

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

На правах рукописи

Титов
Алексей Александрович

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

1.4.4. – физическая химия
1.4.1. – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты:

Карасик Андрей Анатольевич

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, руководитель 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»

Кетков Сергей Юлиевич

доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Конченко Сергей Николаевич

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» декабря 2024 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН (www.ineos.ac.ru).

Автореферат разослан « » 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.161.01 при ИНЭОС РАН, к.х.н.

В.А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Производные пиразола в депротонированной форме при координации с металлами 11 группы выполняют роль мостикового лиганда и противоиона, что открывает широкие возможности для получения нейтральных циклических или полимерных комплексов, а также металл-органических каркасов (MOFs). Металлы 11 группы с пиразолат-анионом образуют циклические соединения состава $[MPz]_n$ ($n = 2-6$), где размер цикла зависит от типа заместителей и атома металла. Наиболее интересными оказались циклические пиразолатные комплексы состава $[MPz]_3$ (ЦПК), которые демонстрируют плоское строение. В твердом состоянии ЦПК образуют бесконечные колонны за счет межмолекулярных металлофильных взаимодействий, что обуславливает их фотолюминесценцию за счет образования эксиплексов. Показано, что положение максимума эмиссии меняется в зависимости от заместителей в пиразолатном лиганде, атома металла, температуры, растворителя и концентрации. Влияние растворителя и концентрации предполагает зависимость эмиссионного поведения от наличия межмолекулярных взаимодействий, но к моменту начала диссертационной работы систематических исследований взаимодействия ЦПК по типу хозяин-гость или взаимодействия с вспомогательными N,P-лигандами практически не проводилось. Системный подход, охватывающий изучение комплексообразования в растворе и твердом состоянии позволяет установить взаимосвязь «состав-структура-свойство». Получение новых комплексов, анализ их строения требуется для определения факторов, оказывающих основное влияние на полезные свойства, что в дальнейшем открывает путь к созданию материалов с контролируемым поведением. Отсюда следует важность и актуальность выбранного направления исследований – изучения комплексообразования циклических пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) по типу «хозяин-гость».

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

достигать практически 100%, поэтому их перспективность не вызывает сомнений.

Цель работы. Определить принципы формирования молекулярных систем и супрамолекулярных агрегатов комплексов меди(I), серебра(I) на основе пиразола с основаниями различной природы. Установить взаимосвязь строения полученных соединений с их физико-химическими, фотофизическими и каталитическими свойствами для выявления закономерности «структура-свойство»

Необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Определить условия комплексообразования, составы комплексов и термодинамические характеристики межмолекулярных комплексов на основе циклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) с донорами электронной плотности различной природы (π -электронная плотность, карбонильная группа, производные пиридина).
2. Синтезировать новые смешаннолигандные комплексы меди(I) и серебра(I) на основе пиразолат-ионов и пиразолов с вспомогательными азот- и фосфорсодержащими лигандами.
3. Установить структуры комплексов в твердом состоянии и определить факторы, влияющие на супрамолекулярную организацию. Провести изучение фотофизических свойств в твердом состоянии и растворах. Выявить связь строения полученных соединений и их свойств.
4. Выявить наиболее перспективные соединения в качестве кандидатов для создания светоиспускающих материалов. Предложить подходы для дизайна и управления функциональными свойствами полученных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

-Синтез концептуально новых смешаннолигандных пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) с N- и P-содержащими соединениями, установление строения, изучение их фотолюминесценции с привлечением квантовохимических расчетов для описания наблюдаемых явлений.

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

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

Научная новизна работы.

Диссертационное исследование является первым примером систематического изучения взаимодействия циклических пиразолатных комплексов (ЦПК) меди(I) и серебра(I) с основаниями различной природы, такими как π -электронные системы, кето-группы, производные пиридина. Определены условия образования, составы, термодинамические характеристики, структуры комплексов и сформулированы основные принципы формирования нековалентных комплексов ЦПК с донорами электронной плотности в растворах и кристаллах. Полученные данные позволили внести вклад в развитие

направления по созданию комплексов с контролируемыми фотофизическими свойствами на основе ЦПК. Установлено, что при комплексообразовании ЦПК с органическими соединениями (производные 1,1'-бифенила, ароматические халконы), которые в свободном состоянии демонстрируют слабую флуоресценцию, возможна активация триплетной эмиссии. В этом случае ЦПК играет роль стабилизирующей матрицы, что позволяет снижать колебательно-вращательную релаксацию и повышать эффективность испускания. На примере взаимодействия с фосфорсодержащими соединениями определены геометрические параметры и донорные свойства лигандов, влияющие на строение получаемых комплексов и их фотофизическое поведение. Впервые для ЦПК металлов 11 группы установлен эффект термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) на примере ряда пиразолатных комплексов меди(I) с производными бис(фосфино)метана. Установлено, что наличие отталкивания заместителей в *o*-положении к атому азота производных 2,2'-бипиридина и 1,10-фенатролина оказывает влияние на внутримолекулярные аргентофильные взаимодействия четырехъядерных пиразолатных комплексов на их основе. В случае укороченных контактов Ag-Ag ($<3 \text{ \AA}$) атомы серебра участвуют в переносе заряда, а значит, вносят непосредственный вклад в перенос энергии при возбуждении и испускании.

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

На примере комплексообразования с пиридин-содержащими халконами впервые показано применение ЦПК Ag(I) для разделения рацемических смесей E-Z изомеров за счет более прочного связывания с одной из форм. Впервые установлена координация ЦПК к C=C двойной связи в растворе.

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

Теоретическая и практическая значимость работы. Представленное исследование востребовано с фундаментальной точки зрения, поскольку систематическое изучение межмолекулярных комплексов на основе трехъядерных пиразолатов металлов 11 группы

позволило установить критерии и принципы их супрамолекулярной организации. Данные суммированы в виде критического обзора и используются для получения и описания новых координационных комплексов на основе $[MPz]_3$ и подходов к изучению их строения и свойств. Продемонстрирована возможность управления природой светоиспускания как за счет межмолекулярных взаимодействий, так и при координации вспомогательных лигандов. С прикладной точки зрения впервые была выявлена каталитическая активность медьсодержащего ЦПК в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения в мягких условиях, что послужило толчком для изучения данного класса соединений в других важных процессах. Фотолюминесценция полученных соединений и ее возможная настройка за счет комплексообразования могут быть использованы в области материаловедения, фотоники и дизайна оптоэлектронных систем. Впервые продемонстрирована термически активированная замедленная флуоресценция, что раскрывает потенциал применения пиразолатных комплексов меди(I) в LED-технологии.

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

Личный вклад автора. Автор лично участвовал в выборе направления исследования, выборе объектов, постановке задач исследования и разработке подходов к их решению, интерпретации, обобщении полученных результатов и формулировке выводов. Все синтетические и методологические работы выполнены либо лично автором, либо в сотрудничестве с коллегами и дипломниками Лаборатории гидридов металлов. Исследования полученных комплексов, спектральные исследования, описанные в

диссертации, выполнены лично автором и в сотрудничестве с коллегами-сотрудниками ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИФХЭ РАН и СПбГУ, ФИАН.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены автором лично на следующих международных и всероссийских конференциях: Открытый конкурсно-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN» (Москва, 2015), «International Conference on Coordination Chemistry» (Брест, Франция, 2016), «European Conference on Organometallic Chemistry» (Амстердам, Нидерланды, 2017) «International Scientific Conference Dedicated to the 85th Anniversary of the Academician R.A. Alieva «Chemistry of Coordination Compounds: Actual Problems of Analytical Chemistry» (Баку, Азербайджан, 2017), Chemistry Conference for Young Scientists «ChemCYS 2018» (Бланкенберге, Бельгия, 2018), Вторые Стручковские чтения (Москва, 2018), «International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry» (Лечче, Италия, 2019), «EuChems Inorganic Chemistry Conference» (Москва, 2019), International Conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019» (Москва, 2019), XXVIII Международная Чугаевская конференции по координационной химии (Туапсе, 2021), «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022), «Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engineering» (Москва, 2022; Новосибирск, 2024), «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022), «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2023), «New Emerging Trends in Chemistry» (Ереван, Армения, 2023), «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2024).

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

Публикации по теме работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 23 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК (21 научная статья и 2 авторских обзора), из которых 18 в журналах первого и второго квартилей.

Гранты и программы. Диссертационное исследование выполнено в Лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 15-03-08017_А, 16-33-01070, 18-33-20060_мол_а_вед) и Российского Научного Фонда (проекты № 17-73-10369, 19-73-20262, 20-73-00301, 22-73-10130).

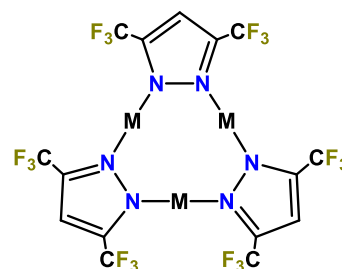
Структура работы. Диссертация состоит из введения, отдельных глав обсуждения результатов с литературным обзором (4 главы), экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (288 ссылок). Материал диссертационной работы изложен на 244 страницах, содержит 27 схем, 118 рисунков и 12 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность профессору Шубиной Е.С. за участие во всех этапах становления моей научной карьеры; д.х.н. Филиппову О.А. за плодотворные обсуждения на различных этапах работы и теоретические исследования; профессорам Эпштейн Л. М. и Белковой Н. В. за научные дискуссии; к.х.н. А. Ф. Смольякову за постоянную помощь и основной вклад в исследование кристаллических структур, д.х.н. Корлюкову А.А. и д.х.н. Долгушину Ф.М. за рентгеноструктурные исследования; профессору Тунику С.П. и к.х.н. Шакировой Ю.Р. (СПбГУ) за исследования фотолюминесценции комплексов и плодотворные дискуссии; к.х.н. Чернядьеву А.Ю. и Аверину А.А. (ИФХЭ РАН) за люминесцентные исследования; д.х.н. Малееву В.И., д.х.н. Ларионову В.А., д.х.н. Годовикову И. А., д.х.н. Д. А. Логинову, д.х.н. Д.В. Муратову и к.х.н. Родионову А.Н. за сотрудничество; сотрудникам Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Автор благодарит весь коллектив Лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН за поддержку и дружественную рабочую атмосферу. Отдельно автор благодарит выпускников Баранову К.Ф., Емашову С.К. и студентов Ольбрых А.П., Яковлева Г.Б., к.х.н. Осипову Е.С., к.х.н. Титову Е.М., к.х.н. Косенко И.Д., Бабахину Г.М. за помощь в выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Дизайн функциональных супрамолекулярных структур на основе трехчленных пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) за счет межмолекулярных нековалентных взаимодействий.

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



1.1 Взаимодействие с сэндвичевыми комплексами Ru(II).

Циклические пиразолатные комплексы (ЦПК) меди(I) и серебра(I) являются кислотами Льюиса и вступают во взаимодействие с основаниями различной природы. Данный класс соединений проявляет значительное сродство к ароматическим системам, а их синтез происходит за счет темплатной сборки на молекулах ароматического растворителя, например, бензола или толуола. В качестве объектов исследования выбраны сэндвичевые комплексы Ru(II) ($[Ru(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^5-C_9H_7)]$ (**2**), $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_9H_7)]$ (**3**) и $[Ru(\eta^5-C_9H_7)_2]$ (**4**), **Схема 1**).

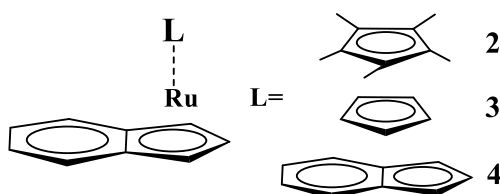
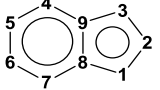


Схема 1. Структурные формулы исследуемых комплексов Ru(II).

Комплексообразование в растворе было изучено с помощью спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C . Добавление макроциклов **1a** и **1b** в раствор соединения **2** в CD_2Cl_2 приводит к незначительному сильнополюльному сдвигу сигналов всех протонов ($\Delta\delta = -0.02 \div -0.10$ м.д.). При 298 К изменения в спектре ЯМР ^{13}C наблюдались только в случае $[AgPz^1]_3$. Понижение

температуры позволяет сместить равновесие в сторону продуктов реакции, поэтому при 200 К наблюдалось увеличение смещения $\Delta\delta$ для **1a** и появление видимых изменений для **1b** (Таблица 1). Сигналы атомов углерода 5, 6, 8, 9 инденильного фрагмента в спектре ЯМР ^{13}C смещаются в сильное поле в присутствии $[\text{MPz}^1]_3$, а сигналы углеродов 1-4 и 7 – в слабое поле.

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

		293 К				200 К				
	2	+ 0.5 экв. $[\text{AgPz}^1]_3$		+ 2 экв. $[\text{AgPz}^1]_3$		2	+ 1 экв. $[\text{CuPz}^1]_3$		+ 1 экв. $[\text{AgPz}^1]_3$	
		4, 7	125.53	125.7	0.17		125.98	0.45	124.85	124.92
5, 6	121.29	121.2	-0.14	121	-0.29	120.36	120.32	-0.04	120.1	-0.26
8, 9	92.57	92.36	-0.21	92.09	-0.48	91.28	91.13	-0.15	90.62	-0.66
5C(Cp*)	82.78	82.95	0.17	83.21	0.43	81.86	82	0.14	82.26	0.4
2	77.26	77.57	0.31	78.01	0.75	76.32	76.52	0.2	77.47	1.15
1, 3	68.7	68.73	0.03	68.81	0.11	67.66	67.89	0.23	67.72	0.06
5Me(Cp*)	11.05	10.98	-0.07	10.89	-0.16	10.51	10.39	-0.12	10.31	-0.2

Аналогичное спектральное поведение наблюдается для сэндвичевых рутениевых комплексов **3** и **4**. При образовании прочных π -комплексов металлов сигналы в спектре ЯМР ^{13}C взаимодействующих углеродов смещаются в сильное поле, что демонстрирует участие атомов 5, 6, 8, 9 в координации с ЦПК. При взаимодействии **1a** с **3** и **4** наблюдалось образование осадка, связанное с образованием агрегатов из чередующихся молекул $[\text{MPz}^1]_3$ и сэндвичевого комплекса за счет координации макроцикла по обоим ароматическим фрагментам комплекса рутения. При кристаллизации соединений **3** и **4** с макроциклами образуются бесконечные колонны из чередующихся молекул кислоты и основания. Основные центры координации макроцикла по инденильному фрагменту в **3a** и **4a** аналогичны наблюдаемым в **2a** (углероды 5, 6, 8, 9) (Рисунок 1). Наличие Me_5C_5 лиганда в **2** препятствует координации по этому центру из-за стерических эффектов метильных групп. В твердом состоянии образуется комплекс, который содержит две молекулы **2** на одну молекулу ЦПК, с координацией только по инденильному фрагменту. Наименьшие расстояния Ag-C наблюдаются для атомов углерода 5, 6, 8, 9 инденильного фрагмента, что аналогично данным, полученным для растворов.

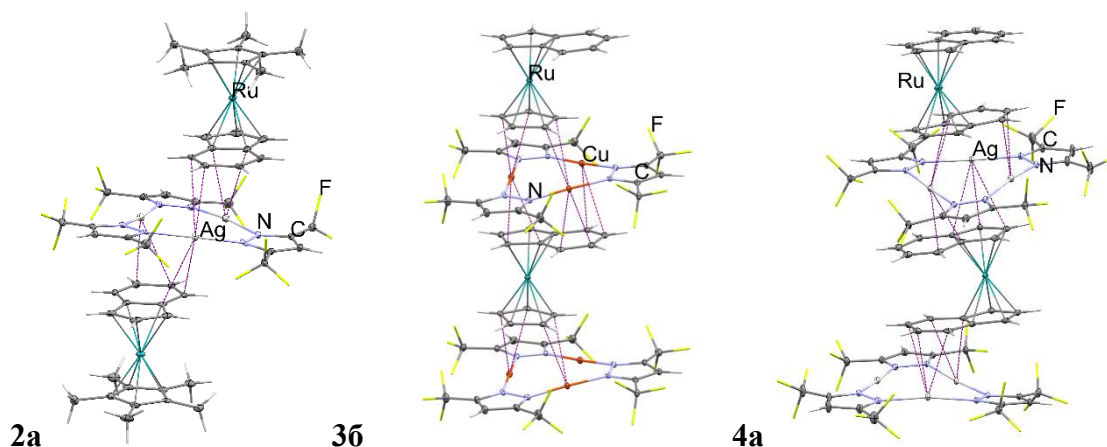
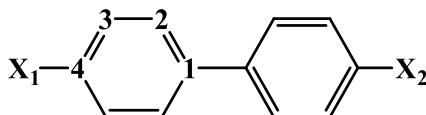


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической упаковки комплексов **2a**, **3b** и **4a**.

В результате проведенного исследования нами впервые с помощью спектральных методов было установлено образование в растворе комплексов трехчленных пиразолатов меди и серебра с соединениями, содержащими ароматическую систему в растворе. Показано, что основные центры координации в растворе и твердом состоянии совпадают.

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

Высокое сродство трехчленных пиразолатов $[MPz^1]_3$ к ароматическим системам позволяет использовать их в качестве платформы для формирования супрамолекулярных аддуктов с производными 1,1'-бифенила (Схема 2). Бифенилы проявляют флуоресценцию в растворе, а в твердом состоянии практически не испускают свет. Управление светоиспусканием недорогих и легкодоступных люминофоров является актуальной задачей.



$X_1=X_2=H$ (**5**); $X_1=X_2=F$ (**6**);

$X_1=X_2=Br$ (**7**); $X_1=X_2=I$ (**8**);

Схема 2. Структурные формулы исследуемых производных 1,1'-бифенила.

При взаимодействии бифенилов **5-6** с ЦПК в растворе и твердом состоянии основными центрами координации являются атомы углерода 1 и 2 (Схема 2). В результате происходит образование комплексов **5a-7a**, которые в кристалле формируют колонны из чередующихся молекул макроцикла и бифенила, что приводит к значительному уплощению ареновых фрагментов (двугранный угол $0.18-15.4^\circ$) (Рисунок 2). Богатый электронами йод в бифениле **8** обуславливает координацию по атому галогена с образованием комплекса **8a**, в котором сохраняется развернутая ориентация С6 фрагментов (двугранный угол 40.5°) (Рисунок 2).

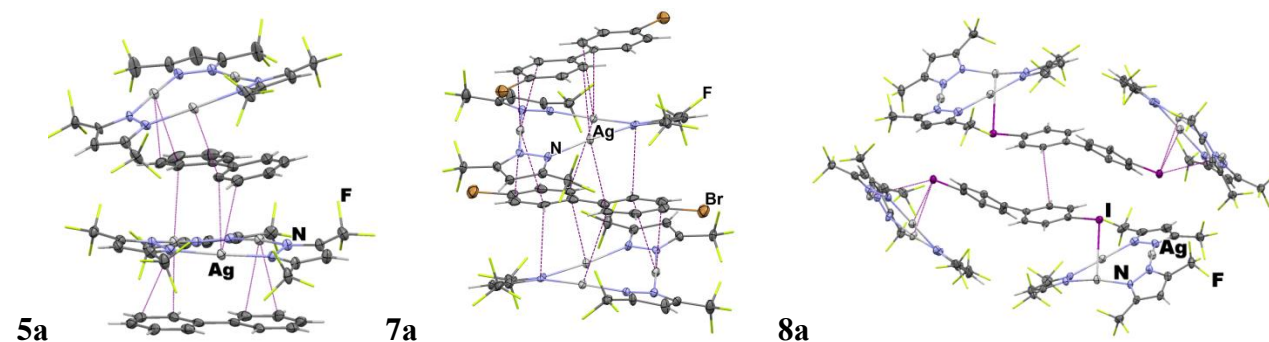


Рисунок 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплексов **5a**, **6a** и **8a**.

Комплексы **5a-7a** в твердом состоянии проявляют эмиссию в зелёной области ($\lambda_{эм} = 470-630$ нм) при возбуждении УФ светом высокой энергии ($\lambda_{возб} > 310$ нм). Наличие структуры у полосы эмиссии свидетельствует о $\pi \rightarrow \pi^*$ лиганд-центрированных переходах (ЛЦ) на бифенильной системе (Рисунок 3). Наблюдаемая эмиссия является фосфоресценцией, о чем свидетельствуют времена жизни в миллисекундном диапазоне и записанные спектры эмиссии с задержкой. (Рисунок 3, Таблица 2).

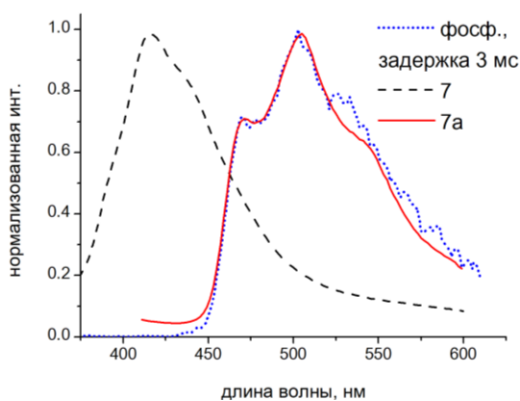


Рисунок 3. Нормализованные спектры эмиссии **7** (прерывистая линия) и комплекса **7a** (сплошная) в твердом состоянии при 298 К, спектр фосфоресценции (пунктирная линия).

Таблица 2. Времена жизни комплексов **5a**, **6a** и **7a** (мкс).

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

Таким образом, в комплексах с бифенильными системами ЦПК выступает в роли стабилизирующей платформы. За счет комплексообразования происходит снижение колебательной релаксации, что приводит к повышению эффективности светоиспускания. За счет эффекта тяжелого атома металла происходит усиление спин-орбитальных взаимодействий, что обуславливает триплетную эмиссию в твердом состоянии

1.3 Взаимодействие с терминальными алкинами.

Терминальные алкины играют важную роль в химии металлов 11 группы. В литературе описано значительное количество смешаннолигандных этинидных кластерных комплексов, проведено изучение их фотофизических свойств. Пиразолатных комплексов меди(I) и серебра(I) с алкинами до наших работ не было описано, поэтому в качестве модельного соединения был выбран фенилацетилен ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$, **9**). При добавлении к раствору **9** в CH_2Cl_2 $[\text{CuPz}^1]_3$ в ИК спектре в области $\nu(\text{CH})$ ацетиленового фрагмента наблюдалось

падение интенсивности исходных полос ($3307, 3294 \text{ см}^{-1}$) и появление новой низкочастотной полосы при 3217 см^{-1} (Рисунок 4). Наличие двух полос в ИК спектре связано с образованием самоассоциатов фенилацетилена. Аналогичные изменения наблюдаются в области валентных колебаний тройной связи $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: уменьшается интенсивность исходной полосы при 2110 см^{-1} и появляется новая низкочастотная полоса при 1910 см^{-1} . Отсутствие сильнополюсных сдвигов соответствующих сигналов ароматических углеродов в спектрах ЯМР ^{13}C свидетельствует об отсутствии координации $[\text{CuPz}^1]_3$ с фенильным заместителем в **9**. Отсутствие образования ацетилидного комплекса меди согласуется с данными спектроскопии ЯМР ^1H - сохраняется интегральная площадь сигнала ацетиленового протона. В случае взаимодействия $[\text{CuPz}^1]_3$ с алифатическим алкином (1-октин, **10**) наблюдаются аналогичные изменения в ИК- и ЯМР спектрах. Спектральные данные подтверждают η^2 -координацию ионов меди только к тройной связи.

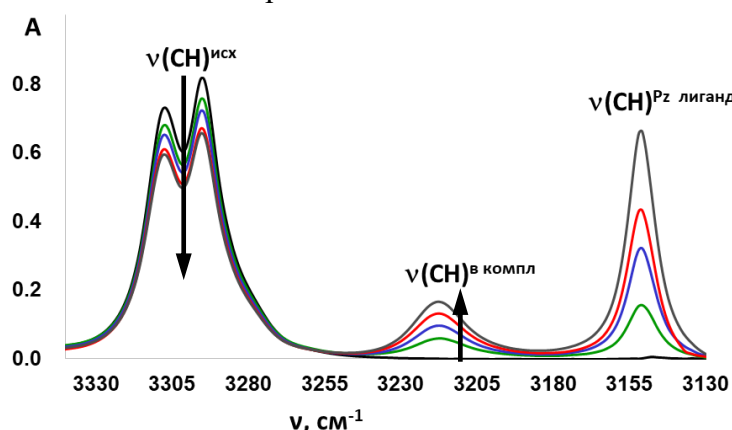


Рисунок 4. ИК спектры **9** ($c = 0,05 \text{ M}$, черный) и **9** в присутствии возрастающего количества $[\text{CuPz}^1]_3$ в CH_2Cl_2 .

В твердом состоянии наблюдается перестройка трехчленного ядра с образованием смешанновалентных комплексов **96** и **106** ($[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pz}^1)_4](\text{RC}\equiv\text{CH})_2$; Рисунок 5). Внешние ионы меди(I) координированы с тройной связью за счет М... π -взаимодействия (связи Cu-C равны 1.941 и 2.011), что согласуется со спектральными данными в растворе.

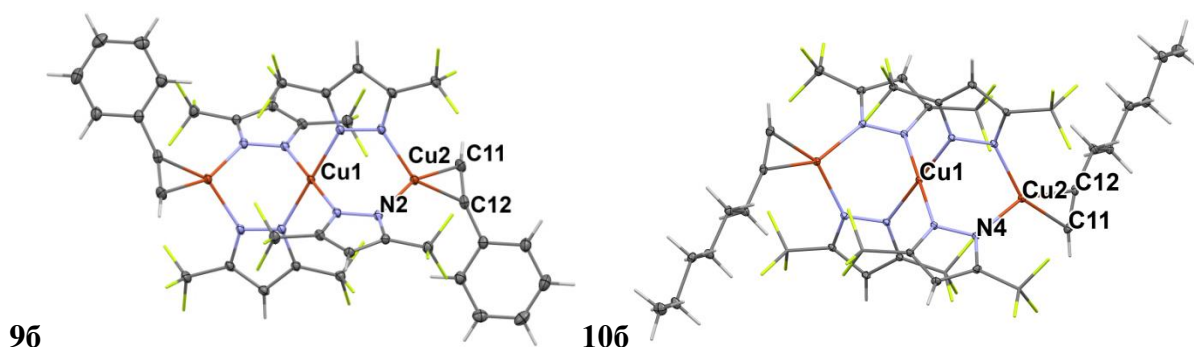


Рисунок 5. Кристаллические структуры комплексов **96** и **106**.

Пиразолатные комплексы **96** и **106** продемонстрировали высокую активность в реакции азид-алкинового циклоприсоединения. По данным спектроскопии ЯМР при добавлении одного эквивалента *o*-фторбензилазида к эквимольной смеси $[\text{CuPz}^1]_3/\mathbf{9}$ или комплексу **9a** в CD_2Cl_2 при комнатной температуре на воздухе наблюдается количественное образование 1,4-замещенного 1,2,3-триазола в течение 20 минут (Схема 3). Клик-реакция между 1-октином или фенилацетиленом и азидом с количественными выходами триазолов

протекает в присутствии 1 мол% $[\text{CuPz}^1]_3$ за три часа. Важно отметить мягкие условия, при которых протекает реакция: не требуется инертная атмосфера, наличие основания или нагрева.

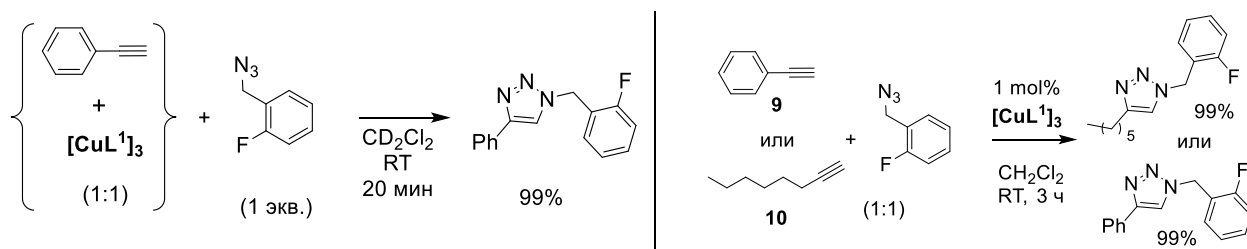


Схема 3. Реакция азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемая $[\text{CuPz}^1]_3$.

При взаимодействии $[\text{AgPz}^1]_3$ с алкинами наблюдаются отличия в спектральном поведении по сравнению с $[\text{CuPz}^1]_3$, что говорит о различном типе координации ЦПК серебра и меди с ацетиленами. Титрование **9** в растворе бензола **1a** сопровождается уменьшением интенсивности исходных полос и появлением новой высокочастотной полосы при 3354 см^{-1} (Рисунок 6). Взаимодействия алифатического ацетилена **10** с $[\text{AgPz}^1]_3$ в растворе не наблюдалось, о чем свидетельствует отсутствие спектральных изменений.

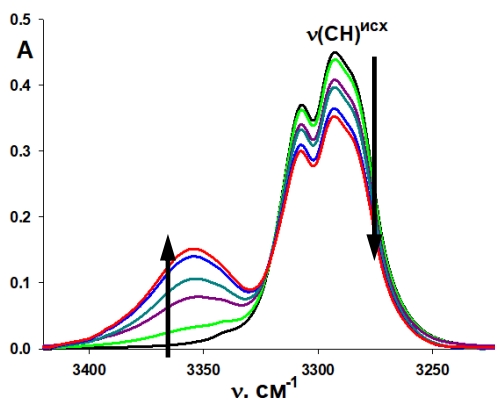


Рисунок 6. ИК спектры **9** ($c = 0,05 \text{ M}$, черный) и **9** в присутствии возрастающего количества $[\text{AgPz}^1]_3$, C_6H_6 .

В отличие от $[\text{CuPz}^1]_3$, в спектре ЯМР ^1H раствора **9** в C_6D_6 при добавлении $[\text{AgPz}^1]_3$ наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигнала ацетиленового протона, а также появление и последующий рост сигнала протона NH группы. Таким образом, при взаимодействии $[\text{AgPz}^1]_3$ с **9** происходит перенос протона от ацетилена к пиразолат-иону, сопровождающийся обменом пиразолатного лиганда на фенилэтинидный с образованием комплекса $[\text{Ag}_3\text{Pz}^1_2(\text{PhC}\equiv\text{C})]$ **9a** (Схема 1, Рисунок 7).

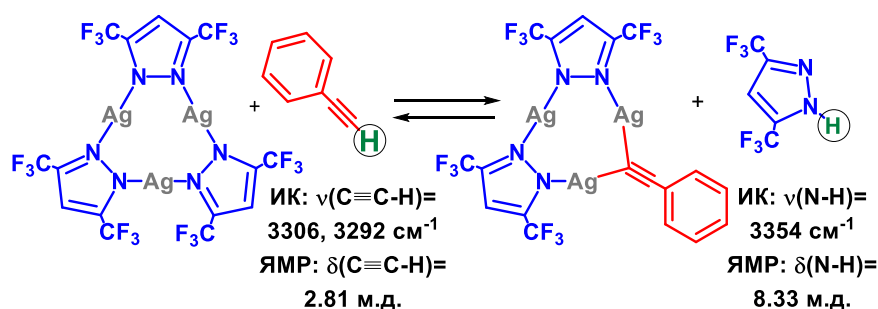


Схема 4. Обратимая реакция $[\text{AgPz}^1]_3$ с **9**, ИК и ЯМР спектральные характеристики.

Комплекс **9a** обладает практически плоской геометрией, что характерно для семейства трехъядерных циклических пиразолатных комплексов металлов 11 группы (Рисунок 7). Фенилэтинидный лиганд координируется только с двумя ионами серебра(I) посредством σ - μ^2 - η^1 координации с близкими длинами связей (расстояния Ag-C составляют 2.088(6) и 2.131(4) Å), что можно обозначить как Ph-C \equiv C-Ag₂. Это первый пример подобного типа связывания серебра с фенилэтинидным лигандом в смешаннолигандных комплексах.

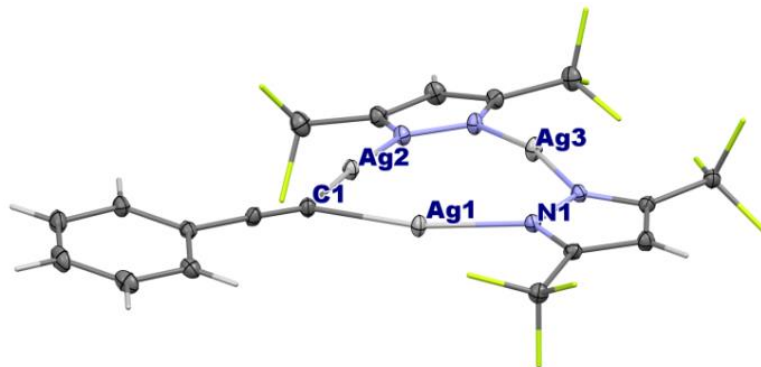


Рисунок 7. Кристаллическая структура комплекса **9a**.

Известно, что пиразолатные комплексы серебра(I) не люминесцируют в твердом состоянии при 298 К. Напротив, комплекс **9a** в твердом состоянии проявляет эмиссию в синей области спектра при облучении УФ светом уже при комнатной температуре (квантовый выход люминесценции равен 1.6%). В спектре эмиссии наблюдается несколько полос при 430, 440 и 460 нм с плечом при 560 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, Рисунок 8А). Наблюдаемая эмиссия является фосфоресценцией, которая описывается двухпараметрической экспоненциальной кривой затухания ($\tau = 0.115$ и 1.33 мс). Интенсивность и положение эмиссии зависит от энергии возбуждения, что свидетельствует о наличии различных каналов эмиссии и возбуждения. При использовании высокоэнергетической длины возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}=300$ нм) наблюдётся рост интенсивности низкоэнергетической полосы. Спектры фосфоресценции с различным временем задержки позволили установить, что интенсивность структурированной высокоэнергетической части снижается по отношению бесструктурному плечу при увеличении времени задержки (Рисунок 8Б). Короткоживущая компонента биэкспоненциальной кривой затухания отнесена к высокоэнергетической части спектра, а бесструктурная широкая полоса характеризуется более длительным временем жизни.

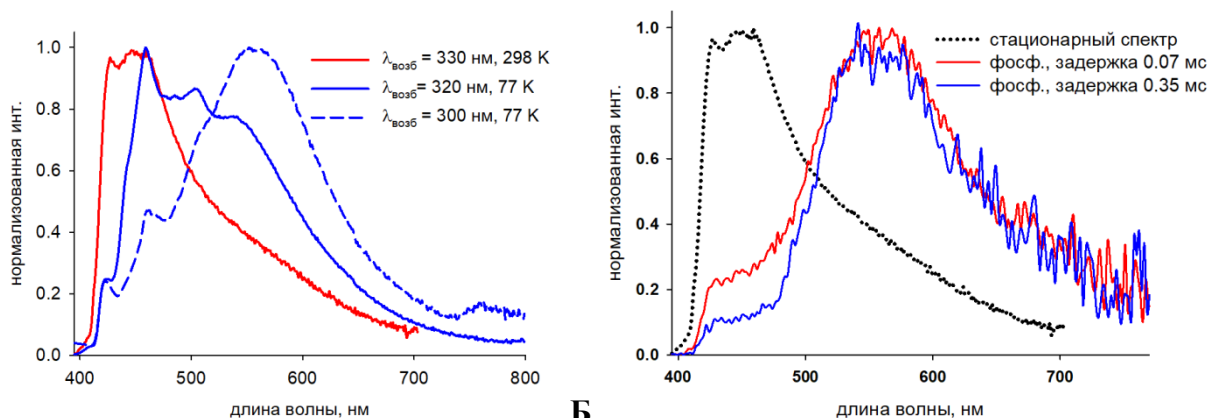


Рисунок 8. Нормализованные спектры эмиссии комплекса **9a** при различных энергиях возбуждения (А); нормализованные спектры эмиссии комплекса **9a**: стационарный спектр (пунктирная линия) и спектры фосфоресценции с различными временами задержки (сплошная линия) (Б).

Высокоэнергетическую часть спектра с колебательной структурой можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам с незначительным вкладом переноса заряда, а бесструктурную полосу — к переходам с переносом заряд метал-лиганд или (метал+лиганд)-лиганд (${}^3\text{MLPZ}$ или ${}^3(\text{M+L})\text{LPZ}$). Расчеты DFT показывают возможность существования двух изомеров полученного комплекса (Схема 5). Первый из них соответствует кристаллической структуре **9a** с $\mu^2\text{-}\eta^1$ σ -координацией двух атомов серебра с одним атомом углерода тройной связи. Второй - изомер **9a'**, в котором представлена наиболее распространенная $\eta^1\text{-}\eta^2$ координация $\text{C}\equiv\text{C}$ к двум атомам серебра, лежащий по энергии выше, чем **9a**, всего на 1.9 ккал/моль и не характеризующийся значимым барьером изомеризации.

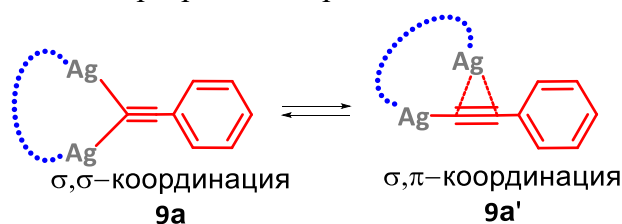


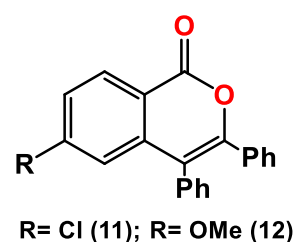
Схема 5. Схематическое изображение изомеризации **9a** и **9a'**.

Экспериментальная энергия возбуждения в спектре эмиссии на два порядка превышает энергетическую разность изомеров (330 нм или 85 ккал/моль), поэтому при облучении УФ светом в твердом состоянии возможна изомеризация. TD-DFT расчеты обоих изомеров демонстрируют, что высокоэнергетическая часть с короткими временами жизни соответствует испусканию **9a** ($\lambda_{\text{эм}}^{\text{макс}}=460$ нм, $\tau = 0.115$ мс), а **9b'** соответствует низкоэнергетической бесструктурной полосе с более длительными временами жизни ($\lambda_{\text{эм}}^{\text{макс}}=560$ нм, $\tau = 1.33$ мс).

Таким образом, на примере взаимодействия $[\text{MPz}^1]_3$ с терминальными алкинами продемонстрирована роль металла на комплексообразование. Полученные комплексы имеют высокий синтетический потенциал как с точки зрения каталитических процессов, так и для получения новых светоиспускающих комплексов.

1.4 Межмолекулярные комплексы $[\text{AgPz}^1]_3$ с производными изокумарина.

Циклические пиразолаты металлов 11 группы проявляют высокое сродство к кето-группам. В качестве объектов исследования были выбраны производные изокумарина, содержащие донорные и акцепторные заместители (6-хлор-3,4-дифенил-1H-изокумарин (**11**), 6-метокси-3,4-дифенил-1H-изокумарин (**12**)). Соединения **11** и **12** содержат два потенциальных центра координации: сопряженную ароматическую систему и CO группу.



В ИК спектре растворов ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (v/v = 9/1) исходных изокумаринов наблюдаются характеристичные полосы валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{CO})$ при 1739 и 1734 cm^{-1} , соответственно (Рисунок 9). При добавлении $[\text{AgPz}^1]_3$ наблюдается падение интенсивности этих полос и появление новых низкочастотных полос в области 1684 cm^{-1} (для **10**) и 1675 cm^{-1} (для **11**), что свидетельствует о координации ЦПК по кето-группе. Положение равновесия зависит от температуры и смещается при охлаждении в сторону комплексов **11a**, **12a** (Рисунок 10) Установлено, что в растворе при мольных соотношениях

от 9:1 до 1:9 образуется только один тип комплексов, содержащих одну молекулу макроцикла на одну молекулу изокумарина - $\{11 \cdot [AgPz^1]_3\}$ (**11a**) и $\{12 \cdot [AgPz^1]_3\}$ (**12a**).

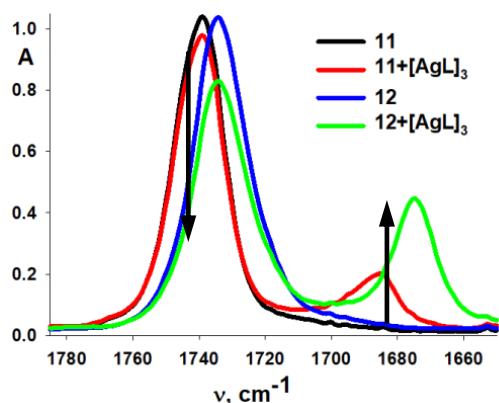


Рисунок 9. ИК-спектры в области $\nu(CO)$ изокумаринов **11** (черный) и **12** (синий) ($c = 0.004 M$) и в присутствии $[AgPz^1]_3$ ($C = 0.008M$, красный и зеленый) в смеси CCl_4/CH_2Cl_2 (9/1) при 297K.

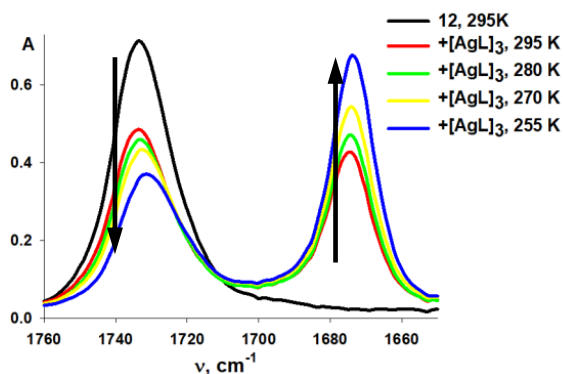


Рисунок 10. ИК-спектры в области $\nu(CO)$ **12** (черный) ($C = 0,003 M$, 295 K) и в присутствии $[AgPz^1]_3$ ($C = 0.006 M$) красный) в смеси CCl_4/CH_2Cl_2 (9/1) при различных температурах: 295 K (красный), 280 K (зеленый), 270 K (желтый) и 255 K (синий).

В твердом состоянии центр координации - карбонильная группа сохраняется. Расстояния $Ag \dots O$ находятся в диапазоне 2.693-3.458 Å и 2.664-3.063 Å для **11a** и **12a**, соответственно (Рисунок 11). Комплекс **11a** образует колонну типа $\{AB\}_\infty$ из чередующихся молекул ЦПК и изокумарина за счет межмолекулярных взаимодействий между атомами серебра и фенильными заместителями соседнего изокумарина $Ag-\pi^{Ph}$ (3.16 – 3.38 Å, Рисунок 11A). Напротив, **11a** формирует димеры типа $\{ABBA\}_\infty$ за счет $\pi-\pi$ -взаимодействий и $CH^{Ph} \dots O^{OMe}$ (2.643 Å, $\angle CHO = 154.9^\circ$) водородных связей между соседними молекулами изокумарина **12** (Рисунок 11). Контакты $Ag-\pi^{Ph}$ в данном случае отсутствуют.

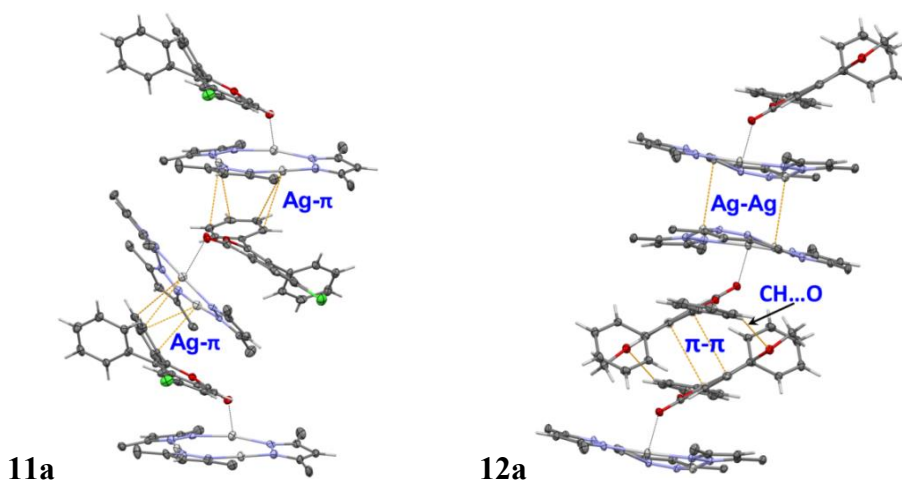


Рисунок 11. Фрагмент кристаллической упаковки **11a** и **12a** по данным РСА.

Комплексы **11a** и **12a** демонстрируют различное люминесцентное поведение, что связано со структурой комплексов в твердом состоянии (Рисунок 12). При сохранении стэкинг-взаимодействий в **12a** положение максимума эмиссии ($\lambda_{max}=404$ нм) практически не отличается от свободного **12** ($\lambda_{max}=410$ нм). Напротив, максимум эмиссии **11a** ($\lambda_{max}=425$ нм) значительно смещен в высокоэнергетическую область по сравнению со свободным **11** ($\lambda_{max}=462$ нм). Спектры фосфоресценции **11a** ($\tau = 0.5, 3.9$ мс) и **12a** ($\tau = 0.5, 7.7$

мс) при 77 К демонстрируют малоинтенсивные полосы при 640 и 620 нм, соответственно. Координация карбонильной группы изокумаринов **11** и **12** к ЦПК приводит к возникновению эффекта тяжелых атомов (увеличение спин-орбитальных взаимодействий) и способствует проявлению фосфоресценции.

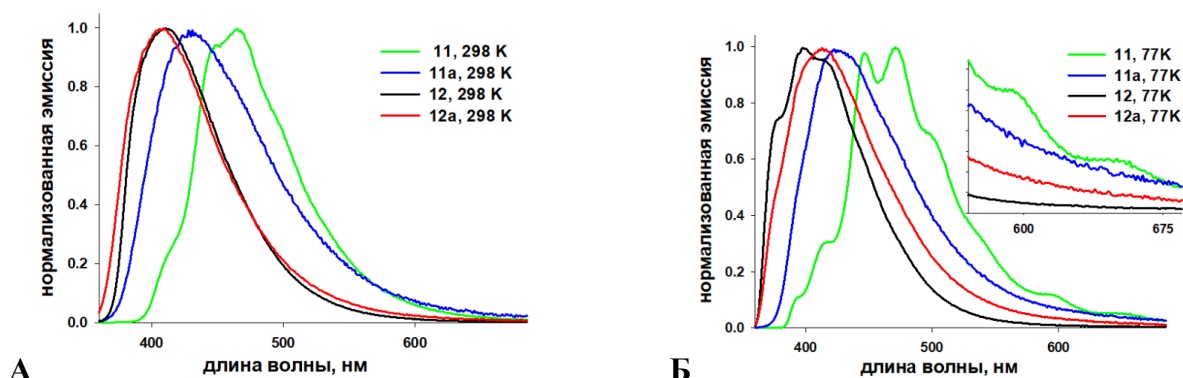
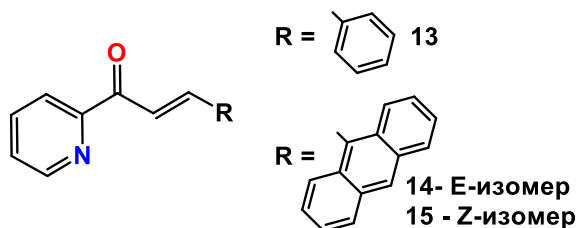


Рисунок 12. Нормализованные спектры эмиссии **11**, **12**, **11a** и **12a** при 289 К (А) и 77 К (Б) в твердом состоянии.

Таким образом, при сохранении димеров исходных изокумаринов в комплексах с ЦПК эмиссия органического люминофора практически не меняется. Разрушение димеров с образованием колонны из чередующихся молекул приводит к смещению максимума эмиссии. Продемонстрировано, что нековалентные взаимодействия с металлоцентрами ЦПК позволяют активировать/увеличивать спин-орбитальные взаимодействия, что позволяет получать фосфоресцирующие комплексы и материалы на их основе.

1.5 Межмолекулярные комплексы $[AgPz^1]_3$ с пиридинсодержащими халконами.

Для комплексов ЦПК серебра(I) с пиридинсодержащими халконами **13-15** продемонстрировано влияние межмолекулярных взаимодействий на фотофизическое поведение органических люминофоров. Для 3-(антрацен-9-ил)-1-(пиридин-2-ил)проп-2-ен-1-она возможна E-Z изомерия при действии светом (соединения **14** и **15**, соответственно).



По данным ЯМР 1H , ^{13}C и ИК спектроскопии в растворе для всех халконов основным центром координации с $[AgPz^1]_3$ является карбонильная группа, а состав комплекса 1:1. Так же наблюдается координация двойной связи **13** и **14** к $[AgPz^1]_3$. Интересно, что из смеси изомеров **14** и **15**, полученной при фотоизомеризации, в первую очередь кристаллизуется комплекс с Z-формой, в котором наблюдается хелатирование одного атома серебра пиридиновым фрагментом и кето-группой (Рисунок 13). Комплекс **14a** с E-изомером **14** выделен только в темноте, чтобы исключить возможность перехода в Z-изомер. **13a** и **14a** имеют близкое строение, в структуре наблюдается уплощение лиганда и координация с участием всех фрагментов халкона с π -плотностью (Рисунок 13).

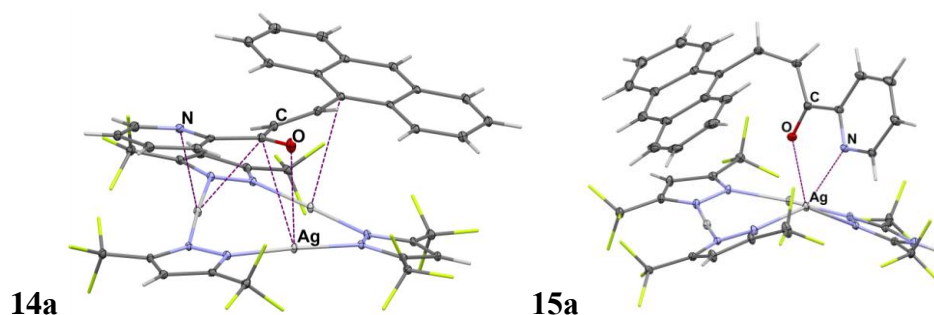


Рисунок 13. Кристаллические структуры **14a** и **15a**.

В твердом состоянии при 298 К в спектрах эмиссии халконов **14**, **15** и комплексов **14a**, **15a** наблюдаются бесструктурные полосы с максимумом около 560 нм, что типично для фосфоресценции переноса заряда с антраценильного заместителя на пиридиновый фрагмент (перенос заряда лиганд-лиганд, ЛЛПЗ, Рисунок 14А). Понижение температуры влияет в основном на форму спектра. Напротив, халкон **13** практически не испускает свет в твердом состоянии, в синей области спектра наблюдается малоинтенсивная полоса. Комплекс **13a** демонстрирует структурированную полосу в красной области ($\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм) (Рисунок 14Б). Наблюдаемая эмиссия является фосфоресценцией, обусловленной наличием спин-орбитальных взаимодействий за счет влияния серебра(I).

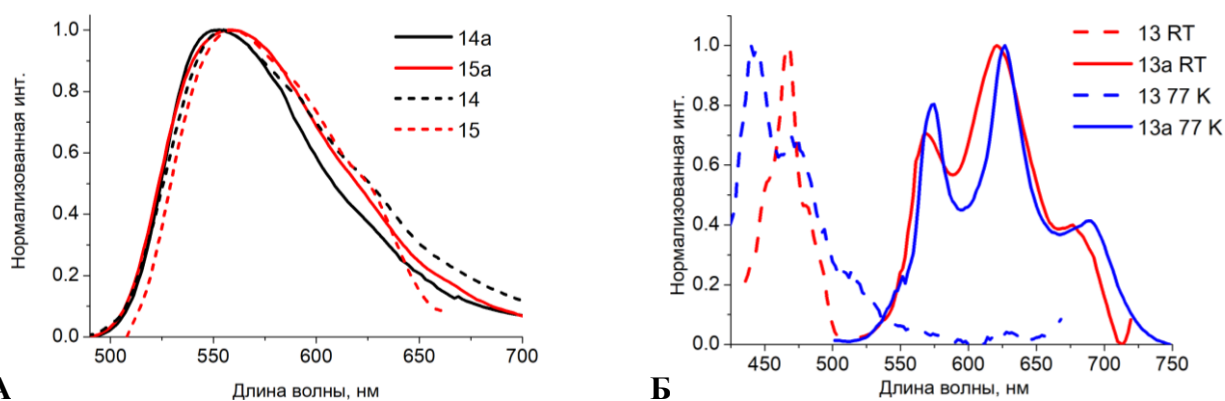


Рисунок 14. Нормализованные спектры эмиссии ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) **13-15** и их комплексов **13a-15a** в твердом состоянии.

Таким образом, межмолекулярные π - π /M- π -взаимодействия играют ключевую роль в образовании комплексов пиридинсодержащих халконов с ЦПК серебра(I) в растворе и твердом состоянии, несмотря на наличие более основных пиридиновых фрагментов и карбонильных групп. Образование комплекса фенилсодержащего халкона с ЦПК позволяет активировать фосфоресценцию и значительно повысить интенсивность испускания.

По результатам этой главы можно сделать ряд выводов:

1. При образовании межмолекулярных комплексов циклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) (ЦПК) с основаниями различной природы центры координации в растворе и твердом состоянии остаются одинаковыми. Супрамолекулярная упаковка возникает за счет стремления макроцикла заполнить координационную сферу с обеих сторон своей плоскости, что приводит к образованию бесконечных колонн.
2. Показана возможность активации триплетной эмиссии органических люминофоров в твердом состоянии на примере производных 1,1'-бифенилов и карбонильных соединений (изокумарины, халконы) при образовании агрегатов с ЦПК серебра(I).

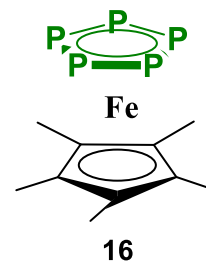
3. Установлено влияние металла на характер взаимодействия с терминальными алкинами. Ионы меди(I) в ЦПК координируются по η^2 -типу к тройной связи, что приводит к ее активации в реакции азид-алкинового циклоприсоединения. В отличие от этого ионы серебра(I) приводят к образованию металл-этинидных комплексов.

Глава 2. Функциональные комплексы на основе пиразолов серебра(I) и меди(I) с N-, P-содержащими лигандами.

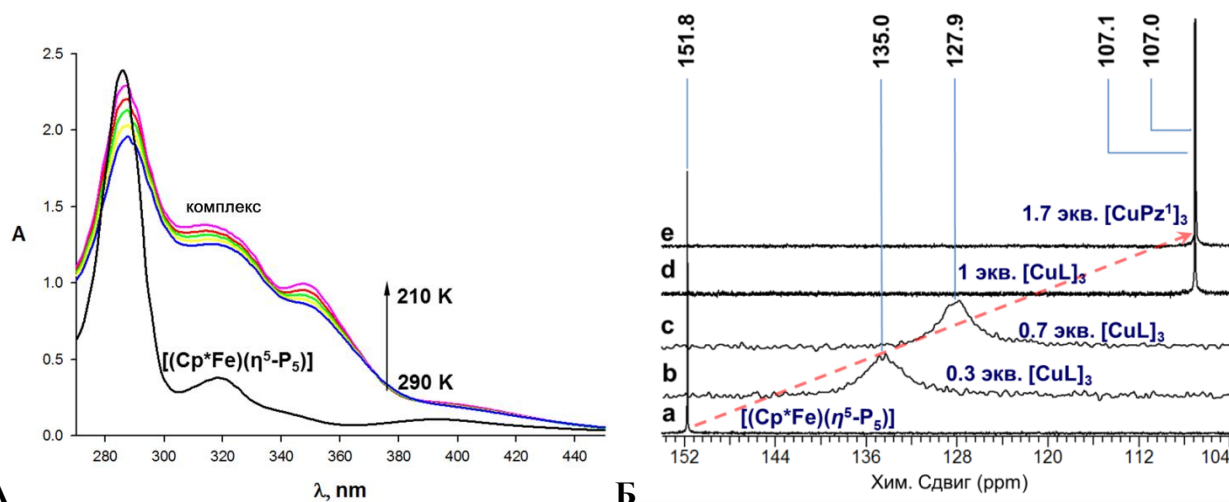
В данной главе представлены результаты по синтезу новых комплексов пиразолов меди и серебра с N-, P-содержащими соединениями.

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

В отличие от углеродсодержащих ароматических систем гетероциклические аналоги имеют неподелённые электронные пары, которые могут выступать альтернативным центром координации с ионами металла. Одним из примеров подобного типа соединений являются производные пентафосфоферроценов $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($\text{Cp}^R = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{H}_4(t\text{-Bu}), \text{C}_5\text{H}_3(t\text{-Bu})_2 \text{ и } \text{C}_5\text{H}_2(t\text{-Bu})_3$). В литературе представлено значительное число их олигомерных и полимерных комплексов с солями



меди(I) и серебра(I). В качестве объекта исследований выбрано производное пентафосфоферроцена с пентаметилциклопентадиеновым лигандом $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**16**). На основании УФ-вид и ЯМР ^{31}P спектральных данных установлено, что при эквимольном соотношении наблюдается полное, но обратимое связывание **16** с $[\text{CuPz}^1]_3$ в комплекс. Сигнал свободного $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ в растворе CD_2Cl_2 в спектре ЯМР ^{31}P наблюдается при 151.8 м.д. При добавлении одного эквивалента $[\text{CuPz}^1]_3$ в спектре зафиксирован только один сигнал при 107.0 м.д. (Рисунок 15Б d). Увеличение количества макроцикла не приводит к значимым спектральным изменениям (Рисунок 15Б e). В недостатке $[\text{CuPz}^1]_3$ (0.3, 0.7 эквивалентов, Рисунок 15Б b, c) наблюдаются уширенные сигналы, положение которых можно связать с соотношением реагентов по формуле $\delta = 151.76 \cdot (1-n) + 107.09 \cdot n$, где n – мольное соотношение $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]/[\text{CuPz}^1]_3$.



А **Б**
Рисунок 15. УФ-вид. спектры **16** и в присутствии эквимольного количества $[CuPz^1]_3$ (290-210 K), гексан(А). Спектры ЯМР ^{31}P **16** (а) и в присутствии $[CuPz^1]_3$ (b – 0.3; c – 0.7; d – 1; e – 1.7 экв.). CD_2Cl_2 , $T = 297K$ (Б).

Уширенный сигнал в спектре ЯМР ^{31}P в недостатке ЦПК демонстрирует наличие динамического поведения, а именно обмен $[(Cr^*Fe)(\eta^5-P_5)]$ лигандами (Схема 6). Температура коалесценции данного процесса равна 275 K. Свободная энергия Гиббса, соответствующая данному процессу, $\Delta G^{275} = 11$ ккал/моль, численно соответствует константе образования комплекса $K_{обp}^{275} = 6 \cdot 10^8$ л/моль, что говорит о практически полном связывании в комплекс.

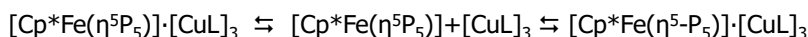
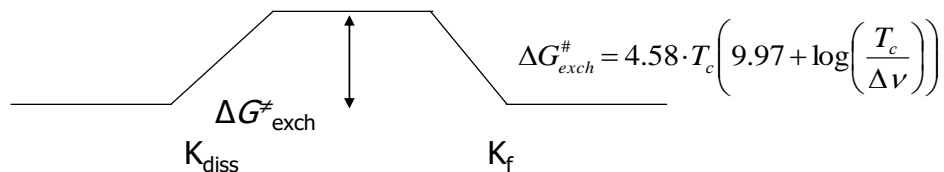


Схема 6. Обменный процесс для свободного и связанного $[Cr^*Fe(\eta^5-P_5)]$ в комплексе с ЦПК.

В кристалле комплекса **166** наблюдается координация двух атомов меди с четырьмя атомами фосфора по $\eta^2: \eta^2$ типу, что приводит к искажению плоскости макроцикла на 89° по линии координированных металлов. Это первый пример подобного типа координации ионов меди к пентафосфолильному лиганду (Рисунок 16А). Анализ энергий взаимодействия в рамках метода естественных орбиталей для химической валентности (EDA-NOCV) показал, что в комплексе наблюдается как прямое донирование с атомов фосфора на металл (Рисунок 16Б), так и обратное донирование с ионов меди на P_5 лиганд (Рисунок 16В). Это связано с искажением плоскости макроцикла, что делает стерически доступными два типа орбиталей.

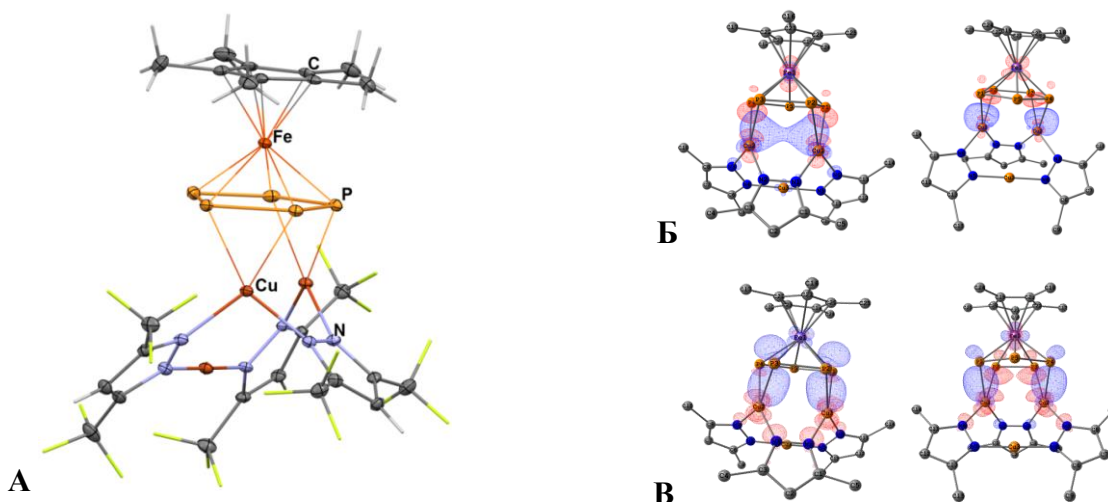


Рисунок 16. Кристаллическая структура комплекса **16b** (A); Отображение NOCV каналов деформационной электронной плотности $\Delta\rho(r)$ при образовании комплекса **16b** как изоповерхность при 0.002 а.е.: электронная плотность увеличивается в синих областях и уменьшается в красных (B, B).

Таким образом, описан новый тип координации пентафосфолильного лиганда с циклическим пиразолатом меди – $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2, \eta^2\text{-P}_5)[\text{CuPz}^1]_3]$. Изгиб ЦПК приводит к высокоэнергетическим орбитальным взаимодействиям, которые невозможны при плоской геометрии свободного $[\text{CuPz}^1]_3$, что позволяет ЦПК играть роль донора электронной плотности. В результате, в комплексе атомы меди являются одновременно кислотой и основанием Льюиса, а пентафосфолильный лиганд выступает в роли не только донора, но и акцептора электронной плотности.

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

Выше показано, что взаимодействие фосфорсодержащего лиганда с двумя металлами в ЦПК приводит к значительной стабилизации всего комплекса. Производные бис(фосфино)метана координируются к ионам меди(I) и серебра(I) только в виде мостика, поэтому данный класс лигандов при образовании комплексов с ЦПК способен вести себя аналогично пентафосфоферроцену. Получен набор комплексов ЦПК Cu(I) и Ag(I) с производными бис(фосфино)метанов **17-19**. В комплексах **17a-г**, **18a-г**, **19a-б** атомы фосфора координируются с двумя атомами металла пиразолатного макроцикла (Схема 7).

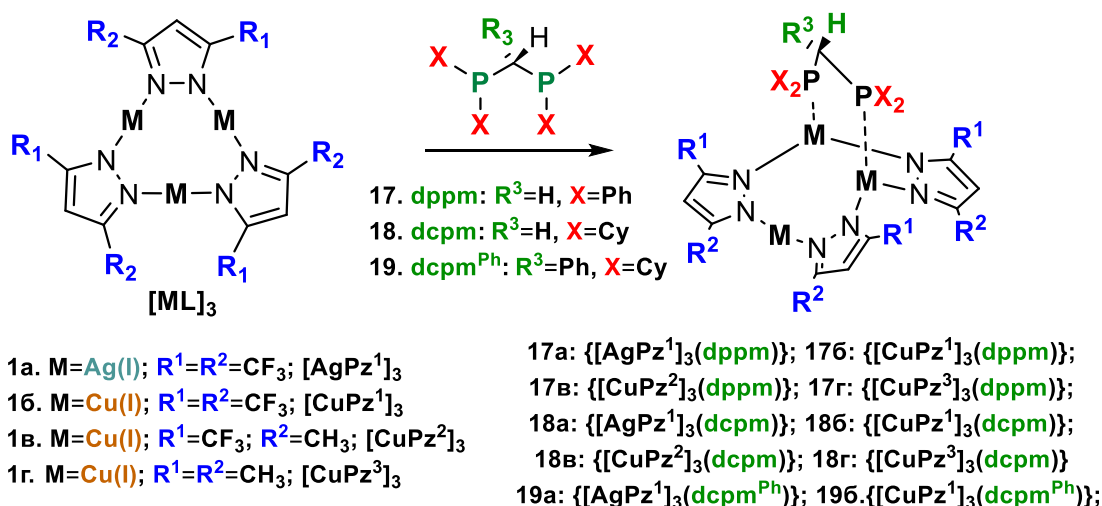


Схема 7. Структурные формулы $[MPz^n]_3$ (1a-1г), бис(фосфино)метанов (17-19) и их комплексов 17a-г, 18a-г и 19a-б.

В твердом состоянии все комплексы имеют близкое строение, наблюдается изгиб плоскости макроцикла по линии двух координированных с фосфором металлов, аналогично установленному в комплексе **16б** с P_5 лигандом. Структуры комплексов **17a**, **17в**, **18б** и **19a** представлены на Рисунок 17.

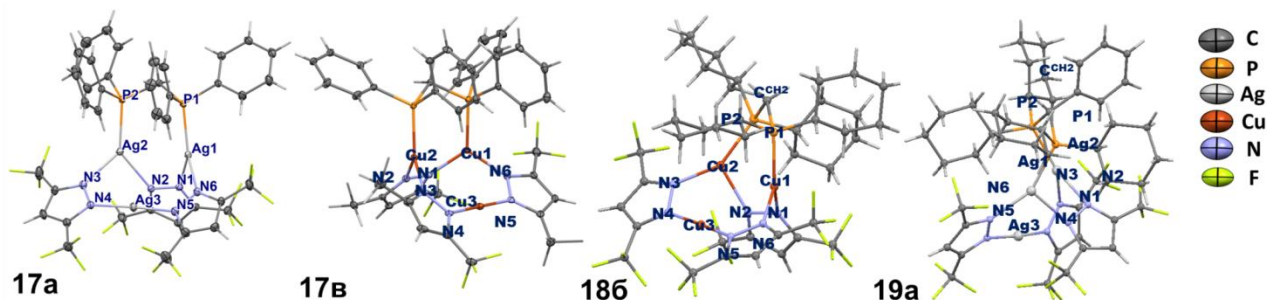


Рисунок 17. Кристаллические структуры комплексов 17a, 17в, 18б, 19a.

Наблюдается зависимость формы спектров ЯМР 1H и $^{31}P\{^1H\}$ комплексов с бис(дифенилфосфино)метаном (**17a**, **17б**) от температуры, что свидетельствует о динамическом равновесии в растворе. При 195 К все процессы заторможены и строение комплекса аналогично твердому состоянию, в спектре ЯМР 1H наблюдаются два синглета при 6.96 и 6.92 м.д., соответствующие двум CH^Pz группам, с соотношением интегральных площадей 2:1. Два протона CH_2 группы бис(дифенилфосфино)метана неэквивалентны, в спектре ЯМР 1H с развязкой от ^{31}P ($^1H\{^{31}P\}$) наблюдается типичный для АВ системы набор сигналов (3.41 и 3.14 м.д., $^2J(^1H^1H) = 13.8$ Гц) (Рисунок 18а). В спектре ЯМР 1H без развязки от ^{31}P (Рисунок 18б) наблюдается дублет мультиплетов из-за наличия расщепления $^2J(^1H^{31}P)$. При повышении температуры скорость динамического процесса становится выше. Ядра ^{107}Ag и ^{109}Ag являются магнитными и существуют практически в соотношении 1:1, поэтому в спектрах наблюдается расщепление и на этом типе ядер. Поэтому экспериментальный спектр $^{31}P\{^1H\}$ можно рассматривать как суперпозицию трех статических спектров AA'XX', AA'XY, AA'YY' (A = ^{31}P , X = ^{107}Ag , Y = ^{109}Ag) со всеми возможными комбинациями изотопов серебра. Моделированный спектр при 198 К (Рисунок 19) согласуется с экспериментальным, что указывает на правильный выбор структурной модели. Повышение температуры

приводит к постепенной трансформации дублета мультиплетов при 198 К в кватрет при 298 К как высокотемпературного предельного спектра для исследуемого динамического процесса.

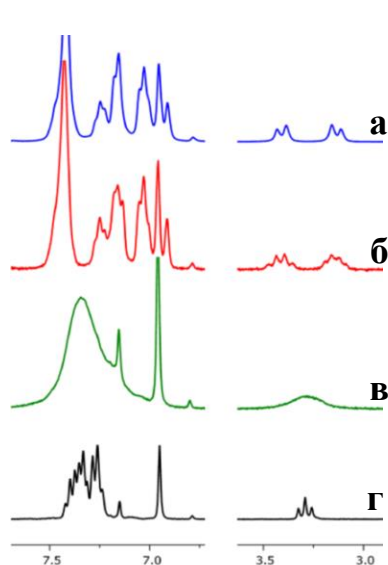


Рисунок 18. Спектры ЯМР $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ (а) и ^1H (б-г) комплекса **17a** при различных температурах: 195 К (а, б), 253 К (в), 293 К (г), CD_2Cl_2 .

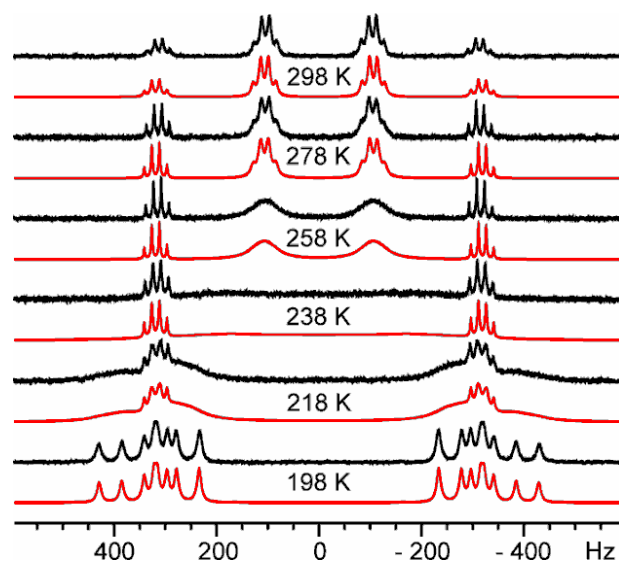


Рисунок 19. Спектры ЯМР $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ **17a** при различных температурах ($T = 198, 218, 238, 258, 278$ и 298 К), толуол- d_8 (черный). Симулированные спектры - красный.

Спектральное поведение свидетельствует о перемещении лиганда по трем ионам металла. При этом после каждого «шага» происходит остановка на определенном ребре треугольника, сопровождающаяся перегибом макроцикла (Схема 8). При низкой температуре скорость изомеризации ниже характеристического времени метода ЯМР, что подтверждено DFT расчетами, поэтому наблюдаемая спектральная картина соответствует структуре твердого состояния. Наличие донорных циклогексильных заместителей приводит к образованию более прочных комплексов, поэтому подобный динамический обмен в комплексах **18a-г**, **19a-б** происходит значительно медленнее.

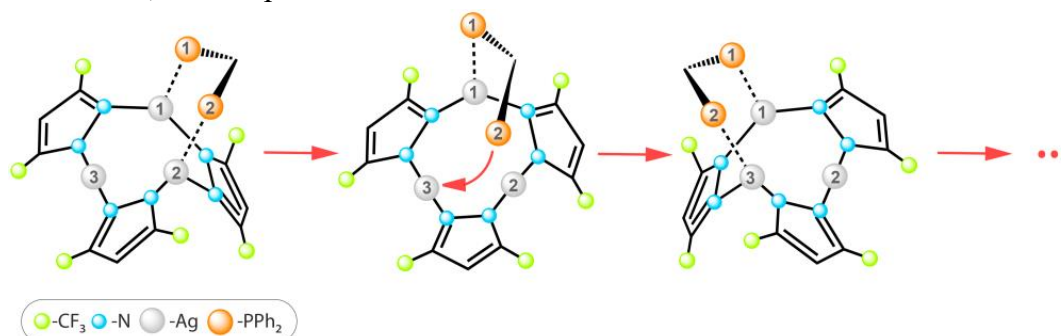


Схема 8. Динамическое поведение *drprt* лиганда в комплексе **17a**.

Медьсодержащие комплексы проявляют зеленую эмиссию в растворе и твердом состоянии. Положение максимума испускания и возбуждения практически не зависит от агрегатного состояния. Понижение температуры приводит к батохромному сдвигу максимума эмиссии для всех комплексов Cu(I) (Рисунок 20). Наблюдаемое спектральное поведение типично для термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ).

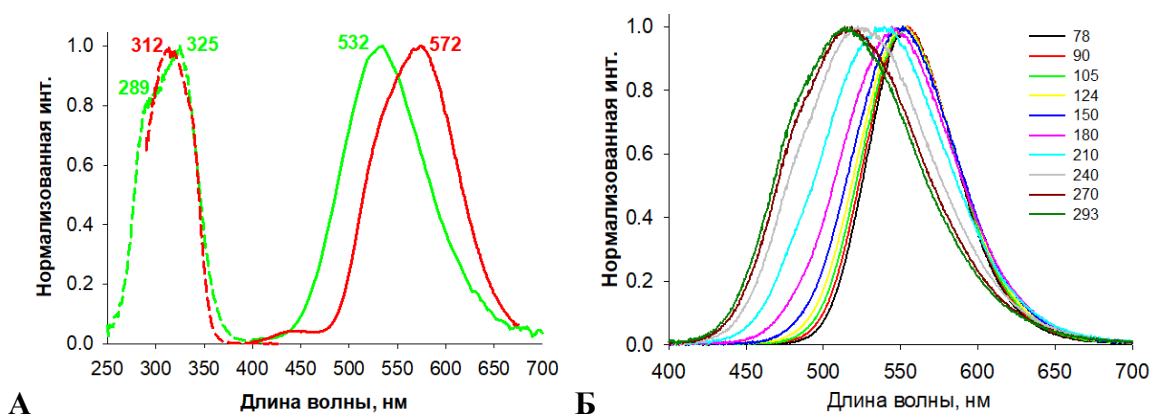
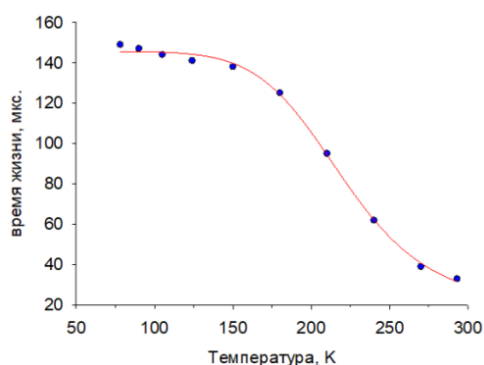


Рисунок 20. Нормализованные спектры эмиссии (сплошная линия) и возбуждения (прерывистая линия) комплекса **17б** в растворе дихлорэтана при 298 К (зеленый) и 77 К (красный) (А); нормализованные спектры эмиссии комплекса **17б** в твердом состоянии в диапазоне температур 77 - 293 К (Б).

Времена жизни люминесценции всех комплексов лежат в диапазоне 10-46 мкс (298 К) и 116-215 мкс (77 К), а график зависимости времени жизни от температуры описывается кривой S-типа (Рисунок 21). Уравнение **I** позволяет описать экспериментальные данные и рассчитать основные параметры синглетных и триплетных возбужденных состояний, а именно $\tau(T_1) = 144 \pm 2$ мкс, $\tau(S_1) = 0.06 \pm 0.02$ мкс и $\Delta E_{ST} = 1080 \pm 60$ см⁻¹, что подтверждает наличие термически активированной замедленной флуоресценции.



$$\tau(obs) = \frac{1 + \frac{1}{3} \exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T})}{\frac{1}{\tau(T_1)} + \frac{1}{3\tau(S_1)} \exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T})} \quad (I)$$

Рисунок 21. Графическая зависимость времени жизни **17б** от температуры, описанная сплошной линией с использованием уравнения **I**.

При 298 К эмиссия осуществляется из синглетного состояния ¹МЛПЗ, которое демонстрирует высокое время жизни (замедленная флуоресценция) за счет обратного межсистемного перехода (RISC) из триплетного в синглетное состояние. При 77 К наблюдается испускание только с триплетного уровня. Подобное поведение подтверждено для всех медьсодержащих комплексов (**17б-г**, **18б-г** и **19а-б**). Результаты TD-DFT показали, что четыре нижних триплетных состояния T₁-T₄ **17а-б** в основном локализованы на фенильных заместителях, что обеспечивает наличие безызлучательной релаксации, а значит, триплетная эмиссия при 77 К относится к испусканию T₅. Основные каналы возбуждения относятся к переходам S₀ → S₁ и S₀ → S₂ для **17а**, S₀ → S₂ и S₀ → S₃ для **17б** (Рисунок 22). Для комплекса Ag(I) π → π* переходы на фенильных заместителях вносят основной вклад в низкоэнергетическую полосу с незначительным вкладом переноса заряда металл-лиганд (Ag → Ph^{dppm}). Для комплекса **17б** доминирует перенос заряда металл-лиганд (МЛПЗ) с некоторым вкладом от переноса заряда между лигандами (Л^{Pz}Л^{Ph}ПЗ).

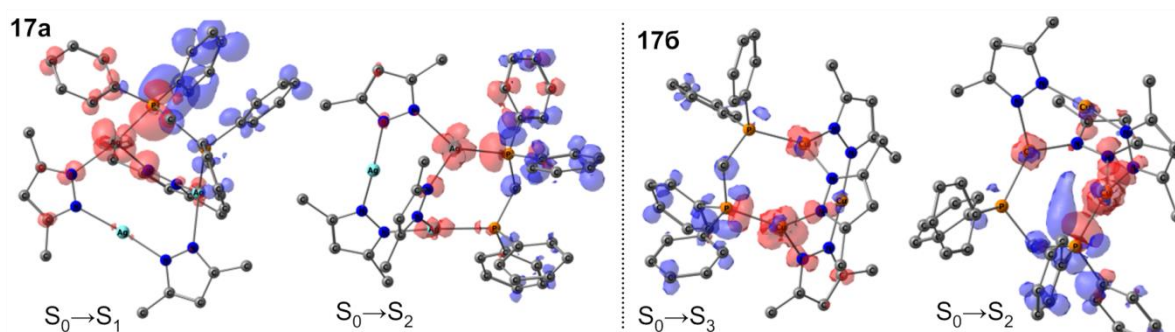


Рисунок 22. Карты переноса электронной плотности для переходов $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ в **17a**; $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ в **17b** как изоповерхность при 0.002 а.е. Электронная плотность увеличивается в синей области и уменьшается в красной.

При переходе от фенильных заместителей в бисфосфине в комплексе **176** к циклогексильным в комплексе **186** наблюдается рост квантового выхода с 0.41 до 0.72. Увеличение эффективности испускания связано с исключением безызлучательных процессов с участием ароматических заместителей. Важно отметить, что для серебросодержащего комплекса **18a** получено значение квантового выхода равное 0.14, что является максимально установленным значением для гомометаллического комплекса серебра(I) с 3,5-бис(трифторметил)пиразолатным лигандом.

Таким образом, впервые было продемонстрировано явление термически активированной замедленной флуоресценции для циклических пиразолатных комплексов меди на примере их комплексов с производными бис(фосфино)метана. Увеличение донорности бисфосфина позволяет получать более прочные комплексы и стабилизировать геометрию в растворе, а переход от арилфосфинов к алкилфосфинам позволяет практически в два раза повысить квантовый выход люминесценции за счет удаления безызлучательных переходов.

2.3 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы серебра(I) и меди(I) с 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценом.

Интерес к биметаллическим комплексам, в которых оба иона металла могут подвергаться окислению/восстановлению, вызван возможностью их использования в различных электрохимических процессах. 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен (dppf, **20**) способен формировать с металлами 11 группы комплексы как с мостиковой, так и хелатирующей координацией. В зависимости от соотношения реагентов при взаимодействии ЦПК с **20** получены комплексы различных составов (Рисунок 23). Реакция $[MPz^1]_3$ с эквимолярным количеством **20** приводит к образованию биядерных комплексов **20a-б**. Аналогичный комплекс **20г** с 3,5-диметилпиразолатным лигандом (Pz^2) получен при взаимодействии $[CuCl(dppf)]_2$ с натриевой солью соответствующего пиразола. В значительном избытке dppf (>4 экв.) наблюдается раскрытие металл-пиразолатного цикла с образованием линейных комплексов **20a'-б'**.

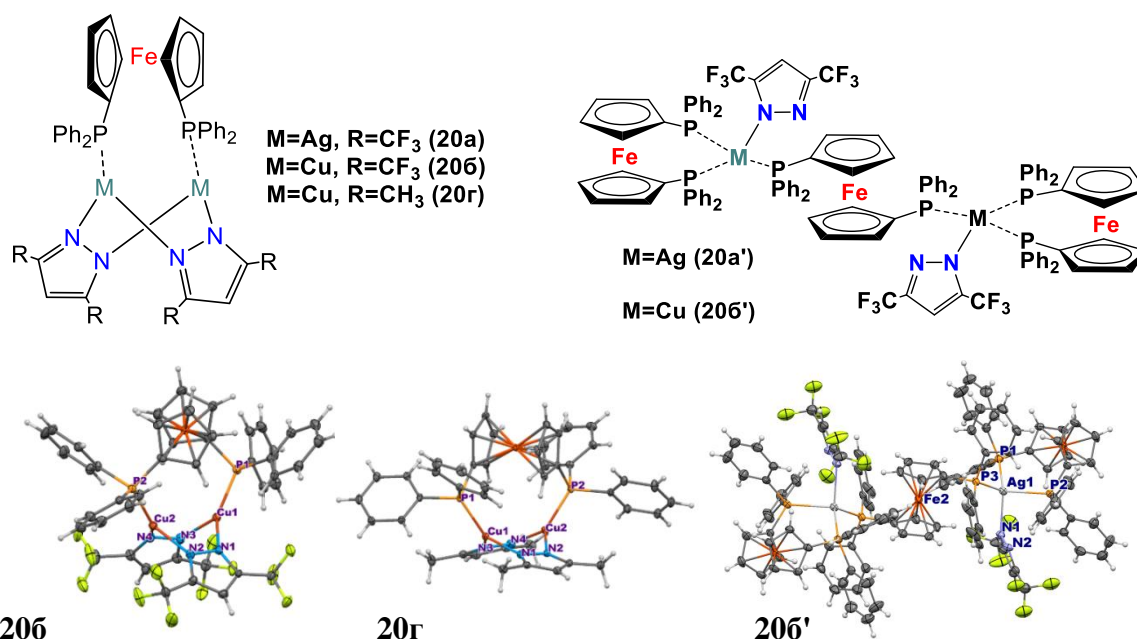


Рисунок 23. Структурные формулы комплексов *20a-г, 20a'-б'* и кристаллические структуры *19б-в, 19б'*.

Шесть низших возбужденных состояний S_1-S_6 в **20б** относятся к $d-d^*$ переходам на ферроценильном фрагменте. Вклад атомов меди в электронные переходы наблюдается только в состоянии S_7 (Рисунок 24). Связывание мостиковым лигандом металлов в биядерных пиразолатных комплексах способствуют укорочению внутримолекулярных расстояний $M-M$ в возбужденном состоянии, поэтому возбужденный электрон фактически локализуется в центре $N_4Cu_2P_2$ фрагмента. Такое поведение демонстрирует возможность получения возбужденных состояний с металл-центрированной природой, а значит возможно получение новых светоиспускающих комплексов.

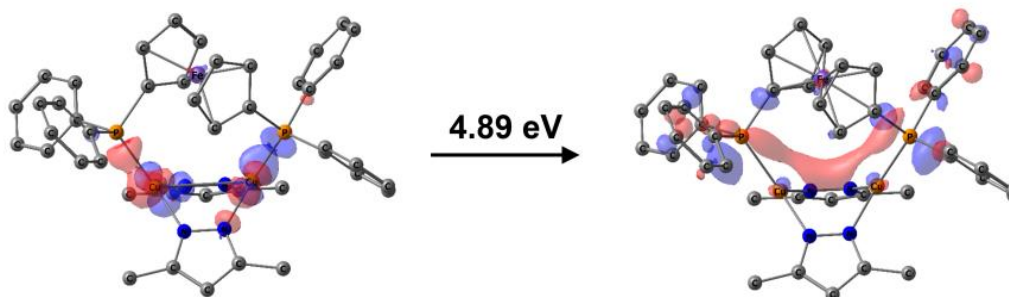


Рисунок 24. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для $S_0 \rightarrow S_7$ переходов в комплексе **20б**.

Таким образом, правильный выбор лабильных бисфосфиновых лигандов, способствующих образованию биядерных комплексов металлов 11 группы, стабилизирующих возбужденное состояние, открывает перспективы для синтеза новых светоиспускающих пиразолатных комплексов.

2.4 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с монодентантными фосфинами.

Строение пиразолатных комплексов Cu(I) и Ag(I) с монодентантными фосфинами PR_3 ($R = Ph$ (**21**), $R = Cy$ (циклогексил, **22**)) зависит от соотношения исходных реагентов $[MPz^1]_3/PR_3$. Наиболее устойчивым структурным мотивом является биядерный $[MPz^1(PR_3)]_2$

комплекс, полученный при взаимодействии ЦПК меди(I) и серебра(I) с тремя эквивалентами PR_3 (один атом фосфора на один металл, Рисунок 25):

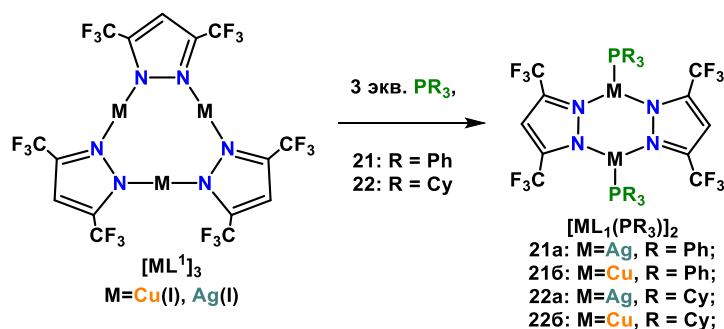


Рисунок 25. Схема синтеза биядерных комплексов $[MPz^1(PR_3)]_2$.

Варьирование соотношения реагентов позволяет выделять комплексы других составов. В недостатке PPh_3 (одна молекула фосфина на три атома металла) $[CuPz^1]_3$ подвергается перестройке в моноядерный комплекс **21б'** (Рисунок 26). Недостаток трициклогексилфосфина приводит к перестроению $[AgPz^1]_3$ в четырехъядерный пиразолатный комплекс **22а'**, который характеризуется плоским строением центрального фрагмента M_2Pz_2 (Рисунок 26).

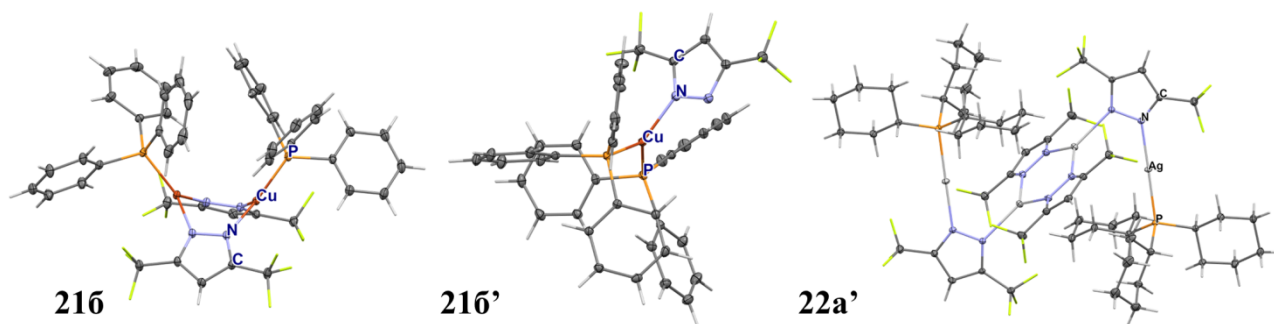


Рисунок 26. Кристаллические структуры комплексов **21b**, **21b'**, **22a'**.

Металл незначительно влияет на фотофизическое поведение. Замена фенильного заместителя в PR_3 на циклогексильный приводит значительному смещению максимума эмиссии в красную область (Рисунок 27). Времена жизни для **21a**, **21b** и **22b** равны 6, 0.6 и 20 мкс, соответственно.

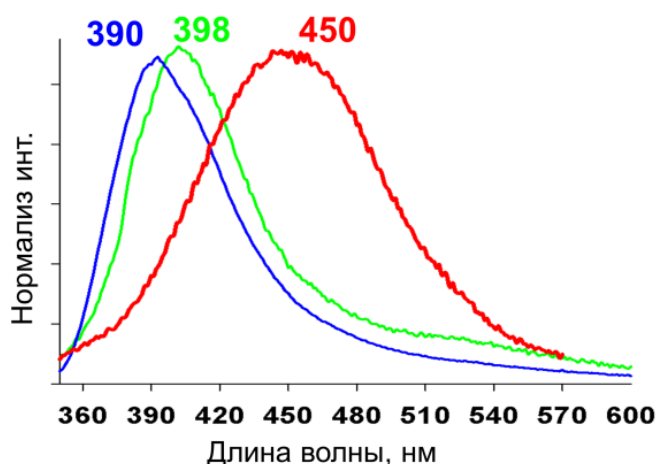


Рисунок 27. Нормализованные спектры эмиссии комплексов **21a** (синий), **21b** (зеленый) и **22b** (красный) при 298К.

По данным TD-DFT основной канал возбуждения $S_0 \rightarrow S_1$ для комплексов с PPh_3 (**21a-б**) представляет собой перенос заряда с атома металла с дополнительным участием атомов азота и фосфора на фенильные заместители ($^1(M+L^{P+N})L^{Ph}Pz$). Аналогично комплексам ЦПК с бисфосфинами нижние триплетные состояния T_1-T_6 относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ лиганд-центрированным переходам (ЛЦ) на фенильных заместителях ($^3ЛЦ^{Ph}$, Рисунок 28 А, Б). В результате локализации возбужденного электрона на фенильном заместителе происходит дестабилизация геометрии возбужденного состояния и безызлучательная релаксация, приводящая к снижению эффективности светоиспускания. В данном случае только T_7 демонстрирует перенос заряда с металла на пиразолатный лиганд ($^3ML^{Pz}Pz$). Отсутствие ароматических заместителей в комплексе **22b** приводит к тому, что триплетное состояние с наименьшей энергией T_1 демонстрирует перенос заряда с металла на пиразолатный лиганд ($^3ML^{Pz}Pz$), что аналогично T_7 в комплексе **21b** (Рисунок 28 В, Г). Таким образом, спектры эмиссии при комнатной температуре в основном обусловлены триплетной эмиссией $^3ML^{Pz}Pz$ переходов для всех комплексов.

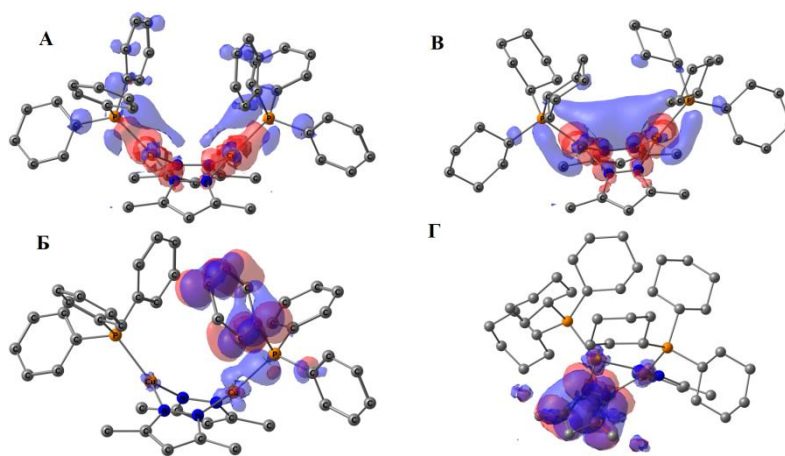


Рисунок 28. Карты переноса электронной плотности в комплексе **21b**: $S_0 \rightarrow S_1$ (А), $T_1 \rightarrow S_0$ (Б); в комплексе **22b**: $S_0 \rightarrow S_1$ (В), $T_1 \rightarrow S_0$ (Г) как изоповерхность при 0.002 а.е. Электронная плотность переходит из красной области в синюю.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что на эмиссию биядерных пиразолатных комплексов с фосфорсодержащими лигандами ($[MPz]_2(PR_3)_2$) в первую

очередь влияет природа заместителей при атоме фосфора (арильные или алкильные), а не их донорно-акцепторные свойства. В случае арильного заместителя возможна лиганд-центрированная фосфоресценция ${}^3\text{ЛЦ}^{\text{Ar}}$, что снижает эффективность фотолюминесценции из-за безызлучательной релаксации. Замена фенильных заместителей на циклогексильные значительно позволяет значительно повысить эффективность светоиспускания.

2.5 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы Ag(I) и Cu(I) с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина.

Известно, что комплексы металлов 11 группы с хелатирующими лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина (N^N) популярны благодаря люминесцентным свойствам и возможности применения в фотокатализе или создании светоиспускающих устройств. Очевидно, что данный класс лигандов является перспективным для исследования их комплексообразования с циклическими пиразолатными комплексами (Схема 9):

N^N лиганды

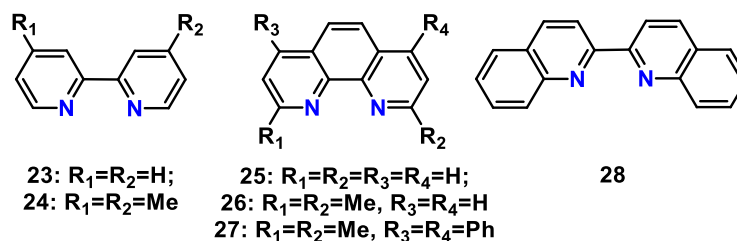


Схема 9. Структурные формулы N^N лигандов, использованных в работе.

В зависимости от соотношения реагентов при взаимодействии ЦПК с N^N лигандами **23-28** могут быть получены комплексы различного состава. Основным структурным мотивом, который получен в присутствии 1.5 эквивалентов лиганда, является четырехъядерный комплекс $\{[\text{MPz}^1]_4(\text{N}^{\wedge}\text{N})\}_2$ (**23a-26a**, **28a**) (Схема 10Б, Рисунок 27). В недостатке **23** и **25** были выделены четырехъядерные комплексы, содержащие одну молекулу лиганда $\{[\text{MPz}^1]_4(\text{N}^{\wedge}\text{N})\}$ (**23a'** и **25a'**) (Схема 10А). В случае стерически затрудненного 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина **27** получен анионный гексаядерный комплекс **27a** (Схема 10В, Рисунок 27).

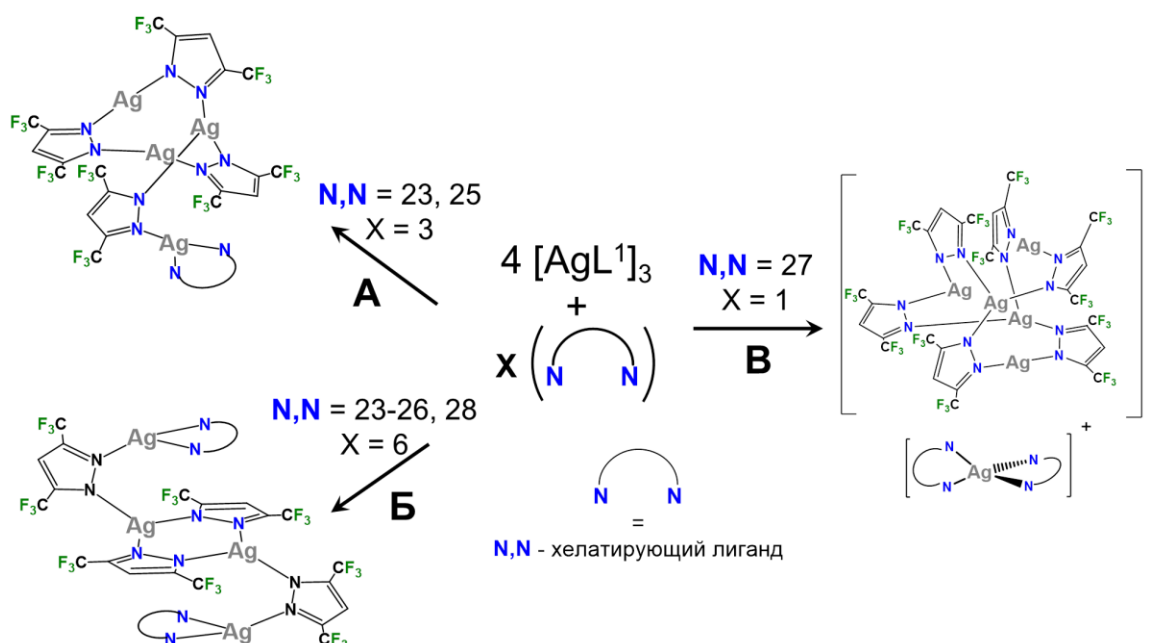


Схема 10. Синтез смешаннолигандных комплексов $[AgPz^1]_3$ с 23-28.

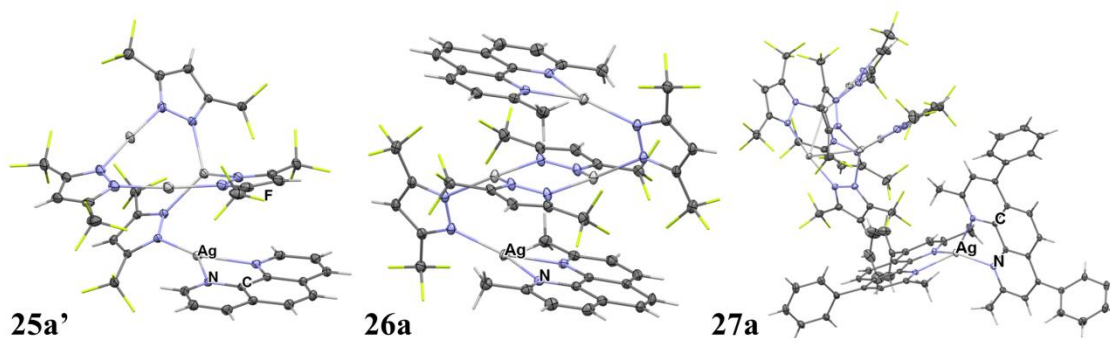


Рисунок 29. Кристаллические структуры комплексов **25a'**, **26a** и **27a**.

Все полученные комплексы проявляют фосфоресценцию в твердом состоянии, спектры эмиссии комплексов **23a**, **24a**, **26a** и **28a** представлены на Рисунке 30. В спектре эмиссии **26a** и **28a** наблюдаются структурированные полосы с временами жизни фосфоресценции 1900 и 350 мкс, соответственно. Подобное спектральное поведение типично для комплексов солей серебра(I) с хелатирующими N^N лигандами, оно обусловлено лиганд-центрированными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами. Наоборот, в спектрах испускания комплексов **23a** и **24a** наблюдаются бесструктурные полосы с максимумом около 565 нм. Наблюдаемый эффект можно объяснить наличием испускания с различных возбужденных состояний, что приводит к перекрыванию полос. Смешанное эмиссионное поведение согласуется с временами жизни фосфоресценции комплексов, которые в основном могут быть описаны только биэкспоненциальной кривой затухания. Время жизни фосфоресценции для **23a** равно 120, 683 мкс, для **24a** - 126 мкс при 298 К; 128, 3350 мкс для **23a** и 311, 2690 мкс для **24a** при 77 К.

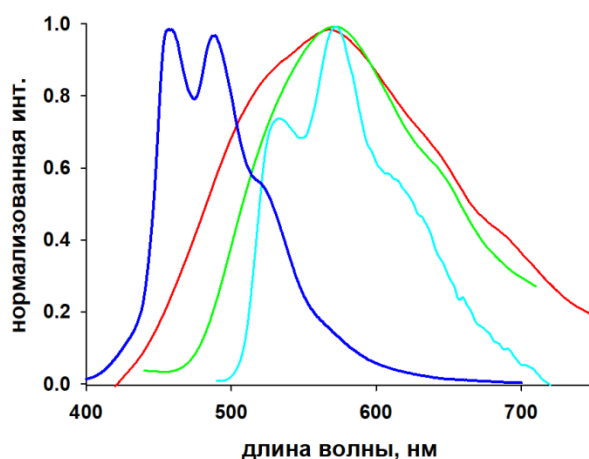


Рисунок 30. Нормализованные спектры эмиссии твердых образцов **23a** (зеленый), **24a** (красный) **26a** (синий) и **28a** (бирюзовый) при 298 К.

На примере четырехъядерных комплексов $\{[AgPz^1]_4(N^N)_2\}$ показана зависимость строения центрального металл-пиразолатного ядра от стерической нагруженности N^N лиганда. Наличие заместителей в *o*-положении к атомам азота в лиганде приводит к стерическому отталкиванию, поэтому в комплексах **26a**, **28a** внутримолекулярные расстояния $Ag-Ag \geq 3.2 \text{ \AA}$. Отсутствие стерической нагруженности N^N лиганда в **23a** и **24a** приводит к внутримолекулярным аргентофильным взаимодействиям ($\leq 3 \text{ \AA}$). Благодаря укороченным $Ag-Ag$ контактам в **23a** и **24a** происходит перенос заряда через связь металл-металл, что обуславливает участие всех 4х атомов серебра в электронных переходах $S_0 \rightarrow S_1$ (вклад в ВЗМО до 10%) (Рисунок 31). Напротив, увеличение расстояния $Ag-Ag$ в **26a** и **28a** приводит практически к полному снижению вклада металла, а эмиссия возникает только за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в N^N лиганде (Рисунок 31), что типично для комплексов $Ag(I)$ с производными 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина.

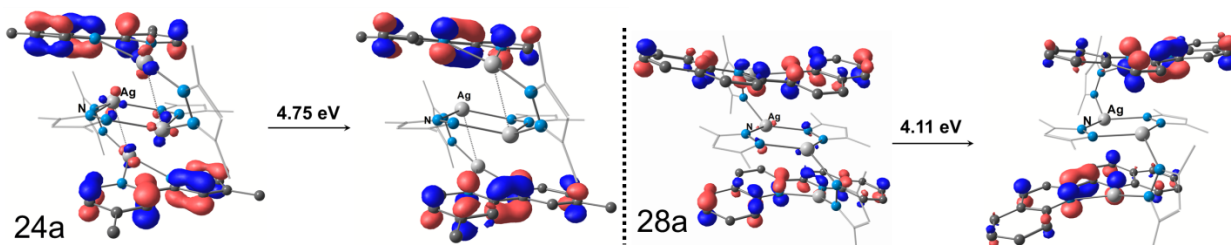


Рисунок 31. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для $S_0 \rightarrow S_1$ перехода комплексов **24a** и **28a**.

В результате проведенного исследования показано широкое структурное разнообразие пиразолатных комплексов серебра с хелатирующим лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина. Установлено влияние аргентофильных взаимодействий в четырехъядерных пиразолатных комплексах на основе 2,2'-бипиридина и 1,10'-фенантролина ($[MPz]_4(N^N)_2$) на процессы переноса заряда металл-лиганд, что обуславливает различную природу эмиссии.

2.6 Смешаннолигандные пиразолатные комплексы $Ag(I)$ и $Cu(I)$ с 1,1'-диметил-2,2'-бизбензимидазолом.

Производные бизбензимидазола являются аналогами производных 2,2'-бипиридинов и пиразол-1*H*-ил-пиридинов, но, в отличие от них, проявляют яркую флуоресценцию в

растворе и твердом состоянии. В N-замещенной форме из-за стерического отталкивания лиганд имеет неплоское строение и в основном выступает в роли мостика. Установлено, что циклические комплексы меди(I) и серебра(I) $[MPz^1]_3$ вступают в реакцию с 0.75 и 1.5 экв. 1,1'-диметил-2,2'-бизбензимидазола (**29**) с образованием новых четырехъядерных комплексов $\{[MPz^1]_3(N^{\wedge}N)_n\}$ ($n = 1, 2$), содержащих одну или две молекулы лиганда, соответственно (Схема 11, Рисунок 32).

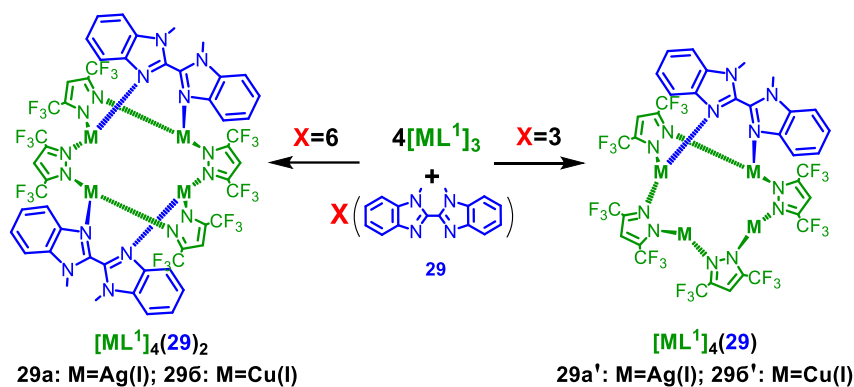


Схема 11. Схема синтеза и структурные формулы комплексов **29a-б**.

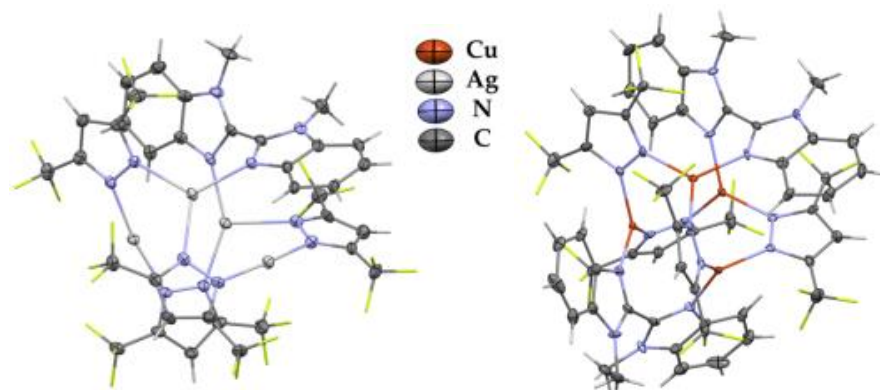


Рисунок 32. Кристаллические структуры комплексов **29a'** и **29b**.

Все комплексы в растворе и твердом состоянии проявляют эмиссию в синей области спектра. При 298К эмиссия комплексов **29a**, **29a'** и **29b'** в твердом состоянии и концентрированных растворах имеет аналогичный профиль (Рисунок 33). Напротив, в спектре комплекса **29b** в твердом состоянии наблюдаются две бесструктурные полосы при 380, 426 нм и неинтенсивный структурированный «хвост» при 525 нм. При 77 К в спектре эмиссии наблюдаются высокоэнергетические полосы флуоресценции (~340-360 нм) и полосы фосфоресценции в низкоэнергетической области (~490-520 нм). В случае комплекса **29b** при 77 К полоса фосфоресценции практически исчезает.

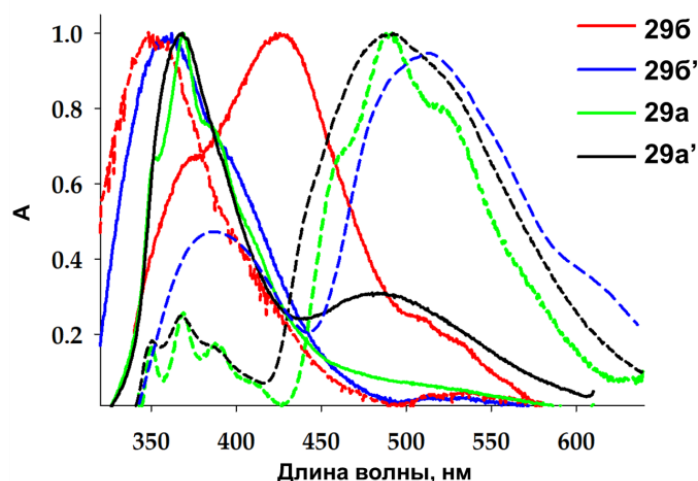


Рисунок 33. Нормализованные спектры эмиссии комплексов **29a-29b** в твердом состоянии при 298 К (сплошная линия) и 77 К (пунктирная линия).

По данным TD-DFT эмиссия комплексов **29a**, **29a'** и **29b** соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в $N^{\wedge}N$ лиганде (Рисунок 34).

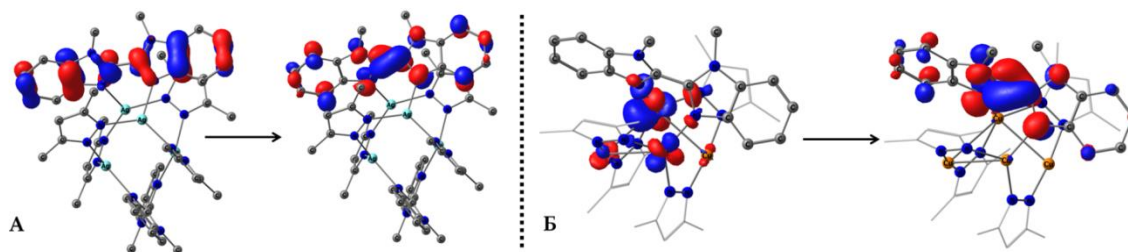


Рисунок 34. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса **29a** (А) и **29a'** (Б).

Комплекс **30b** в кристалле демонстрирует повышенную симметрию с инверсией в геометрическом центре молекулы. Наличие центра инверсии обуславливает наличие запрещенных по симметрии электронных переходов (Рисунок 35), поэтому **29b** не проявляет лиганд-центрированной эмиссии. При 298 К наблюдается эмиссия метал-центрированной природы (МЦ), а при понижении температуры стабилизируется высокоэнергетическая флуоресценция лиганда.

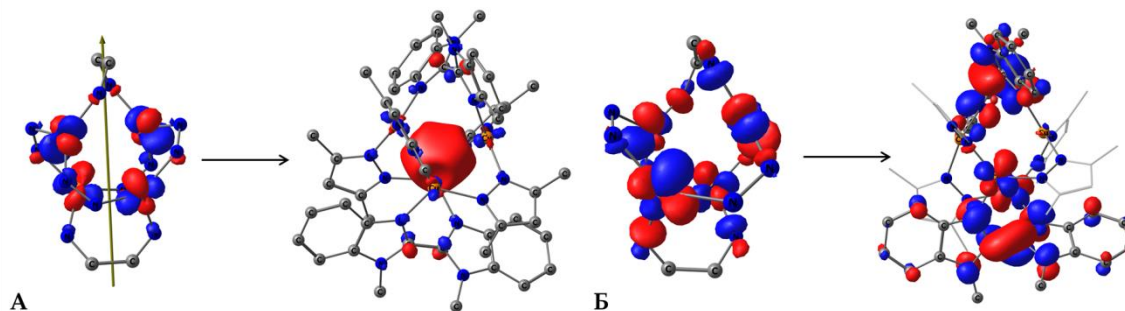


Рисунок 35. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса **29b** ограниченного симметрией S_4 . Разрешенная по симметрии ВЗМО-2 (только центральное ядро $M_4N_{12}C_4$) и НВМО+2 (А) Суммарная орбиталь запрещенных по симметрии ВЗМО и ВЗМО-1 (слева, только центральное ядро $M_4N_{12}C_4$) и НВМО+1 (справа) (Б).

Таким образом, показано, что использование хелатирующих или мостиковых диазотных лигандов позволяет в зависимости от соотношения реагентов получать комплексы

с ЦПК различных составов и структур. Фотофизическое поведение зависит от геометрических параметров комплексов, но эмиссия в основном обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в ароматической системе лиганда.

Глава 3. Пиразолы с функциональными заместителями и пиразолатные комплексы на их основе.

В данной главе представлены основные результаты по синтезу новых пиразолов, содержащих функциональные группы, и пиразолатных комплексов на их основе.

3.1 Пиразолы с заместителями-люминофорами и ЦПК на их основе.

Введение люминофорных групп в пиразолатный лиганд открывает возможности получения новых светоиспускающих комплексов с металлами 11 группы. Были получены два новых пиразола с трифениламиноновым (HPz⁴) и N-этил карбазольным (HPz⁵) заместителями по трехкомпонентной реакции соответствующего ароматического альдегида, тозил-гидразина и 2-бром-3,3,3-трифторпропена в присутствии сильного основания (ДБУ) (Схема 12). Наличие CF₃ группы обуславливает растворимость комплекса и, более того, позволяет сублимировать вещество, что важно для создания тонких пленок.

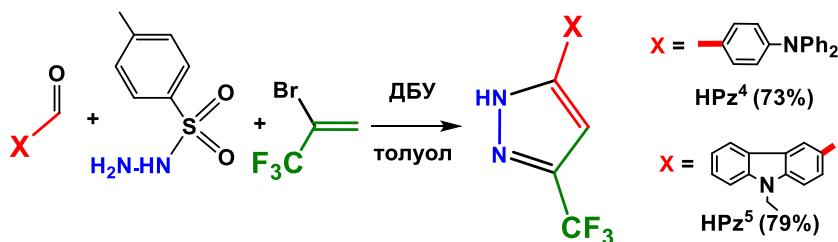


Схема 12. Трехкомпонентная реакция синтеза 5-замещенных-3-трифторметил-пиразолов.

Из пиразолов HPz⁴ и HPz⁵ и Ag₂O в толуоле получены новые ЦПК серебра(I) [AgPz⁴]₃ (1д) и [AgPz⁵]₃ (1е) (Рисунок 36). Комплекс 1д с трифениламиноновым заместителем характеризуется симметричной структурой с локальной С₃ симметрией. Напротив, ЦПК на основе карбазолсодержащего пиразола HPz⁵ имеет несимметричную структуру.

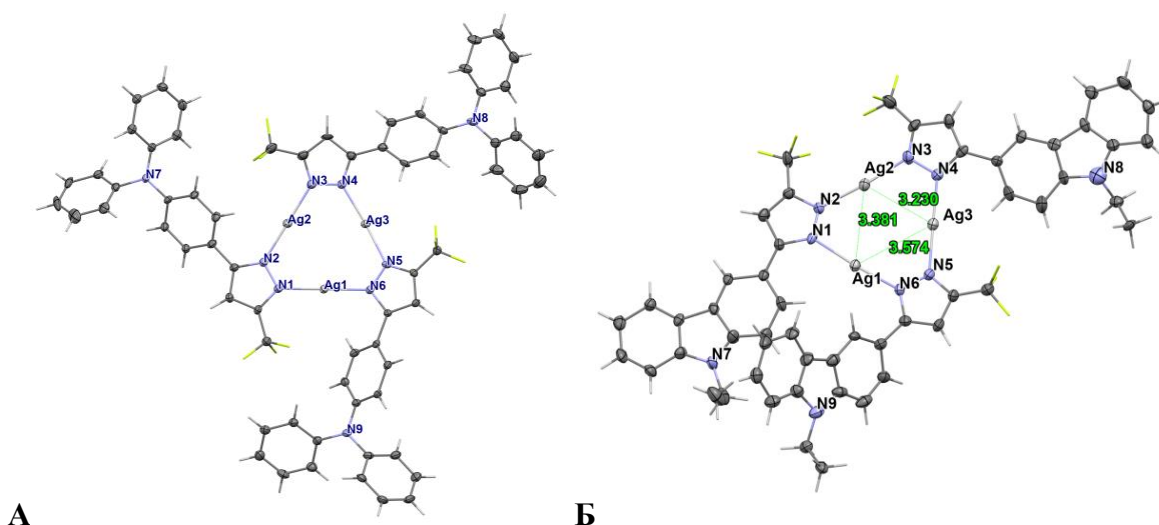


Рисунок 36. Кристаллические структуры комплексов [AgPz⁴]₃ (А) и [AgPz⁵]₃ (Б).

Спектры поглощения (Рисунок 37А) и эмиссии (Рисунок 37Б) пиразолов и их комплексов серебра(I) в дихлорметане (ДХМ, $c = 5 \cdot 10^{-4}$ М) практически не отличаются. При этом наблюдается разница в профиле поглощения/испускания производных трифениламина и карбазола. В спектрах поглощения свободного HPz^4 и комплекса $[\text{AgPz}^4]_3$ наблюдаются две интенсивные полосы около 300 нм и 345 нм. Высокоэнергетическая полоса соответствует лиганд-центрированному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу на $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ фрагменте, а низкоэнергетическая широкая полоса соответствует переносу заряда с донорного аминного фрагмента на пиразольный ($\text{L}^{\text{NPh}}\text{L}^{\text{Pz}}\text{Pz}$). Пиразол HPz^5 и комплекс **1e** демонстрируют интенсивную полосу $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов при 285 нм. Слабоинтенсивные полосы в низкоэнергетической области при 340 и 360 нм относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам всего сопряженного карбазол-пиразольного фрагмента. Спектры эмиссии HPz^4 и ЦПК **1e** демонстрируют широкие бесструктурные полосы типичные для электронных переходов с переносом заряда (Рисунок 37Б). Так же в спектре испускания **1e** в растворе наблюдается малоинтенсивный хвост с максимумом около 520 нм. В спектрах фотолюминесценции HPz^5 и $[\text{AgPz}^5]_3$ наблюдается структурированная полоса, типичная для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов карбазольного фрагмента. В растворе все пиразолы и комплексы на их основе демонстрируют флуоресценцию с временами жизни в наносекундном диапазоне (20-100 нс). В деаэрированном растворе значения квантового выхода для HPz^4 , $[\text{AgPz}^4]_3$, HPz^5 и $[\text{AgPz}^5]_3$ равны 14.3, 11.5, 0.99 и 1.24%, соответственно.

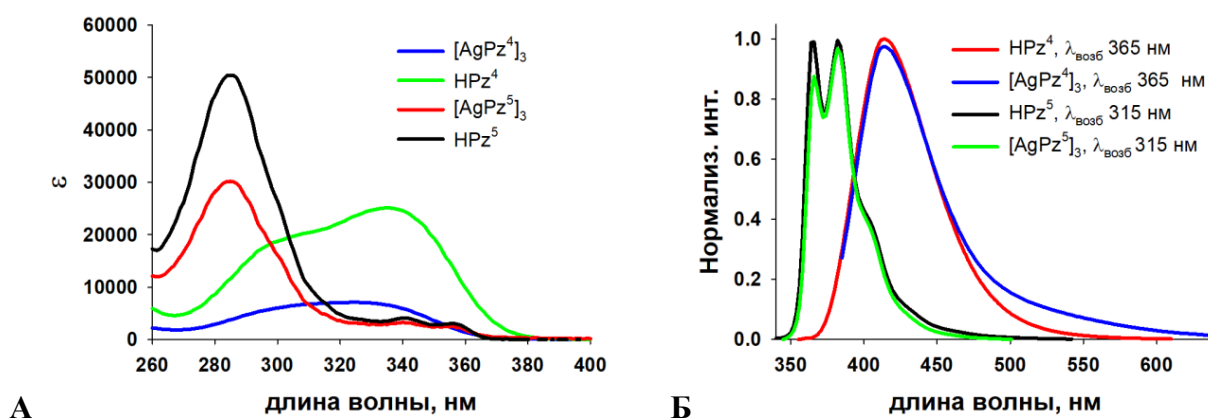


Рисунок 37. УФ-вид (А) и нормализованные спектры эмиссии (Б) HPz^4 , HPz^5 , $[\text{AgPz}^4]_3$ и $[\text{AgPz}^5]_3$ в CH_2Cl_2 ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

Оказалось, что эмиссия $[\text{AgPz}^4]_3$ в растворе значительно зависит от концентрации. При повышении концентрации ЦПК от 10^{-4} М до 10^{-2} М наблюдается падение интенсивности полосы при 412 нм и рост новой широкой полосы в низкоэнергетической области (~500 нм) (Рисунок 38А). При концентрации $[\text{AgPz}^4]_3$ выше 10^{-2} М в спектре присутствует только одна широкая полоса с максимумом при 495 нм. В спектре фосфоресценции концентрированного раствора $[\text{AgPz}^4]_3$ наблюдается широкая полоса $\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм (Рисунок 38Б), при этом интенсивность этой полосы снижается в присутствии кислорода воздуха. Кинетика затухания фосфоресценции комплекса **1d** описывается биэкспоненциальной кривой, а значения времени жизни составляют 0.217 и 0.0088 мс. Ранее Диасом на примере $[\text{AgPz}^1]_3$ было показано диссоциативное, зависимое от концентрации, поведение в растворе с обратимым образованием моно- ($[\text{AgPz}^1]_1$) и биядерных $[\text{AgPz}^1]_2$ фрагментов. Область преобладания трехядерных ЦПК лежит выше $7 \cdot 10^{-3}$ М. Таким образом, можно предположить,

что высокоэнергетическая полоса относится к флуоресценции монопиразолатного фрагмента $[\text{AgPz}^4]$, а широкая полоса в низкоэнергетической области соответствует фосфоресценции недиссоциированного ЦПК $[\text{AgPz}^4]_3$. Для $[\text{AgPz}^5]_3$ подобного поведения в зависимости от концентрации не наблюдается.

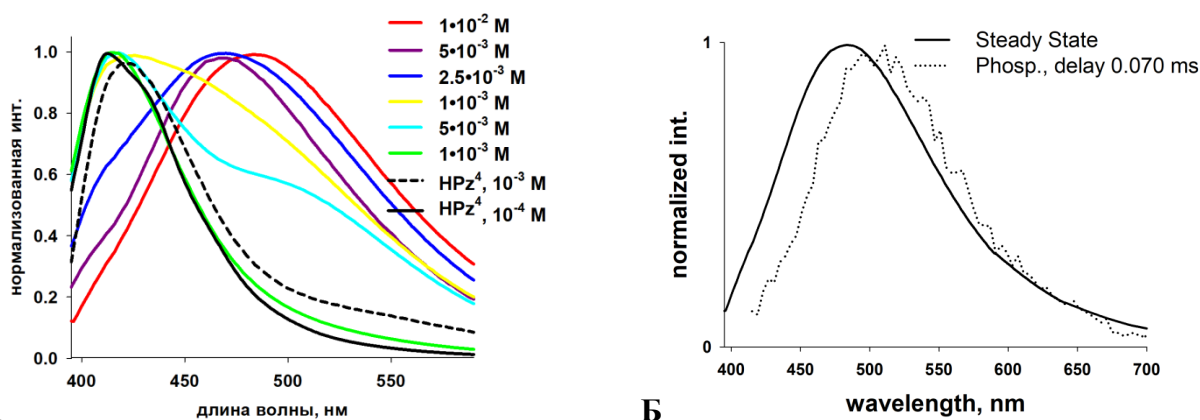


Рисунок 38. Нормализованные спектры эмиссии пиразола HPz^4 и комплекса $[\text{AgPz}^4]_3$ в растворе CH_2Cl_2 при разных концентрациях ($\lambda_{\text{возб}}=380$ нм) (А). Нормализованные спектры эмиссии комплекса $[\text{AgPz}^4]_3$ ($c = 10^{-2}$ М): стационарный спектр (сплошная линия), фосфоресценция (время задержки 0.070 мс, временное окно=0.100 мс; $\lambda_{\text{возб}}=380$ нм) (Б).

В твердом состоянии низкоэнергетическая часть спектра всех соединений становится более интенсивной, что согласуется с наличием фосфоресценции и типично для данного типа люминофоров (Рисунок 39). Интенсивность низкоэнергетической полосы увеличивается при возбуждении светом более низких энергий (> 400 нм).

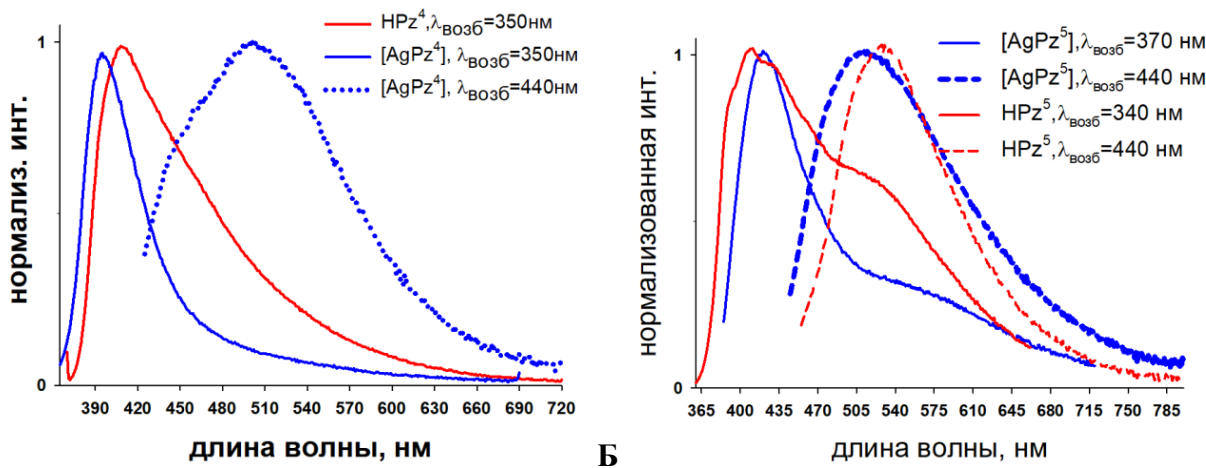


Рисунок 39. Нормализованные спектры эмиссии HPz^4 и HPz^5 , и комплексов $[\text{AgPz}^4]_3$ и $[\text{AgPz}^5]_3$ в твердом состоянии.

По данным TD-DFT в пиразоле HPz^4 и его комплексе **1д** наблюдается внутрилигандный перенос заряда (Рисунок 40). Важно отметить, что в геометрии основного состояния S_0 наблюдается двугранный угол равный 25° между плоскостями пиразола и связанного с ним Сб фрагмента. Несмотря на отсутствие явного сопряжения перенос заряда с трифениламинового заместителя на пиразольный фрагмента остается возможным.

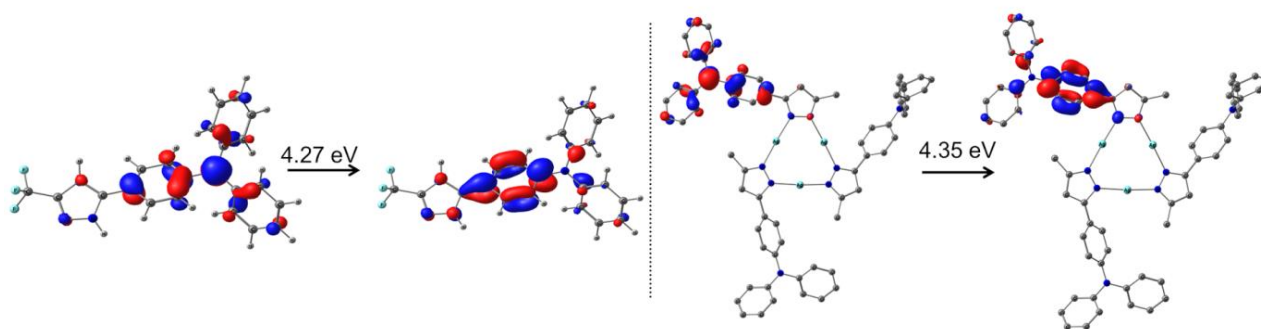


Рисунок 40. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках теории NTO S_0 - S_1 перехода в HPz^4 и $[AgPz^4]_3$.

Пиразольный фрагмент в HPz^5 и комплексе $[AgPz^5]_3$ не участвует в возбужденном состоянии S_1 (

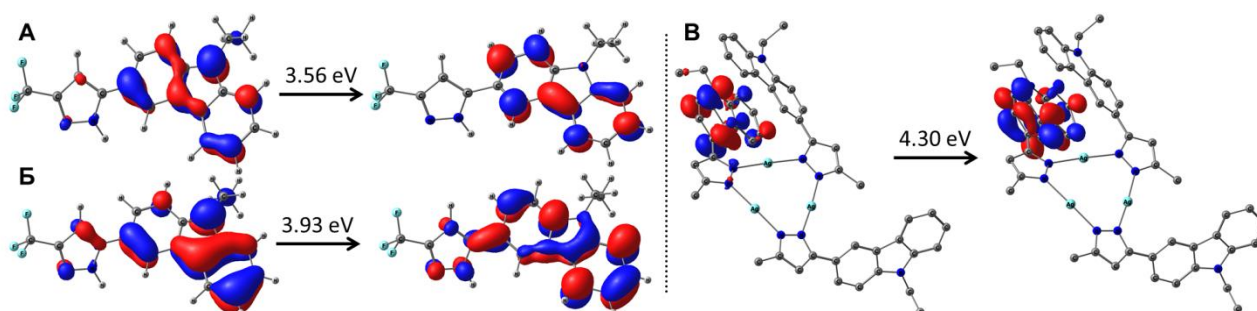


Рисунок 41), его вклад наблюдается только в S_3 (Рисунок 41B). Возбужденное состояние S_3 находится существенно выше по энергии по сравнению с S_1 и практически не пересекается с ним в спектре. В основную полосу поглощения вносят вклад состояния S_2 и S_3 (~290 нм в электронном спектре поглощения), в то время как S_1 дает всего лишь малоинтенсивную полосу в районе больших длин волн (340-360 нм), что согласуется со спектрами поглощения (Рисунок 37A). Таким образом, в производном трифениламина HPz^4 проявляются электронные переходы с переносом заряда, в то время как HPz^5 демонстрирует только лиганд-центрированные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы в карбазольном фрагменте.

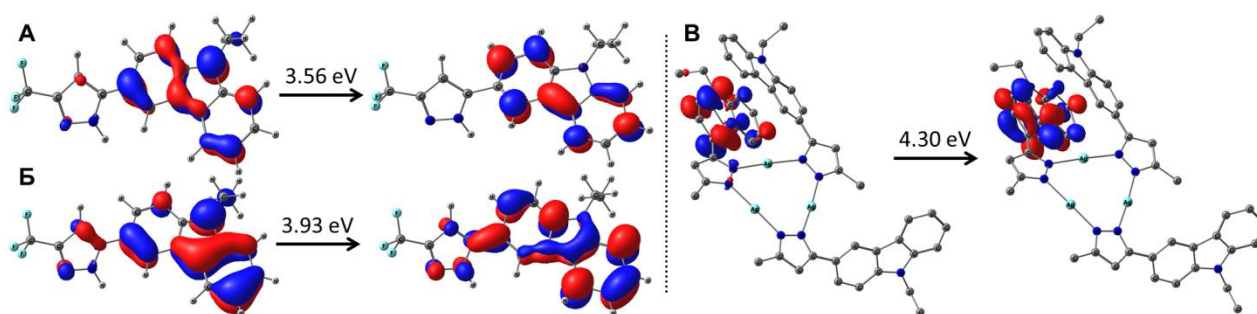


Рисунок 41. ВЗМО (слева) и НВМО (справа) в рамках метода NTO для перехода S_0 - S_1 (A) и S_0 - S_3 (B) в HPz^5 и для перехода S_0 - S_1 в $[AgPz^5]_3$ (B).

Таким образом, введение в пиразолы люминофорных групп позволяет получать светоиспускающие комплексы на их основе. Впервые охарактеризованы монолигандные циклические пиразолатные комплексы серебра, которые проявляют фотолюминесценцию в растворе и твердом состоянии со значимой величиной квантового выхода. Введение трифениламинового заместителя приводит к переносу заряда внутри лиганда, который

сохраняется независимо от наличия сопряжения. Напротив, карбазольный заместитель обуславливает только лиганд-центрированную эмиссию.

3.2 Ферроценосодержащие пиразолатные комплексы меди(I) и серебра(I).

Введение ферроценильного фрагмента в пиразолатный лиганд открывает возможности для создания новых супрамолекулярных структур благодаря взаимодействию ароматической системы цикlopентадиенильного лиганда с атомами металла в соседних комплексах. С другой стороны, наличие в таких комплексах двух металлов, подверженных окислительно-восстановительным процессам, представляет интерес благодаря их

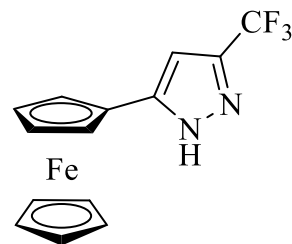


Схема 13. HPz^6

потенциалу для применения в редокс-реакциях. Получены новые циклические комплексы серебра(I) и меди(I) на основе 3-ферроценил-5-(трифторметил)-1H-пиразола (HPz^6 , Схема 13). По стандартной реакции оксида металла с замещенным пиразолом при кипячении в толуоле получен новый трехъядерный комплекс серебра(I) $[AgPz^6]_3$. В кристалле $[AgPz^6]_3$ сохраняет локальную C_3 симметрию центрального цикла M_3N_6 , однако стерическое отталкивание приводит к тому, что два ферроценильных заместителя располагаются с одной стороны плоскости макроцикла, в то время как третий ориентирован противоположно (Рисунок 42А). В отличие от Ag_2O , оксид меди(I) не реагирует с HPz^6 в ароматических растворителях. При взаимодействии $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ с пиразолом в присутствии Et_3N получен четырехъядерный пиразолатный комплекс $[CuPz^6]_4$. Вероятно, меньший размер ионов меди и отсутствие необходимого арена-темплата объясняют формирование четырехъядерной структуры (Рисунок 42Б).

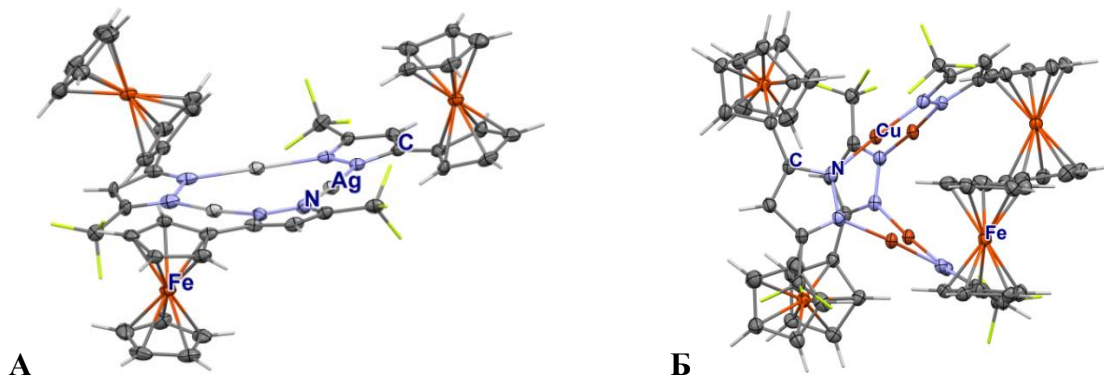


Рисунок 42. Кристаллические структуры комплексов $[AgPz^6]_3$ (А) и $[CuPz^6]_4$ (Б).

Несмотря на высокое сродство ЦПК к основаниям различной природы, комплексы $[AgPz^6]_3$ и $[CuL^6]_4$ не вступают во взаимодействие с кетонами, гидридами бора, галогенпроизводными и пентафосферроценом, что связано со стерическим эффектом ферроценильных заместителей.

4. Пиразол в NH форме как лиганд пиридинового типа в комплексах меди(I) и серебра(I).

В данной главе описаны примеры комплексов меди(I) и серебра(I) в которых пиразол в NH форме выполняет роль монодентантного лиганда за счет координации к атому металла неподеленной парой иминового атома азота.

4.1 3,5-Диметил пиразол в комплексах меди(I) и хелатирующими бисфосфинами.

Пиразол в свободной форме является бифункциональным соединением, способным координировать кислоты, в том числе кислоты Льюиса, за счет неподеленной пары иминового атома азота, а также координировать основания, за счет водородной связи $\text{NH}\cdots\text{X}$. Получены новые мооядерные комплексы меди(I) ($[\text{Cu}(\text{HPz}^3)(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{BF}_4$) с 3,5-диметилпиразолом (HPz^3) и хелатирующими бисфосфинами ($\text{P}^{\wedge}\text{P}$): бис(2-дифенилфосфинофенил)эфир - DPEPhos (**306**) и 2,20-бис(дифенилфосфино)-1,10-биснафтил - BINAP (**316**). В кристалле ион меди незначительно выходит из плоскости NPP на 0.238 и 0.150 Å, для **306** и **316**, соответственно. В обоих комплексах наблюдается водородная связь $\text{NH}\cdots\text{F}^{\text{BF}_4}$, причем в **306** расстояние H-F (1.991 Å) значительно короче, чем в **316** (2.158 Å), что связано с большими стерическими эффектами в случае бисфосфина **31**.

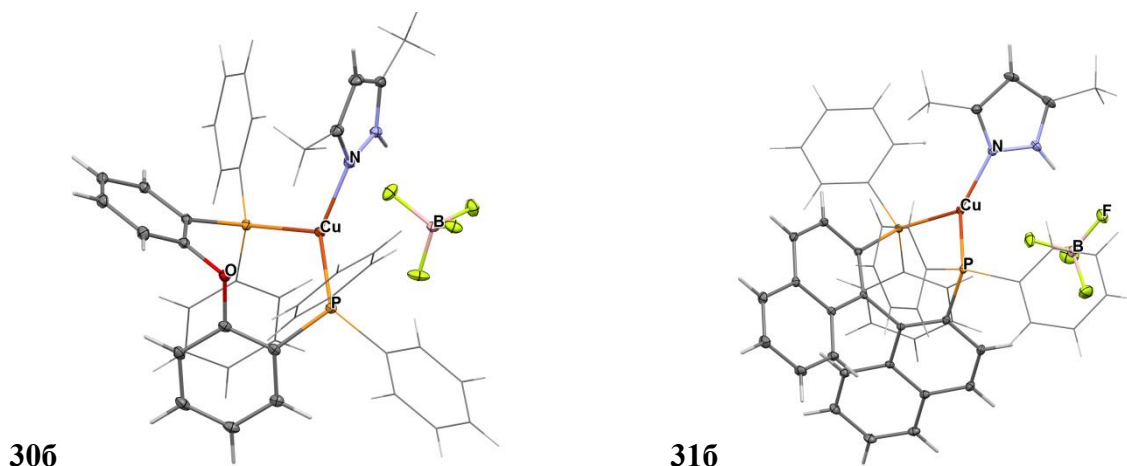


Рисунок 43. Кристаллические структуры комплексов **306** и **316**.

В спектре эмиссии комплекса **306** при 298 К наблюдается неинтенсивная бесструктурная полоса при 415 нм. Понижение температуры до 77 К сопровождается батохромным сдвигом к 425 нм и значительным ростом интенсивности. Наблюдаемая эмиссия возникает за счет переноса заряда совместно с металла и фосфора на фенильные заместители в бисфосфине ($(\text{M}+\text{P})\text{L}^{\text{Ph}}\text{ПЗ}$). Напротив, комплекс **316** демонстрирует более сложное спектральное поведение. В спектре эмиссии комплекса **316** при комнатной температуре наблюдается интенсивная бесструктурная полоса фосфоресценции (630 нм, $\tau = 5$ мкс). При 77 К происходит разделение полосы эмиссии на две составляющие (Рисунок 44). Низкоэнергетический хвост с максимумом около 660 нм ($\tau = 176$ мкс) соответствует переносу заряда $(\text{M}+\text{P})$ на нафтильные заместители ($(\text{M}+\text{P})\text{L}^{\text{Naph}}\text{ПЗ}$), аналогично наблюдаемому при 298 К. Структурированная полоса в высокоэнергетической области (525, 560 и плечо при 610 нм) типична для лиганд-центрированной фосфоресценции ($\tau = 2600$ мкс) бис-нафтильных заместителей в лиганде BINAP.

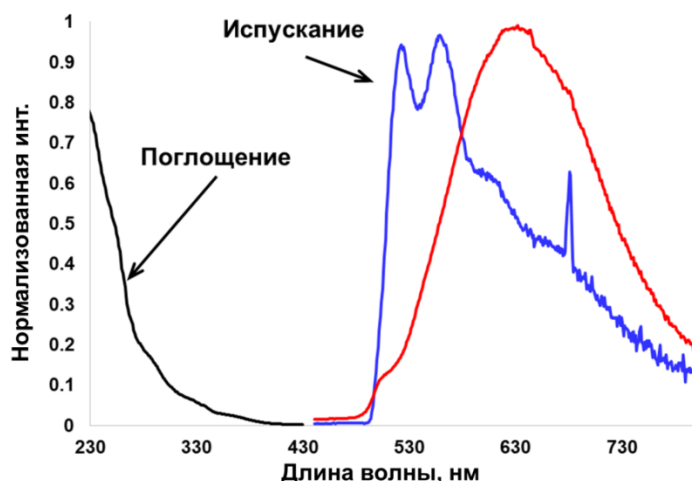


Рисунок 44. Спектр поглощения комплекса **31b** в CH_2Cl_2 ($c=3 \cdot 10^{-5}$ М, черный) и нормализованный спектр эмиссии твердого образца при 298 К (красный) и 77К (синий).

Результаты TDDFT расчетов подтверждают, что основной канал возбуждения – перенос заряда металл-лиганд (Рисунок 48). Понижение температуры активирует триплетную эмиссию нафтильных заместителей, что достаточно типично для конденсированных ароматических систем.

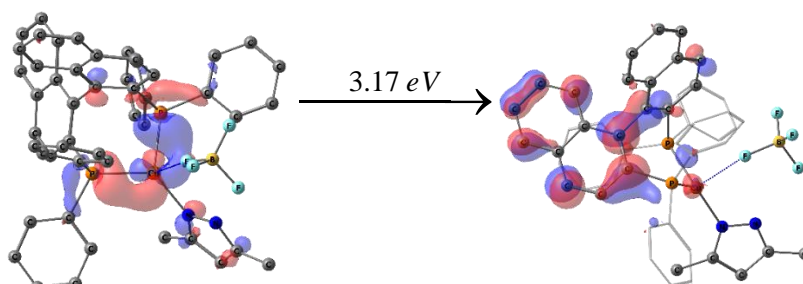


Рисунок 45. Карты переноса электронной плотности перехода $S_0 \rightarrow S_1$ в комплексе **31b**.

Таким образом, показано, что при образовании комплексов меди(I) с лигандами, способными проявлять эмиссию за счет дополнительной стабилизации при координации пиразола возможно получение новых комплексов испускающих свет в широком спектральном диапазоне.

4.2 Циклические биядерные комплексы серебра(I) с производными бис(фосфино)метана и 3,5-диметил пиразолом.

Циклические биядерные комплексы металлов 11 группы с производными бис(фосфино)метана широко представлены в литературе. Основной интерес направлен на комплексы Cu(I), которые в зависимости от противоиона и дополнительно-координированного лиганда проявляют широкий спектр практических применений. Аналогичных комплексов серебра(I) описано значительно меньше, поэтому изучение комплексов подобного типа и установление их свойств имеет значительный интерес. Были получены новые биядерные комплексы нитрата серебра(I) с бисфосфинами и показано влияние координации 3,5-диметил пиразола (HPz^3) на фотолюминесценцию. Стерические эффекты бис(дициклогексилфосфино)метана препятствует координации дополнительных лигандов, поэтому получен монофосфиновый комплекс соли серебра $[\text{Ag}(\text{dcupm})]_2(\text{NO}_3)_2$ (**32a**). При взаимодействии AgNO_3 с бис(дифенилфосфино)метаном в присутствии HPz^3

получен комплекс $[\text{Ag}(\text{dppm})(\text{HPz}^3)]_2(\text{NO}_3)_2$ (**33a**), который выпадает в виде осадка в неполярных растворителях. При кристаллизации **33a** из разбавленных растворов происходит отрыв одной молекулы пиразола с образованием $[\text{Ag}(\text{dppm})]_2(\text{HPz}^3)(\text{NO}_3)_2$ (**34a**). В кристалле **32a** наблюдаются укороченные расстояния Ag-Ag (2.981 Å). В случае комплексов с пиразолом внутримолекулярные расстояния Ag-Ag значительно больше – 3.289 и 3.520 Å в **32a** и **33a**, соответственно, что значительно выше, чем в комплексе нитрата серебра с dppm без дополнительных лигандов (3.090-3.110 Å, Рисунок 46). По данным спектроскопии ЯМР и элементного анализа комплекс **33a** выделяется в индивидуальном виде, однако в кристаллической форме он выделен только в виде сокристалла с **34a**.

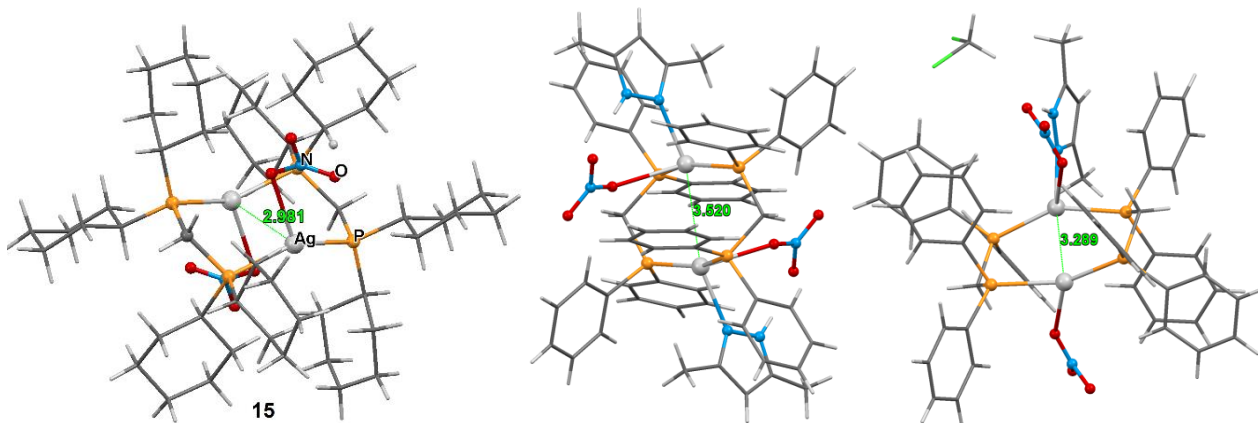


Рисунок 46. Кристаллические структуры комплекса **32a** и сокристалла **33a·34a·CH₂Cl₂**.

На примере комплексов **32a** и **33a** показана зависимость фотофизического поведения от внутримолекулярных расстояний металл-металл. В спектре люминесценции **32a** в твердом состоянии наблюдаются две полосы с максимумом при 370 и 390 нм. Понижение температуры до 77 К приводит к незначительному перераспределению интенсивностей полос. В спектре комплекса **33a** в твердом состоянии при 298 К наблюдается бесструктурная полоса при 380 нм. Понижение температуры до 77 К приводит к появлению новой интенсивной полосы при 440 нм.

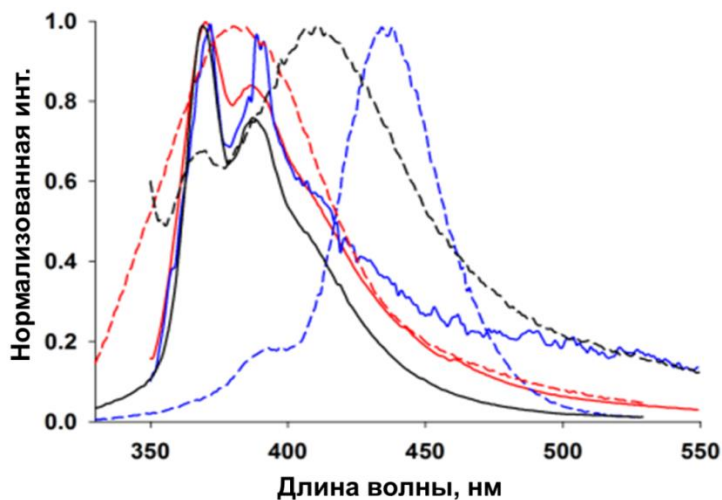


Рисунок 47. Нормализованные спектры эмиссии комплексов **32a** (сплошная линия) и **33a** (пунктирная линия) в растворе (черный), в твердом состоянии при 298 К (красный) и 77 К (синий).

Результаты TD-DFT расчетов показывают, что нижние триплетные состояния T_1 - T_2 в **32a** и T_1 в **33a** относятся к лиганд-центрированным переходам с участием нитрат-анионов. Однако соответствующие им синглетные возбуждения характеризуются нулевыми значениями силы осцилятора f , поэтому они неактивны. Уровень S_2 в **32a** (5.01 эВ, $f = 0,1853$) имеет металл-центрированную (МЦ) природу возбужденного состояния, а соответствующий ему триплет – это T_3 . В данном случае возбужденный электрон покидает σ -связывающую орбиталь Ag-P (вклад Ag-40 % и P-36 %) и локализуется на внутримолекулярной связи Ag-Ag (Рисунок 48А). В **32a** вертикальное возбуждение на уровень S_1 (4.16 эВ, 298 нм, $f = 0,2354$) соответствует переносу заряда с ионов серебра (вклад 35%), атомов фосфора (вклад 33%) и азота (10%) на фенильные заместители в $dppm$ лиганде ($Ag+P^{dppm}+N^{Pz}$) \rightarrow Ph^{dppm} . Состояния T_2 - T_5 в **33a** соответствуют $\pi\rightarrow\pi^*$ переходам на фенильных заместителях что в результате приводит к безызлучательной релаксации (Рисунок 48А). Понижение температуры стабилизирует эти состояния, поэтому наблюдается низкоэнергетическая полоса при 440 нм. Эмиссия при 298 К относится к испусканию с уровня T_6 за счет переноса заряда с N-Ag-P фрагмента на фенильные заместители ((M+P+N) L^{Ph} ПЗ).

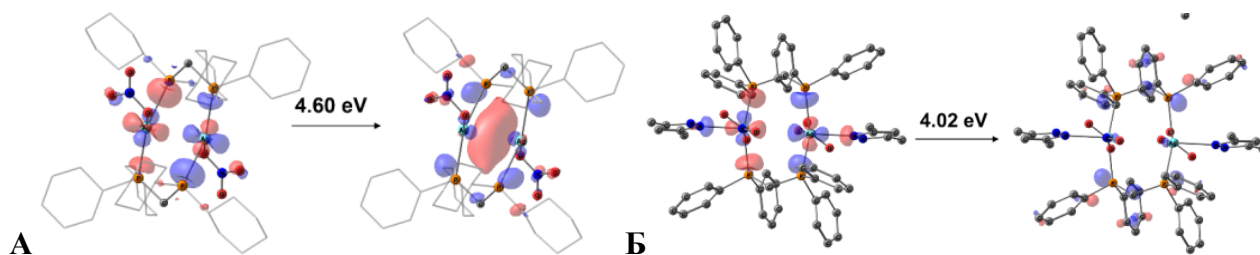


Рисунок 48. ВЗМО и НВМО в рамках метода NTO для переходов $S_0\rightarrow T_3$ в комплексе **32a** (А) и $S_0\rightarrow T_6$ в комплексе **33a** (Б).

Таким образом, объемные циклогексильные заместители препятствуют дополнительной координации лигандов к атомам серебра в комплексе **32a**, что приводит к укороченным расстояниям металл-металл и металл-центрированной природе возбужденного состояния. Напротив, при координации пиразола происходит удлинение внутримолекулярного расстояния Ag-Ag в комплексах **33a** и **32a**. Эмиссия пиразолсодержащего комплекса **33a** обусловлена переносом заряда с металла в основном на арильные заместители бисфосфинового лиганда.

4.3 Производные *1H*-пиразолилпиридинов в смешаннолигандных (N^N)(P^P) комплексах меди(I). Влияние стерических факторов на люминесценцию.

Описанные в литературе моноядерные комплексы меди(I) с производными пиразолилпиридина ограничены рядом примеров. Лиганд варьировался за счет заместителя в пиразольном фрагменте, а в качестве вспомогательного лиганда использовался бис(2-дифенилфосфинофенил)эфир (DPEphos). Нами были получены новые комплексы меди(I) (35-39) с 2-(5-фенил-*1H*-пиразол-3-ил)пиридином (HPz⁷), рядом хелатирующих бисфосфинов и монодентантным PPh₃ (Схема 14)

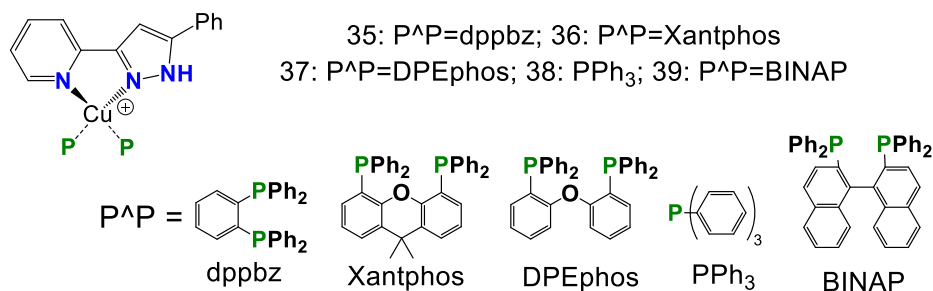


Схема 14. Структурная формула комплексов пиразол-пиридина HPz⁷ с медью(I) и фосфорсодержащими лигандами.

В твердом состоянии комплексы имеют близкие структуры: уплощенное строение пиразолил-пиридинового лиганда, тетраэдрическое окружение меди и наличие внутримолекулярной водородной связи. Водородная связь NH...F с противоионом BF₄ (1.939–2.039 Å) стабилизирует структуру комплекса. Координация фосфиновых лигандов приводит к изменению длины самой короткой связи Cu-N от 2.001 Å в комплексе **35** до 2.119 Å в комплексе **37**. В отличие от этого, длины связей Cu-P практически не зависят от типа фосфина (2.232 – 2.270 Å). Величины углов P-Cu-P определяются углом прикуса фосфинового лиганда и составляют 91.43°-115.08°, что приводит к различным искажениям тетраэдрического окружения иона меди.

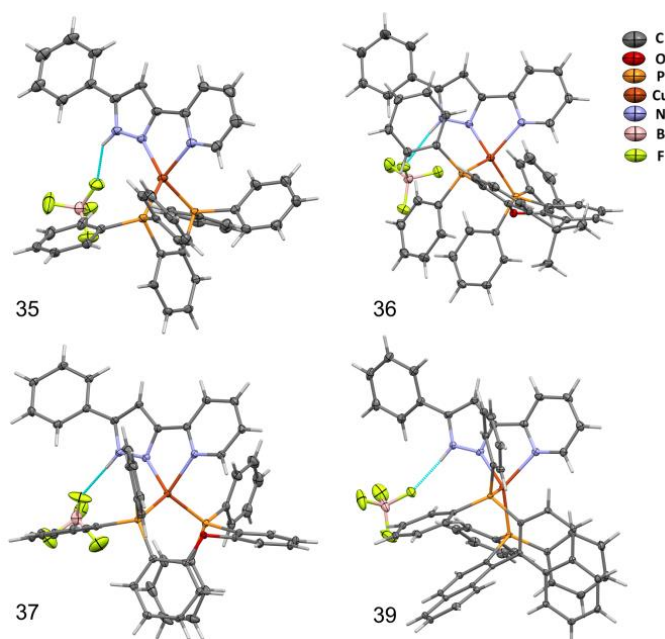


Рисунок 49. Кристаллические структуры комплексов **35-37** и **39**.

В спектре эмиссии твердых комплексов **35-38** наблюдается бесструктурная полоса, максимум которой незначительно варьируется в зависимости от фосфинового лиганда (Рисунок 50, Таблица 3). По данным TD-DFT эмиссия обусловлена переносом заряда металл-лиганд. Понижение температуры приводит к смещению максимумов испускания в красную область и значительному увеличению времен жизни, что свидетельствует о наличии термически активированной замедленной флуоресценции при 298 К. В случае комплекса **39** наблюдается структурированная полоса, типичная для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов на

конденсированной системе биснафтильного фрагмента, аналогично наблюдаемой для комплекса **316** при 77К (Таблица 3).

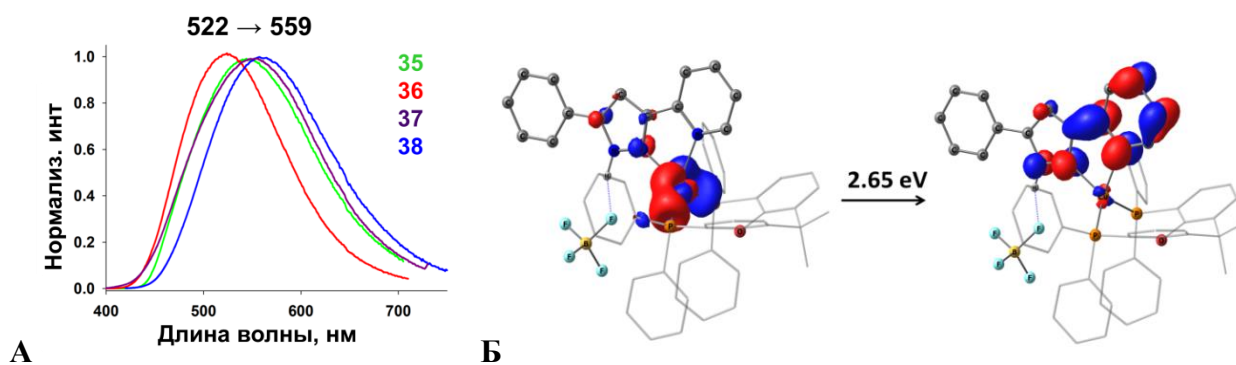


Рисунок 50. Нормализованные спектры эмиссии **35-38** (А); ВЗМО и НВМО по методу NTO для $S_0 \rightarrow S_1$ перехода комплекса **36** (Б).

Таблица 3. Фотофизические параметры для комплексов **35-39** в твердом состоянии.

	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{эм}} (\lambda_{\text{возб}}), \text{нм};$ 298 К	$\tau_{298}, \mu\text{s}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{эм}} (\lambda_{\text{возб}}), \text{нм};$ 77 К	$\tau_{77}, \mu\text{s}$	Φ^{298}
35	545 (420)	19.4	585 (410)	404.3	0.23
36	522 (370)	66.2	561(370)	251.7	0.78
37	559 (370)	22.7	610 (370)	185.5	0.28
38	540 (370)	28.9	548 (370)	132.0	0.05
39	501, 538, 576, 642 (420)	117.8	502, 518, 532, 557, 579, 596, 659 (410)	4456.9	0.01

Самое высокое значение квантового выхода установлено для комплекса **36** со стерически-нагруженным и структурно-жестким лигандом Xantphos (78%). Для комплексов **35** и **37** значения КВ сопоставимы и составляют 23% и 28%, соответственно. Комплекс **38** с PPh_3 имеет самый низкий квантовый выход 5%. Полученные данные демонстрируют, что на фотофизическое поведение, а особенно квантовый выход фотолюминесценции комплексов меди(I) с пиризол-пиридином влияют стерические эффекты лигандов. Это подтверждается при сравнении скрытого объема вокруг иона меди в комплексах **35-37** с описанным ранее $[\text{PhPz}^{\text{Me}}\text{PyCu}(\text{DPEPhos})]\text{BF}_4$ (Рисунок 51), который имеет КВ близкий к 100%. Комплекс **35** с лигандом dppbz имеет довольно большое значение свободного объема - 18.2%. Переход к DPEPhos позволяет снизить это значение до 11.5%. Комплекс **36** с лигандом Xantphos, обладающий наибольшим значением квантового выхода, имеет наименьшее значение свободного объема равное 11.0%.

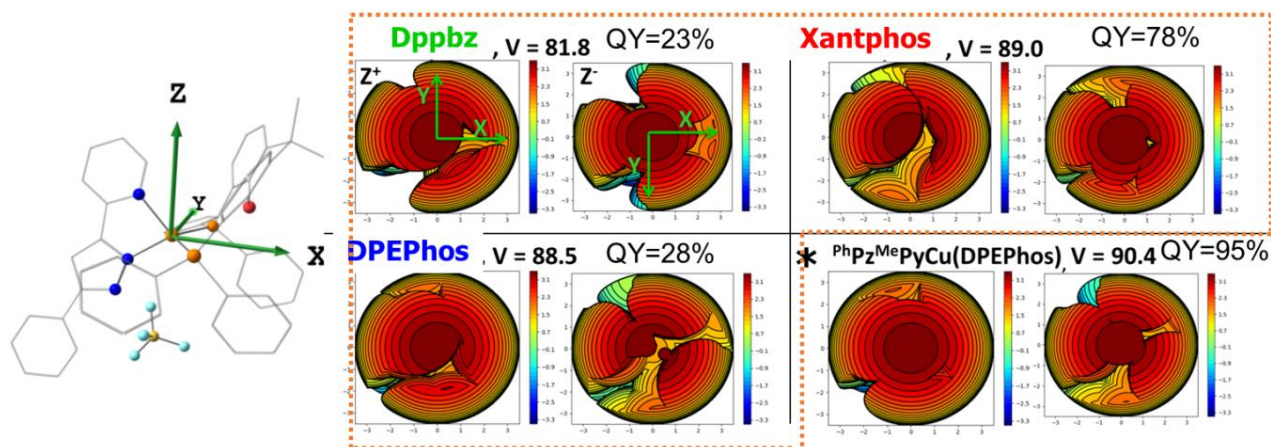


Рисунок 51. Направление осей принято относительно геометрии комплексов и представление скрытого объема согласно предложенной системе координат для комплексов 35-37 и описанного в литературе $^{Ph}Pz^{Me}PyCu(DPEPhos)$.

Донорно-акцепторные свойства лигандов в значительной степени влияют только на положение максимумов эмиссии. Полученные данные подчеркивают значение стерической нагрузки вокруг ионов меди(I) в стабилизации возбужденных состояний и эффективности фотолюминесценции. Таким образом, определены зависимости эффективности светоиспускания комплексов меди(I) на основе пиридин-пиразолов и фосфорсодержащих лигандов от стерических факторов, и предложен простой подход к повышению эффективности за счет варьирования фосфина. Это позволяет по-новому взглянуть на два традиционных пути модификации N^N лиганда: во-первых, введение стерически затрудненных заместителей в *o*-положение к атому азота в пиридиновом фрагменте, во-вторых, N-замещение пиразола. Первое должно способствовать эффективному экранированию катионов металла в комплексах с DPEPhos, а второе может оказать положительное влияние на комплексы, содержащие Xantphos.

ВЫВОДЫ

1. Установлены принципы формирования супрамолекулярных агрегатов трехъядерных циклических пиразолатов меди(I) и серебра(I) за счет нековалентных взаимодействий с π-плотностью ароматических соединений и алкенов, а также кето-группой. Соотнесение строения полученных комплексов в твердом состоянии со спектральными характеристиками (сдвиг сигнала ЯМР ¹³C, появление новых полос в ИК спектре) позволяет в дальнейшем прогнозировать строение межмолекулярных комплексов ЦПК с ароматическими и карбонильными соединениями.
2. Показана возможность активировать триплетную эмиссию органических люминофоров в твердом состоянии на примере производных 1,1'-бифенилов и карбонильных соединений (изокумарины, халконы) при образовании агрегатов с ЦПК серебра(I). Дополнительная стабилизация геометрии молекулы гостя за счет невалентных взаимодействий в комплексе с ЦПК уменьшает безызлучательную релаксацию, что позволяет значительно увеличить эффективность светоиспускания по сравнению со свободным люминофором.

3. Установлено влияние атома металла на характер взаимодействия с терминальными алкинами. Ионы меди (I) в ЦПК координируются по η^2 -типу к тройной связи, что приводит к ее активации и открывает возможность проведения реакций присоединения (показано на примере реакции азид-алкинового циклоприсоединения). Напротив, ионы серебра (I) приводят к образованию метал-этинидных комплексов за счет реакции обмена мостиковых лигандов-противоионов $Pz^- \rightarrow PhC \equiv C^-$. Впервые получен низкоядерный этинид-пиразолатный комплекс серебра(I) $\{(PhC \equiv C)Ag_3[(CF_3)_2Pz]_2\}$, в котором установлена уникальная $\mu^2-\eta^1$ σ -координация ацетилид-иона только к двум атомам металла.
4. Впервые были синтезированы и охарактеризованы смешаннолигандные металл-пиразолатные комплексы состава $[MPz]_nL_x$ ($n=1-5$) с производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенатролина, монодентантными фосфинами (PPh_3 , PCu_3) и бисфосфинами (производные бис(фосфино)метана и 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена). Установлена взаимосвязь между мольным соотношением атомов металла в ЦПК и азот- или фосфорсодержащих лигандов со структурой и размерностью получаемого металлокомплекса.
5. Показано, что в комплексах с производными бис(фосфино)метана и $[Cr^*Fe(\eta^5-P_5)]$ наблюдается искажение исходной планарной структуры ЦПК за счет мостиковой координации к двум атомам металла. Искажение в координационной сфере металла делает возможным обратное донирование электронной плотности с металла на фосфорсодержащий лиганд, что приводит к значительному росту стабильности комплексов.
6. Впервые для металл-пиразолатных систем установлено явление термически-активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) на примере комплексов ЦПК меди(I) с производными бис(фосфино)метана $\{[MPz]_3(dRpm)\}$ ($R =$ фенил, циклогексил). Показано, что замена арильного заместителя при атоме фосфора на алкильный позволяет увеличить квантовый выход люминесценции в два раза за счет исключения неэффективного испускания с $^3LCC^{Ph}$ состояний.
7. Получены новые пиразолы с трифениламиновым, карбазольным фрагментами и ЦПК Ag(I) на их основе. Впервые установлена люминесценция для данного класса комплексов в растворе при комнатной температуре. Показано, что трифениламиновый заместитель способен участвовать в эффективном переносе заряда на пиразолатный фрагмент даже в отсутствие копланарности, что обуславливает эффективность светоиспускания в растворе.
8. Установлено влияние арентофильных взаимодействий в четырехъядерных пиразолатных комплексах с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенетролином и их производными $(M_4((CF_3)_2Pz)_4(N^{\wedge}N)_2)$ на процессы переноса заряда металл-лиганд, что приводит к изменению природы эмиссии. Комплексы без электронного сопряжения между ионами серебра ($r(Ag-Ag) = 3.0-3.2 \text{ \AA}$) демонстрируют только эмиссию 3LCC природы. Наличие электронного сопряжения при внутримолекулярных Ag-Ag контактах $\leq 3 \text{ \AA}$ позволяет активировать перенос заряда металл-лиганд, что приводит к изменению испускания на $^3(LCC+MLPZ)$.
9. На примере тетраэдрических смешаннолигандных $(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)$ комплексов меди(I) на основе 1*H*-(пиразол-3-ил)пиридина показана зависимость эффективности светоиспускания от стерической нагрузки вокруг металлоцентра. Установлено, что варьирование (бис)фосфиновых лигандов не менее эффективно, чем синтетическая модификация $N^{\wedge}N$ лиганда.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В рамках диссертационного исследования проведен широкий поиск пиразолатных систем, способных к эффективному светоиспусканию. Среди них можно выделить несколько перспективных направлений.

Одним из важных практических применений ЦПК является использование в качестве стабилизирующей платформы для органических люминофоров. Зачастую в простых и легкодоступных органических соединениях, состоящих из бифенильных, алкеновых или иминовых звеньев, теряется сопряжение, а значит невозможно участие всей системы в электронных переходах. Стабилизация уплощенной формы люминофора за счет координации с ЦПК позволит сохранить сопряжение. Особенно это важно для систем типа донор-акцептор, что в твердом состоянии позволит сохранять перенос заряда по геометрически разделенным фрагментам, а значит, возможность проявления ТАЗФ. Использование ЦПК в качестве стабилизирующей матрицы для органических люминофоров, открывает путь к: *i*) снижению колебательной релаксации, а значит повышению эффективности светоиспускания; *ii*) фиксации геометрии молекулы гостя с сохранением сопряжения; *iii*) фософресценции за счет эффекта тяжелого атома серебра.

Полученные в ходе диссертационного исследования смешаннолигандные пиразолат-этинидные комплексы серебра(I) являются аналогами ЦПК, что позволяет рассматривать их в качестве новой платформы для супрамолекулярного дизайна за счет нековалентного связывания с основаниями различной природы или взаимодействия с фосфор- и азотсодержащими лигандами. А новые стабильные пиразолатные комплексы меди(I), проявляющие ТАЗФ с высокими квантовыми выходами, открывают путь к светоиспускающим материалам на их основе.

Использование пиразолил-пиридинов в качестве лигандов позволит в дальнейшем получать нейтральные комплексы, что важно для получения тонких пленок. С другой стороны, простота синтетической модификации лиганда под требуемые эмиссионные характеристики позволяет рассматривать комплексы меди(I) и серебра(I) с пиридин-пиразолами в качестве перспективных кандидатов для создания LED устройств на их основе.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Обзорные статьи

1. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Epstein L. M., Belkova N. V., Shubina E. S., Macroscopic copper(I) and silver(I) pyrazolates: Principles of supramolecular assemblies with Lewis bases // *Inorg. Chim. Acta.* – 2018. – Vol. 470. – P. 22-35.
2. Титова Е. М., **Титов А. А.**, Шубина Е. С., Функционализированные пиразолилпиридиновые лиганды в дизайне металлокомплексов с настраиваемыми свойствами // *Успехи химии.* – 2023. – Т. 92. – С. RCR5099.

Оригинальные работы

3. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Pyrazolate vs. phenylethyne: direct exchange of the anionic bridging ligand in a cyclic trinuclear silver complex // *Chem. Commun.* – 2024. – Vol. 60 – P. 847-850.

4. Yakovlev G. B., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Tetranuclear Copper(I) and Silver(I) Pyrazolate Adducts with 1,1'-Dimethyl-2,2'-bibenzimidazole: Influence of Structure on Photophysics // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – P. 1189.
5. Olbrykh A., **Titov A.**, Smol'yakov A., Filippov O., Shubina E. S. Exploring the Interaction of Pyridine-Based Chalcones with Trinuclear Silver(I) Pyrazolate Complex // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. – P. 175.
6. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Yu. Chernyadyev A., Molotkov A. P., Loginov D. A., Filippov O. A., Belkova N. V., Shubina E. S. The role of weak intermolecular interactions in photophysical behavior of isocoumarins on the example of their interaction with cyclic trinuclear silver(I) pyrazolate // *Inorg. Chim. Acta*. – 2022. – Vol. 539. – P. 121004.
7. **ТИТОВ А. А.**, СМОЛЬЯКОВ А. Ф., ФИЛИППОВ О. А., БЕЛКОВА Н. В., ШУБИНА Е. С. Галоген или арен: комплексообразование 4,4'-дибромбифенила с трехчленным макроциклом серебра(I) // *Коорд. Хим.* – 2022. – Т. 48. – С. 598-604.
8. Emashova S. K., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Godovikov I. A., Godovikova M. I., Dorovatovskii P. V., Korlykov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. Emissive silver(i) cyclic trinuclear complexes with aromatic amine donor pyrazolate derivatives: way to efficiency // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – Vol. 9. – P. 5624-5634.
9. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A. Heterobimetallic Silver(I) and Copper(I) pyrazolates supported with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – Vol. 942. – P. 121813.
10. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. New mix-ligand copper(I) and copper(II) pyrazolate complexes with 2,2'-bipyridine // *Mendeleev Commun.* – 2021. – Vol. 31. – P. 170-172.
11. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Chernyadyev A. Y., Filippov O. A., Shubina E. S. Mononuclear Copper(I) 3-(2-pyridyl)pyrazole Complexes: The Crucial Role of Phosphine on Photoluminescence // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – P. 6869.
12. Larionov V. A., Stashneva A. R., **Titov A. A.**, Lisov A. A., Medvedev M. G., Smol'yakov A. F., Tsedilin A. M., Shubina E. S., Maleev V. I. Mechanistic study in azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) catalyzed by bifunctional trinuclear copper(I) pyrazolate complex: Shift in rate-determining step // *J. Catal.* – 2020. – Vol. 390. – P. 37-45.
13. Baranova K. F., **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Silver(I) Nitrate Complexes with Bridging Bisphosphinomethanes: Argentophilicity and Luminescence // *Crystals* – 2020. – Vol. 10. – P. 881.
14. **Titov A. A.**, Larionov V. A., Smol'yakov A. F., Godovikova M. I., Titova E. M., Maleev V. I., Shubina E. S. Interaction of a trinuclear copper(i) pyrazolate with alkynes and carbon-carbon triple bond activation // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – P. 290-293.
15. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Titova E. M., Averin A. A., Shubina E. S. Dinuclear Cu^I and Ag^I Pyrazolates Supported with Tertiary Phosphines: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 2019. – P. 821-827.

16. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and luminescence of multinuclear silver(I) pyrazolate adducts with 1,10-phenanthroline derivatives // Dalton Trans. – 2019. – Vol. 48. – P. 8410-8417.
17. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Shakirova J. R., Tunik S. P., Podkorytov I. S., Shubina E. S. Luminescent Complexes of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Pyrazolates Supported with Bis(diphenylphosphino)methane // Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 58. – P. 8645-8656.
18. **Titov A. A.**, Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Averin A. A., Shubina E. S. Copper(I) complex with BINAP and 3,5-dimethylpyrazole: synthesis and photoluminescent properties // Mendeleev Commun.– 2019. – Vol. 29. – P. 570-572.
19. **Emashova S. K.**, Titov A. A., Filippov O. A., Smol'yakov A. F., Titova E. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Luminescent Ag^I Complexes with 2,2'-Bipyridine Derivatives Featuring [Ag-(CF₃)₂Pyrazolate]₄ Units // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 2019. – P. 4855-4861.
20. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Baranova K. F., Filippov O. A., Shubina E. S. Synthesis, structures and photophysical properties of phosphorus-containing silver 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates // Mendeleev Commun. – 2018. – Vol. 28. – P. 387-389.
21. **Titov A. A.**, Smol'yakov A. F., Filippov O. A., Godovikov I. A., Muratov D. A., Dolgushin F. M., Epstein L. M., Shubina E. S. Supramolecular Design of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Metal Pyrazolates Complexes with Ruthenium Sandwich Compounds via Intermolecular Metal- π Interactions // Cryst. Growth Des. – 2017. – Vol. 17. – P. 6770-6779.
22. **ТИТОВ А.А.**, СМОЛЬЯКОВ А.Ф., РОДИОНОВ А.Н., КОСЕНКО И.Д., ГУСЕВА Е.А., ЗУБАВИЧУС Я.В., ДОРОВАТОВСКИЙ П.В., ФИЛИППОВ О.А., ШУБИНА Е.С. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2017. – № 9. – С. 1563–1568.
23. Filippov O. A., **Titov A. A.**, Guseva E. A., Loginov D. A., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. Remarkable Structural and Electronic Features of the Complex Formed by Trimeric Copper Pyrazolate with Pentaphosphaferrocene // Chem. Eur. J. – 2015. – Vol. 21. – P. 13176-13180.