

# КОМПЛЕКС ПЕРХЛОРАТА Mn(II) С (2-МЕТИЛЕНПРОПАН-1,3-ДИИЛ)- БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОМ): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДВОЙНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

© 2023 г. М. П. Давыдова<sup>1</sup>, И. Ю. Багрянская<sup>2</sup>, М. И. Рахманова<sup>1</sup>, В. К. Брель<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,  
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: v\_brel@mail.ru

Поступило в редакцию 16 декабря 2022 г.

После доработки 10 января 2023 г.

Принято к печати 20 января 2023 г.

Взаимодействием  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  с (2-метилпропан-1,3-диил)бис(дифенилфосфиноксидом) (L) в системе метанол–дихлорметан синтезирован ранее неизвестный комплекс  $[MnL_2(MeOH)_2](ClO_4)_2$ . Рентгеноструктурное исследование показало, что ион  $Mn^{2+}$  этого комплекса имеет искаженное октаэдрическое окружение  $Mn@O_6$ , образованное двумя хелатными лигандами L и двумя координированными молекулами метанола. При 298 К полученный комплекс проявляет слабоинтенсивную двойную люминесценцию, низкоэнергетическая компонента которой отнесена к  $Mn^{2+}$ -центрированной фосфоресценции, а высокоэнергетическая – к внутрелигандной флуоресценции.

**Ключевые слова:** комплексы марганца(II), фосфиноксиды, фосфоресценция, двойная люминесценция

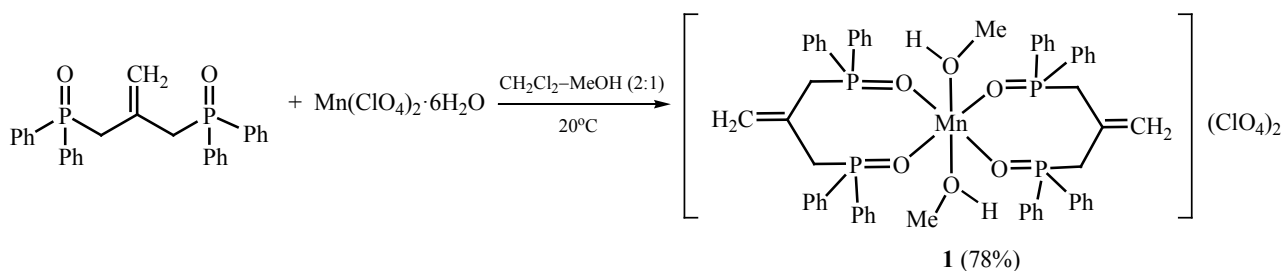
**DOI:** 10.31857/S0044460X23020129, **EDN:** QCBZ0J

Люминесцентные комплексы марганца(II) последнее десятилетие привлекают повышенное внимание исследователей как перспективные материалы для OLED устройств [1, 2], сцинтилляторов для визуализации рентгеновского излучения [3], люминесцентных красителей для криптографии [4], а также сенсоров различных веществ [5, 6]. Дешевизна марганца, его распространенность в земной коре (0.03%, второе место среди тяжелых металлов), сравнительно низкая токсичность и высокая стабильность его соединений делают их особенно привлекательными для создания высокоэффективных люминофоров нового поколения [7]. Известно, что для ионов  $Mn^{2+}$  характерна

фосфоресценция в видимой области (500–800 нм), энергия и интенсивность которой сильно зависит от координационного окружения этого иона [7–9]. Соединения четырехкоординированного  $Mn^{2+}$  (тетраэдрическое окружение,  $T_d$ ), например, тетрагалогеноманганаты  $[MnHg_4]^{2-}$  [10–12], или нейтральные комплексы типа  $[Mn(R_3P=O)_2Hg_2]$  ( $Hg = Cl, Br, I$ ) [13] проявляют зеленую или желто-зеленую эмиссию. Для иона  $Mn^{2+}$  в октаэдрическом окружении ( $O_h$ ) характерна красная или оранжевая люминесценция [8].

Один из наиболее перспективных классов лигандов для дизайна люминесцентных комплексов Mn(II) являются третичные фосфиноксиды

Схема 1.

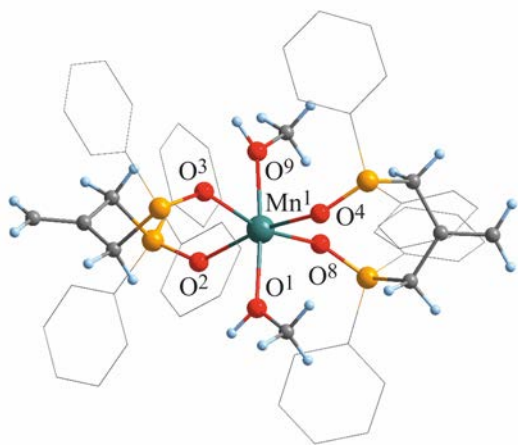


$R_3P=O$ , а также фосфонаты и фосфамиды [14–19]. Особенно перспективными оказались лиганды с несколькими  $P=O$  группами, обеспечивающие образование хелатных комплексов [1, 20–23] или координационных полимеров [24–26] с эффективной фосфоресценцией [27], в том числе двухполосной [28]. В этой связи расширение круга  $P=O$ -функционализированных лигандов для дизайна координационных соединений Mn(II) представляется актуальной задачей.

С этой целью в настоящей работе нами было изучено взаимодействие (2-метилпропан-1,3-диил)бис(дифенилфосфиноксида) (L) с  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Эксперименты показали, что реакция легко реализуется при комнатной темпе-

ратуре (метанол–дихлорметан, перемешивание, 30 мин), давая катионный бисхелатный комплекс состава  $[Mn_2(MeOH)_2](ClO_4)_2$  (схема 1). Последний кристаллизуется в виде сольвата **1**· $CH_2Cl_2$ ·MeOH при добавлении в реакцию смесь диэтилового эфира. Полученный сольват легко теряет некоординированные молекулы  $CH_2Cl_2$  и MeOH с образованием несольватированной формы **1**, которая устойчива при хранении на воздухе. Данные ИК спектроскопии подтверждают присутствие координированных к Mn(II) молекул метанола в соединении **1**. Полосы валентных колебаний OH-групп в ИК спектре соединения **1** представлены сильной полосой при  $3393\text{см}^{-1}$ .

Строение сольвата **1**· $CH_2Cl_2$ ·MeOH было установлено методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 1 показано строение катионной части комплекса, а в табл. 1 приведены ее основные геометрические параметры. В табл. 2 обобщены основные кристаллографические параметры для этого соединения. Кристаллическая структура **1**· $CH_2Cl_2$ ·MeOH содержит катионы  $[Mn_2(MeOH)_2]^{2+}$ , анионы  $ClO_4^-$  и сольватные молекулы  $CH_2Cl_2$  и MeOH; за счет слабых контактов  $C-H \cdots O$ ,  $C-H \cdots C$ ,  $O-H \cdots O$  и  $C-H \cdots N$  все эти частицы образуют трехмерную супрамолекулярную структуру. Кратчайшее расстояние  $Mn \cdots Mn$  между ближайшими ионами  $[Mn_2(MeOH)_2]^{2+}$  составляет  $11.74 \text{ \AA}$ . В катионах  $[Mn_2(MeOH)_2]^{2+}$  атом  $Mn^1$  хелатирован двумя молекулами лигандов L, а также дополнительно координирован двумя молекулами MeOH. Расстояния  $Mn-O$  находятся в пределах от  $2.1390(17)$  до  $2.238(2) \text{ \AA}$ , аксиальные углы  $OMnO$  составляют  $163.11(7)$ ,  $166.26(7)$  и  $174.82(8)^\circ$ . Таким образом, координационным



**Рис. 1.** Общий вид молекулы комплекса **1**· $CH_2Cl_2$ ·MeOH в кристалле. Атомы водорода фенильных групп, анионы  $ClO_4^-$  и сольватные молекулы не показаны.

**Таблица 1.** Некоторые межатомные расстояния и валентные углы в структуре комплекса  $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ 

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{Mn}^1-\text{O}^3$	2.1390(17)	$\text{O}^2-\text{Mn}^1-\text{O}^1$	81.53(8)
$\text{Mn}^1-\text{O}^2$	2.1457(18)	$\text{O}^2-\text{Mn}^1-\text{O}^4$	166.26(7)
$\text{Mn}^1-\text{O}^8$	2.1392(18)	$\text{O}^1-\text{Mn}^1-\text{O}^9$	174.82(8)
$\text{Mn}^1-\text{O}^4$	2.1457(17)	$\text{O}^3-\text{Mn}^1-\text{O}^8$	163.11(7)
$\text{Mn}^1-\text{O}^1$	2.219(2)	$\text{O}^8-\text{Mn}^1-\text{O}^2$	94.50(7)
$\text{Mn}^1-\text{O}^9$	2.238(2)	$\text{O}^2-\text{Mn}^1-\text{O}^9$	93.49(8)

**Таблица 2.** Данные эксперимента и основные кристаллографические характеристики структуры комплекса  $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ 

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{MnO}_{15}\text{P}_4\text{Cl}_4$
$M_r$	1347.80
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
Температура, К	200
$a, \text{Å}$	11.7409(7)
$b, \text{Å}$	15.6965(9)
$c, \text{Å}$	19.3110(9)
$\alpha, \text{град}$	87.791(2)
$\beta, \text{град}$	80.312(2)
$\gamma, \text{град}$	68.954(2)
$V, \text{Å}^3$	3273.1(3)
$Z$	2
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.53
Размеры образца, мм	$0.50 \times 0.20 \times 0.20$
$T_{\min}, T_{\max}$	0.815, 0.862
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [ $I > 2\sigma(I)$ ] отражений	69329, 17642, 13823
$R_{\text{int}}$	0.037
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}, \text{Å}^{-1}$	0.705
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.058, 0.176, 1.02
Количество отражений	17642
Количество параметров	766
Количество ограничений	33
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, e/\text{Å}$	1.23, -0.91
CCDC	2220535

полиэдром атома  $\text{Mn}^1$  является достаточно сильно искаженный октаэдр  $\text{Mn}@\text{O}_6$ . В целом, длины связей и валентные углы в координационной сфере металла ионов  $[\text{MnL}_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$  сопоставимы с литературными значениями для подобных комплексов [14–28].

При комнатной температуре комплекс **1** проявляет слабую фотолуминесценцию, спектр которой представлен двумя компонентами: доминирующей высокоэнергетической полосой с максимумом при 342–415 нм и слабой низкоэнергетической полосой с максимумом в области 611–628 нм (рис. 2а).

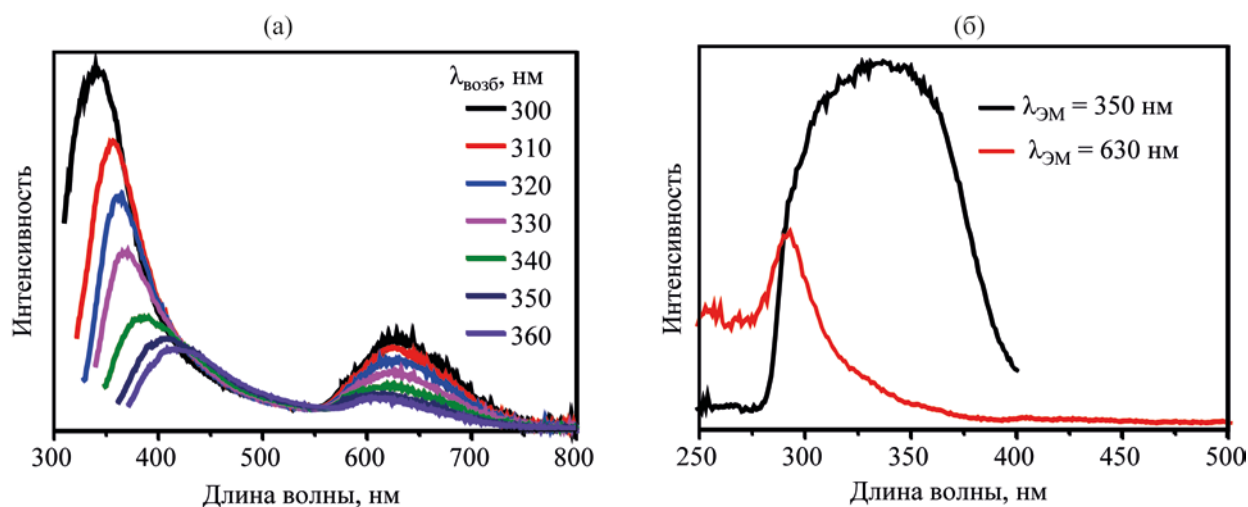


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции комплекса **1** (а), записанные при различных энергиях возбуждения, и спектры возбуждения для наблюдаемых полос эмиссии комплекса **1** (б).

Интенсивность и положение максимума этих полос сильно зависит от длины волны возбуждающего света. Ранее подобная двойная эмиссия наблюдалась для некоторых комплексов Mn(II) [29–31]. Спектр возбуждения низкоэнергетической полосы представлен интенсивной полосой в области 275–400 нм. Спектр возбуждения для высокоэнергетической полосы имеет форму, характерную для комплексов Mn(II) со слабоинтенсивной люминесценцией. Низкоэнергетические полосы, обусловленные  $d-d$ -переходами в  $Mn^{2+}$ , в спектре возбуждения низкоэнергетической полосы соединения **1** не наблюдаются по причине низкого квантового выхода (0.5% при 298 К). По этой же причине не удалось записать кинетику затухания люминесценции для обсуждаемых низко- и высокоэнергетических полос. На основании полученных данных можно заключить, что высокоэнергетическая полоса эмиссии соединения **1** обусловлена запрещенными по спину  $d-d$ -переходами в ионе  $Mn^{2+}$ , находящемся в октаэдрическом поле лигандов, а низкоэнергетическая полоса эмиссии, по-видимому, обусловлена внутрелигандными  $\pi^*-\pi$ -переходами.

Таким образом, на основе (2-метилпропан-1,3-диил)бис(дифенилфосфиноксида) синтезирован катионный комплекс  $[MnL_2(MeOH)_2](ClO_4)_2$ , содержащий ион  $Mn^{2+}$  в октаэдрическом окруже-

нии. При комнатной температуре данный комплекс обладает двойной люминесценцией, обусловленной  $Mn^{2+}$ -центрированной фосфоресценцией и внутрелигандной флуоресценцией. Наличие кратной связи C=C в составе комплекса открывает возможности дальнейшей модификации его лигандного окружения с целью повышения квантовой эффективности люминесценции.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (99.0%, Aldrich), метанол (Вектон), диэтиловый эфир (Криохром) и дихлорметан (АНТ) использовали без дополнительной очистки. (2-Метилпропан-1,3-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (L) был синтезирован по известной методике [32].

ИК спектр зарегистрирован на спектрометре BrukerVertex 80 в таблетках с KBr. Элементный анализ выполнен на анализаторе MICRO cube. Спектры возбуждения и фотолюминесценции поликристаллического образца **1** были зарегистрированы при 298 К на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog 3.

**Синтез**  $[MnL_2(MeOH)_2](ClO_4)_2$  ( $1 \cdot CH_2Cl_2 \cdot MeOH$ ). К раствору 40 мг лиганда L (0.087 ммоль) в 1 мл дихлорметана добавляли раствор 14 мг  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.044 ммоль) в 1 мл

метанола. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем образовавшийся продукт высаживали добавлением диэтилового эфира. Выпавший белый порошок центрифугировали и сушили на воздухе. Выход 45 мг (78%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 411, 434, 513, 544, 557, 584, 625 ( $\text{ClO}_4^-$ ), 692, 721, 745, 772, 829, 851, 866, 932, 997, 1028, 1097 ( $\text{ClO}_4^-$ ), 1121, 1142, 1171 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1242, 1287, 1319, 1339, 1395, 1439, 1485, 1497, 1591, 1638, 2897, 2955, 3061, 3393 (ОН). Поскольку комплекс  $\mathbf{1} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  легко теряет сольватные молекулы при стоянии на воздухе, элементный анализ был рассчитан для  $[\text{MnL}_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Найдено, %: С 56.59; Н 4.91.  $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{MnO}_{14}\text{P}_4\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: С 56.70; Н 4.80.

Монокристаллы состава  $\mathbf{1} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  были получены медленной диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса  $\mathbf{1}$  в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – $\text{MeOH}$  в течение 24 ч при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом дифрактометре Bruker KAPPA APEX II CCD [графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  0.71073 Å,  $\omega$ ,  $\phi$ -сканирование с узкими фреймами (0.5°), 200 К]. Проведен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS [32]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT-2014/5 [33] и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропно приближении по программе SHELXL-2018/3 [33]. Атомы водорода в структурах помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели *наездника*, кроме атомов Н при атомах  $\text{O}^1$  и  $\text{O}^9$ , которые были локализованы из разностной карты электронной плотности и уточнялись изотропно с наложением ограничений на расстояние О–Н. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [32], которая использует многократные измерения одних и тех же отражений при разных ориентациях кристалла. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2220535).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Багрянская Ирина Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7760-5540>

Брель Валерий Кузьмич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтез исходного лиганда и комплекса были выполнены в рамках государственного задания (№ 075-00697-22-00). Рентгеноструктурное и спектральное исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3, 121031700313-8, 1021051503141-0-1.4.1).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qin Y., Tao P., Gao L., She P., Liu S., Li X., Li F., Wang H., Zhao Q., Miao Y., Huang W. // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7. P. 1801160. doi 10.1002/adom.201801160
2. Jana A., Sree V.G., Ba Q., Cho S.C., Lee S.U., Cho S., Jo Y., Meena A., Kim H., Im H. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2021. Vol. 9. P. 11314. doi 10.1039/D1TC02550C
3. Xu L.-J., Lin X., He Q., Worku M., Ma B. // *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11. P. 4329. doi 10.1038/s41467-020-18119-y
4. She P., Ma Y., Qin Y., Xie M., Li F., Liu S., Huang W., Zhao Q. // *Matter*. 2019. Vol. 1. P. 1644. doi 10.1016/j.matt.2019.08.016
5. Chen S., Gao J., Chang J., Zhang Y., Feng L. // *Sens. Actuators (B)*. 2019. Vol. 297. P. 126701. doi 10.1016/j.snb.2019.126701
6. Jiang C., Zhong N., Luo C., Lin H., Zhang Y., Peng H., Duan C.-G. // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 5954. doi 10.1039/C7CC01107E
7. Qin Y., She P., Huang X., Huang W., Zhao Q. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 416. P. 213331. doi 10.1016/j.ccr.2020.213331
8. Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M., Zhou L., Wang Z., Shi J., Dramićanin M.D., Brik M.G., Wu M. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2018. Vol. 6. P. 2652. doi 10.1039/C8TC00251G
9. Vinogradova K.A., Shekhovtsov N.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plokhikh I.V., Bushuev M.B. // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 100. P. 11. doi 10.1016/j.inoche.2018.12.002
10. Berezin A.S., Davydova M.P., Samsonenko D.G., Sukhikh T.S., Artem'ev A.V. // *J. Lumin.* 2021. Vol. 236. P. 118069. doi 10.1016/j.jlumin.2021.118069
11. Berezin A.S. // *Dyes and Pigments*. 2021, Vol. 196. P. 109782. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109782

12. *Berezin A.S.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. Vol. 22. P. 6873. doi 10.3390/ijms22136873
13. *Tang Y.-Y., Wang Z.-X., Li P.-F., You Y.-M., Stroppa A., Xiong, R.-G.* // *Inorg. Chem. Front.* 2017. Vol. 4. P. 154. doi 10.1039/C6QI00148C
14. *Bortoluzzi M., Castro J., Enrichi F., Vomiero A., Busato M., Huang W.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. Vol. 92. P. 145. doi 10.1016/j.inoche.2018.04.023
15. *Bortoluzzi M., Castro J., Gobbo A., Ferraro V., Pietrobon L.* // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49, P. 7525. doi 10.1039/D0DT01659D
16. *Bortoluzzi M., Castro J., Gobbo A., Ferraro V., Pietrobon L., Antoniutti S.* // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 571. doi 10.1039/C9NJ05083C
17. *Bortoluzzi M., Castro J., Di Vera A., Palù A., Ferraro V.* // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 12871. doi 10.1039/D1NJ02053F
18. *Ferraro V., Castro J., Agostinis L., Bortoluzzi M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2023. Vol. 545. P. 121285. doi 10.1016/j.ica.2022.121285
19. *Bortoluzzi M., Castro J., Ferraro V.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. Vol. 536. P. 120896. doi 10.1016/j.ica.2022.120896
20. *Artem'ev A.V., Berezin A.S., Brel V.K., Morgalyuk V.P., Samsonenko D.G.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 148. P. 184. doi 10.1016/j.poly.2018.04.012
21. *Artem'ev A.V., Davydova M.P., Rakhmanova M.I., Bagryanskaya I.Y., Pishchur D.P.* // *Inorg. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. P. 3767. doi 10.1039/D1QI00556A
22. *Bortoluzzi M., Castro J., Trave E., Dallan D., Favaretto S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2018, Vol. 90. P. 105. doi 10.1016/j.inoche.2018.02.018
23. *Artem'ev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Bagryanskaya I.Y., Brel V.K., Hei X., Brylev K.A., Artyushin O.I., Zelenkov L.E., Shishkin I.I., Li J.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. Vol. 14. P. 31000. doi 10.1021/acsami.2c06438
24. *Berezin A.S., Davydova M.P., Bagryanskaya I.Y., Artyushin O.I., Brel V.K., Artem'ev A.V.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 107. P. 107473. doi 10.1016/j.inoche.2019.107473
25. *Davydova M.P., Bagryanskaya I.Yu., Bauer I.A., Rakhmanova M.I., Morgalyuk V.P., Brel V.K., Artem'ev A.V.* // *Polyhedron.* 2020. Vol. 188. P. 114706. doi 10.1016/j.poly.2020.114706
26. *Artem'ev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Samsonenko D.G.* // *Inorg. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. P. 2261. doi 10.1039/D1QI00036E
27. *Artem'ev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S., Brel V.K., Morgalyuk V.P., Bagryanskaya I.Y., Samsonenko D.G.* // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. P. 16448. doi 10.1039/C9DT03283E.
28. *Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V.K., Artem'ev A.V.* // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 7306. doi 10.1039/C8DT01041B
29. *Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolnny V.A., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Bushuev M.B.* // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 1657. doi 10.1039/C7DT04535B
30. *Davydova M.P., Bauer I.A., Brel V.K., Rakhmanova M.I., Bagryanskaya I.Y., Artem'ev A.V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020. P. 695. doi 10.1002/ejic.201901213
31. *Peng H., Huang T., Zou B., Tian Y., Wang X., Guo Y., Dong T., Yu Z., Ding C., Yang F., Wang J.* // *Nano Energy.* 2021. Vol. 87. P. 106166. doi 10.1016/j.nanoen.2021.106166
32. *Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I.* // *Synthesis.* 1986. Vol. 1986. P. 198. doi 10.1055/s-1986-31510
33. *SADABS*, v. 2008-1, Bruker AXS, Madison, USA, 2008.
34. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

# Complex of Mn(II) Perchlorate with (2-Methylenepropane-1,3-diyl)bis(diphenylphosphine Oxide): Synthesis, Structure, and Double Luminescence

M. P. Davydova<sup>a</sup>, I. Yu. Bagryanskaya<sup>b</sup>, M. I. Rakhmanova<sup>a</sup>, and V. K. Brel<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>b</sup> N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy  
of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>c</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia  
\*e-mail: v\_brel@mail.ru

Received December 16, 2022; revised January 10, 2023; accepted January 20, 2023

The reaction of  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with (2-methylenepropane-1,3-diyl)bis(diphenylphosphine oxide) (L) in a methanol medium yielded a previously unknown complex  $[\text{MnL}_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ . According to X-ray diffraction data, its  $\text{Mn}^{2+}$  ion has a distorted octahedral environment formed by two chelate L ligands and two coordinated methanol molecules. At 298 K, this complex exhibits low-intensity dual luminescence, the low-energy component of which is attributed to  $\text{Mn}^{2+}$ -centered phosphorescence, and the high-energy component is assigned to intraligand fluorescence.

**Keywords:** manganese(II) complexes, phosphine oxides, dual luminescence