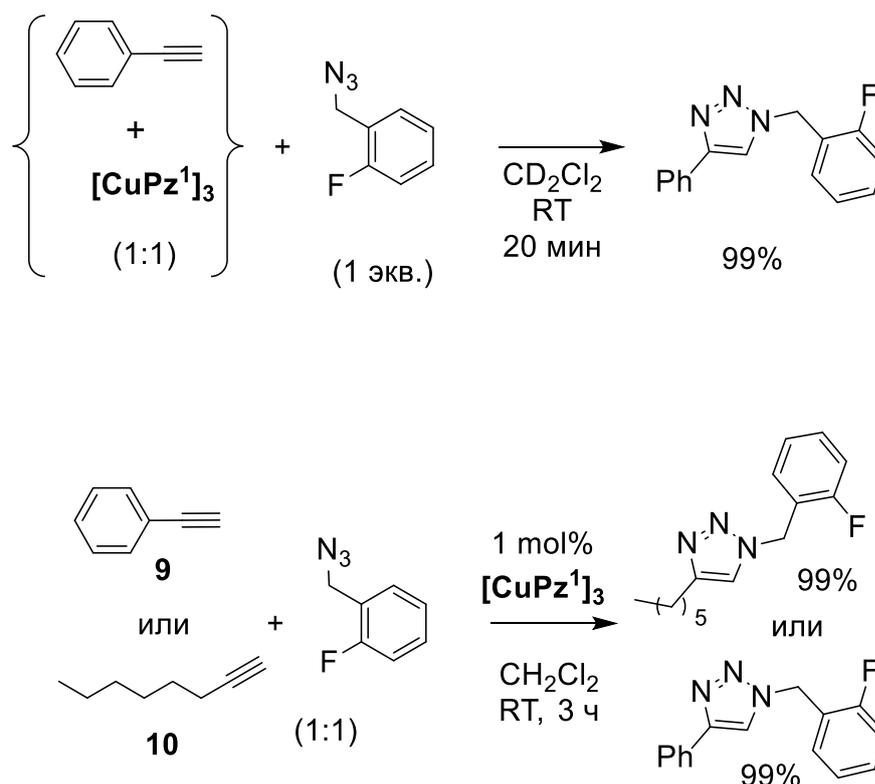


Схема 6. Реакция азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемая $[\text{CuPz}^1]_3$.

В рамках детального исследования механизма реакции было показано, что скорость-определяющей стадией реакции является образование первой связи C-N между азидом и ацетиленом (миграционная координация азиды), а не образование ацетилада меди(I), как обычно предполагается. Это было подтверждено с помощью ИК спектральных исследований кинетического изотопного эффекта (1:1) и DFT расчетами. Реакция имеет второй порядок по катализатору, при этом два центра меди(I) участвуют в стадии образования металацикла из тетраядерного комплекса “двойная-бабочка” $[\text{CuPz}^1]_4(\text{RC}\equiv\text{CH})_2$, структура которого была установлена в работе Диаса с сотрудниками.[96] Данный процесс является лимитирующей стадией. Более того, показано, что пиразолатный лиганд выполняет роль основания, а значит, ЦПК является бифункциональным катализатором.

При взаимодействии ЦПК серебра(I) с фенилацетиленом, по сравнению с медьсодержащим аналогом, наблюдаются различия в спектральном поведении, свидетельствующие о разных типах взаимодействия. Спектральных изменений в спектрах

раствора 1-октина в присутствии $[\text{AgPz}^1]_3$ не наблюдается, что говорит об отсутствии взаимодействия серебросодержащего ЦПК с алифатическими алкинами. При добавлении $[\text{AgPz}^1]_3$ в раствор **9** в толуоле в ИК спектре в области $\nu(\text{CH})^{\text{исх}}$ ацетилена появляется новая высокочастотная полоса при 3354 см^{-1} , что говорит об отсутствии η^2 -координации металла к тройной связи, установленной в случае $[\text{CuPz}^1]_3$. При этом в области валентных колебаний тройной связи $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ появляется новая низкочастотная полоса, что все же свидетельствует об участии тройной связи во взаимодействии. Спектральное поведение свидетельствует о двух возможных путях взаимодействия в растворе. В спектрах ЯМР ^1H фенилацетилена в C_6D_6 в присутствии различных количеств $[\text{AgPz}^1]_3$ наблюдается уширение всех сигналов, а также уменьшение интегральной интенсивности только δ ^1H алкильного протона. При достижении эквимольных количеств реагентов наблюдаются структурированные сигналы и больше не происходит изменения интегральной площади (Рисунок 21).

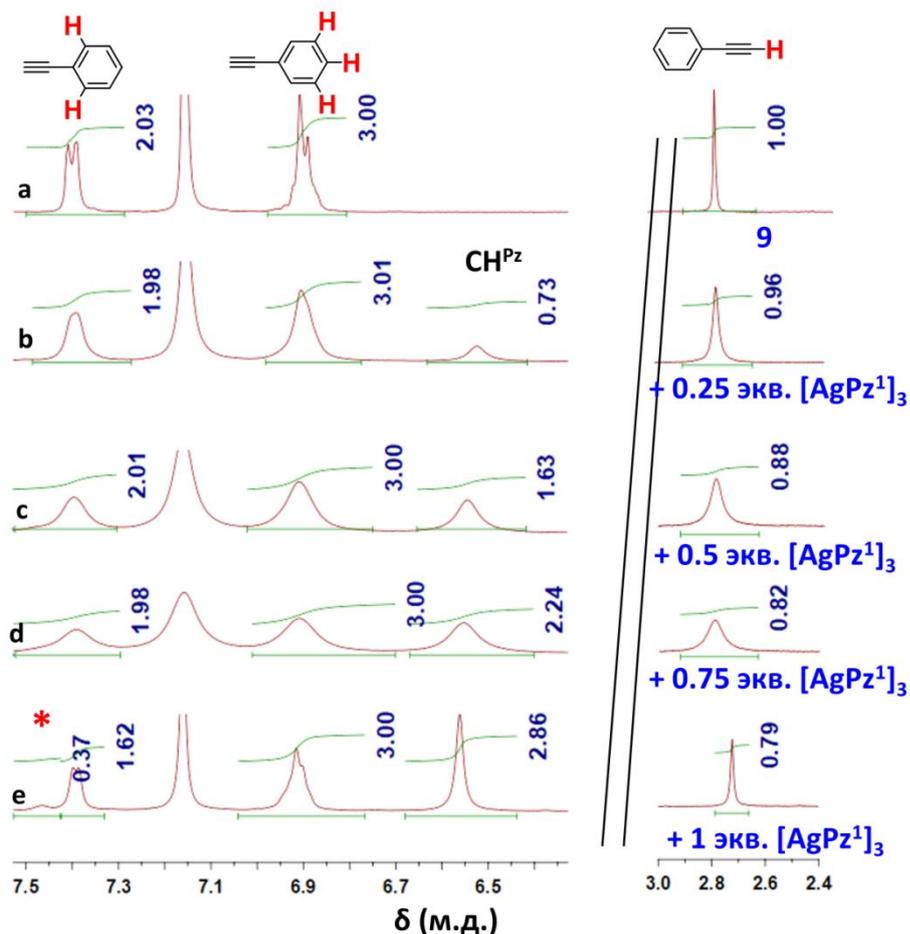


Рисунок 21. Спектр ЯМР ^1H **9** ($c = 0.05 \text{ M}$) и **9** в присутствии различных количеств $[\text{AgPz}^1]_3$, C_6D_6 . * новый сигнал при 7.46 м.д.

Уширение сигналов в спектрах ЯМР свидетельствует о наличии динамического процесса, а снижение интегральной площади δ ^1H ацетиленового протона указывает на уменьшение его количества. Подобное поведение возможно при частичном депротонировании ацетилена с образованием ацетилидного комплекса серебра(I). На примере медьсодержащего аналога $[\text{CuPz}^1]_3$ мы показали, что пиразолатный лиганд способен выступать в роли основания и может отрывать протон ацетиленовой группы с последующим образованием ацетилида меди. Вероятно, в данном случае это и является движущей силой процесса, что приводит к образованию нового комплекса серебра(I) и эквимольного количества свободного 3,5-бис(трифторметил)пиразола (HPz^1) в ходе

реакции обмена анионными мостиковыми лигандами. В результате образуется новый смешаннолигандный комплекс $[Ag_3Pz^1_2(PhC\equiv C)]$ **9a** (Схема 7).

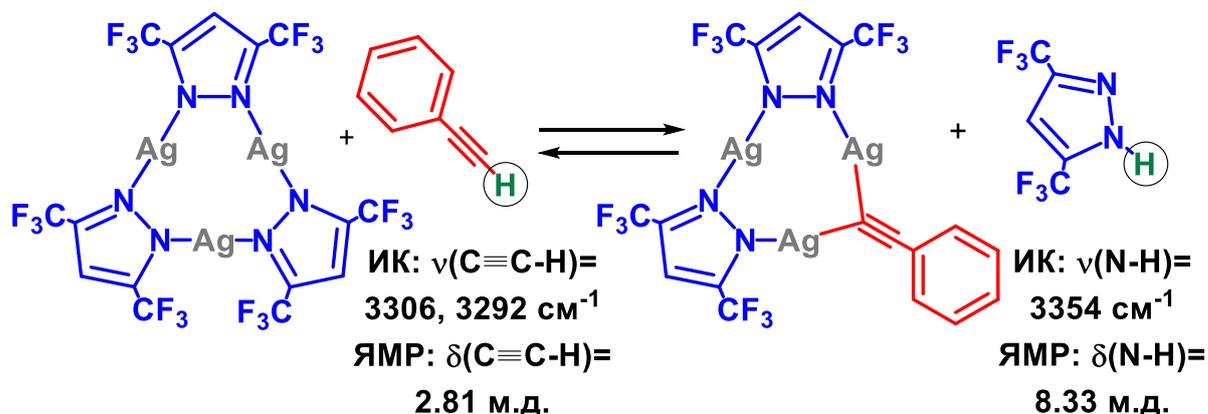


Схема 7. Обратимая реакция $[AgPz^1]_3$ с **9**, соответствующие ИК и ЯМР спектральные характеристики.

Комплекс **9a** в твердом состоянии обладает характерной для семейства ЦПК металлов 11 группы практически плоской геометрией (Рисунок 22). Фенилэтинидный лиганд координируется только с двумя ионами серебра(I) посредством $\mu^2-\eta^1$ координации с близкими длинами связей (Ag-C составляют 2,088(6) и 2,131(4) Å) и его можно обозначить как $Ph-C\equiv C \supset Ag_2$. Ранее такой тип координации в смешаннолигандных комплексах серебра(I) с этинидным лигандом не был описан в литературе. В твердом состоянии наблюдается упаковка в виде колонны, аналогичной исходным ЦПК.

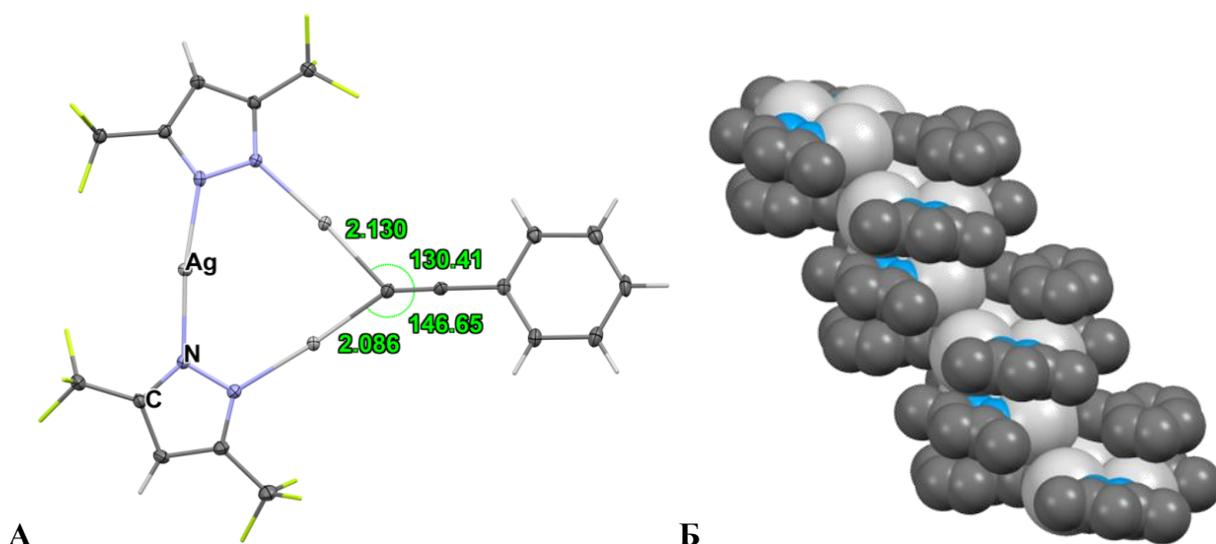


Рисунок 22. Кристаллическая структура **9a** (А), фрагмент супрамолекулярной упаковки комплекса **9a** (Б).

Стоит отметить, что параллельно с нашими исследованиями, в работах Д. Ли (D. Li) с сотрудниками было показано, что в присутствии триэтиламина ЦПК меди(I) и серебра(I) образуют кластерные комплексы, содержащие 13-16 ионов металла.[97, 98] Получены пиразолат-этинидные биметаллические комплексы серебра с золотом [99], и меди с палладием [100].

Результаты DFT расчетов показали возможность существования двух изомеров полученного комплекса. Первый из них соответствует кристаллической структуре **9a** с μ^2 - η^1 (σ , σ) координацией двух атомов серебра с одним атомом углерода тройной связи. Второй – это изомер **9a'**, в котором представлена наиболее распространенная μ^2 - η^1 - η^2 (σ , π) координация $C\equiv C$ к двум атомам серебра (Схема 8). Данный изомер лежит по энергии выше, чем **9a** всего на 1.9 ккал/моль, и между этими изомерами отсутствует хоть сколько ни будь значимый барьер изомеризации по причине лёгкой миграции ацетилинидного лиганда. Стоит отметить, что η^1 - η^2 тип связывания является более распространенным. Вероятно, наличие динамического процесса в растворе связано с быстрой изомеризацией.

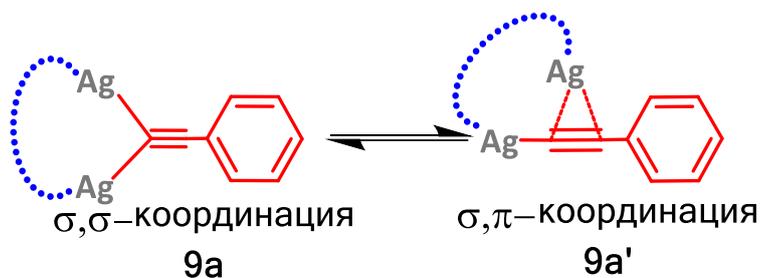


Схема 8. Схематическое изображение изомеризации **9a** и **9a'**.

Для подтверждения данных теоретических исследований было проведено изучение условий кристаллизации для возможности получения **9a'** (растворитель, соотношение реагентов, температура). В результате из разбавленного раствора в CH_2Cl_2 эквимолярной смеси $[\text{AgPz}^I]_3$ /фенилацетилен был получен набор двух типов кристаллов: призмы и иглы. Призмы (основное количество) представляют собой кристаллы описанного выше комплекса **9a**, а иглы (незначительное количество) являются сокристаллом второго изомера **9a'** с $[\text{AgPz}^I]_3$ за счет координации одного иона серебра в ЦПК к тройной связи. В этом комплексе реализуется типичная η^1 - η^2 -координация ацетирид-аниона к двум ионам серебра. Длина σ -связи Ag5-C26 составляет 2,058(5) Å, а расстояния Ag6 до атомов углерода $\text{C}\equiv\text{C}$ составляют 2,174(6) и 2,612(6) Å.

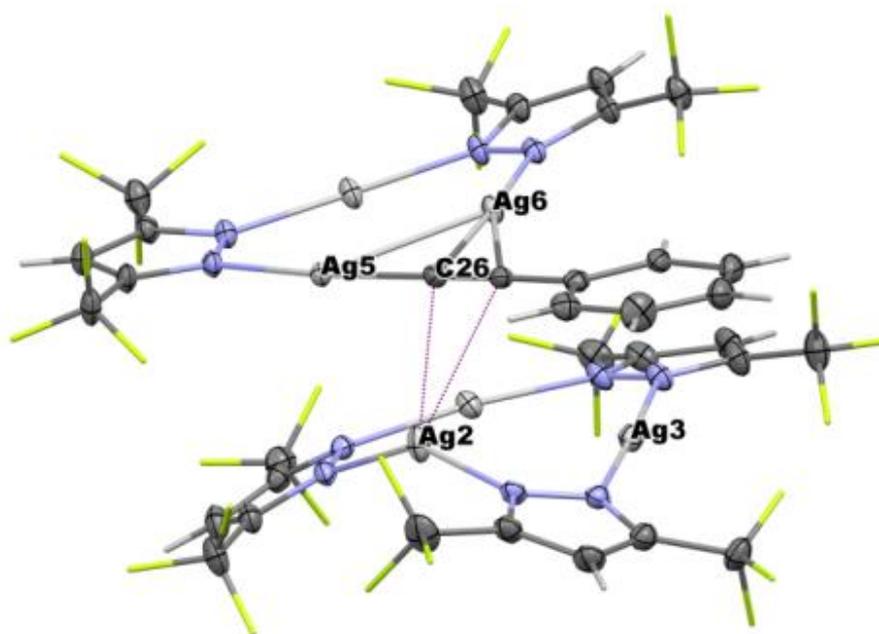


Рисунок 23. Кристаллическая структура сокристалла $9a' \cdot [AgPz']_3$.

Известно, что пиразолатные комплексы серебра(I) не люминесцируют в твердом состоянии при 298 К. Напротив, комплекс **9б** в твердом состоянии проявляет эмиссию в синей области спектра при облучении УФ светом уже при комнатной температуре. В спектре испускания в твердом состоянии наблюдается несколько полос с максимумами при 430, 440 и 460 нм и плечом около 560 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, Рисунок 24А). Эмиссия имеет триплетную природу с временами жизни, которые описываются биэкспоненциальной кривой затухания $0,115 \pm 0,002$ и $1,33 \pm 0,06$ мс ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм и $\lambda_{\text{эм}} = 500$ нм). Для комплекса **9а** установлен заметный (по сравнению с известными пиразолатными комплексами серебра) квантовый выход равный 1.6%. При 77К наблюдается изменение профиля эмиссии, сопровождающееся проявлением колебательной структуры высокоэнергетических полос ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, Рисунок 24А). Значения времени жизни биэкспоненциальной кривой затухания равны 0.521 ± 0.003 и 9.78 ± 0.24 мс ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{эм}} = 500$ нм). Интенсивность максимумов испускания зависит от возбуждающей энергии. При более низкой возбуждающей энергии ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) наблюдается полоса с максимумом в высокоэнергетической области ($\lambda_{\text{эм}} \sim 440$ нм). При использовании

возбуждения более высокой энергией ($\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$) отмечается рост интенсивности низкоэнергетической полосы. Такое поведение демонстрирует наличие различных каналов эмиссии и возбуждения. Для дальнейшего анализа каналов испускания были измерены спектры фосфоресценции при 298К (Рисунок 24Б). Интенсивность полос высокоэнергетической части снижается, а бесструктурной низкоэнергетической полосы возрастает при увеличении времени задержки. Поэтому короткоживущая компонента относится к структурированной части спектра, а бесструктурная широкая полоса, типичная для переноса заряда, характеризуется более длительным временем жизни.

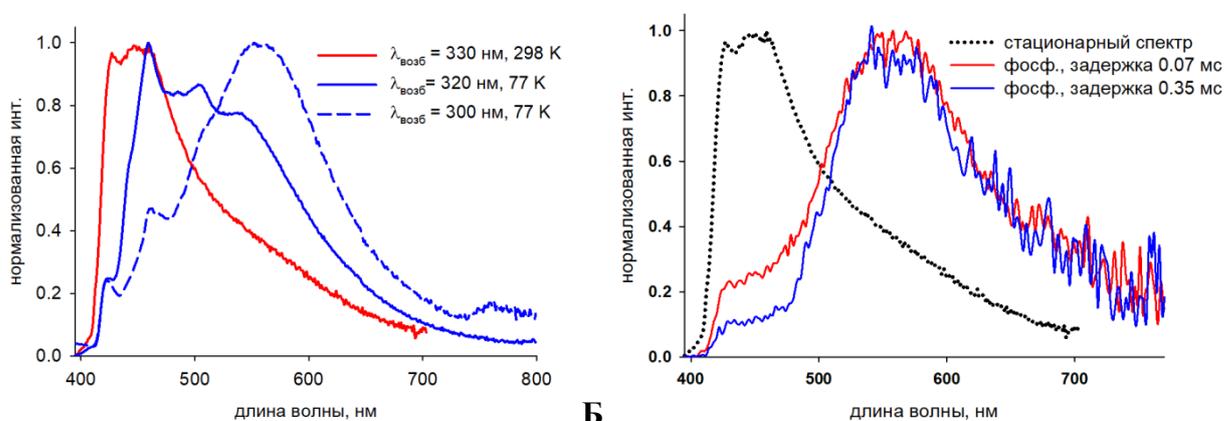


Рисунок 24. Нормализованные спектры эмиссии комплекса **9a** при различных энергиях возбуждения (А); нормализованные спектры эмиссии комплекса **9a**: стационарный спектр (пунктирная линия) и спектры фосфоресценции с различными временами задержки (сплошная линия) (Б).

Высокоэнергетическую часть спектра с выраженной колебательной структурой можно отнести в основном к $^3\text{ЛЦ}$ -переходам с вкладом переноса заряда, а бесструктурную полосу — к переходам с переносом заряда металл-лиганд ($^3\text{МЛПЗ}$) или $^3(\text{М+Л})\text{ЛПЗ}$. TD-DFT расчеты обоих возможных изомеров демонстрируют несколько разные профили возбуждения и эмиссии. Экспериментальная энергия возбуждения на два порядка превышает энергетическую разницу изомеров (330 нм соответствует 85 ккал/моль). Таким образом, при действии УФ светом на комплекс **9a** в твердом состоянии, вероятно, образуется смесь изомеров. По результатам расчетов установлено, что вертикальный

переход T_1-S_0 соответствует меньшей энергии в комплексе **9a** с высокими значениями времен жизни (389 нм, 2.880 мс, Рисунок 25), тогда как для **9a'** соответствующие значения равны 365 нм и 0.213 мс. Картина синглетного возбуждения сложнее, поскольку переход S_0-S_1 с самой низкой энергией несколько предпочтительнее для **9a'** (292 нм; $f = 0,055$, Рисунок 26), чем для **9a** (286 нм; $f = 0,040$). Энергия S_2 для **9a** ниже (279 нм; $f = 0,596$), чем для **9a'** (259 нм; $f = 0,303$), что согласуется с экспериментальными наблюдениями. Небольшой сдвиг возбуждения в сторону более высоких энергий активирует состояние S_2 для **9a**, но не для **9a'**, что приводит к сдвигу профиля эмиссии в сторону более длинных волн, что согласуется с увеличением интенсивности низкоэнергетических полос при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм.

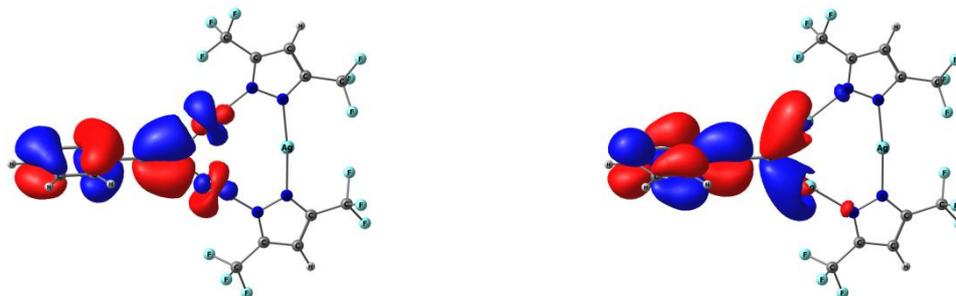


Рисунок 25. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для T_1-S_0 в **9a**.

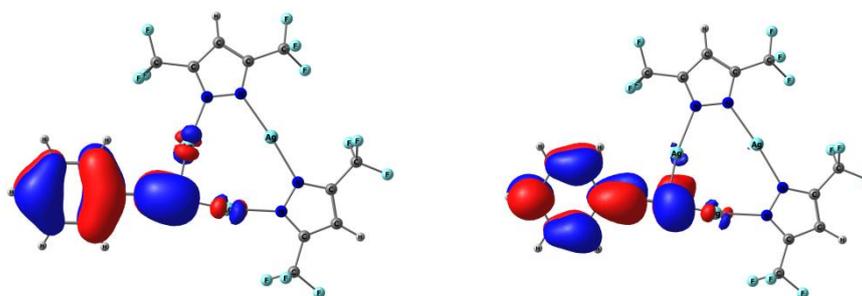


Рисунок 26. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO T_1-S_0 в **9a'**.

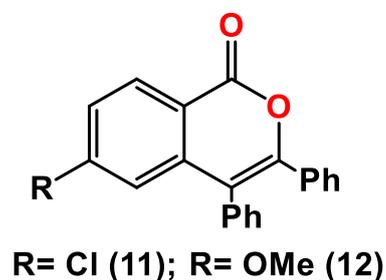
Таким образом, продемонстрирована возможность обмена анионным мостиковым лигандом (пиразолат на этинид) в циклическом трехъядерном комплексе серебра в отсутствие основания. В отличие от наиболее распространенного типа σ, π -координации этинидного лиганда к иону серебра в смешаннолигандных комплексах $R-C\equiv C \rightarrow Ag_n$ ($n = 3, 4, 5$), в комплексе $[Ag_3Pz^1_2(PhC\equiv C)]$ **9a** впервые наблюдается σ -координация $\mu^2-\eta^1$

терминального атома углерода тройной связи всего с двумя атомами металла. Несмотря на то, что σ -тип координации $\mu^2-\eta^1$ предпочтительнее традиционной σ,π -координации, удалось выделить более высокоэнергетический σ,π -изомер. Ацетилидный комплекс стабилизирован за счет энергии орбитальных взаимодействий между металл-пиразолатным и фенилэтинидным фрагментами. В отличие от наиболее известных ЦПК серебра(I), комплекс **9a** проявляет эмиссию при комнатной температуре в твердом состоянии.

1.4 Межмолекулярные комплексы $[AgPz^1]_3$ с производными изокумарина.

Ранее в наших работах было показано, что ЦПК меди(I) и серебра(I) проявляют высокое сродство к карбонильным соединениям. Основным центром координации к макроциклу является атом кислорода кето-группы. Полученные комплексы проявляют фотолюминесценцию в твердом состоянии.[83, 84]. Управление фотофизическим поведением ароматических систем, содержащих кето-группу, является актуальным направлением исследований.[101-103] В продолжение данного направления было проведено изучение комплексообразования ЦПК серебра(I) ($[AgPz^1]_3$) с 6-хлор-3,4-дифенил-1H-изокумарином (**11**) и 6-метокси-3,4-дифенил-

1H-изокумарином (**12**). Соединения **11** и **12** содержат два потенциальных центра координации - сопряженную ароматическую систему и СО группу. Изокумарины являются люминофорами, поэтому за счет



комплексообразования с ЦПК возможно управление их фотофизическим поведением.

Изучение комплексообразования $[AgPz]_3$ с изокумаринами в растворе проводилось методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Как было показано ранее, комплексообразованию макроциклов с основаниями в растворе способствуют неполярные растворители, такие как гексан и тетрахлоруглерод (CCl_4). Замена растворителя на слабополярный дихлорметан снижает константы комплексообразования на два порядка. Ввиду низкой растворимости **11** и **12** в неполярных растворителях была выбрана смесь состава CCl_4/CH_2Cl_2 ($v/v = 9/1$), содержащая минимальное количество дихлорметана, необходимое для полного растворения реагентов. В спектре растворов **11** и **12** в выбранной системе растворителей наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний карбонильной группы в области 1739 и 1734 см^{-1} , соответственно (Рисунок 27). При добавлении $[AgPz]_3$ наблюдается падение интенсивности этих полос и появление новых низкочастотных полос

в области 1684 см^{-1} (для **11**) и 1675 см^{-1} (для **12**). Появление новой низкочастотной полосы и уменьшение интенсивности сигнала исходного изокумарина $\nu(\text{CO})$ при добавлении макроциклов свидетельствуют о том, что координация в комплексах осуществляется по кислороду кето-группы. При понижении температуры эксперимента наблюдается увеличение интенсивности полосы комплекса и уменьшение интенсивности полосы $\nu(\text{CO})$ свободного основания, что говорит о смещении равновесия в реакции в сторону продуктов. Исследуемый процесс обратим как для **11a**, так и для **12a**, при повышении температуры система возвращается в исходное состояние (Рисунок 28).

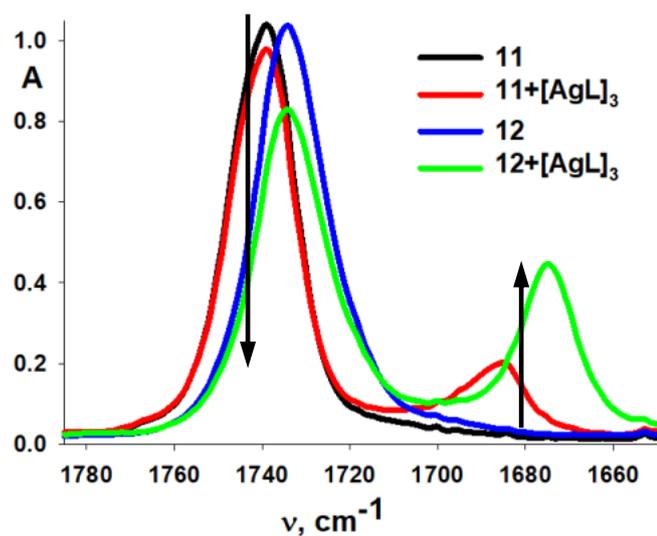


Рисунок 27. ИК-спектры в области $\nu(\text{CO})$ изокумаринов **11** (черный) и **12** (синий) ($c=0,004 \text{ M}$) и в присутствии $[\text{AgPz}^1]_3$ ($C=0,008\text{M}$, красный и зеленый) в смеси $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9/1) при 297K.

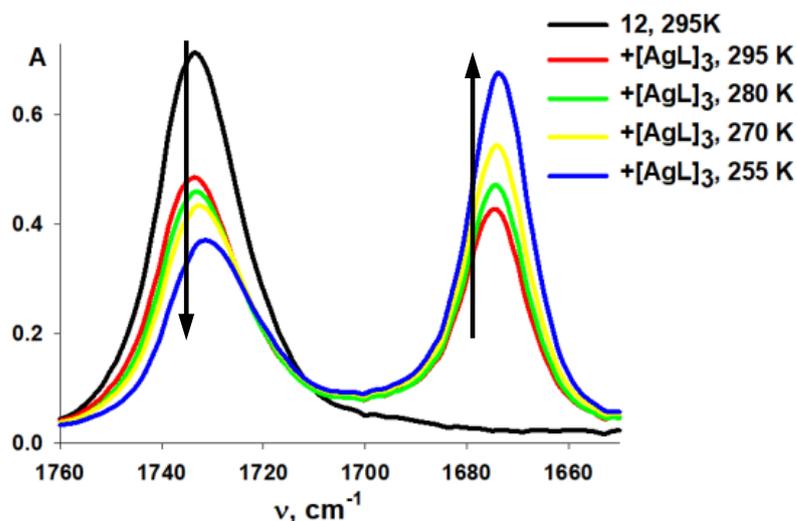


Рисунок 28. ИК-спектры в области $\nu(\text{CO})$ **12** (черный) ($C=0,003 \text{ M}$, 295 K) и в присутствии $[\text{AgPz}^1]_3$ ($C=0,006\text{M}$) красный) в смеси $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9/1) при различных температурах: 295 K (красный), 280 K (зеленый), 270 K (желтый) и 255 K (синий).

Анализ полос $\nu(\text{CO})^{\text{исх}}$ свободных **11** в растворе $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9/1) выявил наличие двух компонентов (1745 cm^{-1} и 1737 cm^{-1} , Рисунок 29А), демонстрирующих, что наблюдаемая полоса является их огибающей. Относительные интенсивности полос $\nu(\text{CO})$

зависят от температуры: компонент с более низкой частотой становится более интенсивным при охлаждении.

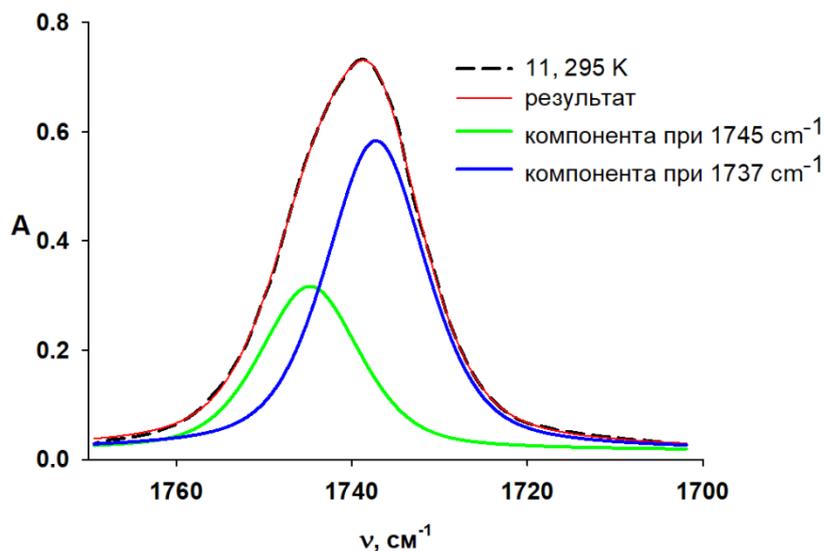


Рисунок 29. Разделение полос в ИК спектре **11** в растворе $\text{CCl}_4/\text{ДХЭ}$ (9/1).

Положение полос $\nu(\text{CO})^{\text{исх}}$ свободных изокумаринов зависит от растворителя (гексан/ CH_2Cl_2 , $\text{CCl}_4/\text{ДХЭ}$, ДХЭ, CH_3CN), смещаясь к более низким частотам в более полярном и более координирующем. В случае смеси наименее полярных растворителей (гексан/ CH_2Cl_2) широкая полоса в ИК спектре разделяется на три компоненты. Напротив, в наиболее полярном ацетонитриле наблюдается узкая полоса, которая описывается только одной компонентой. Наблюдаемое поведение указывает на наличие межмолекулярных взаимодействий, которые можно отнести к димеризации свободных **11** и **12** в растворе за счет водородных связей и/или π - π -стекинг-взаимодействий. Расчеты DFT ($\omega\text{B97XD}/\text{def2-TZVP}$) демонстрируют возможность образования двух типов димеров. В обоих наблюдается π - π -стекинг-взаимодействия изокумаринов и водородные связи $\text{CH}\dots\text{O}$ или $\text{CH}\dots\text{Cl}$. Возможны два типа взаимной ориентации изокумаринов в димерах – голова к хвосту (**11**^Г, **12**^Г) или лестничный тип (**11**^Л, **12**^Л) (рисунок 4). Подобные ассоциаты наблюдались в твердом состоянии для свободного **11** (лестничный тип) или **12** (голова к хвосту).

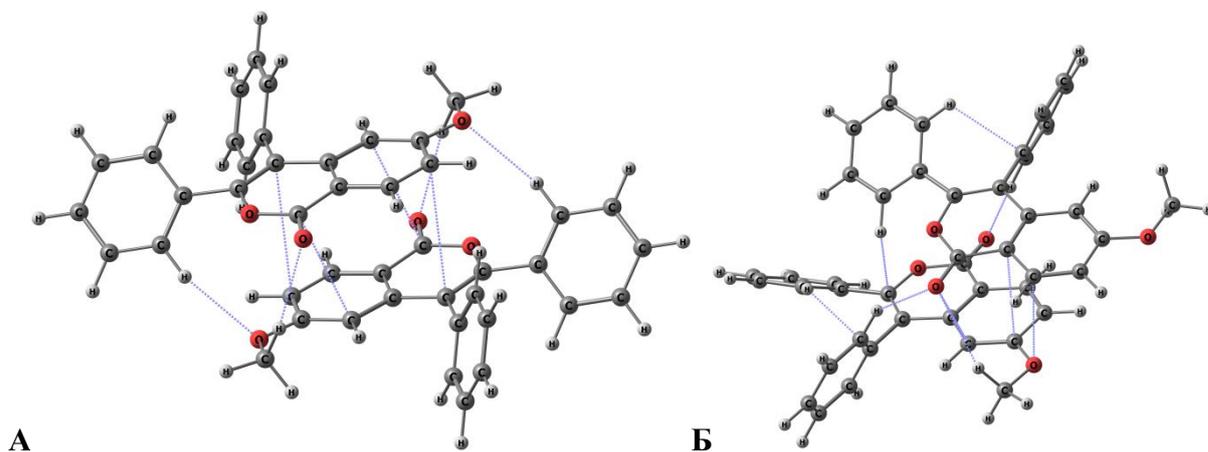


Рисунок 30. Оптимизированные геометрии 12^I (А) и 12^{II} (Б). Основные межмолекулярные взаимодействия представлены в виде пунктирных линий.

Димеры изокумаринов обладают схожей структурой, но их абсолютная и относительная стабильность различны в газовой фазе и растворе (Таблица 4). Разница в стабильности вызвана способностью группы ОМе в **12** при образовании водородных связей выступать как в роли донора, так и акцептора протона. Данные водородные связи обеспечивают до половины энергий межмолекулярных контактов в **12**.

Таблица 4. Свободные энергии димеризации изокумаринов в ккал/моль по данным DFT.

	11^I	11^{II}	12^I	12^{II}
$\Delta G_{\text{газ}}^{298}$	+0.5	-2.6	-4.1	-3.6
$\Delta G_{\text{гексан}}^{298}$			-0.8	-0.5
$\Delta G_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}^{298}$	+2.5	+2.1	+1.8	+3.0

Таким образом, анализ DFT предполагает, что **11** в неполярных средах находится в виде смеси свободного изокумарина и его двух димеров 11^I и 11^{II} , в то время как **12** должен находиться в основном в димерной форме в неполярных средах, что согласуется с экспериментальными данными. Например, интенсивность высокочастотной составляющей полосы $\nu(\text{CO})^{\text{исх}}$ свободного **11** при охлаждении уменьшается, а интенсивность низкочастотной полосы увеличивается, что свидетельствует об образовании 11^{II} (Рисунок 31). Напротив, компоненты полосы $\nu(\text{CO})^{\text{исх}}$ **12** демонстрируют

противоположную тенденцию: высокочастотная компонента, относящаяся к 12^{Γ} , увеличивается, а низкочастотная (12^{Π}) уменьшается при охлаждении.

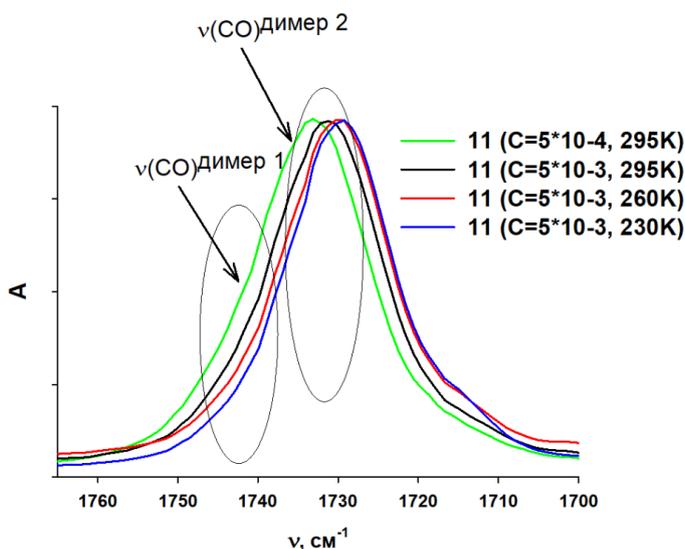


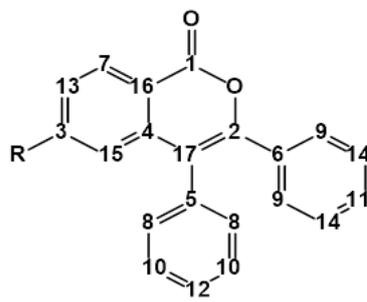
Рисунок 31. ИК спектры **11** в растворе CCl_4/CH_2Cl_2 (9/1) при различных концентрациях и температурах.

В случае полярного CH_3CN при более низких концентрациях в спектре наблюдается только узкая полоса, описываемая одной компонентой, что свидетельствует о наличии в растворе только неассоциированных молекул изокумаринов. Вследствие димеризации изокумаринов в неполярных средах мы не смогли оценить термодинамику образования их комплексов с макроциклами **11a** и **12a**, поскольку все факторы, препятствующие димеризации (низкие концентрации, полярные среды), также препятствуют образованию комплексов с $[AgPz^1]$. Общий процесс представляет собой сложную комбинацию равновесий, включающих димеризацию изокумаринов, диссоциацию, обратную редимеризацию и образование комплексов. Но нет сомнений, что группы карбонильная группа изокумаринов **11** и **12** является основным центром координации с ЦПК.

Исследование комплексообразования **11**, **12** с $[AgPz^3]$ в смеси CCl_4/CD_2Cl_2 (9/1) было проведено с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C . Установлено, что центром координации является карбонильная группа. Положение сигнала $\delta^{13}C$ CO группы в **11** и

12 (161.21 и 161.7 м.д., соответственно) смещается в слабое поле на $\Delta\delta = 2,24$ и $2,63$ м.д. при добавлении двух эквивалентов макроцикла $[\text{AgPz}^3]_3$ при комнатной температуре (Таблица 5). Сигнал R-замещенного 3-С (R = Cl, OMe) чувствительны к образованию комплексов и значительно смещаются в слабое поле ($\Delta\delta = 1.00$ и 0.81 м.д.). Такое поведение соответствует диссоциации димеров свободных изокумаринов при образовании комплексов с ЦПК. Сигналы углеродов 7-С в **11** и **12**, которые находятся близко к карбонильной группе, но не вовлечены во взаимодействие с ЦПК, смещаются в сильное поле. При понижении температуры величина сдвигов ($\Delta\delta$) увеличивается только для сигналов карбонильной группы. Сигналы остальных атомов углерода демонстрируют значительно меньшие сдвиги в сильное поле, что доказывает отсутствие координации ЦПК по этим центрам. Протон в 7-С также чувствителен к комплексообразованию. Координация металлов в $[\text{AgPz}^1]_3$ с карбонильной группой приводит к сокращению расстояния от этого атома Н до плоскости макроцикла, что соответствует наличию взаимодействий/отталкивания. Это коррелирует с наибольшим (примерно $0,3$ м.д.) сдвигом в сильном поле сигнала протона 7-Н даже при комнатной температуре. Другие протоны менее чувствительны к комплексообразованию.

Таблица 5. Нумерация атомов углерода в изокумарине и основные сигналы в ^{13}C ЯМР свободных **11**, **12** и в присутствии 2 эквивалентов $[\text{AgPz}^1]_3$ в смеси $\text{CCl}_4/\text{CD}_2\text{Cl}_2$.



	11	$+ [\text{Ag Pz}^1]_3$	$\Delta\delta$	12	$+ [\text{Ag Pz}^1]_3$	$\Delta\delta$
1	161.21	163.45	+2.24	161.7	164.36	+2.63
3	142.60	143.6	+1.00	165.6	166.4	+0.81
4	141.65	141.82	+0.17	142.2	142.78	+0.54
7	132.68	132.27	-0.41	133.1	132.65	-0.45
16	120.49	119.53	-0.96	115.33	114.21	-1.12
17	116.81	117.63	+0.82	117.5	118.41	+0.93

Состав комплексов установлен с помощью метода изомолярных серий по интенсивности полосы $\nu(\text{CO})$ карбонильной группы, связанной с ЦПК. Показано, что в растворе при мольных соотношениях от 9:1 до 1:9 образуется только один тип комплексов, содержащих одну молекулу макроцикла, координированную с карбонильной группой в одном изокумарине - $\{\mathbf{11} \cdot [\text{AgPz}^1]_3\}$ (**11a**) и $\{\mathbf{12} \cdot [\text{AgPz}^1]_3\}$ (**12a**).

В кристалле основной центр координации – атом кислорода кето-группы сохраняется. Наблюдается координация атомов кислорода к каждому атому серебра ЦПК. Расстояния $\text{Ag} \dots \text{O}$ находятся в диапазоне 2.693-3.458 Å и 2.664-3.063 Å для **11a** и **12a** соответственно (Рисунок 32). Удлинение расстояний $\text{Ag} \dots \text{O}$ в **11a** свидетельствует о более слабой координации в сравнении с комплексом **12a**. Между атомами серебра и пиразолатными лигандами макроцикла с π -электронной системой изокумаринов отсутствуют существенные контакты.

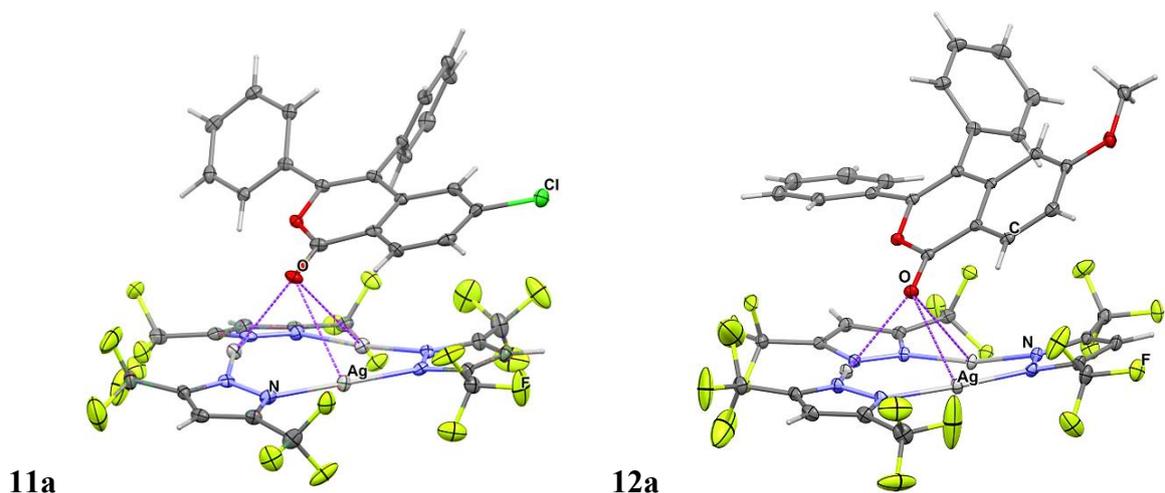


Рисунок 32. Кристаллические структуры комплексов **11a** (А) и **12a** (Б).

Свободные изокумарины за счет π - π -взаимодействий образуют прочные димеры в твердом состоянии (Рисунок 33А). В **12** наблюдается дополнительная стабилизация за счет $\text{CH}^{\text{Ph}} \cdots \text{O}^{\text{OMe}}$ водородных связей. В кристалле оба комплекса образуют бесконечные колонны. В **11a** наблюдается разрушение димеров исходных изокумаринов, происходит упаковка из чередующихся молекул ЦПК и **11** типа $\{\text{AB}\}_{\infty}$ за счет дополнительных взаимодействий $\text{Ag}-\pi^{\text{Ph}}$ (3.16-3.38 Å) между атомами серебра пиразолатного фрагмента и ароматической системой соседнего комплекса. Напротив, более прочное связывание в **12** позволяет сохранить димеры **12**, а комплекс **12a** построен по типу $\{\text{ABBA}\}_{\infty}$ (Рисунок 33В).

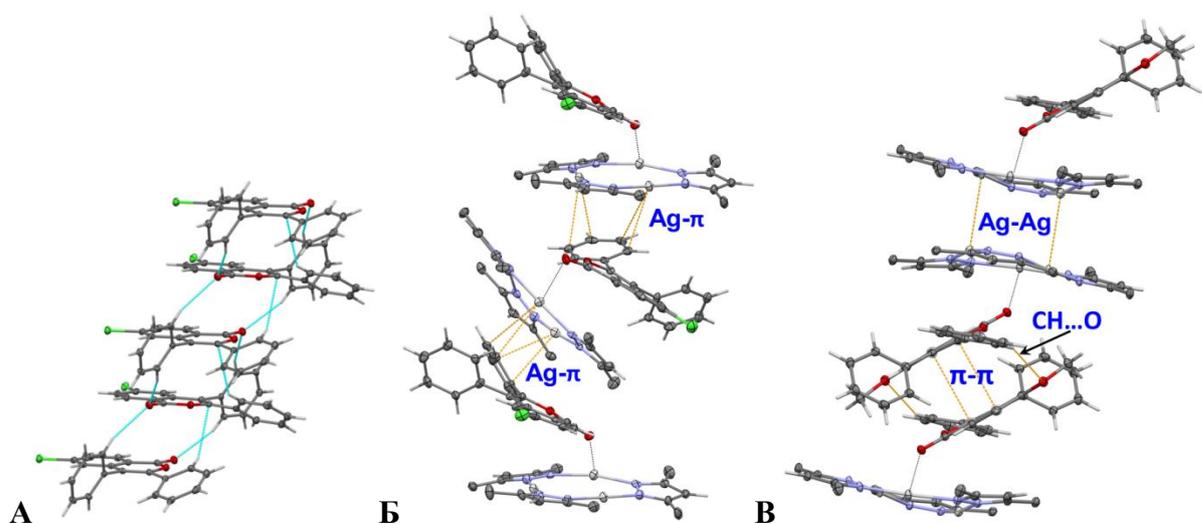


Рисунок 33. Фрагмент кристаллической упаковки **11** (А), **11a** (Б) и **12a** (В).

Различная супрамолекулярная упаковка объясняет отличия в фотофизическом поведении комплексов **11a** и **12a** в твердом состоянии. В спектре изокумарина **11** наблюдается структурированная широкая полоса с центром около 460 нм, а **12** демонстрирует неструктурированную полосу с максимумом при 410 нм (Рисунок 34А, Таблица 6). Понижение температуры до 77К приводит к проявлению колебательной структуры в спектрах исходных соединений, что характерно для $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в ароматической системе (лиганд-центрированная природа, ЛЦ) (Рисунок 34Б). Максимум эмиссии **12a** незначительно сдвинут в красную область (6 нм), и зафиксировано появление высоко- и низкоэнергетического плеча. Комплекс **11a** демонстрирует неструктурированную полосу, смещенную в область высоких энергий по отношению к излучению свободного **11**. При 77К практически не происходит смещения максимума эмиссий комплексов (Таблица 6). При 77 К в спектрах **11**, **11a** и **12a** наблюдаются неинтенсивные низкоэнергетические плечи.

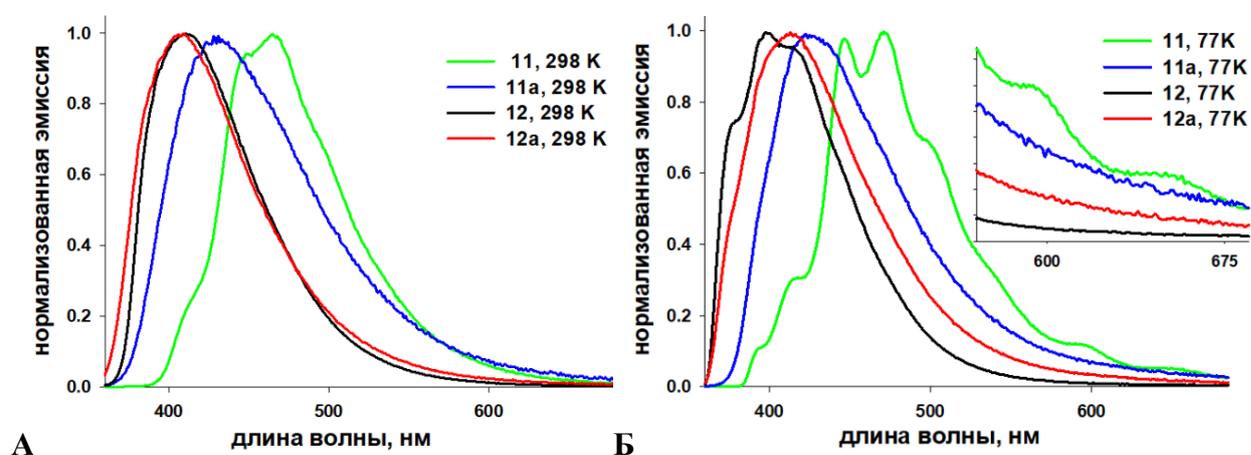


Рисунок 34. Спектры эмиссии **11**, **12** и комплексов **11a** и **12a** при 298 К (А) и 77 К (Б) в твердом состоянии.

Спектры флуоресценции изокумарина **11** и комплекса **11a** при 77К демонстрируют неинтенсивные полосы (Рисунок 35). В спектре **11** наблюдается две полосы при 595 и 650 нм, в то время как для **12** не наблюдается заметной эмиссии.

Комплексы **11a** и **12a** демонстрируют бесструктурные полосы флуоресценции при 640 и 620 нм соответственно.

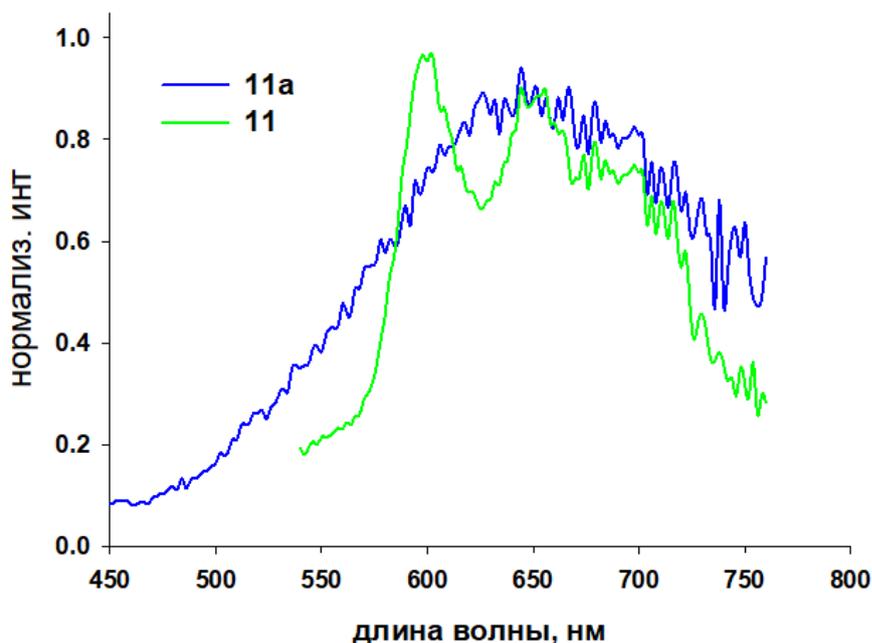


Рисунок 35. Спектры флуоресценции **11** и **11a** (77 К, время облучения= 0.2 мс, $\lambda_{\text{возб}}=350$ нм)

Координация карбонильной группы изокумаринов **11** и **12** с ЦПК приводит к увеличению времени жизни флуоресценции в случае **12** и снижению в случае **11**. Соответствующие значения времени затухания флуоресценции для **11** и **11a** равны 2.9, 38 мс и 0.5, 3.9 мс, соответственно. Полученные данные можно объяснить возникновением спин-орбитальных взаимодействий за счет тяжелых атомов серебра при образовании межмолекулярного комплекса.

Таблица 6. Фотофизические параметры изокумаринов **11** и **12** и комплексов **11a** и **12a**.

	$\lambda_{эм}^{флуор}$	$\lambda_{эм}^{фосф}$	время жизни, мс
	($\lambda_{возб}$ 350)	($\lambda_{возб}$ 350)	
	298 К	77 К	
11	413, 443, 462,500	413, 445, 468, 500, 540, 595, 560	600, 650 2.9, 38
11a	427	425	640 0.5, 3.9
12	410	376, 396, 412	- -
12a	404	375 ^{пл} , 410	620 0.5, 7.7

*пл-плечо

Таким образом, при взаимодействии изокумаринов к пиразолатному макроциклу серебра(I), в зависимости от заместителей приводят к различной супрамолекулярной упаковке получаемых комплексов. Различия в супрамолекулярной упаковке оказывают значительное влияние на фотофизическое поведение, в частности, на изменение профиля эмиссии. Сохранение димеров изокумаринов в комплексе с ЦПК не приводит к существенным спектральным изменениям. Межмолекулярные взаимодействия с серебросодержащим ЦПК способствуют проявлению эффекта тяжелого атома и активации триплетных состояний.

1.5 Межмолекулярные комплексы $[AgPz^1]_3$ с пиридин-содержащими халконами.

Влияние межмолекулярных взаимодействий на фотофизическое поведение органических люминофоров показано на примере взаимодействия ЦПК серебра(I) с пиридин-содержащими халконами **13-15**. Для 3-(антрацен-9-ил)-1-(пиридин-2-ил)проп-2-ен-1-он возможна E-Z изомеризация при облучении (**14** и **15**, соответственно) (Схема 9).

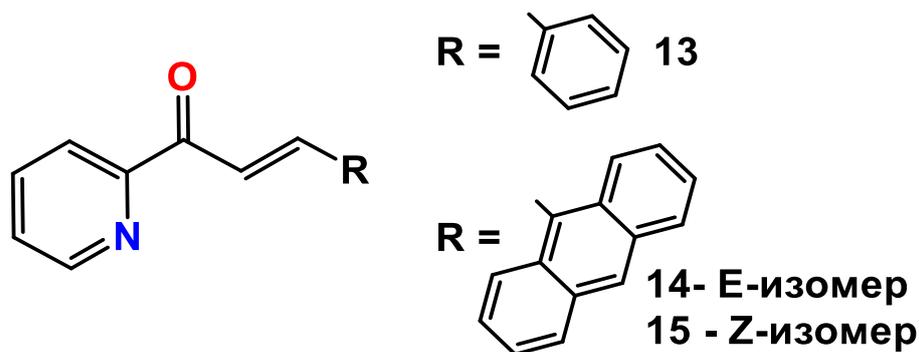


Схема 9. Структурные формулы используемых в работе халконов **13-15**.

Комплексообразование халконов с ЦПК Ag(I) исследовали в растворе с помощью ИК-, УФ-Вид и ЯМР спектроскопии. В ИК спектре **13** и **14** в растворе CCl_4 в области $\nu(C=O)$ наблюдаются интенсивные полосы при 1675 и 1677 cm^{-1} , соответственно (Рисунок 36,). В этой же области наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний двойной связи $C=C$ ($\nu(C=C)$) при 1610 и 1603 cm^{-1} для **13** и **14**, соответственно (Рисунок 36, Рисунок 37). При добавлении $[AgPz^1]_3$ в растворы халконов наблюдается уменьшение интенсивности исходных полос $\nu(C=O)^{исх}$ и $\nu(C=C)^{исх}$ и появлению новых низкочастотных полос $\nu(C=O)$ при 1655 и 1650 cm^{-1} и $\nu(C=C)$ при 1591 и 1591 cm^{-1} (Рисунок 36б Рисунок 37). Как упоминалось ранее, при участии функциональной группы в координации с металлом наблюдается появление низкочастотной полосы в ИК-спектре. Спектральное поведение демонстрирует участие карбонильной группы и двойной связи во взаимодействии с макроциклом $[AgPz^1]_3$.

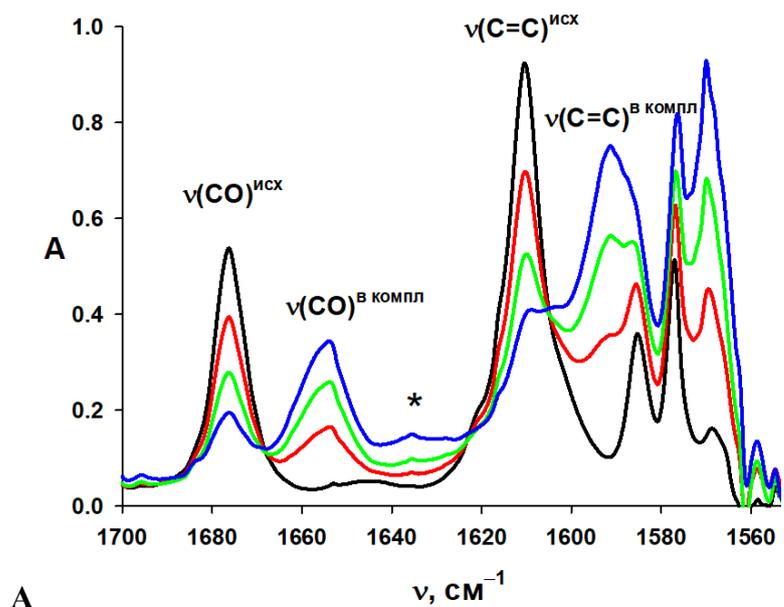


Рисунок 36. ИК-спектры **13** ($c = 0,015$, $d = 1$ мм, черная линия) и **13** в присутствии 0.5 (красный), 1 (зеленый) и 2 (синий) эквивалентов $[AgPz^1]_3$; CCl_4 , 298 К. * - $\nu(C=N)[AgPz^1]_3$.

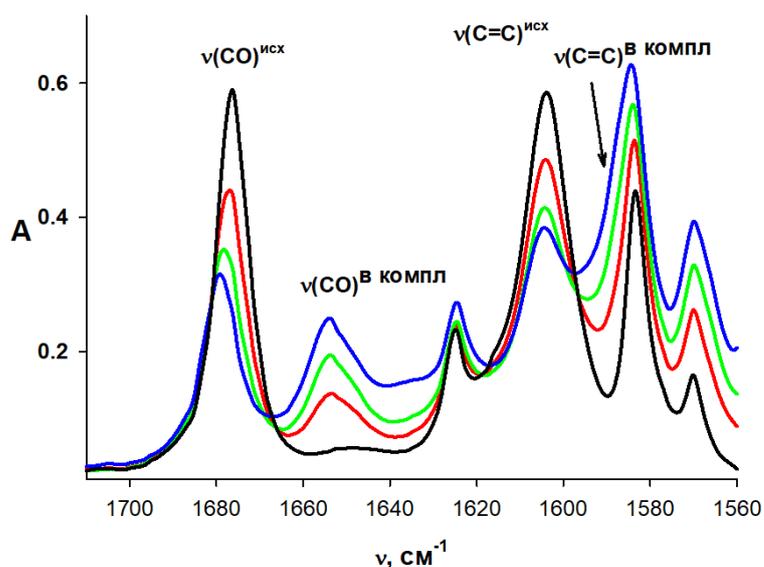


Рисунок 37. ИК-спектры **14** ($c = 0,015$, $d = 1$ мм, черная линия) и **14** в присутствии 0.5 (красный), 1 (зеленый) и 2 (синий) эквивалентов $[AgPz^1]_3$; CCl_4 , 298 К. * - $\nu(C=N)[AgPz^1]_3$.

При добавлении ЦПК к раствору **14** наблюдается изменение цвета с оранжевого на красно-оранжевый, что согласуется с изменениями в электронных спектрах поглощения. В УФ-вид спектре **14** в CCl_4 наблюдается широкая полоса с колебательной структурой при 340, 364, 386, 413 и 440 нм. Полосы относятся к электронным переходам переноса заряда с

антраценового на пиридин-карбонильный фрагмент (ЛЛПЗ), а также $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами ароматической системы антрацена. Титрование раствора **14** комплексом серебра(I) приводит к уменьшению исходных полос и появлению новой низкоэнергетической полосы около 503 нм. Увеличение количества ЦПК приводит к дальнейшему уменьшению исходных полос и росту новой полосы, что свидетельствует об образовании комплекса.

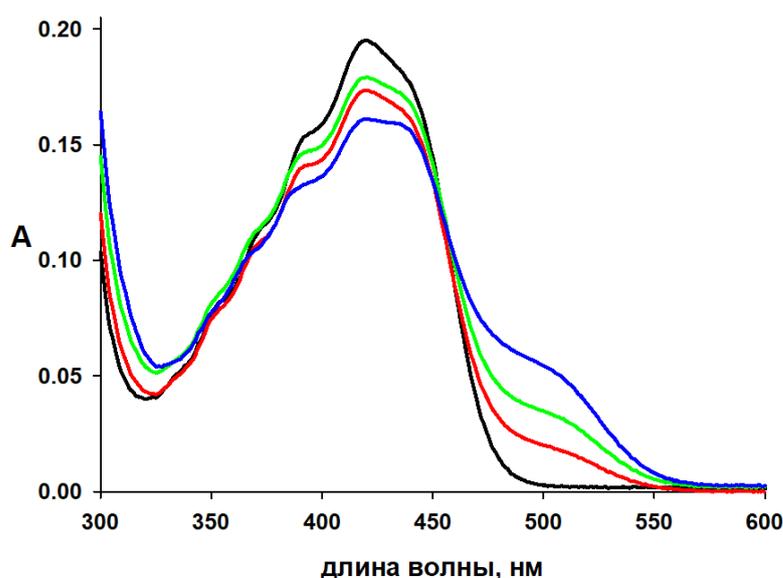


Рисунок 38. УФ-вид спектры **14** ($c = 0,015$ М, $d = 0,047$ мм, черная линия) и **14** в присутствии 0,5 (красный), 1 (зеленый) и 2 (синий) эквивалентов $[AgPz^1]_3$; CCl_4 , 298 К.

Напротив, в спектре поглощения фенил-содержащего халкона **13** наблюдаются только высокоэнергетические полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов при 320 нм. При добавлении ЦПК наблюдается уменьшение интенсивности полос свободного халкона, и появляется новая низкоэнергетическая полоса комплекса (Рисунок 39).

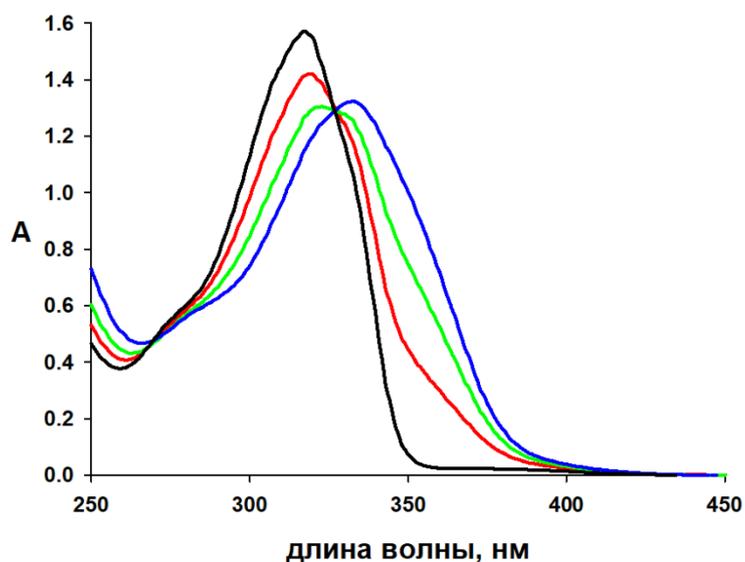


Рисунок 39. УФ-вид спектры **13** ($c = 0,015$ М, $d = 0,047$ мм, черная линия) и **13** в присутствии 0,5 (красный), 1 (зеленый) и 2 (синий) эквивалентов $[AgPz^1]_3$; CCl_4 , 298 К.

Установлено, что в растворе при мольных соотношениях **13** и **14** с ЦПК от 7:1 до 1:7 образуется комплексы, содержащие одну молекулу халкона на одну молекулу макроцикла $\{13 \cdot [AgPz^1]_3\}$ (**13a**) и $\{14 \cdot [AgPz^1]_3\}$ (**14a**). При кристаллизации из эквимольного раствора **13**/ $[AgPz^1]_3$ в CCl_4 за счет медленного упаривания растворителя при комнатной температуре на воздухе, без защиты от света были получены кристаллы комплекса, в котором халкон существует в Z-форме **15**. Это согласуется с возможностью антрацен-содержащих халконов подвергаться E-Z-изомеризации под действием света.[104] В комплексе наблюдается хелатирующая координация иона серебра $N^{Py}-O^{CO}$ фрагментом. Длина связей $Ag1 \dots O1$ и $Ag1 \dots N7$ составляет 2.611 и 2.403 Å, соответственно. В комплексе есть укороченный контакт $Ag2 \dots O1$ (2.951 Å). Практически линейный (175.6°) угол $N^{Pz}-Ag-N^{Pz}$ в свободном $[AgPz^1]_3$ [57] изгибается до $142,8^\circ$ в комплексе **15a**. Соответствующие связи $N^{Pz}-Ag$ увеличиваются до 2.244 и 2.168 Å (обычно около 2.1 Å в свободном ЦПК).[57].

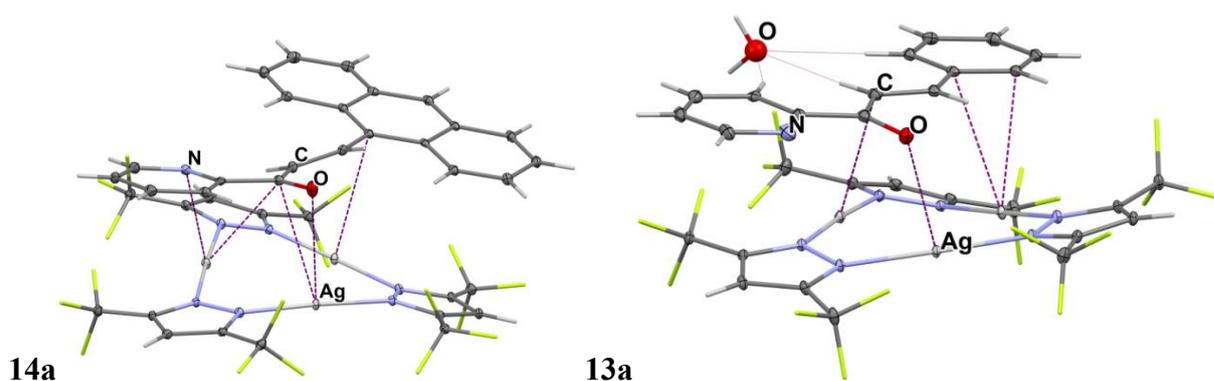


Рисунок 41. Кристаллические структуры комплексов **14a** и **13a**.

Халкон **15** выделен в чистом виде при облучении светом ($\lambda=366$ нм). В ИК спектре раствора **15** в CCl_4 наблюдается интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1677 см^{-1} (Рисунок 42). При добавлении $[\text{AgPz}^1]_3$ происходит уменьшение интенсивности свободной полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ и появление новой низкочастотной полосы при 1642 см^{-1} . Значение $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ составляет 43 см^{-1} , что больше, чем наблюдаемое для комплекса с **14** ($\Delta\nu = 27\text{ см}^{-1}$). Эти данные демонстрируют возможность различной координации халконов на основе пиридина с $[\text{AgPz}^1]_3$ в растворе. Интенсивность полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ не проявляет существенной зависимости от комплексообразования, что говорит о ее неучастии в координации. Спектральные данные подтверждают схожесть строения в растворе и твердом состоянии.

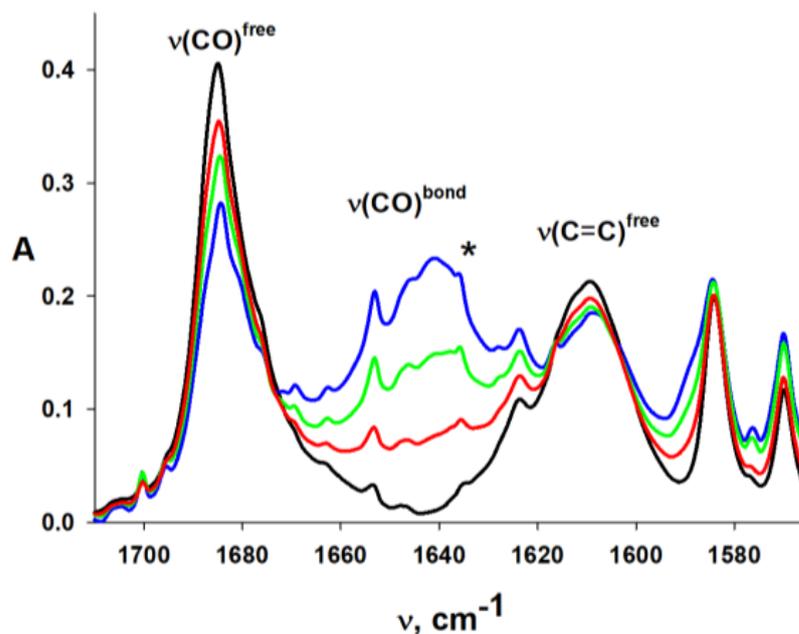


Рисунок 42. ИК спектры **15** ($c = 0,015 M$, $d = 1$ мм, черная линия) и в присутствии 0.5 (красный), 1 (зеленый) и 2 (синий) эквивалентов $[AgPz^1]_3$; CCl_4 , 298 К. * - $\delta(C-N)[AgPz^1]_3$.

В твердом состоянии все комплексы проявляют фотолюминесценцию. Важно отметить, что изомеризации при облучении в твердом состоянии не происходит. В спектрах фотолюминесценции антрацен-содержащих халконов и их комплексов **14a** и **15a** наблюдаются бесструктурные широкие полосы с максимумом около 560 нм при 298 К. При 77К происходит смещение максимума исходных халконов **14** и **15** к 605 и 575 нм, соответственно (Рисунок 43А). В спектрах комплексов **14a** и **15a** при 77К наблюдаются структурированные полосы с центром при 580 и 590 нм (Рисунок 43А). Комплексообразование приводит к изменению профиля эмиссии только при 77 К, что скорее всего связано со снижением вклада переноса заряда с антраценильного заместителя и увеличением вклада $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ переходов на всей сопряженной системе за счет комплексообразования, что согласуется с проявлением колебательной структуры полосы, типичной для лиганд-центрированной эмиссии (Рисунок 43Б).

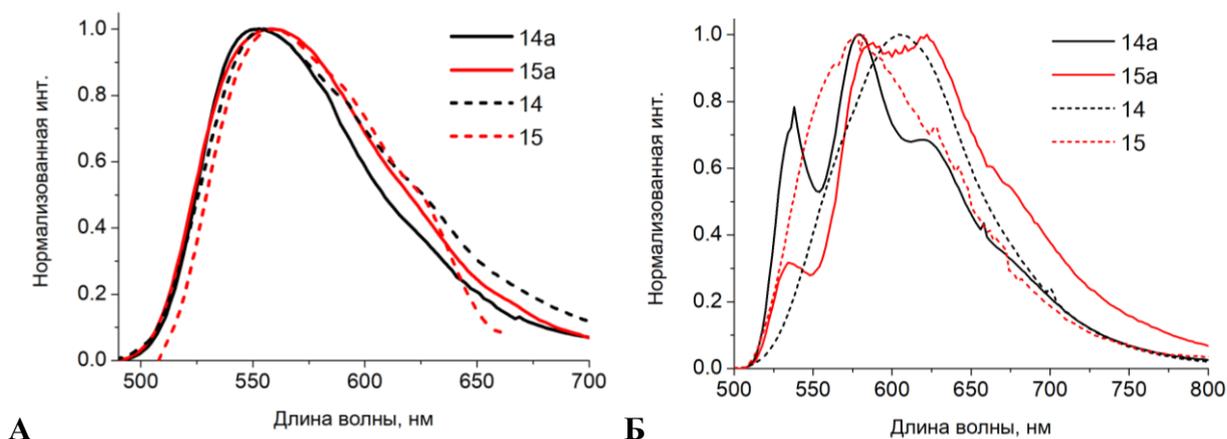


Рисунок 43. Нормализованные спектры эмиссии ($\lambda_{возб} = 340$ нм) **14-15** (штриховые линии) и их комплексов **14a, 15a** (сплошные линии) в твердом состоянии при 298 К и 77 К.

В спектре халкона **13** наблюдается структурированная полоса эмиссии типичная $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ переходов (Рисунок 43С). Образование комплекса **13a** приводит к смещению максимума эмиссии в низкоэнергетическую область ($\lambda_{макс} = 620$ нм). Форма полосы и ее положение близки эмиссии, установленной для комплекса **14a** с плоской формой халкона. Поэтому можно сделать вывод, что наблюдаемая фосфоресценция вызвана эффектом тяжелого атома серебра в ЦПК.

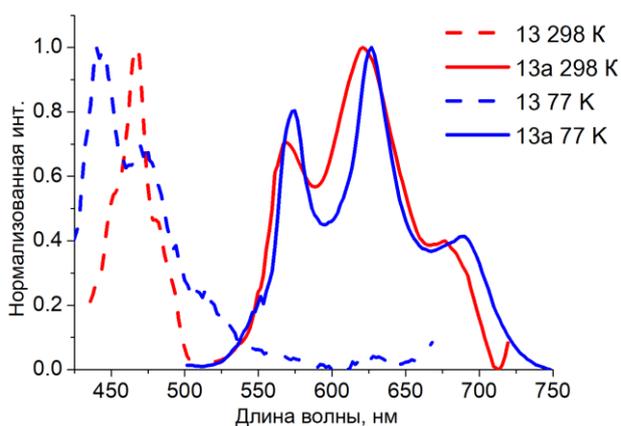


Рисунок 44. Нормализованные спектры эмиссии твердых образцов ($\lambda_{возб} = 340$ нм) **13** (штриховые линии) и комплекса **13a** (сплошные линии) при 298 К и 77 К.

Таким образом, нековалентные π - π /M- π -взаимодействия играют одну из ключевых ролей в образовании комплексов халконов с ЦПК даже в присутствии пиридиновых

фрагментов и карбонильных групп. Показано, что халконы в E-изомерной форме стремятся к планарному строению в комплексах с $[AgPz^1]_3$ за счет множественных π - π /M- π взаимодействий. Карбонильный и пиридиновый фрагменты также координированы с $[AgPz]_3$. Напротив, халкон **15** в Z-форме координируется с ЦПК посредством хелатирования ионов металла атомами азота и кислорода. Спектральные данные свидетельствуют о сохранении структуры всех изученных комплексов в растворе и твердом состоянии. Комплексообразование в случае антрацен-содержащих халконов позволяет при 77 К изменить природу испускания с внутрилигандного переноса заряда (ILCT) на лиганд-центрированный. Напротив, в случае фенил-содержащих халконов, обладающих только $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ -переходами, образование комплексов приводит к значительному смещению эмиссии ($\Delta =$ около 155 нм) в низкоэнергетическую область с активацией триплетного состояния.

В результате проведенных исследований нековалентных комплексов ЦПК с основаниями различной природы можно сделать ряд обобщений. При образовании межмолекулярных комплексов ЦПК с основаниями в растворе в основном образуются комплексы состава один к одному. При переходе в твердое состояние центр координации, установленный в растворе, сохраняется. Формирование супрамолекулярной упаковки реализуется благодаря стремлению макроцикла к заполнению своей координационной сферы с обеих сторон от плоскости молекулы (Рисунок 45). Все полученные супрамолекулярные структуры включают координацию макроцикла со второй молекулой «гостя» с образованием комплексов состава 1:2, либо координацию других основных групп «гостя» с формированием цепочек с чередующимися звеньями «макроцикл-основание» или образование M...M контактов с «димеризацией» комплексов, которые в случае бифункциональных образуют бесконечные колонны.

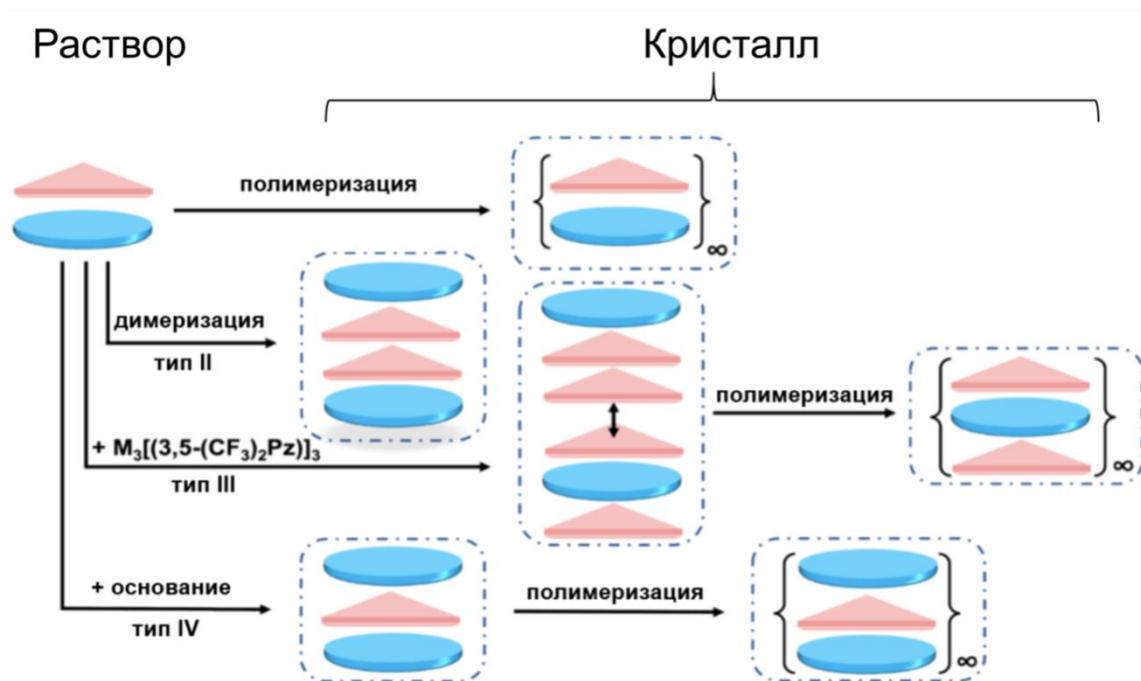


Рисунок 45. Основные пути формирования межмолекулярных нековалентных комплексов ЦПК меди(I) и серебра(I) с основаниями.

Глава 2. Функциональные координационные комплексы и супрамолекулярные структуры на основе трехчленных пиразолатов Cu(I), Ag(I) и N-, P-содержащих лигандов.

Литературный обзор к главе 2

Металлы 11 группы проявляют высокое сродство к азот- и фосфорсодержащим соединениям. В данной главе представлены основные результаты по получению новых комплексов на основе пиразолатов меди и серебра за счет взаимодействия с N-, P-содержащими соединениями и изучению их фотолюминесценции. Растущий интерес к OLED-технологии связан с постоянным ростом спроса на эффективные и энергосберегающие устройства. В случае электролюминесценции статистическое соотношение образующихся экситонов составляет 25% синглетных и 75% триплетных состояний, при этом по умолчанию испускают свет только синглетные состояния. Использование органических люминофоров для создания светодиодов (1^я генерация OLED) ограничивается их природой испускания - флуоресценцией, т.е. максимально теоретически возможный КПД равен 25% (Рисунок 46). Для достижения максимальной эффективности необходимы специальные механизмы, позволяющие использовать оба типа экситонов. В конце 20-го века было показано, что комплексы переходных металлов третьего ряда (Ir(III), Pt(II) или Os(II)), [105-110] демонстрируют высокую эффективность светоиспускания. За счет эффекта тяжелого атома металлоцентров увеличиваются спин-орбитальные взаимодействия между триплетными и синглетными состояниями, что приводит к фосфоресценции. В данном случае металлокомплексы могут быть использованы в качестве испускающего слоя с практически 100% эффективностью (Рисунок 46). Основным недостатком данных соединений является наличие дорогостоящих металлов, что значительно повышает стоимость эмиттера и ограничивает область их применения. В 2012 году Ч. Адачи (Adachi) с сотрудниками предложили

подход к созданию светоиспускающих материалов на основе органических люминофоров, проявляющих термически активированную замедленную флуоресценцию (англ. TADF, ТАЗФ, Рисунок 46В). [111-113] Данное явление возникает за счет обратного интеркомбинационного перехода $T_1 \rightarrow S_1$, который становится возможен уже при комнатной температуре, что позволяет генерировать фотоны с теоретической эффективностью 100%.

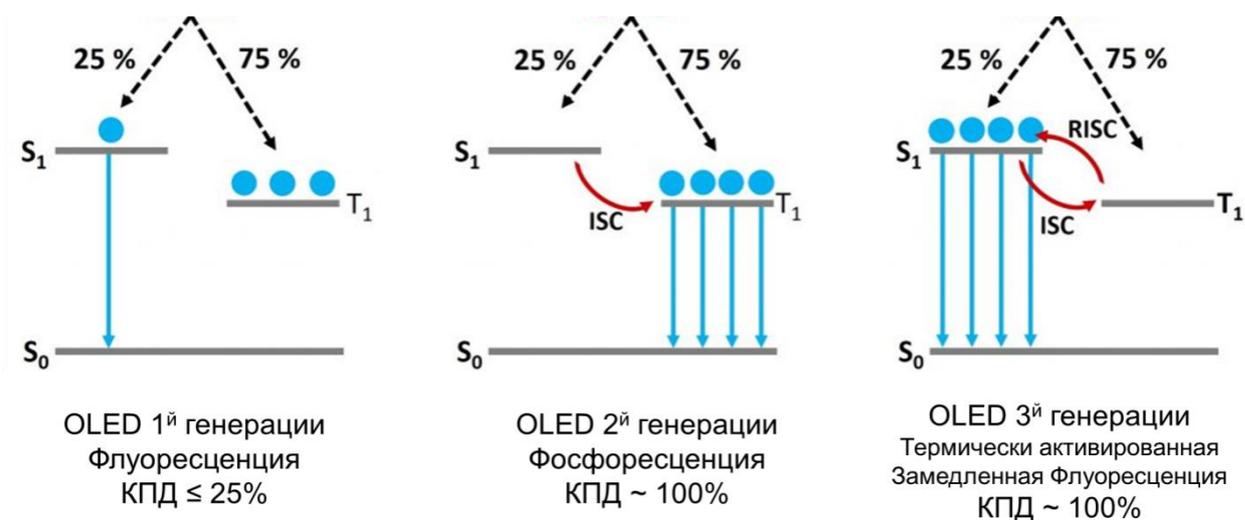


Рисунок 46. Схематическая диаграмма Яблонского для OLED различных типов.

Спустя некоторое время, проф. Ерсин (Yersin) с коллегами представили комплексы металлов, проявляющие ТАЗФ-эффект, а также светоиспускающие устройства на их основе.[114-119] Ключевым требованием для обратного перехода $T_1 \rightarrow S_1$ является низкое значение энергии между ними (< 0.1 эВ). Было показано, что высокий потенциал проявили комплексы недорогих и безопасных для окружающей среды металлов, таких как медь и серебро. Природа эмиссии подобных комплексов в основном связана с переносом заряда от металла к лиганду (МЛПЗ) или от лиганда к лиганду (ЛЛПЗ). Поскольку возбужденные состояния комплексов металлов d^{10} могут иметь небольшой энергетический зазор между синглетным S_1 и триплетным состояниями T_1 , равновесие между ними при комнатной температуре становится возможным.[115, 118, 120-124] Значительный интерес к химии люминесцентных комплексов меди и серебра [125-127] обусловлен их высокой

эффективностью, низкой стоимостью и экологичностью,[128] что делает их весьма перспективными объектами для широкого спектра применений в электролюминесцентных устройствах (OLED и LEEC),[128-133] фотокатализе,[126, 134-136] при создании солнечных элементов [132, 137, 138]. В последние десятилетия люминесцентным комплексам меди(I) и серебра(I) и светоиспускающим материалам на их основе уделяется повышенное внимание. Как правило, комплексы Cu(I) с N-содержащими лигандами и вспомогательными донорными лигандами с атомом фосфора, проявляют фотолюминесценцию, возникающую в результате возбужденного состояния переноса заряда от металла к лиганду (МЛПЗ).[129] Напротив, аналогичные комплексы с Ag(I), обычно не проявляют участия ионов металлов в переносе заряда из-за их более высокого потенциала окисления и демонстрируют лиганд-центрированную эмиссию. Наличие спин-орбитальных взаимодействий, вызванных присутствием тяжелых ионов серебра, приводит к фосфоресценции.[139, 140] Однако, особое лигандное окружение может способствовать излучению некоторых комплексов серебра (I) из возбужденных состояний с переносом заряда металл-лиганд, лиганд-лиганд или внутри лиганда,[117, 118, 131, 141, 142] или наоборот, обеспечивают фосфоресценцию комплексов меди(I).[143-145]

Пиразолатные комплексы меди(I) и серебра(I) интересны благодаря люминесцентным свойствам, которые обусловлены специфическими металлофильными взаимодействиями.[56, 60] В первой главе были рассмотрены способы изменения фотолюминесценции молекулы «гостя» за счет образования нековалентных комплексов с ЦПК. Изучение смешаннолигандных пиразолатных комплексов, за счет образования более прочных связей с дополнительными лигандами, открывает возможности получения новых координационных соединений с требуемыми свойствами. Количество смешаннолигандных комплексов на основе пиразолатов меди(I) и серебра(I) до диссертационного исследования было ограничено несколькими примерами. В 2003 году М. Омари (Omary) и Х. В. Р. Диас (Dias) с сотрудниками описали циклические биядерные

пиразолатные комплексы меди(I) и серебра(I) с 2,4,6-триметил пиридином ($[\text{MPz}^1]_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{Me})_3)$), полученные из ЦПК.[146] Медьсодержащий комплекса проявляет плоскую геометрию центрального шестичленного M2N4 цикла, а серебросодержащий аналог демонстрирует его значительное искажение с образованием конформации «ванна».

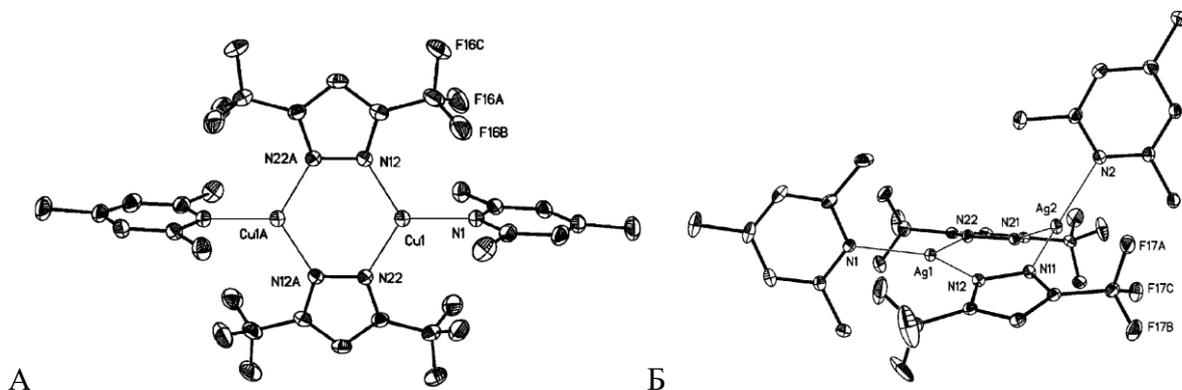


Рисунок 47. Структуры комплексов $[\text{CuPz}^1]_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{Me})_3)$ (А) и $[\text{AgPz}^1]_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{Me})_3)$ (Б).

Было показано, что только $[\text{CuPz}^1]_2$ (коллидин) проявляет эмиссию в синей области при комнатной температуре. В спектрах обоих комплексов при 77 К наблюдаются схожие структурированные полосы с максимумом около 400 нм, что говорит о минимальном влиянии иона металла на природу возбужденного состояния.[146] Затем группа ученых под руководством проф. Диаса получила пиразолатные комплексы с *para*-циклофановой структурой. При взаимодействии ЦПК с пиридазином ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$) происходит перестройка в четырехъядерный комплекс ($[\text{MPz}^1]_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2$), в то время как при взаимодействии с бензо[с]циннолином ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) наблюдается сохранение M3N6 цикла с мостиковой координации двух атомов азота лиганда к металлам в ЦПК($[\text{MPz}^1]_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$) (Рисунок 48). В работе не проводилось изучение фотолуминесценции полученных соединений.

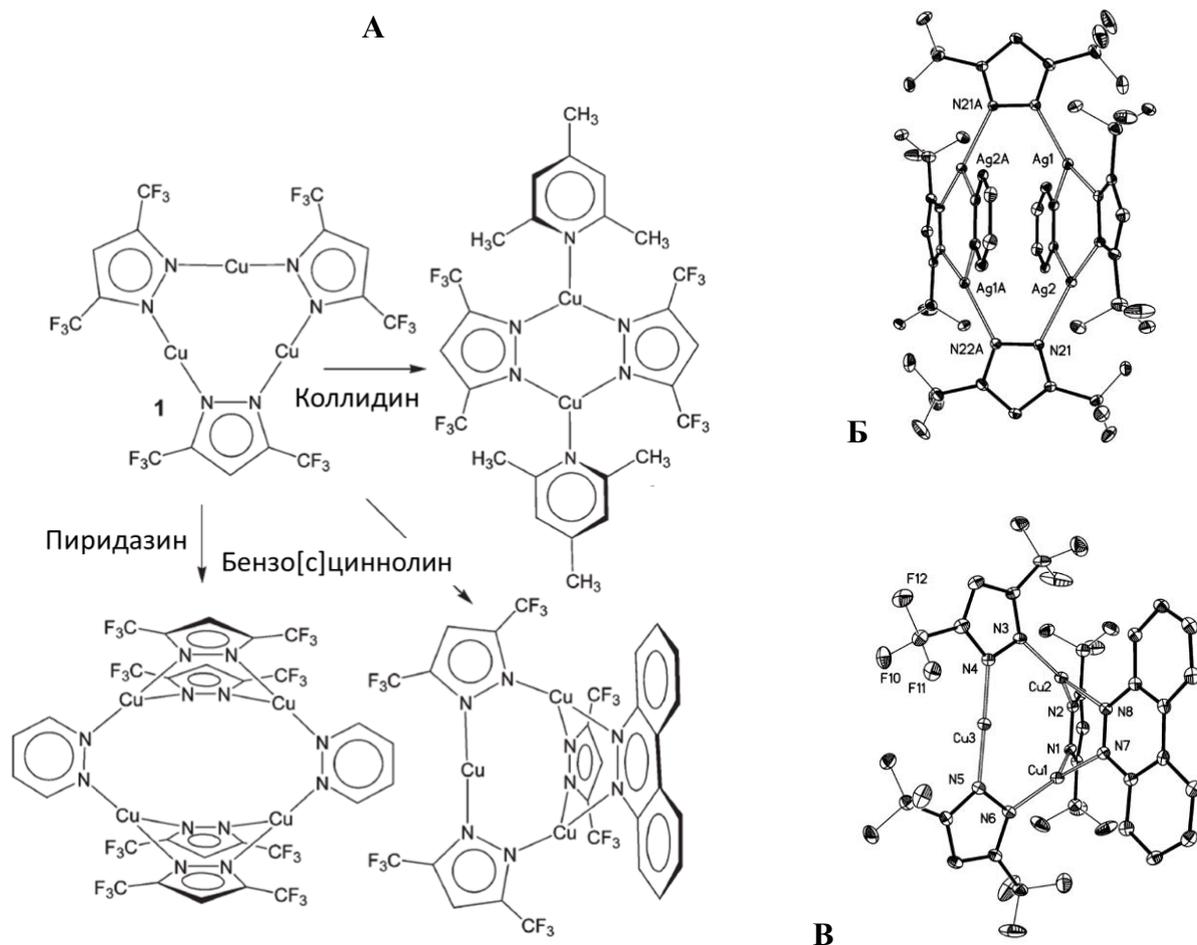


Рисунок 48. Схема синтеза смешаннолигандных пиразолатных комплексов (А) и структуры $[\text{AgPz}^1]_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$ (Б) и $[\text{CuPz}^1]_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ (В).

Этой же группой ученых было показано, что при взаимодействии ЦПК с *N,N*-диэтиланилино-4-ил)-4,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,3,5-триазином ($\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$) происходит перестройка в заряженный комплекс, люминесценция которого зависит от концентрации.[147] Показано, что в зависимости от концентрации возможно образование внутримолекулярных стекинговых взаимодействий между $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ фрагментами, которое приводит к активации триплетной эмиссии.

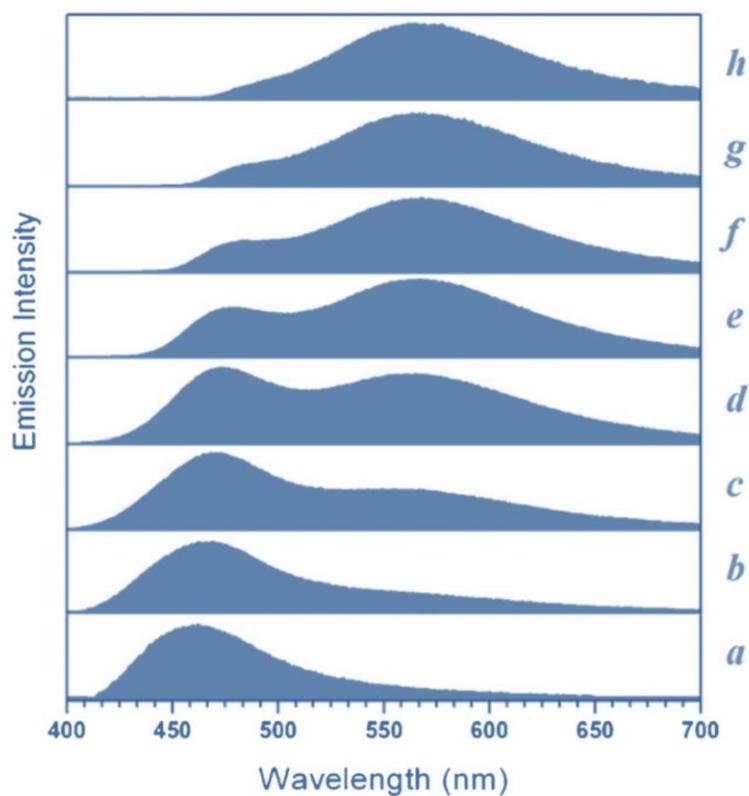
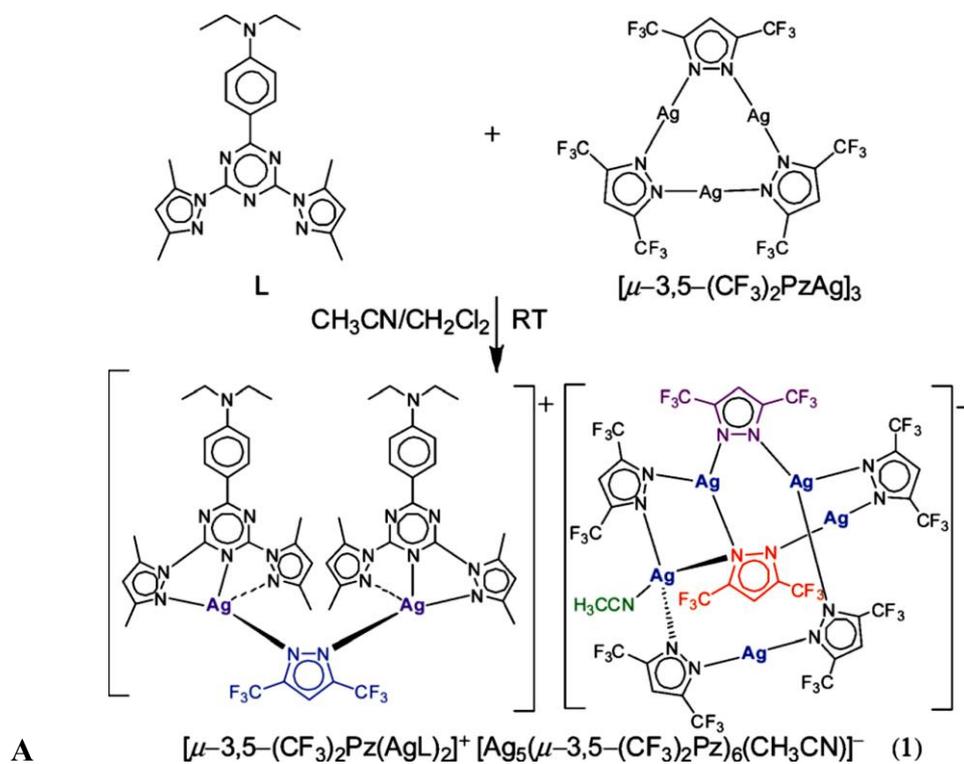


Рисунок 49. Схема реакции $[AgPz^I]_3$ с N^*N^*N (A); спектры эмиссии комплекса в MeCN: **a**: $2.5 \cdot 10^{-7}$, **b**: $1.2 \cdot 10^{-6}$, **c**: $3.6 \cdot 10^{-6}$, **d**: $1.4 \cdot 10^{-5}$, **e**: $7.2 \cdot 10^{-5}$, **f**: $2.8 \cdot 10^{-4}$, **g**: $8.6 \cdot 10^{-4}$ и **h**: $2.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (B) по данным из [147].

Известно, что металлы 11 группы имеют высокое сродство к фосфорсодержащим основаниям. До диссертационной работы изучения взаимодействия ЦПК с Р-основаниями не проводились. Однако, Диас с сотрудниками показали, что аналогичный по строению циклический триазольный комплекс ($[MTrz]_3$) при взаимодействии с PPh_3 перестраивается в биядерный ($[MTrz]_2(PPh_3)_2$). [148]

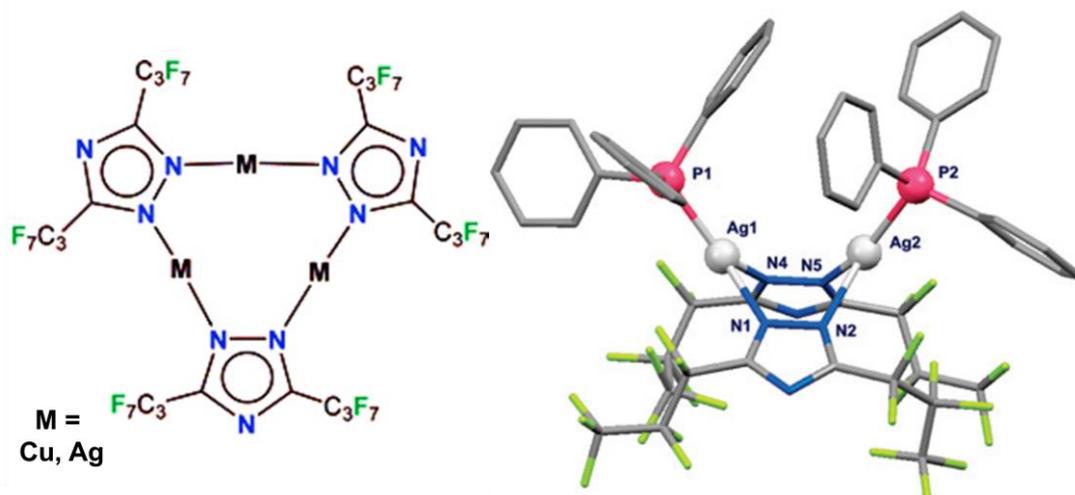


Рисунок 50. Структурная формула $[MTrz]_3$ и кристаллическая структура комплекса $([AgTrz]_2(PPh_3)_2)$ по данным из [148].

Другой подход, предложенный проф. Ли (Li) с коллегами, основан на получении новых смешаннолигандных комплексов на основе ЦПК с галогенидными кластерами меди. Показана зависимость светоиспускания от строения полученных комплексов и лигандного окружения. [149-154]

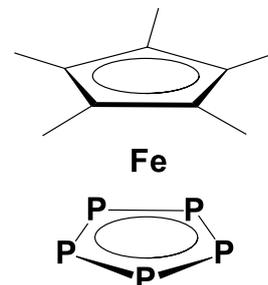


Рисунок 51. Схема реакции ЦПК с йодидными кластером ($1 \cdot NH_3$) по данным из [150].

Литературное введение демонстрирует постоянный интерес к получению новых комплексов на основе пиразолатов меди(I) и серебра(I) для активации и управления практически важными свойствами, а необходимость модификации пиразолатных комплексов за счет координации дополнительных лигандов очевидна.

2.1 Изучение комплексообразования $[\text{CuPz}^1]_3$ с пентафосфарферроценом $[(\text{Cp}^*\text{Fe})(\eta^5\text{-P}_5)]$.

Как было показано в первой главе, сэндвичевые комплексы переходных металлов образуют комплексы с ЦПК в растворе и твердом состоянии. В отличие от углеводородных ароматических систем ароматические гетероциклы имеют неподелённые электронные пары, которые могут выступать альтернативным



центром координации к ЦПК Cu(I). Одним из представителей бифункциональных лигандов такого рода является пентефосфарферроцен - $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**16**), образующий различные олигомеры и полимеры с галогенидами меди(I) и серебра(I) (Рисунок 52А). [155, 156] Помимо этого, описан комплекс **16** с циклической о-перфторфенилен-ртуть (Рисунок 52Б).[157]

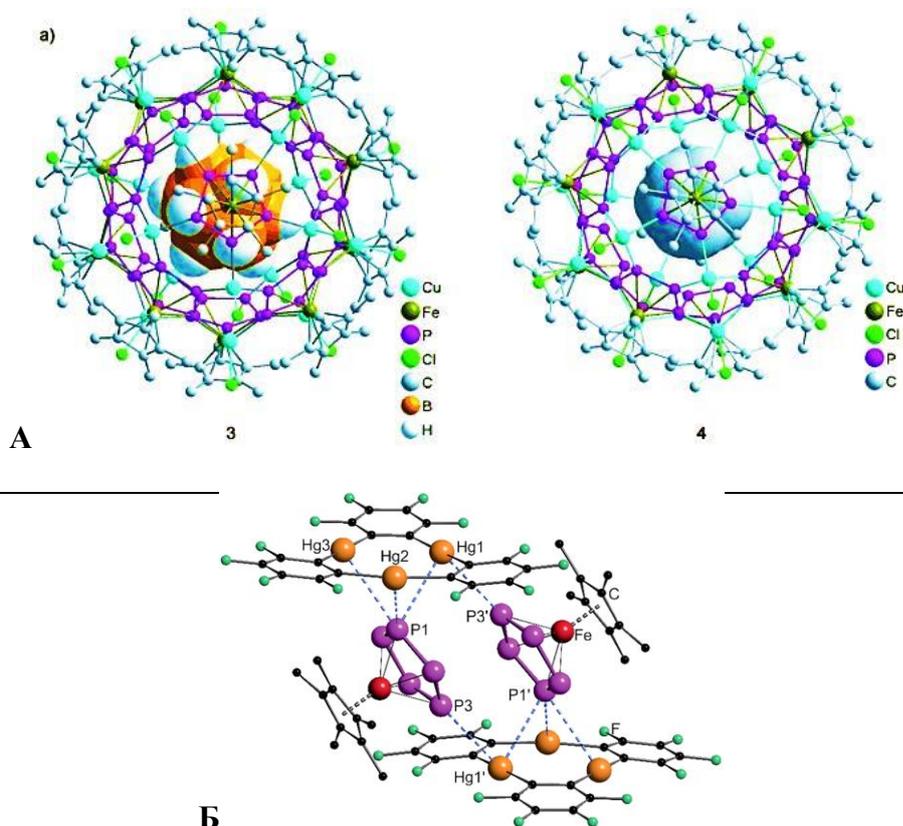


Рисунок 52. Кристаллические структуры комплексов пентефосфарферроцена с хлоридом меди(I) (А) и о-перфторфенилен-ртутью (Б).[155-157]

Раствор пентафосферроцена в гексане зеленого цвета при добавлении ЦПК Cu(I) становится красно-оранжевым. В УФ-вид спектре **16** в присутствии $[\text{CuPz}^1]$ появляются новые полосы при $\lambda=350$ нм, отвечающие электронному переходу металл- P_5 лиганд. Интенсивность новых полос перестает изменяться при достижении эквимольных соотношений реагентов.

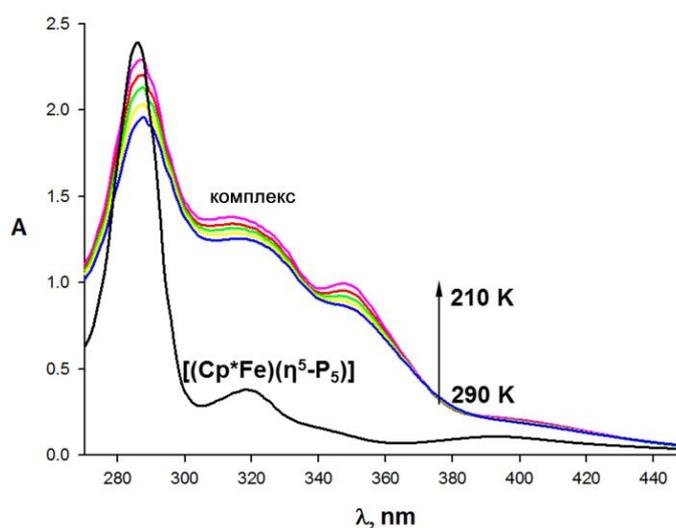


Рисунок 53. А: УФ-вид. спектры **16** и в присутствии эквимольного количества $[\text{CuPz}^1]_3$ (290-210 К), гексан.

В спектре ЯМР ^{31}P при добавлении от 0.3 до 0.7 эквивалентов $[\text{CuPz}^1]_3$ наблюдается уширенный сигнал, что свидетельствует о динамическом поведении, а именно равновесии между свободной и связанной формами пентафосферроцена. Сигнал ^{31}P смещается в сильное поле и его положение перестает меняться при добавлении эквимольных количеств ЦПК и выше.

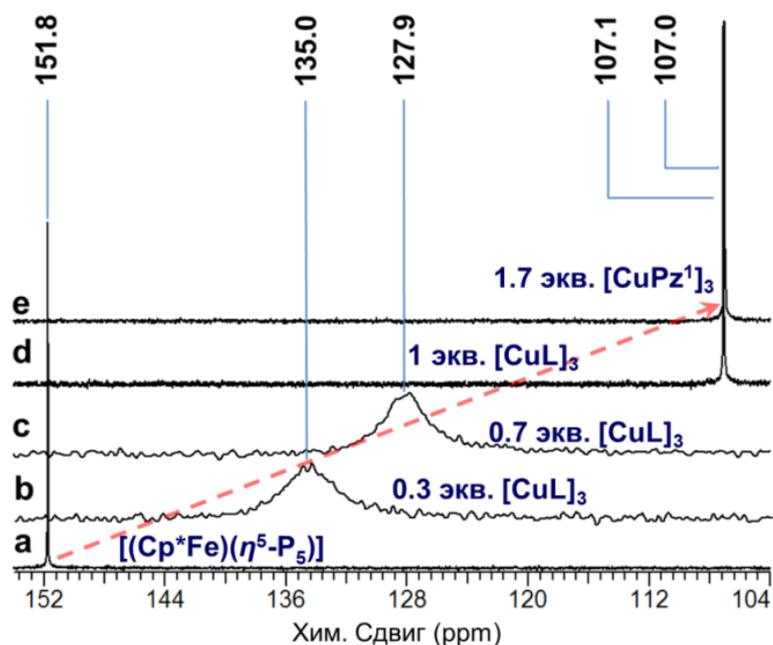


Рисунок 54. ^{31}P ЯМР спектры 16 (a) и в присутствии увеличивающегося количества $[\text{CuPz}^1]_3$ (b – 0.3; c – 0.7; d – 1; e – 1.7 экв.). CD_2Cl_2 , $T = 297\text{K}$.

В координирующих растрителях, способных образовывать комплексы с ЦПК, наблюдается аналогичное спектральное поведение, что свидетельствует о более прочном связывании с пентофосфолильным лигандом. Ранее в рамках кандидатской работы было показано, что константы образования комплексов ЦПК с гидридами бора имеют высокое значение (для комплекса с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в CH_2Cl_2 $K_{\text{обр}}=1.7 \times 10^3$; с нейтральным аминобораном BH_3NEt_3 в гексане $K_{\text{обр}}=3.7 \times 10^4$). [85, 86] При титровании раствора комплекса макроцикла с боргидридом пентафосфаферроценом наблюдается вытеснение эквивалентного количества боргидрида, а при достижении эквимольного соотношения реагентов в растворе присутствует только свободный боргидрид (Рисунок 55). Таким образом, в данных условиях не наблюдается равновесного процесса. Следовательно, прочность образуемых $[(\text{Cp}^*\text{Fe})(\eta^5\text{-P}_5)]$ комплексов значительно выше, чем прочность комплексов с боргидридом.

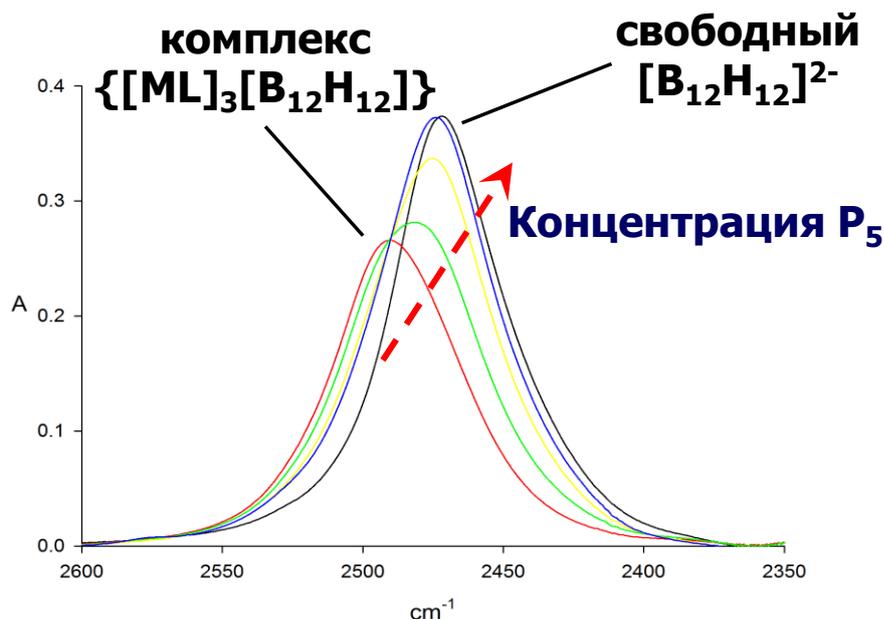


Рисунок 55. ИК спектры комплекса $[\text{CuPz}^1]_3$ с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и в присутствии увеличивающегося количества **16** (0.3, 0.5 и 1 экв.) в CH_2Cl_2 .

Для определения константы комплексообразования $[\text{CuPz}^1]_3$ с **16** было проведено изучение температурной зависимости ассоциации/диссоциации комплекса в избытке $[(\text{Cr}^*\text{Fe})(\eta^5\text{-P}^5)]$ с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P . Наличие уширенного сигнала в спектре ЯМР ^{31}P свидетельствует о обменном процессе в системе. При понижении температуры до 270 К и ниже фосфорные сигналы разрешаются - присутствуют сигналы как свободного, так связанного пентафосаферроцена (Рисунок 56). Наблюдаемое явление относится к процессу обмена лиганда, т.е. пентафосаферроцена, связанного с ЦПК и свободного в растворе (Схема 10). Свободная энергия Гиббса соответствующая данному процессу, $\Delta G_{275} = 11$ ккал/моль, численно равна константе образования комплекса **166**, $K_{275}^{\text{обр}} = 6 \cdot 10^8$ л/моль. Такое значение констант образования свидетельствует о степени связывания реагентов больше 99%.

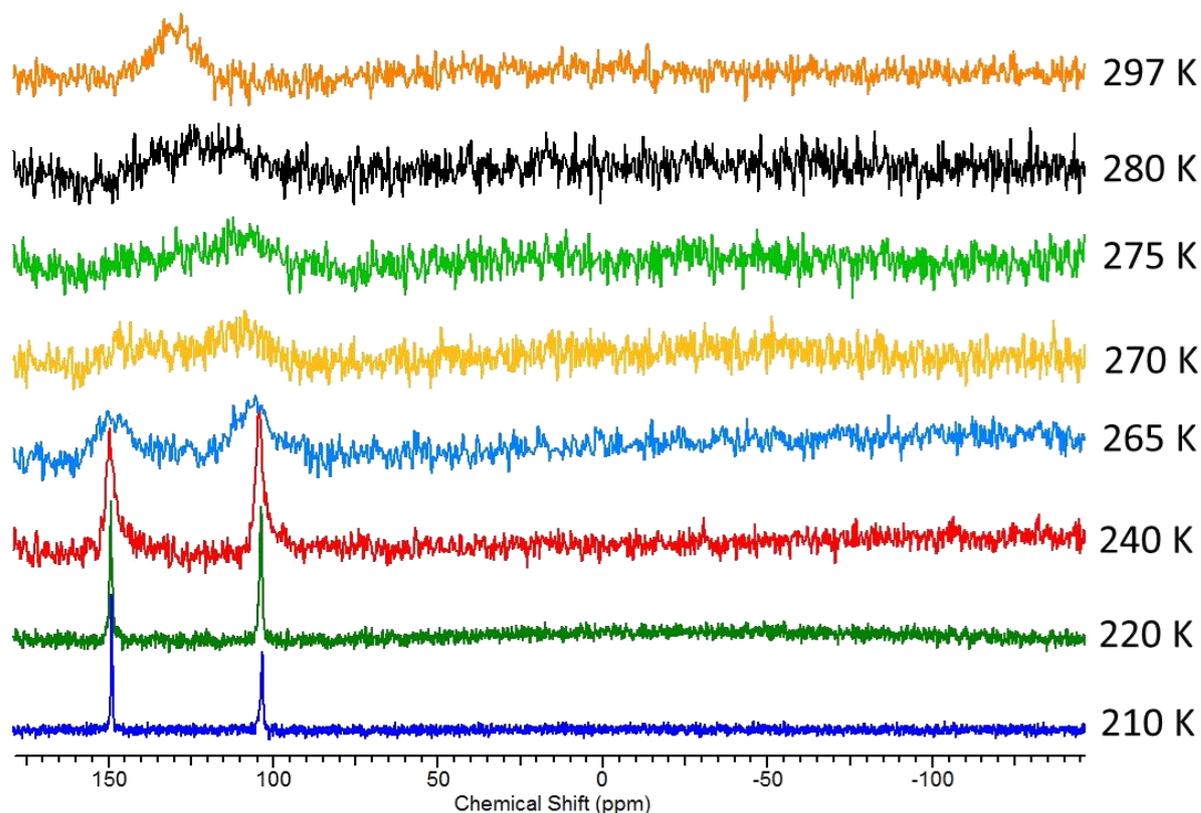


Рисунок 56. Спектр ЯМР ^{31}P раствора $[(\text{Cp}^*\text{Fe})(\eta^5\text{-P}_5)]$ в CD_2Cl_2 и в присутствии 0,5 эквивалента $[\text{CuPz}^1]_3$ при различных температурах.

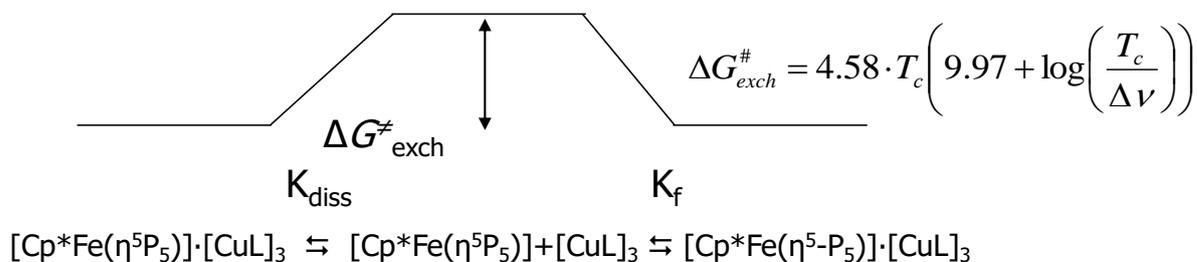


Схема 10. Обменный процесс между свободным пентафосфаферроценом и связанным в комплекс с макроциклом.

По данным РСИ в твердом состоянии установлен комплекс состава 1:1 ($\{[(\text{Cp}^*\text{Fe})(\eta^5\text{-P}_5)][(\text{CuPz}^1)_3]\}$, **166**), в котором наблюдается мостиковая координация пентафосфолильного лиганда с двумя атомам меди по η^2 -типу, что приводит к искажению

плоскости макроцикла на 89° по линии координированных металлов (Рисунок 57). Это первый пример подобного типа координации ионов меди к пентафосфолильному лиганду.

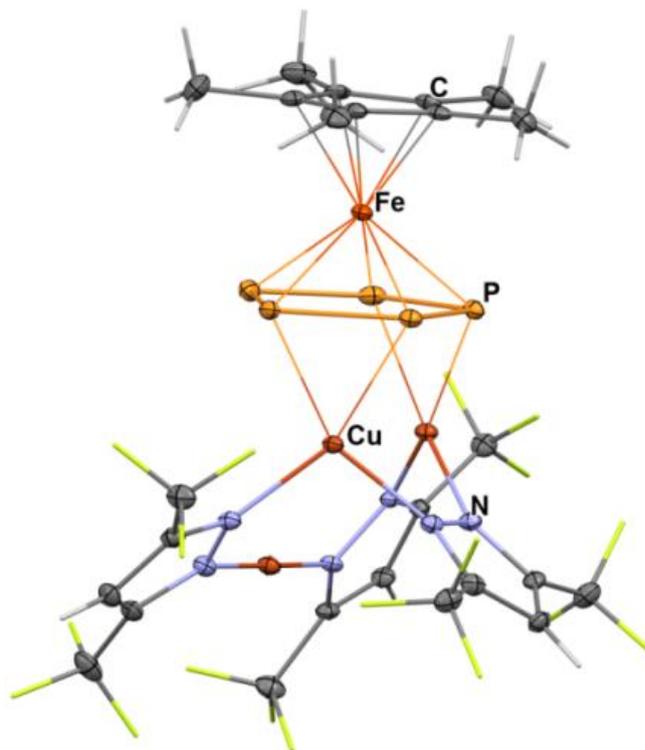


Рисунок 57. Кристаллическая структура комплекса **166**.

Для объяснения стабильности комплекса проведён анализ энергии взаимодействия по методу Циглера-Раука с использованием метода естественных орбиталей для химической валентности (ETS-NOCV). Искажение плоскости ЦПК оказалось чрезвычайно невыгодным - различие в энергиях плоского и «согнутого» в комплексе **166** достигает 51 ккал/моль. Стабилизация комплекса достигается за счет прямого донирования электронной плотности с фосфолильного лиганда на ионы меди (Рисунок 58А), а также обратного донирования с ВЗМО меди на НВМО пентафосфолильного лиганда (Рисунок 58Б). Именно искажение плоскости макроцикла делает возможным обратное донирование: происходит снижение энергии ВЗМО, а также орбитали становятся доступны с геометрической точки зрения (Рисунок 58В). Это значит, что в комплексе **166** атомы меди играют роль как кислоты, так и основания Льюиса.

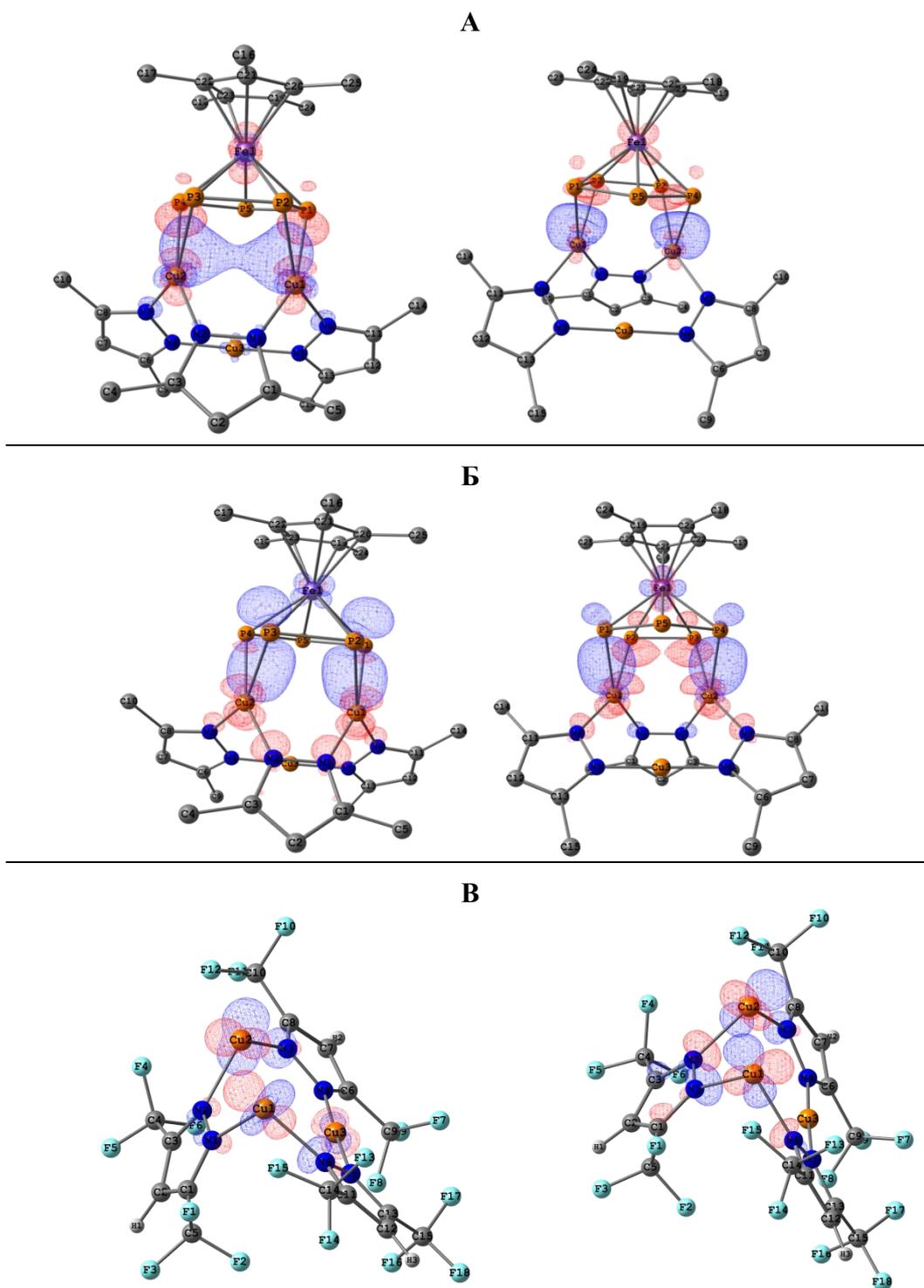


Рисунок 58. *Отображение NOCV каналов деформационной электронной плотности $\Delta\rho(r)$ при образовании комплекса **166** как изоповерхность при 0.002 а.е.: электронная плотность увеличивается в синих областях и уменьшается в красных (А, Б). ВЗМО (слева) и ВЗМО-1 (справа) для фрагмента $[\text{CuPz}^1]$ в **166** (В).*

Таким образом, показано образование прочного комплекса при взаимодействии $[\text{CuPz}^1]_3$ с $[(\text{Cr}^*\text{Fe})(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($K_f^{275}=5.6 \cdot 10^8$ моль/л), в котором установлен новый тип

координации $\text{Cr}^*\text{Fe}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_5)[\text{CuPz}^1]_3$. Результаты квантовохимических расчетов показали, что подобное изменение геометрии макроцикла позволяет атому меди играть роль как кислоты, так и основания Льюиса, т.е. становится возможным донирование электронной плотности на пентафосфорильный лиганд.

2.2 Смешаннолигандные трехъядерные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с производными бис(фосфино)метана. Динамическое поведение в растворе и фотофизические свойства.

Взаимодействие фосфорсодержащего лиганда с двумя металлами в ЦПК приводит к значительной стабилизации всего комплекса. Производные бис(фосфино)метана координируются к ионам меди(I) и серебра(I) только в виде мостика,[158] поэтому выбор данного класса лигандов для изучения их взаимодействия с ЦПК очевиден. При взаимодействии ЦПК Cu(I) и Ag(I) с производными бис(фосфино)метана **17-19** в эквимольном соотношении происходит образование комплексов **17а-г**, **18а-г**, **19а-б**, в которых атомы фосфора координируются с двумя металлами пиразолатного макроцикла (Схема 10). Стоит отметить, что спустя некоторое время после начала наших работ, в работе [159] был описан синтез биядерного циклического комплекса $[\text{CuPz}^1]_2(\text{dppm})_2$, полученного из $[\text{CuPz}^1]_3$ в присутствии трехкратного избытка бис(дифенилфосфино)метана (**17**).

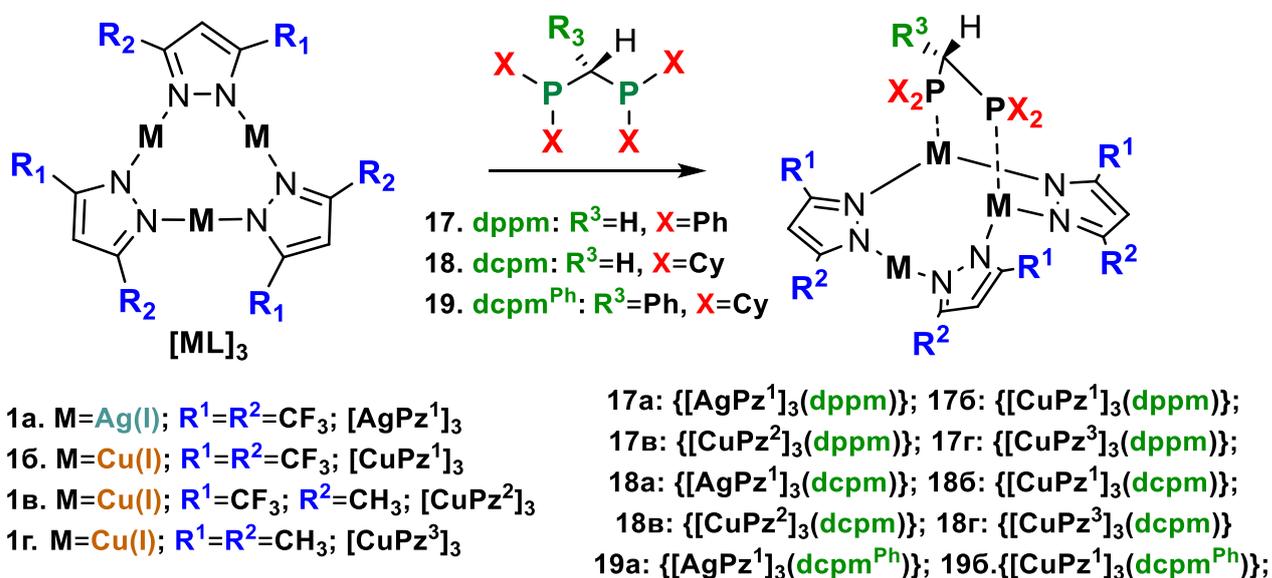


Схема 11. Структурные формулы $[\text{MPz}^n]_3$ (1а-1г), бис(фосфино)метанов (17-19) и их комплексов 17а-19б.

Кристаллы комплексов **17а-в**, **18а, б, г** и **19а-б** получены при медленном упаривании растворов $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$. Все комплексы сохраняют центральное девятичленное ядро M_3N_6 со значительным искажением планарной геометрии исходных ЦПК. Линия изгиба проходит через атомы металла, координированные с бисфосфином. (Таблица 7) Структурные характеристики подтверждают близкое строение комплексов.

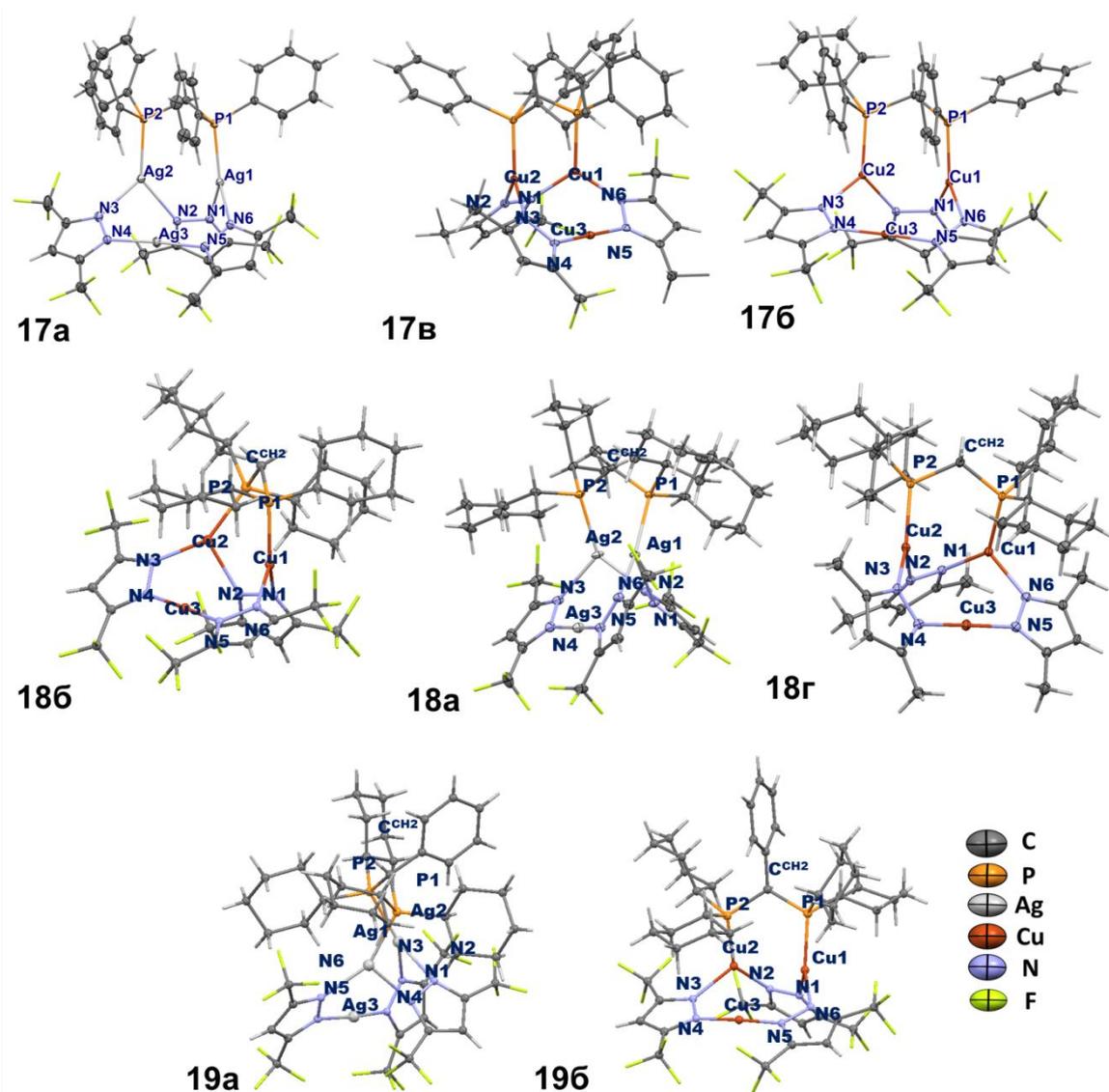


Рисунок 59. Структуры комплексов **17а-в**, **18а, б, г** и **19а-б** по данным РСА.

Таблица 7. Избранные значения длин связей и углов в комплексах **17а-в**, **18а, б, г** и **19а-б**.

	M1- P1	M2- P2	∠N1-M1- N6	∠N2-M2- N3	∠N4-M3- N5	Угол перегиба ^a
17б	2.175	2.200	104.7	104.8	177.2	86.6
18б	2.189	2.211	103.4	98.7	175.0	83.5
18в	2.187	2.185	112.2	106.4	177.9	84.2
18г	2.163	2.205	106.0	101.8	175.9	86.9
19б	2.207	2.202	105.3	110.4	177.6	77.1
17а	2.336	2.373	92.6	92.2	175.7	75.8
18а	2.374	2.347	90.0	94.6	173.0	75.2
19а	2.396	2.364	101.4	84.9	175.1	74.2

^a угол между плоскостями M1M2N3N4M3N5N6 и M1N1N2M2

В растворах комплексов с *dpfm* лигандом (**17а**, **17б**) наблюдается зависимость формы спектра ЯМР ¹H и ³¹P{¹H} от температуры, что свидетельствует о динамическом равновесии. При 195 К все процессы заторможены и строение комплекса в растворе близко к строению в твердом состоянии. В спектре ЯМР ¹H **17а** наблюдаются два синглета при 6.96 и 6.92 м.д., соответствующие трем СН^{Pz} группам, с соотношением интегральных площадей 2:1, что говорит об эквивалентности только двух пиразолатных лигандов из трех. Два протона метиленового фрагмента бис(дифенилфосфино)метана так же становятся неэквивалентны. В спектре ЯМР ¹H с развязкой от изотопов ³¹P (¹H{³¹P}) наблюдается типичный для АВ системы набор сигналов (3.41 и 3.14 м.д., ²J(¹H¹H) = 13,8 Гц) (Рисунок 60, синий). В спектре ЯМР ¹H без развязки от ³¹P (Рисунок 60, красный) наблюдается дублет мультиплетов из-за наличия расщепления ²J(¹H³¹P). При повышении температуры скорость динамического процесса становится выше.

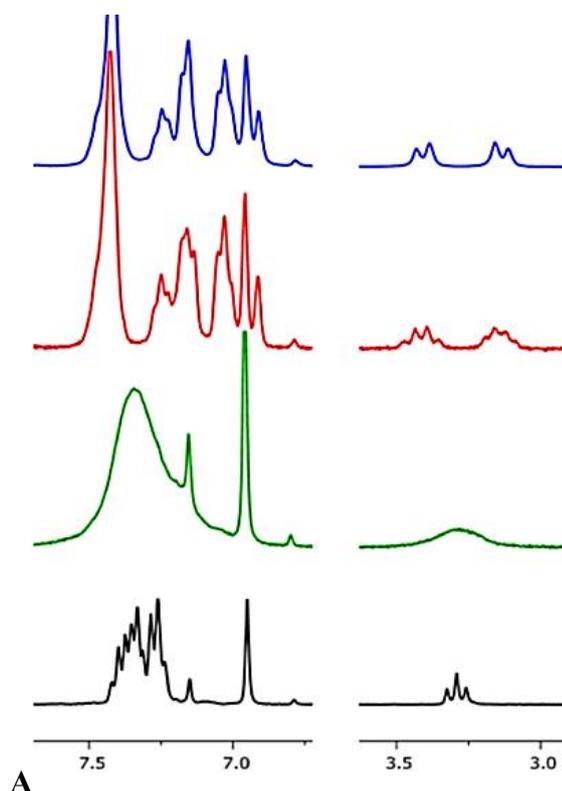


Рисунок 60. Спектры ЯМР ^1H **17a** при различных температурах: 195 К (^1H с развязкой от ^{31}P ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$), синий); 195 К (красный), 253 К (зеленый), 293 К (черный), CD_2Cl_2 .

Ядра ^{107}Ag и ^{109}Ag являются магнитными и существуют практически в соотношении 1:1, поэтому в спектрах наблюдается расщепление и на этом типе ядер. Поэтому экспериментальный спектр $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ можно рассматривать как суперпозицию трех статических спектров $\text{AA}'\text{XX}'$, $\text{AA}'\text{XY}$, $\text{AA}'\text{YY}'$ ($\text{A} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{107}\text{Ag}$, $\text{Y} = ^{109}\text{Ag}$) со всеми возможными комбинациями изотопов серебра. Моделированный спектр при 198 К (Рисунок 61) согласуется с экспериментальным, что ясно указывает на правильный выбор структурной модели. Повышение температуры приводит к постепенной трансформации дублета мультиплетов при 198 К в четыре мультиплетных сигнала при 298 К, который является высокотемпературным предельным спектром для исследуемого динамического процесса.

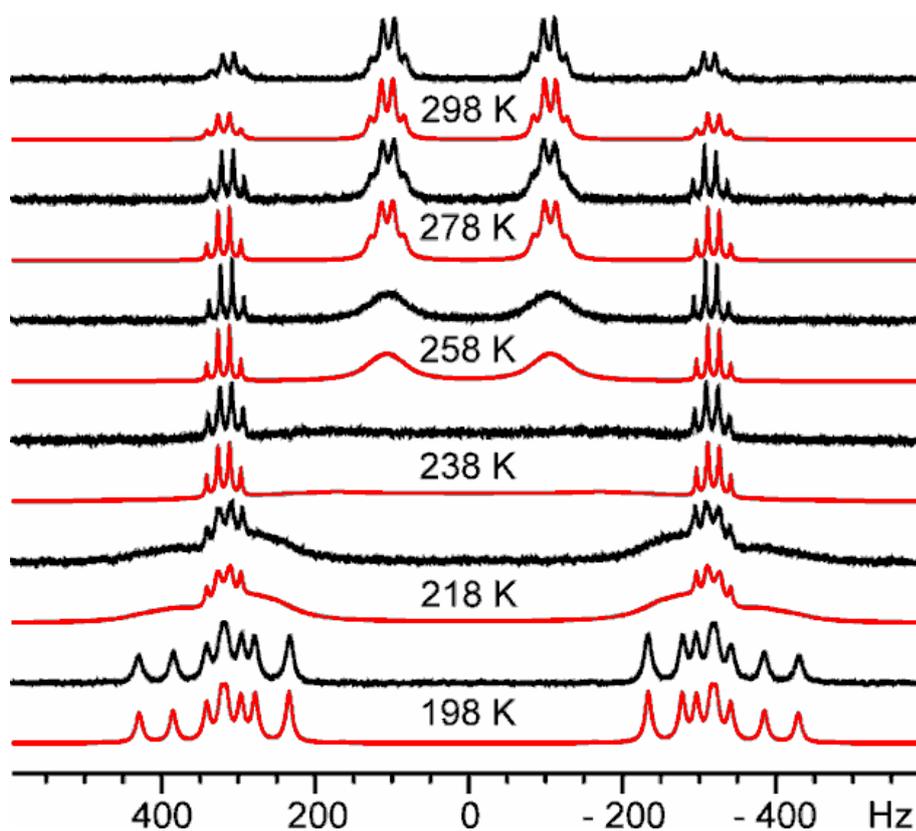


Рисунок 61. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **17a** при различных температурах ($T = 198, 218, 238, 258, 278$ и 298 K), толуол- d_8 (черный), Симулированные спектры - красный.

Спектральное поведение свидетельствует о перемещении лиганда по трем ионам металла. При этом после каждого «шага» происходит остановка на определенном ребре треугольника, сопровождающаяся перегибом макроцикла (Схема 11). При низкой температуре барьер изомеризации превышает характеристическое время метода ЯМР, что подтверждено DFT расчетами, поэтому наблюдаемая спектральная картина соответствует структуре твердого состояния.

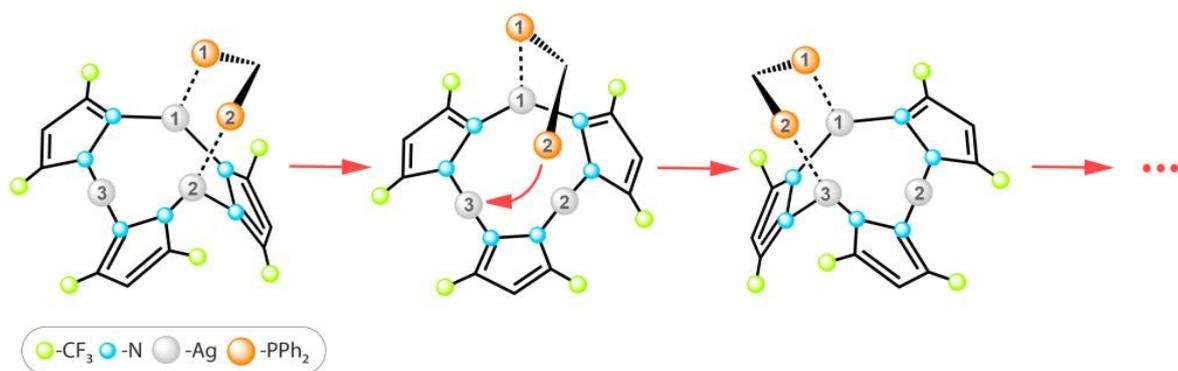


Схема 12. Схематическое изображение перемещения *dprtm* лиганда по металлам в цикле $[AgPz^1]_3$.

Наличие донорных циклогексильных заместителей в бисфосфине (**18-19**, Схема 10) приводит к образованию более прочных комплексов, поэтому динамическое поведение в комплексах **18а-г**, **19а-б** происходит значительно медленнее. В спектре ЯМР 1H положение сигнала протонов метиленового мостика перекрывается с δ 1H протонов в циклогексильных фрагментах. Положение синглета δ 1H метиленовой группы dc^{Ph} в комплексе **19б** появляется при 3.8 м.д. в виде триплета из-за расщепления на ядрах ^{31}P , а в комплексе **19а** сигнал этого протона наблюдается как широкий неструктурированный мультиплет из-за дополнительного расщепления на ядрах $^{107/109}Ag$. В спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ серебросодержащих комплексов **18-19** наблюдаются широкие структурированные сигналы, обусловленные расщеплением на изотопах $^{107/109}Ag$. Спектральная картина аналогична наблюдаемой в спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ **17а** при 195 К, что позволяет предположить отсутствие динамического движения лиганда dc_{rt} и dc_{rt}^{Ph} по Ag_3 ядру во временной шкале ЯМР при комнатной температуре, в отличие от быстрого движения *dprtm* лиганда в **17а-г**.

В твердом состоянии все комплексы меди(I) проявляют эмиссию в зеленой области (500-520 нм), а комплексы серебра в синей (420-430 нм). Положение максимумов испускания зависит от температуры и заместителей в пиразолатном и фосфиновом лигандах. При понижении температуры для медьсодержащих комплексов наблюдается

батохромный сдвиг полосы в спектре испускания ($\Delta = 40-55$ нм). Стоит отметить, что для комплекса серебра(I) установлен квантовый выход равный 14%, что, насколько известно, является самым высоким значением, зафиксированным для пиразолатного комплекса Ag(I). Спектры испускания пиразолатных комплексов меди(I) в твердом состоянии представлены на Рисунок 62 и сгруппированы таким образом, чтобы продемонстрировать эффекты заместителей. Положение максимумов полос испускания, наблюдаемые при комнатной температуре, в большинстве случаев несущественны, тогда как при 77 К они более выражены. Наблюдаемые эффекты можно резюмировать следующим образом:

1) Комплексы с $dprn$, где в пиразолатном лиганде постепенно уменьшается количество акцепторных заместителей CF_3 (**17б**→**17в**→**17г**), происходит сдвиг максимума эмиссии в красную область, что согласуется с основным вкладом переноса заряда металл-лиганд (МЛПЗ, металл→ $dprn$) (см. ниже) в низшие возбужденные состояния (Рисунок 62А).

2) В спектрах аналогичных комплексов с $dcpn$ (**18а-г**) не наблюдается систематической тенденции к увеличению длин волн максимумов испускания при увеличении числа электроноакцепторных заместителей в пиразолатном лиганде. Для данного типа комплексов природа возбужденного состояния установлена как металл-центрированная (МЦ, см. ниже TD-DFT). Различия в донорной способности пиразолатов влияют на энергию орбиталей как основного, так и возбужденного состояний, что приводит к менее предсказуемым эффектам (Рисунок 62В).

3) В серии комплексов с 3,5-(трифторметил)пиразолатным лигандом (Pz^1) варьирование заместителей у мостикового атома углерода бисфосфина (CHR, R = H, Ph) незначительно влияет на длины волн испускания (Рисунок 62С), что связано с удаленным расположением этого фрагмента по отношению к орбиталям, участвующим в электронных переходах (Рисунок 62С).

4) В спектрах комплексов с пиразолатными лигандами, которые содержат две CF_3 группы или CF_3/CH_3 , при варьировании заместителей в бисфосфине ($Ph \approx Cy$) положение

максимумов эмиссии существенно не меняется (Рисунок 62С и D). Природа переходов с наименьшей энергией для комплексов, содержащих бисфосфины с арильными и алкильными заместителями, МЛПЗ и МЦ, соответственно, очень различна, что не позволяет провести прямое сравнение между этими типами люминофоров.

5) В спектрах пиразолатных комплексов с CH_3 -заместителями (Pz^3) (Рисунок 62Е) наблюдается значительный сдвиг максимума испускания в синюю область для комплекса с алкильными заместителями в бисфосфине, что указывает на более высокий энергетический зазор для этого хромофора по сравнению с комплексом с dppr лигандом.

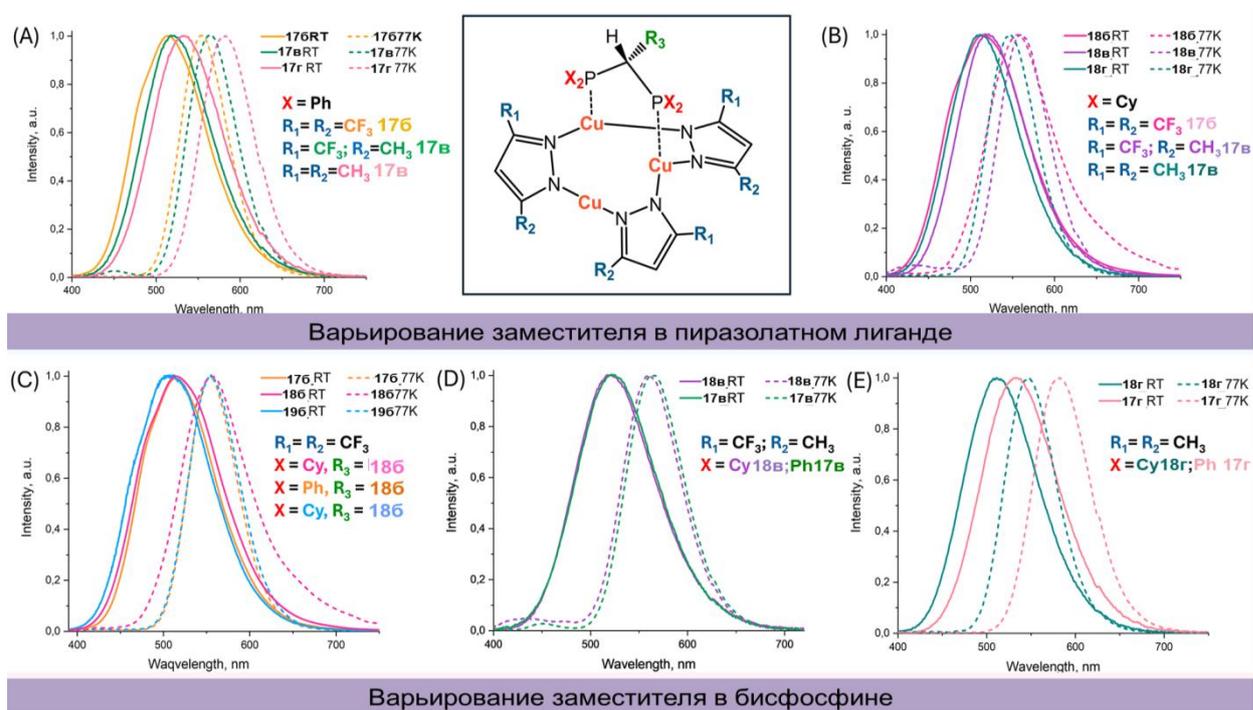


Рисунок 62. Нормализованные спектры эмиссии возбуждения комплексов 176-г, 186-г и 196 при 298 К и 77 К.

Таблица 8. Фотофизические параметры изученных комплексов при 295 и 77К.

М	Заместители		P^P	T/K	$\Lambda_{\text{возб}}/$ нм ^a	^a $\lambda_{\text{эм}}$ / нм	^b $\tau/$ мкс	$\Phi/$ %	^c $k_{\text{r}},$ с ⁻¹	^d $k_{\text{nr}},$ с ⁻¹
	в Pz	R ₁ /R ₂								
17б	Cu	CF ₃ /CF ₃	dppm	295	259, 312	514	32.7	41	-	-
				77	259, 312	554	148.6			
18б	Cu	CF ₃ /CF ₃	dcpm	295	302	513	60	72	1.2×10 ⁴	0.5×10 ⁴
				77	293 ^{sh} , 308	557	203	-		
19б	Cu	CF ₃ /CF ₃	dcpm ^{Ph}	295	308	500	52	39	7.5×10 ⁴	1.2×10 ⁴
				77	305	555	257	-		
18а	Ag	CF ₃ /CF ₃	dcpm	295	218, 318 ^{sh}	427	40	14	3.6×10 ⁴	2.2×10 ⁴
				77	273, 318	436	78.0 ^c	-		
18в	Cu	CF ₃ /CH ₃	dcpm	295	283 ^{sh} , 319	515	23	58	2.5×10 ⁴	1.8×10 ⁴
				77	270 ^{sh} , 316	565	215	-		
17в	Cu	CF ₃ /CH ₃	dppm	295	294 ^{sh} , 339, 356 ^{sh}	520	18	72	4.0×10 ⁴	1.5×10 ⁴
				77	292, 339	570	129	-		
17г	Cu	CH ₃ /CH ₃	dppm	295	306 ^{sh} , 356		15	58	3.8×10 ⁴	2.8×10 ⁴
				77	297 ^{sh} , 344	585	116.5	-		
18г	Cu	CH ₃ /CH ₃	dcpm	295	298 ^{sh} , 332		42	74	1.9×10 ⁴	0.7×10 ⁴
				77	285 ^{sh} , 323	551	142.2	-		

Для всех медьсодержащих комплексов наблюдается смещение максимума полосы испускания при понижении температуры, сопровождающееся увеличением времени жизни люминесценции (до 257 мс для комплекса **19б**). Зависимость времен жизни от температуры описывается сигмоидной функцией (S-кривая) (см. Таблица 8 и Рисунок 63). Такое поведение характерно для комплексов, которые проявляют термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ).

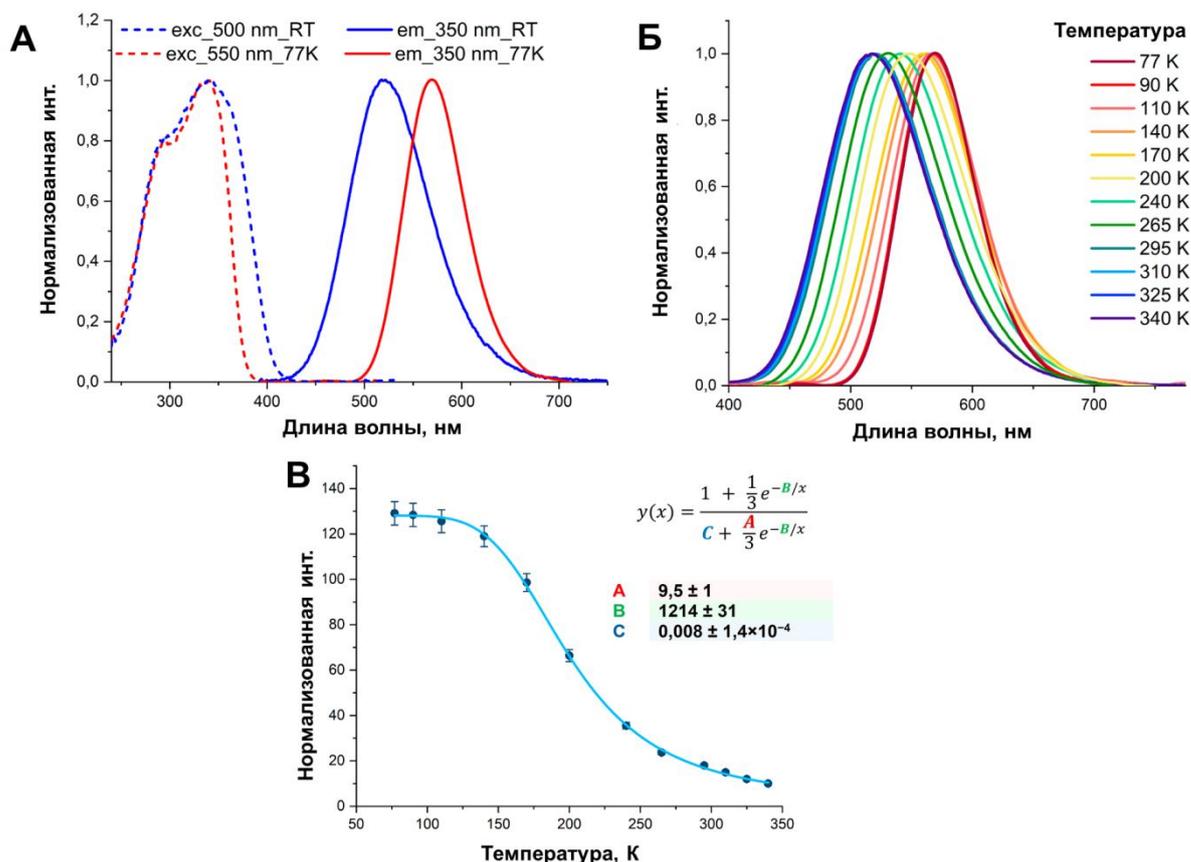


Рисунок 63. Спектры возбуждения и эмиссии в твердом состоянии комплекса 17в. (А) Температурная зависимость нормализованных спектров эмиссии 17в (Б). Графическая зависимость времени жизни люминесценции от температуры (77-340 К) (В).

Обработка полученных данных с помощью уравнения 1 позволяет определить времена жизни синглетного $\tau(S_1)$ и триплетного $\tau(T_1)$ состояний и разницу энергий между этими состояниями ΔE_{ST} ; полученные параметры представлены в Таблица 9. Температурная зависимость параметров эмиссии медьсодержащих комплексов полностью согласуется с ТАЗФ-механизмом релаксации возбужденного состояния.

$$\tau(obs) = \frac{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)}{\frac{1}{\tau(T_1)} + \frac{1}{3\tau(S_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)} \quad (\text{Ур. 1})$$

Таблица 9. Характеристики возбужденных состояний **17в-г**, **18б-г** в твердом состоянии, полученные из уравнения 1.

	$\Delta(S_1)$, мкс	$\Delta(T_1)$, мкс	ΔE_{ST} , см ⁻¹	ΔE_{ST} , эВ
17в	0.11	128	847	0.11
17г	0.14	117	74	0.09
18б	0.55	204	823	0.10
18в	0.11	210	895	0.11
18г	0.25	141	871	0.11
19б	0.38	254	831	0.10

Наблюдаемые явления описаны с помощью TD-DFT. Для комплексов **17б** при 298 К эмиссия осуществляется из синглетного возбужденного состояния ¹МЛПЗ, за счет обратного межсистемного перехода из триплетных состояний в синглетное. При 77 К наблюдается испускание только с триплетного уровня. Четыре нижних триплетных состояния T₁-T₄ в **17б** в основном локализованы на фенильных заместителях, что приводит к безызлучательной релаксации, а значит, триплетная эмиссия при 77 К происходит с T₅. Основные каналы возбуждения относятся к переходам S₀ → S₁ и S₀ → S₂ для **17а**, S₀ → S₂ и S₀ → S₃ для **17б** (Рисунок 60). Для комплекса Ag(I) π → π* переходы на фенильных заместителях вносят основной вклад в низкоэнергетическую полосу с незначительным вкладом переноса заряда металл-лиганд (Ag → Ph^{dppm}). Для комплекса **17б** доминирует перенос заряда металл-лиганд (МЛПЗ) с некоторым вкладом от переноса заряда между лигандами (Л^{Pz}Л^{Ph}ПЗ).

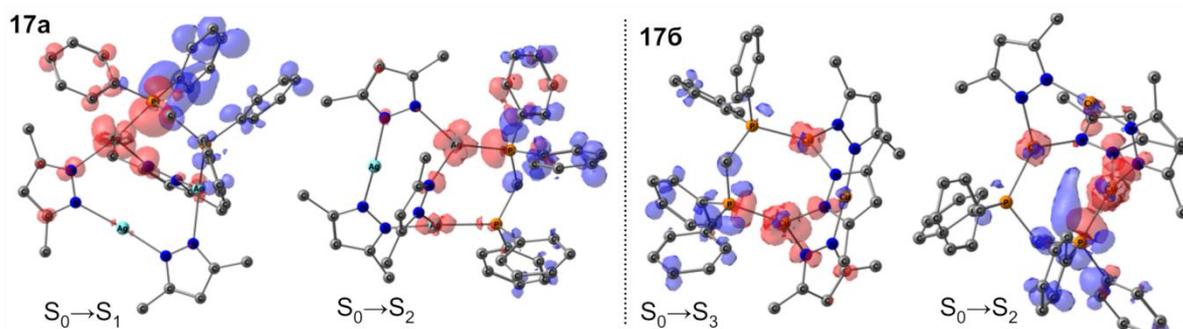


Рисунок 64. Карты переноса электронной плотности для переходов $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ в **17a**; $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ в **17b** как изоповерхность при 0.002 а.е. Электронная плотность увеличивается в синих областях и уменьшается в красных областях.

При переходе от фенильных заместителей в бисфосфине в комплексе **17b** к циклогексильным в комплексе **18b** наблюдается рост квантового выхода с 0.41 до 0.72. Увеличение эффективности испускания связано с исключением колебательной релаксации в ароматических заместителях. Для всех комплексов возбужденное состояние можно описать как центрированное на металле (МЦ) (Рисунок 65). Оно заключается в переносе электронной плотности от атомов металла, связанных с фосфором, на общую орбиталь, распределенную между тремя атомами металла (вклад каждого из них 10-20%). Для медных комплексов с бисфосфинами с алифатическими заместителями (dcpm) вклад состояния МС в S_1 и T_1 больше 89%. На основании анализа TD DFT мы предполагаем, что для комплекса **18a** в основном должна наблюдаться фосфоресценция на основе LC^{Pz} из дважды вырожденных состояний T_1/T_2 . Проведен расчет матричных элементов спин-орбитальных взаимодействий, для определения вероятности переходов.

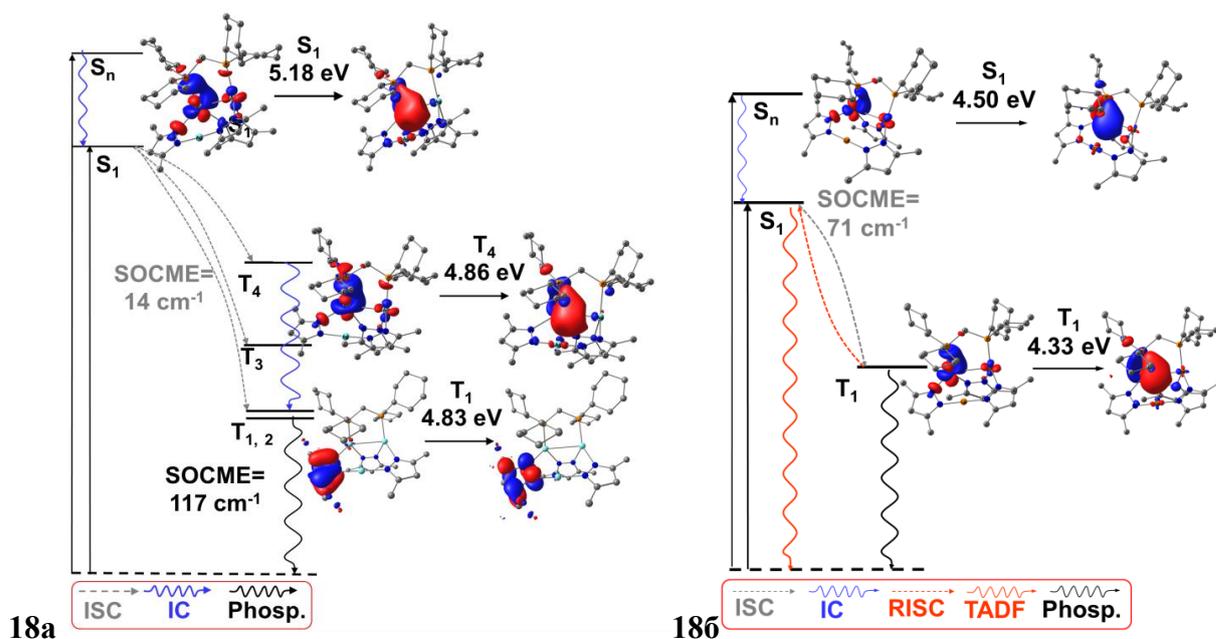


Рисунок 65. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для синглетных (S) и триплетных (T) возбужденных состояний, теоретически рассчитанные уровни энергии, элементы матрицы спин-орбитального взаимодействия ($SOCME$, cm^{-1}) для комплексов **18a** и **18б**.

Таким образом, на примере смешаннолигандных комплексов ЦПК меди(I) с производными бис(фосфино)метана впервые для пиразолатных комплексов металлов 11 группы установлена термически активированная замедленная флуоресценция (ТАЗФ). Показаны возможности управления светоиспусканием комплексов меди(I) и серебра(I) за счет варьирования донорно-акцепторных свойств заместителей в пиразолатном лиганде и бисфосфине. Увеличение донорной способности заместителей в бисфосфине позволяет получать более прочные комплексы и стабилизировать геометрию в растворе. Переход от ароматических заместителей к алифатическим в лиганде позволяет практически в два раза повысить квантовый выход люминесценции за счет удаления безызлучательной релаксации с арильных заместителей.