

На правах рукописи



Галимова Миляуша Фанисовна

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРСИНОВЫХ
ЛИГАНДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ МЕДИ**

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2022

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Мусина Эльвира Ильгизовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор РАН
Соколов Максим Наильевич
заведующий лабораторией синтеза комплексных соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

доктор химических наук
Логинов Дмитрий Александрович
ведущий научный сотрудник лаборатории пи-комплексов переходных металлов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова** Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится **2 ноября 2022 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iorg.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iorg.ru

Автореферат разослан «2» сентября 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Химия люминесцентных комплексов переходных металлов в течение нескольких последних десятилетий привлекает все возрастающее внимание вследствие широких возможностей применения данных соединений в различных областях – аналитической химии, оптоэлектронике (создание светодиодов, дисплеев), биологии (люминесцентные метки для визуализации биологических объектов), медицине (биоимиджинг), технологии (сенсорные покрытия, светящиеся краски, светотрансформирующие материалы). Преимущества применения люминесцентных комплексных соединений вместо их органических аналогов связано, как правило, с триплетной природой их эмиссии – фосфоресценцией, которая в отличие от характерной для большинства органических люминофоров флуоресценции обладает значительно большим диапазоном эмиссии, временем жизни возбуждённых состояний, высокими квантовыми выходами. Так, коэффициент полезного действия светодиодов и дисплеев на основе фосфоресцентных координационных соединений в несколько раз выше, чем для приборов с применением органических флуорофоров. Большой диапазон эмиссии фосфоресцентных координационных соединений определяет разнообразие их применения. Так, ИК-люминофоры (соединения, преобразующие УФ или видимый свет в ИК-излучение) находят широкое применение в кремниевых приемниках, в оптоэлектронике, в приборах ночного видения, в лазерной технике, при решении биомедицинских задач; зеленые и голубые люминофоры используются для конструирования OLED-устройств. Зачастую люминесцентные комплексы переходных металлов проявляют сольвато- и/или вапохромизм люминесценции, что открывает возможность их использования в качестве перспективных сенсорных материалов. В биоимиджинге различия во временах жизни триплетных и синглетных люминофоров позволяют легко отделять свечение исследуемых объектов от флуоресценции биологических образцов, при этом резко увеличивается разрешение и контрастность люминесцентной микроскопии. Тушение триплетной люминесценции комплексных соединений кислородом воздуха дает возможность использования материалов на основе этого класса веществ в качестве датчиков давления воздуха. На этих направлениях в последнее время сконцентрированы усилия исследователей в областях как фундаментальной, так и прикладной науки, и это определяет актуальность данного исследования.

Наряду с хорошо зарекомендовавшими люминесцентными комплексами на основе дорогостоящих рения(I), рутения(II), осмия(II), иридия(III), платины(II), особое внимание исследователей привлекают комплексы на основе более доступных ионов металлов подгруппы меди с d^{10} конфигурацией (медь(I), золото(I)). В качестве структурообразующих лигандов в этих комплексах используют пниктогеновые (N, P, реже As, Sb) и халькогеновые (S) донорные лиганды. Природа донорного центра и их количество в лиганде, а также непосредственно структура и собственные фотофизические свойства являются ключевыми характеристиками, определяющими структуру и фотофизические свойства образующихся комплексов. Поэтому поиск новых лигандов, открывающих возможности для синтеза новых координационных соединений и конструирования люминесцентных систем, обладающих заданными характеристиками, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. Работ, посвященных синтезу люминесцентных комплексов на основе d^{10} ионов металлов подгруппы меди, достаточно много и данная область исследований находится в тренде современной химической науки. Однако,

большинство работ охватывает коммерчески и синтетически доступные азот- и фосфорсодержащие лиганды, при этом, использование более сложных полифункциональных соединений даже среди этих классов лигандов весьма ограничено. Применение для синтеза люминесцентных комплексов более тяжелых представителей пниктогеновой группы лигандов представлено лишь единичными примерами, что связано, как правило, с отсутствием доступных методов синтеза лигандов. В то же время, арсиновые и стибинные лиганды в конструировании люминесцентных комплексов соединили в себе общие положительные свойства хорошо изученных фосфиновых лигандов (образование стабильных комплексов, повышение квантовых выходов эмиссии при координации d^{10} металлов к атому мышьяка за счет снижения способности неподеленной пары электронов при донорном центре гетероатома участвовать в процессах безызлучательной релаксации) с меньшей чувствительностью к кислороду воздуха по сравнению с фосфиновыми лигандами и более высокой конформационной стабильностью. В качестве структурообразующих лигандов нами предлагаются циклические арсиновые As,O- и As,N-гетероциклические лиганды с конденсированными бензофрагментами, в частности, 10-(R)-феноксарсины и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины. Предлагаемые лиганды представляют собой практически плоские трициклические арсины с двумя хромофорными конденсированными бензофрагментами. Эти соединения являются близкими аналогами феноксафосфинов и 5,10-дигидрофосфазин, используемых в конструировании OLED в качестве эффективного дырочного транспортного слоя, благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам. Несмотря на то, что 10-(R)-феноксарсины и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины как классы соединений известны еще с прошлого века, сведения об их структуре в растворе и кристаллическом состоянии, и тем более о фотофизических свойствах, за исключением нескольких УФ-спектров, практически отсутствовали, а реакционная способность 10-(R)-феноксарсинов и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазинов по отношению к переходным металлам была практически не изучена и представлена единичным примером по синтезу комплексов платины. Обращая внимание на общую схожесть феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, нельзя не отметить, что их координационные свойства могут значительно отличаться из-за разной природы второго донорного центра в гетероцикле, который может быть вовлечен в координацию с ионом металла. Кроме того, наличие способных координироваться донорных центров на периферии циклических арсиновых лигандов также может повлиять на структуру образующихся комплексов и их фотофизические свойства.

Целью работы является синтез и установление структуры феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с различными (гетеро)арильными заместителями при атоме мышьяка для создания новых люминесцентных комплексов с d^{10} ионами металлов подгруппы меди.

Научная новизна. Синтезированы феноксарсины с различными N-гетерофункциональными заместителями при атомах мышьяка на основе реакции гетероарилирования соответствующих хлорфеноксарсинов и установлена структура 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и кристаллическом состоянии. Впервые установлено, что феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины обладают люминесценцией, причем природа второго гетероатома оказывает существенное влияние на эмиссионные свойства. Феноксарсины обладают эмиссией в области 418 – 498 нм, а 5,10-дигидрофенарсазины – двухполосной эмиссией в области 409 – 498 нм и 538 – 543 нм.

Синтезирован широкий ряд моно- и полиядерных заряженных и нейтральных комплексов на основе циклических арсиновых лигандов с ионами Cu(I), Ag(I), Au(I). Показано, As-арилзамещенные феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины в комплексообразовании с ионами металлов подгруппы меди ведут себя как As-монодентатные лиганды, тогда как второй донорный центр гетероцикла и донорные атомы на периферии не участвуют в координации. Выявлено, что при взаимодействии с хлоридом золота образуются димерные комплексы, что согласуется с рассчитанными для свободных лигандов коническими углами Толмана, составляющими 131 – 143°, что свидетельствует о благоприятном для реализации ауорофильного взаимодействия объеме лигандов. С солями серебра(I) феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины образуют моноядерные комплексы с координацией двух, трех или четырех циклических арсиновых лигандов, а с йодидом меди в зависимости от соотношения реагентов и растворителя – либо биядерные комплексы с Cu₂I₂ ядром в конформации «ромб» или «бабочка», либо тетраядерные комплексы с кубоидным Cu₄I₄ ядром. As-пиридилзамещенные феноксарсины в комплексообразовании с ионами серебра и меди преимущественно выступают в качестве As,N-бидентатных лигандов, образуя мостиковые биядерные (в случае Ag(I)) и тетраядерные лестничные (в случае Cu(I)) комплексы. Впервые обнаружена новая конформация Cu₄I₄ ядра с необычным расположением двух бидентатных As,N-лигандов по смежным сторонам октаэдра в комплексе меди на основе 10-(4-метилпиридин-2-ил)феноксарсина.

Установлено, что эмиссия комплексов d¹⁰ ионов металлов подгруппы меди на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов зависит от природы второго гетероатома в арсиновом фрагменте, участия в координации с ионом металла хромофорных со-лигандов или хромофорных заместителей, наличия/отсутствия металлофильных взаимодействий и структуры полиметаллического ядра. Комплексы золота и серебра, а также биядерные гомолептические комплексы меди на основе 5,10-дигидрофенарсазинов проявляют эмиссию, тогда как их аналоги на основе феноксарсинов не люминесцируют. Люминесценция комплексов серебра и меди на основе фенокарсинов реализована за счет замены арильного заместителя у атома мышьяка на пиридинильный с его последующей координацией с ионом металла, либо за счет введения пиридина в качестве со-лиганда в биядерные комплексы меди. Показано, что кластерные комплексы меди(I) с циклическими арсиновыми лигандами всех типов обладают люминесценцией в широком диапазоне максимумов эмиссии (492 - 598 нм), при этом особенностью кубановых комплексов меди на основе 5,10-дигидрофенарсазинов и кубановых и лестничных комплексов As-пиридилсодержащих фенокарсинов является температурно-зависимая двухполосная эмиссия, а комплексы на основе фенокарсинов демонстрируют более высокие квантовые выходы. Тетраядерный комплекс с октаэдрическим Cu₄I₄ ядром уникальной структуры эмиттирует при 517 нм, и проявляет необычные термохромные свойства, проявляющиеся не только в усилении интенсивности при снижении температуры, но и в смещении полосы эмиссии в синюю область.

Практическая значимость работы. Разработаны методики синтеза 10-феноксарсинов с пиридинильным фрагментом при атоме мышьяка, позволяющие получать последние с высокими выходами. Разработаны методики синтеза комплексов с металлами подгруппы меди на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, включая реакции в растворах и механосинтез. Исследованные феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины и их комплексы обладают выраженными люминесцентными свойствами, включая термохромные, что позволяет использовать их в качестве люминофора в органических

свето-эмиссионных диодах, создании низкотемпературных термометров, люминесцентных меток, красок и других люминесцентных устройств.

Положения, выносимые на защиту.

Синтез 10-(арил)феноксарсинов с пиридилным фрагментом при атоме мышьяка, основанный на реакциях гетероарилирования соответствующих 10-хлорфеноксарсинов; структура 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и кристаллическом состоянии.

Синтез комплексов на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с d^{10} ионами металлов подгруппы меди (Au(I), Ag(I), Cu(I)) и их структура.

Фотофизические свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и комплексов золота(I), серебра(I) и меди(I) на их основе.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра «Казанского Научного Центра Российской Академии Наук (2018-2022), XX всероссийской молодежной школе-конференции по органической химии (Казань – 2017), XXVII международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород – 2017), Научной конференции «Динамические процессы в химии элементарорганических соединений», посвященной 115-летию со дня рождения академика Б. А. Арбузова, (Казань – 2018), 5й Европейской Конференции по неорганической химии (EICC-5) (Москва - 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, (Санкт-Петербург - 2019), X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва – 2020), II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементарорганических соединений», посвященной 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань - 2020).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК и 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 198 страницах, состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка сокращений, приложения и списка литературы. Работа содержит 20 таблиц, 10 схем и 44 рисунка. Библиографический список насчитывает 135 ссылок.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует пунктам 1, 2, 4, 6 и 7 паспорта специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Работа поддержана грантами РФФИ 18-43-160022 и 20-33-90061.

Личный вклад автора. Диссертант лично выполнила всю экспериментальную часть работы, осуществила анализ и обработку данных физико-химических методов исследования. Соискателем самостоятельно проведен анализ литературы, обобщены результаты проделанной экспериментальной работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Она также принимала участие в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость. **Глава 1** представляет собой литературный обзор, где рассматриваются известные люминесцентные комплексы золота(I), серебра(I) и меди(I) с монодентатными пниктогеновыми лигандами, их структурные особенности и фотофизические свойства. **Вторая глава** содержит обсуждение экспериментальных результатов. В ней описываются синтез, структурные особенности и фотофизические свойства циклических арсиновых лигандов – феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов; их координационные свойства по отношению к ионам Au(I) , Ag(I) и Cu(I) , а также структура и фотофизические свойства полученных комплексов подгруппы меди(I). **Третья глава** представляет собой экспериментальную часть, где собраны данные о методиках проведения синтеза новых соединений и их физико-химических характеристиках.

1. Синтез и структура циклических арсиновых лигандов

Объектами исследования и далее в качестве структурообразующих лигандов для конструирования люминесцентных комплексов выбраны циклические арсиновые лиганды с конденсированными бензофрагментами, в частности, 10-(R)-феноксарсины и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины (R = арил, гетероарил) (рисунок 1).

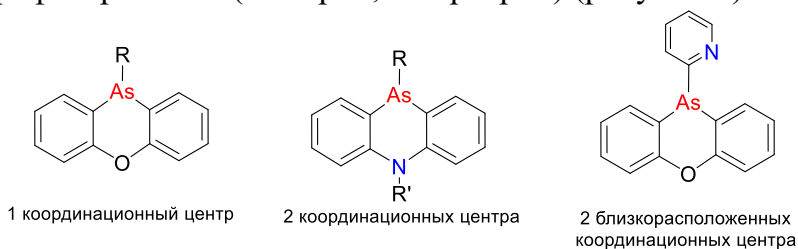


Рисунок 1. Структура исходных лигандов.

Эти соединения обладают потенциалом для конструирования люминесцентных комплексов с d^{10} ионами металлов подгруппы меди благодаря наличию 1) «мягкого» донорного центра, способного связывать эти ионы; 2) достаточно жесткой циклической структуры, препятствующей тушению люминесценции за счет безызлучательных переходов; 3) конденсированных бензофрагментов, обеспечивающих лучший перенос заряда с металла на лиганд и способствующих люминесценции.

Синтез и структура. Синтез феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов **1 – 12** и **14 – 18** с различными ароматическими заместителями при атомах мышьяка осуществлен по Схеме 1 по стандартной методике с использованием реактива Гриньяра.

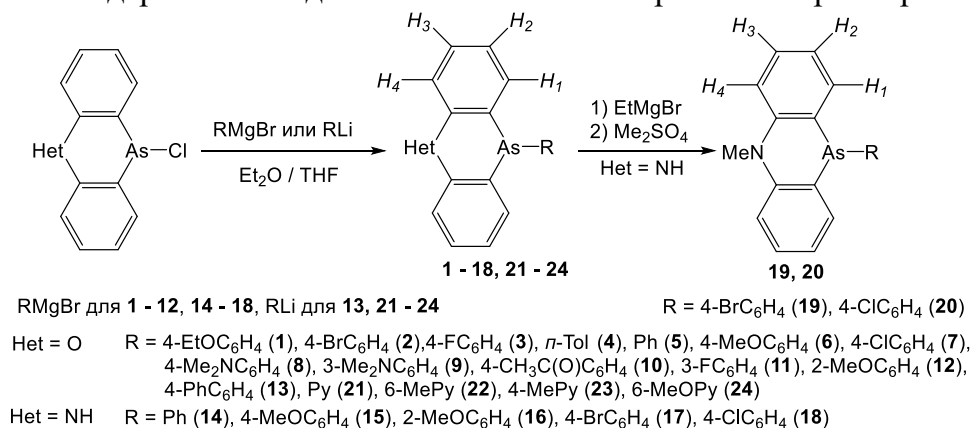


Схема 1. Синтез феноксарсинов и 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов.

10-Бифенилфеноксарсин **13** и пиридилсодержащие производные **21** – **24** были синтезированы модифицированной методикой из соответствующих литийорганических соединений. Пиридилсодержащие феноксарсины **21** – **23** выделены из реакционной смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле, а соединение **24** - перекристаллизацией из диэтилового эфира. Выход соединений составлял 42 - 69 %. Алкилирование 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов **17** и **18** диметилсульфатом давало соответствующие N-метил-10-галогенарил-5,10-дигидрофенарсазины **19** и **20** с выходом 48 - 49 %.

Методом ЯМР ^1H спектроскопии доказана структура 10-(арил)- и 10-(гетероарил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и впервые установлены характеристические спектральные признаки трициклического фрагмента. В спектрах ЯМР ^1H всех циклических арсиновых лигандов прослеживается общая тенденция смещения сигнала протона H_1 (Схема 1), находящегося в *орто*-положении к атому мышьяка, в сильные поля при усилении донорных свойств мышьяка за счет введения заместителей различной природы в арильный фрагмент. Введение пиридильного заместителя к атому мышьяка приводит к смещению сигнала протона H_1 в слабое поле. Протоны H_4 и H_2 для 5,10-дигидрофенарсазинов регистрируются в более сильных полях, чем для 10-(арил)феноксарсинов.

Структура **13** представителей циклических арсинов в кристаллическом состоянии подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В целом, она достаточно схожа для феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов: трициклический фрагмент уплощен с небольшим искажением в центральном гетероцикле (угол между плоскостями бензофрагментов составляет $14.22 - 30.36^\circ$), а заместитель при атоме мышьяка практически перпендикулярен трициклическому фрагменту (Рисунок 2). Во всех случаях гетероцикл имеет конформацию "ванна". Атом мышьяка имеет пирамидальную конфигурацию, сумма углов при атоме As находится в диапазоне $287.03^\circ - 293.47^\circ$, атом азота в 5,10-дигидрофенарсазинах практически плоский (сумма углов составляет $356.75 - 360^\circ$).

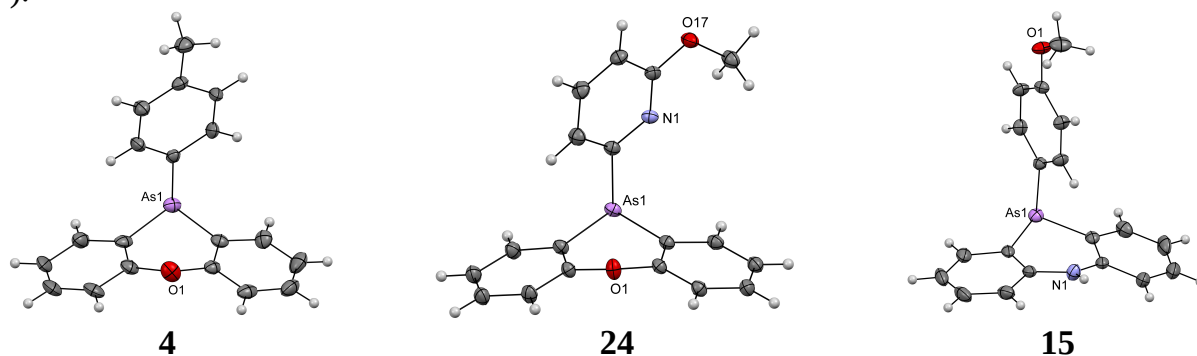


Рисунок 2. Молекулярная структура лигандов **4**, **24** и **15**.

Рассчитанный угол Толмана циклических арсиновых лигандов составляет $131 - 143^\circ$ с увеличением до $150 - 151^\circ$ при наличии заместителя в *орто*-положении ароматического заместителя при атоме мышьяка, что позволяет отнести данные соединения к лигандам среднего объема.

Фотофизические свойства. Фотофизические свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов заметно отличаются. В спектрах поглощения 10-(арил)феноксарсинов в растворе ацетонитрила наблюдаются две полосы поглощения при 225 и 287 нм (рисунок 3а), а для 5,10-дигидрофенарсазинов – четыре полосы поглощения при $\approx 215, 240, 280$ и 320 нм (рисунок 3б), что хорошо согласуется с расчетным УФ-

спектром. Согласно квантово-химическим расчетам (КХР), данные полосы относятся к внутрелигандным π - π^* переходам.

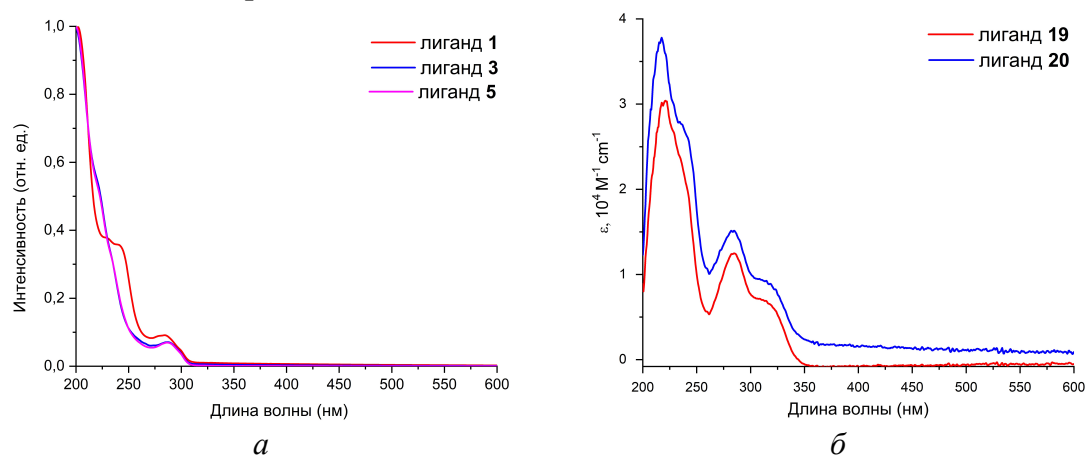


Рисунок 3. УФ-спектры поглощения 10-(арил)феноксарсинов (а) и 5,10-дигидрофенарсазинов (б). Спектры записаны в ацетонитриле при комнатной температуре.

В твердом состоянии для феноксарсинов визуально не наблюдается эмиссии при облучении УФ-светом в видимой области спектра. Тем не менее, в их спектрах эмиссии регистрируется одна полоса эмиссии при 420-500 нм с наносекундными временами жизни, что свидетельствует о синглетной природе люминесценции (Рисунок 4, слева). 5,10-Дигидрофенарсазины проявляют визуально детектируемую эмиссию, которая спектрально характеризуется двумя максимумами эмиссии при ≈ 420 нм и ≈ 540 нм (Рисунок 4, справа). Следует отметить, что низкоэнергетическая полоса эмиссии лигандов характеризуется микросекундными временами жизни, что свидетельствует о триплетной природе этой полосы эмиссии.

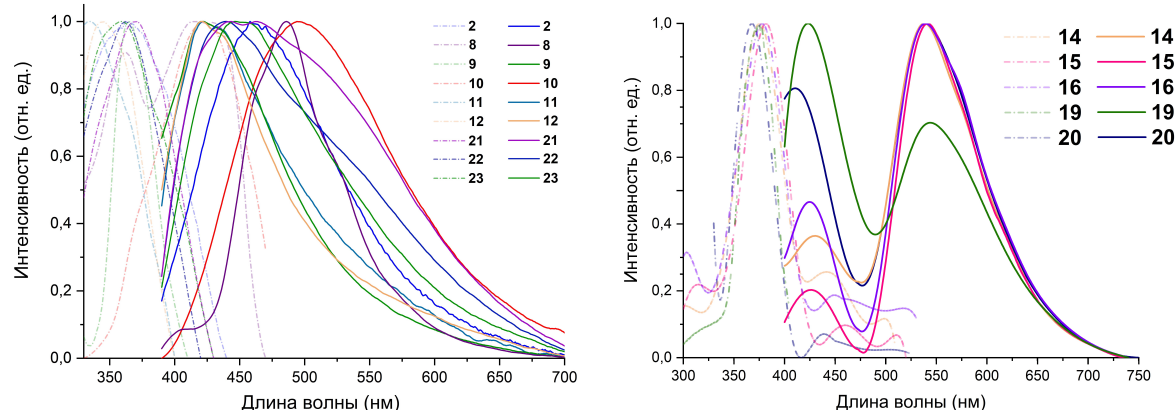
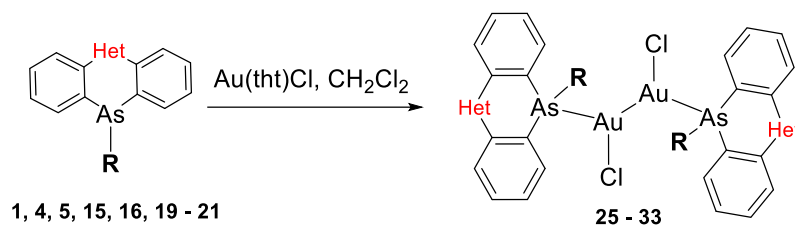


Рисунок 4. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии феноксарсинов (слева) и 5,10-дигидрофенарсазинов (справа) при комнатной температуре.

2. Комплексы золота (I) и серебра (I) с циклическими арсиновыми лигандами

Синтез и структура комплексов золота(I). Согласно литературным данным, при взаимодействии с солями золота пниктогеновые лиганды образуют либо мономерные, либо димерные комплексы. Использование в комплексообразовании циклических арсинов с небольшим коническим углом Толмана должно привести к образованию димерных комплексов. Действительно, с галогенидами золота(I) лиганды **1, 4, 5, 15, 16, 19 - 21** образуют димерные комплексы **25 – 33** состава $(\text{LAuCl})_2$ (L = феноксарсин или 5,10-дигидрофенарсазин) (Схема 2).



Het = O, R = 4-EtOC₆H₄ (1, 25), *p*-Tol (4, 26), Ph (5, 27), Py (20, 31), 6-MeOPy (21, 32), 6-MePy (22, 33)
 Het = NH, R = 4-MeOC₆H₄ (15, 28), 2-MeOC₆H₄ (16, 29)
 Het = NCH₃, R = 4-ClC₆H₄ (19, 30)

Схема 2. Синтез комплексов золота(I) на основе циклических арсиновых лигандов.

Соединения **25 - 33** были выделены в виде белых порошков, хорошо растворимых в дихлорметане, хлороформе и ацетонитриле. Состав и структура комплексов **25 - 33** установлены комплексом физико-химических методов анализа (ФХМА). Данные элементного анализа комплексов **25 - 33** свидетельствовали об образовании комплекса с соотношением металл : лиганд = 1 : 1. В масс-спектрах МАЛДИ (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация) комплексов **25 - 33** регистрируется ион, соответствующий составу [M-Cl]⁺, что свидетельствует о димерной структуре полученных комплексов в растворе. ЯМР ¹H спектры комплексов **25 - 33** показывают заметный сдвиг протонов трициклических фрагментов и *орто*-протонов ароматических фрагментов при атоме мышьяка в слабые поля по сравнению со свободным лигандом. Наиболее заметное смещение зарегистрировано для протонов, располагающихся в непосредственной близости к атому мышьяка, что косвенно свидетельствует об образовании координационной связи As-Au.

Согласно данным РСА, в кристаллической форме соединения **25, 28, 30 - 32** сохраняют димерную структуру в которой два мономерных фрагмента, состоящих из атома золота и координирующего арсинового лиганда с As-монодентатной координацией, связаны аурофильным взаимодействием (расстояние Au...Au составляет 2.979 - 3.139 Å) (рисунок 5а). В отличие от них, комплекс **33** на основе 10-(6-метилпиридин)феноксарсина кристаллизуется в мономерной форме, вероятно, как за счет большего объема лиганда (значение угла Толмана 150°), так и за счет стабилизирующих мономерную форму межмолекулярных взаимодействий в кристалле (рисунок 5б).

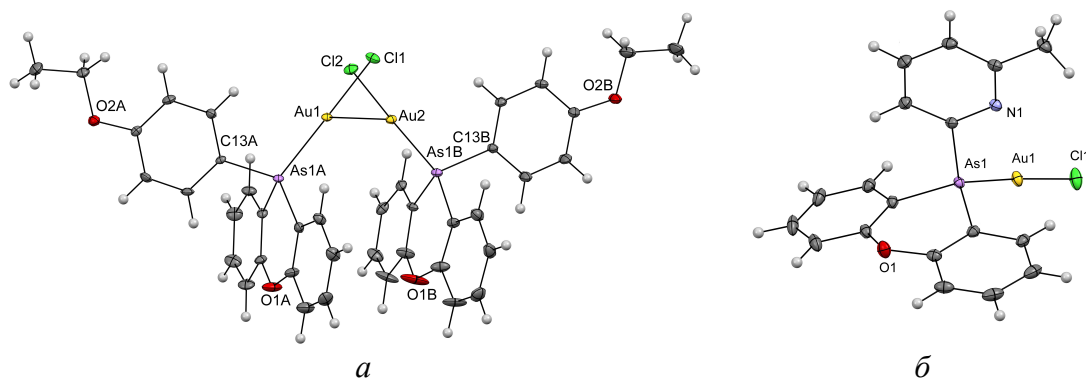


Рисунок 5. Молекулярная структура комплексов **25** (а) и **33** (б).

Во всех комплексах атомы золота имеют слегка искаженную линейную геометрию лигандного окружения (без учета Au...Au взаимодействия), углы As-Au-Cl составляют 168.89° - 177.65°. Трициклические фрагменты во всех комплексах, за исключением N-метилзамещенного комплекса **30**, значительно уплощены по сравнению со свободными лигандами и, как следствие, находятся в стекинг-конформации с другими плоскими фрагментами.

Комплексы серебра с As-монодентатной координацией. Учитывая, что ион серебра(I) в комплексообразовании с пниктогеновыми лигандами реализует координационные числа 2, 3 и 4, взаимодействие циклических арсиновых лигандов с солями серебра проводилось в разных соотношениях лиганд: металл (Схема 3). В качестве исходных производных серебра использовались соли со слабокоординирующим тетрафтороборат-, и способным к координации нитрат-анионами.

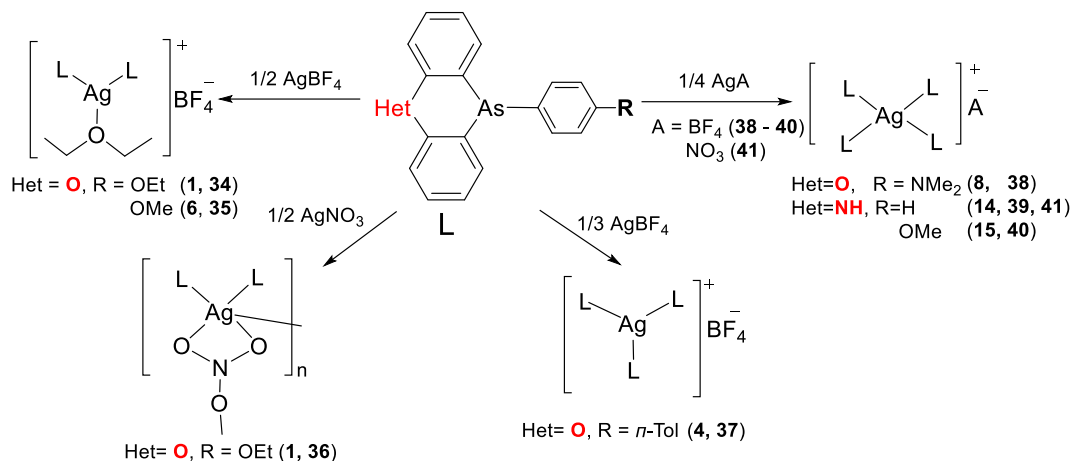
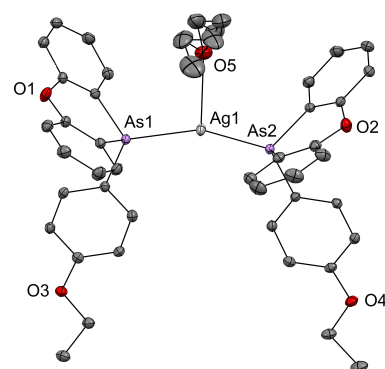


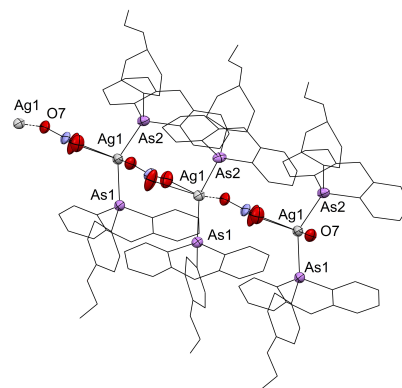
Схема 3. Синтез комплексов Ag(I) на основе циклических арсиновых лигандов.

При взаимодействии лигандов **1** и **6** с AgBF₄ в соотношении 2:1 были выделены комплексы **34** и **35** состава [L₂Ag(Et₂O)]BF₄. Состав и структура комплексов **34** и **35** установлены на основании данных ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В их масс-спектрах регистрируется пик масс-иона состава [AgL₂]⁺. ЯМР ¹H спектры комплексов **34** и **35** в CD₃CN показывают заметный сдвиг орто-протонов трициклического фрагмента в сильные поля на 0.30 – 0.40 м.д., по сравнению со свободным лигандом. В спектрах ЯМР ¹H также регистрируются сигналы одной молекулы координированного диэтилового эфира. По данным РСА комплексов **34** и **35** ионы серебра имеют тригонально-планарную геометрию, сформированную атомами мышьяка двух арсиновых лигандов и атомом кислорода эфирного лиганда (Рисунок 6а).

Аналогичная реакция лиганда **1** с нитратом серебра в соотношении 2 : 1 в этаноле давала согласно данным РСА 1D координационный полимер (КП) **36**, в структурной единице которого два феноксарсиновых лиганда координируют ион серебра, а его координационную сферу дополняют два атома кислорода нитратной группы, третий атом кислорода которой связывается с атомом серебра следующего звена, формируя цепь (схема 3, Рисунок 6б). В масс-спектре КП **36** регистрируется единственный ион состава [L₂Ag]⁺ с *m/z* 835.1. ЯМР ¹H спектр комплекса **36** демонстрирует сдвиг протонов феноксарсинового лиганда в сторону слабого поля (Δδ до 0.10 м.д.) по сравнению со свободным лигандом.



а



б

Рисунок 6. Молекулярная структура соединений **34** (а) и **36** (б).

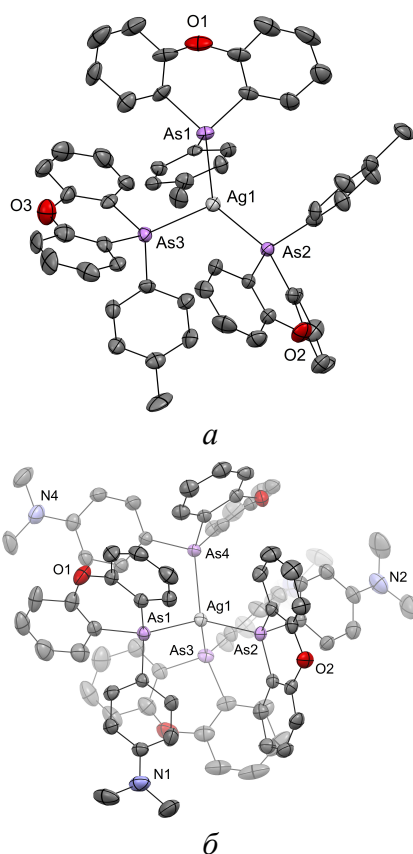
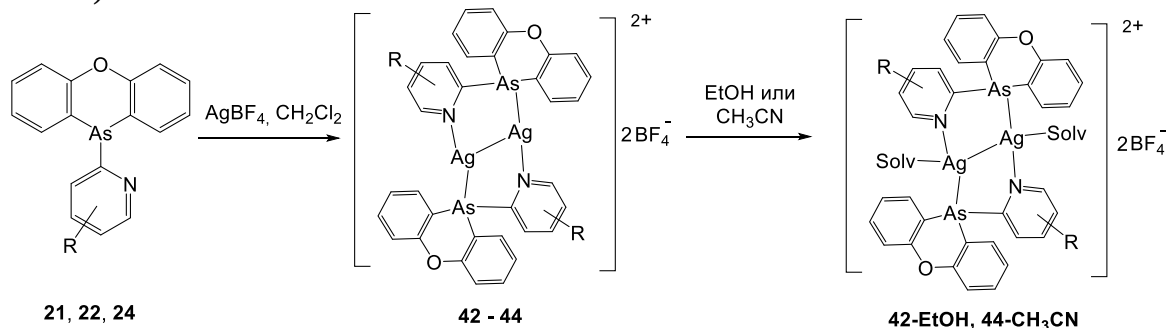


Рисунок 7. Молекулярная структура соединений **37** (а) и **38** (б).

5,10-дигидрофенарсазинов уплощение более выражено для всех лигандов.

Данные порошковой дифракции комплексов **34** – **41** подтвердили гомогенность образцов и их соответствие молекулярной структуре монокристалла комплексов **34** – **41**, соответственно.

Комплексы серебра(I) с As,N-бидентатной координацией. Введение в циклический арсиновый лиганд пиридинного заместителя, несущего sp^2 гибридизованный атом азота, способный координировать атом серебра, привело к образованию биядерных комплексов, в которых лиганд выступал в качестве As,N-мостикового. 10-Пиридилзамещенные феноксарсины с $AgBF_4$ образуют комплексы **42** – **44** (Схема 4).



R = H (**21**, **42**); 6-Me (**22**, **43**), 6-OMe (**24**, **44**)

Схема 4. Синтез комплексов серебра(I) на основе 10-пиридилзамещенных феноксарсинов.

Состав и структура комплексов установлены на основании данных ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В спектрах ЯМР 1H

Взаимодействие лигандов **4**, **8**, **14** и **15** с $AgBF_4$ или $AgNO_3$ в соотношении 3 : 1 или 4 : 1 привело к образованию катионных комплексов **37** – **41**. Интересно отметить, что 5,10-дигидрофенарсазины **14** и **15** независимо от соотношения реагентов дают комплексы состава $[L_4Ag]A$ ($A=BF_4, NO_3$) (схема 3). Состав и структура комплексов **37** – **41** установлены на основании данных ФХМА. Анализ ЯМР 1H спектров комплексов **37** – **41** указывает на заметное смещение сигнала протона H_1 , располагающегося в непосредственной близости к атому мышьяка, в сильное поле по сравнению со свободным лигандом на 0.07 м.д. – 0.14 м.д, остальные протоны арсинового лиганда смещены в более слабое поле. Сигналы протонов NH-группы смещены в слабое поле на 0.15 м.д. Кристаллическая структура комплексов **37** – **41** подтверждена данными РСА. В полученных комплексах $Ag(I)$ **37** – **41** лиганды расположены относительно металлоцентра по пропеллерному типу (Рисунок 7). С увеличением количества координированных к атому серебра циклических арсиновых лигандов наблюдается удлинение связи As-Ag ($<2.503> \text{ \AA}$ (два лиганда) $<2.576> \text{ \AA}$ (три лиганда) $<2.630> \text{ \AA}$ (четыре лиганда), и уплощение трициклических фрагментов лигандов, причем для

комплексов **42** - **44** в CD_3CN сохраняется тенденция по смещению *орто*-протона трициклического фрагмента в сильные поля по сравнению со свободным лигандом, а остальных протонов трициклических фрагментов - в слабые поля. Протоны пиридинного фрагмента при атоме мышьяка смещены в слабые поля на 0.02 – 0.07 м.д., сигналов координированных растворителей не наблюдается. При кристаллизации комплексов **42** и **44** из этанола или ацетонитрила, соответственно, молекулы растворителя входят во внутреннюю координационную сферу ионов металла, образуя новые комплексы **42-EtOH** или **44-CH₃CN**, структура которых подтверждена данными РСА (Рисунок 8).

В биядерных комплексах **42-EtOH** и **44-CH₃CN** два лиганда связывают два атома серебра по мостиковому типу с расположением гетероатомов «голова к хвосту», образуя практически плоский восьмичленный металлоцикл. Оба атома серебра имеют тригональную геометрию лигандного окружения (без учета Ag-Ag-взаимодействий), где координационная сфера достраивается молекулами спирта или ацетонитрила. Благодаря близкому расположению донорных центров лигандов, координирующих два атома серебра, между последними реализуется аргентофильное взаимодействие (расстояние Ag...Ag 2.98 Å и 2.93 Å).

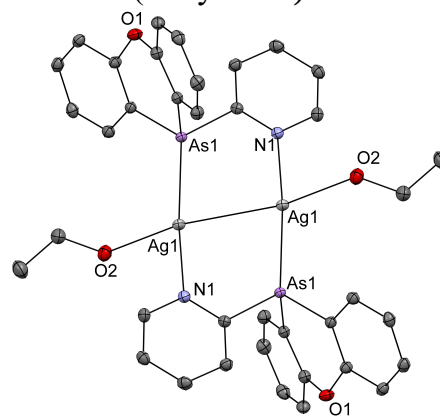


Рисунок 8. Молекулярная структура комплекса **42-EtOH**.

Люминесцентные свойства комплексов золота (I) и серебра (I) с циклическими арсиновыми лигандами. Моноядерные комплексы серебра и биядерные комплексы золота на основе феноксарсинов практически не люминесцируют. В отличие от них, димерные комплексы золота (LAuCl)₂ (L = 10-(метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазины) **28** и **29** в твердом состоянии при 293 К демонстрируют два выраженных максимума эмиссии при 510 – 515 и ~550 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 385$ нм) (Рисунок 9, сверху).

Отсутствие заметных отличий в спектрах эмиссии комплексов **28** и **29** свидетельствует об отсутствии заметного влияния положения метоксигруппы в арильном заместителе при атоме мышьяка на люминесцентные свойства, что также наблюдалось и для свободных лигандов. Согласно КХР, эмиссия комплексов обусловлена внутрелигандными переносами заряда.

Эмиссия комплексов серебра (I) на основе 5,10-дигидрофенарсазинов **39-41** [L_4Ag]A (A = BF_4 , NO_3) появляется при 235 К и далее с понижением температуры ее интенсивность увеличивается. В спектрах эмиссии комплексов **39-41**, зарегистрированных при температуре 77 К, наблюдается одна широкая полоса эмиссии с максимумом эмиссии при ~ 520 нм (Рисунок 9, снизу).

Практически одинаковые спектры эмиссии комплексов **39-41**, содержащих близкие по структуре катионы и разные анионы, свидетельствуют об отсутствии влияния аниона на

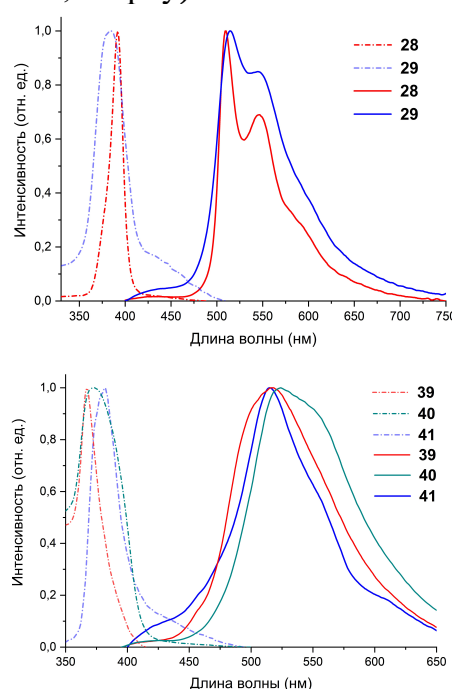


Рисунок 9. Твердофазные Спектры возбуждения и эмиссии комплексов **28**, **29** (сверху), **39** – **41** (снизу).

эмиссию. Как и в случае комплексов золота, для комплексов серебра эмиссионные свойства, вероятнее всего, обусловлены внутрилигандными переходами.

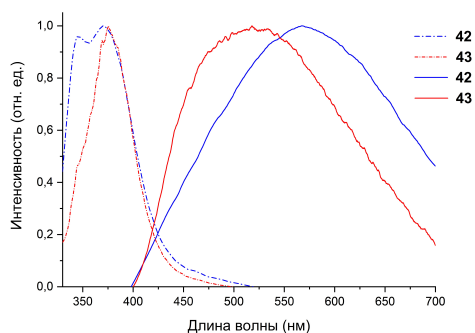


Рисунок 10. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии соединений **42** и **43**.

В отличие от мооядерных комплексов серебра на основе 10-(арил)феноксарсинов, биядерные комплексы серебра **42** и **43** на основе пиридилсодержащих феноксарсинов при комнатной температуре в твердом состоянии демонстрируют широкую полосу эмиссии с максимумами эмиссии при 565 и 520 нм, соответственно (Рисунок 10). Введение электродонорного метильного заместителя в молекулу пиридилного фрагмента (комплекс **43**) приводит к гипсохромному сдвигу полосы эмиссии.

3. Комплексы меди (I) с циклическими асиновыми лигандами и их люминесцентные свойства

Галогениды меди являются наиболее широко используемыми прекурсорами для конструирования люминесцентных комплексов, что связано со способностью CuX (X = галоген) образовывать различные виды неорганических единиц, таких как димеры Cu_2X_2 , кубические тетрамеры Cu_4X_4 , ступенчатые полимеры $(\text{Cu}_2\text{X}_2)_n$ и цепные полимеры $(\text{CuX})_n$. Изучаемые в данной работе лиганды способны выступать в комплексообразовании в качестве поддерживающих ядро моно- или полидентатных лигандов.

3.1. Гомолептические биядерные комплексы меди(I) состава $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_4$

Синтез и структура. Взаимодействием лигандов **2** – **4**, **6** – **11**, **13** – **15** с CuI с в соотношении 2 : 1 были получены комплексы с циклическим Cu_2I_2 ядром (Схема 5, слева). Обращает на себя внимание необычное поведение 10-(*n*-этоксифенил)феноксарсина (**1**), который при взаимодействии с иодидом меди в тех же условиях, вместо молекулярного комплекса дает 1D координационный полимер (КП) **57**, как это ранее наблюдалось при взаимодействии этого лиганда с нитратом серебра (Схема 5, справа).

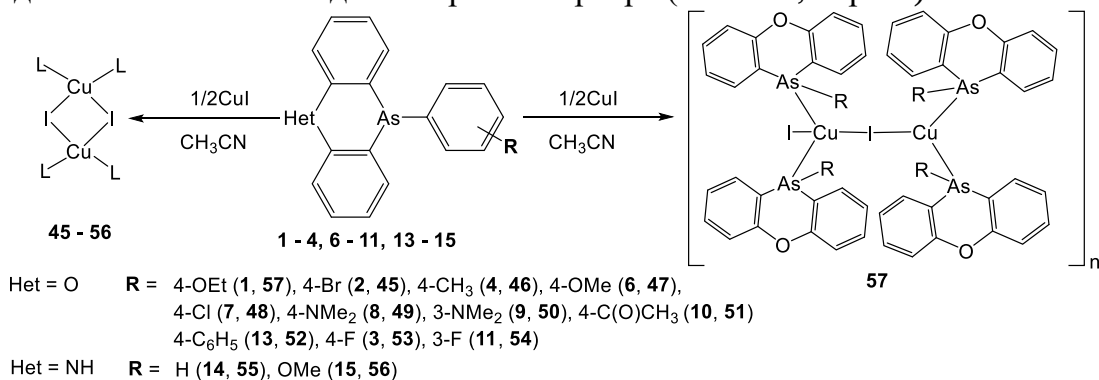


Схема 5. Синтез гомолигандных комплексов меди с Cu_2I_2 ядром.

Состав и структура комплексов **45** – **57** установлена на основе данных ФХМА. Спектры ЯМР ^1H комплексов меди **45** – **52**, **57** на основе 10-(арил)феноксарсинов в ДМФА- d_7 или ДМСО- d_6 и комплекса **55** на основе 10-фенил-5,10-дигидрофенарсазина в CD_3CN в отличие от комплексов золота и серебра демонстрируют картину, практически идентичную ЯМР ^1H спектру свободных лигандов, что, по-видимому, является свидетельством диссоциации комплексов **45** – **52**, **55** и **57** в растворе.

Для 12 представителей комплексов был выполнен PCA. Cu_2I_2 ядро имеет разную конформацию: зигзагообразную в КП 57, «бабочка» в комплексах 45, 48 и 53, и плоский ромб в остальных комплексах. Расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ в молекулярных комплексах составляет 2.758 - 3.133 Å. В комплексах наблюдается разное пространственное расположение лигандов относительно плоскости Cu_2I_2 , и по этому принципу их можно разделить на четыре типа: арильные фрагменты всех лигандов расположены экваториально (тип I), арильные фрагменты всех лигандов расположены аксиально (тип II), чередующееся аксиальное-экваториальное положение (тип III), попарное аксиальное и экваториальное расположение арильных заместителей (тип IV) (Рисунок 11).

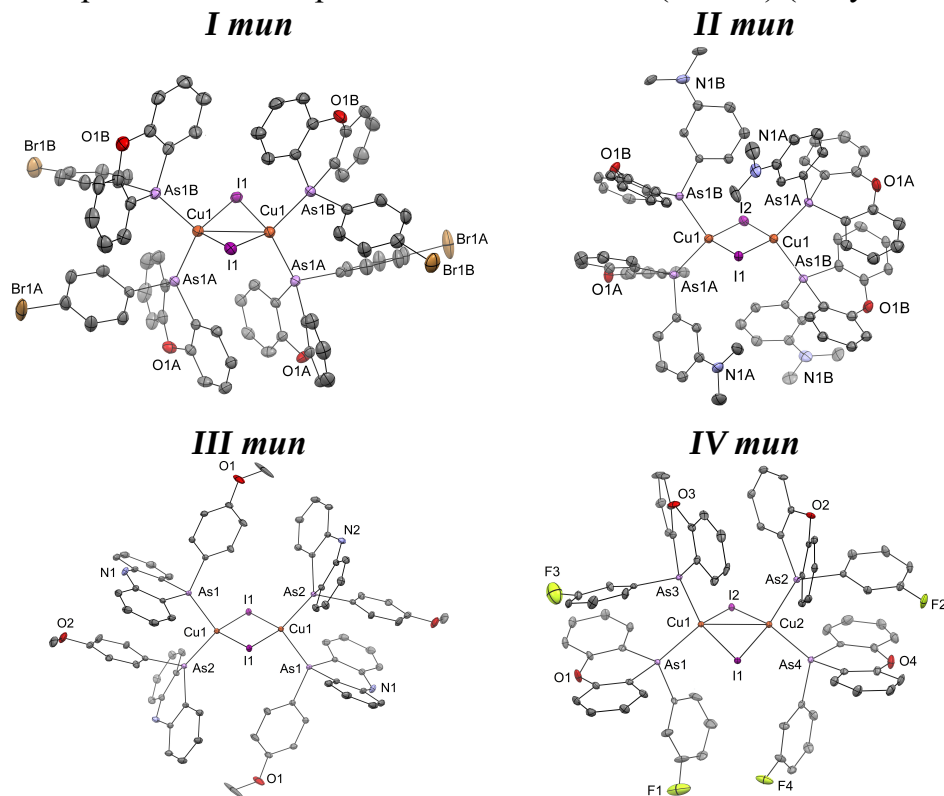


Рисунок 11. Молекулярная структура комплексов меди с Cu_2I_2 ядром.

Данные порошковой дифракции комплексов 45 – 49, 51 - 54, 56 и 57 подтвердили гомогенность образцов и их соответствие молекулярной структуре монокристаллов комплексов.

Люминесценция. Биядерные комплексы меди на основе феноксарсиновых лигандов, как и их комплексы золота и серебра, не люминесцируют.

Комплексы 55, 56 на основе 5,10-дигидрофенарсазинов демонстрируют слабое свечение в зеленой области спектра. Спектры эмиссии комплексов 55 и 56 очень схожи (Рисунок 12): при 420 нм регистрируется высокоэнергетическая полоса, а при 530 нм - структурированная низкоэнергетическая полоса, что в целом напоминает спектры свободных лигандов с небольшим смещением полос на 10-15 нм в синюю область. Вероятнее всего, эмиссия этих комплексов вызвана внутрелигандными переходами.

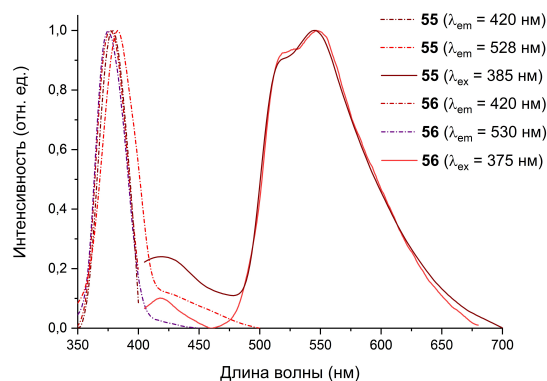


Рисунок 12. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов 55 и 56.

3.2. Гетеролептические биядерные комплексы меди(I) состава $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2\text{Py}_2$

Синтез и структура. Согласно литературным данным, введение хромофорных π-ненасыщенных со-лигандов, в частности молекул пиридина, в состав комплекса способствует появлению люминесцентных свойств комплексов даже при комнатной температуре. Взаимодействием лигандов **1**, **4**, **7**, **8**, **14** - **17** с CuI в эквимольном соотношении в пиридине были выделены гетеролигандные комплексы **58** – **65** (Схема 6).

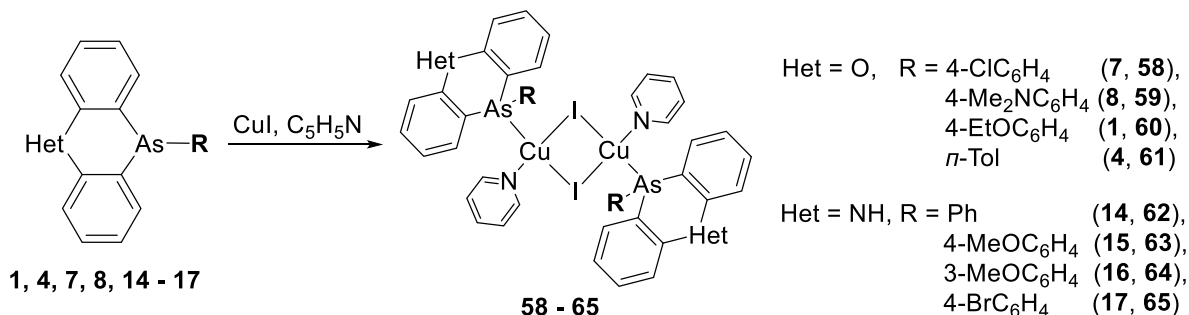


Схема 6. Синтез гетеролигандных комплексов меди (I) состава $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2\text{Py}_2$.

В отличие от комплексов **45** - **54**, соединения **58** - **65** растворимы в большинстве органических растворителей: хлороформ, ацетонитрил, ацетон, хлористый метилен и др. Состав и структура комплексов **58** - **65** установлена на основании данных ФХМА. В отличие от спектров биядерных комплексов **45** – **52**, **55** и **57**, спектры ЯМР ^1H соединений **58** - **65** в CDCl_3 демонстрируют спектральные картины, отличные от спектров свободных лигандов. В частности, *орто*-протоны, соседние с атомом мышьяка, смещены в слабое поле относительно свободных лигандов. Наряду с сигналами протонов арсиновых лигандов в области 7.38 - 8.99 также регистрируются

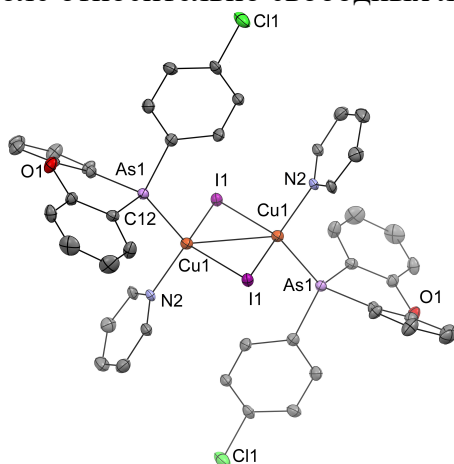


Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса **58**.

четыре дополнительные хорошо разрешенные группы сигналов, которые принадлежат протонам координированного пиридина. Структура **7** представителей этого типа комплексов подтверждена данными РСА (Рисунок 13). Все комплексы имеют центросимметричную димерную структуру, где четырехчленное кольцо Cu_2I_2 имеет плоскую конформацию. Арсиновые и пиридиновые лиганды имеют *транс*-ориентацию относительно плоскости Cu_2I_2 ядра. Арильный заместитель при атоме мышьяка циклических арсиновых лигандов занимает аксиальную позицию относительно плоскости Cu_2I_2 .

Люминесценция. Гетеролигандные комплексы меди(I) состава $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2\text{Py}_2$ обладают люминесценцией в диапазоне максимумов эмиссии 520 - 578 нм с квантовыми выходами до 13%, причем комплексы на основе 10-(арил)феноксарсинов показывают лучшие квантовые выходы по сравнению с комплексами на основе 5,10-дигидрофенарсазинов. Следует отметить, что в спектрах эмиссии комплексов на основе 10-(арил)феноксарсинов (рисунок 14, слева) наблюдается одна полоса эмиссии, а в случае 5,10-дигидрофенарсазинов (рисунок 14, справа) – две полосы эмиссии.

Согласно КХР низкоэнергетическая полоса эмиссии соответствует переходу $^3(\text{X},\text{M})\text{PyCT}$ -типа, а высокоэнергетическая полоса эмиссии обусловлена внутрелигандными переходами.

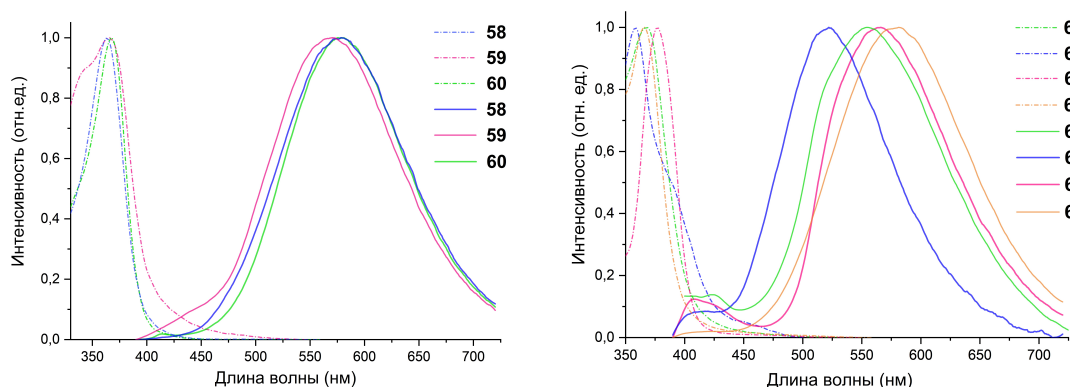


Рисунок 14. Спектры возбуждения и эмиссии комплексов **58 – 60** (слева) и **62 – 65** (справа).

3.3. Тетраядерные комплексы меди(I) состава $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$

Синтез и структура. Известно, что эффективную люминесценцию с интересными фотофизическими свойствами (механо-, термо-, вапохромизм и др.) проявляют кластеры с Cu_4I_4 ядром, поддерживаемым различными органическими лигандами. При взаимодействии циклических арсиновых лигандов **1 - 5**, **11**, **12**, **19** и **20** с иодидом меди в эквимольном соотношении в ацетонитриле были получены тетраядерные комплексы **66 – 70**, **73**, **74** (Схема 7, слева).

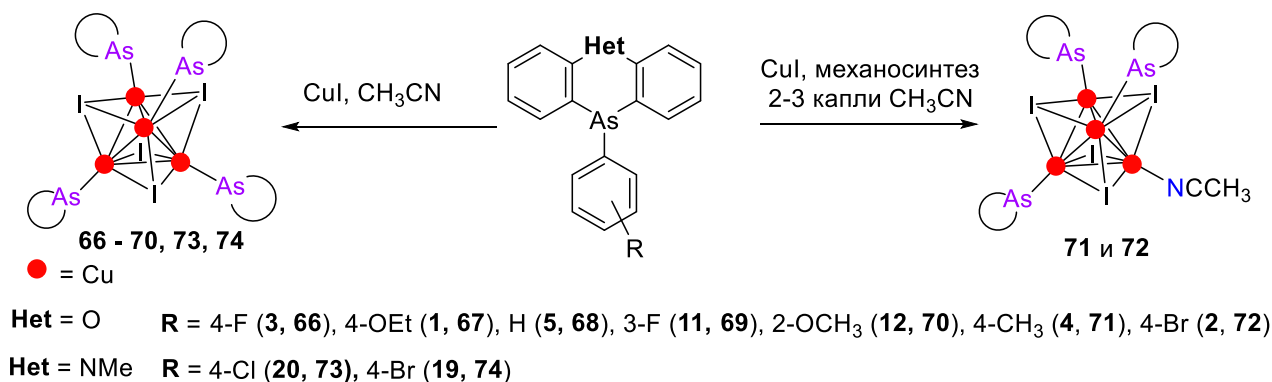


Схема 7. Синтез тетраядерных комплексов меди(I).

Поскольку взаимодействие лигандов **2** и **4** с CuI в ацетонитриле независимо от стехиометрического соотношения приводило исключительно к образованию биядерных комплексов **45** и **46**, для получения желаемых тетраядерных комплексов в этих случаях был применен подход механосинтеза (Схема 7, справа). В результате были получены комплексы **71** и **72**, в которых одно координационное место занимала молекула ацетонитрила. Комплексы **66 – 70**, **73** и **74** нерастворимы в большинстве органических растворителей, за исключением ацетонитрила (при нагревании), ДМФА и ДМСО, а комплекс **72** оказался практически нерастворим. Оказалось, что комплексы на основе феноксарсиновых лигандов значительно менее устойчивы в растворах в ацетонитриле по сравнению с аналогичными комплексами на основе 5,10-дигидрофенарсазинов, и в их спектрах ЯМР ^1H регистрируют сигналы свободного лиганда. Спектры ЯМР ^1H комплексов **73** и **74** на основе 5,10-дигидрофенарсазинов в CD_3CN , наоборот, демонстрируют смещение положения сигналов *орто*-протонов, расположенных вблизи атома мышьяка, в слабые поля по сравнению со свободными лигандами, что подтверждает координацию атома меди по атому мышьяка.

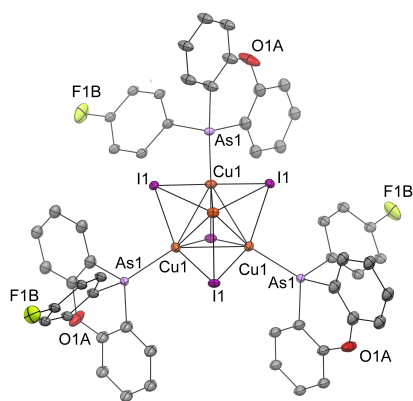


Рисунок 15. Молекулярная структура комплекса **66**. Один и их соответствие молекулярной структуре лиганд не показан.

Люминесценция. Тетраядерные кластерные комплексы **66** – **74** в твердом состоянии обладают фосфоресценцией с микросекундными временами жизни и квантовыми выходами до 25 %, причем более высокие квантовые выходы наблюдаются у комплексов на основе 10-(арил)феноксарсинов (Рисунок 16). Как и в случае биядерных гетеролигандных комплексов **58** - **60**, для комплексов на основе 10-(арил)феноксарсинов **66** – **72** наблюдается одна полоса эмиссии при 514 – 585 нм (Рисунок 16, слева), тогда как для комплексов на основе 5,10-дигидрофенарсазинов наряду с низкоэнергетической полосой наблюдается менее интенсивная высокоэнергетическая полоса при 405 нм, соответствующая внутрилигандным переходам (Рисунок 16, справа).

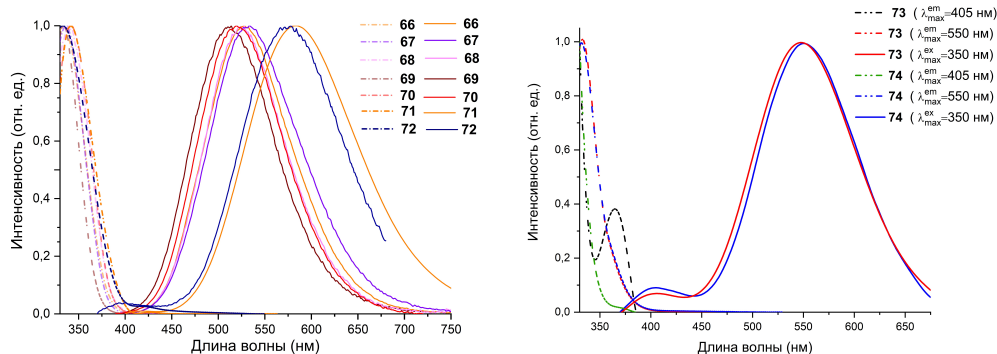


Рисунок 16. Спектры возбуждения и эмиссии комплексов на основе 10-(арил)феноксарсинов (слева) и 5,10-дигидрофенарсазинов (справа).

Замена одного координирующего лиганда на ацетонитрил в комплексах феноксарсинов или замена второго гетероатома с кислорода на азот в трициклическом фрагменте приводит к смещению максимума эмиссии в оранжевую область на 16 – 35 нм (Рисунок 16).

Комплексы **73** и **74** обладают термохромизмом, что визуализируется изменением цвета эмиссии с желтовато-зеленого до желтого, и подтверждено спектрально. При изменении температуры наблюдается перераспределение интенсивности двух полос эмиссии, что приводит к изменению ее цвета.

3.4. Полиядерные комплексы меди(I) на основе пиридилсодержащих арсиновых лигандов

Синтез и структура. В результате взаимодействия иодида меди(I) и соответствующих пиридилсодержащих арсиновых лигандов **21** - **24** в мольном соотношении 1 : 1 в ацетонитриле образовались комплексы **75** – **78**, которые по данным

элементного анализа имели состав $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_2$ (комплексы **76** и **77**) и $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ (комплексы **75** и **78**) (Схема 8).

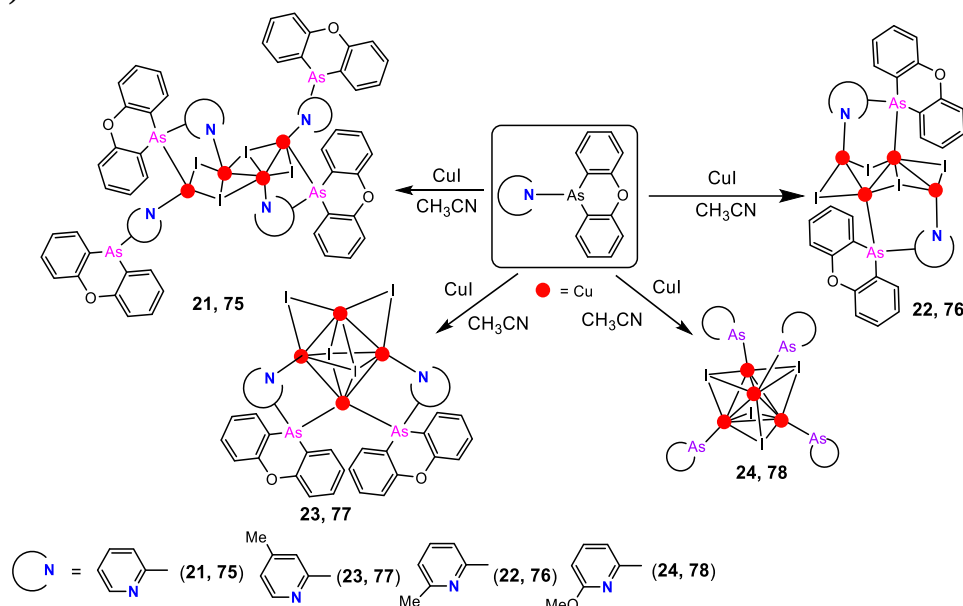


Схема 8. Синтез комплексов меди(I) на основе 10-пиридилзамещенных феноксарсинов.

Состав и структура комплексов **75** - **78** доказаны на основе ФХМА, включая РСА. В ЯМР ^1H спектрах комплексов **75** - **77** наблюдается заметное смещение *орто*-протона бензофрагмента феноксарсина и групп сигналов, относящихся к протонам пиридинного фрагмента, в слабые поля по сравнению со свободным лигандом на 0.02-0.11 м.д, что свидетельствует о As, N-координации арсинового лиганда по атому меди(I).

Следует отметить, что структура комплексов на основе пиридилзамещенных феноксарсинов зависит от размера и положения заместителя в пиридинном фрагменте при атоме мышьяка. Так, согласно данным РСА комплексы **75** и **76** представляют собой открытые ступенчатые структуры, состоящие из зигзагообразно связанных медных центров (Рисунок 17). В случае комплекса **75** на основе незамещенного пиридилфеноксарсинового лиганда **21** два арсиновых лиганда выступают как As,N – мостиковые лиганды, а два реализуют N-монодентатную координацию (Рисунок 17а). Введение метильного заместителя в *орто*-положение к атому азота пиридинного фрагмента (лиганд **22**) препятствует координации еще одного лиганда по атому меди, в результате чего независимо от стехиометрии образуется комплекс **76** состава $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_2$, где две молекулы лиганда координируют атомы меди по принципу «голова к хвосту» (Рисунок 17б). В комплексах **75** и **76** трициклические фрагменты имеют плоскую конформацию.

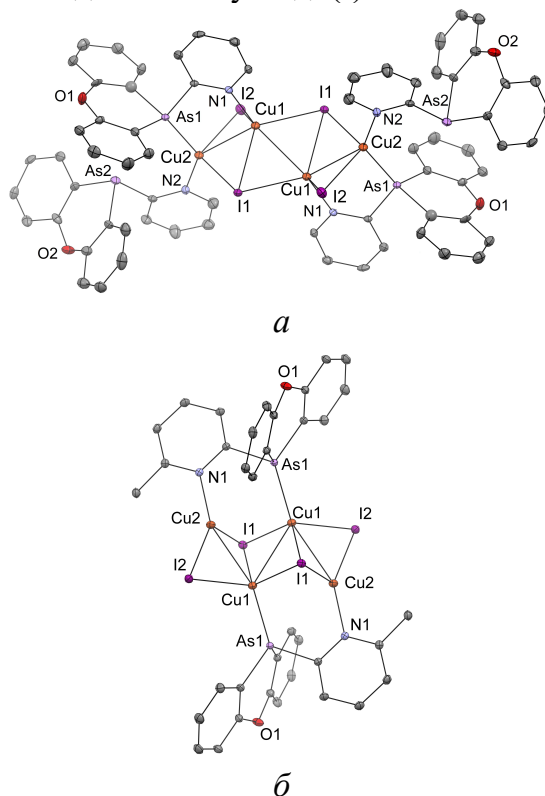
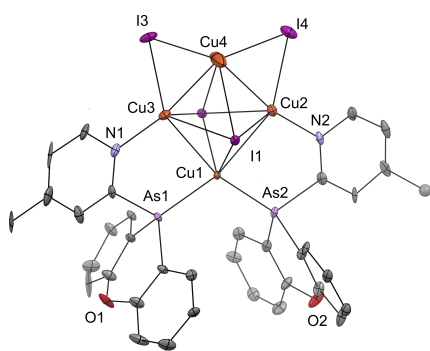
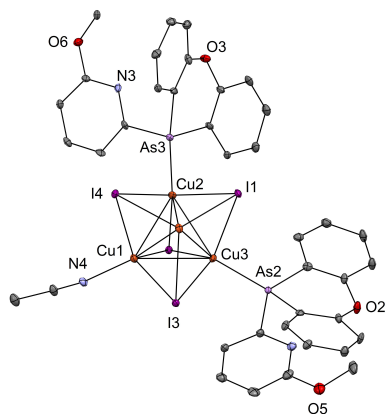


Рисунок 17. Молекулярная структура соединений **75** (а) и **76** (б).



a



б

Рисунок 18. Молекулярная структура соединений **77** (а) и **78** (б). В случае комплекса **78** один лиганд не показан.

Данные порошковой дифракции комплексов **75** - **77** подтвердили гомогенность образцов и их соответствие молекулярной структуре монокристалла комплексов **75** - **77**, соответственно. В случае комплекса **78** наложение экспериментальной и теоретической порошковых дифрактограмм показали отличие между ними. По-видимому, при выращивании монокристаллов один арсиновый лиганд заменяется на одну молекулу ацетонитрила.

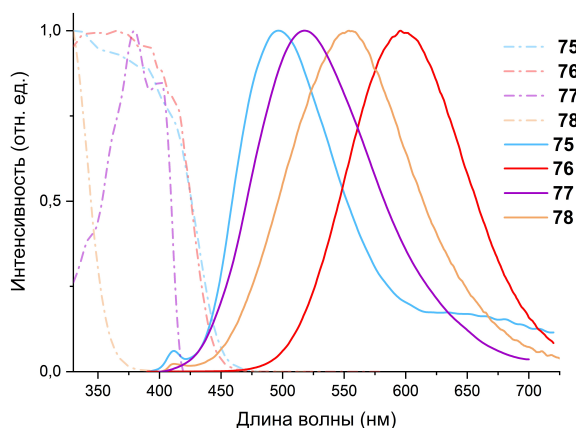


Рисунок 19. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов **75** – **78** при комнатной температуре.

В случае 10-(4-метилпиридин-2-ил)феноксарсина (лиганд **23**) наблюдается необычная впервые обнаруженная геометрия октаэдрического Cu_4I_4 ядра с двумя мостиковыми иодидными и As,N-лигандами по смежным сторонам Cu_4I_4 параллелограмма (Рисунок 18а). Такое взаимное расположение бидентатных лигандов и иодных мостиков является уникальным; как правило, Р,N-бидентатные лиганды и иодные мостики занимают противоположные стороны параллелограмма. Феноксарсиновый фрагмент в комплексе **77** имеет плоскую конформацию, угол между плоскостями бензофрагментов составляет 17.78° и 25.81° .

Комплекс **78** представляет собой классический кубан (Рисунок 18б), где одно координационное место у одного атома меди занимает ацетонитрил, аналогично комплексу **71**. Образование «классического» кубана **78** можно объяснить стерической особенностью используемого лиганда, а именно метоксигруппа, находящаяся в шестом положении пиридинского фрагмента, вероятно, затрудняет доступ к N-донорному центру феноксарсина, поэтому реализуется только As-монодентная координация лиганда по атому меди. В комплексе **78** а все три арсиновых лиганда имеют различную геометрию из-за искажения ядра Cu_4I_4 . Лиганды в **78** имеют более сложную геометрию: угол между плоскостями бензофрагментов составляет от 17.44 до 23.36° .

Люминесценция. Тетраядерные комплексы меди (I) **75** – **78** на основе 10-пиридилсодержащих арсиновых лигандов обладают эмиссией в широком диапазоне максимумов эмиссии от 495 нм до 597 нм (Рисунок 19). Для комплексов **75** и **78**, где Cu_4I_4 ядро поддерживается четырьмя лигандами, регистрируется двухполосная эмиссия: высокоэнергетическая полоса при 411 нм для обоих комплексов, по-видимому, обусловлена внутрелигандными переходами, а низкоэнергетическая полоса 495 нм и 554 нм для комплексов **75** и **78**, соответственно, имеет природу, связанную со структурой ядра.

Комплексы **76** и **77** обладают термохромизмом. При комнатной температуре в спектрах эмиссии комплекса **76** доминирует низкоэнергетическая полоса при 597 нм, тогда как постепенное снижение температуры до 77 К приводит к ее полному исчезновению и появлению новой высокоэнергетической полосы при 455 нм, что сопровождается изменением цвета эмиссии с желтого до голубого (Рисунок 20).

Несколько другой эффект наблюдается для образца комплекса **77** с необычной октаэдрической структурой. При снижении температуры с 293 К до 225 К происходит резкое снижение интенсивности полосы эмиссии с небольшим смещением в синюю область, тогда как при дальнейшем понижении температуры до 77 К интенсивность полосы эмиссии снова значительно увеличивается, а ее максимум смещается в синюю область (Рисунок 21).

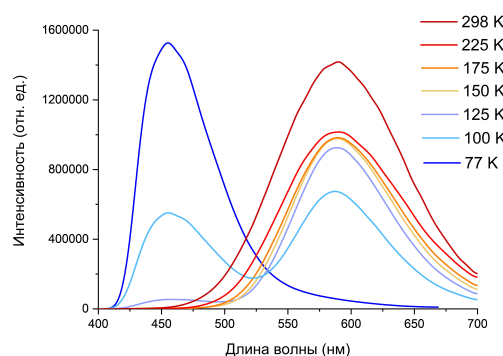


Рисунок 20. Спектр эмиссии комплекса **76** в диапазоне температур от 77 К до 298 К.

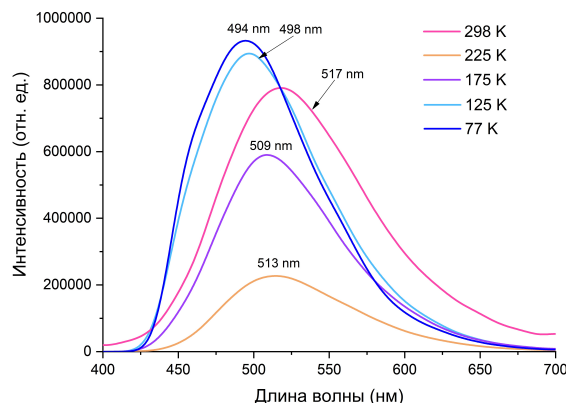


Рисунок 21. Спектр эмиссии комплекса **77** в диапазоне температур от 77 К до 298 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного диссертационного исследования сформулированы следующие **основные результаты и выводы**:

1) Разработаны методы синтеза 10-пиридилзамещенных феноксарсинов, основанные на реакции гетероарилирования соответствующих хлорфеноксарсинов. На основе анализа полученных спектральных и структурных данных широкого ряда феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов выявлены характеристические спектральные признаки и структурные особенности. Показано, что феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины имеют средний объем с рассчитанным углом Толмана 131 - 151°.

2) Синтезирован широкий ряд моно-, би- и тетраядерных комплексов, а также 1D координационных полимеров на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с d¹⁰ ионами металлов подгруппы меди (Cu(I), Ag(I), Au(I)) и установлена их структура. Установлено, что в комплексообразовании феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины независимо от природы гетероатома в цикле и заместителей ведут себя как As-монодентатные лиганды. Исключение составляют 10-пиридилзамещенные феноксарсины, которые при комплексообразовании с ионами серебра и меди преимущественно выступают как As,N-бидентатные мостиковые лиганды, а также реализуют As- или N-монодентатную координацию.

3) Показано, что 10-(арил)феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины как лиганды небольшого объема с хлоридом золота(I) образуют димерные комплексы (LAuCl)₂ за счет ауофильного взаимодействия, а с солями серебра - мооядерные комплексы с координацией четырех As,O- или As,N-лигандов. В отличие от As,N-лигандов, As,O-

лиганды в зависимости от соотношения реагентов, растворителя и природы противоиона используемой соли серебра образуют комплексы разного состава и строения, включая 1D координационный полимер $(L_2AgONO_2)_n$. 10-Пиридилзамещенные феноксарсины образуют биядерные комплексы с практически плоским восьмичленным металлоциклом, сформированным двумя лигандами, связывающими два атома серебра по мостиковому типу "голова к хвосту", а благодаря близкому расположению донорных центров, между последними реализуется аргентофильное взаимодействие.

4) Взаимодействие феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с иодидом меди в зависимости от условий проведения синтеза (в растворе или механосинтезом), природы растворителя (координирующий или некоординирующий), наличия пиридилного заместителя дает комплексы с циклическим Cu_2I_2 ядром (с конформацией "бабочка" или плоский ромб), "открытым" зигзагообразным Cu_2I_2 ядром (полиядерный 1D координационный полимер) и Cu_4I_4 ядром (кубановым или лестничным). Впервые обнаружена новая изомерная форма октаэдрического Cu_4I_4 ядра, поддерживаемого бидентатным As, N_{py} лигандом.

5) Установлено, что эмиссионные свойства как самих феноксарсинов и, так и соответствующих им комплексов заметно отличаются. Феноксарсины и их биядерные гомолептические комплексы меди, мооядерные комплексы серебра и биядерные комплексы золота не обладают визуальной эмиссией. 5,10-Дигидрофенарсазины демонстрируют двухполосную эмиссию, визуализирующуюся зеленым цветом, как и эмиссия их комплексов золота и серебра.

6) Хромофорные со-лиганды или внутрелигандные хромофорные заместители, координирующие ион меди(I), а также кластерная структура комплекса улучшают люминесцентные свойства комплексов серебра и меди на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов. Квантовые выходы эмиссии биядерных комплексов типа $Cu_2I_2Py_2L_2$ и тетраядерных комплексов типа $Cu_4I_4L_4$ и $Cu_4I_4L_3L'$ ($L' =$ ацетонитрил) на основе феноксарсинов демонстрируют фосфоресценцию с хорошими для данного класса соединений квантовыми выходами до 25 %. Для 5,10-дигидрофенарсазиновых и метилпиридилсодержащих феноксарсиновых комплексов, имеющих Cu_4I_4 ядра, выявлена температурная зависимость люминесценции, достигающая разницы в максимуме эмиссии 142 нм.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Результаты диссертационной работы являются фундаментальной основой для проведения дальнейших исследований с целью получения люминесцентных комплексов на основе циклических арсиновых лигандов с заданными характеристиками за счет вариации заместителей как в трициклическом остове, так и при гетероатомах. Обнаруженные термохромные свойства комплексов меди и серебра в дальнейшем могут стать основой для конструирования новых люминесцентных материалов и сенсоров. Отдельно хочется выделить обнаруженные люминесцентные свойства 5,10-дигидрофенарсазинов, являющихся триплетными люминофорами, что делает их прекрасными кандидатами для модификации с целью последующего использования в OLED устройствах.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Sattarova L., Wittmann T., **Galimova M.**, Musin R., Musina E., Karasik A., Sinyashin O. 10-(Aryl)phenoxarsines as ligands for design of polynuclear Cu(I) complexes // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – **2016**. – V. 191 (11 -12). P. 1587 – 1588.

2. Musina E., **Galimova M.**, Musin R., Dobrynin A., Gubaidullin A., Litvinov I., Karasik A., Sinyashin O. A Series of Cu₂I₂ Complexes of 10-(Aryl)phenoxarsines: Synthesis and Structural Diversity // *ChemistrySelect.* – **2017.** – Vol. 2 (35). – P. 11755 –11761.
3. **Galimova M.**, Dobrynin A., Musina E., Musin R., Garieva F., Karasik A. Synthesis of Cu(I) complexes of 10-(*m*-(R)-phenyl)phenoxarsines // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* – **2019.** – Vol. 194 (4-6). – P. 480 – 481
4. **Galimova M.**, Zueva E., Dobrynin A., Samigullina A., Musin R., Musina E., Karasik A. Cu₄I₄-cubane clusters based on 10-(aryl)phenoxarsines and their luminescence // *Dalton Transactions.* – **2020.** – Vol. 49 (2). – P. 482 – 491.
5. Добрынин А., **Галимова М.**, Мусина Э., Мингалеева С., Карасик А. Структурные особенности биядерных комплексов меди (I) с 10-*м*-(арил)феноксарсинами // *Журнал структурной химии.* - **2020.** – Т. 61 (12). - С. 2039 –2044.
6. **Galimova M.**, Zueva E., Dobrynin A., Kolesnikov I., Musin R., Musina E., Karasik A. Luminescent Cu₄I₄-cubane clusters based on *N*-methyl-5,10-dihydrophenarsazines // *Dalton Transactions.* – **2021.** – Vol. 50 (38). – P. 13421–13429.

Тезисы докладов:

7. **Галимова М.**, Мусина Э., Мусин Р., Добрынин А., Карасик А., Синяшин О. Синтез и фотофизические свойства Cu₄I₄-комплексов с 10-арилфеноксарсинами // *XX всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии.* Казань, Россия. **2017.** Тезисы докладов. - С. 116.
8. **Galimova M.**, Musina E., Musin R., Dobrynin A., Karasik A., Sinyashin O. Synthesis of Luminescent Cu₄I₄ – Complexes With 10-(Aryl)Phenoxarsines // *XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии IV. Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений».* г. Нижний Новгород, Россия. **2017.** Тезисы докладов. - Р30.
9. **Галимова М.Ф.**, Мусина Э.И., Мусин Р.Р., Добрынин А.Б., Карасик А.А. Биядерные и тетраядерные комплексы иодида меди с 10-арилфеноксарсинами // *Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова.* г. Казань, Россия. **2018.** Тезисы докладов. - С. 78.
10. **Galimova M.**, Musina E., Dobrynin A., Musin R., Karasik A. Diversity of Ag (I) complexes with 10-(aryl)phenoxarsines // *5th Euchems Inorganic Chemistry Conference (EICC-5).* Moscow, Russia. **2019.** Book of abstracts. - P. 223.
11. **Galimova M.**, Dobrynin A., Musina E., Musin R., Garieva F., Karasik A. Synthesis of luminescent Cu₄I₄-complexes with *N*-alkyl-10-(aryl)phenarsazines // *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry.* Saint-Petersburg, Russia. **2019.** Book of abstracts. - P. 352.
12. **Галимова М.**, Зуева Е., Добрынин А., Мусина Э., Карасик А. Конструирование люминесцентных комплексов переходных металлов подгруппы меди с феноксарсиновыми лигандами // *X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии.* г. Москва, Россия. **2020.** Тезисы докладов. - С. 182 –183
13. **Галимова М.Ф.**, Бегалиев Т.А., Зуева Е.М., Добрынин А.Б., Мусин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди(I) на основе 10-арил-5,10-дигидрофенарсазинов с пиридилным со-лигандом // *II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН.* г. Казань, Россия. **2020.** Тезисы докладов. - С. 86.