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

На правах рукописи

Галимова Миляуша Фанисовна

Люминесцентные комплексы циклических арсиновых лигандов с переходными металлами подгруппы меди

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: Доктор химических наук доцент Мусина Эльвира Ильгизовна

Казань – 2022

Оглавление

Введение	3
1. Литературный обзор. Синтез люминесцентных комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I) с	9
монодентатными пниктогеновыми лигандами	,. <i>)</i>
1.1. Синтез люминесцентных комплексов золота(I) с монодентатными пниктогеновыми	
лигандами	9
1.2. Синтез люминесцентных комплексов серебра(I) с монодентатными пниктогеновыми	
лигандами	17
1.3. Синтез люминесцентных комплексов меди(I) с монодентантными пниктогеновыми	
лигандами	25
2. Обсуждение результатов. Синтез и структура циклических арсиновых лигандов и их	
люминесцентных комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I)	63
2.1. Синтез и структура циклических арсиновых лигандов	63
2.2. Изучение комплексообразующих свойств циклических арсиновых лигандов по отношение	ю
к ионам Au(I)	82
2.3. Изучение координационных свойств циклических арсиновых лигандов по отношению к	
ионам Ag(I)	90
2.4. Изучение координационных свойств циклических арсиновых лигандов по отношению к	
ионам Cu (I) 1	00
2.5. Фотофизические свойства лигандов и их комплексов 1	27
3. Экспериментальная часть 1	43
Заключение 1	71
Список сокращений и условных обозначений 1	76
Список литературы1	78
Приложение А 1	90

Введение

Актуальность темы исследования. Химия люминесцентных комплексов переходных металлов в течение нескольких последних десятилетий привлекает все возрастающее внимание вследствие широких возможностей применения данных соединений в различных областях аналитической химии, оптоэлектронике (создание светодиодов, дисплеев), биологии (люминесцентные метки для визуализации биологических объектов), медицине (биоимиджинг), технологии (сенсорные покрытия, светящиеся краски, светотрансформирующие материалы) [1-5]. Преимущества применения люминесцентных комплексных соединений вместо их органических аналогов связано, как правило, с триплетной природой их эмиссии – фосфоресценцией, которая в отличие от характерной для большинства органических люминофоров флуоресценции обладает значительно большим диапазоном эмиссии, временем жизни возбуждённых состояний, высокими квантовыми выходами. Так, коэффициент полезного действия светодиодов и дисплеев на основе фосфоресцентных координационных соединений в несколько раз выше, чем для приборов с применением органических флуорофоров [6]. Большой диапазон эмиссии фосфоресцентных координационных соединений определяет разнообразие их применения. Так, ИК-люминофоры (соединения, преобразующие УФ или видимый свет в ИКизлучение) находят широкое применение в кремниевых приемниках, в оптоэлектронике, в приборах ночного видения, в лазерной технике, при решении биомедицинских задач [7,8]; зеленые и голубые люминофоры используются для конструирования OLED-устройств [9,10]. Зачастую люминесцентные комплексы переходных металлов проявляют сольвато- и/или вапохромизм люминесценции, что открывает возможность их использования в качестве перспективных сенсорных материалов [3,11]. В биоимиджинге различия во временах жизни триплетных и синглетных люминофоров позволяют легко отделять свечение исследуемых объектов от флуоресценции биологических образцов, при этом резко увеличивается разрешение и контрастность люминесцентной микроскопии [12,13]. Тушение триплетной люминесценции комплексных соединений кислородом воздуха дает возможность использования материалов на основе этого класса веществ в качестве датчиков давления воздуха [14]. На этих направлениях в последнее время сконцентрированы усилия исследователей в областях как фундаментальной, так и прикладной науки, и это определяет актуальность данного исследования.

Наряду с хорошо зарекомендовавшими люминесцентными комплексами на основе дорогостоящих рения (I), рутения (II), осмия (II), иридия (III), платины (II) [15,16], особое внимание исследователей привлекают комплексы на основе более доступных ионов металлов подгруппы меди с d¹⁰ конфигурацией (медь (I), золото(I)). В качестве структурообразующих лигандов в этих комплексах используют пниктогеновые (N, P, реже As, Sb) и халькогеновые (S)

донорные лиганды [9,17]. Природа донорного центра и их количество в лиганде, а также непосредственно структура и собственные фотофизические свойства являются ключевыми характеристиками, определяющими структуру и фотофизические свойства образующихся комплексов. Поэтому поиск новых лигандов, открывающих возможности для синтеза новых координационных соединений и конструирования люминесцентных систем, обладающих заданными характеристиками, является актульной задачей.

Степень разработанности темы. Работ, посвященных синтезу люминесцентных комплексов на основе d¹⁰ ионов металлов подгруппы меди, достаточно много и данная область исследований находится в тренде современной химической науки. Однако, большинство работ охватывает коммерчески и синтетически доступные азот- и фосфорсодержащие лиганды, при этом, использование более сложных полифункциональных соединений даже среди этих классов лигандов весьма ограничено. Применение для синтеза люминесцентных комплексов более тяжелых представителей пниктогеновой группы лигандов представлено лишь единичными примерами, что связано, как правило, с отсутствием доступных методов синтеза лигандов. В то же время, арсиновые и стибиновые лиганды в конструировании люминесцентных комплексов соединили в себе общие положительные свойства хорошо изученных фосфиновых лигандов (образование стабильных комплексов, повышение квантовых выходов эмиссии при координации d¹⁰ металлов к атому мышьяка за счет снижения способности неподеленной пары электронов при донорном центре гетероатома участвовать в процессах безызлучательной релаксации) с меньшей чувствительностью по сравнению с фосфиновыми лигандами к кислороду воздуха и более высокой конформационной стабильностью. В качестве структурообразующих лигандов нами предлагаются циклические арсиновые As,O- и As,N-гетероциклические лиганды с конденсированными бензофрагментами, в частности, 10-(R)-феноксарсины и 10-(R)-5,10дигидрофенарсазины. Предлагаемые лиганды представляют собой практически плоские трициклические арсины с двумя хромофорными конденсированными бензофрагментами. Эти соединения являются близкими аналогами феноксафосфинов и 5,10-дигидрофосфазинов, используемых в конструировании OLED в качестве эффективного дырочного транспортного слоя, благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам. Несмотря на то, что 10-(R)феноксарсины и 10-(R)-5,10-дигидрофенарсазины как классы соединений известны еще с прошлого века, сведения об их структуре в растворе и кристаллическом состоянии, и тем более о фотофизических свойствах, за исключением нескольких УФ-спектров, практически отсутствовали, а реакционная способность 10-(R)-феноксарсинов И 10-(R)-5,10дигидрофенарсазинов по отношению к переходным металлам была практически не изучена и представлена единичным примером по синтезу комплексов платины. Обращая внимание на общую схожесть феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, нельзя не отметить, что их координационные свойства могут значительно отличаться из-за разной природы второго донорного центра в гетероцикле, который может быть вовлечен в координацию с ионом металла. Кроме того, наличие способных координироваться донорных центров на периферии циклических арсиновых лигандов также может повлиять на структуру образующихся комплексов и их фотофизические свойства.

<u>Целью настоящей работы</u> является синтез и установление структуры феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с различными (гетеро)арильными заместителями при атоме мышьяка для создания новых люминесцентных комплексов с d¹⁰ ионами металлов подгруппы меди.

Для этого были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методики синтеза 10-(R)-феноксарсинов с пиридильными заместителями при атоме мышьяка и синтезировать 10-(R)-феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины с различными заместителями при атомах мышьяка. Установить структуру циклических арсиновых лигандов в растворах и кристаллическом состоянии и выявить особенности их строения (объем лиганда, уплощение трицикла, относительное положение заместителя при атоме мышьяка), а также спектральные характеристики.

2. Изучить координационные свойства полученных лигандов по отношению к d¹⁰ ионам металлов подгруппы меди (Cu(I), Ag(I) и Au(I)). Разработать методики синтеза моно- и полиядерных комплексов, выявить влияние структуры циклических арсиновых лигандов (природа гетероатомов в трициклическом фрагменте и в периферийных заместителях, объема лигандов) на строение комплексов.

3. Изучить фотофизические свойства (поглощение, возбуждение, эмиссия, время жизни и квантовый выход люминесценции) 10-(R)-феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и их комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I); выявить закономерности «структура – свойство».

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

Синтезирован широкий ряд моно- и полиядерных заряженных и нейтральных комплексов на основе циклических арсиновых лигандов с ионами Cu(I), Ag(I), Au(I). Показано, Asарилзамещенные феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины в комплексообразовании с ионами металлов подгруппы меди ведут себя как As-монодентатные лиганды, тогда как второй донорный

5

центр гетероцикла и донорные атомы на периферии не участвуют в координации. Выявлено, что при взаимодействии с хлоридом золота образуются димерные комплексы, что согласуется с рассчитанными для свободных лигандов коническими углами Толмана, составляющими 131 – 143°, что свидетельствует о благоприятном для реализации аурофильного взаимодействия объеме лигандов. С солями серебра(I) феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины образуют моноядерные комплексы с координацией двух, трех или четырех циклических арсиновых лигандов, а с иодидом меди в зависимости от соотношения реагентов и растворителя – либо биядерные комплексы с Cu₂I₂ ядром в конформации «ромб» или «бабочка», либо тетраядерные комплексы с кубоидным Cu_4I_4 ядром. As-пиридилзамещенные феноксарсины В комплексообразовании с ионами серебра и меди преимущественно выступают в качестве As,Nбидентатных лигандов, образуя мостиковые биядерные (в случае Ag(I)) и тетраядерные лестничные (в случае Cu(I)) комплексы. Впервые обнаружена новая конформация Cu₄I₄ ядра с необычным расположением двух бидентатных As,N-лигандов по смежным сторонам октаэдра в комплексе меди на основе 10-(6-метоксипиридин-2-ил)феноксарсина.

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

Практическая значимость работы. Разработаны методики синтеза 10-феноксарсинов с пиридильным фрагментом при атоме мышьяка, позволяющие получать последние с высокими

6

выходами. Разработаны методики синтеза комплексов с металлами подгруппы меди на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, включая реакции в растворах и механосинтез. Исследованные феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины и их комплексы обладают выраженными люминесцентными свойствами, включая термохромные, что позволяет использовать их в качестве люминофора в органических свето-эмиссионных диодах, создании низкотемпературных термометров, люминесцентных меток, красок и других люминесцентных устройств.

Положения, выносимые на защиту:

- Синтез 10-(арил)феноксарсинов с пиридильным фрагментом при атоме мышьяка, основанный на реакциях гетероарилирования соответствующих 10-хлорфеноксарсинов; структура 10-(арил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и кристаллическом состоянии.
- Синтез комплексов на основе феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с d¹⁰ ионами металлов подгруппы меди (Au(I), Ag(I), Cu(I)) и их структура.
- Фотофизические свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и комплексов золота(I), серебра(I) и меди(I) на их основе.

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

<u>Публикации.</u> По материалам диссертации опубликовано 6 статей в международных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, а также тезисы 7 докладов на различных конференциях.

<u>Структура диссертации.</u> Диссертационная работа изложена на 198 страницах, включает в себя 10 схем, 44 рисунка и 20 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 135 наименований, и приложения.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений: п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п. 4 «Развитие теории химического строения элементоорганических соединений», п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура - свойство» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

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

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

Благодарности. Автор благодарен всем, кто способствовал выполнению данной работы. Особую признательность автор выражает научному руководителю д.х.н. Мусиной Эльвире Ильгизовне за чуткое и внимательное руководство в выполнении работы.

Особую благодарность автор выражает д.х.н. Зуевой Екатерине Михайловне за проведение квантово-химических расчетов; к.х.н. Добрынину Алексею Борисовичу за проведение рентгеноструктурных исследований лигандов и их комплексов.

Автор благодарен всем членам научной группы лаборатории фосфорорганических лигандов (ФЛ) за помощь и моральную поддержку, а также группам проф. Evamarie Hey-Hawkins (Leipzig University, Germany) за возможность выполнения части работы в их лаборатории.

Огромную благодарность автор выражает ресурсному центру СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» за выполнение фотофизических измерений с использованием оборудования центров, а также лично Колесникову Илье Евгеньевичу.

Также автор признателен ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования и помощь в обсуждении результатов, и лично к.х.н. Сайфиной Алине Фуадовне, к.х.н. Самигуллиной Аиде Ильдусовне и к.ф.-м.н. Шмелеву Артемию Геннадьевичу.

8

1. Литературный обзор. Синтез люминесцентных комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I) с монодентатными пниктогеновыми лигандами

В качестве структурообразующих лигандов для конструирования люминесцентных комплексов металлов подгруппы меди с d^{10} конфигурацией (Au(I), Ag(I), Cu(I)) согласно принципу ЖМКО широко используются халькогенидные и пниктогеновые лиганды, имеющие «мягкий» донорный центр, при этом их дентатность может быть различной и определяет конечную структуру и геометрию комплекса. Как правило, люминесценция комплексов переходных металлов подгруппы d^{10} обусловлена переходами, связанными с переносом заряда от металла к лиганду, от лиганда к металлу, металл-центрированными и внутрилигандными переходами. Поэтому варьирование донорных центров, координирующих ион металла и тип лиганда позволяет тонко настраивать люминесцентные характеристики комплекса.

В главе 1 рассматривается синтез люминесцентных комплексов подгруппы меди (Cu(I), Ag(I) и Au(I)) на основе монодентанных пниктогеновых лигандов, их структурные особенности и фотофизические характеристики. В большей степени исследованы комплексы на основе азоти фосфорсодержащих лигандов, тогда как их более тяжелые аналоги (As и Sb) представлены единичнымим примерами.

1.1. Синтез люминесцентных комплексов золота(I) с монодентатными пниктогеновыми лигандами

Люминесценция комплексов золота(I) зависит как от лигандного окружения, вносящего вклад в формирование граничных орбиталей, ответственных за люминесцентные свойства комплексов, так и в большой мере от реализации аурофильных взаимодействий, способствующих настройке фотофизических характеристик комплекса [18]. Расстояния Au...Au, наблюдаемые в соединениях, демонстрирующих аурофильные взаимодействия, находятся в интервале от 2.47 Å (расстояние, наблюдаемыми для молекулы Au₂ в газообразном состоянии) до 3.60 Å (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов). Прочность аурофильных взаимодействий выше, чем для обычных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (21–46 кДж/моль), и сопоставима с водородной связью [19]. Слабые Au-Au взаимодействия могут быть как внутри-, так и межмолекулярными, и ответственны за формирование супрамолекулярных систем, включающих в себя димеры, тримеры, олигомеры и полимеры [20,21].

Аурофильные взаимодействия способствуют уменьшению энергетической щели между ВЗМО и НСМО и батохромному сдвигу максимума эмиссии. Возможность изменять расстояния Аи...Аи за счет внешних факторов (температура, растворитель) делает эти системы еще более привлекательными с точки зрения их "stimuli responsive" свойств. Так, повышение температуры зачастую приводит к увеличению расстояния Au...Au, что в свою очередь влияет на положение максимума эмиссии комплексов, смещая его в сторону длинных волн.

В ряду медь(I) - серебро(I) – золото(I) последнее значительно реже координируется азотсодержащими лигандами, тогда как фосфиновые комплексы золота(I) широко известны и изучены.

Серия нейтральных и катионных комплексов золота(I) **1** - **6** была получена взаимодействием Au(tht)Cl (tht – тетрагидратиофен) с соответствующими фосфинами в соотношениях металл : лиганд 1:1, 1:3 и 1:4 (Схема 1). Важно отметить, что комплекс **5** состава [Au(PR)₃]Cl был выделен при попытке синтеза тетракис-продукта, при котором мольное соотношение металл : лиганд составляло 1 : 4 [22,23].





Схема 1.

По данным РСА в комплексах **1** и **2** атом золота имеет линейную геометрию, сформированную одним фосфиновым лигандом и одним хлоро-лигандом. Длины связи Au-Cl составляют 2.279 Å и 2.265 Å, а Au-P 2.225 Å и 2.203 Å, соответственно. Более высокие координационные числа золота зафиксированы в комплексах **3** – **6**. В комплексах **3** и **4** золото координировано тремя фосфиновыми и одним хлоро-лигандами. Углы P – Au – P в комплексах **3** и **4** варьируются в диапазоне 109.23 (4) –119.32 (4) °, указывая на тетраэдрическую геометрию комплексов. Длины связей Au-P составляют 2.36 – 2.41 Å, в то время как связь Au – Cl (2.64 - 2.73 Å) несколько длиннее по сравнению с моноядерными комплексами **1** и **2**, что указывает на ослабление связи Au-Cl с увеличением координационного числа [22,23].

В комплексах **5** и **6** ион хлора находится во внешней координационной сфере, тогда как внутреннюю координационную сферу иона золота формируют три или четыре фосфиновых лиганда. По данным РСА комплекс **6** тетраэдрический (среднее значение углов P – Au – P составляет 109.4°), геометрия соединения **5** ближе к тригонально-планарной со средним валентным углом 119.9°. Структурные различия, наблюдаемые между нейтральными комплексами **3**, **4** и катионным комплексом **5**, авторы объясняют эффектами кристаллической упаковки соединения **5**, стабилизированной водородными связями, внутри- и межмолекулярными π-взаимодействиями [22,23].

Комплексы на основе трис-(*n*-фторфенил)фосфина (**1**, **3** и **5**) и трис(2-фурил)фосфина (**2**, **4** и **6**) обладают эмиссией при 77 К, при этом спектры излучения имеют одинаковый профиль с максимумом эмиссии около \approx 415 нм и \approx 460 нм, соответственно. Согласно квантово-химическим расчетам люминесценция комплексов **1** - **6** обусловлена металл-промотированным внутрилигадным переносом заряда [22,23].

В работах [21,24,25] в качестве структурообразующих лигандов были использованы различные гетерофункциональные фосфиновые лиганды. Так, взаимодействием Au(tht)Cl с соответствующими P^N лигандами, такими как PPh₂Py (7), PPh₂CH₂CH₂Py (8) и PPhPy₂ (9), в эквимолярном соотношении реагентов в дихлорметане, была синтезирована серия моноядерных комплексов 7 – 9 с высокими выходами 82-97% (Схема 2) [21].



Схема 2.

Атомы азота пиридильных фрагментов не участвуют в координации, и даже введение гибкого этиленового спейсера в молекулу Р^N лиганда, способствующего формированию P,Nхелатного комплекса, не привело к N-координации лиганда. По данным PCA комплексов 7 и 9 атом золота реализует линейную геометрию лигандного окружения, сформированного фосфиновым и хлоро-лигандами (угол P-Au-Cl составляет ≈178 °). Длина связи Au-P в комплексах 7 и 9 составляет 2.234(4) Å и 2.2316(8) Å, соответственно; Au-Cl 2.286(4) и 2.2853(8) Å, что согласуется с данными для комплексов 1, 2 и их трифенилфосфинового аналога [AuCl(PPh₃)] (Au-Cl 2.279(3) Å, Au-P 2.235(3) Å) [26].

Комплексы 7 - 9 не обладают эмиссией при комнатной температуре, но при понижении температуры до 77 К соединения 7 и 9 демонстрируют эмиссию с максимумом излучения при 499 нм [21].

Введение в комплекс арильного пентагалоген-замещенного бензола в качестве со-лиганда вместо хлоро-лиганда способствовало появлению эмиссии при комнатной температуре. Так, реакцией PPh₂Py с одним эквивалентом [Au(C₆Cl₂F₃)(tht)] в дихлорметане был получен люминесцентный гетеролигандный комплекс золота(I) (**10**) (Схема 3) [24].



Схема 3.

В асимметричной части кристаллической ячейки соединения **10** находятся две независимые молекулы. В комплексе **10** атом золота имеет практически линейную геометрию (углы P– Au–C составляют 174.55(11) и 173.35(11)°, соответственно). Длина связи Au – C составляет 2.052(4) и 2.053(4) Å, что типично для координационной связи золото – углерод (арильный). Длина связи Au–P равны 2.2803(10) и 2.2775(10) Å [24].

При комнатной температуре комплекс люминесцирует при 465 нм ($\lambda_{ex} = 310$ нм), а при снижении температуры до 77 К наблюдается гипсохромный сдвиг полосы излучения до 425 нм. По мнению авторов, люминесценция соединения **10** объясняется металл-промотированным внутрилигандным переносом заряда [24].

Использование P^N лиганда с метиленовым спейсером, в частности 2-[(дифенилфосфино)метил]пиридина, в реакции с Au(tht)Cl в присутствии избытка тетрафторбората натрия в дихлорметане привело к образованию катионного комплекса (11) (Схема 4) [25].



Схема 4.

В асимметричной части кристаллической ячейки соединения 11 находятся две независимые молекулы. В комплексе 11 атом золота координирован атомами фосфора двух P^N -лигандов и имеет линейную координационную геометрию (угол P – Au – P составляет 175.97° и 178.67°). Длина связи Au – P находятся в диапазоне от 2.29 до 2.30 Å. В твердом состоянии комплекс 11 обладает эмиссией в синей области спектра с $\lambda_{max} = 367$ нм [25].

Введение алкинильного заместителя в фосфиновый лиганд могло значительно повлиять на фотофизические свойства комплексов золота как за счет собственного влияния как хромофорной группы, так и за счет возможной реализации аурофильных взаимодействий. Взаимодействием этинилдифенилфосфина с производными золота(I) были получены комплексы **12 - 15** (Схема 5) [20].



Схема 5.

Последующее взаимодействие комплекса 15 с $[AuCl(C_6F_5)][N(PPh_3)_2]$ в присутствии метилата натрия в MeOH привело к катионному ацетиленидному биядерному комплексу 16 (схема 5). Комплексы охарактеризованы ¹H, ³¹P{¹H} ЯМР-, ИК – спектроскопией, элементным анализом и PCA в случае комплексов 12, 14 и 15. Комплексы 12 и 14 представляют собой димеры: для хлоро-производного 12 димерная структура формируется за счет двух коротких водородных связей между атомом водорода ацетиленового фрамгента и атомом хлора, при этом самое

короткое расстояние Au ··· Au составляет 4.127 Å), а для иодо-комплекса **14** димерная структура реализуется за счет аурофильных взаимодействий (Au ··· Au 3.0625 Å). Кристаллическая структура пентафторфенильного производного (комплекс **15**) свидетельствует о наличии межмолекулярных водородных связей Au ··· H (3.07 Å, 143°) от ацетиленового водорода, которые связывают молекулы комплексов в цепи [20].

Только комплекс 16 люминесцирует при комнатной температуре, тогда как остальные проявили эмиссию только при низкой температуре. Фотофизические характеристики комплексов 12 – 16 представлены в таблице 1 [20].

Таблица 1. Фотофизические характеристики комплексов **12** – **16** в твердом состоянии при 77 К.

Комплекс	λ_{ex} , HM	λ_{em} , HM
12	334	446, 458
13	300	527
10	355	449, 527
14	292, 330	553
	335	483, 528
15	331	445
16	333	448

Комплексы **12** - **16** обладают эмиссией с максимумом эмиссии в диапазоне от 445 нм до 483 нм, которая обусловлена металл-промотированным переносом энергии с участием фосфинового лиганда. Обращает на себя внимание появление второй полосы эмиссии для бромои иодо-комплексов **13** и **14** при 527 и 553 нм, соответственно, которые связаны с металлцентрированными переходами, обусловленными аурофильными взаимодействиями в этих комплексах [20].

В работе [27] взаимодействием AuCl(Me₂S) с фосфиновыми лигандами, содержащими Воdipy заместители при атоме фосфора, в дихлорметане при комнатной температуре были получены комплексы **17 - 19** (Рисунок 1).



Рисунок 1.

Комплексы **17** - **19** охарактеризованы ¹H, ¹⁹F, ³¹P и ¹³C ЯМР-спектроскопией, массспектроскопией, а для комплекса **18** был выполнен РСА, согласно которому в комплексе **18** атом золота имеет линейную координационную геометрию, а фосфиновый лиганд - Р-монодентатную координацию. Длина связи Au-Cl составляет 2.298(3) Å, Au-P : 2.227(2) Å, угол P-Au-Cl равен 174.88° [27].

Комплексы 17 - 19 обладают флуоресценцией в дихлорэтане с максимумом эмиссии при 526 - 567 нм и низким квантовым выходом (до 0.096). Следует отметить, что интенсивность флуоресценции комплексов 17 - 19 зависит от электронной плотности на ионе золота(I). Так, замена хлоро-лиганда на слабокоординирующий анион (OTf, NTf₂ или ONf) приводит у увеличению интенсивности флуоресценции комплекса 19, а взаимодействие комплекса 19 с алкилтиолами приводит к образованию комплекса типа [Au(SR)(L)] и сопровождается снижением интенсивности люминесценции [27].

Реакцией фосфолов 20 и 21 с Au(tht)Cl в CH₂Cl₂ при комнатной температуре выделены соответствующие комплексы 22 и 23 с высоким выходами 77% и 90%, соответственно (Схема 6) [28].



R = Ph (20, 22), 2-тиенил (21, 23)

Схема 6.

В комплексах 22 и 23 атомы фосфора имеют тетраэдрическую конфигурацию, сумма углов С-Р-С составляет 309.5° и 305.5° для 22 и 23, соответственно. Атом Аи имеет искаженную линейную координационную геометрию (углы Р-Аu-Cl: 22, 171.64 °; 23, 174.63 °). Длина связей Аu-Р составляет примерно 2.23 Å, а Au-Cl 2.28 Å. Расстояния между двумя центрами Au соседних молекул составляет 8.7 Å (22) и 9.0 Å (23), что указывает на отсутствие аурофильных взаимодействий [28].

В растворе дихлорметана комплексы 22 и 23 демонстрируют одну широкую полосу эмиссии при 506 нм (для 22) и 544 нм (для 23), с квантовыми выходами 7.3% (22) и 12.9% (23). Стоксовы сдвиги (126-146 нм) и наносекундные времена жизни возбужденного состояния указывают на флуоресценцию, обусловленную металл-промотированным внутрилигандными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами 2,5-диарилфосфольных лигандов [28]. Комплексы золота 22 и 23 термически стабильны, что позволило использовать их для получения пленок сублимацией в вакууме. Для

тонких пленок наблюдаются по две широкие полосы излучения: одна полоса с длиной волны, аналогичной длине волны раствора (22, 505 нм; 23, 550 нм), обусловленная внутрилигандным $\pi \rightarrow \pi^*$ переносом заряда, а вторая регистрируется в красной области спектра при 630 нм и 690 нм для 22 и 23, соответственно). Низкоэнергетическая полоса люминесценции, вероятно, возникает в результате образования агрегатов, поскольку эти полосы не наблюдаются, когда комплексы 22 и 23 диспергированы в полиметилметакрилатной матрице [28].

По сравнению с люминесцентными комплексами Au(I) на основе фосфиновых лигандов, соединения производных мышьяка с ионами золота остаются неисследованными. Имеется лишь несколько сообщений в этой области. Так, взаимодействием раствора 1,2,3,4,5-пентафениларсола (24) в дихлорметане с AuCl был получен моноядерный комплекс 25 состава LAuCl с высоким выходом 79% (Схема 7) [29].



Схема 7.

Комплекс **25** образует димер за счет межмолекулярного аурофильного взаимодействия (длина связи Au-Au: 3.533(2) Å). Стерическое отталкивание соседней молекулы искажает арильные группы в положениях 2,5, что приводит к большим торсионным углам: 69.1(7)° (As1-C1-C11-C12) и 53.1(8)° (As1-C4-C29-C34) [29].

В твердом состоянии при комнатной температуре комплекс **25** демонстрирует люминесценцию с максимумом эмиссии при 445 нм с низким квантовым выходом (3%), смещенную в синюю область по сравнению со свободным лигандом (λ_{em} =482 нм). В растворе комплекс также обладает эмиссией (λ_{em} =491 нм), и максимум эмиссии смещен в красную область по сравнению с максимумом эмиссии арсола (λ_{em} =476 нм) (Таблица 2).

Оказалось, что кристаллы комплекса **25** обладают люминесцентным механохромизмом. При растирании цвет излучения комплекса **25** меняется от голубого на зеленовато-синий цвет, при этом максимум эмиссии смещается в длинноволновую область ($\lambda_{em} = 496$ нм) [29].

Комплекс	Состояние	Температура, К	λex, HM	λem, HM	Φ_{em}
24	Раствор ТГФ	298 К	370	476	0.01
25	Раствор ТГФ	298 К	377	491	0.03
24	Порошок	298 K	394	482	0.61
25	Порошок	298 К	456	445	0.03

Таблица 2. Фотофизические свойства лиганда 24 и комплекса 25 [29].

Комплекс 27 был получен взаимодействием раствора 7-фенил-дибензоарсепина 26 в дихлорметане с AuCl с умеренным выходом 62% [30].



Схема 8.

По данным РСА соединение **27** представляет собой мономерный комплекс, в котором атом золота имеет линейную геометрию (угол As-Au-Cl: 175.68°), а арсиновый лиганд – монодентантную координацию. [30].

В хлороформе комплекс **27** обладает эмиссией с максимумом излучения при 375 нм и низким квантовым выходом (менее 1%). В твердом состоянии в спектрах эмиссии наблюдается одна полоса в области 383 нм [30].

Таким образом, люминесценция комплексов золота с пниктогеновыми лигандами в основном определяется природой связанного с координационным центром лиганда и обусловлена внутрлигандными переходами. В то же время, реализация внутри- или межмолекулярных аурофильных взаимодействий также вносит существенный вклад в люминесцентные свойства комплексов.

1.2. Синтез люминесцентных комплексов серебра(I) с монодентатными пниктогеновыми лигандами

Наиболее типичными координационными числами для иона серебра являются 2, 3 и 4, при этом геометрия координационных соединений серебра может быть линейной, треугольной и тетраэдрической соответственно. Несмотря на то, что в литературе представлено огромное

количество комплексов Ag(I), их фотофизические свойства до сих пор слабо изучены. Это в основном связано с фоточувствительностью, которой обладают большинство комплексов серебра.

Совсем недавно комплексы Ag(I) были признаны перспективными эмиттерами, которые могут проявлять высокую квантовую эффективность в сочетании с коротким временем затухания люминесценции [31].

Большое количество работ посвящено синтезу моноядерных катионных комплексов с хромофорными азотсодержащими гетероциклическими лигандами на основе солей серебра(I) с некоординирующими противоионами (PF_6^- , BF_4 , NO_3 , CIO_4 и 1/2nds (nds = 1,5-нафтилдисульфонат)) [32–36]. Комплексы **28**, **29**, **32** – **39** были получены взаимодействием соответствующих N-лигандов и солей серебра в мольном соотношении Ag : L = 1 : 2. Несмотря на то, что взаимодействие 2-пиридил(4'-метилпиридил)пиперазина и *N*-этил-5-(3-метил-1-бензофуран-2-ил-)-1,3,4-тиадиазол-2-амина с нитратом серебра проводилось в соотношении 1 : 1, в результате образовывались комплексы **30** и **31** состава 1:2 (рисунок 2).



Рисунок 2.

В комплексах 28 - 36 каждый ион серебра Ag⁺ связан с двумя N – гетероциклическими лигандами, при этом расстояние Ag–N варьируется от 2.093 до 2.164 Å, а угол N-Ag-N находится в диапазоне 163.37 – 180.00°. Следует отметить, что особенности кристаллической упаковки комплексов 28 – 36 определяются природой противоиона, внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, и растворителем, применявшимся для синтеза и кристаллизации. Так, молекулы комплекса 30 формируют псевдо-1-D полимер за счет коротких контактов Ag--O (2.908 Å) с атомом кислорода нитрат-аниона и водородных связей между нитрат-анионом и молекулами кристаллизационной воды [33]. В кристаллической упаковке комплекса 31 образуются «димеры» за счет взаимодействия между ионом серебра и атомом азота N(5) соседней молекулы. Расстояние Ag-N(5) (2.747 Å) меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.44 Å) [37], что указывает на наличие координационной связи Ag-N(5). В этом случае N-лиганд координируется как бидентатный лиганд через атомы азота N(4) и N(5) тиадиазола [34]. Комплекс 32 в кристалле формирует бесконечную зигзагообразную цепочку за счет сильного π π стэкинга нафтильных фрагментов (расстояние между центроидами составляет 3.478 Å) и слабых водородных связей С-Н…О между атомом водорода лиганда и атомом кислорода из нитрат-аниона. В комплексе 33 между нафталиниминоимидными лигандами также существуют сильные $\pi - \pi$ взаимодействия (расстояние межу центроидами 3.481 Å), и слабые водородные связи С-Н…О между соседними звеньями, а тетрафторборат-анионы за счет межмолекулярных водородных связей образуют бесконечную лестницу [35]. В случае соединений 34 - 36 в зависимости от условий проведения реакции выделены различные кристаллосольваты, которые формируют различные кристаллические упаковки. Так, молекулы образуют либо цепи (комплексы 34 и 35·MeOH·H₂O) или укладываются в слои (комплексы 35·MeOH·5/2H₂O, **35**•CH₃CN, **36**•MeOH·H₂O и **36**•H₂O) [36].

В твердом состоянии комплексы **28** - **30**, **34**, **35**•CH₃CN и **36**•H₂O обладают эмиссией с максимумом излучения при \approx 400 нм (**28** - **30**), 424 нм (**34**), 337 нм (**35**•CH₃CN) и 442 нм (**36**•H₂O), соответственно [32,33,36]. Комплексы **32** и **33** на основе структурно жестких лигандов с изохинолиноновым фрагментов демонстрируют смещение полосы эмиссии до 497 и 500 нм. По мнению авторов, люминесценция комплексов **32** и **33** обусловлена лиганд-центрированным переходом π - π * типа [35].

В отличие от вышеописанных комплексов соединение **31** в твердом состоянии демонстрирует двухполосную эмиссию при 497 и 521 нм. По мнению авторов, высокоэнергетическая полоса эмиссии связана с излучением мономерной единицы, а низкоэнергетическая полоса – с излучением «димерного» звена. В растворах (ацетонитрил, ТГФ,

диметилацетамид, толуол) комплекс **31** демонстрирует одну полосу при ≈398 нм, что указывает на мономерную природу комплекса в растворах [34].

Исследование фотофизических свойств комплексов **35**·MeOH·H₂O, **35**·MeOH·5/2H₂O и **36**·MeOH·H₂O показало, что при изменении длины волны возбуждения от 300 до 360 нм в их спектрах эмиссии происходит снижение интенсивности низкоэнергетической полосы (493 – 534 нм) и усиление высокоэнергетической полосы (388 – 392 нм), что свидетельствует о том, что длинноволновые излучения происходят за счет переносов заряда, в то время как коротковолновая эмиссия обусловлена лиганд-центрированным переходом [36].

В некоторых случаях нитрат-анион участвует в координации иона серебра(I), достраивая его тетраэдрическую геометрию. Так, взаимодействием *napa*-(7- азаиндолил)бифенила в дихлорметане с AgNO₃ в метаноле в мольном соотношении 1:1 был получен нейтральный комплекс **37** состава (L)₂Ag(NO₃) (рисунок 3). Несмотря на эквимолярное соотношение исходных реагентов, всегда образовывался продукт со стехиометрией 2:1, что объясняется тенденцией иона Ag к координационному насыщению [38].



Рисунок 3.

По данным РСА соединение **37** образует интересные протяженные структуры "голова к голове" и "хвост к хвосту", в которых содержатся молекулы бензола.

Комплекс **37** обладает эмиссией как в дихлорметане (λ_{em} = 413 нм), так и в твердом состоянии (λ_{em} = 463 нм), обусловленной внутрилигандными переносами заряда [38].

Использование соотношения реагентов металл : лиганд = 1 : 3 способствует образованию комплексов серебра(I) с координационным числом равным 3 с тригональной геометрией металлоцентра. Так, реакцией N-фенил-N'-цианоформамидина и 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола с AgNO₃ в мольном соотношении 3 : 1 были получены комплексы **38** и **39** состава [AgL₃]⁺NO₃⁻, соответственно (рисунок 4) [39,40].



Рисунок 4.

В комплексе **38** ион серебра связан с тремя молекулами лиганда атомами азота нитрильных групп, а в комплексе **39** - двумя атомами азота бензотиадиазольного фрагмента и одним атомом азота аминогруппы. В обоих комплексах атом серебра имеет тригонально-планарную геометрию с валентными углами, близкими к 120°. Анализ кристаллической упаковки соединения **38** показал, что нитрат-анион образует водородные NH···O и C-H···O связи с катионом, а фенильные фрагменты находятся в π - π – стекинге (расстояние между двумя фенильными кольцами составляет 3.82 Å), в результате чего формируется двумерная структура. В случае комплекса **39** также наблюдаются π -стекинговые контакты между лигандами с расстоянием 3.34 Å и межмолекулярные взаимодействия S···N (3.22) Å [39,40].

В твердом состоянии при комнатной температуре комплекс **38** демонстрирует эмиссию с максимумом излучения при 391 нм (λ_{ex} =245 нм), аналогичную спектрам эмиссии исходного лиганда (395 нм), следовательно, полоса эмиссии комплекса **38** обусловлена внутрилигандным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом [39]. В случае комплекса **39** максимум эмиссии комплекса смещен до 620 нм по сравнению с исходным лигандом (550 нм) [40].

Комплекс **40** с координированным сахаринат-анионом был получен взаимодействием S,S-дифенилсульфимида, Na(sac)·2H₂O (где sac – сахаринат) и раствора нитрата серебра(I) в дистриллированной воде в эквимолярном соотношении (рисунок 5). [41].



Рисунок 5.

21

В комплексе **40** ион серебра(I) имеет слегка искаженную линейную геометрию (угол N – Ag – N составляет 173.80 (10)°). Анализ кристаллической упаковки соединения **40** показал, что молекулы связаны между собой прочными водородными связями N–H…O, C-H…π и π-π взаимодействиями.

В растворе при комнатной температуре комплекс **40** демонстрируют интенсивную синюю люминесценцию с максимумами излучения при 380, 420, 487 и 532 нм (λ_{ex} =215 нм). Согласно DFT-расчетам, люминесценция комплекса **40** обусловлена внутрилигандными переходами и переносом заряда MLCT-типа [41].

В отличие от комплексов золота(I) люминесцентные комплексы серебра с фосфиновыми лигандами представлены в значительно меньшей степени. Катионный комплекс серебра **41** (рисунок 6) получен смешением эквимолярных количеств этанольных растворов комплексов Na[(PPh₃)CdCl₃] и [Ag(PPh₃)₄]NO₃ [42].



41

Рисунок 6.

По данным РСА в асимметрической ячейке соединения **41** кристаллизуется катионный комплекс серебра и анионный комплекса кадмия. Атом серебра в соединении **41** принимает искаженную тетраэдрическую геометрию с длинами связей Ag-P (2.6232(9) Å, 2.6250(9) Å, 2.6321(9) Å и 2.6359(9) Å). Атомы хлора образуют слабые водородные связи C-H···Cl с ароматическими кольцами трифенилфосиновых лигандов катиона [Ag(PPh₃)₄]⁺.

Соединение **41** обладает двухполосной эмиссией с максимумами излучения при 400 и 455 нм, обусловленной лиганд-центрированным переходом [42].

В работе [43] на основе трифенилфосфина синтезированы два люминесцентных сульфонатных комплекса серебра(I) 42 и 43. Комплексы 42 и 43 были получены из соответствующих сульфонатов серебра, полученных *in situ* из *пара*-толуолсульфокислоты и Ag₂CO₃ или 1-нафталинсульфоната натрия и AgNO₃, соответственно, и трифенилфосфина (рисунок 7).



Рисунок 7.

В обоих комплексах ион серебра является четырехкоординированным, в комплексе 42 координационная сфера сформирована атомами фосфора двух молекул трифенилфосфина и двумя атомами кислорода сульфонатной группы, тогда как в комплексе 43 координационную сферу образуют три фосфиновых лиганда и один атом кислорода сульфогруппы [43].

Комплексы **42** и **43** демонстрируют полосу эмиссии с максимумами при 487 и 386 нм, соответственно, близкую по значению эмиссии свободных лигандов, что указывает внутрилигандную природу люминесценции [43].

Взаимодействием AgCN и PCy₃ в соотношении 1 : 1 и 1 : 2 в дихлорметане получены координационный полимер **44** или комплекс **45** соответственно (Схема 9) [44].



Согласно данным РСА, в полимерном комплексе **44** один атом серебра трехкоординированный, и имеет тригонально-планарную геометрию лигандного окружения, сформированного атомом фосфора фосфинового лиганда и атомами азота двух циано-групп, которые по мостиковому типу связывают его с другим, линейным двухкоординированным атомом серебра. В комплексе **45** тригонально-планарная геометрия вокруг одного атома серебра формируется двумя фосфиновыми лигандами и атомом азота цианидного лиганда, который так же, по мостиковому типу связывает второй атом серебра, однако атом азота второй цианогруппы остается некоординированным [44].

При 298 К в ацетонитриле комплексы 44 и 45 не обладают люминесценцией, однако при 77 К в MeOH/EtOH (1:4) они проявляют интенсивное излучение при $\lambda_{max} = 397$ нм и 391 нм с

временами жизни 268 и 320 мкс. При комнатной температуре в твердом состоянии комплексы 44 и 45 излучают при λ_{max} ≈ 360 нм. Квантовые выходы люминесценции крайне незначительны [44].

Гетеролептический биядерный комплекс **46** был получен взаимодействием AgNO₃, 2амино-4-фенил-6-метилпиримидина и трифенилфосфина в эквимолярном мольном соотношении реагентов в смеси растворителей MeCN/CHCl₃ (Схема 10) [45].



Схема 10.

Комплекс **46** имеет димерную структуру, в котором четырехчленный цикл Ag₂O₂ имеет плоскую конформацию. Каждый атом серебра имеет тетраэдрическое окружение (углы вокруг Ag находятся в диапазоне 103.82 – 116.78°) и координирован трифенилфосфиновым и пиримидиновым лигандами.

В твердом состоянии комплекс **46** демонстрирует люминесценцию, зависимую от длины волны возбуждения, обусловленную тремя эмиссионными механизмами: фосфоресценцией с переносом заряда ³(M+X)LCT - типа (X=NO₃⁻) (излучение A'), флуоресценцией пиримидиновых лигндовдвух соседних молекул, связанных водородными связями N–H···N.(излучения B') и ¹n– π^* лиганд-центрированной флуоресценцией (излучение C').

При 77 К и $\lambda_{B036} = 300-340$ нм комплекс имеет две полосы эмиссии: первая в диапазоне 350-410 нм (излучение С') и второе в диапазоне 415-650 нм (излучение А'). При $\lambda_{ex} \ge 400$ нм наблюдавется появление широкой слабоструктурированной полосы излучения в области 410-650 нм, которая относится в основном к механизму В' [45].

Таким образом, эмиссия комплексов Ag(I) в основном характеризуется долгоживущей фосфоресценцией, происходящей из лиганд-центрированного возбужденного состояния. Такое поведение связано с тем, что ион Ag⁺ имеет более высокий потенциала ионизации по сравнению с ионом Cu⁺ и металл-лигандный перенос заряда для комплексов Ag(I) затруднен. Согласно литературным для реализации MLCT переноса заряда, необходимо конструировать комплексы серебра(I) на основе лигандов с сильным электронодонорным характером в сочетании с *π*-

акцепторами (хелатирующие диимины, азины и др.). Применение лигандов с высокой электронодонорностью способствует тому, что d-орбитали серебра вносят большой вклад в граничные орбитали комплекса (B3MO), в то время как π -акцепторы облегчают перенос заряда с металла. В результате могут быть реализованы (M + L')LCT возбуждённые состояния, тем самым вызывая термоактивированную замедленную флуоресценцию (TADF) в соединениях Ag(I). Следует отметить, что (M + L')LCT перенос заряда в комплексах Ag(I) имеет преимущество перед аналогами Cu(I), поскольку он имеет короткое время жизни и обычно появляется в более высокоэнергетической области [31].

1.3. Синтез люминесцентных комплексов меди(I) с монодентантными пниктогеновыми лигандами

В отличие от старших представителей d¹⁰ ионов переходных металлов 11 группы, ионы меди(I) реализуют в комплексообразовании более высокие координационные числа, как правило 3 и, чаще 4, и соответственно тригонально-планарную и тетраэдрическую геометрию. В литературе представлено большое количество публикаций по синтезу люминесцентных комплексов меди(I) на основе пниктогеновых лигандов, что связано как с доступностью и дешевизной исходных солей, так и со способностью галогенидов меди формировать разнообразные структуры за счет многобразных форм Cu_nX_n ядер, поддерживаемых соответствующими лигандами.

Моноядерные комплексы меди(I). Большое количество работ посвящено изучению нейтральных галогенидных комплексов меди(I) общей формулой (CuX)L_n, где n=2 или 3, X – галоген, а в качестве лиганда выступают монодентантные N и P - лиганды. Так, трехкоординированный гомолигандный комплекс 47 состава CuIL₂ получен взаимодействием суспензии CuI и 2-(дифенилфосфино)бифенила в соотношении 1:2 в дихлорметане (Рисунок 8) [46].



Рисунок 8.

По данным РСА комплекс **47** имеет тригональную геометрию, где ион меди координирован с атомом галогена и атомами фосфора двух 2-(дифенилфосфино)бифениловых лигандов [46].

В твердом состоянии при комнатной температуре комплекс **47** обладает зеленой эмиссией с максимумом излучения при 515 нм и низким квантовым выходом (1.04%). Согласно квантовохимическим расчетам эмиссия комплекса **47** происходит из возбужденных состояний (M+X)LCT - типа. Снижение температуры образца **47** до 77 К приводит к смещению полосы эмиссии в синюю область на 21 нм. Длительные микросекундные времена жизни (13.1 мкс), меньшие, чем при 77 К (147 мкс), свидетельствует о TADF-излучении [46].

Как было указано выше для комплексов серебра, наличие в комплексах π-акцепторных лигандов способствует люминесценции за счет переноса заряда с металла на лиганд, и данное утверждение также справедливо и для комплексов меди(I). Поэтому в литературе широко представлены люминесцентные моноядерные комплексы меди(I) на основе трифенилфосфинового лиганда с использованием различных N – гетероциклических производных в качестве со-лигандов (Рисунок 9) [47–54].



X= Cl (48, 51, 56, 57, 63, 64, 67, 68), Br (49, 52, 58, 65, 69), I (50, 53, 54, 55, 59, 60, 61, 62, 66, 70)





Рисунок 9.

Для синтеза моноядерных комплексов состава [CuX(PPh₃)₂L] было применено несколько подходов. Так, комплексы **54 - 56**, **68 - 70** были получены путем взаимодействия галогенида меди (CuX) и трифенилфосфина в соотношении 1 : 2 с дальнейшим добавлением соответствующего N-гетероароматического лиганда [50–52]. Комплексы **48 - 50**, **57 - 59** и **64 - 66** синтезированы механосинтезом путем перетирания иодида меди, трифенилфосфина и соответствующего N-лиганда [47,49]. Моноядерный комплекс **51** был получен реакцией [CuCl(PPh₃)₃] с 4-метилпиридином в CHCl₃, а его бромо- и иодо-аналоги **52** и **53** были синтезированы как механосинтезом, так и классическим способом в хлороформе из CuX (X = Br, I), PPh₃ и 4-метилпиридина [48]. Для синтеза комплексов галогенидов меди(I) **60 - 62** был применен термический синтез, который заключался в измельчении иодида меди, трифенилфосфина в избытке изохинолинового лиганда (соотношение реагентов составляет 1:4:2) в ступке в течение 5 мин с дальнейшим нагреванием смеси до 100 °C в течение 30 мин [53].

Еще одним способом получения гетеролигандных моноядерных комплексов иодида меди является реакция лигандного обмена, которая является удобным инструментом конструирования других люминесцентных комплексов, а также позволяет обнаружить пары летучих органических веществ. Так, из ранее описанного хлоридного комплекса меди(I) **51** путем воздействия на него органических паров различных N-гетероциклических производных (пиридина, пиримидина, 2-метилпиразина) были получены комплексы **48**, **63** и **67**, соответственно [54].

Структура комплексов **48 - 60**, **62 – 67** и **70** установлена на основании РСА, согласно которому центральный ион меди(I) имеет тетраэдрическую координационную геометрию, занятую одним галогенид-анионом, одним атомом азота N-гетероциклического лиганда и двумя атомами фосфора фосфинового лиганда.

Комплексы **48 - 61**, **63 - 70** обладают люминесценцией в твердом состоянии в широком диапазоне максимумов эмиссии от голубого до красного с высокими квантовыми выходами фотолюминесценции до 99% [47–54].

Фотофизические характеристики моноядерных комплексов меди(I) **48 - 61**, **63 - 70** в твердом состоянии представлены в таблице 3.

К-	v	Пирани	λ _{max} ,	НМ	$\Phi_{ m em}$, %		Применацие	
c	Λ	лиганд	298 К	77 K	298 К	77 K	примечание	
48	Cl		498	516	98	89	[49,54]	
51	Cl	CH ₃	468	488	99	92	[48,54]	
56	Cl	N(CH ₃) ₂	442	Не иссл.	38	Не иссл.	[51]	
57	Cl		491,515, 553	476, 488, 511, 522, 549	77	56	[49]	
63	Cl	Z	526	Не иссл.	40	Не иссл.	[54]	
64	Cl	N	636	674	16	8	[49]	
67	Cl	N	627	Не иссл.	9	Не иссл.	[54]	
68	C1	HZ	541	Не иссл.	Не иссл.	Не иссл.	[50]	
49	Br		483	496	98	89	[49]	
52	Br	CH ₃	467	477	95	95	[48]	

Таблица 3. Фотофизические свойства комплексов 48 - 61, 63 - 70 в твердом состоянии.

К-	v	Пирони	λ_{max} ,	HM	$\Phi_{ m em},\%$		Примечание	
c	Λ	лиганд	298 К	77 K	298 К	77 K	примечание	
58	Br		554	486, 497, 507, 520, 532, 561	46	20	[49]	
65	Br	N	608	634	44	25	[49]	
69	Br	HZ	489	Не иссл.	Не иссл.	Не иссл.	[50]	
50	Ι	N	485	506	99	99	[47,49]	
53	Ι	CH ₃	455	458	66	76	[48]	
54	Ι	C(CH ₃) ₃	454	470	100	Не иссл.	[52]	
55	Ι	NH ₂	436	Не иссл.	37	Не иссл.	[51]	
	I-α		535	486, 521, 561, 610	63	51	[47,49]	
59	Ι-β	N	487, 520, 558	484, 496, 520, 532, 561, 607	65	30	[49]	
60	Ι	H ₂ N	543, 584	539, 553, 583	2.4	19.9	[53]	

Продолжение таблицы 3.

К-	x	Лиганл	λ_{\max} ,	HM	Φ_{er}	n, %	Примечание	
c	21	Jim ang	298 К	77 K	298 К	77 K		
61	Ι	H ₂ N	584, 611	564, 580, 613	2.4	12.7	[53]	
66	Ι	N	571	585	73	63	[47]	
70	Ι	HZ Z	486	Не иссл.	Не иссл.	Не иссл.	[50]	

Как видно из таблицы 3, модификация N - гетероциклического лиганда и вариация галогено-лиганда позволяет тонко настраивать длину волны люминесценции. Так, введение электронодонорного заместителя в N – гетероароматический лиганд приводит к гипсохромному смещению полосы эмиссии, а увеличение ароматичности N-лиганда приводит к батохромному сдвигу полосы эмиссии. Переход галогено-лиганда от хлоро- к бромо- и иодо- сопровождается гипсохромным сдвигом полосы эмиссии. Например, для серии комплексов меди(I) **64** - **66** состава CuX(PPh₃)₂(1,6-нафтиридин) максимумы полосы эмиссии составляют 636 нм (Cl), 608 нм (Br) и 571 нм (I). При комнатной температуре в спектрах излучения комплексов **68** - **70** на основе 9*H*-пиридо[3,4-b]индола наблюдается одна полоса эмиссии с λ_{max} при 541 нм (**68**), 489 нм (**69**) и 486 нм (**70**) [50]. Все эти изменения полностью подтверждаются данными квантово-химических расчетов. Так, люминесценция комплексов **48** - **50**, **54** и **63** - **67** обусловлена (M + X)LCT переносом заряда [49,52,54]. Комплексы **51** - **53**, **55** и **56** обладают фосфоресценцией, обусловленной переносом заряда ³(M+X)LCT [48,51].

В отличие от комплекса 62, соединения 57 - 61 обладают эмиссией в желтой-оранжевой области. Согласно квантово-химическим расчетам эмиссия комплекса 57 - 59 при комнатной температуре обусловлена переносом заряда из возбужденных состояний ${}^{3}(M + X)LCT$ и ${}^{3}\pi\pi^{*}$ [49]. Люминесценция комплексов 60 и 61 обусловлена ${}^{3}\pi\pi^{*}$ возбужденным состоянием, локализованным на изохинолиновом лиганде, которое стабилизируется введением

Продолжение таблицы 3

электронодонорной аминогруппы, тогда как их (M + X)LCT состояние, наоборот, дестабилизируется. Напротив, нитрогруппа, введённая в 5-положение изохинолинового лиганда значительно стабилизирует (M + X)LCT состояние комплекса **62**, что приводит к быстрой безызлучательной дезактивации возбужденного состояния и отсутствию люминесценции [53].

В некоторых случаях галогено-лиганд может быть заменен на другой анионный лиганд с образованием нейтрального комплекса. Так, необычные трехкоординированные гетеролигандные комплексы меди(I) **71** – **76**, содержащие фосфиновые и амидные лиганды были получены взаимодействием суспензии CuBr·SMe₂ в бензоле с двумя эквивалентами триарилфосфина с последующим метатезисом соли с соответствующим амидом лития с высоким выходом до 91 % (Рисунок 10) [55].



Рисунок 10.

В комплексах 71 - 76 ион меди трехкоординированный с почти идеальной тригональной плоской геометрией лигандного окружения (сумма углов вокруг атома меди составляет 360.00° и во всех случаях валентные углы Р – Си – Р и N – Си – Р находятся в пределах 120°) [55].

В растворе при комнатной температуре комплексы **71 - 76** обладают яркой люминесценцией в широком диапазоне максимумов эмиссии от 461 нм до 563 нм с квантовым выходом от 11 до 24% (таблица 4) [55].

Таблица 4. Фотофизические характеристики комплексов **71 - 76** в растворе при комнатной температуре.

Компле ксы	Лиганды	λ _{max} , HM	$\Phi_{ m em}, \%$	Примеч ание
71	$\mathbf{R}=\mathbf{H},\mathbf{R'}=\mathbf{H}$	521	23	[55]
72	R = Me, R' = H	546	22	[55]
73	$\mathbf{R} = \mathbf{F}, \mathbf{R'} = \mathbf{H}$	525	13	[55]
74	R = H, R' = Me	509	13	[55]
75	R = H, R' = F	535	11	[55]

Продолжение таблицы 4.

Компле	Лиганды	λ _{max} ,	$\Phi_{ m em},\%$	Примеч
ксы		HM		ание
76		461	24	[55]

Введение заместителей в *пара*-положение фенильных колец лигандов обоего типа несколько смещает полосы эмиссии волн по сравнению с незамещенным комплексом **71**. В то же время, включение амидного атома азота в циклическую систему приводит к значительному смещению полосы эмиссии до λ_{max} 461 нм в комплексе **76**. Все эти изменения хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов, согласно которым, B3MO распределена на диариламидном лиганде, а HCMO локализована на триарилфосфиновом лиганде. Люминесценция комплексов **71** - **76** обусловлена переносом заряда между уровнями органического лиганда (переносом заряда лиганд-лиганд, LLCT) [55].

Катионные комплексы меди представляют особый интерес, поскольку обладают электролюминесцентными свойствами. Как правило, они синтезируются на основе солей меди, содержащих некоординирующие ионы. Пример катионных комплексов **77** - **80**, обладающих электролюминесценцией, представлен в работе [56]. Так, комплексы **77** и **78** были получены взаимодействием [Cu(CH₃CN)₄](BF₄), Ph₂(*o*-Tol)P и 4-метилпиридина в тетрагидрофуране в случае комплекса **77**, или без растворителя в избытке 4-метилпиридина в случае комплекса **78**. Комплексы **78** – **80** были получены реакцией лигандного обмена комплекса **77** с парами 4-метилпиридина, пиримидина и пиразина, соответственно. (Рисунок 11) [56].



Рисунок 11.

Фотофизические характеристики комплексов 77 - 80 сведены в таблицу 5.

К-с	Лиганды	λ _{max} , HM		$\Phi_{ m en}$	Прим ечани	
		298 К	77 K	298 К	77 K	е
77		457	465	2	23	[56]
78	Me	484	493	63	66	[56]
79		510	Не иссл.	Не иссл.	Не иссл.	[56]
80	Z Z	618	Не иссл.	Не иссл.	Не иссл.	[56]

Таблица 5. Фотофизические характеристики комплексов 77 - 80.

При комнатной температуре в твердом состоянии комплекс **77** проявляет слабое излучение в синей области ($\lambda_{em} = 457$ нм, $\Phi_{em} = 0.02$). Замена тетрагидрофураного лиганда на N-гетероциклический приводит к батохромному смещению полосы эмиссии и значительному повышению квантового выхода. Более электоронно-акцепторные пиримидин и пиразин также батохромно смещают полосу эмиссии комплексов, что согласуется с квантово-химическими расчетами, согласно которым эмиссия комплексов обусловлена TADF - излучением, полученном из возбужденного состояния MLCT [56].

Биядерные комплексы меди(I). Биядерные комплексы меди(I), в которых Cu₂(µ-X)₂ ядро имеет либо плоскую конформацию, либо конформацию типа «бабочки», в которых атомы меди сближены друг к другу, являются одним из наиболее широко представленных классов люминесцентных комплексов меди(I) с пниктогеновыми лигандами, полученных к настоящему времени. При этом дополнять координационную сферу каждого из ионов меди могут как один, так и два пниктогеновых лиганда.

При использовании в комплексообразовании с иодидом меди объемных лигандов, в частности трициклогексилфосфина и трис(2-метоксифенил)фосфина, образуются биядерные комплексы **81** и **82**, в которых каждый атом меди находится в тригональном лигандном окружении (рисунок 12) [57,58].



Рисунок 12.

По данным РСА комплексы **81** и **82** кристаллизуется в виде димеров с плоским Cu₂I₂ ядром, в котором каждый ион меди принимает тригональную геометрию лигандного окружения. Расстояние Cu-Cu в комплексах **81** и **82** составляет 2.9985(12) Å и 2.6689(10) Å, соответственно [57,58].

При комнатной температуре в спектрах эмиссии комплексов **81** и **82** наблюдается одна полоса эмиссии с максимумом излучения при 448 и 480 нм, соответственно [57,58]. Согласно квантово-химическим расчетам, эмиссия комплекса **81** происходит из возбужденных состояний ³ХМСТ, в случае комплекса **82** эмиссия приписывается переносу заряда ³ХLCT. При понижении температуры до 77 К интенсивность люминесценции комплекса **81** увеличивается без изменения положения максимума эмиссии, что объясняется явлением ригидохромизма.

Ряд аналогичных биядерных комплексов галогенидов меди(I), где оба атома меди являются трехкоординированными, **83 – 91** был получен на основе несимметричных фосфиновых лигандов (Схема 11) [46,59–61].



Схема 11.

Рентгеноструктурные исследования соединений **83 - 90** показывают, что два иона меди(I) соединены двумя галогенидами с формированием биядерноого плоского Cu₂X₂ ядра. Расстояние Cu-Cu в комплексах **83 - 90** находится в диапазоне от 2.60 до 2.988 Å, соответственно.

34

В твердом состоянии при комнатной температуре комплексы **83 - 91** обладают синезеленой эмиссией с максимумом эмиссии в диапазоне 483 - 538 нм, соответственно, с микросекундными временами жизни и низким квантовым выходом (< 1 %) (таблица 6) [46,59– 61].

К-сы	X	Заместитель R у лиганда Ph ₂ PR	λ _{max} при 298 К, нм	λ _{тах} при 77 К, нм	Φ _{em} , %	Прим
83	Br		532	524	0.06	[46]
84	Cl	Ph	538	520	0.36	[46]
85	Ι	Me	483	502	<1	[59]
86	Br	Me	487	507	<1	[59]
87	Cl	Ph ₂ N	487	507	<1	[59]
88	Ι		428,492	434, 501	<1	[60]
89	Br		495	514	<1	[60]
90	Cl		435, 492	507	<1	[60]
91	Ι	Ph Ph N N N	530	Не иссл.	Не иссл.	[61]

Таблица 6. Фотофизические характеристики комплексов 83 -91.

Снижение температуры образцов **83** и **84** до 77 К приводит к смещению полосы эмиссии в синюю область, что объясняется подавлением энергетической релаксации возбужденного состояния. В случае аналогичных комплексов **85 - 90** снижение температуры до 77 К приводит к смещению полос излучения в длинноволновую область, так как при низкой температуре преобладает заселенность низшего триплетного возбужденного состояния (T₁). Для комплексов 83 - 91 были проведены квантово-химические расчеты, согласно которым эмиссия комплексов 83 и 84 происходит из возбужденных состояний (M+X)LCT, эмиссия комплекса 85 обусловлена внутрилигандным (IL) переносом заряда, эмиссия комплекса 91 – переносом заряда MLCT- типа, тогда как эмиссия комплексов 86 - 90 происходят из возбужденных состояний MLCT, XLCT и IL. Следует отметить, что в спектрах эмиссии для комплексов 88 и 90 наблюдается небольшое плечо в области \approx 430 нм, обусловленное внутрилигадной ${}^{1}\pi\pi^{*}$ флуоресценцией. Энергетические зазоры между состояниями S₁ и T₁ для комплексов 83 - 90 очень малы, что свидетельствуют о том, что эти комплексы проявляют TADF - излучение. Низкие квантовые выходы комплексов 83 - 90 связаны с гибким лигандным окружением вокруг атома меди(I), что приводит к безызлучательной дезактивации [59,60].

Снижая стерическую загруженность лиганда, можно получить несимметричные комплексы, в которых один атом меди может принимать тетраэдрическую геометрию лигандного окружения с координационном числом 4, а другой – тригональную с координационном числом 3 [57]. Взаимодействием трифенилфосфина с иодидом меди при соотношении 2:1 в хлороформе был получен комплекс **92** (Рисунок 13).



Рисунок 13.

В комплексе **92** ионы меди Cu₂I₂ ядра имеют различные координационные числа: кроме иодидных мостиков один атом меди связывает два фосфиновых лиганда и имеет искаженную тетраэдрическую геометрию, в то время как другой атом меди имеет тригональную геометрию. Расстояние между двумя атомами меди составляет 3.044(5) Å, что значительно больше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.80 Å) [37].

Аналогичный по строению гетеролигандный комплекс **93** был получен взаимодействием иодида меди с трифениларсином в эквимолярных соотношениях и избытком 2,6 – лутидина (рисунок 14) [62].


В данном комплексе расстояние между двумя атомами меди меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов и составляет 2.6910(9) Å [62].

При комнатной температуре комплексы 92 и 93 обладают эмиссией с λ_{max} 482 нм и 438 нм с микросекундными временами жизни. Фотофизические параметры комплексов 92 и 93 представлены в таблице 7.

п/п	λ_{max} , HM		$\Phi_{ m en}$	n, %	Примечание
11/11	298 K	77 K	298 К	77 K	
92	482	414	Не опр.	Не опр.	[57]
93	438	444	8	61	порошок, [62]
	448	443	81	98	кристалл, [62]

Таблица 7. Фотофизические свойства комплексов 92 и 93.

Эмиссия комплекса **92** обусловлена переносом заряда из триплетного возбужденного состояния ³XLCT-типа [63], тогда как для комплекса **93** она обусловлена переносом заряда ³(M + X)LCT [62]. Измельчение кристалла **93** приводит к незначительному гипсохромному сдвигу полосы эмиссии всего на 10 нм, что объясняется высокой стабильностью купрофильного взаимодействия. Снижение температуры до 77 К комплекса **92** приводит к смещению максимума эмиссии в синюю область ($\lambda_{\text{макс}}$ =414 нм) и увеличению времени жизни (τ = 397 мкс), что свидетельствует о LC (переход, центрированный на лиганде) природе эмиссии. Обращает на себя внимание значительное увеличение квантового выхода люминесценции комплекса **93** при снижении температуры. По мнению авторов, это связано с тем, что две метильные группы 2,6-лутидина «блокируют» движение N-гетероароматического со-лиганда, которое приводит к безызлучательной дезактивации [57].

На основе стерически незагруженных замещенных пиридильных лигандов получены гомолигандные комплексы **94 - 98** состава [Cu₂(µ-I)₂(L)₂], где оба атома меди Cu₂I₂ ядра имеют тетраэдрическую геометрию лигандного окружения (Рисунок 15) [64,65].



Рисунок 15.

Комплекс **94** был получен перемешиванием смеси иодида меди и расплавленного 2цианопиридина при 60 °C в течение 48 часов в атмосфере аргона. Комплекс **95** был синтезирован медленным прибавлением раствора иодида меди в ацетонитриле к раствору 3-цианопиридина в ацетонитриле, а комплекс **96**, наоборот, медленным добавлением 3-пиколина в раствор иодида меди в ацетоне [64,65].

Гомолептические комплексы 97 и 98 синтезированы заменой 3-пиколина в комплексе 96 на 3,5-диметилпиридин (97) и 3-хлорпиридин (98) добавлением избытка раствора соответствующего лиганда в ацетоне [65].

По данным РСА комплексы **94**, **95** и **98** представляют собой центросимметричные димеры с плоским Cu₂I₂ ядром. Расстояния Cu-Cu в комплексах **94**, **95** и **98** составляет 2.812 Å, 2.637 Å и 2.687 Å, что сопоставимо с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.80 Å) [37], что указывает на наличие металлофильных взаимодействий.

Комплексы **94 - 98** в твердом состоянии обладают люминесценцией с максимумом эмиссии от 496 до 555 нм [64,65]. Фотофизические характеристики комплексов **94 - 98** представлены в таблице 8.

Комплексы	Лиганды	λ_{max} , HM	$\Phi_{\rm em},\%$	Примечание
94	NC	555	Не иссл.	[64]
95	N CN	516	Не иссл.	[64]
96	Me	496	95.2	[65]
97	Me N Me	479	81.5	[65]
98	N	530	85.6	[65]

Таблица 8. Фотофизические свойства комплексов 73 - 77 при 298 К.

Согласно квантово-химическим расчетам, проведённым для комплексов **94** и **95**, установлено, что люминесценция комплексов **94** и **95** обусловлена переносом заряда (X+M)LCTтипа [64].

Настройка люминесцентных свойств биядерных комплексов меди(I) возможна за счет введения наряду с хромофорными N-гетероциклическими сильно-донорных фосфиновых солигандов, и, в настоящее время данный подход широко используется для синтеза комплексов меди(I) с заданными фотофизическими характеристиками.

На основе трифенилфосфина и различных N-гетероциклических лигандов (L), в группе Цзин Ли и его коллег был получен широкий ряд гетеролигандных комплексов **99** – **106** состава [Cu₂I₂(PPh₃)(L)₂] и изучены их фотофизические свойства [65–67]. Структура полученных комплексов **99** – **106** представлена на рисунке 16.



99 - 106



105

106

Рисунок 16.

104

Комплексы 99 – 101, 103 – 105 получены механосинтезом, а именно взаимодействием Cul и трифенилфосфина в эквимолярных соотношениях с добавлением избытка соответствующего L (пиридин (99), 3-пиколин (100), 4-пиколин (101), 3-бромпиридин (103), 4-метилпиримидин (104), 4,6-диметилпиримидин (105)). Следует отметить, что в данном подходе отсутствует процедура промывки, поскольку твердые исходные реагенты полностью превращаются в целевые продукты, в то время как избыточные жидкие N-лиганды испаряются во время измельчения [66]. Гетеролигандный комплекс 102 на основе трифенилфосфина и *трет*-бутилпиридина был

получен классическим способом, а именно взаимодействием иодида меди, трифенилфосфина и *трет*-бутилпиридина в эквимолярном соотношении в ацетонитриле [67]. Для синтеза комплекса **106** на основе 1-метилбензимидазола был применен сольвотермический метод: иодид меди, трифенилфосфин и 1-метилбензимидазол в эквимолярном соотношении добавляли к смеси CH₂Cl₂ / толуол и нагревали до 80 °C [66].

Комплексы 100 и 105 были также получены по реакции лигандного обмена, а именно обработкой раствора гомолигандного комплекса меди(I) на основе 3-пиколина (96) в ацетоне избытком раствора трифенилфосфина в толуоле в случае синтеза 100, или раствора смеси трифенилфосфина и 4,6-диметилпиримидина [65].

Согласно данным РСА в комплексах **100**, **103** – **106** реализуется плоская конформация Cu₂I₂ ядра. Расстояния Cu-Cu в комплексах **100**, **103** – **106** составляют 2.944 Å (**100**), 2.980 Å (**103**), 3.402 Å (**104**), 3.185 Å (**105**) и 3.189 Å (**106**), что больше суммы Ван-дер-Ваальсового радиуса (2.80 Å) [37], и свидетельствуют об отсутствии металлофильных взаимодействий.

Комплексы **99** – **106** обладают высокоэффективной люминесценцией от голубого до синезеленого цвета в диапазоне максимумов эмиссии от 450 до 505 нм с квантовым выходом до 92% (таблица 9) [65–67].

Комплексы	Лиганд	$\lambda_{max, HM}$	$\Phi_{ m em},\%$	Примечание
99		495	69.5	[66]
100	Me	455	90.3	[65,66]
101	Me	450	86.7	[66]
102	r-Bu	437	92.0	[67]
103	Br	505	75.3	[66]

Таблица 9. Фотофизические свойства комплексов 99 - 106 при комнатной температуре.

Продолжение таблицы 9.

Комплексы	Лиганд	$\lambda_{max, HM}$	$\Phi_{ m em}$, %	Примечание	
104	Me	485	92.2	[66]	
105	Me Ne Ne	465	72.3	[65,66]	
106	Me N N	465	74.3	[66]	

Следует отметить, что замена двух пиридильных лигандов на более донорные фосфиновые лиганды (комплексы 96 и 100), а также введение электродонорного заместителя в молекулу пиридина или пиримидина ведут к смещению полосы эмиссии в синюю область.

Влияние природы заместителя в пиридильном лиганде на люминесцентные свойства аналогичных дибромокомплексов было продемонстрировано на примерах комплексов **107** - **109** состава [Cu₂(µ-Br)₂(PPh₃)(L)_n], где L = N,N-диметил-4-аминопридин (**107**), 3-бензоилпиридин (**108**), 4-бензоилпиридин (**109**), которые были получены взаимодействием [CuBr(PPh₃)(CH₃CN)]₂ с соответствующим N-гетероароматическим лигандом в дихлорметане при мольном соотношении 1:2 (Рисунок 17) [68].





Рисунок 17.

По данным РСА в комплексах **107** - **109** Cu₂Br₂ ядро также имеет плоскую геометрию. Большие расстояния Cu-Cu (2.872 - 3.226 Å), наблюдаемые в комплексах **107** - **109**, указывают на отсутствие взаимодействия между двумя ионами меди(I).

В твердом состоянии при комнатной температуре и при 80 К комплексы **107** - **109** демонстрируют эмиссию от красного до синего цвета в зависимости от используемых Nгетероароматических соединений (λ_{em} =450 нм для комплекса **107**, 579 нм (**108**) и 689 нм (**109**)). Введение сильных акцепторных групп в пиридильный лиганд привело к значительному смещению полосы эмиссии в красноволновую область. Согласно квантово-химическим расчетам люминесценция комплексов приписана переносу заряда MLCT в сочетании с переносом заряда XLCT-типа [68].

Для оценки влияния заместителей в фосфиновом лиганде на люминесценцию была синтезирована серия биядерных комплексов **110** - **112** состава $[Cu_2I_2(pyrpy)_2(PR_3)_2]$, где ругру = 4-пирролидинопиридин, PR₃ = трифенилфосфин (**110**), трис(*м*-толил)фосфин (**111**), трис(*n*-толил)фосфин (**112**), взаимодействием иодида меди(I), соответствующего фосфинового лиганда и 4-пирролидинопиридина в дихлорметане (**110**), диэтиловом эфире (**111**), хлороформе (**112**) (Рисунок 18). Следует отметить, что комплексы **110** и **112** также были получены с использованием термического метода без использования растворителей [67].



Рисунок 18.

Структура комплексов **110** - **112** в целом практически не отличается от структур комплексов **100**, **103** – **106**. Следует лишь отметить увеличение длины связи Cu-P увеличивается в ряду **110** < **111** < **112**, что авторы связывают с увеличением σ-донорности фосфиновых лигандов [67].

При комнатной температуре комплексы **110 - 112** обладают интенсивной синей эмиссией с максимумами излучения при 435, 452 и 449 нм, соответственно (таблица 10).

Комплексы	R	$\lambda_{max,}$ HM		$\Phi_{ m em},\%$	
Trominioredi		298 К	77 K	298 К	77 K
110	Ph	435	438	24	93
111	<i>м</i> -Tol	452	463	31	60
112	<i>n</i> -Tol	449	432	51	73

Таблица 10. Фотофизические свойства комплексов 110 - 112 при комнатной температуре.

Следует отметить, что введение сильнодонорного пирролидинового заместителя в пиридильный фрагмент значительно сместило полосу эмиссии в синюю область (495 нм против 435 нм для комплексов **99** и **110**, соответственно). С другой стороны, увеличение донорности фосфинового лиганда, наоборот, приводит с смещению полосы эмиссии в красную область. Проведенные квантово-химические расчеты свидетельствуют о небольшой энергетической цели между состояниями S_1 и T_1 (1715, 1694 и 1592 см⁻¹ для комплексов **110 - 112**, соответственно), следовательно, природа эмиссии комплексов **110 - 112** характеризуются TADF излучением с (M+X)LCT характером переноса заряда.

Координационная химия комплексов меди с арсиновыми лигандами значительно менее развита в отличие от химии N и P-пниктогеновых лигандов. Недавно были опубликованы первые примеры люминесцентных биядерных гетеролигандных комплексы **113** - **115** на основе простейшего трифениларсина и различных *N*-лигандов (пиридина (**113**), 2-пиколина (**114**) и хинолина (**115**)) (Рисунок 19) [62].



Рисунок 19.

При комнатной темпертуре комплексы **113 - 115** обладают люминесценцией в диапазоне от 496 до 608 нм, при этом природа эмиссии меняется в зависимости от лигандного окружения металлоцентра и наличия металлофильного взаимодействия (таблица 11).

Комплекс	Лиганд	λ_{max} , HM		Φem	, %	Примечание
Terminere	2 min unig	298 K	77 K	298 K	77 K	
113		519	454	7	36	порошок
115	N	525	452, 533	8	23	кристалл
114	N Me	496	455	7	40	порошок
		Не иссл.	455	Не иссл.	65	кристалл
115		608	601	24	80	порошок
		601	557	12	40	кристалл

Таблица 11. Фотофизические свойства биядерных комплексов меди(I) при комнатной температуре и 77 К.

Следует отметить, что полоса излучения комплекса **113** смещена в красную область по сравнению с аналогичным комплексом **99** ($\lambda_{max} = 495$ нм) на основе трифенилфосфинового лиганда на 24 нм, что, по-видимому, является влиянием эффекта тяжелого атома. При комнатной температуре эмиссия комплексов **113** - **115**, обусловлена ³СС возбужденным состоянием. Этим авторы объясняют отсутствие эмиссии в кристаллах комплекса **114**, где отсутствуют металлофильные взаимодействия. При снижении температуры до 77 К полоса эмиссии комплексов **113** - **115** обусловлена ³(M+X)LCT механизмом переноса заряда [62].

Тетраядерные комплексы меди(I). Среди различных структурных мотивов Cu_nX_n наибольший интерес представляют Cu_4I_4 тетрамеры, которые демонстрируют наиболее сильную эмиссию в желто-оранжевой области спектра, что делает их привлекательными люминофорами для «теплых» WLED (White Light Emitting Diode, белый светоизлучающий диод) [1]. Наиболее известными Cu_4X_4 (X = Cl, Br, I) мотивами являются замкнутый кубан, ступенчатый тетрамер [69] и октаэдрический тетрамер (рисунок 20) [70].



Рисунок 20.

Среди них наиболее широко исследованы кластеры иодида меди, поскольку они демонстрируют высокий квантовый выход люминесценции и стабильность по сравнению с их хлоридными (Cu₄Cl₄) и бромидными (Cu₄Br₄) аналогами [18,71,72]. Большинство из них чувствительны к внешнему воздействию и проявляют термохромную [18,58,71,73-77], вапохромную [18,73], и механохромную люминесценцию [58,73,75,77-79], которую можно отнести к двум триплетным ³CC и ³(М + Х)LCT возбужденным состояниям, которым соответствуют две полосы излучения в спектре эмиссии, низкоэнергетическая (LE) и высокоэнергетическая (НЕ) полосы, соответственно. Относительные интенсивности этих полос резко меняются с изменением температуры. Низкоэнергетическая (LE) полоса (около 520-650 нм), происходящая из кластерно-центрированного (³CC) триплетного состояния, доминирует при комнатной температуре [80], при этом длина волны излучения чувствительна к купрофильным взаимодействиям и не зависит от природы лиганда [72,81]. При низких температурах преобладает высокоэнергетическая полоса (НЕ) (около 400-450 нм), возникающая в результате переноса заряда галогенид-лиганд (³XLCT) [73,82] или переноса заряда металл-лиганд (³MLCT) из триплетного состояния или их комбинации ³(M + X)LCT [1,73], при этом длина волны излучения зависит от природы лиганда. Соотношение интенсивностей полос LE и HE при разных температурах может эффективно управлять цветом излучения комплексов Cu(I). Кроме того, настройка взаимодействия Cu … Cu может изменить энергию ³CC состояния и, следовательно, может влиять на люминесценцию комплекса [58]. Природа координированного лиганда влияет на геометрию Cu₄I₄ ядра, а значит, позволяет настроить фотофизические характеристики комплекса [75,76,83].

В литературе изучены люминесцентные свойства Си₄I₄ комплексов с закрытой кубановой структурой на основе следующих азотсодержащих лигандов: пиридина [80,84,85], 1метилимидазола [86], пиперидина [84,87] N-метилпиперидина [84], хинуклидина [84], и 3хинуклидинола [84] (рисунок 21).

45



Комплексы 116 и 117, 119 были получены взаимодействием иодида меди, растворенного в минимальном количестве насыщенного водного раствора иодида калия, и пиридина (116), пиперидина (117) или хинуклидина (119) в небольшом избытке [84]. Комплекс 117, также был получен взаимодействием порошка меди, оксида меди, пиперидина и водного НІ при нагревании до 170°C в течение 20 часов [87]. Комплексы 118, 121 и один их полиморфов комплекса 120Б были получены взаимодействием иодида меди с соответствующим лигандом в растворе. Полиморф комплекса 120А получен взаимодействием рацемического 3-хинуклидинола в метаноле, нагретого до 80°C, с иодидом меди, растворенном в минимальном количестве насыщенного водного раствора иодида калия [86].

Комплексы 116 - 119, 120А и 121 имеют структуру искаженного тетраэдра, где Сu₄I₄ ядро поддерживается четырьмя N-гетероциклическими лигандами. Оказалось, что для комплексов 117 и 120 кристаллизуются в виде двух изомеров, в одном из которых (изомер A) два атома меди являются экваториальными, а два – апикальными по отношению к кольцу лиганда, а в другом (изомер Б) – все атомы меди являются экваториальными по отношению к кольцу гетероцикла (рисунок 22) [87].



Рисунок 22.

Оказалось, что такое различие существенно влияет на их эмиссионные свойства. Так, при комнатной температуре изомер **117A** обладает эмиссией при 581 нм (λ_{ex} =340), в отличие от изомера **117Б**, который не люминесценцирует [87]. По данным других источников комплекс **117** обладает эмиссией при 570 нм (λ_{ex} =370) [84] и 590 (λ_{ex} =350) [85]. Поскольку в данных работах нет информации о кристаллической структуре соединения, можно предполжить, что авторами был получен изомер **117A**, а небольшие отличия в значениях максимума эмисии связано с отличающимися длинами волн возбуждения.

Комплексы 116, 117,117А, 118 - 121 при комнатной температуре обладают эмиссией в области 540 - 636 нм с микросекундными временами жизни и квантовым выходом до 76 % (таблица 12) [84–87].

Cu ₄ I ₄	L ₄	λ_{em} , HM	Ф _{ет} , %	Приме чание		Cu ₄ I ₄ L ₄	λ_{em} , HM	Ф _{ет} , %	Приме чание
116		570	51	[84]	119		540	50	[84]
117		570	76	[84]	120A	ОН	550	48	[84]
117	NH	590	Не иссл.	[85]	1206	ОН	565	30	[84]
117A	ZI	581	Не иссл.	[87]	121		636	5.85	[86]
118	N CH ₃	560	44	[84]					

Таблица 12. Фотофизические характеристики кубанов на основе N-лигандов.

Высокий квантовый выход комплекса **117** объясняется жесткой кристаллической упаковкой, образованной за счет межмолекулярных водородных связей N – H···I. Менее жесткая кристаллическая упаковка в случае комплекса **120Б** приводит к более низкому квантовому выходу ($\Phi_{em} = 30\%$) [84]. Единственная полоса эмиссии комплексов **116-121** приписана триплетному состоянию ³CC. Исследования эмиссии при низкой темературе образца **121** вплоть до 10 К демонстирируют незначительное смещение полосы эмиссии в красную область до 668 нм. Для тетрамера **116** на основе пиридина при температуре ниже 80 К наблюдается появление

высокоинтенсивной второй полосы эмиссии (около 460 нм), относящейся к переходу ³XLCT, тогда как полоса при 570 нм практически исчезает.

Большое количество работ посвящено конструированию Сu₄I₄ комплексов с закрытым кубановым ядром на основе фосфиновых лигандов: трифенилфосфина [58,71,74,82], три(*n*-толил)фосфина [75], трианизилфосфина [75,88], трис(*n*-трифторметилфенил)фосфина [75], (*n*-диметиламинофенил)дифенилфосфина [89], (*n*-гидроксиметилфенил)дифенилфосфина [90], дифенилметилфосфина [88], дифенилпропилфосфина [91,92], дифенилэтилфосфинита [91], аллилдифенилфосфина[77] и три(циклопентил)фосфина [92], а также различные хиральные фосфины (Рисунок 23).



Рисунок 23.

Комплексы **122** - **133** с Cu₄I₄ ядром получены взаимодействием суспензии иодида меди с соответствующим фосфорсодержащим лигандом в эквимолярном соотношении реагентов или небольшом избытке одного из реагентов (в случае **124**, **126** и **132**) в органических растворителях.

Ядро комплексов 122 - 133 представляет собой закрытые кубаны, образованные четырьмя атомами меди и четырьмя атомами йода, которые поочередно занимают углы искаженного куба. Атомы меди имеют тетраэдрическое CuI₃P окружение. Интересно отметить, что для тетрамеров на основе трифенилфосфина (122), и PPh₂OEt (131) обнаружено существование двух полиморфных модификаций, отличающихся люминесцентными свойствами (таблица 13). Так, из раствора 122 в хлороформе выделены кристаллы с моноклинной кристаллической системой (122А), а перекристаллизацией из толуола - кристаллы с кубической системой (122Б) [92]. В случае соединения 131 один из полиморфов был получен перекристаллизацией из смеси как тетрагидрофуран/этанол (131A), тогда полиморф 131Б получен ИЗ смеси дихлорметан/метанол [91].

Соединение **128** на основе PPh₂(C₆H₄CH₂OH)₃ в зависимости от растворителя кристаллизуется в виде разных кристалловсольватов: **128A** состава

 $[Cu_4I_4[PPh_2(C_6H_4-CH_2OH)]_4] \cdot CH_3CN$ и **128Б** состава $[Cu_4I_4[PPh_2(C_6H_4-CH_2OH)]_4] \cdot 3T\Gamma \Phi$, эмиссия которых практически не отличается друг от друга [90,93].

Фотофизические характеристики комплексов **122 – 133** в твердой фазе сведены в таблицу 13.

Комплекс	Лиганд	Т [8-120 К]	λ _{em} , HM	Источник
		290	540*	[54], [56]
		120	570	[71]
122		100	425, 535	[74]
		80	415, 587	[71]
		8	415*	[71], [56]
	DDha	295	545	[75], [78]
122A	F F 1 13	100	425, 580	[75]
		77	415, 590	[75], [78]
		295	523*	[75], [94]
122Б		100	425, 525	[75]
		77	420, 535*	[75], [78]
122Б-И		293	560	[94]
1220-11		77 430, 560		[94]
		295	515	[75]
123	$P(4-C_6H_4CH_3)_3$	200	523	[75]
		77	420, 520	[75]
		295	546*	[75], [59]
124	$P(4-C_6H_4OCH_3)_3$	150	435, 565	[75]
		77	415	[75]
125	P(3-C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃	293	545	[58]
126	$P(4-C_{\epsilon}H_{4}CE_{2})_{2}$	295	440, 525	[75]
120	1 (+ C0114C1 3/3	77	450	[75]
127		300	540	[89]
127	$PPh_2(C_2H_1NMe_2)$	10	434	[89]
127-И		300	590	[89]
		10	434	[89]

Таблица 13. Фотофизические свойства комплексов 122 – 133 в твердой фазе.

Продолжение таблицы 13.

Комплекс	Лиганд	Т [8-120 К]	λ_{em} , HM	Источник
1284		293	542	[81]
120A	PPha(C,H,CHaOH)	77	442, 542	[81]
1285		293	540	[81]
1200		77	474, 535	[81]
129	PPh ₂ Me	298	544	[81]
127	111/10	77	421, 558	[81]
		293	565*	[71], [55]
130	PPh_2Pr	100	424, 566	[71], [55]
		8	412	[71]
1314		290	440, 570	[91]
131A		25	440	[91]
1316	PPh ₂ (OFt)	290	580	[91]
1011	11 112(020)	25	450, 595	[91]
131А-И		290	440, 585	[91]
		25	445	[91]
132		275	530	[77]
	PPh ₂ (CH ₂ CH=CH ₂)	8	440	[77]
132-И	2(2)	275	580	[77]
		8	470, 580	[77]
		290	523	[71]
133	P(cpent) ₃	80	515	[71]
		8	515	[71]

* усредненное значение по разным источникам (расхождение не превышает 15 нм)

Анализ спектров эмиссии комплексов **122** - **133** (таблица 13) показывает, что практически во всех случаях имеет место двухполосная эмиссия, при этом, как правило, при низкой температуре доминирует НЕ полоса (415 – 474 нм), а при комнатной – LE полоса (530 – 590 нм). В спектрах эмиссии комплексов **122** - **125**, **127** – **130**, **131Б**, **132** и **133**, снятых при комнатной температуре, наблюдается одна полоса эмиссии в низкоэнергетической области спектра с максимумом в области 515 - 560 нм, а в случае комплексов **126** на основе трис(*n*-трифторметилфенил)фосфинового лиганда и кристалла **131A** на основе PPh₂(OEt) наблюдаются

две полоса эмиссии: высокоэнергетическая полоса при 440 нм и низкоэнергетическая полоса при 525 нм и 570 нм.

При понижении температуры до 77 – 100 К в спектрах эмиссии комплексов 122 - 124, 128 - 130, 131Б наблюдается появление второй, высокоэнергетической полосы, тогда как для комплекса 126 она, наоборот, исчезает. Интересно отметить, что еще более глубокое понижение температуры в большинстве случаев приводит к исчезновению низкоэнергетической полосы эмиссии. Изменение интенсивности полос эмиссии при разных температурах приводит к изменению цвета эмиссии, то есть люминесцентному термохромизму. Проведенные DFTрасчеты комплексов 122 – 133 свидетельствуют, что высокоэнергетическая полоса эмиссии определяется ³(M + X)LCT переходами, и зависит от природы лиганда, а низкоэнергетическая полоса происходит из кластер-центрированного (³CC) триплетного состояния, и в большей степени зависит от геометрии Cu₄I₄ ядра кластера, и не зависит напрямую от природы лиганда. Люминесцентный термохромизм, возникающий в указанных тетраядерных комплексах меди, объясняется уменьшением размера металлического остова при низких температурах [92]. В частности, при комнатной температуре расстояния Си-Си для комплексов 122А и 122Б составляют 2.839(3) Å и 2.945(4) Å, соответственно. При снижении температуры до 90 К происходит резкое уменьшение расстояний Cu-Cu (2.7427(8) Å и 2.828(2) Å для 122А и 122Б, соответственно) [63]. Действительно, гибкое Cu₄I₄ ядро, объем которого варьируется от 2.21 до 2.91 A³, очень чувствителен к различным раздражителям, и при изменении температуры может деформироваться (расширяться или сжиматься) в соответствии с «положительным» или «отрицательным» давлением лигандов, что приводит к большому числу геометрий возбужденных состояний. Такое термохромное явление называется «ригидохромизмом». При комнатной температуре объем Cu₄ тетраэдра **122A** $(3,04 \text{ A}^3)$ примерно на 11 % меньше, чем объем тетраэдра **122Б** (3,37 А³) [92].

Следует отметить, что для многих тетраядерных комплексов меди(I) обнаружены другие хромные свойства, такие как механохромизм (изменением цвета при измельчении, дроблении и трении) и вапохромизм (изменением цвета, вызванным паром органического соединения). Измельчение образцов **122Б**, **127**, **131А** и **132** сопровождается изменением цвета люминесценции, которое регистрируется в виде смещения максимума полосы эмиссии [94]. Данные ЯМР спектроскопии, элементного анализа свидетельствуют о том, что изменение состава измельчаемого комплекса не происходит. Важно отметить, что данный процесс является обратимым в случае образцов **131А-И** и **132-И**, которые восстанавливает цвет эмиссии после нагревания образца в течение 30 мин до 100 - 120° или после обработки несколькими каплями метанола в случае **131А-И**, а в случае комплекса **132-И** после нагревания образца до 373 К.

Механохромное поведение комплекса 132 было также исследовано в условиях гидростатического давления (от атмосферного давления до 4.2 ГПа). Увеличение давления приводит к батохромному смещению максимума полосы эмиссии на 60 нм (от 513 нм до 573 нм), как и в случае ручного шлифования (до 580 нм). Следовательно, как гидростатическое давление, так и измельчение комплекса 132 оказывает аналогичное влияние на эмиссионные свойства. Следует отметить, что при сбрасывании давления, комплекс 132 сохраняет свое желтое излучение (573 нм). По данным РСА тетрагональная пространственная группа $P4\overline{2}_{1}$ с комплекса 132 сохраняется во всем диапазоне давления. При повышении давления происходит сжатие кристаллической структуры, при этом объем ячейки уменьшается на 20%, изменяясь от 3017(2) А³ (при атмосферном давлении) до 2429(2) А³ (при давлении 4 ГПа). Расстояние Сu-Cu сильно укорочено от 3.278(2) до 2.837(2) А (при 3.3 ГПа), что сопоставимо с суммой Ван-дер-Ваальсова радиуса (2.80 Å) [37], в то время как значения Cu-P и Cu-I не сильно изменяются [95].

Комплекс **127** на основе 4-(дифенилфосфино)-N,N-диметиланилина (4-dpda) также обладает вапохромизмом наряду с уже отмеченными термохромизмом и механохромизмом. Так, молекулы ацетонитрила, включенные в кристаллическую упаковку, удаляются при механическом измельчении образца **127** в ступке или при воздействии паров органических соединений, в результате чего происходит заметное изменение цвета эмиссии. Образец восстанавливает первоначальный цвет эмиссии при воздействии паров ацетонитрила. Такое мультихромное поведение комплекса **127** связано с гибкой кристаллической упаковкой, стабилизированной слабыми СН…π взаимодействиями между 4-dpda лигандами [89].

Таким образом, исследования влияния различных раздражителей на тетрамеры меди(I) свидетельствуют о том, что металлофильные взаимодействия между атомами меди играют ключевую роль в происхождении люминесцентного хромизма кластеров меди(I). Так, разрушение кристаллической упаковки, растирание порошка, изменение температуры или давления вызывает изменение геометрии кластера, в частности, происходит изменение металлофильного взаимодействия, что приводит к изменению эмиссии.

Попытки оценить влияние хиральности на люминесцентные свойства были осуществлены на примере люминесцентных Cu₄I₄ комплексов на основе P-хиральных лигандов (рисунок 24) [82].



Рисунок 24.

Комплексы 134 и 135 в виде обоих оптических изомеров были синтезированы путем взаимодействия иодида меди и соответствующего хирального фосфинового лиганда в эквимолярных соотношениях в толуоле при температуре 60 °C с высоким выходом 62-75%. Комплексы 134S и 134R представляют собой кристаллический продукт, тогда как кластеры 135 – маслянистые жидкости. Кластеры были охарактеризованы методом РСА, порошковой дифрактограммы и спектроскопией кругового дихроизма. Рентгеноструктурный анализ комплексов 134S и 134R подтвердил кубановую структуру со средними расстояниями Си…Си и Си…I 2.954 и 2.696 Å, соответственно. Люминесценция комплексов 134 изучена как в растворе метилциклогексана, так и в твердом состоянии, а фотофизические свойства комплексов 135 изучены только в растворе (таблица 14) [82].

Таблица 14. Фотофизические характеристики кубанов **134** и **135** на основе пниктогеновых лигандов.

Комплексы		Т, К	λem, HM	$\Phi_{\rm em},$ %	Примечание
		298	590	Не иссл.	[82]
Ph ^{uuuu} P CH ₂	134R	77	580	Не иссл.	[82]
<i>i</i> -Pr	10 111	298	372, 616	28.6, 8.9*	в метилциклогексане, [82]
		77	430, 573	Не иссл.	в метилциклогексане, [82]
	134 <i>S</i>	298	588	Не иссл.	[82]
<i>i</i> -Pr P		77	580	Не иссл.	[82]
Ph		298	370, 615	28.6, 8.9*	в метилциклогексане, [82]
		77	432, 572	Не иссл.	в метилциклогексане, [82]
PhPr C ₁₇ H ₃₅	135R	298	369, 594	8.9, 6.3*	в метилциклогексане, [82]
	135K	77	410, 554	Не иссл.	в метилциклогексане, [82]

Продолжение таблицы 14.

Комплексы		Т, К	λ _{em} , нм	Φ_{em} , %	Примечание
<i>i</i> -Pr ¹¹¹¹ C17H25	1355	298	357, 392	8.9, 6.3*	в метилциклогексане, [82]
Ph Ph	1005	77	410, 550	Не иссл.	в метилциклогексане, [82]

*Квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции соответственно.

В растворах спектры излучения комплексов **134** и **135** демонстрируют двухполосную эмиссию, однако в данном случае она обусловлена переносом заряда XLCT-типа, смешанным с LXCT и CC возбужденными состояниями. Независимо от знака оптической активности лигандов, комплексы проявляют идентичные люминесцентные свойства [82].

В растворе метилциклогексана комплексы **134** и **135** демонстрируют термохромизм в диапазоне температур от 77 К до 298 К. При снижении температуры до 77 К происходит уменьшение квантового выхода и времени затухания люминесценции комплексов, содержащих С₁₇H₃₅-заместители при атоме фосфора. По мнению авторов, такое изменение связано с тем, что при более низких температурах происходит сопряжение длинных алкильных цепей по сравнению с аналогами, содержащие метильные заместители у атома фосфора [82].

По сравнению с люминесцентными тетраядерными комплексами на основе фосфиновых лигандов, координационная химия кластеров Cu4I4 на основе более тяжелых представителей пниктогеновой группы (As и Sb-лигандов) значительно менее развита. Так, в 1936 г. Уэллсом была установлена первая структура кубана для комплекса [Cu4I4(AsEt₃)4] [96]. Позже был синтезирован комплекс с трифениларсиновым лигандом состава [Cu4I4(AsPh₃)4] [97,98]. В 1974, кристаллическая и молекулярная структура [Cu4I4(AsEt₃)4] была заново установлена и сравнена с фосфиновым аналогом [Cu4I4(PEt₃)4] [99]. Было показано, что расстояния Cu ··· Cu в комплексе [Cu4I4(AsEt₃)4] (2.783 Å) существенно короче, чем в [Cu4I4(PEt₃)4] (2.927 Å). Однако, несмотря на то, что имелись результаты ИК- и КР-спектроскопических исследований для [Cu4I4(AsEt₃)4] [100,101], фотофизические свойства этих комплексов до сих пор не исследованы.

Недавно, в 2021 году появилась первая публикация о люминесцентных тетраядерных комплексах меди(I) на основе третичных арсиновых лигандов, таких как трифениларсин, трис(*n*-толил)арсин, 9-фенил-9-арсафлуорен и 1-фениларсолан (рисунок 25) [102].



Рисунок 25.

В твердом состоянии при комнатной температуре комплексы проявляли интенсивную эмиссию. Фотофизические свойства комплексов **136 – 139** представлены в таблице 15 [102].

Таблица 15. Фотофизические характеристики кубанов **136** - **139** на основе мышьякорганических лигандов.

Комплексы	Лиганд	Т, К	λ_{ex} , HM	λem, HM
136	AsPh ₃	298 K	365	571
150		77 K	340	639
		298 K	340	534
137	$As(n-Tol)_3$	77 K	340	543
		77 K	365	464
138	9-фенил-9-	298 K	365	593
150	арсафлуорен	77 K	340	589
139	1-фениларсолан	298 К	365	565

Оказалось, что в комплексах, где в качестве донорного центра выступает более «тяжелый» представитель пниктогеновой группы, в частности атом мышьяка, наблюдается батохромное смещению полосы эмиссии по сравнению с аналогами на основе Р-лигандов (λ_{em} 571 нм для [Cu₄I₄(AsPh₃)₄] (**136**) против 545 нм и 523 нм для [Cu₄I₄(PPh₃)₄] (**122**); 534 нм для **137** на основе (*n*-Tol)₃As против 515 нм для комплекса **123** на основе (*n*-Tol)₃P. Кроме того, при низкой температуре для кубанов на основе As–лигандов характерна одна полоса эмиссии в отличие от фосфинсодержащих тетрамеров, для которых наблюдаются, как правило, две полосы эмиссии [102].

Тейлор и его коллеги [76,83] использовали лиганды на основе сурьмы с целью настройки структурных параметров и фотофизических свойств кубановых тетраядерных комплексов за счет

эффекта тяжелого атома, связанного со спин-орбитальным перекрыванием электронов тяжелого центрального атома с уровнями лиганда, и как следствие приводящей к процессу, при котором триплет собирает энергию синглета и затем с него происходит фосфоресценция. Эффективность люминесценции в этом случае может достигать 100%.

Комплексы 140 - 144 были синтезированы добавлением безводного CuI в раствор стибинового лиганда во фторбензоле (Схема 11).



Схема 11.

По данным РСА комплексы **140** - **144** имеют структуру кубана, в которых длины связей Cu – I (2.68–2.71 Å) сопоставимы с аналогами кубанов на основе других пниктогеновых лигандов, а длины связей Cu - Sb (2.51–2.57 Å) больше, чем значения Cu – P (~2.25 Å) или Cu-As (~2.35 Å). В кубановом ядре реализуются более короткие расстояния Cu — Cu (2.76, 2.83, 2.82 и 2.98 Å для комплексов **140**, **141**, **143** и **142**, соответственно) по сравнению с аналогичными комплексами на основе P - лигандов (Cu-Cu : PPh₃ ~2.905 Å; AsPh₃ ~2.833 Å) [76,83].

При комнатной температуре комплексы **140 - 144** не проявляют заметной люминесценции, тогда как при 77 К в спектрах эмиссии появляется одна полоса эмиссии (LE), которая смещена в красную область по сравнению с аналогом кубана на основе трифенилфосфина (535 нм) и трифениларсина (639 нм) [76,83]. Фотофизические данные комплексов представлены в таблице 16.

Комплекс	Лиганд	λem, HM
140	Sb ⁱ Pr ₃	711
141	SbCy ₃	666
142	Sb ^t Bu ₃	558
143	Sb ^t Bu ₂ Ph	575
144	Sb ⁱ Pr ₂ Ph	670

Таблица 16. Фотофизические свойства комплексов при температуре 77 К.

Такое смещение полосы эмиссии в красноволновую область авторы связывают с укорочением расстояний Си...Си в ядре. Однако комплексы Cu₄I₄ с азотсодержащими лигандами, имеющие еще более короткие расстояния Си … Си (например, 2.69 Å в [Cu₄I₄(пиридин)₄]), люминесцируют в более синей области (570 нм для [Cu₄I₄(пиридин)₄]). Внимательное изучение литературных данных показало, что корреляция между расстояниями Си … Си и положением полосы излучения LE не может быть однозначно установлена даже внутри одного ряда комплексов Cu₄I₄ на основе лигандов с тем же донорным атомом [103].

Обращает на себя внимание отсутствие высокоэнергетической полосы в комплексах 140 -144 [76] с твердом состоянии даже при низких температурах, как это было продемонстрировано на комплексах на основе алкилзамещенных фосфинов 133, 134*R* и 134*S* [81,82]. В этих случаях имеется только одна полоса излучения как при комнатной, так и при низких температурах, которая была отнесена к триплетному ³CC состоянию [76,81]. По мнению авторов, появление НЕ полосы напрямую связано с наличием π^* -орбиталей у лигандов [104], при этом наличия только одной арильной группы в фосфиновом или стибиновом лиганде недостаточно для активации НЕ излучения [76,82].

По сравнению с «закрытыми» кубановыми изомерамии «лестничные» тетраядерные комплексы меди(I) на основе монодентатных пниктогеновых лигандов встречаются крайне редко.

Для синтеза комплексов с лестничной структурой **145** и **146** (рисунок 26) было использовано несколько подходов: кипячение иодида меди и трифенилфосфина в хлороформе, механосинтез [105], взаимодействие суспензии иодида меди в ацетонитриле с трифенилфосфином или 4-(дифенилфосфино)бензойной кислотой в эквимолярном соотношении при комнатной температуре [106].



 $R = Ph (145), C_6H_4COOH (146)$

Рисунок 26.

Комплекс **145** также может быть получен из закрытого кубанового изомера **122Б**, который является стабильной полиморфной формой, путем суспендирования в этаноле, дихлорметане или ацетонитриле (Схема 12).



Схема 12.

Данный процесс является обратимым. Так, при воздействии паров толуола на комплекс 145, он превращается обратно в закрытый изомер [63].

Согласно данным РСА в кластере **145** кубановая структура открытая и имеет конфигурацию «стула». В этом случае, два атома меди имеют тетраэдрическое окружение CuI₃P, а два других имеют плоскую конфигурацию CuI₂P. Кластер **145** имеет две короткие связи Cu-Cu (2.771 (1) Å) и одну более длинную связь (3.424 (1) Å) [74].

При комнатной температуре комплекс **145** обладает слабой люминесценцией в области 527 нм. Снижение температуры приводит к гипсохромному смещению полосы эмиссии (515 нм). Расстояние Си ... Си в комплексе **145** составляет 2.834(2) Å, что сопоставимо с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов. По мнению авторов, люминесценция обусловлена переносом заряда ³XLCT-типа [63]. Позднее, авторами работы [74] было уточнено, что люминесценция комплекса **145** обусловлена переносом заряда ³(X + M)LCT-типа. Отсутствие люминесцентного термохромизма, в отличие от кубановой формы, объяснена более слабым Си – Си взаимодействием, что приводит к тому, что второе возбужденное состояние имеет более высокую энергию, чтобы стать заселенным.

Для комплекса 145 были обнаружены различные сольватоморфные модификации (Рисунок 27) [105,107]. Модификация 145А, представляющая собой кристаллосольват с двумя молекулами хлороформа, была получена перекристаллизацией классического кубана из хлороформа. Перекристаллизация соединения 145 из дихлорметана приводит к образованию кристаллосольвата 145Б с одной молекулой дихлорметана, однако ее РСА не был выполнен ввиду разупорядоченности структуры [105]. Кристаллосольват с двумя молекулами дихлорметана состава 145В был получен при взаимодействии иодида меди в дихлорметане с трифенилфосфином в мольном соотношении 1:2 [107].



Рисунок 27. Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединений **145А** и **145В**. Молекулы растворителей и атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Кластеры **145А** и **145В** имеют открытую кубановую структуру, которую условно можно представить как димер двух молекул биядерного комплекса, аналогичного по структуре комплексам **94 - 98**. Согласно РСА, два иона Cu(I) имеют треугольную геометрию, координируя два иодидных мостика и один атом P от трифенилфосфиного лиганда, а два других атома меди являются четырехкоординированными за счет трех иодидных мостиков и одного атома P от трифенилфосфинового лиганда, образуя слегка искаженную тригональную пирамидальную геометрию. Расстояние Cu-Cu в комплексе **145А** составляет 2.815 (x2) Å и 3.489 (x1) Å [105], в комплексе **145В -** 2.770 (x2) Å и 3.435 (x1) Å. Анализ кристалических структур комплексов **145А** и **145В** показал, что в комплексе **145А** реализуются только C-H... π (2.883 Å) взаимодействия, а в комплексе **145В** как C-H... π (2.881 Å), так и C--H...I (3.107 Å) взаимодействия, образуя трехмерную супрамолекулярную структуру [105,107]. При комнатной температуре комплекс **145** обладает голубой эмиссией с λ_{em} 470 нм (λ_{ex} = 350 нм), комплекс **145В** демонстрирует полосы излучения аналогичные свободному лиганду PPh₃ при ~360 и ~410 нм, а комплекс **146** обладает зеленой эмиссией λ_{em} 550 нм с низким квантовым выходом (менее 1%). Сольватоморф **145Б** при комнатной температуре не люминесцирует (таблица 17).

Таблица 17. Фотофизические характеристики тетрамеров 145 - 146 на основе фосфорсодержащих лигандов.

Комплексы	Т, К	λem, HM	Φem, %	Приме чание	
	145	280	568	-	[74]
$[Cu_4(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_3\text{-}I)_2(PPh_3)_4]$		140	485	-	[74]
		75	500	-	[74]
		8	454	-	[74]
$[Cu_4(\mu_2\text{-}I)_2(\mu_3\text{-}I)_2(PPh_3)_4] \cdot 2CHCl_3$	145A	298	470	5	[105]
	145А-И	298	580	16	[105]
$[Cu_4(\mu_2-I)_2(\mu_3-I)_2(PPh_3)_4]$ ·CH ₂ Cl ₂	145Б	298	-	<1	[105]
	145Б-И	298	580	14	[105]
$[Cu_4(\mu_2-I)_2(\mu_3-I)_2]$	146	298	550	<1	[105]
$(PPh_2C_6H_4CO_2H)_4]$	146-И	298	548	<1	[105]

Характеристики эмиссии комплекса **145В**, близкие данным свободного лиганда, позволили авторам сделать вывод о внутрилигандной природу эмисии комплекса **145В** [107].

Комплексы 145А и 145Б обладают механохромизмом эмиссии. Так, при растирании порошков 145А и 145Б комплексы демонстрируют эмиссию с максимумом излучения при 580 нм и квантовым выходом 14-16%. Образцы 145А, 145А-И и 145Б-И обладают люминесцентным термохромизмом. Снижение температуры образца 145А до 77 К приводит к красному сдвигу полосы эмиссии, а в спектрах эмиссии комплекса 145Б появляется полоса эмиссии при 500 нм. В спектрах эмиссии комплекса 145А-И наблюдается двухполосная эмиссия (при 430 нм и 570 нм) [105].

В отличие от комплекса **145**, комплекс **146** не обладает механохромизмом и люминесцентным термохромизмом, что объясняется наличием водородных связей и стерическим эффектом объемных заместителей (карбоксильных групп) в комплексе **146** [105].

Таким образом, показано, что фотофизические свойства комплексов меди(I) зависят от структуры используемого лиганда, наличия со-лигандов и структуры медь-галлоидного ядра.

Кроме того, природа лиганда также играет огромную роль в настройке фотофизических характеристик. Так, использование более тяжелых представителей пниктогеновой группы (As, Sb) приводит к батохромному смещению полосы эмиссии за счет эффекта тяжелого атома, и позволяет достичь высокоэффективной люминесценции до 100%. Работы группы Артемьева А.В. и его коллег подтверждают эти данные квантово-химическими расчетами [108]. Оказалось, что времена затухания эмиссии комплексов на основе бис(2-пиридил)фениларсина $[Cu_2(Py_2AsPh)_2X_2]$ (X = Cl, Br и I) значительно короче (2–9 мкс при 300 K), чем у их фосфиновых аналогов [Cu₂(Py₂PPh)₂X₂] (5-33 мкс). По мнению авторов, этот эффект обусловлен двумя факторами: большими зазорами $\Delta E(S_1-T_1)$ комплексов на основе арсиновых лигандов (1100– 1345 см⁻¹), благодаря чему фосфоресценция смешивается с TADF при 300 K, что снижает общее время затухания эмиссии по сравнению с TADF на 5-28%; более высокая константа SOC (spinorbital coupling – спин-орбитальное взаимодействие) мышьяка ($\zeta_1 = 1202 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с фосфором ($\zeta_l = 230 \text{ см}^{-1}$) ускоряет скорость $k_r(T_1 \rightarrow S_0)$ (константа скорости излучательной дезактивации T1 → S0, сопровождающейся фосфоресценцией) комплексов Cu(I)–арсин в 1.3–4.2 раза, чем у их фосфиновых аналогов. Полученные данные свидетельствуют о том, что арсиновые лиганды могут быть предпочтительнее аналогичных фосфиновых лигандов для разработки материалов TADF на основе Cu(I) комплексов.

Заключение к литературному обзору. Монодентатные пниктогеновые лиганды являются подходящими структурообразующими лигандами для дизайна люминесцентных комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I), преимуществом которых над комплексами на основе иридия и платины (II), является их значительно меньшая стоимость, богатое структурное разнообразие, и, как следствие, широкий диапазон максимумов эмиссии, легко «настраиваемых» путем варьирования Люминесцентные комплексы золота(I) на основе природы лигандного окружения. монодентантных лигандов представлены катионными или нейтральными комплексными соединениями с координационным числом 2. Наиболее типичными координационными числами для иона серебра являются 2, 3 и 4, при этом геометрия координационных соединений серебра может быть линейной, треугольной и тетраэдрической соответственно. Применение при комплексообраовании солей со способными к координации анионами, например нитрата серебра(I) или производных сульфокислоты, иногда приводит к достройке ими координационной сферы комплекса с образованием соответствующих нейтральных комплексов. В отличие от ионов золота и серебра, ионы меди(I) реализуют в комплексообразовании более высокие координационные числа, как правило 3 и, чаще 4, и соответственно тригонально-планарную и тетраэдрическую геометрию. Люминесцентные комлексы меди(I) на основе монодентантных пниктогеновых лигандов представлены, как правило, нейтральными моноядерными,

биядерными и тетраядерными комплексными соединениями. Последние чаще всего реализуют кубановую конформацию Cu₄X₄ (X = галоген) ядра.

Эмиссия для соединений Au(I) обусловлена, как правило, внутрилигандными переходами и LMCT переходами. Эмиссия комплексов Ag(I) в основном характеризуется долгоживущей фосфоресценцией, происходящей из лиганд-центрированного возбужденного состояния. Это означает, что для конструирования люминесцентных комплексов золота и серебра важно подбирать лиганды, содержащие хромофорные группы. Для люминесцентных комплексов меди(I) характерно несколько механизмов переноса заряда: металл-центрированные (d->s), лиганд-центрированные (LC), перенос заряда с металла на лиганд (MLCT), перенос заряда с галогенида на лиганд (XLCT), внутрилигандные (LLCT) и внутрикластерные (CC) переходы. Следовательно, настройка люминесцентных свойств комплексов может осуществляться за счет изменения структуры лигандов, электронных свойства лигандов, которые в свою очередь зависят от заместителей в их структуре, от геометрии комплекса. Лиганды, содержащие более тяжелых представителей пниктогеновой группы в качестве донорного центра, образуют комплексы, полосы эмиссии которых батохромно смещены за счет эффекта тяжелого атома. Введение электроноакцепторных заместителей к донорному центру или увеличение ароматичности лиганда также приводит к батохромному смещение полосы эмиссии, и наоборот, использование электронодонорных лигандов – гипсохромному сдвигу полосы излучения.

Таким образом, циклические арсиновые As,O- и As,N-гетероциклические лиганды с конденсированными бензофрагментами, в частности, 10-(R)-феноксарсины и 10-(R)дигидрофенарсазины, представляют собой подходящую платформу для синтеза комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I), обладающих люминесцентными свойствами. Предлагаемые лиганды представляют собой практически плоские трициклические арсины с двумя хромофорными конденсированными бензофрагментами. Несмотря на общую схожесть В строении феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, их координационные свойства могут значительно отличаться из-за разной природы второго донорного центра в гетероцикле, который может быть вовлечен в координацию с ионом металла. Кроме того, наличие способных координироваться донорных центров на периферии циклических арсиновых лигандов также может повлиять на структуру образующихся комплексов и их фотофизические свойства.

2. Обсуждение результатов. Синтез и структура циклических арсиновых лигандов и их люминесцентных комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I)

2.1. Синтез и структура циклических арсиновых лигандов

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



2 близкорасположенных координационных центра

Рисунок 1. Структура исходных лигандов.

Несмотря на синтез первых представителей этих классов соединений еще в 1974 году [109–112], сведения о строении этих мышьякорганических соединений основывались на данных масс-спектрометрии и ИК- и КР-спектроскопии, а данные ЯМР спектроскопии этих классов соединений практически отсутствовали. Представления о кристаллической структуре 10органилфеноксарсинов отсутствовали, а для представителей 5,10-дигидрофенарсазинов ограничивались четырьмя примерами [113–116]. Реакционное поведение феноксарсиновых лигандов по отношению к переходным металлам представлено единственной работой, посвященной синтезу комплексов платины и палладия [117], а для 5,10-дигидрофенарсазинов не изучено вовсе. В то же время, как видно из литературного обзора, эти соединения могут представлять несомненный интерес в качестве лигандов для конструирования люминесцентных комплексов с d¹⁰ ионами металлов подгруппы меди благодаря наличию 1) «мягкого» донорного центра, способного связывать эти ионы; 2) достаточно жесткой циклической структуры, препятствующей тушению люминесценции за счет безызлучательных переходов; 3) конденсированных бензофрагментов, обеспечивающих лучший перенос заряда с металл на лиганд и способствующих люминесценции. В то же время, несмотря на общую схожесть в строении феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов, эти два типа лигандов могут отличаться друг от друга координационными свойствами по отношению к d¹⁰ металлам подгруппы меди и образовывать комплексы разной структуры, что связано с природой второго гетероатома. Так, если кислород в феноксарсинах согласно теории Пирсона относится к «жестким» донорным центрам, и не координирует «мягкие» метал-ионы, третичный атом азота в гетероциклических системах относится к «промежуточным» основаниям и способен координировать ионы Cu(I) и Ag(I). С этой же целью нами были введены пиридильные заместители в молекулу феноксарсина, несущие дополнительный донорный центр, для расширения их координационных свойств за счет образования полиядерных структур.

Синтез и структура циклических арсиновых лигандов. Синтез 10-(R)-феноксарсинов и 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов **1** - **20**, содержащих заместители разной электронной природы в арильном фрагменте при атоме мышьяка, осуществлен из соответствующих хлорпроизводных согласно методикам, представленным в литературе [109–111], по схеме 1.



 $\begin{array}{ll} \mathsf{M} = \mathsf{MgBr} \ (\textbf{1} - \textbf{12}, \ \textbf{14} - \textbf{18}), \ \mathsf{Li} \ (\textbf{13}) \\ \\ \mathsf{Het} = \mathsf{O} & \mathsf{R} = 4\text{-}\mathsf{OEt} \ (\textbf{1}), \ 4\text{-}\mathsf{Br} \ (\textbf{2}), \ 4\text{-}\mathsf{F} \ (\textbf{3}), \ 4\text{-}\mathsf{CH}_3 \ (\textbf{4}), \ \mathsf{H} \ (\textbf{5}), \\ & 4\text{-}\mathsf{OMe} \ (\textbf{6}), \ 4\text{-}\mathsf{CI} \ (\textbf{7}), \ 4\text{-}\mathsf{NMe}_2 \ (\textbf{8}), \ 3\text{-}\mathsf{NMe}_2 \ (\textbf{9}), \\ & 4\text{-}\mathsf{C}(\mathsf{O})\mathsf{CH}_3 \ (\textbf{10}), \ 3\text{-}\mathsf{F} \ (\textbf{11}), \ 2\text{-}\mathsf{OMe} \ (\textbf{12}), \ \mathsf{C}_6\mathsf{H}_5 \ (\textbf{13}) \end{array}$

Het = NH R = H (14), 4-OMe (15), 2-OMe (16), 4-Br (17), 4-Cl (18)

Схема 1. Синтез 10-(арил)феноксарсинов (1 - 13) и 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов (14 – 18).

Алкилирование 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов диметилсульфатом в тетрагидрофуране давало соответствующие *N*-алкил-10-галогенарил-5,10-дигидрофенарсазины **19** и **20** с выходом 53 – 57 % (схема 2) [110,112]:



Схема 2. Синтез *N*-метил-10-галогенфенил-5,10-дигидрофенарсазинов 19 и 20.

Введение пиридильного заместителя к атому мышьяка в феноксарсинах было осуществлено по схеме 3.



Производные пиридиллития были получены из коммерчески доступных *н*-бутиллития и производных бромпиридина в ТГФ или диэтиловом эфире при -78°C. К полученным литиевым производным при -78°C по каплям был добавлен соответствующий 10-хлорфеноксарсин. Дальнейшая разработка реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, где в качестве элюента использовалась смесь этилацетата и гексана (соотношение 9 : 1 (21), 0.5 : 9.5 (в случае лиганда 22) и 2 : 8 (23), или перекристаллизация из диэтилового эфира в случае лиганда 24 приводила к образованию желаемых продуктов 21 - 24 с умеренными выходами до 60%.

Структура и состав соединений **1** - **24** была установлена с помощью ESI массспектрометрии, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа, а в случае арсинов **2** - **5** и **10** – **12**, **14**, **15**, **17**, **22** - **24** с помощью рентгеноструктурного анализа. Данные масс-спектрометрии ESI соединений **1** - **24** демонстрируют наличие молекулярного иона состава $[M]^+$ и осколочных ионов, соответствующих составу $[M-C_6H_4R]^+$, и в случае феноксарсинов $[M-C_6H_4R-A_8]^+$ или $[M-C_5H_3NR]^+$ (для As-пиридилзамещенных феноксарсинов).

В ЯМР ¹Н спектрах соединений **1** - **24** регистрируется набор из четырех групп сигналов протонов конденсированных бензофрагментов феноксарсинового или 5,10-

дигидрофенарсазинового трицикла в области 7.70 – 6.95 м.д. с соответствующими константами спин-спинового взаимодействия, и сигналы протонов ароматического заместителя при атоме мышьяка. Кроме того, в области 6.4 - 8.5 м.д. для Аs-пиридилзамещенных феноксарсинов **22 - 24** наблюдаются три группы сигналов, а для лиганда **21** - четыре группы сигналов, относящихся к протонам пиридильного фрагмента. Сигнал NH-протона в 5,10-дигидрофенарсазинах **14** – **18** выписывается в виде синглета в области 7.70-7.65.

Анализ ЯМР ¹Н спектров циклических арсинов **1 - 24** показал схожесть общей картины в области протонов конденсированных бензофрагментов (Приложение A, рис. A1 – A4) и позволил выявить некоторые закономерности (таблица 1).

Таблица 1. Сигналы протонов H₁, H₂, H₃ и H₄ феноксарсинового или 5,10дигидрофенарсазинового фрагмента циклических арсинов **1** – **24** в ЯМР ¹Н спектрах, снятых в CD₃CN.

Соедине ние	R/R'	δ _{H1} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{H3} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{H4} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{H2} , м.д. (<i>J</i> , Гц)			
$H_{4} \xrightarrow{H_{2}} H_{1}$								
	-	10-(ap	ил)феноксарсинь	I				
1	4-OEt	7.45 $({}^{3}J_{12} = 7.4,$ ${}^{4}J_{13} = 1.4)$	7.33 $({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.1,$ ${}^{4}J_{31} = 1.4)$	7.23 $({}^{3}J_{43} = 8.1)$	7.08 $({}^{3}J_{21} = 7.4,$ ${}^{3}J_{23} = 7.3)$			
3	4-F	7.57 (${}^{3}J_{12} = 7.2$)	7.42 $({}^{3}J_{32} = 7.4,$ ${}^{3}J_{34} = 8.1)$	7.24 $({}^{3}J_{43} = 8.1)$	7.16 $({}^{3}J_{21} = 7.2,$ ${}^{3}J_{23} = 7.4)$			
4	4-Me	7.49 (${}^{3}J_{12} = 7.3$).	7.35 $({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.3,$ ${}^{4}J_{31} = 1.4)$	7.22 (${}^{3}J_{43} = 8.3$),	7.10 $({}^{3}J_{21} \approx {}^{3}J_{23} = 7.3)$			
5	Н	7.62 $({}^{3}J_{12} = 7.4,$ ${}^{4}J_{13} = 1.7)$	7.43 $({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.2,$ ${}^{4}J_{31} = 1.7)$	7.25 (${}^{3}J_{43}=8.2,$ ${}^{4}J_{42}=1.2$)	7.18 $({}^{3}J_{21} = 7.4,$ ${}^{3}J_{23} = 7.3,$ ${}^{4}J_{24} = 1.2)$			
6	4-OMe	7.45 $({}^{3}J_{12} = 7.3,$ ${}^{4}J_{13} = 1.4)$	7.32 $({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.3,$ ${}^{4}J_{31} = 1.4)$	7.24 $({}^{3}J_{43} = 8.3)$	7.08 $({}^{3}J_{21} \approx {}^{3}J_{23} = 7.3,$ ${}^{4}J_{24} = 0.9)$			
7	4-Cl	7.60 $({}^{3}J_{12} = 7.4,$ ${}^{4}J_{13} = 1.5)$	7.43 $({}^{3}J_{32} = 7.4,$ ${}^{3}J_{34} = 8.1,$ ${}^{4}J_{31} = 1.5)$	7.24 $({}^{3}J_{43} = 8.1)$	$7.18 ({}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4)$			

Продолжение таблицы 1.

Соедине ние	R/R'	δ _{H1} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{н3} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{H4} , м.д. (Ј, Гц)	δ _{H2} , м.д. (<i>J</i> , Гц)
		7.49	7.39	7.23	7.13
0	4 NIM 0	$(^{3}J_{12}=7.3,$	$(^{3}J_{32} = 7.3,$	$(^{3}J_{43} = 8.2,$	$(^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3,$
ð	$4-1NMe_2$	${}^{4}J_{13} = 1.7$)	$^{3}J_{34} = 8.2,$	$^{3}J_{42} = 1.1$)	${}^{4}J_{24} = 1.1$)
			${}^{4}J_{31} = 1.7$)		
		7.60	7.42	7.23	7.17
0	3 NMea	$(^{3}J_{12}=7.4,$	$({}^{3}J_{32}=7.4,$	$(^{3}J_{43}=8.3,$	$({}^{3}J_{21}={}^{3}J_{23}=7.4,$
,	3-14WIC2	$^{4}J_{13}=1.7)$	$^{3}J_{34}$ =8.3,	$^{3}J_{42}=1.2)$	$^{4}J_{24}$ =1.2)
			${}^{4}J_{31}=1.7)$		
		7.67	7.45	7.26	7.21
10	4-C(O)Me	$({}^{3}J_{12}=7.5,$	$({}^{3}J_{32}=7.4,$	$(^{3}J_{43} = 8.2)$	$({}^{3}J_{21} = 7.5,$
		${}^{4}J_{13} = 1.3$)	${}^{3}J_{34} = 8.2,$		${}^{3}J_{23} = 7.4$)
			${}^{4}J_{31} = 1.3$)		
		7.64	7.46	7.26	7.21
11	3-F	$({}^{3}J_{12}=7.4,$	$({}^{3}J_{34}=8.3,$	$({}^{3}J_{43}=8.3,$	$({}^{3}J_{21}={}^{3}J_{23}=7.4,$
		$^{4}J_{13}=1.6$)	$^{3}J_{32}=7.4,$	$^{4}J_{42}=1.0)$	$^{4}J_{24}=1.0)$
		5 (0)	$^{4}J_{31} = 1.6)$	7.00	5 .10
		7.68	7.42	7.22	7.19
12	2-OMe	$({}^{3}J_{12}=7.4,$	$({}^{3}J_{34}=8.3,$	$({}^{3}J_{43}=8.3,$	$(J_{21}=J_{23}=7.4,$
		$J_{13}=1.6$).	$J_{32} = /.4,$	$J_{42}=1.0)$	$J_{24}=1.0)$
		7.65	$J_{31}=1.0$	7.26	7.20
		$(^{3}L_{2} - 8A)$	$(^{3}I_{2} - 8.2)$	$(^{3}L_{2} - 8.2)$	$(^{3}I_{2} - 8 A)$
13	4-Ph	$(J_{12}-0.4, 4)$	$(J_{34}-0.2, 3)$	$(J_{43}=0.2, 4 L_{10}=1.0)$	$(J_{21}-0.4, 3)$
		J13-1.0)	$J_{32} = 7.4,$ $4 I_{21} = 1.0)$	J42-1.0)	$J_{23} = 7.4,$ ${}^{4}I_{24} = 1.0)$
		H ₄			
		As-пирилилза	мешенные фенок	сарсины	
		7.69	7.43	7.23	7.20
		$(^{3}J_{12} = 7.4,$	$(^{3}J_{32} = 7.4,$	$(^{3}J_{43} = 8.1,$	$({}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4.$
21	Н	${}^{4}J_{13} = 1.6 \Gamma \mu$	${}^{3}J_{34} = 8.1,$	${}^{3}J_{42} = 1.0$	${}^{4}J_{24} = 1.0$
			${}^{4}J_{31} = 1.6$)	, ,	
		7.68	7.44	7.23	7.20
22	(Me	$(^{3}J_{12} = 7.4,$	$(^{3}J_{32} = 7.4,$	$(^{3}J_{43} = 8.2,$	$(^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4,$
	o-me	$^{4}J_{13} = 1.6$ Гц).	$^{3}J_{34} = 8.2,$	$^{3}J_{42} = 1.0$)	${}^{4}J_{24} = 1.0$)
			${}^{4}J_{31} = 1.6$)		
		7.68	7.43	7.23	7.19
23	4-Me	$(^{3}J_{12} = 7.4,$	$({}^{3}J_{32}=7.4,$	$(^{3}J_{43} = 8.3,$	$(^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4,$
20	WIC	$^{4}J_{13} = 1.6$ Гц)	${}^{3}J_{34} = 8.3,$	$^{3}J_{42} = 1.0$)	${}^{4}J_{24} = 1.0$)
			${}^{4}J_{31} = 1.6$)		
		7.70	7.43	7.22	7.19
1					
24	6-MeO	$(^{3}J_{12}=7.3,$	$({}^{3}J_{32} = 7.3,$	$({}^{3}J_{43} = 8.3,$	$({}^{5}J_{21} = {}^{5}J_{23} = 7.3,$
24	6-MeO	$({}^{3}J_{12} = 7.3,$ ${}^{4}J_{13} = 1.6$ Гц)	$({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.3,$	$({}^{3}J_{43} = 8.3, \\ {}^{3}J_{42} = 1.0)$	$({}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3,$ ${}^{4}J_{24} = 1.0)$

Продолжение таблицы 1.

Соедине ние	R/R'	δ _{H1} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{Н3} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{H4} , м.д. (<i>J</i> , Гц)	δ _{H2} , м.д. (<i>J</i> , Гц)			
$H_{4} \longrightarrow H_{1}$ $H_{4} \longrightarrow H_{1}$ $R' \longrightarrow R$ $R' \longrightarrow R$								
	r	10-арил-5,10	-дигидрофенарса	азины				
14	H/H	7.55 $({}^{3}J_{12} = 7.4,$ ${}^{4}J_{13} = 1.6)$	7.28 $({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.2,$ ${}^{4}J_{31} = 1.6)$	$6.95 ({}^{3}J_{43}= 8.2, {}^{4}J_{42}=1.1)$	$6.93 (^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3, {}^{4}J_{24} = 1.1) $			
15	4-OMe / H	7.49 (${}^{3}J_{12} = 7.3,$ ${}^{4}J_{13} = 1.6$)	7.26 $({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.2,$ ${}^{4}J_{31} = 1.6)$	$6.95 ({}^{3}J_{43} = 8.2, \\ {}^{4}J_{42} = 1.0)$	$6.91 ({}^{3}J_{21} \approx {}^{3}J_{23} = 7.3, {}^{4}J_{24} = 1.0)$			
16	2-OMe / H	7.55 $({}^{3}J_{12} = 7.3, {}^{4}J_{13} = 1.6)$	7.28 $({}^{3}J_{32} = 7.3,$ ${}^{3}J_{34} = 8.3,$ ${}^{4}J_{31} = 1.6)$	$6.95 (^{3}J_{43} = 8.3)$	$6.93 ({}^{3}J_{21} \approx {}^{3}J_{23} = 7.3, {}^{4}J_{24} = 1.1)$			
17	4-Br / H	7.55 $({}^{3}J_{12}=7.4$ Гц, ${}^{4}J_{13}=1.4)$	7.30 $({}^{3}J_{34}=7.9,$ ${}^{3}J_{32}=8.4,$ ${}^{5}J_{31}=1.4)$	6.96 (${}^{3}J_{43}{\approx}7.9,$ ${}^{4}J_{42}{=}1.1$)	6.94 (³ <i>J</i> ₂₃ =8.4, ³ <i>J</i> ₂₁ =7.4, ⁴ <i>J</i> ₂₄ 1.1 Гц)			
18	4-Cl / H	7.64 (${}^{3}J_{12}$ =7.4, ${}^{4}J_{13}$ =1.4)	7.35 $({}^{3}J_{34}=8.0,$ ${}^{3}J_{32}=8.3,$ ${}^{5}J_{31}=1.5)$	6.97 (${}^{3}J_{43}{\approx}8.0,$ ${}^{4}J_{42}{=}1.0)$	$6.99 (^{3}J_{23}=8.3, ^{3}J_{21}=7.4, ^{4}J_{24} 1.0)$			
19	Cl / Me	7. $\overline{66}$ (${}^{3}J_{12}$ =7.30, ${}^{4}J_{13}$ =1.72)	7. $\overline{44}$ (${}^{3}J_{32}$ =7.30, ${}^{3}J_{34}$ =8.5, ${}^{4}J_{31}$ =1.72)	7.20 (${}^{3}J_{43}$ =8.5, ${}^{3}J_{42}$ =1.0)	7. $\overline{15}$ (${}^{3}J_{21}={}^{3}J_{23}=7.30$, ${}^{4}J_{24}=1.0$)			
20	Br / Me	7.66 (${}^{3}J_{12}$ =7.26, ${}^{4}J_{13}$ =1.68)	7.44 $({}^{3}J_{32}=7.26,$ ${}^{3}J_{34}=8.30,$ ${}^{4}J_{31}=1.68)$	7.18 (${}^{3}J_{43}$ =8.30, ${}^{3}J_{42}$ =1.0)	7.08 (${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.26$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$)			

Согласно данным таблицы 1, можно сделать следующие заключения: 1) протон H₁, находящийся в *орто*-положении к атому мышьяка, регистрируется при 7.45 – 7.68 м.д., при этом прослеживается общая тенденция смещения сигнала этого протона в сильные поля при усилении донорных свойств мышьяка и в слабые поля при их ослаблении за счет введения заместителей различной природы в арильный фрагмент; введение 2-пиридильного заместителя к атому мышьяка приводит к смещению сигнала протона H₁ в слабое поле; 2) протоны H₄ и H₂, находящиеся в *орто*- и *пара*-положении ко второму гетероатому гетероцикла, для 5,10-дигидрофенарсазинов регистрируются в более сильных полях, чем для феноксарсинов.

Молекулярные структуры соединений **2 - 5** и **10** – **12**, **14**, **15**, **17**, **20** и **22 - 24** представлены на рисунке 2 [118]. Основные углы, длины связей и расстояния представлены в таблицах 2 и 3.













N1













Рисунок 2. Молекулярная структура лигандов 2 – 5, 10 – 12, 14, 15, 17, 20 и 22 - 24.

	10-(R)-феноксарсины											
	2 3	3	4	5	10	11	12		22	23		24
Структурные параметры / R при атоме мышьяка	4	5	4	3	10	11	Α	В		A	B	24
	4- C6H4Br	4-C₀H₄F	4- C₀H₄Me	Ph	4- C6H4C(O) Me	3-C ₆ H ₄ F	2-C ₆ H ₄ OMe 6-M		6-MePy	'y 4-MePy		6- (MeO)Py
As1P(C1C6C7C12)	0.418	0.281	0.417	0.196	0.359	0.293	0.342	0.388	0.522	0.293	0.367	0.412
O1P(C1C6C7C12)	0.245	0.225	0.257	0.161	0.237	0.208	0.207	0.201	0.292	0.208	0.241	0.271
O1-As1-C (Ar)	84.59	92.17	84.57	94.96	87.92	91.29	85.82	86.25	81.64	90.01	86.59	85.49
As1C13	1.965	1.960	1.948	2.004	1.961	1.974	1.980	1.972	1.985	1.970	1.965	1.968
∠C13-As1-C1	95.38	99.47	97.98	98.32	100.23	99.28	95.33	95.85	98.49	96.70	94.78	99.02
∠C13-As1-C12	98.18	97.59	93.28	99.10	95.48	99.09	97.09	97.14	95.95	98.77	99.48	96.14
∠C1-As1-C12	94.27	94.32	95.77	94.68	94.59	95.10	95.26	93.72	92.99	94.75	94.59	93.73
Σ	287.83	291.38	287.03	292.1	290.3	293.47	287.68	286.71	287.43	290.22	288.85	288.89
∠C6-O1-C7	124.32	123.04	123.04	124.44	124.59	123.65	123.21	123.36	121.33	123.54	122.82	122.21
$\angle P(C1C2C3C4C5C6)-$ P(C7C8C9C10C11C12)	22.58	20.84	23.49	14.22	19.83	17.29	17.32	17.39	27.35	18.18	21.15	25.41
∠ <i>P</i> (C1C6C7C12)-												
P(C13C14C15C16C17C1	82.10	93.96	82.57	86.56	86.35	84.20	84.28	84.87	80.12	89.38	84.30	85.25
8)												
∠01-As1-C13-C14(C18*)	70.87	0.76	69.52	0.05	59.31	72.17*	58.20*	56.46*	41.43	47.87	63.62	55.21

Таблица 2. Некоторые длины связей и расстояния (Å) и углы между атомами (град) 10-(R)феноксарсинов 2 - 5, 10 – 12 и 22 - 24.

	Соединение						
		14	15	17	20		
	А	В	15	17			
/ К при атоме мышьяка	Ph		4- C6H4OMe	4-C ₆ H ₄ Br	4-C ₆ H ₄ Br		
R'		Н	Н	Н	Me		
As1P(C1C6C7C12)	0.403	0.409	0.298	0.469	0.501		
N1P(C1C6C7C12)	0.190	0.185	0.188	0.208	0.340		
As1C13	1.967	1.967	1.966	1.972	1.964		
N1-As1-C (Ar)	86.62	85.97	91.39	83.28	81.83		
∠C13-As1-C1	96.34	97.63	98.24	98.83	97.82		
∠C13-As1-C12	98.38	96.33	98.70	94.21	97.66		
∠C1-As1-C12	96.58	96.50	95.39	95.52	94.46		
Σ	291.30	290.46	292.33	288.56	289.94		
∠C7-N1-H2	116.18	116.40	117.22	114.26	117.54		
∠C6-N1-H2	116.31	116.52	117.04	115.19	117.52		
∠C7-N1-C6	127.51	127.08	125.73	127.30	122.17		
Σ	360	360	359.99	356.75	357.23		
∠C6-N1-C7	127.51	127.08	125.73	127.30	122.17		
∠P(C1-C6)-P(C7-C12)	19.59	19.73	19.81	22.65	30.36		
∠P(C1C6C7C12)-P(C13-	84.78	84.31	88.19	77.40	85.16		
C18)							
∠N1-As1-C13-C14(C18*)	68.74	72.40	10.63	66.76	74.30		

Таблица 3. Основные структурные параметры (расстояния в Å, углы в °) для 10-(R)-5,10дигидрофенарсазинов **14**, **15**, **17** и **20**.

В асимметрической части кристаллической ячейки соединений 2 – 5, 10, 11, 15, 17, 20, 22 и 24 находится одна независимая молекула, а для соединений 12, 14, 23 находятся две молекулы (рисунок 2). Трициклический фрагмент во всех случаях независимо от природы второго гетероатома в цикле имеет слегка складчатую конформацию, угол между плоскостями бензофрагментов составляет 14.22 – 30.36°. Обращает на себя внимание несколько большая складчатость феноксарсинов с *орто*-замещенными пиридильными заместителями при атоме мышьяка. Во всех случаях гетероцикл имеет конформацию "ванна", где оба гетероатома
отклонены от плоскости C1C6C7C12 в одну сторону. В частности, отклонение атома мышьяка варьируется в пределах 0.196 – 0.522 Å, отклонение атома кислорода в феноксарсинах – 0.161 – 0.292 Å, атома азота в 5,10-дигидрофенарсазинах – 0.185 – 0.340 Å, причем в циклах с большей складчатостью наблюдается большее отклонение гетероатомов от плоскости гетероцикла. Атом азота в 5,10-дигидрофенарсазинах практически плоский (сумма углов составляет 356.75 – 360°). В N-метилзамещенных 5,10-дигидрофенарсазинах отклонение атома азота от плоскости гетероцикла несколько больше, чем в незамещенных. Атом мышьяка имеет пирамидальную конфигурацию, сумма углов при атоме As находится в диапазоне 287.03 ° - 293.47°. Арильный или гетероарильный заместитель при атоме мышьяка практически ортогонален плоскости трициклического фрагмента, углы O(N)-As-C_{Ar} составляют от 81.64° до 94.96°, причем величина угла тем выше, чем более плоский трициклический фрагмент. В некоторых арсиновых лигандах реализуется биссекторная позиция арильного заместителя при атоме мышьяка относительно гетероцикла (лиганды 3, 5 и 15), а у некоторых (лиганды 2, 4, 10 - 12, 14 и 17) реализуется практически перпендикулярная позиция (торсионные углы ∠O1-As1-C13-C14(C18*) составляют от 59.31 ° и 72.17° для феноксарсиновых лигандов, а углы ∠N1-As1-C13-C14(C18*) составляют от 66.76 ° и 72.40° для 5,10 -дигидрофенарсазиновых лигандов, соответственно).

Как известно, стерическая загруженность лиганда играет важную роль в структуре образующихся комплексов и формировании различных супрамолекулярных структур. Для оценки стерической загруженности полученных циклических арсинов на основании данных рентгеноструктурного анализа 2-5, 10-12, 22 – 24, 14, 15, 17 и 20 были рассчитаны и проанализированы конические углы Толмана (рисунок 3). Значение длины связи As-M соответствует усредненному значению экспериментально полученных данных из Кембриджской базы для комплексов третичных арсинов с металлами подгруппы меди и составляет 2.4 Å.



Рисунок 3. Метод расчета конического угла на основании данных РСА [119].

Конические углы Толмана (Θ) соединений были рассчитаны по формуле [119]:

$$\Theta = \frac{2}{3} \sum_{i} \theta_{i},$$

где θ_i - половинные конические углы для каждого заместителя у атома мышьяка.

$$\theta_i = \alpha + \frac{180}{\pi} \cdot \sin^{-1}\left(\frac{r_{\rm H}}{d}\right)$$

где а-угол H - M - As; d - расстояние H – M; $r_{\rm H}$ - радиус атома H.

Расчет конических углов Толмана арсиновых лигандов в комплексах Au(I) представлен в таблице 4.

Таблица 4. Расчет конических углов Толмана лигандов на основе данных РСА.

			VEOT	Половинный	
Пиганд	R	Расстояние	$(H_{-}M_{-}\Delta_{S})$	конический	Конический
Jim and	K	(H-M)	(п-м-235),	угол	угол
			трад	заместителя	
		10- R -фенокс	сарсины		
		3.567	55.02	71.30	
2	$4-C_6H_4Br$	3.530	55.79	72.25	131
		8.060	46.04	53.17	
		3.563	55.02	71.32	
3	$4-C_6H_4F$	3.585	54.45	70.65	143
		5.591	61.68	71.98	
		3.504	56.02	72.60	
4	$4-C_6H_4Me$	3.572	54.48	70.74	136
		7.787	52.90	60.28	
		3.609	53.82	69.91	
5	Ph	3.647	53.40	69.31	140
		5.608	60.93	71.20	
	4-	3.678	53.99	69.77	
10	$C_{\rm cH_{\rm c}}(0)$ Me	3.521	56.82	73.32	136
	$C_{6}II4C(O)IVIC$	8.023	54.05	61.21	
		3.527	55.20	71.67	
11	$3-C_6H_4F$	3.552	54.99	71.34	138
		6.217	55.18	64.44	
		3.544	55.90	72.29	
12	2-C ₆ H ₄ OMe	3.578	54.62	70.85	151
		4.747	71.31	83.47	
		3.470	57.14	73.89	
22	6-MePy	3.542	55.59	71.99	151
		5.454	70.71	81.28	
		3.559	54.60	70.92	
23	4-MePy	3.507	55.44	72.01	140
		5.610	56.23	66.50	
		3.478	56.44	73.15	
24	6-(MeO)Py	3.558	55.16	71.48	150
		6.383	70.74	79.75	

Лиганд	R	Расстояние (H-M)	Угол (H-M-As), град	Половинный конический угол заместителя	Конический угол
		10- R -5,10-дигидро	фенарсазины		
		3.529	55.35	71.81	
14	Ph	3.454	56.61	73.44	137
		6.082	50.49	59.95	
		3.350	58.47	75.84	
15	4-C ₆ H ₄ OMe	3.728	51.85	67.41	144
		5.537	61.99	72.39	
		3.550	55.13	71.49	
17	$4-C_6H_4Br$	3.410	57.71	74.76	137
		6.086	50.34	59.80	
	1 C.H.Br	3.358	58.16	75.49	
20	$\begin{array}{c} 4-C_6\Pi 4DI\\ D'-M_2 \end{array}$	3.501	55.18	71.78	139
	$\mathbf{K} = \mathbf{W}\mathbf{C}$	6.053	52.39	61.90	

Продолжение таблицы 4.

Как видно из таблицы 4, конический угол Толмана синтезированных циклических арсиновых лигандов с заместителем в *пара*-положении варьируется от 131 до 144°, что меньше или сопоставимо с коническим углом Толмана трифенилфосфинового лиганда (145°±2) [120], тогда как для лигандов, содержащих заместитель в *орто*-положении значение угла Толмана несколько больше и составляет ~150° [120].

Фотофизические свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов. Исследование фотофизических свойств органических соединений методом УФ спектроскопии является важным инструментом, позволяющим изучить электронную структуру молекул.

Первоначально для образцов феноксарсиновых лигандов **1**, **3**, **5**, и 5,10дигидрофенарсазинов **19** и **20** были зарегистрированы УФ-спектры в растворе ацетонитрила (рисунок 4).



Рисунок 4. Экспериментальный УФ - спектр поглощения лигандов **1**, **3** и **5**, записанные в растворе ацетонитрила. Все измерения были записаны в условиях окружающей среды.

Как видно из рисунка 4, в спектрах поглощения 10-(арил)феноксарсинов 1, 3 и 5 наблюдается две полосы поглощения ок. 225 и ок. 287 нм, что хорошо согласуется с расчетным УФ-спектром (рисунок 5 и 6).



Рисунок 5. Расчетные спектры поглощения для супрамолекулярного димера на основе соединения **3** со слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Вертикальные линии, показывающие положение синглет-синглетных электронных переходов и их интенсивность (f – сила осциллятора), были уширены функцией Лоренца (f.w.h.m. = 0,25 эВ).



Рисунок 6. Расчетные спектры поглощения для независимой молекулы **1**. Вертикальные линии, показывающие положение синглет-синглетных электронных переходов и их интенсивность (f – сила осциллятора), были уширены функцией Лоренца (f.w.h.m. = 0,25 эВ).

Согласно квантово-химическим расчетам, данные полосы относятся к внутрилигандным π - π^* переходам.¹ Обращает на себя внимание то, что УФ – спектры лигандов **3** и **5** имеют одинаковую картину, тогда как в случае 10-(4-этоксифенил)феноксарсина (1) самая низкоэнергетическая полоса поглощения слегка смещена в синюю область, а в УФ-спектре регистрируется ярко выраженное плечо (рисунок 4). Это объясняется тем фактом, что в растворе соединения **3** молекулы существуют в виде супрамолекулярных димеров со слабыми межмолекулярными взаимодействиями (такой же силы или слабее по сравнению с твердым состоянием), а в случае соединения **1** – в виде независимых сольватированных молекул, что и приводит к смещению низкоэнергетической полосы поглощения лиганда **1** в синюю область по сравнению с полосами лигандов **3** и **5**. Детали расчета опубликованы в работе [103].

В отличие от феноксарсинов, в УФ-спектрах 5,10-дигидрофенарсазинов регистрируется четыре полосы поглощения при ≈ 215, 240, 280 и 320 нм (рисунок 7), что хорошо согласуется с расчетным УФ-спектром (рисунок 8).

¹ Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н., проф. Зуевой Екатериной Михайловной



Рисунок 7. Экспериментальный УФ - спектр поглощения лигандов **19** и **20**, записанные в растворе ацетонитрила. Все измерения были записаны в условиях окружающей среды.





Согласно квантово-химическим расчетам², данные полосы относятся к внутрилигандным переносам заряда.

Визуальная оценка люминесцентных свойств лигандов показала, что 10-(арил)фенокарсины не проявляют визуальной эмиссии при облучении УФ-светом в видимой области спектра, тогда как их As, N - гетероциклические аналоги -5,10-дигидрофенарсазины обладают эмиссией в зеленой области спектра. Тем не менее, в спектрах эмиссии феноксарсинов 2 и 8 – 12 и пиридилсодержащих феноксарсиновых лигандов 21 – 23 - регистрируется полоса

² Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н., проф. Зуевой Екатериной Михайловной

эмиссии при 420 – 500 нм с наносекудными временами жизни (Рисунок 9), что свидетельствуют о синглетной природе люминесценции.



Рисунок 9. Спектры возбуждения и эмиссии лигандов 2, 8 – 12 и 21 - 23.

В отличие от спектров эмиссии фенокарсинов, в спектрах эмиссии 5,10дигидрофенарсазинов 14 – 16, 19 и 20 в твердом состоянии при комнатной температуре наблюдается два максимума эмиссии при \approx 420 нм и \approx 540 нм (Рисунок 10).



Рисунок 10. Твердотельные спектры возбуждения и эмиссии лигандов 14 – 16, 19 и 20 при комнатной температуре.

Максимумы эмиссии феноксарсиновых и 5,10-дигидрофенарсазиных лигандов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Максимумы эмиссии феноксарсиновых и 5,10-дигидрофенарсазиных лигандов.

П	D		τ (вклад в %)		
Лиганды	R	λ _{em} [HM]	НЕ [нс]	LE [мкс]	
	10- R -фен	ноксарсины			
2	$4-C_6H_4Br$	462	<10	-	
8	$4-C_6H_4NMe_2$	486	<10	-	
9	$3-C_6H_4NMe_2$	424	<10	-	
10	$4-C_6H_4C(O)Me$	498	<10	-	
11	3-C ₆ H ₄ F	420	<10	-	
12	2- C ₆ H ₄ OMe	418	<10	-	
21	Dv	450	1.14 (83.71%),	-	
21	ry	432	6.58 (16.29 %)		
22	6 MaDri	427	5.74(84.98 %),	-	
	0-MICP y	437	3.34 (15.02 %)		
22	4 MaDri	450	0.99(82.58 %),	-	
25	4-Mery	450	6.43(17.42 %)		
	10- R -5,10-диги	идрофенарсазини	51		
14	Ц D'-Ц	430 (0.36),	0.475 (91 %)	0.720	
14	п, к – п	538 (1.00)	3.671 (9 %)	0.729	
15	$4 OM_2 P' - H$	425 (0.20),	0.440 (93 %)	0.747	
15	4-0000, K -11	542 (1.00)	2.998 (7 %)	0.747	
16	2 OMa P' – H	425 (0.46),	На неод	0.746	
10	2-OMC, $K = 11$	540 (1.00)	пе иссл.	0.740	
10	$\mathbf{P} - C1 \mathbf{P}' - M_{\mathbf{Q}}$	423 (1.00),	0.306 (30 %)	0.734	
19	$\mathbf{K} = \mathbf{C}\mathbf{i}, \mathbf{K} = \mathbf{W}\mathbf{i}\mathbf{c}$	543 (0.70)	1.923 (70 %)	0.734	
20	$\mathbf{D} - \mathbf{D}\mathbf{r} \mathbf{D}' - \mathbf{M}_{\mathbf{D}}$	409 (0.81),	0.379 (49%)	0.744	
20	$\mathbf{K} - \mathbf{D}\mathbf{I}, \mathbf{K} - \mathbf{M}\mathbf{C}$	539 (1.00)	0.375 (51%)	0.744	

Относительная интенсивность НЕ и LE полос указаны в скобках

Следует отметить, что низкоэнергетическая полоса эмиссии 5,10-дигидрофенарсазинов характеризуется микросекундными временами жизни, что свидетельствует о триплетной природе этой полосы эмиссии.

Таким образом, синтезированы феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины с различными ароматическими и гетероароматическими заместителями при атомах мышьяка на основе реакции (гетеро)арилирования соответствующих хлорпроизводных феноксарсинов 5.10-И дигидрофенарсазинов. Для синтеза новых 10-пиридилзамещенных феноксарсинов разработана методика синтеза, основанная на модифицированном методе получения фенокарсинов с использованием литийорганических производных и выделения целевых продуктов методом колоночной хроматографии. Методом ЯМР спектроскопии доказана схожесть структуры 10-(арил)- и 10-(гетероарил)феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов в растворе и впервые установлены характеристические спектральные признаки трициклического фрагмента. Структура лигандов в кристаллическом состоянии в целом также достаточно схожа, где трициклический фрагмент достаточно плоский с небольшим искажением в гетероцикле и практически перпендикулярным расположением заместителя при атоме мышьяка. Однако, значительное отличие расположения НЭП гетероатомов в феноксарсинах и 5,10дигидрофенарсазинах оказывает заметное влияние на фотофизические свойства. Так, наличие атома азота вместо атома кислорода в гетероцикле арсина приводит к появлению дополнительных полос поглощения в УФ-спектрах и двухполосной эмиссии лиганда, визуализирующейся зеленым цветом свечения.

2.2. Изучение координационных свойств циклических арсиновых лигандов по отношению к ионам золота(I), серебра(I) и меди(I)

В данной главе будет рассмотрена реакционная способность феноксарсинов и 5,10дигидрофенарсазинов по отношению к d¹⁰ ионам переходных металлов подгруппы меди. Атом мышьяка в указанных лигандах является «мягким» основанием Льюиса, способным связывать «мягкие» кислоты Льюиса - ионы металлов - за счет своей неподеленной электронной пары. Выбранные ионы металлов, несмотря на общей характер электронного строения, характеризуются разными координационными числами, а следовательно, координационными полиэдрами, и соответственно строением комплексов в целом и люминесцентными свойствами.

2.2. Изучение комплексообразующих свойств циклических арсиновых лигандов по отношению к ионам Au(I)

Как показано в литературном обзоре, люминесценция комплексов золота(I) зависит как от лигандного окружения, вносящего вклад в формирование граничных орбиталей, ответственных за люминесцентные свойства комплексов, так и в большой мере от реализации аурофильных взаимодействий, способствующих настройке фотофизических характеристик комплекса. В химии фосфиновых комплексов золота(I) аурофильные взаимодействия, как правило, проявляются в формировании димеров, где две мономерные единицы [XAuL] (X = галоген) с атомом золота в линейной геометрии связаны друг с другом. Эти взаимодействия часто наблюдаются для триалкилфосфинов с малыми коническими углами, и отсутствуют в соединениях с объемными лигандами, например, в комплексах на основе триизопропилфосфина или трифенилфосфина (конический угол лиганда составляет 145°) [120]. В то же время, не всегда наличие объемных арильных заместителей в фосфинах препятствует реализации аурофильных взаимодействий, в частности, для комплекса золота с P(Tol-*n*)₃ наблюдается аурофильные взаимодействия, как или ческий угол 145° . Повидимому, реализация аурофильных взаимодействий также сильно зависит от кристаллической упаковки и вклада других слабых взаимодействий [121].

Согласно теории Пирсона арсиновые лиганды являются более мягкими основаниями по сравнению с фосфиновыми лигандами, что должно способствовать образованию димерных комплексов золота(I). Кроме того, рассчитанные конические углы Толмана циклических арсиновых лигандов (от 131 до 150°) меньше по сравнению с коническим углом Толмана фосфиновых аналогов ($145^{\circ}\pm 2$ для PPh₃, $194^{\circ}\pm 6$ для P(Tol-o)₃) [120], что также свидетельствует в пользу образования димерных структур.

Взаимодействием циклических арсиновых лигандов (1, 4, 5, 15, 16, 19, 21, 22 и 24) с Au(tht)Cl, где tht = тетрагидротиофен, в эквимолярном соотношении в хлористом метилене были синтезированы комплексы 25 – 33 (Схема 4).



Схема 4. Синтез комплексов золота Au(I) 25 - 33 на основе арсиновых лигандов.

После удаления растворителя и кристаллизации из диэтилового эфира комплексы **25** - **33** были выделены в виде белых порошков, хорошо растворимых в дихлорметане, хлороформе и ацетонитриле. Структура комплексов **25** - **33** установлена комплексом физико-химических методов анализа. Данные элементного анализа комплексов **25** - **33** свидетельствовали об образовании комплекса с соотношением металл : лиганд = 1 : 1. В масс-спектрах МАЛДИ комплексов **25** - **33** регистрируется ион, соответствующий составу [M-Cl]⁺, что свидетельствует о димерной структуре полученных комплексов.

ЯМР ¹Н спектры комплексов **25 - 33** показывают заметный сдвиг протонов трициклических фрагментов и *орто*-протонов ароматических фрагментов при атоме мышьяка в слабые поля по сравнению со свободным лигандом. Наиболее заметное смещение зарегистрировано для протонов H₁ и H_A, располагающихся в непосредственной близости к атому мышьяка, что косвенно свидетельствует об образовании координационной связи As-Au. В частности, в случае протона H₁ наблюдается смещение на 0.11 - 0.15 м.д., и на 0.18 - 0.23 м.д. для протона H_A. Сигналы протонов аминогруппы 5,10-дигидрофенарсазинового фрагмента комплексов **28** и **29** заметно смещены на 0.67 и 0.49 м.д. в слабые поля, соответственно.

Структура соединений 25, 28 и 30 - 33 была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы комплекса 25, пригодные для РСА, были получены медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в хлороформе. Монокристаллы комплексов 28, 30 - 32 были получены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора CH₃CN-d₃ (комплекс 28), дихлорметана (30),ацетонитрила (31)и ИЗ смеси дихлорметан/ацетонитрил в соотношении 1 : 1 (комплекс 32). Монокристаллы комплекса 33 были извлечены из фильтрата, состоящего из смеси дихлорметана и этилового спирта.

Соединения 25, 28, 30 - 32 представляют собой димер, в котором два мономерных фрагмента, состоящих из атома золота и координирующего арсинового лиганда с Аз-

монодентатной координацией, связаны аурофильным взаимодействием. В отличие от них, кристалл комплекса **33** представляет собой моноядерный комплекс с монодентатной координацией лиганда с ионом золота (Рисунок 11).



25







Au2

N2

CI2

C14 C13

Au1

C1

01





CI1





Рисунок 11. Молекулярная структура комплексов 24, 27, 29, 30 и 32 (молекулы растворителя не показаны для упрощения рисунка).

Комплекс 25 кристаллизуется в виде кристаллосольвата с одной молекулой хлороформа. Основные длины связей (Å) и углы (градусы) в комплексах 25, 28, 30 - 33 приведены в таблице 6.

Параметр	25	28	30	31	32	33
Au1-Au2	2.9786	3.0138	2.9358	3.1387	2.9898	-
Au1-Cl1	2.2907	2.3060	2.280	2.290	2.2974	2.2706
Au2-Cl2	2.2931	2.2944	2.280	2.286	2.2938	-
Au1-As1A	2.3378	2.3350	2.3197	2.3271	2.3319	2.3197
Au2-As1B	2.3367	2.3404	2.3197	2.3319	2.3306	-
As1A-C13A	1.918	1.932	1.938	1.950	1.948	1.940
As1B-C13B	1.917	1.927	1.938	1.942	1.9425	-
As1A-Au1-Cl1	174.55	168.89	177.65	170.27	175.36	176.97
As1B-Au2-Cl2	173.40	171.63	177.65	174.79	177.25	-
Au1-As1A-C13A	112.88	107.05	117.7	116.1	116.97	116.76
Au2-As1B-C13B	114.19	108.93	117.7	120.0	113.91	-
C1A-As1A-C12A	98.1	100.6	97.3	98.3	98.3	98.19
C1B-As1B-C12B	97.8	100.0	97.3	98.8	98.5	-
AuAu	2.979	3.014	2.936	3.139	2.990	-
As-Au-Au-As	85.36	98.42	94.94	119.34	93.67	-

Таблица 6. Основные геометрические параметры комплексов 25, 28 и 30 - 33.

Параметр	25	28	30	31	32	33
As1 <i>P</i> (C1C6C7C12),	0.201;	0.293;	0.584 (x2)	0.274;	0.365;	0 372
Å	0.170	0.072	0.504 (A2)	0.304	0.294	0.372
N(O) <i>P</i> (C1C6C7C12),	0.073;	0.065;	$0.406 (x^2)$	0.138;	0.186;	0 190
Å	0.116	0.025	0.400 (X2)	0.174	0.254	0.170
$P(C_{1}, C_{6}) = P(C_{7}, C_{1}, C_{1})$	6 32 10 31	2 27.8 03	39.47;	10.30;	17.97;	15.60
$\sum \Gamma(\mathbb{C}^{1} - \mathbb{C}^{0}) - \Gamma(\mathbb{C}^{1} - \mathbb{C}^{1} \mathbb{Z})$	0.32, 10.31	2.27, 0.05	30.73	14.19	18.53	15.00

Продолжение таблицы 6.

Во всех комплексах атомы золота имеют линейную геометрию лигандного окружения (без учета Аи...Аи взаимодействия), углы As-Au-Cl составляют 168.89° - 177.65°. Расстояние Au...Au меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов в димерных комплексах и составляет 2.979 - 3.139 Å, что сопоставимо с расстоянием Au...Au в комплексе золота(I) на основе дипиридиноарсола (3.077 Å) [122]. Длина связи Au-As находится в диапазоне 2.320 - 2.340 Å, что больше, чем в комплексах золота с третичными фосфинами; длина связи Au-Cl в димерных комплексах находится в диапазоне 2.280 - 2.306 Å, что немного больше по сравнению с моноядерным комплексом **33**. Трициклические фрагменты во всех комплексах, за исключением N-метилзамещенного комплекса **30**, значительно уплощены по сравнению со свободными лигандами и, как следствие, находятся в стекинг-конформации с другими плоскими фрагментами: так, наблюдаются внутримолекулярный стекинг двух феноксарсиновых фрагментов в комплекса **28**, **32** и **33** и межмолекулярный стекинг трициклического и пиридильного фрагментов в комплексе **31**.

Сопоставление РСА данных комплексов 28, 32 и 33 и соответствующих свободных лигандов 15, 22 и 24, соответственно, свидетельствует о том, что при комплексообразовании происходит уплощение трициклического фрагмента (угол между плоскостями бензофрагментов 2.27° и 8.03° (28), 15.60° (32) 17.97° и 18.53° (33) для комплексов, и 19.81°, 27.35° и 25.41° для лигандов 15, 22 и 24, соответственно, где оба гетероатома отклонены от гетероциклической плоскости в сторону арильного заместителя. В комплексе 31 арильный фрагмент при атоме мышьяка отклонен от перпендикулярного положения по отношению к трициклу (торсионный угол O1-As1-C13-C14 составляет 55.57°), а второй фрагмент а при атоме мышьяка стремятся к биссекторному положению. В случае комплекса 33 арильный фрагмент отклонен от перпендикулярного положения, а в комплексе 28, 30, 32 – к перпендикулярного положению. В случае комплекса 33 арильный фрагмент отклонен от перпендикулярного положению трицикла, а в комплексе 51.63°), что

свидетельствует о том, что арильные заместители лабильны, и могут принимать, как биссекторное, так и перпендикулярное положение относительно к трициклическому фрагменту.

На основании данных РСА были рассчитаны и проанализированы конические углы Толмана арсиновых лигандов в комплексах 25, 28 и 30 – 33 и сопоставлены с данными, расчитанными для известных арсиновых комплексов золота как мономерной, так и димерной стурктуры.

Данные расчета конических углов Толмана арсиновых лигандов в комплексах Au(I) представлены в таблице 7.

			Половинный	
Пирана	Расстояние	Угол (Н-М-	конический	Конический
Лиганд	(H-M)	As), град.	угол	угол
			заместителя	
Ком	плексы LAuCl	– мономер		
	4.708	85.51	97.77	
трис(1-нафтил)арсин	4.730	84.42	96.63	192
	4.877	81.03	92.86	
	2.753	69.05	90.35	
	2.992	72.07	91.60	186
	3.032	77.94	97.20	
трис(о-толил)арсин	2.813	71.63	92.45	
	2.907	71.76	91.88	188
	2.796	75.89	96.85	
	4.369	82.54	95.77	
фенилдихинолиниларсин	3.136	63.23	81.83	180
	4.517	79.63	92.42	
	3.648	57.45	73.36	
трис(2-тиенил)арсин	3.387	64.29	81.46	157
	3.408	63.30	80.36	
	3.006	64.57	84.00	
7-фенил-дибензоарсепин	2.996	65.33	84.83	153
	4.016	46.43	60.85	
	3.380	59.35	76.56	
1,2,5-трифенил-1Н-арсол	7.106	65.03	73.12	151
	6.981	68.00	76.24	
	3.235	61.20	79.21	
Трифениларсин	3.725	53.29	68.86	150
	3.241	58.94	76.91	

Таблица 7 Данные расчета конических углов арсиновых лигандов на основе РСА.

			Половинный		
Пиганд	Расстояние	Угол (Н-М-	конический	Конический	
лиганд	(H-M)	As), град.	угол	угол	
			заместителя		
10 (6 NOTHER THE) to HORODON	3.516	56.26	72.78		
10-(0-метилпиридил)феноксарсин (22)	3.336	59.73	77.17	150	
(55)	5.544	64.92	75.32		
	Комплексы L ₂	AuCl ₂			
	3.501	57.18	73.78		
	3.462	57.74	74.53	152	
10-(6-метоксипиридил)феноксарсин	5.132	68.31	79.55		
(32)	3.423	57.94	74.93		
	3.460	56.23	73.03	151	
	5.101	66.71	78.02		
	3.398	57.57	74.69		
	3.587	54.54	70.73	152	
10-(4-метоксифенил)фенарсазин**	3.029	63.90	83.18		
(28)	2.952	65.09	84.89		
	3.540	55.02	71.43	147	
	3.847	48.89	63.96		
	3.243	61.46	79.42		
	3.719	52.09	67.69	152	
10(21)	3.226	62.74	80.80		
10-пиридилфеноксарсин (31)	3.596	55.23	71.38		
	3.385	58.91	76.09	143	
	5.563	56.73	67.09		
	3.032	64.76	84.02		
	3.421	56.75	73.75	151	
10-(4-этоксифенил)феноксарсин**	3.703	52.76	68.43		
(25)	3.099	63.53	82.86		
	3.988	46.51	61.03	142	
	3.647	53.26	69.17		
N yomur 10 yrondouur 5 10	3.998	45.71	60.19		
N-метил-то-хлорфенил-3,то-	3.226	60.82	78.88	144	
диі идрофенарсазин (50)	3.268	59.25	77.07		
	4.071	49.58	63.80		
дипиридиноарсол	4.134	47.92	61.92	134	
	3.145	62.38	80.92		

Продоложение таблицы 7.

*конические углы рассчитаны для лигандов в двух независимых молекулах

**конические углы рассчитаны для двух лигандов в независимой части молекулы

Как видно из таблицы 9, конические углы Толмана, рассчитанных для арсиновых лигандов в мономерных комплексах золота(I) комплексах значительно выше, чем в димерных. Однако, лиганды, имеющие угол со значением 150 – 152° могут образовать как комплексы с димерной, так и с мономерной структурой, что было обнаружено при кристаллизации комплекса **33**.

Квантово-химические расчеты³ (таблица 8), проведенные для комплексов **25**, **30**, **31** и **33**, показывают, что димерная форма энергетически значительно более выгодна по сравнению с мономерной (ΔE ~ 33 – 37 ккал).

Комплекс Au(I)	Мономер + мономер	Димер	ΔЕ (ккал/моль)	
25	-1078,2337613	-2156 521113	-33.6	
20	-2156,4675226	-2150,521115	-33,0	
30	-958,3354986	-1016 7302780	-37,2	
30	-1916,6709972	-1910,7502709		
31	-940,587472	-1881 2262166	-32.2	
31	-1881,174944	-1001,2202100	-32,2	
33	-979,8585895	-1959 7698644	-33.1	
	-1959,717179	1737,7070044	-55,1	

Таблица 8. Квантово-химические расчеты комплексов 25, 30, 31 и 33.

По-видимому, кристаллизация комплекса **33** в мономерной форме связана исключительно с эффектами кристаллической упаковки, как это было ранее продемонстрировано для фосфиновых комплексов [121]. При анализе кристаллической упаковки димерных комплексов **25**, **28**, **30** и **32** и мономерного комплекса **33** обнаружены взаимодействия C-H...Cl-типа. Наряду с C-H...X (X = Cl, O, N) взаимодействиями, в кристалле комплексов **25**, **28**, **31** и **33** регистрируются внутримолекулярные (комплекса **33** формируют сложную трехмерную сетку за счет межмолекулярных π - π – взаимодействий, которая, вероятно, и стабилизирует именно мономерную форму. Следует отметить, что кристалл мономера **33** был выделен из фильтрата после отделения основной фракции.

Таким образом, показано, что циклические арсиновые лиганды в комплексообразовании с хлоридом золота ведут себя как As-монодентатные лиганды, при этом образуются биядерные комплексы за счет димеризации двух мономерных комплексов посредством аурофильного взаимодействия. Значительное влияние на реализацию аурофильных взаимодействий оказывает

³ Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н., проф. Зуевой Екатериной Михайловной

как стерическая загруженность используемого лиганда, так и стабилизация такой структуры за счет внутри- или межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на термодинамическую предпочтительность димерной формы комплекса для феноксарсинов, в случае комплекса **33** удалось выделить мономерную структуру, что, по-видимому, связано с условиями кристаллизации комплекса.

2.3. Изучение координационных свойств циклических арсиновых лигандов по отношению к ионам Ag(I)

Учитывая, что ион серебра(I) в комплексообразовании с пниктогеновыми лигандами реализует координационные числа 2, 3 и 4, взаимодействие циклических арсиновых лигандов с солями серебра проводилось в соотношении лиганд: металл 2 : 1, 3 : 1 и 4 : 1 (Схема 5). В качестве исходных производных серебра использовались тетрафтороборат серебра с некоординирующим противоионом и нитрат серебра со способным к координации анионом.



Схема 5. Взаимодействие арсиновых лигандов с солями серебра.

При взаимодействии феноксарсиновых лигандов 1, 5 с AgBF₄ в соотношении лиганд: металл 2:1 в ацетонитриле самопроизвольной кристаллизации комплексов не происходило, кристаллы комплексов 34, 35 были выделены после упаривания растворителя и кристаллизации из диэтилового эфира. Состав и структура комплексов 34 и 35 установлены на основании данных ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, в масс-спектрах комплексов 34 и 35 регистрируется масс-ион, соответствующий составу катиона [M-OEt₂-BF₄]⁺. Элементный анализ комплексов 34 и 35 соответствует составу комплекса [L₂Ag(Et₂O)]BF₄. Оксофильный характер ионов серебра(I), вероятно, явился причиной образования комплекса с диэтиловым эфиром в качестве со-лиганда. ЯМР ¹Н спектры комплексов 34 и 35 в CD₃CN показывают заметный сдвиг протонов H₁ в сильные поля на 0.30 – 0.40 м.д., по сравнению со свободным лигандом, тогда как остальные протоны трициклических фрагментов и *орто*-протонов ароматических фрагментов при атоме мышьяка сдвинуты в слабые поля, в частности, на 0.04 – 0.05 м.д. для протона H_A. Наряду с сигналами протонов координированного феноксарсинового лиганда зарегистрированы сигналы одной молекулы координированного диэтилового эфира (триплет при 1.13 м.д. и квартет при 3.42 м.д.).

Окончательно структура комплексов 34 и 35 была подтверждена данными РСА (рисунок 12, таблица 9).



Рисунок 12. Молекулярная структура комплексов **34** и **35** (атомы водорода и тетрафторборат анионы не показаны для упрощения рисунка).

Таблица 9. Основные структурные параметры (расстояния в Å, углы в °) для комплексов **34** и **35**.

Структурные параметры		34	3	5	
As1P(C1C6C7C12)	0.322	0.138	0.141	0.258	
O1P(C1C6C7C12)	0.211	0.177	0.133	0.158	
As1C13	1.927	1.926	1.928	1.935	
∠C13-As1-C1	103.73	102.03	100.98	101.87	
∠C13-As1-C12	100.88	105.85	104.95	102.92	
∠C1-As1-C12	96.74	96.13	97.15	96.81	
∠C6-O1-C7	124.14	124.56	124.82	126.33	
∠ <i>P</i> (C1-C6)- <i>P</i> (C7-C12)	20.20	7.27	11.57	14.95	
$\angle P(C1C6C7C12) - P(C13-C18)$	85.49	85.96	87.07	88.41	

Структурные параметры	34		3	5
∠01-As1-C13-C14	13.15	15.47	6.86	10.80
Ag-As	2.498	2.500	2.508	2.505
As1-Ag-As2	149.87		151.69	
As1-Ag-O _{эф}	99.52	101.29	98.3	101.2

Продолжение таблицы 9.

По данным РСА комплексов **34** и **35** ионы серебра имеют тригонально-планарную геометрию, сформированную атомами мышьяка двух арсиновых лигандов и атомом кислорода эфирного лиганда. Длина связи Ag—As в комплексах **34** и **35** составляет <2.503> Å, что меньше по сравнению с аналогичным комплексом на основе известных мышьякорганических лигандов (Ag—As равна 2.63 - 2.65 Å для [Ag(AsC₁₈H₁₅)₄]PF₆ [123]). Оба феноксарсиновых лиганда координированы таким образом, что трициклические фрагменты и молекула координированного эфира находятся по одну сторону относительно оси As1As2, а арильные заместители при атоме мышьяка по другую. Феноксарсиновый фрагмент имеет слегка уплощенную геометрию (угол между плоскостями бензофрагментов 20.20° и 7.27° для комплекса **34** и 11.57° и 14.95° для комплекса **35**), где оба гетероатома отклонены от гетероциклической плоскости в одну сторону арильного заместителя. Арильные заместители при атоме мышьяка занимают биссекторное положение к плоскости гетероцикла (торсионные углы O1-As1-C13-C14 составляют 13.15 и 15.47° для комплекса **34**, 6.86 и 10.80° для комплекса **35**).

Оказалось, что нитрат-анион способен конкурировать с диэтиловым эфиром в координации с ионом серебра. Так, при взаимодействии лиганда **1** с нитратом серебра в соотношении 2 : 1 в этаноле был получен комплекс **36**, в котором так же, как и в предыдущих случаях, два феноксарсиновых лиганда координировали ион серебра, а его координационную сферу дополняли атомы кислорода нитратной группы (схема 5). В ESI-масс-спектрометрии комплекса **36** регистрируется единственный ион состава $[2L+Ag]^+$ (m/z 835.1). ЯМР ¹Н спектр комплекса **36** демонстрирует сдвиг протонов феноксарсинового лиганда в сторону слабого поля до 0.10 м.д. по сравнению со свободным лигандом.

По данным PCA оказалось, что комплекс **36** представляет собой 1D –координационный полимер состава [L₂AgNO₃]_n, структурная единица которого в целом напоминает комплексы **34** и **35**, однако место координированного диэтилового эфира в данном случае занимают атомы кислорода двух нитро-групп, формирующие полимерную цепь (рисунок 13).



Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса **36**: (*a*) - повторяющаяся единица с нумерацией атомов; (*б*) – фрагмент цепи 1D полимера.

По сравнению с комплексами **34** и **35** феноксарсиновый фрагмент в комплексе **36** имеет более складчатую геометрию (угол между плоскостями бензофрагментов 17.97° и 28.51°), где оба гетероатома отклонены от гетероциклической плоскости в одну сторону. Арильный заместитель при атоме мышьяка одного из феноксарсинов занимает перпендикулярное положение к плоскости гетероцикла (торсионный угол O2-As2-C13-C14 составляет 95.04°), а другой – отклонен от перпендикулярного положения (торсионный угол O1-As1-C13-C14 составляет 25.38°). Длина связи Ag—As в комплексе **35** составляет 2.539 Å, что немного больше, чем в комплексах **34** и **35**.

Анализ структуры комплексов **34** - **36** позволил предположить, что при координации с ионом серебра трех или четырех циклических арсиновых лигандов не должно возникнуть стерических препятствий. Действительно, взаимодействие циклических арсиновых лигандов **4**, **8**, **14** и **15** с AgBF₄ или AgNO₃ в соотношении 3 : 1 или 4 :1 привело к выделению комплексов **37** - **41**, соответственно. Важно отметить, что комплексы **39** – **41** с четырьмя координированными 5,10-дигидрофенарсазинами образуются при любом соотношении металл – лиганд (1:2, 1:3 и 1:4).

Состав и структура комплексов **37** - **41** установлены на основании данных ЯМРспектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. В масс-спектрах комплексов **37** и **41** регистрируются ионы, соответствующие составам [M-2L-A]⁺ и [M-L-A]⁺, (где A = BF₄, NO₃), для комплексов **38** - **40** регистрируется ион состава [M-L-BF₄]⁺, что свидетельствует о координации атома мышьяка к иону серебра. Элементный анализ комплексов **37** - **41** подтвердил предполагаемый состав. Анализ ЯМР ¹Н спектров комплексов **37** - **41** указывает на заметное смещение сигнала протона H₁, располагающегося в непосредственной близости к атому мышьяка, в сильное поле по сравнению со свободным лигандом на 0.07 м.д. - 0.14 м.д, остальные протоны арсинового лиганда смещены в более слабое поле. Сигналы протонов NH-группы смещены в слабое поле на 0.15 м.д.

Окончательно структура комплексов **37** - **41** была подтверждена данными РСА (рисунок 14, таблица 10). Монокристаллы соединений **37** и **38**, пригодные для РСА, были получены медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплексов в дихлорметане, монокристаллы комплексов **39** – **41** – получены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплексов в ацетонитриле.









38



Рисунок 14. Молекулярная структура комплексов **37** - **41** (атомы водорода и тетрафторборат анионы не показаны для упрощения рисунка; в случае соединения **40** показана одна независимая молекула). Нумерация атомов трициклического фрагмента везде одинаковая.

Таблица 10. Основные структурные параметры (расстояния в Å, углы в °) для комплексов **37 - 41**.

C=======	Комплексы							
Структурные	27	20	20	4	/1			
парамстры	57	30	39	Α	В	71		
		116.02	106.18	103.85	110.54	109.80		
	112.02	105.18	108.57	110.39	112.44	109.13		
	110.92	107.21	110.46	105.32	112.80	106.29		
As-Ag-As	121.60	104.53	108.72	106.98	108.91	108.53		
	121.00	111.32	110.45	114.57	107.88	111.66		
		112.74	112.38	115.36	103.84	111.40		
< As-Ag-As >	<115.31>	<109.5>	<109.46>	<109.41>	<109.40>	<109.47>		
	2 508	2.615	2.610	2.622	2.601	2.654		
Δα Δε	2.390	2.615	2.632	2.624	2.618	2.628		
Ag-As	2.570	2.654	2.649	2.610	2.638	2.625		
	2.333	2.621	2.643	2.624	2.633	2.653		
<ag-as></ag-as>	<2.576>	<2.626>	<2.634>	<2.620>	<2.623>	<2.64>		
	0.545	0.212*	0.255	0.076	0.103*	0.145		
$A_{a1} = D(C1C(C7C12))$	0.343	0.255*	0.333	0.070	0.174*	0.285		
ASII(CICOC/CI2)	0.492 0.109	0.558*	0.104	0.149*	0.014	0.039		
		0.525*	0.004	0.262*	0.409	0.079		

Структурные	Комплексы							
параметры	37	38	39	40		41		
	0.226	0.190*	0.152	0.039	0.070*	0.154		
$O_1(\mathbf{N}_1) = \mathcal{D}(C_1 C_2 C_2 C_1 C_2)$	0.520	0.224*	0.151	0.021	0.133*	0.170		
OI(NI)P(CICOC/CI2)	0.552	0.287*	0.137	0.097*	0.011	0.032		
	0.115	0.345*	0.034	0.180*	0.274	0.045		
	20.01	15.80	16.93	4.20	9.86	16.29		
$\langle \mathcal{D}(C 1,C_{1}C_{2}) \mathcal{D}(C 7,C 1 2)$	20.91	18.77	17.17	4.97	12.86	15.31		
$\angle P(C1-C6)-P(C/-C12)$	9.85	25.96	7.95	9.24	3.21	5.32		
		31.51	4.66	14.18	24.35	4.90		
	85.25	79.77	88.83	84.45	86.50	88.48		
∠ <i>P</i> (C1C6C7C12)- <i>P</i> (C13-	85.25 81.02	79.60	85.17	82.71	89.14	87.39		
C18)	81.02 80.26	76.89	89.84	77.30	79.28	82.17		
	89.20	83.29	86.03	79.11	88.82	85.13		
	80.20	16.60	17.61	1.33	24.41	13.34		
/01 As1 C12 C14	00.29 76.28	63.57	18.93	24.06	24.69	14.03		
201-AS1-C13-C14	/0.28	24.53	17.32	44.86	36.03	18.35		
	4.03	10.96	19.74	18.32	30.45	25.09		

Продолжение таблицы 10.

*трициклический фрагмент направлен в сторону арильного заместителя

Комплекс **38** кристаллизуется в виде кристаллосольвата с одной молекулой ацетонитрила. В асимметрической части кристаллической ячейки соединения **39** находятся две независимые молекулы с тремя молекулами ацетонтрила. Во всех комплексах три или четыре лиганда координированы по атому серебра, формируя тригональную или тетраэдрическую геометрию комплекса. Лиганды расположены относительно металлоцентра по пропеллерному типу. Длина связи Ag-As в трехкоординированном комплексе **37** составляет <2.576> Å, что длиннее по сравнению с длиной в комплексах **34** и **35** с двумя арсиновыми лигандами и короче по сравнению со средним значением в комплексе серебра с четырьмя арсиновыми лигандами (<2.620> - <2.640> Å для **38** – **41**, <2.644> Å для комплекса [Ag(AsC₁₈H₁₅)₄]PF₆ [123]). Углы As—Ag—As в комплексах **38** – **41** состава L₄AgBF₄ находятся в диапазоне от 103.85 до 112.80°, что сопоставимо с литературными данными для комплекса [Ag(AsC₁₈H₁₅)₄]PF₆ (108.911 (10) и 110.026 (10)°) [123].

Сопоставление РСА данных комплексов **37** и **39** - **41** и их соответствующих свободных лигандов показало, что в комплексе **37** состава [AgL₃]ВF₄ трициклический фрагмент двух лигандов имеет более складчатую конформацию по сравнению со свободным лигандом (угол между бензофрагментами для свободного лиганда составляет 23.49°, комплекса **37** достигает до 32.37°), а для третьего лиганда - значительно более плоскую. В случае комплексов серебра с четырьмя феноксарсиновыми лигандами уплощение трициклического фрагмента наблюдается для двух лигандов, тогда как два других имеют складчатую конформацию. В случае комплексов

39 - 41 на основе 5,10-дигидрофенарсазиновых лигандов наблюдается заметное уплощение трех лигандов.

Для оценки чистоты образцов и выявления возможного присутствия других кристаллических фаз комплексы **34 - 38** были проанализированы методом порошковой рентгеновской дифракции. Наложение экспериментальных порошковых дифрактограмм соединений **34 - 38** с теоретическими показывает хорошую корреляцию между ними (Приложение А, Рисунки А5 - А9).

Во всех приведенных выше комплексах серебра циклические арсиновые лиганды выступали как монодентатные лиганды, несмотря на наличие второго донорного атома в гетероцикле – атома кислорода в феноксарсинах или атома азота в 5,10-дигидрофенарсазинах, либо гетероатома в арильных заместителях при атоме мышьяка – метокси-, этокси- или диметиламиногрупп. С другой стороны, введение пиридильного заместителя к атому мышьяка, несущего sp² гибридизованный атом азота, привело к образованию интересных биядерных комплексов, в которых лиганд выступал в качестве бидентатного мостикового, давая комплексы совершенно другой структуры.

При взаимодействии пиридилсодержащих арсиновых лигандов **21**, **22** и **24** с AgBF₄ в соотношении 1:1 образовались комплексы **42** – **44** (схема 6).



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

Схема 6. Синтез комплексов серебра(I) 42 - 44 с As, N-гибридными лигандами.

Состав и структура комплексов установлены на основании данных ЯМР- спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В масс-спектрах комплексов ESI соединений 42 и 43 регистрируются осколочные масс-ионы, соответствующие составу [M-AgL-2BF₄]⁺, а в случае комплекса 44 - составам [M-AgL-2BF₄]⁺ и [M-Ag-2BF₄]⁺. Элементный анализ комплексов 42 - 44 подтвердил образование комплекса с соотношением лиганд : металл 1 : 1. В спектрах ЯМР ¹Н комплексов 42 - 44 в CD₃CN сохраняется тенденция, наблюдаемая для всех полученных комплексов серебра, по смещению протона H₁ в сильные поля на 0.05 м.д. по сравнению со свободным лигандом, а остальных протонов трициклических фрагментов - в слабые поля.

Протоны пиридильного фрагмента при атоме мышьяка смещены в слабые поля, в частности, *о*-протоны смещены на 0.07 – 0.17 м.д., *м*-протоны – на 0.07 – 0.14 м.д. и *n*-протоны – на 0.08 - 0.16 м.д.

При выращивании монокристаллов соединений 42 и 44 кристаллизовывались комплексы с этанолом (комплекс 42) или ацетонитрилом (комплекс 44) в качестве со-лиганда. Прозрачные монокристаллы соеденинеия 42-2EtOH, пригодные для PCA, были получены из фильтрата, содержащего дихлорметан и этиловый спирт, а монокристаллы соединения 44·2CH₃CN - из раствора комплекса 44 в ацетонитриле (Рисунок 15). насыщенного Отсутствие координированных молекул растворителя в выделенном из реакционной смеси порошке доказано отсутствием сигналов протонов растворителя в ЯМР спектрах и отсутствием полос валентных колебаний гидроксильной- или нитрильной группы в ИК-спектрах. Основные структурные параметры комплексов 42·2EtOH и 44·2CH₃CN представлены в таблице 11.



42-2EtOH

44·2CH₃CN

Рисунок 15. Молекулярные структуры комплексов 42·2ЕtOH и 44·2CH₃CN (атомы водорода и тетрафторборат анионы не показаны для упрощения рисунка).

Таблица 11. Основн	ные структурные параметры (расстояния в Å,	углы в °) для ког	иплексов
42·2EtOH и 44·2CH ₃ CN.				

	Комплексы						
Структурные параметры	42·2EtOH	44·2CH ₃ CN					
As1P(C1C6C7C12)	0.403	0.207					
O1P(C1C6C7C12)	0.246	0.126					
As1C13	1.956	1.950					
∠C13-As1-C1	99.01	102.59					
∠C13-As1-C12	101.90	100.26					

	Комплексы						
Структурные параметры	42·2EtOH	44·2CH ₃ CN					
∠C1-As1-C12	96.23	97.47					
∠C6-O1-C7	122.89	124.49					
∠ <i>P</i> (C1-C6)- <i>P</i> (C7-C12)	23.32	8.41					
∠ <i>P</i> (C1C6C7C12)- <i>P</i> (C13-C18)	84.84	87.57					
∠01-As1-C13-C14	25.42	12.76					
Ag-As	2.478	2.468					
N-Ag	2.223	2.215					

Продолжение таблицы 11.

По данным РСА комплекс 42.2 Е кристаллизуется с одной молекулой воды. Комплексы 42·2EtOH и 44·2CH₃CN – биядерные, где каждый атом серебра связан атомом мышьяка одной молекулы арсинового лиганда и атомом азота – другой молекулы лиганда, таким образом, лиганды выступают в качестве мостиковых по принципу «голова к хвосту». В результате образуется восьмичленный металлоцикл, все атомы которого расположены практически в одной плоскости, торсионный угол Ag1-N1-C13-As1 составляет 7.22° и 19.00°, соответственно. Оба атома серебра имеют тригональную геометрию лигандного окружения (без учета Ag-Ag-взаимодействий), где координационная сфера достраивается молекулами спирта или ацетонитрила. Длина связей As-Ag и N-Ag в комплексах 42·2EtOH и 44·2CH₃CN составляют ок. 2.48 и 2.22 Å, что больше по сравнению с аналогичным комплексом на основе 2-(1фосфолано)-пиридина (длины связей As-P и N-Ag составляют 2.35 и 2.17 Å, соответственно) [124]. Расстояние между атомами серебра в комплексах 42·2ЕtOH и 44·2CH₃CN составляет 2.98 Å и 2.93 Å, соответственно, что заметно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.44 Å) [37], однако больше расстояния Ag – Ag (2.78 Å) в аналогичном комплексе серебра(I) на основе 2-(1-фосфолано)-пиридина [124]. В комплексе 44·2CH₃CN гетероцикл феноксарсиновых лигандов практически плоский (угол между плоскостями бензофрагментов составляет 8.41°) по сравнению со свободным лигандом 24 (∠P(C1-C6)-P(C7-C12) составляет 25.41°), и гетероциклом в комплексе **42**•**2EtOH** (∠*P*(C1-C6)-*P*(C7-C12) составляет 23.32°). Арильный фрагмент при атоме мышьяка в комплексах 42·2EtOH и 44·2CH₃CN стремится принять перпендикулярную позицию по отношению к гетероциклу (торсионные углы ∠O1-As1-C13-C14 составляют 25.42° и 12.76° для комплексов 42·2EtOH и 44·2CH₃CN, соответственно). При анализе кристаллической упаковки комплексов 42·2EtOH и 44·2CH₃CN обнаружились слабые взаимодействия С-Н...Fтипа, а в случае комплекса 42·2EtOH имеются еще взаимодействия OH...F-типа между молекулой кристаллизационной воды и тетрафторборат - анионом, которые формируют трехмерную сетку.

Таким образом, показано, феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины с арильными заместителями при атомах мышьяка при взаимодействии с солями серебра образуют моноядерные комплексы, в которых выступают в качестве монодентатных лигандов, несмотря на наличие других донорных центров как в основном гетероцикле, так и на периферии. При этом состав и структура образующихся комплексов на основе феноксарсиновых лигандов зависит от соотношения реагентов, тогда как состав и структура образующихся комплексов серебра с 5,10дигидрофенарсазинами не зависит от соотношения реагентов. Увеличение количества координированных к атому серебра циклических арсиновых лигандов приводит к удлинению связи As-Ag, и уплощению трициклических фрагментов последующих лигандов, причем для 5,10-дигидрофенарсазинов уплощение более выражено всех лигандов. ДЛЯ Asпиридилзамещенные феноксарсины в комплексообразовании с солями серебра(I) ведут себя как бидентатные мостиковые As,N-лиганды, образуя практически плоские биядерные комплексы, в которых реализуется аргентофильное взаимодействие.

2.4. Изучение координационных свойств циклических арсиновых лигандов по отношению к ионам Cu (I)

Как было продемонстрировано в литературном обзоре, галогениды меди являются наиболее широко используемыми прекурсорами для конструирования люминесцентных комплексов, что связано со способностью CuX (X = галоген) образовывать различные виды неорганических единиц, таких как димеры Cu_2X_2 , кубические тетрамеры Cu_4X_4 , ступенчатые полимеры (Cu_2X_2)_n и цепные полимеры (CuX)_n. Изучаемые в данной работе лиганды способны выступать в комплексообразовани в качестве поддерживающих ядро моно- или полидентатных лигандов.

2.4.1. Синтез гомолептических биядерных комплексов меди(I) на основе циклических арсиновых лигандов. При взаимодействии CuI с лигандами 1, 2 - 4, 6 – 11 и 13 - 15 в мольном соотношении 2:1 в ацетонитриле были получены комплексы 45 – 54 и 57, которые самопроизвольно выпадали из реакционных смесей (схема 7) [118,125–127].



Схема 7. Синтез комплексов меди(I) 45 - 57.

Наилучшие выходы желаемых комплексов **45** – **54** и **57** были достигнуты при перемешивании реакционной смеси не менее 2 суток. Взаимодействие фторзамещенных феноксарсинов с иодидом меди в соотношении 2 : 1 всегда приводило к выделению комплексов состава Cu₄I₄L₄ (см. раздел 2.4.3), поэтому комплексы **53** и **54** были выделены в виде единичных кристаллов в результате растворения комплексов **65** и **68** в ацетонитриле и медленного упаривания растворителя. Комплексы **45** – **54** и **57** нерастворимы в большинстве органических растворителей, за исключением N,N-диметилформамида и диметилсульфоксида.

Данные элементного анализа подтвердили состав комплексов с соотношением L₂CuI. В ESI масс-спектрах регистрируются пики осколочных ионов, соответствующих масс-ионам состава [M-3L-2I]⁺ (комплексы 45 - 47 и 48), [M-Cu-2L-2I]⁺ (комплексы 47, 49 – 52, 55 - 57), [M-I-L]⁺ (комплекс 47), [M-Cu-L-2I]⁺ (комплекс 49), что свидетельствует о координации атома меди по атому мышьяка. Примечательно, что комплекс 57 имеет значительно более низкую температуру плавления по сравнению с температурами других комплексов 45 - 52 (146° против \approx 190°), что дало основание предположить существование разных структур, одинаковых по составу. В отличие от биядерных комплексов на основе 10-(арил)феноксарсинов для комплексов 55 и 56 на основе 5,10-дигидрофенарсазинов характерна более высокая температура плавления (\approx 270°).

Спектры ЯМР ¹Н комплексов меди **45** – **52**, **57** на основе 10-(арил)феноксарсинов в ДМФА-d₇ или ДМСО-d₆ и комплекса **55** на основе 10-фенил-5,10-дигидрофенарсазина в CH₃CNd₃ в отличие от комплексов золота и серебра демонстрируют картину, практически идентичную ЯМР ¹Н спектру свободных лигандов, что, по-видимому, является свидетельством полной диссоциации комплексов **45** – **52**, **55** и **57** в растворе. В то же время, в случае комплекса **56** в ЯМР ¹Н спектре наблюдается смещение протонов H₁ и H_A, находящихся в непосредственной близости к атому мышьяка, в область сильного поля на 0.16 м.д.

Окончательно структура комплексов **45** – **49**, **51** - **54**, **56** и **57** была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы комплексов **45** – **49**, **51** - **54**, **56** были выращены

медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле. Для соединения **51** было выделено два разных кристалла **51A** и **51Б**, представляющих собой разные полиморфы. Кристалл соединения **57** был получен медленной диффузией раствора **57** в ДМФА:(C₂H₅)₂O в соотношение растворителей 1: 2, соответственно.

По данным РСА комплексы **45** – **48**, **50**, **51A**, **51Б**, **52** - **54** и **56** имеют димерную структуру, в которой каждый атом меди имеет тетраэдрическое окружение, координируясь двумя арсиновыми лигандами и двумя иодидными мостиками (Рисунок 16). Комплекс **56** представляет собой кристаллосольват с одной молекулой ацетонитрила. В асимметрической части кристаллической ячейки соединения **46** находится две независимые молекулы. Основные структурные параметры для комплексов **45** – **49**, **51A**, **51Б**, **52** – **54** и **56** представлены в таблице 12 и 13.







51A







II mun

















Рисунок 16. Молекулярная структура гомолептических комплексов 45 – 48, 50, 51А, 51Б, 52 - 54 и 56 на основе циклических арсиновых лигандов. Атомы водорода и растворителя (в случае комплекса 56) не показаны для упрощения рисунков.

Cu₂I₂ ядро имеет разную конформацию: в комплексах 45, 48 и 53 Cu₂I₂ ядро имеет конформацию «бабочки», а в комплексах 46, 47, 50, 51, 52, 54 и 56 - конформацию плоского ромба. Расстояние Си-Си составляет 2.758 - 3.133 Å для комплексов 45 – 48, 50, 51, 52 – 54 и 56, что сопоставимо или несколько больше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.80 Å) [37]. Каждый атом меди Cu₂I₂ ядра координируется двумя отличающимися по конформации молекулами циклического арсинового лиганда. Обращает на себя внимание разное пространственное расположение лигандов относительно плоскости Cu₂I₂ в разных комплексах. Так, для комплексов 45, 48, 51A, 52 на основе лигандов с 4-Br, 4-Cl, 4-C(O)Me и 4-Ph заместителями фенокарсиновые лиганды расположены таким образом, что трициклические фрагменты всех четырех лигандов занимают аксиальное положение, а As-фрагменты – экваториальное положение, таким образом, трициклические фрагменты двух синрасположенных лигандов всегда оказываются сближены до стекинг-конформации (рисунок 16, I тип). В случае комплексов 47 и 50 с 4-ОМе и 3-NMe₂ замещенными ароматическими фрагментами, наоборот, аксиальное положение занимают арильные заместители при атоме мышьяка, а экваториальное – трициклические фрагменты, в этом случае сближенными оказываются трициклические фрагменты двух лигандов при одном атоме меди (рисунок 16, II тип). В комплексах **46**, **51Б**, **53** и **56** (Het = O: R = 4-CH₃, 4-C(O)Me, 4-F; Het = NH: R = 4-OCH₃) реализуется конформация с чередующимся аксиальным-экваториальным положением фрагментов одного типа всех четырех лигандов, что приводит к стекинг-конформации арильных и трициклических фрагментов всех соседних феноксарсиновых лигандов (рисунок 16, III тип), и 5,10-дигидроффенарсазиновых экваториально расположенных фрагментов лигандов.

Уникальным является взаимное расположение лигандов в комплексе 54, где в синориентированных лигандах по одну сторону от плоскости Cu₂I₂ арильные заместители занимают аксиальное положение, а по другую сторону плоскости – экваториальное, что приводит к коротким контактам между аксиально расположенными ароматическими фрагментами, расположенными трициклическичкими фрагментами, экваториально аксиально И расположенными трициклическими и ароматическими фрагментами (рисунок 16, IV тип). В комплексах 45, 47-51, 53 и 56 молекулы циклических арсиновых лигандов попарно неэквивалентны, тогда как в комплексах 46, 52, 54 все четыре лиганда имеют разную конформацию. Практически во всех комплексах, за исключением комплексов 47 и 54 конформация трицикла лигандов слегка сложенная – углы пересечения плоскостей P₁ и P₂ бензофрагментов через As...O варьируются от 16.33 ° до 30.49°. В отличие от них, в комплексе 47 оба феноксарсиновых лиганда практически плоские (угол между P_1 и P_2 составляет 5.55° и 2.32° для AsA и AsB соответственно), а в комплексе 54 – экваториально расположенные феноксарсиновые фрагменты практически плоские, а аксиально расположенные – сложенные.

	Комплексы											
Структурные параметры /	4	5		4	6		4	7	48 4-C ₆ H ₄ Cl		50 3-C ₆ H ₄ NMe ₂	
R при атоме мышьяка	4-C ₆	H ₄ Br		4-C ₆ H	I ₄ CH ₃		4-C ₆ H	40Me				
	As1A	As1B	As1	As2	As3	As4	As1	As2	As1	As2	As1	As2
Cu - Cu	2.840		2.927		2.894		3.313		2.858		2.979	
Cu-As	2.400	2.398	2.406	2.382	2.401	2.386	2.428	2.425	2.401	2.405	2.416	2.407
As1 <i>P</i> (C1C6C7C12)	0.410	0.426	0.338	0.422	0.330	0.404	0.027	0.135	0.426	0.425	0.281	0.330
O1(N1)*P(C1C6C7C12)	0.242	0.258	0.281	0.366	0.298	0.318	0.026	0.079	0.240	0.236	0.193	0.274
As1C13	1.956	1.953	1.938	1.947	1.964	1.941	1.952	2.055	1.951	1.948	1.945	1.945
$\angle P(C1-C6)-P(C7-C12)$	21.32	23.29	25.41	28.30	27.56	28.45	2.32	5.55	22.24	22.71	18.98	26.62
∠ <i>P</i> (C1C6C7C12)- <i>P</i> (C13-C18)	87.03	87.77	86.68	85.75	87.39	83.17	89.19	88.83	86.30	87.76	89.04	88.60
∠O1(N1)-As1-C13-C14	73.42	47.71	74.13	73.76	62.32	82.52	6.60	8.18	74.28	46.40	19.42	16.37
∠C13-As1-C1	97.50	101.31	100.82	100.96	101.38	100.27	99.45	100.38	100.16	100.49	99.90	102.90
∠C13-As1-C12	99.94	99.88	102.32	101.80	101.16	102.52	100.09	98.81	97.36	100.99	101.07	101.21
∠C1-As1-C12	96.20	95.42	96.29	96.02	95.55	95.96	95.31	96.37	96.09	95.65	95.40	95.83
Σ	293.64	296.61	299.43	298.78	298.09	298.75	294.85	295.56	293.61	297.13	296.37	299.94
∠C6-O1(N1)-C7	123.36	123.57	123.33	121.04	122.66	120.78	126.29	124.56	123.63	124.22	125.40	121.42

Таблица 12. Основные структурные параметры (расстояния Å, углы в °) для комплексов 45 – 48 и 50.

Структурные	Комплексы															
параметры / В при	51	A	51	Б		52		53		54				56		
атоме мышьяка	4-C ₆ H ₄ C(O)Me				Ph				4-C ₆ H ₄ F		3-C ₆ H ₄ F				4-C ₆ H ₄ OMe	
	As1	As2	As1	As2	As1	As2	As3	As4	As1A	As2B	As1	As2	As3	As4	As1	As2
Cu - Cu	3.1	14	2.7	758	2.935			2.804		2.762				3.029		
Cu-As	2.394	2.391	2.398	2.363	2.377	2.375	2.394	2.395	2.376	2.393	2.402	2.371	2.400	2.394	2.386	2.392
As1P(C1C6C7C12)	0.421	0.464	0.469	0.535	0.453	0.439	0.399	0.391	0.345	0.557	0.114	0.393	0.544	0.141	0.336	0.521
O1(N1)*P(C1C6C7C12)	0.225	0.273	0.314	0.229	0.271	0.293	0.190	0.212	0.189	0.345	0.130	0.250	0.320	0.083	0.158*	0.215*
As1C13	1.970	1.966	1.959	1.945	1.936	1.960	1.957	1.948	1.949	1.942	1.949	1.943	1.958	1.964	1.948	1.959
∠P(C1-C6)-P(C7-C12)	18.70	25.12	23.45	23.92	24.31	22.38	17.55	16.93	16.33	30.49	11.70	19.85	29.34	5.60	16.78	20.13
∠P(C1C6C7C12)-P(C13- C18)	88.80	79.98	82.20	88.40	79.84	87.72	86.67	89.36	87.56	79.17	76.48	88.18	78.97	89.13	86.38	79.52
∠O1(N1)-As1-C13-C14	84.25	49.13	50.48	92.33	69.95	74.66	67.80	82.30	53.25	23.94	54.59	77.60	89.21	54.95	29.21	82.60
∠C13-As1-C1	99.82	98.52	105.43	107.67	96.57	99.08	99.45	99.30	98.76	99.82	101.53	101.14	100.22	100.04	99.38	97.02
∠C13-As1-C12	99.31	98.60	99.76	99.00	100.76	98.90	99.19	98.66	101.08	103.48	101.93	99.31	96.97	97.48	101.08	97.72
∠C1-As1-C12	95.44	95.48	93.56	94.34	95.54	97.66	95.33	94.77	96.11	94.61	96.18	96.20	95.71	96.67	97.38	97.17
Σ	294.57	292.60	298.75	301.01	292.87	295.64	293.97	292.73	295.95	297.91	299.64	296.45	292.9	294.19	297.84	291.91
∠C6-O1(N1)-C7	123.91	122.81	120.92	127.70	123.42	125.10	124.53	123.04	124.04	120.80	124.97	122.65	122.06	125.40	127.36*	126.95*

Таблица 13. Основные структурные параметры (расстояния Å, углы в °) для комплексов 51 -54 и 56.

В отличие от вышеописанных комплексов, соединение **57** на основе 10-(4этоксифенил)феноксарсина в кристалле образует линейную 1D координационную полимерную структуру с повторяющейся структурной единицей [Cu₂I₂L₄] (Рисунок 17) [118].







б

Рисунок 17. Молекулярная структура соединения **57**: (*a*) - повторяющаяся единица с нумерацией атомов; (*б*) – фрагмент цепи 1D полимера.
В структуре полимера **57** каждый атом меди имеет тетраэдрическое окружение, координируя два арсиновых лиганда и два иодных мостика, с помощью которых он связывается с двумя другими атомами меди с образованием $[CuI]_n$ цепочек. Длина связей Cu-I составляет 2.612 Å, 2.706 Å, 2.617 Å, 2.692 Å. Если обратить внимание на структурный фрагмент полимера **57** (рисунок 17), можно заметить, что он очень похож на димерные комплексы **47** и **50**, где лиганды расположены таким образом, что все арильные заместители находятся в аксиальном положении относительно оси Cu1Cu2. Отличие состоит в том, что один иодный мостик между двумя атомами меди разорван, и участвует в мостиковой координации с атомом меди соседней структурной единицы, образуя цепь. В разомкнутой цепной структуре **57** валентные углы Cu-I-Cu значительно увеличены до 144°, а углы I-Cu-I не отличаются от тех, которые наблюдаются в структурах вышеописанных комплексов.

Для оценки чистоты образцов и выявления возможного присутствия других кристаллических фаз биядерные комплексы меди(I) **45** – **48**, **50**, **51** и **56** были проанализированы методом порошковой рентгеновской дифракции. Наложение экспериментальных порошковых дифрактограмм соединений с теоретическими показывает хорошую корреляцию между ними (Приложение А, Рисунки А10 - А16). Данные порошковой дифракции комплекса **57** также подтвердили гомогенность образца и его соответствие молекулярной структуре монокристалла комплекса **57** (рисунок 18).



Рисунок 18. Экспериментальная (*черная*) и теоретическая (*красная*) дифрактограммы образца 57.

2.4.2. Синтез гетеролептических биядерных комплексов меди(I) состава $Cu_2I_2L_2Py_2$. Как известно, одним из подходов к получению люминесцентных комплексов является введение в координацию с металлоцентром хромофорных π -ненасыщенных со-лигандов, обеспечивающих переходы с переносом заряда с металла на лиганд, одним из представителей, которых является пиридин. Комплексы **58 - 65** состава $Cu_2I_2L_2Py_2$ были получены взаимодействием CuI с соответствующими лигандами в эквимольном соотношении в пиридине и были выделены из реакционной смеси после упаривания растворителя в вакууме с последующей перекристаллизацией из диэтилового эфира (Схема 8).





В отличие от гомолептических комплексов **45** - **54**, соединения **58** - **65** растворимы в большинстве органических растворителей: хлороформ, ацетонитрил, ацетон, хлористый метилен и др. В ESI-масс-спектрах комплексов **58** - **65** регистрируется только один пик, соответствующий фрагментному масс-иону состава [M-Cu-2I-2Py]⁺. Элементный анализ комплексов **58** - **65** подтвердил предполагаемый состав $Cu_2I_2Py_2L_2$. Спектры ЯМР ¹Н соединений **58** - **65** в CDCl₃ демонстрируют спектральные картины, отличные от спектров свободных лигандов. В частности, протоны, соседние с атомом мышьяка, смещены в слабое поле относительно свободных

лигандов, а именно *о*-протон бензофрагмента феноксарсина (H₁) смещен на 0.07-0.19 м.д., а *о*-протон арильного заместителя при атоме мышьяка (H_A, в случае комплекса **64** - H₅) смещен на 0.05-0.22 м.д. В спектрах ЯМР ¹Н **58** - **65** наряду с сигналами протонов арсинового лиганда зарегистрированы еще четыре дополнительные хорошо разрешенные группы сигналов в областях 8.80 - 8.99, 7.70 - 7.74 м.д. и 7.29 - 7.41 м.д. для комплексов **58** - **61**, и 8.61 - 8.63, 7.77 - 7.78 м.д. и 7.36 - 7.38 м.д. для комплексов **62** - **65**, которые принадлежат протонам координированного пиридина. Фрагмент ЯМР ¹Н спектра свободного лиганда и комплекса **60** представлен на рисунке 19.



Рисунок 19. Фрагмент ЯМР ¹Н спектра лиганда и комплекса **60** в области от 6.60 м.д. до 7.80 м.д.

Окончательно структура комплексов **58 - 60**, **62 - 65** установлена на основании РСА (Рисунок 20). В целом, структура комплексов **58 - 60**, **62 - 65** схожа со структурой гомолептических комплексов **45 – 54**.



















Рисунок 20. Молекулярная структура комплексов **58** – **60**, **62** - **65**. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Комплексы 62 и 64 кристаллизуются в моноклинной системе, тогда как комплексы 58 - 60, 62 и 65 кристаллизуются в триклинной системе. Комплексы 62 и 65 представляют собой кристаллосольват с одной молекулой ацетонитрила. Все комплексы имеют центросимметричную димерную структуру, где четырехчленное кольцо Cu_2I_2 имеет плоскую конформацию (Рисунок 20), которая реализуется в большинстве ранее полученных кристаллических структуру гетеролигандных Cu_2X_2 комплексов с третичными арсиновыми лигандами [97,128]. Основные структурные параметры комплексов на основе феноксарсиновых и фенарсазиновых лигандов приведены в таблицах 14 и 15, соответственно.

	Комплексы					
Структурные параметры	58	59	60			
∠Cu-Cu-N-C	85.83	81.56	83.83			
As1P(C1C6C7C12)	0.543	0.481	0.422			
O1P(C1C6C7C12)	0.453	0.330	0.329			
As1C13	1.966	2.381	1.948			
∠C13-As1-C1	102.41	101.19	100.81			
∠C13-As1-C12	103.06	103.01	102.06			
∠C1-As1-C12	94.59	93.44	94.19			
Σ	300.06	297.64	297.06			
∠C6-O1-C7	121.08	120.61	120.58			
∠P(C1-C6)-P(C7-C12)	32.66	32.75	30.74			
∠P(C1C6C7C12)-P(C13-C18)	88.57	87.02	88.34			
∠01-As1-C13-C14	5.62	13.45	10.20			

Таблица 14. Основные структурные параметры (расстояния Å, углы в °) для комплексов **58 - 60**.

Структурные	Комплексы						
параметры	62	6	63		65		
∠Cu-Cu-N-C	85.35	36.91	40.11	88.25	90.70		
As1P(C1C6C7C12)	0.392	0.398	0.456	0.348	0.531		
N1P(C1C6C7C12)	0.201	0.204	0.224	0.177	0.260		
As1C13	1.953	1.947	1.978	1.961	1.953		
∠C13-As1-C1	102.35	102.09	102.39	98.88	100.42		
∠C13-As1-C12	99.98	100.32	99.67	103.43	103.18		
∠C1-As1-C12	96.85	96.78	95.65	97.04	95.27		
Σ	299.18	299.19	297.71	299.35	298.87		
∠C6-N1-C7	126.70	125.85	124.76	126.51	124.72		
∠P(C1-C6)-P(C7-C12)	22.99	19.90	22.77	19.23	30.62		
∠P(C1C6C7C12)- P(C13-C18)	86.06	87.03	88.95	81.92	86.05		
∠N1-As1-C13-C14	33.10	49.69	49.57	14.72	3.94		

Таблица 15. Основнвые структурные параметры (расстояния Å, углы в °) для комплексов 62 - 65.

Каждый атом меди имеет тетраэдрическое окружение и координирован арсиновым и пиридиновым лигандами. Расстояние Cu-Cu для **58** – **60**, **63** и **65** больше, чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов и составляет 2.830 Å, 2.914 Å, 2.836 Å, 2.965 Å, 3.061 Å соответственно, тогда как в соединениях **62** и **64** расстояние Cu-Cu (2.788 Å и 2.768 Å, соответственно) меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов меди(I) (2.80 Å) [37]. Длина связей As-Cu составляет 2.358 – 2.381 Å. Арсиновые и пиридиновые лиганды имеют *транс*-ориентацию относительно плоскости Cu₂I₂ ядра, как и в известных димерных гетеролигандных трифениларсиновых комплексах [128,129]. Циклические арсиновые лиганды координированы таким образом, что арильный заместитель при атоме мышьяка занимает аксиальную позицию. Во всех комплексах за исключением соединения **61** пиридиновые лиганды имеют перпендикулярное биссекторному положение по отношению к плоскости Cu₂I₂ ядра (торсионные углы составляют 81.56 °- 90.70°, а в комплексе **61** пиридиновые лиганды значительно отклонены от биссекторного положения (торсионные углы составляют 36.91° и 40.11°).

В комплексах **58** - **60** и **62** – **65** оба лиганда в целом сохраняют исходную конформацию, но имеют немного более сложенную геометрию относительно свободного лиганда (для феноксарсиновых лигандов для сравнения использовались усредненные значения 10-(арил)феноксарсинов). Так, угол между плоскостями бензофрагментов в соединениях **58** - **60** составляет 30.74 – 32.75°, а в соединениях **62**, **63** и **65** - 21.34 – 30.62°. Как следствие, конформация гетероцикла «ванна» становится более выраженной, и оба гетероатома сильнее «выходят» из плоскости гетероцикла.

2.4.3. Синтез комплексов на основе 10-арилфеноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с Си4І4 ядром. Как было показано в литературном обзоре интенсивную люминесценцию с интересными фотофизическими свойствами, включающими термохромизм, механохромизм проявляют кластеры с Cu4I4 ядром. Поэтому следующей задачей стало разработать методики получения кластерных соединений меди(I) на основе циклических арсиновых лигандов.

При взаимодействии арсиновых лигандов 1, 3, 5, 11, 12, 19 и 20 с иодидом меди соотношении 1:1 в ацетонитриле были получены комплексы 66 – 70, 73 и 74 состава L₄Cu₄I₄ (где L = 10-(арил)фенокарсин или 5,10-дигидрофенарсазин) (Схема 9).



Схема 9. Синтез тетраядерных комплексов 66 - 74 с Си₄I₄ ядром.

Поскольку реакция лигандов 2 и 4 с CuI в ацетонитриле всегда приводила исключительно к образованию биядерных комплексов независимо от стехиометрического соотношения, для получения желаемых тетраядерных комплексов меди(I) в этих случаях был применен подход механосинтеза, где твердые реагенты растираются с минимальным количеством ацетонитрила (2 - 3 капли). В результате были получены тетраядерные комплексы 71 и 72, в которых одно координационное место занимала молекула ацетонитрила.

Комплексы 66 – 70, 73 и 74 нерастворимы в большинстве органических растворителей, за исключением ацетонитрила (при нагревании), N,N-диметилформамида и диметилсульфоксида, а комплекс 72 оказался практически нерастворим. Тетраядерные комплексы 66 – 70, 73 и 74 имеют более высокие температуры плавления, достигающие 280 °C по сравнению с биядерными комплексами 47 - 54, для которых температура плавления составляет 150 - 190 °C.

Масс-спектры 66 – 70, 73 и 74 показывают пики, соответствующие осколочным массионам состава [M-3Cu-4I-L]⁺ (66, 67, 69, 73, 74), [M-2Cu-3I-L]⁺ (66, 69, 73, 74), [M-2Cu-4I-3L]⁺ (67, 68, 70), [M-3Cu-4I-2L]⁺ (67, 68, 70, 73, 74) и [M-2Cu-3I-2L]⁺ (73, 74), а ESI масс-спектр комплекса 71 демонстрирует пики [M-3Cu-4I-L-AN]⁺, [M-3Cu-4I-AN]⁺ и [M-Cu-3I-AN]⁺ (AN - ацетонитрил), которые указывают на образование комплекса меди(I) с арсиновыми лигандами. Состав соединений 66 - 74 был подтвержден также результатами элементного анализа.

Спектры ЯМР ¹Н комплексов **66** - **70** на основе феноксарсинов в CD₃CN оказались очень похожи на спектры свободных лигандов, по-видимому, за счет обратимой диссоциации комплексов после растворения. Это явление является типичным для комплексов меди(I), которые очень лабильны и быстро обмениваются лигандами с ацетонитрилом, поэтому данный аналитический метод, к сожалению, является неинформативным для установления точной структуры комплекса. Спектр ЯМР ¹Н комплекса **71** в CD₃CN демонстрирует спектральную картину, отличную от спектров свободных лигандов. В частности, протоны, соседние с атомом мышьяка, смещены в слабое поле относительно свободных лигандов, а именно *о*-протон бензофрагмента феноксарсина (H₁) смещен на 0.07 м.д., а *о*-протон арильного заместителя при атоме мышьяка (H_A) смещен на 0.03 м.д. В спектрах ЯМР ¹Н наряду с сигналами протонов координированного феноксарсиновго лиганда регистрируется сигнал координированного ацетонитрила при 1.96 м.д.

В отличие от комплексов **66** – **70** на основе феноксарсинов, спектры ЯМР ¹Н комплексов **73** и **74** на основе 5,10-дигидрофенарсазинов в CD₃CN демонстрируют смещение положения сигналов протонов H₁ и H_A, расположенных вблизи атома мышьяка, в слабые поля по сравнению со свободными лигандами, что подтверждает координацию атома меди по атому мышьяка (Рисунок 21).



Рисунок 21. Сравнение ЯМР ¹Н спектров лиганда **20** (красная линия) и комплекса **73** (зеленая линия) в CD₃CN (показан диапазон от 6.90 до 7.80 м.д.).

Структура тетраядерных комплексов **66**, **67**, **70**, **71**, **73** и **74** была окончательно установлена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 22). Основные структурные параметры комплексов на основе феноксарсиновых лигандов и фенарсазиновых лигандов приведены в таблице 16.













Рисунок 22. Молекулярная структура комплексов 66, 67, 70, 71, 73 и 74. Один координированный лиганд не показан для упрощения рисунка.

Структурные			-	- ' - '-	10-R-фен	юксарсины					N-метил-10-R-5,10- дигидрофенарсазинь			
параметры / R при	66		6	7		70	71			73	74			
атоме мышьяка								4-C ₆	H ₄ Me					
	4-C ₆ H ₄ F		4-C6H	I4OEt		2-C ₆ H ₄ OMe	As1-	As1	As2	As3	4-C ₆ H ₄ Cl	4-C ₆ H ₄ Br		
				-			As3							
As1P(C1C6C7C12)	0.177	0.274	0.387	0.472	0.346	0.069	0.591	0.229	0.079*	0.464	0.636	0.629		
O1 <i>P</i> (C1C6C7C12)	0.114	0.155	0.223	0.316	0.224	0.108	0.351	0.141	0.096*	0.262	0.388	0.378		
O1-As1-C (Ar)	95.68	120.33	93.27	90.64	93.82	107.87	82.69	98.96	110.17	89.46	78.63	78.83		
As1C13	1.980	1.935	1.943	1.940	1.943	1.945	1.947	1.935	1.946	1.930	1.959	1.946		
∠C13-As1-C1	97.97	102.72	101.17	100.74	102.70	103.05	100.7	103.7	100.01	100.80	97.74	97.39		
∠C13-As1-C12	98.72	103.30	102.45	104.74	100.18	105.32	99.70	99.56	101.44	101.63	100.64	100.40		
∠C1-As1-C12	97.05	97.18	95.13	94.58	96.01	96.85	94.12	96.35	97.05	95.67	94.88	95.74		
∠C6-O1-C7	125.27	123.66	123.89	121.55	122.48	124.62	120.4 5	125.3 5	125.94	122.99	121.12	122.21		
$\angle P(C1-C6)-P(C7-C12)$	1.23	14.26	18.87	29.16	19.44	10.30	34.06	10.64	8.69	26.10	37.75	35.24		
$\angle P(C1C6C7C12)-$ P(C13-C18)	0	72.46	88.01	84.44	87.82	89.96	80.35	85.91	84.07	88.85	76.79	76.93		
∠01-As1-C13-C14	13.73	35.76	47.14	26.26	40.20	5.40	78.13	5.34	14.33	59.21	72.79	71.97		

Таблица 16. Основные структурные параметры (расстояния Å, углы в °) для комплексов 66, 67, 70, 71, 73 и 74.

*трициклический фрагмент направлен в сторону арильного заместителя

Кристаллическая структура тетраядерных комплексов 66, 67, 70, 71, 73 и 74 показывает, что центр кубоида закреплен тетраэдром, состоящим из взаимосвязанных атомов меди. Каждый атом меди, за исключением комплекса 71, где один из атомов меди координирован молекулой ацетонитрила, связан с арсиновым лигандом, и соединен с соседними атомами меди иодными мостиками. В кубоиде соединений 67 и 71 наблюдается небольшое асимметричное искажение: расстояние между атомами меди Cu-Cu составляет 2.623, 2.663, 2.665, 2.659, 2.805 и 2.829 Å для комплекса 67, 2.660 Å, 2.694 Å, 2.738 Å, 2.702 Å, 2.679 Å, 2.700 Å для 71, соответственно. Анализ данных РСА комплексов 66, 70, 73 и 74 показал меньшее асимметрическое искажение в кубоидах вышеуказанных соединений: расстояния Cu-Cu составляют 2.787 (× 2) и 2.811 (× 4) Å для 66, 2.683 (× 2) и 2.782 (× 4) Å для 70, 2.678 (× 2) и 2.806 (× 4) Å для 73 и 2.629 (× 2) и 2.743 (× 4) Å для 74. Следует отметить, что расстояния Cu-Cu в комплексах 66, 67, 70, 71, 73 и 74 на основе циклических арсиновых лигандов короче по сравнению с комплексами на основе фосфиновых лигандов (например, 2.927 Å в [Cu₄I₄(PEt₃)₄] [99], 2.901 Å в [Cu₄I₄(PPh₃)₄] [74], и сопоставимы с ранее описанными в литературе комплексами на основе мышьякорганических лигандов (средние расстояния Cu-Cu составляют 2.927 Å, 2.734 Å и 2.763 Å для L = Et₃As [1], Ph₃As и (*p*-Tol)₃As соответственно [102]; 2.661 Å для L = 9-фенил-9-арсафлуорен [102]; 2.839 Å для L = 1фениларсолан [102]. Расстояния Си-Си близки или меньше, чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов меди(I) (2.80 Å) [37], что свидетельствует о реализации купрофильных взаимодействий. Важно отметить, что лиганды практически не изменяют своих конформаций в комплексах. Феноксарсиновые фрагменты в комплексах 66 и 70 более плоские по сравнению со свободными лигандами: угол между плоскостями бензофрагментов составляет 1.23° для 66 и 10.30° для 70. Отклонение атомов As и O от плоскости P_{C1C6C7C12} составляет 0.177 и 0.144 Å для 66 и 0.069 и 0.108 Å для 70, соответственно. В комплексе 70 арильные заместители при атомах мышьяка занимают биссекторное положение относительно плоскости гетероцикла (торсионный угол О1-As1-C13-C18 составляет 58.20° (12А) или 56.46° (12В) для свободного лиганда, и 5.40° для 70). В комплексе 67 четыре молекулы лиганда имеют несколько отличающуюся друг от друга геометрию из-за искажения ядра Си₄I₄. Лиганды в **67** имеют более сложенную геометрию по сравнению с комплексами 66 и 70: угол между плоскостями бензофрагментов составляет от 14.26 до 29.16°. Отклонение атомов As и O от гетероциклической плоскости составляет 0.274-0.472 Å и 0.155-0.316 Å, соответственно. Арильные заместители при атомах мышьяка отклоняются от перпендикулярного положения к гетероциклической плоскости (торсионные углы O1-As1-C13-C14, O2-As2-C33-C34, O3-As3-C53-C54 и O4-As4-C73-C74 находятся в диапазоне 26.26-47.14°).

5,10-Дигидрофенарсазиновый фрагмент в комплексах **73** и **74** имеет более сложенную геометрию по сравнению с феноксарсиновыми лигандами: угол между двумя плоскостями,

образованными бензофрагментами, составляет 37.75° и 35.24° для комплексов **73** и **74** соответственно), конформация гетероцикла «ванна». Более сложенная геометрия 5,10дигидрофенарсазинового фрагмента предотвращает образование сетки за счет межмолекулярных π - π -взаимодействий между бензофрагментами трициклов (рисунок 23a), которая наблюдается для комплексов на основе феноксарсиновых лигандов (рисунок 23b).



Рисунок 23. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса на основе 5,10дигидрофенарсазинового (*a*) и феноксарсинового (*б*) лигандов. Арильные заместители не показаны для упрощения рисунка.

Для оценки чистоты образцов и выявления возможного присутствия других кристаллических фаз комплексы 66, 67, 70, 71, 73 и 74 были проанализированы методом порошковой рентгеновской дифракции. Данные порошковой дифракции комплексов 66, 67, 70, 71, 73 и 74 подтвердили гомогенность образцов и его соответствие молекулярным структурам монокристаллов соответствующих комплексов. Наложение экспериментальной порошковой дифрактограммы соединений на теоретически рассчитанную показывает хорошую корреляцию кристаллической структуры с образцом (Приложение А, Рисунки А17-А21). Результаты анализа РХRD комплекса 67 свидетельствуют о том, что его кристалл нестабилен. Сравнение экспериментальной кривой свежеперекристаллизованного образца с теоретической порошковой дифрактограммой, рассчитанной на основе монокристальных данных эксперимента для 67, показывает совпадение положения дифракционных пиков и их интенсивности, что свидетельствует о том, что белый осадок представляет собой нужный кристаллосольват (рисунок 24, черная и красная кривая).



Рисунок 24. Порошковые дифрактограммы для образца 67: теоретически рассчитанная на основе монокристальных данных (черная кривая), экспериментальная, отснятая в течение первого часа (красная кривая), экспериментальная, отснятая после 3 часов на воздухе (синяя кривая).

Однако в течение 3 часов на воздухе кристаллосольват полностью разрушается (синяя кривая на рисунке 24) за счет потери сольватных молекул и образуется новая кристаллическая фаза, что сопровождается изменением параметров элементарной ячейки. Этот факт хорошо согласуется с данными элементного анализа комплекса 67, указывающими на отсутствие ацетонитрила.

2.4.4. Синтез полиядерных комплексов меди(I) на основе пиридилсодержащих арсиновых лигандов. Введение в феноксарсиновый лиганд пиридильного фрагмента, несущего дополнительный донорный центр, способный к координации, привело к формированию структур с Cu₄I₄ ядром преимущественно некубоидного типа.

В результате взаимодействия иодида меди(I) и соответствующих пиридилсодержащих арсиновых лигандов **21 - 24** в мольном соотношении 1 : 1 в ацетонитриле образовались комплексы **75 – 78**, которые под данным элементного анализа имели состав Cu₄I₄L₂ (комплексы **76** и **77**) и Cu₄I₄L₄ (комплексы **75** и **78**) (Схема 10).



Схема 10. Синтез комплексов меди(I) 75 – 78 с As, N-гибридными лигандами.

Данные масс-спектрометрии ESI комплексов **75** – **78** демонстрируют наличие фрагментных ионов, соответствующих составу [M-3Cu-4I-L]⁺ (**75** - **77**) [M-3Cu-4I-3L]⁺ (**75**). В SMP ¹H спектрах комплексов **75** - **77** наблюдается заметное смещение *o*-протона бензофрагмента феноксарсина (H₁) и групп сигналов, относящихся к протонам пиридильного фрагмента, в слабые поля по сравнению со свободным лигандом на 0.02-0.11 м.д, что свидетельствует о координации арсинового лиганда по атому меди(I). В спектрах SMP ¹H комплекса **75** в CD₃CN *o*-протон бензофрагмента феноксарсина (H₁) и *n*-протон гетероарильного заместителя при атоме мышьяка смещены в слабое поле на \approx 0.06 м.д. относительно свободных лигандов.

Окончательно структура комплексов 75 - 78 была установлена методом РСА (Рисунок 25).



Рисунок 25. Молекулярная структура комплексов **75** – **78**. Атомы водорода и молекула координированного ацетонитрила (в случае комплекса **78**) не показаны для упрощения рисунка.

Комплексы меди(I) 75 и 76 представляют собой открытые ступенчатые структуры, состоящие из зигзагообразно связанных медных центров. В комплексе 76 каждая из двух молекул лиганда координирует по два иона меди, связанных иодидным мостиком, обоими гетероатомами по мостиковому типу (Рисунок 25). При этом два непосредственно связанных иона меди координированы атомом мышьяка одного лиганда, и атомом азота другого, таким образом лиганды координируется по принципу «голова-к-хвосту». Длина связи Cu1-Cu2 и Cu1-Cu1 составляют 2.676 Å (×2) и 2.725 Å (×1), соотвественно, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.80 Å) [37]. Важно отметить, что феноксарсиновые фрагменты имеют более плоскую по сравнению со свободным лигандом конформацию: угол между плоскостями бензофрагментов составляет 17.10° для 76 и 27.35° для лиганда 22. Отклонение атомов As и O от плоскости $P_{C1C6C7C12}$ составляет 0.301 и 0.216 Å, соответственно. Арильный заместитель при атоме мышьяка

отклоняется от перпендикулярного положения к гетероциклической плоскости (торсионный угол O1-As1-C13-C14 составляет 44.39°).

В случае комплекса **75** два арсиновых лиганда выступают как As,N – мостиковые лиганды, аналогично комплексу **76**, но одна пара непосредственно связанных двух ионов меди координированы атомами азота и мышьяка одного лиганда, а другая - атомами мышьяка и азота другого лиганда. Кроме того, атомы меди, координированные атомами мышьяка, дополнительно достраивают координационную сферу атомами азота пиридильных фрагментов других молекул лиганда (рисунок 25). Расстояния Cu-Cu составляют 2.696 Å (×2) и 2.797 Å (×1). Следует отметить, что феноксарсиновый фрагмент As, N - мостикового лиганда в комплексе **75** имеет более плоскую конформацию по сравнению с N-монодентантным лигандом: угол между плоскостями бензофрагментов составляет 2.77° и 24.31°, соответственно. Пиридильный заместитель при атоме мышьяка для As, N - мостикового лиганда принимает биссекторное положение (торсионный угол O1-As1-C13-C14 составляет 8.58°) по сравнению с N-монодентантным лигандом, который отклоняется от перпендикулярного положения к гетероциклической плоскости (торсионный угол O1-As1-C13-C14 составляет 29.70°).

Соединение 77 представляет собой тетраядерный комплекс с Cu₄I₄ ядром, содержащий две молекулы As,N –лиганда. Четыре атома меди координированы двумя µ⁴ -атомами иода, с образованием искаженного октаэдра, а два других μ^2 атома иода координируют по два атома меди с короткой стороны искаженного параллелограмма из атомов меди (81.96°, 90.82°, 92.74° и 94.45°). Две молекулы лиганда координированы по длинным сторонам Cu₄I₄ параллелограмма. Такое взаимное расположение бидентатных лигандов и иодных мостиков является уникальным, поскольку, как правило, Р, N-бидентатные лиганды и иодные мостики занимают противоположные, а не смежные стороны параллелограмма [130-132]. Расстояние Cu-Cu составляет 2.490 Å, 2.542 Å, 2.721 Å и 2.743 Å, что сравнимо с расстоянием Си-Си для известных в литературе комплексов на основе P,N-, N-N- лигандов (2.466 – 2.852 Å), в которых две молекулы лиганда координированы в *транс*-положениях по принципу либо «голова к хвосту», либо «голова к голове» [130–132]. Феноксарсиновый фрагмент в комплексе 77 имеет плоскую конформацию, угол между плоскостями бензофрагментов составляет 17.78° и 25.81°. Пиридильный заместитель при атоме мышьяка принимает биссекторное положение (торсионный угол O1-As1-C13-C14 составляет 10.86° и 14.21°).

Монокристаллы соединений **78** были получены медленной перекристаллизацией его раствора в ацетонитриле. Комплекс **78** представляет собой классический кубан, где одно координационное место у одного атома меди занимает ацетонитрил, аналогично комплексу **71**, и в целом, его геометрия сходна со структурой комплексов **66** - **71**. Образование «классического»

кубана **78** можно объяснить стерической особенностью используемого лиганда, а именно метокси-группа, находящаяся в шестом положении пиридильного фрагмента, вероятно, затрудняет доступ к N-донорному центру феноксарсина, поэтому реализуется только As-монодентная координация лиганда по атому меди. Расстояния Cu-Cu составляют 2.666 Å, 2.676 Å, 2.692 Å, 2.711 Å, 2.732 Å и 2.816 Å, а все три арсиновых лиганда имеют различную геометрию из-за искажения ядра Cu₄I₄. Лиганды в **78** имеют более сложенную геометрию: угол между плоскостями бензофрагментов составляет от 17.44 до 23.36°. Пиридильные заместители при атомах мышьяка отклоняются от перпендикулярного положения к гетероциклической плоскости (торсионные углы O-As-C-N находятся в диапазоне 10.10–25.42°).

Для подтверждения чистоты образцов и присутствия других кристаллических фаз для соединений **75** - **78** была выполнена порошковая дифрактограмма. Наложение экспериментальной и теоретической кривых комплексов **75** - **78** показывают хорошую корреляцию между ними (Приложение A, Рисунки A22 - A24). В то же время, для соединения **78** экспериментальная и теоретическая порошковая дифрактограммы показали существенное отличие. (Рисунок 26).



Рисунок 26. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца **78**.

По-видимому, при выращивании монокристаллов один арсиновый лиганд заменяется на одну молекулу ацетонитрила.

Таким образом, взаимодействие феноксарсиновых и 5,10-дигидрофенарсазиновых лигандов с иодидом меди приводит к би- или тетраядерным комплексам, структура которых зависит в большинстве случаев от условий проведения синтеза (в растворе или механосинтезом), природы растворителя (координирующий или некоординирующий) и наличия способного к

координации дополнительного донорного центра. При этом обнаружено, что биядерные комплексы состава Cu₂I₂L₄ и Cu₄I₄L₄ на основе феноксарсиновых лигандов в растворе ацетонитрила претерпевают диссоциацию с образованием свободного лиганда, тогда как аналогичные комплексы на основе 5,10-дигидрофенарсазинов либо гетеролептические биядерные комплексы, содержащие пиридин в качестве со-лиганда, оказались вполне устойчивы в растворах. Арилзамещенные феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины выступают в качестве монодентатных лигандов, координируя ион металла только атомом мышьяка, тогда как пиридилсодержащие циклические арсины демонстрируют преимущественно бидентатную As,Nкоординацию, при этом структура комплексов на основе пиридилзамещенных феноксарсинов зависит от размера и положения заместителя в пиридильном фрагменте при атоме мышьяка. В случае незамещенного пиридилфеноксарсинового лиганда образуется комплекс с открытой лестничной структурой состава Си4I4L4, где два лиганда являются бидентатными, а два реализуют N-монодентатную координацию. Введение метильного заместителя в орто- или параположение к атому азота пиридильного фрагмента препятствует координации еще одного лиганда по атому меди, в результате чего независимо от стехиометрии образуются комплексы состава Cu₄I₄L₂, при этом в случае 10-(6-метилпиридин-2-ил)феноксарсина налюдается открытая лестничная геометрия Си₄I₄ ядра, а для 4-метилзамещенного изомера необычная впервые обнаруженная геометрия октаэдрического Cu₄I₂ ядра, дополненного двумя мостиковыми иодидными и As,N-лигандами. Увеличение объема заместителя в *орто*-положении к атому азота пиридильного фрагмента (метоксигруппа) приводит к полной «блокировке» этого донорного центра, что приводит к образованию комплексов закрытого кубанового типа, где пиридилсодержащий феноксарсин выступает в качестве As-монодентного лиганда.

2.5. Фотофизические свойства лигандов и их комплексов

2.5.1. Фотофизические свойства комплексов золота и серебра. Первоначальная визуальная оценка эмиссии комплексов золота 25 - 27, 31 - 33 и серебра 34 - 38 на основе феноксарсиновых лигандов с арильными заместителями при атомах мышьяка при облучении УФ-светом с $\lambda = 254$ и 365 нм показала отсутствие заметной люминесценции как при комнатной, так и при низкой температуре. Такое наблюдение позволяет предположить, что наличие аурофильного взаимодействия в комплексах золота не является гарантией реализации в них люминесцентных свойств. В то же время, комплексы золота 28 и 29 на основе 5,10-дигидрофенарсазинов оказались люминесцентными даже при комнатной температуре, а комплексы серебра 39 - 41 на основе 5,10-дигидрофенарсазинов - при низкой температуре.

В спектрах эмиссии комплексов золота с *о*-метокси- и *n*-метоксифенилзамещенными 5,10дигидрофенарсазинами **28** и **29** в твердом состоянии при 293 К наблюдается два выраженных максимума эмиссии при 510 – 515 и ~550 нм (λ_{ex} = 385 нм) (Рисунок 27, таблица 17).



Рисунок 27. Спектры возбуждения и испускания соединений **28** и **29** при комнатной температуре (*слева*). Спектры возбуждения и эмиссии образца **28** при 77 К (*справа*).

Комплексы	Т, К	λem, HM	τ, мкс	$\Phi_{ m em}$, %
28	293	510; 547	0.29 (32 %), 1.91 (68 %)	<1
29	293	515, 548	0.30 (31 %), 1.90 (69 %)	<1

Таблица 17. Фотофизические параметры комплексов 28 и 29 при комнатной температуре.

Величина Стоксового сдвига и микросекундные времена жизни свидетельствуют о триплетной природе эмиссии. Тот факт, что при снижении температуры до 77 К спектры эмиссии практически не изменяются, свидетельствует о том, что эмиссия обусловлена переходами с переносом заряда между двумя лигандами (ligand to ligand charge transfer (LLCT), что также подтверждается данными квантово-химических расчетов. Отсутствие заметных отличий в спектрах эмиссии комплкесов **28** и **29** свидетельствует об отсутствии заметного влияния положения метоксигруппы в арильном заместителе при атоме мышьяка на люминесцентые свойства, что также наблюдалось и для свободных лигандов. Эмиссия димерных комплексов **28** и **29** заметно смещена в красную область по сравнению с люминесцентными мономерными комплекса на основе 1,2,3,4,5-пентафениларсола [29], 383 нм для комплекса на основе 7-фенилдибензоарсепина [30]).

В спектрах эмиссии комплексов серебра(I) **39** – **41**, зарегистрированных при температуре 77 К, наблюдается одна широкая полоса эмиссии с максимумом эмиссии при ~ 520 нм (Рисунок 28).



Рисунок 28. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса **39** (λ_{ex} = 370 нм), **40** (λ_{ex} = 375 нм) и **41** (λ_{ex} = 380 нм) при 77 К.

Причем, согласно эксперименту в диапазоне температур от 77 К до 235 К, проведенному для образцов **39** и **41**, эмиссия комплексов **39** и **41** появляется при температуре 235 К и далее с понижением температуры ее интенсивность увеличивается (рисунок 29).



Рисунок 29. Эмиссии комплексов 39 и 41 в диапазоне температур от 77 К до 235 К.

Практически одинаковые спектры эмиссии катионных комплексов **39** и **41**, содержащих одинаковые по структуре катионы и разные анионы позволяют сделать вывод, что анион не оказывает заметного влияния на положение полосы эмиссии данных комплексов. Как и в случае комплексов золота, для комплексов серебра эмиссионные свойства, вероятнее всего, обусловлены внутрилигандными переходами.

В отличие от комплексов на основе арилзамещенных феноксарсинов, биядерные комплексы серебра 42 и 43 на основе пиридилсодержащих феноксарсинов при комнатной температуре в твердом состоянии демонстрируют широкую полосу эмиссии с максимумами эмиссии при 565 и 520 нм ($\tau = 0.735$ мкс (42), 0.740 мкс (43)), соответственно (Рисунок 30).

129



Рисунок 30. Спектры возбуждения и эмиссии комплекса **42** (λ_{ex} = 370 нм), **43** (λ_{ex} = 380 нм) при комнатной температуре.

Введение электродонорного метильного заместителя в молекулу пиридильного фрагмента (комплекс **43**) приводит к гипсохромному сдвигу полосы эмиссии, что согласуется с данными, приведенными в литературном обзоре [51].

Фотофизические свойства комплексов меди(I). Визуальная оценка люминесцентных свойств биядерных комплексов меди **45** – **56** при комнатной температуре показала, что в отличие от комплексов на основе феноксарсиновых лигандов **45** – **54**, комплексы на основе 5,10дигидрофенарсазинов **55** и **56** обладают слабой эмиссией в зеленой области спектра (рисунок 31).



Рисунок 31. Спектр возбуждения и эмиссии комплексов 55 и 56 при комнатной температуре.

Как видно из спектров эмиссии (рисунок 31), комплексы 55 и 56 демонстрируют практически одинаковые спектральные картины: высокоэнергетическая полоса регистрируется

130

при 420 нм, а низкоэнергетическая структурированная полоса при 530 нм, что в целом напоминает спектры свободных лигандов 14 и 15 с небольшим смещением полос на 10-15 нм в синюю область. Вероятнее всего, эмиссия этих комплексов вызвана внутрилигандными переходами.

Мы ожидали, что введение хромофорных со-лигандов, в частности молекул пиридина, в состав комплекса, приведет к появлению выраженных люминесцентных свойств даже при комнатной температуре. Действительно, гетеролигандные комплексы меди(I) **58** – **60**, **62** – **65** состава $Cu_2I_2L_2Py_2$ обладают люминесценцией в диапазоне максимумов эмиссии 520 - 578 нм с квантовыми выходами до 13% (Рисунок 32 и 33), причем для комплексов на основе феноксарсинов наблюдается одна полоса в области ~575 нм (рисунок 32), а в случае 5,10-дигидрофенарсазинов – две полосы эмиссии в области ~420 и ~550 нм (рисунок 33). Фотофизические параметры комплексов **58** – **60**, **62** – **65** представлены в таблице 18.



Рисунок 32. Спектры возбуждения (λ_{ex} = 370 нм) и эмиссии комплексов **58** – **60** на основе феноксарсиновых лигандов.



Рисунок 33. Спектры возбуждения (λ_{ex} = 370 нм) и эмиссии комплексов **62** – **65** на основе 5,10-дигидрофенарсазиновых лигандов.

Комплексы	P	2 114	ማ		τ (вклад в %),				
	K	Λ_{em} , HM	$\Psi_{\rm em}, 70$	[нс]	[мкс]				
Комплексы на основе 10-(арил)феноксарсинов									
58	4-C1	578	3	_	0.19 (20 %);				
		570	5		1.06 (80 %)				
59	4-NMea	570	2	_	0.21 (19 %);				
	+ 1 \\\\C 2	570	2	-	1.28 (81 %)				
(0)	4 OEt	570	13		0.21 (22 %);				
00	4-011	515	15	-	1.22 (78 %)				
	Комплексы на основе 5,10-дигидрофенарсазинов								
()	н	421 555	2 0.391 (96 %); 3.965 (4%)	0.31 (24 %);					
02	11	-21,555		3.965 (4%)	2.47 (76 %)				
63	4 OMe	415 520	<1	0.398 (97 %);	0.19 (22 %);				
05	4-01/10	415, 520		3.773 (3 %)	1.12 (78 %)				
64	2 OMe	118 561	1	0.371 (97 %);	0.25 (19 %);				
04	2-01/10	410, 504	-	3.754 (3 %)	1.17 (81 %)				
65	4-Br	125 578	<1	0.414 (95 %);	0.52 (17 %);				
05		723, 370		4.009 (4 %)	5.11 (83 %)				

Таблица 18. Фотофизические характеристики порошков соединений 58 – 60, 62 – 65.

Согласно квантово-химическим расчетам для комплексов на основе феноксарсиновых лигандов, низкоэнергетическая полоса эмиссии соответствует переходу (X,M)РуСТ-типа⁴. Следует отметить, что низкоэнергетическая полоса излучения комплексов **58** - **60**, **62** - **65** смещена в красную область по сравнению с аналогичным комплексов состава $Cu_2I_2Py_2(L)_2$ на основе трифениларсинового лиганда ($\lambda_{max} = 519$ нм) [62] и трифенилфосфинового лиганда ($\lambda_{max} = 495$ нм) [66]. Высокоэнергетическая полоса эмиссии в комплексах **62** - **65** обусловлена внутрилигандными π - π * переходами.

Другим типом комплексов меди(I), которые согласно литературному обзору, обладают выраженной люминесценцией и наиболее разнообразными фотофизическими свойствами, являются кластерные соединения с кубановым ядром. Тетраядерные кластерные комплексы меди с Cu₄I₄ ядром на основе циклических арсиновых лигандов **66** – **70**, **73** и **74** действительно продемонстрировали визуальную интенсивную люминесценцию в твердом состоянии в зеленой области спектра при возбуждении УФ-светом с $\lambda = 365$ нм.

⁴ Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н., проф. Зуевой Екатериной Михайловной

Первоначально для образцов комплексов меди(I) **66 – 68** были зарегистрированы УФспектры в растворе ацетонитрила при комнатной температуре и сопоставлены со спектрами свободных лигандов **1**, **3** и **5** (рисунки 34-36).



Рисунок 34. Экспериментальный УФ - спектр поглощения 10-(4фторфенил)феноксарсина (с = $5.9 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹) и соответствующего комплекса 66 (с = $7.1 \cdot 10^{-6}$ моль · л⁻¹) в растворе ацетонитрила.



Рисунок 35. Экспериментальный УФ - спектр поглощения 10-(4этоксифенил)феноксарсина (с = $1.37 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹) и соответствующего комплекса 67 (с = 4.06 · 10^{-6} моль · л⁻¹) в растворе ацетонитрила.



Рисунок 36. Экспериментальный УФ - спектр поглощения 10-фенилфеноксарсина (c = 1.56 $\cdot 10^{-5}$ моль $\cdot \pi^{-1}$) и соответствующего комплекса **68** (c = 4.9 $\cdot 10^{-6}$ моль $\cdot \pi^{-1}$) в растворе ацетонитрила.

Как видно из приведенных рисунков, в УФ-спектрах комплексов **66** – **68** и соответствующих лигандов наблюдается полоса поглощения примерно при 285 нм, которая относится внутрилигандным π - π * переходам. В спектрах комплексов, в отличие от свободных лигандов, появляется дополнительное плечо при 240 нм, которое можно отнести к переносу заряда от ядра к лиганду, что свидетельствует об образовании координационной связи между лигандом и атомом меди. На примере комплекса **66**, увеличение концентрации комплексов до 0.7 10^{-3} моль π^{-1} позволяет отчетливо обнаружить видимую полосу поглощения при 365 нм (Рисунок 37).



Рисунок 37. Экспериментальный УФ-спектр поглощения раствора 66 в ацетонитриле (с = $0.57 \cdot 10^{-3}$). На вставке показан УФ-спектр в диапазоне 300–500 нм, зарегистрированный для концентрации с = $0.7 \cdot 10^{-3}$ моль · π^{-1} .

Отсутствие этой полосы у свободных лигандов позволяет предположить, что она может быть отнесена к возбуждениям с участием кубанового ядра (СС-переходы и / или перенос заряда от ядра к лиганду).

Для соединений **66** – **74** с кубановым ядром на основе цикличесиких арсиновых лигандов были записаны спектры возбуждения и эмиссии при комнатной температуре (рисунки 38 и 39, таблица 19).



Рисунок 38. Спектры возбуждения и испускания порошков комплексов **66 – 72** на основе 10-(арил)фенокарсинов при комнатной температуре.



Рисунок 39. Спектры возбуждения и испускания порошков комплексов **73** и **74** на основе 5,10-дигидрофеннарсазинов при комнатной температуре.

К- сы	R	λ _{ex} ,HM	λ_{em}, HM	Стоксов сдвиг, нм	$\Phi_{ m em},\%$	τ, мкс (вклад в %)			
	$Cu_4I_4L_4$ (L = 10-(R)-феноксарсин)								
66	$4-C_6H_4F$	333	528	195	15	3.266			
67	4-C ₆ H ₄ OEt	338	534	196	11	2.672			
68	Ph	339	528	189	25	2.975			
69	3-C ₆ H ₄ F	334	514	180	2	1.720			
70	2-C ₆ H ₄ OMe	342	520	178	3	1.423			
	$Cu_4I_4L_3(AN) (L = 10-(R)-феноксарсин)$								
71	4-C ₆ H ₄ Me	385	585	200	9	0.37 (11 %); 3.25 (89 %)			
72	4-C ₆ H ₄ Br	385	540	155	2	0.34 (21 %); 2.48 (79 %)			
	С	u4I4L4 (L	=5-метил-10-(F	R)-5,10-диги	идрофенарс	азин)			
73	4-C4H4Cl	350	405 (0.07),	200	4	0.045			
75	1 0011401	550	550 (1.00)	200	·	3.158			
73*	4-C6H₄Cl	350	410 (0.44)	200	не опр.	не опр.			
	0		535 (0.95)	_ • •	F -				
74	4-C ₆ H ₄ Br	350	405 (0.09)	200	2	0.049			
		550 (0.99)		2.067					
74*	4-C ₆ H ₄ Br	350	418 (0.46)	210	не опр.	не опр.			
			560 (1.00)			*			

Таблица 19. Фотофизические параметры комплексов 66 – 72.

Относительная интенсивность НЕ и LE полос представлены в скобках * данные, полученные при 77 К

Согласно данным таблицы 19, кубановые комплексы меди(I) **66** - **74** обладают фосфоресценцией с микросекундными временами жизни и квантовыми выходами до 25 %. Стоксовы сдвиги максимумов излучения соединений **66** - **74** (ок. 180 нм) и времена жизни возбужденных состояний в микросекундной области указывают на триплетное происхождение наблюдаемого излучения. Обращает на себя внимание то, что замена одного координирующего лиганда на ацетонитрил в комплексах феноксарсинов или замена второго гетероатома с кислорода на азот в трициклическом фрагменте приводит к смещению максимума эмиссии в оранжевую область (комплексы **71 - 74**).

Из рисунка 38 видно, что комплексы 66 – 72 на основе феноксарсинов демонстрируют схожие спектры эмиссии с одной интенсивной полосой, тогда как для комплексов 73 и 74 на

основе 5,10-дигидрофенарсазинов наряду с низкоэнергетической полосой наблюдается менее интенсивная высокоэнергетическая полоса при 405 нм (рисунок 39) с более коротким временем жизни [133].

Дополнительные низкотемпературные твердотельные эксперименты, записанные при 140 К для комплексов **66** – **70** не показали появления НЕ излучения в комплексах **66** – **70** [103], а лишь продемонстрировали небольшое красное смещение максимума LE излучения ($\Delta \lambda_{em} = 6-21$ нм), что характерно для многих кубанов, и связано с низкотемпературным сжатием Cu₄I₄ ядра [134].

Спектры эмиссии комплексов **73** и **74**, записанные при 77 К (рисунок 40), и эксперименты в диапазоне температур от 77 К до 297 К для комплекса **73** (рисунок 41) показывают, что при охлаждении происходит обратимое перераспределение интенсивности между полосами излучения, что визуализируется изменением цвета эмиссии с желтовато-зеленого до желтого.



Рисунок 40. Спектры возбуждения и испускания порошков соединений 73 и 74 при 77 К.



Рисунок 41. Спектр твердофазной эмиссии комплекса **73** в диапазоне температур от 77 до 297 К.

Снижение температуры привело к увеличению интенсивности обеих полос, но относительная интенсивность полосы НЕ по отношению к полосе LE значительно увеличилась.

Согласно квантово-химическим расчетам, полоса, наблюдаемая в низкоэнергетической области (514-585 нм), характерная как для комплексов с феноксарсинами, так и для комплексов с 5,10-дигидрофенарсазинами, соответствует кластерцентрированному (³CC) переносу заряда и, по сути, не должна зависеть от лиганда.⁵ Однако природа координированного лиганда влияет на общую геометрию ядра и, следовательно, является одним из способов настройки фотолюминесцентных свойств. Высокоэнергетическое излучение в комплексах 73 и 74 на основе 5,10-дигидрофенарсазинов было отнесено к внутрилигандному (³IL) триплетному состоянию. Детали расчета опубликованы в литературе [135]. Отсутствие НЕ излучения в комплексах 66 -70 объясняется повышенной структурной жесткостью, придаваемой лиганду гетероциклом. Структурная реорганизация, связанная с переходом в состояние ³IL, включает только одно крыло гетероциклической части одного лиганда. Оптимизация структур показала, что характер структурных искажений и стерическая деформация, вызванная геометрическим изменением ³IL, зависят от природы гетероатома. В случае феноксарсиновых лигандов геометрическое изменение ³IL влияет на центральный гетероцикл и, следовательно, создает существенное стерическое напряжение в гетероцикле, которое гасит ³IL излучение, что было показано и для свободного лиганда и объясняло отсутствие эмиссии у феноксарсинов по сравнению с 5,10дигидрофенарсазинами. Дополнительная стерическая деформация налагается кристаллической решеткой из-за наличия межмолекулярных π-π взаимодействий между плоскими фрагментами феноксарсинового лиганда. Таким образом, использование 5,10-дигидрофенарсазинов вместо феноксарсиновых лигандов приводит к изменению природы эмиссии комплексов меди(I). Так, для комплексов на основе 5,10-дигидрофенарсазинов наблюдается температурно-зависимая двухполосная эмиссия в отличие от однополосного излучения, проявляемого для аналогичных комплексов на основе феноксарсиновых лигандов [135].

Введение пиридильной группы в молекулу феноксарсинового лиганда привело к формированию таких структур комплексов, в которых реализовались координация хромофорного фрагмента с ионом металла, способствующие реализации люминесценции в комплексах, и/или кластерная компонента за счет близкого расположения двух координирующих донорных центров. Оказалось, что тетраядерные комплексы меди(I) на основе пиридилсодержащих арсиновых лигандов **75** – **78** обладают эмиссией в широком диапазоне максимумов эмиссии от желтого до зеленого при комнатной температуре.

Спектры эмиссии при комнатной температуре для комплексов **75** – **78** в твердом состоянии представлены на рисунке 42, а их фотофизические характеристики представлены в таблице 20.

⁵ Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н., проф. Зуевой Екатериной Михайловной



Рисунок 42. Спектр возбуждения и эмиссии комплексов 75 – 78 в твердом состоянии при комнатной температуре.

Комплексы	R	λ_{em} , HM	$\Phi_{\rm em}, \%$	τ, мкс
75	Н	411, 495	1	0.40
76	6-Me	597	23	4.63
77	4-Me	517	не опр.	0.485 (33%)* 4.015 (67 %)*
78	6-OMe	411, 554	1	1.57

Таблица 20. Фотофизические параметры комплексов 75 – 78 при комнатной температуре.

* т (вклад в %)

Комплексы 75 и 78 где Cu4I4 ядро поддерживается четырьмя лигандами, обладают двухполосной эмиссией: высокоэнергетическая полоса появляется в области 411 нм для обоих комплексов. что. по-видимому, связано с внутрилигандным переносом заряда, а низкоэнергетическая полоса расположена при 495 нм и 554 нм для комплексов 75 и 78, соответственно, что связано со структурой ядра. Так, лестничная структура комплекса 75 с тремя связями Cu-Cu дает эмиссию в более синей области по сравнению с кубановым кластером, имеющим шесть Cu-Cu связей, что согласуется с общими представлениями о смещении полос эмиссии в красную область с увеличением количества М-М-взаимодействий. Спектры комплексов 76 и 77 состава Cu₄I₄L₂ с метилзамещенным пиридильным фрагментом у атома мышьяка феноксарсинового фрагмента демонстрируют однополосную эмиссию при 597 нм и 517 нм, соответственно. Полоса излучения комплекса 76 с As, N – мостиковой координацией лиганда смещена в красную область по сравнению с подобным комплексом на основе трифенилфосфина $(\lambda_{em} = 568 \text{ нм})$ [74] и 4-(дифенилфосфино)бензойной кислоты (λ_{2M} 550 нм) [105], что согласно литературным данным, объясняется эффектом «тяжелого» атома.

Было обнаружено, что цвет излучения комплексов **76** и **77** резко меняется при охлаждении образца до 77 К, что свидетельствует о термохромном эффекте. Инструментально было показано, что спектрах эмиссии комплекса **76**, записанных при комнатной температуре, доминирует низкоэнергетическая полоса при 597 нм, тогда как постепенное снижение температуры до 77 К приводит к ее полному исчезновению и появлению новой высокоэнергетической полосы при 455 нм (Рисунок 43), что сопровождается изменением цвета эмиссии с желтого до голубого.



Рисунок 43. Спектр твердофазной эмиссии комплекса **76** в диапазоне температур от 77 К до 298 К.

Вероятно, при понижении температуры природа эмиссии обусловлена (M+X)LCT переходами, а при комнатной – кластер-центрованными переходами.

Несколько другой эффект наблюдается для образца комплекса **77** с необычной октаэдрической структурой (Рисунок 44).



Рисунок 44. Спектр твердофазной эмиссии комплекса **77** в диапазоне температур от 77 К до 298 К.

При снижении температуры с 293 К до 225 К происходит резкое снижение интенсивности полосы эмиссии с небольшим смещением в синюю область, тогда как при дальнейшем понижении температуры до 77 К интенсивность полосы эмиссии снова значительно увеличивается, а ее максимум смещается на 23 нм в синюю область. Наблюдаемые термохромные эффекты представляют большой интерес для более детального изучения и могут стать основой конструирования новых материалов с практически полезными свойствами.

Таким образом, люминесценция комплексов d¹⁰ ионов металлов подгруппы меди с бензоконденсированными циклическими арсинами в большой степени определяются фотофизическими свойствами лигандов, чьи свойства, в свою очередь, отличаются в зависимости от природы второго гетероатома в центральном гетероциклическом фрагменте. Так, димерные комплексы золота(I) $L_2Au_2Cl_2$ (L везде циклический арсиновый лиганд), моноядерные комплексы серебра(I) $[L_4Ag]A$ (A = BF₄, NO₃) и биядерные гомолептические комплексы меди $L_4Cu_2I_2$ на основе 5,10-дигидрофенарсазинов демонстрируют двухполосную триплетную эмиссию при 510 - 580 нм, однополосную температурно-чувствительную эмиссию при ок. 520 нм, и двухполосную эмиссию при 420-530 нм соответственно, тогда как их аналоги на основе феноксарсинов не обладают визуальной люминесценцией, ЧТО свидетельствует 0 внутрилигадном характере люминесценции этих комплексов. Хромофорные со-лиганды или внутрилигандные хромофорные заместители, координирующие ион меди(I), а также кластерная структура комплекса также являются структурными факторами, влияющими на люминесцентные свойства. Биядерные комплексы серебра $L_2Ag_2(BF_4)_2$ на основе Asпиридилзамещенных феноксарсинов, координирующих ионы серебра ДВУМЯ близко расположенными донорными атомами мышьяка и азота, демонстрируют люминесценцию при 520-570 нм. Гетеролептические биядерные комплексы меди Cu₂I₂Py₂L₂, в которых ионы меди координированы атомами мышьяка циклических арсиновых лигандов и атомами азота пиридина, и кубановые тетраядерные комплексы меди $Cu_4I_4L_4$ и $Cu_4I_4L_3L'$ (L' = ацетонитрил) на основе циклических арсиновых лигандов демонстрируют фосфоресценцию с квантовыми выходами до 25 %, причем более высокие квантовые выходы люминесценции определены для комплексов на основе феноксарсинов, обладающих большей структурной жесткостью. Для вышеуказанных комплексов на основе обоих типов арсиновых лигандов характерна полоса эмиссии при 514 – 579 HM, относящаяся к $^{3}(X,M)PyCT$ переходам В случае комплексов $Cu_2I_2Pv_2L_2$ и кластерцентрированным переходам ${}^{3}CC$ для комплексов Cu₄I₄L₄ или Cu₄I₄L₃L'. В кубановых комплексах Cu₄I₄L₄ на основе 5,10-дигидрофенарсазинов и Аѕ-пиридилзамещенных фенокарсинов наблюдается вторая высокоэнергетическая полоса эмиссии при 405 – 425 нм, которая относится к внутрилигандному переносу заряда, и снижение температуры

сопровождается перераспределением интенсивности двух полос, что приводит к изменению цвета эмисии. Тетраядерные лестничные комплексы на основе пиридилсодержащих арсиновых лигандов демонстрируют интенсивную двухполосную эмиссию, цвет которой зависит от количества координированных арсиновых лигандов – сине-зеленый в случае состава Cu₄I₄L₂, желтый – в случае состава Cu₄I₄L₂, причем во втором случае появление высокоэнергетической второй полосы наблюдается только при снижении температуры до 125 K, и полное ее преобладание при 77 K. Тетраядерный комплекс с октаэдрическим Cu₄I₄ ядром уникальной структуры эмиссирует при 517 нм, и проявляет необычные термохромные свойства, проявляющиеся не только в усилении интенсивности при снижении температуры, но и смещением полосы эмиссии в синюю область. Обнаруженные термохромные свойства комплексов меди и серебра в дальнейшем могут стать основой для конструирования новых люминесцентных материалов и сенсоров.

3. Экспериментальная часть

Основные процедуры. В качестве растворителей использовали: дихлорметан, этанол, ацетонитрил и диэтиловый эфир. Растворители были очищены, высушены, дегазированы и перегнаны перед использованием.

Физико-химические методы исследования.

Спектры ЯМР записаны на приборах Bruker Avance-400 (¹H, 400 МГц), Bruker Avance-500 (¹H, 500 МГц) и Bruker Avance-600 (¹H, 600 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к SiMe₄ (¹H, внутренний стандарт), константы связи (*J*) представлены в Гц.

Масс-спектры ионизации электрораспылением (ESI) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) с ионной ловушкой. Измерение проводилось в режиме регистрации положительных (и/или отрицательных) ионов в диапазоне *m/z* от 70 до 3000. Напряжение на капилляре распылителя составляло –3500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 250 °C и расходом 10 л-мин⁻¹. В качестве элюента использовали раствор состава метанол/вода (70:30, об.) со скоростью потока 0,2 мл/мин (хроматограф Agilent 1260, США). Анализируемый образец растворяли в метаноле до концентрации 10⁻⁶ г/л. Ввод образца в поток производился через инжектор Rheodyne 7725 (Rheodyne, США). Объем вкалываемой пробы 20 мкл. Для управления масс-спектрометром и сбора данных использовалось программное обеспечение TrapControl 7.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Данные обрабатывались с помощью программы DataAnalysis 4.0 SP4 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

Масс-спектры МАЛДИ были получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия), оснащенном лазером Nd:YAG (λ=355 нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов. Масс-спектр был получен с ускоряющим напряжением 25 кВ и временем задержки экстракции ионов 30 нс. Итоговый масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером кристалла (50 лазерных импульсов). Использовалась металлическая мишень МТР AnchorChipTM. На мишень последовательно наносили и упаривали 0,5 мкл 1% раствора матрицы в ацетонитриле и 0,5 мкл 0,1% раствора образца в метаноле. Данные были получены с помощью программы FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и обработаны с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

Элементный анализ осуществлялся на CHNS анализаторе EuroEA3028-HT-OM производства «Eurovector SpA» (Италия). Образцы взвешивались на микровесах Sartorius CP2P

(Germany) в оловянных капсулах. Для проведения количественных измерений, оценки полученных данных использовалось программное обеспечение Callidus 4.1.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на диффрактометре Bruker Smart Apex II CCD при 296(2) К и при 150(2) К, используя Мо-К излучение (0.71073 Å) и ω-скан вращение.

Порошковые дифрактограммы получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано Cu Kα1 излучение (1 1.54063 Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 40 mA. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Образец наносился на кремниевую пластину с использованием этилового спирта. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 22 -70°, с шагом 0.016°, время набора спектра в точке 1.0 сек и вращением плоскости образца 15 об/мин.

Фотофизические исследования. УФ спектры регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометре Lambda 35 производства «PerkinElmer» (США), при скорости сканирования образца 480 нм/мин с щелью 1 нм. Регистрация спектров растворов образцов в ацетонтирле с концентрацией 10⁻⁵ моль/л проводилась в кварцевых кюветах толщиной 10 мм.

Спектры возбуждения и испускания для твердотельных образцов были зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофлюориметре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon) в Центре оптических и лазерных методов исследования вещества в ресурсном парке Санкт-Петербургского государственного университета. Твердотельные образцы были помещены на стеклянные кварцевые пластины. Свето-эмиссионные диоды (с максимумом испускания при 265 нм, 340 нм и 390 нм) были использованы в импульсном режиме для накачки люминесценции при измерении времени жизни (ширина импульса 0.9 нм, частота импульсов от 100 Гц до 10 кГц). Для измерения квантового выхода люминесценции была применена скан-интегрирующая сфера.

Исследования некоторых образцов (28, 39 – 43, 55, 56, 76 и 77) были проведены с использованием спектрофлуориметра HORIBA Fluorolog QM-75-22-С четвёртого поколения, с двумя каналами регистрации люминесценции в ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН. Каждый канал регистрации и канал возбуждения оснащены двойными монохроматорами с фокусным расстоянием 380 мм. В одном канале регистрации люминесценции остановлена пара решёток 1200 шт/мм с блеском 500 нм и ФЭУ Нататаtsu R13456-11 с термоэлектрическим охлаждением до -70 °C. В другом канале установлена пара решёток 600 шт/мм и блеском 1200 нм и ФЭУ Нататаtsu H10330-75 с термоэлектрическим охлаждением до -70 °C. В канале возбуждения установлен двойной монохроматор с турелями, укомплектованными набором решёток 600, 1200 и 1800 шт/мм. В качестве источника возбуждения используется ксеноновая лампа 75Вт. В камеру
образцов устанавливался криостат с холодным пальцем для оптических исследований Janis ST-100, с теромоконтроллером LakeShore 325. Точность установки температуры была лучше 0.1 К. Охлаждение осуществлялось с помощью жидкого азота.

Синтез циклических арсиновых лигандов.

Общая методика синтеза 10-(арил)феноксарсинов. К раствору магнийорганических (PhMgBr, 4-CH₃C₆H₄MgBr, 4-ClC₆H₄MgBr, 4-FC₆H₄MgBr, 4-AcC₆H₄MgBr, 3-NMe₂C₆H₄MgBr, 4-OEtC₆H₄MgBr, $4-OMeC_6H_4MgBr$, 4-BrC₆H₄MgBr, $3-FC_6H_4MgBr$, $2-OMeC_6H_4MgBr$) И литийорганических соединений (4-бифениллитий) в диэтиловом эфире в токе сухого аргона при перемешивании и охлаждении льдом прибавляют по каплям 15% бензольного раствора 10хлорфеноксарсина. Затем реакционную смесь нагревают, охлаждают и гидролизуют медленным прибавлением воды из расчета 100 мл воды раствора на 1 моль алкилмагнийгалогенида. Углеводородный слой отделяют, сушат безводным сернокислым натрием, растворитель отгоняют с помощью перегонки, остаток фильтруют и промывают этанолом. Аналитически чистый образец получают путем перекристаллизации из этанола. В случае 10-(3фторфенил)феноксарсина, 10-(3-аназил)феноксарсина вместо перекристаллизации сырой продукт дважды фракционировался под вакуумом, а в случае 10-(4-бифенил)феноксарсина остаток дважды перекристаллиовывали из пропанола [109-111].

Монокристаллы соединений 2-5 и 10-12, пригодных для РСА, были получены медленной кристаллизацией из этанола.

Схема нумерации протонов, использованная в ЯМР ¹Н спектрах, представлена ниже для феноксарсиновых лигандов с заместителем в *орто*, *мета*, *пара* -положениях и для бифенилфеноксарсиновго лиганда.



10-(4-этоксифенил)феноксарсин (1). Выход: 78 %. $T_{пл}$ =74 - 75 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 364 (45, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄OEt]⁺), 168 (29, [M-C₆H₄OEt-As]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): $\delta_{\rm H}$ 1.33 (т, 3H, ³*J* = 7.01 Гц, -OCH₂<u>CH₃</u>), 3.92 (кв, 3H, ³*J* = 7.01 Гц, -O<u>CH₂</u>CH₃), 6.72 (д, 2H, ³*J* = 8.5 Гц, H_B), 7.08 (дд, 2H, ³*J*₂₁ = 7.4, ³*J*₂₃ = 7.3 Гц, H₂), 7.18 (д, 2H, ³*J* = 8.5 Гц, H_A), 7.23 (д, 2H, ³*J*₄₃ = 8.1 Гц, H₄), 7.33 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ = 8.1, ⁴*J*₃₁ = 1.4 Гц, H₃), 7.45 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.4 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₂₀H₁₇AsO₂: C, 65.94; H, 4.70; As, 20.57 %. Найдено: C, 65.98; H, 4.75; As, 20.59 %.

10-(4-бромофенил)феноксарсин (2). Выход: 65 %. $T_{пл}$ =106 - 108 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 398 (18, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄Br]⁺), 168 (12, [M-C₆H₄Br-As]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): $\delta_{\rm H}$ 7.07 (д, 2H, ³J = 8.3 Гц, H_A), 7.13 (ддд, 2H, ³J₂₁ = 7.4, ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.30 (д, 2H, ³J = 8.3 Гц, H_B), 7.23 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.2, ⁴J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.38 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.51 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₂AsBrO: C, 54.17; H, 3.03; As, 18.77; Br, 20.02 %. Найдено: C, 54.23; H, 3.09; As, 18.71; Br, 20.08 %.

10-(4-фторфенил)феноксарсин (3). Выход: 68 %. $T_{пл}=75 - 76$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 338 (55, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄F]⁺), 168 (23, [M-C₆H₄F-As]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): $\delta_{\rm H}$ 6.93 (дд, 2H, ³J = 8.7, ³J_{HF} = 8.8 Гц, H_A), 7.16 (дд, 2H, ³J₂₁ = 7.2, ³J₂₃ = 7.4 Гц, H₂), 7.20 (дд, 2H, ³J = 8.7, ³J_{HF} = 6.3 Гц, H_B), 7.24 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.1 Гц, H₄), 7.42 (дд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.1 Гц, H₃), 7.57 (д, 2H, ³J₁₂ = 7.2 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₂AsFO: C, 63.92; H, 3.58; As, 22.15%. Найдено: C, 63.96; H, 3.64; As, 22.22 %.

10-(4-толил)феноксарсин (**4**). Выход: 66 %. $T_{пл}$ =75 - 76 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 334 (65, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄CH₃]⁺), 168 (30, [M-C₆H₄CH₃-As]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 500 МГц): $\delta_{\rm H}$ 2.22 (c, 3H, CH₃), 7.03 (д, 2H, ³*J* = 7.9 Гц, H_A), 7.09 (д, 2H, ³*J* = 7.9 Гц, H_B), 7.16 (ддд, 2H, ³*J*₂₁ \approx ³*J*₂₃ = 7.3, ⁴*J*₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.2, ⁴*J*₄₂ = 1.1 Гц, H₄), 7.42 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ = 8.2, ⁴*J*₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.57 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.3 Гц, ⁴*J*₁₃ = 1.7 Гц, H₁). ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ 2.24 (c, 3H, CH₃), 7.01 (д, 2H, ³*J* = 7.8 Гц, H_A), 7.10 (дд, 2H, ³*J*₂₁ \approx ³*J*₂₃ = 7.3 Гц, H₂), 7.15 (д, 2H, ³*J* = 7.8 Гц, H_B), 7.22 (д, 2H, ³*J*₄₃ = 8.3 Гц, H₄), 7.35 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ = 8.3, ⁴*J*₃₁ = 1.4 Гц, H₃), 7.49 (ш.д., 2H, ³*J*₁₂ = 7.3 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₉H₁₅AsO: C, 68.27; H, 4.52; As, 22.42 %. Найдено: C, 68.22; H, 4.59; As, 22.36 %.

10-фенилфеноксарсин (5). Выход: 82 %. T_{IIII} =104-106 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 320 (55, [M]⁺), 243 (100, [M-Ph]⁺), 168 (32, [M-Ph-As]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ_{H} 7.18 (ддд, 2H, ³J₂₁ = 7.4, ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.2 Гц, H₂), 7.20-7.22 (м, 5H, Ph), 7.25 (дд, 2H, ³J₄₃= 8.2, ⁴J₄₂=1.2 Гц, H₄), 7.43 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.62 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₃AsO: C, 67.51; H, 4.09; As, 23.40 %. Найдено: C, 67.54; H, 4.15; As, 23.35 %.

10-(4-метоксифенил)феноксарсин (6). Выход: 63 %. T_{III} =78 - 79 °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 350 (63, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄OMe]⁺), 168 (21, [M-C₆H₄OMe-As]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ_{H} 3.70 (с, 3H, -OCH₃), 6.74 (д, 2H, ³*J* = 8.7 Гц, H_B), 7.08 (ддд, 2H, ³*J*₂₁ \approx ³*J*₂₃ = 7.3, ⁴*J*₂₄ = 0.9 Гц, H₂), 7.19 (д, 2H, ³*J* = 8.7 Гц, H_A), 7.24 (д, 2H, ³*J*₄₃ = 8.3 Гц, H₄), 7.32 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ =

8.3, ${}^{4}J_{31} = 1.4$ Гц, H₃), 7.45 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.3$, ${}^{4}J_{13} = 1.4$ Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₉H₁₅AsO₂: C, 65.16; H, 4.32; As, 21.39 %. Найдено: C, 65.11; H, 4.38; As, 21.44 %.

10-(**4**-хлорфенил)феноксарсин (7). Выход: 63 %. $T_{пл}$ =103 - 104 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 354 (26, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄Cl]⁺), 168 (28, [M-C₆H₄Cl-As]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ_{H} 7.13 (д, 2H, ³J = 8.3 Гц, H_A), 7.18 (дд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.4 Гц, H₂), 7.18 (д, 2H, ³J = 8.3 Гц, H_B), 7.24 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.1 Гц, H₄), 7.43 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.1, ⁴J₃₁ = 1.5 Гц, H₃), 7.6 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.5 Гц, H₁). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ_{H} 7.14 (ддд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3 Гц, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂, частично перекрыт сигналом фенильных протонов), 7.17 (с, 4H, Ar), 7.26 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.2, ⁴J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.37 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.1 Гц, ⁴J₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.5 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₂AsClO: C, 60.96; H, 3.41; A, 21.12; Cl, 10.00 %. Найдено: C, 61.02; H, 3.36; As, 21.17; Cl, 10.04 %.

10-(4-диметиламинофенил)феноксарсин (8). Выход: 77 %. Т_{пл}=104 - 105 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{геl}, %), ион): 363 (96, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄NMe₂]⁺), 168 (30, [M-C₆H₄NMe₂-As]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): $\delta_{\rm H}$ 2.87 (с, 6H, CH₃), 6.58 (д, 2H, ³J = 8.6 Гц, H_B), 7.06 (дд, 2H, ³J₂₁ \approx ³J₂₃ = 7.3 Гц, H₂), 7.18 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.2 Гц, H₄), 7.20 (д, 2H, ³J = 8.6 Гц, H_A), 7.31 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.4 Гц, H₃), 7.42 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.3, ⁴J₁₃ = 1.4 Гц, H₁). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГЦ): δ 2.84 (с, 6H,-N(CH₃)₂), 6.59 (д, 2H, ³J = 8.9 Гц, H_B), 7.07 (д, 2H, ³J = 8.9 Гц, H_A), 7.13 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.2, ³J₄₂ = 1.1 Гц, H₄), 7.39 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.49 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.3, ⁴J₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₂₀H₁₈AsNO: C, 66.12; H, 4.99; N, 3.86; As, 20.62 %. Найдено: C, 66.18; H, 4.94; N, 3.91; As, 20.69 %.

10-(3-диметиламино)феноксарсин (**9**). Выход: 78 %. $T_{пл}$ = 90 - 93°С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 363 (85, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄NMe₂]⁺), 168 (30, [M-C₆H₄NMe₂-As]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц,): $\delta_{\rm H}$ 2.76 (c, 6H, CH₃), 6.45 (д, 1H, ³J₆₇=7.4 Гц, H₆), 6.55-6.60 (м, 2H, H₅+H₈), 7.03 (ддд, 1H, ³J₇₆=7.4, ³J₇₈=7.4, ³J₇₅=1.2 Гц, H₇), 7.17 (ддд, 2H, ³J₂₁=³J₂₃=7.4, ⁴J₂₄=1.2 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³J₄₃=8.3, ³J₄₂=1.2 Гц, H₄), 7.42 (ддд, 2H, ³J₃₂=7.4, ³J₃₄=8.3, ⁴J₃₁=1.7 Гц, H₃), 7.60 (дд, 2H, ³J₁₂=7.4, ⁴J₁₃=1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₂₀H₁₈AsNO: C, 66.11; H, 4.99; As, 20.64; N, 3.85 %. Найдено: C, 66.16; H, 4.92; As, 20.59; N, 3.90 %.

10-(4-ацетилфенил)феноксарсин (**10**). Выход: 65 %. Т_{пл}=107 - 108 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 362 (19, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄C(O)CH₃]⁺), 168 (34, [M-C₆H₄C(O)CH₃-As]⁺). ЯМР ¹Н (CD₃CN, 400 МГц): δ_H 2.45 (c, 3H, CH₃), 7.21 (д, 2H, ³J₂₁ = 7.5, ³J₂₃ = 7.4 Гц, H₂), 7.24 (д, 2H, ³J = 8.1 Гц, H_B), 7.26 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.2 Гц, H₄), 7.45 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.3 Гц, H₃), 7.67

(дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.5$, ${}^{4}J_{13} = 1.3$ Гц, H₁), 7.74 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.1$ Гц, H_A). ЯМР ¹Н (CDCl₃, 500 МГц): $\delta_{\rm H}$ 2.49 (с, 3H, CH₃), 7.16 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.28 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.4$ Гц, H_B), 7.24 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.3$, ${}^{4}J_{42} = 1.0$ Гц, H₄), 7.40 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.4$, ${}^{3}J_{34} = 8.3$, ${}^{4}J_{31} = 1.7$ Гц, H₃), 7.58 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.4$, ${}^{4}J_{13} = 1.7$, ${}^{5}J_{14} = 0.25$ Гц, H₁), 7.73 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.4$ Гц, H_A). Элементный анализ, рассчитано для C₂₀H₁₅AsO₂: C, 66.31; H, 4.17; As, 20.68 %. Найдено: C, 66.37; H, 4.12; As, 20.63 %.

10-(3-фторфенил)феноксарсин (**11**). Выход: 72%. T_{nn} =56 - 58 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 338 (65, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄F]⁺), 168 (27, [M-C₆H₄F-As]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ_{H} 6.86 (дддд, 1H, ³*J*_{H5-F}=8.7, ⁴*J*₅₆=2.6, ⁵*J*₅₇=1.2 Гц, H₅), 6.94 (дддд, 1H, ³*J*_{H6-F}=9.2, ³*J*₆₇=8.3, ⁴*J*₆₅=2.6, ³*J*₆₈=0.9 Гц, H₆), 7.01 (д, 1H, ³*J*₈₇=7.4 Гц, H₈), 7.21 (тд, 2H, ³*J*₂₁=³*J*₂₃=7.4, ⁴*J*₂₄=1.0 Гц, H₂), 7.26-7.22 (м, 1H, сигнал протона H₇ перекрывается с сигналами протонов H₂ и H₈), 7.26 (дд, 2H, ³*J*₄₃=8.3, ⁴*J*₄₂=1.0 Гц, H₄), 7.46 (ддд, 2H, ³*J*₃₄=8.3, ³*J*₃₂=7.4 Гц, ⁴*J*₃₁=1.6 Гц, H₃), 7.64 (дд, 2H, ³*J*₁₂=7.4, ⁴*J*₁₃=1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₂AsFO: C, 63.97; H, 3.61; As, 22.12 %. Найдено: C, 63.92; H, 3.58; As, 22.16 %.

10-(2-метоксифенил)феноксарсин (**12**). Выход: 75 %. $T_{IIII} = 132-136$ °С. MS (ESI, *m/z* (Irel, %), ион): 350 (67, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄OMe]⁺), 168 (26, [M-C₆H₄OMe-As]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ_{H} 3.81 (с, 3H, -OCH₃), 6.45 (дд, 1H, ³J₅₆=7.4, ⁴J₅₇=1.6 Гц, H₅), 6.71 (ддд, 1H, ³J₆₅=³J₆₇=7.4, ³J₆₈=0.9 Гц, H₆), 6.85 (дд, 1H, ³J₈₇=8.2, ⁴J₈₆=0.9 Гц, H₈), 7.17-7.21 (м, 1H, сигнал протона H₇ перекрывается с H₂), 7.19 (дд, 2H, ³J₂₁=³J₂₃=7.4, ⁴J₂₄=1.0 Гц, H₂), 7.22 (тд, 2H, ³J₄₃=8.3, ⁴J₄₂=1.0 Гц, H₄), 7.42 (ддд, 2H, ³J₃₄=8.3, ³J₃₂=7.4, ⁴J₃₁=1.6 Гц, H₃), 7.68 (дд, 2H, ³J₁₂=7.4, ⁴J₁₃=1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₉H₁₅AsO₂: C, 65.16; H, 4.32; As, 21.39 %. Найдено: C, 65.11; H, 4.39; As, 21.45 %.

10-(4-бифенил)феноксарсин (**13**). Выход: 69 %. Т_{пл} = 148 - 150 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 396 (63, [M]⁺), 243 (100, [M-C₆H₄Ph]⁺), 168 (19, [M-C₆H₄OMe-As]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): $\delta_{\rm H}$ 7.20 (ддд, 2H, ³*J*₂₁=8.4, ³*J*₂₃=7.4, ⁴*J*₂₄ =1.0 Гц, H₂), 7.26 (дд, 1H, ³*J*₄₃=8.2, ⁴*J*₄₂=1.0 Гц, H₄), 7.27 (д, 2H, ³*J*=8.4 Гц, H_B), 7.32-7.35 (м, 1H, H₇), 7.38-7.44 (м, 2H, H₆), 7.45 (ддд, 2H, ³*J*₃₄=8.2, ⁴*J*₁₃=1.0 Гц, H₃), 7.47 (д, 2H, ³*J*_{HH}=8.4 Гц, H_A), 7.53-7.55 (м, 2H, H₅), 7.65 (дд, 2H, ³*J*₁₂=8.4, ⁴*J*₁₃=1.0 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₂₄H₁₇AsO: C, 72.74; H, 4.32; As, 18.90 %. Найдено: C, 72.79; H, 4.37; As, 18.95 %.

Общая методика синтеза 10-арил-5,10-дигидрофенарсазинов (14-18).

К раствору магнийорганического соединения (PhMgBr, 4-OMeC₆H₄MgBr, 2-OMeC₆H₄MgBr, 4-BrC₆H₄MgBr) в диэтиловом эфире или тетрагидрофуране в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли по каплям 15% бензольного раствора 10-хлор-5,10дигидрофенарсазина. Затем реакционную смесь кипятили, охлаждали и гидролизовали медленным прибавлением воды из расчета 100 мл воды раствора на 1 моль алкилмагнийгалогенида. Органический слой отделяли, осадок экстрагировали несколько раз эфиром или бензолом. Объединенные растворы сушили безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из этанола [110].

Монокристаллы соединений 14, 15 и 17, пригодные для РСА, были получены медленной кристаллизацией из этанола.

Схема нумерации протонов, использованная в ЯМР ¹Н спектрах, представлена ниже для 5,10-дигидрофенарсазиновых лигандов с заместителем в *орто, мета, пара* - положениях лиганда.



5,10-дигидро-10-фенилфенарсазин (14). Выход: 58 %. Т_{пл}=150-152 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 319 (68, [M]⁺), 242 (100, [M-C₆H₅]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 6.93 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 6.95 (дд, 2H, ³J₄₃= 8.2, ⁴J₄₂=1.1 Гц, H₄), 7.09-7.13 (м, 2H, Ph(*m*)), 7.13-7.18 (м, 3H, Ph (*o*+*n*)), 7.28 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.55(дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 7.58 (ш.с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₄AsN: C, 67.72; H, 4.42; As, 23.47; N, 4.39 %. Найдено: C, 67.64; H, 4.46; As, 23.41; N, 4.32 %.

10-(4-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин (**15**). Выход: 62 %. Т_{пл} = 188 - 189 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 349 (62, [M]⁺), 242 (100, [M-C₆H₄OMe]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.68 (c, 3H, -OCH₃), 6.74 (д, 2H, ³J = 8.7 Гц, H_B), 6.91 (тд, 2H, ³J₂₁ \approx ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 6.95 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.2, ⁴J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.05 (д, 2H, ³J = 8.7 Гц, H_A), 7.26 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.49 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.3, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 7.58 (ш. с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₁₉H₁₆AsNO: C, 65.34; H, 4.62; As, 21.45; N, 4.01; O, 4.58 %. Найдено: C, 65.44; H, 4.65; As, 21.36; N, 4.09 %.

10-(3-метоксифенил)- 5,10-дигидрофенарсазин (**16**). Выход: 57 %. $T_{\pi\pi}$ = 116 - 117 °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 349 (72, [M]⁺), 242 (100, [M-C₆H₄OMe]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.62 (c, 3H, -OCH₃), 6.58 (дд, 1H, ⁵*J* = 2.5, ⁵*J* = 1.2 Гц, H₅), 6.75-6.65 (м, 2H, H₆+H₈), 6.93 (тд, 2H, ³*J*₂₁ \approx ³*J*₂₃ = 7.3, ⁴*J*₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 6.95 (д, 2H, ³*J*₄₃ = 8.3 Гц, H₄), 7.14-7.05 (м, 1H, H₇), 7.28 (ддд, 2H,

 ${}^{3}J_{32} = 7.3$, ${}^{3}J_{34} = 8.3$, ${}^{4}J_{31} = 1.6$ Гц, Н₃), 7.55 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.3$, ${}^{4}J_{13} = 1.6$ Гц, H₁), 7.63 (ш.с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₁₉H₁₆AsNO: C, 65.34; H, 4.62; As, 21.45; N, 4.01; O, 4.58 %. Найдено: C, 65.39; H, 4.67; As, 21.40; N, 3.99 %.

10-(4-бромфенил)-5,10-дигидрофенарсазин (17). Выход: 65 %. $T_{пл} = 156 - 157$ °C. MS (ESI, *m/z* (Irel, %), ион): 398 (65, [M]⁺), 242 (100, [M-C₆H₄Br]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 6.94 (ддд, 2H, ³J₂₃=8.4, ³J₂₁=7.4, ⁴J₂₄=1.1 Гц, H₂), 6.96(дд, 2H, ³J₄₃ \approx 7.9, ⁴J₄₂=1.1 Гц, H₄), 6.99 (д, 2H, ³J=8.4 Гц, H_A), 7.30 (ддд, 2H, ³J₃₄=7.9, ³J₃₂=8.4, ⁵J₃₁=1.4 Гц, H₃), 7.31 (д, 2H, ³J=8.4 Гц, H_B), 7.55 (дд, 2H, ³J₁₂=7.4 Гц, ⁴J₁₃=1.4 Гц, H₁), 7.62 (ш. с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₃AsBrN: C, 54.30; H, 3.29; As, 18.82; Br, 20.07; N, 3.52 %. Найдено: C, 54.35; H, 3.27; As, 18.87; Br, 20.17; N, 3.72 %.

510-(4-хлорфенил)-5,10-дигидрофенарсазин (18). Выход: 61 %. $T_{пл} = 145 - 146$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 354.3 (61, [M]⁺), 242 (100, [M-C₆H₄Cl]⁺). ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ 7.16 (д, 2H, ³*J* = 8.2 Гц, H_A), 7.23 (2H, сигнал протона H₂ перекрыается с сигналом H_B), 7.25 (д, 2H, ³*J* = 8.2 Гц, сигнал H_B перекрывается с H₄), 7.22 (д, 2H, ³*J*₄₃ = 8.3 Гц, H₄), 7.57 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.2, ³*J*₃₄ = 8.3, ⁴*J*₃₁ = 1.4 Гц, H₃), 7.79 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.2, ⁴*J*₁₃ = 1.4 Гц, H₁), 7.44 (с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₃AsClN: C, 61.13; H, 3.71; As, 21.18; Cl, 10.02; N, 3.96 %. Найдено: C, 61.15; H, 3.67; As, 21.15; Cl, 10.05; N, 3.93 %.

Общая методика синтеза N-метилзамещенных 5,10-дигидрофенарсазина (19 и 20).

В токе аргона к раствору бромистого этилмагния, полученного из 0.035 моля магния и 0.036 моля бромистого этила в 50 мл безводного тетрагидрофурана, прибавляли раствор 0.028 моля 10-арил-5,10-дигидрофенарсазина в 50 мл тетрагидрофурана. После часового перемешивания прибавляли 0.05 моля диметилсульфата и перемешивание продолжали еще 1 ч. Затем последовательно добавляли 10 мл воды (при охлаждении), 20 г бикарбоната натрия и реакционную смесь нагревали до кипения при перемешивании в течение 1 ч. Органический слой сливали, остаток экстрагировали 3 раза бензолом. Объединенные органический слой и экстракты сушили безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из этанола [112].

N-метил-10-хлорфенил-5,10-дигидрофенарсазин (19). Выход: 48 %. Т_{пл}=179-181 °С. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 367 (63, [M]⁺), 256 (100, [M-C₆H₄Cl]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ 3.36 (с, 3H, -CH₃), 7.08 (д, 2H, ³*J*=8.43 Гц, H_A), 7.15 (тд, 2H, ³*J*₂₁=³*J*₂₃=7.30, ⁴*J*₂₄=1.0 Гц, H₂), 7.19 (д, 2H, ³*J*=8.43 Гц, H_B), 7.20 (дд, 2H, ³*J*₄₃=8.5 ³*J*₄₂=1.0 Гц, H₄), 7.44 (ддд, 2H, ³*J*₃₂=7.30, ³*J*₃₄=8.5, ⁴*J*₃₁=1.72 Гц, H₃), 7.66 (дд, 2H, ³*J*₁₂=7.30, ⁴*J*₁₃=1.72 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для

C₁₉H₁₅AsClN: C, 62.06; H, 4.11; As, 20.38; Cl, 9.64; N, 3.81 %. Найдено: C, 61.88; H, 4.06; As, 20.28; Cl, 9.59; N, 3.78 %.

N-метил-10-бромфенил-5,10-дигидрофенарсазин (20). Выход: 49 %. $T_{\pi\pi}$ =166-168 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 412 (69, [M]⁺), 256 (100, [M-C₆H₄Br]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ 3.36 (c, 3H, -CH₃), 6.92 (д, 2H, ³*J*=8.35 Гц, H_A), 7.08 (тд, 2H, ³*J*₂₁=³*J*₂₃=7.26, ⁴*J*₂₄=1.0 Гц, H₂), 7.18 (дд, 2H, ³*J*₄₃=8.30 ³*J*₄₂=1.0 Гц, H₄), 7.29 (д, 2H, ³*J*=8.35 Гц, H_B), 7.44 (ддд, 2H, ³*J*₃₂=7.26, ³*J*₃₄=8.30, ⁴*J*₃₁=1.68 Гц, H₃), 7.66 (дд, 2H, ³*J*₁₂=7.26, ⁴*J*₁₃=1.68 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₉H₁₅AsBrN: C, 55.37; H, 3.67; As, 18.18; Br, 19.39; N, 3.40 %. Найдено: C, 54.89; H, 3.59; As, 18.09; Br, 19.30; N, 3.37 %. Монокристаллы соединения **20**, пригодные для РСА, были получены медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Общая методика синтеза As,N-гибридных лигандов (21-24).

Схема нумерации протонов, использованная в ЯМР ¹Н спектрах, представлена ниже для пиридилсодержащих феноксарсиновых лигандов.



10-(пиридин-2-ил)феноксарсин (**21**). К 1.6 М раствору *н*-бутиллития (*n*-BuLi) в гексане (12.5 мл, 16 ммоль) был медленно добавлен по каплям раствор 2-бромпиридина 1.53 мл (16 ммоль) в 20 мл диэтилового эфира при -78°С. Реакционная смесь перемешивалась в течение 30 минут. Цвет реакционной смеси менялся от желтого до красного. Спустя 3 часа при - 78°С по каплям было добавлено 4.46 г (16 ммоль) 10-хлорфеноксарсина в ТГФ. Реакционная масса перемешивалась 18 часов при комнатной температуре, после чего при охлаждении было прикапано 40 мл воды. В результате чего наблюдалось разделение реакционной массы на слои. Органический слой желтого цвета был отделен, водный три раза экстрагировался по 30 мл диэтилового эфира, объединенные органические фракции сушились над MgSO4. Далее растворитель был отогнан на роторном испарители, а образовавшийся остаток был очищен с помощью колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан-этилацетат в объемном соотношении 9:1, с выделением желаемого продукта **21**. Выход: 48 %. Т_{пл}= 73.2 - 74.4 °C. MS (ESI, *m*/z (I_{rel}, %), ион): 322.05 ([L+H]⁺, 91), 243 ([M-Py]⁺, 100). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГп):

6.91 (д, 1H, ${}^{3}J_{87} = 7.7$ Гц, H₈(Ру)), 7.02 (ддд, 1H, ${}^{3}J_{67} = 7.7$, ${}^{3}J_{65} = 5.0$, ${}^{4}J_{68} = 1.0$ Гц, H₆ (Ру)), 7.15 (тд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$, ${}^{3}J_{42} = 1.0$ Гц, H₄), 7.36 (ддд, 1H, ${}^{3}J_{78} = {}^{3}J_{76} = 7.7$, ${}^{4}J_{75} = 1.6$ Гц, H₇ (Ру)), 7.38 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.4$, ${}^{3}J_{34} = 8.2$, ${}^{4}J_{31} = 1.5$ Гц, сигнал протона H₃ перекрывается с сигналом H₇), 7.68 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.4$, ${}^{4}J_{13} = 1.5$ Гц, H₁), 8.53 (д, 1H, ${}^{3}J_{56} = 5.0$ Гц, H₅(Ру)). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 6.94 (дд, 1H, ${}^{3}J_{87} = 7.5$ Гц, H₈(Ру)), 7.10 (ддд, 1H, ${}^{3}J_{67} = 7.5$, ${}^{3}J_{65} = 4.7$, ${}^{4}J_{68} = 1.0$ Гц, H₆ (Ру)), 7.20 (тд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.1$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.1$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.1$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.1$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₄), 7.45 (ддд, 1H, ${}^{3}J_{56} = 7.5$, ${}^{4}J_{75} = 1.5$ Гц, H₇(Ру)), 7.69 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.1$, ${}^{4}J_{13} = 1.6$ Гц, сигнал протона H₃ перекрывается с сигналом H₇), 7.45 (ддд, 1H, ${}^{3}J_{76} = 7.5$, ${}^{4}J_{75} = 1.5$ Гц, H₇(Ру)), 7.69 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.4$, ${}^{4}J_{13} = 1.6$ Гц, H₁), 8.44 (д, 1H, ${}^{3}J_{56} = 4.7$ Гц, H₅(Ру)). ЯМР ¹H (DMSO-d₆, 600 МГц): 6.89 (д, 1H, ${}^{3}J_{87} = 7.7$ Гц, H₈(Ру)), 7.16 – 7.19 (м, 1H, H₆ (Ру)), 7.21 (т, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3$, ${}^{4}J_{24} = 0.8$ Гц, H₂), 7.25 (д, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$ Гц, H₄), 7.46 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.3$, ${}^{3}J_{34} = 8.2$, ${}^{4}J_{31} = 1.6$ Гц, H₁), 8.49 (д, 1H, ${}^{3}J_{56} = 4.7$, ${}^{4}J_{57} = 1.0$ Гц, H₇(Ру)), 7.71 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.3$, ${}^{3}J_{13} = 1.6$ Гц, H₁), 8.49 (д, 1H, ${}^{3}J_{56} = 4.$

10-(6-метилпиридин-2-ил)феноксарсин (22). Лиганд 22 был получен по аналогичнйо методике, описанной для соединения 21, с использованием 6-метил-2-бромпиридина 1.82 мл (16 ммоль). Целевой продукт был очищен с помощью колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан-этилацетат в объемном соотношении 9.5:0.5, с выделением желаемого продукта 22. Выход: 42 %. Т_{пл}= 118.4-120.4 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 243 ([M-MePy]⁺, 38), 336.04 ($[M+H]^+$, 100). $\Re MP$ ¹H (CDCl₃, 400 MFu): 2.51 (c, 3H, CH₃-), 6.74 (g, 1H, ³J₇₆ = 7.6 Fu, H₇(Py)), 6.89 (д, 1H, ${}^{3}J_{56} = 7.6$ Гц, H₅ (Py)), 7.12 (тд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$, ${}^{3}J_{42} = 1.0$ Гц, H₄), 7.36 (т, 1H, ${}^{3}J_{65} = {}^{3}J_{67} = 7.6$ Гц, H₆ (Ру)), 7.37 (тд, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.4$, ${}^{3}J_{34} =$ = 8.2, ${}^{4}J_{31}$ = 1.5 Гц, H₃), 7.65 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12}$ = 7.3, ${}^{4}J_{13}$ = 1.5 Гц, H₁). ЯМР 1 Н (CD₃CN, 400 МГц): 2.40 (c, 3H, CH₃-), 6.70 (μ , 1H, ${}^{3}J_{76} = 7.6 \Gamma \mu$, H₇(Py)), 6.89 (μ , 1H, ${}^{3}J_{56} = 7.7 \Gamma \mu$, H₅(Py)), 7.20 ($\pi \mu$, 2H, ${}^{3}J_{21}$ $={}^{3}J_{23} = 7.4, {}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, сигнал протона H₂ перекрывается с сигналом H₄), 7.23 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$, 1.6 Гц, H₃), 7.68 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.4$, ${}^{4}J_{13} = 1.6$ Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для С₁₈Н₁₄АѕNO: С, 64.49; Н, 4.21; Аѕ, 22.35; N, 4.18 %. Найдено: С, 64.42; Н, 4.16; Аѕ, 22.41; N, 4.11 %. Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения 22, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получены медленной кристаллизацией из н-гексана.

10-(4-метилпиридин-2-ил)феноксарсин (23). Лиганд **23** был получен по аналогичной методике, описанной для соединения **21**, с использованием 4-метил-2-бромпиридина (16 ммоль), за исключением порядка смешивания исходных реагентов: к раствору 4-метил-2-бромпиридина

в 20 мл диэтилового эфира был медленно добавлен по каплям 1.6 М раствор *н*-бутиллития (*n*-BuLi) в гексане (16 ммоль) при -78°С. Целевой продукт был очищен с помощью колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан-этилацетат в объемном соотношении 8:2. Выход: 47 %. $T_{n,n}$ = 107-108.8 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 243 ([M-PyMe]⁺, 77), 336.04 ([L+H]⁺, 100). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): 2.11 (с, 3H, CH₃-), 6.72 (с, 1H, H₇(Py)), 6.86 (д, 1H, ³J₆₅ = 5.0 Гц, H₆(Py)), 7.15 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.2, ³J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.39 (ддд, 2H, ³J₃₅ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.67 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.3, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 8.40 (с, 1H, ³J₅₆ = 5.0 Гц, H₆(Py)). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 2.10 (с, 3H, CH₃-), 6.80 (с, 1H, H₇(Py)), 6.94 (д, 1H, ³J₅₅ = 5.0 Гц, H₆(Py)), 7.19 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.43 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.3, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.68 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 8.29 (д, 1H, ³J₅₆ = 5.0 Гц, H₅(Py)). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₄AsNO: C, 64.49; H, 4.21; As, 22.35; N, 4.18 %. Найдено: C, 64.55; H, 4.27; As, 22.41; N, 4.21 %. Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения **23**, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получены медленной кристаллизацией из *н*-гексана.

10-(6-метоксипиридин-2-ил)феноксарсин (24). Лиганд 24 был получен по аналогичной методике, описанной для соединения 21, с использованием 2-бром-6-метокси-пиридина (16 ммоль), за исключением порядка смешивания исходных реагентов: к раствору 1.97 мл (16 ммоль) в 20 мл ТГФ был медленно добавлен по каплям 1.6 М раствору *н*-бутиллития (*n*-BuLi) в гексане (12.5 мл, 16 ммоль) при -78°С. Целевой продукт перекристаллизован из диэтилового эфира с выделением желаемого продукта 24. Выход: 46 %. Т_{пл}= 102-104 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 352.0 (100, $[L+H]^+$). SMP ¹H (CDCl₃, 400 MΓμ): 3.80 (c, 3H, CH₃-), 6.45 (μ , ³ J_{76} = 8.2, 1H, H₇ (Py)), 6.56 (д, 1H, ${}^{3}J_{56} = 7.2$ Гц, H₅ (Ру)), 7.13 (тд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 7.20 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 1.0$ Гц, H₂), 7.20 (дд, 2H, {}^{3}J_{43} = 1.0 = 8.2, ${}^{3}J_{42}$ = 1.0 Гц, H₄), 7.26 (дд, 1H, ${}^{3}J_{67}$ = 8.2, ${}^{3}J_{65}$ = 7.2 Гц, H₆ (Ру)), 7.37 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32}$ = 7.4, ${}^{3}J_{34}$ = 8.2, ${}^{4}J_{31}$ = 1.6 Гц, H₃), 7.67 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12}$ = 7.4, ${}^{4}J_{13}$ = 1.6 Гц, H₁). ЯМР ¹Н (CD₃CN, 400 МГц): 3.73 (c, 3H, CH₃-), 6.50 (дд, ${}^{3}J_{76} = 8.3$, ${}^{4}J_{75} = 0.7$, 1H, H₇ (Py)), 6.60 (дд, 1H, ${}^{3}J_{56} = 7.1$, ${}^{4}J_{57} = 0.7$ Гц, H₅ (Py)), 7.19 (тд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, сигналы протона H₂ перекрываются с сигналом протона H₄), 7.22 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.3$, ${}^{3}J_{42} = 1.0$ Гц, H₄), 7.37 (дд, 1H, ${}^{3}J_{67} = 8.3$, ${}^{3}J_{65} = 7.1$ Гц, H₆ (Py)), 7.43 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.3$, ${}^{3}J_{34} = 8.3$, ${}^{4}J_{31} = 1.6$ Гц, H₃), 7.70 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.3$, ${}^{4}J_{13} = 1.6$ Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₁₈H₁₄AsNO₂: C, 61.55; H, 4.02; As, 21.33; N, 3.99 %. Найдено: С, 61.49; Н, 4.08; As, 21.39; N, 3.91 %. Прозрачные монокристаллы соединения 24, пригодные для проведения рентгеноструктурного получены медленной анализа, кристаллизацией из диэтилового эфира.

Синтез комплексов Au(I) на основе циклических арсиновых лигандов.

Общая методика синтеза комплексов состава [Au₂L₂Cl₂] (25 – 30). К раствору Au(tht)Cl (0.25 ммоль) в 3 мл дихлорметана при перемешивании добавляли соответствующий лиганд (0.25 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Растворитель упаривали, полученный осадок перекристаллизовывали из диэтилового эфира, промывали три раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 3 часов.

Дихлор-[бис-(10-(4-этоксифенил)феноксарсин)]дизолото (I) (25). Выход: 63 %. Т_{пл}= 120 - 121 °С. MS (МАЛДИ, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 1157.2 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ 1.37 (т, 3H, ³*J* = 7.00 Гц, -OCH₂<u>CH₃</u>), 3.99 (кв, 3H, ³*J* = 7.00 Гц, -O<u>CH₂</u>CH₃), 6.86 (д, 2H, ³*J* = 8.7 Гц, H_B), 7.25 (тд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.4, ⁴*J*₂₄ = 1.0 Гц, сигнал протона H₂ перекрывается с растворителем), 7.37 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.2, ³*J*₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.41 (д, 2H, ³*J* = 8.7 Гц, H_A), 7.52 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.4, ³*J*₃₄ = 8.2, ⁴*J*₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.60 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₄₀H₃₄As₂Au₂Cl₂O₄: C, 40.26; H, 2.87; As, 12.56; Au, 33.01; Cl, 5.94 %. Найдено: C, 40.32; H, 2.82; As, 12.51; Au, 32.91; Cl, 5.88 %. Желтоватые монокристаллы соединения **25**, пригодные для РСА, были получены медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в хлороформе.

Дихлор-[бис-(10-(4-толлил)феноксарсин)]дизолото (I) (26). Выход: 79 %. $T_{пл}$ = 195 - 196 °C. MS (МАЛДИ, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 1097.3 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ 2.31 (с, 3H, -CH₃), 7.17 (д, 2H, ³*J* = 8.0 Гц, H_B), 7.25 (тд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.5, ⁴*J*₂₄ = 1.0 Гц, сигнал протона H₂ перекрывается с сигналом растворителя), 7.36 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.0, ³*J*₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.38 (д, 2H, ³*J* = 8.0 Гц, H_A), 7.53 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.5, ³*J*₃₄ = 8.0, ⁴*J*₃₁ = 1.5 Гц, H₃), 7.62 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.5, ⁴*J*₁₃ = 1.5 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₃₈H₃₀As₂Au₂Cl₂O₂: C, 40.27; H, 2.67; Cl, 6.26; Au, 34.76; As, 13.22 %. Найдено: C, 40.21; H, 2.61; Cl, 6.32; Au, 34.81; As, 13.27 %.

Дихлор-[бис-(10-фенилфеноксарсин)]дизолото (I) (27). Выход: 86%. Т_{пл}= 194 - 195 °С. MS (МАЛДИ, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 1069.2 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ 7.25 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 7.31-7.41 (м, 5H, Ph), 7.46 (дд, 2H, ³J₄₃= 8.2, ⁴J₄₂=1.1 Гц, H₄), 7.52 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.5 Гц, H₃), 7.62 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.5 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₃₆H₂₆As₂Au₂Cl₂O₂: C, 39.12; H, 2.37; Cl, 6.41; Au, 35.64; As, 13.56 %. Найдено: C, 39.18; H, 2.30; Cl, 6.31; Au, 35.56; As, 13.63 %.

Дихлор-[бис-(10-(4-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин)]дизолото (I) (28). Выход: 44 %. Т_{пл} = 200 – 203 °C. MS (МАЛДИ, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 1127.3 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.73 (с, 3H, OCH₃), 6.91 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, H_B), 7.04 (тд, 2H, ³J₂₁ ≈ ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 0.8 Гц, H₂), 7.14 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.5$, ${}^{4}J_{42} = 0.8$ Гц, H₄), 7.34 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.8$ Гц, H_A), 7.44 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.4$, ${}^{3}J_{34} = 8.5$, ${}^{4}J_{31} = 1.4$ Гц, H₃), 7.60 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.4$, ${}^{4}J_{13} = 1.4$ Гц, H₁), 8.25 (ш. с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₃₈H₃₂As₂Au₂Cl₂N₂O₂: C, 39.23; H, 2.77; As, 12.88; Au, 33.86; Cl, 6.09; N, 2.41 %. Найдено: C, 39.43; H, 2.81; As, 12.81; Au, 33.79; Cl, 6.01; N, 2.24 %. Прозрачные монокристаллы комплекса **27**, пригодные для PCA, были получены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора CD₃CN.

Дихлор-[бис-(10-(2-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин)]дизолото (I) (29). Выход: 55 %. $T_{пл} = 170 - 171 \text{ °C}$. MS (МАЛДИ, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1127.3 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.70 (c, 3H, -OCH₃), 6.87 (дд, 1H, ⁴J = 2.4, ⁴J = 1.5 Гц, H₅), 6.98-6.90 (м, 2H, H₆+H₈), 7.07 (тд, 2H, ³J₂₁ \approx ³J₂₃ = 7.5, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.14 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.4, ³J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.30 (т, 1H, ³J₇₆ \approx ³J₇₈ = 7.9 Гц, H₇), 7.46 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.5, ³J₃₄ = 8.4, ⁴J₃₁ = 1.4 Гц, H₃), 7.66 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.5, ⁴J₁₃ = 1.4 Гц, H₁), 8.12 (ш.с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₃₈H₃₂As₂Au₂Cl₂N₂O₂: C, 39.23; H, 2.77; As, 12.88; Au, 33.86; Cl, 6.09; N, 2.41 %. Найдено: C, 39.14; H, 2.82; As, 12.95; Au, 33.79; Cl, 5.59; N, 2.47 %.

Дихлор-[бис-(*N*-метил-10-хлорфенил-5,10-дигидрофенарсазин)]дизолото (I) (30). Выход: 77 %. $T_{пл} = 229 - 230$ °C. MS (МАЛДИ, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1164.3 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ 3.51 (c, 3H, -CH₃), 7.22 (тд, 2H, ³J₂₁=³J₂₃=7.40, ⁴J₂₄=0.8 Гц, H₂ перекрывается с сигналом протона H_A), 7.26 (д, 2H, ³J=8.7 Гц, H_A), 7.33 (д, 2H, ³J=8.7 Гц, H_B), 7.36 (дд, 2H, ³J₄₃=8.6 ³J₄₂=0.8 Гц, H₄), 7.59 (ддд, 2H, ³J₃₂=7.40, ³J₃₄=8.6, ⁴J₃₁=1.6 Гц, H₃), 7.81 (дд, 2H, ³J₁₂=7.40, ⁴J₁₃=1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₃₈H₃₀As₂Au₂Cl₄N₂: C, 38.03; H, 2.52; As, 12.48; Au, 32.82; Cl, 11.81; N, 2.33 %. Найдено: C, 38.09; H, 2.60; As, 12.41; Au, 32.76; Cl, 11.85; N, 2.27 %. Монокристалл соединения **29**, пригодный для PCA, был получен медленной кристаллизацией из насыщенного раствора дихлорметана.

Общая методика синтеза комплексов золота(I) на основе пиридилсодержащих феноксарсинов (31 - 33). К раствору соответствующего лиганда (0.25 ммоль) в 3 мл дихлорметана при перемешивании добавляли раствор Au(tht)Cl(0.25 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Растворитель упаривали, полученный осадок промывали три раза спиртом, высушивали в вакууме в течение 3 часов.

Дихлор-[бис-(10-(пиридин-2-ил)феноксарсин)]-дизолото (I) (31). Выход: 74 %. Т_{пл} = 171 – 172 °С. МЅ (МАЛДИ, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 1071.93 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹Н (CDCl₃, 400 МГц): 7.26 (ддд, 1H, ³J₆₇ = 7.7, ³J₆₅ = 5.1, ⁴J₆₈ = 0.7 Гц, H₆ (Ру)), 7.30 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.5, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.38 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.3 Гц, H₄), 7.44 (д, 1H, ³J₈₇ = 7.7 Гц, H₈(Ру)), 7.56 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.5, ³J₃₄ =

8.3, ⁴*J*₃₁ = 1.5 Гц, Н₃), 7.64 (ддд, 1Н, ³*J*₇₈ = ³*J*₇₆=7.7, ⁴*J*₇₅ = 1.6 Гц, Н₇ (Ру)), 7.76 (д, 2Н, ³*J*₁₂ = 7.5 Гц, H₁), 8.59 (д, 1Н, ³*J*₅₆ = 5.1 Гц, Н₅(Ру)). Элементный анализ, рассчитано для C₃₄H₂₄As₂Au₂Cl₂N₂O₂: C, 36.88; H, 2.18; Cl, 6.40; N, 2.53; Au, 35.58; As, 13.53 %. Найдено: C, 36.95; H, 2.10; Cl, 6.48; N, 2.61; Au, 35.51; As, 13.46 %. Прозрачные монокристаллы комплекса **31**, пригодные для РСА, были выращены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора ацетонитрила.

Дихлор-[бис-(10-(6-метоксипиридин-2-ил)феноксарсин)]-дизолото (I) (32). Выход: 43 %. $T_{IIII} = 80 - 82$ °C. MS (МАЛДИ, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 1031.95 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): 3.71 (с, 3H, CH₃-), 6.67 (д, ³*J*₇₆ = 8.5, 1H, H₇ (Py)), 7.11 (д, 1H, ³*J*₅₆ = 7.1 Гц, H₅ (Py)), 7.28 (тд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.4, ⁴*J*₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.36 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.5, ³*J*₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.50 (дд, 1H, ³*J*₆₇ = 8.5, ³*J*₆₅ = 7.1 Гц, H₆ (Py)), 7.55 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.4, ³*J*₃₄ = 8.5, ⁴*J*₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.75 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₃₆H₂₈As₂Au₂Cl₂N₂O₄: C, 37.04; H, 2.42; As, 12.84; Au, 33.75; Cl, 6.07; N, 2.40 %. Найдено: C, 37.11; H, 2.33; As, 12.78; Au, 33.69; Cl, 6.01; N, 2.33 %. Прозрачные монокристаллы комплекса **32**, пригодные для PCA, были выращены медленной кристаллизацией из смеси дихлорметена и ацетонитрла.

Дихлор-[бис-(10-(6-метилпиридин-2-ил)феноксарсин)]-дизолото (I) (33). Выход: 65 %. $T_{пл} = 175 - 176 \text{ °C. MS}$ (МАЛДИ, m/z (I_{rel}, %), ион): 867.2 (76, [M-Au-2Cl]⁺, 1099.3 (100, [M-Cl]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): 2.46 (с, 3H, CH₃-), 7.08 (д, 1H, ³J₅₆ = 7.7 Гц, H₅(Py)), 7.09 (д, 1H, ³J₇₆ = 7.7 Гц, H₇ (Py)), 7.29 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 0.6 Гц, H₂), 7.36 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.4, ³J₄₂ = 0.6 Гц, H₄), 7.48 (т, 1H, ³J₆₅ = ³J₆₇ = 7.7 Гц, H₆ (Py)), 7.55 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.4, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.78 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₃₆H₂₈As₂Au₂Cl₂N₂O₂: C, 38.09; H, 2.49; Cl, 6.24; N, 2.47; Au, 34.70; As, 13.20 %. Найдено: C, 38.17; H, 2.42; Cl, 6.31; N, 2.57; Au, 34.64; As, 13.27 %. Прозрачные монокристаллы комплекса **33**, пригодные для РСА, были извлечены из фильтрата, состоящего из дихлорментана и этилового спирта.

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

Общая методика синтеза комплексов состава [Ag₂L₂(OEt₂)]BF₄ (34 и 35). К раствору AgBF₄ (0.25 ммоль) в 6 мл ацетонитрила при перемешивании добавляли соответствующий лиганд (0.50 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Растворитель упаривали, полученный осадок перекристаллизовывали из диэтилового эфира, промывали три раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 3 часов.

Бис-(10-(4-этоксифенил)феноксарсин)-(этоксиэтан) серебро (I) тетрафторборат (34). Выход: 79%. Т_{пл} = 118–119 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 836.0 (100, [M-OEt₂-BF₄]⁺). ЯМР ¹Н (CDCN₃, 400 МГц): δ 1.13 (т, 3H, ³J = 7.00 Гц, -OCH₂<u>CH₃</u>), 1.29 (т, 3H, ³J = 7.00 Гц, -OCH₂<u>CH₃</u>), 3.42 (кв, 2H, ${}^{3}J$ = 7.00 Гц, -O<u>CH</u>₂CH₃), 3.96 (кв, 2H, ${}^{3}J$ = 7.00 Гц, -O<u>CH</u>₂CH₃), 6.79 (д, 2H, ${}^{3}J$ = 8.8 Гц, H_B), 7.16 (д, 2H, ${}^{3}J$ = 8.8 Гц, H_A), 7.18 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{21}$ = ${}^{3}J_{23}$ = 7.3, ${}^{4}J_{24}$ = 1.2 Гц, H₂), 7.28 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43}$ = 8.3, ${}^{3}J_{42}$ = 1.0 Гц, H₄), 7.46 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32}$ = 7.3, ${}^{3}J_{34}$ = 8.3, ${}^{4}J_{31}$ = 1.7 Гц, H₃), 7.52 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12}$ = 7.4, ${}^{4}J_{13}$ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₄₄H₄₄AgAs₂O₆: C, 57.04; H, 4.79; Ag, 11.64; As, 16.17 %. Найдено: C, 56.96; H, 4.71; Ag, 11.57; As, 16.24 %. Прозрачные монокристаллы соединения **34**, пригодные для РСА, были получены медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в дихлорметане.

Бис-(10-(4-метоксифенил)феноксарсин)-(этоксиэтан) серебро (I) тетрафторборат (35). Выход: 69%. $T_{\Pi\Pi} = 133-134$ °C. MS (ESI, *m/z* (Irel, %), ион): 808.9 (100, [M-OEt₂-BF₄]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ 1.13 (т, 3H, ³J = 7.00 Гц, -OCH₂<u>CH₃</u>), 3.42 (кв, 2H, ³J = 7.00 Гц, -OCH₂<u>CH₃</u>), 3.71 (с, 3H, -OCH₃), 6.81 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, H_B), 7.18 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, H_A), 7.18 (ддд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 7.28 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.3, ³J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.45 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.3, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.54 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₄₂H₄₀AgAs₂O₆: C, 56.15; H, 4.49; Ag, 12.01; As, 16.68 %. Найдено: C, 56.05; H, 4.41; Ag, 12.06; As, 16.59 %. Прозрачный монокристалл соединения **35**, пригодный для PCA, был получен медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в дихлорметане.

Поли-[бис-(10-(4-этоксифенил)феноксарсин) серебро (I) нитрат] (36). К раствору AgNO₃ (0.25 ммоль) в 5 мл этилового спирта был добавлен 10-(4-этоксифенил)феноксарсин (0.5 ммоль). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 1 час. Затем упарили растворитель на вакууме, порошок перекристаллизовывали из диэтилового эфира. Полученный белый порошок промывали три раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 3 часов. Выход: 76%. $T_{пл}$ = 170-171 °C. MS (ESI, m/z (Irel, %), ион): 835.1 (100, [2L+Ag]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ 1.34 (т, 3H, ³J = 7.00 Гц, -OCH₂CH₃), 3.93 (кв, 2H, ³J = 7.00 Гц, -O<u>CH₂CH₃</u>), 6.74 (д, 2H, ³J = 8.7 Гц, H_B), 7.05 (ддд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.25 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.4, ³J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.28 (д, 2H, ³J = 8.7 Гц, H_A), 7.40 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.4, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.45 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₄₀H₃₄AgAs₂NO₇: C, 53.48; H, 3.81; Ag, 12.01; As, 16.68; N, 1.56 %. Найдено: C, 53.35; H, 3.89; Ag, 11.93; As, 16.78; N, 1.49 %. Монокристалл соединения **36**, пригодный для РСА, был получен медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в дихлорметане.

Трис-(10-(4-толил)феноксарсин) серебро (I) тетрафторборат (37). К раствору AgBF₄ (0.167 ммоль) в 8 мл ацетонитрила при перемешивании был добавлен 10-(4-толил)феноксарсин (0.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Растворитель упаривали, полученный осадок перекристаллизовывали из диэтилового эфира,

промывали три раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 3 часов. Выход: 67%. $T_{пл} = 210-211$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 441.4 (5, [M-L₂-BF₄]⁺), 777.1 (100, [M-L-BF₄]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ 2.24 (c, 3H, –CH₃), 7.08 (д, 2H, ³*J* = 7.9 Гц, H_B), 7.13 (д, 2H, ³*J* = 7.9 Гц, H_A), 7.16 (ддд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.4, ⁴*J*₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 7.28 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.3, ³*J*₄₂ = 1.1 Гц, H₄), 7.45 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.4, ³*J*₃₄ = 8.3, ⁴*J*₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.50 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₅₇H₄₅AgAs₃BF₄O₃: C, 57.17; H, 3.79; Ag, 9.01; As, 18.77; B, 0.90; F, 6.35 %. Найдено: C, 57.09; H, 3.85; Ag, 9.06; As, 18.69; B, 0.82; F, 6.28 %. Монокристалл соединения **37**, пригодный для PCA, был получен медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в дихлорметане.

Тетракис-(10-(4-диметиламино)феноксарсин) серебро (I) тетрафторборат (38). Комплекс 38 был получен по аналогичной методике, описанной для соединения 37, с ацетонитрильного раствора AgBF₄ (0.125)ммоль), 10-(4-*N*,*N*использованием диметиламинофенил)феноксарсина (0.5 ммоль). Выход: 75%. Т_{пл}= 181-182 °С. МS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 833.1 (100, [M-L-BF₄]⁺). ЯМР ¹Н (CDCN₃, 400 МГц): δ 2.86 (с, 6Н, –N(CH₃)₂), 6.56 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.9$ Гц, H_B), 7.07 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.9$ Гц, H_A), 7.09 (тд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4$, ${}^{4}J_{24} = 1.1$ Гц, H₂ перекрывается с сигналом протона H_A), 7.25 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$, ${}^{3}J_{42} = 1.1$ Гц, H_4), 7.36 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12}$ = 7.4, ${}^{4}J_{13}$ = 1.6 Гц, H₁), 7.42 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32}$ = 7.4, ${}^{3}J_{34}$ = 8.2, ${}^{4}J_{31}$ = 1.6 Гц, H₃). Элементный анализ, рассчитано для C₈₀H₇₂AgAs₄BF₄N₄O₄: C, 58.31; H, 4.40; Ag, 6.55; As, 18.19; B, 0.66; F, 4.61; N, 3.40 %. Найдено: C, 58.23; H, 4.31; Ag, 6.47; As, 18.11; B, 0.71; F, 4.65; N, 3.34 %. Прозрачный монокристалл соединения 38, пригодный для РСА, был получен медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в дихлорметане.

Тетракис-(10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин) серебро (I) тетрафторборат (39). К раствору AgBF₄ (0.157 ммоль) в 4 мл ацетонитрила при перемешивании был добавлен 10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин (0.627 ммоль) в инертной атмосфере аргона. Через две минуты выпадал осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Осадок отфильтровывали, промывали 2-3 раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 3 часов. Выход: 65 %. $T_{n\pi}$ =выше 300 °C. MS (ESI, m/z (I_{rel}, %), ион): 747.0 (100, [M-L₂-BF₄]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 6.89 (тд, 2H, $^{3}J_{21} = ^{3}J_{23} = 7.4$, $^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 6.99 (дд, 2H, $^{3}J_{32} = 7.4$, $^{3}J_{34} = 8.4$, $^{4}J_{31} = 1.5$ Гц, H₃), 7.46 (дд, 2H, $^{3}J_{12} = 7.4$, $^{4}J_{13} = 1.5$ Гц, H₁), 7.72 (ш.с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₅₆AgAs₄BF₄N₄: C, 58.76; H, 3.84; Ag, 7.33; As, 20.36; B, 0.73; F, 5.16; N, 3.81 %. Найдено: C, 58.69; H, 3.78; Ag, 7.26; As, 20.27; B, 0.76; F, 5.22; N, 3.75

%. Прозрачный монокристалл соединения **39**, пригодный для PCA, был получен медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Тетракис-((10-4-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин) серебро (I) тетрафторборат

(40). К раствору AgBF₄ (0.157 ммоль) в 4 мл ацетонитрила при перемешивании был добавлен 10-(4-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин (0.627 ммоль) в инертной атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем упарили растворитель на вакууме, полученный белый порошок промывали три раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 3 часов. Выход: 60 %. Т_{пл}=выше 273-275 °C. MS (ESI, m/z (I_{rel}, %), ион): 807.1 (100, [M-L₂-BF₄]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.69 (с, 3H, OCH₃), 6.73 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, H_B), 6.83 (тд, 2H, ³J₂₁ \approx ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 6.98 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.4, ⁴J₄₂ =1.0 Гц, H₄), 7.08 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, H_A), 7.29 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.4, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.35 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 7.58 (ш. с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для С₇₆H₆₄AgAs₄BF₄N₄O₄: C, 57.35; H, 4.05; Ag, 6.78; As, 18.83; B, 0.68; F, 4.77; N, 3.52 %. Найдено: C, 57.42; H, 4.12; Ag, 6.69; As, 18.76; B, 0.61; F, 4.83; N, 3.46 %. Прозрачный монокристалл соединения **40**, пригодный для PCA, был получен медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Тетракис-(10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин) серебро (I) нитрат (41). К раствору AgNO₃ (0.26 ммоль) в 5 мл этилового спирта был добавлен к раствору 10-фенил-5,10дигидрофенарсазин (1.06 ммоль) в 3 мл этилового спирта. Через 2 минуты выпадал осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. Осадок отфильтровывали, промывали 2-3 раза этанолом, высушивали в вакууме в течение 3 часов. Выход: 76 %. T_{nn} =выше 300 °C. MS (ESI, m/z (I_{rel}, %), ион): 747.0 (100, [M-L₂-NO₃]⁺). ЯМР ¹H (DMSO-d₆, 400 МГц): δ 6.89 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.05 (дд, 2H, ³J₄₃= 8.2, ⁴J₄₂=1.0 Гц, H₄), 7.01-7.17 (м, 2H, Ph(*m*)), 7.17-7.26 (м, 3H, Ph (*o*+*n*)), 7.30 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.5 Гц, H₃), 7.50 (д, 2H, ³J₁₂ = 7.3 Гц, H₁), 9.30 (ш.с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₅₆AgAs₄N₅O₃: C, 59.77; H, 3.90; Ag, 7.46; As, 20.71; N, 4.84 %. Найдено: C, 59.83; H, 3.85; Ag, 7.39; As, 20.79; N, 4.89 %. Прозрачный монокристалл соединения **41**, пригодный для PCA, был получен медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Общая методика синтеза комплексов серебра(I) на основе пиридилсодержащих феноксарсинов (42 - 44). К раствору AgBF₄ (0.56 ммоль) в 4 мл дихлорметана при перемешивании был добавлен к соответствующему лиганду (0.56 ммоль) в 6 мл дихлорметана. Через 2 минуты выпадал осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали в течение 24

часов. Осадок отфильтровывали, промывали 3 раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 2 часов.

Бис-(µ-[10-(6-метилпиридин-2-ил)феноксарсин]-Аs,N) дисеребро (I) бистетрафтороборат (42). Выход: 87 %. $T_{пл}$ =выше 291-292 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 441.93 (100, [M-AgL-2BF₄]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 2.43 (с, 3H, CH₃-), 6.87 (д, 1H, ³J₅₆ = 7.7 Гц, H₅(Py)), 7.12 (д, 1H, ³J₇₆ = 7.7 Гц, H₇ (Py)), 7.20 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.30 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.3, ³J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.47 (т, 1H, ³J₆₅ = ³J₆₇ =7.7 Гц, H₆ (Py)), 7.51 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.3, ⁴J₃₁ = 1.5 Гц, H₃), 7.64 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.5 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₃₆H₂₈Ag₂As₂BF₄N₂O₂: C, 44.44; H, 2.90; Ag, 22.17; As, 15.40; B, 1.11; F, 7.81; N, 2.88 %. Найдено: C, 44.40; H, 2.85; Ag, 22.21; As, 15.34; B, 1.16; F, 7.85; N, 2.81 %. Прозрачный монокристалл соединения 42, пригодный для PCA, был получен из фильтрата, содержащего смесь дихлорметана и этилового спирта.

Бис-(µ-[10-(пиридин-2-ил)феноксарсин]-As,N) дисеребро (I) бистетрафтороборат (43). Выход: 64 %. Т_{пл}=выше 273-274 °С. MS (ESI, *m/z* (Irel, %), ион): 427.93 (100, [M-AgL-2BF4]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 7.10 (д, 1H, ${}^{3}J_{87} = 7.0$ Гц, H₈(Py)), 7.21 (т, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.4$, H₂), 7.23-7.26 (м, 1H, H₆ (Py)), 7.31 (д, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$ Гц, H₄), 7.51 (т, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.4$, H₃), 7.58-7.63 (м, 1H, сигнал протона H₇ (Py) перекрывается с сигналом H₁), 7.63 (д, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.4$, H₁), 8.51 (д, 1H, ${}^{3}J_{56} = 3.2$ Гц, H₅(Py)). Элементный анализ, рассчитано для C₃₄H₄Ag₂As₂BF₄N₂O₂: C, 43.22; H, 2.56; Ag, 22.83; As, 15.86; B, 1.14; F, 8.04; N, 2.96 %. Найдено: C, 43.16; H, 2.49; Ag, 22.91; As, 15.80; B, 1.12; F, 7.79; N, 2.91%.

Бис-(µ-[10-(6-метоксипиридин-2-ил)феноксарсин]-As,N) дисеребро (I) бистетрафтороборат (44). Выход: 81 %. $T_{пл}$ = выше 300 °С. MS (МАЛДИ, *m/z* (Irel, %), ион): 458.0 (84, [M-AgL-2BF4]⁺), 809.0 (100, [M-Ag-2BF4]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 3.73 (с, 3H, CH₃-), 6.56 (д, ³J₇₆ = 8.3, 1H, H₇ (Py)), 6.68 (д, 1H, ³J₅₆ = 7.2 Гц, H₅ (Py)), 7.22 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.26 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.3, ³J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.42 (дд, 1H, ³J₆₇ = 8.3, ³J₆₅ = 7.2 Гц, H₆ (Py)), 7.48 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.3, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.70 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₃₆H₂₈Ag₂As₂BF₄N₂O₄: C, 43.02; H, 2.81; Ag, 21.47; As, 14.91; B, 1.08; F, 7.56; N, 2.79 %. Найдено: C, 43.09; H, 2.72; Ag, 21.52; As, 14.96; B, 1.01; F, 7.63; N, 2.72 %. Прозрачные монокристаллы комплекса **44**, пригодные для PCA, были выращены из насыщенного раствора ацетонитрила.

Синтез комплексов Cu(I) на основе циклических арсиновых лигандов.

Общая методика синтеза комплексов состава Cu₂I₂L₄ (44 – 51). К раствору соответствующего лиганда (0.60 ммоль) в 4 мл CH₃CN при перемешивании добавляли горячий раствор CuI (0.60 ммоль) в 8 мл CH₃CN. Через 2 минуты выпадал осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 часов. Осадок отфильтровывали, промывали 2-3 раза этанолом, высушивали в вакууме в течение 2-3 часов.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-бромофенил)феноксарсин]димедь (I) (45). Выход: 86 %. $T_{пл}$ =189°С. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 524.8 (100, [M-3L-2I]⁺). ЯМР ¹H (DMF-d₇, 400 МГц): δ 7.17 (д, 2H, ³*J* = 8.4 Гц, H_A), 7.25 (ддд, 2H, ³*J*₂₁ = 7.4, ³*J*₂₃ = 7.3, ⁴*J*₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 7.31 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.2, ⁴*J*₄₂ = 1.1 Гц, H₄), 7.47 (д, 2H, ³*J* = 8.4 Гц, H_B), 7.50 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ = 8.2, ⁴*J*₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.71 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₄₈As₄Br₄Cu₂I₂O₄: С, 43.73; H, 2.45; As, 15.16; Br, 16.16; Cu, 6.43; I, 12.84 %. Найдено: С, 43.68; H, 2.38; As, 15.25; Cu, 6.37; I, 12.78 %. Игольчатые желтоватые монокристаллы соединения **45**, пригодные для PCA, были извлечены из фильтрата.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-толил)феноксарсин]димедь (I) (46). Выход: 59 %. $T_{пл}$ =172°С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 460.90 (100, [M-3L-2I]⁺). ЯМР ¹H (DMF-d₇, 400 МГц): δ 2.21 (с, 3H, -CH₃), 7.07 (д, 2H, ³J = 7.7 Гц, H_A), 7.15 (м, 2H, H_B), 7.21 (дд, 2H, ³J₂₁ = 7.2, ³J₂₃ = 7.3 Гц, H₂), 7.29 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.2 Гц, H₄), 7.48 (дд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2 Гц, H₃), 7.68 (м, 2H, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₆H₆₀As₄Cu₂I₂O₄: C, 53.14; H, 3.52; As, 17.45; Cu, 7.40; I, 14.77 %. Найдено: C, 53.09; H, 3.59; As, 17.39; Cu, 7.46; I, 14.69 %. Желтоватый монокристалл соединения **46**, пригодный для РСА, был получен медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-метоксифенил)феноксарсин]димедь (I) (47). Выход: 68 %. $T_{IIЛ}=189^{\circ}$ С. MS (ESI, m/z (I_{rel}, %), ион): 477.1 (22, [M-3L-2I]⁺), 763.2 (100, [M-Cu-2L-2I]⁺, 1302.5 (3, [M-I-L]⁺). ЯМР ¹H (DMF-d₇,400 МГц): δ 3.72 (с, 3H, -OCH₃), 6.85 (д, 2H, ³J = 8.6 Гц, H_A), 7.19 (д, 2H, ³J = 8.6 Гц, H_B), 7.21 (ддд, 2H, ³J₂₁ = 7.4, ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.29 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.1, ⁴J₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.47 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.1, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.62 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₆H₆₀As₄Cu₂I₂O₈: C, 51.23; H, 3.39; As, 16.82; Cu, 7.13; I, 14.24 %. Найдено: C, 51.31; H, 3.31; As, 16.73; Cu, 7.21; I, 14.18 %. Желтоватый монокристалл соединения **47**, пригодный для PCA, был получен медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-хлорфенил)феноксарсин]димедь (I) (48). Выход: 68 %. Т_{пл} = 176-180 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 481.0 (100, [M-3L-2I]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 7.18 (д, 2H, ³J_{HH} = 8.5 Гц, H_B), 7.22 (ддд, 2H, ³J₂₃ = 8.3, ³J₂₁ = 7.4, ³J₂₄ = 1.2 Гц, H₂), 7.24 (д, 2H, ³J = 8.5

Гц, Н_A), 7.27 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.3, ³*J*₄₂ = 1.2 Гц, Н₄), 7.47 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = ³*J*₃₄ = 8.3, ⁴*J*₃₁=1.7 Гц, Н₃), 7.64 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₄₈As₄Cl₄Cu₂I₂O₄: C, 48.06; H, 2.69; As, 16.65; Cl, 7.88; Cu, 7.06; I, 14.10 %. Найдено: C, 48.14; H, 2.76; As, 16.69; Cl, 7.81; Cu, 7.12; I, 14.02 %. Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения **48**, пригодный для проведения PCA, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-диметиламинофенил)феноксарсин]димедь (I) (49). Выход: 65 %. $T_{\Pi\Pi} = 146-148$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 789.2 (100, [M-Cu-2L-2I]⁺), 1150.1 (14, [M-Cu-L-2I]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 2.84 (с, 6H, -CH₃), 6.59 (д, 2H, ³*J* = 8.8 Гц, H_B), 7.08 (д, 2H, ³*J* = 8.8 Гц, H_A), 7.22 (тд, 2H, ³*J*₂₃ = 8.3, ³*J*₂₁ = 7.4, ³*J*₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.1, ³*J*₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.47 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = ³*J*₃₄ = 8.3, ⁴*J*₃₁=1.7 Гц, H₃), 7.50 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₈₀H₇₂As₄Cu₂I₂N₄O₄: C, 52.39; H, 3.96; As, 16.34; Cu, 6.93; I, 13.84; N, 3.05 %. Найдено: C, 52.45; H, 3.89; As, 16.41; Cu, 6.86; I, 13.89; N, 3.10 %.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(3-диметиламинофенил)феноксарсин]димедь (I) (50). Выход: 62 %. $T_{пл} = 163-164$ °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 789.2 (100, [M-Cu-2L-2I]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 2.77 (c, 6H, -CH₃), 6.45 (д, 1H, ³*J*_{HH} = 7.3 Гц, H₆), 6.56-6.60 (м, 2H, H₅+H₈), 7.03 (ддд, 1H, ³*J*_{HH} = 7.3, ³*J*_{HH} = 8.0, ³*J*_{HH} = 3.0 Гц, H₇), 7.17 (ддд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.3, ⁴*J*₂₄ = 1.2 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.3, ³*J*₄₂ = 1.2 Гц, H₄), 7.42 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ = 8.3 Гц, ⁴*J*₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.61 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.3, ⁴*J*₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₈₀H₇₂As₄Cu₂I₂N₄O₄: C, 52.39; H, 3.96; As, 16.34; Cu, 6.93; I, 13.84; N, 3.05 %. Найдено: C, 52.46; H, 4.03; As, 16.39; Cu, 6.87; I, 13.91; N, 3.11 %. Желтые монокристаллы соединения **50**, пригодный для проведения PCA, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-ацетилфенил)феноксарсин]димедь (I) (51). Выход: 46 %. $T_{\Pi\Pi}$ =177 °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 787.0 (100, [M-Cu-2L-2I]⁺). ЯМР ¹H (DMF-d₇, 400 МГц): δ 2.51 (c, 3H, C(O)CH₃), 7.27 (дд, 2H, ³J₂₁ = 7.1, ³J₂₃ = 7.4 Гц, H₂), 7.32 (д, ³J₄₃ = 8.0 Гц, H₄), 7.38 (д, 2H, ³J = 8.1 Гц, H_B), 7.53 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.0 Гц, ⁴J₃₁ = 1.0 Гц, H₃), 7.81 -7.85 (м, 4H, H_A + H₄). Элементный анализ, рассчитано для C₈₀H₆₀As₄Cu₂I₂O₈: C, 52.51; H, 3.30; As, 16.38; Cu, 6.95; I, 13.87 %. Найдено: C, 52.42; H, 3.22; As, 16.45; Cu, 7.01; I, 13.81 %. Монокристаллы соединения **51**, пригодный для РСА, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-бифенил)феноксарсин]димедь (I) (52). Выход: 70 %. Т_{пл}= 191 - 193 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 855.05 (100, [M-Cu-2L-2I]⁺). ЯМР ¹Н (CDCN₃, 400 МГц): 7.21 (ддд, 2H, ³J₆₅=7.4 Гц, ³J₆₇=7.4 Гц, ⁴J₆₈=1.1 Гц, H₆), 7.27 (дд, 1H, ³J₈₇=8.2 Гц, ⁴J₈₆=1.1 Гц, H₈), 7.28 (д, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Гц, H_B), 7.32-7.35 (м, 1H, H₃), 7.38-7.43 (м, 2H, H₂), 7.44 (ддд, 2H, ³J₇₈=8.2 Гц, ³*J*₇₆=7.4 Гц, ⁴*J*₇₅ = 1.7 Гц, H₇), 7.48 (д, 2H, ³*J*=8.4 Гц, H_A), 7.52-7.57 (м, 2H, H₁), 7.66 (дд, 2H, ³*J*₅₆ = 7.4 Гц, ⁴*J*₅₇ = 1.7 Гц, H₅). Элементный анализ, рассчитано для C₉₆H₆₈As₄Cu₂I₂O₄: C, 58.64; H, 3.49; As, 15.24; Cu, 6.46; I, 12.91 %. Найдено: C, 58.71; H, 3.41; As, 15.31; Cu, 6.52; I, 12.83 %. Монокристаллы соединения **51**, пригодный для PCA, были извлечены из фильтрата.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин]димедь (I) (55). Выход: 73 %. $T_{\Pi\Pi} = 274-275$ °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 955.0 (100, [M-Cu-2L-2I]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 6.93 (тд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.3, ⁴*J*₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 6.95 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.0, ⁴*J*₄₂ = 1.0 Гц, H₄), 7.08-7.13 (м, 2H, Ph(*m*)), 7.14-7.21 (м, 3H, Ph (*o*+*n*)), 7.28 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ = 8.0, ⁴*J*₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.57 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.3, ⁴*J*₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 7.60 (ш.с, 1H, NH). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₅₆As₄Cu₂I₂N₄: C, 52.16; H, 3.40; As, 18.08; Cu, 7.67; I, 15.31; N, 3.38 %. Найдено: C, 52.23; H, 3.31; As, 17.99; Cu, 7.73; I, 15.24; N, 3.31 %.

Ди-µ-иодо-тетракис[10-(4-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин]димедь (I) (56). Выход: 78 %. T_{IIII} =272-273 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1017.2 (100, [M-Cu-2L-2I]⁺). ЯМР ¹Н (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.68 (с, 3H, OCH₃), 6.72 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, H_B), 6.86 (тд, 2H, ³J₂₁ \approx ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 6.94 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.2, ⁴J₄₂ =1.0 Гц, H₄), 7.18 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, H_A), 7.26 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.4, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.63 (ш. с, 1H, NH), 7.68 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁).Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₆₄As₄Cu₂I₂N₄O₄: C, 51.34; H, 3.63; As, 16.86; Cu, 7.15; I, 14.28; N, 3.15 %. Найдено: C, 51.28; H, 3.56; As, 16.79; Cu, 7.21; I, 14.19; N, 3.09 %. Монокристаллы соединения **56**, пригодные для РСА, были получены медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Поли-[ди-µ-иодо-тетракис(10-(4-этоксифенил)феноксарсин)димедь] **(I)** (57). К раствору 0.2 г (0.55 ммоль) 10-(4-этокси) фенилфеноксарсина (1) в 4 мл ацетонитрила добавляли раствор 0.05 г (0.26 ммоль) иодида меди(I) в 3 мл ацетонитрила. Через 25 минут после смешивания выпадало белое кристаллическое вещество. Реакционную смесь перемешивали 2 дня при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровывали, промывали 2 раза ацетонитрилом и сушили при низком давлении с получением комплексов 57. Выход: 36 %. Тпл=146°С. MS (ESI, *m/z* (Irel, %), ион): 791.0 (100, [2L + Cu]⁺. ЯМР ¹Н (DMF-d₇, 400 МГц): δ 1.30 (т, 3H, ³*J* = 7.0 Гц, -OCH₂CH₃), 3.99 (кв, 3H, ³*J* = 7.0 Гц, -OCH₂CH₃), 6.85 (д, 2H, ³*J* = 8.3 Гц, H_B), 7.20 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.3$ Гц, H_A), 7.24 (дд, 2H, ${}^{3}J_{21} = 7.4$, ${}^{3}J_{23} = 7.3$ Гц, H₂), 7.31 (д, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.1$ Гц, H₄), 7.49 (дд, 2H, ${}^{3}J_{32}$ = 7.3 Гц, ${}^{3}J_{34}$ = 8.1 Гц, H₃), 7.63 (д, 2H, ${}^{3}J_{12}$ = 7.4 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₈₀H₆₈As₄Cu₂I₂O₈: C, 52.28; H, 3.73; As, 16.30; Cu, 6.91; I, 13.81 %. Найдено: 52.19; H, 3.78; As, 16.38; Cu, 6.82; I, 13.76 %. Монокристаллы соединения 57, пригодный для РСА, были извлечены из фильтрата.

Общая методика синтеза гетеролептических комплексов меди(I) состава Cu₂I₂Py₂L₂ (58 - 65).

К раствору соответствующего лиганда (0.25 ммоль) в пиридине (4-5 мл) добавляли раствор иодида меди(I) (0.25 ммоль) в пиридине (3 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 суток при комнатной температуре. Затем растворитель упаривали и комплекс перекристаллизовывали из диэтилового эфира (7 мл). Белый осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на вакууме при давлении 0.1 мм.рт.ст в течении 2–4 часов.

Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-(10-(4-хлорфенил)феноксарсин) димедь (I) (58). Выход: 78 %; $T_{пл} = 162$ °C. MS (ESI, m/z (I_{rel} , %), ион): 772.8 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ 7.13 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3$, ${}^{4}J_{24} = 1.1$ Гц, H₂), 7.15 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.5$ Гц, H_B), 7.23 (д, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$ Гц, H₄ частично перекрывается с H_A), 7.23 (д, 2H, ${}^{3}J = 8.5$ Гц, H_A), 7.34 - 7.41 (м, 4H, H₃+ Py), 7.69 (д, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.2$ Гц, H₁), 7.74 (дд, 1H, ${}^{3}J \approx {}^{3}J = 7.3$ Гц, Py), 8.89 - 8.99 (м, 2H, Py). Элементный анализ, рассчитано для C₄₆H₃₄As₂Cl₂Cu₂I₂N₂O₂: C, 44.26; H, 2.75; As, 12.00; Cl, 5.68; Cu, 10.18; I, 20.33; N, 2.24 %. Найдено: C, 44.33; H, 2.68; As, 11.91; Cu, 10.11; N, 2.31 %. Кристаллы соединения **58**, пригодные для PCA, были выращены методом медленной диффузии из смеси CH₂Cl₂: (C₂H₅)₂O 1 : 2.

Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-[10-(4-диметиламинофенил)феноксарсин] димедь (I) (59). Выход: 57 %; $T_{n,\pi} = 172$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 789.05 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ 2.86 (c, 6H, -CH₃), 6.54 (д, 2H, ³J = 8.5 Гц, H_B), 7.04 (дд, 2H, ³J₂₁ = 7.2, ³J₂₃ = 7.4 Гц, H₂), 7.19 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.2 Гц, H₄), 7.25 (д, 2H, ³J = 8.5 Гц, H_A, перекрывается с сигналом растворителя), 7.29 - 7.36 (м, 4H, H₃ + Py), 7.56 (д, 2H, ³J₁₂ = 7.2 Гц, H₁), 7.72 (дд, 1H, ³J = ³J = 7.5 Гц, Ру), 8.87 – 8.88 (м, 2H, Ру). Элементный анализ, рассчитано для C₅₀H₄₆As₂Cu₂I₂N₄O₂: C, 47.45; H, 3.66; As, 11.84; Cu, 10.04; I, 20.05; N, 4.43 %. Найдено: C, 47.39; H, 3.71; As, 11.79; Cu, 10.11; I, 19.98; N, 4.36 %. Кристаллы соединения **59**, пригодные для PCA, были выращены методом медленной диффузии из смеси CH₂Cl₂: (C₂H₅)₂O 1 : 2.

Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-[10-(4-этоксифенил)феноксарсин] димедь (I) (60). Выход: 58 %; $T_{пл} = 155$ °C. MS (ESI, m/z (I_{rel} , %), ион): 791.02 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹Н (CDCl₃, 400 МГц): δ 1.34 (т, 3H, ³J = 7.0 Гц, -OCH₂CH₃), 3.93 (кв, 3H, ³J = 7.0, -O<u>CH₂CH₃</u>), 6.72 (д, 2H, ³J = 8.6 Гц, H_B), 7.08 (дд, 2H, ³J₂₁ = 7.2, ³J₂₃ = 7.5 Гц, H₂), 7.22 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.2 Гц, H₄), 7.24 (д, 2H, ³J = 8.6 Гц, H_A, перекрывается с сигналом растворителя), 7.34 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.5, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.5 Гц, H₃), 7.34 - 7.38 (м, 2H, Ру перекрывается с сигналами протона H₃), 7.58 (д, 2H, ³J₁₂ = 7.2 Гц, H₁), 7.73 (дд, 1H, ${}^{3}J = 7.8$, ${}^{3}J = 7.6$ Гц, Ру), 8.8 – 8.9 (м, 2H, Ру). Элементный анализ, рассчитано для C₅₀H₄₄As₂Cu₂I₂N₂O₄: C, 47.37; H, 3.50; As, 11.82; Cu, 10.03; I, 20.02; N, 2.21 %. Найдено: C, 47.31; H, 3.61; As, 11.76; Cu, 9.96; I, 20.09; N, 2.15 %. Кристаллы соединения **60**, пригодные для PCA, были выращены методом медленной диффузии из смеси CH₂Cl₂: (C₂H₅)₂O 1 : 2.

Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-[10-(4-толил)феноксарсин] димедь (I) (61). Выход: 97%; $T_{пл}$ =115 °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 731.08 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц): δ 2.24 (с, 3H, CH₃), 6.98 (ш.д, 2H, ³*J* = 8.5 Гц, H_B), 7.07 (дд, 2H, ³*J*₂₁ = 7.4, ³*J*₂₃ = 7.2 Гц, H₂), 7.20 (д, 2H, ³*J*₄₃ = 7.9 Гц, H₄), 7.23 (д, 2H, ³*J* = 8.5 Гц, H_A, перекрывается с сигналом растворителя), 7.31-7.38 (м, 4H, H₃+ Ру), 7.62 (д, 2H, ³*J*₁₂ = 7.2 Гц, H₁), 7.70-7.73 (м, 1H, Ру), 8.88 - 8.89 (м, 2H, Ру). Элементный анализ, рассчитано для C₄₈H₄₀As₂Cu₂I₂N₂O₂: C, 47.74; H, 3.34; As, 12.41; Cu, 10.52; I, 21.02; N, 2.32 %. Найдено: C, 47.68; H, 3.28; As, 12.36; Cu, 10.44; I, 21.11; N, 2.27 %.

Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-[5,10-дигидро-10-фенилфенарсазин] димедь (I) (62). Выход: 68 %. $T_{\pi\pi}$ =201 - 203 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 701.8 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 6.92 (тд, 2H, ${}^{3}J_{21} = {}^{3}J_{23} = 7.3$, ${}^{4}J_{24} = 1.0$ Гц, H₂), 6.96 (дд, 2H, ${}^{3}J_{43} = 8.2$, ${}^{4}J_{42} = 1.0$ Гц, H₄), 7.11-7.21 (м, 5H, Ph), 7.29 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{32} = 7.3$, ${}^{3}J_{34} = 8.2$, ${}^{4}J_{31} = 1.6$ Гц, H₃), 7.36 (дд, 2H, ${}^{3}J_{67} = 7.7$, ${}^{3}J_{65} = 5.8$ Гц, H₆(Py)), 7.59 (с, 1H, NH), 7.62 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12} = 7.4$, ${}^{4}J_{13} = 1.6$ Гц, H₁), 7.77 (тт, 1H, ${}^{3}J_{76} = 7.7$, ${}^{4}J_{75} = 1.8$ Гц, H₇(Py)), 8.61 (ш.с, 2H, H₅(Py)). Элементный анализ, рассчитано для C₄₆H₃₈As₂Cu₂I₂N₄: C, 46.92; H, 3.25; As, 12.72; Cu, 10.79; I, 21.55; N, 4.76 %. Найдено: C, 47.00; H, 3.31; As, 12.81; Cu, 10.71; I, 21.49; N, 4.71 %. Монокристаллы соединения **62**, пригодные для PCA, были выращены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-[10-(4-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин] димедь (I) (63). Выход: 75 %. Т_{пл}=180 - 183 °С. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 761.8 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.68 (с, 3H, -OCH₃), 6.74 (д, 2H, ³*J* = 8.7 Гц, H_B), 6.88 (тд, 2H, ³*J*₂₁ ≈ ³*J*₂₃ = 7.4, ⁴*J*₂₄ = 0.8 Гц, H₂), 6.95 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.2, ⁴*J*₄₂ =0.8 Гц, H₄), 7.12 (д, 2H, ³*J* = 8.7 Гц, H_A), 7.26 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.4, ³*J*₃₄ = 8.2, ⁴*J*₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.37 (т, 2H, ³*J*₆₅ = 5.9 Гц, H₆(Py)), 7.59 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.5, ⁴*J*₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 7.62 (с, 1H, NH), 7.77 (т, 1H, ³*J*₇₆ =7.7 Гц, H₇(Py)), 8.63 (ш.с, 2H, H₅(Py)). Элементный анализ, рассчитано для C₄₈H₄₂As₂Cu₂I₂N₄O₂: C, 46.58; H, 3.42; As, 12.11; Cu, 10.27; I, 20.51; N, 4.53 %. Найдено: C, 46.66; H, 3.47; As, 12.03; Cu, 10.21; I, 20.46; N, 4.47 %. Монокристаллы соединения **63**, пригодные для PCA, были выращены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле. Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-[10-(3-метоксифенил)-5,10-дигидрофенарсазин] димедь (I) (64). Выход: 71 %. Т_{пл}=185 - 186 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 761.8 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 3.63 (с, 3H, OCH₃), 6.74-6.67 (м, 3H, сигналы протонов H₅, H₆ и H₈ перекрываются друг с другом), 6.91 (тд, 2H, ³J₂₁ \approx ³J₂₃ = 7.4, ⁴J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 6.95 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.5, ³J₄₂ =1.0 Г, H₄), 7.09 (т, 1H, ³J = 7.8 Гц, H₇), 7.29 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.5, ⁴J₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.37 (дд, 2H, ³J₆₇ = 7.7, ⁴J₆₅ = 5.9 Гц, H₅(Py)), 7.65 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 7.64 (с, 1H, NH частично перекрывается с H₁) 7.77 (тт, 1H, ³J₇₆ =7.7, ⁴J₇₅ =1.8 Гц, H₇(Py)), 8.62 (ш.с, 2H, H₅(Py)). Элементный анализ, рассчитано для C₄₈H₄₂As₂Cu₂I₂N₄O₂: C, 46.58; H, 3.42; As, 12.11; Cu, 10.27; I, 20.51; N, 4.53 %. Найдено: C, 46.51; H, 3.48; As, 12.03; Cu, 10.19; I, 20.58; N, 4.48 %. Монокристаллы соединения **64**, пригодные для PCA, были выращены медленной кристаллизацией из насыщенного ацетонитрильного раствора комплекса.

Ди-µ-иодо-бис(пиридин)-бис-[10-(4-бромфенил)- 5,10-дигидрофенарсазин] димедь (I) (65). Выход: 65 %. Т_{пл}=168 -169 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 859.8 (100, [M-Cu-2I-2Py]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 6.94 (ддд, 2H, ${}^{3}J_{23}$ =8.4, ${}^{3}J_{21}$ =7.4, ${}^{4}J_{24}$ =1.1 Гц, H₂), 6.97 (д, 2H, ${}^{3}J_{43}$ =8.1 Гц, H₄), 7.05 (д, 2H, ${}^{3}J$ =8.3 Гц, H_A), 7.30 (ддд, 2H, ${}^{4}J_{31}$ =1.2 Гц, H₃ перекрывается с H_B), 7.31(д, 2H, ${}^{3}J$ =8.3 Гц, H_B), 7.38 (дд, 2H, ${}^{3}J_{67}$ = 7.7, ${}^{3}J_{65}$ = 5.9 Гц, H₅(Py)), 7.66 (дд, 2H, ${}^{3}J_{12}$ =7.4 Гц, ${}^{4}J_{13}$ =1.2 Гц, H₁), 7.68 (с, 1H, NH), 7.78 (т, 1H, ${}^{3}J_{76}$ =7.7 Гц, H₇(Py)), 8.61 (ш.с, 2H, H₅(Py)). Элементный анализ, рассчитано для C₄₆H₃₆As₂Br₂Cu₂I₂N₄: C, 41.37; H, 2.72; As, 11.22; Br, 11.97; Cu, 9.52; I, 19.01; N, 4.20 %. Найдено: C, 41.44; H, 2.78; As, 11.16; Br, 11.91; Cu, 9.48; I, 19.08; N, 4.26 %. Монокристаллы соединения 65, пригодные для РСА, были выращены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Общая методика синтеза тетраядерных комплексов меди(I) состава Cu4I4L4 (66 – 70) на основе 10-(арил)феноксарсинов. К раствору соответствующего лиганда (0.55 ммоль) в 4 мл CH₃CN при перемешивании добавляли горячий раствор CuI (0.55 ммоль) в 8 мл CH₃CN. Через 5 минут (в случае комплекса 66, 68 - 70) или 10 минут (в случае комплекса 67) выпадал осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 часов. Осадок отфильтровывали, промывали 3 раза CH₃CN, высушивали в вакууме в течение 2 часов.

Тетра-µ₃-иодотетракис[10-(4-фторфенил)феноксарсин]-тетрамедь (I) (66). Выход: 48 %. $T_{\Pi\Pi} = 223 - 225$ °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 1078.1 (100, [M-3Cu-4I-L]⁺, 1269.9 (69, [M-2Cu-3I-L]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): δ 6.97 (дд, 2H, ³*J*_{HH} = 9.0, ³*J*_{H-F} = 6.7 Гц, H_B), 7.19 (ддд, 2H, ³*J*₂₁ = 7.3, ³*J*₂₃ = 7.3, ⁴*J*₂₄ = 1.1 Гц, H₂), 7.22 (дд, 2H, ³*J*_{HH} = 9.0, ³*J*_{HF} = 3.0 Гц, H_A), 7.26 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.2, ³*J*₄₂ = 1.1 Гц, H₄), 7.44 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.3, ³*J*₃₄ = 8.2, ⁴*J*₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.60 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.3, ⁴*J*₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₄₈As₄Cu₄F₄I₄O₄: C, 40.89; H, 2.29; As, 14.17; Си, 12.02; I, 24.01 %. Найдено: С, 40.95; H, 2.35; As, 14.10 ; Си, 12.09; I, 23.96 %. Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения **66**, пригодные для проведения PCA, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Тетра-µ₃-иодотетракис[10-(4-этоксифенил)феноксарсин]-тетрамедь (I) (67). Выход: 31 %. $T_{II,II}=226 - 227$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 491.1 (29, [M-2Cu-4I-3L]⁺), 791.2 (27, [M-3Cu-4I-2L]⁺, 1153.4 (100, [M-3Cu-4I-L]⁺). ЯМР ¹Н (CDCN₃, 400 МГц): δ 1.28 (т, 3H, ³*J*=7.00 Гц, -OCH₂<u>CH₃</u>), 3.95 (кв, 2H, ³*J* = 7.00 Гц, -O<u>CH₂</u>CH₃), 6.76 (д, 2H, ³*J*=8.8 Гц, H_B), 7.08 (ддд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.4, ⁴*J*₂₄ = 1.2 Гц, H₂), 7.14 (д, 2H, ³*J*=8.8 Гц, H_A), 7.24 (дд, 2H, ³*J*₄₃=8.3, ³*J*₄₂=1.2 Гц, H₄), 7.42 (ддд, 2H, ³*J*₃₂=7.4, ³*J*₃₄=8.3, ⁴*J*₃₁=1.7 Гц, H₃), 7.56 (дд, 2H, ³*J*₁₂=7.4, ⁴*J*₁₃=1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₈₀H₆₈As₄Cu₄I₄O₈: C, 43.34; H, 3.15; As, 13.46; Cu, 11.50; I, 22.92 %. Найдено: C, 43.28; H, 3.08; As, 13.54; Cu, 11.44; I, 22.86 %. Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения **67**, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Тетра-µ₃-иодотетракис[10-фенилфеноксарсин]-тетрамедь (I) (68). Выход: 33%. $T_{пл} = 245-249$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 447.1 (71, [M-2Cu-4I-3L]⁺), 703.2 (100, [M-3Cu-4I-2L]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ 7.18 (ддд, 2H, ³J₂₁=³J₂₃=7.4, ⁴J₂₄=1.2 Гц, H₂), 7.20-7.23 (м, 5H, Ph), 7.25 (дд, 2H, ³J₄₃=8.2, ⁴J₄₂=1.2 Гц, H₄), 7.44 (ддд, 2H, ³J₃₂=7.4, ³J₃₄=8.2, ⁴J₃₁=1.7 Гц, H₃), 7.62 (дд, 2H, ³J₁₂=7.4, ⁴J₁₃=1.7 Гц, H₃), 7.62 (дд, 2H, ³J₁₂=7.4, ⁴J₁₃=1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₀H₅₀As₄Cu₄I₄O₄: C, 41.72; H, 2.55; As, 14.81; Cu, 12.63; I, 25.21 %. Найдено: C, 41.67; H, 2.49; As, 14.87; Cu, 12.57; I, 25.16 %.

Тетра-µ3-иодотетракис[10-(3-фторфенил)феноксарсин]-тетрамедь (I) (69). Выход: 65 %. Т_{пл} = 223-225 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1078.1 (100, [M-3Cu-4I-L]⁺, 1269.9 (65, [M-2Cu-3I-L]⁺). ЯМР ¹H (CDCN₃, 400 МГц): δ 6.87 (дддд, 1H, ³*J*_{1F}=8.7, ⁴*J*₁₂=2.6, ⁵*J*₁₃=1.2 Гц, H₁), 6.95 (дддд, 1H, ³*J*_{2F} =9.2, ³*J*₂₃=8.5, ⁴*J*₂₁=2.6, ³*J*₂₄=1.0 Гц, H₂), 7.02 (д, 1H, ³*J*₄₃=7.5 Гц, H₄), 7.21 (ддд, 1H, ³*J*₃₄=7.5, ³*J*₃₂=8.5, ⁴*J*_{3F}=1.0 Гц, H₃), 7.26-7.22 (м, H₆), 7.26 (дд, 2H, ³*J*₈₇=8.3, ⁴*J*₈₆=1.0 Гц, H₈), 7.46 (ддд, 2H, ³*J*₇₈=8.3, ³*J*₇₆=7.4, ⁴*J*₇₅=1.7 Гц, H₇), 7.67 (дд, 2H, ³*J*₅₆=7.4, ⁴*J*₅₇=1.7 Гц, H₅). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₄₈As₄Cu₄F₄I₄O₄: C, 40.93; H, 2.34; As, 14.12; Cu, 12.07; I, 24.03 %. Найдено: C, 40.87; H, 2.27; As, 14.19; Cu, 11.99; I, 23.96 %.

Тетра-µ3-иодотетракис[10-(2-метоксифенил)феноксарсин]-тетрамедь (I) (70). Выход: 49 %. Т_{пл} =191-193 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 476.90 (68, [M-2Cu-4I-3L]⁺), 763.90 (100, [M-3Cu-4I-2L]⁺). ЯМР ¹Н (CDCN₃, 400 МГц): δ 3.81 (с, 3H, -OCH₃), 6.46 (дд, 1H, ³*J*₁₂=7.4, ⁴*J*₁₃=1.6 Гц, H₁), 6.71 (ддд, 1H, ³*J*₂₁=³*J*₂₃=7.4, ³*J*₂₄=0.9 Гц, H₂), 6.86 (дд, 1H, ³*J*₄₃=8.2, ⁴*J*₄₂=0.9 Гц, H₄), 7.19 (ддд, 1H, ³*J*₃₄=8.2, ³*J*₃₂=7.4, ⁴*J*₃₁=1.6 Гц, H₃), 7.20-7.25 (м, 4H, H₆+H₈), 7.43 (ддд, 2H, ³*J*₇₈=8.2, ³*J*₇₆=7.2, ${}^{4}J_{75}$ =1.8 Гц, H₇), 7.70 (дд, 1H, ${}^{3}J_{56}$ =7.4, ${}^{4}J_{57}$ =1.8 Гц, H₅). Элементный анализ, рассчитано для C₇₆H₆₀As₄Cu₄I₄O₈: C, 42.25; H, 2.85; As, 13.63; Cu, 11.78; I, 23.51 %. Найдено: C, 42.18; H, 2.78; As, 13.69; Cu, 11.69; I, 23.46 %. Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения **70**, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Общая методика синтеза тетраядерных комплексов меди(I) состава Cu4I4L₃(CH₃CN) на основе 10-арилфеноксарсинов (71 и 72). К соответствующему лиганду (0.54 ммоль) и CuI (0.54 ммоль) был прибавлен 2-3 капли ацетонитрила. Суспензия растиралась при нагревании феном в течение 5 минут. Осадок отфильтровали на воронке Шотта, промывали ацетонитрилом, 2 раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 2 часов.

Тетра-µ3-иодо-три-[10-(4-толил)феноксарсин]-(ацетонитрил)-тетрамедь (I) (71). Выход: 70 %. T_{III} = 180-183 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 731.1 (64, [M-3Cu-4I-L-AN]⁺), 1064.6 (57, [M-3Cu-4I-AN]⁺, 1254.3 (100, [M-Cu-3I-AN]⁺). ЯМР ¹Н (CD₃CN, 400 МГц): δ 1.96 (с, 3H, CH₃CN), 2.22 (с, 3H, -CH₃), 7.04 (д, 2H, ³J = 8.0 Гц, H_B), 7.13 (д, 2H, ³J = 8.0 Гц, H_A), 7.16 (ддд, 2H, ³J₂₃ = 8.1, ³J₂₁ = 7.3, ³J₂₄ = 1.0 Гц, H₂), 7.23 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.1 Гц, H₄), 7.42 (ддд, 2H, ³J₃₂ = ³J₃₄ = 8.1, ⁴J₃₁=1.0 Гц, H₃), 7.63 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.3, ⁴J₁₃ = 1.0 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₅₉H₄₈As₃Cu₄I₄NO₃: C, 39.25; H, 2.68; As, 12.45; Cu, 14.08; I, 28.11; N, 0.78 %. Найдено: C, 39.34; H, 2.61; As, 12.39; Cu, 14.13; I, 28.03; N, 0.84 %. Монокристалл соединения **71**, пригодный для PCA, был получен медленной диффузией ацетона в насыщенный раствор комплекса в хлороформе.

Тетра-µ3-иодо-три-[10-(4-бромофенил)феноксарсин]-(ацетонитрил)-тетрамедь (I) (72). Выход: 76 %. Т_{пл} = 192-194 °C. Данные ЯМР ¹Н отсутствуют из-за низкой растворимости продукта. Элементный анализ, рассчитано для C₅₆H₃₉As₃Br₃Cu₄I₄NO₃: C, 33.63; H, 1.97; As, 11.24; Br, 11.98; Cu, 12.71; I, 25.38; N, 0.70 %. Найдено: C, 33.71; H, 1.91; As, 11.31; Br, 11.91; Cu, 12.62; I, 25.32; N, 0.62 %.

Общая методика синтеза тетраядерных комплексов меди(I) состава Cu₄I₄L₄ на основе 10-арил-5,10-дигидрофенарсазинов (73 и 74). К раствору соответствующего лиганда (0.55 ммоль) в 4 мл CH₃CN при перемешивании добавляли горячий раствор CuI (0.55 ммоль) в 8 мл CH₃CN. Реакционную смесь кипятили 4 часа с обратным холодильником при перемешивании, через 20 минут после кипячения выпадал осадок белого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали 3 раза диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме в течение 2 часов.

Тетра-µ₃-иодотетракис[*N*-метил-10-хлорфенил-5,10-дигидрофенарсазин]-тетрамедь (**I**) (73). Выход: 69 %. Т_{пл} = 278-280 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 797.0 (24, [M-3Cu-4I-2L]⁺), 988.8 (36, [M-2Cu-3I-2L]⁺, 1165.1 (70, [M-3Cu-4I-L]⁺, 1353.9 (100, [M-2Cu-3I-L]⁺). ЯМР ¹Н (CDCN₃, 400 МГц): δ 3.36 (c, 3H, -CH₃), 7.00 (д, 2H, ³*J*=8.38 Гц, H_A), 7.10 (тд, 2H, ³*J*₂₁=³*J*₂₃=7.30, ⁴*J*₂₄=0.8 Гц, H₂), 7.16 (д, 2H, ³*J*=8.48 Гц, H_B), 7.20 (дд, 2H, ³*J*₄₃=8.32, ³*J*₄₂=0.8 Гц, H₄), 7.46 (ддд, 2H, ³*J*₃₂=7.30, ³*J*₃₄=8.32, ⁴*J*₃₁=1.72 Гц, H₃), 7.68 (дд, 2H, ³*J*₁₂=7.30, ⁴*J*₁₃=1.72 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₆H₆₀As₄Cl₄Cu₄I₄N₄: C, 40.89; H, 2.71; As, 13.42; Cl, 6.35; Cu, 11.39; I, 22.74; N, 2.51 %. Найдено: C, 40.81; H, 2.64; As, 13.36; Cl, 6.28; Cu, 11.31; I, 22.68; N, 2.46 %. Прозрачные монокристаллы соединения **73**, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Тетра-µ3-иодотетракис[*N*-метил-10-бромфенил-5,10-дигидрофенарсазин]-тетрамедь (I) (74). Выход: 96 %. $T_{\pi\pi} = 262-263$ °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 886.9 (15, [M-3Cu-4I-2L]⁺), 1077.7 (15, [M-2Cu-3I-2L]⁺, 1297.9 (80, [M-3Cu-4I-L]⁺, 1487.6 (100, [M-2Cu-3I-L]⁺). ЯМР ¹Н (CDCN₃, 400 МГц): δ 3.35 (c, 3H, -CH₃), 6.96 (д, 2H, ³*J*=8.28 Гц, H_A), 7.07 (тд, 2H, ³*J*₂₁=³*J*₂₃=7.30, ⁴*J*₂₄=1.0 Гц, H₂), 7.18 (д, 2H, ³*J*₄₃=8.35 Гц, H₄), 7.28 (д, 2H, ³*J*=8.28 Гц, H_B), 7.44 (ддд, 2H, ³*J*₃₂=7.30, ³*J*₃₄=8.35, ⁴*J*₃₁=1.70 Гц, H₃), 7.75 (дд, 2H, ³*J*₁₂=7.30, ⁴*J*₁₃=1.70 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₆H₆₀As₄Br₄Cu₄I₄N₄: C, 37.87; H, 2.51; As, 12.43; Br, 13.26; Cu, 10.55; I, 21.06; N, 2.32 %. Найдено: C, 37.81; H, 2.45; As, 12.37; Br, 13.21; Cu, 10.49; I, 21.01; N, 2.27 %. Бесцветные прозрачные монокристаллы соединения **74**, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получали медленной кристаллизацией из ацетонитрила.

Общая методика синтеза комплексов состава меди(I) на основе пиридилсодержащих арсиновых лигандов (75 – 78). К раствору соответствующего лиганда (0.60 ммоль) в 4 мл CH₃CN при перемешивании добавляли горячий раствор CuI (0.60 ммоль) в 8 мл CH₃CN. Через 15 минут выпадал осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 часов. Осадок отфильтровывали, промывали 2-3 раза этанолом, высушивали в вакууме в течение 2-3 часов.

Тетра-µ-иодо-бис-[µ-10-(6-метилпиридин-2-ил)феноксарсин-As,N]-тетрамедь (I) (75). Выход: 67 %. Т_{пл}= 259 - 260 °С. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 398.8 (100, [M-3Cu-4I-L]⁺). ЯМР ¹Н (CD₃CN, 400 МГц): 2.43 (с, 3H, CH₃-), 6.75 (дд, 1H, ³J₅₆ = 7.6, ⁴J₅₇ = 0.5 Гц, H₅(Py)), 7.01 (дд, 1H, ³J₇₆ = 7.6, ⁴J₇₅ = 0.5 Гц, H₇ (Py)), 7.20 (тд, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.3, ⁴J₂₄ = 1.2 Гц, H₂), 7.24 (дд, 2H, ³J₄₃ = 8.2, ³J₄₂ = 1.2 Гц, H₄), 7.37 (т, 1H, ³J₆₅ = ³J₆₇ = 7.8 Гц, H₆ (Py)), 7.45 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.3, ³J₃₄ = 8.2, ⁴J₃₁ = 1.7 Гц, H₃), 7.72 (дд, 2H, ³J₁₂ = 7.4, ⁴J₁₃ = 1.7 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для $C_{36}H_{28}As_2Cu_4I_4N_2O_2$: C, 30.19; H, 1.97; As, 10.46; Cu, 17.75; I, 35.44; N, 1.96 %. Найдено: C, 30.26; H, 1.91; As, 10.39; Cu, 17.82; I, 35.38; N, 1.91 %. Прозрачные монокристаллы соединения **75** были выращены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Ди-µ-иодо-ди-µ4-иодо-бис-[µ-10-(4-метилпиридин-2-ил)феноксарсин-Аs,N]-

тетрамедь (I) (76). Выход: 63 %. T_{III} = 294 - 296 °C. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 398.8 (100, [M-3Cu-4I-L]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 2.12 (с, 3H, CH₃-), 6.90 (с, 1H, H₇ (Ру)), 7.02 (д, 1H, ³*J*₆₅ = 5.3 Гц, H₆ (Ру)), 7.19 (тд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.4, ⁴*J*₂₄ = 1.2 Гц, H₂), 7.26 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.2, ³*J*₄₂ = 1.2 Гц, H₄), 7.45 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.4, ³*J*₃₄ = 8.2, ⁴*J*₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.78 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4, ⁴*J*₁₃ = 1.6 Гц, H₁), 8.37 (д, 1H, ³*J*₅₆ = 5.3 Гц, H₅(Ру)). Элементный анализ, рассчитано для C₃₆H₂₈As₂Cu₄I₄N₂O₂: C, 30.19; H, 1.97; As, 10.46; Cu, 17.75; I, 35.44; N, 1.96 %. Найдено: C, 30.12; H, 1.92; As, 10.51; Cu, 17.68; I, 35.37; N, 2.02 %. Прозрачные монокристаллы соединения **76** были выращены медленной кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Тетра-µ-иодо-бис-[(η¹-N)-10-(пиридин-2-ил)феноксарсин]-бис-[µ-10-(пиридин-2-

ил)феноксарсин-As,N]-тетрамедь (I) (77). Выход: 46 %. $T_{пл}$ = 267-268 °C. MS (ESI, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1026.8 (100, [M-3Cu-4I-L]⁺). ЯМР ¹H (DMSO-d₆, 600 МГц): 6.98 (д, 1H, ³J₈₇ = 7.3 Гц, H₈(Ру)), 7.21 (т, 2H, ³J₂₁ = ³J₂₃ = 7.2 Гц, H₂), 7.22 – 7.24 (м, 1H, H₆ (Ру)), 7.28 (д, 2H, ³J₄₃ = 8.0 Гц, H₄), 7.47 (ддд, 2H, ³J₃₂ = 7.2, ³J₃₄ = 8.0, ⁴J₃₁ = 1.1 Гц), 7.59 (т, 1H, ³J₇₈ = ³J₇₆=7.3 Гц, H₇ (Ру)), 7.76 (д, 2H, ³J₁₂ = 7.2 Гц, H₁), 8.55 (д, 1H, ³J₅₆ = 3.5 Гц, H₅(Ру)). Элементный анализ, рассчитано для C₆₈H₄₈As₄Cu₄I₄N₄O₄: C, 39.91; H, 2.36; As, 14.64; Cu, 12.42; I, 24.80; N, 2.74 %. Найдено: C, 39.99; H, 2.30; As, 14.71; Cu, 12.37; I, 24.74; N, 2.67 %. Прозрачные монокристаллы комплекса **77**, пригодные для PCA, были выращены из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Тетра-µ₃-иодо-тетракис[(η¹-As)-10-(6-метоксипиридин-2-ил)феноксарсин]-

тетрамедь (I) (78). Выход: 46 %. Т_{пл}= 193-195 °С. MS (ESI, *m*/*z* (I_{rel}, %), ион): 413.8 (100, [M-3Cu-4I-3L]⁺). ЯМР ¹H (CD₃CN, 400 МГц): 3.72 (с, 3H, CH₃O-), 6.52 (д, ³*J*₇₆ = 8.3, 1H, H₇ (Ру)), 6.56 (д, 1H, ³*J*₅₆ = 7.1 Гц, H₅ (Ру)), 7.20 (тд, 2H, ³*J*₂₁ = ³*J*₂₃ = 7.4, ⁴*J*₂₄ = 1.0 Гц, сигналы протона H₂ перекрываются с сигналом протона H₄), 7.22 (дд, 2H, ³*J*₄₃ = 8.1, ³*J*₄₂ = 1.0 Гц, H4), 7.38 (дд, 1H, ³*J*₆₇ = 8.3, ³*J*₆₅ = 7.1 Гц, H₆ (Ру)), 7.44 (ддд, 2H, ³*J*₃₂ = 7.4, ³*J*₃₄ = 8.1, ⁴*J*₃₁ = 1.6 Гц, H₃), 7.74 (дд, 2H, ³*J*₁₂ = 7.4 Гц, H₁). Элементный анализ, рассчитано для C₇₂H₅₆As₄Cu₄I₄N₄O₈: C, 39.91; H, 2.61; As, 13.83; Cu, 11.73; I, 23.43; N, 2.59 %. Найдено: C, 39.86; H, 2.66; As, 13.76; Cu, 11.81; I, 23.37; N, 2.52 %. Прозрачные монокристаллы комплекса **78**, пригодные для проведения РСА, были выращены из насыщенного раствора комплекса в ацетонитриле.

Заключение

В результате проведенных исследований синтезированы феноксарсины и 5,10дигидрофенарсазины с различными ароматическими и гетероароматическими заместителями при атомах мышьяка на основе реакции (гетеро)арилирования соответствующих хлорпроизводных феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов. Методом ЯМР ¹Н спектроскопии схожесть структуры 10-(арил)-И 10-(гетероарил)феноксарсинов И 5,10доказана дигидрофенарсазинов в растворе и впервые установлены характеристические спектральные признаки трициклического фрагмента. Структура циклических арсинов в кристаллическом состоянии в целом также достаточно схожа, где трициклический фрагмент достаточно плоский с небольшим искажением в гетероцикле и практически перпендикулярным расположением заместителя при атоме мышьяка. Рассчитанный угол Толмана составляет 131-143° с увеличением до 150 - 151° при наличии заместителя в *орто*-положении ароматического заместителя при атоме мышьяка, что позволяет отнести данные соединения к необъемным лигандам.

Полученные 10-арилзамещенные циклические арсиновые лиганды в комплексообразовании с d¹⁰ ионами металлов подгруппы меди ведут себя как As-монодентатные лиганды, тогда как 10-пиридилзамещенные фенокарсины в комплексах преимущественно выступают как As,N-бидентатные мостиковые лиганды, но в некоторых комплексах с иодидом меди реализуется As- или N-монодентатная координация.

С галогенидами золота(I) лиганды образуют димерные комплексы состава (LAuCl)₂ (L = феноксарсин или 5,10-дигидрофенарсазин), исключением является 10-(2метилпиридин)феноксарсин, дающий мономерный комплекс LAuCl, вероятно как за счет большего объема (значение угла Толмана 150°), так и за счет стабилизирущих мономерную форму межмолекулярных взаимодействий в кристалле. При комплексообразовании трициклический фрагмент значительно уплощается.

10-(Арил)феноксарсины с солями серебра образуют моноядерные комплексы с координацией двух, трех или четырех арсиновых лигандов, а также 1D координационный полимер (L_2AgONO_2)_n, тогда как состав [L_4Ag]A (A = NO₃, BF₄) и структура комплексов серебра на основе 5,10-дигидрофенарсазинов, в отличие от их кислородных аналогов, не зависит от соотношения реагентов, растворителя И противоиона. Увеличение количества координированных к атому серебра циклических арсиновых лигандов приводит к удлинению связи As-Ag, и уплощению трициклических фрагментов последующих лигандов, причем для 5,10-дигидрофенарсазинов 10уплощение более выражено для всех лигандов. Пиридилзамещенные феноксарсины образуют биядерные комплексы с практически плоским восьмичленным металлоциклом, в которых благодаря близкому расположению донорных

центров лиганда, координирующих два атома серебра, между последними реализуется аргентофильное взаимодействие.

С иодидом меди как феноксарсины, так и 5,10-дигидрофенарсазины образуют комплексы с циклическим Cu₂I₂ ядром (с конформацией «бабочка» или плоский ромб), или в единичном случае, «открытым» зигзагообразным Cu₂I₂ ядром (полиядерный 1D оординационный полимер), и Cu₄I₄ кубановые тетраядерные комплексы, структура которых зависит условий проведения синтеза (в растворе или механосинтезом), природы растворителя (координирующий или некоординирующий). При этом обнаружено, что комплексы на основе феноксарсиновых лигандов значительно менее устойчивы в растворах в ацетонитриле по сравнению с аналогичными комплексами на основе 5,10-дигидрофенарсазинов. 10-Пиридилзамещенные феноксарсины образуют тетраядерные комплексы с Си₄I₄ ядром, структура которых зависит от размера и положения заместителя в пиридильном фрагменте при атоме мышьяка. В случае незамещенного пиридилфеноксарсинового лиганда образуется комплекс с открытой лестничной структурой состава Cu₄I₄L₄, где два лиганда являются As,N-бидентатными, а два реализуют Nмонодентатную координацию. Введение метильного заместителя в орто- или пара-положение к атому азота пиридильного фрагмента препятствует координации еще одного лиганда по атому меди, в результате чего независимо от стехиометрии образуются комплексы состава $Cu_4L_4L_2$, при этом в случае 10-(6-метилпиридин-2-ил)феноксарсина наблюдается открытая лестничная геометрия Cu₄I₄ ядра, а для 4-метилзамещенного изомера необычная впервые обнаруженная геометрия октаэдрического Cu₄I₂ ядра, дополненного двумя мостиковыми иодидными и As, Nлигандами. Увеличение объема заместителя в орто-положении к атому азота пиридильного фрагмента (метоксигруппа) приводит к полной «блокировке» этого донорного центра, в результате чего образуются кубановые комплексы с As-монодентатной координацией лигандов.

Эмиссионные свойства феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов и соответствующих им комплексов заметно отличаются. Феноксарсины и их биядерные гомолептические комплексы меди, биядерные комплексы золота и моноядерные комплексы серебра практически не люминесцируют. 5,10-Дигидрофенарсазины в аналогичных комплексах проявляют визуально детектируемую эмиссию, которая спектрально характеризуется двумя полосами для свободных лигандов и комплексов золота, и одной полосой для комплексов серебра. Хромофорные солиганды или внутрилигандные хромофорные заместители, координирующие ион меди(I), а также кластерная структура комплекса усиливают люминесцентные свойства комплексов серебра и меди. Гетеролептические биядерные комплексы меди $Cu_2I_2Py_2L_2$ и тетраядерные комплексы меди $Cu_4I_4L_4$ и $Cu_4I_4L_3L'$ (L' = ацетонитрил) на основе фенокарсинов и 5,10дигидрофенарсазинов демонстрируют фосфоресценцию с квантовыми выходами до 25 %, причем более высокие квантовые выходы люминесценции определены для комплексов на основе феноксарсинов, что связано с их большей структурной жесткостью. Для тетраядерных комплексов на основе 5,10-дигидрофенарсазинов и лестничных комплексов на основе пиридилзамещенных феноксарсинов наблюдается температурно-зависимая двухполосная эмиссия, определяющая термохромные свойства комплексов. Тетраядерный комплекс с октаэдрическим Cu₄I₄ ядром уникальной структуры показывает одну полосу эмиссии, интенсивность которой усиливается при снижении температуры, в положение максимума смещается в синюю область.

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

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

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

3. Показано, что 10-(арил)феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины как лиганды небольшого объема с хлоридом золота(I) образуют димерные комплексы (LAuCl)₂ за счет аурофильного взаимодействия, а с солями серебра - моноядерные комплексы с координацией четырех As,O- или As,N-лигандов. В отличие от As,N-лигандов, As,O-лиганды в зависимости от соотношения реагентов, растворителя и природы противоиона используемой соли серебра образуют комплексы разного состава и строения, включая 1D координационный полимер (L₂AgONO₂)_n. 10-Пиридилзамещенные феноксарсины образуют биядерные комплексы с практически плоским восьмичленным металлоциклом, сформированным двумя лигандами, связывающими два атома серебра по мостиковому типу «голова к хвосту», а благодаря близкому

расположению донорных центров, между последними реализуется аргентофильное взаимодействие.

4. Взаимодействие феноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов с иодидом меди в зависимости от условий проведения синтеза (в растворе или механосинтезом), природы растворителя (координирующий или некоординирующий), наличия пиридильного заместителя дает комплексы с циклическим Cu₂I₂ ядром (с конформацией «бабочка» или плоский ромб), «открытым» зигзагообразным Cu₂I₂ ядром (полиядерный 1D координационный полимер) и Cu₄I₄ ядром (кубановым или лестничным). Впервые обнаружена новая изомерная форма октаэдрического Cu₄I₄ ядра, поддерживаемого бидентатным As,N_{py} лигандом.

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

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

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Результаты диссертационной работы являются фундаментальной основой для проведения дальнейших исследований с целью получения люминесцентных комплексов на основе циклических арсиновых лигандов с заданными характеристиками за счет вариации заместителей как в трициклическом остове, так и при гетероатомах. Кроме того, очевидно, что использование других переходных металлов, в частности платины, палладия, иридия и т.д. может также привести к комплексам, обладающим практически полезными свойствами. Обнаруженные термохромные свойства комплексов меди и серебра в дальнейшем могут стать основой для конструирования новых люминесцентных материалов и сенсоров. Отдельно хочется выделить обнаруженные люминесцентные свойства 5,10-дигидрофенарсазинов, являющихся триплетными 175

люминофорами, что делает их прекрасными кандидатами для модификации с целью последующего использования в OLED устройствах.

4-dpda	—	4-(дифенилфосфино)-N,N-диметиланилин
ONf	—	нонафторбутансульфонат
OTf	_	трифторметансульфонат
NTf ₂	_	бис(трифторметилсульфонил)имидат
Bodipy	—	соединение 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-s-индацена
in situ	_	в реакционной смеси
ЖМКО	_	жесткие и мягкие кислоты и основания
		константа скорости излучательной дезактивации $T_1 \rightarrow S_0$,
$K_r(1_1 \rightarrow S_0)$	_	сопровождающейся фосфоресценцией
SOC	_	spin-orbital coupling, спин-орбитальное взаимодействие
DFT	—	Density Functional Theory, теория функционала плотности
f.w.h.m.	—	Full Width at Half-Maximum, полная ширина на половине высоты
ТАПЕ	—	thermally activated delayed fluorescence, термически активированная
IADF		замедленная флуоресценция
OLED	—	organic light-emitting diode, органический светоизлучающий диод
WLED	_	White Light Emitting Diode, белый светоизлучающий диод
HE	—	высокоэнергетическая полоса излучения
LE	_	низкоэнергетическая полоса излучения
XLCT	—	halogen to ligand charge transfer, перенос заряда с галогена на лиганд
ХМСТ	—	halogen to metal charge transfer, перенос заряда с галогена на металл
LLCT/ IL	—	intraligand charge transfer, внутрилигандный перенос заряда
LMCT		ligand to metal charge transfer, перенос заряда с лиганда на металл
MLCT	—	metal to ligand charge transfer, перенос заряда с металла на лиганд
(M + X)LCT	_	перенос заряда MLCT в сочетании с переносом заряда XLCT-типа
CC	_	cluster centered, кластер-центрированный
Φ_{em}	—	квантовый выход люминесценции
λ _{em}	_	длина волны излучения
λ_{ex}	_	длина волны возбуждения
τ	_	время жизни возбужденного состояния
B3MO	_	высшая занятая молекулярная орбиталь
НСМО	_	низшая свободная молекулярная орбиталь
tht	_	tetrahydrothiophene, тетрагидротиофен

Список сокращений и условных обозначений

ДМСО	_	диметилсульфоксид;
ДМФА	_	диметилформамид;
ΤΓΦ	_	тетрагидрофуран
ИК	_	инфракрасный
КР	_	комбинационное рассеяние
МАЛДИ	_	матрично активированная лазерная десорбция/ионизация
PCA	_	рентгеноструктурный анализ
ESI	_	Electrosprey Ionisation, ионизация электрораспылением
PXRD	_	Powder X-ray diffraction, порошковая рентгеновская дифракция
ЯМР	_	ядерный магнитный резонанс

Список литературы

- Fang Y., Liu W., Teat S.J., Dey G., Shen Z., An L., Yu D., Wang L., O'Carroll D.M., Li J. A Systematic Approach to Achieving High Performance Hybrid Lighting Phosphors with Excellent Thermal- and Photostability // Advanced Functional Materials. – 2017. – Vol. 27 (3). – P. 1603444.
- Yam V.W., Au V.K., Leung S.Y. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d⁸ and d¹⁰ Transition Metal Complexes // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115 (15). – P. 7589–7728.
- Wenger O.S. Vapochromism in Organometallic and Coordination Complexes : Chemical Sensors for Volatile Organic Compounds // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113 (5). – P. 3686–3733.
- Tsuge K., Chishina Y., Hashiguchi H., Sasaki Y., Kato M., Ishizaka S., Kitamura N. Luminescent Copper(I) Complexes with Halogenido-Bridged Dimeric Core // Coordination Chemistry Reviews. – 2016. – Vol. 306. – P. 636–651.
- Hossain J., Akhtar R., Khan S. Luminescent coinage metal complexes of carbenes // Polyhedron.
 2021. Vol. 201. P. 115151.
- Zhao Q., Li F., Huang C. Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – P. 3007–3030.
- Guzman G.N.A. De, Fang M., Liang C., Bao Z., Hu S., Liu R. Near-infrared phosphors and their full potential: A review on practical applications and future perspectives // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 219. – P. 116944.
- Rajendran V., Fang M., Guzman G.N. De, Lesniewski T., Mahlik S., Grinberg M., Leniec G., Kaczmarek S., Lin S., Lu K., Lin C., Chang H., Hu S., Liu R. Super Broadband Near-Infrared Phosphors with High Radiant Flux as Future Light Sources for Spectroscopy Applications // ACS Energy Letters. – 2018. – Vol. 3 (11). – P. 2679–2684.
- Au V.K. Organic Light-Emitting Diodes Based on Luminescent Self-Assembled Materials of Copper (I) // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35 (23). – P. 18982–18999.
- Housecroft C.E., Constable E.C. TADF: Enabling luminescent copper(I) coordination compounds for light-emitting electrochemical cells // Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – Vol. 10. – P. 4456-4482.
- Dias H.V.R., Diyabalanage H.V.K., Rawashdeh-Omary M.A., Franzman M.A., Omary M.A. Bright Phosphorescence of a Trinuclear Copper (I) Complex: Luminescence Thermochromism, Solvatochromism, and "Concentration Luminochromism" // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125. – P. 12072–12073.
- 12. Su P.-R., Wang T., Zhou P.-P., Yang X.-X., Feng X.-X., Zhang M.-N., Liang L.-J., Tang Y., Yan

C.-H. Self-assembly induced luminescence of Eu³⁺-complexes and application in bioimaging // National Science Review. – 2021. – Vol. 9 (1). – nwab016.

- Holden L., Burke C.S., Cullinane D., Keyes T.E. vectorization, and reduce cytotoxicity of metal intracellular sensing // RSC Chem. Biology. – 2021. – Vol. 2. – P. 1021–1049.
- Smith C.S., Branham C.W., Marquardt B.J., Mann K.R. Oxygen Gas Sensing by Luminescence Quenching in Crystals of Cu (xantphos)(phen)⁺ Complexes // J ournal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – P. 14079–14085.
- Zhao J., Ji S., Wu W., Wu W., Guo H., Sun J., Sun H., Liu Y., Li Q., Huang L. Transition metal complexes with strong absorption of visible light and long-lived triplet excited states: from molecular design to applications // RSC Advances. – 2012. – Vol. 2. – P. 1712–1728.
- Wong K.M.-C., Yam V.W.-W. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes From fundamental studies to sensory functions // Coordination Chemistry Reviews. – 2007. – Vol. 251. – P. 2477–2488.
- Okano Y., Ohara H., Kobayashi A., Yoshida M., Kato M. Systematic Introduction of Aromatic Rings to Diphosphine Ligands for Emission Color Tuning of Dinuclear Copper(I) Iodide Complexes // Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 55 (11). – P. 5227–5236.
- Ford P.C., Cariati E., Bourassa J. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper (I) Compounds // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99. – P. 3625–3647.
- Sarcher C., Farsadpour S., Ghoochany L.T., Sun Y., Thiel W.R., Roesky P.W. Gold(I) complexes with heteroaryl phosphine ligands // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43 (6). – P. 2397–2405.
- Bardají M., Jones G., Laguna A. Acetylenephosphino gold(I) derivatives: structure, reactivity and luminescence properties // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2002. – Vol. 3245. – P. 3624–3629.
- Calhorda M.J., Ceamanos C., Crespo O., Concepci M., Laguna A., Larraz C., Vaz P.D., Villacampa M.D. Heteropolynuclear Gold Complexes with Metallophilic Interactions: Modulation of the Luminescent Properties // Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 49. – P. 8255– 8269.
- Agbeworvi G., Assefa Z., Sykora R.E., Taylor J., Crawford C. Higher coordinate gold(I) complexes with the weak Lewis base tri(4-fluorophenyl)phosphine. Synthesis, structural, luminescence, and DFT studies // Journal of Molecular Structure. 2016. Vol. 1108. P. 508–515.
- Jenkins D.E., Sykora R.E., Assefa Z. Synthesis, X-ray crystallography, and photoluminescence studies of four coordinate gold(I) complexes with the weak Lewis base tri-(2-furyl)phosphine ligand // Inorganica Chimica Acta. 2013. Vol. 406. P. 293–300.

- Catalano V.J., López-De-Luzuriaga J.M., Monge M., Olmos M.E., Pascual D. Copper(I)-assisted red-shifted phosphorescence in Au(I)…Cu(I) heteropolynuclear complexes // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43 (43). – P. 16486–16497.
- Chen K., Catalano V.J. Luminescent Thermochromism in a Gold (I)–Copper (I) Phosphine Pyridine Complex // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 31. – P. 5254– 5261.
- Alcock N.W., Moore P., Lampe P.A. Crystal and Molecular Structures of Two Complexes of Diphenyl(2- pyridy1)phosphine (L): [AuClL] and [Ag₂Cl₂L₃] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1982. – P. 207–210.
- 27. Vasiuta R., Plenio H. Observing Initial Steps in Gold-Catalyzed Alkyne Transformations by Utilizing Bodipy-Tagged Phosphine – Gold Complexes // Chemistry-A European Journal, – 2016.
 – Vol. 22. – P. 6353–6360.
- Su H., Fadhel O., Yang C., Cho T., Fave C., Hissler M., Wu C. Toward Functional π-Conjugated Organophosphorus Materials : Design of Phosphole-Based Oligomers for Electroluminescent Devices // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128. – P. 983–995.
- Imoto H., Urushizaki A., Kawashima I., Naka K. Peraryl Arsoles: Practical Synthesis, Electronic Structures, and Solid-State Emission Behaviors // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 24 (35). – P. 8797–8803.
- Kawashima I., Imoto H., Ishida M., Furuta H., Yamamoto S., Mitsuishi M., Tanaka S., Fujii T., Naka K. Dibenzoarsepins: Planarization of 8π-Electron System in the Lowest Singlet Excited State // Angewandte Chemie. – 2019. – Vol. 58 (34). – P. 11686–11690.
- Artem'ev A. V., Davydova M.P., Berezin A.S., Samsonenko D.G. Synthesis and Thermochromic Luminescence of Ag(I) Complexes Based on 4,6-Bis(diphenylphosphino)-Pyrimidine // Inorganics. – 2020. – Vol. 8 (46). – P. 1–12.
- Cook L.J.K., Ramsay M.L.A. Ditopic bis-heteroazolylpyridines for construction of fluorescent silver(I) bridged metalloligands // Inorganic Chemistry Communications. – 2019. – Vol. 104. – P. 207–211.
- 33. Farnum G.A., Knapp W.R., Laduca R.L. Silver nitrate molecular species and coordination polymers with divergent supramolecular morphology constructed from hydrogen-bonding capable dipyridyl ligands // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28 (2). – P. 291–299.
- 34. Demir S., Gür M., Şener N., Şener İ., Alpaslan G. Strongly fluorescing silver(I) complex of a new thiadiazole ligand: X-ray crystallography, close anagostic interactions and TD-DFT emissive states // Journal of Coordination Chemistry. 2019. Vol. 72 (18). P. 3071–3087.
- 35. Yang H., Lao Y., Chen J., Wu H., Yang S. Syntheses, Structure and Photoluminescence Properties
of Silver (I) Complexes with Naphthalene Iminoimides // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – P. 2817–2824.

- Mei H., Huang H., Zhang T., Huang R., Zheng L. Ag coordination compounds of a bifunctional diaminotriazine e imidazole ligand with various anions and solvents: Synthesis, structures, photoluminescence, and thermal properties // Journal of Molecular Structure. 2016. Vol. 1107 (3). P. 266–277.
- 37. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // The Journal of Physical Chemistry. 1964. Vol.
 68 (3). P. 441–451.
- 38. Jia W.-L., Bai D.-R., M Cormick T., Liu Q.-D., Motala M., Wang R.-Y., Seward C., Tao Y., Wang S. Three-Coordinate Organoboron Compounds BAr₂R (Ar=Mesityl, R = 7-Azaindolyl- or 2,2'-Dipyridylamino-Functionalized Aryl or Thienyl) for Electroluminescent Devices and Supramolecular Assembly // Chemistry-A European Journal. – 2004. – Vol. 10. – P. 994–1006.
- Chiang L., Yeh C., Chan Z., Wang K., Chou Y., Chen J., Wang J., Lai J.Y. Ag(I) Complexes Containing N-Phenyl-N'-cyano-formamidine: Syntheses, Structures, and Ligand Conformations // Crystal Growth & Design. – 2008. – Vol. 8 (2). – P. 470–477.
- Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Shuvaev S., Komarov V.Y., Kuratieva N.V., Konchenko S.N., Benassi E. Noncovalent Interactions and Photophysical Properties of New Ag (I) Complexes With 4-Amino-2,1,3-Benzothiadiazole // Polyhedron. – 2018. – Vol. 141. – P. 77–86.
- Gumus S., Hamamci S., Yilmaz V.T., Kazak C. A luminescent silver-saccharinato complex with S,S-diphenylsulfimide: Synthesis, spectroscopic, thermal, structural and DFT computational studies // Journal of Molecular Structure. – 2007. – Vol. 828. – P. 181–187.
- 42. Priola E., Bonometti E., Rabezzana R., Buscaino R., Chierotti M.R., Operti L., Diana E. [Ag(PPh₃)₄][(PPh₃)CdCl₃], the first monomeric trichlorocadmate complex bonded to a phosphorus ligand: A structural and spectroscopic study in solution and solid state // Inorganic Chemistry Communications. 2016. Vol. 70. P. 35–40.
- 43. Li F., Ma J., Yang J., Jia H., Hu N. Syntheses, structures and luminescence of silver(I) sulfonate complexes with PPh₃ ligand // Journal of Molecular Structure. 2006. Vol. 787. P. 106–112.
- 44. Lin Y., Lai S., Che C., Fu W., Zhou Z., Zhu N. Structural Variations and Spectroscopic Properties of Luminescent Mono- and Multinuclear Silver(I) and Copper(I) Complexes Bearing Phosphine and Cyanide Ligands // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 44 (5). – P. 1511–1524.
- 45. Shekhovtsov N.A., Vinogradova K.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova B. Excitation wavelength dependent emission of silver(I) complexes with a pyrimidine ligand // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2020. – Vol. 7. – P. 2212–2223.
- 46. Qi L., Li Q., Hong X., Liu L., Zhong X.X., Chen Q., Li F.-B., Liu Q., Qin H.-M., Wong W.-Y.

Synthesis, characterization and luminescent properties of three-coordinate copper(I) halide complexes containing 2-(diphenylphosphino)biphenyl // Journal of Coordination Chemistry. – 2016. – Vol. 69 (24). – P. 3692–3702.

- Ohara H., Kobayashi A., Kato M. Simple Manual Grinding Synthesisof Highly Luminescent Mononuclear Cu(I)-Iodide Complexes // Chemistry Letters. – 2014. – Vol. 43 (8). – P. 1324– 1326.
- 48. Ohara H., Kobayashi A., Kato M. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence // Dalton Transactions. 2014. Vol. 43. P. 17317–17323.
- Ohara H., Kobayashi A., Kato M. Effects of N-heteroaromatic ligands on highly luminescent mononuclear copper(I)-halide complexes // Comptes Rendus Chimie. – 2015. – Vol. 18. – P. 766– 775.
- Khan R.A., Dielmann F., Liu X., Hahn F.E., Al-Farhan K., Alsalme A., Reedijk J. Tetrahedrally coordinated luminescent copper(I) compounds containing halide, phosphane and norharmane ligands // Polyhedron. – 2016. – Vol. 111. – P. 173–178.
- 51. Huang C.H., Wen M., Wang C.-Y., Lu Y.F., Huang X.-H., Li H.-H., Wu S.-T., Zhuang N.F., Hu X.L. A series of pure-blue-light emitting Cu(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence: structural, photophysical, and computational studies // Dalton Transactions. 2017. Vol. 46 (5). P. 1413–1419.
- 52. Wang L., Guo Y., Yu B., Zhang W., Li T., Qu J. Simple cuprous iodide complex-based crystals with deep blue emission and high photoluminescence quantum yield up to 100% // Applied Organometallic Chemistry. – 2019. – Vol. 33. – P. 1–7.
- Liang P., Kobayashi A., Hasegawa T., Yoshida M., Kato M. Thermal and Mechanochemical Syntheses of Luminescent Mononuclear Copper(I) Complexes // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. (44). – P. 5134–5142.
- 54. Ohara H., Ogawa T., Yoshida M., Kobayashi A., Kato M. Reversible luminescent colour changes of mononuclear copper(I) complexes based on ligand exchange reactions by N-heteroaromatic vapours // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46 (11). – P. 3755–3760.
- 55. Lotito K.J., Peters J.C. Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper(I) arylamidophosphines // Chemical Communications. 2010. Vol. 46 (21). P. 3690–3692.
- Hasegawa T., Kobayashi A., Ohara H., Yoshida M., Kato M. Emission Tuning of Luminescent Copper(I) Complexes by Vapor-Induced Ligand Exchange Reactions // Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 56 (9). – P. 4928–4936.
- 57. Tsuge K. Luminescent Complexes Containing Halogeno-bridged Dicopper(I) Unit $\{Cu_2(\mu-X)_2\}$

(X = Cl, Br, and I) // Chemistry Letters. – 2013. – Vol. 42 (3). – P. 204–208.

- 58. Shou R.E., Chai W.X., Song L., Qin L.S., Shi H.S., Wang T.G. Three Luminescent Copper(I) Iodide Clusters with Phosphine Ligands: Synthesis, Structure Characterization, Properties and TD-DFT Calculations // Journal of Cluster Science. – 2017. – Vol. 28 (4). – P. 2185–2203.
- Chen B., Liu L., Zhong X., Asiri A.M., Alamry K.A. Synthesis, characterization and luminescent properties of three-coordinate copper(I) halide complexes containing diphenylamino monodentate phosphine ligand // Journal of Coordination Chemistry. – 2017. – Vol. 70 (16). – P. 2916–2928.
- Li Q., Wei Q., Xie P., Liu L., Zhong X., Li F., Zhu N., Wong W., Chan W.T., Qin H., Alharbi N.S. Synthesis, characterization, and luminescent properties of three-coordinate copper (I) halide complexes containing a carbazolyl monodentate phosphine ligand // Journal of Coordination Chemistry. 2018. Vol. 71 (24). P. 4072–4085.
- Zink D.M., Grab T., Baumann T., Nieger M., Barnes E.C., Klopper W., Brase S. Experimental and Theoretical Study of Novel Luminescent Di-, Tri-, and Tetranuclear Copper Triazole Complexes // Organometallics. – 2011. – Vol. 30. – P. 3275–3283.
- Kobayashi R., Imoto H., Naka K. Stimuli-Responsive Emission of Dinuclear Rhombic Copper (I) Iodide Complexes Having Triphenylarsine and N-Heteroaromatic Co-Ligands // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 37. – P. 3548–3553.
- Maini L., Braga D., Mazzeo P.P., Ventura B. Polymorph and isomer conversion of complexes based on CuI and PPh₃ easily observed via luminescence // Dalton Transactions. 2012. Vol. 41. P. 531–539.
- 64. Kessler M.D., Duston T., Parker M., Pike R.D. Copper(I) iodide complexes with cyanopyridine and 3-nitropyridine ligands // Inorganica Chimica Acta. 2020. Vol. 509. P. 119706.
- 65. Liu W., Fang Y., Wei G.Z., Teat S.J., Xiong K., Hu Z., Lustig W.P., Li J. A Family of Highly Efficient CuI-Based Lighting Phosphors Prepared by a Systematic, Bottom-up Synthetic Approach // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137 (29). – P. 9400–9408.
- 66. Liu W., Zhu K., Teat S.J., Deibert B.J., Yuan W., Li J. A mechanochemical route toward the rational, systematic, and cost-effective green synthesis of strongly luminescent copper iodide based hybrid phosphors // Journal of Materials Chemistry C. 2017. Vol. 5. P. 5962–5969.
- Liang P., Kobayashi A., Sameera W.M.C., Yoshida M., Kato M. Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Dinuclear Cu(I) Complexes with Triarylphosphines // Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 57 (10). – P. 5929–5938.
- 68. Araki H., Tsuge K., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N. Luminescence Ranging from Red to Blue: A Series of Copper(I)–Halide Complexes Having Rhombic $\{Cu_2(\mu-X)_2\}$ (X = Br and I)

Units with N-Heteroaromatic Ligands // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 44 (26). – P. 9667–9675.

- Knorr M., Pam A., Khatyr A., Strohmann C., Kubicki M.M., Aly S.M., Fortin D., Harvey P.D. Reactivity of CuI and CuBr toward Et₂S : a Reinvestigation on the Self-Assembly of Luminescent Copper (I) Coordination Polymers // Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 49. – P. 5834–5844.
- Shamsieva A. V, Kolesnikov I.E., Strelnik I.D., Gerasimova T.P., Karasik A.A., Kalinichev A.A., Katsyuba S.A., Musina E.I., La E., Sinyashin O.G. Fresh Look on the Nature of Dual-Band Emission of Octahedral Copper-Iodide Clusters - Promising Ratiometric Luminescent Thermometers // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123 (42). – P. 25863– 25870.
- Perruchas S., Tard C., Le Goff X.F., Fargues A., Garcia A., Kahlal S., Saillard J.Y., Gacoin T., Boilot J.P. Thermochromic Luminescence of Copper Iodide Clusters: The Case of Phosphine Ligands // Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 50 (21). – P. 10682–10692.
- 72. Tard C., Perruchas S., Maron S., Le Goff X.F., Guillen F., Garcia A., Vigneron J., Etcheberry A., Gacoin T., Boilot J.P. Thermochromic Luminescence of Sol-Gel Films Based on Copper Iodide Clusters // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20. – P. 7010–7016.
- Kobayashi A., Kato M. Stimuli-Responsive Luminescent Copper(I) Complexes for Intelligent Emissive Devices // Chemistry Letters. – 2017. – Vol. 46 (2). – P. 154–162.
- 74. Benito Q., Le Goff X.F., Nocton G., Fargues A., Garcia A., Berhault A., Kahlal S., Saillard J.Y., Martineau C., Trébosc J., Gacoin T., Boilot J.P., Perruchas S. Geometry flexibility of copper iodide clusters: Variability in luminescence thermochromism // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54 (9). – P. 4483–4494.
- Huitorel B., El Moll H., Utrera-Melero R., Cordier M., Fargues A., Garcia A., Massuyeau F., Martineau-Corcos C., Fayon F., Rakhmatullin A., Kahlal S., Saillard J.Y., Gacoin T., Perruchas S. Evaluation of Ligands Effect on the Photophysical Properties of Copper Iodide Clusters // Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 57 (8). – P. 4328–4339.
- Taylor W. V., Cammack C.X., Shubert S.A., Rose M.J. Thermoluminescent Antimony-Supported Copper-Iodo Cuboids: Approaching NIR Emission via High Crystallographic Symmetry // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 58 (24). – P. 16330–16345.
- 77. Perruchas S., Goff X.F. Le, Maron S., Maurin I., Guillen F., Garcia A., Gacoin T., Boilot J.-P. Mechanochromic and Thermochromic Luminescence of a Copper Iodide Cluster // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132 (32). – P. 10967–10969.
- 78. Benito Q., Maurin I., Poggi M., Martineau-Corcos C., Gacoin T., Boilot J.P., Perruchas S. Impact of crystalline packing on the mechanochromic luminescence properties of copper based

compounds: Towards functional coatings // Journal of Materials Chemistry C.- 2016. - Vol. 4 (47). - P. 11231-11237.

- Bartos P., Taborsky P., Necas M. Luminescent complexes of CuI halides with functionalized tertiary phosphines // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2016. – Vol. 191 (4). – P. 645–647.
- Kirakci K., Fejfarová K., Martinčík J., Nikl M., Lang K. Tetranuclear Copper(I) Iodide Complexes: A New Class of X-ray Phosphors // Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 56 (8). – P. 4609–4614.
- 81. Neshat A., Aghakhanpour R.B., Mastrorilli P., Todisco S., Molani F., Wojtczak A. Dinuclear and tetranuclear copper(I) iodide complexes with P and P^N donor ligands: Structural and photoluminescence studies // Polyhedron. 2018. Vol. 154. P. 217–228.
- Lapprand A., Dutartre M., Khiri N., Levert E., Fortin D., Rousselin Y., Soldera A., Jugé S., Harvey P.D. Luminescent P-Chirogenic Copper Clusters // Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 52 (14). – P. 7958–7967.
- Taylor W. V, Soto U.H., Lynch V.M., Rose M.J. Antimony-Supported Cu₄I₄ Cuboid with Short Cu – Cu Bonds: Structural Premise for Near-Infrared Thermoluminescence // Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 55 (7). – P. 3206–3208.
- Mazzeo P.P., Maini L., Petrolati A., Fattori V., Shankland K., Braga D. Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu₄I₄ clusters in the solid state // Dalton Transactions. 2014. Vol. 43 (25). P. 9448–9455.
- Kyle K.R., Ryu C.K., Dibenedetto J.A., Ford P.C. Photophysical Studies in Solution of the Tetranuclear Copper(I) Clusters Cu₄I₄L₄ (L = Pyridine or Substituted Pyridine) // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – Vol. 113. – P. 2954–2965.
- Fu Z., Lin J., Wang L., Li C., Yan W., Wu T. Cuprous Iodide Pseudopolymorphs Based on Imidazole Ligand and Their Luminescence Thermochromism // Crystal Growth & Design. – 2016. – Vol. 16 (4). – P. 2322–2327.
- Jalilian E., Liao R.Z., Himo F., Lidin S. Luminescence properties of monoclinic Cu₄I₄(Piperidine)₄ // Materials Research Bulletin. – 2011. – Vol. 46 (8). – P. 1192–1196.
- Neshat A., Babadi R., Mastrorilli P., Todisco S., Molani F. Dinuclear and tetranuclear copper (I) iodide complexes with P and P ^ N donor ligands : Structural and photoluminescence studies // Polyhedron. 2018. Vol. 154. P. 217–228.
- Shan X.-C., Jiang F.-L., Chen L., Wu M.-Y., Pan J., Wanab X.-Y., Hong M.-C. Using cuprophilicity as a multi-responsive chromophore switching color in response to temperature, mechanical force and solvent vapors // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Vol. 1 (28).

- P. 4339-4349.

- Utrera-melero R., Huitorel B., Cordier M., Mevellec J., Massuyeau F., Latouche C., Martineaucorcos C., Perruchas S. Combining Theory and Experiment to Get Insight into the Amorphous Phase of Luminescent Mechanochromic Copper Iodide Clusters // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59 (18). – P. 13607–13620.
- Benito Q., Maurin I., Cheisson T., Nocton G., Fargues A., Garcia A., Martineau C., Gacoin T., Boilot J.P., Perruchas S. Mechanochromic Luminescence of Copper Iodide Clusters Quentin // Chemistry-A European Journal. – 2015. – Vol. 21 (15). – P. 5892–5897.
- 92. Kitagawa H., Ozawa Y., Toriumi K. Flexibility of cubane-like Cu₄I₄ framework: temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of [Cu₄I₄(PPh₃)₄] in two polymorphic crystalline states // Chemical Communications. 2010. Vol. 46. P. 6302–6304.
- Benito Q., Fargues A., Garcia A., Maron S. Photoactive Hybrid Gelators Based on a Luminescent Inorganic [Cu₄I₄] Cluster Core // Chemistry-A European Journal. – 2013. – Vol. 19. – P. 15831– 15835.
- 94. Huitorel B., Utrera-melero R., Massuyeau F., Mevelec J., Baptiste B., Polian A., Gacoin T., Martineau-corcos C., Perruchas S. Luminescence mechanochromism of copper iodide clusters: a rational investigation // Dalton Transactionson. – 2019. – Vol. 48. – P. 7899–7909.
- Benito Q., Baptiste B., Polian A., Delbes L., Martinelli L., Gacoin T., Boilot J.P., Perruchas S. Pressure Control of Cuprophilic Interactions in a Luminescent Mechanochromic Copper Cluster // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54 (20). – P. 9821–9825.
- 96. Wells A.F. The Crystal Structures of Alkyl Metallic Complexes // Zeitschrift f
 ür Kristallographie
 Crystalline Materials. 1934. Vol. 94. P. 447–460.
- 97. Jardine F.H., Young J. The Chemistry of Copper(I) Complexes. Part II. Halogeno-complexes Containing Triphenyl-arsine or -stibine // Journal of the Chemical Society. – 1971. – P. 2444– 2446.
- 98. Churchill M.R., Youngs W.J. Molecules with an M₄X₄ Core. 11. The Unexpected Isolation of the Cubane-like Isomer of Tetrameric (Triphenylarsine)copper(I) Iodide. Crystal Structure of [(AsPh₃)CuI]·C₆H₆ // Inorganic Chemistry. 1979. Vol. 18 (4). P. 1133–1138.
- 99. Churchill M.R., Kalra K.L. Molecules with an M₄X₄ Core. III. Comparison of the X-Ray Crystallographically Determined Molecular Structures of Tetrameric Triethylphosphinecopper(I) Iodide and Triethylarsinecopper(I) Iodide // Inorganic chemistry. 1974. Vol. 13 (8). P. 1899–1904.
- 100. Bowmaker G.A., James Knappstein R., Tham S.F. An Infrared and Raman Spectroscopic Study of Some Group 1B Halide Complexes Containing an M₄X₄ Core // Australian Journal of

Chemistry. – 1978. – Vol. 31 (10). – P. 2137–2143.

- 101. Teo B.K., Barnes D.M. Application Of Far Infrared Spectroscopy To Structural Determination Of (Pnicogen Ligand)-(Coinage Metal)-Halogen Cluster Systems // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. – 1976. – Vol. 12 (9). – P. 681–687.
- 102. Kobayashi R., Inaba R., Imoto H., Naka K. Multi-Mode Switchable Luminescence of Tetranuclear Cubic Copper(I) Iodide Complexes with Tertiary Arsine Ligands // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2021. – Vol. 94 (4). – P. 1340–1346.
- 103. Galimova M.F., Zueva E.M., Dobrynin A.B., Samigullina A.I., Musin R.R., Musina E.I., Karasik A.A. Cu₄I₄-cubane clusters based on 10-(aryl)phenoxarsines and their luminescence // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49. – P. 482–491.
- 104. Angelis F. De, Fantacci S., Sgamellotti A., Cariati E., Ugo R., Ford P.C., Cnr I., Uni V. Electronic Transitions Involved in the Absorption Spectrum and Dual Luminescence of Tetranuclear Cubane [Cu₄I₄(pyridine)₄] Cluster : a Density Functional Theory / Time-Dependent Density Functional Theory Investigation // Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 45 (26). – P. 10576–10584.
- 105. Huitorel B., Moll H. El, Cordier M., Fargues A., Garcia A., Massuyeau F., Martineau-corcos C., Gacoin T., Perruchas S. Luminescence Mechanochromism Induced by Cluster Isomerization // Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 56. – P. 12379–12388.
- 106. Yang M., Chen X.L., Lu C.Z. Efficiently luminescent copper(I) iodide complexes with crystallization-induced emission enhancement (CIEE) // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48 (29). – P. 10790–10794.
- 107. Xu Y., Shen K., Mao S., Shi X., Wu H., Fan X. Mono and tetranuclear copper (I) complexes with N - heterocyclic chelating and triphenylphosphine ligands : Crystal structures, luminescent and heterogeneous catalytic properties // Applied Organometallic Chemistry. – 2018. – Vol. 32 (2). – P. 4041.
- 108. Artem'ev A. V., Demyanov Y. V., Rakhmanova M.I., Bagryanskaya I.Y. Pyridylarsine-based Cu(I) complexes showing TADF mixed with fast phosphorescence: a speeding-up emission rate using arsine ligands // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51. – P. 1048–1055.
- 109. Gavrilov V.I., Gavrilova G.R., Khlebnikov V.N., Chernokal'skii B.D. Synthesis of 10-(aryl)phenoxarsines. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. – 1973. – Vol. 16. – P. 1602–1604.
- Aeschlimann J.A. LXI.-The Reaction between Grignard Reagents and 10-Chlorophenoxarsine // Journal of the Chemical Society. – 1927. – P. 413–417.
- 111. Гаврилов В.И., Хлебников В.Н., Комлева А.А., Чернокальский Б.Д. Синтез некоторых 10алкил(арил)феноксарсинов // Журнал органической химии. – 1974. – Т. 44 (11). – С. 2506–

2508.

- 112. Гаврилов В.И. Синтез N-алкилзамещенных дигидрофенарсазина // Журнал общей химии.
 1987. Vol. 57 (2). Р. 347–350.
- 113. Jovanovic M. V, Biehl E.R. Synthesis and Crystal Structure of 5-methyl-5,10dihydrophenarsazine // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1986. – Vol. 23 (4). – P. 1131–1133.
- Meester P. de, S.C.Chu S., Chu T.L. Structure of 10-(*m*-Tolyl)-5,10-dihydrophenarsazine // Acta
 Crystallographica. 1986. Vol. 42 (1976). P. 753–755.
- Siriwardane, U., Razzuk A., Khanapure S.P., Biehl E.R. Crystal structure of 5,10-(diphenyl)-5,10dihydrophenarsazine // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1988. – Vol. 25 (5). – P. 1555–1559.
- 116. Jovanovic M. V., Biehl E.R. The crystal structure of 3'-methoxy-5-phenyl-5,10dihydrophenarsazine, C₁₉H₁₆AsNO. // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1985. – Vol. 22 (5). – P. 1237–1241.
- 117. Moldovan N., Lönnecke P., Silaghi-Dumitrescu I., Silaghi-Dumitrescu L., Hey-Hawkins E. Palladium(II) and platinum(II) complexes with heteroditopic 10-(Aryl)phenoxarsine (Aryl = 2-C₆H₄OR, R = H, Me, Prⁱ) ligands: Solvent-oriented crystallization of cis isomers // Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 47 (5). P. 1524–1531.
- 118. Musina E.I., Galimova M.F., Musin R.R., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Karasik A.A., G.Sinyashin O. A Series of Cu₂I₂ Complexes of 10-(Aryl)phenoxarsines: Synthesis and Structural Diversity // ChemistrySelect. – 2017. – Vol. 2 (35). – P. 11755–11761.
- 119. Бобров С.В., Карасик А.А., Синяшин О.Г. Химия и компьютерное моделирование // Бутлеровские сообщения. 1999. Т. 1 (1). С. 35–40.
- 120. Tsuboyama A., Kuge K., Furugori M., Okada S., Hoshino M. Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene // Inorganic Chemistry. – 2007. – Vol. 46 (6). – P. 1992–2001.
- 121. Barnes N.A., Brisdon A.K., Brown F.R.W., Cross W.I., Crossley I.R., Fish C., Herbert C.J., Pritchard R.G., Warren J.E. Synthesis of gold(I) fluoroalkyl and fluoroalkenyl-substituted phosphine complexes and factors affecting their crystal packing // Dalton Transactionson. – 2011. – Vol. 40. – P. 1743–1750.
- Fujii T., Tanaka S., Hayashi S., Imoto H., Naka K. Dipyridinoarsole: A new class of stable and modifiable heteroatom-bridged bipyridines // Chemical Communications. – 2020. (56). – P. 6035–6038.
- 123. Meijboom R., Rensburg J.M.J. van, Kirsten L., Viljoen J.A. Tetrakis(triphenylarsine)silver(I) hexafluorophosphate // Acta Crystallographica Section E. – 2006. – Vol. 62. – P. 2567–2569.
- 124. Shamsieva A. V, Musina E.I., Gerasimova T.P., Fayzullin R.R., Kolesnikov I.E., Samigullina

A.I., Katsyuba S.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Intriguing Near-Infrared Solid-State Luminescence of Binuclear Silver(I) Complexes Based on Pyridylphospholane Scaffolds: research-article // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 58. – P. 7698–7704.

- 125. Sattarova L.S., Wittmann T.I., Galimova M.F., Rustem R., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. 10-(Aryl)phenoxarsines as ligands for design of polynuclear Cu(I) complexes // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2016. Vol. 191 (11–12). P. 1587–1588.
- 126. Galimova M.F., Dobrynin A.B., Musina E.I., Musin R.R., Garieva F.R., Karasik A.A. Synthesis of Cu(I) complexes of 10-(*m*-(R)-phenyl)phenoxarsines // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2019. Vol. 194 (4–6). P. 480–481.
- 127. А. Б. Добрынин, М.Ф. Галимова, Э. И. Мусина, С.В. Мингалеева А.А.К. Структурные особенности биядерных комплексов меди(I) с 10-*м*-(арил)феноксарсинами // Журнал структурной химии. 2020. –Т. 61 (12). С. 2039 2044.
- 128. Churchill M.R., Missert J.R. Molecules with an M₄X₄ core. 12. Disruption of tetrameric (triphenylarsine)copper(I) iodide in acetonitrile solution. Crystal structure of [(AsPh₃)(MeCN)CuI]₂ // Inorganic Chemistry. 1981. Vol. 20 (2). P. 619–621.
- 129. Hart R.D., Kildea J.D., Pettinari C., White A.H., Skelton B.W. Some binuclear acetonitrile 'solvated' complexes of copper (I) chloride and bromide with triphenylarsine // Inorganica Chimica Acta. – 2006. – Vol. 359. – P. 2178–2182.
- 130. Avinash I., Parveen S., Anantharaman G. Backbone Boron-Functionalized Imidazoles/Imidazolium Salts: Synthesis, Structure, Metalation Studies, and Fluoride Sensing Properties // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59 (8). – P. 5646–5661.
- 131. Musina E.I., Shamsieva A. V., Strelnik I.D., Gerasimova T.P., Krivolapov D.B., Kolesnikov I.E., Grachova E. V., Tunik S.P., Bannwarth C., Grimme S., Katsyuba S.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Synthesis of novel pyridyl containing phospholanes and their polynuclear luminescent copper(I) complexes // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45 (5). – P. 2250–2260.
- 132. Yu Y.D., Meng L. Bin, Chen Q.C., Chen G.H., Huang X.C. Substituent regulated photoluminescent thermochromism in a rare type of octahedral Cu₄I₄ clusters // New Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 42 (11). – P. 8426–8437.
- 133. Iwamura M., Takeuchi S., Tahara T. Ultrafast Excited-State Dynamics of Copper (I) Complexes
 // Accounts of Chemical Research. 2015. Vol. 48 (3). P. 782–791.
- 134. Hardt H.D., Pierre A. Fluorescence Thermochromism and Symmetry of Copper(I) Complexes // Inorganica Chimica Acta. – 1977. – Vol. 25. – P. 59–60.
- 135. Galimova M.F., Zueva E.M., Dobrynin A.B., Kolesnikov I.E., Musin R.R., Musina E.I., Karasik A.A. Luminescent Cu₄I₄-cubane clusters based on N-methyl-5,10-dihydrophenarsazines // Dalton Transactionson. – 2021. – Vol. 50 (38). – P. 13421–13429.



Приложение А

Рисунок А1. Фрагмент спектра ЯМР ¹Н в CD₃CN лигандов **1, 3, 4, 6 - 8** и **10** в диапазоне от 6.50 до 7.80 м.д.



Рисунок А2. Фрагмент спектра ЯМР ¹Н в CD₃CN лигандов **5**, **9** и **11-13** в диапазоне от 6.50 до 7.80 м.д.



Рисунок А3. Фрагмент спектра ЯМР ¹Н в CD₃CN лигандов **14 – 19** в диапазоне от 6.50 до 7.80 м.д.



Рисунок А4. Фрагмент спектра ЯМР ¹Н в CD₃CN лигандов **21 – 24** в диапазоне от 6.50 до 7.80 м.д.



Рисунок А5. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца 34.



Рисунок Аб. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца **35**.



Рисунок А7. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца **36**.



Рисунок А8. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца **37**.



Рисунок А9. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца **38**.



Рисунок А10. Теоретическая порошковая дифракционная кривая (синяя) и экспериментальная кривая (красная) для образца **45**.



Рисунок A11. Теоретическая порошковая дифрактограмма для образца 46 (красная кривая) и экспериментальная порошковая дифрактограмма для образца из раствора (синяя кривая)



Рисунок А12. Сравнение теоретической порошковой дифрактограммы (коричневая кривая) и экспериментальной порошковой дифрактограммы (зеленая кривая) для образца 47.



Рисунок А13. Сравнение теоретической порошковой дифрактограммы (синяя кривая) и экспериментальной порошковой дифрактограммы (зеленая кривая) для образца **48.**



Рисунок А14. Сравнение теоретической порошковой дифрактограммы (коричневая кривая) и экспериментальной порошковой дифрактограммы (зеленая кривая) для образца 50.



Рисунок А15. Теоретическая порошковая дифракционная кривая (черная) и экспериментальная кривая (красная) для образца **51**.



Рисунок А16. Теоретическая порошковая дифракционная кривая (черная) и экспериментальная кривая (красная) для образца **56**.



Рисунок А17. Сравнение теоретической порошковой дифрактограммы (синяя кривая) и экспериментальной порошковой дифрактограммы (красная кривая) для образца **66**.



Рисунок А18. Теоретическая порошковая дифракционная кривая (черная) и экспериментальная кривая (красная) для образца **70**.



Рисунок А19. Сравнение теоретической порошковой дифракционной кривой (черная) и экспериментальной кривой (зелёная) для образца **71**.



Рисунок А20. Теоретическая порошковая дифракционная кривая (черная) и экспериментальная кривая (синяя) для образца **73**.





Рисунок А22. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца **75**.



Рисунок А23. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца **76**.



Рисунок А24. Сравнение теоретической (черная кривая) и экспериментальной порошковых дифрактограмм (красная кривая) для образца 77.