

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

На правах рукописи

Даянова Ирина Ришатовна

Люминесцентные комплексы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с переходными металлами подгруппы меди

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

доцент

Мусина Эльвира Ильгизовна

Казань – 2021

Оглавление

Введение	3
1. Литературный обзор. Синтез, структура, люминесцентные свойства комплексов Cu (I) и Au (I) с полидентатными лигандами, содержащими атомы азота и (или) фосфора	9
1.1. Комплексы меди (I) с би- и тридентатными P,P-, P,N-, P,P,N- лигандами	9
1.1.1. Моноядерные комплексы Cu (I)	11
1.1.2. Биядерные комплексы Cu (I).....	21
1.1.3. Кластеры Cu (I).....	41
1.1.3.1. Трехъядерные комплексы Cu (I)	41
1.1.3.2. Четырехъядерные комплексы Cu (I).....	44
1.2. Комплексы золота (I) с би- и тридентатными P,P-, P,N-, P,P,N- лигандами	48
1.2.1. Моноядерные комплексы Au (I)	48
1.2.2. Биядерные комплексы Au (I)	54
1.2.3. Полиядерные комплексы Au (I).....	60
2. Обсуждение результатов. Синтез и структура новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов и их люминесцентных комплексов Cu (I) и Au (I)	65
2.1. Получение 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с пиридилэтильными и тиенилэтильными заместителями у атомов фосфора, изучение их структурных особенностей	65
2.2. Синтез комплексов Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов .	76
2.3. Люминесцентные свойства комплексов Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов	84
2.4. Синтез комплексов Cu (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов .	92
2.5. Синтез гетерометаллических Au (I) / Cu (I) комплексов на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов.....	107
2.6. Люминесцентные свойства комплексов Cu (I) и гетерометаллических комплексов Au (I) / Cu (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами.....	109
Экспериментальная часть	126
Заключение.....	148
Результаты и выводы	150
Список сокращений.....	152
Список литературы.....	153
Приложение.....	173

Введение

Актуальность работы

Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов, содержащих органические лиганды, является актуальной задачей современной химии, решение которой может привести к созданию практически значимых объектов и материалов в области фотохимии, органической оптоэлектроники, включая дизайн органических свето-эмиссионных устройств (OLED) и люминесцентных сенсоров технологического или биомедицинского применения [1–8]. Энергия и геометрия возбужденных состояний в таких системах зависят от металлического центра комплекса и органических лигандов, и, таким образом, именно эти центры влияют на фотофизические свойства (такие как длина волны излучения, время жизни и интенсивность люминесценции) [3,9,10]. Влияя на электронную структуру комплексов (например, вводя различные заместители к органическим фрагментам комплекса или различные со-лиганды), возможно модифицировать их люминесцентные параметры для конкретных применений [3,9,11].

Среди переходных металлов в настоящее время большое внимание привлекают недорогие доступные ионы меди и золота с d^{10} конфигурацией. Комплексы меди (I) и золота (I) демонстрируют уникальные фотофизические свойства, а именно интенсивную люминесценцию и способность проявлять люминесцентный отклик на внешние факторы, в частности, благодаря лабильным металл-металл связям, ответственным за металлофильные взаимодействия. Для таких комплексов люминесценция обуславливается, как правило, переходами с переносом заряда с металла на лиганд, либо металл-центрированными переходами, что определяет влияние этих центров на эмиссионные свойства [12–15]. Для реализации люминесценции моно- и полиядерных комплексов меди и золота часто используются моно- и бисфосфины, несущие в своей структуре непредельные ароматические или гетероароматические хромофорные фрагменты. Для наиболее эффективной передачи энергии от ароматического фрагмента на металлическое ядро комплекса используются P,N-лиганды (где N – донорный центр гетероароматического фрагмента), в которых атомы азота координируются к катионам переходных металлов [16–18].

Как правило, для формирования люминесцентных комплексов меди (I) и золота (I) в качестве лигандов используются фосфины с достаточно гибкой структурой, что позволяет им подстраиваться под структуру формирующегося ядра комплекса. Использование структурно-жестких би- и полидентатных лигандов либо лигандов с ограниченной подвижностью, которые сами способны задавать структуру ядра комплекса, редко встречается в литературе.

В качестве структурно-жестких лигандов в данной работе предлагаются среднециклические дифосфины - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, несущие гетероароматические пиридилэтильные и тиенилэтильные группы у атомов фосфора. Наличие двух атомов фосфора, включенных в достаточно конформационно-жесткую циклическую систему, предполагает формирование биядерных комплексов с определенным расположением металлоцентров. В то же время, в этих лигандах соблюдается баланс между конформационной жесткостью и подвижностью, что в соответствующих условиях может повлиять на реализацию металлофильных взаимодействий между металлоцентрами. Введение в структуру 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов гетероароматических фрагментов, способных координировать ионы металла, способствует расширению возможных структур металлокомплексов, обладающих практически значимыми люминесцентными свойствами. Несомненным преимуществом для этого класса лигандов является доступный метод синтеза, позволяющий легко варьировать различные заместители при гетероатомах, тем самым настраивая люминесцентные свойства.

Целью работы является синтез люминесцентных комплексов Cu (I) и Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с гетероарилэтильными заместителями при атомах фосфора.

Задачи:

1. Разработка методов синтеза новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих пиридилэтильные и тиенилэтильные заместители при атомах фосфора, и арильные или бензильные заместители при атомах азота.
2. Установление структур 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

3. Исследование координационных свойств полученных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов по отношению к ионам Au (I) и Cu (I).
4. Установление структур комплексов Au (I) и Cu (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.
5. Исследование фотофизических свойств комплексов Au (I) и Cu (I), регистрация спектров поглощения, возбуждения, эмиссии и определение времен жизни люминесценции и квантовых выходов.
6. Выявление закономерностей структура – свойство для полученных соединений.

Научная новизна

Впервые синтезированы новые 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, содержащие 2-(пиридин-2'-ил)этильные и 2-(тиофен-2'-ил)этильные заместители при атомах фосфора. Впервые выявлены и проанализированы структурные отличия N,N-диарил- и N,N-добензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, определяющие их координационные свойства по отношению к ионам меди (I) и золота (I).

Впервые синтезированы люминесцентные нейтральные и катионные биядерные комплексы золота (I) с P-пиридилэтил- и P-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, координирующими ионы золота по мостиковому μ^2 -P-типу. Указанные комплексы люминесцируют в области 435-573 нм, при этом для комплексов с N-арильными заместителями полоса эмиссии располагается в более длинноволновой области по сравнению с аналогичными комплексами с N-бензильными заместителями. Выявлен отклик люминесценции нейтральных комплексов состава $L(AuCl)_2$ ($L = 1,5$ -ди(*n*-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) на молекулы растворителя, обусловленный особенностями строения комплексов.

Впервые синтезированы люминесцентные моно- и полиядерные комплексы меди (I) с P-пиридилэтил- и P-тиенилэтилсодержащими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами. Лиганды, содержащие тиофенильные заместители при атомах фосфора, образуют только моноядерные комплексы с P,P-хелатной координацией дифосфинового лиганда. Лиганды, содержащие

пиридилльные группы, обладают значительно более широкими координационными возможностями, и способны стабилизировать полиядерное ядро комплекса за счет вовлечения в координацию атомов азота периферийных пиридилльных заместителей. Полученные комплексы меди (I) проявляют люминесценцию в синей и зеленой области спектра при 410-570 нм. Люминесценция обусловлена электронными переходами с переносом заряда с металла на лиганд.

Показана способность катионных и нейтральных комплексов состава $L_2M_2X_2$ (где $M = Cu, Au$; $X = Cl, I$) на основе Р-пиридилсодержащих лигандов выступать в качестве металлолигандов для синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов с двумя MSu_2I_3 ядрами, структура которых обнаружена впервые. Гексаядерные комплексы меди (I) проявляют люминесценцию в области 462-528 нм. Для гексаядерных комплексов меди (I) на основе 1,5-бис(арил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов обнаружен переход из одной кристаллической фазы в другую, связанный с потерей молекул растворителя, ведущий к изменению люминесценции. Наблюдаемое термически зависимое перераспределение двух полос эмиссии с максимумами при 465-466 и 610-615 нм является причиной белой люминесценции при комнатной температуре.

Практическая значимость работы

Разработаны методы синтеза новых циклических би- и тетраденатных бисфосфиновых лигандов и их моно- и полиядерных комплексов с металлами подгруппы меди. Синтезированные комплексы являются эмиттерами в синем и зеленом диапазоне видимого света. Показаны перспективы использования биядерных комплексов золота (I) состава $L(AuCl)_2$ ($L = 1,5$ -ди(*n*-толил)-3,7-бис(пиридин-2-илэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) в качестве люминесцентных сенсоров на молекулы растворителей. Полиядерные комплексы меди (I), проявляющие двухполосную эмиссию, которая визуализируется белым цветом, и является температурно-чувствительной благодаря нелинейному изменению интенсивности двух полос эмиссии, могут быть использованы в качестве молекулярных термометров.

Положения, выносимые на защиту

Синтез и установление структуры новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих пиридилэтильные и тиенилэтильные заместители при атомах фосфора, и арильные или бензильные заместители при атомах азота.

Синтез, установление структуры и люминесцентные свойства биядерных нейтральных и катионных комплексов золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, содержащими пиридилэтильные и тиенилэтильные заместители при атомах фосфора, и арильные или бензильные заместители при атомах азота. Структурные особенности нейтральных биядерных комплексов золота (I), определяющие люминесцентный отклик на молекулы растворителей.

Синтез, установление структуры и люминесцентные свойства моно- и полиядерных комплексов меди (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, содержащими пиридилэтильные и тиенилэтильные заместители при атомах фосфора, и арильные или бензильные заместители при атомах азота. Выявление роли донорных центров периферийных гетероароматических заместителей на структуру и фотофизические свойства комплексов.

Синтез и строение гексаядерных гомо- и гетерометаллических комплексов Cu (I) и Au (I) / Cu (I), содержащих трехъядерное метал-галогенидное ядро строения $CuICu_2I_2$ или $AuICu_2I_2$ на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора. Люминесцентные свойства комплексов и интерпретация двухполосной эмиссии гомометаллических гексаядерных комплексов меди (I).

Апробация работы

Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Казанского научного центра Российской академии наук (2019-2020гг.), II международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Materials and technologies of the XXI century» (Казань, Россия, 2017г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019г.), Международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород, Россия, 2019г.), X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2020г.), XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва,

Россия, 2021г.), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург, Россия, 2021г.).

Публикации

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

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 173 страницах, состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Работа содержит 16 таблиц, 11 схем и 41 рисунок. Библиографический список насчитывает 150 ссылок.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (1.4.8. Химия элементоорганических соединений) по ряду пунктов: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств 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» по теме «Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов для нано- и биотехнологий, элементной базы наноэлектроники и оптоэлектроники, устройств преобразования и хранения энергии. Диагностика дисперсных систем, наночастиц и материалов, включая наноматериалы» номер госрегистрации ААААА18-118041760011-2. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 19-43-04119), Erasmus + Mobility, а также совместной программы Министерства образования РТ и DAAD – гранта для молодых ученых и аспирантов «Евгений Завойский».

1. Литературный обзор. Синтез, структура, люминесцентные свойства комплексов Cu (I) и Au (I) с полидентатными лигандами, содержащими атомы азота и (или) фосфора

Глава 1 рассматривает люминесцентные комплексы меди (I) и золота (I) с полидентатными фосфиновыми или полифосфиновыми лигандами, их структурные особенности и фотофизические свойства.

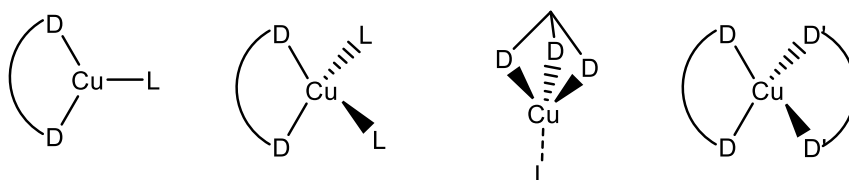
В последние годы большой интерес исследователей прикован к поиску новых люминесцентных систем на основе недорогих переходных металлов, в частности, имеющих d^{10} конфигурацию центрального иона. Лиганды в этих комплексах выполняют двойную роль. Во-первых, они формируют структуру комплекса, а во-вторых, участвуют в формировании граничных орбиталей, ответственных за реализацию люминесцентных свойств. Люминесцентные свойства этих комплексов обусловлены, как правило, MLCT, (M+X)LCT (metal to ligand charge transfer (перенос заряда с металла на лиганд) и metal to halogen to ligand charge transfer (смешанный перенос заряда с металла и галогена на лиганд), соответственно) переходами и CC (cluster centered (кластер-центрированными)) переходами, которые возникают вследствие склонности ионов этих металлов к образованию кластеров. Наиболее популярными лигандами в конструировании комплексов с переходными металлами подгруппы меди являются лиганды, несущие «мягкие» донорные центры: N, S, P – лиганды, при этом дентатность лиганда может быть различной. Особую роль среди них занимают фосфиновые лиганды, образующие достаточно устойчивые комплексы с ионами Cu (I) и Au (I). В данной главе будут рассмотрены как различные полифосфиновые лиганды, так и различные P,N-фосфиновые лиганды, содержащие N-гетероциклический ароматический фрагмент в качестве N-донорного центра, что связано с хорошей стабилизацией ими полиядерных систем, а наличие связи N-Cu (то есть прямой координации N-гетероцикла к ядру комплекса) приводит к эффективному переносу заряда при возбуждении.

1.1. Комплексы меди (I) с би- и тридентатными P,P-, P,N-, P,P,N- лигандами

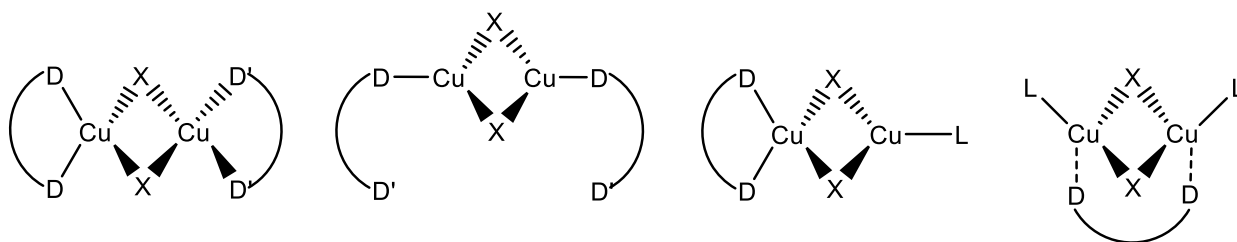
Комплексы меди (I) с фосфиновыми лигандами демонстрируют широкое разнообразие моно- и полиядерных структур, которые формируются в зависимости

от стехиометрического соотношения исходных реагентов с учетом дентатности и координирующей способности лигандов и со-лигандов, в том числе органических со-лигандов. Для катиона меди (I) характерны координационные числа 3 и 4, с соответствующей тригональной, и тетраэдрической, и значительно реже, плоскоквадратной, геометрией лигандного окружения (Рисунок 1).

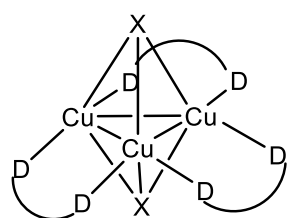
Моноядерные (Тип I)



Биядерные (Тип II)



Трехъядерные (Тип III)



Четырехъядерные (Тип IV)

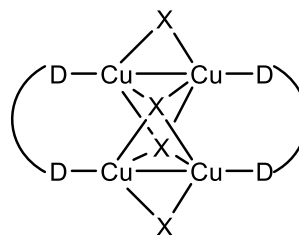


Рисунок 1.

Как правило, с би- и тридентатными фосфиновыми лигандами производные меди (I) в эквимольном соотношении или небольшом избытке лигандов образуют моноядерные гомо- или гетеролептические комплексы (тип I, Рисунок 1). При этом, би- или тридентатный лиганд практически всегда выступает в качестве хелатирующего, достройка координационной сферы иона меди осуществляется либо молекулой бидентатного лиганда, либо со-лигандами, в качестве которых могут выступать галогенид-иоды или молекулы координирующего растворителя. В то же

время хорошо известно, что для галогенидов меди (I) характерно образование полиядерных комплексов за счет связывания двух или более катионов меди (I) мостиковыми галогенид анионами. Поэтому изменение стехиометрии реакции в сторону увеличения галогенида меди (I) обычно приводит к образованию полиядерных комплексов (типы II – IV) (Рисунок 1).

С фосфиновыми бидентатными лигандами образуются биядерные комплексы с планарным или ромбоидным Cu_2X_2 ядром, при этом возможна как хелатная, так и мостиковая координация бидентатного лиганда (тип II), или тетраядерные комплексы с октаэдрическим Cu_4X_4 ядром (тип IV). Также в литературе встречаются единичные примеры комплексов с трехъядерным медь-галогенидным ядром (тип III, Рисунок 1)

1.1.1. Моноядерные комплексы Cu (I)

Моноядерные хелатные комплексы меди (I) **1** и **2** с 1,2-бис[дифенилфосфино]бензолом (DPPB) были получены на основе производных меди как с координирующим (иодид), так и с некоординирующим (гексафторофосфат) ионами [19]. Моноядерный комплекс **1** был получен взаимодействием двух эквивалентов трифенилфосфина с $[\text{CuI}(\text{DPPB})]_2$ в толуоле [19]. Комплекс **2** был получен взаимодействием двух эквивалентов DPPB с одним эквивалентом $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ в толуоле [20] (Рисунок 2).

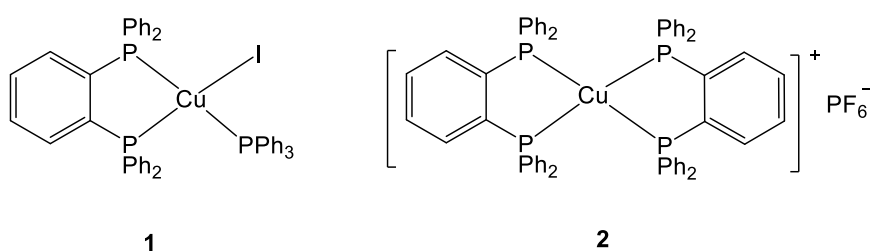


Рисунок 2.

Медь (I) в комплексе **1** имеет сильно искаженную тетраэдрическую геометрию. В частности, угол P-Cu-P, равный 88.2° , в значительной степени отличается от обычного значения для тетраэдрической геометрии из-за малого угла захвата лиганда DPPB.

Комплекс **1** в твердом состоянии проявляет интенсивную люминесценцию в сине-зеленой области спектра в диапазоне температур от 77К (максимум эмиссии

$\lambda_{em} = 503$ нм) до 298К ($\lambda_{em} = 492$ нм) с временами жизни в микросекундном диапазоне. Комплекс **2**, не имеющий галогенидный лиганд, при комнатной температуре дает спектр, аналогичный спектру люминесценции комплекса **1**. Люминесценция обусловлена 3MLCT переходами с вкладом $XLCT$ в случае комплекса **1** с иодидным со-лигандом.

Одним из подходов к конструированию люминесцентных комплексов меди является введение сильного хромофорного со-лиганда к металлуцентру. В частности, такими лигандами могут быть различные моно- и бидентатные N-гетероциклические со-лиганды. Комплексы меди (I) **3-10**, содержащие 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (DPPP) или DPPB в качестве дифосфинового хелатирующего лиганда и замещенные фенантролины - 4,7-дифенил-1,10-фенантролин или 2,9-диметил-1,10-фенантролин в качестве N,N-хелатирующего лиганда были получены по схеме 1 [21].

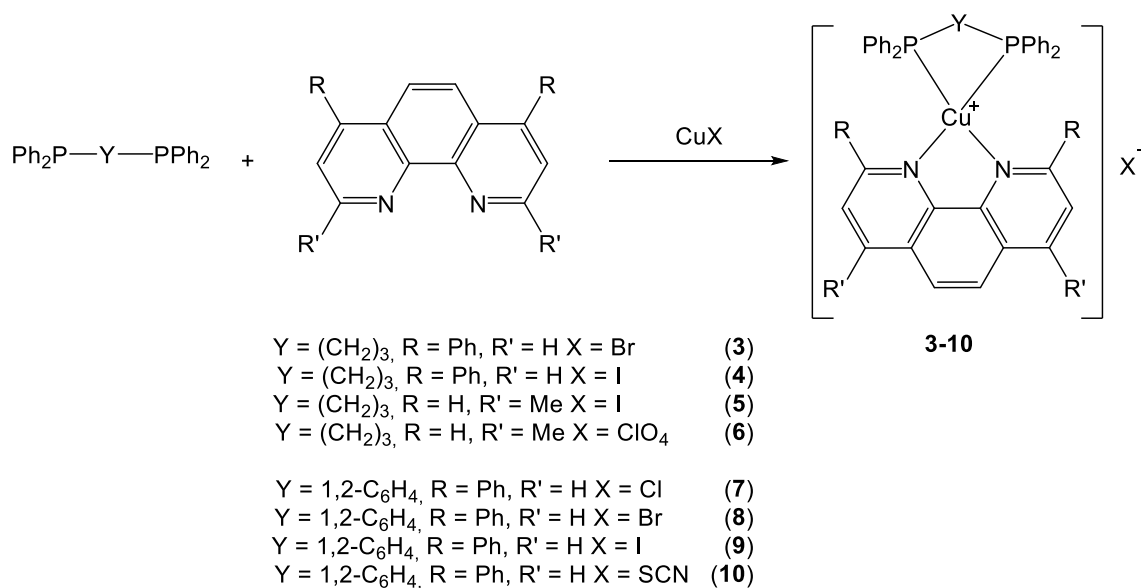


Схема 1.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов показывает, что комплексы **3-10** являются мооядерными с близкой структурой [21]. В комплексах **3-10** ионы Cu (I) имеют искаженную тетраэдрическую геометрию, а дииминовые и дифосфиновые лиганды выступают в качестве хелатирующих. Длины связей Cu-N и Cu-P находятся в диапазоне от 2.02 до 2.12 Å и от 2.21 до 2.28 Å соответственно, что является обычным для комплексов меди (I), содержащих дииминовые и дифосфиновые лиганды [21–23].

Углы N-Cu-N и P-Cu-P составляют от 80° до 82° и от 91° до 105°, соответственно. В работе [24] были рассчитаны углы захвата в комплексах меди (I) для различных дифосфинов в зависимости от дииминного лиганда, и было показано, угол захвата P-Cu-P остается неизменным независимо от со-лиганда [21].

Комплексы **3-10** демонстрируют поглощение около 280 нм и 410 нм, а интенсивное излучение в твердом состоянии в диапазоне 520–620 нм с временами жизни в микросекундном диапазоне, что указывает на фосфоресценцию (Таблица 1).

Таблица 1. Максимумы длин волн эмиссии комплексов **3-10**.

№	Y	R	R'	X	λ_{max} , нм
3	(CH ₂) ₃	Ph	H	Br	605
4	(CH ₂) ₃	Ph	H	I	615
5	(CH ₂) ₃	H	Me	I	529
6	(CH ₂) ₃	H	Me	ClO ₄	542
7	1,2-C ₆ H ₄	Ph	H	Cl	610
8	1,2-C ₆ H ₄	Ph	H	Br	610
9	1,2-C ₆ H ₄	Ph	H	I	602
10	1,2-C ₆ H ₄	Ph	H	SCN	598

Согласно TD-DFT расчетам люминесценция имеет ³MLCT природу [21]. Все комплексы, за исключением **5** и **6**, имеют оранжевую или красную эмиссию. Это дополнительно подтверждает, что НСМО этих комплексов в основном локализируются в дииминовых лигандах. Интересно отметить, что комплексы **4** и **5**, имеющие разные дииминные и одинаковые фосфиновые лиганды и анионы, значительно отличаются по фотофизическим свойствам. Введение фенильной группы в положения 4,7-фенантролина снижает энергию НСМО, приводя к меньшей разнице ВЗМО-НСМО. Анализируя положения полосы эмиссии соединений с разными анионами, можно отметить, что последние оказывают значительное влияние на длину волны эмиссии. В частности, полоса эмиссии комплекса **5** с иодид-анионом смещена в коротковолновую область на 13 нм по сравнению с комплексом **6** с хлорат-анионом. Кроме того, наблюдается разница между максимумами эмиссии комплексов **7-10**, достигающая 12 нм.

Значительное увеличение угла захвата дифосфинового лиганда в случае использования POP (POP = (2,2'-(бис(дифенилфосфино)фениловый эфир)) в

реакции с тетрафторборатом меди приводит к тому, что только один лиганд POP ведет себя как хелатирующая единица, и только один атом фосфора второго POP-лиганда координируется с ионом меди. Другой атом фосфора последнего лиганда расположен на несвязывающем расстоянии от металлического центра ($\text{Cu}\dots\text{P}$ 3.96 Å). В результате медный центр принимает тригональную координационную геометрию (Схема 2) [25].

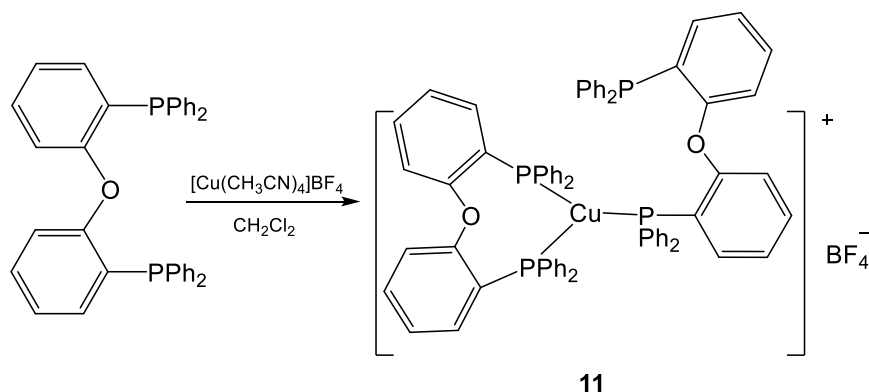


Схема 2.

Комплекс **11** в твердом состоянии демонстрирует интенсивную синюю фотолюминесценцию с $\lambda_{\text{em}} = 469$ нм с временем жизни в микросекундном диапазоне, обусловленную лиганд - центрированными переходами [25].

При взаимодействии CuI с одним эквивалентом POP и аминзамещенными пиридинами с были получены комплексы $[\text{CuI}(\text{POP})(4\text{-NH}_2\text{py})]$ (**12**) (4-NH₂py = 4-(амино)пиридин) и $[\text{CuI}(\text{POP})(4\text{-NMe}_2\text{py})] \cdot 0,5(\text{Et}_2\text{O})$ (**13**), (4-NMe₂py = 4-(диметиламино) пиридин) (Рисунок 3) [9].

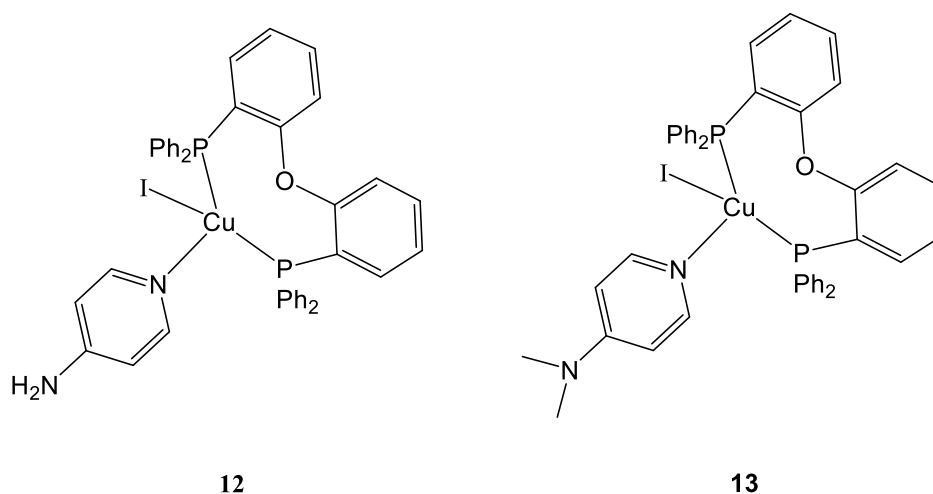


Рисунок 3.

Структурные исследования показывают, что ион меди в каждом из этих комплексов имеет тетраэдрическую геометрию лигандного окружения, формируемую двумя атомами фосфора бис-фосфинового лиганда, атомом азота пиридинового фрагмента и атомом иода [9]. Комплексы проявляют голубую термоактивированную замедленную флуоресценцию ($\lambda_{em} = 464$ (**12**) и 448 нм (**13**)) в твердом состоянии при комнатной температуре с умеренными квантовыми выходами (25 и 20% для **12** и **13**, соответственно), и временами жизни эмиссии в микросекундном диапазоне. При понижении температуры до 77К наблюдается небольшое смещение максимумов эмиссии: $\lambda_{em} = 472$ (**12**) и 465 нм (**13**). Люминесценция при комнатной температуре обусловлена $^1(M+X)LCT$ переходами, в то время как, при 77К люминесценция носит $^3(M+X)LCT$ характер [9].

В работах [26,27] были синтезированы нейтральные и катионные комплексы меди (I), содержащие наряду с различными бис-фосфиновыми лигандами с большим углом захвата, аналогичными POP, бидентатный 5-(2-пиридил)тетразолат (Рисунок 4).

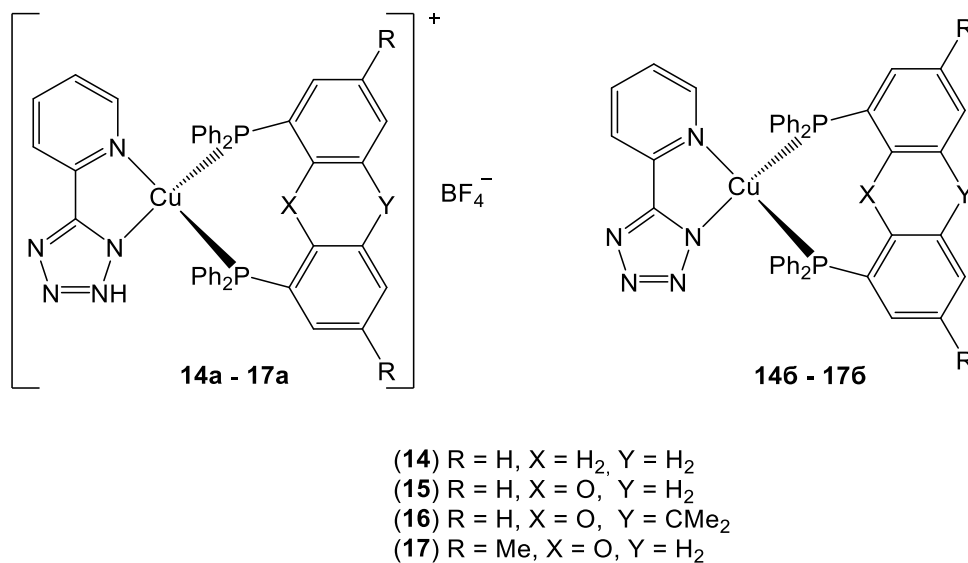


Рисунок 4.

Катионные комплексы **14a-17a** были синтезированы из соответствующих лигандов и $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$. Нейтральные комплексы **146-176** были получены депротонированием тетразольных фрагментов катионных комплексов гидроксидом калия в сухом метаноле (Рисунок 4).

Кристаллические структуры комплексов с двумя трифенилфосфиновыми лигандами **14a** и **146** демонстрируют тетраэдрическую геометрию, типичную для

моноядерных комплексов Cu (I) [28]. Сравнение нейтральных и катионных частиц показывает несколько различий, которые возникают из-за потери протона и протонирования: расстояния Cu...N в нейтральных комплексах короче, чем в катионных, что можно объяснить более сильной координацией депротонированного лиганда N⁺N к металлоцентру. Вместе с укорочением связей Cu-N происходит уменьшение угла P – Cu – P и в то же время увеличение торсионного угла между тетразольным кольцом и пиридиновым кольцом. Длины связей Cu-N, Cu-P и углы N-Cu-N в **156** – **176** аналогичны значениям **146**, а углы P-Cu-P немного меньше из-за меньших стерических затруднений бис-фосфинов по сравнению с двумя трифенилфосфиновыми лигандами PPh₃ [29].

Нейтральные комплексы **146–176** демонстрируют интенсивную люминесценцию в твердом состоянии в зеленой области спектра от 502 нм до 545 нм с квантовыми выходами 76 – 89 % и временами жизни 17.8 – 26.6 мкс. Катионные комплексы **14a–17a** демонстрируют смещенные в красноволновую область по сравнению с нейтральными комплексами полосы эмиссии при 518 – 569 нм и имеют более низкие квантовые выходы (4 – 46 %) [26,27].

Аналогичный подход к синтезу бис-хелатных катионных и нейтральных комплексов с одним объемным бис-фосфиновым лигандом и одним бидентатным N-гетероциклическим лигандом был продемонстрирован в работе [30]. Реакция 2-(2-нафтил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (nimpH) и хелатирующих дифосфиновых лигандов - бис[(2-дифенилфосфино)фенилового эфира (POP), 9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)-9H-ксантена (Xanthphos) или 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталина (BINAP) с Cu(CH₃CN)₄PF₆ в стехиометрическом соотношении 1: 1: 1 в дихлорметане приводит к образованию катионных комплексов **18a**, **19a** и **20a**, соответственно (Схема 3). При взаимодействии вышеуказанных компонентов в присутствии избытка NaOH были получены соответствующие нейтральные комплексы **18b**, **19b** и **20b** (Схема 3) [30].

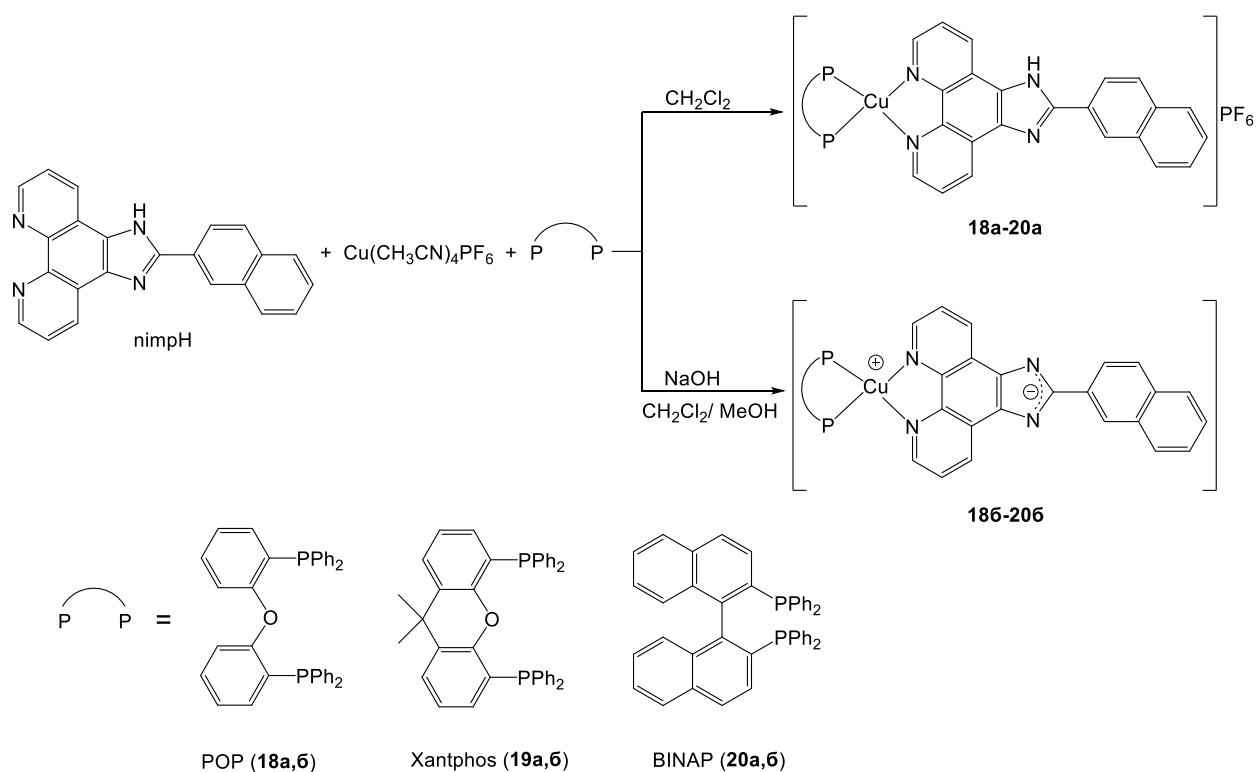


Схема 3.

Структура комплексов **18a**, **19b** и **20b** подтверждена методом РСА. Как и в большинстве описанных аналогичных комплексов Cu (I), металлоцентр принимают искаженную тетраэдрическую координационную геометрию, сформированную двумя атомами азота от нейтрального или депротонированного лиганда nimpH и двумя атомами фосфора от бис-фосфинового лиганда. Расстояния Cu–N (2.04 – 2.08 Å) и Cu–P (2.21 – 2.29 Å) сопоставимы между тремя комплексами, и аналогичны комплексам **14-17** [31].

Комплексы **18b**, **19b** и **20b** проявляют эмиссию в области 579 – 637 нм с квантовыми выходами люминесценции в диапазоне 3.6 – 4.8 % (Таблица 2).

Таблица 2. Максимумы длин волн эмиссии комплексов **18-20**.

№	Лиганд	λ_{max} , нм
18a	POP	579
18b	POP	589
19a	Xantphos	595
19b	Xantphos	587
20a	BINAP	598
20b	BINAP	637

Эмиссия комплекса **206** смещена в красную область примерно на 10 нм по сравнению с эмиссией комплексов **186** и **196**, указывая на то, что эмиссионное триплетное состояние связано не только с πmp -анионом, но также с дифосфиновыми лигандами, что дополнительно подтверждает ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{LLCT}$ характер эмиссии [30].

Распространенным подходом к синтезу люминесцентных комплексов меди является использование лигандов, содержащих в одной молекуле как фосфиновый, так и иминовый донорный центры. Моноядерные комплексы $[\text{CuX}(\text{dpqu})(\text{dpna})]$ (dpqu = 8-(дифенилфосфино)хинолин, dpna = 1-(дифенилфосфино)нафталин, $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) **21-23** были получены с выходом 72–78 % путем добавления dpna к смеси CuX с dpqu в дихлорметане (Схема 4) [32].

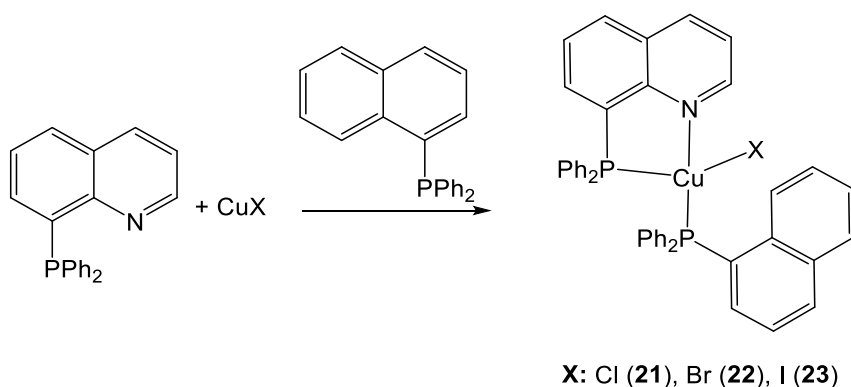


Схема 4.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что соединения **21-23** – это моноядерные комплексы, в которых ион меди (I) имеет сильно искаженную тетраэдрическую геометрию лигандного окружения за счет координации с двумя атомами фосфора, одним атомом азота и одним атомом галогена. Углы $\text{N} - \text{Cu} - \text{P}$ в диапазоне от 84.60° до 85.70° в значительной степени отличаются от обычного тетраэдрического значения из-за малого угла захвата 8-(дифенилфосфино)хинолина, аналогичного комплексам $\text{Cu}(\text{I})$, содержащим бипиридиновые лиганды [19,33,34]

Комплексы **21-23** в твердом состоянии при комнатной температуре демонстрируют красное излучение и имеют длину волны эмиссии с максимумами при 691, 685 и 669 нм для **21**, **22** и **23**, соответственно, с микросекундными временами жизни ($\tau = 0.46 - 1.80$ мкс). Максимумы излучения (λ_{em}) **21-23** изменяются в ряду **23** < **22** < **21**, что согласуется с напряженностью поля лиганда ионов галогена в комплексах ($\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$) [19]. Наблюдаемые времена затухания

эмиссии от 0.46 до 1.80 мкс при 293К, что на 1-2 порядка меньше, чем при 77К, указывают на возникновение TADF. При 77К максимумы излучения **21-23** расположены при 686, 682 и 712 нм, соответственно. Полоса излучения **23** смещается в красную область при охлаждении, потому что тепловая заселенность нижнего возбужденного состояния (T_1) преобладает при низкой температуре. Полосы излучения **21** и **22** смещаются в синий цвет при охлаждении из-за подавления релаксации энергии возбужденного состояния, вызванной структурными изменениями, связанными с колебаниями и вращениями [35].

Небольшие энергетические щели $S_1 - T_1$ в твердом состоянии указывают на то, что излучение происходит из термически активированного возбужденного синглетного состояния. Эмиссия комплексов **21-23** в основном обусловлена MLCT переходами [32].

Гетеролептические комплексы **24-29** были получены простым смешиванием стехиометрического количества CuI, P[^]N лиганда и трифенилфосфина в смеси растворителей CH₃CN/CH₂Cl₂ при комнатной температуре (Схема 5) [36].

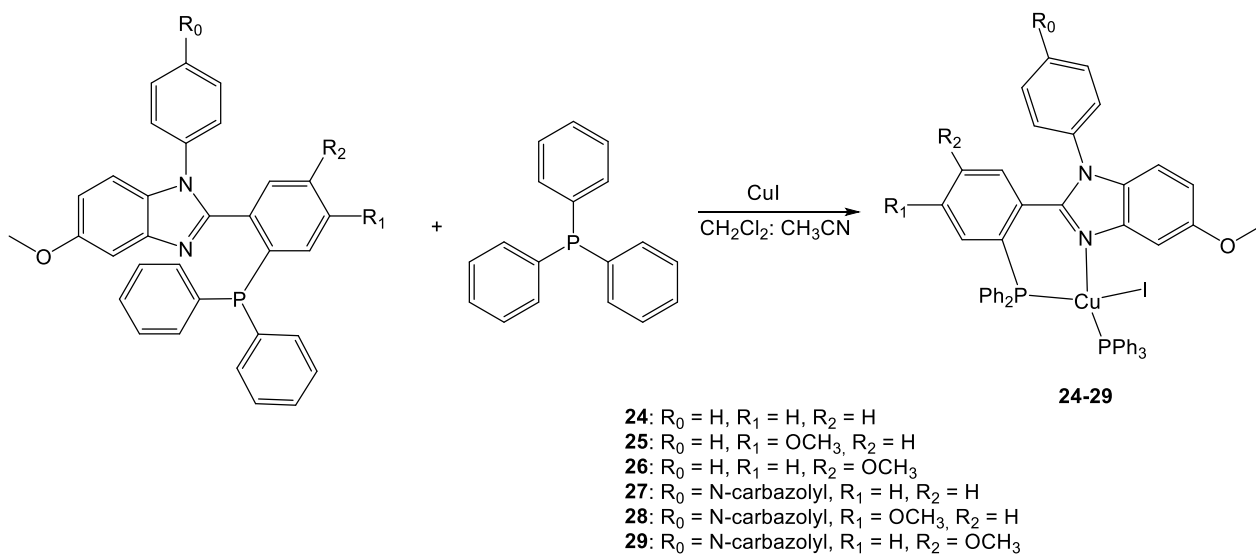


Схема 5.

Введение различных заместителей в P[^]N лиганды существенно не влияет на характер координации: центральный ион Cu⁺ четырехкоординирован бидентатным лигандом P[^]N, трифенилфосфиновым лигандом и иодид анионом. Валентные углы I – Cu – P(PPh₃) составляют от 106.14° до 111.75°, а N – Cu – P (N[^]P) - от 86.77° до 89.77° [36].

Комплексы **24-29** в твердой фазе при 293К демонстрируют люминесценцию с максимумами от 529 до 577 нм. Широкие спектры эмиссии предполагают, что люминесценция обусловлена MLCT и XLCT переходами. Введение метоксигрупп в фениленовый фрагмент, связывающий фосфиновую и бензимидазольную части молекулы, позволяет настраивать цвет люминесценции: максимумы излучения комплекса **25** (529 нм), несущего 4'-метоксигруппу, смещены в синюю область по сравнению с комплексом **24** (559 нм). В то же время, введение метоксигруппы в 5-ое положение (комплекс **26**) приводит к незначительному сдвигу максимума эмиссии относительно **24** (556 нм против 559 нм). Аналогичные особенности были обнаружены в карбазол-замещенных комплексах **28** (533 нм) < **29** (564 нм) < **27** (577 нм). Для всех комплексов **24-29** зафиксированы высокие квантовые выходы (Φ) от 31.1% до 88.3% [36].

Редкий пример комплекса меди с тридентатным фосфином представлен в работе [37]. Трис((2-дифенилфосфинофенил)фосфин) легко реагирует с полимерным фенилацетиленом меди (CuC_2Ph)_n в молярном соотношении 1: 1 с образованием моноядерного комплекса (**30**) с высоким выходом (Схема 6).

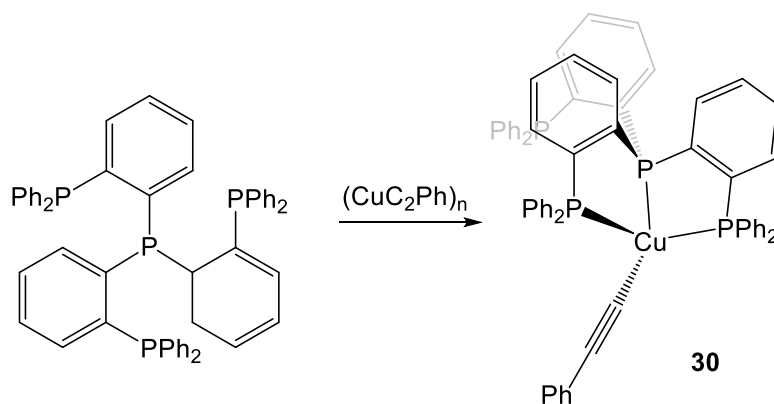


Схема 6.

В моноядерном комплексе **30**, где ион меди принимает искаженно-тетраэдрическую геометрию, фосфиновый лиганд координирован с металлическим центром тремя атомами фосфора, а четвертое координационное место иона меди достраивается фенилацетиленидным фрагментом [37].

Комплекс **30** демонстрирует широкую полосу эмиссии низкой интенсивности ($\Phi = 0.03$) в оранжево-красной области ($\lambda_{\text{em}} = 635$ нм), что сопоставимо с аналогичным алкинильным комплексом меди с бис(2-дифенилфосфинофенил)фенилфосфином ($\Phi = 0.06$, $\lambda_{\text{em}} = 602$ нм) [37,38].

Комплекс **31** с тридентатным P,P,N-лигандом был синтезирован добавлением суспензии дифенилфосфида калия и 2,6-бис (хлорметил)пиридина в ТГФ в раствор CuI в ацетонитриле [39].

Было обнаружено, что комплекс **31** представляет собой мооядерный комплекс Cu (I). Ион меди координирован двумя атомами фосфора и атомом азота лиганда, четвертая координационная сфера дополняется иодид-анионом (Рисунок 5).

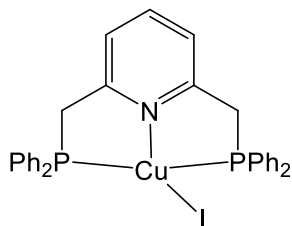


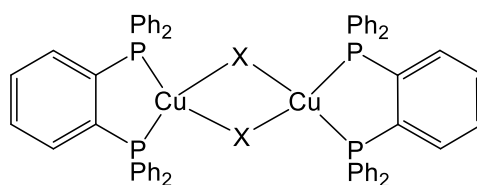
Рисунок 5.

Комплекс демонстрирует твердофазную люминесценцию при комнатной температуре с максимумом длины волны при 564 нм и $\Phi = 16.2\%$. Эмиссия имеет микросекундное время жизни, что говорит об ее триплетной природе. При понижении температуры до 77К наблюдается смещение полосы эмиссии в красноволновую область с максимумом при 598 нм [39].

1.1.2. Биядерные комплексы Cu (I)

Одним из наиболее хорошо изученных типов комплексов меди (I) являются биядерные комплексы на основе галогенидов меди. Как правило, в этих комплексах Cu_2X_2 ядро имеет либо плоскую конфигурацию, либо геометрию «бабочки». При этом ионы меди могут реализовывать координационные числа 3 и 4.

Для ряда люминесцентных галогенидных комплексов меди (I) **32-34** с хелатирующим лигандом 1,2-бис(дифенилфосфино)бензолом (DPPB) были выполнены исследования по изучению структуры и фотофизических свойств. Рентгеноструктурные исследования **32-34** показывают, что два иона меди (I) в биядерном комплексе с четырехчленным ядром Cu_2X_2 связаны двумя галогеновыми лигандами (Рисунок 6) [19].



X: Cl (**32**), Br (**33**), I (**34**)

Рисунок 6.

Медь (I) в комплексах **32-34** имеет сильно искаженную тетраэдрическую координацию. В частности, углы P - Cu - P в диапазоне от 87.50° до 89.20° в значительной степени отличаются от обычного тетраэдрического значения из-за малого угла захвата лиганда dppb. Хотя галоген-мостиковые комплексы меди с бисфосфиновыми лигандами обычно имеют плоскую геометрию Cu₂X₂ фрагмента [40,41], метал-галлоидное ядро комплексов **32-34** значительно деформировано вдоль оси X...X [42]. Расстояния Cu-X в **32-34** удлиняются с увеличением Ван-дер-ваальсового радиуса атома галогена, в то время как расстояния Cu...Cu имеют близкие значения (2.83 – 2.90 Å). Расстояния Cu...Cu почти равны сумме Ван-дер-ваальсовых радиусов меди (2.8 Å), что указывает на наличие взаимодействия между двумя ионами меди [19].

Комплексы **32-34** в твердом состоянии демонстрируют интенсивную синезеленую фотолюминесценцию с микросекундными временами жизни ($\lambda_{em} = 492-533$ нм; квантовые выходы $\Phi = 0.6-0.8$; и время жизни $\tau = 4.0-10.4$ мкс) при 298К. Излучение в твердом состоянии обусловлено (M + X)LCT переходами [19].

Комплексы **35-37** были получены с выходом 78–88% путем смешивания суспензии CuX (X = I для **35**, Br для **36** и Cl для **37**) в дихлорметане с 1 эквивалентом 3,4-бис(дифенилфосфино)-2,5-диметилтиофена (dmpt) (Схема 7) [43].

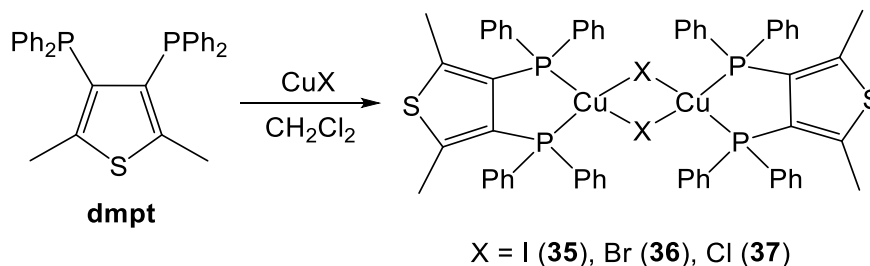


Схема 7.

Ион меди (I) в комплексах **35-37** имеет искаженную тетраэдрическую геометрию. В частности, углы P – Cu – P находятся в диапазоне от 88.51° до 92.63°, что существенно отличается от обычного тетраэдрического значения из-за малого угла захвата лиганда *dpmt*. Расстояния Cu–Cu составляют 2.84Å для **35**, 2.89–2.96 Å для **36** и 2.91Å для **37**, что указывает на слабое взаимодействие между двумя ионами меди.

Комплексы **35-37** демонстрируют сильную эмиссию от голубовато-зеленого до желто-зеленого цвета в диапазоне от 490 нм до 543 нм с $\Phi = 0.26-0.35$ % при комнатной температуре ($\lambda_{ex} = 377$ нм для **35**, 426 нм для **36** и 406 нм для **37**). Максимумы длин волн эмиссии **35-37** показывают порядок **35**<**36**≈**37**, при этом полоса излучения комплекса **35** синего цвета сдвигается примерно на 52–53 нм по сравнению с максимумами комплексов **36** и **37** [43]. При 77 К максимумы излучения **35-37** расположены при 496, 546 и 547 нм, соответственно ($\lambda_{ex} = 377$ нм для **35**, 369 нм для **36** и **37**). Полосы излучения при 77К смещены в красную область по сравнению с комнатной температурой, поскольку тепловая заселенность нижнего возбужденного состояния (T1) преобладает при низкой температуре. Наблюдаемые длинные времена затухания эмиссии от 3.9 до 13.6 мкс при 293К, что на 1-2 порядка меньше, чем при 77К, указывают на наличие TADF [43].

Первые примеры люминесцентных комплексов меди (I) с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанами описаны в работе [44]. При взаимодействии 1,5-бис(R)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с двумя эквивалентами иодида меди (I) в ацетонитриле при комнатной температуре были получены комплексы **38** и **39** (Схема 8).

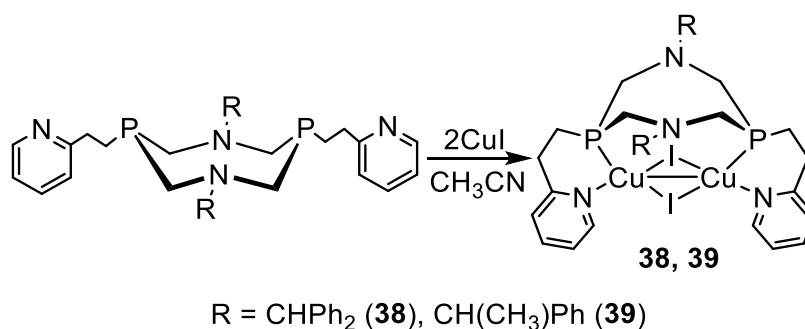


Схема 8.

По данным РСА соединение **38** представляет собой биядерный комплекс состава LCu_2I_2 с металл-галлоидным ядром формы "бабочка". Два иона меди связаны друг с другом двумя мостиковыми иодид анионами, а расстояние Cu-Cu составляет только 2.63\AA , что меньше, чем сумма их Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.80\AA). 1,5-Диаза-3,7-дифосфациклооктановый фрагмент выступает в качестве P,P-мостикового лиганда. Каждый ион меди входит в шестичленный P,N-хелатный металлоцикл. Угол между P-Cu связями составляет 15.7° , что несколько меньше, чем угол между НЭП атомов фосфора в свободном лиганде. Следует отметить, что это первый пример P,P-мостиковой координации 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов. Лиганд в комплексе **38** имеет конформацию «кресло-ванна», которая является наиболее типичной формой для металлических комплексов диазадифосфациклооктанов [44].

Комплексы **38** и **39** демонстрируют зеленую эмиссию при 536 и 509 нм, соответственно, со временами жизни люминесценции, находящихся в микросекундном диапазоне. Следует отметить влияние заместителей при атомах азота, не связанных с люминофорным центром, на положение максимумов полос эмиссии. Времена жизни люминесценции и Стоксовы сдвиги (~ 180 нм) свидетельствуют о триплетной природе люминесценции [44].

При взаимодействии 1-(пиридин-2-ил)-фосфолана и 1-(4-метилпиридин-2-ил)-фосфолана с иодидом меди (I) в соотношении 3: 2 в дихлорметане были получены комплексы **40** и **41**, соответственно (Схема 9) [45].

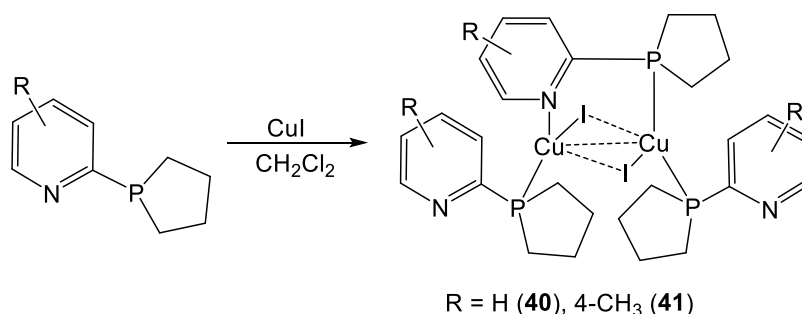


Схема 9.

По данным РСА, комплекс **40** содержит Cu_2I_2 ядро в форме бабочки, окруженное тремя лигандами. Фосфолановые фрагменты всех трех лигандов имеют конформацию кресла. Один из трех лигандов выступает в качестве мостикового по

отношению к двум ионам меди. Два других лиганда координируют ионы меди только через атом фосфора, что приводит к тетраэдрической координации ионов меди.

Комплексы **40** и **41** демонстрируют зеленую эмиссию с максимумом полосы в спектрах при 555 нм и 550 нм, соответственно. Стоксовы сдвиги (~ 200 нм) и время жизни возбужденного состояния в микросекундной области указывают на триплетную природу люминесценции с $^3(X+M)LCT$ характером.

В серии работ Цинка [46–49] так же сообщается о получении ряда высоколюминесцентных биядерных комплексов меди (I) с легко доступными дифенилфосфинопиридиновыми лигандами P^N типа. Выбор N-гетероциклического хелатирующего лиганда имеет первостепенное значение, потому что с ним комплексы меди (I) обладают высокой стабильностью, способствующей люминесценции при переносе заряда от металла к лиганду (MLCT) и большим временем жизни люминесценции [50].

Люминесценция этих комплексов охватывает видимый спектр от синей до красной области, вместе с высокими квантовыми выходами до 96%. TD-DFT расчеты показывают, что ВЗМО расположена, в основном, на орбиталях металлгаллоидного ядра, в то время как НСМО находится в основном на гетероциклическом фрагменте мостиковых P^N лигандов, а люминесценция носит (M+X)LCT характер.

Комплексы **42-64** были получены взаимодействием иодида меди (I) и дифенилфосфинозамещенных N-гетероциклов в мольном соотношении 3:2 (Схема 10) [46].

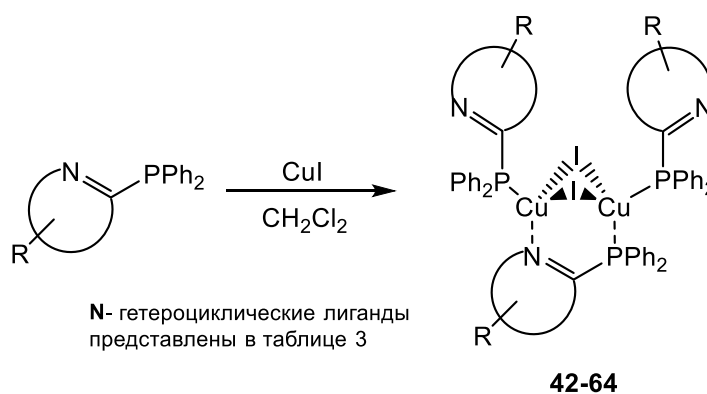


Схема 10.

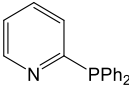
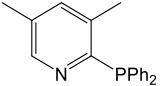
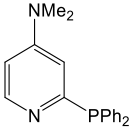
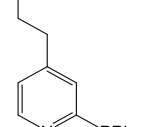
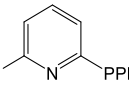
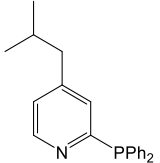
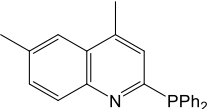
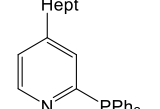
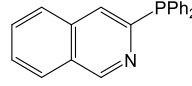
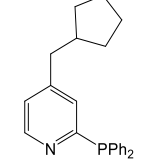
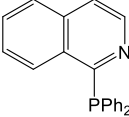
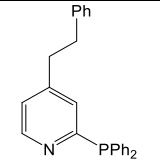
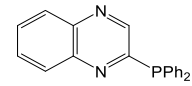
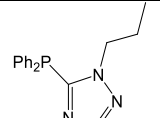
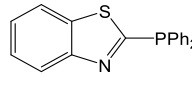
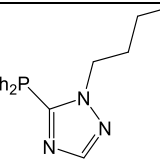
По данным рентгеноструктурного анализа в комплексах выявляют ядро Cu_2I_2 в форме «бабочки», окруженное тремя лигандами. Один из трех P^N -лигандов выступает в качестве мостикового лиганда по отношению к двум атомам меди. Два других лиганда координируют ионы меди только атомом фосфора. Введение различных заместителей в пиридиновое кольцо не повлияло на координационное поведение этих лигандов и значительно не изменило структурные характеристики полученных комплексов [46].

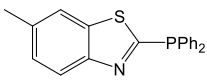
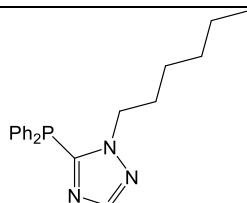
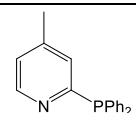
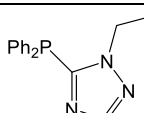
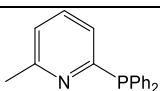
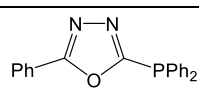
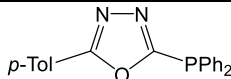
Модификации лигандов приводят к изменениям энергии НСМО соответствующих комплексов, что четко проявляется в спектрах эмиссии соединений (Таблица 3) Авторами показано, что электронодонорный заместитель в пиридиновом кольце повышает энергию НСМО, что приводит к синему сдвигу максимума фотолюминесценции. И наоборот, электроноакцепторный заместитель стабилизирует НСМО, таким образом сдвигая излучение в сторону более длинных волн. Аналогичным образом, за счет увеличения ароматической системы лигандов достигается снижение энергии НСМО, что также приводит к красноволновому смещению максимума фотолюминесценции. Эти изменения были подтверждены расчетами в рамках разрешенной теории функционала плотности, показавшими, что энергия ВЗМО остается примерно на уровне -4.5 эВ независимо от лиганда, в то время как изменения в энергиях НСМО более выражены [46].

Так, лиганды в комплексах **43**, **51**, **55**, **56** и **57** содержат в 4 положении пиридинового фрагмента электронодонорные группы разной силы, начиная от слабых доноров - алкильных групп разной длины (комплексы **51**, **55**, **56**, **57**) до сильного электронодонора - диметиламиногруппы (**43**). Это приводит к умеренному гипсохромному сдвигу для **51** и **56** примерно на 15 нм по сравнению с **42** и к голубому излучению с максимумом полосы 481 нм для **43**. Введение электроноакцепторных групп, таких как фтор, приводит к стабилизации НСМО и, следовательно, к батохромному сдвигу эмиссии относительно **42**, что наблюдается для комплекса **44**. Для хинолин- и изохинолинпроизводных комплекса **45-47** также наблюдается смещение эмиссии в красную область ($\lambda_{em} = 572 - 657$ нм). При этом, в случае комплексов **46** и **47** с изохинолиновым фрагментом смещение зависит от положения дифенилфосфинового заместителя - фосфиновый заместитель в 1-ом положении изохинолиновой части стабилизирует НСМО в большей степени, чем

заместитель в 3-ем положении. Использование бензотиазол-замещенных фосфинов в качестве лигандов приводит к батахромному смещению максимумов эмиссии (558 и 546 нм для комплексов **49** и **50**) относительно комплекса **42** по сравнению с хинолиновыми производными.

Таблица 3. Максимумы длин волн эмиссии комплексов **42-64**.

№	Лиганд	λ_{\max} , нм	№	Лиганд	λ_{\max} , нм
42		537	53		546
43		481	54		509
44		553	55		497
45		605	56		522
46		572	57		507
47		657	58		545
48		713	59		485
49		558	60		485

50		546	61		458
51		523	62		496
52			63		544
			64		548

Комплексы **59-62** с 1,2,4-триазольными фрагментами демонстрируют максимумы люминесценции в синей области видимого спектра при 485, 485, 458 и 496 нм, соответственно, в то время как комплексы **63, 64** имеют максимумы излучения в желто-зеленой области при 544, 548 нм, соответственно [47].

Как видно из таблицы 3, максимумы излучения комплексов **59-64** сдвигаются в красноволновую область при переходе от триазола к оксадиазолу, что указывает на уменьшение разрыва ВЗМО-НСМО, и подтверждает существование корреляции между энергией НСМО лиганда и энергией НСМО комплексов с идентичной структурой: лиганды с высокими энергиями НСМО приводят к увеличению энергии НСМО образующихся комплексов. Энергия ВЗМО остается примерно такой же, и, таким образом, более высокая энергия НСМО приводит к синему смещению максимума эмиссии [47].

Таким образом, на большом количестве примеров продемонстрировано, что модификация гетероциклического фрагмента мостикового лиганда позволяет настраивать длину волны люминесценции. Путем применения N-гетероциклов разного размера, ароматичности и изменения электронных свойства системы за счет функционализации N-гетероциклических фрагментов были получены комплексы с максимумами эмиссии от 458 нм до 713 нм.

Как было показано, в комплексах **42-64** только один P^N лиганд использует оба донорных центра для координации ионов металлов, тогда как два других имеют монодентатную P-координацию. Зачастую при получении полиядерных комплексов, кроме P,N-лиганда, используют вспомогательный фосфиновый лиганд,

который играет положительную роль в стабилизации центра Cu (I), хотя и не участвует в переходе MLCT, но оказывает важное влияние на фотофизические свойства комплексов Cu (I) [51]. В связи с этим, авторами [48,49,52,53] в качестве монодентатной составляющей комплекса в реакцию были введены различные третичные фосфины, не имеющие дополнительного донорного центра.

Согласно эмиссионной спектроскопии и теоретическим исследованиям, два монодентатных трифенилфосфиновых лиганда на периферии кластера ядра не участвуют в формировании граничных орбиталей, ответственных за люминесценцию комплексов, а в основном определяют их растворимость. Бидентатный P^N лиганд соединяет два металлических центра Cu₂I₂ ядра и участвует в формировании НСМО и, следовательно, может использоваться для настройки фотофизических характеристик. Это позволило выделить влияние только мостикового P^N лиганда на фотофизические свойства биядерных комплексов.

Комплексы **65-80** были получены взаимодействием различных P^N лигандов, трифенилфосфина и галогенидов меди (I) (Схема 11) [48].

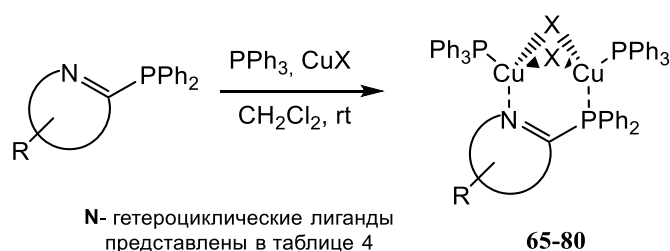


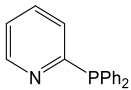
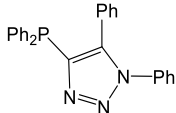
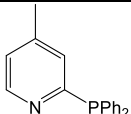
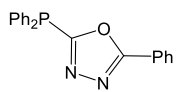
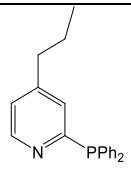
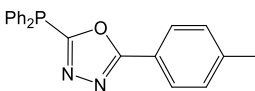
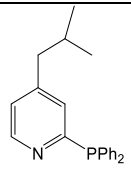
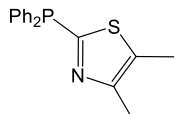
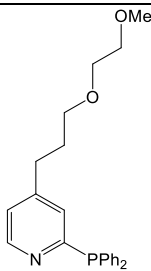
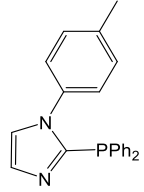
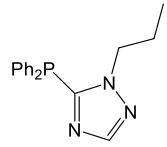
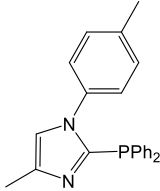
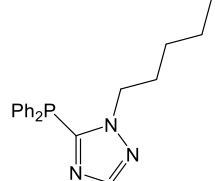
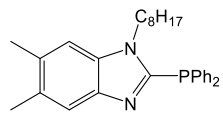
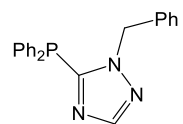
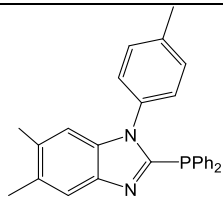
Схема 11.

По данным РСА **65-80** представляют собой биядерные комплексы, состоящие из металлогалогенидного кластера в форме «бабочки» и двух различных лигандов. Лиганды, использованные при синтезе комплексов **65-80**, представлены в таблице 4.

Цвет излучения комплексов **65-80** меняется от желто-зеленого (558 нм) до темно-синего (451 нм) в зависимости от электронных свойств гетероцикла (Таблица 4) [48]. Так, полосы эмиссии соединений с алкильными группами (**66-69**) на лигандах пиридина, оксадиазолов (**74** и **75**) или тиадиазола (**76**) смещены в красную область относительно комплекса **65** с пиридиновым фрагментом. Напротив, соединения с гетероциклами на основе имидазола (**77-80**) или триазола (**70-72**) в

качестве мостикового лиганда демонстрируют сдвиг полосы эмиссии в синий цвет по сравнению с **65** [48].

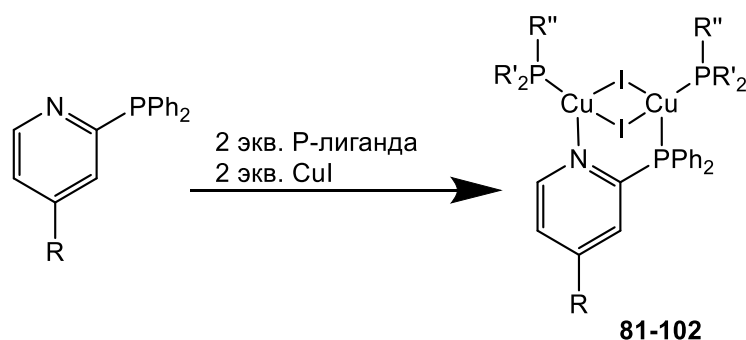
Таблица 4. Максимумы длин волн эмиссии комплексов **65-80**.

№	Лиганд	λ_{max} , нм	№	Лиганд	λ_{max} , нм
65		514	73		506
66		515	74		556
67		522	75		558
68		540	76		545
69		552	77		468
70		498	78		451
71		499	79		478
72		506	80		481

DFT и TD-DFT расчеты комплексов **66**, **76-78** и **80** показывают, что наблюдаемые переходы имеют в основном (M+X)LCT-характер. ВЗМО располагается на ядре Cu_2I_2 , тогда как НСМО находится в основном на мостиковом P^N лиганде [48].

Тем не менее, природа монодентатных лигандов, координирующих ионы меди, может повлиять на структуру Cu_2X_2 ядра, и соответственно, также изменить люминесцентные свойства комплексов. Оценка влияния природы монодентатного фосфинового лиганда на эмиссионные свойства комплексов проводилась в работах [49,52,53].

При взаимодействии CuI , производных 2-(дифенилфосфино)пиридина и соответствующего монодентатного фосфинового лиганда были получены комплексы **81-102** [49,52,53] (Схема 12, Таблица 5).



R = H, Me, ^tBu, CH₂-циклопентил, 4-Me, 4-бутинил, 4-ⁱBu
R' = 4-ClC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄, 4-FC₆H₄, 2-фурил, C₈H₁₇, Ph, Cy, OEt, OⁱPr, OEt
R'' = 4-ClC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄, 4-FC₆H₄, 2-фурил, C₈H₁₇, Ph, Cy, OEt, OⁱPr, OEt, Et, Bu

Схема 12.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа **81-102** представляют собой биядерные комплексы со структурой металл-галогидного ядра в форме «бабочки». Производные 2-(дифенилфосфино)пиридина выступают в качестве мостикового лиганда, соединяющего два атома меди. Тетраэдрическая координационная геометрия ионов Cu (I) достраивается в атомами фосфора двух фосфиновых лигандов и атомами иода [49,52,53].

Таблица 5. Максимумы длин волн эмиссии комплексов **81-102** R = H (**81, 82**), Me (**83-86**), ^tBu (**87, 88**), CH₂-циклопентил (**89, 90**), 4-Me (**91-96, 98-101**), 4-бутинил (**97**), 4-Buⁱ (**102**).

№	R'	R''	λ _{max} , нм	№	R'	R''	λ _{max} , нм
81	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	547	92	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	552
82	4-CF ₃ C ₆ H ₄	4-CF ₃ C ₆ H ₄	549	93	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	555
83	Ph	Ph	524	94	2-фурил	2-фурил	500
84	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	519	95	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	555
85	4-CF ₃ C ₆ H ₄	4-CF ₃ C ₆ H ₄	539	96	Cy	Cy	547
86	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	519	97	OEt	OEt	507
87	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	541	98	ⁱ OPr	ⁱ OPr	534
88	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	524	99	Ph	OEt	537
89	Ph	Ph	528	100	OEt	Ph	548
90	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	524	101	Ph	Et	555
91	Ph	Ph	510	102	Ph	Bu	545

Максимумы длин волн эмиссии комплексов **81-90** находятся в диапазоне от 519 нм для комплексов меди с 4-фторзамещенными фосфинами (**84** и **90**) до 549 нм для комплекса **87** с трифенилфосфином в качестве вспомогательных лигандов. Комплексы **88** и **90**, содержащие фторзамещенные фосфиновые лиганды, проявляют гипсохромное смещение по сравнению с их аналогами с трифенилфосфиновыми лигандами (**87** и **89**), вероятно, из-за эффектов упаковки в порошке [49].

Комплексы **91-102** в твердом состоянии проявляют эмиссию в желто-зеленой области (500 - 555 нм) видимого спектра (Таблица 5). Квантовый выход фотолюминесценции комплексов варьируется от 0.28 (**96**) до 0.99 (**91**), в то время как большинство комплексов показали эффективность люминесценции более 0.5 [53].

Таким образом, в биядерных комплексах состава L₃Cu₂I₂ с одним мостиковым P,N-лигандом и двумя P-монокоординирующими лигандами люминесценция обусловлена (X+M)LCT-переходами между Cu₂I₂ ядром и бидентатным P,N-лигандом. Следовательно, их люминесцентные свойства в наибольшей степени зависят от природы бидентатного лиганда, практически без вклада со стороны

монодентатных Р-доноров. Различные монодентатные Р-лиганды, не оказывают прямого влияния на фотофизические свойства, но могут приводить к меньшей плотной упаковке или другим характеристикам безызлучательного распада и, таким образом, могут косвенно влиять на эмиссионные свойства [46,48].

Другим типом биядерных комплексов меди с Cu_2X_2 ядром являются соединения состава $\text{L}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$, в которых два бидентатных Р[^]А-лиганда связывают два иона металла по хелатному типу. Так, при взаимодействии 8-(дифенилфосфино)хинолина с иодидом меди был получен комплекс $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{L})_2]$ (**103**) (Рисунок 7) [39].

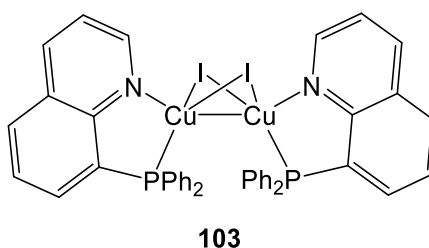


Рисунок 7.

Два иона меди соединены мостиком двумя ионами иода, формируя ядро типа «бабочка», и по хелатному типу координированы двумя бидентатными Р[^]А-лигандами, каждый ион Cu (I) находится в искаженной тетраэдрической геометрии.

Максимум эмиссии комплекса **103** при комнатной температуре находится при 664 нм, с квантовым выходом 1.6%. Времена жизни находятся в микросекундном диапазоне. Рассчитанные энергетические уровни граничных орбиталей аналогичны описанным выше комплексам Cu (I), где ВЗМО в основном сосредоточены на металл-галогидном ядре, а НСМО - на N-гетероароматических фрагментах, и также эмиссию можно отнести к переходам из смешанных возбужденных состояний XLCT и MLCT [39].

В комплексах **104-107**, полученных в работе [54] на основе *o*-фосфиноанилина и галогенидов меди (I) по схеме 13, обнаружены две различные координационные структуры металл-галогидного ядра [54].

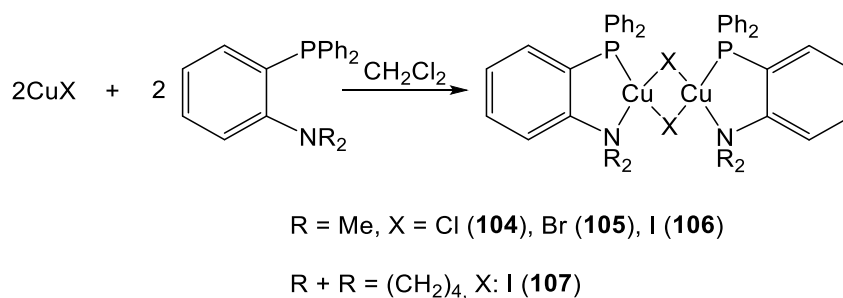


Схема 13.

В соединении **104** ионы меди и галогена Cu₂X₂ ядра расположены в одной плоскости (X = Cl), в отличие от соединений **105-107**, где эти атомы отклонены от плоскости и ядро имеет форму «бабочки» (X = Br, I), что приводит к разной ориентации органических лигандов относительно друг друга в этих двух типах структур. Следствием плоской геометрии ядра в комплексе **104** также является наибольшее расстояние Cu...Cu (2.98 Å). Длины связей медь-галоген (Cu-X) закономерно увеличиваются в ряду Cl < Br < I (2.37 Å для **104**, 2.42 Å для **105**, 2.58 Å для **106**), что приводит к удлинению расстояния Cu...Cu для **106** (2.57 Å) по сравнению с **105** (2.56 Å). Замена диметиламиногрупп в лиганде (**106**) на циклический пиррольный фрагмент Npy (**107**) приводит к значительному увеличению расстояния Cu-Cu до 2.69 Å в **107** из-за стерических особенностей.

Комплексы **104-107** демонстрируют интенсивную синюю (λ_{em} = 464 (**106**) и 465 нм (**107**)) и зеленую (λ_{em} = 506 (**104**) и 490 нм (**105**)) люминесценцию в твердом виде с квантовыми выходами до 65% с временами жизни 4.1 мкс. При низких температурах (T ≈ 60К) времена жизни люминесценции исследуемых соединений составляют несколько сотен микросекунд, что свидетельствует о том, что излучение происходит из триплетного состояния. Квантово-химические расчеты показывают, что люминесценция имеет ³(M+X)LCT природу [54].

Взаимодействием 8-(дифенилфосфанилокси)хинолина (POQ) с галогенидами меди были получены комплексы **108-110** (Схема 14) [55].

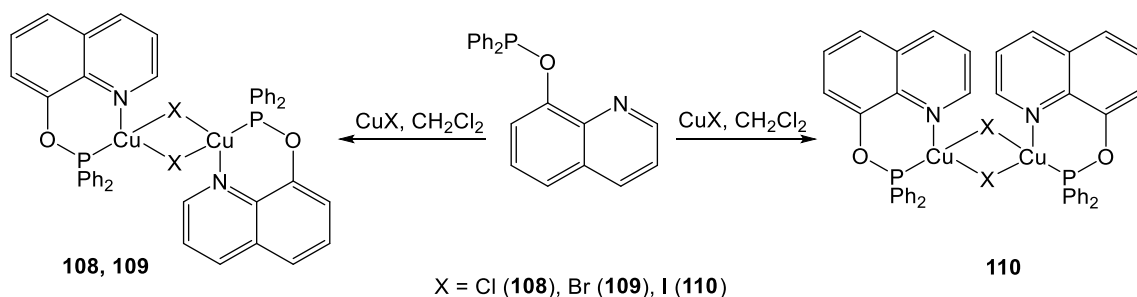


Схема 14.

Структуры комплексов **109** и **110** были установлены рентгеноструктурным анализом. Оба соединения состоят из Cu_2X_2 метал-галлоидного ядра с двумя молекулами POQ, хелатирующими атомы меди. Комплекс **109** представляет собой centrosymmetric молекулу с плоским Cu_2Br_2 -звеном, аналогично комплексу **104**. Вероятно, для комплекса **108** с Cu_2Cl_2 ядром также реализуется плоская конфигурация. Комплекс **110** на основе иодида меди обладает зеркальной симметрией и имеет изогнутое, имеющее форму «бабочки» Cu_2I_2 -звено. Образование P[^]N-лигандом centrosymmetric соединений, подобных **109**, и зеркально-симметричных, подобных **110**, было обнаружено ранее Йерсенем и Веземаном [54].

Фотофизические свойства **108-110** были изучены в твердом состоянии. Было обнаружено, что только **108** и **109** дают удовлетворительные спектры фотолюминесценции, тогда как **110** показывает очень слабую люминесценцию. Максимумы эмиссии комплекса **109** находятся при 590 нм (293К) и 610 нм (77К), в то время как максимум эмиссии **108** находится при 625 нм (77К). При комнатной температуре квантовый выход фотолюминесценции **108** был ниже 1% и 10% для **109** [55]. Сильное смещение максимума эмиссии в красноволновую область и значительное увеличение квантового выхода при охлаждении для **109** позволило авторам предположить, что этот комплекс является эмиттером TADF, как это было обнаружено для других биядерных комплексов Cu (I) [54,55]. π -Система хинолинового фрагмента приводит к стабилизации HOMO и, следовательно, к глубокому красному смещению, которое может быть дополнительно усилено за счет дестабилизации LUMO при переходе от бромида к хлориду [11,55,56].

Увеличение стерической загруженности азотсодержащей части P[^]N-лиганда препятствует хелатной координации, в результате чего были получены комплексы **111-113** с трехкоординированными ионами металла [57].

Комплексы $[\text{CuX}(\text{DPPC})]_2$ **111-113** (DPPC = 3,6-ди-трет-бутил-9-[2-(дифенилфосфино)-фенил]карбазол, X = I (**111**), Br (**112**) и Cl (**113**)) были получены с выходом 85–92% путем смешивания суспензии CuX в дихлорметане с одним эквивалентом DPPC (Схема 15) [57].

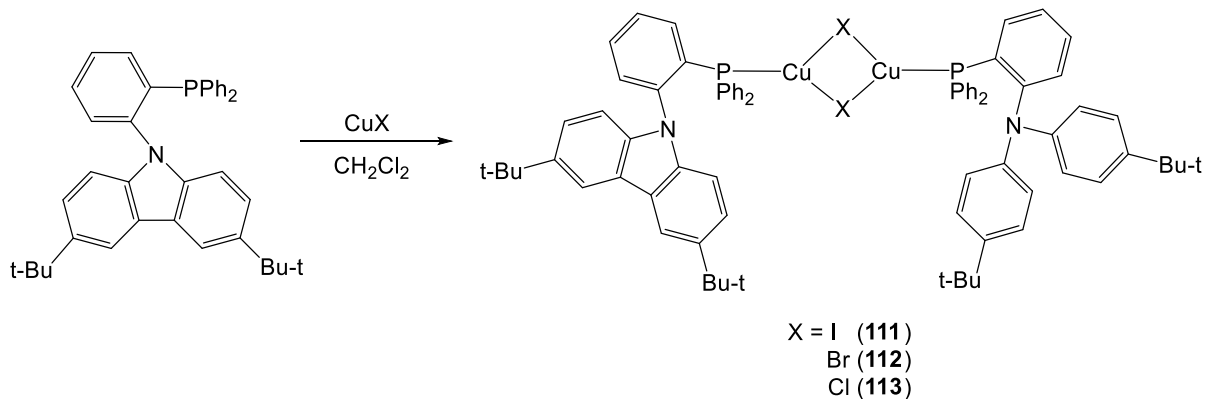


Схема 15.

Рентгеноструктурные исследования комплексов **111-113** показывают, что Cu_2X_2 ядро имеет плоскую геометрию. Расстояния Cu...X и Cu...Cu в **111**, **112** и **113** ожидаемо увеличиваются с увеличением Ван-дер-ваальсовых радиусов галогенида, при этом координационная геометрия ионов меди в **111**, **112** и **113** близка к плоско тригональной; третье координационное место занимает атом фосфора P,N-лиганда, сумма углов вокруг центра Cu (I) составляет 358.3°, 352.9° и 352.5°, соответственно [57].

Комплексы **111-113** демонстрируют эмиссию в сине-зеленой области спектра с максимумами длины волны излучения 492–495 нм с микросекундными временами жизни и низкими квантовыми выходами излучения ($\Phi < 0.01\%$). Эмиссия **111-113** в основном происходит из переходов MLCT, XLCT и IL [57]. При 77К максимумы излучения комплексов **111-113** смещаются в красноволновую область и составляют 501, 514 и 507 нм для **111**, **112** и **113**, соответственно. Наблюдаемые длительные времена затухания излучения в микросекундном диапазоне, меньшие, чем при 77К, предполагают наличие TADF [57].

Обработка трис(2-пиридил)фосфина галогенидом меди при комнатной температуре в ацетонитриле приводит к образованию димерных комплексов **114-116** $[\text{Cu}_2(\text{Py}_3\text{P})_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br, I) (Схема 16) [58].

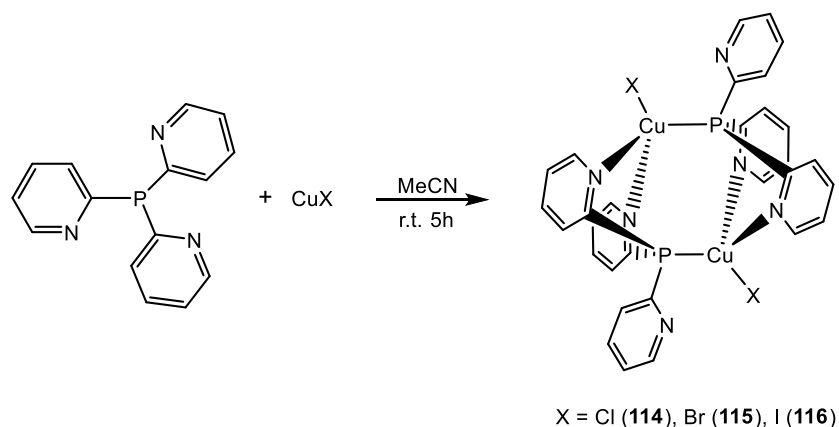


Схема 16.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов показал, что комплексы **114-116** изоструктурны и демонстрируют димерную структуру с центром инверсии в середине молекулы. Два иона меди координированы двумя Ru_3P лигандами, так что каждый ион металла координируется атомом фосфора одного лиганда и двумя атомами азота другого. Атом галогена завершает координационную сферу металла, представленного искаженным тетраэдром [58].

При комнатной температуре комплексы **114-116** демонстрируют яркую фосфоресценцию. При переходе от комплекса **114** к комплексу **116** максимумы эмиссии плавно смещаются в синий цвет от 550 до 520 нм в результате ослабления напряженности поля лиганда атома галогена в порядке $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, как и в ранее упомянутых комплексах [19,35]. Квантовые выходы всех соединений составляют около 53% при 300К и близки к 100% при 77К. Времена жизни при комнатной температуре составляют 14.5, 18.3 и 20.0 мкс, при охлаждении до 77К увеличиваются до 36, 48 и 91 мкс для **114-116**, соответственно [58].

Комплексы **117-122** были синтезированы посредством реакции дифенил(2-пиримидил)фосфина с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$. Катион часть состоит из двух ионов Cu (I), которые координированы тремя $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -лигандами «голова к хвосту». Кроме того, один или оба иона металла дополнительно координированы молекулой растворителя (L_s) Схема 17) [59].

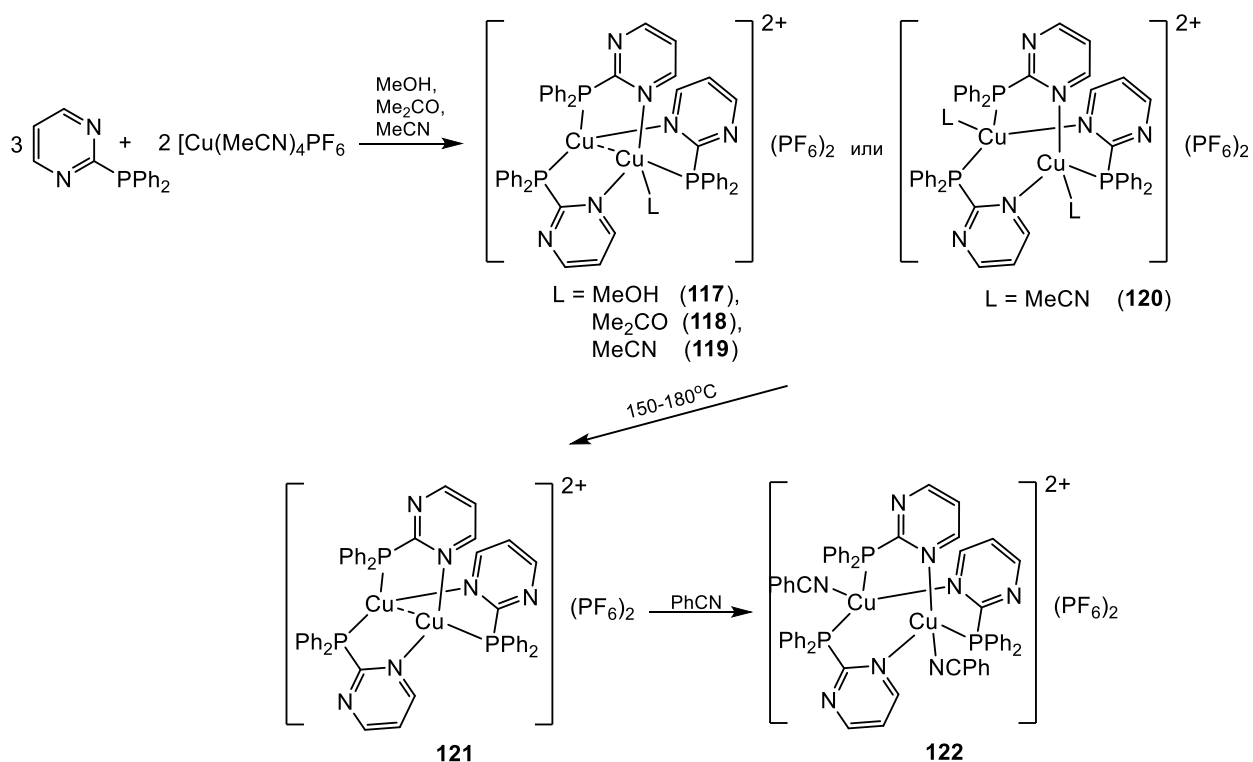


Схема 17.

В твердом фазе при комнатной температуре соединения **117-122** проявляют люминесценцию ($\lambda_{\text{em}} = 560-563$ нм), происходящую из возбужденного состояния с $^1(\text{M}+\text{L}+\text{L}_s)\text{LCT}$ природой. Наблюдаемая эмиссия характеризуется микросекундными временами жизни (9.6–27 мкс) и квантовыми выходами, достигающими 85% при 300К [59].

Комплексы **123-126** были получены реакцией пиридилфосфоланов с хлоридом, бромидом или тетрафторборатом меди (I) в соотношении 3: 2 (лиганд: металл) в дихлорметане в инертной атмосфере при комнатной температуре (Схема 18) [60].

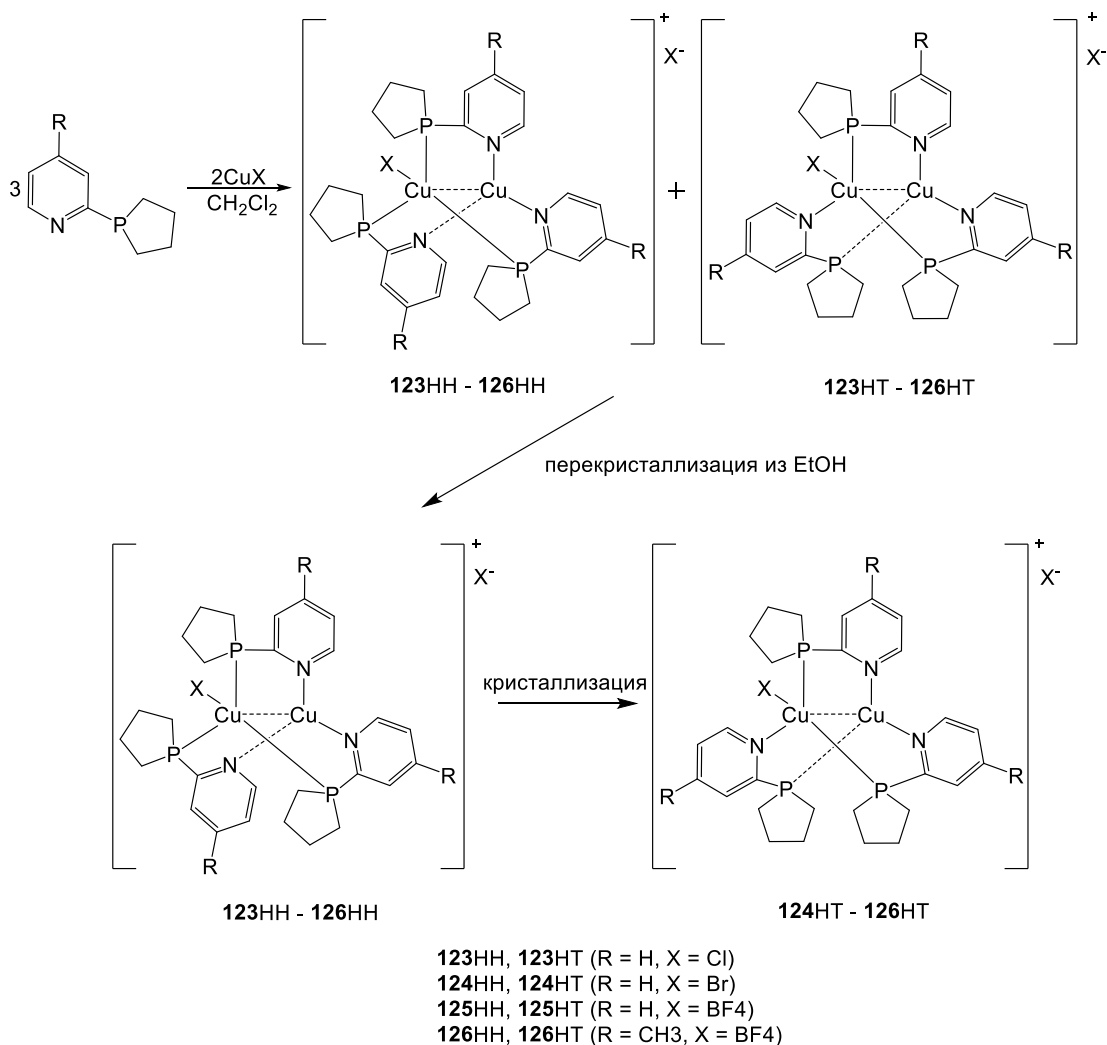


Схема 18.

По данным РСА биядерные комплексы **123NN** и **124NN** имеют катионное ядро $[\text{Cu}_2\text{L}_3\text{X}]^+$, содержащее три мостиковых пиридилфосфолана, один галогенидный (X) лиганд и один противоион (Cl^- или Br^-). В молекулах **124NT**, **125NT** и **126NT** один ион меди координируется двумя атомами фосфора и одним атомом азота, а второй - одним атомом фосфора и двумя атомами азота. Оба иона меди имеют тригонально-плоскую геометрию. В **124NT** ион меди координируется бромидом ($\text{Cu}-\text{Br}$ 2.53Å). В **125NT** наблюдается дополнительное взаимодействие $\text{Cu}\cdots\text{F}$ (2.43Å) между Cu и BF_4 , тогда как в **126NT** это взаимодействие намного слабее ($\text{Cu}\cdots\text{F}$ 2.67Å; сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Cu и F равна 2.8Å [61]), возможно, из-за наличия метильной группы в пиридилном заместителе у **126**, что создает дополнительные стерические препятствия для взаимодействия BF_4 с пирамидальной геометрией иона меди. Таким образом, для меди наблюдается геометрия тригональной пирамиды во всех трех комплексах. Во всех трех

соединениях значения расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ довольно короткие (2.71 Å (**124НТ**), 2.60 Å (**125НТ**), 2.56 Å (**126НТ**)) и указывают на металлофильные взаимодействия, что, возможно, вызвано близостью двух донорных центров в $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -лиганде.

При комнатной температуре комплексы **123НН–126НН** демонстрируют желтовато-зеленую эмиссию с максимумами при 521–552 нм. Большие Стоксовы сдвиги (~140-200 нм) и времена жизни возбужденных состояний в микросекундной области указывают на триплетную природу излучающего состояния. Эмиссия **123НН–126НН** обусловлена $^3(\text{M}+\text{X})\text{LCT}$ переходами [60,62].

Редкие представители биядерных комплексов меди с мостиковой координацией дифосфиновых лигандов **127-129** получены реакцией $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$ с 1,4-бис(дифенилфосфино)-бутаном (DPPB) и функционализированными 3-(2'-пиридил)-пиразольными лигандами в молярном соотношении 1: 1: 1 (Рисунок 8) [63].

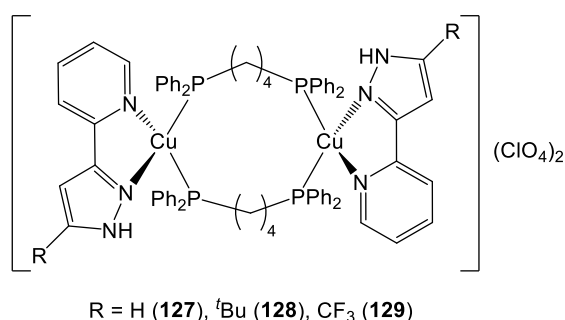


Рисунок 8.

Молекулярные структуры комплексов **127-129** были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Катионы соединений **127-129** представляют собой четырнадцатичленный металлокаркас, в котором два иона меди соединены двумя дифосфиновыми лигандами. Сформированные 14-членные циклы существуют в двух различных конформациях: заслоненная конформация для **127** и ступенчатая конформация для **128** и **129**. В комплексах **127-129** координационная сфера каждого иона меди (I) достраивается атомами азота хелатирующего 3-(2'-пиридил)пиразольного лиганда (Рисунок 8) [63].

Комплексы **127-129** демонстрируют широкие и неструктурированные полосы излучения с максимумами при 500, 505 и 494 нм соответственно. Квантовые выходы (0.74 (**127**), 0.06 (**128**) и 0.85 (**129**)) указывают на большое влияние природы

заместителя в пиразолильном кольце на эмиссионные свойства, в частности, трифторметильная группа значительно увеличивает квантовый выход люминесценции [63].

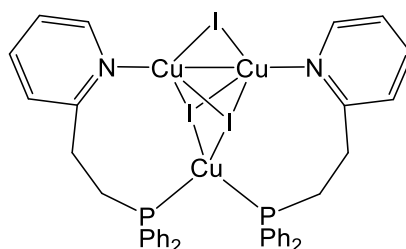
1.1.3. Кластеры Cu (I)

Люминесцентные свойства кластеров Cu (I) сильно зависят от их кластерной структуры [13,22,64–68]. Так, биядерные комплексы Cu (I) излучают фосфоресценцию в основном из возбужденного состояния с переносом заряда галогенида на лиганд (XLCT) и с металла на лиганд (MLCT), в то время как трех- и четырехъядерные кластеры демонстрируют еще и кластер-центрированное (CC) излучение. Тетраядерные кластеры зачастую проявляют термохромную и механохромную люминесценцию [8,13,69–73], что можно объяснить изменениями Cu-Cu-взаимодействий в ядре кластера, которые ведут к изменениями в 3CC состоянии [74]. К настоящему времени синтезированы многочисленные кластерные комплексы галогенидов меди (I), и широко обсуждаются их эмиссионные свойства.

1.1.3.1. Трехъядерные комплексы Cu (I)

Как уже упоминалось ранее, трехъядерные комплексы меди с фосфиновыми лигандами в литературе представлены единичными примерами.

В частности, взаимодействие CuI с 2-[2-(дифенилфосфино)этил]пиридином в соотношении L: M = 1: 1 в ацетонитриле приводит к образованию трехъядерного комплекса **130** (Рисунок 9) [39].



130

Рисунок 9.

Согласно данным РСА, три иона меди находятся в плоскости, два мостиковых иона иода располагаются над и под плоскостью, соответственно, а один мостиковый

ион иода в плоскости с одной стороны треугольника. P^ΔN-лиганды являются мостиковыми связывая иона меди по двум сторонам треугольника Cu₃ [39].

Комплекс **130** люминесцирует в твердом состоянии при комнатной температуре с максимумом эмиссии при 468 нм и квантовым выходом 22.2%, времена жизни находятся в микросекундном диапазоне [39]. Рассчитанные энергетические уровни граничных орбиталей аналогичны описанным выше комплексам Cu (I), где ВЗМО в основном сосредоточены на металл-галогидном ядре, а НСМО - на N-гетероароматических кольцах, и эмиссию можно объяснить переходами из смешанных возбужденных состояний XLCT и MLCT [39].

Первый пример мостикового (μ³-P) фосфинового лиганда был обнаружен в коронобразных комплексах [Cu₃(μ²X)₃L] (X = Cl, Br или I), полученных взаимодействием трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина (L) с тремя эквивалентами CuX (Схема 19) [75].

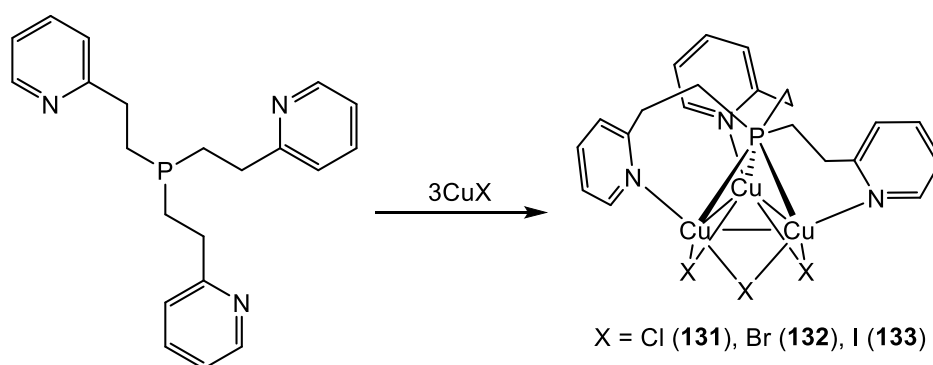


Схема 19.

Согласно данным РСА, комплексы **131-133** демонстрируют псевдосимметричную структуру. Кластер Cu₃(μ²X)₃, в форме короны, соединен в углах атомами азота пиридинльных фрагментов и тройным мостиковым атомом фосфора фосфинового лиганда. Короткие контакты Cu...Cu указывают на металлофильные взаимодействия в металлическом ядре [75].

Комплексы **131-133** демонстрируют синюю фосфоресценцию (λ_{em} = 442–465 нм) с квантовыми выходами, достигающими 100%. Комплекс **3** также демонстрирует термо- и механохромную люминесценцию, приводящую к изменению цвета эмиссии при внешнем воздействии.

Взаимодействие катионного лиганда $[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Ppy}_3)_2]\text{Cl}_2$ с иодидом меди в ацетонитриле приводит к образованию ионного комплекса **134** (Рисунок 10) [76].

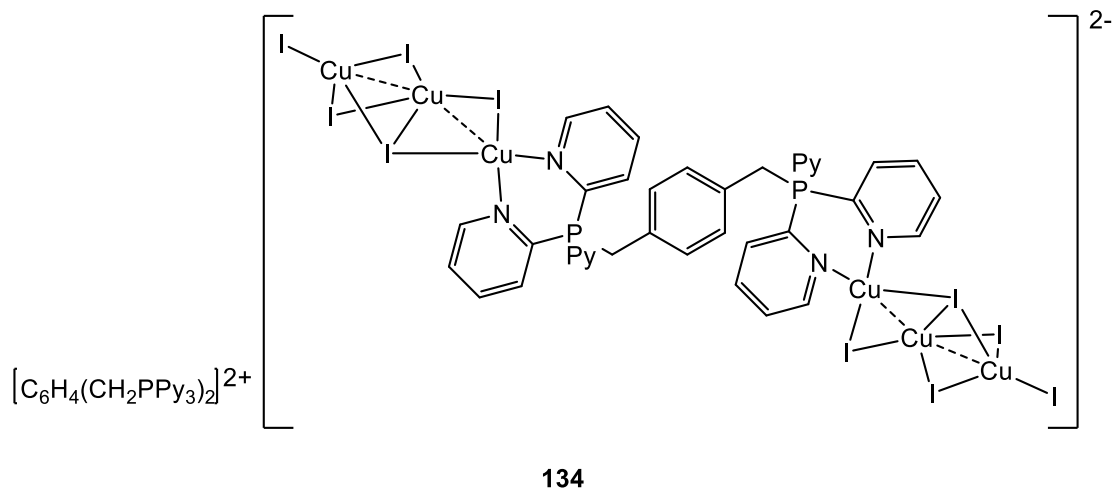


Рисунок 10.

Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы комплекса **134** содержат катионную часть $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Ppy}_3)_2]^{2+}$, и анионную - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Ppy}_3\text{Cu}_3\text{I}_5)_2]^{2-}$, а также молекулы сольватов, связанные через слабые $\text{C-H}\cdots\text{N}$, $\text{C-H}\cdots\text{I}$ и $\text{C-H}\cdots\text{C}$ взаимодействия, образуя трехмерную супрамолекулярную структуру. И катион, и анион демонстрируют симметричные структуры, определяемые центром инверсии, расположенным в центроидах звеньев *n*-фенилена. В катионах $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Ppy}_3)_2]^{2+}$ CH_2Ppy_3 фрагменты расположены с противоположных сторон от плоскости фениленового кольца. Фрагмент Ppy_3 имеет несимметричную пропеллероподобную структуру: два пиридиновых кольца скручены по часовой стрелке, а третье - в противоположном направлении. Анионы $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Ppy}_3\text{Cu}_3\text{I}_5)_2]^{2-}$ собраны из катионов $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Ppy}_3)_2]^{2+}$, каждое плечо CH_2Ppy_3 которых координировано с ионом меди $[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{2-}$ фрагмента через атомы азота. Следовательно, катион $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Ppy}_3)_2]^{2+}$ действует как N,N'-хелатирующий лиганд. Анион $[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{2-}$ образован тремя ионами меди, удерживаемыми вместе одним атомом $\mu^3\text{-I}$ и тремя атомами $\mu^2\text{-I}$. Расстояния между ионами меди меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, что предполагает наличие купрофильного взаимодействия. Все ионы металлов имеют искаженную тетраэдрическую геометрию [76].

Кристаллы комплекса **134** проявляют фосфоресценцию в темно-красной области при комнатной температуре с максимумом при 680нм с квантовым выходом

4%. Понижение температуры до 77К приводит смещению максимума эмиссии до 670нм. Люминесценция имеет (M+X)LCT характер [76].

Тетрадентатный трис(2-дифенилфосфинофенил)фосфин легко реагирует с полимерным фенилацетилидом меди (CuC_2Ph)_n в молярном соотношении 1 : 3 с образованием трехъядерного кластера (**135**) с умеренным выходом (Схема 20) [37].

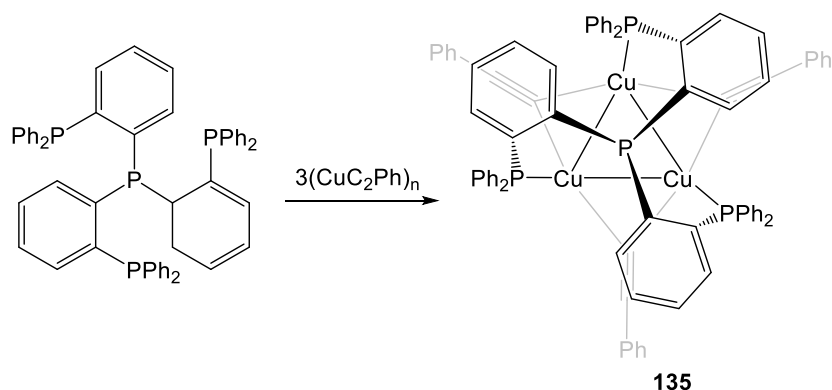


Схема 20.

Почти равностороннее треугольное Cu_3 -ядро комплекса в соединении **135** дополнительно поддерживается мостиковыми фенилацетилидными лигандами. Тетрафосфиновый лиганд координирует ионы меди периферийными атомами фосфора, «накрывая» кластер [37].

Соединение **135** демонстрирует люминесценцию при $\lambda_{\text{em}} = 635$ нм ($\Phi = 0.05$). Авторы приписывают люминесценцию к кластер-центрированным электронным переходам, смешанным с MLCT характером $d_{(\text{Cu})} \rightarrow \pi^*_{(\text{C}\equiv\text{CPh})}$. Охлаждение образца до 77К приводит к видимому увеличению интенсивности излучения и появлению вибронной структуры ($\nu \sim 1730$ cm^{-1}), которая указывает на существенный вклад фенилацетиленидных фрагментов в граничные орбитали [37].

1.1.3.2. Четырехъядерные комплексы Cu (I)

Одной из ключевых особенностей кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ или $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_2]$ (L = органический лиганд) является возможность проявления двойной эмиссии, возникающей из кластер-центрированных переходов (CC, т.е. внутри Cu_4X_4 скелета) и переноса заряда от галогенида металла к лиганду (M+XLCT), в виде полос с низкой и высокой энергией, соответственно. В литературе известны примеры кластеров с монодентатными фосфинами и с бидентатными P[^]N-фосфинами. Для P[^]N лигандов

является характерным образование $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}^{\wedge}\text{N})_2$ кластеров, которые имеют редкую «октаэдрическую» геометрию. Эту структуру можно представить как объединение двух Cu_2I_2 - фрагментов с формированием двух параллельных новых граней Cu-Cu. Эти грани поддерживаются двумя бидентатными $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ -лигандами. Такое геометрическое расположение существенно отличается от кубановых [12,64,77–80] и лестничных [64,81] кластеров $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$, характерных для монодентатных фосфиновых лигандов. В этих октаэдрических кластерах обнаруживаются как короткие (2.52 – 2.63 Å), так и длинные (2.84–3.04 Å) Cu–Cu связи.

Серия тетрадерных комплексов меди (I) с формулой $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_2$ ($\text{L} = 2\text{-}((\text{ди}(\text{R})\text{-фосфино)метил)пиридин}$; R = фенил (**136**), циклогексил (**137**), *трет*-бутил (**138**), изопропил (**139**), этил (**140**)) была получена в работе [67] (Схема 21).

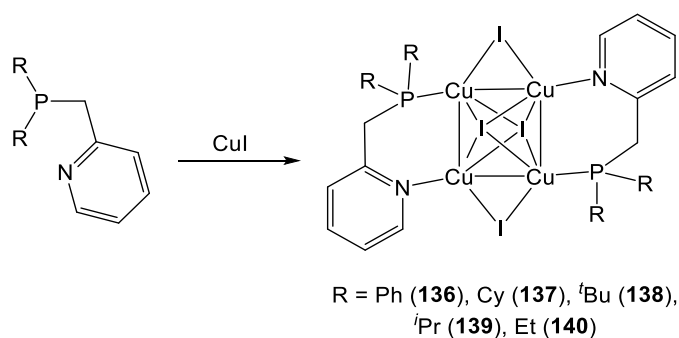


Схема 21.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов **136-140** показывает, что все пять кластеров имеют редкую «октаэдрическую» геометрию. Центральное ядро кластера состоит из четырех ионов меди, расположенных в виде параллелограмма с μ^4 -иодидами над и под плоскостью, образованной ионами меди. Ионы меди на двух коротких краях параллелограмма ($\text{Cu-Cu} = 2.53\text{--}2.63\text{ \AA}$) соединены μ^2 -иодидными мостиками, тогда как длинные края ($\text{Cu-Cu} = 2.84\text{--}3.04\text{ \AA}$) соединяются антипараллельным образом $\text{P}^{\wedge}\text{N}$ лигандами. Спектры люминесценции кластеров **136-140** при комнатной температуре демонстрируют максимум эмиссии около 460 нм с $^3\text{XLCT}$ характером. В спектре эмиссии кластеров **136**, **137** и **140** наблюдается появление второй полосы с максимумом около 570 нм, которая обусловлена ^3CC переходами. Времена жизни люминесценции находятся в микросекундном диапазоне жизни, что говорит о триплетной природе люминесценции. При понижении температуры до 77 К в спектре эмиссии кластеров

136, **137** и **140** низкоэнергетическая полоса пропадает. Люминесцентный термохромизм наиболее очевиден для кластера **136**, который проявляет синюю эмиссии при 77К и белую при комнатной температуре, которую можно легко различить невооруженным глазом [67].

Взаимодействие 1-(пиридин-2-ил)-фосфолана и 1-(4-метилпиридин-2-ил)-фосфолана с двумя эквивалентами иодида меди (I) приводит к образованию тетраядерных комплексов **141** и **142**, соответственно (Схема 22) [45,82].

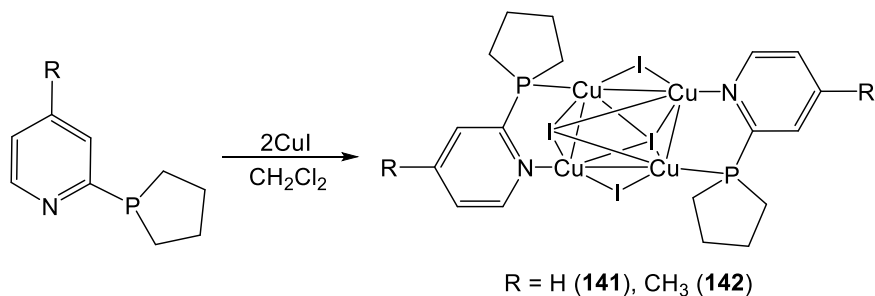


Схема 22.

Структура **141** и **142** представляет собой четырехъядерный комплекс, содержащий Cu₄I₄ металлогалогенидное ядро и две молекулы лиганда. Четыре иона меди и два иодида образуют искаженный октаэдр и имеют два дополнительных иона иода, связанных с каждой короткой стороной параллелограмма. Две молекулы лиганда скоординированы «голова к хвосту» через оба гетероатома и лежат на длинной стороне параллелограмма Cu₄I₄ [45,82]. В спектре эмиссии комплексов **141** и **142** регистрируются две полосы с максимумами при 490-500 нм и 600-615 нм [45,82].

Взаимодействием димезитилборил-замещенного имидазол-фосфина с CuI в соотношении 1 : 2 был получен кластер **143** (Схема 23) [83].

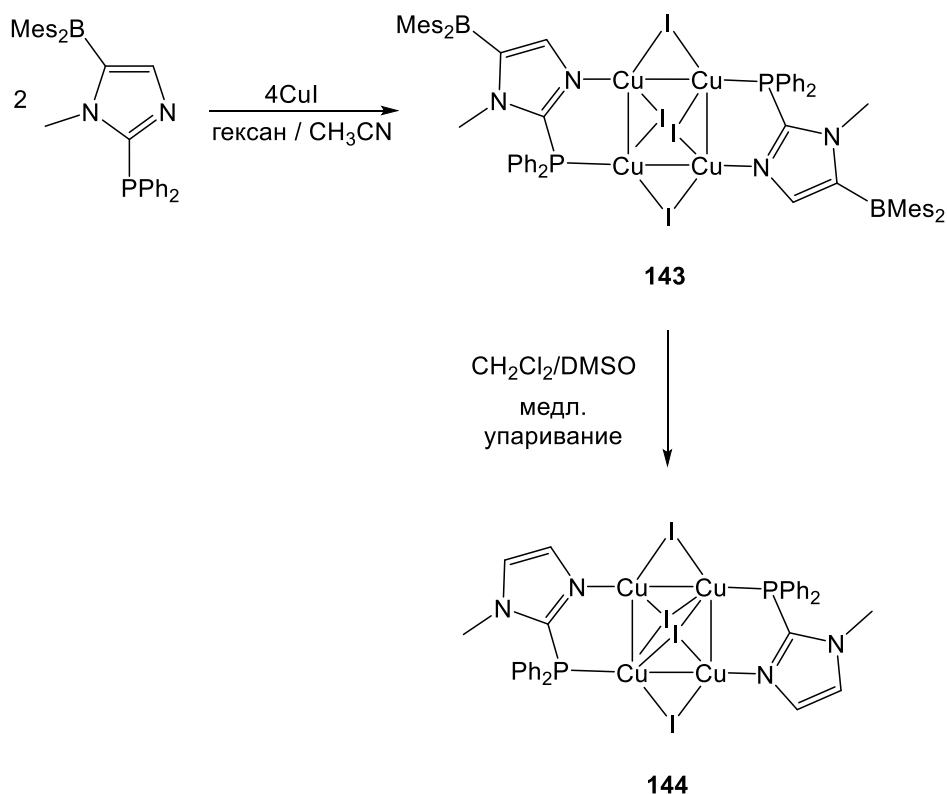


Схема 23.

Образование четырехъядерного комплекса меди типа $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_2$ было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Раствор **143**, оставшийся после фильтрования кристаллов, оставили для кристаллизации при комнатной температуре. Через неделю медленное испарение указанного выше раствора привело к образованию бесцветных кристаллов комплекса (**144**), который по данным РСА представлял собой аналогичный четырехъядерный комплекс меди типа $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_2$ без димезитилборильной группы [83].

Cu_4 -ядро соединения **144** образует плоский параллелограмм, что контрастирует с почти прямоугольной плоскостью Cu_4 в случае **143**, что вероятно, связано с μ^3 -координацией апикальных атомов иода против μ^2 -координации в комплексе **143**. В октаэдрическом Cu_4I_4 кластере комплексов **143** и **144** расстояние $\text{Cu}-\text{Cu}$ между ионами меди, координированными разными лигандами, значительно меньше (2.50 и 2.46 Å) расстояния между ионами меди, координированными одним лигандом (2.83 и 2.78 Å) [83].

Спектр твердотельной флуоресценции комплекса **143** показывает максимум эмиссии при 518 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 440$ нм), тогда как максимум излучения комплекса **144** смещен в красноволновую область до 580 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм). Значительный сдвиг в

эмиссии **143** от незамещенного аналога **144** ясно иллюстрирует, что природа функциональной группы в основной цепи имидазола может влиять на электронные свойства кластеров меди и, следовательно, их люминесцентные свойства [83].

1.2. Комплексы золота (I) с би- и тридентатными P,P-, P,N-, P,P,N-лигандами

Катионы золота (I) в комплексах с фосфиновыми лигандами наиболее часто проявляют координационное число 2 или 3, намного реже встречаются четырехкоординированные комплексы золота (I) с хелатирующими фосфиновыми лигандами. Металлокомплексы золота (I) интересны исследователям как люминофоры, способные проявлять сенсорные свойства, то есть отклик на различные внешние факторы, и как терапевтические агенты для уничтожения опухолевых клеток. В текущей главе будут обзреваться именно люминесцентные комплексы золота (I) с фосфиновыми лигандами.

1.2.1. Моноядерные комплексы Au (I)

Катионный комплекс золота $[\text{Au}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Py})_2]\text{BF}_4$ (**145**) образуется в результате реакции $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (tht – тетрагидротиофен) с двумя эквивалентами 2-((дифенилфосфино)метил)пиридина в присутствии избытка NaBF_4 в дихлорметане (Схема 24) [84].

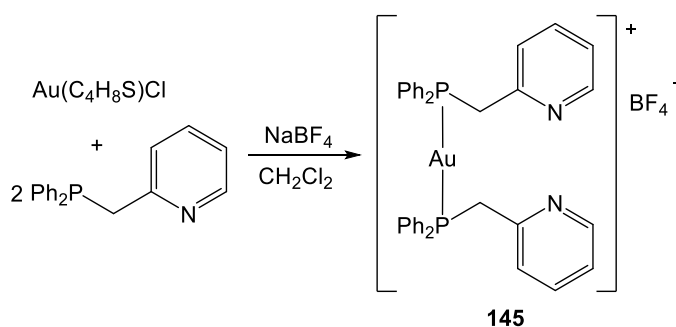


Схема 24.

Кристаллы комплекса **145** были выращены диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса **145** в тетрагидрофуране. В асимметричной ячейке две молекулы **145**, но они отличаются только положением фенильного кольца. Ион золота (I) связан с двумя фосфинопиридилными лигандами через атомы фосфора.

Геометрия лигандного окружения золота почти линейна (угол $P_1 - Au_1 - P_2$ 178.67° , $P_3 - Au_2 - P_4$ 175.97°) с расстояниями $Au - P$ в диапазоне от 2.29 до 2.30 Å [84].

Соединение **145** в твердом состоянии излучает в синей области спектра с $\lambda_{em} = 367$ нм [84].

Гетеролептический комплекс $[Au(C_6Cl_2F_3)(PPh_2Py)]$ (**146**) был получен реакцией обмена лигандов $[Au(C_6Cl_2F_3)(tht)]$ (tht = тетрагидротиофен) с 2-дифенилфосфинопиридином в дихлорметане (Схема 25) [85].

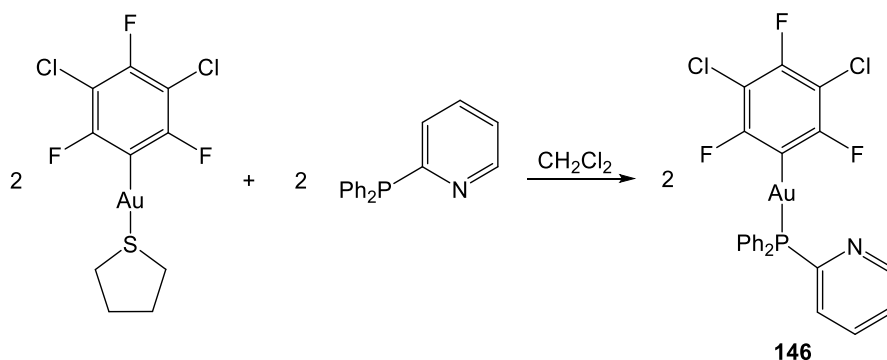


Схема 25.

По данным РСА в комплексе **146** ион золота является двухкоординированным с линейным окружением (угол $P - Au - C$ равен 174.55°). Расстояние $Au - C$ типично для координации золота – арил и составляет 2.05 Å. Расстояние $Au - P$ составляет 2.28 Å, что характерно для фосфиновых комплексов. Комплекс **146** демонстрирует эмиссию с максимумом при 465 нм ($\lambda_{ex} = 310$ нм), которая смещается до 425 нм при понижении температуры до 77 К. Согласно квантово-химическим расчетам, эмиссия комплекса **146** обусловлена внутрилигандными переходами [85].

Взаимодействие комплекса хлорида золота $[Au(tht)Cl]$ с N-гетероциклическими фосфиновыми лигандами, такими как 2-дифенилфосфинопиридин, 2-дифенилфосфиноэтилпиридин или дипиридилфосфином в эквимольном соотношении приводит к образованию комплексов **147–149** соответственно (Схема 26) [86].

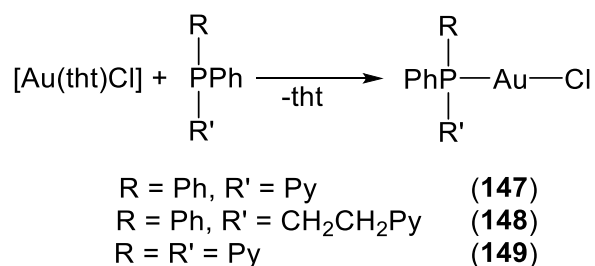


Схема 26.

Структура комплекса **149** была установлена методом РСА. Комплекс **149** нейтральный, в котором ион золота координирован атомом фосфора дипиридилфенилфосфинового лиганда и атомом хлора и имеет линейную геометрию с углом Cl – Au - P равным 178.40°. Длины связей Au-P и Au-Cl имеют значения, равные 2.23Å и 2.29Å, соответственно. При комнатной температуре комплексы **147-149** не люминесцируют, тогда как при 77К комплексы **147** и **149** проявляют эмиссию при 499 нм при возбуждении около 300 нм [86].

Таким образом, было показано, что при комплексообразовании потенциально бидентатных P,N-содержащих лигандов с производными золота (I) только атом фосфора координирует ион металла, тогда как атом азота остается свободным. При этом, люминесцентные свойства проявляются только для комплексов с достаточно близким расположением хромофорного N-гетероциклического фрагмента к иону металла.

При взаимодействии бидентатных бис-фосфиновых лигандов – 1,2-бис-диарилфосфинобензолов с диметилсульфидхлоридом золота (I) в эквимольном соотношении образуется два типа комплексов - моноядерные трехкоординированные комплексы золота (I) **150-152** и биядерные комплексы **153, 154** (Схема 27) [87]. Попытки авторов разделить комплексы **150, 151** и **152, 153** или сдвинуть равновесие в сторону образования только моноядерного продукта оказались безуспешными.

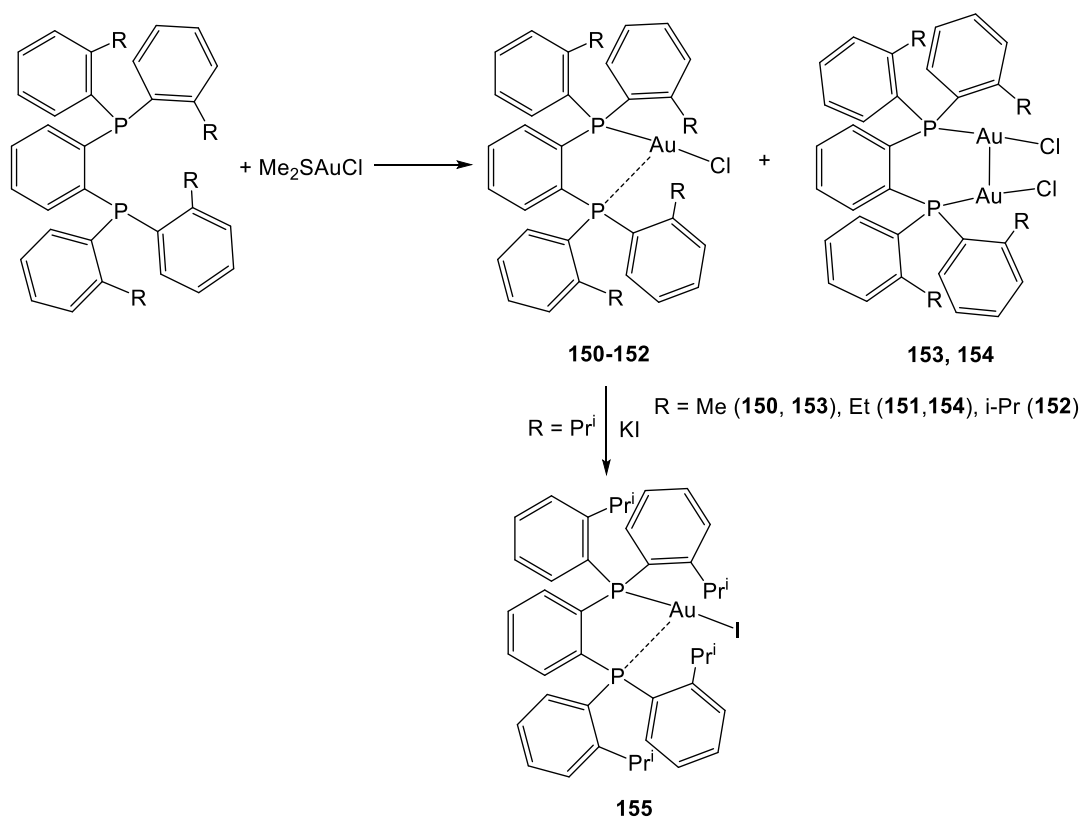
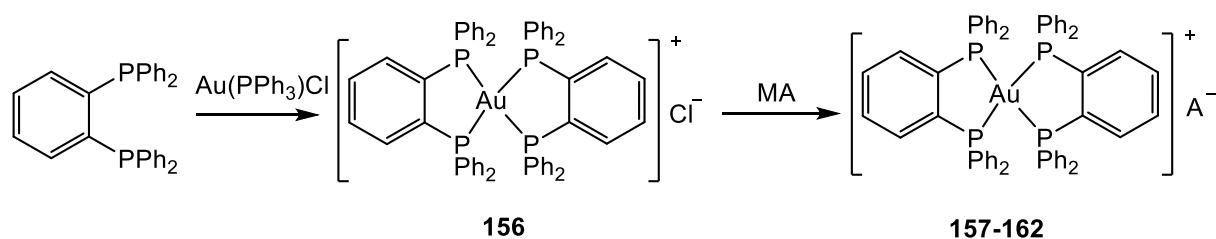


Схема 27.

При этом оказалось, что наличие объемного изопропильного заместителя в *орто*-положении арильного заместителя при атоме фосфора препятствует образованию биядерных комплексов, и комплекс **152** был выделен в чистом виде и с хорошим выходом. Объем заместителей в комплексе **152** не оказал влияния на замену хлоридного лиганда на иодидный путем взаимодействия с KI с образованием комплекса **155** (Схема 27). Рентгеноструктурный анализ показал, что комплексы **152** и **155** обладают сильно искаженной плоско-тригональной геометрией; сумма углов вокруг ионов Au (I) составляет 359.91° и 360.00° для **152** и **155**, соответственно. Два атома фосфора дифосфиновых лигандов в **150** неэквивалентны: одна длина связи P – Au ($\approx 2.24\text{\AA}$) типична для арилфосфиновых комплексов Au (I). С другой стороны, другое расстояние P–Au ($\approx 3.07\text{\AA}$) значительно больше суммы ковалентных радиусов (Au–P $\approx 2.43\text{\AA}$), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (Au–P $\approx 3.46\text{\AA}$). Это говорит о том, что координационная геометрия **150** близка к линейной двухкоординированной структуре. Таким образом, для иона Au (I) предпочтительным является координационное число два с линейным расположением P–Au–P или P–Au–X (X = атом галогенида) [87].

При комнатной температуре в кристаллическом состоянии комплексы **152** и **155** проявляют желто-зеленую термически активированную задержанную флуоресценцию с максимумами длин волн эмиссии при 558 и 549 нм, соответственно [87].

Взаимодействие 1,2-бис(дифенилфосфино)бензола с $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ в избытке лиганда приводило к замещению монодентатного трифенилфосфинового лиганда на хелатный бис-фосфиновый и образованию катионного бис-хелатного комплекса **156**. Обработка комплекса **156** избытком соответствующей соли приводила к замене противоиона, в результате чего были получены комплексы **157-162** (Схема 28) [88,89].



M = K, Na,

A = Cl (**156**), BF_4 (**157**), Br (**158**), I (**159**), NO_3 (**160**), PF_6 (**161**), $\text{B}(4\text{-F}(\text{C}_6\text{H}_4))_4$ (**162**)

Схема 28.

Эти комплексы делятся на два типа в зависимости от их кристаллической структуры. Комплексы **156-160** с небольшими противоионами имеют практически одинаковую структуру с двумя бис-фосфиновыми лигандами, симметрично хелатирующими ион золота. В комплексах **161, 162** с объемными анионами, а также в этанольных и метанольных аддуктах нитратного комплекса **160-EtOH** и **160-MeOH** два дифосфиновых лиганда асимметрично координируют ион Au (I), в результате чего реализуется сильно искаженная тетраэдрическая геометрия комплекса. Заметные различия в кристаллической структуре комплексов **156-162** отразились на их люминесцентных свойствах. Так, комплексы **156-160** демонстрируют интенсивную синюю фосфоресценцию с максимумами при 478 – 494 нм и высокими выходами люминесценции ($\Phi = 0.82\text{--}0.98$). Комплексы **161, 162** и **160-EtOH** и **160-MeOH** проявляют достаточно слабую желто-оранжевую фосфоресценцию с максимумами эмиссии при 550 - 596 нм и квантовыми выходами $\Phi = 0.04\text{--}0.55$. Конформационные изменения в кристалле, вызванные изменением противоиона

или наличием сольватированного растворителя, резко изменяют оптические свойства тетраэдрических комплексов золота (I) в твердом состоянии [88,89]. Согласно DFT-расчетам снижение симметрии, вызванное большими противоионами комплексов, приводит к дестабилизации уровней ВЗМО, что приводит к красноволновому смещению.

При использовании POP в качестве бис-фосфинового лиганда в реакции с $[\text{Au}(\text{SMe}_2)]\text{Cl}$ в CH_2Cl_2 , с последующей реакцией ионного обмена с NaBF_4 , образуется комплекс **163**, в котором, как и в случае комплексов меди **11** [25], только один лиганд POP ведет себя как хелатирующая единица, тогда как второй лиганд POP координируется с металлическим центром одним атомом фосфора, в результате чего ионы золота имеют тригональную координационную геометрию (Схема 29).

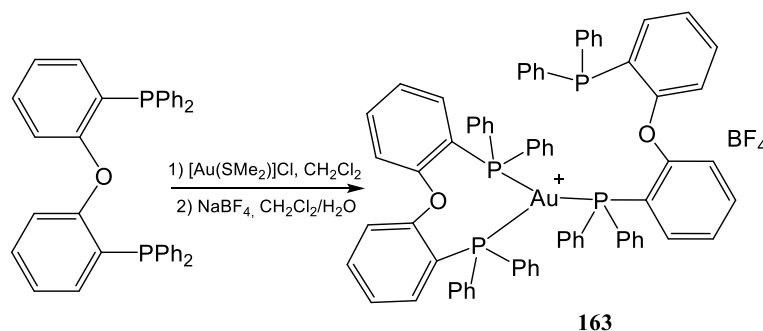


Схема 29.

Другой атом фосфора POP-лиганда расположен на несвязывающем расстоянии от металлического центра ($\text{Au}\dots\text{P}$ 3.98Å). В результате ион золота (I) принимает тригональную координационную геометрию с валентными углами P - M - P, близкими к 120°. Комплекс золота **163** проявляет люминесценцию с максимумом эмиссии при 529 нм, обусловленную MLCT переходом [25].

Одним из подходов к синтезу моноядерных бис-хелатных комплексов золота (I) с дифосфиновыми лигандами, имеющими большой угол захвата, является добавление лиганда к соответствующему биядерному комплексу. Так, комплексы **167-169** на основе POP и его циклических аналогов были получены взаимодействием соответствующих биядерных комплексов **164-166** (см. гл. 1.2.2) с избытком бис-фосфина в присутствии двух эквивалентов NaSbF_6 (Схема 30) [90].

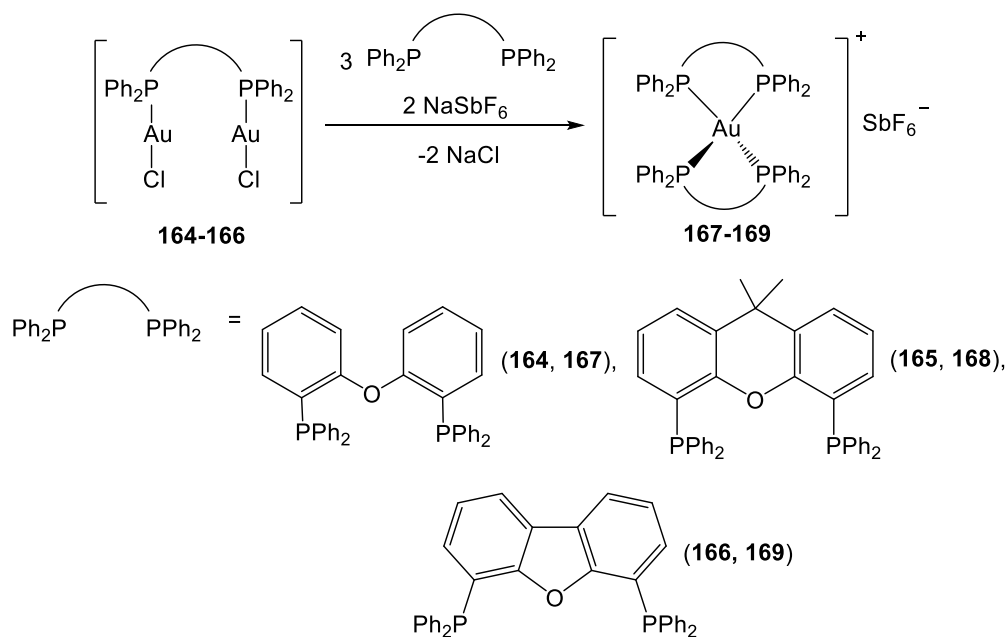


Схема 30.

Геометрия лигандного окружения - псевдотетраэдрическая с углами P–Au–P в диапазоне 106.57–115.79°. Углы захвата лигандов в комплексе составляют 106.57° и 109.56°. В целом, структурные характеристики указывают на то, что лиганд претерпевает лишь небольшое искажение в результате координации с ионом золота. Четырехкоординированные комплексы **167-169** демонстрируют слабую твердотельную эмиссию при комнатной температуре и при 77К, с широкой полосой в области 458–491 нм при возбуждении при 300–335 нм [90].

1.2.2. Биядерные комплексы Au (I)

Бидентатные фосфиновые лиганды при взаимодействии с производными золота (I) в зависимости от стехиометрического соотношения и строения лиганда образуют биядерные комплексы двух типов: состава $L(\text{AuX})_2$ и нейтральные или катионные состава $L_2\text{Au}_2\text{X}_2$ (L = P,P-мостиковый лиганд, X – со-лиганд).

Комплексы первого типа были легко получены путем взаимодействия различных коммерчески доступных бис-фосфинов с двумя эквивалентами $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ в дихлорметане (Схема 31) [90].

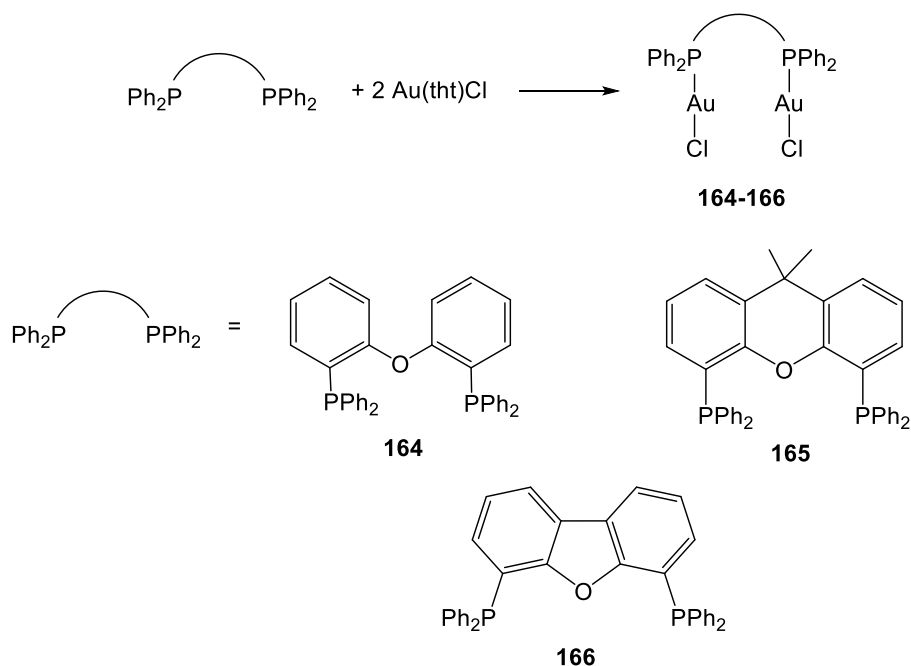


Схема 31.

Кристаллическая структура комплексов **164** и **165** схожа. В обоих присутствует аурофильное взаимодействие, расстояние между двумя ионами золота составляет около 3Å. Благодаря этому взаимодействию наблюдается легкое отклонение от линейной геометрии – углы P–Au–Cl составляют примерно 170°. В комплексе **164** лиганд практически сохраняет свою конформацию, тогда как циклический лиганд в комплексе **165** в результате координации претерпевает скручивание и складывание центрального гетероциклического фрагмента.

Кристаллическая структура комплекса **166** принципиально отличается от структуры **164** и **165**. Два фрагмента Au–Cl находятся в анти-положении, что приводит значительному увеличению расстояния между атомами золота (7.21Å). Линейная геометрия вокруг металлов практически идеальна, с углами P–Au–Cl 179.24 и 179.20°. Конформация лиганда с плоским центральным гетероциклическим фрагментом практически не изменяется по сравнению со свободным лигандом.

Спектры твердотельной эмиссии комплексов **164** и **165** при комнатной температуре схожи друг с другом и при возбуждении на длине волны 300 нм демонстрируют широкую полосу эмиссии при 620 нм, обусловленную кластер-центрированными переходами, и плечо около 450 нм, связанное с внутрелигандным переносом заряда. При 77К спектр эмиссии комплекса **164** практически не изменяется, тогда как в комплексе **165** высокоэнергетическая полоса при 450 нм

становится более интенсивной [90]. Эмиссия комплекса **166** значительно отличается от эмиссии **164** или **165** и демонстрирует как в твердом состоянии, так и в дихлорметане структурированную полосу в области 420–500 нм, интенсивность которой увеличивается при низкой температуре.

Взаимодействие 1,5-бис(*n*-толил)-3,7-бис(пиридин-2-ил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана с двумя эквивалентами Au(tht)Cl в дихлорметане привело к образованию биядерного комплекса **170** с количественным выходом (Схема 32) [91].

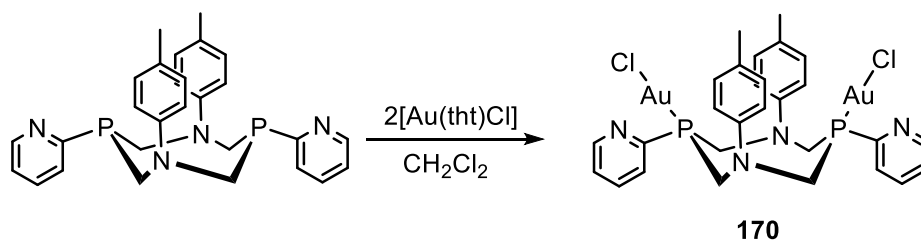


Схема 32.

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов, полученных при кристаллизации **170** из дихлорметана (**170а**), ацетона (**170б**) и смешанной системы растворителей (дихлорметан/ацетон = 20/1) (**170в**), комплекс **170** может образовывать три различные фазы, которые показывают сходные молекулярные структурные модели, но значительно различаются в упаковке кристаллической ячейки. Кристаллы **170а-в** содержат молекулы растворителя (дихлорметан- **170а**, ацетон – **170б** и **170в**), которые занимают разные позиции в кристаллической ячейке и заполняют имеющиеся пустоты в кристаллической решетке.

Было установлено, что комплекс **170** в твердом состоянии принимает различные конформации, в которых либо реализуются ауофильные взаимодействия - «закрытая» конформация в случае **170а**, либо ауофильные взаимодействия не реализуются - «открытая» конформация, при которой возможно формирование комплекса по типу "гость-хозяин" с одной или двумя молекулами растворителя в **170в** и **170б**, соответственно. Кристаллические фазы **170а**, **170б** и **170в** проявляют различную люминесценцию в твердой фазе, то есть комплекс **170** обладает псевдовапохромизмом. Полосы люминесценции **170а** и **170в** совпадают ($\lambda_{em} = 500$ нм), тогда как максимум излучения **170б** батохромно смещен на 35 нм. Одинаковая эмиссия комплекса **170а**, в котором реализуется ауофильное

взаимодействие, и комплекса **170в**, в котором отсутствует аурофильное взаимодействие, а молекула растворителя связана короткими контактами с ионами хлора, указывает на отсутствие кластер-центрированной люминесценции. В то же время, разная эмиссия «открытых» комплексов **170б** и **170в**, отличающихся наличием коротких контактов растворителя с атомами водорода в лиганде (в комплексе **170б**) и их отсутствием (**170в**), указывают на внутримолекулярную природу излучения [91].

В качестве со-лиганда, достраивающего координационную сферу иона золота могут служить не только хлоридные лиганды, но и 2,4,6-трифтор-3,5-дихлорфенильный лиганд. При взаимодействии $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{tht})]$ с одним эквивалентом 2,9-бис-(дифенилфосфино)-1,10-фенантролина был получен комплекс **171** (Схема 33) [85].

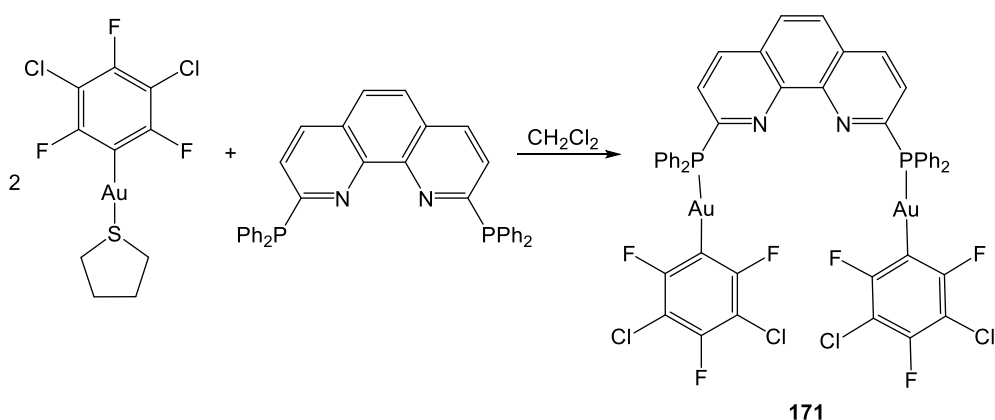


Схема 33.

В комплексе **171** ионы золота (I) принимают линейную двухкоординированную геометрию - угол P–Au–C составляет 174.88° . Расстояния Au–C и Au–P составляют 2.05 и 2.28 Å, соответственно. Конформация дифосфинового лиганда практически не изменяется благодаря жесткой плоской фенантролиновой платформе, в связи с этим ионы золота расположены достаточно далеко друг от друга и внутримолекулярные аурофильные взаимодействия не реализуются. Также не наблюдается и межмолекулярных аурофильных взаимодействий из-за загруженных фенильных лигандов [85].

Свободный лиганд демонстрирует широкую полосу эмиссии с максимумом при 472 нм, которая смещается до 530 нм при 77К. В спектре эмиссии комплекса **171**

наблюдается широкая и структурированная полоса с максимумом при 535 нм. Вероятно, эмиссия в комплексе **171** носит внутрелигандный характер [85].

В отличие от бис-фосфинофенантролина, где две фосфиновые группы, координирующие иона золота, расположены на достаточно большом расстоянии, что не позволяет реализоваться ауروفильным взаимодействиям, использование в комплексообразовании с ионами золота (I) дифосфинов, где фосфиногруппы расположены на незначительном расстоянии друг от друга, привело к образованию высоколюминесцентных комплексов **172**, **173**. Комплексы **172** и **173** были получены взаимодействием тетрагидротиофен (4-(2',3',5',6'-тетрафторо-4'-бромфенил)-2,3,5,6-тетрафторфенил золота (I) с бис(дифенилфосфино)метаном или 1,2-бис(дифенилфосфино)бензолом в молярном соотношении 2 : 1 в дихлорметане (Схема 34) [92].

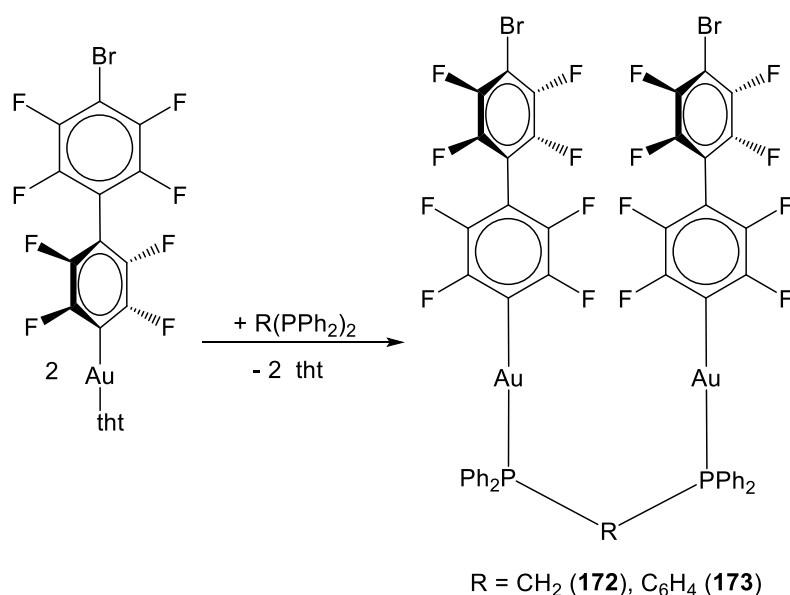


Схема 34.

В кристаллической структуре комплекса **173** появляются короткие контакты Au...Au, свидетельствующие об ауروفильном взаимодействии. Каждый ион золота связан с *ипсо*-атомом углерода фенильного лиганда и координирован одним атомом фосфора дифосфинового лиганда с длинами связи Au–C и Au–P между 2.05 и 2.06 Å, и между 2.27 и 2.30 Å, соответственно. Окружение ионов золота демонстрирует отклонение от линейной геометрии с углами C–Au–P в диапазоне 173.83–169.33°, вероятно, из-за наличия внутримолекулярных ауروفильных взаимодействий, которым способствует жесткость лиганда 1,2-C₆H₄(PPh₂)₂.

В твердой фазе комплексы **172** и **173** демонстрируют интенсивную зеленую и оранжевую люминесценцию с квантовыми выходами Φ 58 и 14% для **172** и **173**, соответственно. В спектрах эмиссии регистрируются широкие и неструктурированные полосы излучения с максимумами при 496 (**172**) и 593 нм (**173**) [92]. Предполагается, что люминесценция обусловлена переходами заряда с металлоцентрированной Au-Au орбитали на орбиталь, расположенную на дифосфиновом лиганде.

Комплекс **174** был получен взаимодействием 1,5-бис(*n*-толил)-3,7-бис(пиридин-2-ил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана с одним эквивалентами Au(tht)Cl в ацетоне (Схема 35) [93].

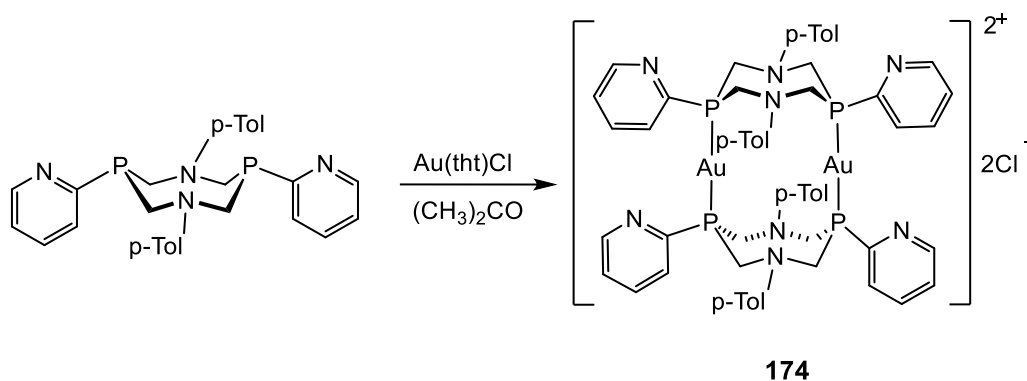


Схема 35.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплекса **174** подтвердил образование заряженного металломакроциклического комплекса с соотношением металл: лиганд = 2: 2.

Связи P–Au–P имеют геометрию, близкую к линейной, с валентным углом P–Au–P 172.8°. Оба лиганда в комплексе существуют в конформации искаженная «кресло-ванна» с аксиальной ориентацией N-арильных заместителей и почти экваториальной ориентацией P-пиридилных групп. Бис- μ -P, P-координация обоих лигандов с ионами Au (I) создает металломакроцикл, состоящий из 12 атомов. Полость металломакроцикла ограничена эндоциклическими атомами азота как аминотилфосфиновых лигандов, так и двумя ионами золота (I).

Эмиссия **174** проявляется широкой полосой низкой интенсивности с максимумом длины волны при 550 нм при возбуждении на 350 нм. Согласно расчетам, ВЗМО локализован на *para*-толильных фрагментах, а НСМО, в основном,

на орбиталях металлоцентров. Таким образом, излучение приписывается переходам с переносом заряда с металла на лиганд ($^3\text{MLCT}$).

Взаимодействием P,N-бидентатного лиганда с близким расположением донорных центров - 1-метилбензимидазолдифенилфосфина с $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ в соотношении 1: 1 был получен биядерный комплекс золота **175** (Схема 36) [95].

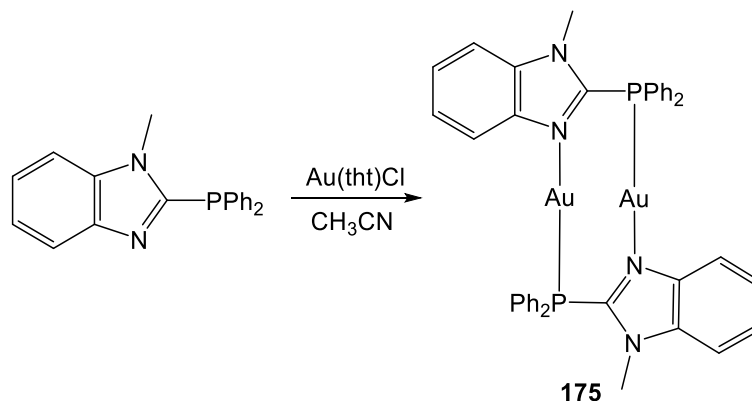


Схема 36.

По данным РСА в комплексе **175** два атома золота связаны двумя мостиковыми P[^]N-лигандами по типу «голова к хвосту» формируются восьмичленный металлоцикл. Геометрия окружения ионов золота близка к линейной с валентным углом P-Au-N равным 178.3° . Атомы золота находятся на расстоянии 2.80\AA , что свидетельствует об ауофильном взаимодействии [94].

Максимум полосы эмиссии в спектре эмиссии **175** регистрируется при 454 нм, что почти идентично по положению, наблюдаемому в свободном лиганде (445 нм), и обусловлено лиганд-центрированными переходами [94].

1.2.3. Полиядерные комплексы Au (I)

Одним из основных способов конструирования полиядерных комплексов золота является использование соответствующих полидентатных лигандов. При этом близкое расположение донорных центров лигандов способствует реализации ауофильных взаимодействий.

Трехъядерный комплекс **176** был получен взаимодействием $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ со стехиометрическим количеством тридентатного бис(дифенилфосфинометил)фенилфосфина с последующей реакцией ионного обмена (Схема 37) [95].

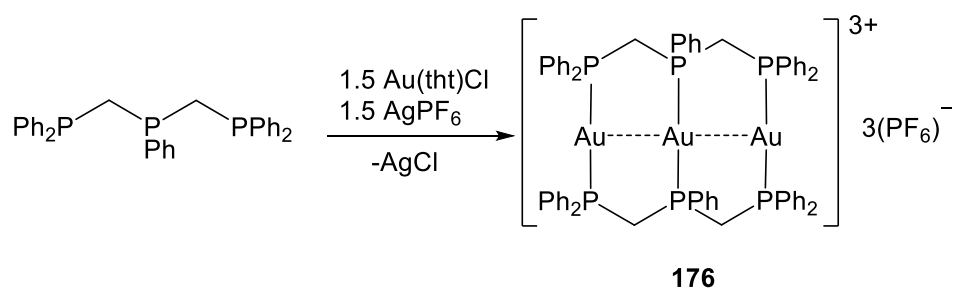


Схема 37.

В комплексе **176** все три атома фосфора двух молекул лиганда координируют три атома золота, формируя линейную цепь (угол Au-Au-Au равен 180°). Каждый ион золота имеет линейное лигандное окружение [95].

Аналогичный подход был применен для получения четырехъядерного кластера **177** на основе разветвленного симметричного тетрафосфинового лиганда (Схема 38) [95].

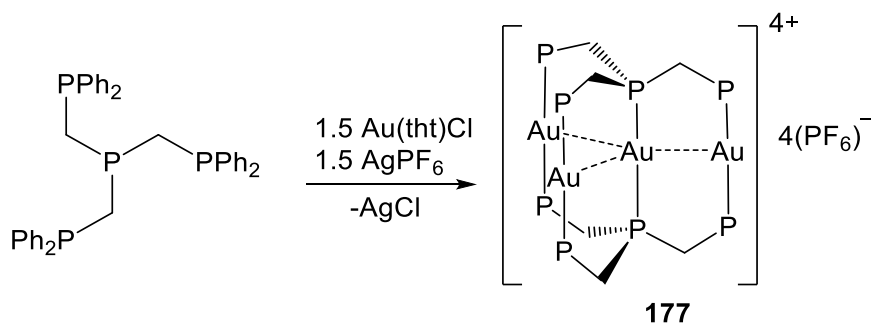


Схема 38.

Структура **177** была определена методом рентгеноструктурного анализа. Каждый атом фосфора двух тетрадентатных лигандов координирует атом золота, формируя плоскость Au₄. Три атома располагаются в углах равностороннего треугольника, в центре которого находится четвертый атом золота. Между атомами золота реализуются ауорофильные взаимодействия [95].

В твердом состоянии комплекс **177** проявляет синюю люминесценцию с максимумом при 460 нм ($\Phi = 64\%$) и с временем жизни возбужденного состояния в микросекундном диапазоне, что указывает на триплетный характер наблюдаемой люминесценции [95]. Максимум длины волны комплекса **177** регистрируется при 460 нм, с плечом при 550 нм ($\Phi = 30\%$), с временами жизни также в микросекундном

диапазоне. Наблюдаемая фосфоресценция возникает из триплетных возбужденных состояний, определяемых кластер-центрированными $d_{\sigma^*} \rightarrow p_{\sigma}$ переходами [95].

Четырехъядерный комплекс золота **178** был получен на основе тетрадентатного N,N,N',N'-тетраakis(дифенилфосфино)ксилилендиамина и Au(tht)Cl] (Схема 39) [96].

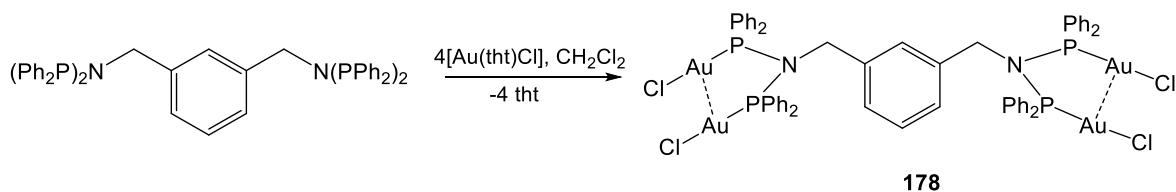


Схема 39.

Согласно данным РСА, каждый атом фосфора координирует ион золота, координационная сфера которого достраивается атомами хлора. Геометрия у атома золота практически линейная. Для атомов золота, координированных фосфиногруппами при одном атоме азота наблюдается внутримолекулярное аурафильное взаимодействие [96].

Комплекс **178** демонстрирует фотолюминесценцию в растворе хлористого метилена и в твердом состоянии. При температуре 77К максимум полосы эмиссии находится при ~ 470 нм. Время жизни люминесценции находится в наносекундном диапазоне, что говорит о флуоресценции. При температуре 293К максимум полосы эмиссии регистрируется при ~ 700 нм. Ширина полосы эмиссии при комнатной температуре указывает на то, что могут быть задействованы несколько излучающих возбужденных состояний. Время жизни люминесценции находится в микросекундном диапазоне, и люминесценция может быть отнесена к фосфоресценции [96].

28-Членные пиридилэтил замещенные циклооктафаны легко реагируют с 4 эквивалентами Au(tht)Cl в хлороформе при комнатной температуре в темноте с образованием комплексов золота (I) **179** и **180** (Схема 40) [97].

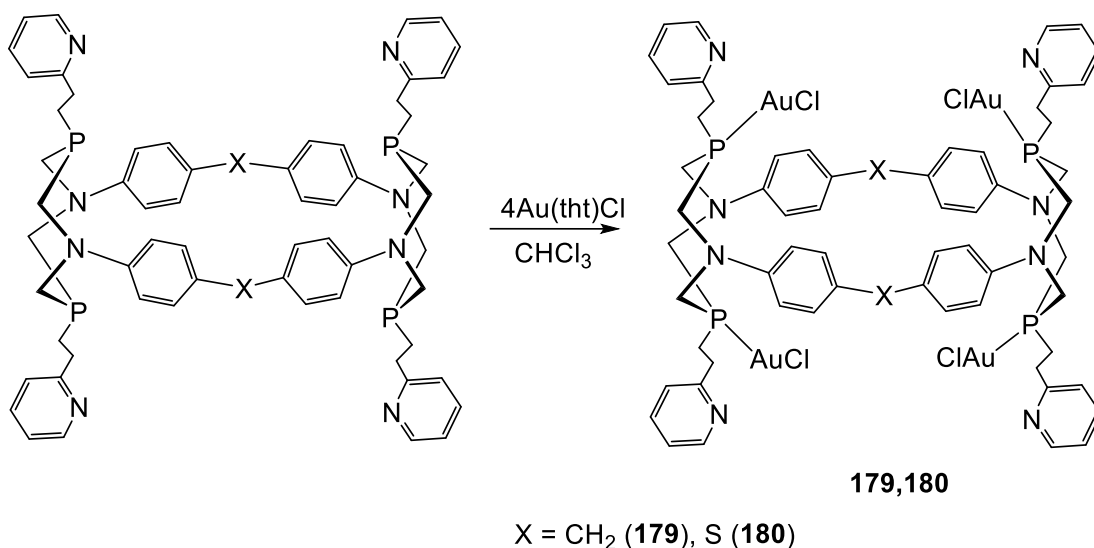


Схема 40.

Монокристаллы обоих комплексов, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены перекристаллизацией из ДМФА. Оба комплекса представляют собой кристаллосольваты с 3 молекулами ДМФА на одну молекулу комплекса **179** или **180**. Молекулярные структуры **179** и **180** похожи. Обе молекулы в кристаллах centrosymmetric. Конформации лигандов в этих комплексах частично изменены по сравнению с конформациями свободных P^ΛN-содержащих циклофанов. Их дифосфиновые циклические фрагменты принимают конформации с твистованным креслом вместо исходных конформаций кресло-кресло, соседние фениленовые кольца сильно скручены относительно друг друга, а противоположные кольца компланарны, так что макроциклическая полость частично схлопывается. В результате два из четырех иона золота (I) находятся практически внутри макроциклической полости, а два других иона золота - вне ее.

В спектрах эмиссии комплексов **179** и **180** регистрируется одна полоса с максимумами при 505 и 520 нм, соответственно. Стоксовы сдвиги (~180 нм) и времена жизни в возбужденном состоянии близки к данным различных кристаллосольватов биядерного комплекса **170** [91] и позволяет предположить триплетную природу эмиссии. Сходство эмиссионных характеристик комплексов **179**, **180** и **170** [91] указывает на то, что внедрение 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых колец в макроциклический каркас, несмотря на существенно различную конформацию гетероциклических фрагментов, существенно не влияет на фотофизические свойства соответствующих хлоридных

комплексов золота (I), что свидетельствует о внутрелигандном происхождении эмиссии. Действительно, квантово-химические расчеты показывают, что эмиссия соответствует переходам ВЗМО-НСМО, ВЗМО и НСМО локализованы на фениленовом и пиридиновом кольцах соответственно. Таким образом, предполагается, что излучение будет носить характер внутрелигандного переноса заряда ($^3\text{ILCT}$) [97].

Таким образом, литературный поиск показал, что би- и полидентатные фосфиновые лиганды являются прекрасными прекурсорами для конструирования люминесцентных комплексов Cu (I) и Au (I), выполняя при этом как структурообразующую роль, так и настраивая люминесцентные свойства комплексов, участвуя в формировании граничных орбиталей, ответственных за энергетические переходы. Значимыми факторами в дизайне комплексов являются как структура лиганда (в частности, взаимное расположение донорных центров, его конформационная гибкость), тип исходного производного металла, так и условия проведения реакции – стехиометрическое соотношение, выбор растворителя и со-лиганда. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны с пиридилэтильными и тиофенилэтильными заместителями, представляют собой подходящую платформу для синтеза новых люминесцентных комплексов Cu (I) и Au (I). Они содержат два способных к координации фосфорных донорных центра, включенных в восьмичленный гетероцикл, что обеспечивает стабильное взаимное расположение координирующих центров, и в то же время, определенную свободу, позволяющую за счет изменения конформации цикла подстраиваться под требования иона металла. Наличие периферийных донорных центров - атомов азота или серы – расширяет координационные возможности этих лигандов и влияет на параметры люминесценции комплексов. Настройка люминесцентных свойств может достигаться варьированием заместителей при атомах азота аминотилфосфиновых лигандов.

2. Обсуждение результатов. Синтез и структура новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов и их люминесцентных комплексов Cu (I) и Au (I)

2.1. Получение 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с пиридилэтильными и тиенилэтильными заместителями у атомов фосфора, изучение их структурных особенностей

Введение гетероароматических заместителей к атомам фосфора диазадифосфациклооктановых лигандов обеспечивает их комплексам с d^{10} металлами люминесцентные свойства, что недавно было продемонстрировано на примере комплексов Р-пиридилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с ионами меди (I) и золота (I). В данной работе в качестве вводимых в циклический дифосфиновый лиганд хромофорных групп для сравнения были предложены пиридилэтильные и тиенилэтильные заместители. Несмотря на общую схожесть этих гетероциклов (ароматичность, наличие гетероатома), неподеленные электронные пары (НЭП) атома серы делокализованы с π -системой, и в отличие от НЭП атома азота, не участвуют в образовании связи с ионами d^{10} металлов. Таким образом, сравнение лигандов, содержащих пиридилные и тиенильные группы, позволит показать роль дополнительных донорных центров (атомов азота пиридилэтильных фрагментов) в формировании полиядерных комплексов. Введение гибкого этиленового мостика, связывающего гетероароматический фрагмент и атом фосфора является необходимым условием для реализации координации атома азота пиридилного фрагмента, поскольку ранее было показано, что непосредственно связанный с атомом фосфора пиридин-2-ильный заместитель не способен координировать ион металла по стерическим причинам.

Синтез исходных 2-(пиридин-2'-ил)этилфосфоната **1** и 2-(пиридин-2'-ил)этилфосфина **3** осуществлен по ранее разработанной методике (Схема 1) [98]. Методы синтеза 2-(тиофен-2'-ил)этилфосфоната **2** и соответствующего фосфина **4** разработаны в рамках данной работы. Так, взаимодействием 2-(2-хлорэтил)тиофена, полученного хлорированием 2-(2-тиенил)этанола тионилхлоридом в толуоле при 0° [99], с диэтилфосфитом натрия в толуоле с выходом 63% был получен фосфонат **2** (Схема 1).

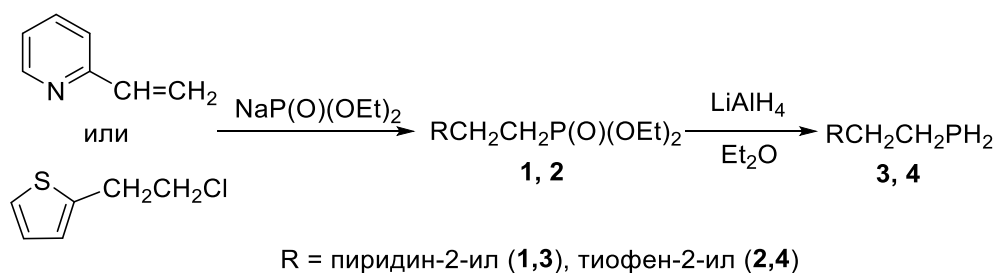
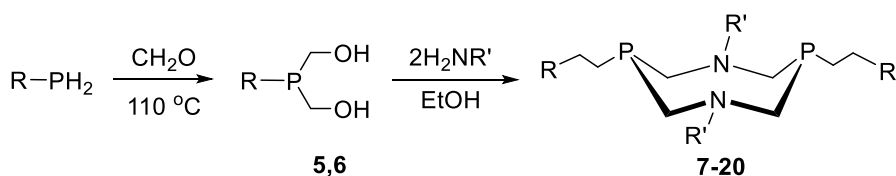


Схема 1.

В ЯМР ^{31}P спектре фосфоната **2** регистрируется единственный сигнал при 29 м.д. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов тиофенового фрагмента регистрируются в области 6.79-7.09 м.д. в виде трёх мультиплетов. Протоны этиленового спейсера регистрируются в виде двух мультиплетных сигналов при 3.01-3.15 м.д., 2.01-2.14 м.д. Протоны этокси групп регистрируются в виде двух мультиплетных сигналов в области от 3.97-4.14 м.д. и 1.22-1.32 м.д.

Дальнейшее восстановление фосфоната **2** литийалюминий гидридом привело к образованию 2-(тиофен-2'-ил)этилфосфина **4** (Схема 1). В ЯМР ^{31}P спектре фосфина регистрируется единственный сигнал при -140 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^1J_{\text{PH}} = 192$ Гц. В ЯМР ^1H спектре протоны тиофенового фрагмента регистрируются в области 6.69-7.01 м.д. в виде трёх дублетов дублетов. Р-Н протоны регистрируются в виде дублета триплетов в области при 3.52 м.д. Протоны этиленового спейсера регистрируются в виде дублета дублетов при 2.91 м.д. и мультиплета в области 1.70-1.79 м.д.

Промежуточной стадией для получения целевых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов является синтез соответствующих гидроксиметилфосфинов. Гидроксиметилфосфины **5** и **6** были получены *in situ* из соответствующих фосфинов **3**, **4** и параформальдегида при нагревании без растворителя при 100-110 °С до гомогенизации. Далее взаимодействием гидроксиметилфосфинов **5**, **6** и различных первичных аминов в спирте с хорошими выходами были синтезированы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанты **7-20** (Схема 2). В качестве исходных аминов использовались замещенные бензиламины и ароматические амины с различными заместителями в *para*-положении.



R = Пиридин-2-ил (5, 7-14), тиофен-2-ил (6, 15-20)

R' = Ph₂CH (7, 15) Ph(CH)Me (8, 16) Ph (9, 17) 4-MeC₆H₄ (10, 18) 4-PhC₆H₄ (11, 19) 4-(CN)C₆H₄ (12) 4-IC₆H₄ (13, 20) 4-(COOH)C₆H₄ (14)

Схема 2. Синтез 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов.

Соединения **7-20** хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, за исключением дифосфинов **12 - 14**, которые растворяются только в диметилсульфоксиде и диметилформамиде при нагревании. Структуры полученных соединений подтверждены комплексом физико-химических методов анализа (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ (РСА)), которые для соединений **7, 8, 10** соответствуют ранее описанным [44]. Следует отметить более сильнопольное положение сигнала в ЯМР ³¹P спектрах для соединений **7, 8, 15** и **16**, содержащих α-замещенные бензильные заместители при атомах азота, по сравнению с N-арилзамещенными соединениями **9-14, 17-20** (-70 ÷ -75 м.д. и около -50 м.д., соответственно) (Таблица 1), что согласуется с данными для большого количества синтезированных ранее 1,5-диаза-3,7-диосфациклооктанов. Интересно отметить, что в растворах N-арилзамещенные диазидифосфациклооктаны **9-14, 17-20** существуют предположительно в виде двух изомеров, о чем свидетельствует появление второго сигнала в более слабых полях в спектре ЯМР ³¹P (Таблица 1, Рисунок 1) и второго набора сигналов в ЯМР ¹H спектре (Рисунок 2).

В таблице 1 приведены химические сдвиги сигналов соединений **7-20** в спектрах ЯМР ³¹P{¹H}, с указанием доли каждого компонента в случае образования двух изомеров, а также выходы 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **7-20**.

Таблица 1. Химические сдвиги сигналов соединений **7-20** в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

R	Пиридин-2-ил			Тиофен-2-ил		
	№	$\delta_{\text{P, м.д.}}$	Выход, %	№	$\delta_{\text{P, м.д.}}$	Выход, %
Ph ₂ CH	7	-70.71	60	15	-74.42	88
Ph(CH)Me	8	-75.89	50	16	-73.71	60
Ph	9	-49.25 (79%) -37.72 (21%)	73	17	-50.23 (50%) -33.48 (50%)	87
4-MeC ₆ H ₄	10	-50.49 (93%) -33.60 (7%)	89	18	-50.45 (63%) -33.40 (37%)	91
4-PhC ₆ H ₄	11	-49.54 (90%) -33.16 (10%)	66	19	-49.54 (77%) -33.54 (23%)	54
4-CNC ₆ H ₄	12	-49.50 (60%) -33.53 (40%)	50	-	-	-
4-IC ₆ H ₄	13	-51.87 (79%) -34.11 (21%)	40	20	-54.16 (79%) -34.17 (21%)	45
4-(CO ₂ H)C ₆ H ₄	14	-48.76 (53%) -32.57 (47%)	89	-	-	-

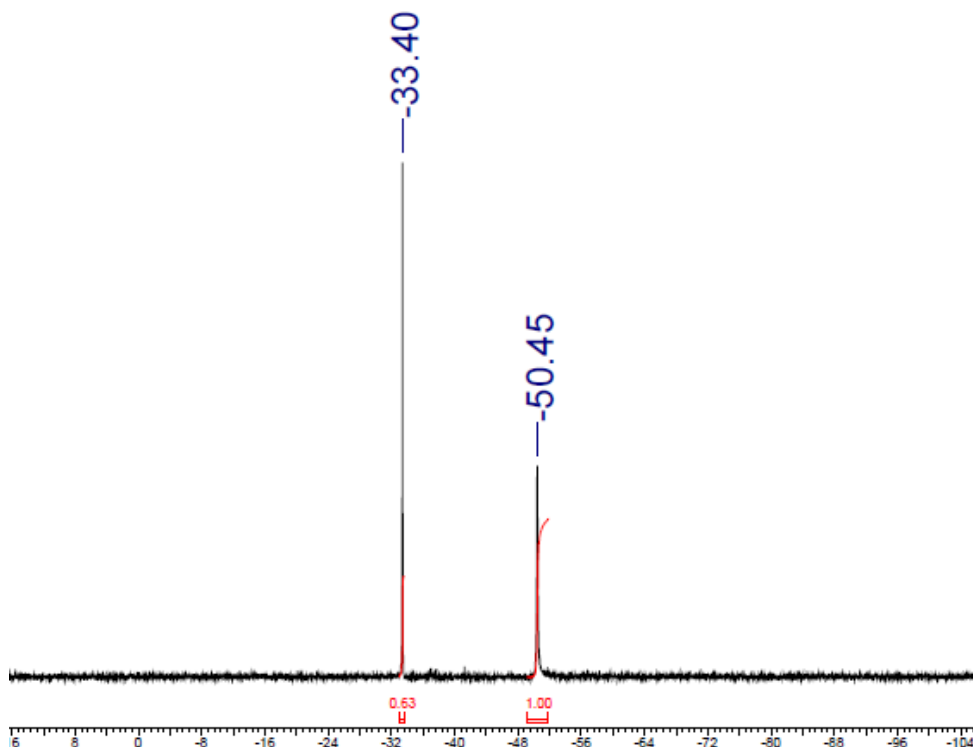


Рисунок 1. ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектр 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана **18**.

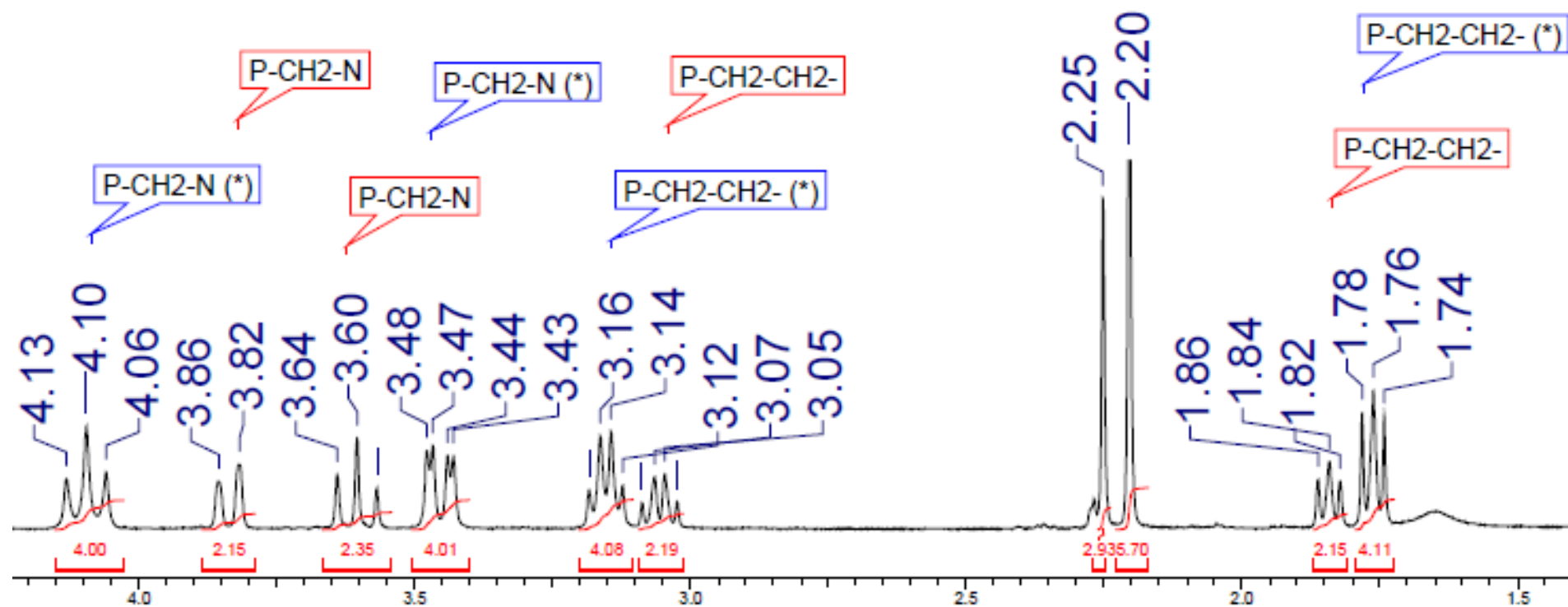


Рисунок 2. ЯМР ^1H спектр двух изомеров 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана **18** (область от 1.50 м.д. до 4.20 м.д). Сигналы основного компонента ($^3\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ_{P} -50.45) обозначены синим, минорного ($^3\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ_{P} -33.40) - красным.

Для определения структуры минорного компонента в смеси продуктов были проведены диффузионные и корреляционные исследования ЯМР и эксперименты по определению ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) для соединения **12**, в котором соотношение двух компонент согласно ЯМР ^{31}P спектру составляло приблизительно 1:1.2.¹ Сильное различие в значениях химических сдвигов сигналов ядер фосфора свидетельствует о разной структуре соединений.

Диффузионный DOSY эксперимент позволил определить коэффициент диффузии и гидродинамический радиус молекул обеих компонент, которые показали близкий объем молекул. Этот результат исключает наличие в растворе 16-членного макроцикла (продукта димеризации), и следовательно, обе компоненты представляют собой два 8-членных цикла.

При помощи корреляционных ЯМР экспериментов были однозначно отделены друг от друга сигналы обеих компонент, установлены структуры отдельных фрагментов и их связь между собой. Малое число сигналов свидетельствует о симметричности обеих структур. Доминирующая форма соответствует конформации «корона» (CW) (или "кресло-кресло") (исходя из характерных химических сдвигов сигналов ядер фосфора для ранее известных соединений [100–102]), что также подтверждается экспериментами по измерению ЯЭО (ЯЭО между $\text{H}_{\text{eq}}/\text{H}-\text{o}$, $\text{H}_{\text{ax}}/\text{P}-\text{CH}_2$, $\text{H}-\text{CH}_2/\text{H}-\text{o}$ (Рисунок 3)). Для минорного компонента наблюдаемые ЯЭО подтверждают конформацию твист ($\text{H}_{\text{eq}}/\text{H}-\text{o}$, $\text{H}_{\text{ax}}/\text{H}-\text{o}$, $\text{H}_{\text{ax}}/\text{P}-\text{CH}_2$, $\text{H}-\text{CH}_2/\text{H}-\text{o}$).

¹ Детальное изучение структур двух компонент в смеси методами ЯМР-спектроскопии и квантово-химические расчеты конформаций были проведены в лаборатории РС ИОФХ им. А.Е. Арбузова м.н.с. Стрельник А.Г.

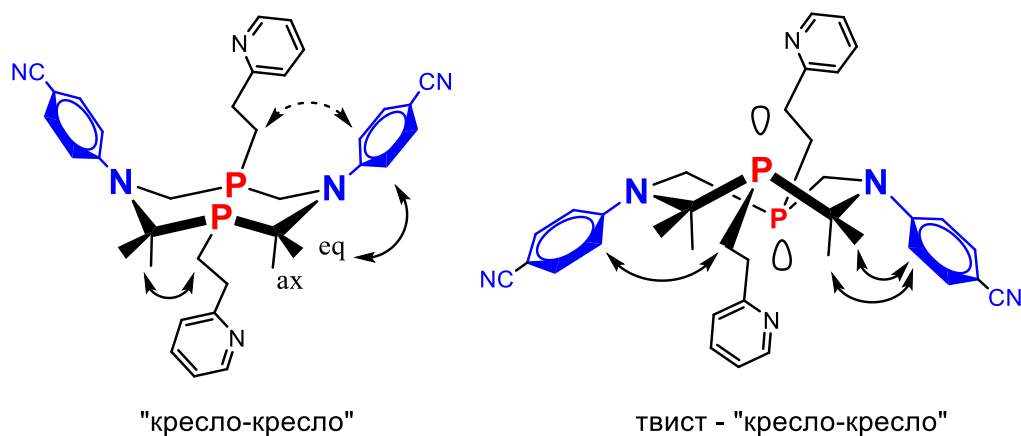


Рисунок 3. Структура минорного и доминирующего компонентов 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана **12**, стрелками показаны ключевые ЯЭО.

Для подтверждения структуры второго компонента были проведены квантово-химические расчеты модельного лиганда $P^{Et}N^{Ph}$ (1,5-бис(фенил)-3,7-диэтил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан). Согласно полученным данным седловидная форма находится существенно выше по энергии (~ 10 ккал/моль). Поэтому ее можно исключить из рассмотрения. Варианты «кресло-ванна» и «твист-кресло» имеют близкие энергии и находятся на 3,2-3,4 ккал/моль выше CW (Рисунок 4). Однако в соответствии с экспериментальными наблюдениями ЯЭО можно с большей долей вероятности говорить о TW-конформации второго компонента смеси.

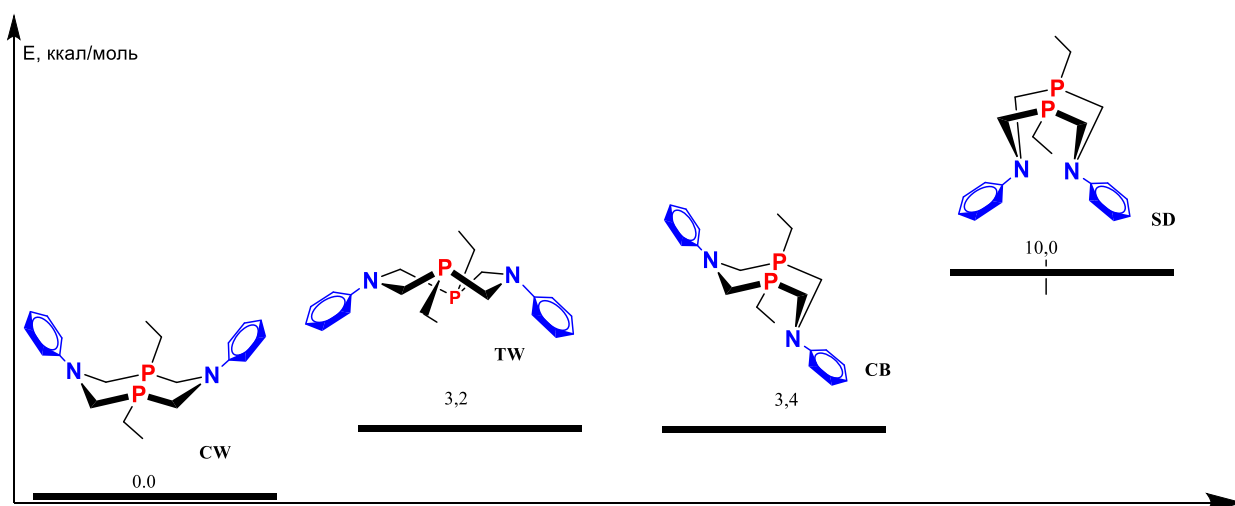


Рисунок 4. Возможные конформации 1,5-бис(фенил)-3,7-бис(этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана с рассчитанными энергиями (корона (CW), твист (TW), кресло-ванна (CB), седловидная (SD)).

Таким образом, с помощью проведенных ЯМР экспериментов и квантово-химических расчетов однозначно удалось подтвердить структуры обеих компонент смеси, которые оказались 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, находящимися в конформации «кресло-кресло» с *син*-ориентацией НЭП атомов фосфора и конформации твист-«кресло-кресло» с *анти*-ориентацией НЭП атомов фосфора.

Структура соединений **7**, **9**, **10**, **13**, **17**, **18** и **20** была подтверждена методом РСА. Монокристаллы соединений, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией мелкокристаллических образцов из диметилформамида. Согласно данным РСА, выделенные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны находятся в конформации «кресло-кресло» с *син*-ориентацией НЭП атомов фосфора (Рисунок 5). Атомы азота аминотетилфосфинового фрагмента имеют практически плоско-тригональную конфигурацию для **9**, **10**, **13**, **17**, **18** и **20** (сумма углов С-N-С находится в диапазоне от 358.92° (**9**) до 359.96° (**18**)) и пирамидальную конфигурацию для **7** (сумма углов С-N-С 340.42°). Суммы валентных углов атомов фосфора 294.06° (**7**) и 293.61° (**10**) свидетельствует о пирамидальной конфигурации атомов фосфора (Таблица 2).

Таблица 2. Значения длин связей (Å) и углов (°) в лигандах **7**, **9**, **10**, **13**, **17**, **18** и **20**.

	$\sum\angle(\text{C-N-C})$	$\sum\angle(\text{C-P-C})$	НЭП (PP)	N...N	P...P
7	340.42	294.06	42.72	4.42	3.33
9	358.92	294.59	16.86	3.99(8)	3.80
10	359.94	293.61	(-)2.26	3.79	4.12
13	359.51	292.53	(-)12.16	3.65	4.23
17	359.63	295.50	(-)11.03	3.71	4.23
18	359.96	293.39	(-)3.04	3.78	4.12
20	359.40	294.32	(-)14.26	3.53	4.32

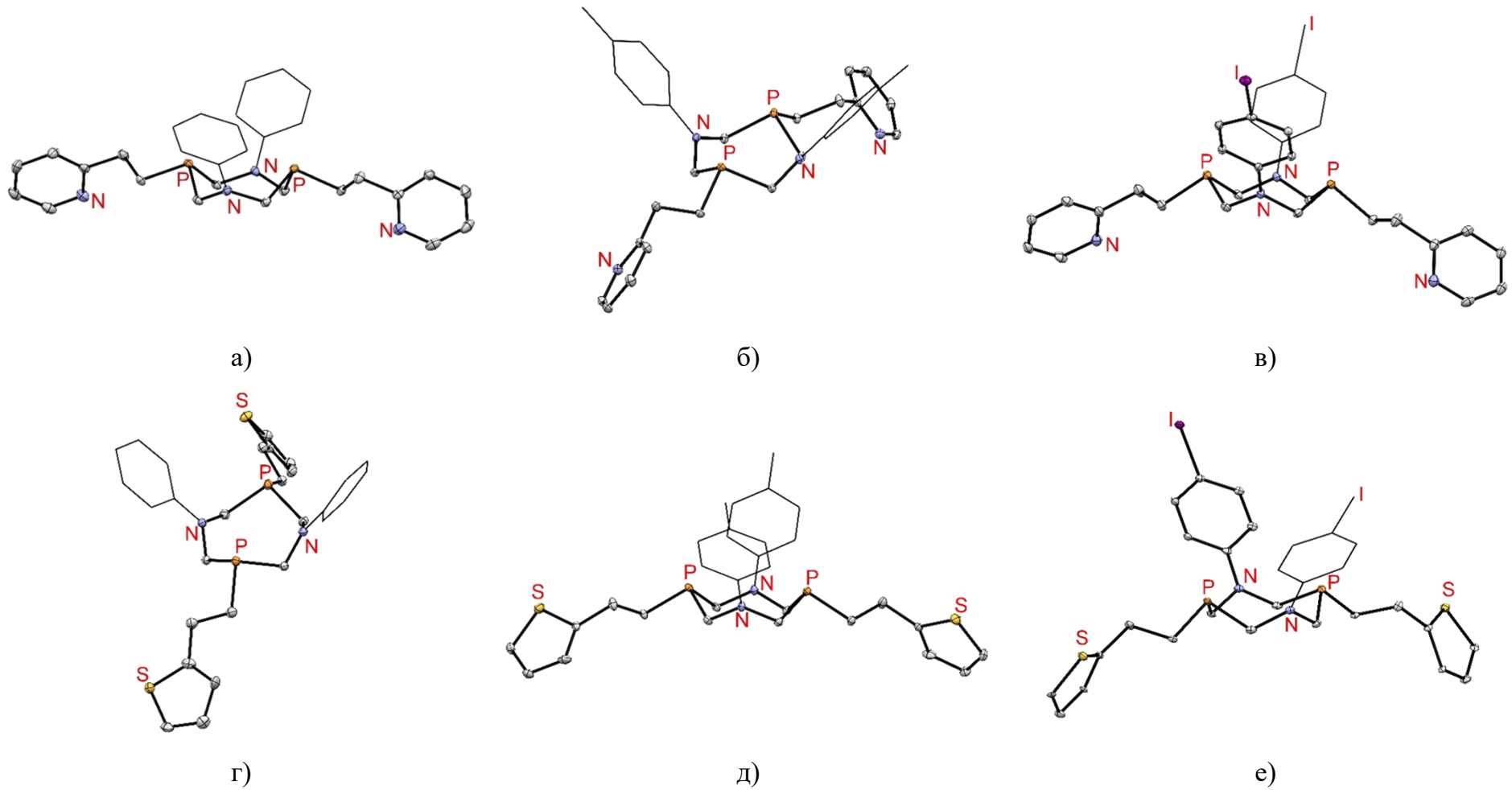


Рисунок 5. Молекулярные структуры соединений **9** (а), **10** (б), **13** (в), **17** (г), **18** (д) и **20** (е).

Важно отметить, что N-бензил- и N-арилзамещенные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны значительно отличаются друг от друга расстояниями между атомами фосфора и атомами азота, а также относительной ориентацией неподеленных электронных пар (НЭП) атомов фосфора (Таблица 2) [103,104].

Так, в N-бензгидрилзамещенном 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктане **7** расстояние между атомами фосфора составляет 3.33Å, между атомами азота 4.42Å, а угол между НЭП атомов фосфора 42.72°. Для N-арилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов расстояние P...P составляет 4.12–4.32 Å, расстояние N...N 3.53-3.78 Å, а угол между НЭП (-)14.26-16.86° (Таблица 2).

Углы между неподеленными электронными парами фосфора (НЭП) в лигандах **7**, **9**, **10**, **13**, **17**, **18** и **20** были рассчитаны из рентгеновских структур в соответствии с геометрией атома фосфора. Атомы фосфора в фосфинах имеют пирамидальное окружение, и прямая, проходящая через центроид, рассчитанный для атома фосфора и всех атомов углерода, связанных с фосфором, также проходит через НЭП. Пересечение двух прямых, проходящих через два атома фосфора и их центроиды, представляет собой угол между двумя НЭП. Точка пересечения двух прямых и два центроида образуют треугольник. Угол в случае лиганда **7** можно рассчитать, как разницу между 180° и суммой углов P₁ – C₁ – C₂ и P₂ – C₂ – C₁. В случае **13** углы могут быть вычислены как разность между 180° и суммой углов центроид₁ – P₁ – P₂ и центроид₂ – P₂ – P₁, потому что треугольник имеет противоположную ориентацию по сравнению с треугольником в лиганде **7**. Направление НЭП является векторным значением, поэтому значение углов треугольника в случае лиганда **7** носит положительный характер (то есть, НЭП направлены друг к другу), а для лиганда **13** — отрицательный, то есть, знак минус описывает разнонаправленную взаимную ориентацию НЭП (Рисунок 6).

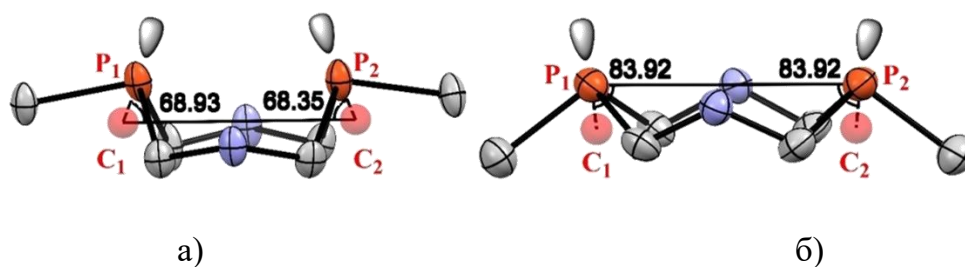


Рисунок 6. Фрагменты молекулярных структур соединений **7** (а) и **13** (б).

Анализ данных РСА 28 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, опубликованных в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC) показал, что указанные конформационные особенности реализуются во всех опубликованных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанах, в которых нет сильного влияния стерически-объемных заместителей (Приложение 1). Исходя из этого можно заключить, что для N-арилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов предпочтительна конформация «кресло-кресло», в которой НЭП атомов фосфора практически параллельны друг другу или отклонены в разные стороны друг относительно друга, в то время как для N-алкил и N-бензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов предпочтительна конформация «кресло-кресло» с направленным друг к другу расположением НЭП атомов фосфора. Подобное различие в геометрии молекул оказывает влияние на координационные свойства полученных лигандов.

Таким образом, получены и охарактеризованы новые 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, содержащие тиофенилэтильные и пиридилэтильные заместители при атомах фосфора и арильные или арилалкильные заместители при атомах азота. Установлены структурные особенности лигандов в зависимости от заместителей при атомах азота: НЭП атомов фосфора 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов направлены друг к другу для соединений с N-арилалкильными заместителями и направлены в стороны друг от друга для соединений с N-арильными заместителями. Впервые обнаружено, что в растворах N-арилзамещенные диазадифосфациклооктаны существуют в виде двух изомеров, с конформацией «кресло-кресло» и твист «кресло-кресло», что подтверждено корреляционными ЯМР экспериментами и квантово-химическими расчетами.

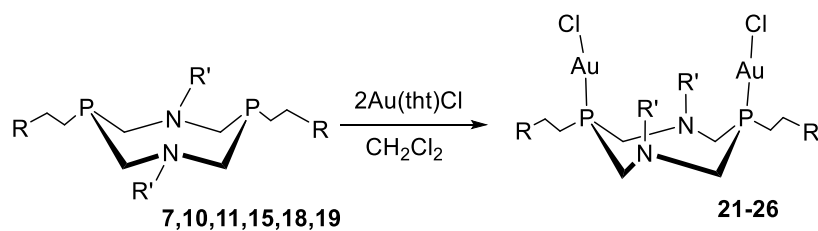
Полученные Р-пиридилэтильные и Р-тиенилэтильные восьмичленные циклические аминотилфосфины представляют несомненный интерес для исследования комплексообразования с металлами подгруппы меди благодаря уникальной комбинации циклической дифосфиновой платформы с периферийными хромофорными пиридилными и тиенильными группами. Наличие этиленового спейсера обеспечивает достаточную подвижность гетероциклических заместителей, и, как результат, способность периферийного донорного центра участвовать в

координации, тем самым обеспечивать разнообразие структур и определять фотофизические характеристики комплексов.

2.2. Синтез комплексов Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

Комплексы Au (I) с органическими лигандами привлекают значительное внимание в качестве многообещающей основы для создания люминесцентных материалов, поскольку они демонстрируют эффективное излучение в кристаллическом состоянии [105–109]. Одной из ключевых особенностей комплексов золота (I) является возможность реализации внутри- или межмолекулярных ауروفильных взаимодействий, способных реагировать на внешние воздействия, что приводит к изменению эмиссионных свойств. Эта особенность комплексов золота лежит в основе создания «stimuli-responsive» материалов [110–114]. Бидентатные фосфиновые лиганды являются подходящими объектами для конструирования комплексов с ауروفильными взаимодействиями, при этом очевидно, что гибкость и геометрия дифосфиновых лигандов играют решающую роль в структуре образующихся комплексов [87,115–117]. В частности, ранее было обнаружено, что комплексы золота (I) на основе P-пиридилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов способны проявлять отклик на наличие молекул различных растворителей за счет формирования межмолекулярных контактов молекул растворителя с фрагментами комплекса, приводящих к разрыву ауروفильных взаимодействий [91,118].

При взаимодействии 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **7**, **10**, **11**, **15**, **18**, **19** с 2-мя эквивалентами Au(tht)Cl в дихлорметане были получены биядерные комплексы **18-23** с P,P-мостиковой координацией лиганда (Схема 3).



R	R'	Лиганд (№)	Комплекс (№)	Выход, %
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	7	21	78
Пиридин-2-ил	<i>p</i> -Tol	10	22	80
Пиридин-2-ил	4-PhC ₆ H ₄	11	23	73
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	15	24	76
Тиофен-2-ил	<i>p</i> -Tol	18	25	72
Тиофен-2-ил	4-PhC ₆ H ₄	19	26	75

Схема 3. Синтез комплексов 21-26.

Комплексы **21-26** представляют собой белые порошки, которые труднорастворимы в большинстве органических растворителей, за исключением ДМФА и ДМСО. Структура комплексов **21-26** подтверждена набором физико-химических методов анализа. В масс-спектрах соединений **21-26** регистрируется пик иона $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Уширенный синглет в области от 2 до 9 м.д. в ЯМР ³¹P спектрах комплексов **21-26** свидетельствует о координации ионов золота по атомам фосфора ($\Delta\delta \approx 45-65$ м.д. относительно свободного лиганда). В ЯМР ¹H спектрах комплексов **21-23** протоны придильных групп регистрируются в виде четырех групп сигналов в области 7.18-8.69 м.д. Протоны тиофенового фрагмента комплексов **24-26** регистрируются в виде трех групп сигналов в области 6.80-7.46 м.д. Метиленовые протоны P-CH₂-N фрагмента регистрируются в виде сложного мультиплета в области от 3.89 до 4.91 м.д. для комплексов **21-23**, **24**, **26**, и в виде двух мультиплетов в области 4.58-4.78 м.д. для комплекса **25**. Наблюдается заметное смещение сигналов протонов этиленового спейсера по сравнению со свободным лигандом. В частности, в комплексе **24** они регистрируются в виде двух мультиплетов в области 2.19-2.29 м.д. и 2.73-2.81 м.д. против 0.80-0.85 м.д. и 1.97-2.02 м.д. в лиганде **15**.

Кристаллическая структура соединений **21**, **22**, **25** подтверждена методом РСА. Монокристаллы соединений **21** были получены медленным упариванием растворителя из раствора комплекса в ДМСО. Кристаллосольваты комплексов **22** и

25 были получены медленным упариванием растворителя из раствора комплексов в ДМФА, и содержат в структуре две молекулы растворителя.

По данным РСА соединения **21**, **22**, **25** представляют собой биядерные комплексы состава LAu_2Cl_2 ($L = 1,5$ -диаза-3,7-дифосфациклооктан), где P,P-мостиковый лиганд имеет конформацию гетероциклического фрагмента «кресло-кресло». Ионы золота (I) имеют линейную геометрию лигандного окружения и координируются атомом фосфора и атомом хлора (Рисунок 7, 8, Таблица 3).

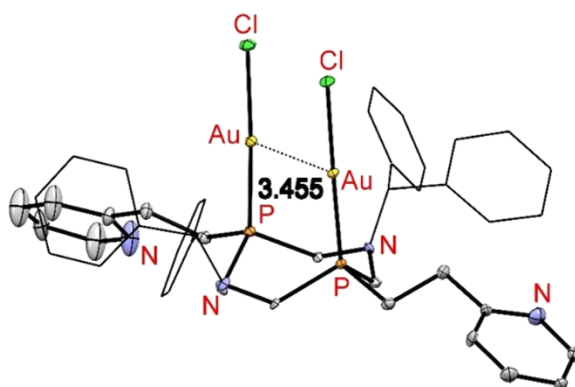


Рисунок 7. Молекулярная структура соединения **21**.

Таблица 3. Значения длин связей (Å) и углов (°) в комплексах **21**, **22**, **25**.

	$\sum \angle(C-N-C)$	$\sum \angle(C-P-C)$	$\angle(Au-P-P)$	$\angle(P-Au-Cl)$	N...N	P...P	Au...Au
21	348.08	310.32	21.61	175.72 (169.43)	4.34	3.37	3.46
22	357.12	308.14	(-)30.97	178.24 (176.66)	3.37	4.46	5.86
25	356.53	307.28	(-)33.14	175.92	3.35	4.46	5.94

Ранее, для аналогичных биядерных комплексов золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, содержащими пиридин-2-ильный заместитель, была продемонстрирована конформационная лабильность, проявляющаяся в изменении положения P-Au-Cl фрагментов друг относительно друга [91]. В зависимости от способа кристаллизации комплексы золота кристаллизовались в двух конформациях: «открытой», в которой два катиона золота расположены друг относительно друга на расстоянии $\sim 5 \text{ \AA}$ (Рисунок 8), и «закрытой», в которой расстояние между катионами золота составляет $\sim 3.5 \text{ \AA}$ (Рисунок 7). Переход «закрытой» конформации в «открытую» наблюдали за счет

внедрения молекулы гостя, которая слабо взаимодействовала с функциональными группами комплекса и встраивалась между двумя P-Au-Cl фрагментами.

Для комплекса **21** реализуется «закрытая» конформация, где расстояние Au...Au составляет 3.46Å и сопоставимо с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов катионов золота (I) (3.32Å). Расстояние между атомами фосфора практически не меняется по сравнению со свободным лигандом и составляет 3.37Å (3.33Å в лиганде **7**), тогда как угол между P-Au связями составляет 21.61°, что много меньше, чем угол между НЭП атомов фосфора в свободном лиганде (42.72°).

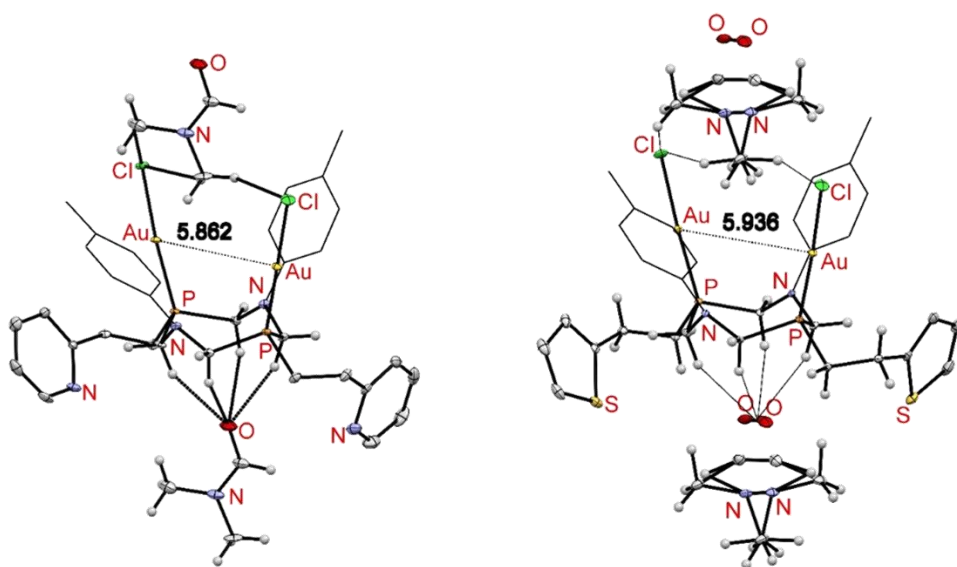
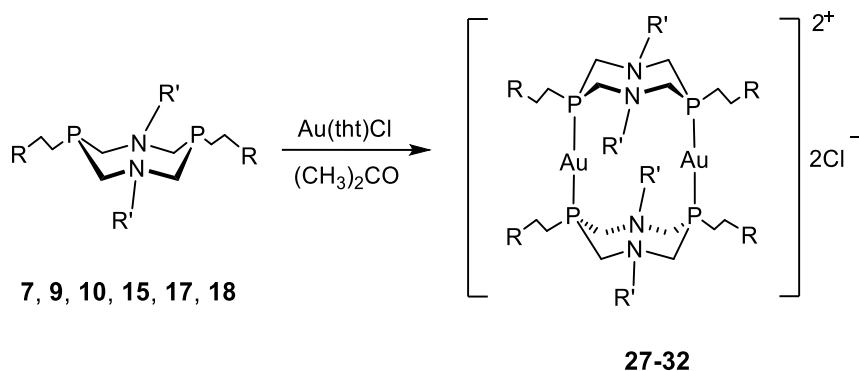


Рисунок 8. Молекулярные структуры соединений **22** (слева) и **25** (справа), содержащие сольватированные молекулы ДМФА.

В отличие от комплекса **21** в кристаллосольватах комплексов **22** и **25** наблюдается «открытая» конформация с расстоянием Au...Au 5.86Å (**22**) и 5.94Å (**25**). При этом наблюдается большее расстояние между атомами фосфора, чем в свободном лиганде (4.46Å (**22**, **25**) против 4.12Å (**10**, **18**)). Углы между P-Au связями также больше углов между соответствующими НЭП в свободных лигандах, и составляют -30.97° (**22**), -33.14° (**25**) против -2.26° (**10**), -3.04° (**18**), соответственно. Одной из причин такого отличия является образование между молекулами ДМФА слабых водородных связей с хлорид-ионами P-Au-Cl фрагмента с одной стороны молекулы комплексов **22** и **25**, с протонами P-CH₂-N фрагмента — с другой.

В то же время, взаимодействие 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **7**, **9**, **10**, **15**, **17**, **18** с Au(tht)Cl в эквимольном соотношении в ацетоне приводит к

образованию белых кристаллических порошков комплексов **27-32** состава 2:2 (Схема 4) [119]. Важно отметить, что проведение реакции в дихлорметане сопровождается образованием неразделимой смеси неидентифицированных продуктов. Вероятно, быстрая кристаллизация комплексов **27-32** из ацетона способствует смещению равновесия сторону образования только одного катионного комплекса.



R	R'	Лиганд (№)	Комплекс (№)	Выход, %
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	7	27	76
Пиридин-2-ил	Ph	9	28	92
Пиридин-2-ил	<i>p</i> -Tol	10	29	94
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	15	30	72
Тиофен-2-ил	Ph	17	31	74
Тиофен-2-ил	<i>p</i> -Tol	18	32	72

Схема 4. Синтез комплексов **27-32**.

R-Пиридилэтилзамещенные катионные комплексы **27-30** хорошо растворимы в органических растворителях, в отличие от R-тиенилэтилзамещенных комплексов **31** и **32**, которые растворяются только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде при нагревании.

В масс-спектре комплексов **27-32** регистрируется пик, соответствующий двухзарядному иону $[M-2Cl]^{2+}$. В ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ спектрах полученных комплексов наблюдается единственный сигнал в области 26-28 м.д., характерной для дифосфиновых комплексов золота с аналогичной структурой [93]. В ЯМР 1H спектрах комплексов **27-29** протоны пиридинильной группы регистрируются в виде четырех групп сигналов в области 7.12-8.54 м.д. Протоны тиофенового фрагмента комплексов **30-32** регистрируются в виде трех мультиплетов в области 6.46-7.47 м.д. Протоны PCN_2 фрагментов регистрируются в области 3.42-4.53 м.д. Протоны

этиленового спейсера комплексов **27-32** выписываются в виде двух мультиплетов; в области 2.49-2.81 м.д. и 1.71-2.05 м.д. для **27** и **30**; и в области 3.32-3.59 м.д. и 2.35-2.90 м.д. для комплексов **28, 29, 31, 32**.

Комплексы **28** и **29** вступают в реакции ионного обмена с иодидом калия в смеси дихлорметан / вода с образованием нейтральных комплексов золота **33** и **34**, которые были выделены в виде труднорастворимых порошков с выходом 60% (Схема 5).

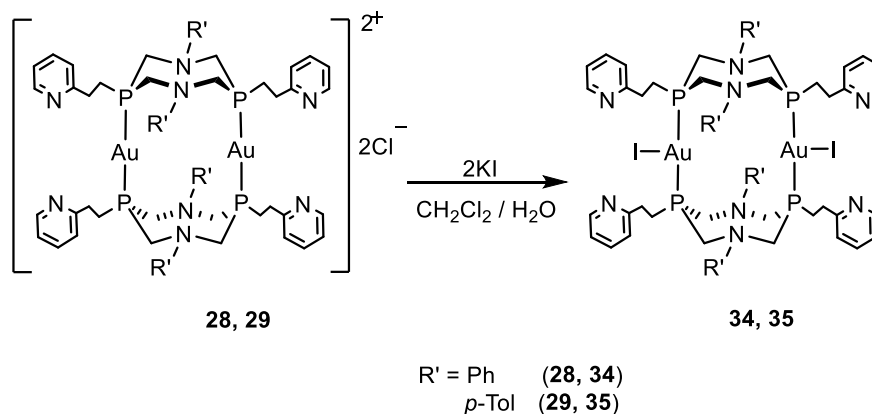
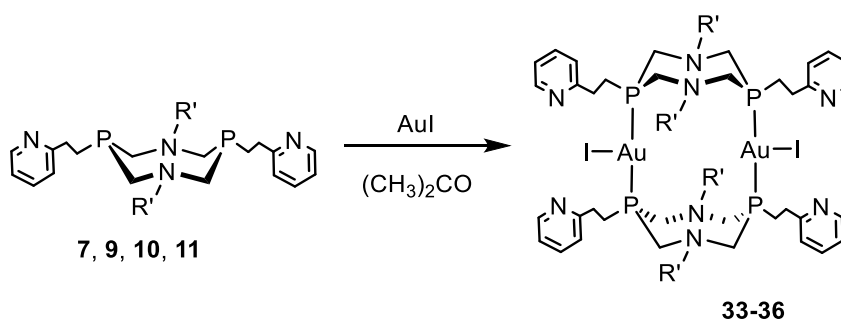


Схема 5. Синтез комплексов **33, 34**.

Комплексы золота (I) иодида **33, 34** наряду с комплексами **35, 36** были получены также прямым взаимодействием лигандов **7,9-11** с AuI в ацетоне (Схема 6) [119].



R	R'	Лиганд (№)	Комплекс (№)	Выход, %
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	7	33	90
Пиридин-2-ил	Ph	9	34	88
Пиридин-2-ил	p-Tol	10	35	90
Пиридин-2-ил	4-PhC ₆ H ₄	11	36	86

Схема 6. Синтез комплексов **33-36**.

В отличие от хлоридных комплексов **27-32**, комплексы иодида золота труднорастворимы в большинстве органических растворителей, что связано с незаряженной природой комплексов.

В масс-спектре комплексов иодида золота **33-36** регистрируются два пика, соответствующие ионам состава $[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$ и $[\text{Au}_2\text{L}_2]^+$. В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах полученных комплексов наблюдается единственный сигнал (синглет) в области 26-32 м.д.

Кристаллическая структура комплексов **29**, **33** и **34** подтверждена данными РСА. Монокристаллы комплекса **29** получены осаждением дибутиловым эфиром из раствора комплекса в дихлорметане. Монокристаллы комплексов **33** и **34** получены перекристаллизацией из диметилформамида. Во всех комплексах два циклических дифосфиновых лиганда координируют два иона золота по Р,Р-мостиковому типу, образуя макроциклическую полость. Лиганды в комплексе имеют твист «кресло-ванна» конформацию (Рисунок 9, 10, Таблица 4) [119].

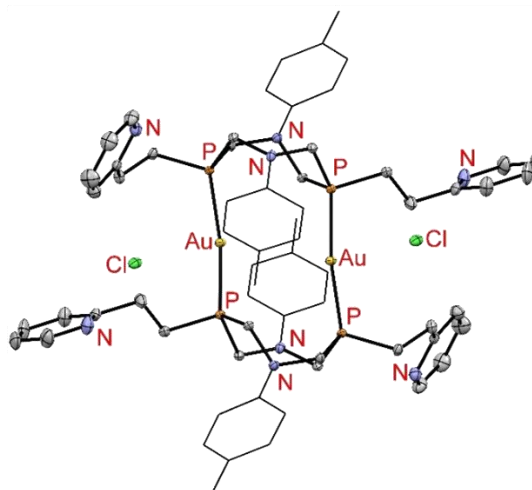


Рисунок 9. Молекулярная структура соединения **29**.

Таблица 4. Значения длин связей (Å) и углов (°) в комплексах **29**, **33**, **34**.

	$\sum \angle(\text{C-N-C})$	$\angle(\text{P-Au-P})$	$\angle(\text{P-P-Au})$	N...N	P...P	Au...Au	P-Au
29	358.30 344.32	169.08	14.31	3.55	3.82	3.50	2.30
33	349.31 330.49	161.83 (352.14)	13.22	3.76	3.62	3.17	2.31
34	349.23 359.25	159.96 (359.88)	16.07	3.34	4.20	4.89	2.30

В катионном комплексе **29** ионы золота (I) имеют линейную геометрию лигандного окружения ($\angle(\text{P-Au-P})=169.08^\circ$), сформированного атомами фосфора двух дифосфиновых лигандов, а хлорид-ионы находятся во внешней координационной сфере, тогда как в нейтральных комплексах **33** и **34** ионы золота (I) имеют T-образную геометрию, где третье координационное место дополняется ионами иода.

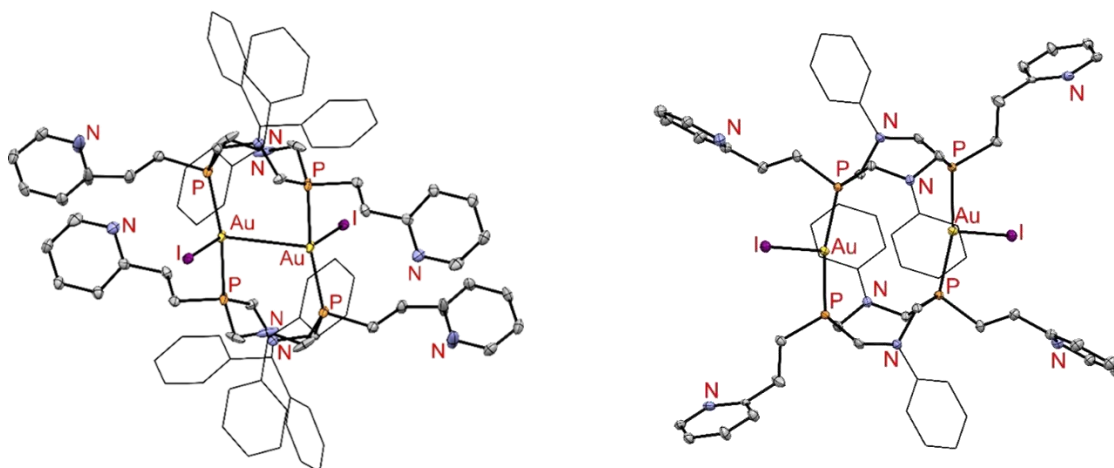


Рисунок 10. Молекулярные структуры соединений **33** (слева) и **34** (справа).

Расстояние между катионами золота в хлоридном комплексе **29** составляет 3.50Å , в иодидном комплексе **34** это расстояние составляет 4.89Å , что связано с различной геометрией катионов золота (I). Расстояние между катионами золота в комплексе **33** на основе N-бензилзамещенного лиганда, меньше, чем в комплексе **34** на основе N-арилзамещенного 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана и составляет 3.17Å , что, согласуется с ориентацией НЭП атомов фосфора в исходных лигандах. Расстояние между атомами фосфора в комплексе **29** составляет 3.82Å , что несколько меньше, чем в свободном лиганде **10** (4.12Å). В отличие от комплекса **29** в комплексах **33** и **34** расстояние между атомами фосфора больше, чем в свободном лиганде (3.62 (**33**) и 4.20 (**34**) Å , против 3.24 (**7**) и 3.80 (**9**) Å).

Таким образом, в комплексообразовании с ионами золота (I) 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны с пиридилэтил- и тиофенилэтильными заместителями при атомах фосфора выступают как классические P,P-мостиковые дифосфиновые лиганды, образуя в зависимости от стехиометрии биядерные комплексы состава LAu_2Cl_2 , $\text{L}_2\text{Au}_2\text{I}_2$ и $[\text{L}_2\text{Au}_2]\text{Cl}_2$. Анализ структурных данных комплексов показал, что в комплексах на основе N-бензилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов оба атома золота сближены вплоть до

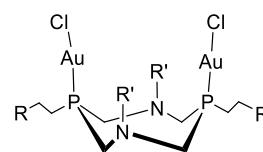
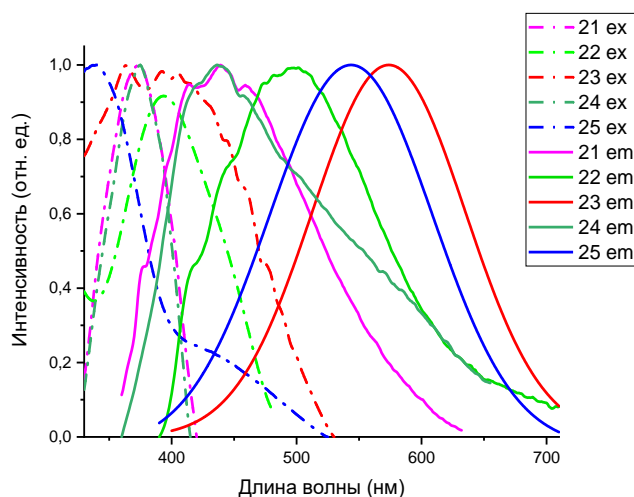
реализации ауروفильного взаимодействия, тогда как для комплексов с N-арилзамещенными лигандами характерно отдаленное расположение металлоцентров и формирование полости, способной связывать молекулы ДМФА, ацетона и ДМСО по типу «гость-хозяин». Кроме того, димерные металломакроциклические комплексы представляют интерес как металлолиганды, способные координировать катионы переходных металлов свободными донорными центрами атомов азота пиридилных фрагментов.

2.3. Люминесцентные свойства комплексов Au (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

Согласно литературным данным, люминесценция комплексов Au (I) может реализовываться за счет $^3\text{MLCT}$ переходов или ^3CC переходов, в случае, когда реализуются Au \cdots Au взаимодействия [105–114]. Энергия связи Au-Au (5–15 ккал / моль) сопоставима с энергией водородных связей, а, следовательно, даже при небольшом внешнем воздействии эти контакты могут быть разорваны или, наоборот, образованы, что является основой применения таких комплексов в качестве «stimuli responsive» материалов. Как видно из анализа структур полученных биядерных комплексов золота с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами **21-36**, они обладают подходящей структурой, где два атома золота способны к взаимодействию, а, с другой стороны, достаточной гибкостью, чтобы на это взаимодействие влиять.

Биядерные комплексы золота (I) **21-26** проявляют визуально-детектируемую люминесценцию в твердой фазе в сине-зеленой, зеленой и желто-зеленой области спектра. В спектрах люминесценции комплексов **21-25** регистрируются полосы эмиссии с $\lambda_{\text{em}} \approx 436\text{-}573$ нм (Рисунок 11, Таблица 5)².

²Фотофизические параметры в твердой фазе были измерены в Ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета к.ф.-м.н И.Е. Колесниковым.



- R = Пиридин-2-ил, R' = Ph₂CH (21)
 R = Пиридин-2-ил, R' = *p*-Tol (22)
 R = Пиридин-2-ил, R' = 4-PhC₆H₄ (23)
 R = Тиофен-2-ил, R' = Ph₂CH (24)
 R = Тиофен-2-ил, R' = *p*-Tol (25)

Рисунок 11. Твердофазные спектры возбуждения (пунктирная) и эмиссии комплексов (сплошная) **21-25**.

Таблица 5. Фотофизические данные комплексов **21-25**.

R	R'	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	21	375	439	0.05	<1
Пиридин-2-ил	<i>p</i> -Tol	22	394	496	0.73	<1
Пиридин-2-ил	4-PhC ₆ H ₄	23	400	573	0.25	<1
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	24	375	436	0.003	<1
Тиофен-2-ил	<i>p</i> -Tol	25	342	544	0.52	<1

Стоксовы сдвиги ~ 60 нм и времена жизни в наносекундном диапазоне в случае комплексов **21** и **24**, на основе N-бензилзамещенных лигандов, свидетельствует о флуоресценции. В случае комплексов **22**, **23**, **25** на основе N-арилзамещенных лигандов, люминесценция относится к фосфоресценции, что подтверждается значительным Стоксовым сдвигом (~ 100 - 200 нм), а также временами жизни люминесценции, находящимися в микросекундном диапазоне.

Обращает на себя внимание значительный батохромный сдвиг максимума эмиссии соединения **23** с бифенильными заместителями при атомах азота. Эти данные согласуются с данными литературного обзора, где показано, что введение сопряженной системы в молекулу приводит к стабилизации НСМО и батохромному сдвигу эмиссии [46–48].

Как уже было упомянуто ранее, биядерные комплексы золота состава LAu₂Cl₂ с Р-пиридил, N-арилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами проявляют

разные фотофизические свойства в зависимости от растворителя кристаллизации. Исходя из этого, для комплекса **22** так же были проведены исследования люминесцентных свойств в твердой фазе при кристаллизации из различных растворителей (Рисунок 12, Таблица 6).

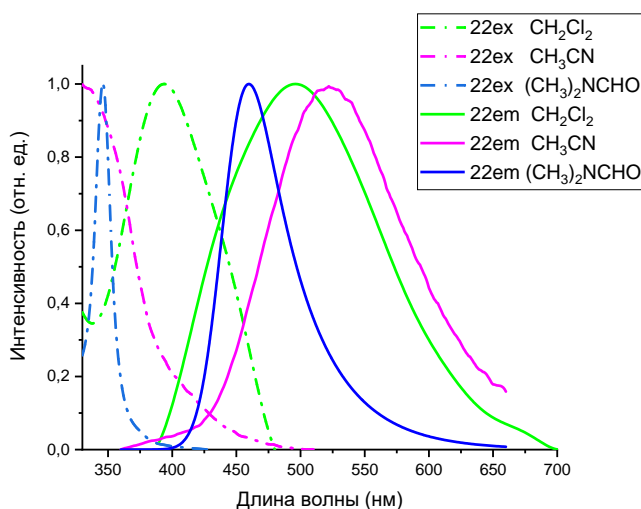


Рисунок 12. Твердофазные спектры возбуждения (пунктирная) и эмиссии (сплошная) комплекса **22**, кристаллизованного из дихлорметана (зеленая), ацетонитрила (магнета) и диметилформамида (синяя).

Таблица 6. Максимумы длин волн возбуждения и эмиссии комплекса **22**, перекристаллизованного из дихлорметана, ацетонитрила, диметилформамида.

	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , мкс
CH_2Cl_2	396	496	0.73
CH_3CN	336	522	0.27
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	346	460	0.90

Кристаллическая фаза, полученная кристаллизацией комплекса **22** из дихлорметана, проявляет слабоинтенсивную эмиссию в сине-зеленой области видимого спектра с максимумом при 496 нм, что близко к наблюдаемому для полученного ранее аналогичного комплекса с пиридилными заместителями при атомах фосфора, для которого была зафиксирована «закрытая» конформация и отсутствие взаимодействия комплекса с молекулами растворителя [91]. Перекристаллизация комплекса **22** из ацетонитрила приводит к получению кристаллической фазы, в которой полоса эмиссии батохромно смещена относительно эмиссии порошка комплекса, полученного из дихлорметана, на 26 нм.

Это согласуется с данными для полученного ранее схожего по структуре кристаллосольвата комплекса с ацетонитрилом, в котором комплекс находится в «открытой» конформации, и атомы водорода RCH_2N фрагмента лиганда слабо взаимодействуют с молекулами растворителя, образуя комплекс по типу «гость - хозяин» [118]. Неожиданным оказалось сильное гипсохромное смещение полосы эмиссии монокристаллов комплекса **22**, полученных из ДМФА, до 460 нм, сопровождающееся сильным увеличением интенсивности люминесценции несмотря на то, что так же, как и с ацетонитрилом, с ДМФА образуется комплекс по типу «гость-хозяин» (Рисунок 8). Можно предположить, что на эмиссию комплекса большое влияние оказывает многочисленные слабые взаимодействия между пиридильными заместителями, P-Au-Cl фрагментом и молекулами «гостя», а также высокая степень кристалличности образца.

Для комплексов золота (I) **28**, **29** и **34**, **35** были зарегистрированы спектры поглощения в УФ / видимом диапазоне спектра. Их спектры поглощения характеризуются полосами при 296 - 310 нм, что аналогично полосам, наблюдаемым в спектре лиганда **10** в дихлорметане при 320 нм (Рисунок 13). Следовательно, поглощение комплексов, вероятнее всего, связано с внутрелигандным переносом заряда. Более того, небольшой гипсохромный сдвиг полосы до 296 нм в комплексах **28**, **34** предполагает участие арильных заместителей у N-атомов циклооктанового скелета в соответствующих переходах.

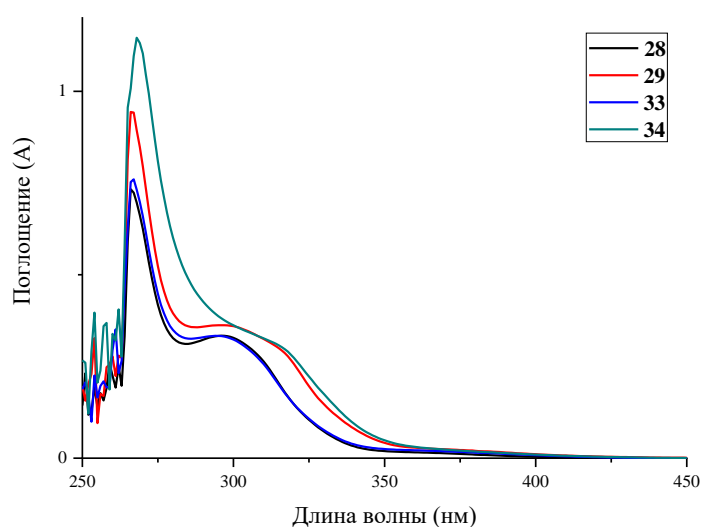


Рисунок 13. Экспериментальные УФ / видимые спектры комплексов **28-34**, зарегистрированные в растворе ДМФА.

В спектрах всех комплексов наблюдаются низкоэнергетические «плечи» в области 350-370 нм, которые отсутствуют в спектре лиганда и могут быть отнесены к металл-центрированному переносу заряда смешанному с переносом заряда с металла на лиганд, аналогично ранее опубликованным комплексам Au (I) с фосфиновыми лигандами [120].

Биядерные макроциклические комплексы **27-36** демонстрируют твердофазную эмиссию в зеленой области спектра (Рисунок 14, 15, Таблица 7). Стоксовы сдвиги и времена жизни люминесценции, находящиеся в микросекундном диапазоне, свидетельствуют о триплетной природе люминесценции этих комплексов [119].

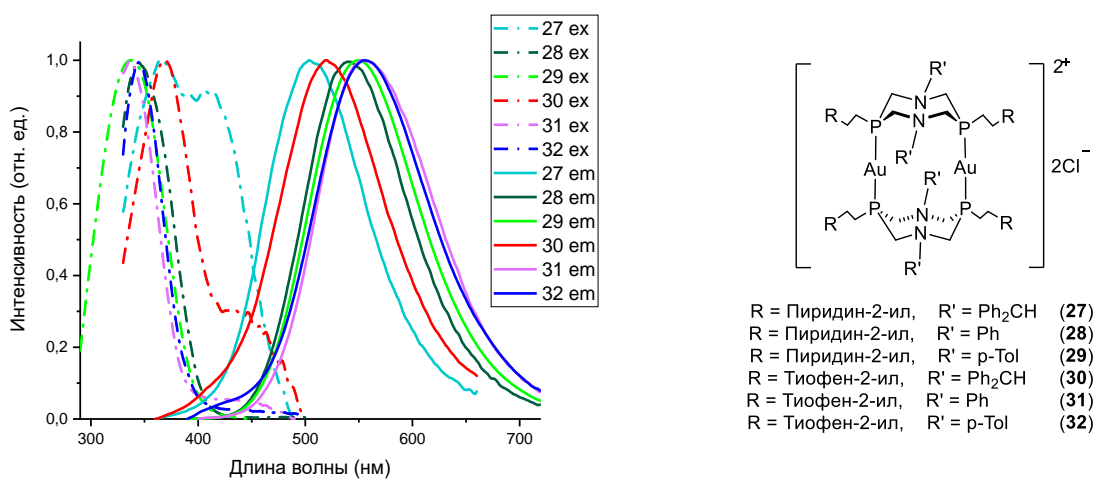


Рисунок 14. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов **27-32**.

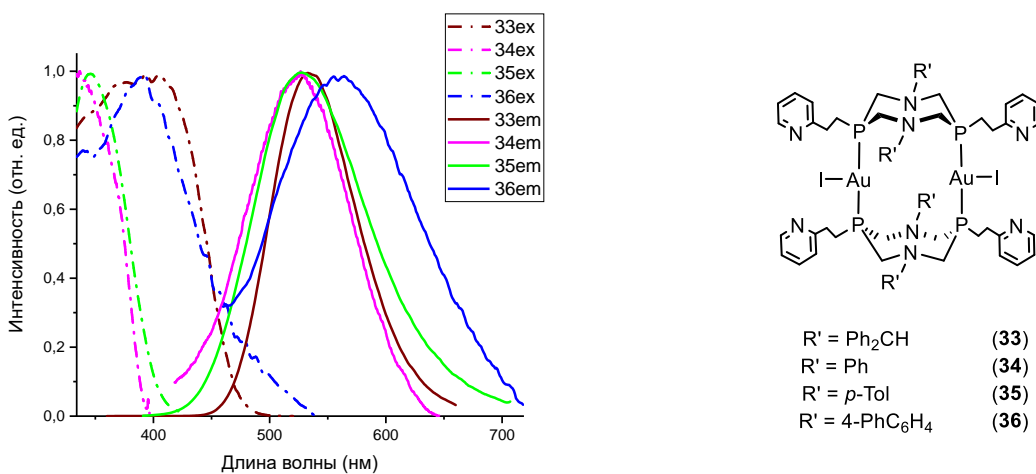


Рисунок 15. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов **33-36**.

Таблица 7. Фотофизические данные комплексов **27-36**.

R	R'	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	27	365	504	0.35	<1
Пиридин-2-ил	Ph	28	349	540	1.80	3
Пиридин-2-ил	<i>p</i> -Tol	29	337	548	1.60	2
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	30	369	519	0.81	<1
Тиофен-2-ил	Ph	31	337	552	1.60	1.6
Тиофен-2-ил	<i>p</i> -Tol	32	346	556	0.58	1
Пиридин-2-ил	Ph ₂ CH	33	395	525	2.14	38
Пиридин-2-ил	Ph	34	337	530	2.10	13
Пиридин-2-ил	<i>p</i> -Tol	35	345	526	1.70	14
Пиридин-2-ил	4-PhC ₆ H ₄	36	391	559	1.35	10

Как видно из таблицы 7, для заряженных комплексов **27-32** наблюдается смещение полосы эмиссии в красноволновую область в зависимости от заместителя при атомах азота в ряду Ph₂CH — Ph — *p*-Tol. Кроме того, для *p*-тиенилэтильных производных значения максимума эмиссии также несколько выше (≈ 10 нм) по сравнению с *p*-пиридилэтильными аналогами. Обращает на себя внимание более высокие квантовые выходы нейтральных комплексов **33-36** по сравнению с их катионными аналогами, что, вероятно, связано с более жестким связыванием атомов иода с ионами золота.

Как и в случае комплекса **23** обращает на себя внимание батохромный сдвиг полосы эмиссии на 30 нм для комплекса **36** с *N*-бифенилзамещенным 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаном до $\lambda_{em} = 559$ нм, что свидетельствует об общем характере данного явления.

Для установления природы эмиссии биядерных комплексов **28, 29, 34, 35** были проведены квантово-химические расчеты³ с использованием зависимой от времени теории функционала плотности (time-dependent density functional theory TD-DFT), которые предсказывают вертикальные переходы из возбужденного триплетного в невозбужденное синглетное состояние $T_1 \rightarrow S_0$ при 539-564 нм, что близко к экспериментально наблюдаемым значениям (Таблица 8) [119].

³ Квантово-химические расчеты были выполнены в лаборатории ФХА ИОФХ им. А.Е. Арбузова с.н.с., к.ф.-м.н. Герасимовой Т.П.

Таблица 8. Экспериментальные длины волн излучения и возбуждения комплексов **28**, **29**, **34**, **35** в сравнении с расчетными переходами $T_1 \rightarrow S_0$.

Эмиссия	28	29	34	35
Экспериментальная λ_{em} , нм	540	548	530	526
Рассчитанная $T_1 \rightarrow S_0$	553	564	540	539

В оптимизированных структурах триплетных возбужденных состояний биядерных комплексов **28**, **29**, **34**, **35** Au \cdots Au расстояния меньше (2.84Å для **28** и **29** и 2.94Å для **34** и **35** с иодид-анионом), чем в оптимизированных структурах состояний S_0 (3.49–3.80Å) (Рисунок 16). Укорочение расстояний Au \cdots Au приводит к реализации ауофильных взаимодействий и локализации как ВЗМО, так и НСМО на кластерах Au₂X₂ комплексов **28**, **29**, **34**, **35** (Рисунок 17). Таким образом, эмиссия этих комплексов обусловлена кластер-центрированными (³CC) переходами [119].

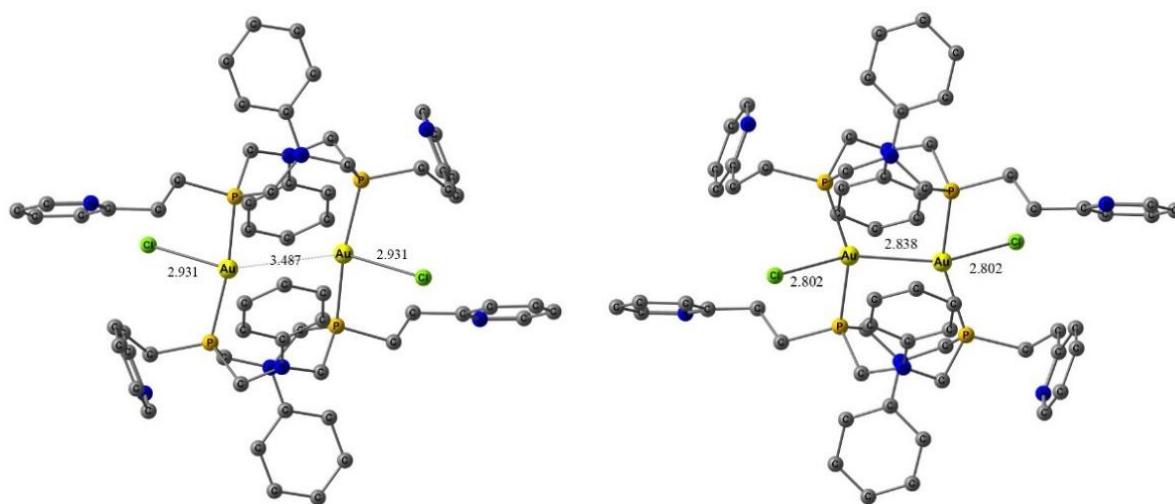
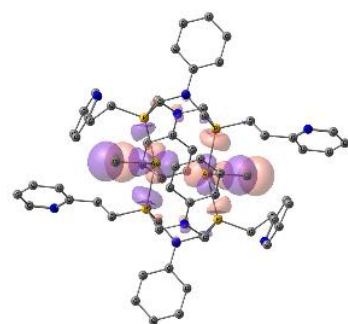
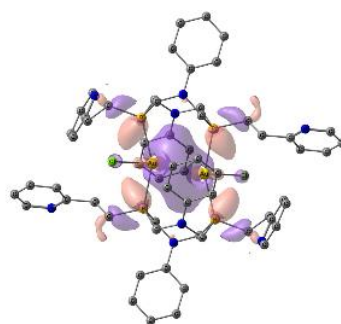


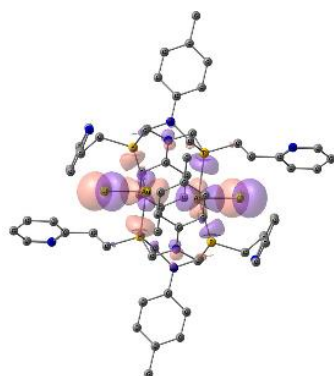
Рисунок 16. Оптимизированные структуры синглетного (слева) и триплетного (справа) состояний комплекса **34**.



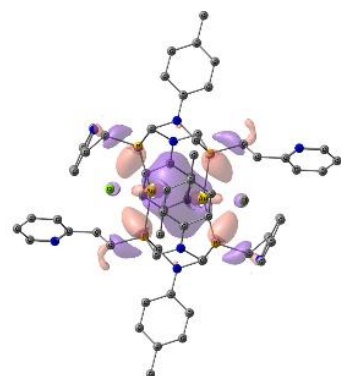
28, ВЗМО



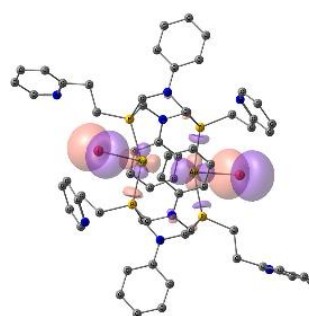
28, НСМО



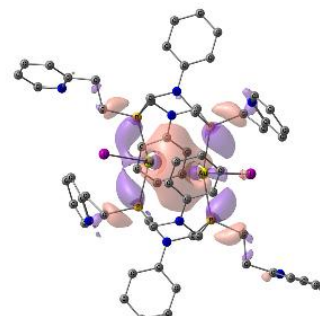
29, ВЗМО



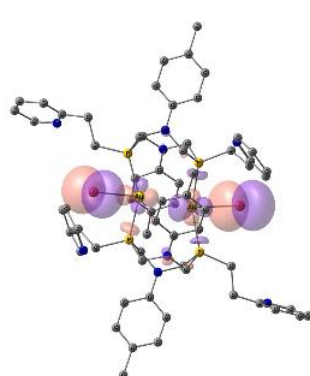
29, НСМО



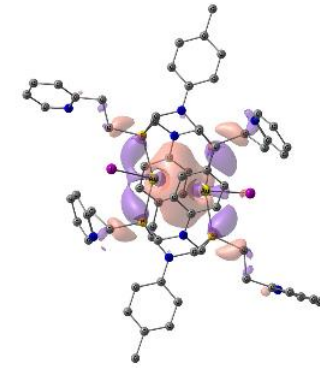
34, ВЗМО



34, НСМО



35, ВЗМО



35, НСМО

Рисунок 17. Граничные орбитали основных состояний, рассчитанные при оптимизированной геометрии T_1 комплексов **28**, **29**, **34**, **35** (S_0 на T_1).

Подводя итог к данной главе, можно отметить, что комплексы золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами с Р-пиридилэтильными и Р-тиенилэтильными заместителями проявляют умеренную люминесценцию при 436-573 нм, обусловленную внутрелигандными переходами и переходами с переносом заряда с металла на лиганд в случае Р,Р-монолигандных комплексов **21-25** и ³СС-переходами в случае металломакроциклических бис-Р,Р-лигандных комплексов **28-36**. Монолигандные комплексы состава с N-арильными заместителями проявляют псевдовапохромизм люминесценции по отношению к молекулам органических растворителей. Природа люминесценции димерных биядерных комплексов золота (I) **28-36** не зависит от катионной или нейтральной природы комплекса, а также от наличия-отсутствия ауорофильных взаимодействий в основном состоянии. Однако наблюдается значительное увеличение квантового выхода в случае координации атомов галогена к ионам золота.

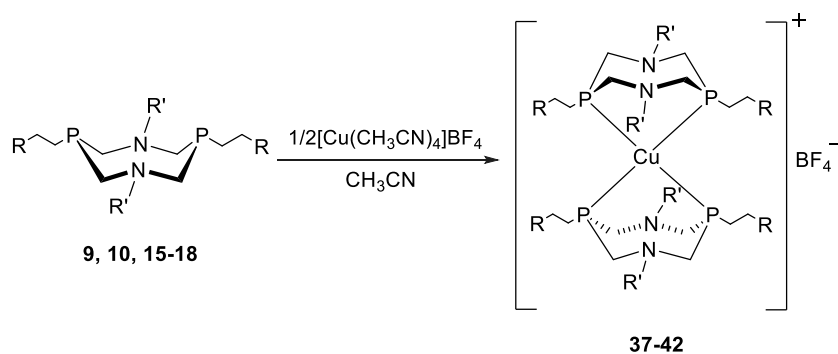
2.4. Синтез комплексов Cu (I) на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

В отличие от ионов золота (I), катионы меди (I) в комплексах, как правило, реализуют трехкоординированную тригонально-планарную [57,78,79] либо четырехкоординированную тетраэдрическую геометрию [9,21,32-34,36,121-127]. При комплексообразовании с бисфосфиновыми лигандами образуются хелатные [9,19,25-29,39,43] и, реже, мостиковые [63] комплексы. Согласно литературным данным, моноядерные фосфиновые комплексы меди (I) не проявляют интенсивной фотолюминесценции без хромофорной группы, близкорасположенной к металлоцентру. Люминесценция в таких комплексах реализуется за счет внутрелигандных переносов заряда [17,128-131]. Для получения комплексов меди (I), которые будут обладать интенсивной люминесценцией, необходимыми условиями являются координация хромофорного фрагмента (либо его близкое пространственное расположение) по металлоцентру, когда реализуется перенос заряда с металла на лиганд (³MLCT), и / или формирование кластерного ядра, когда триплетное состояние обусловлено кластер-центрированными переходами (³СС) [44,82,132-137]. С этой точки зрения, Р-пиридилэтилзамещенные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны имеют большой потенциал как лиганды, в которых, наряду с фосфиновыми донорными центрами, в комплексообразовании способны

участвовать атомы азота пиридинных фрагментов за счет гибкого этиленового спейсера. Для оценки влияния периферийных донорных центров на структуру образующихся комплексов и их оптические свойства, в данной работе также были использованы близкие по строению и электронным свойствам 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, содержащие тиенилэтильные заместители при атомах фосфора, где также присутствует гетероароматический фрагмент, однако гетероатом не способен участвовать в координации меди (I).

Хорошо известно, что структура комплекса зависит не только от стехиометрии исходных реагентов: лиганда и производного металла, но и от природы растворителя (его способности конкурировать с координирующим лигандом) и от природы противоиона исходной соли (координирующий или некоординирующий) [25,33,34]. Первоначально нами исследовались реакции комплексообразования 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с тетраацетонитрил медь (I) тетрафтороборатом.

При взаимодействии 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **9**, **10**, **15-18** с тетрафтороборатом меди (I) в соотношении L: M = 2: 1 в ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах реакционных смесей регистрировался единственный сигнал в области -14 – -17 м.д. После удаления растворителя и промывания образовавшихся маслянистых продуктов диэтиловым эфиром, были получены кристаллические продукты **37-42** с количественными выходами (Схема 7).

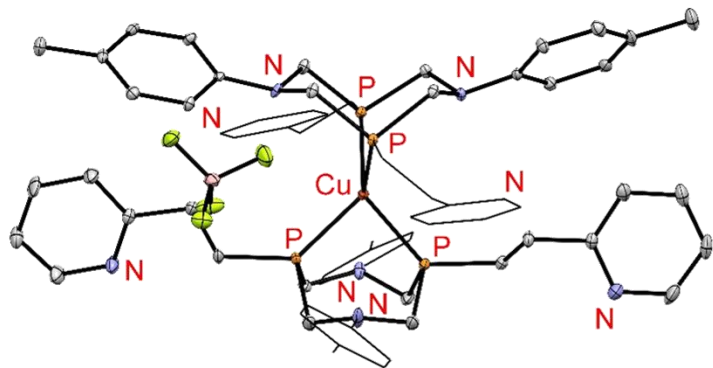


R	R'	Лиганд (№)	Комплекс (№)	Выход, %
Пиридин-2-ил	Ph	9	37	82
Пиридин-2-ил	<i>p</i> -Tol	10	38	82
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	15	39	83
Тиофен-2-ил	Ph(CH)Me	16	40	82
Тиофен-2-ил	Ph	17	41	75
Тиофен-2-ил	<i>p</i> -Tol	18	42	69

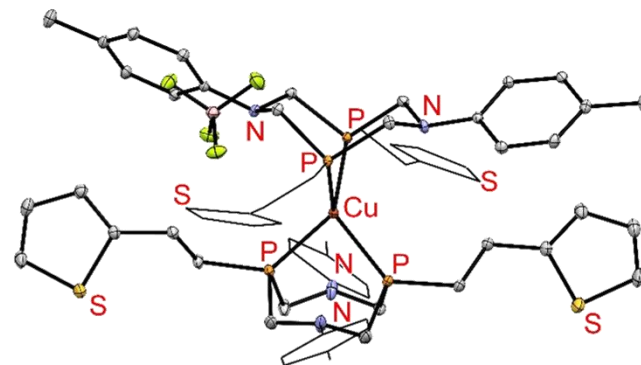
Схема 7. Синтез комплексов **37-42**.

В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах выделенных комплексов **37-42** наблюдается уширенный синглет при -14 – -17 м.д. Существенное смещение сигнала в слабые поля на 40-60 м.д. относительно сигнала свободного лиганда свидетельствует о хелатной координации дифосфинового лиганда [138]. В масс-спектрах ESI соединений **37-42** наблюдается единственный пик, соответствующий катиону комплекса состава $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$.

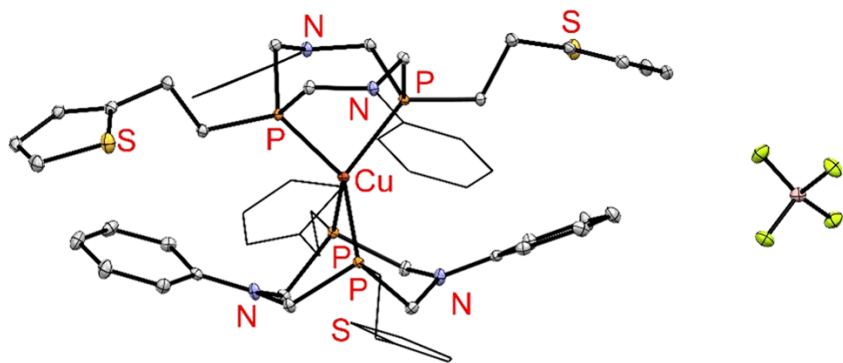
Структура комплексов **38**, **41** и **42** подтверждена РСА монокристаллов, полученных осаждением дибутиловым эфиром из раствора комплексов в ацетонитриле. Монокристаллы комплекса **41** также были получены осаждением дибутиловым эфиром из раствора комплекса в дихлорэтано (Рисунок 18).



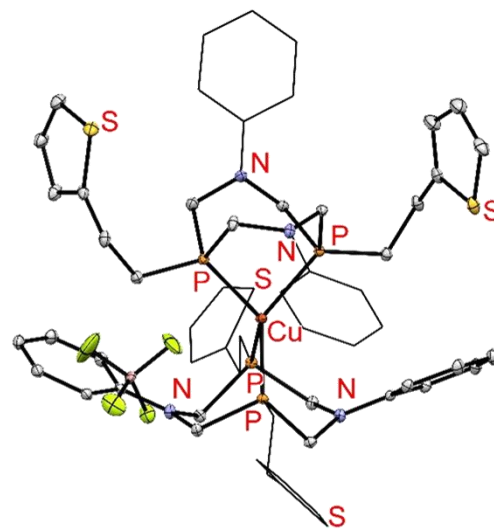
a)



б)



в)

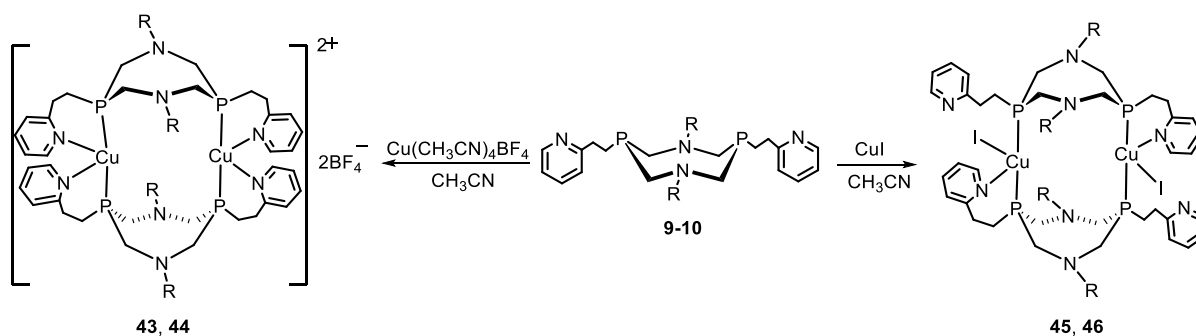


г)

Рисунок 18. Молекулярные структуры соединений **38** (а) и **42** (б), **41** (в, г). Кристаллы комплекса **41**, полученные из ацетонитрила (в); из дихлорэтана (г).

Соединения **38**, **41**, **42** представляют собой бис-*P,P*-хелатные комплексы меди (I) с тетраэдрической геометрией вокруг центрального иона. Диэдральный угол между плоскостями, образованными *P-Cu-P* фрагментами, составляет 83.83° (**38**), 80.22° (**41a**), 76.65° (**41b**) и 83.87° (**42**). Углы захвата *P-Cu-P* двух лигандов в одном комплексе имеют небольшие различия. Так, в комплексе **38** углы захвата составляют 84.60° и 85.64°, в комплексе **41** — 85.84° и 86.35°; в комплексе **42** значения углов равны 85.44° и 84.53°. В комплексах **38**, **41** и **42**, выращенных из ацетонитрила, лиганды имеют конформацию искаженное «кресло-кресло». В кристаллах комплекса **41**, полученного из дихлорэтана, один из лигандов находится в конформации «кресло-ванна», что свидетельствует о незначительной разнице в энергиях обеих конформаций, которая нивелируется эффектами кристаллической упаковки. Атомы периферийных гетероциклических заместителей у атомов фосфора в координации не участвуют.

Изменение стехиометрии реакции 1,5-диарил-3,7-бис(2-пиридин-2'-ил-этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **9** и **10** с тетрафтороборатом меди (I) до соотношения реагентов 1 : 1 привело к получению катионных комплексов **43** и **44** с *P,P*-мостиковой и *P,N*-хелатной координацией дифосфиновых лигандов (Схема 8).



R	Лиганд (№)	Комплекс (№)	Выход, %
Ph	9	43	70
<i>p</i> -Tol	10	44	73
Ph	9	45	60
<i>p</i> -Tol	10	46	60

Схема 8. Синтез комплексов **43-46**

Оказалось, что природа противоиона в исходной соли вносит вклад в структуру образующегося комплекса. Так, в аналогичной реакции с иодидом меди были получены нейтральные комплексы **45** и **46**, где вместо атома азота одного из

пиридильных фрагментов координационную сферу иона меди дополнил атом иода (Схема 8) [104,139].

В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах комплексов **43** и **44** регистрируется уширенный синглет при -21— -24 м.д., что свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора. В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах комплексов **45** и **46** регистрируется по два равноинтенсивных сигнала при -27 и -39 м.д. для комплекса **45**, и при -31 и -39 м.д. для комплекса **46**, свидетельствующих о попарной неэквивалентности атомов фосфора.

В то же время, в ЯМР ^1H спектрах соединений **45** и **46** регистрируется один набор сильно уширенных сигналов для каждой группы протонов, что свидетельствует об обменных процессах в растворе. Протоны пиридильных групп регистрируются в виде четырех мультиплетов в области 7.27-8.44 м.д. для соединения **45**; и в виде трех мультиплетов в области 7.13-8.46 м.д. для соединения **46**. Протоны этиленового спейсера регистрируются в виде двух мультиплетов в области 2.40-3.34 м.д. для **45** и **46**. Протоны метиленовых групп регистрируются в виде мультиплета в области 3.50-4.50 м.д. для **45** и двух дублетов при 3.79 и 3.97 м.д. для **46** с КССВ 12Гц.

В масс-спектре комплексов **45**, **46** регистрируются пики, соответствующие ионам $[\text{M} - \text{L} - \text{I}]^+$, $[\text{M} - \text{CuI} - \text{I}]^+$ и $[\text{M} - \text{I}]^+$. Кроме того, структура комплексов **44** и **46** была подтверждена методом РСА (Рисунок 19).

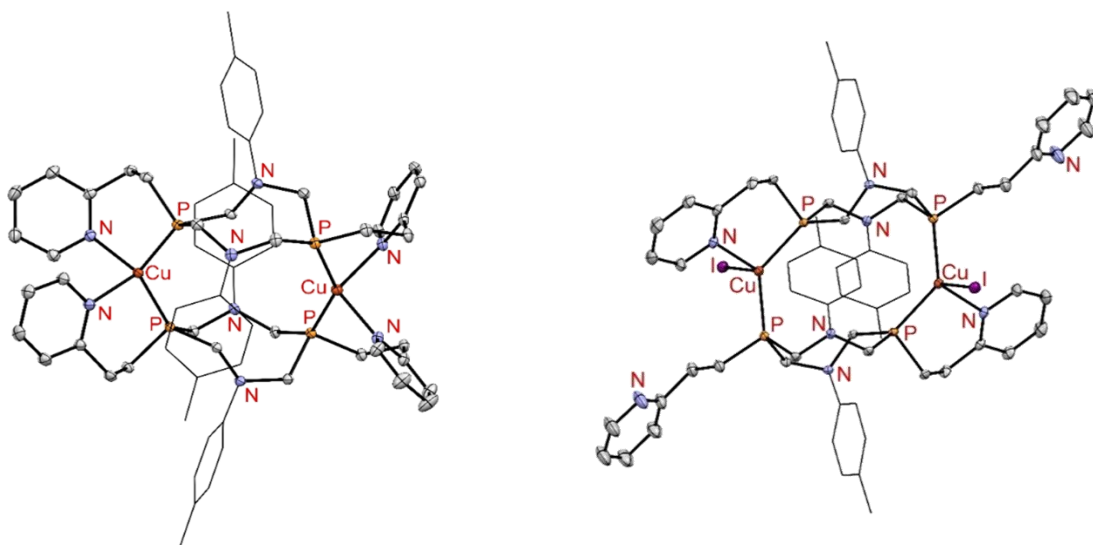


Рисунок 19. Молекулярная структура катиона соединения **44** (слева) и молекулярная структура соединения **46** (справа).

Оба комплекса являются димерными металломакроциклическими комплексами, где два иона меди (I) связывают два диазидифосфациклооктановых лиганда по атомам фосфора. В катионном комплексе **44** тетраэдрическая геометрия лигандного окружения ионов меди (I) достраивается координацией атомов азота пиридинных фрагментов, образуя четыре шестичленных хелатных цикла. В нейтральном комплексе **46** тетраэдрическая геометрия катионов меди (I) достраивается координацией атома азота одного пиридинного фрагмента лиганда и атома иода, при этом другой пиридинный фрагмент у каждого лиганда остается свободным. В комплексе **44** углы захвата P-Cu-N двух лигандов различаются: 100.07°, 98.06°, 86.82° и 88.39°, тогда как в комплексе **46** угол захвата P-Cu-N обоих лигандов составляет 98.25°. В обоих комплексах восьмичленные циклические лиганды имеют твистованную «кресло-ванна» конформацию. Угол между P-Cu связями больше, чем угол между НЭП атомов фосфора в свободном лиганде ((-) 2.26 в лиганде **10**) и составляют (-) 24.93 и (-) 33.07 для **44** и **46**, соответственно (Таблица 9).

Таблица 9. Значения длин связей (Å) и углов (°) в комплексах **44**, **46**.

	$\sum \angle(\text{C-N-C})$	N...N	P...P	Cu...Cu
44	358.61 (358.66)	3.281	4.29	6.08
	344.23 (340.44)	3.209	4.32	
46	356.49	3.268	4.37	6.10
	344.17			

В отличие от P-пиридилэтилзамещенных лигандов, их P-тиофенилэтильные аналоги в тех же условиях давали смеси неидентифицированных продуктов. В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах реакционных смесей лигандов **17**, **18** с одним эквивалентом тетрафторобората меди наблюдается широкий синглет при -27 м.д. В масс-спектрах реакционных смесей регистрируются пики, соответствующие ионам $[2\text{L}+\text{Cu}]^+$ и $[\text{L}+\text{Cu}]^+$. Предположительно образуются P,P-мостиковые комплексы, в которых два иона меди координируются двумя атомами фосфора двух лигандов, а третья и четвертая координационные сферы ионов меди достраиваются молекулами растворителя. После разработки реакционных смесей и выделения кристаллических продуктов, в их ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах наблюдается появление второго сигнала при -15 м.д. Продукты не удалось индивидуально выделить и охарактеризовать.

Увеличение количества исходного иодида меди (I) в реакции с лигандами **9** и **10** (соотношение L : M = 1 : 2) привело к образованию смеси комплексов состава $L_2Cu_2I_2$ **45**, **46** и $L_2Cu_6I_6$ **47**, **48**, соответственно, вместо ожидаемых биядерных комплексов LCu_2I_2 , полученных в нашей группе ранее на основе N-бензгидрил-, P-пиридилэтилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов (Схема 9) [44].

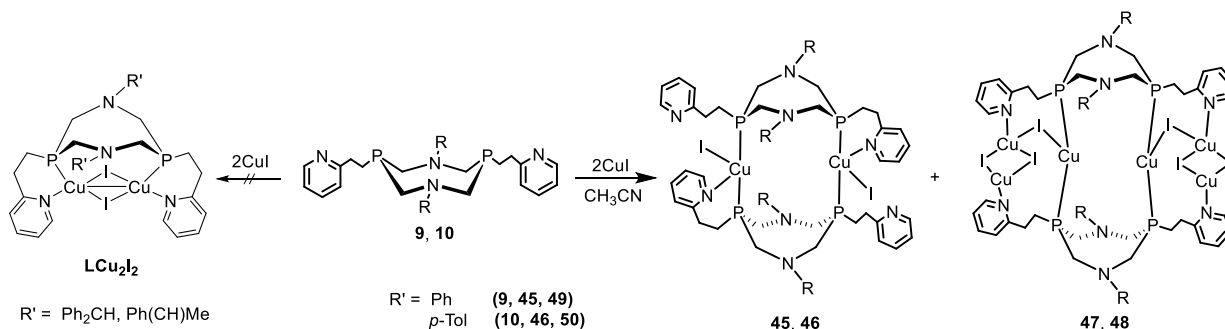
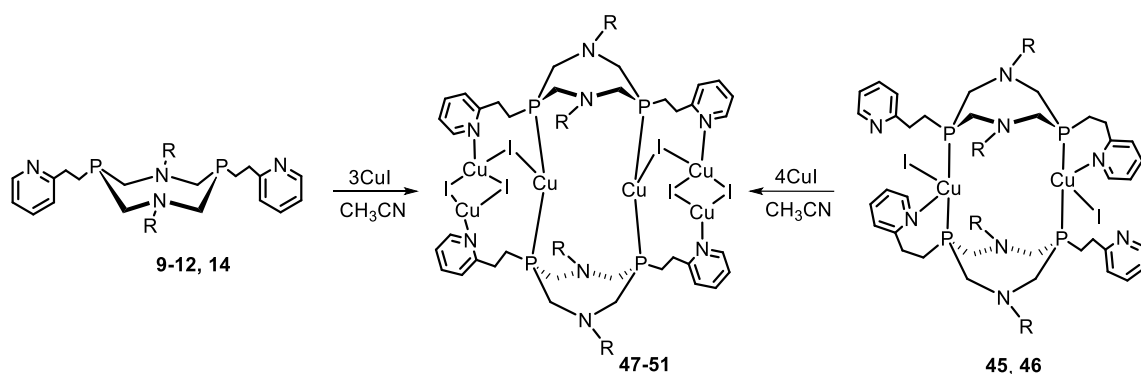


Схема 9. Синтез комплексов **45-48**.

Кристаллы комплексов **45-48** были получены дробной кристаллизацией и охарактеризованы методами ЯМР 1H и ^{31}P - спектроскопии, а также масс – спектрометрии и РСА [104,140].

С целью получения комплексов **47** и **48**, а также и их аналогов с другими арильными заместителями при атомах азота, с хорошими выходами, были проведены реакции дифосфинов **9-12** и **14** с иодидом меди в стехиометрическом соотношении 1 : 3 (Схема 10) [140]. Другой подход к целевому получению комплексов **47** и **48** был основан на встречном синтезе из биядерных комплексов меди (I) **45** и **46**, содержащих доступные N-пиридилные координационные центры и четырех эквивалентов CuI (Схема 10). В обоих случаях были получены комплексы с выходами 60-75%.



R	Лиганд (№)	Комплекс (№)	Выход, %
Ph	9	47	70
<i>p</i> -Tol	10	48	70
4-PhC ₆ H ₄	11	49	75
4-CN(C ₆ H ₄)	12	50	67
4-COOH(C ₆ H ₄)	14	51	60

Схема 10. Синтез комплексов **47-51**.

Комплексы **47-51** были охарактеризованы методами ЯМР ¹H и ³¹P - спектроскопии, масс - спектрометрии и РСА. В ЯМР ³¹P{¹H} спектрах комплексов **47-51** регистрируются уширенные сигналы в диапазоне от -33 до -43 м.д. В ЯМР ¹H спектрах соединений **47-51** протоны пиридинных групп регистрируются в виде четырех групп сигналов в области от 7.49 м.д. до 8.37 м.д. Протоны P-CH₂-N фрагмента регистрируются в виде одного мультиплета в области 4.42-4.59 м.д. для соединений **47-49** и **51** и в виде двух мультиплетов при 4.39-4.47 и 4.49-4.57 м.д. для комплекса **50**. Протоны этиленового фрагмента регистрируются в виде двух мультиплетов в области 2.15-3.33 м.д. для **47**, **49-51** и трех мультиплетов при 3.31-3.16 и 2.11-2.15 для **48**.

Кристаллы комплексов **47** и **48** были получены перекристаллизацией из ацетонитрила. Согласно данным РСА, комплексы **47** и **48** имеют состав L₂Cu₆I₆, где два диазидифосфациклооктановых лиганда связаны Cu₃I₃-фрагментами (Рисунок 20, Таблица 10) [140].

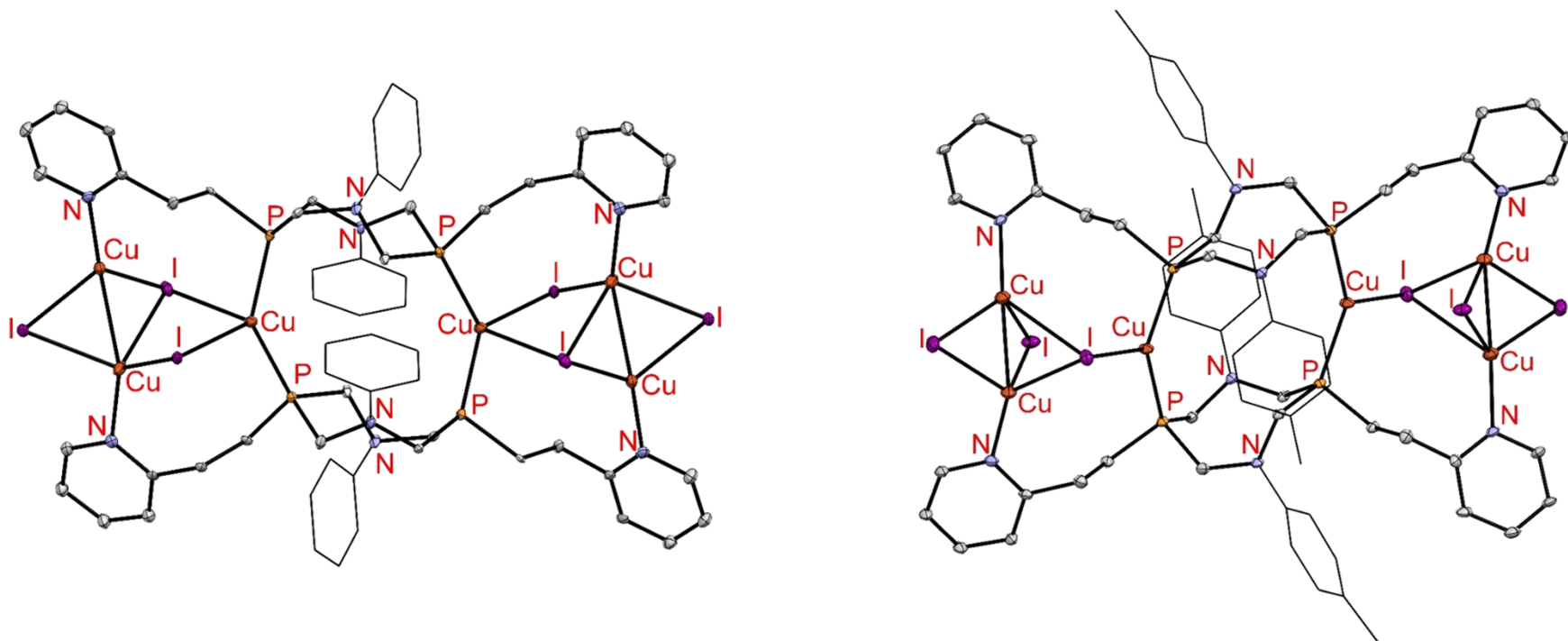


Рисунок 20. Молекулярные структуры соединений **47** (слева) и **48** (справа).

Формально каждый Cu_3I_3 металл-галоидный фрагмент можно разделить на две части: Cu_2I_2 -ядро формы «бабочка» с двумя ионами меди (I) $\text{Cu}_{(1)}$ и $\text{Cu}_{(2)}$, связанными между собой двумя ионами иода $\text{I}_{(1)}$ и $\text{I}_{(2)}$, где третье координационное место у каждого из ионов меди (I) занимает N-атом пиридинальной группы. Расстояние между $\text{Cu}_{(1)}$ и $\text{Cu}_{(2)}$ составляет 2.58Å и 2.51Å для **47** и **48**, соответственно. Эти значения меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.8Å) и указывают на наличие металлофильных взаимодействий [61]. Этот Cu_2I_2 -фрагмент иодидным мостиком $\text{I}_{(3)}$ связан с ионом меди (I) $\text{Cu}_{(3)}$, координируемым двумя атомами фосфора двух лигандов [140].

Следует отметить, что в комплексах **47** и **48** имеются некоторые отличия в структуре Cu_3I_3 – ядра (Рисунок 21).

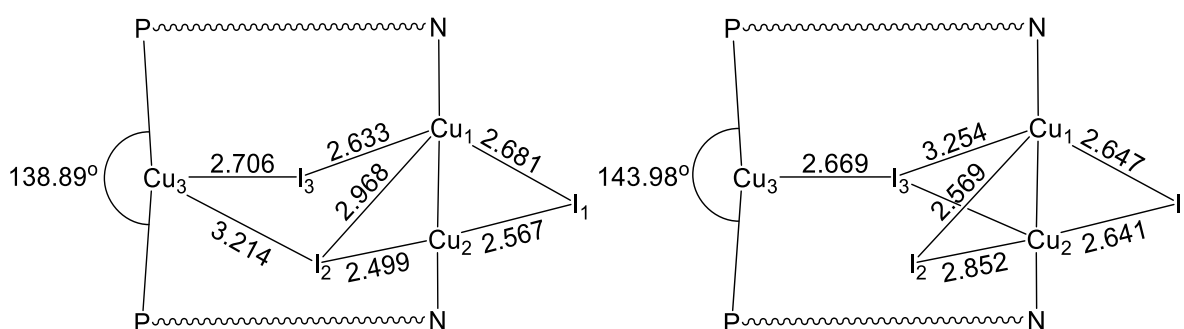


Рисунок 21. Схематическое изображение Cu_3I_3 -ядра в комплексах **47** (слева) и **48** (справа).

В случае комплекса **47** Cu_2I_2 -фрагмент соединен с ионом меди (I) $\text{Cu}_{(3)}$ двумя ионами $\text{I}_{(2)}$ и $\text{I}_{(3)}$, в то время как в комплексе **48** этот Cu_2I_2 -фрагмент связан с ионом меди (I) $\text{Cu}_{(3)}$ только одним $\text{I}_{(3)}$ иодидным мостиком. При этом наблюдается изменение длин связи Cu-I. Так, длина связи $\text{Cu}_{(2)}\text{-I}_{(2)}$ составляет 2.50Å и 2.85Å; $\text{Cu}_{(1)}\text{-I}_{(3)}$ — 2.63Å и 3.25Å; $\text{Cu}_{(1)}\text{-I}_{(2)}$ — 2.97Å и 2.57Å для **47** и **48**, соответственно (Таблица 10).

Таблица 10. Значения длин связей (Å) и углов (°) в комплексах **47**, **48**.

	$\sum\angle(\text{C-N-C})$	$\sum\angle(\text{C-P-C})$	НЭП (PP)	N...N	P...P	Cu...Cu
47	342.08 357.00	305.02 301.05	(-)28.09	3.33	4.33	2.58
48	342.45 357.22	305.33 302.18	(-)24.55	3.25	4.26	2.51

Лиганды в комплексах **47** и **48** проявляют N,P,P,N-мостиковую координацию. Конформация гетероциклической части лиганда представляет собой твист «креслованну». Бис-P,P-мостиковая координация двух ионов меди (I) образует 12-членный металломакроцикл. Полость макроцикла закрыта с обеих сторон арильными заместителями одного из атомов азота каждого лиганда [140].

Элементарная ячейка кристалла комплексов **47** и **48** содержит сильно разупорядоченные сольватные молекулы ацетонитрила. Кристаллы **47** и **48** нестабильны и превращаются в белый порошок **47a** и **48a** через несколько часов на воздухе из-за потери молекул ацетонитрила. Важно отметить, что данный процесс обратим, и последующая перекристаллизация порошков **47a** и **48a** из ацетонитрила возвращает кристаллическую фазу **47** и **48** [140].

Результаты порошковой дифракции рентгеновских лучей (PXRD) кристаллической фазы **48** указывают на твердотельный фазовый переход кристаллического образца в течение 2 часов эксперимента, который приводит к образованию кристаллической фазы **48a**. Сравнение порошковых дифрактограмм показывает, что интенсивность дифракционного пика при $2\theta = 7.84^\circ$, соответствующего кристаллической фазе **48**, уменьшается и исчезает. В то же время появляется новый дифракционный пик при $2\theta = 7.47^\circ$, соответствующий новой кристаллической фазе **48a**, и его интенсивность увеличивается по мере перехода от одной твердой формы к другой. За 2 ч кристаллы **48** полностью переходят в кристаллическую фазу **48a** (Рисунок 22) [140].

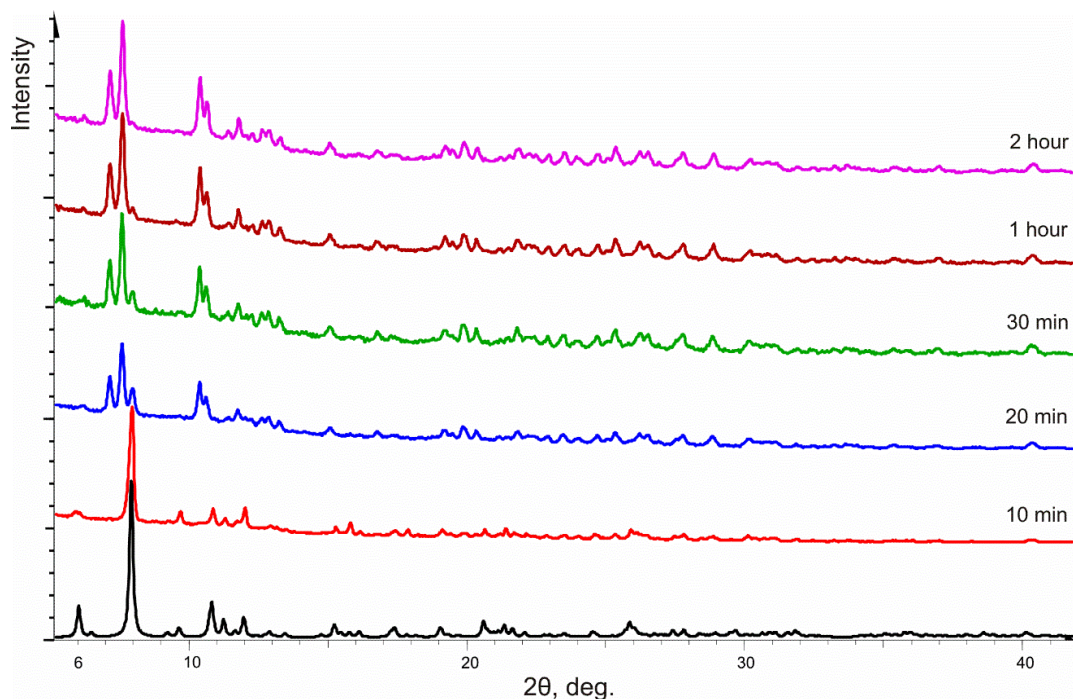


Рисунок 22. Теоретическая порошковая дифрактограмма (черная кривая) для комплекса **48** и экспериментальные порошковые дифрактограммы образца кристаллического порошка **48**, полученные сразу после удаления маточного раствора (красная кривая) и во время твердофазного превращения через 20 мин, 30 мин, 1 час и 2 часа.

Процесс превращения кристаллической фазы **48** в кристаллическую фазу **48a** сопровождается изменением параметров элементарной ячейки, согласно данным PXRD и, вероятнее всего, инициирован потерей молекул растворителя из кристаллов.

Результаты ТГ-ДСК подтверждают данные предположения. В образце **48** потеря массы до 8,5% происходит после нагревания от 40 до 230°C; последующий нагрев образца приводит к его разрушению. Уменьшение массы образца обусловлено потерей 4,5 молекул сольватированного ацетонитрила на одну молекулу комплекса (Рисунок 23).

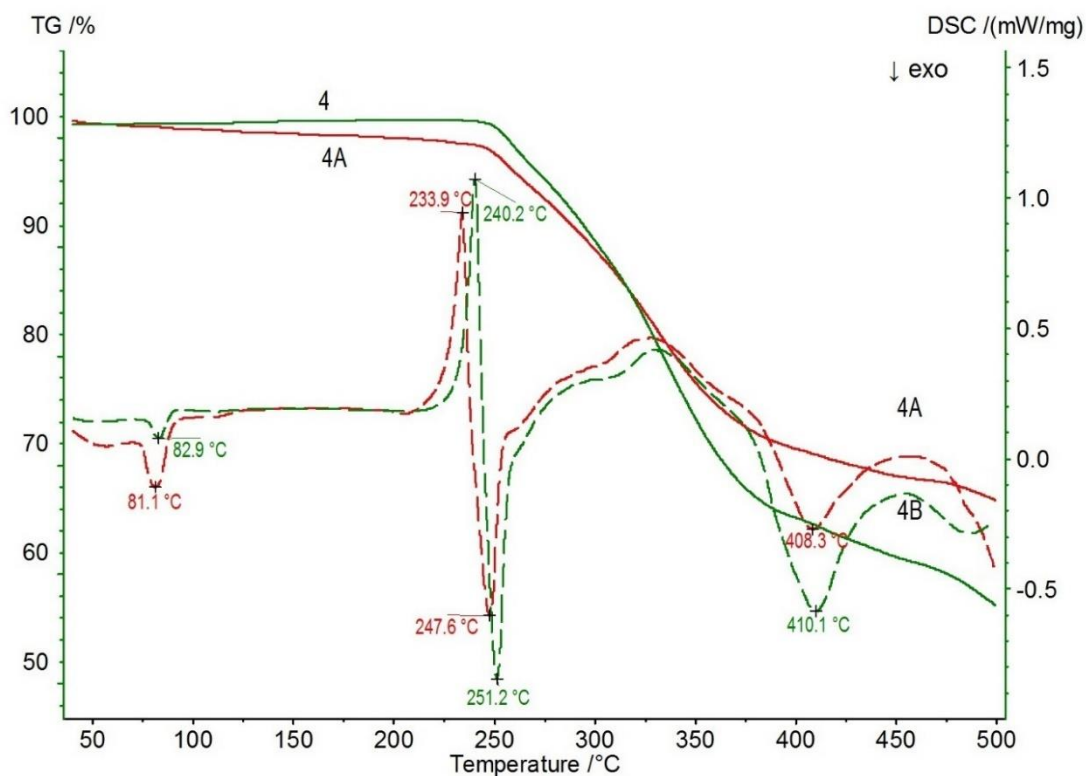


Рисунок 23. Кривая ТГ-ДСК кристаллических фаз комплекса **48** (красная) и **48a** (зеленая).

Для выявления структурных особенностей форм **48** и **48a**, для обеих форм были записаны спектры комбинационного рассеяния (КР) (Рисунок 24).

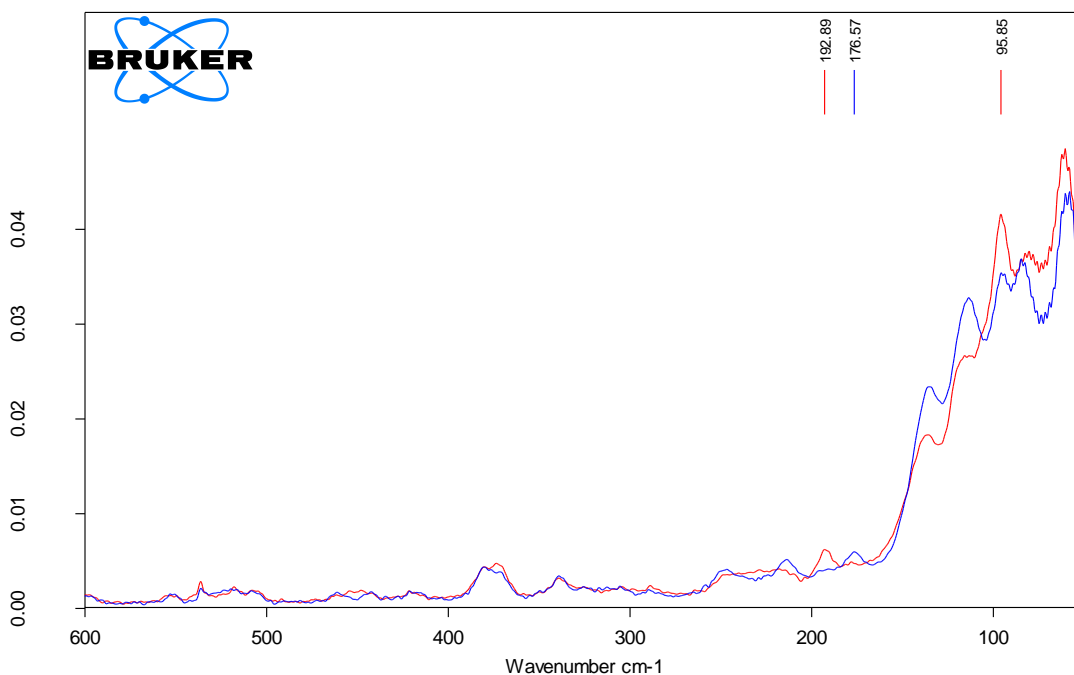


Рисунок 24. КР-спектр комплекса **48** (красный) и **48a** (синий).

КР-спектры обоих образцов практически совпадают в среднем диапазоне, за исключением наличия слабых полос ацетонитрила в спектре **48**. Незначительные различия наблюдаются в относительной интенсивности полос νCuI : в спектре **48** слабая полоса при 192 см^{-1} интенсивнее полосы при 176 см^{-1} ; и обратная картина для спектра **48a**. Тот факт, что ни число полос, ни их положение не меняются, предполагает, что комплекс **48a** сохраняет свою молекулярную структуру при превращении в **48**, в то время как относительные вариации интенсивности, вероятно, вызваны изменениями симметрии кристаллической структуры. Действительно, заметные различия наблюдаются для очень сильных полос в области $50\text{-}100\text{ см}^{-1}$, которые, скорее всего, связаны с колебаниями кристаллической решетки. В спектре **48** полоса 95 см^{-1} интенсивнее соседней полосы 85 см^{-1} . Таким образом, анализ колебательных спектров **48a** и **48** позволяет предположить, что десольватация приводит к некоторой модификации кристаллической упаковки, в то время как только незначительные изменения, если таковые имеются, реализуются в фрагментах Cu_3I_3 [140].

Таким образом, 1,5-диаза-3,7-дифосфациклоктаны, содержащие гетероароматические фрагменты при атомах фосфора, отдаленные от него этиленовым спейсером, образуют моно-, би- и гексаядерные комплексы с солями меди (I). При этом структура образующегося комплекса зависит от стехиометрического соотношения лиганд-металл, координирующей способности противоиона в соли металла, и дентатности лиганда. Лиганды с тиофенилэтильными заместителями при атомах фосфора при взаимодействии с тетрафтороборатом меди (I) ведут себя как классические P,P-хелатирующие лиганды, образуя моноядерные бис-хелатные комплексы. Наличие пиридилэтильных заместителей у атомов фосфора значительно расширяет координационные способности этих лигандов за счет координации одного или двух пиридилных фрагментов наряду с координацией атомов фосфора, что приводит к получению разнообразных моно-, би- и гексаядерных структур с тетрафтороборатом или иодидом меди (I). Показано, что наличие в комплексах свободных пиридилных фрагментов, способных координировать ион металла, позволяет использовать их в качестве металлолигандов для дальнейшей модификации комплексов.

2.5. Синтез гетерометаллических Au (I) / Cu (I) комплексов на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов

Продемонстрированная на примере биядерных комплексов меди (I) **45** и **46**, содержащих свободные пиридинильные группы, способность к образованию сложных гексаядерных комплексов меди (I) позволила предположить, что сходные комплексы с гексаядерной структурой могут быть получены, если за основу взять P,P-мостиковые металломакроциклические комплексы золота(I) **27-36**. При этом ожидалось получение гетерометаллических Au (I) / Cu (I) комплексов. Сходный подход к конструированию гетерометаллических золото (I) – медь (I) комплексов с пиридилфосфиновыми лигандами был недавно продемонстрирован на примере трис-пиридилфосфина [141].

При взаимодействии биядерных катионных **31**, **32** и нейтральных **34**, **35** комплексов золота (I), с 4 эквивалентами CuI образуются гексаядерные гетерометаллические комплексы **52**, **53** (Схема 11) [119].

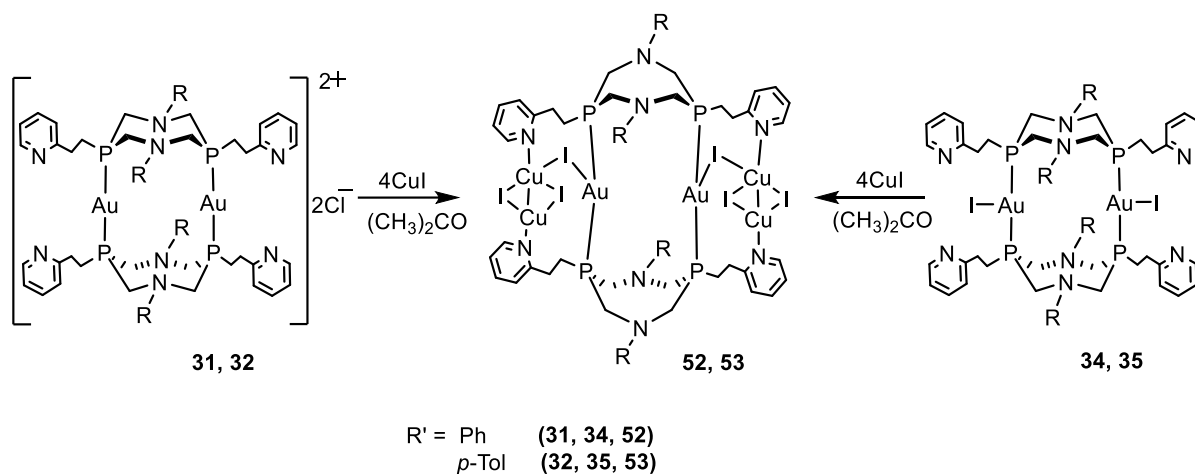


Схема 11. Синтез комплексов **52** и **53**.

Взаимодействие иодидных комплексов золота **34** и **35** с иодидом меди (I) протекает с лучшим выходом (75% и 73%, соответственно), чем реакция хлоридных комплексов **31** и **32** (25% (**52**) и 23% (**53**)). Низкий выход в данном случае, предположительно, обусловлен расходом иодида меди (I) на реакцию анионного обмена между комплексами **31**, **32** и иодидом меди (I), которая конкурирует с образованием гетерометаллического комплекса. Увеличение количества иодида меди (I) в реакции с **31** и **32** приводит к образованию смеси

неидентифицируемых продуктов, содержащих, вероятно, в своем составе галогениды обоих типов [119].

Состав и структура комплексов **52**, **53** установлена комплексом физико-химических методов анализа (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия) и подтверждена данными РСА для соединения **53**.

В ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектрах комплексов **52** и **53** регистрируется один синглет при 23.7 м.д. (**52**) и 26.9 м.д. (**53**), что незначительно отличается от сигналов в спектрах биядерных комплексов **31**, **32**, **34**, **35** (26-32 м.д.), и подтверждает сохранение Р,Р-мостиковой координации лиганда к ионам золота (I). В ESI масс-спектрах комплексов **52** и **53** регистрируются два основных пика, соответствующие ионам состава $[\text{AuLCuI}]^+$ и $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{I}]^+$ и два минорных пика, соответствующие ионам состава $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{CuI}_2]^+$ и $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{Cu}_2\text{I}_3]^+$ [119].

Согласно данным РСА, структура комплекса **53** имеет сходства со структурой гомометаллического гексаядерного комплекса **48** (Рисунок 25).

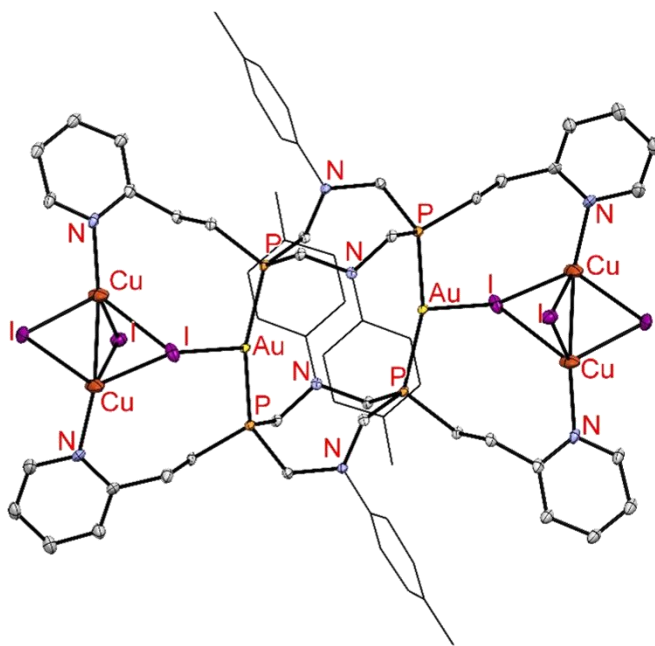


Рисунок 25. Молекулярная структура соединения **53**.

Соединение **53** представляет собой гексаядерный комплекс, содержащий два эквивалентных фрагмента AuCu_2I_3 . Как и в комплексе **48**, структуру гетерометаллического ядра можно описать как составную из фрагментов Cu_2I_2 – ядра типа «бабочка», которые дополнительно связаны иодидным мостиком с ионами золота (I), что вместе с линейной координацией атомами фосфора от двух лигандов приводит к T-образной координационной геометрии ионов золота. Лиганд в

комплексе имеет P,P-мостиковую координацию по двум катионам золота (I), и P,N-мостиковую координацию по Cu₂I₂ фрагментам. Оба лиганда находятся в твистованной «кресло-ванна» конформации. Внутримолекулярное Au...Au расстояние составляет 4.89Å, что меньше соответствующего Cu...Cu расстояния в аналогичном гомометаллическом комплексе **48** (5.51Å). Расстояние Cu-Cu в Cu₂I₂ фрагменте также меньше соответствующего расстояния в комплексе **48** и составляет 2.43Å (против 2.51Å в **48**) [119].

Таким образом показано, что биядерные комплексы золота (I) и меди (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, несущие свободные пиридилные фрагменты, могут быть использованы для конструирования более сложных гексаядерных гомо- и гетерометаллических структур, причем данные реакции носят общий характер.

2.6. Люминесцентные свойства комплексов Cu (I) и гетерометаллических комплексов Au (I) / Cu (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами.

Как было упомянуто ранее, мооядерные фосфиновые комплексы меди (I), в которых хромофорная группа отдалена от иона металла, не проявляют интенсивной фотолюминесценции. Действительно, для мооядерных бис-P,P-хелатных комплексов меди (I) **38-42**, в которых не наблюдается координации гетероциклических фрагментов, регистрируется слабоинтенсивная эмиссия с максимумами в области 410-470 нм (Рисунок 26).

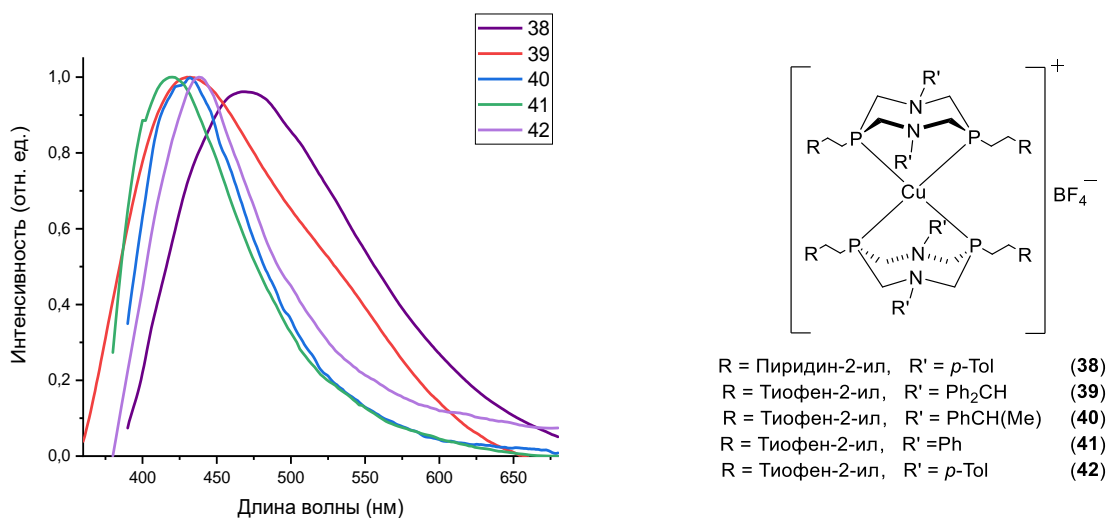


Рисунок 26. Твердофазные спектры эмиссии комплексов **38-42**.

Обращает на себя внимание небольшой bathochromный сдвиг полосы эмиссии комплекса **38** на основе Р-пиридилэтильного лиганда по сравнению с его тиофенильными аналогами **39-42** на ~ 50 нм. Стоксовы сдвиги (50-90 нм) и времена жизни люминесценции бисхелатных комплексов меди (I) **38-42**, находящиеся в наносекундном диапазоне, указывают на синглетную природу люминесценции (Таблица 11).

Таблица 11. Фотофизические данные комплексов **38-42**.

R	R'	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , нс	Φ , %
Пиридин-2-ил	p-Tol	38	394	470	14.0	<1
Тиофен-2-ил	Ph ₂ CH	39	334	430	5.0	<1
Тиофен-2-ил	Ph(CH)Me	40	351	429	4.0	<1
Тиофен-2-ил	Ph	41	361	420	4.2	<1
Тиофен-2-ил	p-Tol	42	363	435	3.3	<1

При низкой температуре комплексы **39**, **40** и **41**, **42** демонстрируют различное спектральное поведение. Так, для комплексов **39** и **40** на основе лигандов с N-бензильными заместителями при понижении температуры до 77К наблюдается лишь увеличение интенсивности полосы эмиссии без изменения ее положения, тогда как для комплексов **41** и **42** с N-арильными заместителями наблюдается смещение полосы эмиссии в красноволновую область на 60 нм (Рисунок 27).

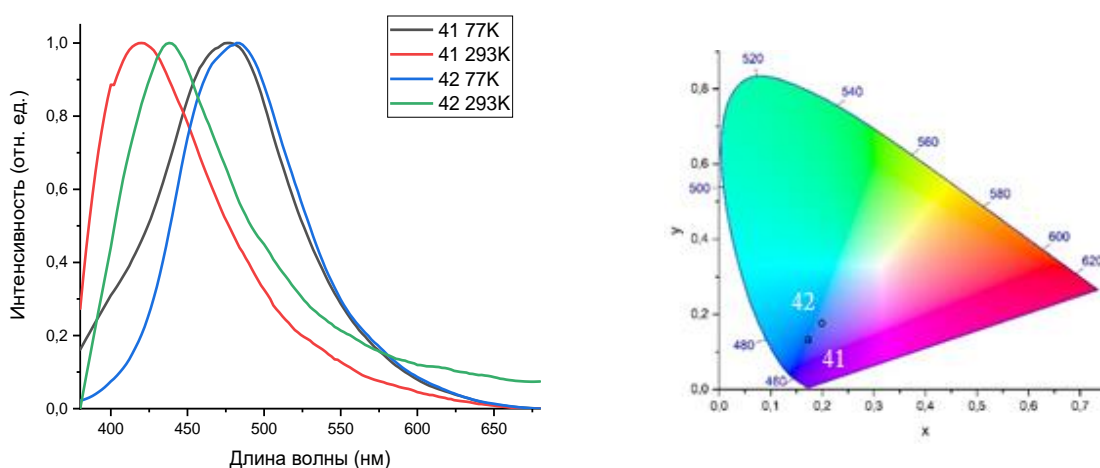


Рисунок 27. Твердофазные спектры эмиссии комплексов **41**, **42** при 77К и 293К (слева); Диаграмма CIE1931 комплексов **41** и **42** (справа).

Довольно большие стоксовы сдвиги в совокупности с короткими временами жизни для соединений **41** и **42** при 77К могут указывать как на флуоресценцию, так и на фосфоресценцию. Так, ранее сообщалось о триплетной эмиссии с коротким временем жизни в наносекундном диапазоне для ряда бис-дииминовых комплексов Cu (I) с 2,9-диметил-1,10-фенантролином и 2,9-дифенил-1,10-фенантролином [142,143].

Чтобы определить природу наблюдаемого фотофизического поведения изучаемых соединений, были оптимизированы невозбужденные синглетные состояния лигандов **17**, **18**, а также возбужденные триплетные и синглетные состояния с тетраэдрической и уплощенной геометриями лигандного окружения катионов меди (I) в комплексах **41** и **42**, и рассчитаны вертикальные переходы. На рисунке 28 представлено сравнение рассчитанных и экспериментальных электронных спектров поглощения лигандов **17**, **18** и комплексов **41**, **42**. В спектрах поглощения регистрируются полосы в области ~ 240-280 нм, соответствующие поглощению ароматических фрагментов, и ~ 310-320 нм. Низкоэнергетические полосы поглощения N-*para*-толил-замещенных соединений **18** и **42** батохромно смещены по сравнению с их N-фенилзамещенными аналогами **17** и **41**. Расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

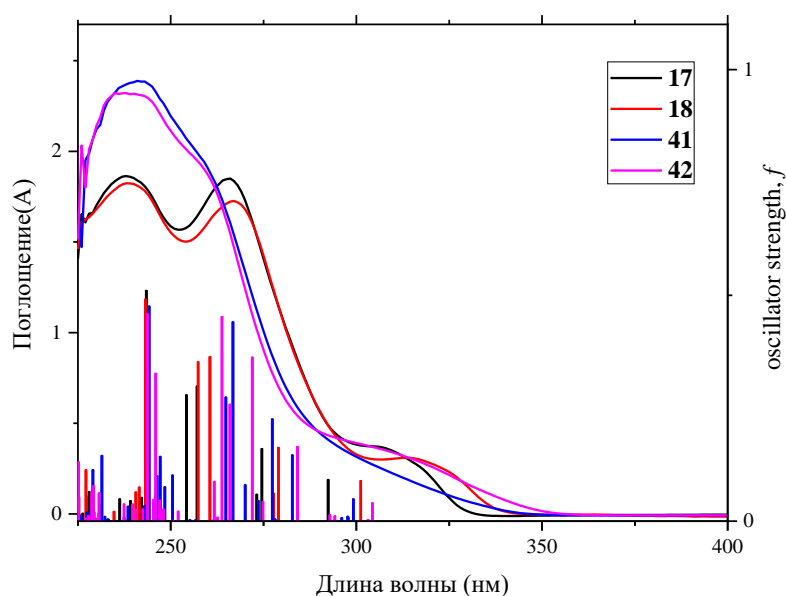
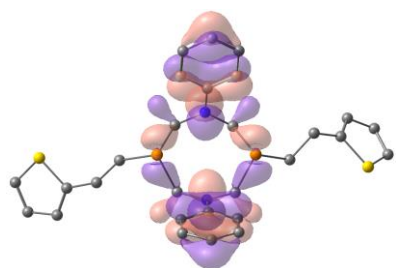
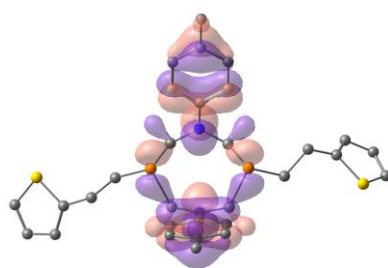


Рисунок 28. Экспериментальные (кривые) и расчетные (столбцы) электронные спектры поглощения лигандов **17** (черный), **18** (красный) и комплексов **41** (синий) и **42** (пурпурный).

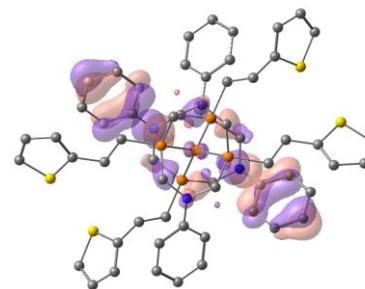
Анализ граничных орбиталей, вносящих вклад в полосы с наименьшими энергиями, показывает, что соответствующие электронные возбужденные состояния вызваны π - π^* переходами в *para*-толильных и фенильных фрагментах для лигандов и π - π^* переходами, смешанными с переносом заряда от металла к лиганду (MLCT) для комплексов (Рисунок 29).



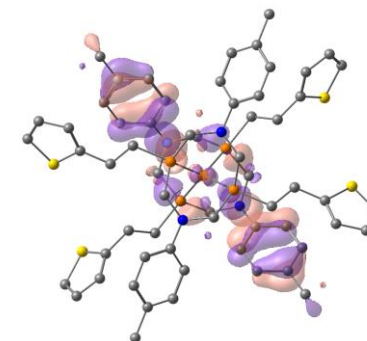
17, B3MO



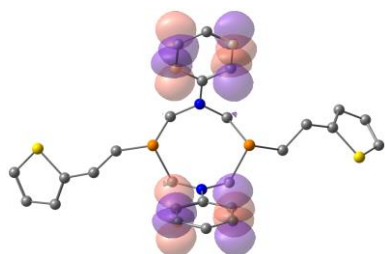
18, B3MO



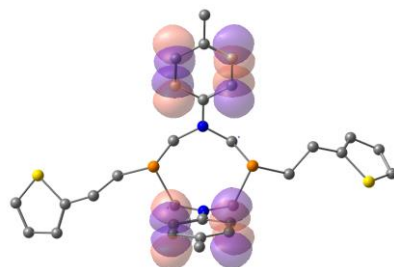
41, B3MO



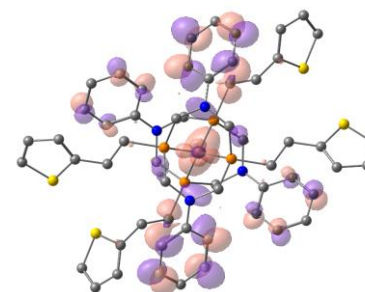
42, B3MO



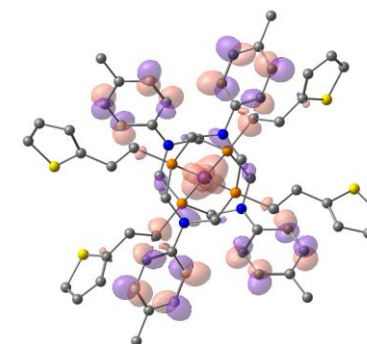
17, HOMO



18, HOMO



41, HOMO



42, HOMO

Рисунок 29. Граничные орбитали, способствующие наиболее длинноволновому поглощению лигандов **17, 18** и комплексов **41, 42**.

Возбуждение, сопровождаемое MLCT, формально приводит к окислению Cu (I) до Cu (II), что приводит к «уплощению» геометрии комплекса в возбужденном состоянии [17,19,144–146]. Однако следует отметить, что объемные лиганды в исследуемых комплексах не позволяют иону Cu (I) принимать полностью уплощенную квадратную геометрию: соответствующие углы между двумя плоскостями Cu-P-P в оптимизированных уплощенных структурах составляют 26-27° в S_1^{flat} и T_1^{flat} и 74-75° в структурах S_1^{tetr} и T_1^{tetr} комплексов **41** и **42**. Аналогично опубликованным схемам потенциальных кривых для $[\text{Cu}(\text{dmpphen})_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ [142,143] наши расчеты предсказывают более низкие энергии для уплощенных возбужденных и триплетных состояний по сравнению с их тетраэдрическими структурами (Рисунок 30). В то же время расчеты предсказывают небольшую разницу энергий между T_1^{flat} и T_1^{tetr} для обоих комплексов и гораздо большую разницу между синглетными структурами. Прогнозируемые длины волн вертикальных переходов $T_1^{\text{tetr}} - S_0$ и $S_1^{\text{flat}} - S_0$ (Рисунок 30, Таблица 12) близки друг к другу, таким образом, оба процесса могут объяснить эмиссию комплексов **41** и **42** при низкой температуре. Согласно расчетам, синглетная эмиссия $S_1^{\text{flat}} - S_0$ вызвана переносом заряда между фрагментом Ph / *p*-Tol и атомных орбиталей лигандного остова и ионом Cu, тогда как триплетная эмиссия $T_1^{\text{tetr}} - S_0$ возникает в результате $\pi - \pi^*$ -переходов в Ph / *p*-Tol фрагментах, смешанных с переносом заряда от металла к лиганду.

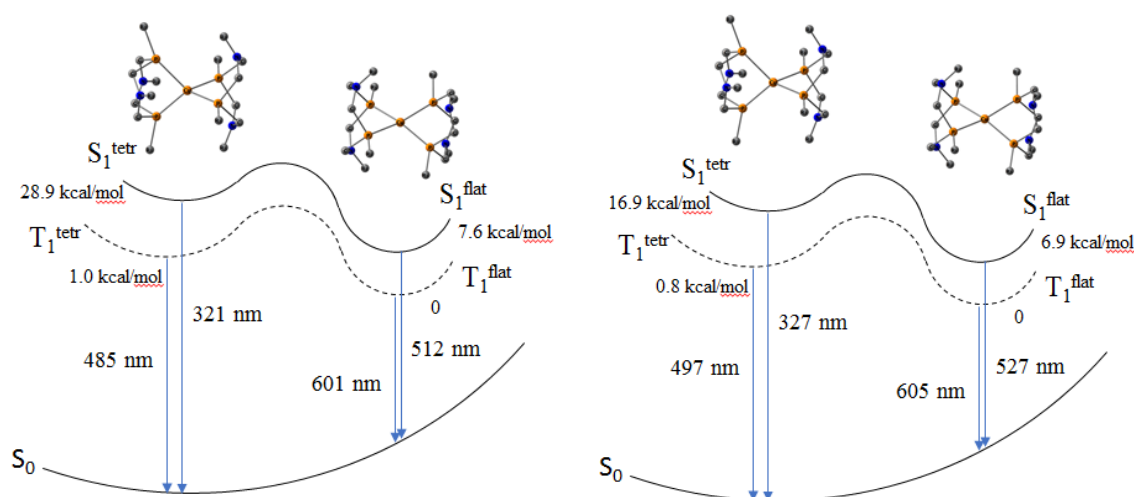


Рисунок 30. Схематические потенциальные кривые для комплексов **41** (слева) и **42** (справа).

Таблица 12. Экспериментальные длины волн излучения и время жизни комплексов **41**, **42** при комнатной температуре и 77К в сравнении с предсказанными переходами S_1-S_0 и T_1-S_0 .

	ЭКСП λ_{em} (RT), нм	ЭКСП λ_{em} (77 К), нм	τ_{obs} (RT), нс	τ_{obs} (77К), нс	рассч $S_1^{tet}-S_0$, нм	рассч $S_1^{flat}-S_0$, нм	рассч $T_1^{tet}-S_0$, нм	рассч $T_1^{flat}-S_0$, нм
41	420	476	4.2	14.3	321	512	485	601
42	435	480	3.3	7.6	327	527	497	605

Таким образом, согласно эксперименту и квантово-химическим расчетам следует отметить, что полученные комплексы демонстрируют умеренную твердофазную эмиссию с аномальным батохромным смещением эмиссии при 77К (около 60 нм) с увеличением времени жизни эмиссии до 7 и 14 нс. Расчеты показали возможность двух равновероятных процессов релаксации: релаксации из двух синглетных или синглетных и триплетных возбужденных состояний. Несмотря на это, экспериментальные данные спада времени жизни указывают на флуоресценцию как при комнатной температуре, так и при температуре 77К. Таким образом, вероятно полученные комплексы демонстрируют две полосы флуоресценции.

В отличие от комплексов **38** - **42**, в димерных биядерных комплексах **44**–**46**, в которых реализуется координация одного или двух пиридинных фрагментов лиганда с ионом меди (I) регистрируется интенсивная эмиссия в области 480 - 545 нм. При этом полоса эмиссии для комплекса **44**, в котором все пиридинные фрагменты участвуют в координации ионов меди, регистрируется в более длинноволновой области по сравнению с комплексами **45** и **46**, где координирован только один из пиридинных фрагментов лиганда (Рисунок 31, Таблица 13).

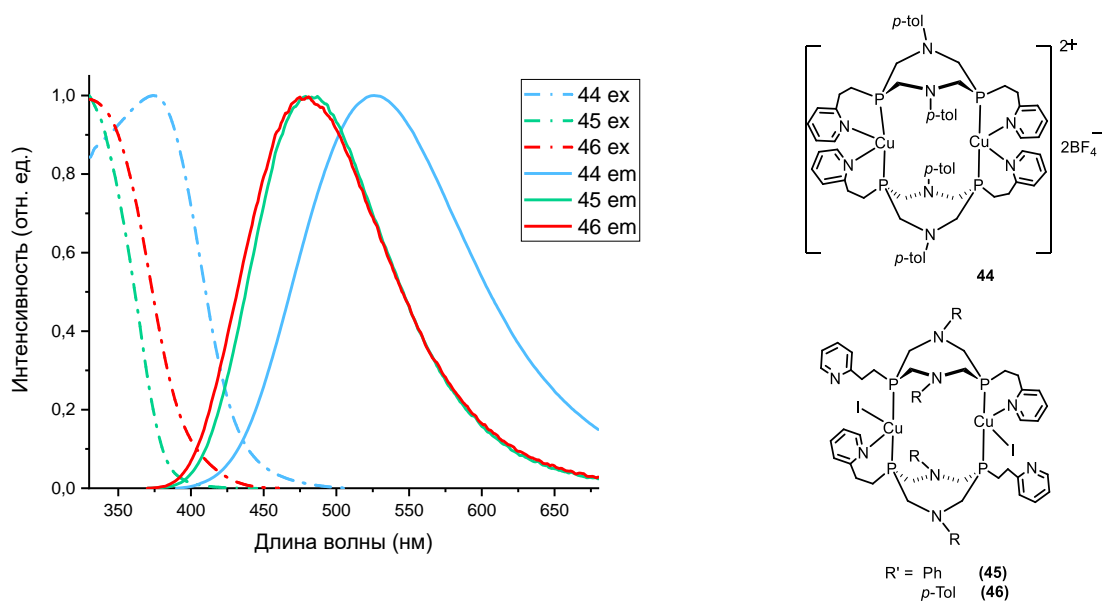


Рисунок 31. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплексов **44-46**.

Таблица 13. Фотофизические данные комплексов **44-46**

R	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %
p-Tol	44	374	525	0.93	2.5
Ph	45	330	481	20.84	27
p-Tol	46	331	477	2.84	12.6

Стоксовы сдвиги (~ 150 нм) и времена жизни в микросекундном диапазоне указывают на триплетную природу люминесценции, вызванную, вероятно, переходами с переносом заряда с металла на лиганд.

Гексаядерные гомо- и гетерометаллические комплексы **47–53** проявляют интенсивную эмиссию в синей и сине-зеленой области спектра в твердом состоянии (Рисунок 32, Таблица 14).

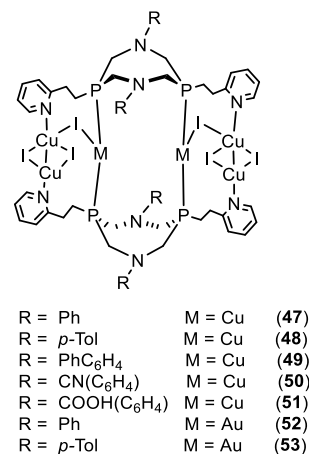
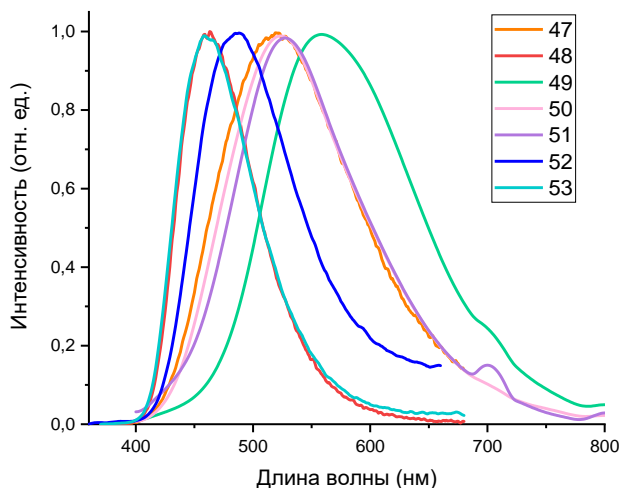


Рисунок 32. Твердофазные спектры эмиссии комплексов **47-53**.

Таблица 14. Фотофизические данные комплексов **47-53**

R'	№	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	τ , мкс	Φ , %
Ph	47	386	521	3.40	10.5
<i>p</i> -Tol	48	343	462	4.40	12.5
4-PhC ₆ H ₄	49	387	559	0.97	9.5
4-CN(C ₆ H ₄)	50	384	525	3.50	8
4-COOH(C ₆ H ₄)	51	377	528	0.30	8.5
Ph	52	358	484	1	11
<i>p</i> -Tol	53	350	463	1	7

Обращает на себя внимание батохромное смещение полосы эмиссии для комплекса **49** с бифенильным заместителем при атомах азота относительно полос эмиссии остальных гексаядерных комплексов меди(I), аналогично наблюдаемому смещению эмиссии комплекса **36** с этим же лигандом в ряду комплексов золота (I) **27-36**. Это согласуется с литературными данными о том, что электроноизбыточный заместитель стабилизирует НСМО лиганда, таким образом сдвигая излучение в сторону более длинных волн [46–48]. Стоксовы сдвиги и времена жизни люминесценции комплексов в микросекундном диапазоне указывают на триплетную природу люминесценции комплексов.

Способность кристаллов комплексов **47** и **48** трансформироваться в другую кристаллическую фазу в результате потери сольватных молекул, продемонстрированная выше, сказалась на люминесцентных свойствах этих комплексов. Так, кристаллы гомолептических гексаядерных комплексов **47** и **48**

демонстрируют голубое свечение, которое быстро сменяется белым при выдержке образцов на воздухе, сопровождающееся превращением кристаллов **47** и **48** в кристаллическую фазу **47a** и **48a**, соответственно [140].

Кристаллические фазы **47a** и **48a** демонстрируют редкую белую эмиссию, о которой сообщалось лишь несколько раз для полиядерных комплексов меди (I), демонстрирующих двойную эмиссию [67,147,148]. Белая эмиссия наблюдается из-за присутствия двух широких полос в спектрах эмиссии с максимумами при 465 / 466 и 610 / 615 нм для комплексов **47a** / **48a** (Рисунок 33, 34) [140].

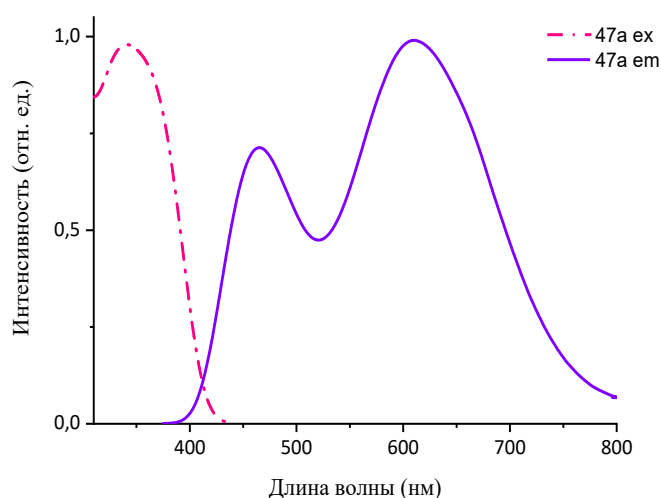


Рисунок 33. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплекса **47a**.

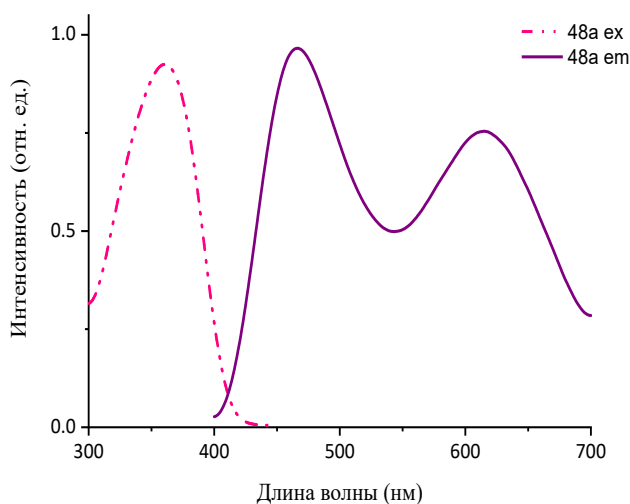


Рисунок 34. Твердофазные спектры возбуждения и эмиссии комплекса **48a**.

Координаты на диаграмме CIE-1931 для комплексов **47a** и **48a** равны (0,38; 0,34) и (0,31; 0,33) соответственно ((0,33; 0,33) - чистый белый цвет) (Рисунок 35).

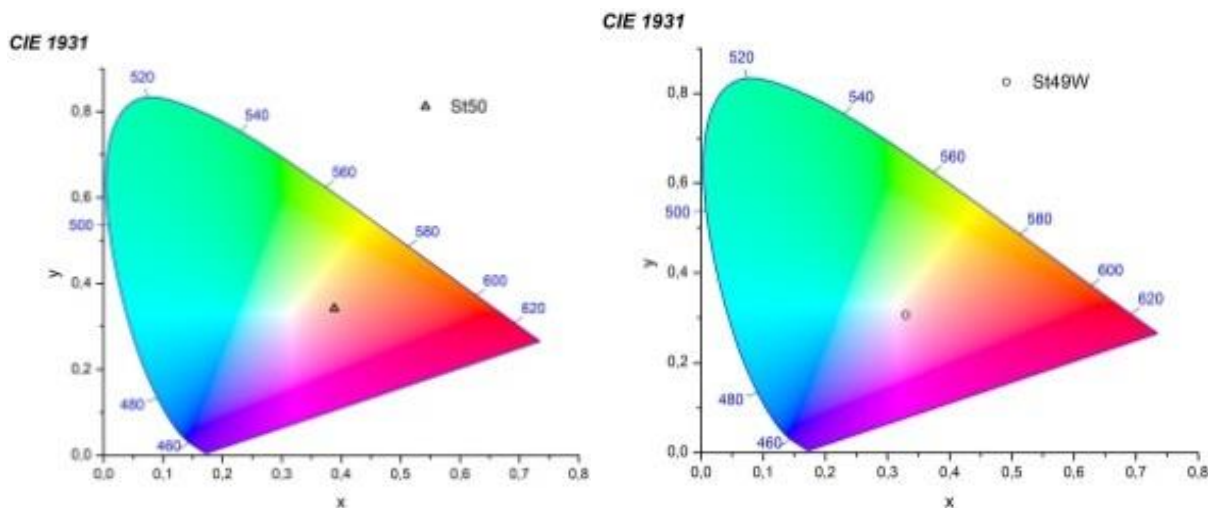


Рисунок 35. Диаграммы CIE-1931 с координатами излучения (0,38; 0,34) комплекса **47а** и (0,31; 0,33) комплекса **48а**.

Источником обеих полос эмиссии является фосфоресценция со временем жизни в микросекундной области (Таблица 15). Квантовые выходы белоэмиссионных комплексов **47а** и **48а** составляет 15 и 20%, соответственно.

Таблица 15. Время жизни каждой полосы излучения комплексов **47а** и **48а**.

$\tau_{\text{obs}}, \mu\text{s}$ (интенсивность) λ_{em} 465 нм, комплекс 47а	$\tau_{\text{obs}}, \mu\text{s}$ (интенсивность), λ_{em} 610 нм, комплекс 47а	$\tau_{\text{obs}}, \mu\text{s}$ (интенсивность), λ_{em} 466 нм, комплекс 48а	$\tau_{\text{obs}}, \mu\text{s}$ (интенсивность), λ_{em} 615 нм, комплекс 48а
0.6 (0.51)	9.4 (0.32)	1.8 (0.19)	9.3 (0.71)
2.7 (0.49)	3.5 (0.68)	0.3 (0.81)	2.5 (0.29)

Двойная эмиссия обычно возникает из двух термически связанных уровней [149]. Термически связанные уровни расположены близко друг к другу (ширина запрещенной зоны обычно составляет от 200 до 2000 см^{-1}) и предполагается, что они находятся в термодинамическом квазиравновесии [149]. В этом случае изменение соотношения интенсивностей, вызванное изменением температуры, объясняется модификацией заселенности энергетических уровней по формуле Больцмана. Энергетическая щель между высокоэнергетическими и низкоэнергетическими триплетными возбужденными состояниями комплексов **47а** и **48а** оказалась более 5000 см^{-1} , что позволяет предположить, что наблюдаемое явление связано с термически несвязанными уровнями [132]. Для интерпретации природы фотолюминесценции были использованы квантово-химические расчеты.

Вычисленная энергия оптимизированной структуры триплетного состояния (T_1) **48a** (Рисунок 36) выше, чем энергия основного состояния (S_0) при той же геометрии на 2,68 эВ. Эта разность энергий соответствует длине волны 462 нм для вертикального перехода T_1-S_0 , что очень близко к высокоэнергетической полосе 466 нм, наблюдаемой в эксперименте.

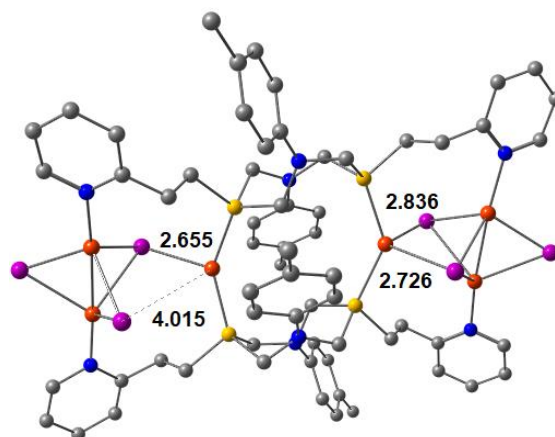


Рисунок 36. Расстояния Cu-I в оптимизированной структуре триплетного состояния **48a** (атомы водорода для ясности опущены).

Вычисленная ВЗМО оптимизированного триплетного состояния находится на одном из фрагментов Cu_3I_3 , а НСМО расположена на ближайшей пиридинильной группе лиганда (Рисунок 37).

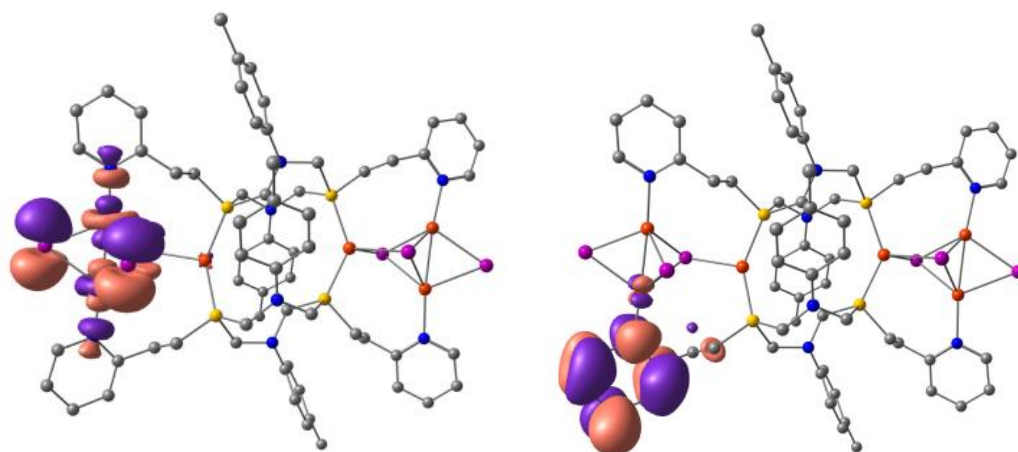


Рисунок 37. ВЗМО (слева) и НСМО (справа) основного состояния, рассчитанные при оптимизированной геометрии T_1 для **48a** (S_0 на T_1).

Таким образом, эмиссия приписывается $^3\text{MLCT}$ переходам, смешанным с $^3\text{XLCT}$ переходами, и, следовательно, принадлежит $^3(\text{X+M})\text{LCT}$ состоянию. Интересно, что в состоянии T_1 один из фрагментов Cu_3I_3 , участвующих в переходе, сохраняет структуру, обнаруженную для монокристалла, тогда как другая единица Cu_3I_3 напоминает структуру, описанную Wei и соавторами [39], с двумя μ^3 - и одним μ^2 -атомами иода.

Низкоэнергетические полосы в спектрах излучения **47a** и **48a** предположительно принадлежат к кластер-центрированному переходному состоянию, аналогично результатам в работе De Angelis и соавторов [132].

Для комплекса **48a** была изучена температурная зависимость люминесцентных свойств. Спектры эмиссии регистрировались в температурном интервале от 83 до 373 К (Рисунок 38). Повышение температуры привело к уменьшению общей интенсивности излучения и повлияло на координаты цветности из-за перераспределения интенсивности между высоко- и низкоэнергетическими полосами эмиссии соединения **48a**.

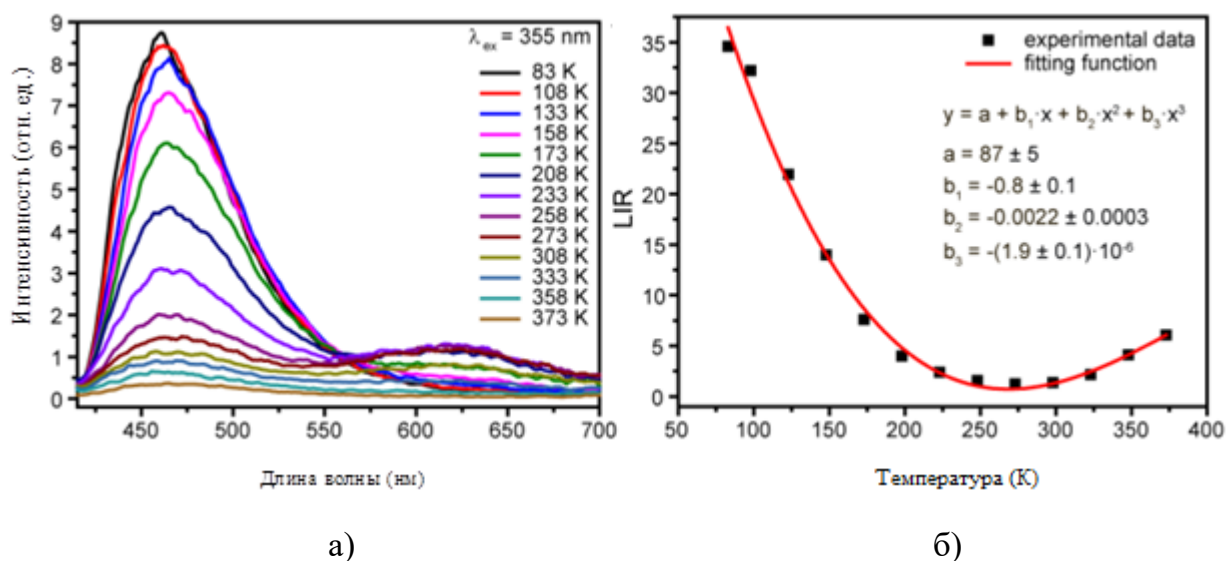


Рисунок 38. а) Спектры излучения комплекса **48a**, измеренные при различных температурах; б) относительная интенсивность полос люминесценции в зависимости от температуры. Красная линия соответствует наилучшей посадке.

Очень низкая интенсивность низкоэнергетической полосы при 80–100 К и ее увеличение при комнатной температуре согласуется с интерпретацией этой полосы как принадлежащей ^3CS состоянию. Согласно работе De Angelis и соавторов [132]

это состояние должно демонстрировать большие геометрические вариации относительно основного состояния. Такие вариации становятся ограниченными при низких температурах, что должно привести тушению соответствующей полосы.

На рисунке 38б представлены изменения значения относительной интенсивности полос эмиссии (luminescence intensity ratio - LIR) в зависимости от температуры. Интересно, что LIR демонстрирует немонотонное поведение: значение уменьшается в пределах 83–273К, но затем немного увеличивается. Следует подчеркнуть, что существенное изменение LIR при изменении температуры позволяет рассматривать комплексы **47а** и **48а** в качестве потенциальных ратиометрических молекулярных термометров [140].

Гексаядерные гетерометаллические комплексы **52** и **53** проявляют умеренную люминесценцию в твердой фазе и очень слабую в растворе. В твердофазном спектре эмиссии комплексов **52** и **53** регистрируется широкая полоса с максимумом при 484 и 463 нм, соответственно. В спектре возбуждения комплексов **52** и **53** наблюдается полоса 336 до 380 нм без выраженного максимума (Рисунок 31, Таблица 15).

Квантовый выход люминесценции комплексов **52** и **53**, измеренный при комнатной температуре, составляет 11 и 7%, соответственно. Время жизни люминесценции равное 1.0 мкс (для обоих комплексов) свидетельствует о триплетной природе люминесценции, что также согласуется со Стоксовыми сдвигами (~ 120 нм). Снижение температуры до 77К приводит к увеличению интенсивности полосы эмиссии, однако, в отличие от комплексов **47а**, **48а**, дополнительных полос не наблюдается. Кроме того, высокоэнергетическая полоса в комплексах **52** и **53** гипсохромно смещена примерно на 20 нм по сравнению с гомометаллическими аналогами **47а**, **48а** (Рисунок 39).

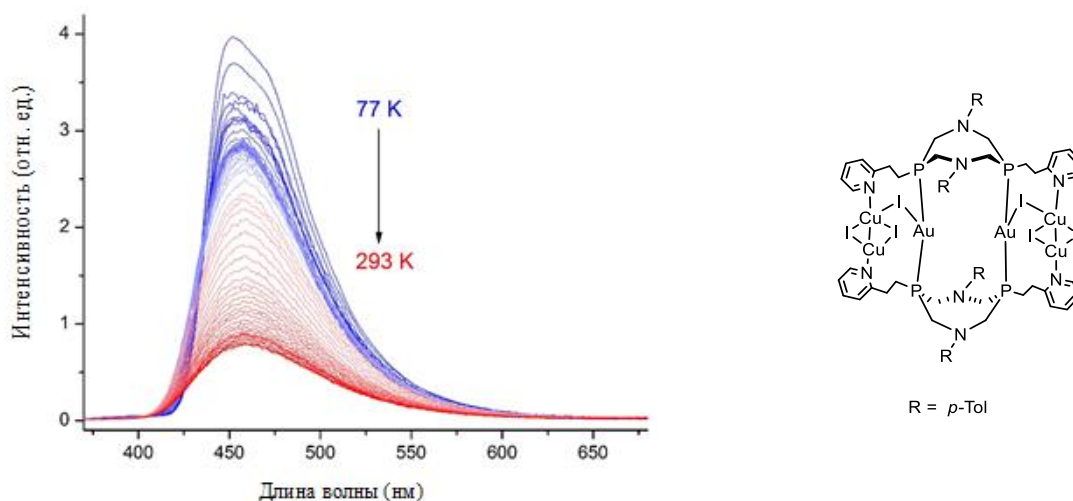


Рисунок 39. Твердотельные спектры эмиссии комплекса **53** в интервале температур от 77 до 293 К.

TD-DFT расчёты предсказывают вертикальные переходы $T_1 \rightarrow S_0$ при 437 и 433 нм для гексаядерных комплексов **52** и **53**, соответственно, что близко к экспериментально наблюдаемым значениям (Таблица 16).

Таблица 16. Экспериментальные длины волн излучения и возбуждения комплексов **52-53** в сравнении с расчетными переходами $T_1 \rightarrow S_0$.

Эмиссия	52	53
Экспериментальная λ_{em} , nm	484	463
Расчитанная $T_1 \rightarrow S_0$	437	433

Оптимизированная триплетная структура мало отличается от синглетной: в одном из двух фрагментов $AuCu_2I_3$ расстояния Au–I немного удлинены (3.23 и 3.86Å против 3.06 и 3.62Å в синглетном состоянии). А расстояние Cu–N_{py} в этом фрагменте укорачивается (1.95Å против 2.04Å в S₀), что приводит к удлинению расстояний C–N в соответствующем пиридиновом кольце (1.37Å против 1.34Å) (Рисунок 40).

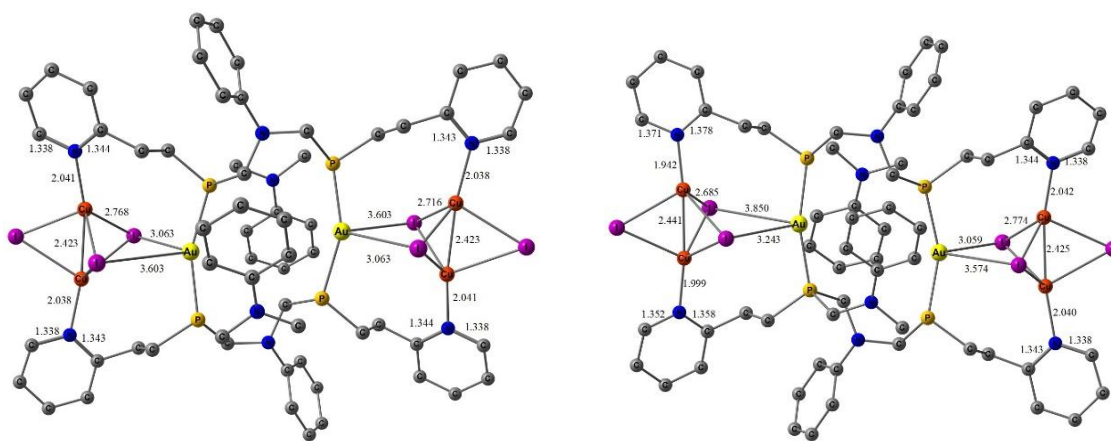


Рисунок 40. Оптимизированные структуры синглетного (слева) и триплетного (справа) состояний комплекса **52**.

Вычисленные ВЗМО оптимизированных триплетных состояний располагаются на этих слегка измененных Cu_2I_3 фрагментах, а НСМО расположены на соответствующих пиридинильных группах лиганда (Рисунок 41).

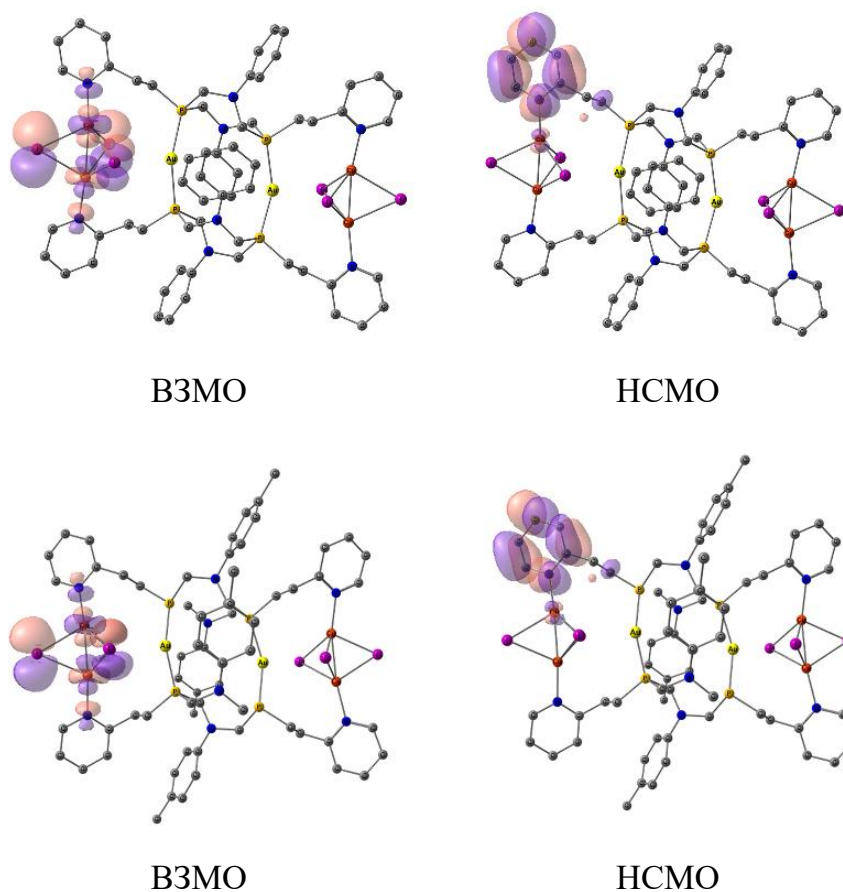


Рисунок 41. Граничные орбитали основных состояний, рассчитанные при оптимизированной геометрии T_1 комплексов **52** (сверху) и **53** (снизу) (S_0 на T_1).

Таким образом, эмиссия приписывается $^3\text{MLCT}$ переходам, смешанным с $^3\text{XLCT}$ переходами, и, следовательно, принадлежит $^3(\text{X}+\text{M})\text{LCT}$ состоянию. Интересно, что ионы золота (I) не вносят вклад в граничные орбитали, но влияют на геометрию ядра Cu_2I_2 , и поэтому опосредованно влияют на эмиссионные свойства [140].

Таким образом, обнаружено, что полученные комплексы меди (I) проявляют люминесценцию в синей и зеленой области спектра ($\lambda_{\text{em}} \sim 420\text{-}570$ нм). Для бисхелатных комплексов меди характерна слабоинтенсивная люминесценция при $\lambda_{\text{em}} \sim 420\text{-}470$ нм с переносом заряда с металла на лиганд. Биядерные заряженные и нейтральные комплексы меди проявляют люминесценцию при $\lambda_{\text{em}} \sim 480\text{-}550$ нм. Для гексаядерных комплексов меди (I) на основе 1,5-бис(арил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов обнаружены две полосы эмиссии с максимумами при 465 / 466 и 610 / 615 нм, что является причиной белой люминесценции. Для гомо- и гетерометаллических гексаядерных комплексов фосфоресценция обусловлена переходами с переносом заряда с металла на лиганд смешанными с переносом заряда с галогена на лиганд.

Экспериментальная часть

Основные процедуры. Все реакции и манипуляции проводились в инертной атмосфере аргона с использованием стандартной вакуумной системы. Растворители были очищены, высушены и дегазированы перед использованием.

Масс-спектрометрия MALDI была проведена на масс-спектрометре Bruker ULTRAFLEX III (лазер Nd: YAG, λ 355 nm) в линейной опции без аккумуляции масс-спектров. Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) с ионной ловушкой. Измерение проводилось в режиме регистрации положительных (и/или отрицательных) ионов в диапазоне m/z от 70 до 3000. Напряжение на капилляре распылителя составляло -3500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 250°C и расходом 10 л·мин⁻¹. В качестве элюента использовали раствор состава метанол/вода (70:30, об.) со скоростью потока 0.2 мл/мин (хроматограф Agilent 1260, США). Анализируемый образец растворяли в метаноле до концентрации 10 - 6 г/л. Ввод образца в поток производился через инжектор Rheodyne 7725 (Rheodyne, США). Объем вкалываемой пробы 20 мкл. Для управления масс-спектрометром и сбора данных использовалось программное обеспечение TrapControl 7.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Данные обрабатывались с помощью программы DataAnalysis 4.0 SP4 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Масс-спектры приведены показателями m/z и относительными интенсивностями (Iотн%). ЯМР ¹H (400, 500, 600 МГц), ЯМР ³¹P (162, 202, 242 МГц) были записаны на спектрометрах Bruker Avance-DRX 400, Bruker Avance 500 и Bruker Avance 600. Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к SiMe₄ (¹H, внутренний стандарт) и 85% H₃PO₄ (³¹P, внешний стандарт), КССВ приведены в Гц. ИК спектры записывались на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в таблетках KBr в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см⁻¹. Для проведения измерений, преобразований и оценки полученных спектральных данных использовалось программное обеспечение OPUS 7/2012. Элементный анализ осуществлялся на CHNS анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства «Eurovector SpA» (Италия). Образцы взвешивались на микровесах Sartorius CP2P (Germany) в оловянных капсулах. Для проведения количественных измерений, оценки полученных данных использовалось программное обеспечение Callidus 4.1.

Рентгеноструктурный анализ. Структурные данные соединений были собраны на диффрактометрах Bruker Smart Apex II CCD и «Gemini («Agilent Technologies») при температурах 130 К, 296 К, 150 К, используя Mo-K излучение (0.71073 Å) и ω -скан вращение и Rigaku XtaLab Synergy S, используя Cu-K α излучение (1.54184 Å).

Фотофизические измерения. Спектры возбуждения и эмиссии в твердой фазе измерены на спектрофлуориметре «Флуоролог-3» (Horiba). Для измерения времён жизни использовался LED (340 нм, импульсный длительность 1,2 нс). Измерения были проведены в Ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета.

Квантово-химические расчёты. Все расчёты были выполнены с помощью набора программ Gaussian 16. Для оптимизации структур использовались гибридный функционал PBE0 и базисный набор Ahlrichs' triple- ζ def-SVP AO AO. Энергия вертикального перехода T1 - S0 была рассчитана в рамках теории функционала плотности, зависящей от времени (TD-DFT), с использованием функционала CAM-B3LYP.

Синтез исходных соединений. Синтезированы согласно известным методикам следующие исходные соединения: 2-(пиридин-2-ил)этилфосфонат и 2-(пиридин-2-ил)этилфосфин [98], Au(tht)Cl [150].

2'-(Тиофен-2-ил)этилфосфонат (2). К диэтилфосфиту (16 г, 0.116 моль) в толуоле (180 мл) были медленно добавлены кусочки металлического натрия (2.9 г, 0.125 моль). Смесь перемешивалась при комнатной температуре до полного растворения натрия. К образовавшемуся диэтилфосфиту натрия был добавлен раствор 2-(2-хлорэтил)тиофен (25.4 г, 0.174 моль) в толуоле (100 мл). Образовавшаяся смесь перемешивалась 3 часа при 80°C и 12 часов при комнатной температуре. К реакционной массе было добавлено 80 мл воды. Смесь разделилась на слои, органический слой был отделен, водный экстрагировался тремя порциями хлороформа по 100 мл для отделения продукта. Объединенные органические слои сушили над сульфатом натрия. Растворитель был отогнан простой перегонкой. Продукт был выделен фракционной перегонкой под вакуумом при 35 °C и $5 \cdot 10^{-1}$ мбар. Выход: 63%. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_{H} 7.09 (м., 1H, H- тиофен), 6.87 (м., 1H, H-

тиофен), 6.79 (м., 1Н, Н- тиофен), 4.07 (м., 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 3.10 (м., 2Н, Н- $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.09 (м., 2Н, Н- $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.29 (м., 6Н, Н- $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3): δ_{P} 29.64 м.д.

2'-(Тиофен-2-ил)этилфосфин (4). К предварительно полученной суспензии алюмогидрида лития (6.3 г, 166 моль) в 100 мл диэтилового эфира медленно, на ледяной бане ($T_{\text{бани}} 2-0^\circ\text{C}$), был прибавлен по каплям раствор фосфоната **1** (20.5 г, 0.083 моль) в 80 мл диэтилового эфира. Через 12 часов непрерывного перемешивания для разложения непрореагировавшего избытка алюмогидрида лития при охлаждении было прикапано 50 мл воды. После чего наблюдалось выпадение белого осадка и разделения смеси на слои. Органический слой был отделен, водный три раза экстрагировался по 40 мл диэтилового эфира, объединенные органические фракции сушились над MgSO_4 . Далее растворитель был отогнан простой перегонкой. Остаток перенесен в арбузовскую колбу и разделен на фракции перегонкой под вакуумом. Чистый 2-(2-пиридил)этилфосфин был получен при 80°C и 18 мбар. Выход: 85%. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 7.01 (дд., $^3J_{\text{HH}} = 5.13$, $^4J_{\text{HH}} = 1.22$ Гц, 1Н, Н- тиофен), 6.81 (дд., $^3J_{\text{HH}} = 5.13$, $^3J_{\text{HH}} = 3.42$ Гц, 1Н, Н- тиофен), 6.69 (дд., $^3J_{\text{HH}} = 3.42$, $^4J_{\text{HH}} = 0.98$ Гц, 1Н, Н- тиофен), 3.72-2.95 (дт., $^2J_{\text{HH}} = 193$, $^3J_{\text{HH}} = 7.32$ Гц, 2Н, Н- PH_2), 2.91 (дд., $^3J_{\text{HH}} = 15.63$, $^3J_{\text{HH}} = 7.81$ Гц, 2Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.70-1.179 (м., 2Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3): δ_{P} -139 м.д.

Бис(гидроксиметил)-2'-(тиофен-2-ил)этилфосфин (6). Смесь 2-(2-(тиофен-2-ил)этилфосфина (0.80 г, 0.006 моль) и параформальдегида (0.33 г, 0.012 моль) перемешивалась при 110°C до гомогенизации. Продукт не выделялся. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 7.14-7.19 (м., 1Н, Н- тиофен), 6.93-6.96 (м., 1Н, Н- тиофен), 6.88-6.91 (м., 1Н, Н- тиофен), 4.25-4.37 (м., 2Н, PCH_2OH), 4.02-4.10 (м., 2Н, PCH_2OH), 3.72-3.79 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.30$, $^3J_{\text{HH}} = 14.61$ Гц, 1Н, Н- PCH_2OH), 3.28-3.34 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.30$, $^3J_{\text{HH}} = 14.61$ Гц, 1Н, Н- PCH_2OH), 3.06-3.15 (м., 2Н, Н- PCH_2CH_2), 2.16-2.25 (м., 2Н, Н- PCH_2CH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3): δ_{P} -23.4 м.д.

1,5-дифенил-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (9). Смесь 2-(пиридин-2-ил)этилфосфина **3** (0.59 г, 0.004 моль) и параформальдегида (0.254 г, 0.008 моль) перемешивалась при 110°C до гомогенизации. Полученный бис(гидроксиметил)[2-(пиридин-2-ил)этил]фосфин

(0.004 моль) был растворен в этаноле (10 мл), и к нему был добавлен раствор анилина (0.39 г, 0.004 моль) в этаноле (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась при 70°C в течение 3.5 часов, затем всю ночь при комнатной температуре. Полученный осадок был отфильтрован и промыт этанолом и высушен при пониженном давлении. Выход 0.79 г (73%). Тпл: 192°C Элементный анализ, рассчитано для C₃₀H₃₄N₄P₂ [512]: С 70.31, Н 6.64, N 10.94, Р 12.11. Найдено: С 70.55, Н 6.87, N 10.68, Р 11.90. MS (MALDI, m/z (I_{rel}, %), ion): 513 (100) [M]⁺. ЯМР ¹H (CDCl₃): δ_H 8.59-8.63 (м, 2H, H-Py) 7.66 (ддд, ³J_{HH} = 7.70 Гц, ³J_{HH} = 7.70 Гц, ⁴J_{HH} = 1.83 Гц, 2H, H-Py), 7.27 (д, ³J_{HH} = 7.70 Гц, 2H, H-Py), 7.15-7.22 (м., 6H, H-Ph+H-Py), 6.62-6.71 (м, 6H, H-Ph), 4.23 (дд, ³J_{HH} + ³J_{HH} = 28.61 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.54 (дд, ²J_{HH} = 15.04, ²J_{PH} = 4.77 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.16 (дд, ²J_{HH} = 16.14, ³J_{HH} = 8.44 Гц, 4H, H-Py-CH₂), 1.88-1.95 (м, 4H, H-P-CH₂-CH₂). ЯМР ³¹P{¹H} (CDCl₃): δ_P -49.25.

ЯМР ¹H (CDCl₃): δ_H 8.56-8.59 (м, 2H, H-Py) 7.63 (ддд, ³J_{HH} = 7.70 Гц, ³J_{HH} = 7.70 Гц, ⁴J_{HH} = 1.83 Гц, 2H, H-Py), 7.23-7.25 (м, H-Py), 7.15-7.20 (м., 4H, H-Ph), 6.99-7.06 (м, 2H, H-Py), 6.91 (д, ³J_{HH} = 14.67 Гц, 2H, H-Ph), 6.76 (дд, ³J_{HH} + ³J_{HH} = 14.67 Гц, 2H, H-Ph) 3.89-3.97 (м, 4H, H- PCH₂N), 3.72 (дд, ²J_{PH} + ²J_{HH} = 28.98 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.07 (дд, ²J_{HH} = 16.14, ³J_{HH} = 9.54 Гц, 4H, H-Py-CH₂), 1.99 (дд, ³J_{HH} + ³J_{HH} = 16.14 Гц, 4H, H-P-CH₂-CH₂). ЯМР ³¹P{¹H} (CDCl₃): δ_P -37.72.

1,5-бис(бифенил)-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (11) был получен аналогичным способом, что и **9** из 2-(2-(пиридил-2-ил)этил)фосфина **3** (0.9 г, 0.007 моль), параформальдегида (0.39 г, 0.014 моль), и 4-аминобифенила (1.11 г, 0.007 моль), при перемешивании реакционной смеси при 75°C в течение 5 часов. Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт этанолом и высушен. Выход 1.37 г (66%). Тпл: 203°C Элементный анализ, рассчитано для C₄₂H₄₂N₄P₂ [664]: С 75.88, Н 6.37, N 8.43, Р 9.32. Найдено: С 75.35, Н 7.07, N 8.48, Р 9.10. MS (MALDI, m/z (I_{rel}, %), ion): 665 (100) [M]⁺. ЯМР ¹H (CDCl₃): δ_H 8.59-8.62 (м, 2H, H-Py) 7.66 (ддд, ³J_{HH} = 7.86 Гц, ³J_{HH} = 7.52 Гц, ³J_{HH} = 1.71 Гц, 2H, H- Py), 7.46-7.52 (м, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.42 (д, ³J_{HH} = 8.88 Гц, 4H, H- C₆H₄Ph), 7.32-7.38 (м, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.27-7.30 (м, 2H, H-Py), 7.20-7.25 (м, 2H, H-C₆H₄Ph), 7.15-7.20 (м, 2H, H-Py), 6.70 (д, ³J_{HH} = 8.88 Гц, 4H, H-C₆H₄Ph), 4.27 (дд, ²J_{PH} + ²J_{HH} = 28.35 Гц, 4H, H-PCH₂N), 3.55 (дд, ²J_{PH} = 4.78, ²J_{HH} = 15.03 Гц, 4H, H-PCH₂N), 3.18 (дд, ²J_{PH} = 16.40,

$^2J_{\text{NH}} = 7.86$ Гц, 4H, H-NCH₂), 1.90-1.96 (м, 4H, H-CH₂P). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃): δ_{P} -49.54.

ЯМР ^1H (CDCl₃): δ_{H} 8.56-8.58 (м, 2H, H-Пу) 7.15-7.65 (H- Пу и бифенила перекрываются сигналами основного изомера), 3.93-4.00 (м, 4H, H-PC₂H₂N), 3.74-3.80 (м, 4H, H-PC₂H₂N), 3.04-3.13 (м, 4H, H-NCH₂), 1.97-2.05 (м, 4H, H-CH₂P). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃): δ_{P} -37.72.

1,5-бис(бензонитрил)-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (12) был получен аналогичным способом, что и **9** из 2-(2-(пиридил-2-ил)этилфосфина **3** (1 г, 0.007 моль), параформальдегида (0.44 г, 0.14 моль), и 4-аминобензонитрила (0.83 г, 0.007 моль). Выход 1.04 г (50%). Тпл: 226°C
Элементный анализ, рассчитано для C₃₂H₃₂N₆P₂ [562]: С 68.32, Н 6.37, N 14.94, P 11.01. Найдено: С 68.62, Н 6.12, N 14.96, P 10.99. MS (MALDI, m/z (I_{rel}, %), ion): 563 (100), [M]⁺. ^1H ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_{H} 8.62-8.69 (м, 2H, H- Пу), 7.83 (ддд, $^3J_{\text{NH}} = 7.93$ Гц, $^3J_{\text{NH}} = 7.61$ Гц, $^3J_{\text{NH}} = 1.90$ Гц, 2H, H-Пу), 7.49 (д, $^3J_{\text{NH}} = 9.20$ Гц, 4H, H- C₆H₄CN), 7.46 (д, $^3J_{\text{NH}} = 7.93$, 2H, H- Пу), 7.29-7.33 (м, 2H, H-Пу), 6.84 (д, $^3J_{\text{NH}} = 8.88$ Гц, 4H, H- C₆H₄CN), 4.22-4.33 (м, 4H, H- PC₂H₂N), 4.14-4.21 (м, 4H, H-PC₂H₂N), 3.14-3.23 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.00-2.08 (м, 4H, H- CH₂CH₂P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl₃): δ_{P} -49.50 м.д.

^1H ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_{H} 8.59-8.61 (м, 2H, H- Пу), 7.78 (ддд, $^3J_{\text{NH}} = 7.61$ Гц, $^3J_{\text{NH}} = 1.90$ Гц, 2H, H-Пу), 7.58 (д, $^3J_{\text{NH}} = 9.20$ Гц, 4H, H- C₆H₄CN), 7.39 (д, $^3J_{\text{NH}} = 7.61$, 2H, H- Пу), 7.25-7.28 (м, 2H, H-Пу), 7,12 (д, $^3J_{\text{NH}} = 8.88$ Гц, 4H, H-C₆H₄CN), 4.08-4.12 (м, 4H, H- PC₂H₂N), 3.92-4.02 (м, 4H, H-PC₂H₂N), 3.07-3.14 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.08-2.15 (м, 4H, H- CH₂CH₂P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMF-d₇): δ_{P} -33.53 м.д.

1,5-бис(*n*-иодфенил)-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (13) был получен аналогичным способом, что и **9** из 2-(2-(пиридил-2-ил)этилфосфина **3** (0.9 г, 0.007 моль), параформальдегида (0.40 г, 0.014 моль), и *n*-иодоанилина (1.5 г, 0.007 моль). Выход 1.01г (40%). Тпл: 201°C
Элементный анализ, рассчитано для C₃₀H₃₂I₂N₄P₂ [764]: С 47.14, I 33.20, Н 4.22, N 7.33, P 8.10. Найдено: С 47.44, Н 3.92, I 32.73, N 7.54, P 8.36. MS (MALDI, m/z (I_{rel}, %), ion): 765 (100), [M]⁺. ^1H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_{H} 8.49-8.53 (м, 2H, H- Пу), 7.61 (ддд, $^3J_{\text{NH}} = 7.81$ Гц, $^3J_{\text{NH}} = 7.57$ Гц, $^3J_{\text{NH}} = 1.71$ Гц, 2H, H-Пу), 7.30 (д, $^3J_{\text{NH}} = 8.79$ Гц, 4H, H- C₆H₄I), 7.18 (д, $^3J_{\text{NH}} = 8.30$, 2H, H- Пу), 7.09-7.15 (м, 2H, H-Пу), 6.28 (д, $^3J_{\text{NH}} = 9.03$ Гц,

4H, H-C₆H₄I), 4.04 (дд, ²J_{PH} + ²J_{HH} = 29.54 Гц, 4H, H-PC₆H₄N), 3.39 (дд, ²J_{PH} = 4.64, ²J_{HH} = 15.14 Гц, 4H, H-PC₆H₄N), 3.05 (дд, ³J_{HH} = 9.03, ²J_{HH} = 16.11 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P), 1.79 (дд, ²J_{PH} + ³J_{HH} = 15.87 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ_P -51.87 м.д.

¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 8.47-8.50 (м, 2H, H- Py), 7.54-7.58 (м, 2H, H-Py), 7.36 (д, ³J_{HH} = 9.03 Гц, 4H, H-C₆H₄I), 7.07 (д, ³J_{HH} = 7.81, 2H, H- Py), 6.62-6.68 (м, 2H, H-Py), 6.55 (д, ³J_{HH} = 9.03 Гц, 4H, H-C₆H₄I), 3.73-3.80 (м, 4H, H-PC₆H₄N), 3.54 (²J_{PH} + ²J_{HH} = 28.81 Гц, 4H, H-PC₆H₄N), 2.96 (дд, ³J_{HH} = 9.77, ²J_{HH} = 16.36 Гц, 4H, H-CH₂CH₂P), 1.87 (дд, ²J_{PH} + ³J_{HH} = 15.63 Гц, 4H, H-CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ_P -34.11 м.д.

1,5-бис(карбоксифенил)-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (14) был получен аналогичным способом, что и **9** из 2-(2-(пиридил-2-ил)этилфосфина **3** (1.19 г, 0.009 моль), параформальдегида (0.51 г, 0.018 моль), и 4-аминобензойной кислоты (1.17 г, 0.009 моль). Выход 2.3 г (89%). Тпл: 279°C Элементный анализ, рассчитано для C₃₂H₃₄N₄P₂O₄ [600]: С 64.00, Н 5.71, N 9.33, Р 10.31, О 10.66. Найдено: С 64.13, Н 5.78, N 9.26, Р 10.17, О 10.66. MS (MALDI, m/z (I_{rel}, %), ion): 601 (100), [M]⁺. ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 11.90-12.28 (м, 2H, H-C₆H₄COOH), 8.54-8.55 (м, 2H, H- Py), 7.75-7.79 (м, 2H, H-Py), 7.71 (д, ³J_{HH} = 8.78 Гц, 4H, H-C₆H₄COOH), 7.42 (д, ³J_{HH} = 7.68, 2H, H- Py), 7.24-7.26 (м, 2H, H-Py), 6.56 (д, ³J_{HH} = 9.33 Гц, 4H, H-C₆H₄COOH), 4.06-4.16 (м, 4H, H-PC₆H₄N), 3.97-4.03 (м, 4H, H-PC₆H₄N), 3.06-3.14 (м, 4H, H-CH₂CH₂P), 1.89-1.95 (м, 4H, H-CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (DMSO-d₆): δ_P -48.76 м.д.

¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 11.90-12.28 (м, 2H, H-C₆H₄COOH), 8.50-8.53 (м, 2H, H- Py), 7.73-7.75 (м, 2H, H-Py), 7.64 (д, ³J_{HH} = 8.78 Гц, 4H, H-C₆H₄COOH), 7.32 (д, ³J_{HH} = 7.68, 2H, H- Py), 7.20-7.23 (м, 2H, H-Py), 6.89 (д, ³J_{HH} = 9.33 Гц, 4H, H-C₆H₄COOH), 3.92-3.97 (м, 4H, H- PC₆H₄N), 3.79-3.88 (м, 4H, H-PC₆H₄N), 2.97-3.05 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 1.96-2.01 (м, 4H, H-CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (DMSO-d₆): δ_P -32.57 м.д.

1,5-Бис(дифенилметил)-3,7-бис[2'-(тиофен-2-ил)этил]-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (15) был получен аналогичным способом, что и **17** из 2-(2-(тиофен-2-ил)этилфосфина (0.80 г, 0.006 моль), параформальдегида (0.33 г, 0.012 моль) и дифенилметиламина (1.02 г, 0.006 моль). Выход: 1.7 г (90%). Тпл: 227°C Элементный анализ, рассчитано для C₄₂H₄₄N₂P₂S₂ [702]: С 71.77, Н 6.31, N 3.99, Р

8.81, S 9.12. Найдено: С 71.87, Н 6.38, N 3.81, Р 8.89, S 9.05. MS (MALDI, m/z (I_{rel} , %), ion): 703 (100), [M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 7.58 (д., ³J_{HH}= 7.41 Гц, 8H, H- Ph), 7.27 (д., ³J_{HH}= 7.41 Гц, 8H, H-Ph), 7.16 (дд., ³J_{HH}= 7.41, ³J_{HH}= 7.41 Гц, 4H, H- Ph), 7.03 (д., ³J_{HH}= 5.07, 2H, H- тиофен), 6.82 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH}=8.20 Гц, 2H, H- тиофен), 6.45 (д., ³J_{HH}= 2.73, 2H, H- тиофен), 5.45 (с., 2H, H-CHPh₂), 3.28 (д., ²J_{PH}= 14.44 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.06 (д., ²J_{HH}= 14.05, 4H, H-PCH₂N), 1.98-2.07 (м., 4H, H-CH₂CH₂P), 0.85 (дд., ³J_{HH} +³J_{HH}= 16.39 Гц, 4H, H-CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ_P -74.42 м.д.

1,5-Бис((R)-1-фенилэтил)-3,7-бис[2'-(тиофен-2-ил)этил]-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (16) был получен аналогичным способом, что и **17** из 2-(2-(тиофен-2-ил)этил)фосфина (1 г, 0.007 моль), параформальдегида (0.42 г, 0.014 моль), и (R)-1-фенилэтиламина (0.84 г, 0.007 моль). Выход: 1.2 г (60%). Тпл: 213°C
Элементный анализ, рассчитано для C₃₂H₄₀N₂P₂S₂ [578]: С 66.41, Н 6.97, N 4.84, Р 10.70, S 11.08. Найдено: С 66.56, Н 6.87, N 4.88, Р 10.57, S 11.12. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel} , %), ion): 579 (100), [M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 7.33 (д., ³J_{HH}= 7.32 Гц, 4H, H- Ph), 7.25 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH}= 14.89 Гц, 4H, H- Ph), 7.17 (д., ³J_{HH}= 6.84 Гц, 2H, H-Ph), 7.01 (д., ³J_{HH}= 2.13, 2H, H- тиофен), 6.80 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH}= 8.54 Гц, 2H, H- тиофен), 6.58 (д., ³J_{PH}= 2.93, 2H, H- тиофен), 4.37 (д., ³J_{HH}= 5.62 Гц, 2H, H- CHPhCH₃), 3.45 (д., ²J_{HH}= 13.92, 2H, H-PCH₂N), 3.06 (д., ²J_{HH}= 14.40 Гц, 2H, H- PCH₂N), 2.98 (д., ²J_{HH}= 14.65 Гц, 2H, H- PCH₂N1), 2.85 (д., ²J_{HH}= 14.40, 2H, H-PCH₂N), 2.61 (м., 2H, H- CH₂CH₂P), 2.31 (м., 2H, H- CH₂CH₂P), 1.34-1.27 (м., 2H, H- CH₂CH₂P), 1.31 (д., ³J_{HH}= 5.62 Гц, 6H, H- CHPhCH₃), 1.14-1.07 (м., 2H, H- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ_P -73.71 м.д.

1,5-Дифенил-3,7-бис[2'-(тиофен-2-ил)этил]-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (17). Смесь 2-(тиофен-2-ил)этилфосфина (1.15 г, 0.008 моль) и параформальдегида (0.48 г, 0.016 моль) перемешивалась при 90°C до гомогенизации. Полученный бис(гидроксиметил)[2-(тиофен-2-ил)этил]фосфин (0.008 моль) был растворен в этаноле (10 мл), и к нему был добавлен раствор анилина (0.74 г, 0.008 моль) в этаноле (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась при 73°C в течение 3.5 часов, затем всю ночь при комнатной температуре. Полученный осадок был отфильтрован и промыт этанолом и высушен при пониженном давлении. Выход: 1.8г (87 %). Тпл: 205°C
Элементный анализ, рассчитано для C₂₈H₃₂N₂P₂S₂ [522]: С 64.35, Н 6.17, N 5.36, Р 11.85, S 12.27. Найдено: С 64.53, Н 6.21, N 5.24, Р

11.80, S 12.22. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 523 (100), [M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 7.18-7.11 (м., 4H, H- Ph), 7.10 (дд., ³J_{HH}= 3.42, ⁴J_{HH}= 0.98 Гц, 2H, H- тиофен), 6.89 (дд., ³J_{HH}= 3.42, ³J_{HH}= 4.88 Гц, 2H, H- тиофен), 6.84 (д., ³J_{HH}= 3.42 Гц, 2H, H- тиофен), 6.61 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH} =14.40 Гц, 2H, H- Ph), 6.54 (д., ³J_{HH}= 8.06, 4H, H-Ph), 4.07 (дд., ²J_{HH}+²J_{PH}= 29.30 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.40 (дд., ²J_{HH}= 14.89, ²J_{PH}= 4.39 Гц, 4H, H-PCH₂N), 3.11 (дд., ³J_{HH}= 16.11, ³J_{HH}=8.30 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P), 1.71 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH}=15.87 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ_P -50.23 м.д.

¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 7.18-7.11 (м., 4H, H- Ph), 7.07 (дд., ³J_{HH}= 4.88, ⁴J_{HH}= 0.98 Гц, 2H, H- тиофен), 6.85 (дд., ³J_{HH}= 3.42, ³J_{HH}= 5.13 Гц, 2H, H- тиофен), 6.74 (д., ³J_{HH}= 2.69 Гц, 2H, H- тиофен), 6.80 (д., ³J_{HH}= 8.06, 4H, H-Ph), 6.69 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH} =14.40 Гц, 2H, H- Ph), 3.83 (д., ²J_{HH}= 14.65 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.57 (дд., ²J_{HH}+²J_{PH} =29.05 Гц, 4H, H-PCH₂N), 3.01 (дд., ³J_{HH}= 16.60, ³J_{HH}=9.03 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P), 1.79 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH}=15.63 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ_P -33.48 м.д.

1,5-Бис(*n*-толил)-3,7-бис[2'-(тиофен-2-ил)этил]-1,5-диаза-3,7-дифосфациклоотан (18) был получен аналогичным способом, что и **17** из 2-(2-(тиофен-2-ил)этилфосфина (1 г, 0.007 моль), параформальдегида (0.42 г, 0.014 моль), и *p*-толуидина (0.75 г, 0.007 моль). Выход 1.9 г (91%). Тпл: 217°C Элементный анализ, рассчитано для C₃₀H₃₆N₂P₂S₂ [550]: C 64.43, H 6.59, N 5.09, P 11.25, S 11.64. Найдено: C 64.63, H 6.53, N 5.06, P 11.59, S 11.72. MS (MALDI, m/z (I_{rel}, %), ion): 551 (100), [M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 7.16 (дд., ³J_{HH}= 5.13, ⁴J_{HH}= 0.98 Гц, 2H, H- тиофен), 6.99 (д., ³J_{HH}= 8.54 Гц, 4H, H-*p*-Tol), 6.95 (дд., ³J_{HH}= 5.13, ³J_{HH}= 3.42 Гц, 2H, H- тиофен), 6.89 (д., ³J_{HH}= 3.42, 2H, H- тиофен), 6.53 (д., ³J_{HH}= 8.54 Гц, 4H, H-*p*-Tol), 4.10 (дд., ²J_{PH}= 14.16, ²J_{HH}= 14.89 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.46 (дд., ²J_{HH}= 14.89, ²J_{PH}= 4.15 4H, H-PCH₂N), 3.15 (дд., ²J_{HH}= 16.11, ³J_{HH}=8.30 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.20 (с., 6H, H- *p*-Tol), 1.76 (дд., ³J_{HH}+³J_{HH}=16.11 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ_P - 50.45 м.д.

¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): δ_H 7.14 (дд., ³J_{HH}= 5.13, ⁴J_{HH}= 0.73 Гц, 2H, H- тиофен), 7.04 (д., ³J_{HH}= 8.54 Гц, 4H, H-*p*-Tol), 6.92 (дд., ³J_{HH}= 5.13, ³J_{HH}= 3.42 Гц, 2H, H- тиофен), 6.80 (дд., ³J_{HH}= 3.42, ⁴J_{HH}= 0.73 Гц, 2H, H- тиофен), 6.77 (д., ³J_{HH}= 8.54 Гц, 4H, H-*p*-Tol), 3.85 (д., ²J_{HH}= 14.40 Гц, 4H, H- PCH₂N), 3.60 (дд., ²J_{PH}+²J_{HH}= 28.81 4H, H-PCH₂N), 3.06 (дд., ²J_{HH}= 16.35, ³J_{HH}= 8.79 Гц, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.25 (с, 6H, H- *p*-

Tol), 1.84 (дд., $^3J_{\text{HH}}+^3J_{\text{HH}}=15.87\text{Гц}$, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3): δ_{P} -33.40 м.д.

1,5-Бис(бифенил)-3,7-бис[2'-(тиофен-2-ил)этил]-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (19) был получен аналогичным способом, что и **17** из 2-(2-(тиофен-2-ил)этилфосфина (0.90 г, 0.006 моль), параформальдегида (0.38 г, 0.012 моль), и 4-аминобифенила (1.01г, 0.006 моль), при перемешивании реакционной смеси при 75°C в течение 5 часов. Выход 1.1 г (54%). Тпл: 233°C Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ [674]: С 71.19; Н 5.97; N 4.15; Р 9.18; S 9.50. Найдено: С 71.54; Н 6.13; N 3.95; Р 9.68; S 8.70. MS (MALDI, m/z (I_{rel} , %), ion): 675 (100) $[\text{M}]^+$. ЯМР ^1H (CDCl_3): δ_{H} 7.52-7.54 (м, 4Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$) 7.47 (д, $^3J_{\text{HH}} = 9.13$ Гц Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$), 7.37-7.41 (м, 4Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$), 7.24-7.28 (м, 2Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$), 7.21-7.22 (м, 2Н, Н-тиофен), 7.00-7.02 (м, 2Н, Н-тиофен), 6.97-6.98 (м, 2Н, Н-тиофен), 6.72 (д, $^3J_{\text{HH}} = 9.13$ Гц, 4Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$), 4.23 (дд, $^2J_{\text{PH}}+^2J_{\text{HH}}= 28.61$ Гц, 4Н, Н- PCH_2N), 3.57 (дд., $^2J_{\text{PH}}= 4.26$, $^2J_{\text{HH}}= 15.22$, 4Н, Н- PCH_2N), 3.26 (дд., $^2J_{\text{HH}}= 16.44$, $^3J_{\text{HH}}= 9.13$ Гц, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.87 (дд., $^3J_{\text{HH}}+^3J_{\text{HH}}=15.83\text{Гц}$, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} -49.39, -33.54.

1,5-Бис(иодфенил)-3,7-бис[2'-(тиофен-2-ил)этил]-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан (20) был получен аналогичным способом, что и **17** из 2-(2-(тиофен-2-ил)этилфосфина (0.34 г, 0.002 моль), параформальдегида (0.14 г, 0.004 моль), и 4-иодоанилина (0.51г, 0.002 моль), при перемешивании реакционной смеси при 75°C в течение 5 часов. Выход 0.4 г (45%). Тпл: 195°C Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ [774]: С 43.41; Н 3.88; I 32.82, N 3.62; Р 8.01; S 8.27. Найдено: С 43.48; Н 3.94; I 32.67, N 3.58; Р 8.02; S 8.31. MS (MALDI, m/z (I_{rel} , %), ion): 775 (100) $[\text{M}]^+$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 7.35-7.38 (м., 2Н, Н- тиофен), 7.31-7.35 (м., 4Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$), 6.97-7.01 (м., 4Н, Н-тиофен), 6.37 (д., $^3J_{\text{HH}}= 8.98$ Гц, 4Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$), 3.92-4.02 (м., 4Н, Н- PCH_2N), 3.37-3.44 (м., 4Н, Н- PCH_2N), 3.12 (дд., $^2J_{\text{HH}}= 15.62$, $^3J_{\text{HH}}= 8.75$ Гц, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.80 (дд., $^3J_{\text{HH}}+^3J_{\text{PH}}=15.75$ Гц, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3): δ_{P} -54.03 м.д.

^1H ЯМР (CDCl_3 , м.д.): δ_{H} 7.41 (д., $^3J_{\text{HH}} = 9.13$ Гц, 4Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$), 7.31-7.35 (м., 2Н, Н- тиофен), 6.94-6.97 (м., 2Н, Н-тиофен), 6.88-6.91 (м., 2Н, Н-тиофен), 6.71 (д., $^3J_{\text{HH}} = 9.13$ Гц, 4Н, Н- $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$), 3.84-3.91 (м., 4Н, Н- PCH_2N), 3.63-3.73 (м., 4Н, Н-

PCH_2N), 3.04 (дд., $^2J_{\text{HH}} = 17.04$, $^3J_{\text{HH}} = 9.44$ Гц, 4H, H- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}}$), 1.86 (дд., $^3J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{PH}} = 15.22$ Гц, 4H, H- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -34.21$ м.д.

Дихлор-[3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(дифенилметил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото (I) (21) Раствор $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (0.18 г, 0.56 ммоль) в ацетоне (5 мл) был добавлен к раствору **7** (0.19 г, 0.28 ммоль) в ацетоне (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течении 2 часов. Образовавшийся белый осадок был отфильтрован, промыт ацетоном и высушен. Выход 0.25 г (78%). Тпл: 175°C Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Au}_2\text{Cl}_2$ [1157]: C 45.65, H 4.01, N 4.84, P 5.35, Au 34.03, Cl 6.12%. Найдено: C 45.35, H 4.11, N 4.94, P 5.38, Au 34.17, Cl 6.05%. MS (ESI_{pos} , m/z (I_{rel} , %), ion): 1121 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. ^1H ЯМР ($\text{DMF}-d_7$, м.д.): δ_{H} 8.46-8.50 (м, 2H, H - Py), 7.73 (ддд, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$, $^3J_{\text{HH}} = 7.34$, $^4J_{\text{HH}} = 1.83$ Гц, 2H, H - Py), 7.64-7.68 (м, 8H, H - Bnz), 7.43-7.50 (м, 8H, H - Bnz), 7.33-7.38 (м, 4H, H - Bnz), 7.24-7.27 (м, 2H, H - Py), 7.18-7.22 (м, 2H, H - Py), 5.97 (с, 2H, H - Bnz), 3.92-4.07 (м, 8H, H- PCH_2N), 2.69-2.75 (м, 4H, H- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}}$), 2.27-2.36 (м, 4H, H- $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР ($\text{DMF}-d_7$, м.д.): δ_{P} 8.62.

Дихлор-[3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(*n*-толил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото (I) (22) был получен аналогично соединению **21** из **10** (0.2 г, 0.37 ммоль) и $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (0.24 г, 0.75 ммоль). Выход 0.29 г (80%). Тпл: 173°C . Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{Au}_2\text{Cl}_2$ [1005]: C 38.23, H 3.81, N 5.57, P 6.16, Au 39.18, Cl 7.05%. Найдено: C 38.25, H 3.82, N 5.53, P 6.11, Au 39.14, Cl 7.14%. MS (ESI_{pos} , m/z (I_{rel} , %), ion): 969 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. ^1H NMR ($\text{DMF}-d_7$, м.д.): δ_{H} 8.62 (д, $^3J_{\text{HH}} = 4.44$ Гц, 2H, H - Py), 7.82 (ддд, $^3J_{\text{HH}} = 7.86$, $^3J_{\text{HH}} = 7.52$, $^4J_{\text{HH}} = 1.71$ Гц, 2H, H - Py), 7.43 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.86$ Гц, 2H, H - Py), 7.30-7.33 (м, 2H, H - Py), 7.22 (д, $^3J_{\text{HH}} = 8.54$ Гц, 4H, H- *p*-Tol), 7.05 (д, 4H, H- *p*-Tol), 4.68-4.77 (м, 8H, PCH_2N), 3.25-3.32 (м, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}}$), 2.54-2.60 (м, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}}$), 2.23 (с, 6H, H- *p*-Tol). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР ($\text{DMF}-d_7$, м.д.): δ_{P} 3.90.

Дихлор-[3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(бифенил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото (I) (23) был получен аналогично соединению **21** из **11** (0.11 г, 0.17 ммоль) и $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (0.11 г, 0.33 ммоль). Выход 0.14 г (73%). Тпл: 200°C . Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{Au}_2\text{Cl}_2$ [1129]: C 44.66, H 3.75, N 4.96, P 5.48, Au 34.87, Cl 6.28%. Найдено: C 44.72, H 3.85, N 4.99, P 5.45, Au 34.89,

Cl 6.30%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1093 (100) [M-Cl]⁺. ЯМР ¹H (DMF-d₇, м.д.): δ_H 8.65-8.69 (м, 2H, H-Рy) 7.87 (дд, ³J_{HH} + ³J_{HN} = 14.82 Гц, 2H, H- Рy), 7.62 (д, ³J_{HH} = 7.68 Гц, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.55 (д, ³J_{HH} = 8.78 Гц, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.50 (д, ³J_{HH} = 7.68 Гц, 2H, H- Рy), 7.38-7.46 (м, 8H, H-C₆H₄Ph), 7.33-7.38 (м, 2H, H-Рy), 7.26-7.30 (м, 2H, H-C₆H₄Ph), 4.84-4.91 (м, 8H, H-PC₆H₄N), 3.35-3.42 (м, 4H, H-PC₆H₄N), 2.62-2.69 (м, 4H, H-CH₂N). ЯМР ³¹P{¹H} (DMF-d₇, м.д.): δ_P 2.78.

Дихлор-[3,7-бис(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-бис(дифенилметил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото (I) (24) был получен аналогично соединению **21** из **15** (0.10 г, 0.14 ммоль) и Au(tht)Cl (0.09 г, 0.28 ммоль). Выход 0.12 г (76%). Тпл: 179°C. Элементный анализ, рассчитано для C₄₂H₄₄N₂P₂S₂Au₂Cl₂ [1167]: C 43.20, H 3.80 N 2.40, P 5.30, S 5.48, Au 33.73, Cl 6.07%. Найдено: C 43.33, H 3.92 N 2.43, P 5.27, S 5.57, Au 33.32, Cl 6.14%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1131 (100) [M-Cl]⁺. ¹H ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_H 7.60-7.67 (м, 8H, H - Bnz), 7.43-7.51 (м, 8H, H - Bnz), 7.34-7.41 (м, 4H, H - Bnz + 2H, H - тиофен), 6.92-6.96 (м, 2H, H - тиофен), 6.80-6.85 (м, 2H, H - тиофен), 5.93 (с, 2H, H- Bnz), 3.89-4.00 (м, 8H, H- PC₆H₄N), 2.73-2.81 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.19-2.29 (м, 4H, H- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_P 8.12 ppm.

Дихлор-[3,7-бис(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-бис(*p*-толил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото (I) (25) был получен аналогично соединению **21** из **18** (0.12 г, 0.21 ммоль) и Au(tht)Cl (0.13 г, 0.42 ммоль). Выход 0.16 г (72%). Тпл: 184°C. Элементный анализ, рассчитано для C₃₀H₃₆N₂P₂S₂Au₂Cl₂ [1015]: C 35.48, H 3.57, N 2.76, P 6.10, S 6.31, Au 38.79, Cl 6.98%. Найдено: C 35.49, H 3.61, N 2.79, P 6.42, S 6.19, Au 38.71, Cl 6.78%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 979 (100) [M-Cl]⁺. ¹H ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_H 7.44 (дд, ³J_{HH} = 5.14 , ⁴J_{HH} = 1.47 Гц, 2H, H - тиофен), 7.19 (д, ³J_{HH} = 8.80 Гц, 4H - *p*-Tol), 7.10-7.11 (м, 2H, H - тиофен), 7.05-7.06 (м, 4H, H - *p*-Tol), 7.04-7.05 (м, 2H, H - тиофен), 4.72-4.78 (м, 4H, H- PC₆H₄N), 4.58-4.65 (м, 4H, H- PC₆H₄N), 3.33-3.40 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.49-2.56 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.23 (с, 6H, H - *p*-Tol). ³¹P{¹H} ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_P 2.24 м.д.

Дихлор-[3,7-бис(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-бис(бифенил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото (I) (26) был получен аналогично соединению **21** из **19** (0.10 г, 0.15 ммоль) и Au(tht)Cl (0.10 г, 0.30 ммоль). Выход 0.13 г (75%). Тпл: 174°C. Элементный анализ, рассчитано C₄₀H₄₀N₂P₂S₂Au₂Cl₂ [1139]: C 42.16, H 3.54 N

2.46, P 5.30, S 5.44, Au 34.57, Cl 6.22%. Найдено: 42.22, H 3.63 N 2.61, P 5.25, S 5.49, Au 34.61, Cl 6.18%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1103 (100) [M-Cl]⁺. ЯМР ¹H (DMF-d₇, м.д.): δ_H 7.63 (д, ³J_{HH} = 7.34 Гц, 4H, H-C₆H₄Ph) 7.57 (д, ³J_{HH} = 8.80 Гц H-C₆H₄Ph), 7.46 (дд, ³J_{HH} = 1.10, ³J_{HH} = 5.14 Гц, 2H, H-тиофен), 7.43 (дд, ³J_{HH}+³J_{HH}= 15.41, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.38 (д, ³J_{HH} = 8.80 Гц, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.26-7.32 (м, 2H, H-C₆H₄Ph), 7.13-7.17 (м, 2H, H-тиофен), 7.08 (дд, ³J_{HH} = 1.47, ³J_{HH} = 5.14 Гц, 2H, H-тиофен), 4.73-4.87 (м, 8H, H- PCH₂N), 3.40-3.45 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.56-2.65 (м, 4H, H- CH₂CH₂P). ЯМР ³¹P{¹H} (DMF-d₇, м.д.): δ_P 2.43.

Бис-[μ-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(дифенилметил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) дихлорид (27) Раствор Au(tht)Cl (0.05 г, 0.14 ммоль) в дихлорметане (5 мл) был добавлен к раствору **7** (0.10 г, 0.14 ммоль) в дихлорметане (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течении 2 часов. Образовавшийся белый осадок был отфильтрован, промыт дихлорметаном и высушен. Выход 0.10 г (76%). Тпл: 127°C. Элементный анализ, рассчитано для C₃₈H₉₂N₈P₄Au₂Cl₂ [1850]: C 57.12, H 5.01, N 6.06, P 6.70, Au 21.29, Cl 3.83%. Найдено: C 57.27, H 5.07, N 6.13, P 6.56, Au 21.25, Cl 3.71%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 889 (100) [M-2Cl]²⁺. ¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ_H 8.31 (д, ³J_{HH} = 4,44 Гц, 2H, H- Py), 7.47-7.58 (м, 8H, H- Bnz), 7.43 (ддд, ³J_{HH} = 7,52 Hz, ³J_{HH} = 7,52 Hz, ⁴J_{HH} = 1.71 Гц, 2H, H- Py), 7.24-7.32 (м, 8H, H- Bnz), 7.15-7.22 (м, 4H, H- Bnz), 6.99-7.06 (м, 2H, H- Py), 6.86 (д, 2H, ³J_{HH} = 7,86 Гц, H- Py), 5.33-5.39 (м, 2H, H- Bnz), 3.85-4.15 (м, 4H, H- PCH₂N), 3.72-3.84 (м, 4H, H- PCH₂N), 2.55-2.71 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 1.93-2.05 (м, 4H, H- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, ppm.): δ_P 31.04 ppm.

Бис-[μ-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(фенил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) дихлорид (28) был получен аналогично соединению **27** из **17** (0.10 г, 0.20 ммоль) и Au(tht)Cl (0.06 г, 0.20 ммоль). Выход 0.13 г (92%). Тпл: 154°C. Элементный анализ, рассчитано для C₆₀H₆₈N₈P₄Au₂Cl₂ [1489]: C 48.35, H 4.57, N 7.52, P 8.33, Au 26.46, Cl 4.77%. Найдено: C 48.82, H 4.84, N 7.39, P 8.23, Au 26.12, Cl 4.60%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ион): 709 (100) [M-2Cl]²⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_H 8.54 (дд, ³J_{HH} = 4.77, ⁴J_{HH} = 1.10 Гц, 2H, H-Py), 7.66 (ддд, ³J_{HH} = 7.70, ³J_{HH} = 7.70, ⁴J_{HH} = 1.83 Гц, 2H, H- Py), 7.46 (уш.д, ³J_{HH} = 7.34 Гц, 2H, H-Py), 7.33 (уш.дд, ³J_{HH} = 8.20 Гц, 4H, H-Ph), 7.17-7.22 (м, 2H, H- Py), 6.98 (д, ³J_{HH} = 8.07 Гц, 4H, H-Ph),

6.91 (дд, $^3J_{\text{NH}} = 7.34$ Гц, 4Н, Н-Ph), 4.01-4.18 (м, 8Н, Н- PCH_2N), 3.35-3.44 (м, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.65-2.74 (м, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): δ_{P} 26.69.

Бис-[μ -3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(*n*-толил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) дихлорид (29) был получен аналогично **27** из **18** (0.10 г, 0.19 ммоль) и $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (0.06 г, 0.19 ммоль). Выход 0.13 г (94%). Тпл: 221°C. Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{P}_4\text{Au}_2\text{Cl}_2$ [1545]: С 49.71, Н 4.92, N 7.25, P 8.03, Au 25.50, Cl 4.60%. Найдено: С 49.92, Н 4.85, N 7.49, P 8.25, Au 25.18, Cl 4.30%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 737 (100) $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): δ_{H} 8.54 (д $^3J_{\text{NH}} = 4.10$ Гц, 2Н, Н- Py), 7.65 (ддд, $^3J_{\text{NH}} = 7.86$, $^3J_{\text{NH}} = 7.52$, $^4J_{\text{NH}} = 1.71$ Гц 2Н, Н-Py), 7.44 (д, $^3J_{\text{NH}} = 7.86$ Гц, 2Н, Н-Py), 7.16-7.21 (м, 2Н, Н-Py), 7.12 (д, $^3J_{\text{NH}} = 8.20$ Гц 4Н, Н- *p*-Tol), 6.89 (д, $^3J_{\text{NH}} = 8.20$ Гц, 4Н, Н- *p*-Tol), 3.95-4.13 (м, 8Н, Н- PCH_2N), 3.32-3.40 (м, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.62-2.69 (м, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.26 (с, 6Н, Н- *p*-Tol). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): δ_{P} 26.71.

Бис-[μ -3,7-бис(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-бис(дифенилметил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) дихлорид (30) был получен аналогично соединению **27** из **15** (0.05 г, 0.07 ммоль) и $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (0.02 г, 0.07 ммоль). Выход 0.05 г (72%). Тпл: 104°C. Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{84}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{P}_4\text{S}_4\text{Au}_2\text{Cl}_2$ [1870]: С 53.94, Н 4.74, N 3.00, P 6.62, S 6.84, Au 21.06, Cl 3.79%. Найдено: С 54.01, Н 4.77, N 3.02, P 6.42, S 6.79, Au 21.11, Cl 3.78%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 899 (100) $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): δ_{H} 7.46-7.62 (м, 8Н, Н- Bnz), 7.27-7.36 (м, 8Н, Н- Bnz), 7.21-7.27 (м, 4Н, Н- Bnz), 7.01-7.06 (м, 2Н, Н-тиофен), 6.76-6.80 (м, 2Н, Н-тиофен), 6.46-6.52 (м, 2Н, Н-тиофен), 5.34-5.44 (м, 2Н, Н- Bnz), 3.82-4.34 (м, 4Н, Н- PCH_2N), 3.68-3.81 (м, 4Н, Н- PCH_2N), 2.49-2.81 (м, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.71-2.01 (м, 4Н, Н- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2): δ_{P} 28.12 м.д.

Бис-[μ -3,7-бис(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-бис(фенил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) дихлорид (31) был получен аналогично соединению **27** из **17** (0.10 г, 0.20 ммоль) и $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (0.06 г, 0.20 ммоль). Выход 0.11 г (74%). Тпл: 180°C. Элементный анализ, рассчитано для $\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{P}_4\text{S}_4\text{Au}_2\text{Cl}_2$ [1510]: С 44.54, Н 4.27, N 3.71, P 8.20, S 8.50, Au 26.09, Cl 4.69%. Найдено: С 44.73, Н 4.36, N 3.48, P 8.21, S 8.46, Au 26.19, Cl 4.56%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 719 (100) $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$. ^1H ЯМР (DMF-d_7 , м.д.): δ_{H} 7.46-7.47 (м, 2Н, Н-тиофен), 7.40-7.45 (м, 4Н, Н-

Ph), 7.24-7.25 (м, 4Н, Н- Ph), 7.13-7.17 (м, 2Н, Н-тиофен), 7.04-7.08 (м, 2Н, Н-тиофен), 6.96-7.03 (м, 2Н, Н- Ph), 4.32-4.53 (м, 8Н, Н- PCH₂N), 3.52-3.59 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P), 2.35-2.90 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_P 26.69.

Бис-[μ-3,7-бис(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-бис(*n*-толил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) дихлорид (32) был получен аналогично соединению **27** из **18** (0.06 г, 0.11 ммоль) и Au(tht)Cl (0.04 г, 0.11 ммоль). Выход 0.06 г (72%). Тпл: 226°C. Элементный анализ, рассчитано для C₆₀H₇₂N₄P₄S₄Au₂Cl₂ [1566]: С 46.01, Н 4.63, N 3.58, P 7.91, S 8.17, Au 25.15, Cl 4.53%. Найдено: С 46.23, Н 4.59, N 3.51, P 7.83, S 8.04, Au 25.33, Cl 4.47%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 747 (100) [M-2Cl]²⁺. ¹H NMR (DMF-d₇, м.д.): δ_H 7.44-7.48 (м, 2Н, Н-тиофен), 7.36-7.41 (м, 4Н, Н- *p*-Tol), 7.22-7.27 (м, 4Н, Н- *p*-Tol), 7.03-7.09 (м, 2Н, Н-тиофен), 6.96-7.01 (м, 2Н, Н-тиофен), 4.36-4.61 (м, 8Н, Н- PCH₂N), 4.15-4.28 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P), 3.01-3.20 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P), 2.21 (с, 6Н, Н- *p*-Tol). ³¹P{¹H} ЯМР (DMF-d₇, м.д.): δ_P 24.91.

κ-Диодид-бис-[μ-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(дифенилметил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) (33) Раствор AuI (0.05 г, 0.14 ммоль) в ацетоне (5 мл) был добавлен к раствору **7** (0.10 г, 0.14 ммоль) в ацетоне (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течении 2 часов. Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетоном и высушен при пониженном давлении Выход 0.15 г (90%). Тпл: 150°C. Элементный анализ, рассчитано для C₈₈H₉₂N₈P₄Au₂I₂ [2033]: С 51.98, Н 4.56, N 5.51, P 6.09, Au 19.37, I 12.48%. Найдено: С 52.04, Н 4.59, N 5.48, P 6.02, Au 19.41, I 12.45%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1905 (100) [M-I]⁺, 889 (50) [M-2I]²⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_H 8.26-8.32 (м, 2Н, Н - Py), 7.41-7.52 (м, 8Н, Н - Bnz), 7.35-7.40 (м, 2Н, Н - Py), 7.27-7.34 (м, 8Н, Н - Bnz), 7.16-7.27 (м, 4Н, Н - Bnz), 6.95-7.01 (м, 2Н, Н - Py), 6.80 (д, ³J_{HH} = 8.07 Гц, 2Н, Н - Py), 3.92-4.24 (м, 4Н, Н- PCH₂N), 3.52-3.64 (м, 4Н, Н- PCH₂N), 2.58-2.70 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P), 1.91-2.07 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): δ_P 32.05.

κ-Диодид-бис-[μ-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(фенил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолота(I) (34) был получен аналогично соединению **33** из **9** (0.10 г, 0.20 ммоль) и AuI (0.07 г, 0.20 ммоль). Выход 0.134г (88%). Тпл: 240°C. Элементный анализ, рассчитано для C₆₀H₆₈N₈P₄Au₂I₂ [1672]: С

43.06, H 4.07, N 6.70, P 7.42, Au 23.56, I 15.19%. Найдено: C 43.34, H 4.23, N 6.71, P 7.34, Au 22.98, I 15.40%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1545 (100) [M-I]⁺, 709 (20) [M-2I]²⁺. ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 8.57 (уш. д, ³J_{HH} = 4.03 Гц, 2H, H - Py), 7.77 (ддд, ³J_{HH} = 7.70, ³J_{HH} = 7.70, ⁴J_{HH} = 1.47 Гц, 2H, H - Py), 7.42 (уш. д, ³J_{HH} = 7.70 Гц, 2H, H - Py), 7.34-7.38 (м, 4H, H - Ph), 7.28-7.34 (м, 2H, H - Py), 7.05 (д, 4H, H - Ph), 6.92 (уш. дд, ³J_{HH}+³J_{HH} = 13.94 Гц, 2H, H - Py), 4.20-4.32 (уш. м, 4H, H- PCH₂N), 3.98-4.16 (м, 4H, H- PCH₂N), 2.69-2.80 (м, 4H, H- CH₂CH₂N), 2.42-под растворителем (м, 4H, CH₂CH₂N). ³¹P{¹H} ЯМР (DMSO-d₆, м.д.=): δ_P 26.83.

κ-Диодид-бис-[μ-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(*n*-толил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото(I) (35) был получен аналогично соединению **33** из **10** (0.100 г, 0.185 ммоль) и AuI (0.060 г, 0.185 ммоль). Выход 0.144 г (90%). Тпл: 200°C. Элементный анализ, рассчитано для C₆₄H₇₆N₈P₄Au₂I₂ [1728]: C 44.44, H 4.40, N 6.48, P 7.18, Au 22.80, I 14.70%. Найдено: C 44.58, H 4.33, N 6.61, P 7.48, Au 22.70, I 14.30%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1601 (100) [M-I]⁺, 737 (50) [M-2I]²⁺. ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 8.55 (уш. д, ³J_{HH} = 4.94 Гц, 2H, H - Py), 7.77 (уш. дд, ³J_{HH}+³J_{HH} = 14.55 Гц, 2H, H - Py), 7.41 (уш. д, ³J_{HH} = 7.68 Гц, 2H, H - Py), 7.30 (уш. дд, ³J_{HH}+³J_{HH} = 12.35 Гц, 2H, H - Py), 7.13 (уш. д, ³J_{HH} = 7.68 Гц, 4H, H - *p*-Tol), 6.92-7.04 (м, 4H, H - *p*-Tol), 4.13-4.24 (уш. м, 4H, PCH₂N), 3.83-4.11 (м, 4H, PCH₂N), 3.24-3.30 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.66-2.74 (м, 4H, H- CH₂CH₂P), 2.21 (с, 6H, H - *p*-Tol). ³¹P{¹H} ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): δ_P 26.7.

κ-Диодид-бис-[μ-3,7-бис(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-бис(бифенил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан]дизолото(I) (36) был получен аналогично соединению **33** из **11** (0.10 г, 0.15 ммоль) и AuI (0.05 г, 0.15 ммоль). Выход 0.13 г (86%). Тпл: 174°C. Элементный анализ, рассчитано для C₈₄H₈₄N₈P₄Au₂I₂ [1977]: C 51.03, H 4.28, N 5.67, P 6.27, Au 19.92, I 12.84%. Найдено: C 51.12, H 4.32, N 5.62, P 6.25, Au 19.89, I 12.79%. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1849 (100) [M-I]⁺, 861 (50) [M-2I]²⁺. ЯМР ¹H (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 8.59-8.62 (д, ³J_{HH} = 4.39 Гц, 2H, H-Py) 7.78 (ддд, ³J_{HH} = 7.68 Гц, ³J_{HH} = 7.68 Гц, ³J_{HH} = 1.10 Гц, 2H, H- Py), 7.59 (д, ³J_{HH} = 7.68 Гц, 4H, H- C₆H₄Ph), 7.52-7.57 (м, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.41 (д, ³J_{HH} = 7.68 Гц, 2H, H-Py), 7.35-7.40 (м, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.29-7.32 (м, 2H, H-Py), 7.24-7.28 (м, 2H, H-C₆H₄Ph), 7.03 (д, ³J_{HH} = 7.68 Гц, 4H, H-C₆H₄Ph), 4.20-4.27 (м, 4H, H-PCH₂N), 3.97-4.17 (м, 4H, H-PCH₂N), 3.36-

3.40 (м, 4Н, Н-NCH₂), 2.67-2.74 (м, 4Н, Н-CH₂P). ЯМР ³¹P{¹H} (DMSO-d₆, м.д.): δ_P 27.72.

Бис-[κ²-P,P-(1,5-ди(фенил)-3,7-ди(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]меди(I) тетрафтороборат (37) К раствору соединения **9** (0.1 г, 0.20 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) был добавлен тетрафтороборат меди(I) (0.03 г, 0.10 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 24 часа. Затем растворитель был отогнан простой перегонкой, а образовавшаяся масса была обработана диэтиловым эфиром и высушена при пониженном давлении. Выход 0.09 г (82%), Тпл: 128°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1187.5 (100) [M-BF₄]⁺. ¹H NMR (CD₃CN, ppm.): δ_H 8.48 (д, ³J_{HH}=4.03 Гц, 2Н, Н- Py), 7.66 (ддд, ³J_{HH}=7.70, ³J_{HH}=7.70, ⁴J_{HH}=1.47 Гц, 2Н, Н-Py), 7.20-7.23 (м., 2Н, Н-Py), 7.16-7.20 (м, 4Н, Н-Ph), 7.08 (д, ³J_{HH}=7.70 2Н, Н- Py), 6.96 (д, ³J_{HH}=8.07 4Н, Н- Ph), 6.73 (дд, ³J_{HH}=6.97, ³J_{HH}=7.34 Гц, 2Н, Н-Py), 3.78-3.89 (м, 8Н, Н- PCH₂N), 2.91-3.00 (м, 4Н, CH₂CH₂P), 2.07-2.15 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (CD₃CN): δ_P -14.89 м.д.

Бис-[κ²-P,P-(1,5-ди(*n*-толил)-3,7-ди(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]меди(I) тетрафтороборат (38) был получен аналогично соединению **37** из **10** (0.25 г, 0.46 ммоль) и тетрафторобората меди(I) (0.07 г, 0.23 ммоль). Выход 0.23 г (82%), Тпл: 133°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1143 (100) [M-BF₄]⁺. ¹H NMR (CD₃CN, м.д.): δ_H 8.47 (дд, ³J_{HH}=4.77, ⁴J_{HH}=0.73 Гц, 2Н, Н- Py), 7.63 (ддд, ³J_{HH}=7.70, ³J_{HH}=5.87, ⁴J_{HH}=1.83 Гц, 2Н, Н-Py), 7.17 (ддд, ³J_{HH}=5.87, ³J_{HH}=4.77, ⁴J_{HH}=1.10 Гц, 2Н, Н-Py), 7.03 (д, ³J_{HH}=7.70 Гц, 2Н, Н-Py), 7.00 (д, ³J_{HH}=8.44 Гц, 4Н, Н- *p*-Tol), 6.88 (д, ³J_{HH}=8.44 Гц, 4Н, Н- *p*-Tol), 3.73-3.84 (м., 8Н, Н- PCH₂N), 2.91-2.98 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P), 2.20 (с, 6Н, Н- *p*-Tol), 2.20-2.13 (м, 4Н, Н- CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN): δ_P -14.70 м.д.

Бис-[κ²-P,P-(1,5-ди(дифенилметил)-3,7-ди(2'-(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]меди(I) тетрафтороборат (39) К раствору соединения **15** (0.10 г, 0.14 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) был добавлен тетрафтороборат меди(I) (0.02 г, 0.07 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 24 часа. Затем растворитель был отогнан простой перегонкой, а образовавшаяся масса была обработана диэтиловым эфиром и высушена при пониженном давлении. Выход: 0.09 г (83%), Тпл: 125°C. MS (ESI_{pos},

m/z (I_{rel} , %), ion): 1469 (100) $[M-BF_4]^+$. 1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_H 7.39 (дд., $^3J_{HH}+^3J_{HH} = 14.44$ Гц, 8H, H- Ph), 7.32 (д., $^3J_{HH} = 7.02$ Гц 4H, H-Ph), 7.28 (м., 8H, H- Ph), 7.14 (дд., $^3J_{HH} = 5.07$, $^4J_{HH} = 0.78$, 2H, H- тиофен), 6.83 (дд., $^3J_{HH} = 5.07$, $^3J_{HH} = 3.51$ Гц, 2H, H- тиофен), 6.50 (д., $^3J_{HH} = 3.51$ Гц, 2H, H- тиофен), 4.93 (с., 2H, H-CHPh₂), 3.16 (д., $^2J_{PH} = 12.88$ Гц, 4H, H- PCH₂N), 2.90 (д., $^2J_{HH} = 12.88$ Гц, 4H, H-PCH₂N), 2.84 (м., 4H, H- CH₂CH₂P), 1.90 (дд., 4H, H- CH₂CH₂P). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (CD_3CN): δ_P -17.73 м.д.

Бис- $[k^2-P,P-(1,5-ди((R)-1-фенилэтил)-3,7-ди(2'-(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]меди(I)$ тетрафтороборат (40) был получен аналогично соединению **39** из **16** (0.1 г, 0.17 ммоль) и тетрафторобората меди(I) (0.03 г, 0.09 ммоль). Выход 0.09 г (82%), Тпл: 85°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel} , %), ion): 1219 (100) $[M-BF_4]^+$. 1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_H 7.30 (м., 6H, H- Ph), 7.24 (дд., $^3J_{HH} = 5.07$, $^4J_{HH} = 1.17$ Гц, 2H, H- тиофен), 7.20 (дд., $^3J_{HH} = 7.80$, $^4J_{HH} = 2.34$ Гц, 4H, H- Ph), 6.96 (дд., $^3J_{HH} = 3.12$, $^3J_{HH} = 5.07$ Гц, 2H, H- тиофен), 6.78 (дд., $^3J_{HH} = 3.12$, $^4J_{HH} = 0.78$ Гц, 2H, H- тиофен), 3.89 (к., $^3J_{HH} = 7.02$ Гц, 2H, H- CHPhCH₃), 2.92 (м., 10H, H-PCH₂N, CH₂CH₂P), 2.79 (д., $^3J_{HH} = 12.88$ Гц, 2H, H- CH₂CH₂P), 1.99 (м., 4H, H- CH₂CH₂P), 1.31 (д., $^3J_{HH} = 7.02$ Гц, 6H, H- CHPhCH₃). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (CD_3CN): δ_P -16.57 м.д.

Бис- $[k^2-P,P-(1,5-ди(фенил)-3,7-ди(2'-(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]меди(I)$ тетрафтороборат (41) был получен аналогично соединению **39** из **17** (0.15 г, 0.28 ммоль) и тетрафторобората меди(I) (0.04 г, 0.14 ммоль). Выход 0.13 г (75%), Тпл: 110°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel} , %), ion): 1107 (100) $[M-BF_4]^+$. 1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_H 7.26 (м., 4H, H- Ph), 7.24 (дд., $^3J_{HH} = 5.08$, $^4J_{HH} = 1.59$ Гц, 2H, H- тиофен), 7.00 (уш. д., $^3J_{HH} = 7.93$ Гц, 4H, H-Ph), 6.95 (дд., $^3J_{HH} = 5.08$, $^3J_{HH} = 3.17$ Гц, 2H, H- тиофен), 6.83 (дд., $^3J_{HH}+^3J_{HH} = 14.59$ Гц, 2H, H- Ph), 6.76 (дд., $^3J_{HH} = 3.17$, $^3J_{HH} = 0.63$ Гц, 2H, H- тиофен), 3.84 (м., 8H, H- PCH₂N), 3.02 (м., 4H, H- CH₂CH₂P), 2.08 (м., 4H, H- CH₂CH₂P). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (CD_3CN): δ_P -16.37 м.д.

Бис- $κ^2-P,P-(1,5-ди(n-толил)-3,7-ди(2'-(2'-(тиофен-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]меди(I)$ тетрафтороборат К-42 (42) был получен аналогично соединению **39** из **18** (0.14 г, 0.25 ммоль) и тетрафторобората меди(I) (0.04 г, 0.13 ммоль). Выход 0.11 г (69%), Тпл: 117°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel} , %), ion): 1107 (100) $[M-BF_4]^+$. 1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): δ_H 7.26 (м., 4H, H- Ph), 7.24 (дд., $^3J_{HH} = 5.08$, $^4J_{HH} = 1.59$ Гц, 2H, H- тиофен), 7.00 (уш. д., $^3J_{HH} = 7.93$ Гц, 4H, H-Ph), 6.95 (дд.,

$^3J_{\text{NH}} = 5.08$, $^3J_{\text{NH}} = 3.17$ Гц, 2H, H- тиофен), 6.83 (дд., $^3J_{\text{NH}} + ^3J_{\text{NH}} = 14.59$ Гц, 2H, H- Ph), 6.76 (дд., $^3J_{\text{NH}} = 3.17$, $^3J_{\text{NH}} = 0.63$ Гц, 2H, H- тиофен), 3.84 (м., 8H, H- PCH₂N), 3.02 (м., 4H, H- CH₂CH₂P), 2.08 (м., 4H, H- CH₂CH₂P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD₃CN): $\delta_{\text{P}} -16.37$ м.д.

Бис- $[\mu^2\text{-P,P-}\kappa^2\text{-P,N-(1,5-ди(фенил)-3,7-ди(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]димеди(I) тетрафтороборат (43)$ К раствору соединения **9** (0.12 г, 0.23 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавили раствор тетрафторобората меди(I) (0.07 г, 0.23 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем растворитель был удален при пониженном давлении, при этом образовывался твердый осадок. Осадок был отфильтрован, промыт эфиром и высушен при пониженном давлении. Выход 0.06 г (78%), Тпл: 175°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1087 (100) [L₂Cu]⁺. ЯМР ^1H (CD₃CN): δ_{H} 8.36-8.48 (м, 2H, H-Пу), 7.72-7.82 (м, 2H, H-Пу), 7.25-7.34 (м, 2H, H-Пу), 7.16-7.25 (м., 4H, H-Ph), 7.02-7.14 (м, 2H, H-Пу), 6.86-6.97 (м. 4H, H-Ph), 6.78-6.86 (м. 2H, H-Ph), 3.96-4.12 (м, 4H, H-PCH₂N), 3.84-3.94 (м, 4H, H-PCH₂N), 2.93-3.08 (м, 4H, H-PC₂H₅N), 2.02-2.11 (м, 2H, H-PC₂H₅N), 1.73-1.90 (м, 2H, H-PC₂H₅N). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD₃CN): $\delta_{\text{P}} -21.6$ (ш.с.).

Бис- $[\mu^2\text{-P,P-}\kappa^2\text{-P,N-(1,5-ди(*n*-толил)-3,7-ди(2'-(пиридин-2-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]димеди(I) тетрафтороборат (44)$ К раствору соединения **10** (0.06 г, 0.11 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) добавили раствор тетрафторобората меди(I) (0.03 г, 0.11 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем растворитель был удален при пониженном давлении, при этом образовывался твердый осадок. Осадок был отфильтрован, промыт эфиром и высушен при пониженном давлении. Выход 0.06 г (73%), Тпл: 167°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1469 (100) [L₂Cu]⁺. ^1H NMR (CD₃CN, м.д.): δ_{H} 8.33-8.47 (м, 2H, H- Пу), 7.74-7.85 (м, 2H, H-Пу), 7.20-7.34 (м, 4H, H- Пу), 6.88-7.05 (м, 4H, H- *p*-Tol), 6.71-6.81 (м, 4H, H- *p*-Tol), 3.72-4.03 (м, 8H, H- PCH₂N), 2.90-3.06 (м, 4H, CH₂CH₂P), 2.20 (с., 6H, H- *p*-Tol), 2.00-2.10 (м, 4H, H- CH₂CH₂P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₃CN): $\delta_{\text{P}} -23.47$ м.д.

Диод- $[\mu^2\text{-P,P-}\kappa^2\text{-P,N-(1,5-ди(фенил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]димедь (I) (45)$. Раствор **4** (0.100 г, 0.195ммоль) в ацетонитриле (5 мл) был добавлен к иодиду меди (I) (0.037г, 0.195ммоль).

Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 часов, образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетонитрилом и высушен при 0.1 Торр в течение 3 ч. Выход: 0.082г (60%), Тпл: 173°C. Элементный анализ, рассчитано для $C_{60}H_{68}N_8P_4Cu_2I_2$ [1406]: C 51.21, H 4.84, N 7.97, P 8.82, Cu 9.03, I 18.07. Найдено: C 51.35, H 4.26, N 7.48, P 9.10, Cu 9.14, I 18.67. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 766 (100) [M-L-I]⁺. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂): δ_H 8.44 (м., 2H, H-Py), 7.77 (м., 2H, H-Py), 7.40 (м., 2H, H-Py), 7.27 (м., 2H, H-Py), 7.04 (м., 4H, H-Ph), 6.82 (м. 4H, H-Ph), 6.57 (м. 2H, H-Ph), 4,5-3,5 (м., 8H, H-PC₂H₅N), 3.10 (м., 4H, H-PC₂H₅N), 2.33 (м. 4H, H-PC₂H₅N). ЯМР ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂): δ_P -41 (ш.с.).

Диод-[μ²-P,P-κ²-P,N-(1,5-ди(*n*-толил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]димедь (I) (46). Раствор **5** (0.100 г, 0.185 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) был добавлен к иодиду меди (I) (0.035г, 0.185 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 часов, образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетонитрилом и высушен при 0.1 Торр в течение 3 ч. Выход **10б**: 0.081г (60%), Тпл: 153°C. Элементный анализ, рассчитано для $C_{64}H_{76}N_8P_4Cu_2I_2$ [1462]: C 52.53, H 5.20, N 7.66, P 8.48, Cu 8.69, I 17.37. Найдено: C 52.35, H 5.26, N 7.48, P 9.10, Cu 8.89, I 16.92. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 794 (100) [M-L-I]⁺. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂): δ_H 8.46 (м., 2H, H-Py), 7.57 (м., 2H, H-Py), 7.13 (м., 4H, H-Py), 6.97 (м., 4H, H-*p*-Tol), 6.86 (м. 4H, H-*p*-Tol), 3.97 (д., ²J_{HH} = 12.0 Гц, 4H, H-PC₂H₅N), 3.79 (д., ²J_{HH} = 12.0 Гц, 4H, H-PC₂H₅N), 3.00 (м. 4H, H-PC₂H₅N). 2.34 (м., 4H, H-PC₂H₅N), 2.19 (с., 6H, H-*p*-Tol). ЯМР ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂): δ_P -42.

[Тетраakis-μ²-иодо-бис-μ³-иодо-бис-(μ⁴-(P,P,N,N)-1,5-ди(фенил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]гексамедь (I) (47). Раствор **4** (0.100 г, 0.195 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) был добавлен к иодиду меди (I) (0.112г, 0.585 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 часов, образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетонитрилом и высушен при 0.1 Торр в течение 3 ч. Выход **11а**: 0.106г (70%), Тпл: 224°C. Элементный анализ, рассчитано для $C_{60}H_{68}N_8P_4Cu_6I_6$ [2170]: C 33.18, H 3.13, N 5.16, P 5.71, Cu 17.56, I 35.12. Найдено: C 33.90, H 3.01, N 5.67, P 5.59, Cu 17.69, I 35.04. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 1087 (100) [M-Cu₅I₆]⁺, 1277 (50) [M-Cu₅I₅]⁺, 1469 (15) [M-Cu₃I₄]⁺, 1658 (5) [M-Cu₂I₃]⁺. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂): δ_H 8.33 (м., 2H, H-Py), 8.02

(дд., $^3J_{\text{HH}} = 7.34$, $^3J_{\text{HH}} = 9.70$ Гц, 2H, H- Py), 7.63 (д., $^3J_{\text{HH}} = 7.34$ Гц, 2H, H- Py), 7.55 (дд., $^3J_{\text{HH}} = 6.60$, $^3J_{\text{HH}} = 7.34$ Гц, 2H, H- Py), 6.97 (дд., $^3J_{\text{HH}} + ^3J_{\text{HH}} = 15.40$ Гц, 4H, H-Ph), 6.67 (ддд., $^3J_{\text{HH}} = 9.17$, $^3J_{\text{HH}} = 6.24$, $^4J_{\text{HH}} = 1.83$ Гц, 2H, H- Ph), 6.53 (д., $^3J_{\text{HH}} = 7.70$, 4H, H-Ph), 4,45 (м., 8H, H-PC₂H₅N), 3.22 (м., 4H, H-PC₂H₅N), 2.15 (м. 4H, H-PC₂H₅N). ЯМР³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ_P -40.7

[Тетракис- μ^2 -иодо-бис- μ^3 -иодо-бис-(μ^4 -(P,P,N,N)-1,5-бис(*n*-толил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]гексамедь (I) (48). Раствор **5** (0.100 г, 0.185 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) был добавлен к иодиду меди (I) (0.106 г, 0.555 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 4 часов, образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетонитрилом и высушен при 0.1 Торр в течение 3 ч. Выход **116**: 0.103 г (70%), Тпл: 220°C. Элементный анализ, рассчитано для C₆₄H₇₆N₈P₄Cu₆I₆ [2226]: С 34.50, Н 3.41, N 5.03, P 5.57, Cu 17.12, I 34.23. Найдено: С 34.01, Н 3.52, N 5.56, P 5.43, Cu 17.69, I 33.79. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 793 (100) [M-LCu₄I₅]⁺, 1145 (15) [M-Cu₅I₆]⁺, 1333 (15) [M-Cu₄I₅]⁺, 1524 (15) [M-Cu₃I₄]⁺, 1714 (20) [M-Cu₂I₃]⁺. ЯМР¹H (CD₂Cl₂): δ_H 8.31 (д., $^2J_{\text{HH}} = 4.28$ Гц, 2H, H-Py), 8.01 (ддд., $^3J_{\text{HH}} = 7.61$, $^3J_{\text{HH}} = 9.27$, $^4J_{\text{HH}} = 1.43$ Гц, 2H, H- Py), 7.62 (д., $^2J_{\text{HH}} = 7.84$ Гц, 2H, H- Py), 7.57 (дд., $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$ Гц, 2H, H- Py), 6.76 (д., $^3J_{\text{HH}} = 8.08$, 4H, H-*p*-Tol), 6.42 (д., $^3J_{\text{HH}} = 8.08$, 4H, H-*p*-Tol), 4.41 (ш.с., 8H, H-PC₂H₅N), 3.21 (м., 2H, H-PC₂H₅N), 3.17 (м., 2H, H-PC₂H₅N), 2.11 (м. 4H, H-PC₂H₅N), 2.15 (с., 6H, H- *p*-Tol). ЯМР³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ_P -43.

[Тетракис- μ^2 -иодо-бис- μ^3 -иодо-бис-(μ^4 -(P,P,N,N)-1,5-бис(бифенил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]гексамедь (I) (49) был получен аналогично соединению **47** из **11** (0.1 г, 0.15 ммоль) и иодида меди(I) (0.09 г, 0.45 ммоль). Выход 0.14 г (75%). Тпл: 226°C. Элементный анализ, рассчитано для C₈₄H₈₄N₈P₄Cu₆I₆ [2471]: С 40.81, Н 3.42, N 4.53, P 5.01, Cu 15.42, I 30.80. Найдено: С 41.05, Н 4.26, N 4.18, P 4.50, Cu 15.64, I 30.28. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 727 (15) [M-LCu₅I₆]⁺, 919 (100) [M-LCu₄I₅]⁺, 1298 (10) [M-LCu₂I₃]⁺, 1582 (5) [M-Cu₄I₅]⁺. ЯМР ¹H (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 8.25-8.33 (м, 2H, H-Py) 7.99-8.08 (м, 2H, H- Py), 7.63-7.70 (м, 2H, H- Py), 7.53-7.60 (м, 2H, H- Py), 7.44-7.50 (м, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.33-7.40 (м, 4H, H-C₆H₄Ph), 7.17-7.28 (м, 6H, H-C₆H₄Ph), 6.58-6.66 (м, 4H, H-C₆H₄Ph),

4.46-4.59 (м, 8H, H-PCH₂N), 3.19-3.25 (м, 4H, H-PCH₂), 2.16-2.24 (м, 4H, H-CH₂N). ЯМР ³¹P{¹H} (DMSO-d₆): δ_P -42.04.

[Тетраakis-μ²-иодо-бис-μ³-иодо-бис-(μ⁴-(P,P,N,N)-1,5-бис(бензонитрил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]гексамедь (I) (50) был получен аналогично соединению **47** из **12** (0.1 г, 0.18 ммоль) и иодида меди(I) (0.1 г, 0.54 ммоль). Выход 0.14 г (67%). Тпл: 295°C. Элементный анализ, рассчитано для C₆₄H₆₈N₁₂P₄Cu₆I₆ [2267]: C 33.90, H 2.84, N 7.41, P 5.46, Cu 16.81, I 33.57. Найдено: C 33.74, H 2.97, N 7.00, P 5.21, Cu 17.01, I 34.05. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 625 (25) [M-LCu₅I₆]⁺, 817 (100) [M-LCu₄I₅]⁺, 1006 (5) [M-LCu₃I₄]⁺, 1198 (5) [M-LCu₂I₃]⁺, 1948 (5) [M-CuI₂]⁺. ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 8.37-8.44 (м, 2H, H- Py), 7.97-8.03 (м, 2H, H- Py), 7.61-7.68 (м, 2H, H- Py), 7.54-7.58 (м, 2H, H- Py), 7.37 (д, ³J_{HH}= 9.51 Гц, 4H, H-C₆H₄CN), 6.70 (д, ³J_{HH}= 9.51 Гц, 4H, H-C₆H₄CN), 4.49-4.57 (м, 4H, H-PCH₂N), 4.39-4.47 (м, 4H, H-PCH₂N), 3.18-3.33 (м, 4H, H-CH₂CH₂P), 2.18-2.26 (м, 4H, H-CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (DMSO-d₆): δ_P -33.59 м.д.

[Тетраakis-μ²-иодо-бис-μ³-иодо-бис-(μ⁴-(P,P,N,N)-1,5-бис(карбоксифенил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]гексамедь (I) (51) был получен аналогично соединению **47** из **14** (0.2 г, 0.33 ммоль) и иодида меди(I) (0.19 г, 0.99 ммоль). Выход 0.19 г (60%). Тпл: 273°C. Элементный анализ, рассчитано для C₆₄H₆₈N₈P₄Cu₆I₆O₈ [2343]: C 32.80, H 2.92, N 4.78, P 6.13, Cu 15.42, I 32.49, O 5.46. Найдено: C 33.10, H 3.01, N 4.58, P 5.66, Cu 16.12, I 33.29, O 4.24. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ion): 853 (100) [M-LCu₄I₅]⁺, 1234 (15) [M-LCu₂I₃]⁺. ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): δ_H 8.27-8.33 (м, 2H, H- Py), 7.99-8.06 (м, 2H, H- Py), 7.65 (д, ³J_{HH}= 7.52 Гц, 2H, H- Py), 7.52-7.57 (м, 4H, H-C₆H₄COOH), 7.49-7.52 (м, 2H, H- Py), 6.59 (д, ³J_{HH}= 8.20 Гц, 4H, H-C₆H₄COOH), 4.42-4.59 (м, 8H, H-PCH₂N), 3.20-3.26 (м, 4H, H-CH₂CH₂P), 2.18-2.27 (м, 4H, H-CH₂CH₂P). ³¹P{¹H} ЯМР (DMSO-d₆): δ_P -35.05 м.д.

[Тетраakis-μ²-иодо-бис-μ³-иодо-бис-(μ⁴-(P,P,N,N)-1,5-ди(фенил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]дизолото (I) тетрамедь (I) (52) был получен при добавлении раствора иодида меди (I) (0.11 г, 0.60 ммоль) в ацетоне (5 мл) к раствору **34** (0.25 г, 0.15 ммоль) в ацетоне (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре около часа, и образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетоном и высушен при

пониженном давлении. Выход 0.27 г (73%). Тпл: 195°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ион): 899 (65) [M-LAuCu₃I₅]⁺, 1545 (100) [M-Cu₄I₅]⁺, 1735 (10) [M-Cu₃I₄]⁺, 1925 (5) [M-Cu₂I₃]⁺. ЯМР ¹H (DMF-d₇, м.д.): δ_H 8.61-8.68 (м, 2H, H в Py), 7.79-7.88 (м, 2H, H-Py), 7.48-7.57 (м, 2H, H- Py), 7.39-7.48 (м, 4H, H- Ph), 7.30-7.38 (м, 2H, H- Py), 7.21-7.30 (м, 4H, H- Ph), 6.98-7.02 (м, 2H, H- Ph), 4.13-4.41 (м, 8H, H- PCH₂N), 3.32-3.52 (м, 8H, под растворителем CH₂CH₂P). ЯМР ³¹P{¹H} (DMF-d₇, м.д.): δ_P 23.7.

[Тетракис-μ²-иодо-бис-μ³-иодо-бис-(μ⁴-(P,P,N,N)-1,5-ди(*n*-толил)-3,7-бис(2-(пиридин-2'-ил)этил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан)]дизолото (I) тетрамедь (I) (53). Метод 1. Раствор иодида меди (I) (0.02 г, 0.13 ммоль) в дихлорметане (5 мл) был добавлен к раствору **29** (0.05 г, 0.03 ммоль) в дихлорметане (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре около часа, и образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт дихлорметаном и высушен при пониженном давлении. Выход 0.02 г (25%).

Метод 2. Раствор иодида меди (I) (0.05 г, 0.24 ммоль) в ацетоне (5 мл) был добавлен к раствору **35** (0.11 г, 0.06 ммоль) в ацетоне (5 мл). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре около часа, и образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт ацетоном и высушен при пониженном давлении. Выход 0.11 г (75%).

Тпл: 213°C. MS (ESI_{pos}, m/z (I_{rel}, %), ион): 927 (50) [M-LAuCu₃I₅]⁺, 1601 (100) [M-Cu₄I₅]⁺, 1791 (15) [M-Cu₃I₄]⁺, 1980 (5) [M-Cu₂I₃]⁺. ЯМР ¹H (DMF-d₇, м.д.): δ_H 8.67-8.81 (м, 2H, H- Py), 7.84-7.93 (м, 2H, H- Py), 7.48-7.57 (м, 2H, H- Py), 7.36-7.45 (м, 2H, H- Py), 7.23-7.34 (м, 4H, H- *p*-Tol), 7.12-7.21 (м, 4H, H- *p*-Tol), 4.20-4.65 (м, 8H, H- PCH₂N), 2.72-3.05 (м, 8H, H- CH₂CH₂P), 2.28 (с, 6H, H- *p*-Tol). ³¹P{¹H} NMR (DMF-d₇, м.д.): δ_P 26.9.

Заключение

В ходе проведенных исследований разработаны методы синтеза новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих 2-(пиридин-2'-ил)этильные и 2-(тиофен-2'-ил)этильные заместители при атомах фосфора и их моно- и полиядерных комплексов с металлами подгруппы меди. Впервые было доказано существование «транс»-изомера 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с анти-ориентацией НЭП атомов фосфора в растворах. На основе данных рентгеноструктурного анализа 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов, синтезированных в данной работе и опубликованных в Кембриджской базе впервые обнаружена разница в конформациях N-арилалкил- и N-арилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, заключающаяся в различной относительной ориентации НЭП атомов фосфора. Экспериментально показано, что указанные выше конформационные различия оказывают существенное влияние на структуру образующихся комплексов золота (I) и меди (I), и скорее всего, в целом определяют координационные свойства вышеобозначенных лигандов по отношению к переходным металлам. В частности, на примере комплексов золота состава LAu_2Cl_2 показано, что комплексы с N-арилалкилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами образуют комплексы с «закрытой конформацией», при которой между ионами золота наблюдается аурофильное взаимодействие, чему способствует предорганизация направленных друг к другу НЭП фосфора в исходных лигандах. Аналогичные комплексы с N-арилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, для которых расположение НЭП донорных координирующих центров преимущественно «друг от друга», могут находиться в двух конформациях - «открытой» и «закрытой», в зависимости от наличия молекулы гостя, встраивающейся между двумя P-Au-Cl фрагментами и образующей слабые СН-π взаимодействия с ним.

Показано, что отличия в геометрии гетероциклического фрагмента 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов существенно сказывается на их координационном поведении по отношению к катионам меди (I). Для обоих типов лигандов характерно образование P,P-хелатных комплексов, что связано с их термодинамической стабильностью. В то же время в избытке соли металла, для N-арилзамещенных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов характерно мостиковое связывание катионов меди

(I) с образованием димерных комплексов, тогда как N-арилалкилзамещенные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны реализуют преимущественно хелатное связывание даже в избытке соли металла.

Другим фактором, стабилизирующим биядерные мостиковые комплексы меди (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, является дополнительная координация ионов меди атомами азота периферийных пиридилных фрагментов. Впервые были получены гексаядерные комплексы, содержащие два уникальных по структуре трехъядерных медь (I) иодидных фрагмента, формирующихся за счет мостиковой координации атомов фосфора и азота пиридилных фрагментов. Разработан протокол получения гомо- и гетерометаллических гексаядерных комплексов меди и золота из соответствующих биядерных комплексов с мостиковой координацией P-пиридилэтилсодержащих лигандов, который, как мы считаем, в дальнейшем может быть применен для конструирования новых гетерометаллических комплексов с разными переходными металлами.

Для всех синтезированных в данной работе комплексов получены данные о фотофизических свойствах (спектры возбуждения, эмиссии, данные о временах жизни люминесценции и квантовых выходах). Практически все комплексы являются триплетными эммитерами в видимой области спектра и проявляют умеренную или интенсивную эмиссию. Для LAu₂Cl₂ комплексов был обнаружен отклик люминесценции на молекулы различных растворителей (CH₃CN, ДМФА и CH₂Cl₂). Димерные биядерные комплексы золота (I) проявляют кластер-центрированную люминесценцию независимо от природы противоиона и наличия ауофильных взаимодействий в основном состоянии, при этом наблюдается значительное увеличение квантового выхода в случае координации атомов галогена к ионам золота (I). Бис-P,P-хелатные комплексы меди (I) являются флуорофорами в темно-синей области. Несмотря на то, что они проявляют слабоинтенсивную люминесценцию при комнатной температуре, для них было обнаружено необычное явление – смещение полосы эмиссии на 60 нм в красноволновую область при понижении температуры до 77К с сохранением флуоресцентной природы люминесценции. Гексаядерные комплексы меди (I) проявляют температурно-зависимую двухполосную эмиссию, что может быть использовано для создания молекулярных термометров на их основе.

Результаты и выводы

1. Разработаны методы синтеза новых 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов, содержащих пиридилэтильные и тиофенилэтильные заместители при атомах фосфора и арильные или арилалкильные заместители при атомах азота, на основе 2-(пиридин-2'-ил)этилфосфина и впервые полученного 2-(тиенил-2'-ил)этилфосфина.
2. Впервые обнаружено, что N-арилзамещенные диазидифосфациклооктаны в растворах существуют в виде равновесной смеси цис- и транс-изомеров с конформацией «кресло-кресло» с син-ориентацией НЭП атомов фосфора для цис-изомера и конформацией «твист-кресло-кресло» с анти-ориентацией НЭП атомов фосфора для транс-изомера.
3. Установлено, что конформация 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов в кристаллическом состоянии зависит от природы заместителей при атомах азота: в 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанах с арилалкильными заместителями НЭП атомов фосфора имеют «син»-ориентацию и направлены друг к другу, а с арильными заместителями имеют «син»-ориентацию и направлены друг от друга, что оказывает существенное влияние на структуру образующихся комплексов.
4. Показано, что 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны с тиофенилэтильными и пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора (L) с галогенидами золота образуют биядерные нейтральные комплексы состава $L(AuCl)_2$, нейтральные и заряженные металломакроциклические комплексы состава $L_2Au_2X_2$, в которых дифосфиновый лиганд имеет P,P-мостиковую координацию. Показано, что предорганизованность НЭП атомов фосфора в 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанах с арилалкильными заместителями у атомов азота способствует реализации ауروفильных взаимодействий в образующихся комплексах.
5. Разработаны методы синтеза моноядерных бис-P,P-хелатных комплексов состава $[L_2Cu]BF_4$ на основе 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с тиофенилэтильными и пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора. Показано, что донорные центры на периферии 1,5-диаза-3,7-

дифосфациклооктана – атомы азота пиридилэтильных заместителей у атомов фосфора - стабилизируют биядерные металломакроциклические Р,Р-мостиковые комплексы состава $[L_2Cu_2I_2]$ и $[L_2Cu_2](BF_4)_2$ за счет дополнительных двух или четырех Р,N-хелатных связываний соответственно.

6. Показано, что моно- и биядерные комплексы меди(I) и золота (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами с тиофенилэтильными и пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора проявляют умеренную и интенсивную люминесценцию в области 440-560 нм. Обнаружено, что нейтральные биядерные макроциклические комплексы золота $[L_2Au_2I_2]$ имеют значительно более высокие квантовые выходы (до 40%) по сравнению с аналогичными катионными комплексами $[L_2Au_2]Cl_2$. Координация двух дополнительных пиридилных групп по атомам меди в комплексах $[L_2Cu_2](BF_4)_2$ вместо атомов йода в сходных $[L_2Cu_2I_2]$ комплексах приводит к батохромному смещению полосы эмиссии.
7. Разработан метод синтеза гексаядерных гомо- и гетерометаллических комплексов $[L_2(MCu_2I_3)_2]$ (M=Cu, Au, L = Р-пиридилэтилзамещенный 1,5,3,7-диазадифосфациклооктан) из Р,Р-мостиковых биядерных металломакроциклических комплексов $[L_2(MI)_2]$ и иодида меди, где уникальное MCu_2I_3 ядро формируется за счет координации вводимых ионов меди атомами азота несвязанных пиридилных групп с образованием Cu_2I_2 -ядра и его μ -I координации с «материнским» ионом металла. Гомометаллические гексаядерные комплексы меди(I) на основе N,N-диарилзамещенных 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов обладают эффективной ($\phi \approx 20\%$) температурно-зависимой двухполосной люминесценцией, визуализирующейся в редком белом цвете.

Список сокращений

- OLED** – (organic light-emitting diode), органический светоэмиссионный диод
- MLCT** – (metal to ligand charge transfer), перенос заряда с металла на лиганд
- XLCT** – (halogen to ligand charge transfer), перенос заряда с галогена на лиганд
- (M+X)LCT** – смешанный перенос заряда с металла и галогена на лиганд
- ILCT** – (intraligand charge transfer), внутрелигандный перенос заряда
- CC** – (cluster centered), кластер-центрированный
- PLQY** – (photoluminescence quantum yield), квантовый выход фотолюминесценции
- НСМО** – низшая свободная молекулярная орбиталь
- ВЗМО** – высшая занятая молекулярная орбиталь
- TADF** – (thermally activated delayed fluorescence), термически активированная замедленная флуоресценция
- tht** – (tetrahydrothiophene), тетрагидротиофен
- ДМСО** - диметилсульфоксид
- ДМФА** - диметилформамид
- ЯЭО** – ядерный эффект Оверхаузера
- НЭП** – неподеленная электронная пара
- ТГ-ДСК** – термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия
- КССВ** – константа спин-спинового взаимодействия

Список литературы

1. Hossain J., Akhtar R., Khan S. Luminescent coinage metal complexes of carbenes // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, – 2021. – Vol. 201. – P. 115151.
2. Hong S.D., Yu T.Q., Guo B., Li H.Y., Li H.X. Syntheses, structures and photoluminescent properties of four novel Cu(I) complexes with 1-methyl-4,6-diphenylpyrimidine-2(1H)-thione // *Journal of Molecular Structure*. Elsevier B.V., – 2021. – Vol. 1227. – P. 129420.
3. Tsuge K., Chishina Y., Hashiguchi H., Sasaki Y., Kato M., Ishizaka S., Kitamura N. Luminescent copper(I) complexes with halogenido-bridged dimeric core // *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V., – 2016. – Vol. 306 (I). – P. 636–651.
4. Chen X.L., Yu R., Wu X.Y., Liang D., Jia J.H., Lu C.Z. A strongly greenish-blue-emitting Cu₄Cl₄ cluster with an efficient spin-orbit coupling (SOC): Fast phosphorescence: Versus thermally activated delayed fluorescence // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 52 (37). – P. 6288–6291.
5. Artem'ev A. V., Baranov A.Y., Rakhmanova M.I., Malysheva S.F., Samsonenko D.G. Copper(I) halide polymers derived from tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine: halogen-tunable colorful luminescence spanning from deep blue to green // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, – 2020. – Vol. 44 (17). – P. 6916–6922.
6. Artem'ev A. V., Pritchina E.A., Rakhmanova M.I., Gritsan N.P., Bagryanskaya I.Y., Malysheva S.F., Belogorlova N.A. Alkyl-dependent self-assembly of the first red-emitting zwitterionic {Cu₄I₆} clusters from [alkyl-P(2-Py)₃]⁺ salts and CuI: when size matters // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2019. – Vol. 48 (7). – P. 2328–2337.
7. Wenger O.S. Vapochromism in organometallic and coordination complexes: Chemical sensors for volatile organic compounds // *Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 113 (5). – P. 3686–3733.
8. Yam V.W.W., Au V.K.M., Leung S.Y.L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d₈ and d₁₀ Transition Metal Complexes // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115 (15). – P. 7589–7728.

9. Huang C.H., Wen M., Wang C.Y., Lu Y.F., Huang X.H., Li H.H., Wu S.T., Zhuang N.F., Hu X.L. A series of pure-blue-light emitting Cu(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence: Structural, photophysical, and computational studies // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2017. – Vol. 46 (5). – P. 1413–1419.
10. Zhang Q., Komino T., Huang S., Matsunami S., Goushi K., Adachi C. Triplet exciton confinement in green organic light-emitting diodes containing luminescent charge-transfer Cu(I) complexes // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22 (11). – P. 2327–2336.
11. Kobayashi A., Komatsu K., Ohara H., Kamada W., Chishina Y., Tsuge K., Chang H.C., Kato M. Photo- and vapor-controlled luminescence of rhombic dicopper(I) complexes containing dimethyl sulfoxide // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52 (22). – P. 13188–13198.
12. Huitorel B., El Moll H., Utrera-Melero R., Cordier M., Fargues A., Garcia A., Massuyeau F., Martineau-Corcoc C., Fayon F., Rakhmatullin A., Kahlal S., Saillard J.Y., Gacoin T., Perruchas S. Evaluation of Ligands Effect on the Photophysical Properties of Copper Iodide Clusters // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57 (8). – P. 4328–4339.
13. Cariati E., Lucenti E., Botta C., Giovanella U., Marinotto D., Righetto S. Cu(I) hybrid inorganic–organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties // *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V., – 2016. – Vol. 306 (I). – P. 566–614.
14. Wu Y., Wang J.Y., Zhang L.Y., Xu L.J., Chen Z.N. Vapor-triggered Green-to-Yellow Luminescence Conversion due to the Variation of Ligand Orientations in Tetranuclear Copper(I) Complex // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59 (23). – P. 17415–17420.
15. Zheng J., Lu Z., Wu K., Ning G.H., Li D. Coinage-metal-based cyclic trinuclear complexes with metal-metal interactions: Theories to experiments and structures to functions // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120 (17). – P. 9675–9742.
16. Czerwieńiec R., Yu J., Yersin H. Blue-Light Emission of Cu(I) Complexes and Singlet Harvesting // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50 (17). – P. 8293–8301.
17. Wei Q., Zhang R., Liu L., Zhong X.-X., Wang L., Li G.-H., Li F.-B., Alamry K.A.,

- Zhao Y. From deep blue to green emitting and ultralong fluorescent copper(I) halide complexes containing dimethylthiophene diphosphine and PPh₃ ligands // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, – 2019. – Vol. 48 (30). – P. 11448–11459.
18. Sun Y., Lemaire V., Beltrán J.I., Cornil J., Huang J., Zhu J., Wang Y., Fröhlich R., Wang H., Jiang L., Zou G. Neutral Mononuclear Copper(I) Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties // Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 55 (12). – P. 5845–5852.
 19. Tsuboyama A., Kuge K., Furugori M., Okada S., Hoshino M., Ueno K. Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene // Inorganic Chemistry. – 2007. – Vol. 46 (6). – P. 1992–2001.
 20. Black J.R., Levason W., Spicer M.D., Webster M. Synthesis and solution multinuclear nuclear magnetic resonance studies of homoleptic copper(I) complexes of group 15 donor ligands // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1993. – Vol. 4 (20). – P. 3129–3136.
 21. Yu X., Fan W., Wang G., Lin S., Li Z., Liu M., Yang Y., Xin X., Jin Q. Synthesis, structures, luminescence and terahertz time-domain spectroscopy of nine Cu(I) complexes with PⁿP ligands and 1,10-phenanthroline derivatives // Polyhedron. Elsevier Ltd, – 2019. – Vol. 157. – P. 301–309.
 22. Okano Y., Ohara H., Kobayashi A., Yoshida M., Kato M. Systematic Introduction of Aromatic Rings to Diphosphine Ligands for Emission Color Tuning of Dinuclear Copper(I) Iodide Complexes // Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 55 (11). – P. 5227–5236.
 23. Li X., Zhang J., Wei F., Liu X., Liu Z., Bian Z., Huang C. A series of dinuclear cuprous iodide complexes chelated with 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene derivatives: Structural, photophysical and thermal properties // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 18 (23). – P. 4388–4394.
 24. Zhang Y., Schulz M., Wächtler M., Karnahl M., Dietzek B. Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier B.V., – 2018. – Vol. 356.

- P. 127–146.
25. Kaeser A., Moudam O., Accorsi G., Séguy I., Navarro J., Belbakra A., Duhayon C., Armaroli N., Delavaux-Nicot B., Nierengarten J.F. Homoleptic copper(I), silver(I), and gold(I) bisphosphine complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. (8). – P. 1345–1355.
 26. Bergmann L., Friedrichs J., Mydlak M., Baumann T., Nieger M., Bräse S. Outstanding luminescence from neutral copper(I) complexes with pyridyl-tetrazolate and phosphine ligands // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49 (58). – P. 6501–6503.
 27. Zink D.M., Volz D., Bergmann L., Nieger M., Bräse S., Yersin H., Baumann T. Novel oligonuclear copper complexes featuring exciting luminescent characteristics // *Organic Light Emitting Materials and Devices XVII*. – 2013. – Vol. 8829 (I). – P. 882907.
 28. Aguirrechu-Comerón A., Hernández-Molina R., González-Platas J. Structure of Two New Compounds of Copper(I) Iodide with N-Donor and P-Donor Ligands // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – Vol. 59 (4). – P. 943–948.
 29. Cuttell D.G., Kuang S.M., Fanwick P.E., McMillin D.R., Walton R.A. Simple Cu(I) complexes with unprecedented excited-state lifetimes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124 (1). – P. 6–7.
 30. Shi Y., Liu X., Shan Y., Zhang X., Kong W., Lu Y., Tan Z., Li X.-L. Naked-eye repeatable off–on–off and on–off–on switching luminescence of copper(I)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline complexes with reversible acid–base responses // *Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*, – 2019. – Vol. 48 (7). – P. 2430–2441.
 31. Liu R., Huang M.M., Yao X.X., Li H.H., Yang F.L., Li X.L. Synthesis, structures and aggregation-induced emissive properties of copper(I) complexes with 1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline derivative and diphosphine as ligands // *Inorganica Chimica Acta. Elsevier B.V.*, – 2015. – Vol. 434 (I). – P. 172–180.
 32. Liu L.-P., Li Q., Xiang S.-P., Liu L., Zhong X.-X., Liang C., Li G.H., Hayat T., Alharbi N.S., Li F.-B., Zhu N.-Y., Wong W.-Y., Qin H.-M., Wang L. Near-saturated red emitters: four-coordinate copper(I) halide complexes containing 8-(diphenylphosphino)quinoline and 1-(diphenylphosphino)naphthalene ligands //

- Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, – 2018. – Vol. 47 (28). – P. 9294–9302.
33. Safin D.A., Vande Velde C.M.L., Babashkina M.G., Robeyns K., Filinchuk Y. Mononuclear heteroleptic complexes of copper(I) with 5-phenyl-2,2'-bipyridine and triphenylphosphine: Crystal structures, Hirshfeld surface analysis and luminescence properties // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 40 (7). – P. 6156–6163.
 34. Safin D.A., Mitoraj M.P., Robeyns K., Filinchuk Y., Vande Velde C.M.L. Luminescent mononuclear mixed ligand complexes of copper(I) with 5-phenyl-2,2'-bipyridine and triphenylphosphine // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2015. – Vol. 44 (38). – P. 16824–16832.
 35. Osawa M., Hoshino M., Hashimoto M., Kawata I., Igawa S., Yashima M. Application of three-coordinate copper(I) complexes with halide ligands in organic light-emitting diodes that exhibit delayed fluorescence // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2015. – Vol. 44 (18). – P. 8369–8378.
 36. Yang W., Wang W., Cao M., Gao N., Liu C., Zhang J., Peng Z., Du C., Zhang B. Efficiently luminescent cuprous iodide complexes supported by novel N[^]P-chelating ligands: Synthesis, structure and optoelectronic performances // *Dyes and Pigments*. Elsevier Ltd, – 2020. – Vol. 180 (April). – P. 108487.
 37. Belyaev A., Dau T.M., Jänis J., Grachova E. V., Tunik S.P., Koshevoy I.O. Low-Nuclearity Alkynyl d10 Clusters Supported by Chelating Multidentate Phosphines // *Organometallics*. – 2016. – Vol. 35 (21). – P. 3763–3774.
 38. Chakkaradhari G., Belyaev A.A., Karttunen A.J., Sivchik V., Tunik S.P., Koshevoy I.O. Alkynyl triphosphine copper complexes: Synthesis and photophysical studies // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2015. – Vol. 44 (29). – P. 13294–13304.
 39. Liu Z., Wei F., Liu X., Bian Z., Zhao Y., Huang C. Structural and photophysical study of copper iodide complex with P[^]N or P[^]N[^]P ligand // *CrystEngComm*. – 2014. – Vol. 16 (24). – P. 5338–5344.
 40. Araki H., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N. Luminescence Ranging from Red to Blue: A Series of Copper(I)–Halide Complexes Having Rhombic {Cu₂(μ-X)₂} (X = Br and I) Units with N -Heteroaromatic Ligands // *Inorganic*

- Chemistry. – 2005. – Vol. 44 (26). – P. 9667–9675.
41. Aslanidis P., Cox P.J., Divanidis S., Tsipis A.C. Copper(I) Halide Complexes with 1,3-Propanebis(diphenylphosphine) and Heterocyclic Thione Ligands: Crystal and Electronic Structures (DFT) of [CuCl(pymtH)(dppp)], [CuBr(pymtH)(dppp)], and [Cu(μ⁻I)(dppp)]₂ // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – Vol. 41 (25). – P. 6875–6886.
 42. Aslanidis P., Cox P.J., Divanidis S., Karagiannidis P. Copper(I) halide complexes from cis-1,2-bis(diphenylphosphino) ethylene and some heterocyclic thiones // *Inorganica Chimica Acta*. – 2004. – Vol. 357 (4). – P. 1063–1076.
 43. Wei Q., Chen H.T., Liu L., Zhong X.X., Wang L., Li F.B., Cong H.J., Wong W.Y., Alamry K.A., Qin H.M. Syntheses and photoluminescence of copper(I) halide complexes containing dimethylthiophene bidentate phosphine ligands // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, – 2019. – Vol. 43 (34). – P. 13408–13417.
 44. Strel'nik I.D., Musina E.I., Ignatieva S.N., Balueva A.S., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Krivolapov D.B., Dobrynin A.B., Bannwarth C., Grimme S., Kolesnikov I.E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Pyridyl Containing 1,5-Diaza-3,7-diphosphacyclooctanes as Bridging Ligands for Dinuclear Copper(I) Complexes // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2017. – Vol. 643 (14). – P. 895–902.
 45. Musina E.I., Shamsieva A. V., Strel'nik I.D., Gerasimova T.P., Krivolapov D.B., Kolesnikov I.E., Grachova E. V., Tunik S.P., Bannwarth C., Grimme S., Katsyuba S.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Synthesis of novel pyridyl containing phospholanes and their polynuclear luminescent copper(I) complexes // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45 (5). – P. 2250–2260.
 46. Zink D.M., Bächle M., Baumann T., Nieger M., Kühn M., Wang C., Klopffer W., Monkowius U., Hofbeck T., Yersin H., Bräse S. Synthesis, structure, and characterization of dinuclear copper(I) halide complexes with P^ΛN ligands featuring exciting photoluminescence properties // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52 (5). – P. 2292–2305.
 47. Zink D.M., Baumann T., Friedrichs J., Nieger M., Bräse S. Copper(I) Complexes Based on Five-Membered PAN Heterocycles: Structural Diversity Linked to Exciting Luminescence Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52 (23). –

- P. 13509–13520.
48. Zink D.M., Volz D., Baumann T., Mydlak M., Flügge H., Friedrichs J., Nieger M., Bräse S. Heteroleptic, dinuclear copper(I) complexes for application in organic light-emitting diodes // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25 (22). – P. 4471–4486.
 49. Busch J.M., Zink D.M., Di Martino-Fumo P., Rehak F.R., Boden P., Steiger S., Fuhr O., Nieger M., Klopper W., Gerhards M., Bräse S. Highly soluble fluorine containing Cu(I) AlkylPyrPhos TADF complexes // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2019. – Vol. 48 (41). – P. 15687–15698.
 50. Sun W., Zhang Q., Qin L., Cheng Y., Xie Z., Lu C., Wang L. Phosphorescent Cuprous Complexes with N,O Ligands - Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 2010 (25). – P. 4009–4017.
 51. Smith C.S., Branham C.W., Marquardt B.J., Mann K.R. Oxygen Gas Sensing by Luminescence Quenching in Crystals of Cu(xantphos)(phen)⁺ Complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132 (40). – P. 14079–14085.
 52. Volz D., Baumann T., Flügge H., Mydlak M., Grab T., Bächle M., Barner-Kowollik C., Bräse S. Auto-catalysed crosslinking for next-generation OLED-design // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22 (38). – P. 20786–20790.
 53. Volz D., Zink D.M., Bocksrocker T., Friedrichs J., Nieger M., Baumann T., Lemmer U., Bräse S. Molecular Construction Kit for Tuning Solubility, Stability and Luminescence Properties: Heteroleptic MePyrPHOS-Copper Iodide-Complexes and their Application in Organic Light-Emitting Diodes // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25 (17). – P. 3414–3426.
 54. Leitl M.J., Küchle F.R., Mayer H.A., Wesemann L., Yersin H. Brightly blue and green emitting Cu(I) dimers for singlet harvesting in OLEDs // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117 (46). – P. 11823–11836.
 55. Wallesch M., Nieger M., Volz D., Bräse S. Copper(I) complexes of 8-(diphenylphosphanyl-oxy)-quinoline: Photophysics, structures and reactivity // *Inorganic Chemistry Communications*. Elsevier B.V., – 2017. – Vol. 86. – P. 232–

240.

56. Araki H., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N. Synthesis, Structure, and Emissive Properties of Copper(I) Complexes $[\text{Cu}(\text{I})_2(\mu\text{-X})_2(\mu\text{-1,8-naphthyridine})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) with a Butterfly-Shaped Dinuclear Core Having a Short Cu–Cu Distance // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46 (24). – P. 10032–10034.
57. Li Q., Wei Q., Xie P., Liu L., Zhong X.X., Li F.B., Zhu N.Y., Wong W.Y., Chan W.T.K., Qin H.M., Alharbi N.S. Synthesis, characterization, and luminescent properties of three-coordinate copper(I) halide complexes containing a carbazolyl monodentate phosphine ligand // *Journal of Coordination Chemistry*. Taylor & Francis, – 2018. – Vol. 71 (24). – P. 4072–4085.
58. Baranov A.Y., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Mazur A.S., Tolstoy P.M., Plyusnin V.F., Kolesnikov I.E., Artem'Ev A. V. New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: The balance tuned by halogens // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2020. – Vol. 49 (10). – P. 3155–3163.
59. Artem'Ev A. V., Davydova M.P., Berezin A.S., Ryzhikov M.R., Samsonenko D.G. Dicopper(I) Paddle-Wheel Complexes with Thermally Activated Delayed Fluorescence Adjusted by Ancillary Ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59 (15). – P. 10699–10706.
60. Shamsieva A. V., Musina E.I., Gerasimova T.P., Strel'nik I.D., Strel'nik A.G., Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A., Islamov D.R., Samigullina A.I., Lönnecke P., Katsyuba S.A., Hey-Hawkins E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Triple-bridged helical binuclear copper(I) complexes: Head-to-head and head-to-tail isomerism and the solid-state luminescence // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49 (34). – P. 11997–12008.
61. Bondi A. Van der waals volumes and radii // *Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68 (3). – P. 441–451.
62. Kalinichev A.A., Shamsieva A. V., Strel'nik I.D., Musina E.I., Lähderanta E., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Kolesnikov I.E. Binuclear charged copper(I) complex as a multimode luminescence thermal sensor // *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2021. – Vol. 325.

63. Chen J.L., Guo Z.H., Yu H.G., He L.H., Liu S.J., Wen H.R., Wang J.Y. Luminescent dinuclear copper(I) complexes bearing 1,4-bis(diphenylphosphino)butane and functionalized 3-(2'-pyridyl)pyrazole mixed ligands // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 45 (2). – P. 696–705.
64. Benito Q., Le Goff X.F., Nocton G., Fargues A., Garcia A., Berhault A., Kahlal S., Saillard J., Martineau C., Trébosc J., Gacoin T., Boilot J.-P., Perruchas S. Geometry Flexibility of Copper Iodide Clusters: Variability in Luminescence Thermochromism // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54 (9). – P. 4483–4494.
65. Vitale* M. Luminescent mixed ligand copper(I) clusters (CuI)_n(L)_m (L=pyridine, piperidine): thermodynamic control of molecular and supramolecular species // Coordination Chemistry Reviews. – 2001. – Vol. 219–221 (221). – P. 3–16.
66. Maini L., Braga D., Mazzeo P.P., Ventura B. Polymorph and isomer conversion of complexes based on CuI and PPh₃ easily observed via luminescence // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41 (2). – P. 531–539.
67. Liu Z., Djurovich P.I., Whited M.T., Thompson M.E. Cu₄I₄ Clusters Supported by PAN-type Ligands: New Structures with Tunable Emission Colors // Inorganic Chemistry. – 2012. – Vol. 51 (1). – P. 230–236.
68. Liu Z., Qayyum M.F., Wu C., Whited M.T., Djurovich P.I., Hodgson K.O., Hedman B., Solomon E.I., Thompson M.E. A codeposition route to CuI-pyridine coordination complexes for organic light-emitting diodes // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133 (11). – P. 3700–3703.
69. Benito Q., Baptiste B., Polian A., Delbes L., Martinelli L., Gacoin T., Boilot J.P., Perruchas S. Pressure Control of Cuprophilic Interactions in a Luminescent Mechanochromic Copper Cluster // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54 (20). – P. 9821–9825.
70. Benito Q., Le Goff X.F., Maron S., Fargues A., Garcia A., Martineau C., Taulelle F., Kahlal S., Gacoin T., Boilot J.P., Perruchas S. Polymorphic copper iodide clusters: Insights into the mechanochromic luminescence properties // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136 (32). – P. 11311–11320.
71. Deshmukh M.S., Yadav A., Pant R., Boomishankar R. Thermochromic and mechanochromic luminescence umpolung in isostructural metal-organic

- frameworks based on Cu₆I₆ clusters // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54 (4). – P. 1337–1345.
72. Zhan S.-Z., Li M., Zhou X.-P., Wang J.-H., Yang J.-R., Li D. When Cu₄I₄ cubane meets Cu₃(pyrazolate)₃ triangle: dynamic interplay between two classical luminophores functioning in a reversibly thermochromic coordination polymer // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47 (46). – P. 12441.
73. Rusanova D., Christensen K.E., Persson I., Pike K.J., Antzutkin O.N., Zou X., Dupree R., Forsling W. Copper(I) O,O'-dialkyldithiophosphate clusters: EXAFS, NMR and X-ray diffraction studies // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2007. – Vol. 60 (5). – P. 517–525.
74. Ford P.C., Cariati E., Bourassa J. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds // *Chemical Reviews*. – 1999. – Vol. 99 (12). – P. 3625–3647.
75. Baranov A.Y., Pritchina E.A., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Belogorlova N.A., Gritsan N.P., Artem'ev A. V. Beyond Classical Coordination Chemistry: The First Case of a Triply Bridging Phosphine Ligand // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2021. – Vol. 60 (22). – P. 12577–12584.
76. Artem'ev A. V., Rakhmanova M.I., Brylev K.A., Bagryanskaya I.Y. A New Cu(I) Iodide Complex Showing Deep-Red Luminescence // *Journal of Structural Chemistry*. – 2020. – Vol. 61 (7). – P. 1068–1071.
77. Kitagawa H., Ozawa Y., Toriumi K. Flexibility of cubane-like Cu₄I₄ framework: Temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of [Cu₄I₄(PPh₃)₄] in two polymorphic crystalline states // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46 (34). – P. 6302–6304.
78. Shou R.E., Chai W.X., Song L., Qin L.S., Shi H.S., Wang T.G. Three Luminescent Copper(I) Iodide Clusters with Phosphine Ligands: Synthesis, Structure Characterization, Properties and TD-DFT Calculations // *Journal of Cluster Science*. Springer US, – 2017. – Vol. 28 (4). – P. 2185–2203.
79. Neshat A., Aghakhanpour R.B., Mastroilli P., Todisco S., Molani F., Wojtczak A. Dinuclear and tetranuclear copper(I) iodide complexes with P and P[^]N donor ligands: Structural and photoluminescence studies // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, – 2018. – Vol. 154. – P. 217–228.

80. Perruchas S., Tard C., Le Goff X.F., Fargues A., Garcia A., Kahlal S., Saillard J.Y., Gacoin T., Boilot J.P. Thermo-chromic luminescence of copper iodide clusters: The case of phosphine ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50 (21). – P. 10682–10692.
81. Huitorel B., El Moll H., Cordier M., Fargues A., Garcia A., Massuyeau F., Martineau-Corcoc C., Gacoin T., Perruchas S. Luminescence Mechanochromism Induced by Cluster Isomerization // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56 (20). – P. 12379–12388.
82. Shamsieva A. V., Kolesnikov I.E., Strel'nik I.D., Gerasimova T.P., Kalinichev A.A., Katsyuba S.A., Musina E.I., Lähderanta E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Fresh Look on the Nature of Dual-Band Emission of Octahedral Copper-Iodide Clusters-Promising Ratiometric Luminescent Thermometers // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123 (42). – P. 25863–25870.
83. Avinash I., Parveen S., Anantharaman G. Backbone Boron-Functionalized Imidazoles/Imidazolium Salts: Synthesis, Structure, Metalation Studies, and Fluoride Sensing Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59 (8). – P. 5646–5661.
84. Chen K., Catalano V.J. Luminescent Thermo-chromism in a Gold(I)-Copper(I) Phosphine-Pyridine Complex // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015 (31). – P. 5254–5261.
85. Catalano V.J., López-De-Luzuriaga J.M., Monge M., Olmos M.E., Pascual D. Copper(I)-assisted red-shifted phosphorescence in Au(I)···Cu(I) heteropolynuclear complexes // *Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*, – 2014. – Vol. 43 (43). – P. 16486–16497.
86. Baranov A.Y., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Bagryanskaya I.Y., Fedin V.P., Artem'ev A. V. Silver(I) and gold(I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphine // *Inorganica Chimica Acta*. Elsevier, – 2019. – Vol. 494 (April). – P. 78–83.
87. Osawa M., Aino M., Nagakura T., Hoshino M., Tanaka Y., Akita M. Near-unity thermally activated delayed fluorescence efficiency in three- and four-coordinate Au(I) complexes with diphosphine ligands // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47 (25). – P. 8229–8239.

88. Osawa M., Kawata I., Igawa S., Tsuboyama A., Hashizume D., Hoshino M. Phosphorescence color alteration by changing counter anions on tetrahedral gold(I) complexes; intra- and interligand π - π interactions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 4 (25). – P. 3708–3711.
89. Osawa M., Kawata I., Igawa S., Hoshino M., Fukunaga T., Hashizume D. Vapochromic and mechanochromic tetrahedral gold(I) complexes based on the 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene ligand // *Chemistry - A European Journal*. – 2010. – Vol. 16 (40). – P. 12114–12126.
90. Pintado-Alba A., de la Riva H., Nieuwhuyzen M., Bautista D., Raithby P.R., Sparkes H.A., Teat S.J., López-de-Luzuriaga J.M., Lagunas M.C. Effects of diphosphine structure on aurophilicity and luminescence in Au(I) complexes // *Dalton Trans.* – 2004. – Vol. 2 (21). – P. 3459–3467.
91. Strel'nik I.D., Gurzhiy V. V, Sizov V. V, Musina E.I., Karasik A.A., Tunik S.P., Grachova E. V. A stimuli-responsive Au(I) complex based on an aminomethylphosphine template: synthesis, crystalline phases and luminescence properties // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, – 2016. – Vol. 18 (39). – P. 7629–7635.
92. Bojan R.V., Czerwieniec R., Laguna A., Lasanta T., López-De-Luzuriaga J.M., Monge M., Olmos M.E., Yersin H. Luminescent gold-silver complexes derived from neutral bis(perfluoroaryl) diphosphine gold(I) precursors // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42 (12). – P. 4267–4277.
93. Elistratova J., Strel'nik I., Brylev K., Shestopalov M.A., Gerasimova T., Babaev V., Kholin K., Dobrynin A., Musina E., Katsyuba S., Mustafina A., Karasik A., Sinyashin O. Novel water soluble cationic Au(I) complexes with cyclic PNNP ligand as building blocks for heterometallic supramolecular assemblies with anionic hexarhenium cluster units // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 196 (September 2017). – P. 485–491.
94. Jenkins D.E., Assefa Z. Structural, photoluminescence, and theoretical DFT studies of gold(I) and silver(I) metallacycle dinuclear complexes of 1-methylbenzimidazolediphenyl phosphine (MBDP) ligand // *Journal of Molecular Structure. Elsevier B.V.*, – 2017. – Vol. 1133. – P. 374–383.
95. Dau M.T., Shakirova J.R., Karttunen A.J., Grachova E. V., Tunik S.P., Melnikov

- A.S., Pakkanen T.A., Koshevoy I.O. Coinage metal complexes supported by the Tri- and tetraphosphine ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53 (9). – P. 4705–4715.
96. Sarcher C., Lebedkin S., Kappes M.M., Fuhr O., Roesky P.W. Bi- and tetrametallic complexes of the noble metals with PNP-ligands // *Journal of Organometallic Chemistry*. Elsevier Ltd, – 2014. – Vol. 751. – P. 343–350.
 97. Nikolaeva Y.A., Balueva A.S., Khafizov A.A., Strel'nik I.D., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Litvinov I.A., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. The first representatives of tetranuclear gold(I) complexes of P,N-containing cyclophanes // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47 (23). – P. 7715–7720.
 98. Spiegel G.U., Stelzer O. PH-funktionelle Phosphane mit α - und β -ständigen 2-Pyridylsubstituenten 2-C₅H₄N—[CH₂]_n—PRH (R = H, iPr, tBu, Ph, 2-C₅H₄N-[CH₂]_n; n = 1, 2) / PH-Functional Phosphanes with 2-Pyridyl Substituents in α - or β -Position 2-C₅H₄N —[CH₂]_n—PRH (R = H, iPr, tBu, Ph, // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1987. – Vol. 42 (5). – P. 579–588.
 99. Salmeia K.A., Hodali H.A. Palladium Complexes with Some Phosphorus-Sulfur Ligands // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. – 2006. – Vol. 36 (7). – P. 535–541.
 100. Latypov S.K., Strel'nik A.G., Ignatieva S.N., Hey-Hawkins E., Balueva A.S., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Structure and Dynamics of P,N-Containing Heterocycles and Their Metal Complexes in Solution // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116 (12). – P. 3182–3193.
 101. Latypov S.K., Kozlovy A. V., Hey-Hawkins E., Balueva A.S., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Structure, Conformation, and dynamics of P,N-containing cyclophanes in solution // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Vol. 114 (7). – P. 2588–2596.
 102. Latypov S., Strel'nik A., Balueva A., Spiridonova Y., Karasik A., Sinyashin O. Conformational Analysis of P,N-Containing Eight-Membered Heterocycles and Their Pt/Ni Complexes in Solution // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 2016 (7). – P. 1068–1084.
 103. Strel'nik I.D., Dayanova I.R., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Unpredicted concurrency between P,P-chelate and P,P-bridge

- coordination modes of 1,5-diR-3,7-di(pyridine-2-yl)-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands in copper(I) complexes // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, – 2018. – Vol. 139. – P. 1–6.
104. Karasik A.A., Strel'nik I.D., Musina E.I., Dayanova I.R., Elistratova J.G., Mustafina A.R., Sinyashin O.G. Luminescent complexes of 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes with coinage metals // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2019. – Vol. 194 (4–6).
105. Yam V.W., Lo K.K. Luminescent polynuclear d10 metal complexes // *Chemical Society Reviews*. – 1999. – Vol. 28 (5). – P. 323–334.
106. Fernández E.J., Laguna A., López-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Montiel M., Olmos M.E., Rodríguez-Castillo M. Photophysical and Theoretical Studies on Luminescent Tetranuclear Coinage Metal Building Blocks // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25 (15). – P. 3639–3646.
107. Koshevoy I.O., Chang Y.-C., Karttunen A.J., Selivanov S.I., Jänis J., Haukka M., Pakkanen T., Tunik S.P., Chou P. Intensely Luminescent Homoleptic Alkynyl Decanuclear Gold(I) Clusters and Their Cationic Octanuclear Phosphine Derivatives // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51 (13). – P. 7392–7403.
108. Crespo O., Gimeno M.C., Laguna A., Lahoz F.J., Larraz C. Unprecedented Luminescent Heteropolynuclear Aggregates with Gold Thiolates as Building Blocks // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50 (19). – P. 9533–9544.
109. Teets T.S., Partyka D. V., Esswein A.J., Updegraff J.B., Zeller M., Hunter A.D., Gray T.G. Luminescent, Three-Coordinate Azadipyrromethene Complexes of d10 Copper, Silver, and Gold // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46 (16). – P. 6218–6220.
110. Carlos Lima J., Rodríguez L. Applications of gold(I) alkynyl systems: a growing field to explore // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40 (11). – P. 5442.
111. Seki T., Sakurada K., Muromoto M., Ito H. Photoinduced single-crystal-to-single-crystal phase transition and photosalient effect of a gold(I) isocyanide complex with shortening of intermolecular aurophilic bonds // *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry, – 2015. – Vol. 6 (2). – P. 1491–1497.
112. Yam V.W.-W., Cheng E.C.-C. Highlights on the recent advances in gold chemistry—a photophysical perspective // *Chemical Society Reviews*. – 2008. –

Vol. 37 (9). – P. 1806.

113. Jobbágy C., Deák A. Stimuli-Responsive Dynamic Gold Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 2014 (27). – P. 4434–4449.
114. Shakirova J.R., Grachova E. V, Melnikov A.S., Gurzhiy V. V, Tunik S.P., Haukka M., Pakkanen T.A., Koshevoy I.O. Toward Luminescence Vapochromism of Tetranuclear Au I–Cu I Clusters // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32 (15). – P. 4061–4069.
115. Hau F.K.W., Lee T.K.M., Cheng E.C.C., Au V.K.M., Yam V.W. Luminescence color switching of supramolecular assemblies of discrete molecular decanuclear gold(I) sulfido complexes // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2014. – Vol. 111 (45). – P. 15900–15905.
116. Koshevoy I.O., Lin C.L., Hsieh C.C., Karttunen A.J., Haukka M., Pakkanen T.A., Chou P.T. Synthesis, characterization and photophysical properties of PPh₂-C₂-(C₆H₄)_n-C₂-PPh₂ based bimetallic Au(I) complexes // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41 (3). – P. 937–945.
117. Koshevoy I.O., Karttunen A.J., Tunik S.P., Haukka M., Selivanov S.I., Melnikov A.S., Serdobintsev P.Y., Khodorkovskiy M.A., Pakkanen T.A. Supramolecular luminescent gold(I)-copper(I) complexes: Self-assembly of the Au_xCu_y clusters inside the [Au₃(diphosphine)₃]³⁺ triangles // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47 (20). – P. 9478–9488.
118. Shamsutdinova N.A., Strel'nik I.D., Musina E.I., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Babaev V.M., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Mustafina A.R., Karasik A.A., Sinyashin O.G. “Host–guest” binding of a luminescent dinuclear Au(I) complex based on cyclic diphosphine with organic substrates as a reason for luminescence tuneability // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 40 (11). – P. 9853–9861.
119. Dayanova I.R., Shamsieva A. V., Strel'nik I.D., Gerasimova T.P., Kolesnikov I.E., Fayzullin R.R., Islamov D.R., Saifina A.F., Musina E.I., Hey-Hawkins E., Karasik A.A. Assembly of Heterometallic AuCu₂I₂ Cores on the Scaffold of NPPN-Bridging Cyclic Bisphosphine // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60 (7). – P. 5402–5411.
120. Tong G.S.M., Kui S.C.F., Chao H.Y., Zhu N., Che C.M. The 3[ndσ*(n+1)pσ]

- emissions of linear silver(I) and gold(I) chains with bridging phosphine ligands // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – Vol. 15 (41). – P. 10777–10789.
121. Ohara H., Kobayashi A., Kato M. Simple manual grinding synthesis of highly luminescent mononuclear Cu(I)-iodide complexes // *Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 43 (8). – P. 1324–1326.
122. Ohara H., Kobayashi A., Kato M. Effects of N-heteroaromatic ligands on highly luminescent mononuclear copper(I)-halide complexes // *Comptes Rendus Chimie. Academie des sciences*, – 2015. – Vol. 18 (7). – P. 766–775.
123. Liang P., Kobayashi A., Hasegawa T., Yoshida M., Kato M. Thermal and Mechanochemical Syntheses of Luminescent Mononuclear Copper(I) Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017 (44). – P. 5134–5142.
124. Starosta R., Komarnicka U.K., Puchalska M. Solid state luminescence of CuI and CuNCS complexes with phenanthrolines and a new tris (aminomethyl) phosphine derived from N-methyl-2-phenylethanamine // *Journal of Luminescence*. – 2014. – Vol. 145. – P. 430–437.
125. Komarnicka U.K., Starosta R., Kyzioł A., Jezowska-Bojczuk M. Copper(I) complexes with phosphine derived from sparfloxacin. Part I - structures, spectroscopic properties and cytotoxicity // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44 (28). – P. 12688–12699.
126. Starosta R., Florek M., Król J., Puchalska M., Kochel A. Copper(I) iodide complexes containing new aliphatic aminophosphine ligands and diimines - Luminescent properties and antibacterial activity // *New Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 34 (7). – P. 1441–1449.
127. Ohara H., Kobayashi A., Kato M. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence // *Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*, – 2014. – Vol. 43 (46). – P. 17317–17323.
128. Ravaro L.P., Mafud A.C., Li Z., Reinheimer E., Simone C.A., Mascarenhas Y.P., Ford P.C., de Camargo A.S.S. New emissive mononuclear copper (I) complex: Structural and photophysical characterization focusing on solvatochromism, rigidochromism and oxygen sensing in mesoporous solid matrix // *Dyes and*

- Pigments. Elsevier Ltd, – 2018. – Vol. 159 (I). – P. 464–470.
129. Zhang W.-J., Zhou Z.-X., Liu L., Zhong X.-X., Asiri A.M., Alamry K.A., Li F.-B., Zhu N.-Y., Wong W.-Y., Qin H.-M. Highly-efficient blue neutral mononuclear copper(I) halide complexes containing bi- and mono-dentate phosphine ligands // *Journal of Luminescence*. Elsevier B.V., – 2018. – Vol. 196 (October 2017). – P. 425–430.
 130. Karasmani F., Tsipis A., Angaridis P., Hatzidimitriou A.G., Aslanidis P. Experimental and spin-orbit coupled TDDFT predictions of photophysical properties of three-coordinate mononuclear and four-coordinate binuclear copper(I) complexes with thioamidines and bulky triarylphosphanes // *Inorganica Chimica Acta*. Elsevier B.V., – 2018. – Vol. 471. – P. 680–690.
 131. Hofbeck T., Monkowius U., Yersin H. Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137 (1). – P. 399–404.
 132. De Angelis F., Fantacci S., Sgamellotti A., Cariati E., Ugo R., Ford P.C. Electronic Transitions Involved in the Absorption Spectrum and Dual Luminescence of Tetranuclear Cubane [Cu₄I₄(pyridine)₄] Cluster: a Density Functional Theory/Time-Dependent Density Functional Theory Investigation // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45 (26). – P. 10576–10584.
 133. Yang K., Li S.L., Zhang F.Q., Zhang X.M. Simultaneous Luminescent Thermochromism, Vapochromism, Solvatochromism, and Mechanochromism in a C₃-Symmetric Cubane [Cu₄I₄P₄] Cluster without Cu-Cu Interaction // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 55 (15). – P. 7323–7325.
 134. Wallesch M., Volz D., Zink D.M., Schepers U., Nieger M., Baumann T., Bräse S. Bright Coppertunities: Multinuclear CuI Complexes with N-P Ligands and Their Applications // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20 (22). – P. 6578–6590.
 135. Vitale M., Ryu C.K., Palke W.E., Ford P.C. Ab initio studies of the copper(I) tetramers Cu₄X₄L₄ (X = I, Br, Cl). Effects of cluster structure and of halide on photophysical properties // *Inorganic Chemistry*. – 1994. – Vol. 33 (3). – P. 561–566.

136. Fu W.F., Gan X., Che C.M., Cao Q.Y., Zhou Z.Y., Nian-Yong Zhu N. Cuprophilic Interactions in Luminescent Copper(I) Clusters with Bridging Bis(dicyclohexylphosphino)methane and Iodide Ligands: Spectroscopic and Structural Investigations // *Chemistry - A European Journal*. – 2004. – Vol. 10 (9). – P. 2228–2236.
137. Zink D.M., Bächle M., Baumann T., Nieger M., Kühn M., Wang C., Klopffer W., Monkowius U., Hofbeck T., Yersin H., Bräse S. Synthesis, Structure, and Characterization of Dinuclear Copper(I) Halide Complexes with P[^]N Ligands Featuring Exciting Photoluminescence Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52 (5). – P. 2292–2305.
138. Strel'nik I.D., Dayanova I.R., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Unpredicted concurrency between P,P-chelate and P,P-bridge coordination modes of 1,5-diR-3,7-di(pyridine-2-yl)-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands in copper(I) complexes // *Polyhedron*. – 2018. – Vol. 139. – P. 1–6.
139. Elistratova J., Faizullin B., Dayanova I., Strel'nik I., Strel'nik A., Gerasimova T., Fayzullin R., Babaev V., Khrizanforov M., Budnikova Y., Musina E., Katsyuba S., Karasik A., Mustafina A., Sinyashin O. Reversible temperature-responsible emission in solutions within 293–333 K produced by dissociative behavior of multinuclear Cu(I) complexes with aminomethylphosphines // *Inorganica Chimica Acta*. – 2019. – Vol. 498. – P. 119125.
140. Strel'nik I.D., Dayanova I.R., Kolesnikov I.E., Fayzullin R.R., Litvinov I.A., Samigullina A.I., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Musina E.I., Karasik A.A. The Assembly of Unique Hexanuclear Copper(I) Complexes with Effective White Luminescence: research-article // *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society, – 2019. – Vol. 58 (2). – P. 1048–1057.
141. Petrovskii S.K., Paderina A. V., Sizova A.A., Baranov A.Y., Artem'ev A.A., Sizov V. V., Grachova E. V. Luminescence behaviour of Au(I)-Cu(I) heterobimetallic coordination polymers based on alkynyl-tris(2-pyridyl)phosphine Au(I) complexes // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2020. – Vol. 49 (38). – P. 13430–13439.
142. Iwamura M., Takeuchi S., Tahara T. Ultrafast Excited-State Dynamics of

- Copper(I) Complexes // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. – Vol. 48 (3). – P. 782–791.
143. Iwamura M., Takeuchi S., Tahara T. Real-Time Observation of the Photoinduced Structural Change of Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) by Femtosecond Fluorescence Spectroscopy: A Realistic Potential Curve of the Jahn–Teller Distortion // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129 (16). – P. 5248–5256.
144. Katayama T., Northey T., Gawelda W., Milne C.J., Vankó G., Lima F.A., Bohinc R., Németh Z., Nozawa S., Sato T., Khakhulin D., Szlachetko J., Togashi T., Owada S., Adachi S., Bressler C., Yabashi M., Penfold T.J. Tracking multiple components of a nuclear wavepacket in photoexcited Cu(I)-phenanthroline complex using ultrafast X-ray spectroscopy // *Nature Communications*. Springer US, – 2019. – Vol. 10 (1). – P. 3606.
145. Garakyaraghi S., Koutnik P., Castellano F.N. Photoinduced structural distortions and singlet–triplet intersystem crossing in Cu(I) MLCT excited states monitored by optically gated fluorescence spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, – 2017. – Vol. 19 (25). – P. 16662–16668.
146. Moudam O., Kaeser A., Delavaux-Nicot B., Duhayon C., Holler M., Accorsi G., Armaroli N., Séguy I., Navarro J., Destruel P., Nierengarten J.-F. Electrophosphorescent homo- and heteroleptic copper(I) complexes prepared from various bis-phosphine ligands // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 3092 (29). – P. 3077–3079.
147. Farinella F., Maini L., Mazzeo P.P., Fattori V., Monti F., Braga D. White luminescence achieved by a multiple thermochromic emission in a hybrid organic–inorganic compound based on 3-picolylamine and copper(I) iodide // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 45 (44). – P. 17939–17947.
148. Cheng G., So G.K.-M., To W.-P., Chen Y., Kwok C.-C., Ma C., Guan X., Chang X., Kwok W.-M., Che C.-M. Luminescent zinc(II) and copper(I) complexes for high-performance solution-processed monochromic and white organic light-emitting devices // *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry, – 2015. – Vol. 6 (8). – P. 4623–4635.

149. Senapati S., Kar Nanda K. Ultrahigh-sensitive optical temperature sensing based on quasi-thermalized green emissions from Er:ZnO // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, – 2017. – Vol. 19 (3). – P. 2346–2352.
150. Hashmi A.S.K., Hengst T., Lothschütz C., Rominger F. New and Easily Accessible Nitrogen Acyclic Gold(I) Carbenes: Structure and Application in the Gold-Catalyzed Phenol Synthesis as well as the Hydration of Alkynes // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2010. – Vol. 352 (8). – P. 1315–1337.

Приложение

Представлены 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны, опубликованные в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC), отмечены заместители у атомов фосфора (P), азота (N), расстояние между атомами фосфора (P-P) и азота (N-N) в Å, углы между НЭП атомов фосфора.

P-P	N-N	P	N	<i>Угол между НЭП PP</i>
3.280	4.397	Ph	Ph(CH)CH₃	52.12
3.211	4.397	Py-2	Bn	46.04
3.220	4.418	Py-2	Ph(CH)CH₃	44.51
3.239	4.425	PyEt	Ph₂CH	42.72
3.128	4.418	Ph	Ph(CH)CH₃	42.32
3.470	4.168	Mes	4-C₆H₄CN	40.09
3.359	4.360	Ph	Bn	39.38
3.365	4.262	Ph	4-OCH₃C₆H₄	38.90
3.599	4.110	Mes	2-Py	32.88
3.675	4.096	Tipp	C₆H₃(COOH)₂	29.46
3.676	4.089	Mes	m-CNC₆H₄	29.12
3.635	4.076	Ph	4-CNC₆H₄	27.24
3,741	4.048	Mes	C₆H₃(COOH)₂	26.62
3.540	4.385	Fc	Ph(CH)CH₃	24.98
3.750	4.000	Ph	2-Py	21.56
3.758	4.025	Ph	4-CNC₆H₄	19.60
3.783	4.014	Ph	Ph	19.22
3.800	4.011	PyEt	Ph	15.90
3.852	3.983	Ph	4-CF₃C₆H₄	12.76
3.942	3.903	Py-2	m-Tol	9.56
4.008	3.860	Py-2	2-Py	6.65
4.092	3.760	Fc	Ph	0.61
4.090	3.794	Bn	Ph	-1.48
4.124	3.781	PyEt	p-Tol	-2.26
4.173	3.725	Py-2	p-Tol	-4.91
4.079	3.481	Ph	p-Tol	-7.72
4.358	3.550	Fc	4-BrC₆H₄	-19.54
4.465	3.365	Ph	Fc	-28.52