

УДК 546.55/59

ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

© 2019 г. Е. В. Грачёва*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: e.grachova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2019 г.

После доработки 7 марта 2019 г.

Принято к печати 12 марта 2019 г.

Рассмотрены принципы и примеры сборки гетеролептических супрамолекулярных кластерных соединений металлов подгруппы меди на основе полидентатных фосфиновых лигандов различной топологии. Выбор органического линкера в составе фосфина позволяет управлять формированием трехмерных агрегатов с регулярной архитектурой, а выбор алкинильных лигандов определяет их люминесцентные свойства.

Ключевые слова: металлы подгруппы меди, металлофильные и ауофильные взаимодействия, фосфиновые лиганды, кластерные соединения, каркасные молекулы, молекулярные эмиттеры

DOI: 10.1134/S0044460X19060063

Начиная с 80-х годов прошлого столетия химия кластерных соединений на кафедре общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета сформировалась в отдельное направление и стала развиваться быстрыми темпами. Работы, посвященные синтезу [1], исследованию структуры [2–4], динамических характеристик [5–10] и реакционной способности [11–15] карбонильных кластеров переходных металлов заложили фундамент для контроля химических и физико-химических свойств этих нетривиальных объектов. В фокусе исследований в основном находились переходные металлы: кобальт, родий, иридий, платина, рутений, осмий. Особое внимание уделялось направленному синтезу так называемых смешанных соединений, а именно кластерных систем с гетерометаллическим скелетом [16–19], или систем, в составе которых присутствует прямая связь между металлами разной природы [20–23]. Состав последних контролировали с помощью процессов, которые позволяют перестраивать связи внутри кластера путем обмена лигандов. Когда в конце 90-х годов прошлого столетия было описано явление ауофильности [24] и показано его критическое влияние на физико-химические свойства супрамолекулярных кластерных соединений металлов

подгруппы меди, возникло еще одно направление, активность которого на данный момент только возрастает, а именно – контролируемый синтез триплетных люминофоров на основе комплексных соединений Cu(I), Ag(I) и Au(I).

Кластерные соединения малой нуклеарности представляют собой уникальный класс молекул, занимающий положение между моноядерными комплексами и наночастицами. Они обладают рядом удивительных химических и физико-химических свойств из-за наличия кластерного остова со связями металл–металл разной энергии. Эти связи могут быть следствием как образования электронодефицитного кластерного скелета (карбонильные и халькогенидные кластеры переходных металлов), так и проявления металлофильных взаимодействий [24] (кластерные соединения металлов подгруппы меди). В отличие от ковалентных связей металл–металл металлофильные взаимодействия имеют супрамолекулярный характер и относятся к слабым взаимодействиям, однако обладают критическим влиянием на физико-химические свойства кластерных соединений металлов подгруппы меди, в частности, на их люминесцентные свойства [25].

Соединения, обладающие люминесцентными свойствами, или молекулярные эмиттеры, – на сегодняшний день один из наиболее востребованных классов соединений. Области их применения включают визуализацию биологических структур, объектов и процессов, контроль pH, картирование кислорода, контроль температуры, отслеживание доставки лекарств *in vivo* и *in vitro*, генерацию синглетного кислорода и фотодинамическую терапию, контроль концентрации ионов в растворе (включая клиническую диагностику), защиту и безопасность ценных бумаг, преобразование и усиление света, создание электролюминесцентных устройств, преобразование солнечной энергии, определение и контроль малых молекул, в том числе молекул взрывоопасных веществ, контроль давления кислорода, отслеживание наночастиц, получение наногибридных композитов и т. д.

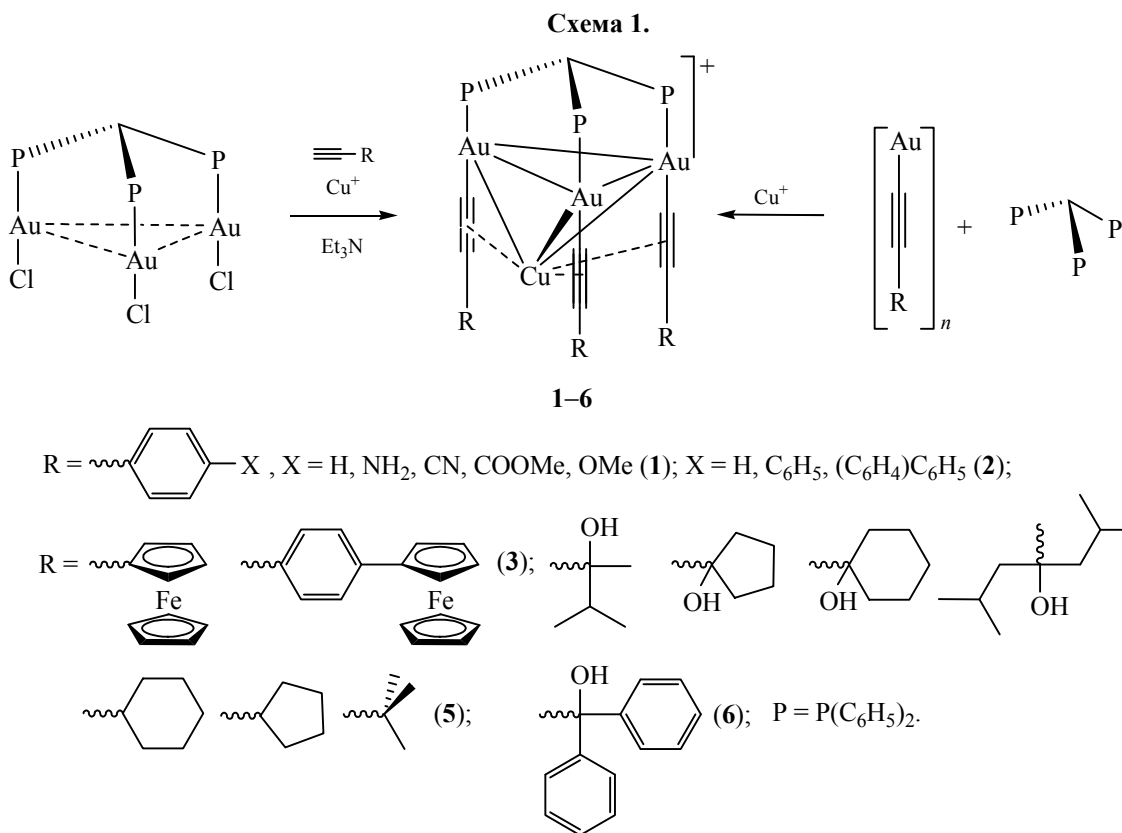
Для создания молекулярных эмиттеров на основе металлов подгруппы меди необходимо использовать лиганды, позволяющие построить строго организованный в пространстве металлический каркас, расстояния металл–металл в котором должны способствовать реализации металлофильных взаимодействий. Для этой цели подходят фосфиновые лиганды различной дентатности, стереохимической жесткости и топичности, которые позволяют построить гомо- и гетеролептические супрамолекулярные кластерные системы, в том числе и большие «молекулярные клетки», обладающие уникальной топологией и необычными фотофизическими свойствами. Природа заместителей у атома фосфора определяет стерические и электронные свойства полученных металлоорганических систем, а вариативность спейсеров позволяет организовать пространственную структуру металлического скелета. Выбором органического линкера в составе фосфина можно управлять формированием трехмерных агрегатов с регулярной архитектурой. Последний тип соединений особо привлекателен, поскольку они могут обладать наноразмерными внутренними полостями и эффективно служить в качестве молекулярных контейнеров с богатой химией *гость–хозяин*. В качестве «дополнительных» лигандов наиболее широко используются замещенные алкины $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (где R – органические радикалы различной природы), CCOR^{3-} , NR^{2-} , S^{2-} , SPh^- , также определяющие пространственное строение и фотофизические свойства кластерных соединений.

В настоящей работе рассмотрены принципы и примеры сборки супрамолекулярных кластерных соединений металлов подгруппы меди на основе полидентатных фосфиновых лигандов различной топологии.

Супрамолекулярные кластерные соединения на основе стереохимически жесткого тридентатного фосфина трис(дифенилфосфино)метана $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ (trppm). Кластерные соединения с гетерометаллическим $\text{Au(I)}\text{–Cu(I)}$ скелетом. Реакция самосборки между трехъядерным комплексом золота $[\text{trppm}(\text{AuCl})_3]$, арилацетиленами HC_2R и Cu^+ в присутствии слабого органического основания или деполимеризация «золотого полимера» $[\text{Au}(\text{C}_2\text{R})_n]$ при помощи лиганда trppm в присутствии Cu^+ приводят к образованию гетерометаллических комплексов **1–6** $[\text{trppm}(\text{AuC}_2\text{R})_3\text{Cu}]^+$ (схема 1) [26–29]. Все эти соединения изоструктурны и содержат гетерометаллический скелет $\{(\text{AuC}_2\text{R})_3\text{Cu}\}$, стабилизированный стереохимически жестким тридентатным фосфином. Гетерометаллический каркас поддерживается за счет металлофильных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{Au}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cu}$, а также дополнительной координацией Cu(I) к тройной связи алкина.

Для синтеза соединений **1** были использованы замещенные ароматические производные $\text{HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{COOMe}, \text{CN}, \text{OMe}, \text{NH}_2$). Все соединения этой серии проявляют фосфоресценцию в растворе при комнатной температуре с максимумами излучения в диапазоне от 550 до 680 нм. Эта люминесценция обеспечивается электронными переходами, локализованными в основном на кластерном ядре с вовлечением тройной связи, т.е. на фрагменте $\{(\text{C}\equiv\text{C–Au})_3\text{Cu}\}$. Люминесцентные свойства этих супрамолекулярных кластеров зависят от электронодонорных свойств ароматических заместителей алкинильных лигандов. Увеличение основности заместителей X вызывает bathochromный сдвиг максимумов эмиссии и коррелирует с соответствующими константами Гаммета. Максимумы полос излучения соединений **1** демонстрируют систематическое красное смещение с увеличением донорных свойств заместителя X, симбатно уменьшению времен жизни возбужденных состояний и квантовых выходов эмиссии [26].

Введение в ацетилен дополнительных бензольных колец приводит к расширению ароматической системы алкильных лигандов (схема 1, соединения **2**)



с сохранением основного структурного фрагмента кластерной системы $[\text{tppm}(\text{AuC}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}))_3\text{Cu}]^+$, X = C₆H₅, C₆H₄(C₆H₅) [27]. Расширение ароматической системы алкильных лигандов в соединениях **2** приводит к проявлению феномена двойной эмиссии с четко разделенными компонентами флуоресценции и фосфоресценции (голубая и красная полосы эмиссии соответственно). Относительные интенсивности обоих спектральных составляющих зависят от длины волны возбуждающего света и от концентрации раствора. Высокоэнергетическая полоса эмиссии имеет флуоресцентную природу и связана с внутренними переходами в алкильном лиганде с основным вкладом от ароматических колец. Низкоэнергетическая полоса эмиссии, напротив, имеет триплетную природу и связана с переносом заряда внутри кластерного фрагмента $\{(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au})_3\text{Cu}\}$ с небольшим вкладом от орбиталей атомов золота. Этот переход может быть инициирован двумя разными способами, а именно прямым фото-возбуждением и поглощением молекулами кластеров собственной флуоресценции ароматического фрагмента.

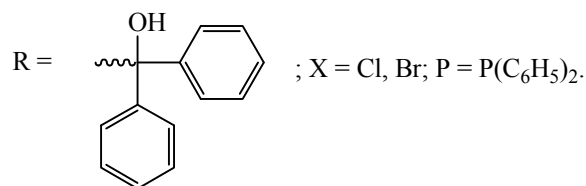
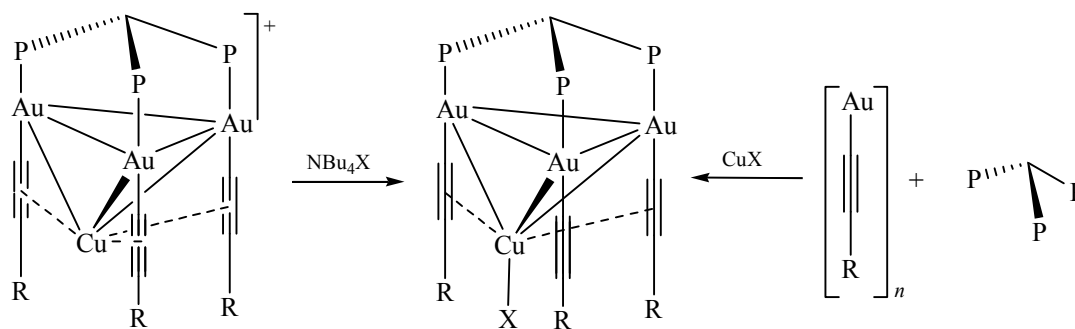
Структурный фрагмент $\{\text{tppm}(\text{AuC}_2\text{R})_3\text{Cu}\}$ настолько выгоден с пространственной точки

зрения, что даже введение объемных заместителей не препятствует самосборке этих кластерных систем. Использование алкинов с ферроценильными заместителями позволяет синтезировать супрамолекулярные кластерные комплексы **3** $[\text{tppm}(\text{AuC}_2\text{R})_3\text{Cu}]^+$, R = Fc, C₆H₄Fc (схема 1), в которых металлический каркас $\{\text{Au}_3\text{Cu}\}$ связан металло-фильными взаимодействиями [28]. В отличие от соединений серии **1** и **2**, кластеры серии **3** не демонстрируют эмиссии ни в растворе, ни в твердом состоянии из-за безызлучательной релаксации через редокс-активные ферроценильные фрагменты.

Замена заместителя R в алкильном лиганде на алифатический заместитель или на производное пропаргилового спирта также не оказывает существенного влияния на самосборку и состав целевого соединения **4-6** (схема 1) [29]. Однако слабые взаимодействия, такие как внутримолекулярная водородная связь могут приводить к некоторым структурным искажениям центрального ядра гетерометаллического кластера.

Соединения **4-6** проявляют умеренную или слабую фосфоресценцию в растворе и значительно более яркую эмиссию при переходе в твердую

Схема 2.



фазу. Было обнаружено, что комплексы **5**, содержащие в качестве заместителей алкильные лиганды без гидроксильных групп, имеют самые низкие значения квантовых выходов. Причина существенного увеличения эффективности эмиссии для комплексов **4** и **6** с гидроксильными группами – внутри- и межмолекулярные водородные связи в кристалле, которые блокируют колебательную безызлучательную релаксацию возбужденных состояний.

Замена синтона [Cu(NCMe)₄]⁺ на CuX (X = Cl, Br) или обработка кластера **6** стехиометрическим количеством соответствующего галогенида тетрабутиламония приводит к получению родственных соединений **7** (схема 2) [29]. Отличие от соединений **1–6** состоит в том, что галоген координирован к Cu(I) и одна из дативных связей **6** и **7** – результат фазового перехода из аморфной формы в кристаллическую с образованием упорядоченной фазы [30]. Квантово-химические расчеты методом DFT с использованием QM и QM/

умеренную триплетную эмиссию в растворе, которая разгорается при переходе в твердую фазу.

Соединения **6** и **7** демонстрируют такой редкий феномен, как люминесцентный вапохромизм. Это явление заключается в значительном изменении фотофизических характеристик соединения при поглощении паров полярных органических растворителей в твердой фазе. В частности, обработка порошков соединений **6** и **7** парами метанола, тетрагидрофурана, ацетона или ацетонитрила приводит к существенному гипсохромному сдвигу полосы эмиссии и сопровождается трехкратным увеличением интенсивности свечения. Эффект хорошо виден невооруженным глазом при облучении образцов УФ светом. Наблюдаемый вапохромный отклик люминесценции соединений **6** и **7** – результат фазового перехода из аморфной формы в кристаллическую с образованием упорядоченной фазы [30]. Квантово-химические расчеты методом DFT с использованием QM и QM/

Схема 3.

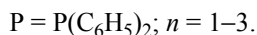
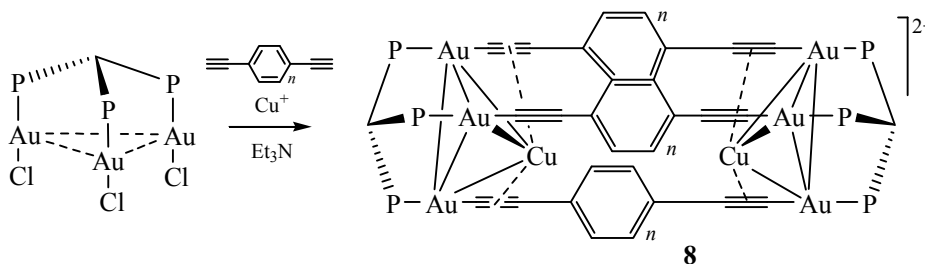
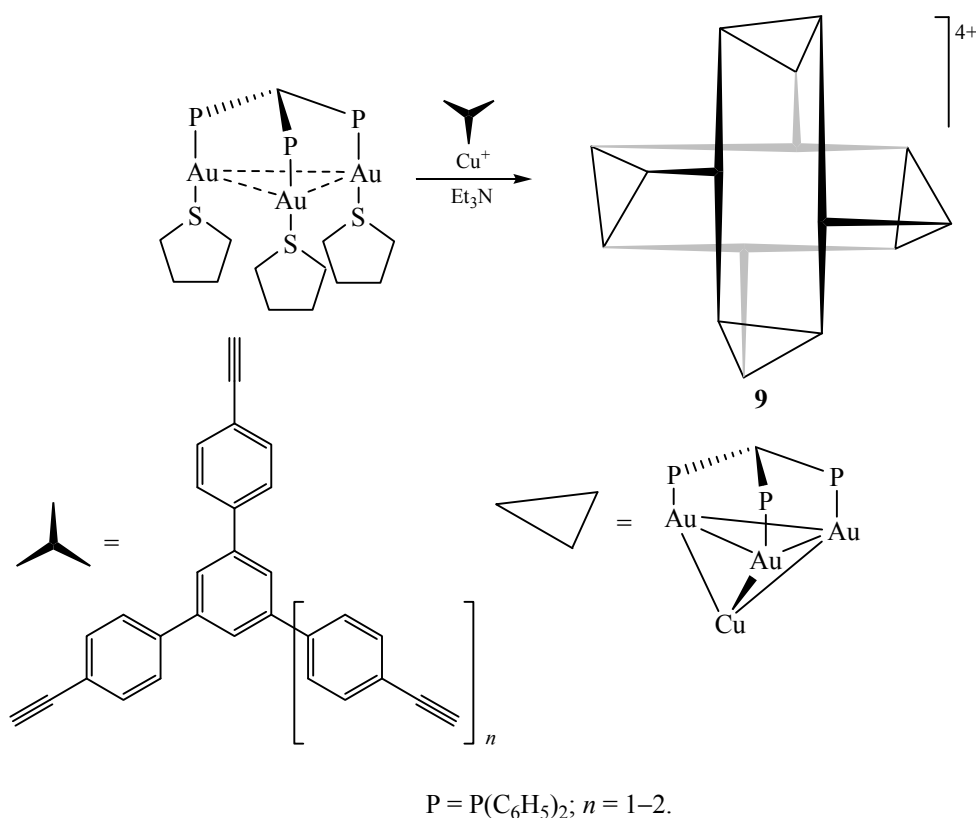


Схема 4.



ММ подходов [31] показали, что основной фактор, влияющий на спектр излучения кристаллов соединений **6** и **7**, – это взаимодействие комплекса с другими комплексами в кристаллической ячейке.

Структурный фрагмент {tppm(Au₃Cu)} – стабильный строительный блок, и увеличение топичности ацетиленовых лигандов позволяет синтезировать сложные симметричные наноразмерные молекулы. Например, использование бидентатных алкинов позволило получить замкнутые протяженные структуры **8** (схема 3), фотофизические свойства которых аналогичны свойствам соединений **2** [27].

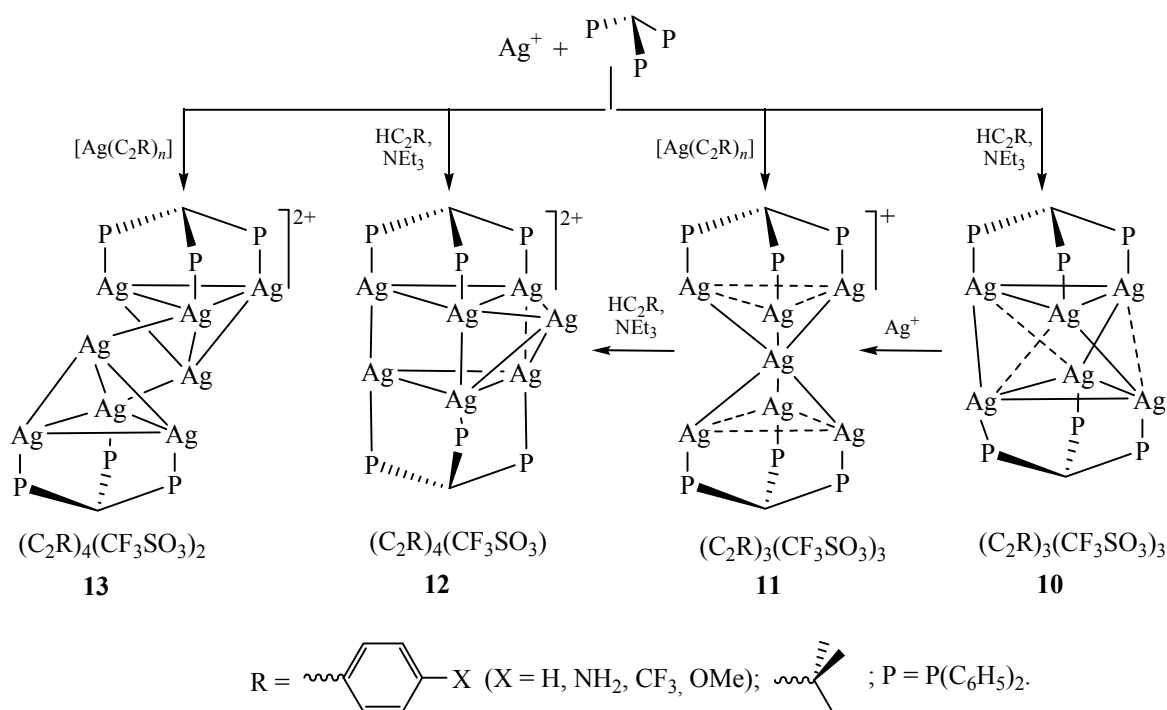
Комбинация тридентатных алкинильных лигандов с кластерными фрагментами {tppm(Au₃Cu)} приводит к образованию уникальных трехмерных агрегатов **9** (схема 4) [32]. Эти наноразмерные молекулы демонстрируют фосфоресценцию в растворе благодаря переносу заряда от металла к лиганду в кластерных фрагментах. Соединения **9** можно рассматривать не только как супрамолекулярные кластерные комплексы, но и как системы *гость–хозяин*, где Cu(I) является *гостем*. Правомерность такого подхода подтверждается

тем, что в растворе молекулы **9** подвергаются обмену Cu(I) на Ag(I) без изменения общей архитектуры. Такая модификация сопровождается изменением природы переноса энергии на переходы внутри алкиновых лигандов без потери триплетного характера эмиссии.

Кластерные соединения с гомометаллическим Ag(I) скелетом. Использование tppm как темплатного лиганда для стабилизации фрагмента M₃ возможно не только для Au(I), но также и для других металлов 11 группы, т. е. для Ag(I) и Cu(I). Простой протокол, основанный на процессе самосборки и заключающийся в стабилизации металлического ядра при помощи темплатного фосфинового лиганда, мостиковых алкильных лигандов, координирующихся противоионов и металлофильных взаимодействиях, приводит к получению полиядерных систем Ag(I) **10–13** (схема 5) [33]. Алкинильные лиганды и координирующийся трифлат-анион не приведены в структурах для простоты изображения, а указаны под соответствующей структурой.

В отличие от фрагмента {tppm(Au₃Cu)} соединений **1–7**, ядерность и топология

Схема 5.



кластерного скелета соединений серий **10–13** зависит от электроно-донорных свойств заместителей в алкинильных лигандах. Более того, в серии соединений **10–12** реализуется переход между различными топологиями кластерного скелета. Соединения **10–13** демонстрируют динамическое поведение в растворе, связанное с диссоциацией и/или стереохимической нежесткостью.

Супрамолекулярные кластерные соединения **10–13** – яркие триплетные люминофоры в твердой фазе с энергией излучения в диапазоне от 485 до 725 нм. Гептоядерные системы **11** демонстрируют люминесцентный отклик на пары ацетона или метанола, который выражается в гипсохромном сдвиге излучения на 160 нм относительно образца без растворителя. Этот феномен был описан в терминах перегруппировки упаковки в твердой фазе с сопутствующей модуляцией межмолекулярных взаимодействий $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ [33].

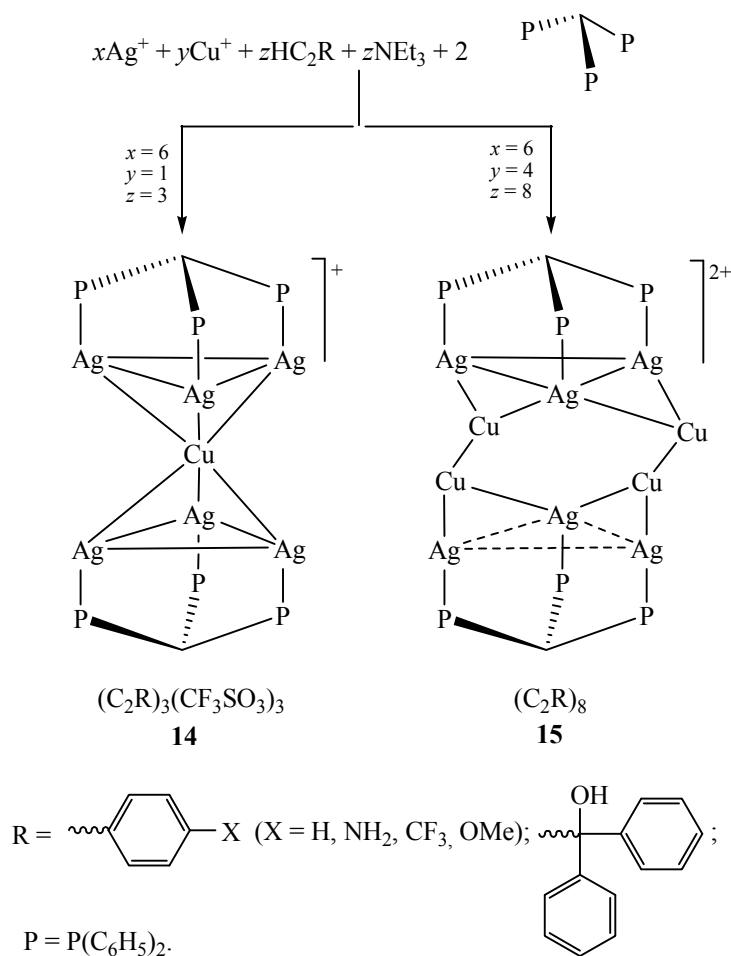
Кластерные соединения с гетерометаллическим Ag(I)–Cu(I) скелетом. Применение принципа самосборки кластерных систем на основе темплатного фосфина trprt позволило синтезировать гетерометаллические Ag(I)–Cu(I) супрамолекулярные кластерные соединения, обладающие яркой люминесценцией. Аналогично соединениям **10–13**, состав лигандного окружения и топология

металлического каркаса соединений **14, 15** зависит от электроно-донорных свойств заместителей в алкинильных лигандах и от стехиометрии реакционной смеси (схема 6) [34]. Алкинильные лиганды и координирующийся трифлат-анион не приведены на формулах для простоты изображения, а указаны под соответствующей структурой.

Кластеры **14** и **15** демонстрируют динамическое поведение в растворе, что в основном, объясняется стереохимической нежесткостью алкинильного окружения. В твердом состоянии полученные соединения проявляют интенсивную фосфоресценцию при комнатной температуре. При этом энергия как возбуждения, так и эмиссии напрямую зависит от электронодонорных свойств заместителей в алкинильных лигандах и состава кластерного ядра [34]. Это указывает на доминирующую роль π -орбиталей связи $\text{C}\equiv\text{C}$ и d -орбиталей металлов в низколежащих возбужденных состояниях, отвечающих за поглощение и излучение энергии.

Кластерные соединения с гомометаллическим скелетом Cu(I). Комбинация темплатного трифосфинового лиганда trprt и замещенных алкинов позволила получить серию люминесцентных гомометаллических кластеров Cu(I) **16, 17**

Схема 6.



(схема 7, алкинильные лиганды не приведены на формулах для простоты изображения, а указаны под соответствующей структурой) [35]. Использование 2-этилпиридина (соединения **16**) вместо производных фенилацетилен (соединения **17**) приводит к существенному изменению архитектуры кластера. Наличие дополнительных координирующих функций (пиридиновых циклов) приводит к реализации открытой геометрии металлического скелета со значительно меньшей степенью металлофильности.

Комплексы **16** и **17** проявляют умеренную фотолюминесценцию в твердом состоянии, демонстрируя изменение цвета излучения в диапазоне от темно-красного до зеленого. Соединения **16** проявляет вапохромный люминесцентный отклик на присутствие паров ацетона и ацетонитрила. Наблюдаемая модуляция фотофизических свойств объясняется образованием сольватов, что было подтверждено структурными исследованиями. Квантово-химические расчеты методом TDDFT

[35] показали, что координация молекул растворителя приводит к существенному изменению природы и энергии молекулярных орбиталей, ответственных за излучение.

Супрамолекулярные кластерные соединения на основе стереохимически жестких би- и тридентатных фосфинов с линейной ароматической системой. Дизайн и создание трехмерных супрамолекулярных каркасных молекул – одна из актуальных областей современной координационной химии, а полидентатные стереохимически жесткие фосфиновые лиганды с линейной геометрией представляют собой удобные строительные блоки для синтеза такого рода молекулярных архитектур.

При помощи простого и эффективного метода самосборки были синтезированы каркасные молекулы **18**, состоящие из стереохимически жестких дитопных фосфиновых лигандов и четырехядерных фрагментов $\{\text{Au}_4(\mu_4\text{-CCOPh})\}$ (схема 8) [36].

Схема 7.

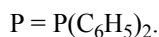
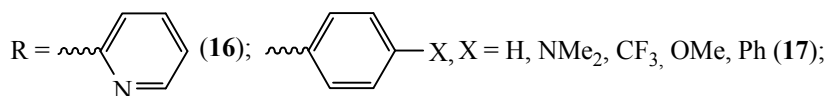
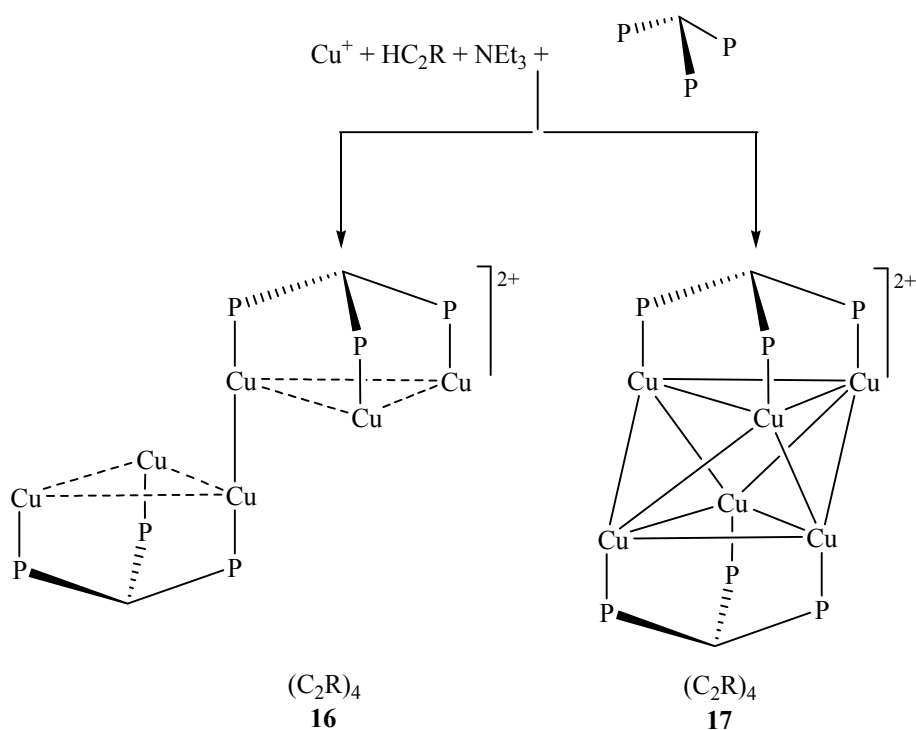
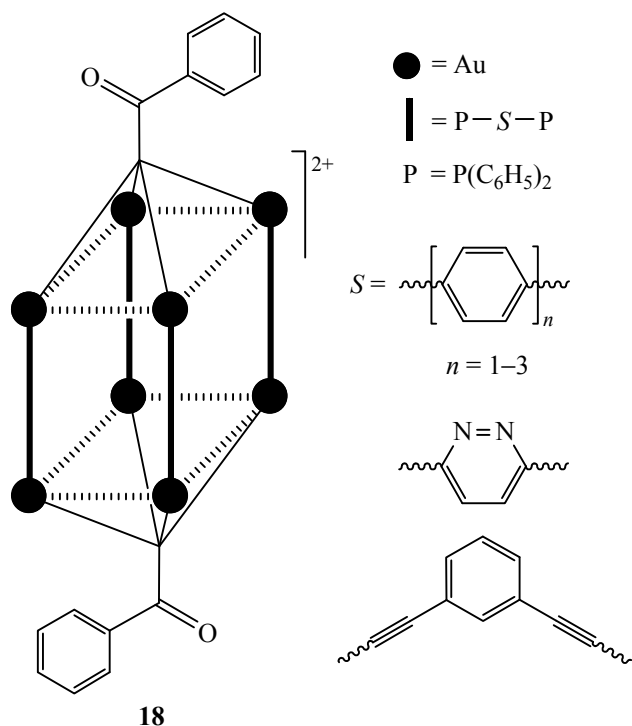


Схема 8.

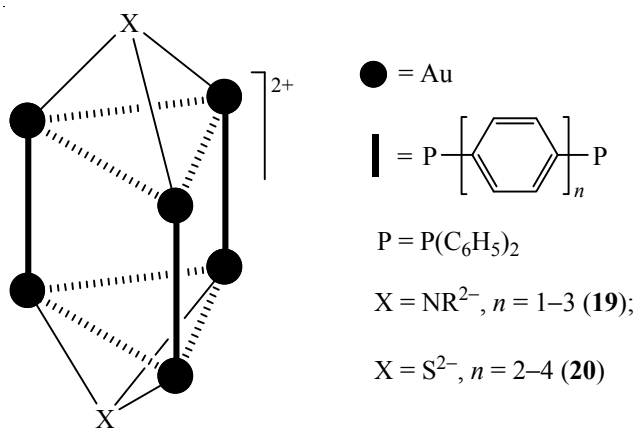


Ключевой этап самосборки этого молекулярного каркаса включает беспрецедентное превращение алкинила в темплатный μ_4 -метилдиновый лиганд в мягких условиях. Было обнаружено, что соединения серии **18** могут выступать в роли *хозяина*, предоставляя внутреннюю полость для размещения малой молекулы *гостя*.

Замена темплатного лиганда, формирующего кластерное ядро $\{\text{Au}_n\}$ с тридентатными группами NR^{2-} или S^{2-} , позволило синтезировать каркасные молекулы **19** и **20** (схема 9) [37,38]. Самосборка этих агрегатов крайне чувствительна к геометрическим параметрам всех строительных блоков системы. Разница в величине углов в пирамидальном фрагменте $\{\text{Au}_3\text{X}\}$ между кластеробразующими лигандами NR^{2-} и S^{2-} определяет оптимальную длину ароматического линкера в фосфиновом лиганде и силу металлофильного взаимодействия, что отражается на составе и стабильности кластерного соединения.

В отличие от соединений **19** каркасные структуры **20** проявляют фотолюминесценцию как

Схема 9.



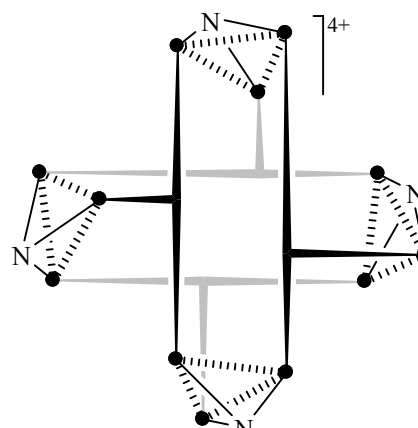
19, 20

в растворе, так и в твердой фазе, демонстрируя при этом двойную и совершенно уникальную тройную эмиссию. Эта эмиссия определяется комбинацией синглетных и триплетных внутрилигандных переходов без существенного вклада от орбиталей кластерного фрагмента {Au₃S}. Соотношение компонентов синглетного и триплетного излучения зависит от расстояния между хромофорным центром фосфинового лиганда и кластерным металлоцентром Au(I) [38].

Замена дитопного фосфинового лиганда на тритопный позволила синтезировать супрамолекулярный агрегат **21** (схема 10) [37] – структурный аналог соединения **9** (схема 4) [32]. Наноразмерная трехмерная молекула **21** не проявляет люминесцентных свойств, но также, как агрегаты серии **18**, способна выступать в роли молекулярного контейнера, принимая во внутреннюю полость малые молекулы *гостей*.

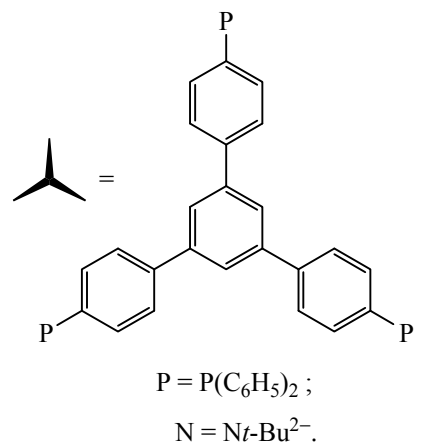
Использование алкинильных производных в качестве кластеробразующих лигандов приводит к совершенно другим результатам. Реакция комплекса [Au₂(PPh₂(C₆H₄)PPh₂)₂]²⁺ с «золотым полимером» [AuC₂R]_n приводит к образованию восьмиядерных кластеров [Au₈(C₂R)₆·(PPh₂C₆H₄PPh₂)₂]²⁺ **22** (схема 11) [39]. Алкинильные лиганды (C≡CR)₆ не приведены на формулах для простоты изображения, а указаны под структурой. Этот тип кластеров, несмотря на стереохимическую нежесткость в растворе, представляет собой набор интенсивных триплетных люминофоров с высокими квантовыми выходами эмиссии, а люминесценция этих соединений практически не подвергается гашению кислородом из-за

Схема 10.



21

● = Au

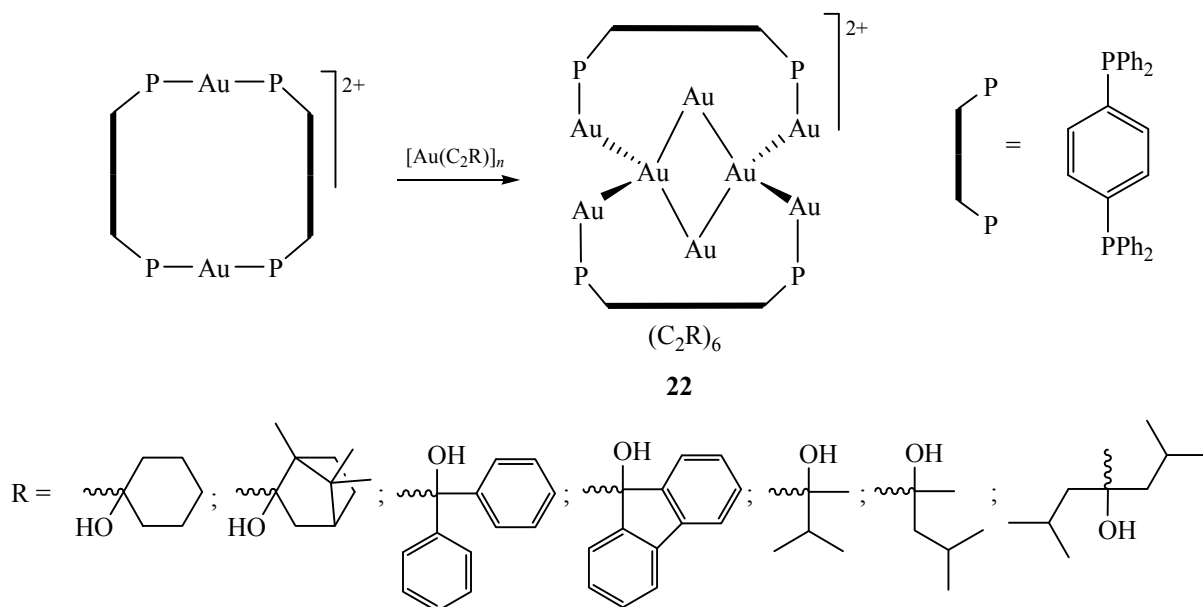


стерической защиты эмиссионных центров органическими лигандами.

При помощи квантово-химических расчетов методом DFT [39] было показано, что для соединений **22** доминирующую роль в фотоэмиссионных свойствах играют металл-центрированные переходы с переносом заряда Au→Au с примесью переходов с переносом заряда с металла на лиганд с участием π-системы алкинильного лиганда.

Супрамолекулярные кластерные соединения на основе стереохимически нежестких бидентатных фосфинов. Конформационная нежесткость темплатного фосфинового лиганда, в отличие от жесткой системы, предоставляет большее количество степеней свободы для самосборки супрамолекулярных кластерных соединений металлов подгруппы меди. Одновременно этот

Схема 11.



фактор делает результат менее предсказуемым. В частности, сборка алкинилфосфиновых агрегатов Au(I) с использованием семейства дифосфиновых лигандов PR_2-X-PR_2 с различной стереохимией нежесткого линкера X приводит к получению шестиядерных соединений $[Au_6(C_2R)_4(PR_2-X-PR_2)_2]^{2+}$ **23** с необычной архитектурой кластерного ядра (схема 12) [40]. Алкинильные лиганды $(C\equiv CR)_4$ не приведены на формулах для простоты изображения, а указаны под структурой.

Комплексы **23** – яркие люминофоры в твердой фазе – демонстрируют квантовые выходы фотоэмиссии от 0.6 до максимально возможной величины 1.0. Полосы излучения соединений **23** лежат в узком диапазоне энергий от 485 до 500 нм, что указывает на небольшой электронный вклад алкинильных заместителей и остовов фосфиновых лигандов в излучающие возбужденные состояния. Величина энергии эмиссии соединений **23** связана с различиями в морфологии кристаллического

Схема 12.

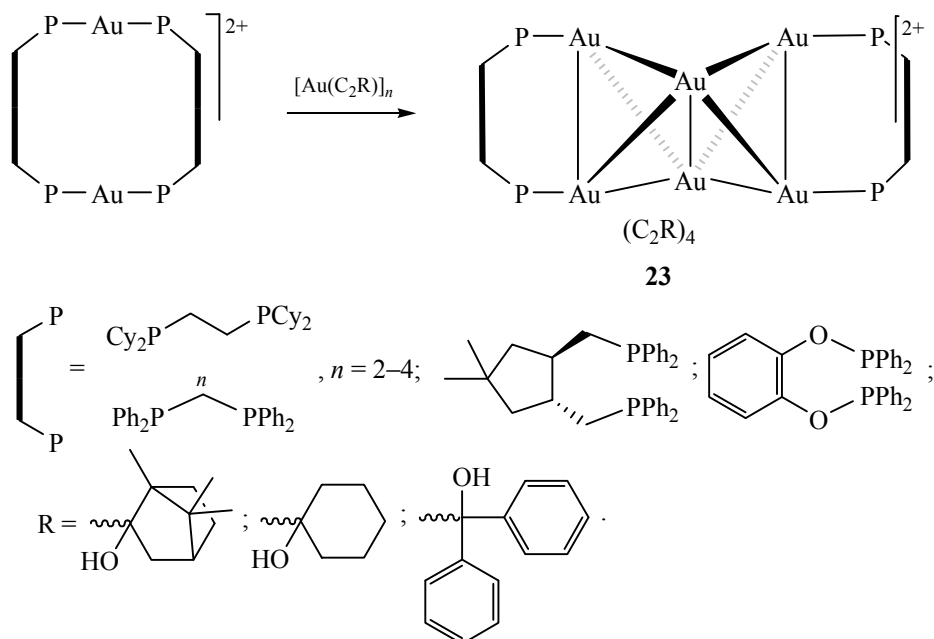
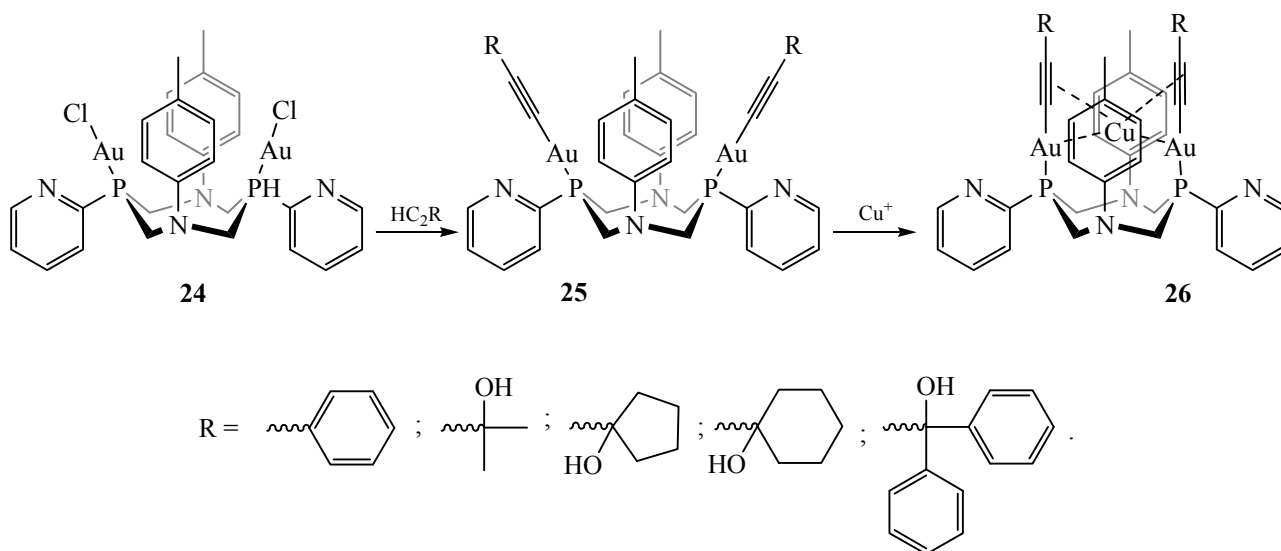


Схема 13.



состояния для одной и той же молекулы, что демонстрирует влияние параметров упаковки на фотофизические свойства этого типа соединений.

Стереохимически нежесткие темплатные фосфины открывают новый подход к созданию супрамолекулярных систем на основе комплексов Au(I), люминесцентные свойства которых реагируют на внешнее воздействие, например, на присутствие молекул растворителей или на различную упаковку в твердой фазе. Полиядерные комплексы Au(I) **24–26** на основе аминотрифосфинового лиганда (схема 13) способны продемонстрировать конформационную изомерию, которая определяет свойства этих соединений в твердой фазе [41, 42].

При незначительной модификации условий кристаллизации, в том числе при использовании различных растворителей, были получены различные кристаллические фазы этих комплексов. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что конформация молекулы, параметры кристаллической ячейки и нековалентные взаимодействия с молекулами растворителя – взаимозависимые факторы, и именно их сочетание определяет люминесцентные свойства этих систем в твердой фазе.

Стереохимически нежесткие политопные фосфиновые лиганды могут быть использованы для сборки гомолептических комплексов металлов подгруппы меди, как гомо- так и гетерометаллических (схема 14) [28, 43]. Образование гомометаллических соединений **27** можно легко осуществить путем взаимодействия соответству-

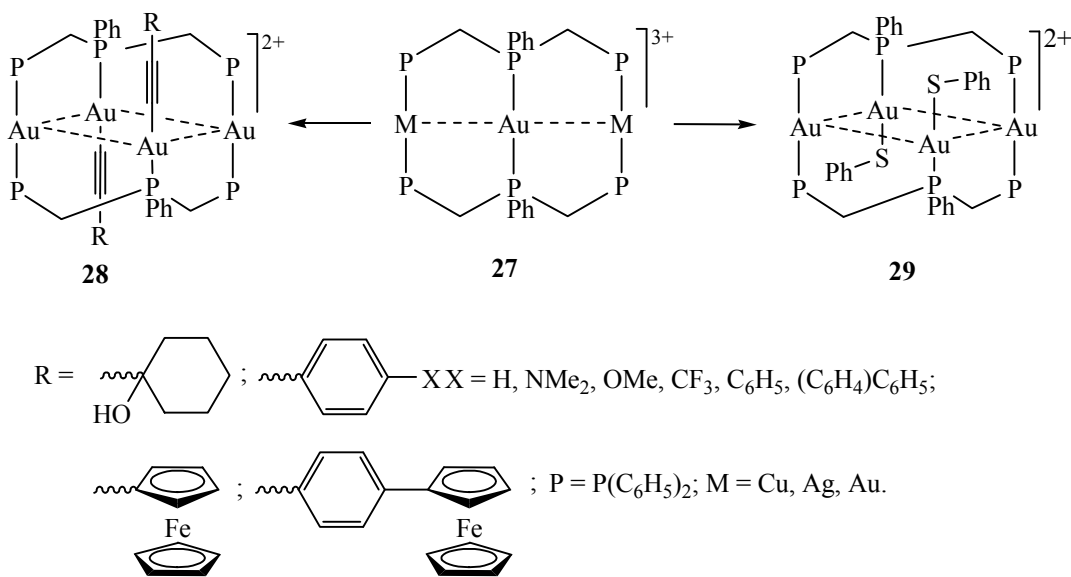
ющих солей металлов со стехиометрическим количеством трифосфинового лиганда. Эти комплексы способны подвергаться в растворе диссоциации, которая делает возможным прямой обмен металлических центров и получение гетерометаллических систем [43].

Реакция гомолептического комплекса Au(I) **27** с «золотым полимером» или тиолатом C_6H_5SH в присутствии избытка фосфинового лиганда приводит к формированию соединений **28** и **29** (схема 14) [28, 44]. Супрамолекулярные кластеры этого типа имеют в своем составе уникальный ромбический скелет $\{Au_4\}$, способный к динамической изомеризации в растворе [44].

Соединения **28** и **29** демонстрируют яркую фосфоресценцию в твердом состоянии с максимумом эмиссии в широком диапазоне энергии от 440 до 615 нм. Квантово-химические расчеты методом DFT подтверждают важную роль кластерного скелета в реализации эмиссионных свойств этих комплексов. Относительно высокая квантовая эффективность соединений позволила использовать их в изготовлении устройства OLED [44], которое представляет собой первый успешный пример электролюминесцентного устройства с использованием полиядерного алкинил-фосфинового комплекса Au(I).

Замена тридентатного фосфина на разветвленный тетрадентатный фосфиновый лиганд позволяет укрупнить металлическое ядро супрамолекулярного кластера и получить соединения **30** (схема 15) [43].

Схема 14.



Так же, как и соединения **27**, эти комплексы, стереохимически нежесткие в растворе, способны подвергаться обмену металлами. Для Cu(I) кластеры с топологией, аналогичной комплексам **30**, не были получены, а гомометаллический кластер Ag(I) **30** не демонстрирует люминесцентных свойств.

В заключение можно сказать, что способность металлов подгруппы меди M(I) (M = Cu, Ag, Au) к проявлению металлофильных взаимодействий делает возможным создание супрамолекулярных кластерных соединений различной нуклеарности и открывает перспективы использования этих металлов в дизайне трехмерных каркасных архитектур. Несмотря на то, что металлофильные взаимодействия усложняют контроль процесса самосборки, зачастую делая его мало предсказуемым, осознанный подбор кластер- и каркасообразующих лигандов позволяет контролировать структуру и стехиометрию целевых объектов.

Целенаправленный подбор политопных фосфиновых лигандов с различными заместителями, позволяет синтезировать разнообразные по составу и пространственной организации гомо- и гетеролептические супрамолекулярные кластерные системы. Использование в качестве «дополнительных» лигандов замещенных алкинилов $\text{C}\equiv\text{CR}^-$, а также CCOR^{3-} , NR^{2-} , S^{2-} , SPH^- , позволяет контролировать не только пространственное строение, но и фотофизические свойства этих соединений. Необходимо отметить, что именно благодаря вариативности металлофильных взаимодействий, молекулярные эмиттеры на основе кластерных комплексов M(I) (M = Cu, Ag, Au) демонстрируют уникальные фотофизические свойства, в частности, высокие квантовые выходы фосфоресценции, нелинейно оптические свойства, люминесцентный отклик на внешнее воздействие, что открывает широкие перспективы их применения для различных практических приложений.

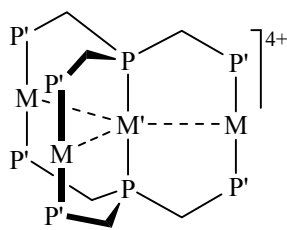
ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-10064) с использованием оборудования Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета, а также Аналитического центра нано- и биотехнологий Санкт-Петербургского политехнического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Схема 15.

**30**

$\text{P}' = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2; \text{M}, \text{M}' = \text{Ag}, \text{Au}.$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туник С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 12. С. 2547; Tunik S.P. // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. N 12. P. 2657. doi 10.1007/s11172-005-0172-0
2. Farrar D.H., Grachova E.V., Lough A., Patirana C., Poë A.J., Tunik S.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. N 13. P. 2015. doi 10.1039/b010109p
3. Грачева Е.В., Линти Г. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 389; Gracheva E.V., Linti G. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. P. 414. doi 10.1134/S1070363210030072
4. Monakhov K.Y., Grachova E.V., Starova G.L., Zessin T., Linti G. // J. Organomet. Chem. 2012. Vol. 714. P. 22. doi 10.1016/j.jorganchem.2012.03.003
5. Grachova E.V., Heaton B.T., Iggo J.A., Podkorytov I.S., Smawfield D.J., Tunik S.P., Whyman R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. N 22. P. 3303. doi 10.1039/b101962g
6. Farrar D.H., Grachova E.V., Haukka M., Heaton B.T., Iggo J.A., Pakkanen T.A., Podkorytov I.S., Tunik S.P. // Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 354. P. 11. doi 10.1016/S0020-1693(03)00315-3
7. Grachova E.V., Haukka M., Heaton B.T., Nordlander E., Pakkanen T.A., Podkorytov I.S., Tunik S.P. // Dalton Trans. 2003. N 12. P. 2468. doi 10.1039/b211790h
8. Ponomarenko V.I., Krupenya D.V., Grachova E.V., Gindin V.A., Selivanov S.I., Koshevoy I.O., Tunik S.P., Haukka M., Pursiainen J., Pirilä P. // Z. anorg. allg. Chem. 2009. Vol. 635. N 15. P. 2515. doi 10.1002/zaac.200900259
9. Андреев И.А., Грачева Е.В., Туник С.П., Опарина Л.А., Сухов Б.Г., Мальшева С.Ф., Киношита И., Нишиока Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. Т. 7. С. 1294; Andreev I.A., Grachova E.V., Tunik S.P., Oparina L.A., Sukhov B.G., Malysheva S.F., Kinoshita I., Nishioka T. // Russ. Chem. Bull. 2007. Vol. 56. N 7. P. 1343. doi 10.1007/s11172-007-0205-y
10. Heaton B.T., Grachova E.V., Tunik S.P., Podkorytov I.S. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 37. P. 16611. doi 10.1039/c5dt01099c
11. Tunik S.P., Grachova E.V., Denisov V.R., Starova G.L., Nikol'skii A.B., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Struchkov Y.T. // J. Organomet. Chem. 1997. Vol. 536–537. P. 339. doi 10.1016/S0022-328X(96)06719-8
12. Ponomarenko V.I., Pilyugina T.S., Khripun V.D., Grachova E.V., Tunik S.P., Haukka M., Pakkanen T.A. // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. N 1–2. P. 111. doi 10.1016/j.jorganchem.2005.08.007
13. Пономаренко В.И., Грачева Е.В., Кошевой И.О., Гиндин В.А., Туник С.П., Пурсиаинен Й., Хаукка М. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 382; Ponomarenko V.I., Gracheva E.V., Koshevoy I.O., Gindin V.A., Tunik S.P., Pursiainen I., Haukka M. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. P. 408. doi 10.1134/S1070363210030060
14. Грачева Е.В., Крупеня Д.В., Пилюгина Т.С., Туник С.П., Пурсиаинен Й., Хаукка М. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 5. С. 718; Gracheva E.V., Krupenya D.V., Pilyugina T.S., Tunik S.P., Pursiainen J., Haukka M. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. P. 682. doi 10.1134/S1070363206050033
15. Tunik S.P., Khripun V.D., Balova I.A., Nordlander E., Haukka M., Pakkanen T.A., Raithby P.R. // Organometallics. 2001. Vol. 20. N 18. P. 3854. doi 10.1021/OM010400A
16. Dolgushin F.M., Grachova E.V., Heaton B.T., Iggo J.A., Koshevoy I.O., Podkorytov I.S., Smawfield D.J., Tunik S.P., Whyman R., Yanovskii A.I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. N 10. P. 1609. doi 10.1039/a809118h
17. Koshevoy I.O., Grachova E.V., Tunik S.P., Haukka M., Pakkanen T.A., Heaton B.T., Iggo J.A., Podkorytov I.S. // Dalton Trans. 2004. N 22. P. 3893. doi 10.1039/b410216a
18. Koshevoy I.O., Tunik S.P., Jääskeläinen S., Haukka M., Pakkanen T.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. N 20. P. 2965. doi 10.1039/b108224h
19. Koshevoy I.O., Haukka M., Pakkanen T.A., Tunik S.P. // Dalton Trans. 2006. N 47. P. 5641. doi 10.1039/B609253E
20. Grachova E.V., Jutzi P., Neumann B., Schebaum L.O., Stammle rH.-G., Tunik S.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. N 3. P. 302. doi 10.1039/b109327d
21. Grachova E.V., Jutzi P., Neumann B., Stammle rH.-G. // Dalton Trans. 2005. N 22. P. 3614. doi 10.1039/b513015h
22. Grachova E.V., Linti G., Stammle r H.-G., Neumann B., Tunik S.P., Wadepohl H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. N 1. P. 140. doi 10.1002/ejic.200600705
23. Grachova E.V., Linti G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. N 22. P. 3561. doi 10.1002/ejic.200700198
24. Schmidbauer H. // Chem. Soc. Rev. 1995. Vol. 24. N 6. P. 391. doi 10.1039/cs9952400391
25. Yam V.W.-W., Lo K.K.-W. // Chem. Soc. Rev. 1999. Vol. 28. N 5. P. 323. doi 10.1039/a804249g
26. Shakirova J.R., Grachova E.V., Gurzhiy V.V., Koshevoy I.O., Melnikov A.S., Sizova O.V., Tunik S.P., Laguna A. // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. N 10. P. 2941. doi 10.1039/c2dt11710j
27. Shakirova J.R., Grachova E.V., Melekhova A.A., Krupenya D.V., Gurzhiy V.V., Karttunen A.J., Koshevoy I.O., Melnikov A.S., Tunik S.P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. N 25. P. 4048. doi 10.1002/ejic.201200362
28. Dau T.M., Shakirova J.R., Doménech A., Jänis J., Haukka M., Grachova E.V., Pakkanen T.A., Tunik S.P., Koshevoy I.O. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. N 28. P. 4976. doi 10.1002/ejic.201300615
29. Shakirova J.R., Grachova E.V., Melnikov A.S., Gurzhiy V.V., Tunik S.P., Haukka M., Pakkanen T.A., Koshevoy I.O. // Organometallics. 2013. Vol. 32. N 15. P. 4061. doi 10.1021/om301100v

30. Jobbágy C., Deák A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014. N 27. P. 4434. doi 10.1002/ejic.201402249
31. Ramazanov R.R., Kononov A.I., Nesterenko A.M., Shakirova J.R., Grachova E.V., Koshevoy I.O., Tunik S.P. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2016. Vol. 120. P. 25541. doi 10.1021/acs.jpcc.6b0871
32. Shakirova J.R., Grachova E.V., Gurzhiy V.V., Thangaraj S.K., Jänis J., Melnikov A.S., Karttunen A.J., Tunik S.P., Koshevoy I.O. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. N 43. P. 14154. doi 10.1002/anie.201809058
33. Chen Y.-T., Krytchankou I.S., Karttunen A.J., Grachova E.V., Tunik S.P., Chou P.-T., Koshevoy I.O. // *Organometallics*. 2017. Vol. 36. N 2. P. 480. doi 10.1021/acs.organomet.6b00866
34. Kritchenkov I.S., Gitlina A.Y., Koshevoy I.O., Melnikov A.S., Tunik S.P. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 2018. N 34. P. 3822. doi 10.1002/ejic.201800631
35. Krytchankou I.S., Koshevoy I.O., Gurzhiy V.V., Pomogaev V.A., Tunik S.P. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. N 17. P. 8288. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b00239
36. Koshevoy I.O., Haukka M., Selivanov S.I., Tunik S.P., Pakkanen T.A. // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. N 47. P. 8926. doi 10.1039/c0cc03953e
37. Shakirova J.R., Grachova E.V., Karttunen A.J., Gurzhiy V.V., Tunik S.P., Koshevoy I.O. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 16. P. 6236. doi 10.1039/c3dt53645a
38. Shakirova J.R., Grachova E.V., Sizov V.V., Starova G.L., Koshevoy I.O., Melnikov A.S., Gimeno M.C., Laguna A., Tunik S.P. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 8. P. 2516. doi 10.1039/C6DT04126D
39. Koshevoy I.O., Chang Y.-C., Karttunen A.J., Selivanov S.I., Jänis J., Haukka M., Pakkanen T.A., Tunik S.P., Chou P.-T. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 13. P. 7392. doi 10.1021/ic300856h
40. Koshevoy I.O., Chang Y.-C., Chen Y.-A., Karttunen A.J., Grachova E.V., Tunik S.P., Jänis J., Pakkanen T.A., Chou P.-T. // *Organometallics*. 2014. Vol. 33. N 9. P. 2363. doi 10.1021/om5002952
41. Strel'nik I.D., Gurzhiy V.V., Sizov V.V., Musina E.I., Karasik A.A., Tunik S.P., Grachova E.V. // *CrystEngComm*. 2016. Vol. 18. N 39. P. 7629. doi 10.1039/C6CE01272H
42. Strel'nik I.D., Musina E.I., Grachova E.V., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2016. Vol. 191. N 11–12. P. 1518. doi 10.1080/10426507.2016.1212346
43. Dau M.T., Shakirova J.R., Karttunen A.J., Grachova E.V., Tunik S.P., Melnikov A.S., Pakkanen T.A., Koshevoy I.O. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. N 9. P. 4705. doi 10.1021/ic500402m
44. Dau T.M., Chen Y.-A., Karttunen A.J., Grachova E.V., Tunik S.P., Lin K.-T., Hung W.-Y., Chou P.-T., Pakkanen T.A., Koshevoy I.O. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. N 24. P. 12720. doi 10.1021/ic501470v

Design of Supramolecular Cluster Compounds of Copper Subgroup Metals Based on Polidentate Phosphine Ligands

E. V. Grachova*

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia
*e-mail: e.grachova@spbu.ru

Received March 7, 2019; revised March 7, 2019; accepted March 12, 2019

Principles and examples of the assembly of heteroleptic supramolecular cluster metal compounds of copper subgroups based on polydentate phosphine ligands of various topologies are considered. The choice of an organic linker in the phosphine molecule allows one to control the formation of three-dimensional aggregates with a regular architecture, and the choice of alkynyl ligands determines their luminescent properties.

Keywords: copper subgroup metals, metallophilic and aurophilic interactions, phosphine ligands, cluster compounds, cage molecules, molecular emitters