

ГИБРИДНЫЙ КОМПЛЕКС $Mn(II)$ – $Cu(I)$ НА ОСНОВЕ 1,3,5-ТРИС(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)БЕНЗОЛА

© 2023 г. М. П. Давыдова¹, И. Ю. Багрянская², Е. Х. Садыков¹, В. К. Брель^{3,*}

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

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

³ 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 5 июня 2023 г.

После доработки 22 июня 2023 г.

Принято к печати 23 июня 2023 г.

Реакция 1,3,5-трис(дифенилфосфинил)бензола (L) с MnI_2 в присутствии CuI (влажный MeCN, 25°C, 30 мин) приводит к образованию комплекса $[MnL_4(H_2O)_2][Cu_5I_7(CH_3CN)] \cdot 7MeCN$ с выходом 72%. Ион Mn^{2+} этого комплекса имеет искаженное октаэдрическое окружение $Mn@O_6$, образованное четырьмя лигандами L и двумя координированными молекулами воды. Анион $[Cu_5I_7(CH_3CN)]^{2-}$ имеет беспрецедентное строение остова $\{Cu_5I_7\}$, который содержит пять атомов меди, связанных мостиковыми иодид-ионами (μ_2 , μ_3 , μ_4), а также четырьмя короткими контактами $Cu \cdots Cu$ ($<2.80 \text{ \AA}$). Показано, что синтезированный комплекс при 298 К обладает слабой фотолюминесценцией, отнесенной к кластер-центрированной фосфоресценции от иодокупрат-аниона.

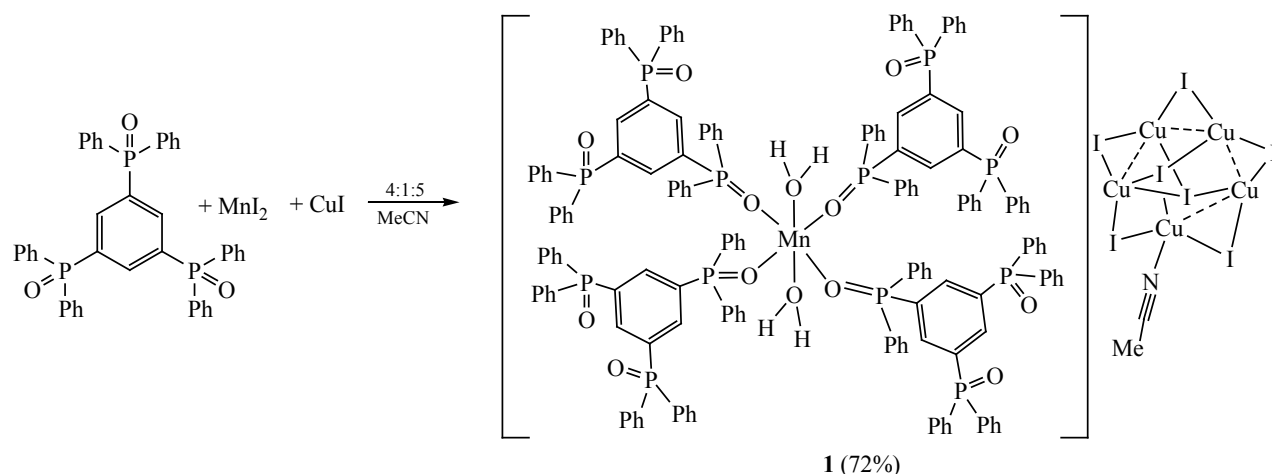
Ключевые слова: марганец(II), медь(I), фосфиноксиды, координационные соединения марганца(II), фосфоресценция

DOI: 10.31857/S0044460X23070181, **EDN:** HIGQXB

Координационные соединения марганца(II) последние годы рассматриваются в качестве перспективных люминофоров и молекулярных эмиттеров для сцинтилляционных детекторов рентгеновского излучения [1–4], триплетных допантов для OLED устройств [5], а также сенсоров [6] и красителей для криптографии [7]. При комнатной температуре комплексы марганца(II) способны проявлять Mn^{2+} -центрированную фосфоресценцию, длина волны которой определяется симметрией и параметрами поля лигандов вокруг иона Mn^{2+} [8, 9]. Например, для соединений с тетраэдрической координацией Mn^{2+} характерна фосфоресценция в желто-зеленой области (520–560 нм), а октаэдрические комплексы марганца(II) фосфоресцируют в красной области (600–700 нм)

[8, 9]. Стоит отметить, однако, что число комплексов $Mn(II)$, способных проявлять Mn^{2+} -центрированную фосфоресценцию, все еще ограничено [10, 11]. Одним из наиболее популярных и исследованных классов являются галоманганатные комплексы – тетрагалогеноманганаты $[MnHal_4]^{2-}$ [1, 5–7, 12–14] или перовскитоподобные структуры типа $[Cat]MnBr_3$ (Cat = органический катион) [8, 15]. Еще одним перспективным семейством люминофоров являются комплексы $Mn(II)$ с третичными фосфиноксидами, фосфонатами и фосфамидами [16–25]. Например, комплекс $[MnBr_2(Ph_3PO)_2]$ проявляет ярко-зеленую фосфоресценцию и триболюминесценцию при комнатной температуре [26]. Бисфосфиноксиды также оказались эффективными лигандами для синтеза

Схема 1.



комплексов и координационных полимеров Mn(II), проявляющих яркую фосфоресценцию и трибололюминесценцию [27–33]. Недавно хелатные бисфосфиноксиды ($O^{\wedge}O$) были использованы в качестве платформы для дизайна гибридных соединений Mn(II)–Cu(I), состоящих из трисхелатных катионов $[Mn(O^{\wedge}O)_3]^{2+}$ и иодокупратных анионов различного состава $[Cu_xI_y]^{(y-x)-}$ [34]. Одновременное присутствие двух эмиссионных центров в одной ионной структуре – ионов Mn^{2+} и иодокупратных анионов – обуславливает проявление двухполосной фосфоресценции указанных соединений [34].

В настоящей работе с целью синтеза новых комплексов Mn(II)–Cu(I) нами было изучено взаимодействие 1,3,5-трис(дифенилфосфинил)бензола (L) с MnI_2 в присутствии CuI. Эксперименты показали, что реакция протекает при комнатной температуре (влажный ацетонитрил, перемешивание, 30 мин), приводя к образованию катионного комплекса состава $[MnL_4(H_2O)_2][Cu_5I_7(CH_3CN)]$ (схема 1), выделенного в виде сольвата $1 \cdot 7MeCN$. При стехиометрическом соотношении реагентов выход продукта составляет 72%. Важно отметить, что образование иодокупратного аниона, содержащего координированный ацетонитрил, ранее в подобных реакциях не наблюдалось [34].

Таблица 1. Избранные межатомные расстояния и валентные углы в структуре комплекса $1 \cdot 7MeCN$

Связь	d , Å	Угол	ω , град
$Cu^1 \cdots Cu^2$	3.013(3)	$Cu^2 \cdots Cu^3 \cdots Cu^4$	94.88(8)
$Cu^1 \cdots Cu^5$	2.721(2)	$Cu^4 I^4 Cu^5$	58.64(6)
$Cu^2 \cdots Cu^3$	2.587(2)	$Cu^4 I^7 Cu^1$	110.50(6)
$Cu^3 \cdots Cu^4$	2.596(2)	$I^1 Cu^1 I^5$	121.49(7)
$Cu^4 \cdots Cu^5$	2.536(2)	$I^4 Cu^5 I^6$	115.26(7)
$I^1 - Cu^1$	2.6452(18)	$O^1 Mn^1 O^{10}$	161.9(2)
$I^1 - Cu^2$	2.5397(19)	$O^1 Mn^1 O^4$	92.6(2)
$Cu^1 - N^{13}$	2.029(11)	$O^1 Mn^1 O^{13}$	98.3(2)
$Mn^1 - O^1$	2.159(6)	$O^1 Mn^1 O^{14}$	81.0(2)
$Mn^1 - O^{14}$	2.215(6)	$O^7 Mn^1 O^4$	164.3(2)
$Mn^1 - O^{13}$	2.187(6)	$O^{13} Mn^1 O^{14}$	179.1(3)
$Mn^1 - O^7$	2.169(6)	$O^{10} Mn^1 O^{14}$	80.9(2)

Строение сольвата $1 \cdot 7MeCN$ было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Строение комплекса показано на рис. 1, его основные геометрические параметры приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены основные кристаллографические параметры для этого соединения. Кристаллическая структура сольвата $1 \cdot 7MeCN$ содержит катионы $[MnL_4(H_2O)_2]^{2+}$, анионы $[Cu_5I_7(MeCN)]^{2-}$ и сольватные молекулы ацетонитрила, которые образуют трехмерную супрамолекулярную структуру за счет слабых контактов $C-H \cdots X$ (O, N, I, C) и $O-H \cdots O$. В катионах $[MnL_4(H_2O)_2]^{2+}$ атом металла координирован четырьмя молекулами лиганда и двумя молекулами воды. Расстояния Mn–O изменяются от 2.159(6) до 2.215(6) Å, а аксиальные углы OMnO составляют 161.9(2), 164.3(2) и

Таблица 2. Основные кристаллографические характеристики комплекса **1**·7MeCN

Параметр	Значение
Формула	$C_{184}H_{160}Cu_5I_7MnN_8O_{14}P_{12}$
M_r	4339.77
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1$
Температура, К	150
a , Å	16.7952(3)
b , Å	33.5903(7)
c , Å	18.2193(4)
β , град	115.008(1)
V , Å ³	9314.9(3)
Z	2
μ , мм ⁻¹	1.95
Размеры образца, мм	$0.16 \times 0.1 \times 0.08$
T_{min} , T_{max}	0.648, 0.746
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] отражений	99132, 36610, 29355
R_{int}	0.055
$(\sin \theta/\theta)_{max}$, Å ⁻¹	0.641
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.054, 0.135, 1.02
Количество отражений	36610
Количество параметров	2006
Количество ограничений	93
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	3.37/–1.59
Параметр Флэка	–0.008(6)

179.1(3)°. Таким образом, координационным полиэдром атома Mn^I является искаженный октаэдр Mn@O₆. В целом, геометрические параметры в координационной сфере иона Mn²⁺ сопоставимы с литературными значениями [27–33, 35, 36]. Анион [Cu₅I₇(CH₃CN)]²⁻ образован пятью атомами меди, семью мостиковыми иодид-ионами (μ_2 , μ_3 , μ_4) молекулой ацетонитрила, координированной к одному из атомов меди [d_{Cu-N} 2.029(11) Å]. Между пятью атомами меди наблюдаются укороченные контакты Cu...Cu [2.721(2), 2.587(2), 2.596(2) и 2.536(2) Å], значения которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Cu (<2.80 Å), что может свидетельствовать о формировании металлофильных взаимодействий [37]. Важно отметить, что кластерный остов {Cu₅I₇} имеет беспрецедентное строение среди известных иодокупратных кластеров [Cu₅I₇]²⁻ [38–42]: топологическое строение кластера {Cu₅I₇} в сольвате **1**·7MeCN совершенно отличается от такового в

кластерных анионах [Cu₅I₇]²⁻, описанных в работах [38–42].

Данные ИК спектроскопии согласуются со структурой комплекса **1**·7MeCN. Так, полосы валентных колебаний ОН-групп представлены широкой полосой при 3400 см⁻¹, а валентные колебания групп C≡N наблюдаются в области 2249 см⁻¹. По данным термогравиметрического анализа, синтезированный комплекс при нагревании сразу начинает терять сольватные и координированную молекулы ацетонитрила (рис. 2). Полная десольватация наблюдается около 130°C.

УФ облучение комплекса **1**·7MeCN при комнатной температуре приводит к появлению слабой фотолуминесценции, спектр которой представлен широкой полосой с максимумом при 591 нм (рис. 3а). Спектр возбуждения этой полосы имеет форму, характерную для медьйодидных кластеров [34, 43–45]. Кинетика затухания люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер со време-

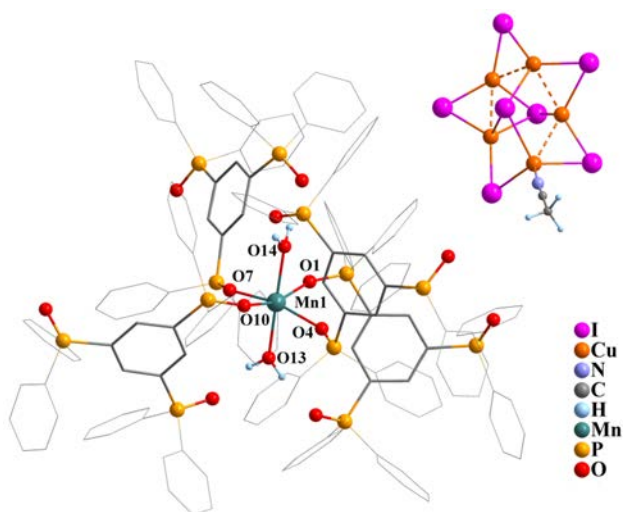


Рис. 1. Структура комплекса $1 \cdot 7\text{MeCN}$ (CCDC 2237257). Атомы водорода фенильных групп и сольватные молекулы не показаны.

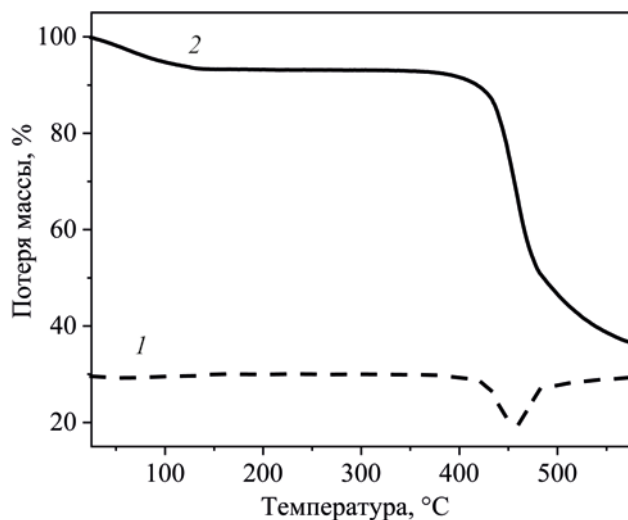


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) для комплекса $1 \cdot 7\text{MeCN}$.

нем жизни 343 мкс. Основываясь на этих данных, можно предположить, что наблюдаемая эмиссия обусловлена кластер-центрированной фосфоресценцией, характерной для медьйодидных кластеров [34, 43–45].

Таким образом, на основе 1,3,5-трис(дифенилфосфинил)бензола, иодидов Mn(II) и Cu(I) синтезирован гибридный комплекс $[\text{MnL}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})]$, содержащий ион Mn^{2+} в октаэдри-

ческом окружении $\text{Mn}@\text{O}_6$. Иодокупратный остов $\{\text{Cu}_5\text{I}_7\}$ в анионе $[\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$ имеет беспрецедентное строение и состоит из пяти атомов меди, которые связаны мостиковыми иодид-ионами (μ_2 , μ_3 , μ_4) и четырьмя короткими контактами $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ ($< 2.80 \text{ \AA}$). При комнатной температуре полученный гибридный комплекс проявляет слабую фотолюминесценцию, ориентировочно отнесенную к кластер-центрированной фосфоресценции от иодокупрат-аниона.

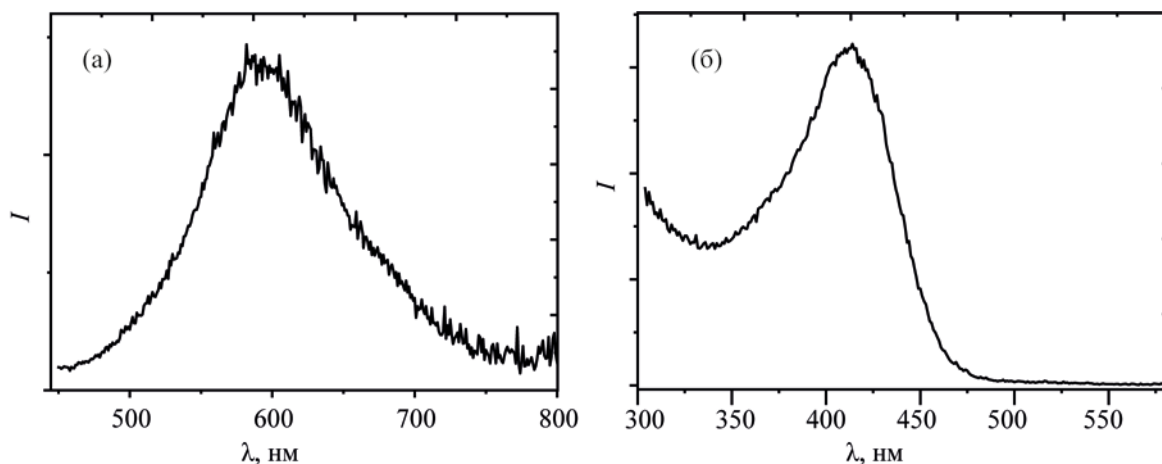


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (а) и возбуждения (б) комплекса $1 \cdot 7\text{MeCN}$ ($\lambda_{\text{em}} 650 \text{ nm}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CuI (98%, Aldrich), MnI₂ (99.0%, Aldrich) и ацетонитрил (Криохром) использовали без дополнительной очистки. 1,3,5-Трис(дифенилфосфинил)-бензол (L) был синтезирован по известной методике [46].

ИК спектр зарегистрирован на спектрометре BrukerVertex 80 в таблетках с KBr. Элементный анализ выполнен на анализаторе MICRO cube. Спектры возбуждения и фотolumинесценции поликристаллического образца **1·7MeCN** зарегистрированы при 298 К на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog 3. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе Netzsch STA 449 F1 JupiterSTA в закрытом тигле из Al₂O₃ в токе аргона (скорость нагревания – 10 град/мин).

Синтез комплекса [MnL₄(H₂O)₂]·[Cu₅I₇(CH₃CN)]·7CH₃CN (1·7MeCN). К раствору 45 мг лиганда L (0.132 ммоль) в 3 мл ацетонитрила добавляли 10 мг MnI₂ (0.032 ммоль) и 32 мг CuI (0.168 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем образовавшийся осадок центрифугировали и сушили на воздухе. Выход 100 мг (72%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 455 сл, 532 о. сл, 563 сл, 692 с, 725 с, 746 с, 822 ср, 997 сл, 1026 сл, 1070 ср, 1097 ср, 1119 с, 1159 с (P=O), 1186 ср, 1310 сл, 1333 о. сл, 1398 сл, 1437 сл, 1483 сл, 1572 сл, 1589 сл, 1672 о. сл, 2249 о. сл и 2282 о. сл (C≡N), 2924 сл, 3028 сл, 3053 сл, 3075 сл, 3400 сл (OH). Найдено, %: C 50.90; H3.71; N 2.60. C₁₈₄H₁₆₀Cu₅I₇MnN₈O₁₄P₁₂. Вычислено, %: C 50.92; H 3.72; N 2.58.

Монокристаллы сольвата **1·7MeCN** были получены медленным испарением раствора комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре в течение нескольких суток. Рентгенодифракционные данные для монокристалла комплекса **1·7MeCN** получены на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником I μ S 3.0 (излучение MoK α , λ 0.71073 Å, фокусирующие зеркала Монтея). Кристаллическая структура была решена с помощью программы SHELXT [47] и уточнена с помощью программ SHELXL [48] с графическим интерфейсом OLEX2 [49][47]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно за ис-

ключением сольватных молекул ацетонитрила. Атомы водорода расположены геометрически с параметрами атомного смещения $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$ связанных с ними атомов. Для разупорядоченных молекул ацетонитрила были наложены типичные ограничения на длины связей, угловые расстояния и параметры атомного смещения. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2237257).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Садыков Евгений Хасанович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8035-628X>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтез исходного лиганда был выполнен в рамках проекта Российского научного фонда (проект 20-13-00329). Рентгеноструктурное и спектральное исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3, 1021051503141-0-1.4.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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
2. Li W., Zhou Z., Wang C., Li Y., Kurosawa S., Ren G., OuYang X., Wu Y. // Adv. Sensor Res. 2023. Vol. 2. P. 2200083. doi 10.1002/adsr.202200083
3. Davydova M.P., Meng L., Rakhmanova M.I., Bagryanskaya I.Y., Sulyaeva V.S., Meng H., Artem'ev A.V. // Adv. Opt. Mater. 2023. Vol. 27. P. 2202811. doi 10.1002/adom.202202811
4. Li B., Xu Y., Zhang X., Han K., Jin J., Xia Z. // Adv. Opt. Mater. 2022. Vol. 10. P. 2102793. doi 10.1002/adom.202102793

5. Xu L.-J., Sun C.-Z., Xiao H., Wu Y., Chen Z.-N. // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29. P. 1605739. doi 10.1002/adma.201605739
6. 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
7. 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
8. 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
9. 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
10. 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
11. Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolinny 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
12. Berezin A. // *Mater. Chem. Front.* 2023. doi 10.1039/D3QM00093A
13. Berezin A.S. // *Dyes Pigm.* 2021. Vol. 196. P. 109782. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109782
14. 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
15. Tao P., Liu S.-J., Wong W.-Y. // *Adv. Opt. Mater.* 2020. Vol. 8. P. 2000985. doi 10.1002/adom.202000985
16. Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Касимов А.И., Литвинов И.А., Амерханова С.К., Волошина А.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 1410; Trigulova K.R., Shamsieva A.V., Kasimov A.I., Litvinov I.A., Amerhanova S.K., Voloshina A.D., Musina E.I., Karasik A.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71. P. 1410. doi 10.1007/s11172-022-3547-6
17. Ferraro V., Castro J., Agostinis L., Bortoluzzi M. // *Inorg. Chim. Acta.* 2023. Vol. 545. P. 121285. doi 10.1016/j.ica.2022.121285
18. Bortoluzzi M., Castro J., Ferraro V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. Vol. 536. P. 120896. doi 10.1016/j.ica.2022.120896
19. Bortoluzzi M., Ferraro V., Castro J. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 3132. doi 10.1039/D1DT00123J
20. Bortoluzzi M., Castro J., Gobbo A., Ferraro V., Pietrobon L. // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 7525. doi 10.1039/D0DT01659D
21. Bortoluzzi M., Castro J., Di Vera A., Palù A., Ferraro V. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 12871. doi 10.1039/D1NJ02053F
22. Bortoluzzi M., Castro J., Gobbo A., Ferraro V., Pietrobon L., Antoniutti S. // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 571. doi 10.1039/C9NJ05083C
23. 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
24. 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
25. 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
26. 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
27. 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
28. Davydova M.P., Yu Bagryanskaya I., 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
29. 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
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. 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
32. Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V.K., Artem'ev A.V. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 7306. doi 10.1039/C8DT01041B
33. 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
34. 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
35. Artem'ev A.V., Kashevskii A.V., Bogomyakov A.S., Safronov A.Y., Sutyryna A.O., Telezhkin A.A., Sterkhova I.V. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 5965. doi 10.1039/C7DT00339K

36. Smirnov V.I., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Artem'ev A.V., Sterkhova I.V. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. P. 246. doi 10.1016/j.mencom.2020.03.040
37. Harisomayajula N. V. S., Makovetskyi S., Tsai Y.-C. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 8936. doi 10.1002/chem.201900332
38. Hartl H., Mahdjour-Hassan-Abadi F. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984. Vol. 23. P. 378. doi 10.1002/anie.198403781
39. Liu W., Zhu K., Teat S. J., Dey G., Shen Z., Wang L., O'Carroll D. M., Li J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 9281. doi 10.1021/jacs.7b04550
40. Fang W.-H., Zhang L., Zhang J. // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 3949. doi 10.1039/C7CC01443K
41. Jalilian E., Lidin S. // *Solid State Sci.* 2011. Vol. 13. P. 768. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.019
42. Li W., Hui R. H., Hou P., Zhou P., You Z.L. // *Synth. React. Inorg. Met. Nano-Metal Chem.* 2012. Vol. 42. P. 256. doi 10.1080/15533174.2011.609850
43. Wheaton A.M., Streep M.E., Ohlhaver C.M., Nicholas A.D., Barnes F.H., Patterson H.H., Pike R.D. // *ACS Omega.* 2018. Vol. 3. P. 15281. doi 10.1021/acsomega.8b01986
44. Artem'ev A.V., Berezin A.S., Taidakov I.V., Bagryanskaya I.Y. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7. P. 2195. doi 10.1039/D0QI00346H
45. Baranov A.Y., Rakhmanova M.I., Hei X., Samsonenko D.G., Stass D.V., Bagryanskaya I.Y., Ryzhikov M.R., Fedin V.P., Li J., Artem'ev A.V. // *Chem. Commun.* 2023. Vol. 59. P. 2923. doi 10.1039/D3CC00119A
46. Ban X., Sun Y., Huang B., Jiang W. // *Org. Electronics.* 2016. Vol. 33. P. 9. doi 10.1016/j.orgel.2016.02.041
47. Sheldrick G. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
48. Sheldrick G. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
49. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Mn(II)-Cu(I) Hybrid Complex Based on 1,3,5-Tris(diphenylphosphinyl)benzene

M. P. Davydova^a, I. Yu. Bagryanskaya^b, E. Kh. Sadykov^a, and V. K. Brel^{c,*}

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^b N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia
*e-mail: v_brel@mail.ru

Received June 5, 2023; revised June 22, 2023; accepted June 23, 2023

The reaction of 1,3,5-tris(diphenylphosphinyl)benzene (L) with MnI₂ in the presence of CuI (wet MeCN, 25°C, 30 min) leads to the formation of a complex [MnL₄(H₂O)₂][Cu₅I₇(CH₃CN)]·7MeCN with yield of 72%. The Mn²⁺ ion of this complex has a distorted Mn@O₆ octahedral environment formed by four L ligands and two coordinated water molecules. The [Cu₅I₇(CH₃CN)]²⁻ anion has an unprecedented structure of the {Cu₅I₇} backbone, which includes five copper atoms bound by bridging iodide ions (μ₂, μ₃, μ₄), as well as four short Cu···Cu contacts (<2.80 Å). It is shown that the synthesized complex at 298 K exhibits weak photoluminescence attributed to cluster-centered phosphorescence from the iodocuprate anion.

Keywords: manganese(II), copper(I), phosphine oxides, manganese(II) coordination compounds, phosphorescence